

А8111

П. ЕГОРОВ, А. И. ШЕРЕШЕВСКИЙ,
И. В. ШМАНЕНКОВ

КУРС
ТЕХНОЛОГИИ
МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

ГОСЖИМИЗДАТ
1944

А. П. ЕГОРОВ, А. И. ШЕРЕШЕВСКИЙ
и И. В. ШМАНЕНКОВ

КУРС ТЕХНОЛОГИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Допущено Всесоюзным Комитетом
по делам высшей школы в качестве
учебного пособия для химических техникумов*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1944



Книга является учебным пособием для учащихся техникумов химической промышленности. В ней дано описание производства минеральных кислот, натриевых щелочей, связанного азота, минеральных удобрений и солей. Кроме того, книга содержит основные сведения по технологии черных и цветных металлов, керамики, стекла, строительных материалов и вяжущих веществ.

К ЧИТАТЕЛЮ

ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРОСИТ ПРИСЫЛАТЬ ВАШИ ЗАМЕЧАНИЯ
И ОТЗЫВЫ ОБ ЭТОЙ КНИГЕ ПО АДРЕСУ: МОСКВА,
НОВАЯ ПЛОЩАДЬ, Д. 10, ПОДЪЕЗД 11, ГОСХИМИЗДАТ

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	9
Глава I. Общие понятия химической технологии	
Глава II. Минеральное сырье	
Запасы минерального сырья	14
Обогащение руд	15
Способы обогащения	15
Опробование минерального сырья	22
Ситовой анализ	22
Важнейшие виды минерального сырья для химической промышленности	23
Серный колчедан	23
Сернистые руды цинка, свинца и серебра	24
Самородная сера	25
Поваренная соль	26
Известняки и доломиты	27
Мирабилит (глауберова соль)	29
Фосфориты и апатиты	30
Калийные соли	31
Бокситы	32
Барит	33
Плавиковый шпат	33
Мышьяковое сырье	34
Хромистый железняк	34
Борное сырье	35
Глава III. Вода	
Применение и свойства воды	37
Классификация природной воды	38
Техническая вода и ее очистка	39
Известково-содовый способ очистки воды	40
Катионитовый способ очистки воды	42
Физические методы борьбы с жесткостью	43
Удаление газов из воды	43
Антинакипины	44
Сточные воды	44
Глава IV. Серная кислота и сера	
А. Производство серной кислоты	
Применение и свойства серной кислоты	47
Сырье для производства серной кислоты	50
Отходящие газы металлургических печей	50
Газоочистительная масса	51
Кислые гудроны	51
Другие виды сырья для производства серной кислоты	52
Получение сернистого газа из колчедана	52
Подготовка колчедана к обжигу	53
Обжиг колчедана	53
Печи для обжига колчедана в пылевидном состоянии	56
Очистка газа от пыли	57
Нитрозный метод производства серной кислоты	61
Схемы камерных и башенных систем	61

Аппаратура камерных и башенных систем	63
Основные процессы и технологический режим камерных и башенных систем	66
Концентрирование серной кислоты	69
Теоретические основы упаривания серной кислоты	69
Аппараты для упаривания серной кислоты	71
Контактный метод производства серной кислоты	74
Схема технологического процесса по Герресгоф-Баффу	76
Теоретические основы контактного окисления	79
Катализаторы	82
Схема контактного узла	83
Абсорбция	85
Расходные коэффициенты	86
Использование отходящих газов контактных систем	86
Производство серной кислоты методом мокрого катализа	86
Задачи сернокислотной промышленности	87

Б. Производство элементарной серы

Применение и свойства серы	87
Производство серы из самородных руд	88
Получение серы в кучах и печах Жилля	89
Паровая плавка	90
Автоклавный метод	90
Способ Фраша	91
Получение серы из сульфидных руд	91
Получение серы восстановлением сернистого газа	92
Метод Оркла	93
Получение серы из сероводородсодержащих газов	95
Сухая очистка газов	95
Мокрая очистка газов	97
Очистка серы	98

Глава V. Связанный азот

Значение связанного азота	100

А. Производство синтетического аммиака

Производство азота	102
Расширение идеальных газов	103
Расширение реальных газов	103
Метод сжижения газов по Линде	104
Метод сжижения газов по Клоду	106
Разделение жидкого воздуха на азот и кислород	107
Производство водорода	114
Железо-паровой способ получения водорода	115
Электролитический способ получения водорода	116
Производство азото-водородной смеси конверсионным способом	118
Воздушный газ	118
Водяной газ	121
Смешанный газ	122
Технологический процесс и аппаратура газификации топлива	124
Подземная газификация углей	131
Конверсия генераторного газа	132
Производство азото-водородной смеси из коксового газа методом глубокого охлаждения	137
Получение коксового газа	137
Разделение коксового газа	140
Другие способы получения азото-водородной смеси	145
Синтез аммиака	146
Теоретические основы процессов синтеза аммиака	146
Катализаторы	148
Способы выделения аммиака из газовой смеси после контактирования	150

Основные системы промышленных установок для синтеза аммиака	151
Синтез аммиака по способу Казале	152
Синтез аммиака по способу Найтрожен	155

Б. Производство азотной кислоты

Свойства азотной кислоты	158
Основные способы производства азотной кислоты	159
Оптимальные условия окисления аммиака	161
Теория процесса синтеза азотной кислоты	163
Окисление окиси азота	163
Абсорбция двуокиси азота водой	165
Схема технологического процесса производства азотной кислоты	166
Производство слабой азотной кислоты	166
Производство азотной кислоты по способу Дюпона	170
Концентрирование слабой азотной кислоты	171
Перевозка и хранение крепкой азотной кислоты	175
Пути развития азотнокислотной промышленности	175

Глава VI. Хлор и его соединения

А. Производство хлора

Применение и свойства хлора	177
Химические способы получения хлора	178
Теоретические основы электрохимических способов получения хлора	179
Закон Фарадея	179
Выход по току	180
Напряжение разложения	181
Степень использования электрической энергии	182
Электролиз поваренной соли	182
Схемы технологического процесса электролиза поваренной соли	184
Методы электролиза	187
Диафрагменный метод	187
Ртутный метод	188
Устройство и работа электролитических ванн	189
Общая характеристика ванн с диафрагмами	189
Ванны с вертикальными диафрагмами	191
Ванны с горизонтальными диафрагмами	191
Ртутные ванны	195
Сравнение ртутного и диафрагменного методов электролиза	198
Переработка электролитического щелока	198
Упарка слабого щелока	198
Плавка каустика	201
Производство жидкого хлора	204

Б. Производство хлорной извести

Свойства хлорной извести	205
Схема технологического процесса производства хлорной извести	207

В. Производство хлоратов и белильных растворов

Производство бертолетовой соли	211
Химический способ производства бертолетовой соли	211
Электрохимический способ производства бертолетовой соли	213
Производство белильных растворов	213
Производство гипохлорита кальция	214

Г. Производство соляной кислоты и сульфата

Сульфатный способ производства соляной кислоты	216
Схема технологического процесса получения соляной кислоты из поваренной соли	217

Абсорбция хлористого водорода	220
Качество продукции	221
Синтетическая соляная кислота	222
Хранение и перевозка соляной кислоты	224

Глава VII. Натриевые щелочи

А. Производство соды

История производства соды	226
Производство кальцинированной соды по способу Леблана	227
Теория леблановского процесса	227
Отдельные операции производства соды по способу Леблана	227
Требования к сырью и приготовление смеси	227
Получение содового плава	228
Выщелачивание	229
Упаривание и кристаллизация щелока	231
Кальцинирование, измельчение и упаковка	232
Состав, свойства и сорта леблановской соды	232
Утилизация серы из содовых отвалов	233
Производство кальцинированной соды по способу Сольве	234
Схема технологического процесса	235
Производство извести и углекислого газа	239
Очистка рассола	242
Абсорбция	243
Карбонизация	246
Фильтрация	248
Кальцинация	248
Регенерация аммиака	251
Производство двууглекислой соды	253
Качество продукции	253
Стандарты	253
Пути развития и рационализации аммиачно-содового процесса	254

Б. Производство едкого натра

Ферритный способ производства едкого натра	256
Известковый способ производства едкого натра	259

Глава VIII. Минеральные соли

Общие сведения о минеральных солях	262
Железный купорос	263
Получение железного купороса из железного лома	263
Получение железного купороса из травильных растворов	264
Медный купорос	266
Получение медного купороса из медного лома и отходов металло- обрабатывающей промышленности	266
Получение медного купороса из белого мата	269
Получение медного купороса из колчеданных огарков	270
Получение медного купороса из рудничных вод	271
Получение медного купороса из электролитных щелоков медэлек- тролитных заводов	271
Сернистый натрий	272
Хлористый барий	277
Метод Рикмана, или солянокислотный метод	277
Метод Дюфло, или хлорокальциевый метод	280
Фтористоводородная кислота и ее соли	282
Фтористоводородная (плавиковая) кислота	283
Фтористый натрий	285
Криолит	286
Мышьяк и его соли	287

Белый мышьяк	287
Арсенит кальция	290
Арсенит натрия	291
Парижская зелень	291
Арсенат кальция	293
Охрана труда и техника безопасности при производстве мышьяка	294
Хромовые соли	294
Двухромовокислый натрий	295
Двухромовокислый калий	301
Охрана труда и техника безопасности при производстве хромовых солей	301
Борная кислота и бура	301
Борная кислота	301
Бура	303

Глава IX. Минеральные удобрения

Классификация удобрений	306
Фосфорные удобрения	308
Фосфоритная мука	309
Суперфосфат	310
Фосфорная кислота	317
Другие виды фосфорных удобрений	321
Азотные удобрения	322
Сульфат аммония	323
Нитрат аммония	327
Нитрат натрия	330
Нитрат кальция	331
Мочевина	331
Калийные удобрения	332
Хлористый калий	333
Многосторонние удобрения	335
Сложные удобрения	335
Смешанные удобрения	337

Глава X. Электротермические производства

Превращение электрической энергии в тепловую	339
Классификация электрических печей	340
Электроды	341
Подводка электрического тока к печам	343
Конструкции электропечей	343
Производство карбида кальция	344
Производство цианида кальция	346
Электровозгонка фосфора	350
Производство красного фосфора	354
Производство термической фосфорной кислоты	355
Производство сероуглерода	357

Глава XI. Металлы

Общие понятия металлургии	360

А. Производство чугуна, железа и стали

Производство чугуна	362
Доменный процесс	362
Сорта чугунов	370
Производство стали	371
Бессемеровский процесс	371
Мартеновский процесс	374
Плавка стали в электрических печах	376
Тигельная плавка	377
Ферросплавы	378

Б. Производство цветных металлов

Производство меди	378
Применение и свойства меди	378
Способы получения меди	379
Рафинирование меди	382
Мокрые способы получения меди	382
Производство свинца	383
Применение и свойства свинца	383
Способы получения свинца	384
Производство алюминия	386
Применение и свойства алюминия	386
Способы получения алюминия	386

В. Свойства металлов

Механические и физические свойства металлов	388
Механические свойства	389
Физические свойства	389
Структура металлов	390
Термическая обработка металлов	397
Сорта стали и железа	399
Углеродистые стали	399
Специальные стали	400
Нержавеющая сталь	401
Цветные сплавы	401
Латунь	401
Бронза	401
Мельхиоры	403
Тяжелые сплавы	404
Легкие сплавы	404
Специальные сплавы	404

Глава XII. Силикаты

А. Керамика

Сырье	406
Производство керамических изделий	407
Кислотоупорные изделия	412
Строительные материалы	413
Фарфор и фаянс	413
Огнеупоры	413
Динас	415
Шамотные изделия	417
Магнезитовые изделия	418
Специальные огнеупоры	420

Б. Минеральные вяжущие вещества

Понятие о вяжущих веществах и их классификации	421
Портланд-цемент	421
Схемы производства портланд-цемента	423
Качество продукции	425
Роман-цемент	425
Изделия на основе вяжущих веществ	425
Кислотоупорный цемент	426

В. Стекло

Понятие о стекле и свойства стекла	427
Сырье для производства стекла	429
Производство стекломассы	430
Стекловаренные печи	431
Изготовление стеклоизделий	433

Г. Плавленные горные породы

Предметный указатель	437

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящий учебник имеет целью дать учащимся техникумов химической промышленности необходимый материал для проработки курса по общей химической технологии (производства минеральных веществ). Стремясь удовлетворить требованиям программ многочисленных специальностей различных техникумов, авторы вынуждены были охватить не только технологию производств химической промышленности минеральных веществ, но и технологию производства и качественную характеристику других продуктов, играющих большую роль для химического машино- и аппаратостроения: металлов, керамики, стекла, плавленных горных пород и естественных кислотоупорных горных пород.

Эти разделы, в первую очередь необходимые специалистам по монтажу химической аппаратуры, изложены более кратко, чем разделы, касающиеся основных производств химической промышленности.

В целях экономии места и избежания повторений сведения по сырью вынесены из глав, посвященных отдельным производствам, в специальную главу «Минеральное сырье». В этой главе, помимо качественной характеристики основных видов минерального сырья и элементарных, относящихся к ним геологических сведений, даны также основы обогащения минерального сырья.

В особую главу выделены вопросы, касающиеся электротермических производств, ввиду специфичности их аппаратуры, а также все возрастающей роли электротермических процессов в промышленности.

При изложении материала авторы учитывали, что учащиеся, приступая к изучению данного курса, уже обладают знаниями по курсам физической химии и основных процессов и аппаратов химической технологии.

Главы I, III, XI и XII (раздел *А*) написаны И. В. Шмaнeнкoвым. Главы IV, V, VI, VII — А. П. Егoрoвым, за исключением раздела о топливе в главе IV, который написан И. В. Шмaнeнкoвым. Главы II, VIII, IX, X и XII (разделы *Б*, *В* и *Г*) написаны А. И. Шeрeшeвским.

Общее руководство — И. В. Шмaнeнкoвa.

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Химическая технология является частью науки, изучающей процессы переработки природных материалов в средства производства и средства потребления. В химической технологии рассматриваются процессы, связанные с изменением химического состава перерабатываемых материалов, в отличие от механической технологии, изучающей процессы, в которых перерабатываемый материал изменяет лишь свой внешний вид или физические свойства. Примерами процессов, относящихся к химической технологии, являются: получение соляной кислоты при действии серной кислоты на поваренную соль, получение синтетического аммиака из водорода и азота, получение чугуна из руды и др. Примерами процессов, относящихся к механической технологии, являются дробление руды, прядение хлопка, прокатка металла и др.

Различают химическую технологию неорганических веществ, связанную с переработкой материалов минерального происхождения (производство серной кислоты из колчедана и самородной серы, выплавка металлов из руд, производство керамики и т. п.), и химическую технологию органических веществ, связанную с переработкой материалов растительного или животного происхождения (коксование углей, производство сахара, синтез каучука и др.).

При изучении различных технологических процессов мы встречаемся с рядом общих понятий — сырье, полупродукт, готовый продукт, отходы, побочные продукты и отбросы, материальные балансы, коэффициенты использования сырья, энергии и аппаратуры, выход продукции и производительность аппаратов.

Под сырьем понимают исходные материалы, которые служат для получения того или иного продукта. Обычно в технологических процессах участвуют несколько видов сырья, смешанных в определенном отношении. Эта смесь называется шихтой.

При получении необходимого продукта сырье часто проходит несколько стадий переработки. Полученный продукт в последней стадии переработки определенного технологического цикла носит название готового продукта, а в какой-либо промежуточной стадии — полупродукта.

При производстве того или иного продукта часто получают различного рода отходы. Если эти отходы используются, то они называются побочными продуктами, если же нет, то отбросами. Современная техника стремится к тому, чтобы промышленность не имела отбросов. Так, например, при производстве

серной кислоты из колчедана в виде отходов получают огарок, пыль, ил. Эти отходы раньше являлись отбросами, теперь же они в ряде случаев превращаются в ценные побочные продукты, так как из огарка, состоящего, главным образом, из окиси железа, можно получать железо и медь, из пыли — ряд редких элементов (германий, таллий, кадмий и др.), из ила — селен.

В истории развития химической промышленности имели место такие факты, когда отбросы превращались в главные продукты, а главные продукты — в побочные. Например при производстве соды по способу Леблана исходным сырьем служил сульфат натрия, получавшийся разложением хлористого натрия серной кислотой, причем выделявшийся хлористый водород долгое время являлся вреднейшим отбросом. После того как нашли применение водному раствору хлористого водорода — соляной кислоте, — она стала главным продуктом, а сульфат натрия — отходом.

Если отходы подвергаются дополнительной обработке с целью извлечения из них исходного сырья и возвращения в технологический процесс, то этот процесс носит название регенерации.

При оценке технологического процесса большую роль играют материальные балансы, которые отражают расход и приход материалов, участвующих в технологическом процессе. Обычно материальные балансы составляются из расчета на единицу (1 кг или 1 т) готового продукта или исходного сырья.

На основании материального баланса вычисляют коэффициент использования сырья, под которым понимают отношение количества полезного элемента в готовом продукте к количеству полезного элемента в затраченном сырье. Так, например, если при выплавке самородной серы из 100 кг руды, содержащей 40% S, получено 38 кг сырой серы, содержащей 90% S, то коэффициент использования сырья будет:

$$\frac{38 \cdot 90}{40} = 85,5\%$$

Под коэффициентом использования энергии понимают отношение теоретически требуемой энергии на единицу веса продукции к практически затраченной, выраженное в процентах.

Под производительностью аппаратов понимают количество готовой продукции, полученной в определенную единицу времени (24 часа) с единицы объема, поверхности аппарата или площади пода.

Коэффициентом полезного действия аппарата называется отношение фактической его производительности к установленной для данного аппарата нормальной производительности, выраженное в процентах.

Технологические процессы разделяются на периодические, непрерывные, полунепрерывные и круговые. В периодическом процессе работа осуществляется следующим образом.

Аппарат загружается определенной шихтой и пускается в ход. После завершения процесса работа аппарата прекращается, аппа-

рат разгружают и загружают новой шихтой, после чего цикл снова повторяется. Примерами периодических процессов могут служить получение суперфосфата, коксование углей, обжиг керамических изделий. В непрерывных процессах работа аппаратов не прекращается, за исключением остановок на ремонт, и загрузка шихты производится или непрерывно или периодически, определенными порциями, по мере освобождения некоторого объема аппарата. Таким образом при непрерывных процессах мы имеем всегда в аппаратах часть шихты прореагировавшей, часть не вполне прореагировавшей и часть свежезагруженной. Полунепрерывные процессы осуществляются в определенной цепи аппаратов, из которых одни работают периодически, другие непрерывно. Примером может служить коксохимическое производство, в котором коксование является прерывным процессом, а улавливание побочных продуктов производится непрерывно, сразу из нескольких печей. На практике стремятся к осуществлению непрерывных процессов вследствие их большой экономичности. При круговых процессах непрореагировавшие исходные материалы вместе с добавкой новой порции исходных материалов возвращаются в начальную стадию процесса. Таким образом здесь происходит непрерывная циркуляция сырых материалов в замкнутом цикле. Примером такого процесса может служить синтез аммиака из водорода и азота.

Большое значение в химической технологии имеет применение так называемого принципа противотока. Например при улавливании аммиака из коксового газа применяют 4 скруббера, в которых вода, поглощающая аммиак, движется навстречу коксовому газу. Свежий коксовый газ поступает в первый скруббер, а чистая вода — в четвертый скруббер, где извлекает из газов незначительные количества аммиака, остающиеся непоглощенными в первых скрубберах. В первый скруббер попадает уже обогащенная аммиаком вода, но, встречая богатые аммиаком газы, она поглощает еще некоторое количество аммиака. Таким образом достигается полное извлечение аммиака и получение более концентрированного раствора. Принцип противотока широко применяется также в теплообменных аппаратах (холодильники, подогреватели, конденсаторы, регенераторы и т. д.).

Здесь мы остановились на общих понятиях, имеющих значение для всех отраслей химической технологии. Понятия, встречающиеся в отдельных отраслях промышленности, изложены в соответствующих главах.

ГЛАВА II

МИНЕРАЛЬНОЕ СЫРЬЕ

Запасы минерального сырья

В доступной изучению геологов части земной коры, т. е. до глубины около 16 км, химические элементы распространены весьма различно. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, 99,61% земной коры состоит из соединений 15 химических элементов: кислорода, кремния, алюминия, железа, кальция, натрия, магния, калия, водорода, титана, углерода, хлора, фосфора, серы и марганца. На долю всех остальных химических элементов приходится всего 0,39% земной коры.

Таблица 1

Средний химический состав земной коры в весовых процентах
(по данным акад. А. Е. Ферсмана)

Элементы	Содержание	Элементы	Содержание	Элементы	Содержание
Кислород . . .	49,13	Титан	0,61	Стронций . . .	0,035
Кремний . . .	26,00	Углерод . . .	0,35	Хром	0,03
Алюминий . . .	7,45	Хлор	0,20	Цирконий . . .	0,025
Железо	4,20	Фосфор	0,12	Ванадий	0,02
Кальций	3,25	Серa	0,10	Никель	0,02
Натрий	2,40	Марганец . . .	0,10	Цинк	0,02
Магний	2,35	Фтор	0,08	Бор	0,01
Калий	2,35	Барий	0,05	Медь	0,01
Водород	1,00	Азот	0,04	Проч. элементы	0,05

Распределение элементов в земной коре весьма разнообразно. Участки земной коры, в которых имеется скопление полезных элементов или их соединений (минералов) с достаточной концентрацией полезного вещества, называются месторождениями минерального сырья. Для оценки месторождения необходимо произвести учет запасов минерального сырья, определить его физические и химические свойства, концентрацию полезных элементов, условия залегания ископаемого и доступность для разработки.

Запасы минерального сырья определяются на основе геологических данных, специальных поисков и горно-технических разведок. В зависимости от степени изученности месторождения запасы его минерального сырья относятся к одной из трех категорий: А, В или С. К категории А относятся запасы минерального сырья, полностью разведанные и уже подготовленные к добыче. К кате-

горни В относятся действительные запасы, охарактеризованные геолого-поисковыми работами, но недостаточно разведанные и еще не подготовленные к добыче. К категории С относятся вероятные запасы; вычисленные приблизительно на основании теоретических данных.

В зависимости от происхождения различают изверженные и осадочные горные породы. Изверженными называются такие горные породы, которые образовались при застывании расплавленной массы, называемой «магмой», после ее извержения из глубин земли. Осадочные породы сложены из мельчайших частиц, которые осаждались на дне морей и океанов древних геологических эпох.

Обогащение руд

Добытые из недр земли руды обычно содержат кроме полезных элементов некоторое количество вредных или балластных примесей, так называемой «пустой породы». В большинстве случаев содержание примесей относительно велико и руду приходится подвергать тем или иным процессам обогащения, которые заключаются в отделении большей части примесей от полезных минералов. В тех случаях, когда в руде содержится несколько полезных веществ, применяют такие процессы обогащения, при которых происходит не только отделение пустой породы, но и разделение составных полезных компонентов.

Поступающая на обогащение руда называется исходной рудой. Полученный после обогащения продукт называется концентратом, а удаляемая в отвал пустая порода — хвостами. Обычно в хвостах остается некоторое количество полезных веществ. Весовое отношение концентрата к исходной руде, выраженное в процентах, называется выходом. Отношение содержания полезного вещества в концентрате к содержанию полезного вещества в исходной руде называется степенью обогащения.

Существует много способов обогащения, основанных на различных физических (реже химических) свойствах полезных минералов и пустой породы. К таким свойствам относятся: размеры, цвет, блеск и форма зерен, твердость, удельный вес, величина трения при качении и скольжении, магнитопроницаемость, электропроводность, смачиваемость поверхности жидкостями, отношение к действию тех или иных химических реагентов, различные изменения, которым подвергаются составные части руды под влиянием высокой температуры в различных условиях.

Способы обогащения

Ручная рудоразборка основана на внешних признаках минералов — цвете, блеске, размерах и форме кусков или зерен. Это очень простой способ, при котором, однако, не достигается достаточно полного обогащения. Для ускорения ручной рудоразборки применяются транспортерные ленты или круглые

стола, на которых материал движется с такой скоростью, чтобы стоящие на местах рабочие успевали отобрать требуемую часть руды.

Грохочение (обогащение по крупности) заключается в пропускании руды через грохота (сита) различных систем. Так, например, при обогащении фосфоритовых руд фосфорит как более крупный материал задерживается грохотом, а пустая порода проходит через отверстия грохота. В тех случаях, когда необходимо разделить руду по крупности более, чем на два сорта, применяют соответственно большее количество разных грохотов, через которые материал должен проходить последовательно (от грохотов с большими отверстиями к грохотам с меньшими отверстиями). Различают грохочение сухое и мокрое; в последнем случае грохот орошается водой, благодаря чему одновременно происходит очистка руд от пустой породы.

Обогащение по форме основано также на грохочении, но в этом случае решета должны иметь отверстия определенной формы, пропускающие одни минералы и задерживающие другие. Так, например, некоторые минералы (сернистые соединения свинца, цинка, железа) встречаются в виде включений, имеющих форму куба или шара, и могут быть поэтому легко отделены от пустой породы, состоящей из пластинчатых кусков.

Обогащение по показателям трения основано на различном характере поверхности зерен, вследствие чего они перемещаются по поверхности под влиянием внешней силы с различной скоростью. Этим способом можно обогащать руды, разделяя их на легко скользящие зерна с гладкой поверхностью и зерна с неоднородной шероховатой поверхностью, скользящие более медленно. Косвенное влияние оказывает в данном случае не только характер поверхности, но и форма зерна. Так, при движении раздробленной асбестовой руды, состоящей из волокон асбеста и твердой горной породы — змеевика, шероховатые волокна асбеста испытывают большее замедление при скольжении, чем гладкие зерна змеевика, катящиеся гораздо быстрее. В зависимости от характера применяемой силы для обогащения по трению применяются различные аппараты: наклонная плоскость, центробежные сепараторы, спиральные или винтовые сепараторы.

Избирательное дробление основано на различной твердости минералов, входящих в состав руды. Так, фосфорит имеет меньшую твердость, чем кварц, и при дроблении руды измельчается более тонко. Комбинируя размол и рассев, можно получить фракции, более богатые фосфоритом.

Гидравлическое, или мокрое, обогащение основано на различной скорости осаждения в жидкости (обычно в воде) зерен одного материала разных размеров или зерен одинакового размера, но различного удельного веса. Наиболее простым случаем гидравлического обогащения является промывка руды водой. Так, например, обогащение фосфоритов промывкой основано на том, что легкие глинистые и песчаные частицы уносятся струей воды. Промывка руды ведется в гравимойках, логшоерах и других аппаратах.

Гравиомойка представляет собой наклонный жолоб с вращающимся сплошным шнеком. Внутрь жолоба подается вода. Исходная руда загружается у нижнего конца корыта, а отмытая разгружается у верхнего конца.

Логуошер по конструкции напоминает корыто, дно которого имеет небольшой наклон. В корыте вращаются навстречу друг другу два вала с лопатками, расположенными по винтовой линии. При вращении валов материалу, находящемуся в корыте, сообщается поступательное движение вверх к разгрузочному концу. Вода подается в верхнюю часть корыта через дно и течет к нижнему концу навстречу руде. Мелкие глинистые и песчаные частицы уносятся водой, а стмытая руда выгружается у верхнего конца.

Промывку руды можно вести с одновременным грохочением, для чего применяются различные промывочно-сортирующие аппараты.

Промывка руды применяется обычно в качестве предварительной операции перед другими обогащительными процессами.

Для разделения руды на различные по крупности частицы с одинаковым удельным весом применяются различные гидравлические классификаторы: шпичкастены, конусы и собственно гидравлические классификаторы. Шпичкастен представляет собой большой ящик, нижняя часть которого разделена вертикальными перегородками на отдельные ячейки. В шпичкастен в горизонтальном направлении поступает суспензия руды в воде. Вследствие разной скорости осаждения в первых по ходу жидкости ячейках осаждаются наиболее крупные частицы, а в конце — наиболее мелкие. В зависимости от скорости движения воды, глубины шпичкастена, расстояния между перегородками, их высоты и числа перегородок можно получить то или иное число фракций, отличающихся размерами частиц. Для облегчения выпуска осаждающихся частиц дно шпичкастена делается суживающимся книзу.

Разделение руды в конусах основано на том же принципе, что и в шпичкастенах. Конусы применяются, главным образом, для отделения песка и ила.

Гидравлические классификаторы отличаются от шпичкастенов тем, что поток воды движется в них не горизонтально, а зигзагообразно, по серии кацалов, образуя восходящие и нисходящие струи, что позволяет регулировать скорость падения частиц. Эти аппараты более сложны по конструкции.

Для рыхлых, мелкозернистых пород (песков, илзв и т. п.) гидравлическое обогащение по крупности зерен осуществляется большей частью на особых наклонных столах — концентраторах, гердах, где твердый материал под влиянием текущей с одной стороны струи воды расслаивается на части соответственно крупности зерна. Наиболее распространенным аппаратом этого рода является так называемый стол Вильфлея (рис. 1). Его поверхность находится под углом к направлению водяной струи и имеет параллельные ребра или бороздки, идущие вдоль длинной стороны стола и оканчивающиеся у его диагонали. Эти ребра замедляют движение материала, что способствует лучшему расслаиванию твердых частиц.

Для гидравлического обогащения, основанного на различии удельных весов минералов, входящих в состав руды, применяются так называемые отсадочные машины. Отсадочная машина представляет собой ящик с решетчатым дном, в котором материал подвергается многократному воздействию восходящих и нисходящих струй воды, причем различные зерна материала, соответственно удельным весам, падают с разной скоростью, образуя слои частиц разных удельных весов. Таким образом обогащают, например, руды, содержащие сернистые металлы (свинец, железо, цинк), отделяя их от кварца.

Воздушное обогащение основано на различных скоростях падения твердых частиц в воздушном потоке в зависимо-

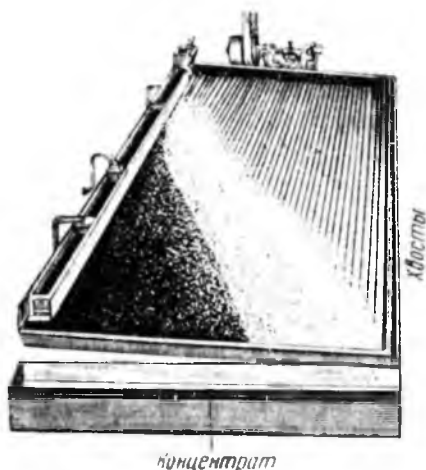


Рис. 1. Стол Вильфлея.

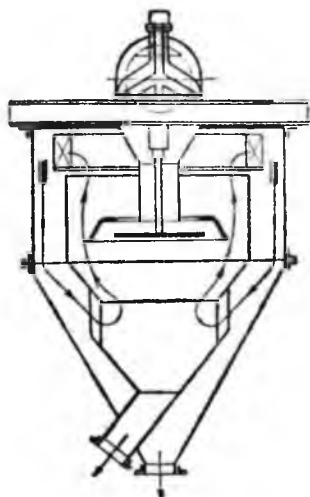


Рис. 2. Воздушный сепаратор.

сти от размеров и удельного веса этих частиц; оно применяется лишь для частиц, не превышающих в диаметре 1,5 мм. Аппараты, в которых производится воздушное обогащение, называются сепараторами. Различают воздушные и центробежные сепараторы.

Воздушный сепаратор представляет собой аппарат, в котором отделение легких частиц от более тяжелых производится при помощи воздушной струи. Процесс разделения частиц регулируется изменением скорости воздушной струи. Корпус сепаратора (рис. 2) состоит из верхней цилиндрической и нижней конической части, заканчивающейся внизу отверстием. Внутри сепаратора на вертикальном валу насажены вентилятор и под ним — разбросная тарелка. Между наружным цилиндрическим корпусом и разбросной тарелкой установлены внутренний цилиндр и под ним конус, имеющий жалюзи. Конус оканчивается точкой, выходящей сбоку конусной части корпуса сепаратора.

Материал, подлежащий рассеву, подается по трубе-течке на разбросную тарелку. Под влиянием центробежной силы материал разбрасывается и летит во внутреннем цилиндре, встречая на

своем пути сильную струю восходящего воздуха. Мелкие частицы подхватываются воздушной струей, идущей к вентилятору. Воздух, пройдя вентилятор, нагнетается в пространство между наружным и внутренним цилиндрами, где взвешенные в воздухе частицы материала выпадают и по стенкам наружного конуса опускаются к выходному отверстию, откуда по течке выводятся из сепаратора. Очищенный воздух поступает через жалюзи во внутреннюю часть сепаратора и, поднимаясь вверх к вентилятору, встречает на своем пути падающий материал, очищает его вторично от тонких фракций, увлеченных при падении крупных частиц. Крупный материал, падая дальше вниз, попадает во внутренний конус и по боковой течке выводится из сепаратора. Комбинируя количество лопастей на вентиляторе, их размеры и скорость вращения, можно, по желанию, отсеивать продукт различной тонины помола.

В центробежных вентиляторах зерна руды попадают на диск, вращающийся в горизонтальной плоскости с большой скоростью. Наиболее крупные и тяжелые частицы под давлением центробежной силы отбрасываются на более далекое расстояние, чем легкие и мелкие частицы.

Магнитное или электромагнитное обогащение основано на различии в магнитной проницаемости минералов, входящих в состав руды. Размолотую руду пропускают через магнитное поле, создаваемое магнитом или чаще электромагнитами. Более магнитопроницаемые минералы, например магнитный железняк, соединения никеля и кобальта, при прохождении через магнитное поле отклоняются в большей или меньшей степени от своего первоначального пути, а слабо магнитные или совсем немагнитные минералы не отклоняются. Аппараты, применяемые для такого обогащения, называются магнитными или электромагнитными сепараторами. Наиболее распространено электромагнитное обогащение сухих материалов, но для сильно магнитных минералов применяется иногда и мокрое электромагнитное обогащение, при котором через магнитное поле пропускается руда, взвешенная в воде.

Флотационное обогащение. Флотационное обогащение основано на различной смачиваемости зерен разных минералов жидкостями и способности их всплывать в воде вместе с пузырьками специально подаваемого воздуха. Такой флотационный процесс носит название пенной флотации:

Пенная флотация состоит в следующем: тонко измельченное сырье смешивают с водой, добавляют некоторое количество флотационных реагентов и обрабатывают полученную пульпу воздухом в специальных аппаратах, называемых флотационными машинами. В результате обработки воздухом образуется большое количество воздушных пузырьков, которые увлекают флотируемые минералы и вместе с ними образуют так называемую минерализованную пену¹. Эта пена отделяется от пульпы и собирается

¹ Механизм действия воздушных пузырьков можно образно представить, если сравнить пузырек, удерживающий прилипшую к нему частицу минерала, с аэростатом, поднимающим корзину.

в специальные отстойники, где происходит оседание извлеченных минералов. Нефлотируемые минералы остаются в флотационных машинах и удаляются оттуда в виде шламов.

В техническом развитии способу пенной флотации предшествовали процессы пленочной и масляной флотации. Пленочная флотация заключается в том, что измельченное сырье равномерно высыпает на поверхность воды. Зерна тонко измельченной руды при погружении в жидкость стремятся прорвать поверхностный слой (пленку) жидкости, который благодаря силам поверхностного натяжения оказывает погружающимся зернам сопротивление. Хорошо смачиваемые зерна минералов легко прорывают поверхностный слой жидкости и погружаются в нее. Несмачиваемые же зерна держатся на поверхности жидкости и легко могут

быть собраны. Таким образом удается в ряде случаев провести почти полное разделение минералов. К числу не смачиваемых водой минералов относятся, например, почти все колчеданы и самородные металлы; к смачиваемым — окислы, карбонаты, фосфаты и др.

Масляная флотация заключается в том, что измельченное сырье, в котором имеются сульфидные минералы, смешивается с маслом и водой. Сульфидные минералы обладают свойством хорошо смачиваться маслом, вследствие этого зерна их вместе с капельками всплывают на поверхность воды и удаляются в виде концентратов.

Наиболее распространенными машинами являются машины Форренвольда, Мак-Интош и Минеральс-Сепарейшен.

На рис. 3 представлена машина Минеральс-Сепарейшен. Работа этой машины заключается в следующем: сырье, вода и флотреагенты поступают в отделение машины 1, которое носит название агитационной камеры. В этой камере происходит перемешивание (агитация) пульпы с помощью мешалки 11, приводимой во вращение вертикальным валом 12. Пульпа вместе с пузырьками воздуха поступает через щель 3 во второе отделение флотационной машины, так называемый шпикастен 2, где происходит собирание минерализованной пены и одновременно очистка от нефлотируемых минералов (пустой породы), удаляемых по трубе 10. Воздух, необходимый для образования пены, засасывается через воронкообразное углубление, образующееся вдоль вала вследствие большой периферической скорости вращения мешалки.

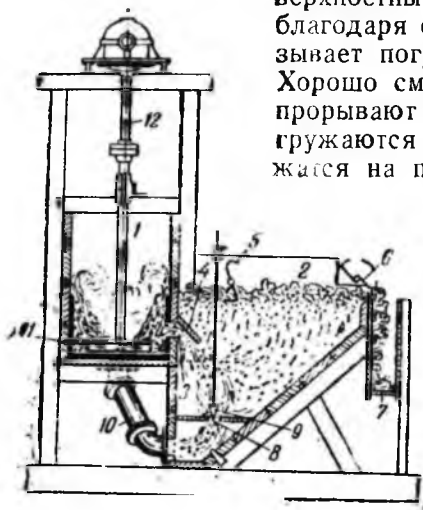


Рис. 3. Флотационная машина Минеральс-Сепарейшен (одна секция):

1 — агитационное отделение с мешалкой, 2 — шпикастен, 3 — щель для прохождения флотируемой смеси из агитационного отделения в шпикастен, 4 — козырек, 5 — пластинки для сгребания пены, 6 — скрепки для снятия пены, 7 — желоб, 8 — отверстие для прохождения неподнявшихся с пеной частиц, 9 — клапан, 10 — труба для перевода неподнявшихся частиц в следующее агитационное отделение, 11 — мешалка, 12 — вал.

Описанная флотационная машина относится к типу так называемых механических машин. Применяются также флотационные машины пневматического и субаэрационного типа. Во флотационных машинах пневматического типа перемешивание пульпы и образование пузырьков воздуха производится с помощью сжатого воздуха, вводимого в пульпу под давлением. Флотационные машины субаэрационного типа работают по принципу комбинирования механических и пневматических машин.

Схема процесса обогащения на флотационных фабриках включает обычно следующие операции: дробление, тонкое измельчение, агитацию (смешивание) размолотых руд с водой и реагентами перед флотацией, флотацию на специальных флотационных машинах, сгущение (отстаивание), фильтрацию и сушку концентрата.

Кроме так называемой коллективной флотации, заключающейся в отделении группы полезных минералов, например сернистых металлов, от пустой породы, в настоящее время применяются также методы селективной, или избирательной, флотации, позволяющей отделять друг от друга минералы с различными элементами.

Прибавляемые при флотации реагенты — различные химические вещества — имеют большое значение для успешного ведения процесса. По своему действию они подразделяются на вспениватели, коллекторы, депрессоры, активаторы и др.

Вспениватели (пенообразователи) применяются для облегчения образования пены путем уменьшения поверхностного натяжения воды. Характерными представителями этого рода реагентов являются сосновое масло, креозот (продукт разгонки дегтя), спирты — бутиловый и амиловый.

Коллекторы (собиратели, омасливатели) применяются для образования на поверхности частичек полезных минералов тончайшей гидрофобной (не смачиваемой водой) пленки, способствующей лучшему прилипанию их к пузырькам воздуха. В качестве коллекторов применяются ксантогенаты калия и натрия, тиокарбанилиды и др.

Депрессоры (подавители) употребляются при селективной флотации, когда нужно затормозить (подавить) способность к флотации одного из полезных минералов за счет облегчения флотиремости другого. Своим химическим воздействием на частицы полезных минералов депрессоры создают на их поверхности гидрофильную (смачиваемую водой) пленку. Последняя, смачиваясь, не позволяет частице флотироваться. Так, для подавления пирита при флотации медных руд применяется известь. Для подавления пирита и цинковой обманки при флотации медно-цинковых или свинцово-цинковых руд применяются цианистый натрий, сульфит натрия и сернокислый цинк.

Активаторы применяются для парализования действия депрессоров, т. е. для возвращения частицам способности флотироваться. Они удаляют пленку, созданную депрессорами, и создают не смачивающуюся водой пленку. Так например медный купорос служит активатором после подавления цинковой обманки.

Расход флотреагентов при флотации весьма незначителен.

Флотационное обогащение применяется в большом масштабе для ряда руд, например при обогащении колчеданов, полиметаллических руд, апатитов и пр.

Опробование минерального сырья

При переработке минерального сырья большое значение имеет правильное взятие пробы из него, так как состав пробы должен отвечать составу всей массы, из которой взята проба. Самый процесс взятия пробы называется **о п р о б о в а н и е м**.

Методика взятия пробы сводится к отбору некоторой определенной части от всего количества опробуемого сырья через определенные интервалы пространства (при отборе проб из скоплений) или времени (при отборе проб из потока). Число точек для отбора проб и глубина слоя, из которого берется проба, зависят от рода опробуемого сырья. Чем менее однородно сырье по минералогическому составу и по крупности кусков, тем большее число точек намечается для отбора.

Определение минимального веса пробы, отвечающего требуемой степени точности, является наиболее трудной задачей при опробовании. Существуют различные правила и формулы, которые мы здесь не приводим. Важнейшими факторами, от которых зависит минимальный вес пробы, являются: содержание полезного минерала в руде, характер его вкрапленности, степень минералогической однородности и ситовая характеристика руды по крупности.

Ситовой анализ

Для характеристики материала по крупности кусков или частиц применяется ситовой анализ. Последний заключается в расसेве продукта через ряд сит, у которых величина отверстий уменьшается в определенном отношении от сита к ситу. Рассев ведется следующим образом: взвешенная проба материала просеивается через сито с самыми крупными отверстиями. Часть пробы, не прошедшая через самое крупное сито, взвешивается; часть материала, прошедшая через самое крупное сито, просеивается через следующее по величине отверстий сито. Часть материала, задержанная на втором сите, также взвешивается, а прошедшая через второе сито часть материала просеивается через третье по величине отверстий сито и т. д. до последнего сита, имеющего наименьшие отверстия. Материал, оставшийся на последнем сите и прошедший через него, также взвешивается. После этого подсчитываются количества вещества в процентах от веса пробы, оставшиеся на каждом сите и прошедшие через самое мелкое сито. Рассев ведется до получения постоянного веса остатка на каждом сите.

Предположим, что рассев пробы ведется на трех ситах, имеющих величину отверстий 5, 3 и 1 мм. Пусть на сите с отверстиями в 5 мм осталось 10% от веса взятой пробы, на сите с отверстия-

ми в 3 мм — 28%, на сите с отверстиями в 1 мм — 30%, а прошло через последнее сито 32%. В результате рассева получены четыре класса материала по величине частиц. Класс частиц, оставшихся на сите, обозначают знаком плюс, а класс частиц, прошедших через сито, знаком минус. Таким образом в приведенном примере имеем:

Класс частиц	+ 5 мм	— 5 + 3	— 3 + 1	— 1
Содержание в % . . .	10	28	30	32

Величину крупных частиц принято обозначать в мм, а мелких частиц — номером сита.

Существуют различные системы сит для анализа. В СССР применяется американская система сит Тэйлора, в которой величина отверстий от сита к ситу уменьшается в постоянном отношении, равном $\sqrt{2}$, причем подбирается соответственная толщина проволоки в ситах. Номер сита одновременно обозначает количество отверстий на 1 пог. дюйм этого сита. Вместо слова «номер» у нас вошло в практику американское слово «меш», означающее отверстие. Так, например, вместо слов сито № 100 часто говорят «сито 100 меш», материал «имеет тонину 100 меш» и т. п.

Соотношение между номером сита или числом меш и размером отверстия сита в мм приведено в табл. 2.

Система сит Тэйлора

Таблица 2

№ сита, или число меш	Размеры от- верстий си- та в мм	№ сита, или число меш	Размеры от- верстий си- та в мм	№ сита, или число меш	Размеры от- верстий си- та в мм
4	4,699	20	0,833	80	0,175
6	3,307	24	0,701	100	0,147
7	2,794	28	0,589	115	0,124
9	1,981	32	0,495	150	0,104
10	1,651	35	0,417	170	0,088
12	1,397	42	0,351	200	0,074
14	1,163	48	0,295	250	0,061
16	0,991	60	0,246	300	0,050
		65	0,208		

Важнейшие виды минерального сырья для химической промышленности

Серный колчедан

Серный колчедан, или пирит, является важнейшим минеральным сырьем для химической промышленности; он служит для получения сернистого газа в производстве серной кислоты.

Серный колчедан представляет собой непрозрачный минерал золотисто-желтого цвета с металлическим блеском, его уд. вес 4,9—5,2.

Химически чистый серный колчедан FeS_2 содержит 53,46% серы и 46,54% железа. Однако в природе в совершенно чистом виде он не встречается. Обычно серный колчедан содержит различные примеси — сернистые соединения меди, цинка, свинца, мышьяка, селена, теллура, углекислые кальций и магний, серно-кислые соли железа, алюминия, кальция, магния, бария, кварц, иногда незначительные количества золота и серебра.

Вследствие различного содержания примесей содержание серы в колчедане колеблется от 30 до 52%, а железа — от 35 до 44%. Содержание меди в колчедане доходит до 6% (редко до 12%), примесь мышьяка — до 0,3%. Если меди в колчедане больше 2%, то ее становится экономически выгодным выплавлять из колчедана.

Мышьяк и селен являются вредными примесями при производстве серной кислоты, поэтому содержание их нежелательно. Для производства серной кислоты применяется серный колчедан, содержащий не менее 35% серы.

Для обогащения серного колчедана применяют ручную рудоразборку. Обогащение серного колчедана, содержащего примеси сернистых соединений цветных металлов, ведется путем размола и флотации. Остатки после флотации, состоящие из серного колчедана и других примесей (хвосты), представляют собой чрезвычайно тонко измельченный продукт.

СССР богат месторождениями серного колчедана. Крупнейшие месторождения этого минерала расположены на восточном склоне Уральского хребта. Наиболее крупные разработки серного колчедана ведутся в районе Кыштыма Челябинской обл. и в Свердловской обл. на Дегтярском и Зюзельском рудниках и в Кировоградском районе. Из других месторождений серного колчедана следует отметить Чирагидзорское и Хедабекское в Азербайджанской ССР и Алавердинское в Армянской ССР. В Московской и Тульской областях серный колчедан встречается в осадочных породах, преимущественно в каменных углях. При обогащении углей получается так называемый углистый колчедан. Некоторое количество углистого колчедана получается и в Донбассе. В зависимости от способа обогащения углистый колчедан содержит от 35 до 45% серы и 7—12% углерода.

Наиболее крупные мировые месторождения серного колчедана находятся в Испании и Норвегии. Значительные месторождения имеются также в Японии, Италии и Португалии.

Сернистые руды цинка, свинца и серебра

Сернистые руды цинка, свинца и серебра, содержащие цинковую обманку ZnS , свинцовый блеск PbS , серебряный блеск Ag_2S и другие минералы, также являются сырьем для производства серной кислоты. Последняя получается в качестве побочного продукта из сернистого газа, образующегося при обжиге этих руд для выплавки соответствующих металлов.

Сернистые руды цинка, свинца и серебра имеют свинцово-серый цвет и металлический блеск.

Помимо сернистых металлов природные сернистые руды содержат значительное количество примесей. В большинстве случаев сернистые руды цинка, свинца и серебра встречаются вместе в различных сочетаниях друг с другом. Эти руды называются полиметаллическими от греческого слова «поли» — много. Полиметаллические руды встречаются либо в виде сплошных залежей, либо в виде вкраплений в другие породы.

Для выделения и разделения различных металлов полиметаллические руды подвергают обогащению, главным образом методом флотации.

В СССР наиболее крупные месторождения полиметаллических руд находятся на Алтае в Казахской ССР (Лениногорск), на Кавказе (Садонское и Карачаевское), в Приморском крае (Тегухе), в Нерчинском районе Читинской обл. и в Кемеровской обл. (Салаирское месторождение).

Наиболее крупные мировые месторождения полиметаллических руд находятся в США, Австралии, Германии, Испании, Италии, Франции и Китае.

Самородная сера

Самородная сера¹ встречается в виде плотных землистых шарообразных и почковатых агрегатов, а также сталактитов, налетов и корок. Иногда она образует крупные кристаллы ромбической системы, заполняющие пустоты и трещины в породах. Уд. вес ее 2.03—2.07.

Месторождения самородной серы промышленного характера встречаются преимущественно в осадочных породах. Обычно самородной сере сопутствуют примеси различных материалов и пород (гипс, каменная соль, глина, кварцевый песок и др.), а также органические соединения, главным образом углеводороды. Последние хорошо растворяются в сере и придают ее цвету различные оттенки.

Методы добычи самородной серы определяются условиями ее залегания и характером вмещающих серу пород. В одних случаях обычными способами добывают серусодержащие породы, при необходимости подвергают их обогащению и извлекают серу путем выплавки в специальных печах. В других случаях, когда сера залегает на большой глубине от земной поверхности (200—300 м) и серная порода достаточно богата, т. е. содержит не менее 50% S, а покрывающие ее породы плотны и водоупорны, серу добывают путем выплавки непосредственно под землей по способу Фраша (рис. 4). Этот способ получил значительное распространение в США в штате Луизиана.

По способу Фраша через буровую скважину к серным пластам подводят четыре вставленные одна в другую концентрические трубы. По трубе 3 с отверстиями на нижнем конце нагнетают нагретую до 160° воду, которая расплавляет серу. Расплавленная сера, будучи тяжелее воды, собирается на дне образующейся котловины и через нижние отверстия проникает в конец трубы. Одно-

¹ О применении и свойствах серы см. стр. 87.

временно по трубе 1 нагнетается горячий воздух, под давлением которого расплавленная сера поднимается по трубе 2 на земную

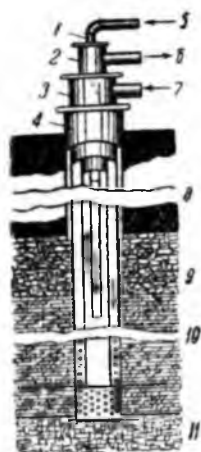


Рис. 4. Способ Фраша:

1 — труба для воздуха, 2 — труба для серы, 3 — труба для горячей воды, 4 — наружная труба, 5 — вход воздуха, 6 — выход серы и воздуха, 7 — вход горячей воды, 8 — напорный пласт, 9 — покрывающая порода, 10 — сероносный пласт, 11 — ангидрит.

поверхность. В верхней части скважины система труб 1, 2 и 3 имеет четвертую наружную концентрическую трубу 4 для тепловой изоляции. Расплавленная сера либо вытекает из скважины на стальной ленточный транспортер, на котором и застывает тонким слоем, либо перекачивается в баки для хранения. Застывшую серу выламывают из баков и погружают в виде кусков в вагоны посредством грейфера. Сера, получаемая по способу Фраша, содержит до 99,5% S и не требует рафинирования. Суточный дебет одной скважины составляет нормально 400—500 т серы, а продолжительность действия — около одного месяца. Скважины устраиваются на расстоянии около 100 м друг от друга. Вследствие особенностей наших месторождений серы способ Фраша с СССР не может быть пока применен.

Наиболее крупные месторождения самородной серы в СССР находятся в районе средней Волги (Алексеевское, Водинское) и в Средней Азии (месторождение Шор-су в Узбекской ССР, Гаурдакское и Кара-Кумское в Туркменской ССР, Чангырташское в Киргизской ССР).

Наиболее крупные мировые месторождения серы находятся в США (Луизиана, Техас), Италии (Сицилия), Японии и Испании.

Поваренная соль

Поваренная соль применяется в больших количествах в производстве соды, едкого натра и хлора, соляной кислоты и сульфата, стекла, органических красителей, мыла и пр. Кроме того, поваренная соль имеет обширное применение в качестве пищевого продукта и консервирующего средства.

Поваренная соль встречается в земной коре в виде минерала галита, представляющего собой в чистом виде хлористый натрий NaCl. Галит бесцветен и прозрачен, но различные примеси могут придавать ему мутность и окрашивать в разные оттенки. Главнейшими примесями к поваренной соли являются хлористые и сернокислые соли калия, магния, кальция и натрия, углекислые соли, глина, песок, органические вещества.

Большая часть хлористого натрия находится наряду с другими солями в растворенном состоянии в воде океанов, морей и некоторых озер. Хлористый натрий содержится в соляных источниках, образующихся вследствие растворения солей горных пород подземными водами.

Поваренная соль, залегающая в виде мощных пластов и штоков на большей или меньшей глубине от поверхности земли, известна под названием каменной соли. Поваренная соль, выде-

ляющаяся на дне соляных озер и неглубоких морских заливов в местностях с соответствующим климатом, называется самосадочной солью. Находящийся в озерах или заливах соляной рассол называется рапой.

Методы добычи поваренной соли разнообразны и зависят от условий ее залегания. Добыча каменной соли ведется или горными выработками или «мокрым способом». В первом случае устраивают подземные разработки, во втором случае твердую соль под землей растворяют в воде и полученный рассол подают на поверхность при помощи буровых скважин.

Одно из крупнейших месторождений каменной соли находится в Донбассе в Славянском и Артемовском районах Сталинской области УССР. Запасы этого месторождения исчисляются многими десятками миллиардов тонн. Разработка соли ведется шахтами, а около г. Славянска — при помощи буровых скважин, причем получается рассол, применяющийся в производстве соды.

Мощные месторождения каменной соли имеются также на Урале — в Березниковском и Кунгурском районах Молотовской области, в Чкаловской области около поселка Илецкая Защита (Илецкая соль содержит выше 99% NaCl и по чистоте не имеет себе равных), в Урало-Эмбенском районе и т. д.

Крупнейшими месторождениями самосадочной соли в СССР являются многочисленные озера Сталинградской области, из которых наиболее крупными запасами отличаются озера Баскунчак и Эльтон, озера Крымской АССР (Сакское, Сасык-Сиваш, возле Евпатории, Перекопская группа озер и др.), озера Казахской ССР (Индерское и другие в западной части республики и озера в районе городов Семипалатинска и Павлодара). По запасам самосадочной соли СССР стоит на первом месте в мире.

За границей крупные месторождения каменной соли известны в США, Румынии, Германии, Англии, Иране. Соляные озера наиболее распространены в жарких странах — Африке, Австралии, Индии, Иране, Южной Америке.

Известняки и доломиты

Известняки в чистом виде представляют собой углекислый кальций CaCO_3 . В земной коре они находятся в виде минерала кальцита. Кальцит бесцветен или белого цвета; от примесей бывает окрашен в светлые оттенки различных цветов. Уд. вес 2,6—2,8. Кальцит широко распространен в земной коре, образуя многочисленные осадочные горные породы известняка, мрамора, мела, известкового туфа, отличающиеся между собой по условиям образования, структуре и некоторым физико-химическим и механическим свойствам. Чрезвычайно распространены также известково-глинистые породы — мергели.

Большое распространение имеет также минерал доломит — двойная углекислая соль кальция и магния, состав которой выражается формулой $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$. Этот минерал окрашен в различные цвета, преимущественно светлых оттенков. Осадочные породы, состоящие, главным образом, из доломита, называются доломитовыми.

Известково-глинистые породы различаются по содержанию в них углекислого кальция (табл. 3).

Таблица 3

Классификация известково-глинистых пород

Название породы	Содержание CaCO_3 в %
Чистый известняк	98—100
Мергелистый известняк	90—98
Известковый мергель	75—90
Мергель	40—75
Глинистый мергель	10—40
Мергелистая глина	2—10
Глина	0—2

Таблица 4

Классификация известково-магнезиальных пород

Название породы	Содержание в %	
	CaCO_3	MgCO_3
Известняк	92—100	8—0
Доломитизированный, или магнезиальный, известняк	80—92	20—8
Известковый доломит	61—80	39—20
Доломит	54—61	46—39
Магнезиальный доломит	30—54	70—46
Доломитовый, или известковый, магнезит	4—30	96—70
Магнезит	0—4	100—96

Известково-магнезиальные породы, содержащие известняк и доломит или магнезит (MgCO_3), различаются по содержанию в них углекислого кальция и углекислого магния (табл. 4).

Известково-глинисто-магнезиальные породы различаются по содержанию в них известняка, мергеля, доломита или магнезита и называются в зависимости от преобладания тех или иных пород — глинисто-известковый доломит, магнезиальный мергель, глинистый доломит, глинисто-магнезиальный доломит и т. п.

Рассматриваемые карбонатные породы, в зависимости от их физико-химических и механических свойств, находят самое разнообразное применение. В химической промышленности известняки и доломиты используются или в своем естественном виде или, гораздо чаще, в виде продуктов обжига — извести и углекислоты. Известь служит во многих случаях для нейтрализации кислой среды; весьма широко она применяется в производстве кальцинированной и каустической соды, хлорной извести, карбида кальция, бисульфита кальция, уксусной кислоты, хромпика и ряда других производств. Углекислота применяется в производстве кальцинированной соды, глинозема по щелочному способу, газированных напитков, сухого льда и пр. Еще более широкое применение, чем в химической промышленности, известняки имеют в строительном деле (в качестве бутового камня, для кладки стен и в качестве облицовочного материала), в производстве вяжущих строительных материалов (известняк и мергель), в металлургии в качестве флюсов; обожженный доломит применяется в качестве огнеупор-

ного материала. Известняк применяется также в стекольной и керамике, в сахарной и кожевенной промышленности, в сельском хозяйстве для известкования почв.

Мел помимо применения наравне с известняками используется как белая известковая краска, как материал для замазок, в качестве наполнителя и т. п.

На территории СССР известно много месторождений известняка, мела, мергеля и доломита. Породы, применяемые для строительных целей и для обжига на известь, добываются почти повсеместно в СССР. Месторождения мергеля, пригодного для производства портланд-цемента, расположены на побережье Черного моря от Новороссийска до Сочи и в районе ст. Амвросиевка Сталинской обл. УССР. Из месторождений доломита наибольшее промышленное значение имеют месторождения Донецкого бассейна (ст. Никитовка и Яма Сталинской обл.) и на Урале в районе горы Магнитной.

Мирабилит (глауберова соль)

Мирабилит (глауберова соль) представляет собой десятиводный сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; это — бесцветный минерал со стекляннм блеском. Безводный сульфат натрия (тенардит) встречается в природе редко.

Мирабилит применяется для производства соды по способу Леблана, стекла, сернистого натрия, гипосульфита, сульфатцеллюлозы, ультрамарина и пр.

Основные месторождения мирабилита представляют собой соленые озера или заливы, в которых происходит осаждение этой соли.

СССР обладает наиболее крупными в мире месторождениями мирабилита. Самым крупным месторождением мирабилита в СССР является залив Кара-Богаз-Гол, находящийся у восточного берега Каспийского моря в Туркменской ССР. Он имеет площадь свыше 18 тыс. км² при максимальной глубине 13 м и отделен от Каспийского моря узкой песчаной косой. В средней части этой косы находится пролив шириной около 250 м, через который ежегодно в залив поступает до 18 млрд. м³ морской воды. Вследствие отсутствия притока пресных вод и благодаря жаркому климату вода испаряется и концентрация солей в воде залива сильно возрастает. Зимой при пониженной температуре осаждаются мирабилит, часть которого выбрасывается на берег. После понижения уровня воды намытый мирабилит собирают и складывают в плоские штабеля, верхние слои которых летом под действием солнца и сухого ветра обезвоживаются и превращаются в белый порошкообразный сульфат натрия Na_2SO_4 . Кара-Богаз-Гол обладает практически неисчислимыми запасами мирабилита. Из других месторождений мирабилита наиболее крупными, но значительно уступающими Кара-Богаз-Голу, являются Аральское море и озера Западной Сибири и Казахской ССР.

За границей мирабилит добывается в очень незначительных количествах в США и Канаде.

В последнее время привлекает внимание в качестве сульфатного сырья также астраханит, представляющий собой двойную сернокислую соль натрия и магния; он встречается в озерах Сталинградской области.

Фосфориты и апатиты

Фосфориты и апатиты являются главнейшими видами сырья для производства фосфорных удобрений. Фосфор находится в фосфоритах и в апатитах в виде минерала фторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ — нерастворимого в воде.

Качество фосфорсодержащих руд определяется содержанием в них фосфора, обычно в пересчете на пятиокись фосфора P_2O_5 . В чистом апатите содержится около 42% P_2O_5 , однако минералы, входящие в состав апатитовой породы или фосфоритов, снижают в них содержание P_2O_5 .

Фосфорсодержащие минералы встречаются в природе в изверженных и осадочных породах. Первоисточником фосфора в земной коре являются изверженные породы, к числу которых и относятся апатит. Месторождения апатитов промышленного характера встречаются очень редко. Самое крупное месторождение в мире находится на территории СССР в Мурманской области, в Хибинской тундре. Однако главные количества апатита не сосредоточены в этих крупных залежах, а распылены в виде мельчайших примесей к изверженным породам.

Эти огромные распыленные количества апатита служат исходным продуктом для образования осадочных фосфатов, которые называются фосфоритами. В больших водных бассейнах происходит постепенное накопление принесенных с суши фосфатов, обычно проходящих через организм морских животных и растений и тем или иным путем выпадающих в осадок. Эти большие скопления образуют в дальнейшем осадочные породы, называемые фосфоритами. В зависимости от интенсивности накопления на морском дне фосфорных продуктов образуются породы с содержанием P_2O_5 от долей процента до 34—36%. Фосфориты залегают либо в виде сплошного пласта, либо в виде желваков.

Способы разработки апатитовых и фосфоритовых месторождений находятся в зависимости от строения и условий залегания фосфатных руд. Добыча хибинских апатитов производится до настоящего времени с помощью открытых горных работ; в дальнейшем намечаются и подземные выработки. Вследствие значительной крепости породы отбойка ее производится взрывным методом.

Разработка фосфоритных месторождений ведется открытыми работами с помощью экскаваторов или подземными — с помощью отбойных молотков и взрывным методом.

Обогащение апатитов производится методом флотации. Для обогащения фосфоритов пользуются сухим или мокрым грохочением, обжигом, флотацией.

По общим запасам фосфатного сырья СССР занимает первое место в мире, так как они составляют около 60% мировых запасов природных фосфатов. Фонд разведанных залежей фосфатов

в СССР весьма значителен, причем абсолютное большинство их открыто и изучено при советской власти. Главнейшими месторождениями природных фосфатов в СССР являются Хибинское месторождение апатитов и месторождения фосфоритов в Джамбулской и Южно-Казахстанской областях (хребет Кара-Тау) и Актюбинской области Казахской ССР, в Кировской области (Вятско-Камское месторождение), Московской, Орловской и Курской областях.

Главнейшие иностранные месторождения фосфоритов находятся в США, в Сев. Африке и на некоторых островах Тихого океана.

Калийные соли

Природные калийные соли в сыром или переработанном виде широко используются для удобрения почвы. В гораздо меньшем масштабе они применяются в качестве сырья для производства ряда химических продуктов — бертолетовой соли KClO_3 , двухромовокислого калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, едкого кали KOH , цианистого калия KCN и др.

Важнейшими калиевыми минералами являются сильвин KCl и карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В значительно меньшей степени используется каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В месторождениях калийных солей встречаются и не содержащие калия минералы, например каменная соль, кизерит $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. Встречаются также соединения брома, иода, бора, редких земель, в частности рубидия, цезия.

По внешнему виду сильвин трудно отличить от поваренной соли. Этот минерал сам по себе бесцветен, но от примесей бывает окрашен в красноватый и желтоватый цвет. Вкус у сильвина горько-соленый. Обычно сильвин в смеси с каменной солью образует промышленные залежи так называемого сильвинита. Сильвинит содержит от 20 до 40% KCl , от 58 до 78% NaCl и примеси MgCl_2 , CaSO_4 и др.

Чистый карналлит бесцветен, но обычно от примесей соединений железа и др. получает окраску от лимонно-желтой и оранжевой до красной. Вкус карналлита горький. Вследствие сильной гигроскопичности карналлит на воздухе расплывается.

До 1925 г., когда было открыто крупнейшее Верхнекамское месторождение, имеющее мировое значение, в СССР не были известны месторождения калийных солей. Месторождение это находится в Соликамском районе Молотовской области, в западных предгорьях Урала. В верхней части калийной залежи находится мощная карналлитовая зона, состоящая из карналлитовых пластов с более толстыми пластами каменной соли. Нижняя часть залежи — сильвинитовая зона — состоит из ряда пластов от 0,5 до 4,5 м толщиной. Выше карналлитовой зоны иногда залегает верхняя сильвинитовая меньшей мощности. Над калийными солями залегают пласты поваренной соли мощностью от 8 до 58 м, прикрытые сверху пластами известняков, глин и мергелей.

Верхнекамское месторождение разведано на площади 1700 км² и по запасам является наиболее богатым в мире. По сравнению

с крупнейшими иностранными месторождениями калийных солей Верхнекамское месторождение выгодно отличается меньшей глубиной залегания пластов и более удобно для разработки. По химическому составу это месторождение отличается отсутствием сульфатов, что облегчает переработку добываемых солей.

Крупное месторождение калийных солей имеется в Львовской области СССР.

Поисковыми и разведочными работами последних лет установлено наличие месторождений калийных солей в Урало-Эмбенском районе и в Туркменской ССР. В отличие от Верхнекамского месторождения Урало-Эмбенское содержит сульфатные соли, что хотя и усложняет переработку, но дает возможность получения сульфата калия, имеющего более высокую агрономическую ценность, чем Хлористый калий.

Ряд геологических и химических данных указывает на наличие залежей калийных, натриевых и магниевых солей, содержащих в некоторых случаях бром и иод, в центральных районах Европейской части СССР, особенно в Кировской, Ивановской и Ярославской областях. Однако эти районы имеют пока перспективное значение.

По запасам калийных солей, выявленных всего лишь с 1925 г., СССР стоит на первом месте в мире.

За границей наиболее крупные месторождения калийных солей — Стасфуртское (Германия), Эльзасское и др. Кроме того, крупные месторождения находятся в Испании (в Каталонии), Абиссинии и США.

Бокситы

Бокситы представляют собой землистые глиноподобные сплошные или пористые массы, содержащие, главным образом, моно- или тригидрат глинозема $Al_2O_3 \cdot H_2O$ и $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Обычно они состоят из смеси коллоидных Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 с абсорбированной в различных количествах водой. Химический состав бокситов колеблется в очень широких пределах, даже в одном месторождении. Содержание Al_2O_3 колеблется в пределах 40—75%, содержание химически связанной воды — в пределах 10—29%. Кремнезем и окись железа входят в бокситы в самых разнообразных количествах — от 2 до 30%. Содержание TiO_2 обычно не превосходит 4%. Цвет бокситов самый различный — от белого до темнофиолетового, преобладают оттенки красного цвета.

Бокситы залегают линзами или пластами. Эксплуатация бокситовых месторождений производится чаще открытыми работами, но в некоторых случаях и подземными работами.

Из методов обогащения всегда применяют сортировку, а в случаях, когда бокситы залегают среди глин, — промывку. Для удаления части воды, находящейся в бокситах, иногда их подвергают обжигу во вращающихся печах при 500—600°.

Бокситы имеют весьма широкое применение в промышленности. Наибольшее их количество, главным образом мало кремнистые и мало железистые сорта, используется для производства металлического алюминия. Значительное количество бокситов

применяется для производства **алюминиевых солей**. Кроме того, бокситы используются для производства **искусственного корунда**, глиноземистого цемента, некоторых **огнеупорных изделий**, для обессеривания нефтепродуктов и др.

В СССР месторождения бокситов **промышленного характера** известны в Ленинградской области (возле г. Тихвина) и на Урале. Из уральских месторождений бокситов **наибольшее значение** имеют месторождение Серовского района Красная Шапочка и месторождения бокситов возле г. Каменска-Уральского.

За границей наиболее крупные месторождения находятся во Франции, Югославии, Италии, Румынии, Венгрии, Греции, США, Британской Гвиане, в Африке и в Индии.

Барит

Барит, или тяжелый шпат, представляет собой сернокислый барий BaSO_4 . Цвет чистого барита — **снежно-белый**; примеси окрашивают его в различные цвета.

Разработка баритовых залежей производится в зависимости от условий их залегания как открытыми, так и подземными работами. Обогащение баритовой руды осуществляется промывкой, последующим измельчением и обработкой на **отсадочных машинах** или классификаторах. Конечный концентрат обычно содержит не менее 93% BaSO_4 .

Наиболее крупным потребителем барита является **нефтяная промышленность**, где барит применяется вместе с глиной в качестве утяжелителя при бурении глубоких скважин. Кроме того, барит применяется для производства сернистого бария, различных бариевых солей, для производства белой краски — **литопона**, в рентгентехнике (способен задерживать рентгеновские лучи).

Наиболее крупным поставщиком барита является Салаирское цинково-свинцовое месторождение Кемеровской области. На Салаирской обогатительной фабрике баритовый концентрат получается одновременно с свинцовым и цинковым концентратами при селективной флотации.

Мощные месторождения барита находятся в Грузии в бассейне р. Риони и в Азербайджане в районе г. Кировабада. На Урале месторождения барита известны в Челябинской области и в Башкирской АССР.

Промышленное значение имеют месторождения барита в Хакасской автономной области. В Средней Азии имеются месторождения, в которых барит часто встречается вместе с **витеритом** (углекислым барием).

За границей наиболее крупные месторождения баритовых руд находятся в США, Германии, Англии и Италии.

Плавиковый шпат

Плавиковый шпат, или флюорит, является самым распространенным природным соединением фтора и представляет собой фтористый кальций CaF_2 . Обычно плавиковый шпат бывает ярко окра-

шен в различные оттенки фиолетового, зеленого и красного цветов.

В зависимости от условий залегания плавикового шпата его добывают с помощью открытых или подземных работ. Добытый непосредственно из забоя плавиковый шпат передается на обогащательные установки. Для получения низкосортного продукта с содержанием около 85% CaF_2 применяется ручная рудоразборка; концентраты с более высоким содержанием CaF_2 получают обогащением на столах и флотацией.

Наибольшее применение плавиковый шпат имеет в металлургии, где он добавляется в шихту в качестве плавня, придающего различным рудным примесям легкоплавкость. В качестве химического сырья он применяется для получения различного рода фтористых продуктов (криолит, фтористый натрий, плавиковая кислота), в производстве эмали и др.

В СССР наиболее крупные месторождения плавикового шпата находятся в Читинской и Архангельской областях, в Таджикской ССР и Казахской ССР.

За границей сравнительно крупные месторождения плавикового шпата находятся в Германии, Англии и США.

Мышьяковое сырье

Мышьяк встречается в природе в виде разнообразных соединений, из которых промышленное значение имеют сульфидные минералы реальгар As_2S_2 и аурипигмент As_2S_3 , арсениопиритный минерал, мышьяковый колчедан, или миспикель FeAsS , и окисленный минерал скородит $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кроме собственно мышьяковых руд мышьяк встречается часто в соединениях с рудами золота, серебра, железа, свинца, ртути и др., при переработке которых получают побочные продукты, состоящие из различных соединений мышьяка.

Мышьяковое сырье применяется, главным образом, для производства инсектицидов и боевых отравляющих веществ, а также в химико-фармацевтической промышленности, в производстве красителей и др.

Месторождения мышьяка открыты в СССР лишь в последние годы. Крупными и удобно расположенными месторождениями являются уральские, читинские и закавказские.

За границей крупные месторождения мышьяковых руд имеются в Швеции, США, Франции, Мексике и Японии.

Хромистый железняк

Наиболее распространенным из хромосодержащих минералов является хромистый железняк, или хромит $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Обычно в хромовых рудах находятся и другие минералы группы шпинелей¹, а также кремнезем и известь. Поэтому химический состав

¹ Шпинели — группа минералов общей формулы $\text{R}''\text{O} \cdot \text{R}_2''\text{O}_3$, где R'' есть Mg, Fe, Zn и Mn, а R_2'' — Al_2 , Fe_2 и Cr_2 .

хромовых руд довольно сложен, содержание в них окиси хрома Cr_2O_3 колеблется в пределах от 12 до 48%, реже до 55%. Цвет хромовых руд — темнокоричневый, месторождения хромовых руд встречаются или в виде массивных минеральных тел, или в виде рассеянных руд-вкрапленников. Добычу хромовых руд производят в большинстве случаев открытыми работами с применением взрывных средств.

Низкосортные хромовые руды подвергают обогащению; для этой цели наиболее часто применяют концентрационные столы.

Хромистый железняк является сырьем для производства хромовой кислоты, ряда хромовокислых солей (двуххромовокислые калий и натрий, так называемые «хромпики»), хромовых квасцов, хромовых солей тяжелых металлов (краски), феррохрома и хромовой стали, огнеупоров.

Месторождения хромовых руд в СССР распространены преимущественно на Урале и в Казахской ССР.

СССР занимает первое место в мире по добыче хромовых руд. Из других стран наиболее богаты хромитом Родезия, Новая Каледония, Индия, Югославия, Греция, Турция, Южно-Африканский Союз, Куба.

Борное сырье

Все природные соединения бора по происхождению разделяются на две основные группы: первичные борсодержащие минералы в изверженных породах и вторичные осадочные борнокислые соединения. Первая группа, к которой относятся различные боросиликаты и боралюмосиликаты, имеет в природе большое распространение. Наиболее известны из них турмалины и датолиты. Однако вследствие трудности извлечения бора из этого типа соединений практическое значение имеют вторичные соединения бора, представляющие собой обычно соли борных кислот. К главным минералам этой группы относятся ашарит $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, иньбит $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, гидроборацит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, колеманит $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, пандермит $4\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, улексит $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Эти природные бораты встречаются среди гипсов и глин в виде неправильной формы залежей, мелких линз и рассеянных вкраплений.

Кроме того, бор встречается в природе в виде буры $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в грязевых сопках. Бора эта входит в состав грязевых вод, а также встречается на поверхности в виде выцветов. Грязевые месторождения буры в настоящее время почти не имеют промышленного значения вследствие малой концентрации бора в них.

Бор и его соединения применяются в различных отраслях промышленности: металлургической, керамической, стекольной, текстильной, бумажной и др. Общеизвестно значение борных соединений в медицине. В последнее время соединения бора начали применяться в качестве удобрений.

Месторождения борного сырья обнаружены в СССР лишь за последние годы. Так, в Забайкалье, в Читинской области имеются мощные месторождения турмалинов. На Северном Кавказе имеет-

ся месторождение датолитов. В 1934 г. было открыто новое месторождение боратовых минералов в районе озера Индер, в котором встречаются все вышеуказанные боратовые минералы. Наиболее распространены из них ашарит (в богатых породах) и гидроборцит (в бедных глинистых породах). В настоящее время Индерское месторождение снабжает борным сырьем все заводы СССР, и импорт этого сырья совершенно прекращен. В богатых рудах, запасы которых невелики, содержание B_2O_3 составляет 20—32%; в средних по качеству рудах содержится 8—12% B_2O_3 . Во вкрапленных бедных рудах, запасы которых гораздо значительнее, содержание B_2O_3 достигает 5—8%, главная же масса запасов содержит от долей процента до 2—3% B_2O_3 .

За границей крупнейшими месторождениями борного сырья обладают США, затем идут Чили, Боливия, Перу и Аргентина. Известны месторождения в Турции, Иране, Тибете и Италии.

Литература

1. Краткий курс месторождений полезных ископаемых, под ред. В. Н. Зверева, П. М. Татарина и А. Г. Бетехина, ОНТИ, 1938.
 2. Залкинд И. Л., Основы технологии нерудных ископаемых, ОНТИ, 1938.
 3. Ортин М. Ф., Механическое обогащение руд, ГНТИ, 1931.
 4. Полькин С. И. и Чумаров, В. Я. Общий курс обогащения руд цветных металлов, ОНТИ, 1938.
-

ГЛАВА III

ВОДА

Применение и свойства воды

Вода играет очень важную роль в жизни человека. Кроме расходования воды на бытовые нужды огромное количество ее потребляется промышленностью, транспортом и сельским хозяйством.

В химической промышленности вода применяется для самых разнообразных целей. Значительные количества ее превращаются в пар, который затем используется не только для теплотехнических целей, но и для получения водорода, необходимого для синтеза аммиака, метанола и других химических продуктов. Там, где имеется в наличии дешевая электроэнергия, вода служит сырьем для получения водорода и кислорода методом электролиза. Вода в огромных количествах применяется в технологических процессах в качестве растворителя (например при получении солей, кислот и щелочей).

Природная вода обычно содержит различные примеси минеральных и органических веществ, газы и бактерии.

Различают механические и химические примеси. Освобождение воды от механических примесей достигается отстаиванием, коагуляцией и фильтрованием. Химические примеси обычно состоят из растворенных в воде солей и газов. Наиболее распространенными солями являются бикарбонаты и карбонаты кальция и магния, хлористые и сернокислые соли натрия, калия, кальция, магния, железа и алюминия, некоторые силикаты (CaSiO_3 , MgSiO_3 и др.). Из газообразных веществ обычно растворены в воде азот, кислород и углекислота. Вода содержит также органические примеси, например гуминовые вещества. О количестве растворенных в воде примесей можно судить по так называемому сухому, или плотному остатку, получающемуся в результате испарения 1 л воды и высушивания остатка при 110° до постоянного веса. Если этот остаток прокалить при темнокрасном калении, то по потере в весе после прокаливании можно судить о количестве органических примесей.

При исследовании качества воды обращают внимание на ее цвет, запах, вкус, прозрачность, муть и осадки, изменения при хранении, наличие кислой или щелочной реакции, содержание углекислоты и жесткость. Наиболее распространенным методом оценки качества воды является определение ее жесткости. Под жесткостью понимают содержание солей кальция и магния в воде. Жесткость характеризуется градусами жесткости — немецкими,

французскими и английскими. Один немецкий градус жесткости соответствует содержанию в 1 л воды 10 мг окиси кальция или эквивалентного ему (по молекулярному весу) количеству окиси магния — 7,14 мг, один французский градус жесткости соответствует содержанию 10 мг CaCO_3 в 1 л воды, один английский градус — 10 мг CaCO_3 в 0,7 л воды. В этих случаях содержание MgCO_3 пересчитывается на эквивалентное количество CaCO_3 . Таким образом 1 немецкий градус соответствует 1,79 французского градуса или 1,25 английского градуса. Наиболее общеупотребительными являются немецкие градусы.

Различают временную, постоянную и общую жесткость. Временная, или устранимая, жесткость характеризует собой содержание $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, MgCO_3 — солей, которые при кипячении воды выпадают в виде накипи. При образовании накипи бикарбонаты переходят в карбонаты, имеющие значительно меньшую растворимость.

Постоянная жесткость характеризуется содержанием солей кальция и магния, связанных с серной, соляной, азотной и другими кислотами и остающихся при кипячении в растворе. Общей жесткостью называют сумму временной и постоянной жесткости.

Определение жесткости по способу Варта производится путем титрования 50 см³ воды 0,1 N соляной кислотой с метилоранжем или ализарином в качестве индикаторов. Помножив число израсходованных кубических сантиметров кислоты на 2,8, получают временную жесткость в немецких градусах. Добавляя затем 50 см³ смеси 1:1 децинормальных растворов Na_2CO_3 и NaOH, кипятят на водяной бане или на слабом огне 15 мин., затем охлаждают, фильтруют и добавляют к фильтрату дистиллированной воды до объема 200 см³. Отбирают пипеткой пробу 100 см³ и титруют 0,1 N соляной кислотой с метилоранжем. Израсходованное количество см³ соляной кислоты умножают на 2, вычитают из 50 и разность умножают на 2,8. Полученное число дает общую жесткость в немецких градусах. Постоянная жесткость определяется по разности.

Воду с жесткостью 0,4° (немецк.) называют очень мягкой, 4—8° мягкой, 8—12° среднежесткой, 12—18° достаточно жесткой, 18—30° жесткой, 30° и более — очень жесткой. В большинстве случаев очистка воды сводится к уменьшению содержания солей кальция и магния, т. е. к снижению жесткости, почему и процесс очистки в этом случае носит название водоумягчения.

Классификация природной воды

В природе совершается постоянный круговорот воды. Под действием солнечной теплоты она испаряется с земной поверхности, образует туман и облака, а затем снова падает на землю в виде осадков (дождь, снег, град).

Различают четыре вида природной воды: атмосферную, грунтовую, поверхностную и морскую.

Атмосферная вода (дождь, снег, град) представляет собой наиболее чистый вид воды. В сельских местностях она почти не содержит примесей, а в фабрично-заводских районах в ней содер-

жаты различные примеси, извлеченные из воздуха: частицы пыли и угля, различные газы и окислы мышьяка, цинка и др. При исследовании дождевой воды в районе нескольких химических заводов было найдено до 70 мг серной кислоты в 1 л воды. Сухой остаток после выпаривания 1 л дождевой воды в среднем равен 40 мг.

Грунтовая вода содержит различные органические вещества (растворимые остатки растительного и животного происхождения) и неорганические примеси (хлористые и сернокислые соли натрия, калия, магния, кальция и др.), перешедшие в раствор при соприкосновении воды с различными породами земной коры. Вследствие этого химический состав воды сильно колеблется.

Поверхностная вода (ручьи, реки, озера) также отличается большим разнообразием химического состава; она содержит меньше растворенных солей, зато загрязнена механическими примесями, особенно в весенние и осенние паводки.

Морская вода содержит много солей, особенно хлористых. Вес сухого остатка, получаемого при испарении 1 л воды, колеблется от 30 до 40 г.

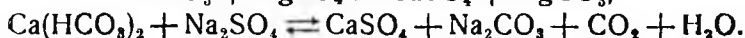
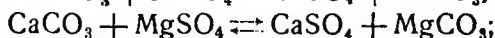
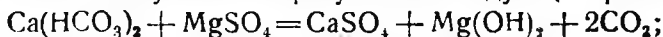
С точки зрения потребления вода классифицируется следующим образом: 1) питьевая вода; 2) техническая вода, идущая на нужды промышленности, сельского хозяйства, транспорта, коммунального хозяйства; 3) минеральные воды, содержащие различные соли и газы, позволяющие использовать воду для лечебных целей и для извлечения солей; 4) сточные воды. В узком смысле под технологией воды понимается очистка воды от примесей с целью ее использования для питания котлов, технологических целей и для питья, а также обезвреживание сточных вод.

Техническая вода и ее очистка

Механические и химические примеси играют существенную роль при определении качества воды для тех или иных технических целей. Так, например, коллоидные примеси в воде, идущей на электролиз для получения водорода, даже в незначительном количестве быстро засоряют диафрагмы электролизеров и выводят их из строя.

Примеси в воде, идущей на питание паровых котлов, могут: 1) образовывать на стенках котла накиль, состоящую из плотной массы солей, что ухудшает теплопроводность стенок котла и приводит к понижению испарительной способности котла и его преждевременному прогоранию; 2) вызывать коррозию металлических частей котла и его арматуры; 3) вызывать «бросание» воды в котлах, вспенивание и, как следствие этого, загрязнение пара, паропровода, цилиндров машин и лопаток турбин, что приводит часто к тяжелым авариям.

Накиль может получаться в результате следующих реакций:



Первые две реакции необратимы, а остальные обратимы. Получающиеся в результате этих реакций гипс, карбонаты кальция и магния вместе с присутствующими в воде силикатами и механическими примесями образуют накипь. Для удаления накипи котлы приходится подвергать чистке и промывке.

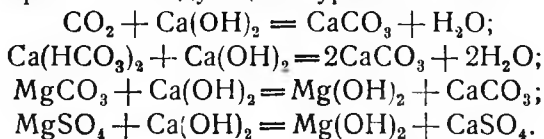
Наиболее сильное корродирующее действие оказывает вода, содержащая свободные минеральные кислоты и растворенные газы (кислород, хлор и уголекислота), которые разъедают металлические стенки котла и арматуры и выводят их из строя. В настоящее время борьбу с коррозией ведут не только очисткой воды, но и применением специальных сталей для изготовления котлов. Вспенивание и выброс воды в котлах вызываются примесями, находящимися в коллоидном состоянии, илистыми органическими веществами, щелочами и др.

Очистка воды, идущей на питание котлов, может быть осуществлена химическими или физическими методами. Химическая очистка основана на применении различных реактивов: извести, едкого натра, кальцинированной соды, а также иногда уголекислого и едкого бария. Их прибавляют к воде с целью перевода бикарбонатов и сульфатов в труднорастворимые соли. К химическим методам относится также катионитовый (пермутитовый) способ, основанный на обменных реакциях растворимых в воде кальциевых и магниевых солей с натриевыми солями, образующими пермутит. К физическим методам относятся термический (кипячение), электролиз и дистилляция. Существуют и комбинированные методы.

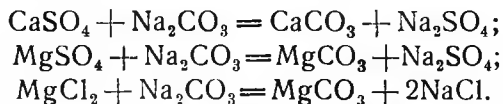
Наиболее распространенными являются известково-содовый и катионитовый способы.

Известково-содовый способ очистки воды

Этот способ основан на применении для водоумягчения извести и соды. Реакции, протекающие при обработке воды известью, могут быть выражены следующими уравнениями:



Удаление из воды примесей с помощью соды основано на следующих химических реакциях:



При применении извести и соды кальциевые соли превращаются в нерастворимый уголекислый кальций, а магниевые — в гидрат окиси магния. При этом известью удаляются из воды бикарбонатные соединения и свободная уголекислота, а содой — сернокислый, хлористый и азотнокислый кальций. Для удаления тех же солей

магния требуется известь и сода или один едкий натр. Обычно для полноты очистки реактивы добавляются с некоторым избытком против теоретических расчетов. Подогрев воды до 60—70° уменьшает расход извести, так как происходит разложение части бикарбоната от нагревания. Очень важное значение имеет правильная дозировка извести и соды, так как необходимо, чтобы не только возможно полной прошла очистка воды, но не было бы большого избытка соды. Избыток соды благодаря образованию едкого натра при кипячении вредно отражается на котельном металле и арматуре. Допустимый избыток соды находится в пределах от 1 до 2%. В последнее время в котлостроении получили применение специальные щелочеупорные стали, которые допускают избыток соды больше 2%.

Водоумягчительная установка, работающая по известково-содовому процессу, состоит из следующих основных аппаратов: 1) распределителя сырой воды; 2) прибора для приготовления известкового раствора, так называемого сатуратора; 3) прибора для дозировки реактивов; 4) смесителя и отстойного бака. На рис. 5 представлена схема водоумягчительной установки системы Гордона, работающей с подогревом воды. Установка работает следующим образом: поступающая на очистку вода проходит систему водораспределителей 1 и 2, распределяющих ее на три струи, которые затем направ-

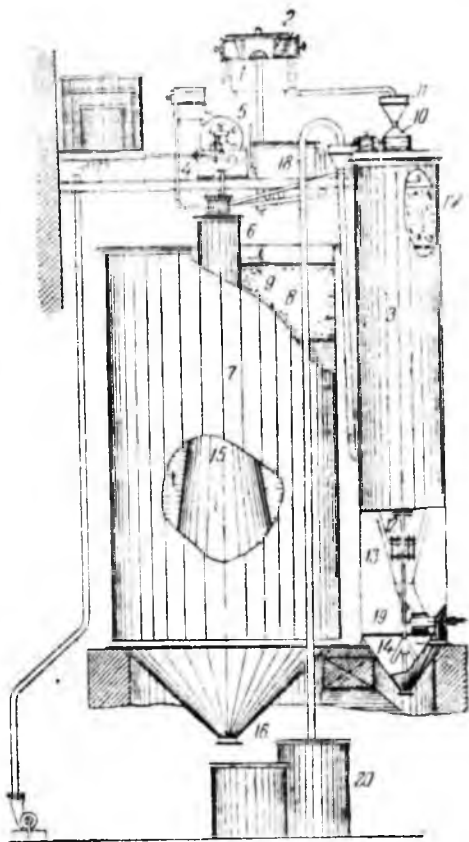


Рис. 5. Схема водоумягчителя системы Гордона:

1 и 2 — водораспределители, 3 — сатуратор, 4 — гидравлическое колесо раздатчика реактивов, 5 — черпачки для реактивов, 6 — смеситель, 7 — отстойник, 8 — фильтр, 9 — кольцевой жолоб, 10 — полый вал, 11 — воронка для воды, 12, 13, 14 — мешалки, 15 — коническая труба, 16 — отвод для нерастворимых остатков, 17 — фильтр, 18 — труба для известкового раствора, 19 — нижняя камера, 20 — бак для известкового молока.

ляются в подогреватель, через воронку 11 в сатуратор 3, и на малое гидравлическое колесо раздатчика реактивов 4. Полученный в сатураторе прозрачный известковый раствор вместе с подогретой водой и реактивами поступает в смеситель 6 и отстойник 7. Из отстойника вода через фильтр 8 попадает в кольцевой жолоб 9, из которого отводится в сборные резервуары. Получающиеся при этом нерастворимые осадки стекают по коническому

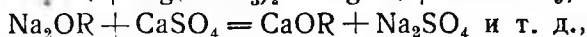
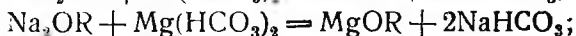
уширению трубы 15 вниз и удаляются через нижний отвод 16.

Устройство отдельных частей следующее: сатуратор имеет внутри одну или несколько конических перегородок, разделяющих его на отдельные камеры. В верхней части его помещен фильтр 17. Струя воды из воронки 11 в количестве, соответствующем необходимому расходу извести, поступает по полому валу 10 в нижнюю часть сатуратора, где и смешивается с известью. Известь поступает из бака 20 в виде известкового молока в верхние камеры, из которых после отработки через патрубок подается в нижнюю камеру 19. Для лучшего перемешивания извести с водой служит мешалка 14. Известковый раствор, заполняя всю нижнюю камеру сатуратора, попадает в нижнюю часть средней камеры, где он встречается со свежей загрузкой реактива и тщательно перемешивается действием мешалок 13 и 12. Насыщенный реактивом известковый раствор проходит затем вверх через фильтр 17 и по трубе 18 поступает в смеситель. Легко растворимые реактивы (сода, едкий натр и др.) поступают в раздатчик 4, который представляет собой небольшой сосуд, разделенный перегородками на ряд отделений. В одном отделении вращается от произвольно изменяемой струи воды маленькое гидравлическое колесо, а в других отделениях находятся реактивы. С колесиками связаны черпачки 5, которые передают реактивы в смесительное отделение. Смеситель имеет ряд наклонных перегородок, благодаря расположению которых несколько раз резко изменяется направление течения жидкости, удлиняется ее путь и достигается полное смешение. Для дополнительного подогрева в смеситель можно подавать пар.

Помимо описанной установки Гордона для умягчения воды содово-известковым способом у нас имеет распространение установка «Струя» системы Красикова и Перчихина, похожая по принципу работы на систему Гордона.

Катионитовый способ очистки воды

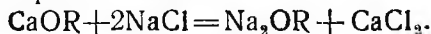
Этот метод основан на способности алюмосиликатов (катионитов) типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ обменивать натрий на кальций и магний, содержащиеся в растворенных в воде солях. Схема реакций может быть представлена следующим образом:



где буквой R обозначено $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Аппарат для катионитового способа очистки представляет собой фильтр, устроенный наподобие гравийных.

Отработанный катионит регенерируют посредством обработки его раствором поваренной соли:



Катионит применяется или в виде природного вещества (глауконит, волконскоит и др.) или готовится искусственным путем (пермутит).

При оценке катионита обращают внимание на его обменную способность, под которой понимают количество оснований в пересчете на окись кальция, которые может поглотить из воды 1 г катионита при условии умягчения воды до 0°. Это количество обычно колеблется от 0,3 до 30% от веса катионита. Основными факторами, влияющими на обменную способность, являются скорость фильтрации воды, степень ее жесткости, величина зерен водоумягчителя и температура воды. Обменная способность падает при увеличении зерна катионита, снижении температуры и жесткости воды. Катионитовый способ по сравнению с содово-известковым имеет следующие преимущества: 1) компактность и простота аппаратуры; 2) отсутствие подогрева воды; 3) возможность умягчения воды до 0,1—0,2°; 4) простота в обслуживании и контроле; 5) низкая стоимость очистки воды.

Недостатками этого метода являются следующие: 1) увеличение содержания солей в воде; 2) невозможность удаления газов из воды; 3) невозможность снижения щелочности воды.

Несмотря на эти недостатки преимущества катионитового метода перед другими настолько значительны, что ему предстоит в будущем широкое применение.

Из других химических методов очистки воды следует отметить алюминат-бариевый и тартрацидный способы.

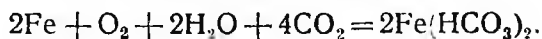
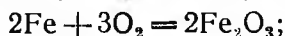
Физические методы борьбы с жесткостью

Из физических методов устранения жесткости следует отметить термический и электролитический. Первый способ основан на уменьшении растворимости карбонатов щелочноземельных металлов и гипса при повышении температуры, вследствие чего они выпадают в осадок. Кроме того, находящиеся в воде бикарбонаты кальция и магния при нагревании разлагаются, образуя нерастворимые средние соли, выпадающие в осадок. Для лучшего удаления солей необходимо длительное кипячение воды под давлением. В настоящее время этот способ комбинируют с содово-известковым. При электролитическом способе пропускают в котле постоянный ток, вследствие чего образуются пузырьки водорода, которые прилипают к стенкам котла и не дают образоваться накипи.

Удаление газов из воды

Удаление углекислоты и кислорода из воды, идущей на питание паровых котлов, имеет огромное значение, так как эти газы сильно корродируют котельное железо.

Удаление этих газов производится химическими и физическими способами. В первом случае воду обрабатывают гашеной известью или железом, которые связывают газы по реакциям:



Последняя реакция указывает на возможность удаления углекислоты и кислорода одним железом. Обычно такие водоочистительные установки представляют собой фильтры, заполняемые железными опилками, стружками или порошком. Физические способы очистки основаны на удалении значительной части растворенных газов при нагревании воды под вакуумом.

Антинакипины

Для предотвращения образования плотных осадков на стенках котла к воде прибавляют так называемые антинакипины, способствующие образованию осадков в виде шлама, который сравнительно легко удаляется из котла промывкой. Антинакипины можно разделить на три группы: 1) минеральные, 2) органические и 3) смешанные. К минеральным антинакипинам относятся различные смеси соды, едкого натра, хлористого бария, фосфатов натрия и др. К органическим антинакипинам относятся графит, смесь глицерина и щелочи, гуминовые вещества и др. К смешанным антинакипинам относится смесь соды, а также других минеральных солей с органическими веществами.

К антинакипинам относятся также различные обмазки, состоящие из масла, дегтя, асфальта, канифоли и графитовой муки, которые не препятствуют образованию накипи, но облегчают удаление ее со стенок котла.

Способ борьбы с накипью посредством антинакипинов является менее эффективным и может приводить к авариям вследствие корродирующего действия реагентов антинакипинов и сильного вспенивания воды.

Сточные воды

Сточные воды бывают загрязнены различными веществами растительного, животного и минерального происхождения. С санитарной точки зрения особенно вредными являются органические загрязнения, так как при гниении и брожении их появляются огромные количества различных бактерий и грибов, вследствие чего вода приобретает зловонный запах и делается совершенно не пригодной к употреблению. Органическими примесями особенно богаты сточные воды: коммунальные, заводов пищевых продуктов, текстильных фабрик, кожевенных заводов и др. Вредные неорганические загрязнения содержатся в сточных водах заводов минеральных веществ. Эти воды часто содержат значительное количество растворенных солей, свободных кислот, сероводорода, соединений мышьяка и др. Подобные воды без очистки нельзя спускать в реки и другие водоемы, так как это может уничтожить животный мир этих водоемов и прибрежную растительность.

Способы очистки и обезвреживания сточных вод можно разделить на четыре группы: механические, химические, биологические и комбинированные.

Механические способы — отстаивание и фильтрация — служат для удаления взвешенных примесей. В промышленности часто при-

меняются отстойники, представляющие собой бассейны, в которых вода протекает в горизонтальном направлении, или колодцы, в которых вода движется в вертикальном направлении. Скорость движения воды обычно не превышает 15 мм в секунду, и время пребывания воды в отстойниках 1—2 часа. Различают отстойники, в которых осадок (ил) удаляют свежим через определенные промежутки времени, и отстойники, в которых ил выгружается разложившимся.

Отстойники устраивают и там, где применяется химическое обезвреживание воды: при обработке известью воды, содержащей минеральные кислоты (H_2SO_4 , HCl и др.), при обработке окислами железа воды, содержащей сероводород, или при коагулировании воды сернокислым алюминием. Если сточные воды содержат жиры или масла, то для очистки их применяют специальные жиро- и маслоотделители.

Биологические методы применяются для очистки главным образом фекальных вод, т. е. сточных вод населенных пунктов. Эти методы основаны на разрушении органических загрязнений под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов. Так, например, некоторые бактерии перерабатывают поступающие в результате разложения органических веществ сероводород в серную кислоту; аммиак и органический азот — в азотистую и азотную кислоту. Эти кислоты в сточной воде дают безвредные минеральные соли, после чего сточная вода может быть спущена в реку. Таким образом задачей биологических методов очистки сточных вод является создание благоприятных условий для размножения полезных, в данном случае, бактерий. Эти условия могут быть созданы как без доступа, так и с доступом кислорода. В первом случае будут развиваться так называемые анаэробные бактерии, и в процессе гниения органические вещества будут переходить в минеральные, а во втором случае будут развиваться аэробные бактерии, которые при окислительном процессе будут разрушать органические вещества.

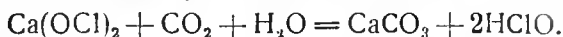
Биологическая очистка сточных вод осуществляется или на полях орошения и фильтрации или на биологических станциях. Поля орошения и фильтрации представляют собой свободные площади земли, удаленные от населенных пунктов, причем на полях орошения должна быть водопроницаемая почва, а на полях фильтрации — водопроницаемый грунт. Поля орошения и фильтрации должны быть открытыми для доступа воздуха и света, иметь вблизи естественные водоемы для спуска очищенных сточных вод и быть огражденными от попадания в них весенних талых вод. На полях орошения ведется огородная культура.

Биологическая станция представляет собой довольно сложное сооружение, состоящее из решетки для улавливания крупных взвешенных частиц, отстойника (септиктанк), приспособления для накопления и подсушки осадков, окислителя или фильтра, вторичного отстойника или крупнопесочного фильтра и устройства для дезинфекции очищенных вод.

После очистки сточные воды или обычные питьевые воды подвергаются дезинфекции хлорированием, озонированием или облучением ультрафиолетовыми лучами. С целью удаления углекисло-

ты и других газов, а также для частичного окисления органических веществ воду подвергают обработке воздухом, пропуская его через воду или же разбрызгивая воду посредством бронзового сопла.

Хлорирование. Для хлорирования воды раньше применялась почти исключительно хлорная (белильная) известь, теперь же усиленно внедряется применение жидкого хлора. При прибавлении к воде хлорной извести происходит реакция:



Образующийся при этом углекислый кальций выпадает в осадок, а хлорноватистая кислота разлагается с выделением иона OCl' , который распадается на хлор и кислород. Последний в момент выделения действует как энергичный окислитель. Расход хлорной извести для очистки питьевой воды составляет около 4 мг на 1 л. Избыток хлора удаляют прибавлением к воде антихлора — серноватистокислого или сернистокислого натрия. Применение жидкого хлора по сравнению с белильной известью более выгодно, так как уменьшается потеря хлора и возможна лучшая дозировка.

Озонирование. Обработка воды озоном применяется для уничтожения патогенных и других вредных для здоровья бактерий. Озон является сильнейшим дезинфицирующим средством и вместе с тем улучшает вкус воды. Воздух, содержащий озон, получается в озонаторах. Наиболее распространенным является озонатор Сименс и Гальске, в котором часть кислорода воздуха переходит в озон под влиянием тихих разрядов электрического тока. В различных установках для дезинфекции 1 м³ воды расходуется от 1/3 до 1 м³ озонированного воздуха, содержащего около 1 1/2 г/м³ озона.

Дезинфекция ультрафиолетовыми лучами. Дезинфекция ультрафиолетовыми лучами имеет целью уничтожение бактерий и разрушение растительной и животной клетчатки. Ультрафиолетовые лучи получают от кварцевых электрических ламп с ртутными электродами. Для облучения воды существуют специальные аппараты, в которых поток воды проходит под смонтированными в аппарате кварцевыми лампами.

Литература

1. Астафьев В. П., Технология всдоумягчения, ОНТИ, 1933.
2. Вознесенский С. А., Физико-химические процессы очистки воды, ОНТИ, 1934.
3. Гордон И. Л., Вода в теплосиловом хозяйстве и промышленности, ОНТИ, 1932.

ГЛАВА IV

СЕРНАЯ КИСЛОТА И СЕРА

А. Производство серной кислоты

Применение и свойства серной кислоты

Серная кислота находит широкое применение в различных отраслях промышленности: анилинокрасочной, коксобензольной, текстильной, лесохимической, кожевенной, нефтеперерабатывающей, лакокрасочной, металлургической, в производстве минеральных удобрений, искусственного волокна и др. Исключительно важную роль играет серная кислота в военном деле. По масштабам и разнообразию промышленного применения из химических продуктов с серной кислотой конкурируют только сода и аммиак. Масштаб производства серной кислоты в известной мере характеризует уровень развития всей химической промышленности страны и в некоторой степени отражает общий уровень ее промышленного развития.

Продукция сернокислотной промышленности по важнейшим капиталистическим странам (в млн. т) приведена в табл. 5.

Таблица 5
Производство 100%-ной H_2SO_4 в млн. т

Страны	1913	1929	1935	1938
США	2,1	4,86	3,68	3,82
Япония	—	0,71	1,72	—
Германия	1,48	1,704	1,567	2,8
Великобритания	1,17	0,966	0,936	0,994
Франция	0,8	1,44	0,875	1,10
Италия	0,47	0,815	0,858	1,15
Канада	—	0,11	0,224	0,268

Почти вся серная кислота потребляется странами, производящими ее, и в международной торговле участвует лишь небольшое количество мировой сернокислотной продукции.

В царской России сернокислотная промышленность, как и вся химическая промышленность, была чрезвычайно отсталой. В 1913 г.

серной кислоты было произведено около 165 тыс. т. В настоящее же время любой крупный советский завод производит большее количество кислоты. Перед второй мировой войной СССР по производству серной кислоты был уже на четвертом месте в мире.

В неорганической химии серной кислотой называют моногидрат серного ангидрида, т. е. соединение H_2SO_4 .

В технике серной кислотой называют и растворы H_2SO_4 в воде и растворы серного ангидрида SO_3 в серной кислоте. Растворы первого рода представляют собой серную кислоту различной концентрации, растворы второго рода — дымящую серную кислоту, или олеум.

С увеличением концентрации серной кислоты удельный вес ее растет и достигает максимального значения при содержании 98,3% серной кислоты. С дальнейшим повышением концентрации удельный вес кислоты падает. Удельный вес 100%-ной H_2SO_4 при 0° равен 1,853, а при 15° (по отношению к воде при 4°) — 1,8384. Поскольку каждой концентрации серной кислоты соответствует определенный удельный вес, можно найти процент H_2SO_4 посредством имеющихся таблиц и замера удельного веса. Удельный вес серной кислоты уменьшается с повышением ее температуры. В таблицах удельные веса серной кислоты даются или при 15° или при 20° . Имеются таблицы поправок удельного веса на изменение температуры.

Удельный вес растворов серной кислоты определяется ареометром Бо́ме (Bé) или ареометром, градуированным по удельному весу. Шкала Бо́ме установлена следующим образом: точка погружения ареометра в воду принята за нулевое деление шкалы Бо́ме, а точка погружения в 10%-ный раствор поваренной соли принята за 10° Бэ. Интервал между этими точками разделен на 10 равных частей, причем такие же деления отложены по шкале и выше. Для перехода от показаний ареометра Бо́ме к удельному весу пользуются формулой:

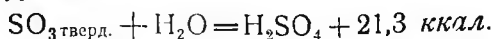
$$d = \frac{144,3}{144,3 - n},$$

где d — удельный вес, n — число градусов Бо́ме, показываемое ареометром при погружении в раствор.

Теплоемкость водных растворов серной кислоты уменьшается с повышением процента H_2SO_4 и несколько увеличивается с повышением температуры. Теплоемкость 100%-ной H_2SO_4 при 20° экспериментально определена равной 0,331 ккал. Теплоемкость олеума в пределах 25 — 30° при содержании свободного SO_3 в H_2SO_4 в количестве 20,9% равна 0,339 ккал, а при 34,7% свободного SO_3 составляет 0,350 ккал. Все растворы серной кислоты под атмосферным давлением кипят выше 100° . Температура кипения повышается с увеличением процента H_2SO_4 до 98,3%-ной H_2SO_4 и равна для этой кислоты 338° . С дальнейшим повышением концентрации температура кипения серной кислоты понижается. Температура кипения 100%-ной H_2SO_4 равна 326° . Зависимость температуры замерзания серной кислоты от ее концентрации представлена на рис. 5а. Все высшие точки кривой (максимумы) соответ-

ствуют определенным гидратам серного ангидрида. В производстве и при перевозке серной кислоты надо учитывать, что некоторые растворы серной кислоты замерзают при довольно высокой температуре, так, 98%-ная H_2SO_4 замерзает при $+3^\circ$.

Реакция взаимодействия серного ангидрида с водой экзотермическая и протекает по уравнению:



При дальнейшем разведении серной кислоты водой выделение тепла продолжается. Количество выделяющейся при этом теплоты может быть определено по формуле Томсена:

$$H = \frac{n \cdot 17830}{n + 1,18n},$$

где n — число молей H_2O на моль H_2SO_4 , а H — число ккал на моль H_2SO_4 .

Стандарт серной кислоты. Серная кислота как товарный продукт выпускается в виде нескольких сортов, отличающихся между собой различным содержанием SO_3 и примесей. Основными сортами серной кислоты в СССР по ГОСТ 5354 являются камерная, башенная и гловальная кислоты, купоросное масло и олеум. Важнейшие показатели сортов кислоты определяются содержанием H_2SO_4 (или SO_3) и допусаемым содержанием окислов азота (табл. 6). Стандарты на серную кислоту, как и на другие продукты промышленности, систематически пересматриваются в связи с изменяющимися условиями производства и требованиями потребителей.

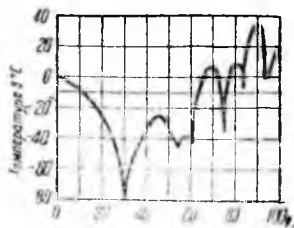


Рис. 5а. Температура замерзания растворов серной кислоты и олеума.

Таблица 6

Сорта серной кислоты

Показатели	Сорта кислоты			
	камерная кислота	башенная и гловальная кислота	купоросное масло	олеум
Содержание H_2SO_4 в %	не менее 65	не менее 75,0—76,5	не менее 92,5	18,5—20,0 свободного SO_3
Содержание $NO + NO_2$ в %	не более 0,01	не более 0,02	—	—

Помимо указанных сортов для наполнения аккумуляторов выпускается особый сорт контактной кислоты под названием аккумуляторной, в которой содержание H_2SO_4 должно быть 92—93%

и железа не более 0,015%. Кислота должна быть бесцветной и прозрачной, не содержать примесей органических веществ, металлов, хлора, окислов азота и мышьяка.

В зависимости от назначения к товарной серной кислоте предъявляются и другие требования. Так, купоросное масло, предназначенное для нужд пищевой промышленности, не должно содержать окислов азота и мышьяка; олеум, предназначенный для нитрационных смесей, должен содержать не менее 20% свободного SO_3 , не более 0,15% остатка после прокаливании и т. д.

Анализ серной кислоты сводится к определению в ней свободной серной кислоты титрованием отмеренного количества ее нормальным раствором щелочи (ОСТ 5354). Зная удельный вес кислоты, можно также определить процентный состав кислоты. Результаты всегда выражают в весовых процентах H_2SO_4 . Кроме того, определяют содержание окислов азота (N_2O_5), железа, селена и мышьяка. В олеуме определяют содержание свободного SO_3 (ОСТ 5354). Аккумуляторную кислоту подвергают анализу согласно ОСТ 5355.

Техническую серную кислоту и олеум перевозят в железнодорожных железных цистернах, железных бочках и стеклянных бутылках за исключением камерной кислоты, которую отпускают исключительно в стеклянных бутылках.

Сырье для производства серной кислоты

Сырье для производства серной кислоты можно разделить на две основные группы. К первой группе относятся: самородная сера, серный колчедан, флотационный колчедан, углистый колчедан и гипс. Ко второй группе относятся отходы различных отраслей промышленности: газоочистительная масса, газы металлургических печей, кислые гудроны, сера доменных шлаков и дымовых газов, травильные растворы и др. Лучшим из перечисленных видов сырья надо считать самородную серу, однако последняя в качестве сырья для сернокислотной промышленности применяется только в странах, располагающих большими природными месторождениями серы (США, Италия, частично Япония). Так, в США около 60% серной кислоты производится из элементарной серы.

В СССР основным сырьем для производства серной кислоты был исключительно серный колчедан FeS_2 (пирит), специально добываемый; в последние годы он в значительной части заменен флотационным колчеданом и в некоторой части углистым колчеданом. Расширяется также применение для производства серной кислоты отходящих газов цветной металлургии. В скором времени значительное место в производстве серной кислоты займет сера. Месторождения серы, серного колчедана и получение флотационного и углистого колчеданов описаны в главе «Минеральное сырье», стр. 23.

Отходящие газы металлургических печей

В производствах меди, цинка, свинца и других цветных металлов обжигаются их сульфидные руды. При этом получают отходящие газы, содержащие сернистый ангидрид. Если взять только

те отходящие газы, в которых концентрация SO_2 не ниже 3%, то ежегодно на земном шаре уходит серы с ними около 6 млн. т.

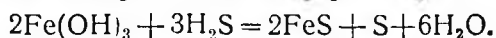
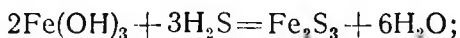
В 1938 г. металлургическими заводами Урала в отходящих газах выпущено 490 тыс. т серы.

Использование отходящих газов металлургических печей для получения серной кислоты является очень выгодным, так как при серноокислотном цехе отпадает надобность в дробильном и печном отделениях. Кроме того, улавливание сернистого газа, который губит растения и вреден для здоровья, позволяет значительно оздоровить окружающую атмосферу.

В дореволюционной России отходящие газы металлургических печей совершенно не использовались. В настоящее время в СССР на отходящих газах медеплавильных и цинкоплавильных заводов работает несколько серноокислотных заводов. В ближайшие годы применение отходящих газов металлургических заводов для производства серной кислоты будет иметь значительно более широкие масштабы. Использование отходящих газов всех работающих, строящихся и проектируемых медеплавильных и цинкоплавильных заводов даст ежегодно от 1,5 до 2 млн. т серной кислоты.

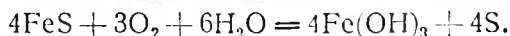
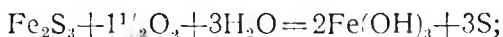
Газоочистительная масса

При коксовании каменных углей образуется наряду с коксом и смолой также коксовый газ, в котором помимо водорода, метана, ароматических углеводородов и других газов содержится от 5 до 25 г/м³ сероводорода. Кроме сероводорода в коксовом газе находятся органические соединения серы: сероокись углерода, меркаптаны, тиофены и др. При сухой очистке коксового газа болотной рудой (осадочная порода, содержащая окисное железо), смешанной для разрыхления с деревянными опилками, проходят следующие реакции:



В отработанной массе содержится от 40 до 50% серы.

В дальнейшем при действии воздуха происходит выделение серы и регенерация гидрата окиси железа:



В Англии из газоочистительной массы производится до 200 тыс. т серной кислоты в год. В США и Германии имеются серноокислотные заводы, использующие сероводород в качестве исходного сырья.

Кислые гудроны

Серная кислота, применяемая в нефтяной промышленности для очистки нефтепродуктов, переходит в отбросы производства — кислые гудроны, представляющие собою весьма сложную смесь сер-

ной кислоты, различных сульфосоединений, окисленных углеводов и др. Кислые гудроны очень обременительны для нефтеперегонных заводов, так как занимают много места для свалки и отравляют атмосферу и грунт; кроме того с гудронами теряется много серной кислоты. Содержание серной кислоты в кислых гудронах, в зависимости от сорта их, колеблется от 20 до 50%. Кислые гудроны при разложении в печах дают газы, содержащие SO_2 , и твердый остаток — коксик. Содержащие SO_2 газы после очистки от углеводов и разбавления воздухом могут быть использованы для получения серной кислоты, например контактным способом, как это делают в США. В СССР вопрос регенерации серной кислоты из кислых гудронов находится в стадии полужаводских испытаний.

Другие виды сырья для производства серной кислоты

Сернистый газ может быть получен при разложении гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или ангидрида CaSO_4 при прокалке его вместе с углем и с некоторыми другими добавками. Получение сернистого газа для производства серной кислоты таким путем может быть рентабельным, если при этом одновременно получается цемент.

В металлургии и машиностроении при травлении металлов получается отход производства — травильные растворы, содержащие 2—4% свободной H_2SO_4 и до 25% сульфата железа. Эти растворы прежде всего должны быть использованы для получения железного купороса. После покрытия потребности народного хозяйства в железном купоросе травильные растворы частично могут быть использованы и для регенерации серной кислоты.

При сжигании угля в топках котельных установок сера угля превращается в сернистый газ, который до сих пор вместе с отходящими газами выбрасывается в атмосферу. На земном шаре ежегодно сжигается около 1050 млн. т угля и при этом с топочными газами уходит не менее 10 млн. т серы. Хотя содержание SO_2 в топочных газах невелико (0,2—0,5%), улавливание его (особенно в населенных районах) необходимо прежде всего из санитарно-гигиенических соображений. При этом, понятно, представляет большой интерес использование улавливаемого SO_2 . В СССР заканчивается работа по промышленному освоению SO_2 топочных газов для получения серной кислоты.

Получение сернистого газа из колчедана

Для производства серной кислоты необходимо сначала получить сернистый газ. Для этого сырье (серный колчедан) подвергают предварительной обработке (дроблению и просеиванию), затем обжигают в печах и полученный газ очищают от вредных примесей.

При замене серного колчедана каким-либо другим видом сырья схема этих операций несколько меняется. Так, при работе на флотационном колчедане в сернокислотном цехе отпадает потребность в дробильном отделении, но приходится иногда устанавливать су-

шальное отделение. При использовании отходящих газов цветной металлургии в сернокислотном цехе нет дробильного и печного отделений и т. п.

Подготовка колчедана к обжигу

Рядовой колчедан — FeS_2 поступает на завод в виде кусков размером от 5 до 40 см. Для более полного использования имеющейся в колчедане серы он предварительно измельчается до величины кусочков не более 8 мм.

Измельчение колчедана обычно производят в две стадии:

1) предварительное измельчение в щековых дробилках Блэка или Доджа;

2) окончательное измельчение в валковой дробилке.

Измельченный колчедан поступает далее на обжиг.

Обжиг колчедана

Реакция горения серного колчедана может быть выражена следующим суммарным уравнением:



Количество выделяющегося тепла вполне достаточно для сжигания колчедана без подвода тепла извне, поэтому топливо здесь требуется только в период пуска печи. Образующаяся в результате сгорания окись железа с некоторыми примесями представляет собой отход производства — огарок. Количество получающегося огарка на 1 кг загруженного колчедана определяется соотношением:

$$X = \frac{160 - P_{\text{Sк}}}{100 - P_{\text{SO}_2}},$$

где X — отношение веса полученного огарка к весу сожженного сухого колчедана, $P_{\text{Sк}}$ — процент серы в сухом колчедане, P_{SO_2} — процент серы в огарке. Практически выход огарка в среднем составляет 0,7 от колчедана. При нормальной работе содержание серы в огарке не должно превышать 2,0%. Концентрация сернистого газа в обжиговых газах в зависимости от состава колчедана или шихты, коэффициента избытка воздуха, конструкции печи и т. д. практически колеблется в пределах от 5 до 12% (последнее в печах пылевидного обжига).

При обжиге колчедана (пирита) в воздухе соотношение между концентрациями SO_2 и кислорода в газах выражается формулой:

$$P_{\text{O}_2} = 21 - 1,296 P_{\text{SO}_2},$$

где P_{O_2} и P_{SO_2} — объемные проценты O_2 и SO_2 в газах. Если в газах есть также SO_3 (P_{SO_3} — объемный процент), то концентрация кислорода в газах определяется соотношением:

$$P_{\text{O}_2} = 21 - 1,296 P_{\text{SO}_2} - 1,692 P_{\text{SO}_3}.$$

При обжиге серы в воздухе зависимость между концентрациями SO_2 и O_2 в газах такая: $P_{\text{O}_2} = 21 - P_{\text{SO}_2}$. Для производства 1 т

H_2SO_4 , вне зависимости от применяемого сырья, необходим объем обжиговых газов, равный $\frac{22860}{P_{\text{SO}_2} + P_{\text{SO}_3}} \text{ м}^3$, где P_{SO_2} и P_{SO_3} — объемные проценты SO_2 и SO_3 в газах.

До изобретения механических печей серный колчедан в виде крупных кусков сжигали в ручных печах с колосниковой решеткой, так называемых кильнах. Колчеданная мелочь сжигалась в печах Малетра и Шаффнера, представлявших собой прямоугольные камеры с рядом сводов. Колчедан загружался через бункер в верхнем своде печи, а затем вручную перегребался с одной полки на другую. Вследствие небольшой производительности, трудоемкости и вредности работы ручные печи были вытеснены более совершенными механическими печами.

В настоящее время в промышленности применяются три типа печей: 1) полочные механические печи, в которых колчедан сгорает, передвигаясь по поверхности обжига преимущественно в виде кусков; 2) печи пылевидного обжига, в которых колчедан сгорает в распыленном состоянии; 3) цилиндрические горизонтальные вращающиеся печи, где колчедан сгорает, передвигаясь по поверхности обжига и частично во взвешенном состоянии в зоне горения. Из указанных типов печей наибольшее распространение сейчас имеют механические печи.

На сернокислотных заводах широкое внедрение механических печей началось только в девяностых годах прошлого столетия, после того как была предложена Герресгофом их достаточно удачная конструкция. Принцип работы других систем механических печей для обжига серного колчедана — Гумбольдта, Брак-Моритца, Ведже, Г, ВХЗ (Воскресенского химического завода) и др. — остается таким же, как и в печах Герресгофа; различие заключается в конструктивном оформлении и производительности.

В СССР в настоящее время принята типовая печь ВХЗ, работающая на многих наших сернокислотных заводах. Помимо печей ВХЗ на некоторых наших сернокислотных заводах работают механические печи Герресгофа, Гумбольдта, Лурги, Брак-Моритца и Г. Из всех этих типов печей наилучшим является тип печей ВХЗ, изготавливаемых в СССР.

Печь ВХЗ (рис. 6) представляет собой вертикальный железный цилиндр, футерованный внутри огнеупорным фасонным кирпичом, диаметром 5,35 м и высотой 6,11 м. По высоте печь имеет семь рабочих сводов (подов) и один (нулевой) для подсушки колчедана. Общая поверхность рабочих подов 143,5 м². В центре печи расположен полый вал 1, в гнезда которого на каждом этаже вставлены по два гребка 2, снабженных съемными зубьями. С помощью приводного механизма 3 вал, а вместе с ним и гребки с зубьями приводятся в медленное вращение (около 0,5 об/мин). При вращении вала и гребков с зубьями последние благодаря разному углу поворота по отношению к оси гребка перемещают колчедан, находящийся на нечетных подах печи, от центра к периферии, а на четных и подсушивающем своде — от периферии к центру.

Измельченный колчедан из бункера 4 поступает на сушильный свод, где подсушивается, перемещаясь от периферии к центру, и через питатель 5 в центре печи пересыпается на первый рабочий под. На первом рабочем поде начинается горение серы. В процессе работы колчедан передвигается гребками от центра к периферии и через отверстия 7, расположенные по периферии печи, ссыпается на второй рабочий под; здесь колчедан перемещается от периферии к центру и через отверстия около вала пересыпается на третий рабочий под и т. д. С последнего (седьмого) пода обожженный материал—огажок—ссыпается через течку 6 в подставляемую вагонетку или на транспортер. Необходимый для горения колчедана воздух засасывается из окружающего пространства через особые отверстия («воздушники») 8, расположенные на уровне нижнего пода. Воздушники имеют задвижки, с помощью которых можно регулировать количество подаваемого в печь воздуха.

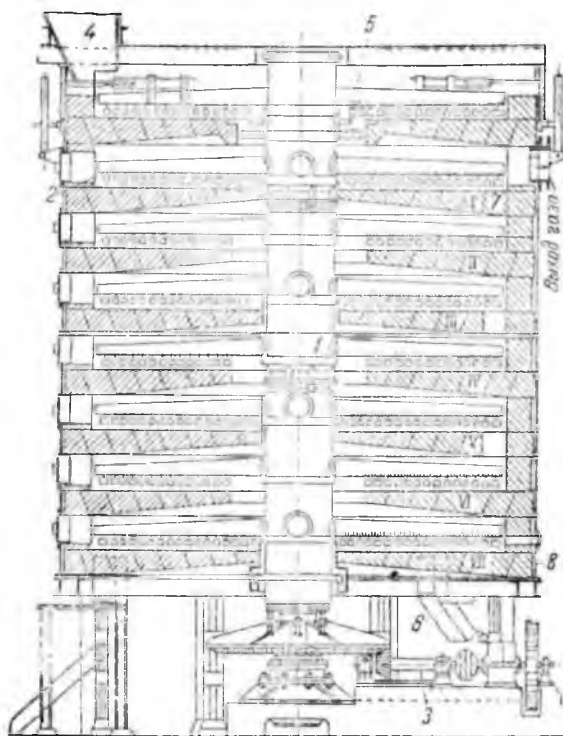


Рис. 6. Печь ВХЗ:

1 — вал печи, 2 — гребки, 3 — приводной механизм, 4 — бункер, 5 — питатель, 6 — течка, 7 — отверстия в сводах, 8 — воздушник.

Между поступающим сверху печи колчеданом и поступающим снизу воздухом создается противоток, благодаря чему достигается более полное выгорание серы, так как наиболее богатый кислородом воздух на седьмом поде встречает материал с наименьшим процентным содержанием серы. Полноте выгорания серы способствует также хорошее перемешивание обжигаемого материала. Образующиеся печные газы отсасываются через боковой штуцер на первом поде для дальнейшей переработки. Для предупреждения порчи вала и гребков от действия высокой температуры они охлаждаются воздухом, нагнетаемым вентилятором в низ вала (во внутренний его канал); далее воздух идет в каждый гребок, огибает имеющуюся в его полости и не доходящую до конца гребков перегородку и поступает в вал—в канал между его наружным и внутренним цилиндрами. Нагретый здесь воздух вы-

брасывается в атмосферу или используется на отопление помещения.

Нормальная работа печи должна обеспечивать ее высокую интенсивность, достаточно концентрированный (считая на SO_2) газ, малое содержание серы в огарке и сравнительно невысокие температуры газов и воздуха, охлаждающего вал, что гарантирует длительную работу деталей печи. Под интенсивностью печи понимается количество кг колчедана (в пересчете на 45%-ный по содержанию серы), сжигаемого в сутки на 1 м² поверхности рабочих сводов печи. До 1935 г. нормальная интенсивность печи принималась за 100 кг. Теперь передовые заводы уже освоили интенсивность в 250 кг. Научно-исследовательским институтом удобрений (НИУИФ) практически доказана возможность работы с интенсивностью в 350 кг. Приводим показатели технологического режима печи ВХЗ, работавшей с интенсивностью в 251 кг на колчедане с содержанием серы 40,5% и влаги 8,9%. Температура газов была следующая: на первом своде около 730°, на втором 840°, на третьем 875°, на четвертом 890°, на пятом 753°, на шестом 728°, на седьмом 633°. Температура воздуха из вала была 171°, температура огарка 515°. Содержание серы в огарке составляло 2,74% (повышенное). При сгорании колчедана выделялось в час тепла 2049 тыс. ккал, и оно распределялось следующим образом: уходило с огарком 7,2%, с газами 37,5%, с охлаждающим воздухом 18,3%, тратилось на удаление влаги на сушильном своде 2% и терялось в окружающую среду 35,1%. В механической печи ВХЗ колчедан находится от 5 до 10 час.

Пути дальнейшей интенсификации механических печей в первую очередь следующие: дальнейшее повышение температуры, что, однако, возможно только при условии выполнения гребков и зубьев из жароупорных сплавов; применение колчедана более мелкого помола и увеличение числа оборотов вала печи, повышающее степень перемешивания колчедана.

В механических печах в последние годы успешно освоен и обжиг флотационного колчедана. Обжиг углистого колчедана одного или в смеси с другими видами сырья освоен с интенсивностью до 200 кг при содержании углерода в шихте 4—6%.

Печи для обжига колчедана в пылевидном состоянии

На первых порах освоения обжига флотационного колчедана в механических печах встретились трудности, заключавшиеся в том, что флотационный колчедан, благодаря своей чрезвычайной мелкости, особо интенсивно горел уже на первых сводах. Развивающаяся при этом высокая температура приводила к спеканию горящего материала, что затрудняло его дальнейшее передвижение и горение. Это обстоятельство, а также и пылеобразный характер флотационного колчедана натолкнули на мысль применить для этого случая такие печи, в которых колчедан сгорал бы во взвешенном, распыленном состоянии.

Такие печи — печи пылевидного обжига — работают на ряде заводов СССР, США и Канады.

В СССР применяются печи пылевидного обжига двух типов: прямоугольные и цилиндрические. На рис. 7 показана прямоугольная печь. Она представляет собой шахту прямоугольной формы, выложенную из огнеупорного кирпича и заключенную в железный кожух. Внутри печь разделена не доходящей до низа перегородкой на две камеры. В передней стенке бункера расположены несколько наклонно две форсунки 6 для подачи смеси колчедана и воздуха. Выходя из форсунки, смесь воспламеняется, образуя факел горящего колчедана, направленный к потолку печи. Внизу печи расположены бункеры 2, в которые собирается падающий огарок.

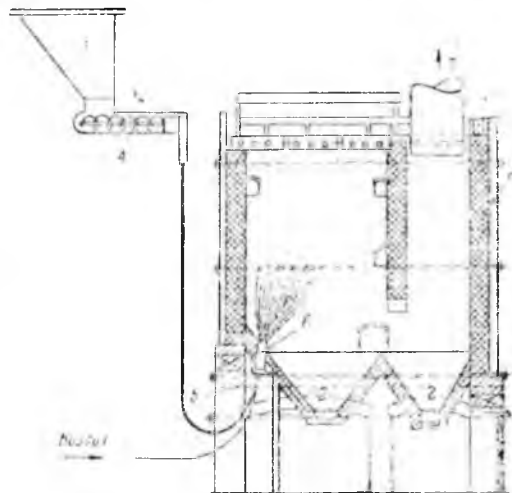


Рис. 7. Прямоугольная печь:

1 — шахта, 2 — бункера для огарка, 3 — бункер для колчедана, 4 — пневматический питатель, 5 — трубопровод, 6 — форсунки, 7 — труба для выхода газа.

Основным условием нормальной работы печи пылевидного обжига являются равномерность питания ее колчеданом и воздухом и соответствие их количеств. Передовые заводы сжигают на 1 м³ объема такой печи до 700 кг и выше колчедана (считая на 45%-ный по содержанию серы) в сутки.

Опытами Унхима (Уральский научно-исследовательский институт химии) доказана возможность сжигания 2000 кг колчедана на 1 м³ объема печи в сутки.

Основными достоинствами печей пылевидного обжига являются: 1) большая производительность; 2) возможность получения газа с содержанием 10—12% SO₂; 3) простота устройства; 4) быстрый пуск (в течение 3—4 час. вместо 3—4 суток для механических печей) и др.

Главными недостатками таких печей являются: 1) высокая температура огарка и 2) большое содержание пыли в отходящих газах (80—100 г/м³).

Огарок сернокислотных заводов может быть использован в качестве сырья для выплавки чугуна, так как содержит в среднем 47—48% железа; для этого его подвергают предварительному спеканию до образования кусков. Содержащиеся в некоторых огарках медь (до 0,6%), серебро и золото (в количестве не менее 0,6 г/т) также могут быть извлечены.

Очистка газа от пыли

При сжигании колчедана печные газы уносят часть колчедана и огарка в виде мельчайшей пыли. Количество пыли при сжигании

кусового рядового колчедана в механических печах обычно составляет 3—5 г на 1 м³ газа при нормальных условиях (0° и 760 мм давления). При сжигании флотационного колчедана количество пыли в газе достигает 9—10 г/м³. Особенно велико оно при сжигании флотационного колчедана в пылевидном состоянии — до 70—100 г на 1 м³ (0° и 760 мм давления). Во избежание загрязнения насадок промывных башен, башен Гловера и Гей-Люссака, ухудшения тяги, загрязнения готовой продукции необходима тщательная очистка от пыли газов, содержащих SO₂. Отложение пыли на поверхности катализатора ведет к понижению его каталитической активности, а следовательно, и производительности. В сернокислотной промышленности применяются два метода очистки газа от пыли — механический и электростатический.

Механический метод очистки газа от пыли основан на способности пылинок отделяться от газа под действием силы тяжести, центробежной силы и фильтрации газа через пористый материал. При электростатическом способе очистки пылинки отделяются от газа под влиянием электростатического поля высокого напряжения. В обоих случаях очистку газов от пыли производят в горячем состоянии, без предварительного охлаждения, что обуславливается требованием дальнейшей переработки сернистого газа в серную кислоту.

Раньше наиболее распространенным аппаратом для очистки газа от пыли являлась камера типа Говарда. Работа этой камеры основана на способности частиц пыли выделяться из газа при уменьшении скорости его потока. Внутри камеры имеются горизонтально расположенные стальные листы. Скорость прохождения газов через камеру должна быть настолько мала, чтобы частицы пыли за время пребывания их в камере смогли осесть на листы под действием силы тяжести. На современных мощных сернокислотных заводах пыльные камеры Говарда сейчас не применяются в силу того, что даже при большом объеме их нельзя достигнуть достаточной полноты пылеочистки. Пыльные камеры типа Говарда сохранились кое-где на старых сернокислотных заводах и в некоторых других отраслях промышленности.

Циклоны. За границей (США и другие страны) в качестве пылеочистительных аппаратов в производстве серной кислоты применяются так называемые циклоны (рис. 8). Принцип работы этих аппаратов основан на выделении пыли из газов благодаря действию на пылинки центробежной силы, развивающейся при движении газа по окружности.

Циклон состоит из железного цилиндра 1, оканчивающегося в нижней части коническим бункером 3. Внутри цилиндра 1 вставлен другой цилиндр 2. Газ, содержащий пыль, входит через штуцер 4, проходит пространство между цилиндрами, где благодаря действию на пылинки центробежной силы освобождается от пыли, после чего через трубу 5 уходит из аппарата. Выделившаяся пыль собирается в коническом бункере 3, откуда периодически через трубу 6 выгружается из аппарата. Нормальная скорость газа в циклоне 7—20 м/сек. По сравнению с камерами типа Говарда эти аппараты имеют то преимущество, что занимают гораздо меньшую пло-

щадь. Недостаток состоит в том, что в них удается освободить газы от пыли примерно лишь на 60%. Поэтому для очистки от пыли в производстве серной кислоты циклоны могут применяться лишь для первой стадии очистки в сочетании с другими, более совершенными аппаратами (например электрофильтрами). Циклоны применяют, главным образом, при сушке флотационных хвостов. На некоторых американских заводах циклоны применяют для очистки газов от пыли после печей, например на сернокислотных установках системы Кемико.

В последнее время получили большое распространение мультиклоны или циклоны батарейного типа. Эти аппараты, устроенные по принципу циклонов, обеспечивают относительно высокий процент улавливания пылинок (на сернокислотных заводах он достигает ~ 70%).

Электрофильтры. Электростатическая очистка газов от пыли была впервые применена Коттрелом в 1906 г. в США в цементной промышленности. В настоящее время этот метод нашел широкое применение в сернокислотной, металлургической, сульфитцеллюлозной и других отраслях промышленности. Принцип работы электрофильтров заключается в следующем.

Если присоединить отрицательный полюс источника электрического постоянного тока высокого напряжения к тонкому металлическому проводу, расположенному в центре металлической трубы, по которой проходит газ, то будет происходить ионизация газа. Образующиеся ионы, встречаясь с пылинками очищаемого газа, заряжают их отрицательными зарядами, одноименными с проводом. Заряженные пылинки под влиянием электрического поля высокого напряжения начинают с большой скоростью отталкиваться от центрального провода и попадают на стенку трубы, которая заземлена и поэтому имеет потенциал, равный нулю. Пылинка, отдав свой заряд, оседает на стенке трубы и под действием силы тяжести оседает на дно.

Электрофильтры конструируют двух родов — трубчатые и пластинчатые, причем последние более распространены.

Схема установки трубчатого электрофильтра изображена на рис. 9. Переменный ток напряжением 220—500 в, пройдя распределительный щит 1, попадает в трансформатор 2, где превращается в ток высокого напряжения от 60 000 до 200 000 в. В выпрямителе 3 переменный ток преобразуется в постоянный и поступает в пылеочиститель 4, в центре которого расположен провод 5, соединенный с отрицательным полюсом выпрямителя. Положительный полюс выпрямителя 6 и труба 4 заземлены. Газ входит в трубу сбоку, проходит ее снизу вверх и выходит очищенным из верхней части трубы. Пылинки газа оседают на внутренней поверхно-

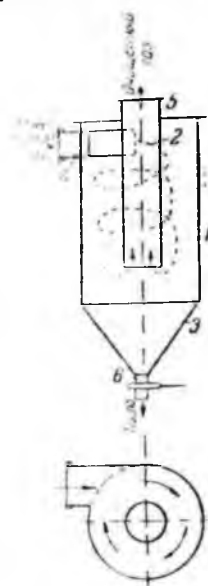


Рис. 8. Циклон:

1 — наружный цилиндр, 2 — внутренний цилиндр, 3 — конический бункер, 4 — труба для входа запыленного газа, 5 — труба для выхода газа, 6 — труба для удаления пыли.

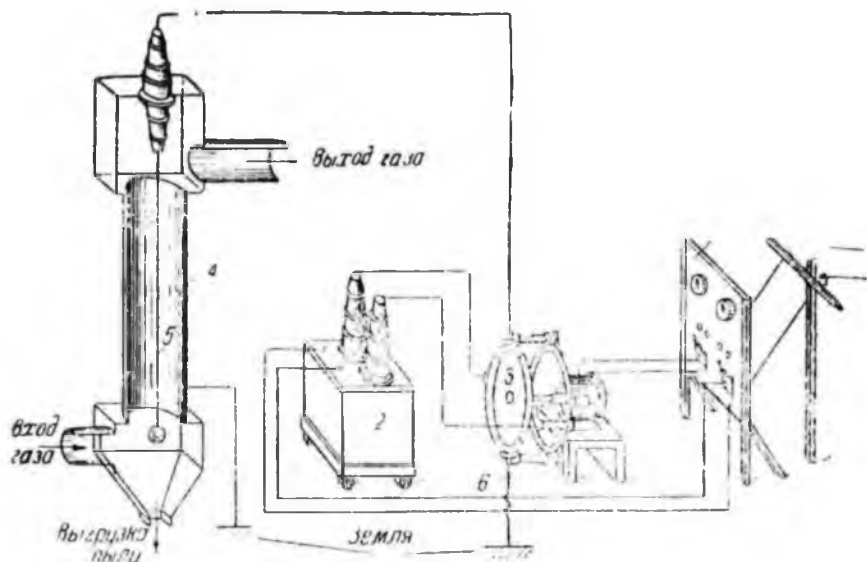


Рис. 9. Схема установки электрофильтра:

1 — распределительный шит, 2 — трансформатор, 3 — выпрямитель тока, 4 — пылеочистительная труба, 5 — отрицательный провод, 6 — положительный провод выпрямителя.

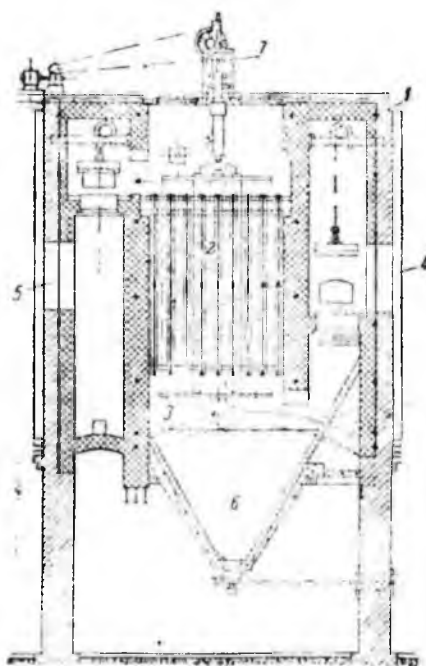


Рис. 10. Пластиночный электрофильтр:

1 — камера, 2 — проволоочные электроды, 3 — проволоочные сетки, 4 — вход газа, 5 — выход газа, 6 — бункер, 7 — встряхивающий механизм.

сти трубы; при периодическом постукивании пыль сваливается в бункер.

Пластиночный электрофильтр (рис. 10) представляет собой кирпичную камеру 1, внутри которой подвешены тонкие проволоочные электроды 2, заряженные отрицательно. Внутри камеры находятся также сетчатые электроды 3, заряженные положительно. Газ входит через трубу 4 и выходит через трубу 5. Удаление пыли с сеток достигается встряхиванием при помощи механизма 7. Пыль падает на дно бункера 6, из которого периодически выгружается. При электроочистке газ освобождается от механических примесей на 97—99%. При нормальной работе электрофильтра газ должен очищаться до содержания пыли в 0,15—0,20 г/м³. Очистка газа от As₂O₃ и Se не происходит, так как выше 300° они находятся в

парообразном состоянии. При охлаждении газа содержащийся в нем As_2O_3 превращается в туман и полностью удаляется из газа помощью так называемого «мокрого электрофилтра», которым пользуются при контактном способе производства серной кислоты.

Нитрозный метод производства серной кислоты

Схемы камерных и башенных систем

Переработка сернистого газа в серную кислоту осуществляется двумя методами — нитрозным и контактным.

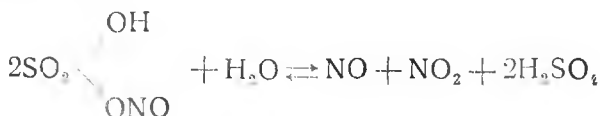
При применении нитрозного метода окисление SO_2 в SO_3 осуществляется с помощью окислов азота (NO_2 и N_2O_3); SO_3 с имеющейся в зоне реакции водой дает H_2SO_4 . Окислы азота при окислении SO_2 восстанавливаются до NO , которая присутствующим в зоне реакции кислородом опять окисляется до NO_2 или N_2O_3 .

Контактный метод состоит в том, что SO_2 окисляется до SO_3 находящимся в газах кислородом в присутствии твердого катализатора (соединения ванадия, платины и др.).

Нитрозный метод производства серной кислоты на практике осуществляется двумя способами — камерным и башенным.

Схема камерного способа получения серной кислоты изображена на рис. 11.

Очищенный от пыли печной газ, содержащий около 9% SO_2 , поступает в башню Гловера 1. В этой башне с насадкой (обычно из колец Рашига) навстречу газам течет нитроза, т. е. раствор нитрозилсерной кислоты $SO_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ONO} \end{matrix}$ в серной кислоте. Под действием высокой температуры газов, которые входят в башню с температурой 280—400°, и содержащегося в них сернистого газа нитроза разлагается с образованием окислов азота и серной кислоты по реакции:



Освободившиеся окислы азота вместе с газами поступают в камеры 2, орошаемые внутри водой или слабой серной кислотой.

В камерах SO_2 окисляется кислородом воздуха в SO_3 при помощи окислов азота.



Рис. 11. Принципиальная схема камерного процесса:

1 — башня Гловера, 2 — камеры, 3 — башня Гей-Люссака, 4 — холодильник.

Аппаратура камерных и башенных систем

Аппаратами камерных и башенных систем являются башни холодильники для кислот, сборники для кислот, насосы для перекачки кислот, приборы для разбрызгивания кислот в башнях, вентиляторы для протягивания газа через систему и аппараты для окисления аммиака (в том случае, если потери окислов азота в системе возмещаются вводом газообразных окислов азота, получаемых окислением аммиака при самом серноокислотном цехе).

В башенных системах, кроме того, имеются брызгоуловители (циклоны), очищающие уходящие из системы газы от брызг кислоты. Вводится также применение окислительных башен — полых башен, в которых окислы азота перед входом в башню Гей-Люссака окисляются до N_2O_5 .

В камерных системах имеется следующая специфическая для них аппаратура: свинцовые камеры, аппараты для фильтрации воды и аппараты для разбрызгивания воды в камерах. Вся аппаратура камерных систем выполняется из свинца. Аппаратура башенных систем, возникших на основе камерных, до последнего времени тоже выполнялась из свинца. Стахановское движение и научно-исследовательские работы, интенсифицировавшие башенный процесс, привели к необходимости замены свинца чугуном и железом. Дело в том, что в качестве методов интенсификации башенного процесса используются повышение температуры кислот, орошающих продукционные башни, а также повышение нитрозности газов и кислот. В этих новых условиях работы свинец оказался чрезвычайно нестойким. Наоборот, железо и чугун хорошо выдерживают эти условия.

В настоящее время на башенных заводах завершается замена свинцовой аппаратуры железной и чугунной.

Объем существующих камерных систем бывает от 3 до 125 тыс. m^3 и выше. Объем, занимаемый башнями Гловера, колеблется от 2 до 4% от всего объема системы. На долю башен Гей-Люссака приходится от 4 до 8%, остальной объем падает на камеры. Количество башен Гловера и Гей-Люссака различно. Чаще всего камерная система состоит из одной башни Гловера, 3—4 камер и двух башен Гей-Люссака.

Башни Гловера (рис. 13) камерной системы обычно делаются круглыми, реже прямоугольными. Высота башен колеблется от 8 до 15 м, внешний диаметр — от 2,8 до 4 м. Кожух башни делается из толстого ролльного свинца, футерованного внутри кислотоупорным кирпичом или андезитовыми камнями. Футеровка предохраняет свинец от коррозии и служит термозоляцией для поддержания в башнях оптимальной температуры. Свинцовые стенки подвешивают к железному каркасу, хотя иногда можно обойтись и без каркасов. Для увеличения поверхности соприкосновения между жидкостью и газом башня почти доверху заполняется насадкой, обычно из колец Рашига. Башня устанавливается на высоком фундаменте, что дает возможность кислоте стекать в отстойники. Горячий печной газ поступает в башню снизу по трубе 1, а выходит через трубу 2 сверху. Башня имеет крышку 3 со шту-

церами, через которые из сборников 4 и 5 через особые распределительные устройства в нее подается нитроза. Кислота, вытекающая из башни по трубе 6, поступает на охлаждение.

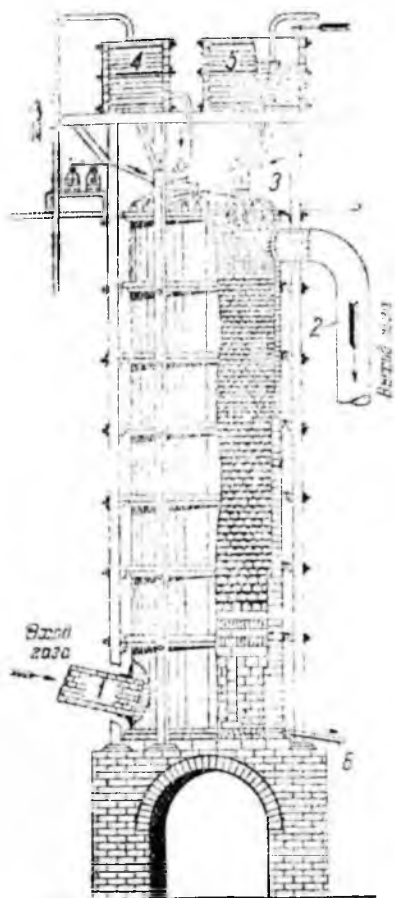


Рис. 13

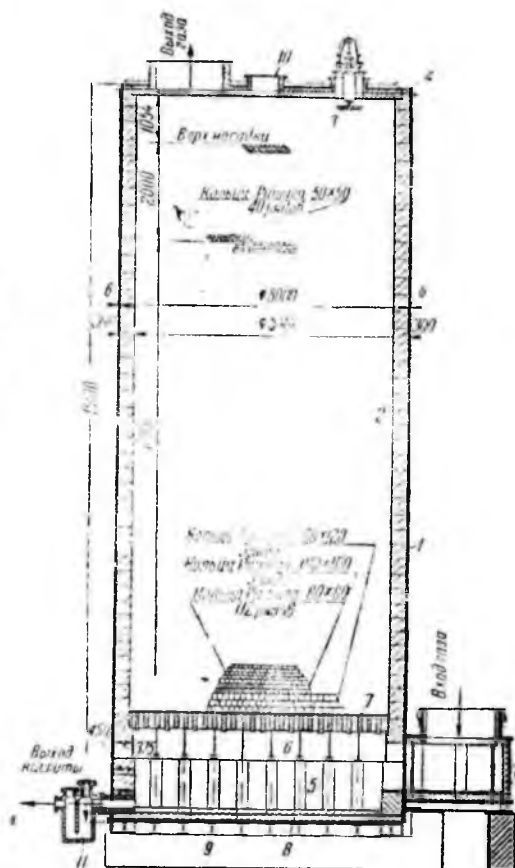


Рис. 13а

Рис. 13. Башня Гловера:

1 — вход газа, 2 — выход газа, 3 — крышка, 4, 5 — сборники, 6 — выход кислоты.

Рис. 13а. Железная башня Гловера (новый тип):

1 — железная оболочка башни, 2 — футеровка, 3 — турбинки для разбрызгивания кислоты с приводом от электромотора, 4 — крышка из кислотоупорного бетона с железной арматурой, 5 — колонки колосниковой решетки, 6 — нижние колосники, 7 — верхние колосники, 8 — выстилка для башни, 9 — цоколь фундамента, 10 — люк для осмотра, 11 — гидравлический затвор.

Башни (башенной системы) теперь выполняются из железа. На рис. 13а дана железная производственная башня башенной системы. Башни Гей-Люссака (железные) отличаются тем, что они не имеют футеровки, а вместо андезитовых колосников начинают применяться стальные балки. Наиболее широко в качестве насадки башен применяются кольца Рашига и куски кварца.

Камеры. Свинцовые камеры представляют собой громадные прямоугольные (редко круглые, иногда в виде усеченного конуса) сооружения длиной от 6 до 80 м, шириной от 5 до 15 м, высотой от 8 до 20 м. Дно камеры представляет собой большой свинцовый противень высотой 50 см, внутрь которого опущены боковые стенки камеры, поддерживаемые деревянным или железным каркасом. Серная кислота, собирающаяся на дне камер, образует гидравлический затвор, препятствующий выходу газа из камер в окружающее пространство.

Для распыливания воды в крышке камеры установлены специальные разбрызгиватели.

Необходимым условием эффективной работы башен является равномерное, достаточное и бесперебойное орошение их. Для равномерного распределения кислоты по сечению башен применяются свинцовые (гартблей) или чугунные стаканы с отверстиями в стенках — так называемые стаканы Браузе или приводные турбинки. Последние в настоящее время на большинстве заводов вытеснили стаканы Браузе.

Для перекачки серной кислоты и нитрозы раньше применялись монтежу, теперь они повсюду заменены центробежными насосами из чугуна, содержащего кремний.

Для передвижения газовых потоков как в камерных, так и в башенных системах применяют центробежные вентиляторы производительностью до 50 тыс. $\text{м}^3/\text{час}$ газа, создающие разрежение до 920 мм вод. ст.

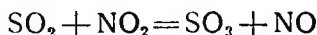
Хвостовые вентиляторы (установленные в конце системы) изготавливаются из стали без свинцового покрытия; головные, если они находятся перед первым Gloverом, — из чугуна. В том случае, когда головной вентилятор в камерных системах установлен после Gloverа, он делается из свинца или оцинкованного железа.

В камерных системах выделяющееся при образовании серной кислоты тепло в основном отнимается от системы отдачей наружу через стенки камер. В башенных системах это тепло аккумулируется в кислоте, орошающей башни, и в дальнейшем отнимается от нее в холодильниках. В камерных системах общая поверхность охлаждения холодильников на 1 т H_2SO_4 , производимой в сутки, составляла 1—3 м^2 , а в башенных 8—12 м^2 . В последнее время в связи с интенсификацией и рационализацией башенных систем потребная поверхность и для них снижена до 4—6 м^2 на 1 т суточной продукции. Для охлаждения кислот до сих пор в камерных и башенных системах применялись исключительно холодильники с свинцовыми змеевиками, погруженными в кислоту. Кожуха холодильников, через которые циркулировала охлаждающая вода, также изготавливались из свинца. В настоящее время в башенных системах свинец в кожухах резервуаров холодильников всюду заменен железом. Широкая замена свинцовых змеевиков холодильников железными началась лишь недавно. В последнее время входят также в употребление чугунные оросительные холодильники, в которых кислота течет по трубам, а вода орошает эти трубы снаружи.

Основные процессы и технологический режим камерных и башенных систем

В камерных и башенных системах происходят следующие основные процессы:

1. Окисление сернистого газа окислами азота в газовой фазе по реакции:

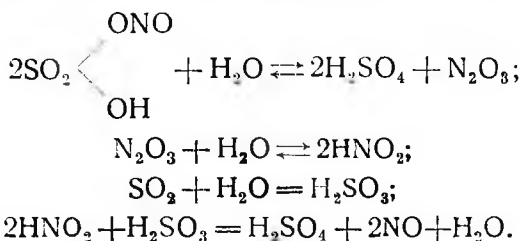


с дальнейшим превращением SO_3 в серную кислоту:

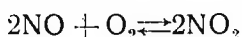


Этот процесс происходит в камерах и частично в продукционных башнях.

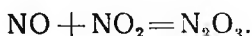
2. Окисление SO_2 в жидкой фазе. Окислы азота содержатся в нитрозе в виде нитрозилсерной и азотистой кислот:



3. Окисление NO в газовой фазе:



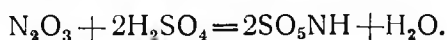
и образование N_2O_3 :



Этот процесс происходит во всех башнях и камерах.

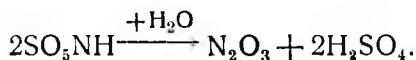
4. Окисление NO в газовой фазе проникающим в кислоту кислородом.

5. Абсорбция N_2O_3 кислотой по реакции:



Процесс протекает в башнях Гей-Люссака и стабилизаторе.

6. Денитрация (десорбция) окислов азота за счет повышения температуры:



Процесс идет в башнях Гловера.

Понятно, что технологический режим в отдельных аппаратах должен поддерживаться такой, который обеспечивает возможно большую скорость протекающих процессов. Скорость взаимодействия между SO_2 и NO_2 в газовой фазе повышается с увеличением их концентраций, поэтому камеры работают тем интенсивнее, чем выше концентрация SO_2 и окислов азота в газах, вступающих в

камеры. Однако концентрация окислов азота обычно не держится выше 2%, так как высокая нитрозность газов приводит к усиленной коррозии свинца, а также к повышенной растворимости окислов азота в камерной кислоте и вследствие этого к повышенной их потере.

Скорость реакции $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$ повышается с повышением температуры, но необходимо, чтобы в камерах все время проходила также реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, скорость которой с повышением температуры уменьшается. Поэтому в камерах оптимальный температурный режим выбирается применительно к обоим этим процессам.

Обычно температура в первой камере держится в пределах 100—80°, а в последней 50—30°.

Все процессы в башнях Гей-Люссака (окисление NO, поглощение N_2O_3) протекают быстрее и полнее при понижении температуры. Поэтому в них поддерживается возможно более низкая температура, достигаемая за счет воды, применяемой для их охлаждения. Во всяком случае кислота, орошающая последнюю башню Гей-Люссака, должна иметь температуру не выше 40°.

Скорость и полнота поглощения окислов азота увеличиваются также с повышением концентрации орошающей кислоты (% H_2SO_4) и понижением ее нитрозности. Однако здесь приходится учитывать, что кислота из башни Гей-Люссака поступает в продукционные башни, где процессы идут интенсивнее при орошении их мало концентрированной (% H_2SO_4) и высоконитрозной кислотой. Во всяком случае нитрозность кислоты, орошающей последнюю башню Гей-Люссака, если концентрация ее (% H_2SO_4) равна 75—78%, должна быть ниже 1% (считая на HNO_3). Из окислов азота, имеющих в системе (NO, NO_2 , N_2O_3), быстрее и полнее поглощается серной кислотой N_2O_3 . Из этого следует, что в башни Гей-Люссака надо подавать газы, содержащие азот в виде N_2O_3 . Раньше в экстенсивных башенных системах процесс вели так, чтобы окисление NO и абсорбция N_2O_3 проходили параллельно. Получавшаяся NO_2 с эквивалентным количеством NO при этом быстро абсорбировалась, а концентрация NO в газе снижалась, что приводило к замедлению дальнейшего окисления NO, а, следовательно, и дальнейшей абсорбции.

В интенсифицированных башенных системах предусматривают мероприятия, обеспечивающие окисление NO до N_2O_3 перед их абсорбцией в башнях Гей-Люссака. Одним из таких мероприятий является постановка перед ними полой (окислительной) башни. Объем этой башни должен быть таким, чтобы время пребывания газов в башне было достаточно для окисления NO до N_2O_3 .

Основные процессы, протекающие в продукционных башнях (процессы в жидкой фазе), идут быстрее при повышении температуры, понижении концентрации кислоты (% H_2SO_4) и повышении ее нитрозности.

При достаточно высокой нитрозности кислоты (в интенсивных системах продукционные башни орошаются кислотой с нитрозностью 4—8% HNO_3) и высокой ее температуре переработка SO_2 идет интенсивнее при применении концентрированной (выше 76%)

H_2SO_4) кислоты, хорошо улавливающей окислы азота в башнях Гей-Люссака.

Необходимо учитывать, что готовая продукционная кислота отбирается из первой башни Гловера. Поэтому чтобы продукционная кислота была возможно более денитрирована, эту башню орошают меньшим количеством кислоты (и менее нитрозной кислотой), чем другие продукционные башни. В отношении как продукционных башен (где увеличивается скорость взаимодействия SO_2 с нитрозой), так и башен Гей-Люссака (куда поступает меньший объем газов в расчете на 1 т продукции) лучше, чтобы содержание SO_2 в печных газах, поступающих в систему, было выше. Если система работает на газах, получаемых от обжига колчедана, то надо поддерживать концентрацию SO_2 в них не ниже 9%. С точки зрения процессов денитрации и взаимодействия SO_2 с нитрозой лучше, чтобы температура газов, входящих в систему, была возможно выше.

Для бесперебойной работы всех башен требуются также следующие условия: достаточно полное орошение (хорошее смачивание насадки), правильное распределение газа и кислоты по всему сечению башни. Количество орошающей кислоты (кислотооборот) в башенных системах (общее количество кислоты, поступающее на все башни) больше количества производимой за то же время продукции в 30—100 раз, а в камерных системах в 4—6 раз.

Количество окислов азота (азотооборот), выделяемое в продукционных башнях в газовую фазу, достигает в башенных системах 200—500 кг на 1 т производимой H_2SO_4 , а в камерных системах 40—100 кг (считая на HNO_3).

В камерных системах большая часть продукции получается в виде 65%-ной H_2SO_4 и частично в виде 75—78%-ной H_2SO_4 . Башенные системы до последнего времени выдавали всю продукцию в виде 75—76,5%-ной H_2SO_4 .

В настоящее время доказано, что при температуре поступления газа в систему, равной 375—400°, всю продукцию кислоты удастся получить в виде купоросного масла (92—92,5% H_2SO_4).

В этом случае первая башня системы в основном работает как концентратор, весь же процесс превращения SO_2 в серную кислоту несколько сдвигается в следующие башни, что вполне возможно и допустимо, так как башенные системы имеют значительные резервы. Ведутся также работы по осуществлению всего башенного процесса на купоросном масле. Работа системы с выпуском продукции в виде купоросного масла предъявляет новые требования к материалу первой башни, так как материал колосников башни и ее насадки должен противостоять разрушающему действию высококонцентрированной и горячей (до 200°) кислоты.

В связи с переводом работы башенной системы на выпуск купоросного масла возникает необходимость окончательного вытеснения свинца из аппаратуры башенных систем.

Интенсивность башенных систем. До недавнего времени башенные системы работали с интенсивностью 18—20 кг H_2SO_4 (в пересчете на моногидрат) в сутки с 1 м³ объема башен. Стахановцы-рабочие и инженеры ряда наших заводов уже в начале стаха-

новского движения в 2—3 раза превысили эту «норму». В последнее время, благодаря достижениям наших научно-исследовательских институтов, интенсивные системы производят до 100 кг серной кислоты с 1 м³ объема и больше. Проведенными на одном заводе опытами достигнута интенсивность в 200 кг/м³ в сутки. Есть все основания полагать, что дальнейшими усовершенствованиями режима и аппаратуры можно достигнуть еще большей интенсивности (в 500 кг/м³ в сутки).

На ряде интенсивно работающих башенных установок расход азотной кислоты чрезмерно высок; он составляет 20—30 кг на 1 т получаемой серной кислоты вместо расхода 8—10 кг, предусмотренного нормами. Снижение расхода азотной кислоты может быть достигнуто поддержанием равномерной нагрузки системы и соблюдением оптимального технологического режима. Нормальный процент использования серы равен 94, что соответствует расходу 773 кг 45%-ного колчедана на 1 т производимого моногидрата. Расход электроэнергии при нормальной работе не превышает 30—35 кВт·ч на 1 т башенной серной кислоты, расход воды на охлаждение башенной кислоты составляет около 35 м³ на 1 т H₂SO₄.

Ближайшие задачи в отношении башенных систем в основном сводятся к следующему: понизить расход азотной кислоты при высокоинтенсивной работе (100 кг в сутки с 1 м³ объема башен и выше) до 8—10 кг; освоить интенсивность до 250—300 кг/м³ в сутки и полностью заменить свинец в аппаратуре железом и чугуном.

Если получаемая кислота подлежит отправке или если при заводе имеются цехи, требующие серной кислоты в виде купоросного масла, необходимо полностью освоить процесс постоянного выпуска продукции с концентрацией 92—92,5% H₂SO₄.

В области научно-исследовательской работы должны быть разрешены в кратчайшие сроки такие вопросы, как возможность и целесообразность замены башен аппаратами других типов (барботерами, эмульсерами, инжекторами и др.), применение высококонцентрированного сернистого газа в смеси с кислородом, получение высококонцентрированной кислоты на башенных системах и др.

Основной контроль в производстве H₂SO₄ нитрозным способом сводится к регулярному анализу поступающих печных газов на содержание SO₂ и к анализу выходящих из системы газов на содержание кислорода для предупреждения подсоса воздуха и на содержание окислов азота (NO и NO₂) для предупреждения повышенных потерь азотной кислоты. Кроме этого в системе регулярно определяются нитрозность, крепость, количество и температура орошающих кислот и температура выходящих из башен газов, а также измеряется сопротивление в башнях.

Концентрирование серной кислоты

Теоретические основы упаривания серной кислоты

Слабая серная кислота концентрируется путем упаривания. Первоначально при нагревании слабой серной кислоты до кипения из нее испаряется только вода и концентрация кислоты при этом

непрерывно повышается, пока содержание H_2SO_4 в растворе не станет равным 70%. При дальнейшем нагревании вместе с парами воды начинают уходить и пары кислоты.

По мере повышения крепости упариваемого раствора серной кислоты увеличивается и количество серной кислоты, испаряющейся из раствора. Температура кипения упариваемого при этом раствора непрерывно повышается, пока крепость кислоты не сделается равной 98%. Соответствующая этой концентрации кислоты температура равна 338° и является максимальной температурой кипения серной кислоты. При дальнейшем повышении концентрации кислоты температура кипения ее понижается. При 440° серная кислота полностью разлагается.

Зависимость температуры кипения серной кислоты и процента H_2SO_4 в парах при температуре кипения (при атмосферном давлении) от содержания H_2SO_4 в растворе представлена на рис. 14.

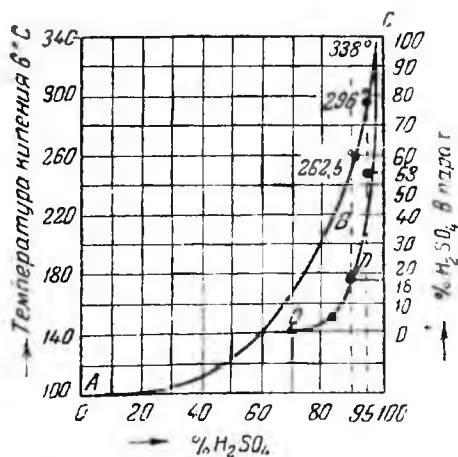


Рис. 14. Зависимость температуры кипения и процента H_2SO_4 в парах от содержания H_2SO_4 в растворе.

Из диаграммы видно, что для всех растворов кислоты с концентрацией ниже 98% H_2SO_4 процент H_2SO_4 в парах меньше, чем процент H_2SO_4 в растворе.

Слабые кислоты при температурах ниже их температур кипения выделяют в пары только воду.

Более крепкие кислоты при нагревании образуют пары, содержащие не только воду, но и H_2SO_4 .

Для кислот крепостью ниже 98% H_2SO_4 в этом случае состав паров отличается от состава раствора тем, что в парах относительно большее количество воды больше, чем в растворе. Так 95%-ная кислота при кипении образует пары, содержащие только 53% H_2SO_4 и 47% H_2O .

Кислоты более крепкие, чем 98%-ная H_2SO_4 , при кипении дают пары с большим относительным количеством серной кислоты. Из этого следует, что при кипении растворов с содержанием H_2SO_4 меньше 98% концентрация кислоты будет повышаться. Сконцентрировать раствор серной кислоты выше 98% нагреванием невозможно, так как эта кислота представляет собой азеотропную смесь, т. е. такую смесь, пары которой имеют тот же состав, что и жидкость, и которая поэтому при кипении полностью перегоняется. Это — теоретический предел концентрирования серной кислоты.

Практически концентрированием получают серную кислоту крепостью не выше 93—94%, так как получение более концентрированных кислот трудно и экономически невыгодно.

Аппараты для упаривания серной кислоты

Концентрирование серной кислоты осуществляется в аппаратах двух типов: 1) с непосредственным соприкосновением горячих газов и упариваемой кислоты и 2) с нагреванием кислоты горячими газами через стенку. К аппаратам первого типа относятся концентраторы Кесслера, Кемико, Гайяра, ко второму типу относятся аппараты Бюшинга, Паулинга и Фришера, а также вакуум-выпарные аппараты.

Аппараты первого типа получили большое распространение вследствие того, что они работают с большим коэффициентом полезного действия.

Аппарат Кесслера. Аппарат Кесслера (рис. 15) состоит из двух главных частей—сатуратора 1 и рекуператора 2. Сатуратор 1 представляет собой прямоугольную коробку, расположенную в нижней части аппарата. На дне этой коробки всегда держится некоторый слой кислоты, упариваемой здесь до купоросного масла. Для более тесного соприкосновения газов с кислотой сатуратор разделен рядом перегородок 3, немного не доходящих до уровня кислоты.

Горячие топочные газы с температурой $900-950^{\circ}$, полученные в специальной топке от сжигания мазута или нефти, направляются по трубе 4 сначала в сатуратор 1, где концентрируют кислоту,

предварительно упаренную в рекуператоре 2. Частично охлажденные газы поступают затем в рекуператор, где встречаются со слабой серной кислотой, поступающей по трубе 5 и перетекающей с одной полки 6 на другую навстречу обогревающим газам. Купоросное масло отводится по трубе 7.

Рекуператор представляет собой обычно семиполочную башню квадратного сечения, соединенную с сатуратором. Рекуператор и сатуратор делаются из андезитовых камней на специальной замазке, покрытых снаружи рольным свинцом. Сверху рекуператор имеет свинцовую крышку («шлем»). Каждая полка рекуператора представляет собой андезитовую плиту с бортами. Овальные отверстия этой плиты закрываются сверху фарфоровыми колпачками («ка-

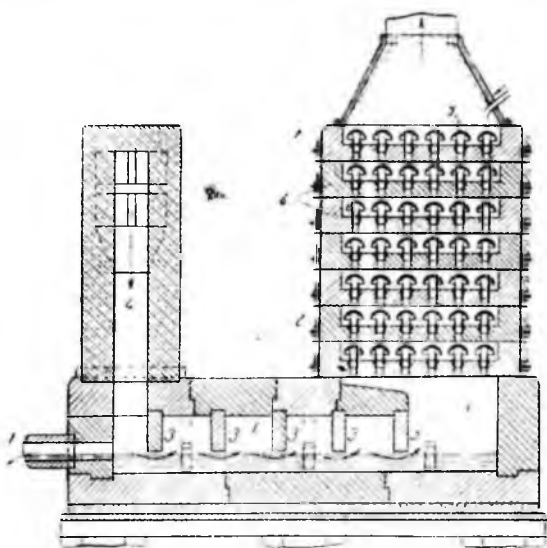


Рис. 15. Аппарат Кесслера:

1 — сатуратор, 2 — рекуператор, 3 — перегородки, 4 — вход горячих топочных газов, 5 — вход слабой кислоты, 6 — полки рекуператора, 7 — выход купоросного масла, 8 — колпачки.

логами») 8 с зазубренными краями. Благодаря этим колпачкам достигается тесное соприкосновение кислоты с горячими топочными газами, так как газы, поднимаясь вверх, должны барботировать через кислоту, которая постепенно перетекает сверху на нижележащие полки, распределяясь тонким слоем на каждой полке. В рекуператоре осуществляется подогрев и первоначальное концентрирование слабой кислоты. Таким образом между горячими топочными газами и упариваемой кислотой создается противоток. Отработанные газы вместе с парами воды и серной кислоты поступают в холодильник, где конденсируется слабая кислота. Капельки несконденсировавшейся из газа кислоты в виде тумана улавливаются в коксовом фильтре или электрофильтре. Готовая крепкая кислота из сатуратора, пройдя холодильник, направляется в сборник.

Производительность аппарата в зависимости от его размеров и крепости поступающей на концентрирование кислоты колеблется в среднем от 12 до 30 т купоросного масла в сутки. При упаривании 78%-ной H_2SO_4 до 93%-ной на 1 т готовой продукции расходуется 43—44 кг топлива (с теплотворной способностью 10 000 ккал), 15—20 кг пара (давление 2 ат), 10 м³ воды, 11—12 квт-ч электроэнергии.

Концентратор Кемико. В отличие от концентратора Кесслера, где горячие газы лишь поверхностно соприкасаются с кислотой, в концентраторе Кемико горячие газы барботируют через кислоту, и благодаря этому даже и при более низкой температуре входящих газов достигаются хорошие условия теплопередачи.

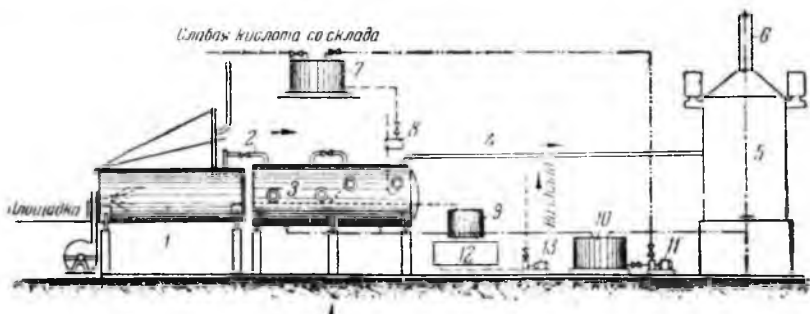


Рис. 16. Схема концентрационной установки Кемико:

1 — топка, 2 — соединительная труба, 3 — концентратор, 4 — труба, 5 — электрофильтр, 6 — выпускная труба, 7 — напорный бак, 8 — контрольная коробка, 9 — холодильник, 10 — сборник для конденсата, 11 — насос, 12 — сборник для купоросного масла, 13 — насос.

На рис. 16 представлена схема концентрационной установки Кемико. Горячие газы, получаемые от сжигания в топке 1 мазута, по соединительной трубе 2 последовательно проходят сначала через первую камеру концентратора 3 (камеру окончательного упаривания), а затем во вторую камеру концентратора (камеру подогрева и предварительного концентрирования). Далее по трубе 4 газы поступают в электрофильтр 5, где улавливается увлеченная из концентратора туманообразная серная кислота. Отработанные

газы через выхлопную трубу 6 выбрасываются в атмосферу. Слабая H_2SO_4 из напорного бака 7 через контрольную коробку 8 поступает сначала в камеру предварительного концентрирования, из которой затем через сифон перетекает в камеру окончательного концентрирования. Таким образом между обогревающими газами и кислотой осуществлен противоток. Наиболее горячие газы в камере окончательного упаривания встречаются с более концентрированной кислотой, а несколько охлажденные газы подогревают слабую кислоту. Готовая кислота, пройдя холодильник 9, направляется в сборник 12, из которого насосом 13 перекачивается на склад или в потребляющие цехи. Улавливаемый в электрофилтре 5 конденсат стекает в сборник 10, из которого насосом 11 перекачивается обратно в напорный бак 7, т. е. возвращается в производство.

В аппарате Кемико температура топки поддерживается в пределах $1000-1100^\circ$. В камере смешения газы разбавляются воздухом и температура их понижается до $800-900^\circ$. Нормально на концентрирование поступает 68—76%-ная серная кислота; в камере предварительной упарки она концентрируется до 70—80% и переходит в камеру окончательного упаривания. Готовое купоросное масло вытекает из концентратора с температурой $230-250^\circ$ и охлаждается в холодильнике до 40° .

Улавливаемый из отходящих газов конденсат кислоты составляет 10—15% от всей концентрируемой кислоты. Потери кислоты составляют 2—4%.

Производительность аппаратов Кемико благодаря стахановскому движению на заводах и работам Научно-исследовательского института удобрений поднята с 60 до 90 т в сутки. Это достигнуто за счет работы концентратора Кемико на горячей кислоте (до 120°), усиления мощности вентиляторов, увеличения диаметра труб для прохода газов в аппарат и повышения температуры входящих топочных газов и др.

На получение 1 т купоросного масла (в пересчете на моногидрат) расходуется примерно 55 кг условного топлива (мазут с теплотворной способностью 10 тыс. ккал), 20—25 кг пара и 25 квт-ч электроэнергии при условии, если начальная концентрация равна 68% H_2SO_4 . Потери кислоты на 1 т H_2SO_4 составляют около 2%.

Установка Бюшинга. Установка Бюшинга (рис. 17) работает по принципу дефлегматорных колонн. В котле 1 с мешалкой 2, обогреваемом газами из топки 3, выпаривается 98%-ная серная кислота,

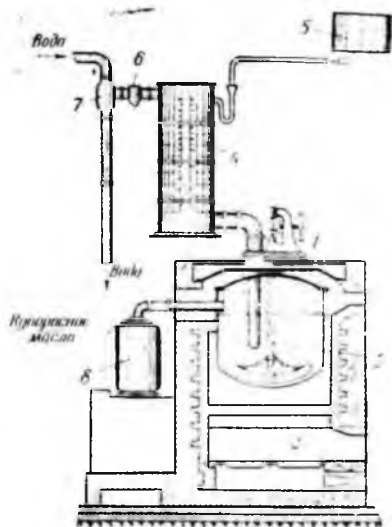


Рис. 17. Схема концентриционной установки Бюшинга:

1 — котел, 2 — мешалка, 3 — топка, 4 — дефлегматор, 5 — бак для слабой серной кислоты, 6 — ловушка, 7 — конденсатор, 8 — холодильник.

лота. Пары этой кислоты, имеющие такой же состав, как и упариваемая жидкость, поступают на первую тарелку дефлегматора 4, где кипит несколько более слабая кислота. Здесь содержание серной кислоты в парах, находящихся в равновесии с кипящей жидкостью, будет меньше, чем в парах, поступающих из выпарного сосуда. Поэтому на первой тарелке часть серной кислоты из паров перейдет в жидкость и в выпарной сосуд пойдет кислота более концентрированная, чем подаваемая на первую тарелку. Наоборот, в парах, выходящих с первой тарелки на вторую, содержание серной кислоты будет меньше, чем в парах, поступивших на первую тарелку снизу. По такому же принципу пойдет процесс и на следующих тарелках. Если на какой-нибудь вышерасположенной тарелке находится кислота крепостью ниже 70%, то в парах, находящихся с ней в равновесии, даже при температуре кипения будет содержаться только вода. Теоретически в отходящих из колонки парах не должно быть серной кислоты. Практически в них присутствуют лишь в незначительных количествах увлеченные брызги кислоты, которые задерживаются в ловушке 6. Пары воды из ловушки поступают в конденсатор 7, где они конденсируются холодной водой и вместе с ней уходят в канализацию. Купоросное масло стекает в холодильник 8.

Принцип работы установок Паулинга и Фришера такой же, как и Бюшинга, различие состоит только в аппаратном оформлении.

Преимущество концентраторов второго типа по сравнению с установками первого типа заключается в возможности получения более концентрированной кислоты (96—98%) и меньшей потере кислоты при упаривании (1—2%); недостатком является больший расход топлива, чем в установках с непосредственным обогревом, небольшая производительность (10—20 т в сутки), а также частое прогорание реторт.

Вакуум-концентраторы в практику концентрирования серной кислоты введены недавно. Большим преимуществом этих установок является то, что в них благодаря применению большого вакуума удается концентрировать серную кислоту при сравнительно низких температурах, что предохраняет ее от разложения. Так, например, 95%-ная кислота, кипящая под атмосферным давлением при 295°, кипит под вакуумом в 756 мм рт. ст. при 130°. Кроме того, достоинством этих установок является меньшее разъедание аппаратуры, хорошие условия теплопередачи и др.

Ближайшие задачи в области концентрирования серной кислоты сводятся в основном к следующему:

1. Дальнейшая интенсификация действующих установок.
2. Улучшение очистки отходящих из концентраторов Кесслера и Кемико газов от брызг и туманообразной серной кислоты.
3. Замена жидкого топлива газообразным и твердым.

Контактный метод производства серной кислоты

Контактный метод производства серной кислоты позволяет непосредственно получить дымящуюся серную кислоту — олеум. Из камерной и башенной кислот концентрированием нельзя получить

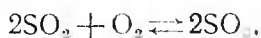
кислоту с содержанием выше 98% H_2SO_4 . Получаемая по контактному способу серная кислота является более чистой, чем камерная и башенная, так как сернистый газ подвергается очень тщательной очистке от мышьяка и селена во избежание быстрого отравления твердого катализатора. Такая очистка сернистого газа от мышьяка и селена требует большой затраты электроэнергии и воды, а также громоздкой аппаратуры. Процент использования серы в исходном сырье при контактном методе также несколько меньше, чем при нигрозном. Поэтому в пересчете на моногидрат серная кислота, получаемая по контактному методу, несколько дороже башенной. Однако за последнее время как за границей, так и у нас разработаны методы, значительно упрощающие схему контактного производства и позволяющие получить контактную кислоту, по стоимости приближающуюся к башенной.

Контактный метод производства серной кислоты был предложен в 1831 г. Филлипсом и впервые реализован в промышленности Винклером в 1875 г. Освоение контактного метода в его современном виде стало возможным лишь после классических работ Книтша, установившего оптимальные условия перехода SO_2 в SO_3 и причины отравления катализатора. Широкое распространение контактный способ получил лишь начиная с конца прошлого столетия в связи с развитием промышленности искусственных красителей, взрывчатых веществ, нефтеочистки и других потребляющих крепкую серную кислоту производств.

В России производство серной кислоты по контактному методу впервые было поставлено в конце прошлого столетия на Тентелевском заводе (ныне завод «Красный химик» в Ленинграде). Этот завод самостоятельно поставил и освоил контактный метод, известный под названием тентелевского. Благодаря этому методу завод получил мировую известность и огромную прибыль от продажи патента. По этому методу работали заводы в Америке, Японии и во многих других странах.

В настоящее время производство серной кислоты контактным методом достигло огромных размеров. Во всех странах доля контактной кислоты в общей продукции сернокислотного производства быстро увеличивается. Это объясняется возможностью получения этим методом чистой серной кислоты и олеума — продуктов, имеющих большое промышленное и военное значение.

Хотя конкретных технологических схем производства контактной серной кислоты много (Тентелевская, Баденская, Герресгоф-Байера, Грилло-Шредера, Кемико и др.), однако сущность всех этих процессов остается одинаковой и сводится к следующему: сначала SO_2 окисляется в SO_3 в присутствии твердого катализатора по реакции:



а затем образовавшаяся SO_3 абсорбируется серной кислотой или олеумом. Во всех контактных установках процесс производства складывается из следующих операций: очистки газов, осушки газов, контактирования сернистого газа и абсорбции серного ангидрида. Различие между отдельными технологическими схемами за-

ключается в способах очистки газов от вредных примесей (As, Se и других), в применяемых катализаторах и их носителях, в конструктивных особенностях отдельных аппаратов и в технологическом режиме.

В СССР большинство контактных заводов работает по системе Герресгоф-Байера. В последние годы в СССР построен ряд контактных установок по системе американской фирмы Кемико.

Схема технологического процесса по Герресгоф-Байеру

Горячий печной газ (с температурой 300—400°) поступает (рис. 18) через сухой электрофилтр 1 в промывные башни 2 и 3, орошаемые кислотой, где охлаждается и частично освобождается

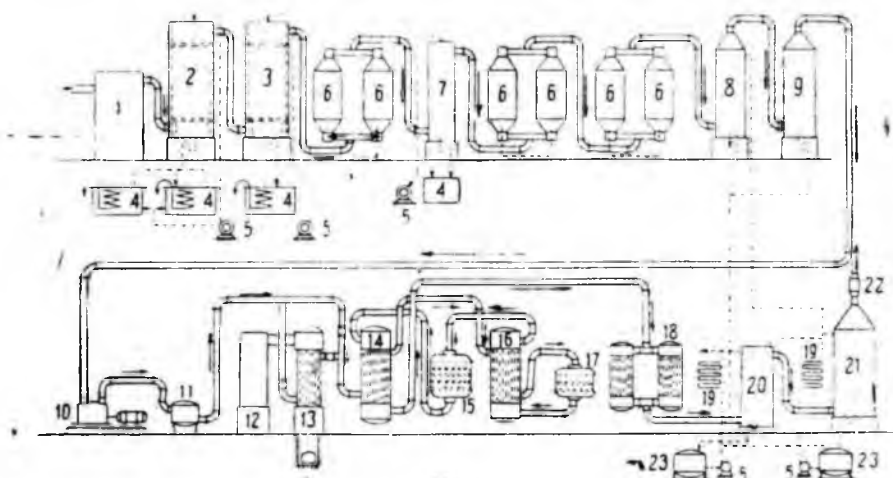


Рис. 18. Технологическая схема системы Герресгоф-Байера:

1 — сухой электрофилтр, 2, 3 — промывные башни, 4 — холодильники, 5 — насосы, 6 — мокрые электрофилтры, 7 — увлажнительная башня, 8 — сушильная башня, 9 — брызгоуловитель, 10 — турбокомпрессор, 11 — фильтр, 12 — топка подогревателя, 13 — пусковой подогреватель, 14, 16 — теплообменники, 15, 17 — контактные аппараты, 18 — ангидридные холодильники, 19 — кислотные холодильники, 20 — олеумный абсорбер, 21 — моногидратный абсорбер, 22 — ловушка, 23 — сборники.

от соединений мышьяка, селена и тумана SO_3 . Вытекающая из этих башен кислота, охлажденная в холодильниках 4, перекачивается насосами 5 обратно в башни для орошения. Из промывных башен газы проходят через два мокрые электрофилтра 6, где почти нацело улавливаются соединения мышьяка, селена и туман серной кислоты — остаток после промывных башен. Пройдя через увлажнительную башню 7, газы окончательно освобождаются от примесей мышьяка и селена во второй и третьей паре электрофилтров. Из последних электрофилтров газы поступают в сушильную башню 8, орошаемую высококонцентрированной серной кислотой, где освобождаются от влаги, затем в брызгоуловитель 9, где задерживаются брызги кислоты, и турбокомпрессором 10 через фильтр 11 подаются в контактный узел. Последний состоит

из двух контактных аппаратов 15 и 17, двух теплообменников 14 и 16, пускового подогревателя 13 и топки подогревателя 12.

При пуске системы для первоначального нагрева контактной массы и аппаратов пользуются подогревателем 13, через который пропускают воздух или газ, нагреваемые дымовыми газами из топки 12. При нормальной работе газ последовательно проходит через оба теплообменника 14 и 16, где подогревается за счет тепла горячих газов, идущих противотоком из контактных аппаратов. Из теплообменника 16 газ поступает в первый контактный аппарат 17, где SO_2 в присутствии катализатора окисляется на 75—80% в SO_3 . Из первого контактного аппарата горячие газы, пройдя через грубы теплообменника 16, частично охлаждаются и поступают во второй контактный аппарат 15, где контактируется остальное количество SO_2 . Прореагировавшие газы, частично охлажденные в теплообменнике 14 за счет нагревания поступающей свежей газовой смеси, поступают на дальнейшее охлаждение в ангидридные газовые холодильники 18, после чего идут на абсорбцию. Абсорбция SO_3 осуществляется в двух башнях-абсорберах 20 и 21, наполненных кольцами Рашига. Отработанные газы, пройдя ловушку 22 для задержания брызг кислоты, выбрасываются в атмосферу. Первый абсорбер 20 (олеумный) орошается олеумом, а второй 21 (моногоidratный) — 98%-ной серной кислотой. Вытекающая из абсорберов кислота проходит через сборники 23 и насосами 5 через холодильники 19 перекачивается обратно на абсорбцию. Для поддержания постоянной концентрации кислоты, орошающей каждый абсорбер, в сборник первого абсорбера все время добавляется кислота из цикла орошения второго абсорбера, а в сборник второго абсорбера — кислота, вытекающая из сушильной башни. Готовая кислота отбирается и отправляется на склад или наливается в железнодорожные цистерны.

Промывка газа и специальная мокрая очистка. В целях удлинения срока службы контактной массы сернистый газ помимо очистки от механических примесей (огарковой пыли) подвергают еще дополнительной специальной очистке. Задача этой очистки состоит в удалении из газов последних остатков пыли и в освобождении газа от примесей, действующих на катализаторы, как яды. Этими примесями являются соединения мышьяка и селена, туманообразная серная кислота, влага, машинное масло.

Очистка от соединений As, Se и туманообразной серной кислоты происходит в промывных башнях и мокрых электрофилтрах. После очистки от пыли в сухих электрофилтрах газ последовательно проходит две промывные башни одинакового устройства (рис. 19).

Башня изготавливается из листового свинца, футерованного внутри кислотоупорным кирпичом. Снаружи башня окружается железным каркасом и устанавливается на постаменте. В низу башни имеется андезитовая колосниковая решетка 1, на которую насыпаны кольца Рашига. Газ входит в башню снизу через штуцер 2, выходит сверху через штуцер 3. Кислота концентрации около 70% подается на верх башни насосом и турбинкой, работающей от мо-

тора, распыляется по башне. В первой башне газ, охладившись от $300\text{--}400^\circ$ до $70\text{--}80^\circ$, освобождается примерно на 50% от тумана SO_3 и соединений мышьяка. Орошающая кислота, нагреваясь в башне до $60\text{--}70^\circ$, поступает в холодильник, из которого подается насосом обратно на верх башни. Во второй башне, орошаемой 30—50%-ной кислотой, газ охлаждается до $30\text{--}35^\circ$, освобождаясь еще от 25% тумана SO_3 и соединений As и Se.

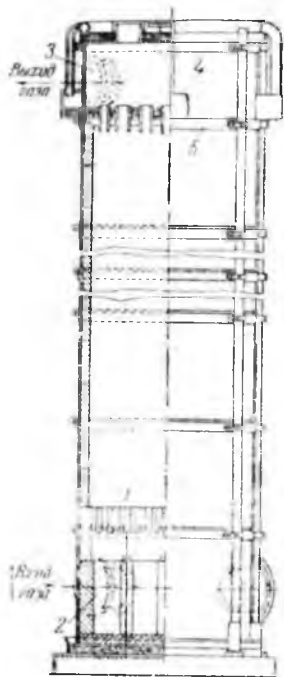


Рис. 19. Промывная башня:

1 — молосниковая решетка, 2 — штуцер для входа газа, 3 — штуцер для выхода газа, 4 — кольцевая труба для подачи слабой кислоты, 5 — распределительная плита.

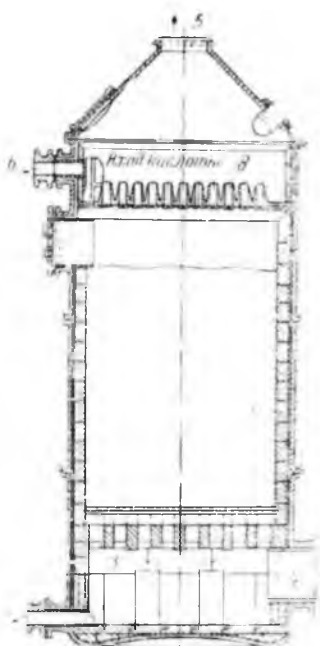


Рис. 20. Сушильная башня:

1 — чугунный цилиндр, 2 — футеровка, 3 — колосниковая решетка, 4 — штуцер для входа газа, 5 — горловина для выхода газа, 6 — вход кислоты, 7 — выход кислоты, 8 — распределительная плита.

Из второй промывной башни газ направляется сначала в первую башню мокрых пластинчатых электрофильтров, где улавливается до 95% тумана SO_3 и соединений мышьяка и селена. Очистка газа от тумана, содержащего SO_3 и соединения мышьяка, основана на тех же принципах, что и очистка его от пыли в сухих электрофильтрах. Мокрые электрофильтры отличаются от сухих тем, что коронирующие электроды изготовлены из медной оцинкованной проволоки, а осадительные электроды — из свинцовых пластин, так как конденсирующаяся в электрофильтрах слабая кислота сильно разъедает медь и железо. Далее газ проходит увлажнительную башню, орошаемую водой или очень слабой серной кислотой, где увлажняется для укрупнения частиц тумана, несущего SO_3 и As_2O_3 , что благоприятствует выделению тумана в по-

следующих мокрых электрофильтрах. Из увлажнительной башни газ поступает на окончательную очистку от соединений мышьяка и туманообразной серной кислоты в две пары мокрых электрофильтров. Освобождение газа от влаги производится в сушильной башне, орошаемой 98%-ной серной кислотой.

Сушка газа. Содержание влаги в газе при 30° составляет около 30 г/м³; после сушки газа количество влаги не должно превышать 0,2 г/м³. Для улавливания брызг кислоты газы проходят через неорошаемую кислотой башню с насадкой.

Сушильная башня типа Герресгоф-Байера (рис. 20) представляет собой высокий цилиндр 1 из чугунных или железных колец, футерованных внутри кислотоупорным кирпичом 2. Внутри башня наполнена кольцами Рашига. Для распределения кислоты на верху башни имеется распределительная плита 3 с отверстиями, через которые кислота орошает насадку.

Теоретические основы контактного окисления

Окисление SO₂ в SO₃ протекает (при 17° по Бертело) по реакции:



Эта реакция является обратимой, идет с большим выделением тепла и с уменьшением объема. По правилу Ле-Шателье выход SO₃ должен увеличиваться с понижением температуры и с повышением давления. По закону действия масс константа равновесия реакции выражается следующим образом:

$$K_1 = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}. \quad (1)$$

Для большего удобства в расчетах константу равновесия этой реакции выражают в следующем виде:

$$K = \sqrt{K_1} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot \sqrt{P_{\text{O}_2}}}, \quad (2)$$

где K —константа равновесия, p_{SO_2} , p_{O_2} и p_{SO_3} —парциальные давления компонентов.

Зависимость K от температуры, установленная Боденштейном и Полем, выражается следующим уравнением:

$$\lg K = \frac{5186,5}{T} + 0,611 \lg T - 6,7497, \quad (3)$$

где T —абсолютная температура.

Вычисленная по этому уравнению зависимость величины константы равновесия от температуры выражается следующими цифрами:

Температура °С . . .	400	440	450	460	480	500	525	550	575	600	650
K	483,5	184,9	148,6	119,3	78,7	53,6	33,3	21,5	14,8	9,6	4,8

Если в начальный момент парциальные давления SO_2 и O_2 были a и b , то в момент равновесия парциальные давления компонентов будут:

$$p_{\text{SO}_2} = a - ax_T = a(1 - x_T);$$

$$p_{\text{O}_2} = b - 0,5 ax_T;$$

$$p_{\text{SO}_3} = ax_T.$$

Если эти величины вставить в данное выше выражение константы равновесия (измененное выражение закона действия масс), то после преобразования получим:

$$x_T = \frac{K}{K + \sqrt{\frac{100 - 0,5ax_T}{p(b - 0,5ax_T)}}}, \quad (4)$$

где x_T — теоретическая степень превращения SO_2 в SO_3 в долях единицы.

Вычислив величину K для заданной температуры по уравнению (3) и зная начальный состав смеси, легко затем определить

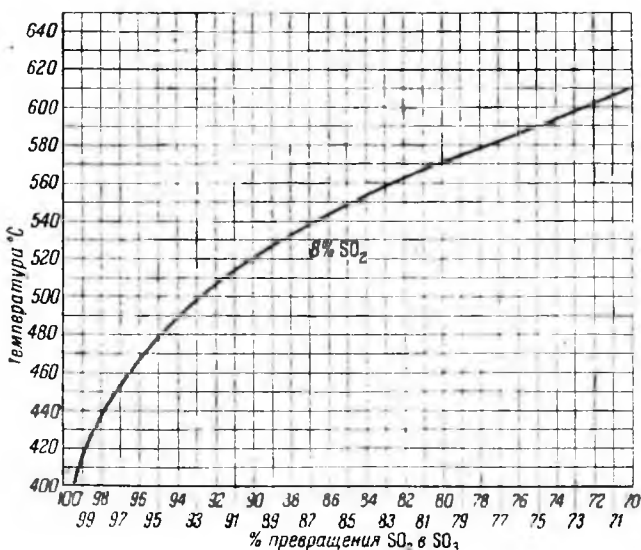


Рис. 21. Зависимость теоретического предела превращения SO_2 в SO_3 от температуры.

по уравнению (4) степень окисления SO_2 в SO_3 и концентрации компонентов в момент равновесия.

Зависимость теоретического выхода SO_3 от температуры для смеси, содержащей 8% SO_2 , 11% O_2 и 81% N_2 , представлена на рис. 21. На практике стремятся к тому, чтобы превращение SO_2 в SO_3 было возможно более полным — не ниже 95%. Как видно

из рис. 21, для этого необходимо, чтобы реакция, по крайней мере к моменту ее завершения, проводилась при температуре ниже 500° . При температурах ниже 400° теоретический процент превращения близок к 100, но при этом скорость реакции окисления SO_2 в SO_3 становится весьма малой.

Уравнение скорости реакции окисления SO_2 в случае наличия в смеси избыточного кислорода, данное Боденштейном и Финком и уточненное Тейлором и Лернером, выражается следующим образом:

$$v = \frac{dc_t}{dt} = k \frac{a_t - a}{c_t^2}, \quad (5)$$

где a_t и c_t — концентрации SO_2 и SO_3 в данный момент,

a — величина равновесной концентрации SO_2 при данной температуре,

k — константа скорости реакции.

v — скорость реакции.

Константа скорости реакции увеличивается с повышением температуры. Ниже даются величины константы скорости реакции для бариево-ванадиево-алюминиевой контактной массы:

Температура в $^{\circ}\text{C}$. . .	400	450	475	500	525	550
k	0,26	8,70	16,20	26,10	41,00	63,00

Из этих данных и из уравнения (5) следует, что изменение температуры оказывает на скорость реакции влияние двоякого рода: с одной стороны, с повышением температуры растет константа скорости реакции, а следовательно, увеличивается и скорость реакции; с другой стороны, при повышении температуры увеличивается равновесная концентрация SO_2 , что приводит к понижению выхода H_2SO_4 .

Таким образом температура оказывает следующее влияние на скорость реакции окисления SO_2 в SO_3 .

1. При любой достигнутой степени превращения с повышением температуры увеличение k идет сначала быстрее, чем уменьшение $(a_t - a)$, поэтому сначала скорость реакции растет. Далее противоположные влияния значений k и $(a_t - a)$ сравниваются, наступает температурный оптимум для данной степени превращения, скорость реакции при этом достигает своего максимума. При дальнейшем повышении температуры величина $(a_t - a)$ уменьшается быстрее, чем растет k , и скорость реакции понижается.

2. Оптимальная температура, соответствующая максимальной скорости, тем выше, чем меньший процент превращения SO_2 достигнут, т. е. чем дальше находится система от состояния равновесия.

Из сказанного можно сделать следующий вывод: с точки зрения скорости реакции процесс окисления SO_2 следует начинать

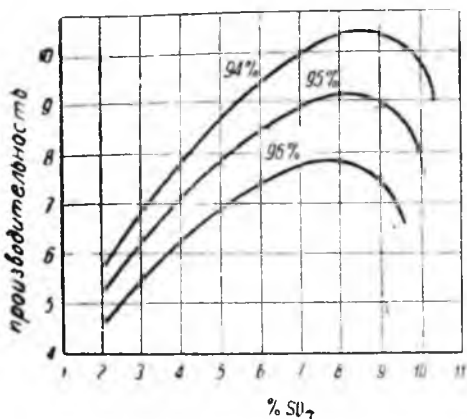


Рис. 22. Зависимость производительности катализатора от начальной концентрации SO₂.

при возможно более высокой температуре. По мере развития процесса окисления температуру процесса необходимо снижать.

Скорость реакции, а также производительность катализатора аппарата зависят от состава газовой смеси.

При увеличении концентрации SO₂ производительность сначала растет, достигает максимума, а затем уменьшается.

На рис. 22 представлены кривые зависимости производительности катализатора (в условных единицах) как функции начальной концентрации SO₂ для конечных степеней окисления 94, 95 и 96%.

Катализаторы

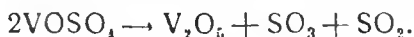
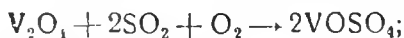
В контактных системах применяются следующие катализаторы: платина, пятиокись ванадия и окись железа. Наибольшей активностью обладает платина, наименьшей — окись железа.

Раньше применялась, главным образом, платина, которая в мелкодисперсном состоянии наносилась на пористые инертные материалы («носители»): волокнистый асбест, сернокислый магний и гель кремнекислоты. В настоящее время платиновые катализаторы почти повсюду заменены ванадиевыми как менее чувствительными к контактному яду и более дешевыми. В качестве носителя для ванадиевого катализатора применяется кремнекислота.

Активным началом в ванадиевых контактных массах является пятиокись ванадия, для повышения активности которой добавляют окислы щелочных металлов.

Каталитическое действие, оказываемое V₂O₅ на реакцию окисления SO₂ в SO₃, объясняется образованием промежуточного соединения — ванадилсульфата VOSO₄.

При этом предполагается чередование образования и разложения V₂O₅ по реакциям:



Из приведенных реакций следует, что V₂O₄ и VOSO₄ являются переносчиками кислорода из окружающей газовой смеси для окисления SO₂.

Недостатком применяемых ванадиевых контактных масс является их малая активность при температурах ниже 440°, т. е. при температурах, обеспечивающих полное превращение SO₂ в SO₃.

Схема контактного узла

Как выше уже говорилось, для увеличения скорости реакции контактирование целесообразно в начале процесса вести при более высокой температуре, а затем по мере хода процесса температуру следует снижать. В интересах полноты превращения SO_2 в SO_3

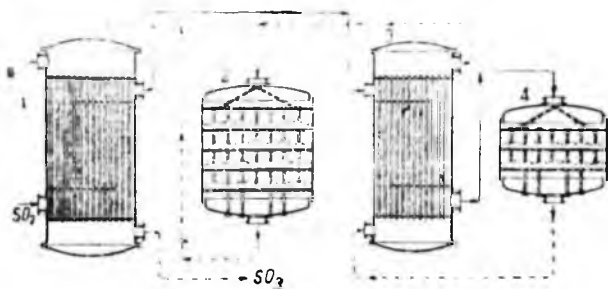


Рис. 23. Схема контактного узла:
1 — первый теплообменник, 2 — второй контактный аппарат,
3 — второй теплообменник, 4 — первый контактный аппарат.

также необходимо, чтобы в конечной стадии процесса температура была невысокой (не выше $430-440^\circ$).

Наибольшее приближение к этим оптимальным температурным условиям достигается двумя способами: 1) контактирование ведут в несколько стадий, охлаждая газовую смесь после каждой ступени контактирования, и 2) отнятие тепла осуществляют непрерывно, помещая в контактную массу теплообменные трубки (теплообмен происходит между проходящей через контактную массу газовой смесью и газовой смесью, идущей на контактирование).

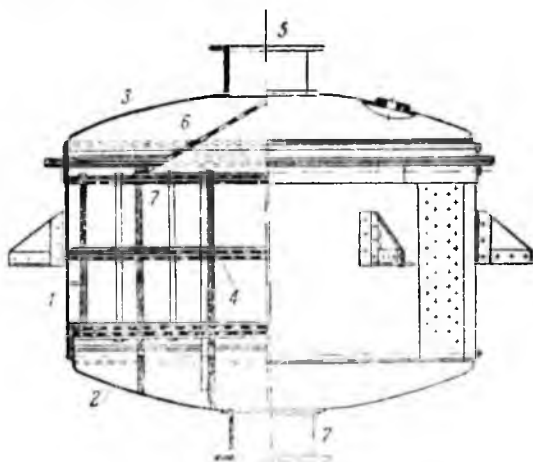


Рис. 24. Контактный аппарат:
1 — цилиндрическая часть, 2 — днище, 3 — крышка, 4 — полки для контактной массы, 5 — штуцер для входа газа, 6 — распределительная решетка для газа, 7 — штуцер для выхода газа.

Иллюстрацией первого грубого приближения к оптимальному температурному режиму является контактный узел Герресгоф-Байера с двумя стадиями контактирования (рис. 23).

Первый контактный аппарат (рис. 24) представляет собой железный цилиндр 1 диаметром 2,1 м и высотой 2,15 м с днищем 2 и крышкой 3. Внутри аппарата имеются две решетчатые полки 4.

на которых помещена контактная масса. Газ входит сверху через штуцер 5, равномерно распределяется верхней решеткой 6, проходит через два слоя контактной массы и уходит через штуцер 7. Ванадиевой массы загружают 7—8 м³. Температура поступающего в аппарат газа равна 410° при платиновом катализаторе или 440° при ванадиевом катализаторе.

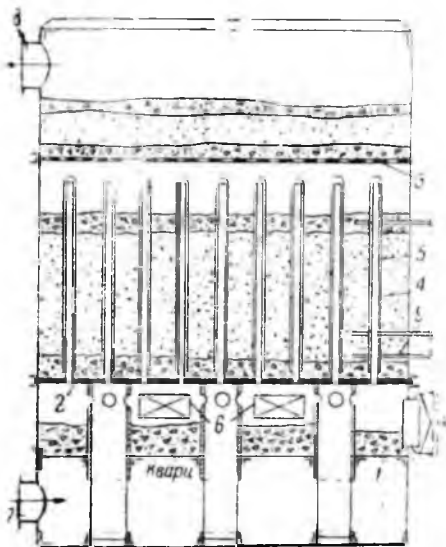


Рис. 25. Контактный аппарат Кемико:

1, 2, 3 — плиты, 4, 5 — трубки Фильда, 6 — электрический подогреватель, 7 — штуцер для входа газа, 8 — штуцер для выхода газа, 9 — термометр.

Выходящий из первого контактного аппарата газ, благодаря выделяющемуся при реакции теплу, имеет температуру 560—580°. Перед входом во второй контактный аппарат температуру газа необходимо понизить до 430—440°, для чего газ предварительно проходит через теплообменник.

По устройству второй контактный аппарат аналогичен первому. Отличие только в высоте (3,1 м) и в количестве полок (четыре вместо двух). При выходе из второго контактного аппарата температура газа равна 450—460°. На лучших заводах превращение SO₂ в SO₃ достигает 95—96%. В последние годы разработаны более совершенные конструкции контактных узлов, базирующихся на

принципе стадийного контактирования (3—5 стадий).

Примером контактного аппарата с внутренними теплообменными трубками является контактный аппарат системы Кемико (рис. 25). Аппарат представляет собой чугунный цилиндр высотой около 4,5 м и диаметром 3,4 м, состоящий из трех частей. Внутри аппарата имеются плиты 1, 2 и 3. На нижней дырчатой плите 1 насыпан слой кварца. Между слоем кварца и плитой 2 установлен электрический подогреватель 6, включаемый лишь при пуске аппарата. В плиту 2 ввальцованы трубки 4, на которые надеты более широкие трубы 5, закрытые сверху и имеющие отверстие только снизу в кольцевом пространстве, образуемом между ними и трубками 4. Комбинация двойных трубок 4 и 5 носит название трубок Фильда. На второй плите расположен небольшой слой кварца, на котором находится ванадиевый катализатор. Сверху катализатор покрыт небольшим слоем кварца. Нижний слой кварца предназначен для равномерного распределения поступающего газа по всей поверхности катализатора, а верхний — для предупреждения расслаивания массы.

Сернистый газ входит через штуцер 7 и, пройдя слой кварца, поступает в тонкие трубки 4, далее идет в кольцевое простран-

во, образованное толстыми и тонкими трубками, и, нагревшись до 430° , входит в контактную массу, где контактируется примерно на 90%. Выделяющееся при этом тепло отдается через трубки 4 и 5 поступающему на контактирование свежему газу. Газ, охладившись с 470 до 430° и пройдя через слой кварца на второй и третьей полках, поступает в слой контактной массы на полке 3, где он дополнительно контактируется на 5—7%, после чего через штуцер 8 выходит в теплообменник. Общий процент контактирования составляет 95—97. Сутсная производительность одного аппарата около 40 т при концентрации SO_2 6—7%.

Абсорбция

Абсорбция SO_3 во всех контактных системах, как правило, осуществляется в две стадии: в первом абсорбере SO_3 абсорбируется 18—20%-ным олеумом, во втором абсорбере поглощение оставшегося в газе SO_3 производится 98%-ной серной кислотой. Серная кислота такой концентрации обладает наилучшей абсорбционной способностью по отношению к SO_3 , что объясняется следующим: она, как и более разбавленные ее растворы, имеет упругость паров SO_3 , равную нулю, и поэтому поглощает SO_3 лучше, чем более крепкие кислоты и олеум. Упругость водяных паров над этой кислотой также равна нулю и поэтому весь SO_3 поглощается жидкой кислотой, тогда как для более разбавленных кислот, благодаря наличию водяных паров при их взаимодействии с SO_3 , образуется весьма трудно улавливаемый туман серной кислоты.

Основными аппаратами абсорбционного отделения являются олеумный и моногидратный абсорберы. Олеумный абсорбер (рис. 26) представляет собой вертикальный железный цилиндр 1, футерованный внутри кислотоупорным кирпичом 2. Внизу цилиндра расположена колосниковая решетка 3, на которую насыпаются кольца Рашига. Газ поступает на абсорбцию снизу через штуцер 4 и выходит сверху через штуцер 5; орошающая серная кислота поступает сверху через штуцер 6 и через отверстия верхней распределительной плиты 7 равномерно орошает поверхность насадки. Полученный олеум через штуцер 8 отводится в хранилище.

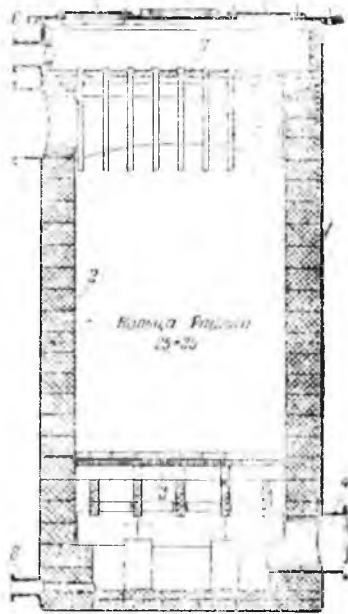


Рис. 26. Олеумный абсорбер:

1 — цилиндр, 2 — футеровка, 3 — колосниковая решетка, 4 — штуцер для входа газа, 5 — штуцер для выхода газа, 6 — штуцер для входа кислоты, 7 — распределительная плита, 8 — штуцер для выхода олеума.

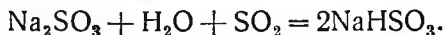
Моногидратный абсорбер по конструкции и размерам почти ничем не отличается от сушильной башни. Выделяющееся в результате абсорбции серного ангидрида тепло отводится посредством оросительных холодильников.

Расходные коэффициенты

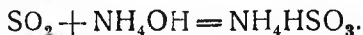
Общий процент использования серы в контактной системе (с учетом всех потерь) должен составлять не менее 90. Лучшие заводы, работающие по системе Герресгоф-Байера, на 1 т продукции расходуют 0,88 т колчедана (45%-ного), около 80 кВт-ч электроэнергии и 50—60 м³ воды при температуре около 15°.

Использование отходящих газов контактных систем

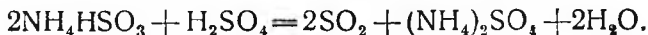
Отходящие газы контактных систем, содержащие 0,2—0,7% SO₂, используются для получения бисульфита натрия NaHSO₃ поглощением SO₂ раствором соды. Процесс этот может быть выражен следующими уравнениями:



Помимо этого, отходящие газы используются для получения 100%-ного SO₂ и сульфата аммония. Сначала образуется бисульфит аммония по реакции:



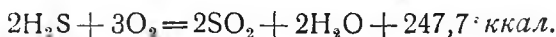
Затем бисульфит аммония разлагают серной кислотой и получают серноокислый аммоний, идущий на удобрение, и 100%-ный SO₂ по реакции:



Полученный сернистый газ сжижают и разливают в баллоны.

Производство серной кислоты методом мокрого катализа

Последнее время за границей начало работать несколько установок по производству серной кислоты из сероводорода, получаемого в качестве отхода на коксовых заводах. Содержание H₂S в отходящих газах после регенерации колеблется от 10 до 30%. При сжигании этого газа образуется SO₂ по реакции:



Образовавшуюся газовую смесь, содержащую 4—7% SO₂ и 5—8% O₂, не подвергают осушке, а во влажном состоянии при температуре около 400° непосредственно направляют в контактные аппараты («мокрый катализ»). Из контактных аппаратов прореаги-

ровавшие газы с температурой около 450° поступают в трубчатые конденсаторы, где образуется купоросное масло. Для «мокрого катализа» применяется ванадиевый катализатор, не отравляемый парами воды и дающий возможность в производственных условиях превратить до 98% SO_2 в SO_3 .

Задачи сернокислотной промышленности

В соответствии с требованиями народного хозяйства и обороны страны наша сернокислотная промышленность должна решить следующие основные задачи:

1. Освоить и всемерно расширить применение местного сырья и сырья, являющегося отходами других производств (углистый колчедан и отходы углеобогащения, кислые гудроны, отходящие газы цветной металлургии и электростанций и др.).

2. Значительно увеличить выработку серной кислоты за счет строительства новых заводов и дальнейшей интенсификации действующих.

3. Разработать новые более совершенные процессы (применение кислорода, повышенного давления, концентрированного газа и др.) и более совершенную аппаратуру (контактные аппараты, абсорберы, реакционные аппараты и др.).

4. Механизировать трудоемкие процессы (подача колчедана и удаление огарка).

5. Максимально использовать отходы сернокислотного производства (огарок, пыль из электрофильтров, шламы и др.).

6. Значительно сократить расходные коэффициенты по колчедану, азотной кислоте, электроэнергии.

Б. Производство элементарной серы

Применение и свойства серы

Сера известна была еще в глубокой древности. Особое значение сера приобрела в XII в., когда она стала применяться в качестве составной части черного пороха. В настоящее время сера применяется для производства серной кислоты, вулканизации каучука, производства порохов, получения сульфитов (в большом количестве применяемых в бумажной промышленности), в производстве спичек, в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и т. д. Начало применения серы для производства серной кислоты относится к концу XVIII в. В США и в настоящее время большая часть серной кислоты получается из серы.

Твердая сера существует в нескольких аллотропических видоизменениях как кристаллических, так и аморфных. Наиболее устойчивой модификацией кристаллической серы является ромбическая сера. Она плавится при $112,8^{\circ}$, при дальнейшем нагревании начинает буреть, затем густеет и при температуре около 200° начинает затвердевать; при повышении температуры до 300° сера становится жидкой, при $444,5^{\circ}$ она кипит. Уд. вес серы 2,07. Она

не растворима в воде, хорошо растворима в сероуглероде. При охлаждении расплавленная сера переходит в другую модификацию — моноклиническую серу, кристаллизующуюся в виде палочек. Уд. вес этой серы 1,96; темп. пл. 119° . Моноклиническая сера неустойчива и при температуре ниже 95° переходит обратно в ромбическую. Из некристаллических модификаций серы наибольшее значение имеет пластическая, или каучукоподобная сера, получаемая при выливании кипящей серы в холодную воду. Пластическая сера не растворима в сероуглероде, при стоянии быстро переходит в ромбическую.

В зависимости от температуры газообразная сера содержит разное число атомов в молекуле. В интервале температур от 800° до 1400° она состоит, главным образом, из двухатомных молекул; при понижении температуры двухатомные молекулы переходят в шестиатомные и восьмиатомные. Выше 1700° газообразная сера состоит из одноатомных молекул.

Сернистый газ, получаемый от сжигания серы, применяется не только для получения серной кислоты, но и для производства сульфита, бисульфита, для беления шерсти, соломы, перьев, в холодильном деле, для окуливания растений при борьбе с вредителями и др. Помимо этого сернистый газ применяется для синтеза некоторых боевых отравляющих веществ (дифенилхлорарсин, этилди-хлорарсин). Получаемый из сернистого газа и хлора хлористый сульфурил может быть применен для получения бромбензилцианида и фосгена.

Главнейшими производителями серы являются США (2,092 тыс. т в 1939 г.), Италия (372 тыс. т в 1938 г.) и Япония (175 тыс. т в 1936 г.).

В царской России серной промышленности почти не существовало, а с 1911 г. производство серы было совершенно прекращено. Потребность страны в сере покрывалась целиком за счет импорта, доходившего до 25 тыс. т в год. В настоящее время в СССР создана отечественная серная промышленность, и в ближайшее время производство серы будет настолько широким, что значительные количества ее могут направляться на получение сульфитцеллюлозы и серной кислоты.

Производство серы из самородных руд

Существует несколько способов получения серы из самородных руд¹: 1) выплавка из руды за счет сжигания части серы; 2) выплавка перегретым паром и водой; 3) экстракция растворителями (сероуглерод, керосин) и высококипящими растворами хлористых солей Ca, Mg, Na.

В промышленности применяются, главным образом, первые два способа.

¹ Сырье для получения элементарной серы и метод получения ее по Фрашу описаны в главе „Минеральное сырье“, стр. 25.

Получение серы в кучах и печах Жилля

Получение серы из самородных серных руд началось в Италии в шестидесятых годах прошлого столетия. Сначала выплавку серы вели в кучах («калькареллах»), сложенных из руды, причем необходимое тепло получалось за счет сжигания большей половины серы, имевшейся в руде. Способ оказался нерентабельным и вскоре был оставлен. Взамен калькарелл серу начали выплавлять в особых печах-калькаронах (рис. 27). Калькарона представляет собой выложенную камнем наклонную площадку, на которую укладывают кусковую серную руду в количестве до 2000 м³. Сверху руду покрывают слоем гипса и поджигают. Выплавка серы осуществляется за счет

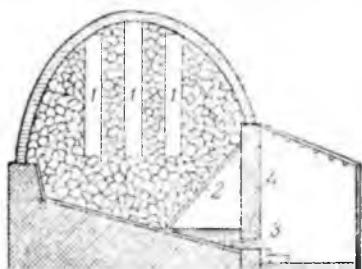


Рис. 27. Калькарона:

1 — воздушные каналы, 2 — колосник, 3 — отверстие, 4 — стенка.

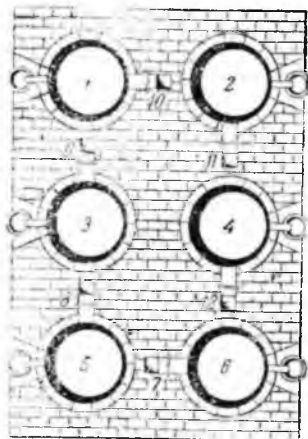


Рис. 28. Печь Жилля:

1 — 6 — камеры, 7 — 12 — каналы.

сжигания 30—40% той серы, которая содержится в самой руде. Зажигание серы производится через воздушные каналы 1. Выплавленная сера просачивается через колосник 2 и через отверстие 3 в стенке 4 выпускается в специальные формы. Процесс длится от 1 до 3 месяцев. Готовый продукт содержит 98—99% S.

Более совершенный способ получения серы выплавкой из руд осуществляется в многокамерных печах Жилля (рис. 28). Основное преимущество печей Жилля перед калькаронами состоит в значительно большем использовании тепла частично сгорающей серы. Современная печь Жилля состоит из шести каменных камер 1—6, соединенных между собой системой каналов 7—12, по которым циркулируют горячие дымовые газы и воздух. Воздух входит в камеру, наполненную отработанной горячей пустой породой, нагревается и поступает в камеры плавления. В шестикамерной печи выплавка серы идет одновременно в двух камерах.

Из камер плавления горячие газы проходят две камеры, заполненные свежей рудой, которая подсушивается и прогревается. После этого газы выбрасываются в атмосферу или могут быть использованы на сернокислотном заводе, так как они содержат сернистый газ. Расплавленная сера по наклонному полу камер стекает в специальные формы. Чистота серы, полученной этим способом, колеблется от 97,5 до 98,5%.

Паровая плавка

Для руд с большим содержанием серы, особенно гипсовых, в Италии применяется способ паровой плавки. Плавка эта осуществляется в наклонно расположенных котлах (рис. 29). Передний

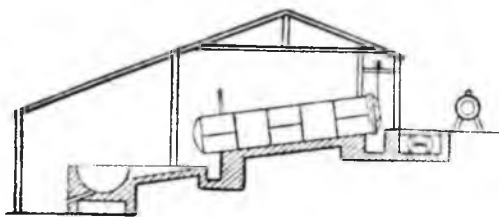


Рис. 29. Паровой котел для выплавки серы из кусковой руды.

конец котла имеет съемную крышку. Руда загружается в вагонетку, в дне которой имеются отверстия для стока расплавленной серы. Через открытый передний конец котла вдвигается вагонетка, крышка закрывается и в котел подается перегретый пар с температурой 140° . Выплав-

ленная сера собирается у нижнего конца котла, откуда периодически выпускается. В отработанной руде остается 13—14% серы, что является весьма существенным недостатком этого способа. Паровая плавка требует также более высоких эксплуатационных затрат, чем печи Жилля. Однако капитальные затраты на сооружение установки паровой плавки значительно ниже капитальных затрат на сооружение печей Жилля.

Автоклавный метод

В СССР для выплавки серы из руд ряда месторождений применяется автоклавный метод. Автоклав (рис. 30) представляет собой вертикальный железный цилиндр 1, рассчитанный на работу при давлении 6 *ата*. Через верхний люк 2 автоклава загружается 3—4 т измельченной серной руды, затем подается вода (приблизительно в количестве 15% от веса руды) для смачивания, после чего по трубе 3 пускают острый пар, нагревающий всю массу руды до 140 — 150° .

Процесс плавления в автоклаве длится около 3 час. Выплавленная жидкая сера выпускается под давлением через нижний патрубок 4 и по желобам разливается в ящики-вагонетки, а затем также по желобам поступает в формы. Пар выпускается через патрубок 5, давление снижается до атмосферного и через нижний люк выгружается отработанная порода.

Автоклавы работают периодически и являются сравнительно мало производительными. В зависимости от процентного содержания серы в руде выход колеблется от 30 до 70%.



Рис. 30. Автоклав:

1 — цилиндр, 2 — люк для загрузки руды, 3 — труба для подачи пара, 4 — выход жидкой серы, 5 — труба для выхода пара.

Автоклавный пароводяной метод находит применение для выплавки серы как непосредственно из руд, так и из флотационных концентратов. На плавку в этом случае поступает концентрат с содержанием 60—80% серы, причем извлекается 60—80% содержащейся в нем серы. При введении некоторых добавок в шихту процент извлечения может быть увеличен до 85—90.

Способ Фраша

При определенных условиях перегретой водой выплавляют серу из руды под землей на месте залегания. Так добывается сера в США — $\frac{2}{3}$ всей мировой продукции серы. Для применения этого способа, известного под названием способа Фраша, необходим ряд условий: достаточная глубина залегания серных пластов, достаточная плотность покрывающих пород, достаточно богатая по содержанию руда и наличие вблизи месторождения достаточных ресурсов воды и топлива. Из всех известных месторождений этим условиям удовлетворяют только мощные месторождения США. Принцип этого способа описан на стр. 25.

В последнее время ведутся исследовательские работы по извлечению серы из самородных руд другими методами — отгонкой серы при помощи горячих инертных газов, извлечением серы растворителями (сернистый аммоний, дихлорэтан) и др.

Получение серы из сульфидных руд

Источником для получения серы могут служить также сульфидные руды, в первую очередь колчедан, а также сернистый газ.

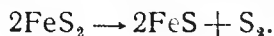
Был предложен ряд способов получения элементарной серы из пирита непосредственно и из сернистого газа. Однако промышленное применение получили только следующие способы.

1. Термическая возгонка части серы, входящей в состав пирита.

2. Восстановление сернистого газа твердыми или газообразными восстановителями.

3. Восстановительная плавка медного колчедана по методу Оркла.

Первый метод в СССР был технически разработан Уральским научно-исследовательским химическим институтом и осуществлен в промышленном масштабе на одном из уральских заводов. Сущность этого метода заключается в отщеплении при температуре выше 600° одного атома серы из колчедана по уравнению:



Необходимое тепло получается за счет сжигания FeS до Fe_2O_3 и SO_2 . Процесс осуществляется в шахтной печи, загружаемой сверху кусковым колчеданом или брикетами флотационного колчедана.

В верхней зоне печи происходит подсушка руды идущими снизу горячими газами, затем идет зона разложения FeS_2 и, нако-

нец, зона горения FeS. Воздух подается в нижнюю часть печи в таком количестве, чтобы его только хватало на горение FeS.

Газы, содержащие серу, проходят через холодильники, кварцевые фильтры и серные камеры и после выделения серы (в указанных аппаратах) или выбрасываются в атмосферу или могут быть использованы для производства серной кислоты.

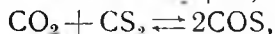
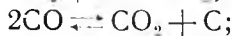
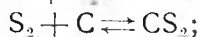
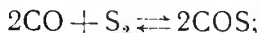
Метод имеет следующие недостатки: 1) выход элементарной серы составляет не более 50% от всей содержащейся в колчедане серы; 2) получается большой процент серы в огарке в силу того, что воздух для горения FeS дается без избытка; 3) уходящий сернистый газ необходимо использовать тут же на месте.

Получение серы восстановлением сернистого газа

Для восстановления сернистого газа в качестве восстановителя можно применить уголь, CO, H₂, H₂S, CH₄ и др. При взаимодействии SO₂ с раскаленным углем протекают реакции:



Однако при этом возникает и ряд побочных реакций:



так что большая часть серы получается не в элементарном виде, а в виде различных сероуглеродистых соединений.

Если, однако, газовую смесь, вышедшую из сферы взаимодействия с углем, пропустить затем через камеру с катализатором в присутствии достаточного избытка SO₂, то большинство других соединений серы разрушается с образованием элементарной серы. В качестве катализаторов применяются окислы железа и алюминия или природный боксит. Процесс может быть осуществлен в двух вариантах.

1. Газ, содержащий SO₂, проходит через раскаленный уголь с такой скоростью, что при выходе из зоны реакции в газе остается достаточное количество непрореагировавшего SO₂. Далее газы поступают в катализаторную камеру, где побочные соединения серы разрушаются сернистым газом.

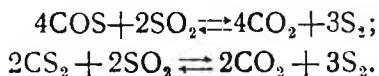
2. Часть газов, содержащих SO₂, проходит через раскаленный уголь с такой скоростью, что SO₂ полностью восстанавливается. Далее газовая смесь идет в катализаторную камеру, куда поступает и другая часть содержащих SO₂ газов. На основе второго принципа работает один завод в Швеции. Основным недостатком метода является то, что значительная часть восстановителя тратится на связывание кислорода, имеющегося в содержащих SO₂ газах.

Восстановление SO_2 можно также проводить газовыми восстановителями непосредственно в катализаторной камере без пропускания газа через раскаленный уголь. Такая схема осуществлена на одном из наших заводов. В качестве восстановителя применен генераторный газ. Эта схема сравнительно с вышеописанной имеет еще один недостаток — инертный газ вводится дважды: с сернистым газом и с генераторным газом, что увеличивает продолжительность процесса в катализаторной камере и усложняет процесс улавливания серы.

Метод Оркла

Акц. о-вом Оркла (Норвегия) осуществлен процесс восстановления сернистого газа углем в сочетании с процессом плавки медистого колчедана на штейн в ватер-жакете¹. Схема получения серы из сульфидов по методу Оркла изображена на рис. 31. В ватер-жакет 1 сверху загружается шихта, состоящая из медистого колчедана в смеси с коксом, кварцем и известняком. Воздух, необходимый для плавки шихты, подается вентилятором 11 в ватер-жакет через расположенные внизу фурмы с таким расчетом, чтобы в отходящих газах содержание кислорода было равно нулю. Выходящий из печи газ с температурой $420\text{--}450^\circ$ содержит пары элементарной серы, SO_2 , COS , CS_2 и H_2S . Образующийся в ватер-жакете 1 «бедный штейн» перерабатывается во втором ватер-жакете 2 на «богатый». Содержание меди в «богатом штейне» поднимается до $45\text{--}50\%$.

Газы, образующиеся в результате второй плавки за счет дополнительного выжига серы, присоединяются к газам первой плавки и поступают на очистку от пыли сначала в камеру 3, а затем в электрофильтр 4. Освобожденные от пыли газы поступают в реакционную камеру 5, наполненную катализатором [боксит или особым образом приготовленный $\text{Al}(\text{OH})_3$], где при температуре 450° происходит разрушение побочных продуктов (COS и CS_2) с образованием элементарной серы за счет избытка SO_2 по реакциям:



Выходящие из реакционной камеры газы, содержащие серу и незначительные примеси SO_2 и H_2S , направляются в паровой котел 6, где при понижении температуры газов с 450 до 130° происходит конденсация основной массы серы. Одновременно в котле за счет теплоты газов получается пар. Несконденсировавшаяся в котле 6 сера осаждается в электрофильтрах 7. Из электрофильтров газ с незначительным содержанием SO_2 и H_2S поступает в охладительную башню 8, после чего, пройдя через башни 9, орошаемые известковым молоком для связывания остатков SO_2 и H_2S , выбрасывается в атмосферу. Для просасывания газов через систему установлен вентилятор 10.

¹ Устройство ватер-жакета см. в гл. IX.

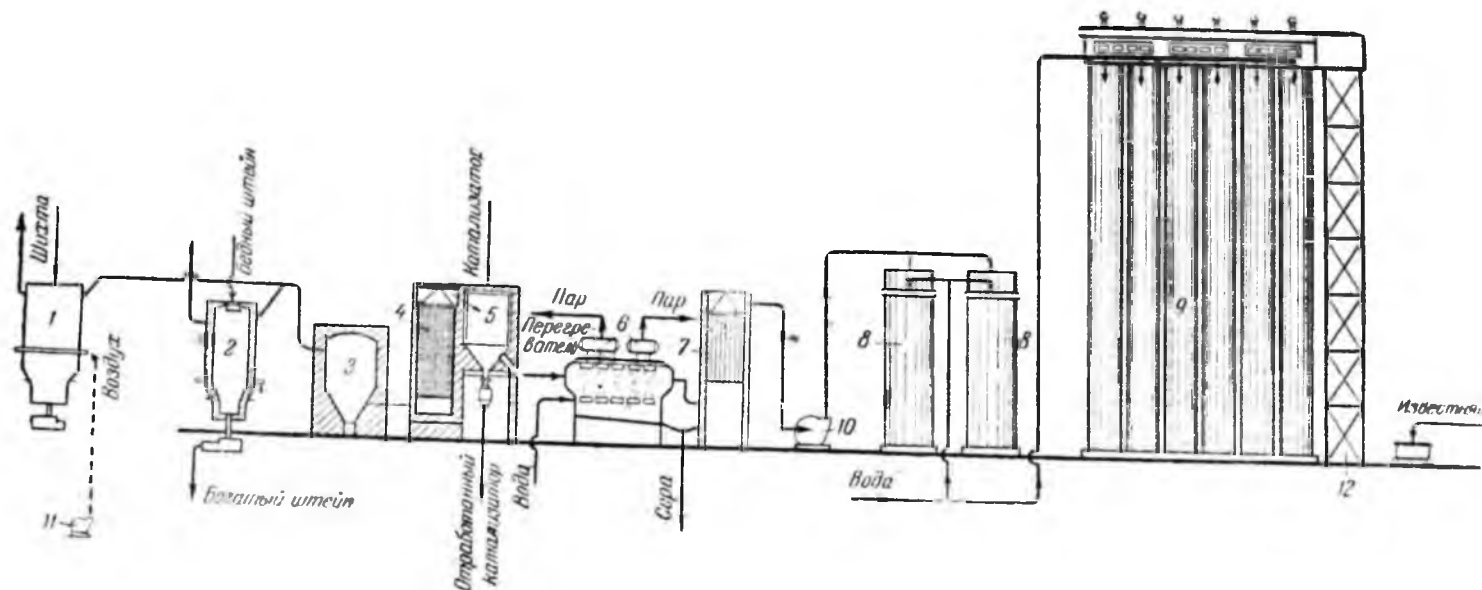


Рис. 31. Схема получения серы по методу Оркла:

1, 2 — ватер-жакеты, 3 — камера, 4 — электрофильтр, 5 — реакционная камера, 6 — паровой котел, 7 — электрофильтр, 8 — охлаждающие башни, 9 — башни, орошаемые известковым молоком, 10, 11 — вентиляторы, 12 — подъемник.

По этому способу наряду с богатым медным штейном удается получить около 80% всей серы, заключающейся в руде, в виде элементарной серы. По методу Оркла работает ряд заводов в Норвегии, Канаде, Португалии, СССР и других странах.

Наряду с достоинствами (объединение производства меди и серы, простота аппаратного оформления) способ Оркла имеет и недостатки.

1. Способ применим только для медистых руд и при условии одновременного получения медного штейна. Извлечение из руд одной серы является нерентабельным.

2. Содержащиеся в руде мышьяк и селен при переработке переходят в серу и загрязняют ее.

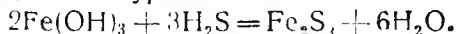
Получение серы из сероводородсодержащих газов

Сера в виде различных органических и неорганических соединений является неизбежным спутником ископаемых углей. Содержание серы в каменном угле колеблется от 0,5 до 3% и выше. При коксовании угля и газификации угля и кокса часть серы переходит в газ, главным образом в виде сероводорода. При выработке 1 т кокса очистка газа от сероводорода с регенерацией серы может дать от 2 до 5 кг серы. Очистка газа (коксового, светильного и др.) осуществляется сухим и мокрым методами. Оба метода представлены в промышленности различными вариантами, отличающимися составом очистителя, способами его регенерации, конструкцией аппаратов.

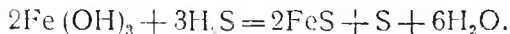
Сухая очистка газов

Существует несколько способов сухой очистки газов от сернистых соединений — болотной рудой, активированным углем, гашеной известью.

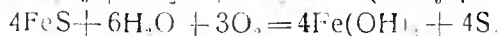
Очистка газов болотной рудой. Наибольшее распространение получил способ очистки газов от сероводорода при помощи болотной руды, содержащей $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Упрощенно процесс очистки может быть представлен уравнением:



В присутствии щелочи вместо Fe_2S_3 образуются FeS и свободная S:



Для регенерирования прореагировавшей массы ее поливают водой и перелопачивают, при этом происходит окисление сернистого железа кислородом воздуха с одновременным выделением элементарной серы по реакциям:



Активность массы падает с увеличением содержания в ней серы вследствие обволакивания серой частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$, и при содержании в ней около 50% S масса практически считается отработан-

ной. Образовавшаяся газоочистительная масса используется в качестве сырья для производства серной кислоты или элементарной серы. Извлечь серу из газоочистительной массы можно такими же методами, как из самородных руд, или при помощи того или иного растворителя

Очистка промышленных газов от сероводорода обычно производится в нескольких последовательно соединенных очистных ящиках. На рис. 32 изображена схема конструкции очистного

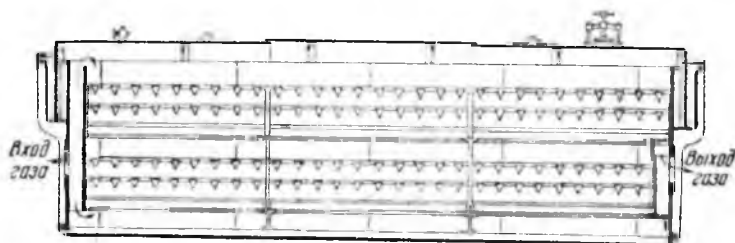


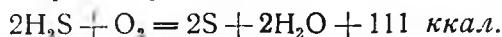
Рис. 32. Схема очистительного ящика с разделением в нем газового потока на две ветви.

ящика с разделением в нем газового потока на две ветви. Вместо ящиков в последние годы начали применять многополочные газоочистительные башни.

Очистка газа от сероводорода болотной рудой имеет существенные недостатки: периодичность процесса, громоздкость аппаратуры, трудность и вредность процесса перегрузки массы, получение серы в смеси с рудой. Попытки интенсифицировать процесс очистки газов от сернистых соединений путем поддержания очистной массы в подвижном состоянии (распыление массы в газовом потоке, передвижение по подам многоэтажной печи и др.) промышленной реализации пока не получили.

Очистка газов активированным углем. Получение чистой серы при очистке коксового газа от сероводорода более или менее удовлетворительно в настоящее время разрешено двумя методами: 1) методом сухой очистки при помощи активированного угля и 2) методом мокрой очистки при помощи некоторых растворов.

Метод очистки газов от сероводорода активированным углем применяется в Германии фирмой И. Г. Сущность метода (рис. 33) заключается в следующем: коксовый газ, смешанный с 3—4% воздуха с примесью аммиака (около $0,3 \text{ г/м}^3$), пропускается через фильтр 1, наполненный активированным углем. Здесь сероводород окисляется до серы по реакции:



Роль активированного угля двойка: с одной стороны, он является катализатором, а с другой — адсорбентом для образовавшейся при окислении серы. После насыщения угля серой в первом фильтре ток газа переключается во второй фильтр 2. В это время сера из угля первого фильтра извлекается обработкой рас-

твором сернистого аммония, который растворяет серу, причем образуется многосернистый аммоний. Уголь сушится и снова возвращается в процесс. Насыщенный раствор многосернистого аммония из бака 3а насосом 9 перекачивается в сосуд 4, откуда поступает в кипятильник 5, где разлагается. При этом сернистый аммоний (вернее аммиак и сероводород) переходит в пары и конденсируется в конденсаторе 7, а сера выделяется. Отделенная в центрофуге 6 от маточного раствора сера является готовой продукцией. Из конденсатора 7 сернистый аммоний снова направляется в производство.

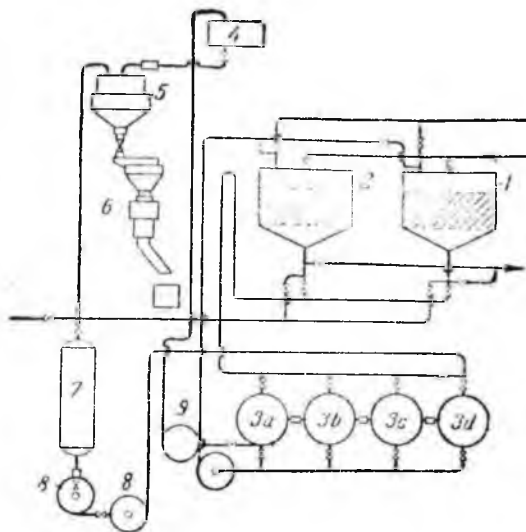


Рис. 33. Схема очистки газов от сероводорода активированным углем:

1, 2 — поглотительные фильтры с активированным углем, 3а, 3б, 3с, 3д — баки, 4 — сосуд, 5 — кипятильник, 6 — центрофуга, 7 — конденсатор, 8 — бак, 9 — насосы.

Получаемая по этому методу сера представляет собой довольно чистый продукт, содержащий 99% серы. К недостаткам метода относятся большие потери угля при регенерации (5—15%) и громоздкость установки.

Попытки применить вместо угля для улавливания серы другие сорбенты (силикагель, глину, лигнит) промышленного применения не получили.

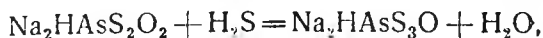
Мокрая очистка газов

Принцип мокрой очистки газов для всех способов является общим и заключается в следующем: подвергаемый очистке газ поступает в башню-скруббер, орошаемую соответствующим раствором, который поглощает сернистые соединения. Из скруббера раствор поступает в другую башню — регенератор, где сера выделяется из раствора, а регенерированный раствор возвращается снова на орошение скруббера.

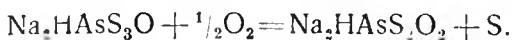
В качестве поглотителей для H_2S применяются: суспензия гидроксида окиси железа в аммиачном растворе, раствор соды и солей мышьяка, содовый раствор с сероукислым никелем и др.

Из применяемых в промышленности мокрых способов получения серы при очистке промышленных газов наибольшее распространение получил способ Тайлокс. По этому способу поглощение сероводорода из газов производится слабым содовым раствором с добавкой к нему мышьяковистого ангидрида. Химизм процессов,

происходящих в абсорбере и регенераторе, заключается в том, что в абсорбере кислород сульфомышьяковой соли замещается серой



а в регенераторе сера вытесняется обратно кислородом:



Абсорбция и регенерация производятся в установке башенного типа системы Тайлокс (рис. 34). Поступающий на очистку газ проходит через абсорбер 1, где орошается подаваемым сверху раствором. Отработанная жидкость стекает в бак 2 и оттуда насосом перекачивается в нижнюю часть регенератора 3, в который снизу же одновременно подается сжатый воздух. Образовавшаяся сер-

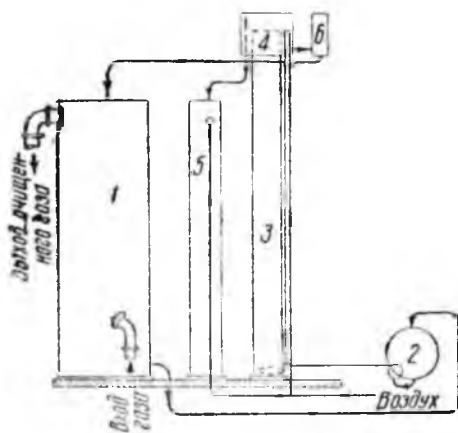


Рис. 34. Схема установки Тайлокс:

1 — абсорбер, 2 — бак, 3 — регенератор, 4 — пеноотделитель, 5 — башня, 6 — регулятор постоянного уровня.

ная пена отделяется от регенерированного раствора в пеноотделителе 4. Регенерированный раствор через регулятор постоянного уровня 6 поступает в абсорбер 1. Серная пена перетекает в следующую башню 5, где дополнительно подвергается воздействию воздуха. В результате получают нижний слой жидкости и верхний слой серной пены. Получаемая после фильтрования сера отличается большой чистотой, зольность ее не превышает 2%. После расплавления паром и отливки в формы сера достигает чистоты 99,5—99,9%. Выход серы составляет 95—97%. На некоторых заводах вместо соды начали применять аммиак.

Помимо описанного мокрого способа (Тайлокс) существуют и другие: железо-аммиачный, железо-содовый (Феррокс) и пр.; однако они менее совершенны, а потому менее распространены.

В СССР изучается вопрос одновременного получения соды и серы на основе усовершенствования способа Леблана (из CaS) и способа Сольве.

Очистка серы

Очистку серы, полученной обычными способами и содержащей 98—99% S, производят в рафинировочных печах.

Рафинировочная печь (рис. 35) состоит из чугунного котла 1 для расплавления серы, перегонной реторты 2 и конденсационной камеры 3. Реторта обогревается горячими топочными газами, полученными от сжигания топлива в топке 4. Загружаемая в котел сера плавится и по боковой трубке 5 стекает в реторту 2, где

и возгоняется. Часть возгонянной серы осаждается в виде серного цвета на стенах камеры, а часть превращается в жидкость и стекает по наклонному поду в приемник 6. Потери серы при рафинировании составляют от 2 до 2,5%.

Рафинированная сера выпускается в продажу в виде серного цвета, а также черенковой серы или серы в палочках, получаемой при застывании серы расплавленной и разлитой в формы.

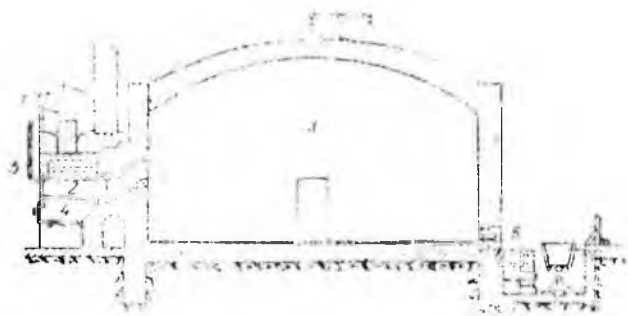


Рис. 35. Рафинировочная печь:

1 — чугунный котел, 2 — перегородка, 3 — конденсационная камера, 4 — топка, 5 — решетка, 6 — приемник.

Обычный метод анализа серы сводится к определению в ней влажности, битуминозных веществ, золы, мышьяка и селена. В сере, применяемой в качестве инсектицида, определяется также и кислотность. Анализы производятся согласно условиям, предусмотренным ОСТ 6584 и 6855.

Литература

1. Производство серной кислоты, под ред. К. М. Малина, ГОНТИ, 1938.
2. Кирш А. И. и Сосновский Н. П., Концентрирование серной кислоты, ГОНТИ, Госхимиздат, 1940.
3. Амелин А. Г., Производство серной кислоты контактным способом, ГОНТИ, 1939.
4. Малин К. М., Технология серной кислоты и серы, Госхимиздат, 1941.

ГЛАВА V

СВЯЗАННЫЙ АЗОТ

Значение связанного азота

Соединения азота — аммиак, азотная кислота и ее соли имеют огромное народнохозяйственное и оборонное значение. Непрерывно развивающееся сельское хозяйство требует большого количества различных удобрений, среди которых азотные удобрения занимают одно из первых мест. Без азотных соединений невозможно производство таких важнейших продуктов, как органические красители, искусственное волокно и кожа, кальцинированная сода и т. п. Не менее важную роль играют азотные соединения в военной промышленности, так как главнейшие взрывчатые вещества (нитроглицерин, нитроклетчатка, тротил и др.) получают путем нитрования органических веществ азотной кислотой.

Азот в природе встречается в свободном состоянии как составная часть воздуха, а также в виде азотнокислых солей, главным образом азотнокислого натрия, и в органических соединениях (торф, каменный уголь). Получение соединений азота из воздуха, несмотря на неограниченные количества его, сопряжено с такими большими трудностями, что впервые производство это удалось создать только в начале XX в. Запасы же связанного азота в органических ископаемых (углях) и в форме селитры довольно ограничены.

До 1903 г. важнейшим источником получения соединений азота были природные залежи натриевой селитры, сосредоточенные главным образом в южно-американской республике Чили.

Другим источником азотных соединений являлся аммиак, получаемый в качестве побочного продукта при коксовании каменного угля и при производстве светильного газа. К концу первой мировой войны (1914—1918 гг.) этим путем получалось в год около 2 млн. т азотных продуктов в пересчете на сульфат аммония; в 1929 г. это производство возросло до 2,2 млн. т. В настоящее время почти все коксовые печи снабжены установками для улавливания аммиака из отходящих газов. Однако вследствие ограниченности запасов коксующихся углей количество получаемого таким образом аммиака было недостаточно и покрывало, например, в 1929 г. менее $\frac{1}{3}$ мировой потребности в азотных продуктах.

Ограниченность запасов чилийской селитры, их отдаленность от основных потребителей, а также стремление освободиться от зависимости в привозном сырье для производства взрывчатых веществ и удобрений заставили ученых усиленно работать над решением задачи использования свободного азота воздуха для получения азотных соединений. Долгое время препятствием к использованию азота воздуха являлась его химическая инертность. Лишь в самом начале XX в. удалось использовать азот воздуха путем его окисления в вольтовой дуге при температурах 3500—4000° («дуговой» способ). В результате этого процесса получались газы с содержанием 2—3% окиси азота, которая в дальнейшем перерабатывалась на азотную кислоту. Первый завод, работавший по «дуговому» способу, был построен на Ниагарском водопаде в США в 1902 г. В 1905 г. Биркеланд и Эйде построили завод в Норвегии. Позднее по этому методу связывания атмосферного азота были построены заводы в Германии, Франции и других странах. Получение связанного азота таким способом требовало затраты большого количества электроэнергии и могло быть осуществлено лишь на базе дешевой гидроэлектрической энергии. Так, на 1 т связанного азота по дуговому способу расходовалось до 60 тыс. кВт-ч электроэнергии. Этот способ не получил значительного распространения и к настоящему времени полностью оставлен.

В период 1903—1913 гг. был разработан и освоен цианамидный метод связывания азота, основанный на способности карбида кальция присоединять азот при температурах 1000—1100°. Расход электроэнергии на получение 1 т связанного азота в форме цианамиды кальция значительно меньше, чем при дуговом способе, и составляет 10—12 тыс. кВт-ч. Этот способ до настоящего времени еще не потерял своего промышленного значения, однако удельный вес его в мировой продукции связанного азота падает вследствие бурного развития производства синтетического аммиака.

В 1913 г. Габеру и Бошу в Германии в результате продолжительной работы удалось разработать и осуществить в промышленном масштабе синтез аммиака из водорода и азота. Этот способ оказался экономичнее дугового и цианамидного и поэтому быстро получил широкое распространение во всем мире.

На 1 т связанного азота (в форме аммиака) расходуется только около 5 тыс. кВт-ч, считая и расходуемое на производство водорода топливо.

По литературным данным мировая мощность производства одного только синтетического аммиака в 1936 г. выразилась цифрой в 3,5 млн. т. Есть основания считать эту цифру значительно преуменьшенной по сравнению с современной действительной мощностью.

Ориентировочно рост мирового производства соединений азота в пересчете на элементарный азот характеризуется данными табл. 7. В настоящее время свыше 70% связанного азота получается синтезом аммиака. В СССР первый завод синтетического аммиака был пущен в 1928 г.

Таблица 7

Мировое производство соединений азота (в тыс. т)

Годы	Источники связанного азота и способы его получения				
	чилийская селитра	каменноугольный аммиак	дуговой способ	цианамидный способ	синтетический аммиак
1913	430,0	284,0	15,0	38,2	7,0
1929	502,0	440,5	16,8	254,0	1122,0
1936	206,0	407,0	—	285,0	2000,0

А. Производство синтетического аммиака

Сырьем для производства синтетического аммиака служат азот и водород, получаемые отдельно, а затем смешиваемые в определенной пропорции, или же азотоводородная смесь, получаемая при переработке полуводяного генераторного газа методом конверсии.

Производство азота

Чистый газообразный азот, идущий на синтез аммиака, производство цианида кальция и т. п., получают исключительно из воздуха, подвергаемого глубокому охлаждению, так как все другие методы (химические, электрохимические) менее экономичны.

Для получения чистого азота из воздуха необходимо последний сначала превратить в жидкость и затем разделить ее ректификацией на азот и кислород. Превратить воздух, как и всякий газ, в жидкое состояние возможно только в том случае, если понизить его температуру ниже критической ($-140,7^\circ$). Критическое давление воздуха равно 38,4 ат. Для превращения воздуха в жидкость при атмосферном давлении необходимо его охладить до -193° .

В табл. 8 приведены физические свойства некоторых газов. Данные о воздухе относятся к началу сжижения.

Таблица 8

Физические свойства газов

Наименование	Температура кипения в $^\circ\text{C}$ при 1 атм	Критическая температура в $^\circ\text{C}$	Критическое давление в атм
Кислород	$-183,0$	$-118,8$	51,35
Воздух	$-193,0$	$-140,7$	58,1
Азот	$-195,67$	$-147,1$	34,6
Водород	$-252,81$	$-239,9$	13,2

В технике для достижения низких температур (глубокого холода) применяют почти исключительно холодильные (воздушные) машины, основанные на свойстве газов (воздуха) при расширении в определенных условиях охлаждаться. В зависимости от условий расширения различают две системы получения глубокого холода, основанные на различных принципах.

Расширение идеальных газов

При расширении идеального газа без совершения им внешней работы при условии отсутствия теплообмена с окружающей средой температура газа не изменяется, так как согласно закону Джоуля «энергия идеального газа есть функция только температуры и не зависит от объема и давления газа». При адиабатическом расширении идеального газа с совершением внешней работы (например при расширении газа в цилиндре с поршнем) последняя совершается за счет изменения внутренней энергии газа и поэтому температура его понижается.

Температура, до которой в этом случае охлаждается газ, определяется по формуле:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}},$$

где T_2 — конечная температура газа,

T_1 — начальная температура газа,

P_2 — конечное давление,

P_1 — начальное давление,

$k = \frac{C_p}{C_v}$ — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме.

Если расширение совершается не по адиабате, а по политропе, то в вышеприведенное уравнение вместо k необходимо ввести показатель политропы n .

Если, например, n равно 1,3, газ сжат до давления 200 ат, охлажден в водяном холодильнике до 25° и совершает работу, расширяясь в цилиндре машины до 4 ат, то согласно подсчету по указанной формуле $T = 121^\circ$, т. е. температура газа понизится на 177°. Этот принцип получения низких температур положен в основу технологических схем получения холода в аппаратах Клода для разделения воздуха и коксового газа, в аппаратах Гейландта для разделения воздуха и в других.

Расширение реальных газов

Идеальные газы подчиняются законам Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Авогадро и Джоуля. Реальные газы этим законам в точности не подчиняются; наблюдаются отклонения тем большие, чем ниже температура и выше давление. При расширении реального газа без совершения внешней работы и без теплообмена с окружающей средой

совершается работа против сил притяжения между молекулами, что и обуславливает понижение температуры газа. Джоуль и Томсон впервые наблюдали и изучили это явление охлаждения газов при расширении без совершения внешней работы, поэтому это явление получило название эффекта Джоуля-Томсона. Эффект Джоуля-Томсона используется для получения низких температур в аппаратах Линде для разделения воздуха и коксового газа, а также в аппаратах Гейландта и других. Величина эффекта Джоуля-Томсона зависит от падения давления и от начальной температуры, при которой воздух начинают дросселировать (перепускать газ с высокого давления на низкое, без совершения внешней работы). Значения эффекта расширения Джоуля-Томсона для воздуха приведены в табл. 9.

Таблица 9

Понижение температуры при дросселировании воздуха

Температура в °К	Начальное давление							
	50 ата		100 ата		150 ата		200 ата	
	конечное давление	понижение температуры	конечное давление	понижение температуры	конечное давление	понижение температуры	конечное давление	понижение температуры
370	0	10,6	0	20,6	0	28,3	0	35,2
260	0	15,1	0	29,0	0	41,5	0	51,5
220	0	22,4	0	44,9	0	62,8	0	74,4
180	0	35,1	0	71,6	19,8	60,4	28,6	53,5
140	0	7,5	37	8,9	36,5	9,4	36,5	9,3

Метод сжижения газов по Линде

Данные табл. 9 показывают, что падение температуры не является значительным даже при большой разности давлений. Поэтому однократным дросселированием, несмотря на применение весьма высоких давлений, нельзя понизить температуру газа настолько, чтобы его можно было превратить в жидкость. С помощью повторного дросселирования, применяя так называемый регенеративный принцип, Линде удалось достигнуть весьма низких температур. Сущность этого принципа состоит в непрерывном использовании понижения температуры при дросселировании для последующего охлаждения новых порций газа. Для этой цели применяется противоточный теплообменник, который служит для охлаждения сжатого газа, идущего к дроссельному вентилю, за счет холода дросселированного газа, что приводит к понижению начальной температуры расширения.

На рис. 36 изображена простейшая схема установки Линде для сжижения воздуха. В этой схеме применяется водяное охлаждение сжатого в компрессоре газа и простое дросселирование с противоточным холодильником. Воздух сжимается компрессором 1 от давления P_1 до давления P_2 , причем температура его поднимается от T_1 до T_4 . Нагретый газ поступает в холодильник 2, где охлаждается водой до начальной температуры T_1 . Поступающий в теплообменник 3 воздух с температурой T_1 и при давлении P_2 охлаждается до температуры T_2 за счет более холодных газов, идущих в противоположном направлении. Пройдя теплообменник 3, сжатый газ дросселируется в вентиле 4 до давления P_1 , причем температура его падает до T_3 . Расширенный газ, проходя через теплообменник 3, нагревается до температуры T_1 , отдавая



Рис. 36. Схема сжижения воздуха по Линде:

1 — компрессор, 2 — холодильник, 3 — теплообменник, 4 — дроссельный вентиль, 5 — резервуар для жидкого воздуха.



Рис. 37. Цикл Линде с двойным дросселированием:

1, 2 — компрессоры, 3 — теплообменник, 4 — дроссельные вентили.

свой холод воздуху высокого давления, температура которого понижается до температуры T_2 . Расширенный газ при температуре T_1 снова направляется в компрессор, и цикл повторяется непрерывно до тех пор, пока в резервуаре 5 не начнет получаться жидкий воздух.

Холодопроизводительность установок глубокого охлаждения Линде приблизительно пропорциональна разности давлений, тогда как затрата работы на сжатие газа пропорциональна логарифму отношения давления сжатого газа к давлению газа до сжатия. Поэтому целесообразно часть газа не дросселировать до 1 атм, а вернуть его в компрессор при повышенном давлении и тем самым уменьшить расход работы на сжатие этой части газа.

Схема такой установки с двойным циклом изображена на рис. 37. Воздух с давлением P_1 поступает в компрессор 1, где он сжимается до среднего давления P_2 . После сжатия и охлаждения в водяном холодильнике (на рисунке не показан) к нему присоединяется из цикла часть воздуха, дросселированного до того же давления. В компрессоре 2 воздух сжимается до давления P_3 . Сжатый воздух поступает в теплообменник 3, где охлаждается за счет холода, идущего навстречу газу, дросселированного до P_2 и P_1 , затем дросселируется до давления P_2 . Часть

его a поступает в теплообменник, другая же часть ($l-a$) дросселируется далее до P_1 . Сжиженная часть выводится из цикла, не-сжиженная поступает в теплообменник.

Расход работы на 1 г жидкого воздуха при условии, что $P_1 = 1$ ат, $P_2 = 50$ ат, $P_3 = 200$ ат, $T_1 = 288^\circ \text{K}$, составляет 1,15 квт-ч/кг против 2,86, расходуемых при простом дросселировании в аналогичных условиях. Таким образом дросселирование выгоднее вести не между двумя интервалами давлений, а между тремя.

Наименьший расход работы, необходимый для получения 1 кг жидкого воздуха, достигается при двойном дросселировании и предварительном охлаждении с помощью аммиачной холодильной машины и составляет около 700 квт-ч/кг. Анализ цикла с двойным дросселированием показывает, что наименьший расход работы на сжижение воздуха при условии, что $P_1 = 1$ ат, а $P_2 = 200$ ат достигается при среднем давлении около 50 ат.

Метод сжижения газов по Клоду

Цикл Клода с использованием в качестве источника холода для сжижения газов внешней работы газа, расширяющегося в детандере, представлен на рис. 38. В компрессор 1 газ поступает с давлением P_1 (1 ат) и сжимается до давления P_2 (40—50 ат). После сжатия газ охлаждается в водяном холодильнике 2 и поступает в противоточный теплообменник 3, где он охлаж-

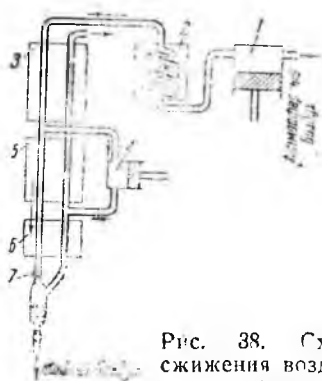


Рис. 38. Схема сжижения воздуха по Клоду:

1 — компрессор, 2 — холодильник, 3 — теплообменник, 4 — детандер, 5, 6 — теплообменники, 7 — дроссельный вентиль.



Рис. 39. Схема установки акад. Кавица.

дается за счет воздуха низкого давления, идущего ему навстречу. Пройдя теплообменник, сжатый газ разветвляется на два потока: один из них направляется в детандер 4, другой же идет через противоточные теплообменники 5 и 6 к дроссельному вентилю 7, где дросселируется. Сжиженная часть выводится из цикла, холодная же газообразная часть проходит теплообменники 6, 5 и 3. При выходе этой части газа из теплообменника 6 к нему присое-

диняется другая часть газа, расширенного в детандере, которая вместе с первой последовательно проходит теплообменники 5 и 3.

Обычно в детандер направляется 75—80% газа, а на дросселирование 20—25%, так как в этих условиях затрачивается минимальная работа на сжижение 1 кг газа.

В установках Гейландта 60% газа поступает в детандер, а 40% — на дросселирование.

Заслуживает внимания новая установка для получения жидкого воздуха, разработанная в Институте физических проблем Академии наук СССР в 1938—1939 гг. советским ученым академиком П. Л. Капица. В этой установке низкие температуры получаются при расширении воздуха в специально сконструированном турбодетандере. Схема цикла, осуществленного в полувальковском масштабе, изображена на рис. 39. Очищенный от пыли воздух, сжатый в компрессоре до давления 6—7 ат, поступает в регенераторы 1, по выходе из которых разветвляется на два потока. Первый поток направляется в турбодетандер 2, из которого сначала поступает в конденсатор 3, а затем, пройдя регенератор 1, выходит наружу. Второй поток из регенератора 1 поступает в межтрубное пространство конденсатора 3, где сжижается, и стекает в сепаратор 4. Применение низких давлений и турбодетандера делает этот способ весьма экономичным и эффективным. Коэффициент полезного действия этой установки значительно выше тех, которые достигнуты в ныне эксплуатируемых установках для получения жидкого воздуха. Турбодетандер, представляющий собой турбину с ротором весом 250 г, дает возможность получить в час от 25 до 30 кг жидкого воздуха. Через 45 мин. после начала работы установка дает первые 10 кг жидкого воздуха, тогда как в установках Линде, Клода и др. первые порции жидкого воздуха появляются через 5—6 час. работы. В настоящее время ведутся работы по использованию этого цикла для разделения воздуха.

Разделение жидкого воздуха на азот и кислород

Этот процесс основан на том, что данные газы имеют различные температуры кипения; азот кипит при $-195,67^{\circ}$, а кислород при -183° . Разность в $12,67^{\circ}$ вполне достаточна для того, чтобы разделить жидкий воздух, имеющий температуру -193° , на чистый азот и чистый кислород.

Непосредственно у земли воздух имеет следующий состав (в объемных процентах): 78,1% азота, 20,93% кислорода, 0,93% аргона и 0,03% углекислоты. Кроме того, воздух содержит ничтожное количество редких газов и переменное количество водяных паров (0,02—2% вес.). Помимо этого в воздухе всегда имеется некоторое количество пыли (несколько миллиграммов в 1 м³ воздуха). При разделении воздуха методом ректификации он всегда предварительно очищается от пыли, углекислоты и водяных паров. Очистка от углекислоты и водяных паров необходима во избежание закупорки аппаратуры при замерзании воды и жидкой углекислоты.

Разделение жидкого воздуха на компоненты осуществляется ректификацией. В процессе ректификации жидкого воздуха основную роль играют: азот, кислород и аргон. Для упрощения примем, что воздух представляет двухкомпонентную смесь, состоящую из 79,1% азота и 20,9% кислорода. Жидкие азот и кислород смешиваются между собой в любых отношениях. С увеличением процентного содержания азота в смеси непрерывно увеличивается и упругость паров смеси. Такого рода смесь практически может быть разделена перегонкой.

Рассмотрим течение процесса испарения воздуха при 1 ат., пользуясь диаграммой рис. 40, на которой верхняя кривая изображает состав пара в молярных процентах, а нижняя — состав

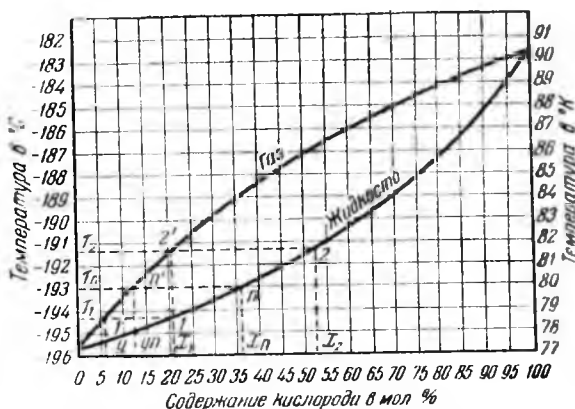


Рис. 40. Равновесная кривая состава жидкой и паровой фаз для воздуха.

жидкой фазы, равновесной с этим паром. Испарение ведется без отвода пара. Начальное состояние системы определяется точкой I на нижней кривой с координатами $x_1 = 20,9$ молярных процента кислорода при температуре T_1 , равной температуре кипения воздуха при атмосферном давлении. Если сообщить системе некоторое количество тепла, то часть жидкости испарится. Первая капля испарившейся жидкости, находящаяся в равновесии с жидким воздухом, имеет состав, определяемый пересечением изотермы T_1 — I с верхней изобарой: она содержит 62 молярных процента кислорода. Так как в пар переходит, главным образом, низкокипящее вещество (азот), то жидкость обогащается менее летучим кислородом, благодаря чему температура кипения повышается. К концу испарения пар имеет состав, одинаковый с составом исходной жидкости. Последняя капля испаряющейся жидкости содержит 51,5 молярных процента кислорода. Равновесные кривые точек кипения азото-кислородной смеси при различных давлениях нанесены на рис. 41. По оси абсцисс отложены молярные проценты кислорода, по оси ординат — температуры в °K и °C. Каждому давлению соответствуют две кривые. Верхняя кривая относится к пару, нижняя — к жидкости.

Если подвергнуть жидкий воздух фракционированной перегонке, то его можно разделить на ряд фракций с постепенно возрастающим содержанием кислорода. Ректификация жидкого воздуха осуществляется в ректификационной колонне, ход процесса в которой представлен на рис. 42. В колонне жидкость течет вниз навстречу движущемуся противотоком относительно более теплому пару. При соприкосновении пара и жидкости идет процесс в сторону выравнивания температур. При этом низкокипящий ком-

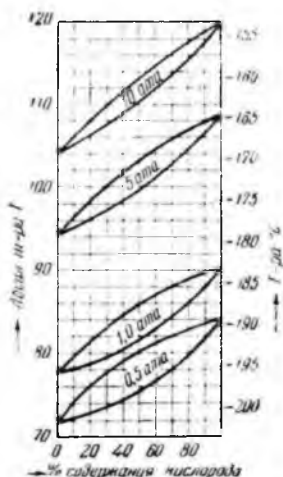


Рис. 41. Состав жидкой и паровой фаз азотокислородной смеси при различных давлениях.

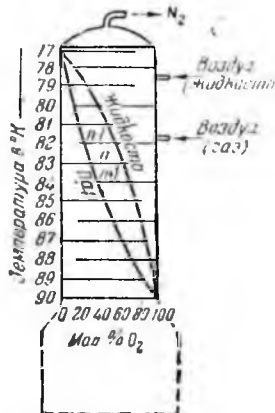


Рис. 42. Схема процессов в ректификационной колонне.

понент смеси — азот — частично испаряется, а кипящий при более высокой температуре кислород сжижается. Этот процесс многократно повторяется на тарелках ректификационной колонны. В верхней части ректификационной колонны получается газ с высоким содержанием азота, а внизу — жидкость с высоким содержанием кислорода.

Рассмотрим ход процесса на n -й тарелке. На эту тарелку с нижней $n+1$ тарелки поступает пар, имеющий более высокую температуру, чем жидкость, находящаяся на n -й тарелке. С $n-1$ тарелки на n -ю тарелку поступает жидкость, имеющая более низкую температуру и более богатая кислородом, чем жидкость на тарелке n . Как пар, так и жидкость, поступающие на n -ю тарелку, стремятся прийти в равновесие с жидкостью, находящейся на этой тарелке. При этом происходит частичное испарение нижекипящего компонента. Жидкость обогащается вышекипящим компонентом, пар обогащается нижекипящим компонентом. Это явление происходит на каждой тарелке. Равновесие между жидкостью и паром на каждой тарелке не успевает установиться. Из диаграммы (рис. 40) следует, что если на первую от верха тарелку будет подан жидкий воздух, то уходящий из колонны газ

будет содержать около 7% кислорода. Поэтому с целью уменьшения процентного содержания кислорода в азоте на верх колонны необходимо подать жидкость с более высоким процентным содержанием азота. Этот процесс осуществляется в двухколонном ректификационном аппарате. Схема подобного аппарата типа Линде представлена на рис. 43.

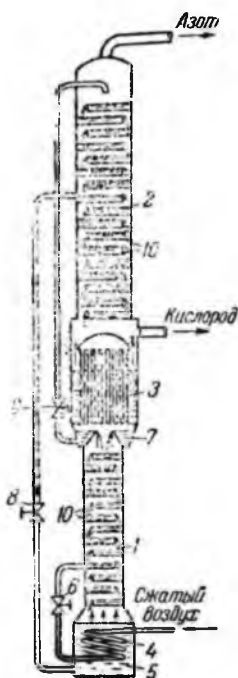


Рис. 43. Схема разделительной колонны Линде с двойной ректификацией:

1 — нижняя колонна, 2 — верхняя колонна, 3 — конденсатор-испаритель, 4 — змеевик, 5 — испарительный сосуд, 6, 8, 9 — дроссельные вентили, 7 — карманы для жидкого азота, 10 — тарелки.

Двойная ректификационная колонна типа Линде. Двойная ректификационная колонна типа Линде (рис. 43) состоит из нижней разделительной колонны 1, работающей под давлением 5—6 ат, и верхней разделительной колонны 2, работающей под атмосферным давлением. Между этими колоннами помещен конденсатор 3, являющийся одновременно испарителем для верхней колонны. Воздух сжатый приблизительно до 50 ат и охлажденный в противоточном теплообменнике, проходит через змеевик 4 испарительного сосуда 5 и вызывает испарение жидкого обогащенного кислородом воздуха. По выходе из змеевика воздух высокого давления проходит через дроссельный вентиль 6 и давление его понижается до 5—6 ат. В нижней колонне при перетекании жидкого воздуха по тарелкам 10 из него испаряется более низкокипящий азот, который в виде чистого азота собирается на верху колонны, а на дне ее стекает жидкий воздух, обогащенный кислородом (40—60% кислорода).

Температура кипения кислорода при атмосферном давлении —183°. Температура кипения азота под давлением 3,6 ат тоже —183°. Поэтому, если в нижней колонне поддерживать давление несколько выше 3,6 ат, то богатые азотом пары конденсируются в конденсаторе-испарителе 3 за счет испарения жидкого кислорода, собирающегося на дне верхней колонны. Конденсатор состоит из ряда закрытых сверху трубок, между которыми находится кипящий под атмосферным давлением кислород.

Из конденсатора жидкий азот стекает вниз, причем одна часть его собирается в карманах 7, а другая, стекая с тарелки на тарелку в низ колонны, постепенно обогащается кислородом.

Пары чистого азота отводятся из верхней части аппарата и направляются в теплообменник (на рисунке не показан), чистый же газообразный кислород отбирается в верхней части конденсатора.

Обогащенный кислородом жидкий воздух из нижней колонны через дроссельный вентиль 8 подается на средние тарелки верхней колонны, а жидкий азот через дроссельный вентиль 9 для

азота подается в верхнюю часть верхней колонны и стекает вниз навстречу поднимающимся парам кислорода. Испарение кислорода вызывается парами азота, имеющими более высокую температуру (примерно на 3°).

Для интенсификации ряда химических процессов, например в металлургии, требуется дешевый обогащенный кислородом воздух с содержанием около 70% кислорода. Получение такого кислорода осуществляется в установках Линде-Френкеля. Отличие этой установки от описанной выше состоит в том, что для улучшения теплопередачи Френкель вместо трубчатых теплообменников установил регенераторы. Последние представляют собою камеру с насадкой, через которую сначала пропускают газы, отдающие тепло насадке. Перекрыв доступ теплого газа, пускают холодный газ, который нагревается за счет тепла насадки. После этого процесс повторяется снова.

Для увеличения поверхности теплообмена регенераторы заполняются гофрированными листами, изготовленными из оцинкованного железа.

Схема разделения воздуха на азот и кислород по способу Линде с предварительным аммиачным охлаждением. Атмосферный воздух (рис. 44) проходит фильтр 1, где он очищается от механических примесей, и поступает в воздушный четырехступенчатый компрессор 2. Воздух, сжатый в первых двух цилиндрах компрессора приблизительно до 12—15 ат, поступает в декарбонизатор 3, где очищается от углекислоты 10%-ным раствором едкого натра.

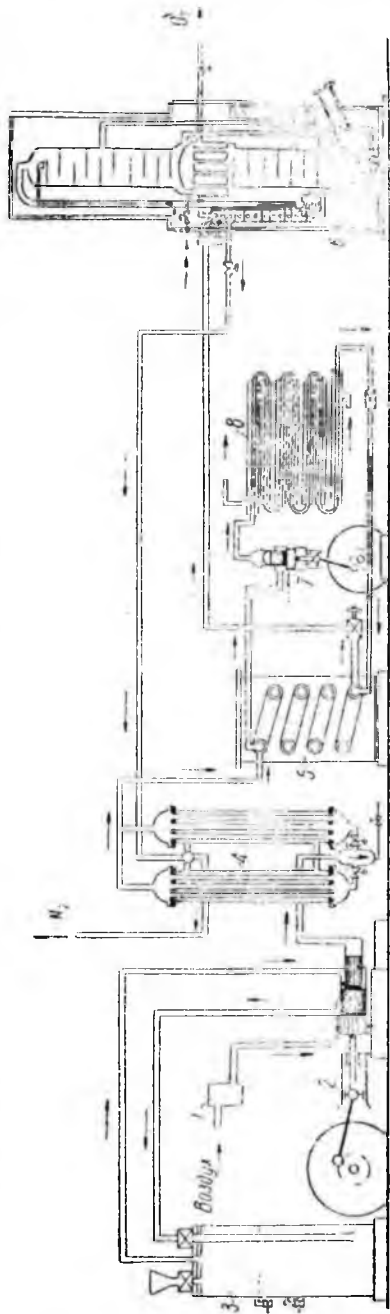


Рис. 44. Схема разделения воздуха по Линде с одним давлением и промежуточным охлаждением:

1 — фильтр, 2 — компрессор, 3 — декарбонизатор, 4 — теплообменник, 5 — Френкель, 6 — двойная регенерационная колонна, 7 — аммиачный конденсатор.

Из декарбонизатора воздух снова возвращается в компрессор, где дожимается в третьем и четвертом цилиндрах до рабочего давления 35 или 60 ат. Удаление влаги производится или в осушительных батареях, наполненных твердым едким натром, или путем охлаждения воздуха приблизительно до температуры от -25 до -30° за счет испарения жидкого аммиака. Охлаждение воздуха аммиаком производится в фортюлере 5, состоящем из трех отдельных змеевиков, внутри которых проходят стальные трубки, по которым движется воздух или аммиак (рис. 45).

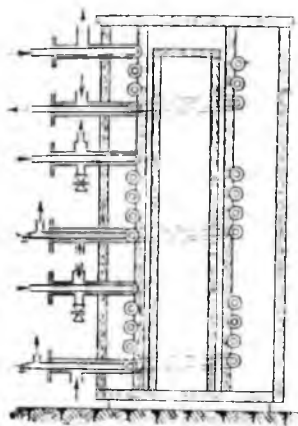


Рис. 45. Фортюлер.

В межтрубном пространстве соответственно движется аммиак или воздух. В первом (по ходу воздуха) змеевике воздух охлаждается до температуры от $+2$ до -3° , причем часть водяных паров конденсируется. Во втором змеевике он охлаждается до температуры от -25 до -30° , вследствие чего водяные пары выделяются в виде льда, так что постепенно воздушные проходы забиваются и коэффициент теплопроводности уменьшается. Чтобы обеспечить непрерывность работы, требуется наличие двух таких змеевиков. В то время как замороженный змеевик выключен и разогревается, в работу включается другой змеевик. Переключение змеевиков производится 1—2 раза в сутки. Для оттаивания используется жидкий аммиак при давлении 7,5—12 ат, имеющий температуру

$15-30^{\circ}$. Затем аммиак поступает в первый змеевик, где он дросселируется до 4 ат, причем температура его снижается приблизительно до -2° . Во втором змеевике он дросселируется с 4 до 1 ат.

Освобожденный от водяных паров сжатый воздух поступает в противоточный змеевиковый теплообменник длиной около 20 м, смонтированный вокруг разделительной колонны. Здесь он охлаждается идущими из разделительной колонны чистым азотом, чистым кислородом и аргонной фракцией (фракция загрязненного кислорода).

Из теплообменника воздух поступает в змеевик испарителя, расположенного внутри ректификационной колонны, где он конденсируется за счет кипения обогащенного кислородом воздуха, стекающего с тарелок нижней ректификационной колонны. Далее сжатый воздух проходит дроссельный клапан и поступает приблизительно на середину нижней колонны. Давление его снижается при этом до давления в нижней колонне (5—6 ат). В дальнейшем он подвергается обычной ректификации. При нормальной работе колонны получается 99,7—99,9%-ный азот и 99—99,5%-ный кислород. Аргонная фракция содержит кислорода чаще всего 60—62%.

Продукты разделения воздуха из верхней разделительной колонны направляются в теплообменник, отдавая свой холод идущему

щему навстречу им сжатому воздуху. Затем азот и кислород поступают в соответствующие газгольдеры. Аргонная фракция обычно выбрасывается, но может быть использована на производствах, где требуется обогащенный кислородом воздух.

При работе с сушильными батареями эта установка работает при давлении 60 ат; разница между температурой сжатого воздуха и продуктами разделения на теплом конце теплообменника равна 4—5°. При работе с форкюлером рабочее давление равно 35—40 ат. Разница в температурах сжатого воздуха и продуктов разделения в этом случае значительно больше. Температура продуктов разделения на выходе из теплообменника приблизительно следующая: азот 31,5°, кислород 27°, аргонная фракция 30,5°. Компрессоры для сжатия воздуха ставятся четырехступенчатые на производительность 1200 м³/час и выше. Воздух после каждой ступени проходит холодильник и маслоотделитель.

Несмотря на тщательную очистку воздуха от углекислоты и водяных паров часть их остается и попадает в разделительный аппарат, где эти примеси выделяются в твердом виде на поверхности трубок теплообменника, что ухудшает теплообмен. Режим аппарата расстраивается, а поэтому аппарат приходится останавливать. Обычно непрерывная работа аппарата длится 10—15 дней, после чего аппарат останавливается и намерзшие примеси удаляются продуванием в течение 4—5 час. теплого воздуха, подогретого паром до 50°. Охлаждение разделительного аппарата Линде после оттаивания при работе с форкюлером продолжается 6—8 час., при работе с химической сушкой — 20 час. Во время охлаждения воздух сжимается до 150—200 ат.

Установки для разделения воздуха с предварительным охлаждением применяются лишь на заводах синтетического аммиака, производящих жидкий аммиак, нуждающийся в дальнейшем испарении. В тех же случаях, когда для охлаждения воздуха ставится специальная аммиачная машина, холод продуктов разделения воздуха, выходящих из основного теплообменника, используется для предварительного охлаждения воздуха, т. е. применяется цикл Линде с промежуточным охлаждением.

Разделение воздуха на азот и кислород производится в двойной ректификационной колонне. Принцип работы этой колонны был описан выше (стр. 110).

Вся колонна сделана из красной электролитической меди. Колонны производительностью 500—800 м³/час азота имеют одинарные ситчатые тарелки толщиной 1 мм, находящиеся на расстоянии 60 мм друг от друга. На 1 см² приходится 32 отверстия диаметром 0,7 мм. Конденсатор у колонны производительностью 500 м³/час азота имеет 1300 трубок.

Весь разделительный аппарат заключен в общий деревянный кожух с хорошей изоляцией из шлаковой или стеклянной ваты. Внешний диаметр кожуха разделительного аппарата производительностью 500 м³/час азота вверху 1,26 м, внизу 1,88 м, общая высота разделительного аппарата около 7 м.

Расходные коэффициенты зависят от типа установки и ее производительности. Примерные расходные коэффициенты для установ-

ки типа Линде с часовой производительностью 500 м³ газообразного азота (чистотой 99,8—99,9%) на 1 м³ азота следующие: 5—6 м³ воздуха, 0,3—0,38 квт-ч электроэнергии, 0,026 м³ воды и 0,003 кг пара.

Азот идет на составление азото-водородной смеси, необходимой для синтеза аммиака, а в установках для разложения коксового газа методом глубокого охлаждения по Линде он, кроме того, служит ее хладагентом.

Кислород потребляется на месте или же транспортируется в баллонах под давлением 150 ат. Для наполнения кислородом баллонов служат вертикальные трехступенчатые кислородные компрессоры производительностью от 30 м³ в час и выше. Экономичнее транспортировать кислород в жидком виде в танках — специальных резервуарах с двойными стенками, промежуток между которыми заполнен изоляционной массой.

Режим работы колонны заключается в правильном регулировании давления во всей системе, так как от этого зависит распределение и регулирование температуры в разных частях аппарата, от чего в свою очередь зависит чистота конечных продуктов азота и кислорода.

В настоящее время в промышленности применяются различные системы установок для производства азота и кислорода: Линде, Клода, Гейландта, Мессера и др. Они отличаются друг от друга схемой сжижения воздуха, схемой ректификации, способом очистки воздуха от углекислоты и паров воды и конструктивным оформлением аппаратуры. Наиболее распространенными являются установки типа Линде.

Производство водорода

Помимо производства синтетического аммиака водород применяется в большом количестве для ожижения углей с целью получения жидкого горючего (например бензина), в жировой промышленности для превращения жидких жиров в твердые, для наполнения азростатов и дирижаблей, для автогенной сварки и резания металлов и т. п.

Исходным сырьем для получения больших количеств водорода являются вода (или водяной пар) и коксовый газ, получаемый в качестве побочного продукта при коксовании каменного угля. Все существующие промышленные способы получения водорода могут быть разделены на следующие группы.

1) Химические способы: а) получение водорода из водяного (или водяного) газа методом конверсии окиси углерода, входящей в состав этих газов; б) конверсия естественных газов, состоящих в основном из метана (90—95%); в) железо-паровой способ.

2) Физический способ: глубокое охлаждение коксового газа.

3) Электрохимический способ: электролиз воды.

4) Прочие способы: получение водорода в качестве побочного продукта при электролизе поваренной соли и др.

Соотношение различных способов производства водорода (по данным 1937 г.) представлено в табл. 10.

В результате конверсии полуводяного (или водяного) газа и разделения коксового газа методом глубокого охлаждения получается (после целого ряда соответствующих операций) готовая азото-водородная смесь для синтеза аммиака, поэтому эти способы будут рассмотрены ниже в соответствующем разделе. Во всех остальных способах получают только чистый водород.

Таблица 10

Соотношение различных способов производства водорода (данные 1937 г.)

Наименование способа	Доля мировой продукции в %
Химические	51
Физический	30
Электрохимический	18,5
Прочие способы	0,5
	100,0

Железо-паровой способ получения водорода

Получение водорода этим способом основано на реакции взаимодействия водяного пара с металлическим железом и закисью железа по реакциям:



и



Образовавшиеся окислы железа восстанавливаются водяным генераторным газом, после чего снова пропускают водяной пар для образования новых количеств водорода.

Получение водорода этим способом осуществляется чаще всего в мало совершенных генераторах периодического действия типа Пинча, Бамага и др. В качестве реакционной массы обычно применяют природную железную руду — сидерит. Содержание водорода в полученном этим способом газе редко превышает 98%, остальное падает на примеси: CO, CO₂, CH₄, O₂ и H₂S. После очистки газ имеет примерно следующий состав (в объемных процентах): 98—98,5% H₂, 0,4—1,0% N₂ и 0,4—0,5% CO.

Железо-паровой способ является мало совершенным и имеет ряд существенных недостатков, к которым следует отнести: большой расход водяного газа, идущего на восстановление реакционной массы, загрязненность водорода вредными примесями (окись углерода и др.), периодичность процесса, отсутствие автоматического контроля над процессом, высокая стоимость водорода, малая производительность генераторов и др. Попытки удешевить производство водорода по этому способу путем замены водяного газа коксовым успеха не имели вследствие загрязнения водорода метаном и окисью углерода.

В настоящее время ведутся работы по осуществлению непрерывного железо-парового процесса. Осуществление этого способа в промышленном масштабе позволит получить более дешевый водород.

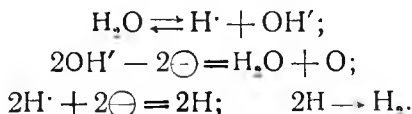
Электролитический способ получения водорода

В странах, обладающих большой сетью гидроэлектростанций, дающих дешевую электрическую энергию, значительное развитие получил способ производства водорода электролизом воды. При этом в качестве побочного продукта получается кислород, который начинает приобретать все большее и большее значение для интенсификации целого ряда производств химической промышленности, в металлургии и других отраслях народного хозяйства.

За границей ряд крупных заводов синтетического аммиака с высокой производительностью 200—300 т и больше работает на водороде, полученном электролизом воды. В СССР, обладающем огромными возможностями для развития сети мощных гидроэлектростанций (Днепр, Волга, Чирчик, Ангара и др.), производство водорода электрохимическим путем приобретает особое значение.

Сущность электрохимического способа получения водорода и кислорода из воды заключается в следующем.

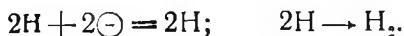
Если пропускать постоянный электрический ток, пользуясь нерастворимыми анодами, опущенными в разбавленные водные растворы щелочей (KOH, NaOH) или кислот (H_2SO_4), то возникает процесс разложения воды; при этом на аноде выделяется кислород, а на катоде — водород:



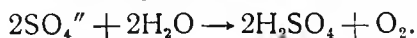
Согласно закону Фарадея на каждые 26,806 а-ч выделяется 5,1 л кислорода и 11,2 л водорода (сухих, при 0° и 760 мм).

Механизм разложения воды на кислород и водород можно представить следующим образом.

В кислых растворах (например в разбавленной серной кислоте), содержащих ионы водорода в качестве катионов, выделение водорода на катоде идет за счет непосредственного разряда их на катоде по реакции:



Выделение кислорода на аноде носит вторичный характер и объясняется, по видимому, взаимодействием с водой вещества, образующегося из первоначально разряжающихся анионов, например гипотетического радикала SO_4'' , причем выделяется кислород и снова образуется соответствующая кислота по реакции:



При электролизе раствора NaOH на аноде разряжаются OH' -ионы с образованием кислорода и воды по уравнению:



Разряжение на катоде Na и дальнейшее его взаимодействие с водой с образованием водорода и щелочи невозможно по причинам, изложенным в главе VI. Поэтому, несмотря на то что кон-

центрация ионов водорода невелика (в нормальном растворе NaOH их содержится всего 10^{-14} г), все же разряжаются ионы водорода.

Для получения чистых газов (водорода и кислорода) в электролитических ваннах необходимо разделить катодные продукты от анодных. Это разделение осуществляется (как и в электролитических ваннах для получения хлора) при помощи асбестовой диафрагмы. В качестве электродов применяются, главным образом, железо и никель. Электролитом служит 20—25%-ный раствор KOH или 15—20%-ный раствор NaOH в дистиллированной воде.

Электролитические ванны применяются различных типов: с биполярными электродами, фильтрпрессного типа и др. Ванны с биполярными электродами характеризуются тем, что электродные пластины действуют биполярно, т. е. одна сторона пластины служит анодом в одной ячейке, а вторая — катодом в другой соседней ячейке. Биполярные ванны, в которых отдельные ячейки зажаты между конечными пластинками наподобие фильтрпресса, называются фильтрпрессными ваннами.

За границей для электролиза воды получили распространение ванны Фаузера, Пехкранца, Бамага, Ноульса и др. В качестве при-

мера опишем электролитическую ванну Фаузера, поперечный и продольный разрезы которой изображены на рис. 46.

В железный корпус ванны 1 (размером $6,4 \times 1,1 \times 1,3$ м) помещены восемь стальных никелированных анодов a и семь катодов k . Электроды состоят из двух пластин толщиной в 1,55 мм, соединенных друг с другом с помощью продолговатых стержней на расстоянии 6 мм. Такое устройство электродов облегчает циркуляцию электролита. Поверхность электрода равна 1 м². Наверху ванны укреплены сборные газовые колокола 2, погруженные своими краями в электролит. Каждый газовый колокол имеет купол 3 с трубкой для отвода газа 5. Электрод в колоколе поддерживается болтом 4. В каждом сборном колоколе отдельно собирается водород и кислород. К каждому газовому колоколу подвешен асбестовый мешок 6, окружающий электроды. Подвод тока к электродам осуществляется никелированными медными пластинами 7. Ванны монтируются на изоляторах 8 и медными шинами соединяются в серии. Во избежание коррозии от комбинированного действия щелочей и кислорода все соприкасающиеся

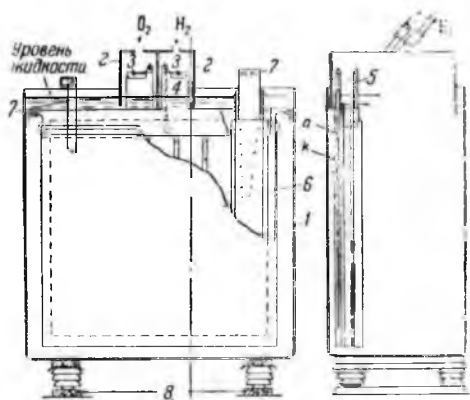


Рис. 46. Ванна Фаузера:

1 — корпус ванны, 2 — газовые колокола, 3 — купол, 4 — болт, 5 — трубка для отвода газа, 6 — асбестовый мешок, 7 — медные пластины, 8 — изоляторы, a — аноды, k — катоды.

с ними поверхности проводников покрыты никелем. От крышки электроды изолированы прокладками из асбеста и энергита. Ванна питается дистиллированной водой, постоянство уровня которой поддерживается посредством автоматического питателя, снабженного поплавком. Электролитом служит 25%-ный раствор КОН или 15—18%-ный раствор NaOH. Температура в ванне поддерживается около 60°.

Напряжение на ванне колеблется в пределах 2—2,1 в. Нагрузка на ванну составляет около 400 а на 1 м². Чистота водорода колеблется от 99,9 до 100%, кислорода — от 99,7 до 99,8%. Для получения 1 м³ чистого водорода и 0,5 м³ кислорода расходуется 4,5—5 квт-ч электроэнергии и около 0,9 л воды.

Электролизеры фильтрпрессного типа с биполярными электродами Пехкранца, Бамага и др. рассчитаны на значительно большую нагрузку, чем ванны Фаузера. Такие ванны в состоянии давать в сутки свыше 5000 м³ водорода и 2500 м³ кислорода. Современные ванны Ноульса работают с нагрузкой 20 000 а и выше.

Значительный интерес представляет электролиз воды под давлением. Ванны этого типа занимают мало места и удобны в обслуживании. Энергия, затраченная на сжатие газов, не теряется, поскольку водород в смеси с азотом используется главным образом для синтеза аммиака, где газы должны предварительно поджаться сжатию.

Производство азото-водородной смеси конверсионным способом

Из всех химических методов производства водорода (точнее — азото-водородной смеси) наибольшее распространение получил конверсионный, впервые осуществленный в Германии в 1915 г. Метод основан на окислении окиси углерода водяным паром с образованием водорода и угольной кислоты. Необходимая окись углерода получается из так называемых генераторных газов, образующихся в процессе газификации твердого топлива воздухом, водяным паром, кислородом или же их смесью. При этом происходит частичное окисление углерода топлива до СО. При газификации топлива воздухом получают воздушный газ, при газификации парами воды получают водяной газ, при газификации кислородом получают газ кислородного дутья, при газификации смесью воздуха и паров воды получают смешанный, или полуводяной газ. Для получения генераторных газов служат специальные аппараты — генераторы.

Воздушный газ

Воздушный генераторный газ получается в результате газификации твердого топлива воздухом.

Сущность процесса заключается в том, что кислород вдуваемого в генератор воздуха, соприкасаясь с раскаленными кусками топлива, соединяется с углеродом по уравнению:



Получающаяся окись углерода, соединяясь с избытком кислорода, образует CO_2 по уравнению:



Если слой топлива будет достаточно велик, то CO_2 , соприкасаясь с раскаленным углеродом, образует CO по реакции:



Величина слоя зависит от размеров кусков топлива, реакционной способности последнего и интенсивности дутья.

Реакция образования CO является обратимой и, согласно правилу Ле-Шателье, равновесие ее с увеличением температуры и уменьшением давления сдвигается вправо, т. е. в сторону образования CO . Экспериментальные данные Будуара по этому вопросу

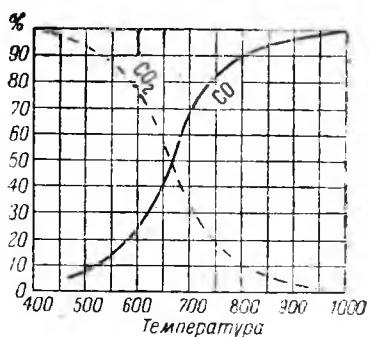


Рис. 47. Диаграмма равновесия системы CO_2 —C—CO по Будуару.

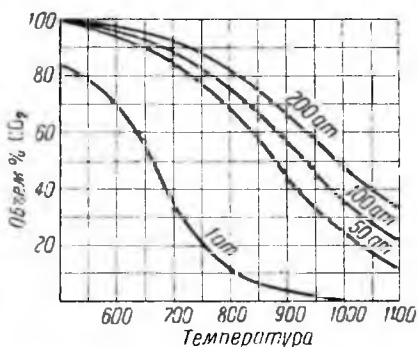
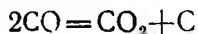


Рис. 48. Диаграмма равновесия системы CO_2 —C—CO в зависимости от давления по Еллинеку и Дитгелю.

представлены на диаграмме рис. 47. Зависимость равновесия от давления представлена диаграммой Еллинека и Дитгеля (рис. 48).

Применяя эти данные к условиям воздушного газогенераторного процесса, можно сделать следующие выводы: в нижней части газогенератора, в так называемой зоне газификации, где развиваются максимальные для генератора температуры (порядка 1300 — 1400°), при условии равновесия будет наблюдаться почти полное отсутствие CO_2 в газовой фазе. В верхней части газогенератора, где температура около 700° , равновесие будет смещаться в сторону уменьшения количества CO и увеличения CO_2 . Согласно приведенным выше диаграммам отношение CO к CO_2 должно быть равным $1,85$ — $1,9$. Однако на практике это соотношение увеличивается в благоприятную для CO сторону, а именно $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = 4$, благодаря тому что скорость реакции



невелика. Кроме того, благодаря присутствию большого количества азота парциальное давление CO_2 и CO незначительно, что замедляет распад CO .

Зная константу равновесия K_p , можно вычислить для любой температуры состав идеального воздушного газа. Блахер приводит таблицу состава такого газа, вычисленную Менцелем (табл. 11).

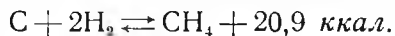
Таблица 11

Состав идеального воздушно-генераторного газа по Менцелю
(при 1 ат)

Температура в °C	Константа равновесия K_p	Состав газа в %		
		CO	CO ₂	N ₂
400	0,0001545	0,56	20,66	78,78
450	0,000966	1,40	20,15	78,45
500	0,005468	3,15	19,10	77,75
550	0,02500	6,53	17,06	76,41
600	0,09528	11,56	14,02	74,42
650	0,5035	16,77	10,88	72,35
700	0,9162	24,17	6,42	69,41
750	2,393	28,91	3,54	67,55
800	5,689	31,70	1,82	66,48
850	12,53	33,50	0,77	65,73
900	25,59	34,50	0,15	65,35

Однако на практике газ идеального состава получить не удастся, так как, во-первых, как указано было выше, отношение $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ получается большим, чем это соответствует равновесию, во-вторых, всякое топливо содержит летучие вещества, выделяющиеся в верхней части генератора (H_2 , тяжелые углеводороды, CH_4 , H_2S , S , SO_2 , N_2), и, наконец, воздух, поступающий для газификации, содержит пары H_2O , которые в генераторе вступают в реакцию с углеродом и образуют H_2 и CO . Последняя реакция детально рассмотрена в следующем разделе.

Наличие метана в генераторном газе объясняется не только содержанием его в летучих веществах топлива, но и образованием метана в верхних частях генератора по реакции:



Скорость реакции образования метана увеличивается с понижением температуры (300°); присутствующие при этом в золе окислы железа, а также углерод топлива являются катализаторами. Содержание метана в газе составляет около 1%. При технологических расчетах принято считать, что на образование метана затрачивается от $\frac{1}{3}$ до $\frac{1}{10}$ всего углерода.

Для более точного вычисления количества образовавшегося метана в различных зонах генератора можно пользоваться данными Майера и Альтмайера (табл. 12).

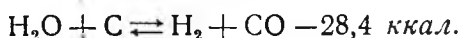
Равновесие $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ по Майеру и Альтмайеру

Темпера- тура в °C	Состав газа в %		Темпера- тура в °C	Состав газа в %	
	CH_4	H_2		CH_4	H_2
300	96,90	3,10	800	4,41	95,59
400	86,16	13,84	1000	0,5	99,5
500	62,53	37,47	1100	0,2	99,8
600	31,68	68,32	1150	0,1	99,9
700	11,07	88,93			

Водяной газ

Водяной генераторный газ получается газификацией твердого топлива парами воды путем вдувания водяного пара в зону раскаленного топлива.

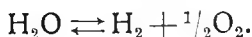
При этом происходит реакция:



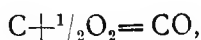
Реакция сильно эндотермична и для своего осуществления требует подвода тепла в генератор. На практике подвод тепла осуществляется внешним обогревом генератора или за счет сжигания части топлива внутри генератора путем периодического вдувания воздуха. Последний метод получил в промышленности наибольшее распространение. Получение водяного газа по этому методу идет двумя чередующимися периодами: 1) разогрев генератора пропусканием воздуха — горячее дутье и 2) получение водяного газа вдуванием пара — холодное дутье. Первый период длится от 60 до 100 сек., второй — от 30 до 50 сек.

Реакция получения водяного газа требует высокой температуры (выше 1000°) и идет по правилу Ле-Шателье тем быстрее и полнее, чем выше температура и чем ниже давление.

Механизм реакции образования водяного газа можно представить следующим образом: вдуваемые пары H_2O диссоциируют при высокой температуре по реакции



Получающийся при этом кислород соединяется с углеродом, образуя CO . Степень диссоциации при тех температурах, которые мы имеем в генераторе, очень незначительна. Но так как кислород все время уходит из газовой фазы, соединяясь с углеродом по реакции



то стремление процесса к установлению равновесия

$$K_p = \frac{[H]^2 [O]}{[H_2O]^2}$$

вызывает непрерывную диссоциацию H_2O .

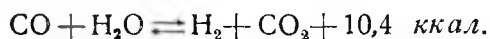
О степени диссоциации можно судить по таблице Нернста и Вартенберга (табл. 13).

Таблица 13

Диссоциация паров воды по Нернсту и Вартенбергу

Температура в °К	Степень диссоциации			
	0,01 ат	0,1 ат	1 ат	10 ат
1000	0,00014	0,000065	0,0003	0,000014
1500	0,103	0,0476	0,211	0,0193
2000	2,70	1,26	0,588	0,273
2500	16,00	8,98	3,98	1,98

Образующаяся CO может в условиях генератора реагировать с парами воды по реакции:



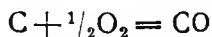
Равновесие этой обратимой реакции не зависит от давления и с увеличением температуры сдвигается в сторону образования CO . Таким образом в нижней части генератора равновесие смещается в левую сторону (образование CO), а в верхней — в правую сторону (образование H_2). Присутствие солей железа, хрома и других металлов в золе топлива оказывает каталитическое влияние и увеличивает скорость этой реакции.

Смешанный газ

Получение смешанного газа производится путем вдувания в генератор смеси воздуха и паров воды. Количество вдуваемого пара рассчитывают таким образом, чтобы тепло, которое необходимо затратить на эндотермическую реакцию

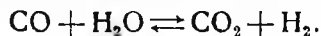


покрывалось излишком тепла, выделенным по реакции

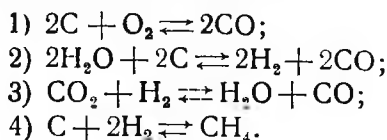


за вычетом тепловых потерь генератора.

Основной реакцией образования водяного газа является:



Получение смешанного газа представляет собой весьма сложный процесс, так как при этом протекает большое число реакций, из которых наиболее важными являются:



Первые две реакции идут в нижней части генератора, в зоне высоких температур, а вторые — в верхней части генератора.

Если предположить, что практически процесс идет по первым двум реакциям, то смешанный газ будет содержать 41,0% CO, 20,5% H₂ и 38,5% N₂.

Однако состав получаемого газа не соответствует приведенному теоретическому составу, что объясняется не только различным качеством исходного топлива, но и условиями, в которых протекают упомянутые выше реакции.

Как уже было указано, при газификации твердого топлива, содержащего много летучих веществ, в генераторе происходят собственно два процесса — обычный генераторный процесс и процесс полукоксования и коксования. Первый идет в нижней части генератора, второй — в верхней. Вследствие этого получается газ, являющийся смесью генераторного, полукоксового и коксового газов, состав которой зависит также от состава летучих веществ газифицируемого топлива. Как правило, в генераторном газе, полученном из торфа или угля, содержатся повышенные количества углекислоты, водорода и метана. В табл. 14 приведены данные

Таблица 14

Состав генераторного газа из разных видов топлива по Брисли

Виды топлива	Состав газа в %					
	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂	CO ₂	N ₂
Дерево . .	29,8	6,9	0,3	6,5	6,0	50,5
Торф . . .	26,2	3,7	0,4	13,5	7,4	48,8
Каменный уголь . . .	28,7	5,5	0,3	9,0	2,5	54,0
Древесный уголь . . .	34,1	—	—	0,2	0,8	64,9
Кокс . . .	33,8	—	—	0,1	1,3	64,8

Брисли о составе генераторного газа, получаемого из различных видов топлива. Вместе с газом выделяются побочные продукты коксования, главным образом смолы. Содержание этих смол различно в зависимости от вида топлива. Так, например, торф дает 6—9% смолы от своего веса (без влаги), бурый уголь 6—10%,

каменные угли 3—7%. Эти смолы, имея в своем составе, главным образом, парафиновые углеводороды и фенолы, являются весьма ценным сырьем для химической промышленности. Поэтому улавливание их является необходимой задачей.

Технологический процесс и аппаратура газификации топлива

Общепризнанной установившейся классификации генераторных установок нет.

Условно генераторные установки можно разбить на две группы:

1) генераторы для газификации топлива с малым содержанием летучих веществ и

2) генераторы для газификации топлива с большим содержанием этих веществ.

Генераторы для топлив с малым содержанием летучих веществ. На рис. 49 дан схематический разрез генератора для получения смешанного и воздушного газов.

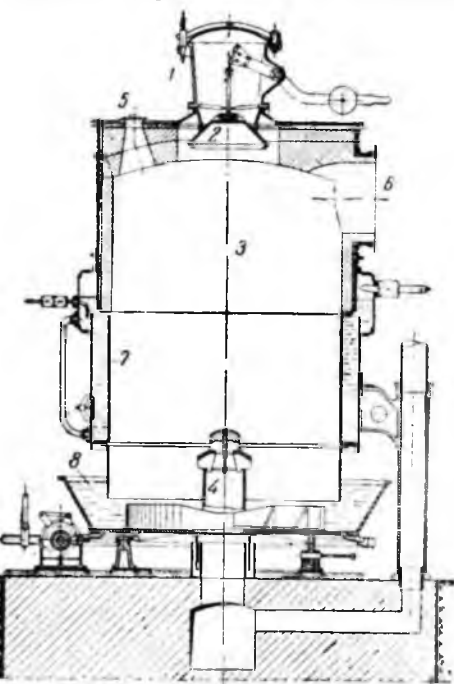


Рис. 49. Схематический разрез генератора для получения смешанного и воздушного газов:

1 — загрузочная коробка, 2 — конус, 3 — шахта генератора, 4 — колосниковая решетка, 5 — шуровочное отверстие, 6 — газоствол, 7 — водяная рубашка, 8 — зольниковая коробка и гидравлический затвор.

Верхняя часть генератора называется загрузочным, или засыпным аппаратом; его назначение — подавать топливо в шахту генератора и распределять его ровным слоем по всему сечению шахты. Загрузочные аппараты бывают прерывного и непрерывного действия. Обычно прерывный загрузочный аппарат состоит из засыпной коробки и конуса. Засыпная коробка имеет определенный объем и служит для замера загруженного топлива при прерывной загрузке.

Засыпной аппарат (загрузочная коробка) состоит из чугунного цилиндра-коробки с крышкой 1 и конуса 2.

Работа аппарата происходит следующим образом: во время загрузки топлива в коробку конус подтянут к коническому кольцу и закрывает таким образом выход газа через засыпной аппарат. Открыв крышку, загружают коробку топливом из находящегося сверху бункера. После этого

закрывают крышку и опускают конус. Устройство коробки понятно из рис. 50.

Примером устройства непрерывной загрузки является система Вельмана. Первоначально уголь из бункера поступает в четырех-

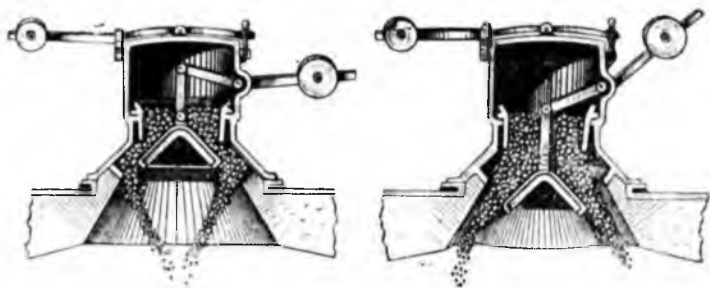


Рис. 50. Загрузка топлива в генератор.

лопастный регулятор движения угля, а затем попадает в питающий барабан (рис. 51).

Для более равномерного распределения топлива внутри генератора в некоторых системах (например Поеттера, Деага и др.) устраивают гребок, представляющий собой полый стержень с полыми зубьями, охлаждаемыми водой. Устройство видно из рис. 52.



Рис. 51. Схема непрерывного питателя Вельмана:

1 — рукав для подачи топлива, 2 — за-
движка, 3 — регулятор подачи топ-
лива, 4 — пятилопастный барабан.

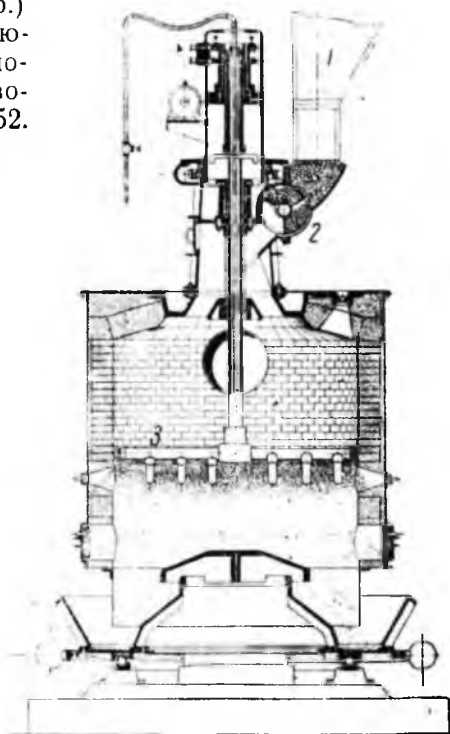


Рис. 52. Генератор Поеттера:

1 — бункер с топливом, 2 — трехлопастный бара-
бан-питатель, 3 — гребки.

В генераторе Пауэр-Газ топливо из бункера попадает на весы, а затем в газонепроницаемый цилиндр-мерник; емкость мерника 10 т. Мерник заполняется периодически по мере загрузки. Загрузка мерника производится автоматически. Из мерника топливо ровным потоком поступает на плиту, находящуюся в непрерывном колебательном движении. Эта плита является регулятором количества топлива, поступающего в генератор. Регулирование достигается установлением определенной частоты и размаха колебаний плиты. С плиты топливо подается на вращающийся распределитель, имеющий вид конуса с плитой. В ряде установок вращающийся распределитель имеет форму совка. В генераторах Ньютона-Чемберса топливо загружается автоматическим питателем Говарда. Этот питатель, имеющий веретенообразную форму, состоит из двух камер. Верхняя камера принимает кокс с весов и передает его в нижнюю камеру, откуда кокс конусным распределителем загружается в генератор. Нижняя камера имеет внизу затвор (конус), который позволяет отсоединить ее от шахты газогенератора. Между камерами имеется также закрывающий клапан. Такой же клапан находится в верхней части верхней камеры, перед весами. Клапаны и конус блокированы между собой; открывание и закрывание производится автоматически гидравлическими переключателями.

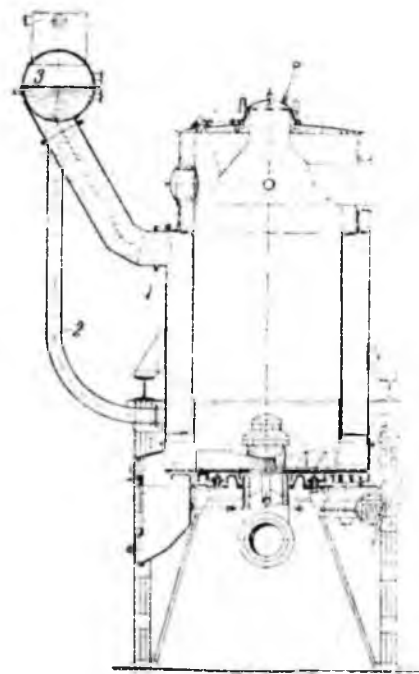


Рис. 53. Генератор со сплошной водяной рубашкой:

1 — водяная рубашка, 2 — труба для питания водой, 3 — паросборник.

Средняя часть генератора называется шахтой. Шахты генераторов бывают трех видов: 1) целиком футерованные огнеупорным кирпичом; 2) наполовину футерованные огнеупорным кирпичом и имеющие в нижней части водяную рубашку; 3) нефутерованные, имеющие сплошную водяную рубашку. Рис. 49, 52, 53 дают представление об этих трех видах устройства шахт. Шахта первого вида (рис. 52) представляет собой железный клепаный цилиндр с толщиной стенок от 7 до 10 мм, укрепленный на колонках. Футеровка сделана из шамотного кирпича. Толщина кирпичной кладки 250—275 мм. Между кирпичной кладкой и кожухом генератора устраивается прослойка из теплоизоляционных материалов (инфузорная земля, шлак, коксовый мусор и пр.) для устранения

излишних теплотерь и смягчения деформации от расширения при разогревании.

Крышка шахты имеет загрузочный аппарат и восемь шуровочных отверстий.

Для использования теплоты реакции верхняя часть шахты может быть снабжена водяной рубашкой, выполняющей функции парового котла (рис. 53). Паросборник и всю котельную арматуру располагают обычно в верху генератора. Генератор производительностью 125 000 м³ газа в сутки дает в час 1,25 т пара с давлением 2 ат. Кроме того, наличие водяной рубашки позволяет обойтись без футеровки и шлак не прилипает к стенкам котла в зоне высоких температур.

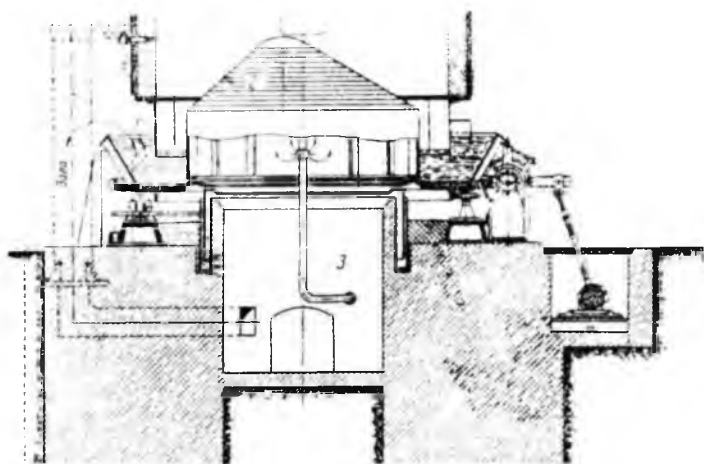


Рис. 54. Нижняя часть генератора:

1 — чаша для золы, 2 — колосниковая решетка, 3 — подвод пара.

Устройство нижней части генератора должно обеспечивать:

- 1) правильное распределение дутья (пара, воздуха или их смеси) по всему сечению шахты;

- 2) равномерное опускание загружаемого горючего;

- 3) легкое удаление образующейся золы;

- 4) отсутствие прилипания шлака к стенкам шахты.

Существующие системы генераторов можно разбить на три категории: 1) генераторы с невращающейся колосниковой решеткой; 2) генераторы с вращающейся колосниковой решеткой; 3) генераторы, работающие с выпуском золы в расплавленном состоянии в виде шлаков.

Наибольшее распространение получили генераторы с вращающейся колосниковой решеткой, имеющие наиболее благоприятные условия для бесперебойной работы. На рис. 54 изображена нижняя часть генератора Пинча для водяного газа, представляющая собой чугунную чашу 1. В центре днища чаши укреплена колосниковая решетка 2 с подводом пара 3 и воздуха. Чаша вращается со скоростью 2—3 оборотов в час.

Чаша наполняется водой, чем создается гидравлический затвор для шахты. Колосниковая решетка обеспечивает правильное распределение воздуха и пара, а также равномерное опускание шихты и бесперебойное удаление золы из шахты генератора в чашу.

Для примера опишем установку получения смешанного генераторного газа (рис. 55).

Установка работает следующим образом: кокс с величиной кусков 20—40 мм через загрузочное устройство периодически поступает в генератор 1. Воздух в смеси с паром воздуходувкой 15 подается в генератор через вращающуюся колосниковую решетку. Газ с температурой 500—600° по выходе из генератора поступает

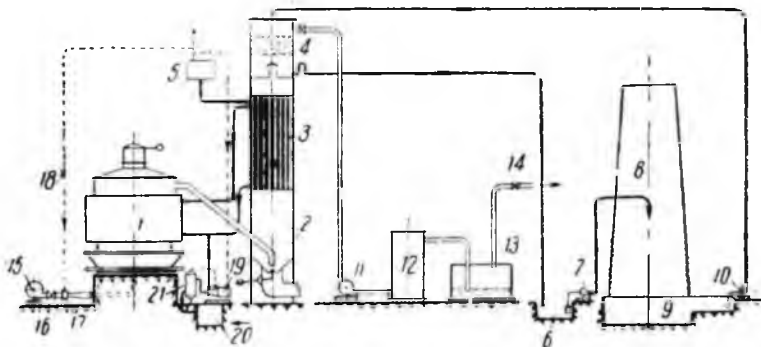


Рис. 55. Схема генераторной установки для получения воздушного газа:

1 — генератор с водяной рубашкой и вращающейся колосниковой решеткой, 2 — пылеуловитель, 3 — паровой котел, 4 — холодильник, 5 — паросборник, 6 — сборник воды после охлаждения газа, 7 — насос для подачи воды в градирню, 8 — градирня, 9 — сборник, 10 — насос для подачи воды на охлаждение, 11 — газодувка, 12 — осушитель газа, 13 — гидравлический затвор, 14 — газоотвод, 15 — воздуходувка, 16 — воздушный вентиль, 17 — подвод пара, 18 — паропровод, 19 — насос для подачи воды в водяную рубашку генератора, 20 — сборник для конденсата и воды для водяной рубашки, 21 — конденсатор.

в пылеуловитель 2 для отделения уносимых мелких частиц кокса, а затем в паровой котел 3, где охлаждается до температуры 200°. Котел питается подогретой в рубашке генератора водой. Наличие самостоятельного парового котла при использовании водяной рубашки лишь для предварительного подогрева воды позволяет утилизировать тепло горячих генераторных газов. Количество образующегося пара колеблется в пределах от 1 до 1,25 кг на 1 кг кокса при давлении 3—3,5 ат. Пар собирается в паросборник 5 и отсюда часть его по паропроводу 18 через вентиль 16 поступает в генератор. После парового котла газ охлаждается в холодильнике 4 до температуры 25—30°. Здесь же газ почти окончательно освобождается от пыли. После этого газ подается газодувкой 11 в осушитель газа 12 и через гидравлический затвор 13 поступает в газоотвод 14. Нагретая вода после охлаждения газа поступает в сборник 6 и оттуда насосом 7 подается в градирню 8. Охлажденная вода собирается в приемник 9. Из 1 кг топлива получается 5—5,5 м³ газа.

Стремление получить газ, дающий после переработки готовую азото-водородную смесь для синтеза аммиака, привело к конструированию ряда интересных генераторных установок (Пауэр-Газ и др.).

Такая установка обычно состоит из двух генераторов водяного газа, одного генератора воздушного газа и одного запасного, приспособленного к работе для получения как водяного, так и воздушного газа. Производительность ее равняется 245 000 м³ водяного газа и 105 000 м³ воздушного газа в сутки.

Общий вид установки Пауэр-Газ представлен на рис. 56.

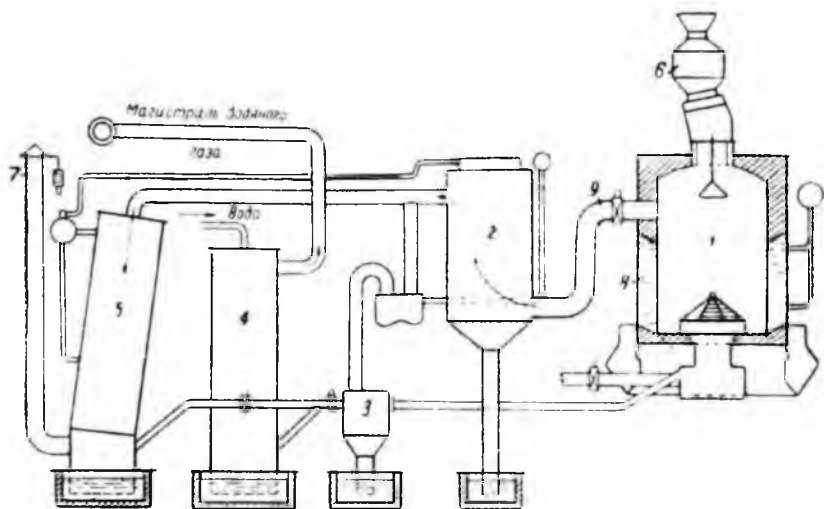


Рис. 56. Генераторная установка Пауэр-Газ:

1 — генератор, 2 — рекуператор, 3 — пылеотделитель, 4 — скруббер, 5 — паровой котел, 6 — питатель, 7 — выпускная труба, 8 — водяная рубашка генератора, 9 — выход газа.

Получение водяного газа ведется в генераторе 1. Полный цикл получения водяного газа состоит из шести фаз.

1-я фаза. В генератор подается воздушное дутье снизу для разогрева зоны газификации и накопления необходимого тепла для получения водяного газа. Продолжительность этой фазы 60 сек. Получаемый при этом воздушный генераторный газ проходит через рекуператор 2, где сжигается. Продукты сгорания поступают в паровой котел 5 и выводятся в атмосферу через выпускную трубу 7.

2-я фаза. Прекращают подачу воздуха в генератор и вторичного воздуха в рекуператор, затем начинают вдвухать пар снизу в генератор. Продолжительность этой фазы 10 сек. За этот период происходит вытеснение остатков воздушного генераторного газа из генератора, рекуператора и парового котла. Путь движения газа тот же, что и в первой фазе.

3-я фаза. Продолжают продувку генератора паром снизу. Получаемый водяной газ идет в рекуператор, где отдает свое тепло,

затем он поступает в котел 5 и скруббер 4. Из скруббера газ направляется в газгольдер. Продолжительность этой фазы 150 сек.

4-я фаза. Продолжают продувку генератора паром, но пар подают не в нижнюю, а в верхнюю часть генератора по трубе 9. Получающийся водяной газ отводится снизу и проходит тот же путь, как и в третьей фазе. Продолжительность четвертой фазы 60 сек. Назначение этой фазы — использовать тепло верхней части генератора и разогреть нижний слой топлива, охладившийся при предыдущем газовании.

5-я фаза. Продолжают продувку генератора паром, но пар снова подается снизу. Продолжительность этой фазы 6 сек.

6-я фаза. Генератор переключается на воздушное дутье. Продолжительность этой фазы 5 сек. Газ отводится в газгольдер.

Вследствие сложности работы генераторной установки имеется автоматическое управление. Все переключения газа, пара и воздуха производятся автоматически.

Генератор водяного газа представляет собой шахту с вращающейся колосниковой решеткой. Шахта имеет водяную рубашку 8 из котельного железа, соединенную с паросборником низкого давления. В час получается 1,25 т пара при давлении в 2 ат. Загрузку кокса производят следующим образом: кокс со склада скиповым подъемником подают на верх генераторной установки, где он дробится и сортируется, причем фракция от 100 до 30 мм транспортируется в бункеры, расположенные над генераторами.

Рекуператор представляет собой клепаный из листового железа цилиндр, диаметр которого несколько меньше, чем диаметр шахты генератора. В нижней части рекуператора помещается электрический запальник для зажигания газовой смеси.

Котел высокого давления 5, в котором используется наибольшее количество тепла отходящих газов, дает пар давлением в 17 атг. Один котел дает 2,75 т пара в час. Состав получающегося водяного газа следующий: 44% CO, 5% CO₂, 45% H₂ и 6% N₂.

Генераторы для топлив с большим содержанием летучих веществ. Генераторы для газификации топлив с большим содержанием летучих веществ отличаются от обычных тем, что они имеют добавочную шахту, в которой происходит процесс полукоксования. На рис. 57 представлена схема такого генератора. Топливо подается через загрузочную коробку 1 в так называемую швеллер-шахту 2, где происходит полукоксование. Полученный полукокс поступает затем в шахту генератора 3, где газифицируется

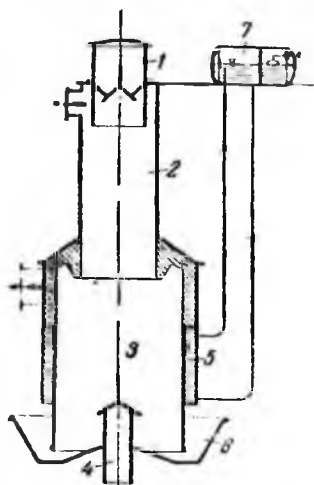


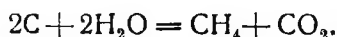
Рис. 57. Схема генератора для газификации топлива с большим содержанием летучих веществ:

1 — загрузочная коробка, 2 — шахта для швеллеров, 3 — генератор, 4 — полное дутье, 5 — водяная рубашка, 6 — чаша для золы, 7 — паросборник

воздухом или парами воды, поступающими через трубу 4. Обычно при газификации торфа, бурых углей и т. п. генераторные установки оборудованы смолоуловителями.

В заключение необходимо отметить, что в настоящее время производятся в широком масштабе опыты по получению генераторного газа путем газификации топлива кислородом, воздухом, обогащенным кислородом, а также смесью кислорода с парами воды. Большой интерес представляет последний способ, так как в этом случае возможно осуществление непрерывного процесса получения водяного газа.

В промышленную практику входят также процессы газификации в «кипящем слое» и процессы газификации под высоким давлением (до 20 ат). В первом случае газификации подвергается тонко измельченное топливо при сильном дутье, вследствие чего весь слой газифицируемого топлива находится в колебательном движении. Этот способ (способ Винклера) отличается интенсивностью процесса и позволяет использовать низкосортное топливо (бурый уголь, антрацитовый штыб и др.). Во втором случае при газификации топлива парами воды получается газ с повышенным содержанием метана, так как давление благоприятно отражается на реакции:



Кроме того, давление позволяет вести газификацию при сравнительно низких температурах (750°).

Подземная газификация углей

Идея газификации угля непосредственно в недрах земли была выдвинута великим русским ученым Д. И. Менделеевым и затем полвека спустя — английским химиком В. Рамсеем. Эта идея была горячо поддержана В. И. Лениным, который в 1913 г. в газете «Правда» поместил специальную статью под заголовком: «Одна из великих побед техники».

В настоящее время благодаря упорной работе советских техников при всемерной поддержке партии и правительства и лично товарища Сталина в СССР существует несколько станций по подземной газификации, работа которых показала полную возможность реализации идеи Д. И. Менделеева на практике.

Методов подземной газификации существует много, но наиболее рациональными признаны методы «потока» и «скважин-газогенераторов». Сущность первого метода заключается в том, что часть пласта угля ограничивается двумя вертикальными или наклонными и одной горизонтальной выработками, в результате чего получается подготовленный участок (панель). Затем создают очаг огня и по одной из вертикальных или наклонных выработок подают дутье — воздух или воздух, обогащенный кислородом, пар или смесь этих газов. Получающийся газ отводится через вторую вертикальную или наклонную выработку. Пространство, в котором протекает процесс газификации, располагается в горизонтальной выработке и носит название **огневого штрека**.

Сущность второго метода заключается в том, что также устраивают две вертикальные или наклонные выработки, а затем эти выработки соединяют параллельными скважинами, проходящими в пласте угля.

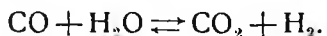
Впуская по одной из вертикальных выработок дутье, заставляют газ проходить через эти скважины, благодаря чему в скважинах происходит газификация угля. Получающийся газ отводится через вторую вертикальную выработку.

Конверсия генераторного газа

Чаще всего конверсии подвергают полуводяной газ, получаемый путем смешения двух отдельно полученных газов — генераторного (воздушного) и водяного. Для получения полуводяного газа берут два объема водяного газа на один объем генераторного.

Примерный состав полуводяного газа характеризуется следующими данными (в объемных процентах): CO — 34,30; H_2 — 36,60; N_2 — 21,75; CO_2 — 6,60; CH_4 — 0,50; H_2S — 0,25.

Конверсия окиси углерода водяным паром протекает по реакции.



Реакция эта является обратимой, идет с выделением тепла (8811 ккал при 527° и 1 ат) и без изменения объема. Поэтому согласно принципу Ле-Шателье повышение температуры сдвигает равновесие в неблагоприятную сторону — налево, изменение же давления не сказывается на состоянии равновесия. В производстве стремятся добиться возможно более полной конверсии окиси углерода как с целью лучшего использования газа, так и потому, что удаление остающейся окиси углерода (являющейся ядом для катализатора синтеза аммиака) представляет сложную и дорогую операцию. Реакция протекает со скоростью, достаточной для промышленного применения, при температуре 500—550° в присутствии специальных катализаторов. В качестве катализатора чаще всего применяется смесь окислов железа и магния, активированная калием, алюминием и хромом.

При температуре 500—550° реакция конверсии окиси углерода в значительной степени обратима, в силу чего окисление окиси углерода не проходит до конца. По закону действия масс имеем:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}},$$

где K_p — константа равновесия, p_{CO} , $p_{\text{H}_2\text{O}}$, p_{CO_2} , p_{H_2} — парциальные давления компонентов.

Из этого уравнения видно, что при постоянной K_p , т. е. при постоянной температуре, можно сдвинуть равновесие в правую сторону увеличением $p_{\text{H}_2\text{O}}$ или уменьшением p_{CO} , при неизменном общем давлении. В производстве применяются оба эти приема: увеличение отношения водяного пара к водяному газу и связывание углекислого газа по мере его образования в процессе реакции.

Так как реакция идет без изменения объема, то:

$$K_p = K_c = \frac{C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2}},$$

где C_{CO} , C_{CO_2} , $C_{\text{H}_2\text{O}}$ и C_{H_2} — концентрации соответствующих компонентов.

Для того чтобы в равновесной смеси содержание окиси углерода было меньше 3%, на один объем газа необходимо давать 2,5—3 объема водяного пара.

Равновесие реакции конверсии водяного газа может быть сдвинуто при данной температуре в правую сторону не только увеличением концентрации водяного пара в паро-газовой смеси,

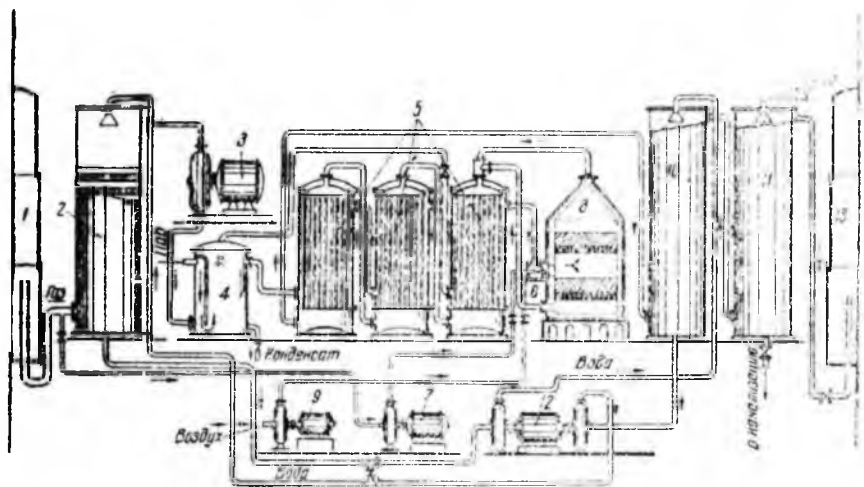


Рис. 58. Схема конверсии окиси углерода водяным паром:

1 — газгольдер, 2 — сатурационная башня, 3 — большая газодувка, 4 — парогазосмеситель, 5 — теплообменники, 6 — камера сжигания, 7 — малая газодувка, 8 — конвертор, 9 — воздуходувка, 10 — водонагревающая башня, 11 — конденсационная башня, 12 — центробежный насос, 13 — газгольдер.

но и поглощением образующейся при реакции CO_2 , например окисью кальция. Однако этот способ в технике не применяется вследствие медленности реакции взаимодействия между окисью кальция и углекислотой и необходимости частой замены окиси кальция.

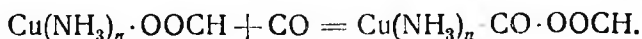
Схема процесса конверсии представлена на рис. 58. Из газгольдера 1 полуводяной газ с температурой 10—25° засасывается большой газодувкой 3. Предварительно газ проходит через сатурационные башни 2, в которых орошается горячей водой с температурой 85—90°. За счет частичного испарения орошающей горячей воды газ насыщается водяным паром таким образом, чтобы на один объем газа приходился приблизительно один объем пара, после чего газо-паровая смесь направляется в окислительный агрегат, состоящий из парогазосмесителя 4, трех теплообменников 5 и конвертора 8. В парогазосмесителе происходит донасыщение газа паром до соотношения 2,5—3 объема водяного пара на

1 объем газа. Газо-паровая смесь этого состава с температурой $110\text{--}120^\circ$ проходит последовательно через межтрубное пространство теплообменников 5, где подогревается за счет тепла горячих прореагировавших газов, идущих из конвертора по внутренним трубкам теплообменников. Из последнего теплообменника газо-паровая смесь с температурой около 450° входит в конвертор 8, в котором, разделяясь на два потока, проходит нижний и верхний слой катализатора, расположенного на двух железных колосниковых решетках.

Прореагировавшая газовая смесь, пройдя все три теплообменника и охладившись до температуры $160\text{--}170^\circ$, направляется для дальнейшего охлаждения газа и конденсации избыточного водяного пара в две водонагревающие башни 10, орошаемые водой с температурой $68\text{--}70^\circ$, подаваемой центробежным насосом 12 из сатурационных башен 2. Температура газовой смеси благодаря этому понижается до $82\text{--}84^\circ$, а подогретая до $85\text{--}88^\circ$ вода перекачивается центробежным насосом 12 обратно в сатурационные башни 2. Таким образом между сатурационными и водонагревающими башнями существует постоянный замкнутый цикл¹.

Из водонагревающих башен газы поступают в две параллельно включенные конденсационные башни 11, орошаемые холодной водой, где происходит дальнейшая конденсация водяного пара и охлаждение газа до $10\text{--}25^\circ$. Нагретая в конденсационных башнях вода удаляется в канализацию, а газ направляется в отделение компрессии. В том случае, когда отделение конверсии вырабатывает газа больше, чем может израсходовать отделение компрессии, часть его направляется в газгольдер конвертированного газа 13.

При пуске системы или при необходимости подогрева газовой смеси в процессе работы некоторое количество газа в смеси с воздухом сжигается в камере сжигания 6. Газ подается малой газодувкой 7, воздух — воздуходувкой 9. Объем газа после конденсации водяных паров примерно на 30% больше объема газа до конверсии. Сухая газовая смесь, полученная конверсией водяного газа, содержит в среднем 68% водорода и азота в отношении 3 : 1, 28—29% углекислоты, 3—4% окиси углерода, 0,5% метана, 0,1—0,25% сероводорода (последний присутствует не всегда). Для получения чистой азото-водородной смеси этот газ подвергается очистке от CO_2 , CO и H_2S . Вследствие того что CO_2 и H_2S относительно хорошо растворяются в воде, удаление их из газовой смеси осуществляется вымыванием водой под давлением от 16 до 25 ат (в различных системах эти давления неодинаковы). Окись углерода удаляется путем абсорбции ее аммиачным раствором солей закиси меди под давлением 120 ат. Чаще всего применяется аммиачный раствор муравьинокислой меди, который реагирует с окисью углерода, образуя комплекс по уравнению:



¹ На некоторых заводах для циркуляции между сатурационными и водонагревающими башнями вместо воды применяют 0,1—0,3%-ный раствор соды для очистки газа от H_2S .

Образование комплекса идет с выделением тепла. После поглощения окиси углерода отработанный раствор подвергается регенерации нагреванием его до 77—79° при атмосферном давлении. При этой температуре комплекс разрушается и из него выделяется СО. Освобожденный от СО аммиачно-медный раствор снова направляется для поглощения СО и т. д.

Иногда окончательное освобождение газовой смеси от остатков СО₂ достигается связыванием углекислоты 10%-ным раствором NaOH под давлением 120 ат. Обычно же СО₂ полностью связывается вместе с СО аммиачно-медным раствором. Получаемая этим способом азото-водородная смесь отличается высокой чистотой и содержит всего 0,001—0,003% СО. Схема компрессии и очистки конвертированного газа изображена на рис. 59.

Конвертированный газ поступает в шестиступенчатый компрессор 1, в котором сжимается в первых трех ступенях до 16 ат. После каждой ступени газ проходит через соответствующие холодильники 2, 3 и маслоотделители (на рисунке не показаны). Сжатый газ из третьей ступени под давлением 16 ат поступает для очистки от СО₂ и Н₂С снизу в скруббер 10, орошаемый сверху водой, подаваемой насосом 11. Отработанная вода из скруббера направляется в турбину 12, смонтированную на общем валу с насосом 11 и мотором 13. Сжатая вода отдает часть своей энергии турбине, вращающей насос 11. Из турбины вода направляется в экспанзер 14 для выделения из нее СО₂. Вода, выходящая из экспанзера, отводится в канализацию или поступает на градирню для регенерации.

Освобожденный от СО₂ газ, пройдя брызгоуловитель 15, поступает в четвертую и пятую ступени компрессора, в которых сжимается до 120 ат. Под этим давлением газовая смесь, пройдя через соответствующие холодильники 4 и 5 и маслоотделители 7 и 8, поступает в скруббер 16 для очистки от окиси углерода аммиачно-медным раствором, подаваемым на верх скруббера 16 специальным насосом 17 («триплекс-насос»). Отработанный аммиачно-медный раствор из скруббера 16, пройдя редукционный вентиль 18, поступает на регенерацию. Очищенный от окиси угле-

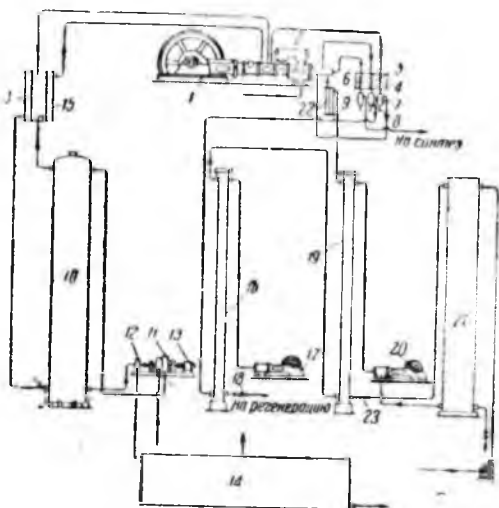


Рис. 59. Схема компрессии и очистки конвертированного газа:

1 — шестиступенчатый компрессор. 2, 3, 4, 5, 6 — холодильники. 7, 8, 9 — маслоотделители. 10 — водяной скруббер. 11 — насос. 12 — турбина. 13 — мотор. 14 — экспанзер. 15, 22 — брызгоуловители. 16 — аммиачно-медный скруббер. 17, 20 — триплекс-насосы. 18, 23 — редукционные вентили. 19 — щелочной скруббер. 21 — резервуар для раствора щелочи. 22 — брызгоуловитель. 23 — редукционный вентиль.

рода газ поступает в низ скруббера 19, орошаемого сверху 10%-ным раствором каустика, для удаления из него остатков CO_2 . (Эту операцию осуществляют не всегда.) Раствор каустика из резервуара 21 подается на скруббер 19 при помощи триплекс-насоса 20, а из скруббера 19 — через редукционный вентиль 23 опять возвращается в резервуар 21. Таким образом раствор каустика циркулирует до тех пор, пока 80% всего NaOH не перейдет в Na_2CO_3 , после чего раствор заменяют свежим. Газ, окончательно очищенный от CO_2 , H_2S и CO в скруббере 19, пройдя брызгоуловитель 22, поступает в шестую ступень компрессора, где сжимается до 270—280 ат. После охлаждения и отделения конденсата в холодильнике 6 и масла в маслоотделителе 9 газовая смесь направляется в цех синтеза аммиака.

Конвертор (рис. 60) представляет собой железный клепаный цилиндр диаметром 2,9 м и общей высотой 6,8 м, заканчивающийся наверху конусом. Конвертор футерован внутри изоляцион-

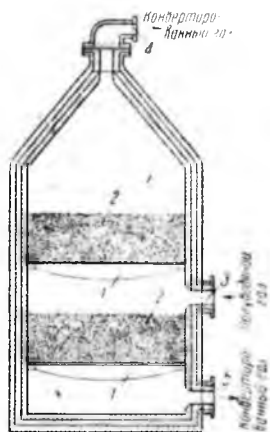


Рис. 60. Конвертор:

1 — колосниковые решетки,
2 — катализаторная масса,
3 — вход газа, 4 и 5 — штуцеры для выхода конвертированного газа.

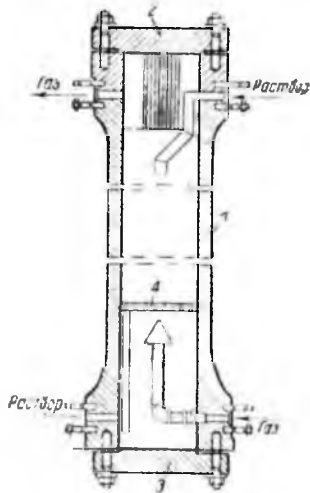


Рис. 61. Аммиачно-медный скруббер:

1 — пилонд, 2, 3 — верхняя и нижняя крышки, 4 — колосниковая решетка.

ным материалом и слоем огнеупорного кирпича. Внутри конвертора установлены две колосниковые решетки 1, на которые насыпаются слои катализатора 2. Газ входит в конвертор через штуцер 3, расположенный по середине, затем поток разделяется: одна часть газа идет через нижний слой катализатора и уходит по штуцеру 4, другая — через верхний слой катализатора и уходит по штуцеру 5. Затем оба потока соединяются вместе и направляются в теплообменники. На обе полки загружается 13 т катализаторной массы.

Срок службы катализатора достигает 1 года.

Компрессоры. Компрессоры рассчитаны на всасывание 10 000 м³ газовой смеси в час (имеются компрессоры и большей производительности) и на компримирование ее в шести ступенях до 300 ат. Давление по ступеням распределяется следующим образом: первая ступень — 2,6 ат, вторая — 7 ат, третья — 17,3 ат, четвертая — 40 ат, пятая — 120 ат и шестая — 300 ат. Суммарная индикаторная мощность компрессора около 1500 квт, коэффициент полезного действия компрессора 65—70%. Необходимый для этого двигатель обладает мощностью около 2200 квт.

Аммиачно-медный скруббер (рис. 61) для очистки газа от окиси углерода представляет собой стальной цилиндр 1 высотой 15 м с внутренним диаметром 0,6 м и толщиной стенок 90 мм. Сверху и снизу скруббер закрыт стальными крышками 2 и 3. Внутри скруббера установлена чугунная колосниковая решетка 4, на которую насыпаны железные кольца Рашига. Скруббер снабжен соответствующими трубами для подвода и отвода раствора и газа.

Охлаждение аммиачно-медного раствора от 80 до 0° производится сначала в водяных, а затем в аммиачных холодильниках за счет испарения в них жидкого аммиака.

На 1 т аммиака, полученного конверсионным методом, расходуется около 200 м³ воды, около 7 т пара низкого давления, около 10 т пара высокого давления (16 ат), 430—440 квт-ч электроэнергии и 6—7 кг аммиака (на очистку).

За последнее время построены установки, где процесс конверсии окиси углерода проводится под давлением около 20 ат.

На таких установках вследствие уменьшения объема газа и улучшения теплопередачи размеры аппаратов конверсионного отделения значительно меньше, чем при конверсионном способе, рассчитанном на атмосферное давление.

Производство азото-водородной смеси из коксового газа методом глубокого охлаждения

Получение коксового газа

Коксование заключается в нагревании каменных углей до температуры 900—1200° без доступа воздуха. В результате термического разложения угля выделяются летучие вещества, а остающаяся масса превращается в твердый, пористый продукт, называемый коксом.

Технологическая схема коксования углей имеет следующие стадии: 1) подготовка угля, 2) загрузка, 3) коксование, 4) улавливание летучих продуктов и 5) выгрузка кокса и его тушение.

Подготовка угля заключается в обогащении, дозировке, смешении и измельчении угля до частиц размером 1—3 мм. Обогащение производится для уменьшения зольности угля и снижения содержания серы. Дозировка и смешение необходимы потому, что различные угли обладают различной коксующейся способностью и для получения кокса нормального качества нужно составить специальную шихту.

Измельченная в дезинтеграторах шихта ленточным транспортером подается в турму (силосы). Из турмы шихта вагонетками распределяется по коксовым печам.

Коксовая печь представляет собой камеру прямоугольного сечения, выложенную огнеупорным кирпичом, чаще всего шамотным или диносовым. На рис. 62 представлена печь системы Отто. Спереди и сзади камера имеет откидные дверки 12, которые в момент загрузки и в процессе коксования плотно закрыты. Во избежание подсоса воздуха дверки тщательно обмазывают огнеупорной глиной. В своде камеры имеется несколько отверстий для загрузки угля 3 и одно отверстие для отвода летучих веществ 4. Обычно коксовые камеры строятся блоками (батареями) по 20—30 шт. Между камерами устроены каналы, в которых сжигают коксовый газ для нагрева камер до необходимой температуры. Перед сжиганием газа из него выделяют смолу, аммиак и бензол. На нагрев расходуется около 50% всего газа, получаемого при коксовании. Так как коксовый газ представляет ценное сырье для химической промышленности (получение водорода, этилена и др.), а также ценное топливо для сталелитейных печей, двигателей внутреннего сгорания, бытовых нужд и т. п., то в настоящее время стремятся заменить коксовый газ при обогреве камер доменным или газогенераторным газом.

Так как в обогревающих каналах развивается температура до 1400°, коксовые печи имеют регенераторы 9, где за счет тепла отходящих продуктов горения подогревают воздух, необходимый для сжигания газа.

Загрузка коксовых печей производится следующим образом: измельченная шихта из турм подается в вагонетках 6 в коксовые печи. Уголь из вагонеток через отверстия в своде камеры поступает в нагретую камеру. После загрузки и разравнивания угля в камере специальным приспособлением загрузочные люки закрывают и трубу для отвода летучих веществ соединяют с общим газоходом. Процесс коксования начинается немедленно, при этом вначале коксуются слои угля, соприкасающиеся со стенками камеры, а затем уже по мере нагревания коксованию подвергаются и внутренние слои коксующейся массы угля, называемой «пирогом». При нагревании до 100° выделяется, главным образом, вода, затем при температуре 250—300° уголь начинает переходить в пластическое состояние, при этом начинается обильное выделение летучих веществ. Выделение смолы, аммиака, бензола и различных углеводородов заканчивается при температуре 600°, остаток затвердевает в прочную твердую массу (кокс); далее при нагревании до 900° происходит выделение оставшихся небольших количеств газа. Так как уголь обладает плохой теплопроводностью, то для ускорения прогрева коксующейся массы температуру коксования поднимают до 1200°, хотя с повышением температуры коксования получается меньше побочных продуктов. Период коксования зависит от температуры коксования и ширины камеры. Продолжительность коксования при ширине камер 500 мм около 25 час., при ширине камер 400 мм — около 18 час. В быстроходных коксовых печах период коксования снижается до 12 час.

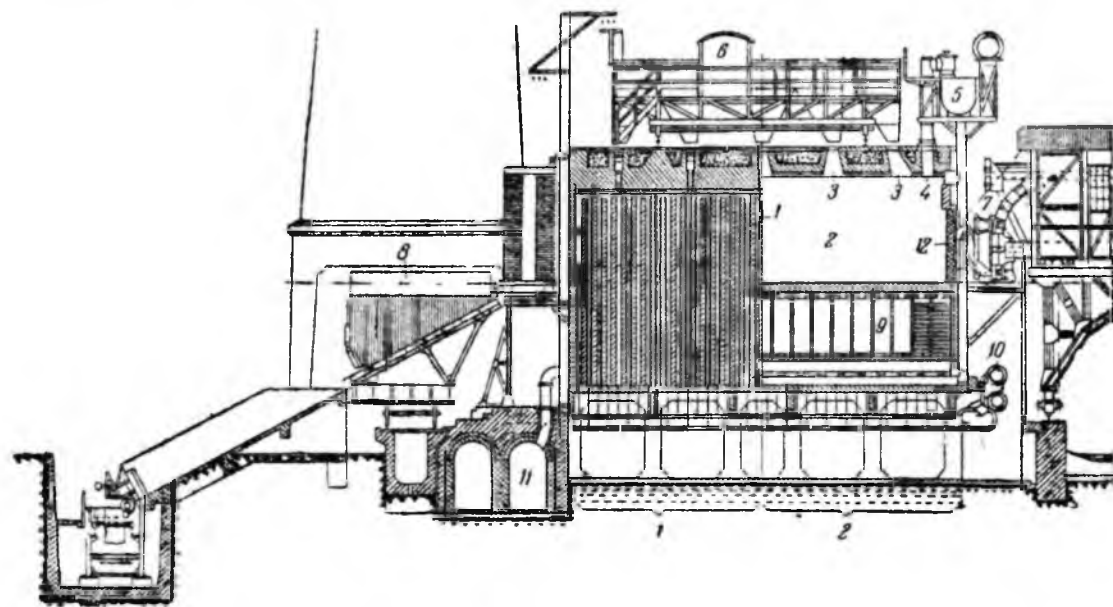


Рис. 62. Схема коксовой печи системы Отто:

1 — разрез по обогревающим каналам, 2 — разрез печи по камере коксования, 3 — отверстия для загрузки угля, 4 — отверстие для отвода побочных продуктов коксования, 5 — гидравлика, 6 — вагонетка для загрузки угля, 7 — коксовый тилкатель, 8 — вагон для приема горячего кокса, 9 — регенераторы, 10 — подвод газа и воздуха для нагрева коксовых камер, 11 — дымоход, 12 — дверка камеры.

По окончании процесса коксования кокс выгружается из печи в виде «пирога» коксовыталькователем 7 в тушильный вагон 8, где поливается водой. На старых коксовых заводах кокс из камер выгружается прямо на площадку перед камерами и тушится водой из бранспойтов. Ввиду того что при тушении кокса теряется бесполезно много тепла, в настоящее время начинают применять сухое тушение кокса инертными газами (азотом, окисью углерода) с последующей утилизацией нагретого газа в паровых котлах.

Летучие вещества по выходе из камеры коксовой печи отсасываются эксгаустером в химическое отделение коксового завода для улавливания ценных продуктов. 1 т сухого угля при нормальном содержании летучих веществ (21—24%) дает 300—350 м³ газа, содержащего 60—100 г/м³ смолы, 15—30 г/м³ бензолных углеводородов, 6—10 г/м³ аммиака и 5—25 г/м³ сероводорода.

Коксовый газ, освобожденный от смолы, аммиака и бензола, далее очищают от серы пропусканием его через ящики, наполненные болотной рудой или смесью окислов и гидратов окислов железа, или через растворы соды и собирают в газгольдеры.

Состав коксового газа после очистки от смолы, аммиака, бензола, цианистых соединений, сероводорода и углекислоты представлен в табл. 15.

Таблица 15

Состав коксового газа

Наименование компонента	Содержание в % объемн.	Наименование компонента	Содержание в % объемн.
Водород	50—60	Этилен . . .	1—2
Метан	25—30	Этан . . .	1,0
Азот	3—5	Пропилен . .	0,3
Окись углерода	3—4	Кислород . .	1,0
Углекислота . .	1—2	Ацетилен . .	0,03

Разделение коксового газа

Благодаря большой разнице в температурах кипения водорода и остальных компонентов коксового газа, путем охлаждения до соответствующей температуры, практически можно произвести разделение этой газовой смеси. Глубоким охлаждением коксового газа (до температуры —196°) и промывкой жидким азотом достигают удаления всех компонентов газа, за исключением водорода (водород кипит при —252,8°), и таким образом разделяют газ на водород (азото-водородную смесь), идущий на синтез аммиака, и «богатый» газ с высокой теплотворной способностью, используемый в качестве горючего. Составные части «богатого» газа (метан, этилен и др.) могут быть получены отдельно и использованы самостоятельно для синтеза органических соединений, в качестве моторного топлива и т. п. Фракции, полученные охлаж-

дением газа, после отделения от газовой смеси испаряются в аппарате, и теплота испарения их используется для охлаждения и конденсации коксового газа. Если испарение фракций ведется при атмосферном давлении, то конденсацию их надо вести при повышенном давлении. Чтобы процесс протекал обратимо, требуется в идеальных условиях отводить бесконечное количество фракций и каждую фракцию испарять при давлении, соответствующем температуре ее конденсации.

Практически метод глубокого охлаждения осуществляется ступенчатой конденсацией. Обычно из коксового газа отводят 3—4 фракции (этиленовую, метановую и окись-углеродную), конденсация которых протекает по мере понижения температуры. Фракционированную конденсацию проводят под повышенным давлением, а фракции испаряют при атмосферном давлении.

При охлаждении коксового газа кроме конденсации его компонентов происходит растворение еще не сжиженных газов в образовавшемся конденсате. Чем ниже температура и чем выше давление коксового газа, тем больше растворимость газов и поэтому больше потери водорода с фракциями.

При охлаждении коксового газа до -185° при атмосферном давлении конденсируется 25% от начального объема смеси, причем в конденсат переходит 2% H_2 . При давлении 10 ат и той же температуре конденсируется 42% газовой смеси и растворяется в конденсате 4—5% водорода.

Для разделения коксового газа чаще всего применяются разделительные аппараты типа Линде, реже Клода и др. В установках Линде (рис. 63) для разделения коксового газа потери холода компенсируются за счет работы специальной холодильной установки, рабочим агентом которой является азот. Для промежуточного охлаждения коксового газа и сжатого азота служит аммиачно-холодильная машина. Технологический процесс состоит из следующих операций: 1) очистки коксового газа от сероводорода, 2) сжатия его до 10—12 ат, 3) освобождения от бензола (охлаждением), 4) промывки от углекислоты, 5) промежуточного охлаждения до -45° , 6) глубокого охлаждения и фракционированной конденсации.

Очищенный от сероводорода коксовый газ сжимается в компрессоре 1 (см. рис. 63) до давления 10—12 ат и поступает в парный теплообменник 2, где охлаждается холодным, освобожденным от бензола газом, выходящим из парного аммиачного холодильника 3, затем поступает в аммиачный холодильник 3, где он охлаждает коксовый газ, а сам нагревается. Через определенные промежутки времени теплообменники 2 переключаются во избежание замораживания. Жидкий бензол собирается в сборнике 4. Освобожденный от бензола коксовый газ поступает в орошаемый водой или водным раствором аммиака скруббер 5, где очищается от остатков сероводорода и частично от углекислоты.

Окончательная очистка от углекислоты происходит в щелочных скрубберах 6 и 7, орошаемых щелочью из бака 13. В установках с водяной очисткой вода из скруббера 5 поступает в турбину Пельтона 9, где вследствие падения давления выделяется погло-

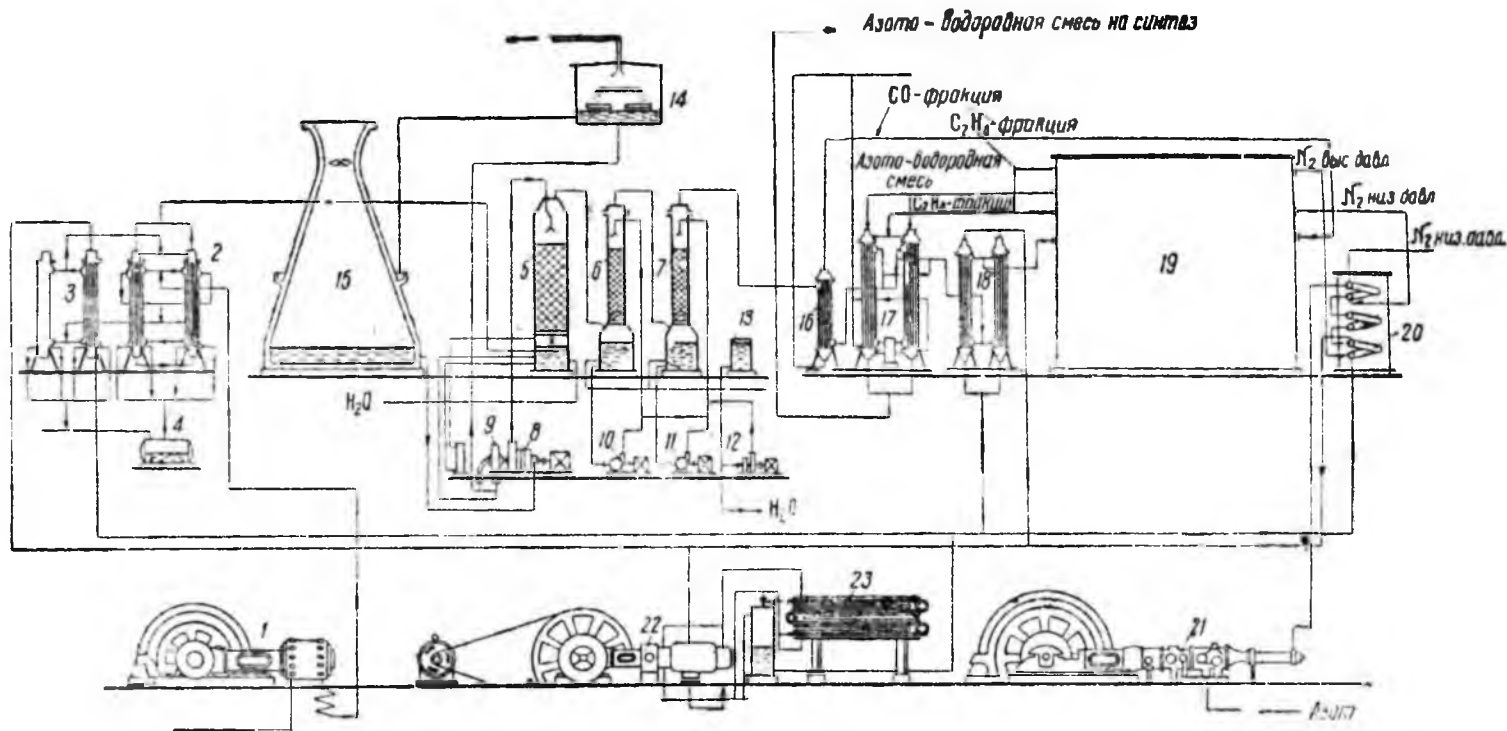


Рис. 63. Схема установки для разделения коксового газа типа Линде:

1 — компрессор, 2 — теплообменник, 3 — первый аммиачный холодильник, 4 — сборник бензола, 5 — водяной с руббер, 6, 7 — щелочные скрубберы, 8, 10, 11 и 12 — нахосы, 9 — турбина, 13 — бак для шмочи, 14 — камера, 15 — гравитация, 16 — п. едвар тельный теплообменник, 17 и 18 — парные теплообменники, 19 — разделительный аппарат, 20 — аммиачный холодильник для азота, 21 — азотный компрессор, 22 — аммиачный компрессор, 23 — конденсатор.

щенная углекислота, которая отделяется от воды в камере 14. Далее вода поступает на градирню 15 для охлаждения. В турбине Пельтона регенерируется до 40% энергии, затраченной на подачу воды в скруббер. После очистки от углекислоты коксовый газ последовательно проходит предварительные теплообменники 16 (движение газовых потоков прямоточное) и парные теплообменники 17 и 18 (газы движутся противотоком). В теплообменниках 16 и 17 коксовый газ охлаждается соответственно за счет окись-углеродной и метановой фракций, выходящих из разделительного аппарата 19. В теплообменнике 18 газ охлаждается до -45° кипящим жидким аммиаком. Охлажденный до -45° коксовый газ поступает в разделительный аппарат 19 для фракционированной конденсации и для промывки жидким азотом.

Предварительное охлаждение коксового газа и азота высокого давления до -45° производится в аммиачной холодильной установке, состоящей из аммиачного компрессора 22 и конденсатора 23.

Аппарат глубокого охлаждения состоит из ряда теплообменников, конденсаторов-испарителей и промывной колонны с тарелками, устроенной по типу ректификационной колонны.

По мере охлаждения из коксового газа последовательно конденсируются газы, собирающиеся в виде четырех фракций: пропиленовой, этиленовой, метановой и окись-углеродной. Иногда пропиленовая и этиленовая фракции соединяются вместе.

Принципиальная схема разделительного аппарата представлена на рис. 64.

Охлажденный до -45° коксовый газ поступает в межтрубное пространство противоточного теплообменника 1 («теплая ветвь»), где температура его снижается до -100° за счет отдачи тепла азото-водородной смеси и метановой фракции, идущих в трубках теплообменника снизу вверх. В этом теплообменнике происходит конденсация пропилена и других углеводородов, кипящих при более высокой температуре.

Из теплообменника 1 коксовый газ поступает в противоточный теплообменник 2 («холодная ветвь») и движется в межтрубном пространстве снизу вверх; по трубкам навстречу ему движутся азото-водородная смесь, метановая и окись-углеродная фракции. При этих условиях коксовый газ охлаждается до температуры от -140 до -145° , благодаря чему из него конденсируется этиленовая фракция, собирающаяся на дне теплообменника.

Из теплообменника 2 коксовый газ, пройдя брызгоуловитель 3, входит в добавочный теплообменник 4 и движется в межтрубном пространстве сверху вниз; навстречу ему движутся по трубкам азото-водородная смесь, метановая и окись-углеродная фракции. После этого температура газа понижается до -180° , при этом конденсируется метановая фракция, которая вместе с газовой фазой поступает в испаритель 5.

В испарителе 5 коксовый газ движется по трубкам снизу вверх и здесь за счет кипения в межтрубном пространстве испарителя азота (под давлением около 1,5 атм) происходит окончательная конденсация метановой фракции. Коксовый газ выходит из испа-

рителя с температурой -190° . Газ, выходящий из испарителя азота 5, содержит 5—10% азота, 3—4% окиси углерода, 0,2—1,0% метана, 0,3% кислорода, остальное — водород. Газ такого состава не пригоден для синтеза аммиака. Поэтому необходимо или идти дальше по пути дробной конденсации, т. е. подвергнуть газ еще более глубокому охлаждению, например до температуры от -205 до -210° , как это осуществляется в установке Клода,

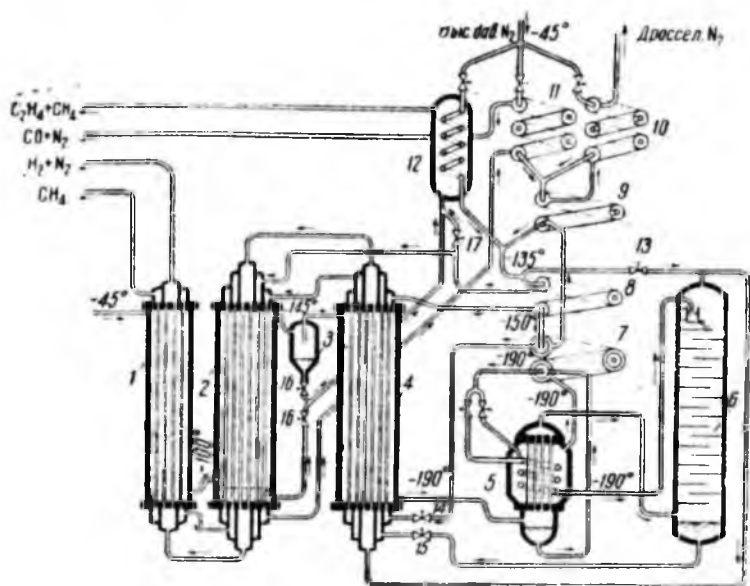


Рис. 64. Принципиальная схема разделительного аппарата коксового газа:

1 — противоточный теплообменник («теплая ветвь»), 2 — противоточный теплообменник («холодная ветвь»), 3 — брызгоуловитель, 4 — добавочный теплообменник, 5 — испаритель азота, 6 — промывная колонна, 7, 8, 9, 10, 11, 12 — змеевиковые теплообменники, 13, 14, 15, 16 — дроссельные вентили для азота, метановой фракции, окись-углеродной и этиленовой фракции, 17 — вентиль для метановой фракции.

или же применить промывку этого газа жидким азотом, как это делается в установке Линде. Газ, выходящий из испарителя 5, поступает в низ промывной колонны 6, где промывается жидким азотом. Сверху промывной колонны выходит сырая азото-водородная смесь под давлением 10 ат, содержащая около 15% азота; снизу выходит окись-углеродная фракция.

Азот, полученный разделением воздуха (см. рис. 63), сжимается в пятиступенчатом компрессоре 21 до 200 ат и освобождается от влаги вымораживанием. Вымораживание влаги производится в змеевиковом аммиачном холодильнике 20. Сначала азот высокого давления охлаждается выходящим из разделительного аппарата 19 азотом низкого давления, затем кипящим жидким аммиаком. Охлажденный до -45° азот высокого давления (200 ат), полученный в отдельной установке, поступает в разделительный аппарат (см. рис. 64), разветвляется на три потока и поступает в змеевиковые теплообменники 10, 11 и 12. В теплообменнике 10 он охлаждается азотом низкого давления (циркуляционным),

идущим из испарителя азота 5. В теплообменнике 11 сжатый азот охлаждается окись-углеродной фракцией, дросселированной до 1 ат.

Азот высокого давления, выходящий из теплообменников 10 и 11, соединяется в общий поток и поступает в змеевиковый теплообменник 9, в котором охлаждается азотом низкого давления до температуры -135° . Пройдя теплообменник 9, он соединяется с азотом, выходящим из теплообменника 12 и имеющим ту же температуру. Часть этого азота дросселем 13 дросселируется с 200 до 10 ат и идет на дозировку сырой азото-водородной смеси, выходящей из промывной колонны, до соотношения водорода к азоту, необходимого для синтеза аммиака. Большая часть азота высокого давления направляется в змеевиковый теплообменник 8, вступает в теплообмен с дросселированной до 1 ат метановой фракцией и охлаждается до -160° .

Затем этот азот проходит в змеевиковый теплообменник 7, где охлаждается до -180° за счет теплообмена с жидкой метановой фракцией, имеющей давление 10—11 ат, и с азотом низкого давления, выходящим из испарителя азота.

Далее часть азота высокого давления дросселируется примерно до давления 1,5 ат и поступает в межтрубное пространство испарителя азота 5; при температуре около -193° азот испаряется, вызывая конденсацию метановой фракции.

Другая часть азота высокого давления дросселируется до давления 10 ат и проходит змеевик, погруженный в испарителе 5 в жидкий азот. Здесь он охлаждается приблизительно до -190° и затем поступает в промывную колонну, где часть этого азота испаряется, а остальной азот, стекая по тарелкам в низ колонны, абсорбирует оставшиеся в газе примеси.

В описанной установке Линде азото-водородная смесь выходит из разделительного аппарата под давлением 10 ат и под этим давлением подается в компрессоры азото-водородной смеси. Содержание окиси углерода в азото-водородной смеси колеблется от 0,2 до 0,01%. Разделительный аппарат работает без размораживания 800—1000 час. Выход водорода составляет 90—95%. Метод фракционированной конденсации глубоким охлаждением применяется в настоящее время в промышленности во многих производствах. В США из природных газов, содержащих 0,5—5% гелия, выделяют гелий, конденсируя все остальные вещества. Гелий используется в воздухоплавании как легкий и абсолютно безопасный газ. Глубоким охлаждением газов крекинга и пиролиза нефти из них выделяют этилен, пропилен, бутилен, широко используемые в промышленности. Метод фракционированной конденсации дает возможность очищать от метана водород, полученный крекингом метана.

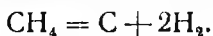
Другие способы получения азото-водородной смеси

Для получения азото-водородной смеси можно использовать колошниковый газ, полученный при плавке чугуна на обогащенном кислородном дутье (содержание кислорода во вдуваемом воздухе 50—55%). Полученный при этом колошниковый газ содержит

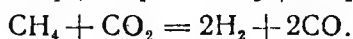
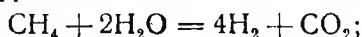
35—45% CO, 10—25% H₂, 18—20% N₂, 0,2—0,8% CH₄ и 16—30% CO₂. Газ такого состава может быть использован вместо водяного газа для производства азото-водородной смеси методом конверсии водяным паром.

В последнее время начали применять способы получения водорода из метана. Особый интерес представляет переработка естественного газа, содержащего иногда до 99% CH₄. Большие месторождения естественных газов имеются в СССР (Баку и др.) и США. Метан является также составной частью многих промышленных газов. Газы с большим содержанием метана получают при газификации низкосортных видов топлива, при крекинге нефти и других процессах.

Получение водорода крекингом метана протекает по уравнению:



Конверсия метана водяным паром или углекислотой может быть представлена уравнениями:

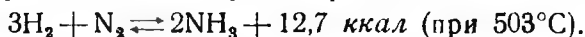


Для синтеза аммиака процесс крекинга или конверсии ведут с таким расчетом, чтобы содержание CH₄ в газовой смеси не превышало 0,5%. Получаемые при ведении процесса по последнему уравнению значительные количества CO используются для производства H₂ методом конверсии. Содержащиеся в газе после конверсии примеси удаляются.

Синтез аммиака

Теоретические основы процессов синтеза аммиака

Образование аммиака из водорода и азота в присутствии катализатора протекает по следующей реакции:



Реакция образования аммиака является обратимой, идет с выделением тепла и значительным уменьшением объема (из трех объемов водорода и одного объема азота получаются два объема аммиака). Низкие температуры и высокие давления в этом случае благоприятствуют полноте соединения водорода с азотом, так как равновесие реакции сдвигается в правую сторону, т. е. в сторону образования аммиака. Наоборот, при повышении температуры и понижении давления равновесие реакции сдвигается в левую сторону, происходит диссоциация аммиака на свободные азот и водород, вследствие чего содержание аммиака в равновесной смеси уменьшается. При неизменной температуре с увеличением давления увеличивается процент аммиака, находящегося в равновесии с азотом и водородом. Объемный процент аммиака в равновесной газовой смеси в зависимости от температуры и давления по расчетным данным Ларсона и Доджа для стехиометрической смеси (3 объема водорода на 1 объем азота) приведен в табл. 16.

Таблица 16

Объемный процент аммиака в равновесной газовой смеси $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{H}_2 + \text{N}_2$ при стехиометрическом отношении количеств азота и водорода при различных давлениях по данным Ларсона и Доджа

Температура в °C	Содержание аммиака в объемн. %				
	50 ат	100 ат	300 ат	600 ат	1000 ат
200	74,38	81,54	89,94	95,37	98,29
400	15,11	24,91	47,0	65,2	79,82
600	2,25	4,52	13,77	23,10	31,43
700	1,05	2,18	7,28	12,60	12,87

Данные табл. 16 показывают, что в газовой смеси объемный процент аммиака составляет 98,29% при температуре 200° и давлении 1000 ат. По мере повышения температуры и понижения давления процентное содержание аммиака в газовой смеси снижается. Так, при температуре 600° и давлении 50 ат в газовой смеси образуется только 2,25% аммиака. В практических условиях

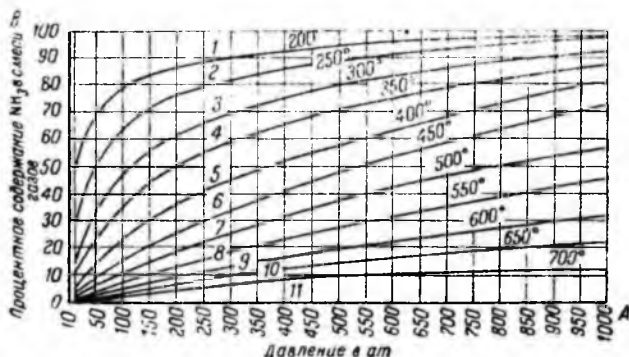


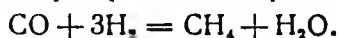
Рис. 65. Кривые процентного содержания аммиака в газовой смеси для различных температур и давлений.

система более или менее близко подходит к состоянию равновесия и составляет обычно около 50% от величин, приведенных в табл. 16.

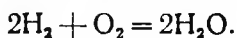
На диаграмме (рис. 65) приведены кривые процентного содержания аммиака в газовой смеси для различных температур и давлений. На оси OA отложены давления в ат, на оси OB — объемный процент аммиака в газовой смеси. Кривые 1, 2, 3, 4... характеризуют положение равновесия при температурах от 200 до 700° и давлениях от 1 до 1000 ат. Рассмотрение этих кривых показывает, что наиболее выгодные соотношения в смысле процента выхода аммиака устанавливаются только при сравнительно низ-

ких температурах и высоких давлениях. Однако при низких температурах в значительной степени уменьшается скорость реакции образования аммиака. Значение же скорости для большинства химических процессов, в том числе и для синтеза аммиака, является решающим. Скорость реакции образования аммиака из элементов с повышением температуры растет, в то время как содержание аммиака в равновесной газовой смеси с повышением температуры уменьшается. Для увеличения скорости образования аммиака при низких температурах приходится применять катализаторы. Нижний предел температуры, при которой скорость образования аммиака является достаточной для промышленного применения, зависит от свойств применяемого катализатора и от чистоты азото-водородной смеси. Чем большей активностью обладает применяемый катализатор, тем ниже температура, при которой процесс протекает с достаточной скоростью. Однако понижение температуры вызывает необходимость более полной очистки азото-водородной смеси, так как чем больше активность катализатора и ниже температура, тем сильнее действие вредных примесей. К последним относятся: окись углерода, сероводород, сероокись углерода, пары воды, кислород и др.

Избежать вредного действия этих ядов можно тщательной очисткой азото-водородной смеси или устройством предварительного контактного аппарата — форконтakta, способного преобразовать вредные примеси в другие соединения, которые легко могут быть удалены затем из азото-водородной смеси или оставаться в ней, не оказывая вредного действия на катализатор. Такая вредная примесь, как окись углерода, под действием форконтakta может быть превращена водородом в метан, не отравляющий катализатор, и воду, которая легко удаляется из смеси. Образование метана и воды из окиси углерода и водорода идет по реакции:



Находящийся в азото-водородной смеси кислород при действии водорода в присутствии форконтakta превращается в воду по реакции:



В форконтakтах обычно применяют отработанную (после колонны синтеза) катализаторную массу. Реакция идет при температуре около 400° . Применение предварительных контактных аппаратов в настоящее время получило весьма широкое распространение почти во всех системах синтеза аммиака.

Катализаторы

Наиболее распространены в промышленности сплавленные железные катализаторы с добавками Al_2O_3 , K_2O , ThO_2 , ZrO_2 , обладающие достаточной активностью при температурах $500\text{--}550^\circ$. При оценке активности катализатора в технике принимают во внимание его производительность, под которой подразумевают весовое количество продукта, получаемое с 1 м^3 катализатора в час.

Помимо температуры, давления и природы катализатора на процесс образования аммиака весьма существенное влияние оказывает продолжительность пребывания газа в зоне контактирования, которая измеряется объемной скоростью. Под объемной скоростью понимают число м^3 газовой смеси (при 0° и 760 мм), проходящих в час через 1 м^3 объема, заполненного катализатором.

Зависимость между процентом аммиака в газовой смеси, объемной скоростью и применяемым давлением показана на диаграмме рис. 66, где на оси абсцисс отложены объемные скорости (10—20 тыс. $\text{м}^3/\text{м}^3$ в час), на оси ординат — процент аммиака. Кривые построены по экспериментальным данным Американской лаборатории связанного азота, полученным на обыкновенном железном катализаторе с двумя активаторами при 475° и при работе с чистым газом.

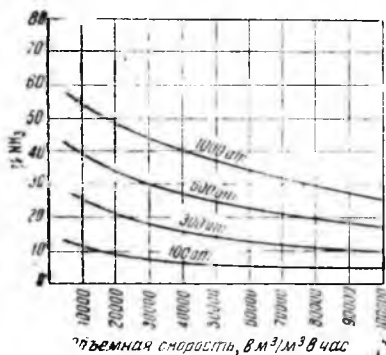


Рис. 66. Процент аммиака в конвертированном газе в зависимости от объемной скорости.

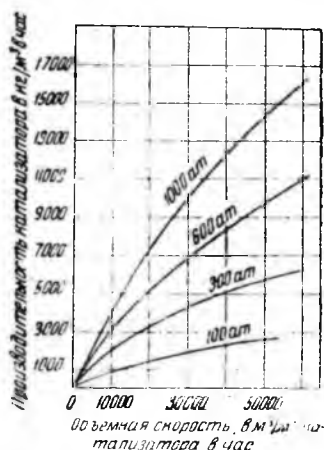


Рис. 66а. Зависимость производительности катализатора от объемной скорости.

Из этой диаграммы видно, что при одной и той же объемной скорости, положим 10 000, процент NH_3 с повышением давления при прочих равных условиях непрерывно растет. Так, при давлении 100 ат количество NH_3 составляет около 11%, при давлении же 300, 600 и 1000 ат оно соответственно возрастает до 25, 39 и 55%. С увеличением объемной скорости при постоянном давлении содержание NH_3 в газовой смеси понижается. Так, при 300 ат и объемной скорости 10 000 количество NH_3 составляет 25%, тогда как при том же давлении в 300 ат, но при объемной скорости, равной 40 000, оно снижается до 17%. Но с увеличением объемной скорости производительность катализатора растет. Так, для 300 ат на катализаторе определенного состава в лабораторных условиях были получены следующие данные:

Объемная скорость в $\text{м}^3/\text{м}^3$ в час	10 000	20 000	30 000	40 000	50 000	60 000
Производительность в $\text{кг}/\text{м}^3$ в час	1950	3340	4280	5040	5640	6250

В графической форме зависимость производительности катализатора от объемной скорости показана на рис. 66а. Из сопоставления полученных данных напрашивается следующий вывод: для повышения производительности катализатора нужно увеличивать объемную скорость, что приводит к уменьшению процента аммиака в конвертированном газе.

При возникновении производства синтетического аммиака работали с небольшими объемными скоростями 5000—6000. В настоящее время перешли к объемным скоростям порядка 50 000 — 60 000 и времени контактирования от 3 до 15 сек. Время контактирования (продолжительность соприкосновения газа с катализатором) равняется отношению свободного объема 1 м³ контактной зоны к объемной скорости при условиях контактирования. Выбор объемной скорости в каждом отдельном случае может быть сделан только на основании разностороннего анализа процесса. Повышение производительности за счет увеличения объемной скорости ограничивается, в первую очередь, требованием, предъявляемым в настоящее время ко всем аппаратам синтеза, вести процесс автотермично.

Следовательно, для достижения более высокой производительности аппарата синтеза аммиака необходимо работать при высоких давлениях и низких температурах. Кинетические данные указывают оптимальную для данного катализатора температуру. Необходимо работать с большими объемными скоростями и с возможно более чистым газом.

Образовавшийся при реакции аммиак отделяется от непрореагировавших азота и водорода, которые после добавления свежей порции азото-водородной смеси в количестве, эквивалентном количеству образовавшегося аммиака (плюс потери через неплотности и др.), снова возвращаются в цикл. Таким образом осуществляется циркуляционный процесс.

Способы выделения аммиака из газовой смеси после контактирования

В промышленной практике приняты два способа выделения аммиака из газовой смеси. По первому из них (более старому) аммиак из контактированной газовой смеси улавливается водой под давлением, после чего его удаляют из системы в виде аммиачной воды той или иной крепости. По другому способу, более распространенному в настоящее время, газовая смесь после контактирования охлаждается до температуры, при которой газообразный аммиак превращается в жидкий. Последний выводится из аппаратуры путем обычного перекачивания в специальные сборники для жидкого аммиака, находящиеся под меньшим давлением, чем вся система. Охлаждение достигается за счет холодной воды и частичного испарения жидкого аммиака в специальных холодильниках.

По первому способу работают установки системы Габер-Боша, по второму — Клода, Казале, фирмы Найтрожен и др.

Основные системы промышленных установок для синтеза аммиака

В настоящее время для промышленного получения аммиака используются различные системы, которые по применяемому давлению можно разделить на 3 группы:

1. Системы, осуществляющие синтез аммиака при высоких давлениях — от 700 до 1000 ат (системы Казале и Клода).
2. Системы, работающие при средних давлениях — от 200 до 300 ат (системы Габер-Боша, фирмы Найтрожен, Фаузера и др.).
3. Системы, применяющие относительно низкие давления — от 80 до 100 ат (системы Удэ и некоторые другие).

Ориентировочные данные об удельном весе этих способов в мировом производстве синтетического аммиака, а также их росте за 1929 и 1936 гг. приведены в табл. 17.

Таблица 17

Количество продукции в тыс. т связанного азота,
полученной различными способами в 1929 и 1936 гг.

Годы	Системы высокого давления		Системы среднего давления	Система низкого давления
	Клод 900—1000 ат	Казале 700—800 ат	Габер-Бош, Найтрожен, Фау- зер 200—300 ат	Удэ 90—100 ат
1929	99	358	880	45
1936	345	525	2290	290

Помимо примененного давления различия между отдельными системами синтеза аммиака заключаются в способе очистки азото-водородной смеси, составе катализатора и способе его приготовления, температурном режиме, способе выделения образовавшегося аммиака из прореагировавшего газа, аппаратурном оформлении процесса и т. п.

В настоящее время общим для всех систем синтеза аммиака является то, что все они работают с циркулирующей азото-водородной смесью, тогда как до недавнего времени в системе Клода, например, применялась так называемая «открытая цепь» контактных аппаратов, в которых азот и водород почти полностью превращались в аммиак в серии последовательно расположенных контактных аппаратов. Однако ввиду ряда недостатков этого способа система Клода переведена на работу с циркуляцией газа.

К чистоте азото-водородной смеси, идущей на синтез аммиака, предъявляются весьма высокие требования. Допустимые примеси СО и СО₂ составляют, в зависимости от системы синтеза, сотые и даже тысячные доли процента. Получение азото-водородной смеси такой высокой чистоты стало возможным только после того, как в практику работы аммиачных заводов были введены фор-контакты. За последнее время производительность всех систем синтеза аммиака значительно возросла по сравнению с тем, что

имелось в начальный период развития азотной промышленности. Так, производительность колонн синтеза повысилась в 2—3 раза в результате целого ряда рационализаторских мероприятий, к которым надо отнести правильный выбор технологического режима, улучшение внутренней конструкции колонн, более тщательную очистку азото-водородной смеси и т. п.

Из перечисленных выше способов производства синтетического аммиака опишем способы Казале и Найтрожен.

Синтез аммиака по способу Казале

Синтез аммиака по способу Казале является одним из наиболее простых как по применяемой аппаратуре, так и по эксплуатации. Схема установки Казале представлена на рис. 67.

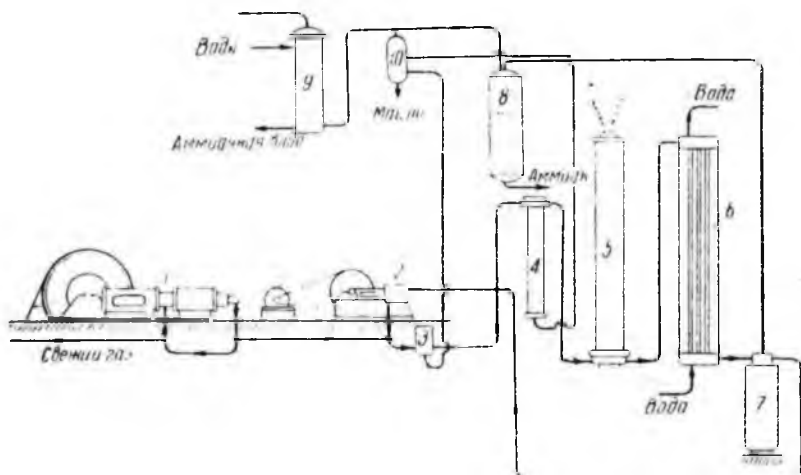


Рис. 67. Схема синтеза аммиака по способу Казале:

1 — компрессор, 2 — циркуляционный насос, 3 — маслоотделитель, 4 — фильтр (депуратор), 5 — колонна синтеза, 6 — водяной холодильник, 7 — сепаратор, 8 — сборник для жидкого аммиака, 9 — водяной скруббер, 10 — маслоотделитель.

Азото-водородная смесь, состоящая приблизительно из трех объемов водорода и одного объема азота, сжимается в шести-ступенчатом компрессоре 1 до давления 750—800 ат. Из компрессора 1 она поступает в маслоотделитель 3, затем в фильтр (депуратор) 4. Сюда же в маслоотделитель 3 поступает и циркуляционный газ, подаваемый циркуляционным насосом (помпой) 2. Назначение маслоотделителя и фильтра сводится к тому, чтобы возможно полнее освободить газовую смесь от мельчайших примесей масла, увлекаемого газовой смесью из компрессора 1 и из помпы 2. Из фильтра 4 газовая смесь поступает в колонну синтеза 5, где при давлении 750—800 ат и температуре 500—530° в присутствии катализатора часть азота и водорода (до 20%) реагирует с образованием аммиака. Из колонны синтеза газовая смесь с температурой 220—230° направляется в водяной холодильник 6

(трубчатый). Благодаря высокому давлению и охлаждению газообразный аммиак превращается в жидкое состояние и направляется в сепаратор 7 для выделения из непрореагировавшей газовой смеси. Из сепаратора 7 жидкий аммиак периодически перекачивается в сборники 8, из которых направляется в хранилище жидкого аммиака. Масло из фильтра 4 перепускается в маслоотделитель 10, откуда идет на регенерацию, а газ — в скруббер 9.

При перепускании жидкого аммиака из сепаратора 7 в сборники 8 происходит резкое падение давления с 750—800 ат до 35—40 ат, причем выделяется значительное количество растворенных в жидком аммиаке газов — водорода, азота, инертных газов (аргона и др.) и метана. Наряду с ними выделяется и некоторое количество газообразного аммиака. Для улавливания последнего газовая смесь пропускается через орошаемый водой скруббер 9, в котором образуется аммиачная вода. Не поглощенные водой газы — азот, водород, редкие газы и метан — направляются на использование в цех для получения азото-водородной смеси или выбрасываются в атмосферу. Из сепаратора 7 не вошедшая в реакцию азото-водородная смесь поступает в циркуляционный насос 2, по выходе из которого она смешивается со свежей порцией азото-водородной смеси, подаваемой компрессором 1. Количество добавляемой в цикл свежей азото-водородной смеси равняется количеству ее, израсходованному на образование аммиака с учетом потерь. Таким образом в системе всегда циркулирует определенное количество азото-водородной смеси. Эта постоянная циркуляция смеси в системе аппаратов: фильтр—колонна синтеза—холодильник и сепаратор осуществляется циркуляционным насосом 2.

Компрессор высокого давления. Сжатие азото-водородной смеси до 750—800 ат производится в шестиступенчатом компрессоре. Каждый цилиндр (ступень) компрессора снабжен всасывающим и нагнетательным клапанами и водяным холодильником, куда направляется для охлаждения смесь, сжатая в предыдущей ступени. Кроме того, каждый цилиндр снабжен рубашкой для охлаждения реакцией стенок цилиндра. Таким образом, в следующую ступень газ поступает при нормальной температуре или близкой к ней. Компрессоры высокого давления строятся на различную производительность, соответственно производительности агрегатов для синтеза аммиака. Например при колоннах синтеза с суточной производительностью 8—12 т необходим компрессор на 1250 м³/час газовой смеси с мотором 400 квт, при производительности колонны в 20 т — компрессор на 3200 м³/час с мотором 1100 квт и т. д.

Для регулирования производительности компрессора на газопроводе после шестой ступени имеется обводной вентиль (байпас), открыванием которого газ из шестой ступени пускается во всасывающий трубопровод.

Циркуляционный насос (помпа). Циркуляционный насос (помпа) своей работой компенсирует потерю давления газовой смеси в системе. За один проход газов через колонну синтеза превращается в аммиак около 20% азото-водородной смеси, поэтому цирку-

для циркуляционному насосу приходится перекачивать в пять раз больше газа (по объему), чем подает компрессор свежей азото-водородной смеси.

Циркуляционный насос (помпа) представляет собой поршневой газовый насос, рассчитанный на работу при давлении 800 ат; цилиндр помпы очень похож на цилиндр компрессора двойного действия; он также имеет всасывающие и нагнетательные клапаны. Внутри цилиндра движется поршень, сжимающий газ всего на 5—10 ат, поэтому цилиндр помпы не имеет охлаждающей рубашки. Помпа соединена с системой синтеза двумя трубопроводами: для входа и для выхода газа. На цилиндре помпы смонтирован байпас. При открытом байпасе помпа может работать сама на себя, т. е. газ не будет подаваться в систему, а будет лишь перегоняться из одной половины цилиндра в другую. В последние годы на ряде заводов циркуляционные насосы заменены инжекторами.

Колонна синтеза. Корпус колонны синтеза Казале (рис. 68) представляет собой толстостенный цилиндр 1, изготовленный из пушечной стали. Колонна с суточной производительностью 30 т аммиака имеет диаметр 1 м при высоте 8,5 м (без крышек) и толщине стенки 150—175 мм. Вес такой колонны — около 45 т. Колонна имеет отъемную верхнюю 2 и нижнюю 3 крышки, которые держатся на нарезных затворах. Контактный аппарат Казале снабжен внутренним электроподогревом. Последний состоит из железной спирали нагрева 4, намотанной на покрытый изоляцией железный стержень 5. Спираль нагрева 4 помещена в центральной трубе 6. Внутри стенка корпуса изолирована специальной трубой 7, покрытой на наружной поверхности слоем асбеста. Теплообмен между прореагировавшим газом и поступающим в колонну холодным газом осуществляется через поверхность ребристой трубы 8.

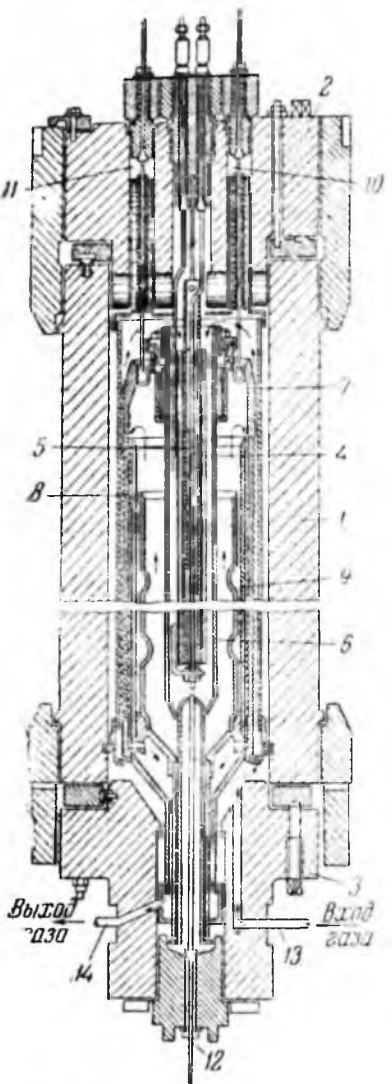


Рис. 68. Колонна Казале:

1 — корпус колонны, 2 — верхняя крышка, 3 — нижняя крышка, 4 — спираль нагрева, 5 — железный стержень, 6 — центральная труба, 7 — изоляционная труба, 8 — ребристая (теплообменная) труба, 9 — труба для катализатора, 10, 11, 12 — винтовые пробки, 13 — вход азото-водородной смеси, 14 — выход газов.

между прореагировавшим газом и поступающим в колонну холодным газом осуществляется через поверхность ребристой трубы 8.

Катализатор загружается в трубу 9 через отверстие, имеющееся в верхней крышке, а выгружается через отверстие в нижней крышке. Отверстия закрываются винтовыми пробками 10, 11, 12. Контактный объем в двадцатитонном аппарате составляет около $0,5 \text{ м}^3$; собственный объем катализатора — около 40% от всего объема. Ход газа в колонне следующий: азото-водородная смесь при температуре $30\text{--}35^\circ$ поступает в трубу 13, проходит по каналу в нижней крышке и поступает в кольцевое пространство между внутренней стенкой изоляционной трубы 7 и теплообменной трубой 8. Проходя по этому кольцевому пространству снизу вверх, холодная азото-водородная смесь подогревается за счет тепла отходящих газов, идущих по другую сторону трубы теплообмена, одновременно предохраняя стенки колонны от действия высоких температур. Максимально допускаемая температура для стенок колонны и для трубопроводов, работающих под высоким давлением, установлена в 230° , так как при более высоких температурах водород оказывает разрушающее действие на материал аппаратуры. Подогретый газ входит сверху в центральную трубу спирали нагрева, питаемой электрическим током в 200—250 в и 360 а. Через отверстия в нижней части спирали нагрева азото-водородная смесь поступает в кольцевое пространство, образованное внутренней стенкой трубы катализатора 9 и наружной стенкой спирали нагрева и заполненное катализаторной массой, где проходит реакция получения аммиака. Горячие газы (азото-водородная смесь и полученный аммиак) проходят через кольцевое пространство, образованное катализаторной и теплообменными трубами, и, охлажденные до температуры $200\text{--}230^\circ$, выходят снизу из колонны по трубе 14.

Работа колонны характеризуется следующими данными: давление 775 ат, температура контактирования $500\text{--}530^\circ$, содержание аммиака в газах после колонны 16—20%; температура газа, выходящего из колонны, не выше 230° ; производительность катализатора 2000—2500 кг на 1 м^3 катализатора в час при объемной скорости $16\,000 \text{ м}^3$ на 1 м^3 реакционного пространства; срок службы катализатора в зависимости от чистоты азото-водородной смеси колеблется в пределах от 10—20 дней до 3—4 месяцев.

В настоящее время колонны синтеза системы Казале имеют суточную производительность 50, 60, 80 т и больше. На производство 1 т аммиака расходуется около 3000 м^3 азото-водородной смеси, 1500—1600 кВт-ч электроэнергии и около 90 м^3 воды.

Синтез аммиака по способу Найтрожен

В последние годы значительное распространение получил способ фирмы Найтрожен. По этому способу работают преимущественно на азото-водородной смеси, получаемой конверсионным методом. Благодаря высокой степени чистоты исходной смеси отпадает необходимость в пользовании форконтактом. Содержание аммиака в газе доходит до 15—18% при давлении около 300 ат, что дает возможность удалять NH_3 из газовой смеси при температуре от -5 до -10° .

Схема установки Найтрожен представлена на рис. 69. Свежая азото-водородная смесь, пройдя фильтр 1, поступает вместе с газом, прошедшим катализатор, в аммиачный холодильник 2, в котором освобождается от влаги. При этом здесь же происходит и конденсация аммиака, оставшегося в газе после его охлаждения в водяном холодильнике 4. Из аммиачного холодильника смесь направляется в колонну синтеза 3. Из колонны синтеза газ поступает в водяной холодильник 4, где значительная часть аммиака конденсируется, а затем отделяется в сепараторе 5. Из сепаратора газовая смесь циркуляционным насосом 6 подается в фильтр и далее в аммиачный холодильник 2, после чего,

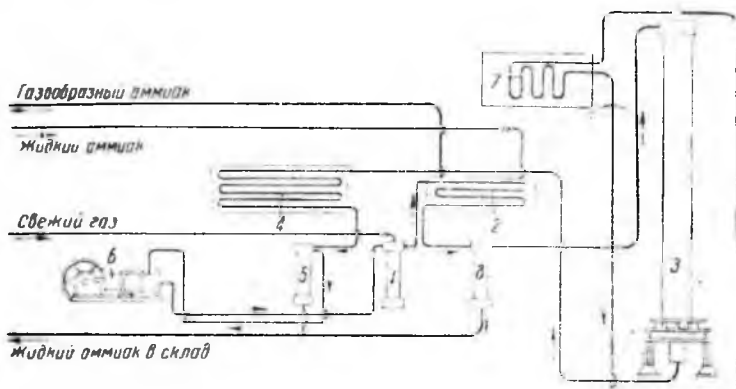


Рис. 69. Схема установки Найтрожен:

1 — фильтр, 2 — аммиачный холодильник, 3 — колонна синтеза, 4 — водяной холодильник, 5 — сепаратор, 6 — циркуляционный насос, 7 — пусковой подогреватель, 8 — сепаратор.

пройдя сепаратор 8, снова идет в колонну синтеза. Для пуска колонны имеется пусковой подогреватель 7, где сжигается полуводяной газ.

Один из типов контактного аппарата системы Найтрожен (рис. 70) представляет собою корпус колонны 1, кованный из хромованадиевой стали, высотой 13 м, с внутренним диаметром 700 мм и толщиной стенки 175 мм.

Корпус колонны закрывается сверху и снизу стальными головками 2, укрепленными с помощью фланцев 3. Внизу колонна опирается на кольцо 4. Для уменьшения разности температур внутренней и наружной стенок корпуса колонны и уменьшения тепловых потерь колонна снаружи покрыта изоляционным слоем 5. Внутри колонны в верхней части находится катализаторная коробка 6, в нижней части — теплообменник 7. Катализаторная коробка и верхняя часть теплообменника тщательно изолированы для предупреждения чрезмерного нагрева стенок колонны и для сохранения устойчивого теплового режима в контактной зоне. Сверху катализаторная коробка также покрыта изоляционной плитой 8. Внутри катализаторной коробки на колосниковой решетке 9 помещается катализатор.

В катализаторной коробке размещены 15 двойных холодильных трубок 10 (на чертеже в разрезе показана одна в правой части коробки), сверху закрытых, а снизу открывающихся в щель между опорной плитой коробки и помещенным над ней соединительным диском. В центре коробки имеется центральная труба 11, открывающаяся снизу в щель между нижним кольцом катализаторной коробки и соединительным диском, сверху — в коробку. Через головку колонны и верхнюю крышку коробки пропущены три трубки с термopарами для измерения температуры: две — в катализаторное пространство и одна — в центральную трубу. В теплообменнике размещено свыше 300 трубок, по которым идет горячий газ после катализатора, центральная труба для ввода через нижнюю головку колонны холодного газа и отражательные пластинки для создания зигзагообразного хода нагреваемого газа в межтрубном пространстве.

Основная масса холодного газа вводится в колонну сверху по трубе 12, омывает низ верхней головки и проходит через кольцевую щель 13, образуемую стенкой корпуса с одной стороны и катализаторной коробкой и теплообменником — с другой стороны. Такое устройство предохраняет стенки колонны от чрезмерного нагрева. Далее газ входит снизу в межтрубное пространство теплообменника и поступает в трубу, помещенную в верхней трубной плите теплообменника. Сюда же поступает та часть холодного газа, которая вводится в колонну снизу, через нижнюю трубу 14 и центральную трубу теплообменника 15 и проходит мимо теплообменника. Изменяя соотношение количеств газа, вводимого в колонну сверху и проходящего теплообменник и вводимого снизу мимо

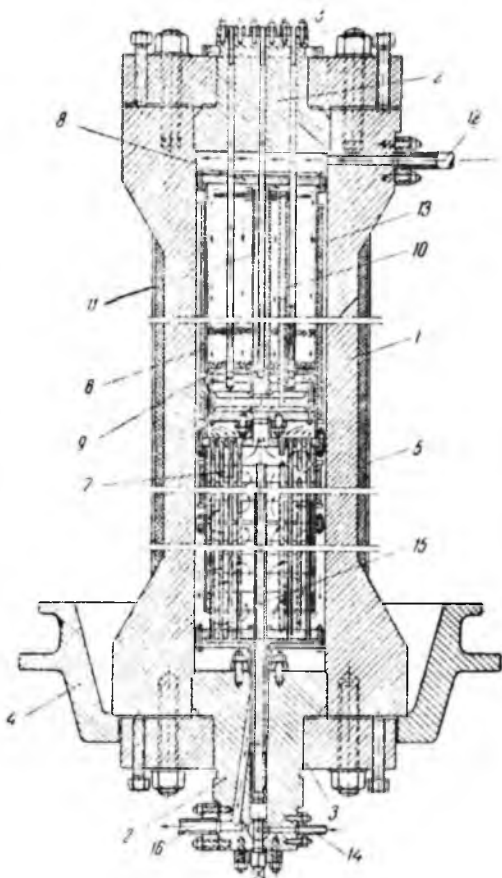


Рис. 70. Контактный аппарат системы Нитроген:

1 — корпус колонны, 2 — стальные головки, 3 — фланцы. 4 — опорное кольцо, 5 — слой изоляции, 6 — катализаторная коробка, 7 — теплообменник, 8 — изоляционная плита, 9 — колосниковая решетка, 10 — холодильные трубки, 11 — центральная труба, 12 — верхняя труба для входа свежего газа, 13 — цилиндрическая щель, 14 — нижняя труба для входа газа, 15 — теплообменник, 16 — труба для выхода газовой смеси.

теплообменника, можно регулировать температуру контактирования. После смешения нагретого и холодного газа смесь поступает в щель между опорной плитой катализаторной коробки и соединительным диском и оттуда — в холодильные трубки, назначение которых состоит в охлаждении катализатора подогреваемым газом. В холодильных трубках газ сперва поднимается вверх по внутренним трубкам, затем спускается вниз по щели между внутренней и наружной трубками и попадает в щель между соединительным диском и нижним кольцом катализаторной коробки. Отсюда газ поступает в центральную трубу 11 катализаторной коробки 6 и далее в катализаторное пространство, по которому проходит сверху вниз. Затем через щель, образуемую нижним распределительным устройством коробки и ее кожухом, газ поступает в трубки теплообменника и затем выводится из колонны по трубе 16.

При нормальной работе колонна работает автотермично, т. е. без подвода тепла извне. Высокая чистота азото-водородной смеси, содержащей не более 0,003% окиси углерода, дает возможность применять высокоактивный катализатор, обеспечивающий оптимальные условия контактирования.

Интенсификация установок синтеза аммиака (в частности способа Казале) достигается за счет лучшей очистки азото-водородной смеси от вредных примесей (сернистых соединений и др.). Для этой цели применяются форконтакты. Работа с чистой азото-водородной смесью позволяет применять более активный катализатор, повышающий проектную мощность колонн на 75—100% и больше.

Б. Производство азотной кислоты

Свойства азотной кислоты

Совершенно чистая азотная кислота при обыкновенной температуре представляет собой бесцветную жидкость, замерзающую при температуре $-41,2^{\circ}$ в виде белоснежных кристаллов.

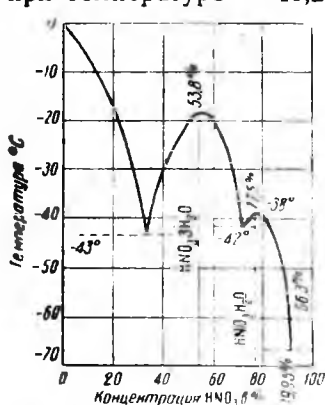
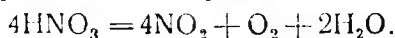


Рис. 71. Диаграмма замерзания азотной кислоты различной концентрации.

Водные растворы азотной кислоты замерзают при различных температурах (рис. 71). Самую низкую температуру замерзания $-66,3^{\circ}$ имеет 88,95%-ная HNO_3 , 77,5%-ная HNO_3 замерзает при $-38,5^{\circ}$, 53,8%-ная HNO_3 при $-18,5^{\circ}$ и т. д.

Температуры кипения водных растворов азотной кислоты также изменяются в зависимости от процентного содержания HNO_3 . Максимальную температуру кипения $121,9^{\circ}$ имеет 68,4%-ная HNO_3 . Более слабые и более концентрированные растворы кипят при более низкой температуре. Так, например, 50%-ная HNO_3 кипит при $116,8^{\circ}$, 90%-ная при $102,03^{\circ}$ и т. д.

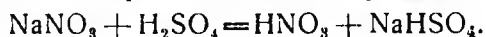
Чистая азотная кислота при нагревании начинает разлагаться, еще не достигнув температуры кипения, причем выделяются двуокись азота, кислород и вода по реакции:



Азотная кислота (особенно концентрированная) является сильным окислителем. Почти все металлы, за исключением золота, платины и некоторых других, азотной кислотой переводятся в окислы. Концентрированная азотная кислота (95—100%-ная) практически не действует на чистый алюминий, хром, железо.

Основные способы производства азотной кислоты

В качестве исходных продуктов для производства азотной кислоты служат синтетический аммиак, каменноугольный аммиак и природная селитра. До двадцатых годов настоящего столетия азотную кислоту получали, главным образом, из чилийской селитры действием на нее серной кислоты по реакции:



Образовавшиеся пары азотной кислоты конденсировались в холодильниках, образуя крепкую азотную кислоту (от 65 до 98%). Выход азотной кислоты из селитры составлял 90—96%. В качестве побочного продукта получался бисульфат натрия. Теперь этот способ почти нигде не применяется и сохранился в небольшом масштабе только там, где имеется дешевая природная селитра.

Производство азотной кислоты дуговым способом по реакции



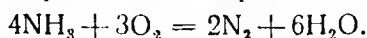
при температуре около 3000—4000° в промышленных печах Биркеланда и Эйде теперь повсюду оставлено ввиду его неэкономичности. Несмотря на это, в последнее время разрабатываются новые способы получения окиси азота из воздуха, которые могут оказаться экономически выгодными.

В настоящее время за небольшими исключениями вся азотная кислота получается окислением газообразного аммиака.

Азотная кислота получается из аммиака в две стадии: сначала аммиак в присутствии катализатора окисляют в окись азота и воду по уравнению:

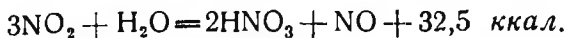


В отсутствие катализатора окись азота образуется лишь в очень незначительных количествах и главными продуктами реакции являются элементарный азот и пары воды согласно уравнению:

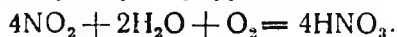


Вторая стадия процесса заключается в превращении полученной окиси азота («нитрозных газов») в азотную кислоту. Это достигается путем окисления окиси азота в высшие окислы азота, которые при взаимодействии с водой образуют азотную кислоту

и окись азота. Упрощенно эти процессы можно представить следующими реакциями:



Как видно из последнего уравнения, при абсорбции высших окислов азота выделяется окись азота, поэтому при абсорбции чередуются реакции окисления окиси азота и взаимодействия полученной двуокиси азота с водой. По этому способу получается слабая 50—60%-ная азотная кислота, концентрированная же кислота получается из слабой путем ее перегонки из смеси с серной кислотой. В ряде стран построены и работают производственные установки для получения концентрированной азотной кислоты взаимодействием жидкой двуокиси азота с водой (практически пользуются слабой азотной кислотой) в присутствии кислорода под давлением 50 ат по суммарному уравнению:



По этому способу, называемому прямым синтезом, получается азотная кислота крепостью 98%.

На лучших современных установках удается перевести до 98% аммиака в окись азота, остальные 2% аммиака теряются, образуя молекулярный азот. Процесс окисления аммиака является весьма сложным и в зависимости от тех или иных условий может протекать в различных направлениях. Процент превращения аммиака в окись азота зависит от ряда условий: состава катализатора, концентрации кислорода в воздушно-аммиачной смеси, времени соприкосновения смеси с катализатором, температуры контактирования, давления в контактном аппарате и наличия вредных примесей (ядов) в смеси. В отсутствие катализатора окись азота из аммиака практически не получается.

Пригодный для производственных установок катализатор должен давать высокие выходы окиси азота, оставаться длительное время активным, не отравляться ядовитыми примесями, находящимися в контактируемых газах, быть дешевым, легко регенерировать свою активность. В настоящее время таким катализатором является платина с примесью 10% родия, употребляемая в форме мелких сеток, укладываемых в контактные аппараты горизонтально одна над другой в количестве от 1 до 30 штук. На некоторых установках, работающих под атмосферным давлением, диаметр сеток доходит до двух метров и больше. В настоящее время сетки делаются из нитей диаметром 0,025—0,075 мм — с числом петель от 1000 до 3600.

По мере работы катализатор стареет, разрушается и теряется. В зависимости от условий процесса на 1 т 100%-ной HNO_3 теряется от 0,04 до 0,4 г платины. С повышением температуры и давления в контактном аппарате расход платины увеличивается. Попытки применить неплатиновые катализаторы, в частности железо-висмутовые (окись железа с добавкой нескольких процентов окиси висмута), пока не увенчались успехом.

Опыт показывает, что для получения высоких выходов окиси азота необходим избыток кислорода сверх теоретических 25% объемн. В промышленности работают при соотношении не менее 1,8—2,0 объемов кислорода на 1 объем аммиака. При этих условиях кислорода хватает и на дальнейшее окисление окиси азота до азотной кислоты и не требуется добавки воздуха или кислорода в абсорбционную систему. В смеси подобного состава до контактирования содержится 9,5% объемн. аммиака, а после контактирования — около 8,5% окиси азота.

Для интенсификации процессов, идущих в абсорбционном отделении, необходимо, чтобы концентрация окиси азота в нитрозных газах была максимальной, что возможно при условии повышения концентрации аммиака в исходной газовой смеси или при повышении общего давления. Сохраняя отношение аммиака к кислороду, равное 1 : 2, можно поднять содержание аммиака в газовой смеси от 9,5 до 11%, если воздух обогатить чистым кислородом. Газовая смесь такого состава содержит 11% NH_3 , 22% O_2 и 67% N_2 .

Допустимое максимальное содержание аммиака в исходной смеси определяется пределами взрывчатости смесей аммиака с воздухом. Границы взрывчатости, т. е. верхний и нижний пределы допустимого содержания аммиака в аммиачно-воздушной смеси, равны 16,1 и 26,6%. На практике работают с аммиачно-воздушной смесью, содержащей не выше 11% объемн. аммиака.

Граница взрывчатости смесей аммиака с чистым кислородом значительно шире. Так, при начальной температуре 18° и атмосферном давлении взрываются смеси с содержанием от 15,3 до 79,0% аммиака. Повышение давления расширяет границы взрывчатости.

Оптимальные условия окисления аммиака

Температура. Реакция окисления аммиака является практически необратимой. Скорость ее зависит от температуры и с повышением последней растет. Аммиак, как уже указывалось выше, может окисляться до окиси азота или до азота. Изменение температуры изменяет скорость этих реакций неодинаково. С изменением температуры процент контактирования аммиака меняется, причем оптимальная температура, т. е. та, при которой процент контактирования будет максимальным, находится опытным путем. Так, опытным путем определено, что при температуре 300—400° на платиновом катализаторе процент контактирования очень мал — около 10. При повышении температуры процент контактирования быстро растет и при температуре 820° достигает своего максимума — 93%.

Дальнейшее повышение температуры вызывает резкое падение процента контактирования, который, например при 900°, составляет всего около 70. Таким образом для платинового катализатора температура 820° является оптимальной. При большем содержании аммиака в исходной газовой смеси, например при 11%, или в случае замены платинового катализатора платино-родиевым

оптимальная температура выше и равна $850-900^{\circ}$ и даже 930° . Процент контактирования при этом повышается до 97—98.

Однако дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, так как при этом сильно увеличиваются потери платины. Поэтому установлены нормы температуры: для систем без давления — не выше 870° , а для систем, работающих под давлением, от 880 до 910° . В настоящее время в производстве получают выходы до 97—98%.

Время контактирования. Оптимальным временем контактирования называется время, в течение которого газовая смесь, соприкасаясь с катализатором, дает максимальный процент контактирования. Окисление аммиака до окиси азота протекает очень быстро: оптимальное время контактирования измеряется десятитысячными долями секунды. Если газовую смесь пропускать со скоростью меньшей, чем оптимальная, т. е. если увеличить время контактирования, то процент контактирования уменьшится, так как большая часть аммиака в этих условиях окислится до азота, а не до окиси азота. Если пропускать газ со скоростью, превышающей оптимальную, процент контактирования также снижается, так как аммиак не успевает полностью окислиться.

Время, необходимое для реакции окисления аммиака до окиси азота, уменьшается с повышением температуры, поэтому с повышением температуры необходимо одновременно увеличить и скорость газа при данном количестве катализатора. На платино-родиевом катализаторе оптимальная температура лежит в пределах $870-910^{\circ}$. Соответствующее ей время контактирования составляет от 1 до 3 десятитысячных долей секунды.

Давление. Для интенсификации процесса окисления и абсорбции окислов азота иногда окисление аммиака ведут под давлением 5—10 ат. Процент превращения аммиака в окись азота почти не зависит от давления, если при этом правильно выбраны условия процесса, производительность же платино-родиевого катализатора возрастает почти пропорционально давлению. Если условно принять, что на 1 кг платино-родиевого катализатора при атмосферном давлении сжигается 1,5 т аммиака в сутки, то под давлением 8 ат (при прочих равных условиях) удастся сжечь около 10 т аммиака в сутки.

Серьезным недостатком работы под давлением является значительное увеличение потерь платины (в 4—6 раз больше, чем при атмосферном давлении). Сжигание аммиака под давлением в основном имеет целью резко повысить скорость последующей реакции окисления NO в NO_2 , что позволяет во много раз сократить объемы реакционной аппаратуры.

Очистка. К ядам, отравляющим катализатор и тем самым резко понижающим его производительность, относятся: PH_3 , H_2S , C_2H_2 , машинное масло и др. Содержание PH_3 при концентрации 0,00001%_н нарушает нормальную работу катализатора и выводит его из строя.

Во избежание вредного действия указанных примесей необходима тщательная очистка от них NH_3 и воздуха.

Теория процесса синтеза азотной кислоты

Окисление окиси азота

Окисление окиси азота протекает по реакции:



Эта реакция является обратимой, идет с уменьшением объема и выделением тепла. Следовательно, понижение температуры и повышение давления будут сдвигать равновесие в правую сторону, т. е. в сторону образования двуокиси азота.

Зависимость константы равновесия реакции от температуры

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2},$$

вычисленная по эмпирическому уравнению изохоры

$$\lg K_p = -\frac{5749}{T} + 1,75 \lg T - 0,0005T + 2,839,$$

характеризуется следующими данными:

Температура °С . . .	20	200	500	800
K_p (вычисленное) . .	$8,07 \cdot 10^{-15}$	$1,35 \cdot 10^{-5}$	1,18	177

Эти цифры показывают, что равновесие при температуре 800° сдвинуто в левую сторону, т. е. в сторону образования окиси азота (K_p велико); при температурах ниже 200° в равновесной газовой смеси присутствует, главным образом, двуокись азота (K_p мало). При температуре 20° константа равновесия K_p настолько мала, что реакцию практически можно считать необратимой. В горячих нитрозных газах, идущих из контактного аппарата, содержится исключительно окись азота. При обыкновенной температуре окись азота может быть полностью окислена до двуокиси азота. В промышленных условиях необходимо охладить горячие нитрозные газы ниже 150° , так как в этих условиях образуется двуокись азота, которая и взаимодействует с водой (окись азота с водой не реагирует) с образованием азотной кислоты.

Скорость реакции окисления окиси азота в двуокись азота очень мала, вследствие чего в технике приходится иметь дело с огромными реакционными объемами. Эта реакция замечательна тем, что она является одной из немногих известных тримолекулярных реакций, т. е. таких реакций, для осуществления которых необходимо одновременное столкновение трех молекул — в данном случае двух молекул NO и одной молекулы O₂.

Другой особенностью этой реакции является то, что скорость ее с повышением температуры уменьшается. Следовательно, для увеличения скорости окисления окиси азота в двуокись необходимо возможно скорее охладить нитрозные газы. Уравнение скорости для температур, при которых можно пренебречь обратной реакцией, имеет вид:

$$v = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2},$$

где k — константа скорости реакции (величина, зависящая от температуры),
 C_{NO} и C_{O_2} — соответствующие молярные концентрации окиси азота и кислорода.

Константа скорости с повышением температуры уменьшается.

Вычисленная зависимость константы скорости реакции от температуры характеризуется следующими данными (концентрация в мол/л, время в секундах):

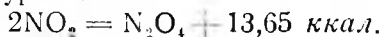
Температура в °С . . .	30	90	197	340	389
Константа скорости реакции	13250	9330	6590	5490	5410

Из этих данных видно, что с повышением температуры от 30 до 197° константа равновесия уменьшается почти вдвое, следовательно, скорость процесса соответственно понижается. И, наоборот, если константа скорости реакции окисления растет (т. е. имеет место понижение температуры), то скорость процесса окисления соответственно увеличивается.

Увеличение давления повышает скорость окисления окиси азота. Если скорость окисления окиси азота выразить в объемных процентах, то она, как показывает опыт, будет пропорциональна кубу общего давления. Следовательно, время, необходимое для данной степени окисления окиси азота, обратно пропорционально квадрату давления. Поэтому реакционный объем, необходимый для окисления данного количества окиси азота при применении давления, уменьшится по двум причинам: во-первых, вследствие уменьшения объема газа и, во-вторых, вследствие уменьшения времени, необходимого для окисления. Так как время окисления обратно пропорционально квадрату давления, то реакционный объем будет обратно пропорционален кубу давления. Это положение остается правильным, если применяемые давления относительно невелики.

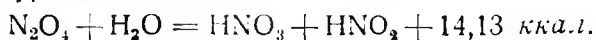
Этими соображениями и объясняется выгодность применения давления при окислении окиси азота в двуокись азота.

Помимо основной реакции окисления NO в NO₂ в газовой фазе имеют место еще две реакции. Первая реакция (полимеризация) протекает по уравнению:



Скорость этой реакции велика, равновесие устанавливается практически мгновенно. Так как реакция идет с выделением тепла и уменьшением объема, то понижение температуры и повышение давления сдвигают равновесие в сторону образования четырехокиси азота.

При взаимодействии с водой образуется азотная и азотистая кислоты по уравнению:



Это и есть одна из важнейших реакций, протекающих в абсорбционном отделении. В дальнейшем неустойчивая азотистая кислота разлагается на азотную кислоту и окись азота по уравнению:



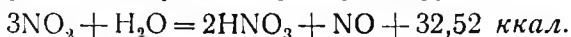
Вторая реакция — образование трехоксида азота идет по уравнению:



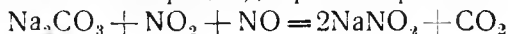
Трехоксид азота является очень неустойчивым соединением и может присутствовать в нитрозных газах при обычных условиях лишь в ничтожных количествах. Скорость этой реакции практически мгновенна. Эта реакция играет громадную роль в производстве серной кислоты по нитрозному методу. В производстве HNO_3 роль этой реакции незначительна.

Абсорбция двуокиси азота водой

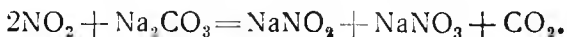
Процесс абсорбции двуокиси (четыреокиси) азота водой может быть выражен следующим суммарным уравнением:



Это уравнение показывает, что при взаимодействии трех молей двуокиси азота с водой образуются два моля азотной кислоты и один моль окиси азота. Следовательно, только $\frac{2}{3}$ всего количества двуокиси азота превратились в азотную кислоту, а $\frac{1}{3}$ выделилась в виде окиси азота, которая в дальнейшем должна быть вновь окислена в двуокись азота. Последняя при взаимодействии с водой образует азотную кислоту и окись азота, которая вновь окисляется в двуокись, и т. д. В промышленных условиях степень превращения окислов азота в азотную кислоту составляет около 95%. Улавливание оставшихся окислов азота осуществляется раствором соды (щелочная абсорбция), причем протекают реакции:



и



Окислительный объем в абсорбционной системе рассчитывается на окисление не только первоначально поступившей окиси азота, но и той, которая образуется в результате получения азотной кислоты. Из одного моля исходной окиси азота после ее окисления до двуокиси азота и последующей абсорбции образуется $\frac{1}{3}$ моля окиси азота, которая после повторного окисления и абсорбции дает $\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}$ моля окиси азота. Таким образом всего потребуется окислить:

$$1 + \frac{1}{3} + \frac{1}{3 \cdot 3} + \frac{1}{3 \cdot 3 \cdot 3} + \dots = 1,5 \text{ моля NO.}$$

Это показывает, что абсорбционная зона должна быть рассчитана на окисление полуторного количества поступающей окиси азота.

Реакция поглощения двуокиси азота азотной кислотой является обратимой, и положение равновесия зависит от концентрации азотной кислоты, давления и температуры. Разбавленная азотная кислота полностью поглощает двуокись азота с одновременным вы-

делением окиси азота, в то время как концентрированная кислота в присутствии даже небольшого количества окиси азота перестает поглощать двуокись азота. Увеличение давления и понижение температуры благоприятствуют полноте поглощения двуокиси азота. При повышенном давлении можно получить кислоту большей крепости. При атмосферном давлении не удастся получить кислоту крепостью выше 50—55%, тогда как при давлении 6—7 ат получается кислота 60—62%. Процесс абсорбции обычно ведут при 15—20°.

Схема технологического процесса производства азотной кислоты

Имеются два типа установок для промышленного получения азотной кислоты: к первому типу относятся установки, производящие слабую 50—60%-ную кислоту, которую в дальнейшем подвергают концентрированию; ко второму — установки, дающие непосредственно 95—98%-ную кислоту абсорбцией окислов азота.

Производство слабой азотной кислоты

Схема производства слабой азотной кислоты изображена на рис. 72. Воздух¹, тщательно очищенный от пыли в фильтре 1, вентилятором 2 через теплообменник 3 подается в смеситель 4.

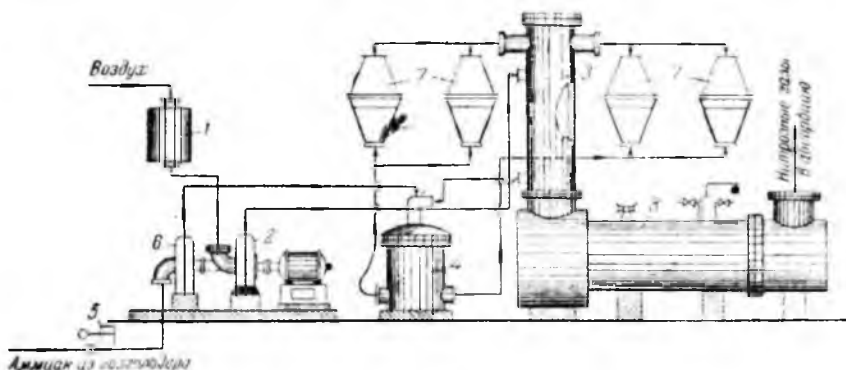


Рис. 72. Принципиальная схема производства слабой азотной кислоты:

1 — фильтр для воздуха, 2 — вентилятор для подачи воздуха, 3 — теплообменник, 4 — смеситель, 5 — аммиачный отсекающий аппарат, 6 — аммиачный вентилятор, 7 — контактные аппараты, 8 — теплообменник.

В этот же смеситель из газогельдера через аммиачный отсекающий аппарат 5 вентилятором 6 подается газообразный аммиак. В теплообменнике 3 воздух подогревается до 230—250 за счет тепла уходящих из контактного аппарата горячих нитрозных газов.

¹ На некоторых установках в теплообменник поступает не воздух, а аммиачно-воздушная смесь.

Полученная в смесителе аммиачно-воздушная смесь с содержанием 10—11% NH_3 поступает в контактный аппарат 7, где в присутствии платино-родиевого катализатора при 850—870° происходит окисление (сжигание) аммиака с образованием окиси азота.

Охлажденные нитрозные газы с температурой около 60° поступают в два трубчатые холодильника-конденсатора 1 и 2 (рис. 73), где охлаждаются до $30-40^{\circ}$. Во время охлаждения нитрозных газов до 160° часть окиси азота успевает окислиться до двуокиси. Частично сконденсировавшаяся вода, взаимодействуя с нитрозными газами, образует слабую 10—20%-ную HNO_3 , которая стекает в сборник 9 и идет на орошение башен. Нитрозные газы поступают в низ первой абсорбционной башни I и последовательно проходят через все остальные шесть башен II—VII. Для получения кислоты возможно большей концентрации нитрозные газы, содержащие в начале системы наибольший процент окислов азота, приводятся в соприкосновение с более крепкой кислотой.

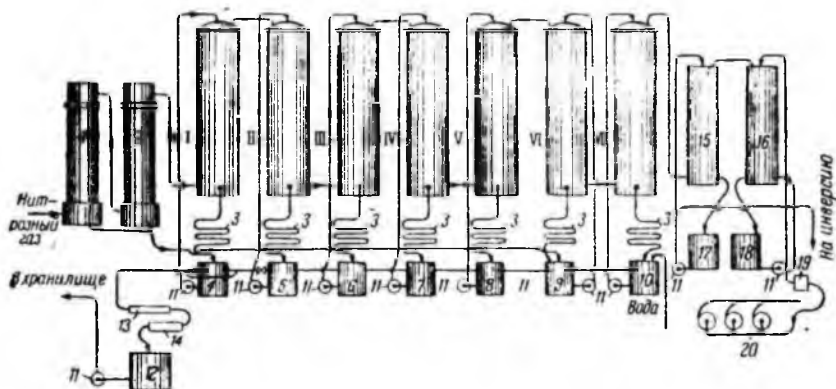


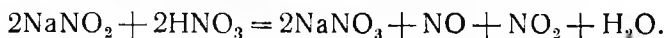
Рис. 73. Схема абсорбции окислов азота под атмосферным давлением:

1 — VII—абсорбционные башни, 1, 2 — холодильники-конденсаторы, 3 — оросительные холодильники, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 — сборники кислоты, 11 — центробежные насосы, 12 — бак для продукционной кислоты, 13 — подогреватель, 14 — аппарат для пролуки кислоты воздухом, 15, 16 — щелочные башни, 17, 18 — баки для сбора нитрит-нитратных шелоков, 19 — доушка, 20 — хвостовые вентиляторы.

По мере обеднения нитрозных газов их орошают соответственно более слабой кислотой. Для улавливания окислов азота в башню VII подается чистая вода. Таким образом в абсорбционной системе между нитрозными газами и жидкостью осуществлен противоток. Образовавшаяся в башне I азотная кислота, стекая через трубчатый оросительный холодильник 3, собирается в сборник кислоты 4, из которого центробежным насосом II подается на

верх башни I. Крепость кислоты, выходящей из башни I, равна 43—45%, температура — около 30°. Во второй башне происходит окисление NO в NO₂ и абсорбция окислов азота кислотой, поступающей сверху. Образовавшаяся кислота из башни II через холодильник 3 поступает в сборник кислоты 5, из которого центробежным насосом 11 снова подается на верх башни II. В башне II образуется наиболее крепкая (продукционная) 48—52%-ная кислота. Излишек кислоты из сборника кислоты 5 непрерывно стекает в сборник 4 и в бак 12 с продукционной кислотой, предварительно пройдя через подогреватель 13 и аппарат 14 для продувки кислоты подогретым воздухом. Из бака 12 освобожденная от окислов азота кислота центробежным насосом 11 передается в хранилища слабой азотной кислоты. Непрореагировавшие в башне II нитрозные газы поступают в башню III и т. д. Вода из сборника 10 центробежным насосом подается на верх башни VII. Образовавшаяся в ней слабая азотная кислота по мере ее укрепления перетекает из сборника 9 по трубам последовательно в предыдущие сборники 8, 7, 6, 5, 4. Непоглотившиеся в башне VII нитрозные газы, содержащие 0,5—0,8% окислов азота, 3,5—6,0% O₂ и остальное — азот, поступают на окончательное улавливание в щелочные башни 15 и 16 с насадкой из керамических колец Рашига, орошаемые 20%-ным раствором соды. Образовавшиеся нитрит-нитратные щелока, содержащие в 1 л 200—220 г NaNO₂, 50—60 г NaNO₃, 15—20 г NaHCO₃ и 8—9 г Na₂CO₃, собираются в баки 17 и 18, из которых передаются на инверсию, т. е. на превращение нитрита натрия в нитрат. Оставшиеся после щелочной абсорбции газы, содержащие 0,2—0,3% NO, 3,0—6,0% O₂ и 95—96% N₂, пройдя предварительно ловушку 19 для отделения брызг кислоты, хвостовыми вентиляторами 20 выбрасываются в атмосферу.

Сущность процесса инверсии нитрита в нитрат заключается в обработке щелоков азотной кислотой по реакции:



Образующиеся при этом окислы азота направляются в абсорбционные башни V или VI, а щелока, содержащие 250—280 г NaNO₃, направляются на упарку в обыкновенные выпарные аппараты, и затем подвергаются кристаллизации и центрофугированию. Готовый продукт (натриевая селитра) содержит до 99% NaNO₃, остальное — NaNO₂ и NaHCO₃.

Контактный аппарат. Основным аппаратом отделения окисления аммиака является контактный аппарат, изображенный схематически на рис. 74. Он состоит из двух частей: колпака 1, изготовленного из листовой хромоникелевой стали, и из чугунного литого корпуса 2. Стенки корпуса футерованы листовым алюминием. Для лучшего перемешивания аммиачно-воздушной смеси внутрь корпуса на решетку 3 насыпаны фарфоровые кольца Рашига. Платиновые сетки закрепляются двумя специальными стальными кольцами 4, находящимися между крышкой и корпусом. Диаметр платиновых сегок 1 мм; на 1 см приходится 1024 отверстия. При работе на трех сетках в одном аппарате окисляется 3—4 т аммиака в сутки.

Для нормального ведения процесса окисления контактный аппарат оборудован соответствующими контрольно-измерительными приборами, вынесенными на один общий щит управления. Количества поступающих в аппарат воздуха и аммиака, измеряются диафрагмами, установленными на подводящих трубопроводах, температура замеряется термпарой. Процентное содержание аммиака в смеси определяется непрерывно действующим газоанализатором типа «Моно», изменение температуры в контактном аппарате (в зависимости от увеличения процентного содержания аммиака в смеси) регистрируетсся фотоэлементом.

Абсорбционная башня (рис. 75) представляет собой десятигранную или круглую башню высотой 23—25 м и диаметром около 6 м, изготовленную из гранита или хромоникелевой стали. Внутри башня заполнена насадкой из колец Рашига 1. Для равномерного орошения башни кислотой вверху башни установлен специальный распылитель кислоты 2, изготовленный из хромоникелевой стали. Газ входит через штуцер 3,

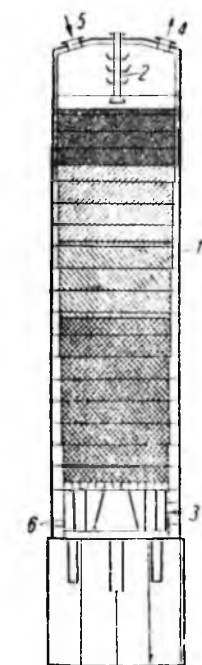


Рис. 75. Абсорбционная башня:

1 — насадка из колец Рашига, 2 — распылитель кислоты, 3 — вход газа, 4 — выход газа, 5 — вход кислоты, 6 — выход кислоты.

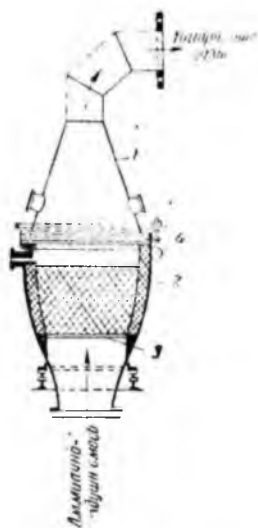


Рис. 74. Контактный аппарат:

1 — колпак, 2 — нижний корпус, 3 — решетка, 4 — стальные кольца.

входит через штуцер 3, выходит через штуцер 4; кислота входит через штуцер 5, выходит через штуцер 6. Каждая башня снабжается оросительным ферросилициевым холодильником для охлаждения циркулирующей в башне кислоты до 20—30°, сборником кислоты из хромоникелевой стали и центробежным насосом тоже из хромоникелевой стали для подачи кислоты на орошение башни. Объем абсорбционной системы, включая насадку, составляет около 150 м³ на 1 т связанного азота, производимого в сутки.

Помимо описанной установки для получения азотной кислоты при атмосферном давлении существуют установки, работающие под давлением. По способу Дюпона окисление и абсорбцию проводят под давлением около 8 ат, в способе Фаузера окисление идет без давления, а абсорбция — под давлением 2,5—3 ат. Применение давления не оказывает влияния на увеличение выходов NO при сжигании NH₃, но зато ускоряет во много раз процесс абсорбции вследствие того, что значительно возрастает скорость окисления NO в NO₂, что способствует

более быстрой и полной абсорбции нитрозных газов. Рациональной схемой производства азотной кислоты являлась бы такая, при которой процесс окисления аммиака проходил бы при атмосферном давлении, процесс же абсорбции — под повышенным давлением, как это реализуется в способе Фаузера. Однако затруднения в конструировании компрессоров для сжатия нитрозных газов делают более целесообразным сжатие аммиачно-воздушной смеси до контактирования. Наиболее совершенной системой для получения азотной кислоты под давлением является установка фирмы Дюпон.

Производство азотной кислоты по способу Дюпона

Схема производства по способу Дюпона представлена на рис. 76. Двухступенчатый компрессор 2 сжимает воздух, очищенный от пыли в фильтре 1, до 8 ат, затем воздух, пройдя парал-

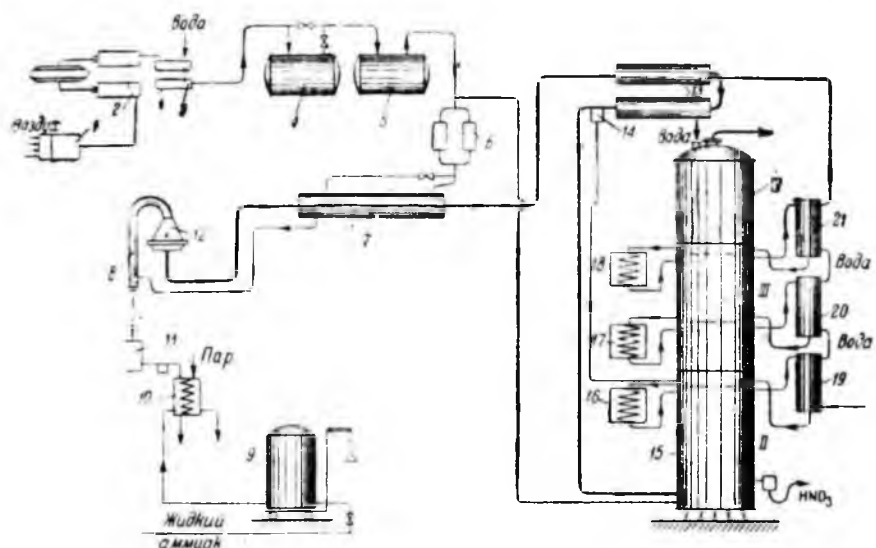


Рис. 76. Схема получения азотной кислоты под давлением (способ Дюпона):

1, 6 — фильтры для воздуха, 2 — компрессор, 3 — холодильники, 4, 5 — ресиверы, 7 — теплообменник, 8 — смеситель, 9 — весовой танк, 10 — испаритель аммиака, 11 — аммиачный фильтр, 12 — контактный аппарат, 13 — холодильники-конденсаторы, 14 — сепаратор, 15 — абсорбционная колонна, 16, 17, 18 — кислотные холодильники, 19, 20, 21 — газовые холодильники.

тельные холодильники 3, ресиверы 4 и 5, воздушный фильтр 6 и теплообменник 7, где подогревается за счет тепла уходящих нитрозных газов до 340—350°, поступает в смеситель 8. Жидкий аммиак из хранилища перепускается для взвешивания в танк 9, затем, последовательно пройдя испаритель жидкого аммиака 10 и аммиачный фильтр 11, поступает в смеситель 8. Из последнего аммиачно-воздушная смесь, состоящая из 10—10,5% NH₃, 19% O₂

и 71% N_2 , поступает сверху в контактный аппарат 12. Образовавшиеся нитрозные газы с температурой 840—850°, содержащие около 9% NO , 6—8% O_2 , 14—15% H_2O и 70—71% N_2 , отводятся снизу и проходят теплообменник 7, где подогревают свежие порции воздуха. Из теплообменника газы поступают в холодильники-конденсаторы 13, где охлаждаются до 20—30°, после чего направляются в сепаратор 14. В сепараторе происходит отделение нитрозных газов от образовавшейся в холодильниках-конденсаторах 55—60%-ной HNO_3 , количество которой составляет около 50% от всей получающейся в системе кислоты. Нитрозные газы направляются в нижнюю часть абсорбционной колонны 15, кислота же из сепаратора направляется во вторую секцию колонны. Поступающая на абсорбцию кислота подается в верхнюю часть колонны, продукционная же кислота отводится с низу колонны. Для удаления теплоты, выделяющейся при абсорбции окислов азота, колонна снабжена кислотными (16, 17, 18) и газовыми холодильниками (19, 20, 21). Из четвертой секции (верхней) газы, содержащие 0,15—0,3% NO , 2—4,5% O_2 , остальное — азот, идут на выхлоп. В абсорбционных колоннах последней конструкции охлаждение кислоты производится в холодильниках, расположенных внутри колонны.

Контактный аппарат (рис. 77) состоит из двух сложенных основаниями усеченных конусов. Верхняя часть аппарата 1 изготовлена из никеля, нижняя часть аппарата (корпус аппарата) 2 изготовлена из хромистой стали. Катализатором служат платино-родиевые сетки 3 (с 10% родия) в количестве от 18—30 шт., весом около 54 г каждая, зажатые кольцами 4. Газопровод охлаждается водой, подаваемой в водяную рубашку 5.

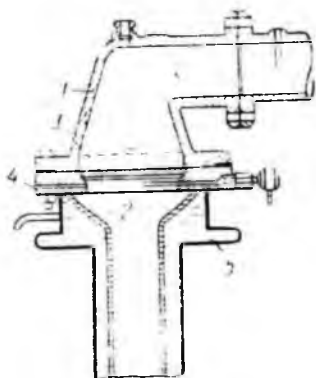


Рис. 77. Контактный аппарат Дюнона:

1 — верхняя часть, 2 — корпус, 3 — платино-родиевая сетка, 4 — зажимные кольца, 5 — водяная рубашка.

Поступающая на контактирование аммиачно-воздушная смесь, содержащая 10—10,5% NH_3 , имеет температуру около 300°. Температура процесса 890—900°. Процент контактирования составляет 95—96. Крепость получаемой после абсорбции кислоты в зависимости от времени года колеблется от 58 до 62%.

В системе Фаузера процент контактирования 11%-ной аммиачно-воздушной смеси составляет 92—93, процент выхода по абсорбции 95—98, концентрация получаемой кислоты 60—62%.

Концентрирование слабой азотной кислоты

В отличие от кислот серной, фосфорной и других упаркой слабой азотной кислоты можно получить кислоту крепостью не выше 68,4%. Кислота такой крепости имеет максимальную температуру кипения 121,9°. При дальнейшей упарке 68,4%-ной азотной кисло-

ты будет происходить простая перегонка (с постоянной точкой кипения), так как содержание азотной кислоты в жидкой и парообразной фазах становится одинаковым (азеотропная смесь). На рис. 78 представлена диаграмма температур кипения водных растворов HNO_3 под атмосферным давлением. На оси абсцисс отложено процентное содержание (в весовых процентах) HNO_3 , на оси ординат — температуры кипения. Верхняя кривая дает температуры конденсации паров HNO_3 , нижняя — температуры кипения жидкой HNO_3 . Диаграмма показывает, что при перегонке водных растворов кислоты с концентрацией ниже 68,4% (при 760 мм) в дистиллат переходит смесь с меньшим содержанием HNO_3 , чем в кипящей жидкости. При ведении процесса концентрирования та-

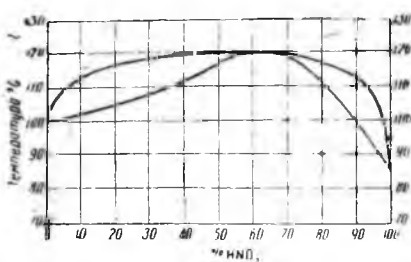


Рис. 78. Диаграмма температур кипения водных растворов азотной кислоты при атмосферном давлении.

кой кислоты в ректификационной колонне с дефлегматором можно разделить раствор на воду и постоянно кипящую смесь, содержащую 68,4% азотной кислоты, т. е. можно довести концентрацию HNO_3 от 50 до 68% (практически до 65% с получением 3% кислоты в дистиллате). Если же перегонять азотную кислоту концентрацией выше 68,4%, то в дистиллат будет переходить азотная кислота.

Для получения кислоты крепостью выше 68,4% необходимо перегонку вести с водоотнимающими веществами. Таким водоотнимающим веществом чаще всего служит серная кислота (купоросное масло). Прибавление концентрированной H_2SO_4 к смеси HNO_3 и H_2O понижает упругость водяных паров, почти не меняя упругости паров HNO_3 над смесью. Поэтому при нагревании будет отгоняться азотная кислота.

Концентрирование азотной кислоты с помощью купоросного масла осуществляют в тарельчатых ферросилициевых дестилляционных колоннах, снабженных колпачками и перегочными трубками. Смешение слабой азотной кислоты и купоросного масла про-

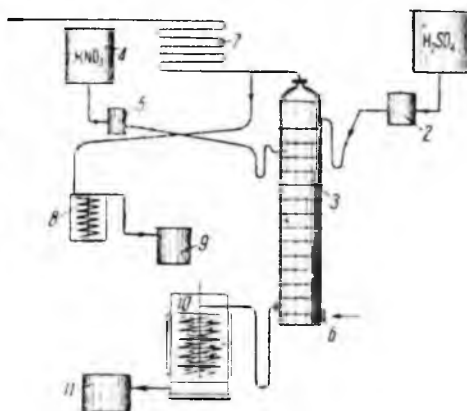


Рис. 79. Схема концентрирования азотной кислоты:

1 — напорный резервуар для купоросного масла, 2 — мерник для купоросного масла, 3 — колонка для концентрирования, 4 — напорный бак для слабой азотной кислоты, 5 — мерник для азотной кислоты, 6 — вход пара, 7 и 8 — ферросилициевые холодильники, 9 — хранилище для азотной кислоты, 10 — свинцовый холодильник, 11 — сборник для слабой серной кислоты.

изводят чаще всего непосредственно в колонне (в некоторых установках до нее). Смесь нагревают острым или глухим паром.

Принципиальная схема установки для концентрирования азотной кислоты изображена на рис. 79. Из напорного резервуара 1 в колонну 3 через свинцовый мерник 2 подается на верхнюю тарелку колонны купоросное масло.

Слабая азотная кислота по алюминиевому трубопроводу из бака 4 через мерник 5 поступает на вторую или третью тарелку сверху. Верхние тарелки служат для осушки кислоты. Острый пар с температурой около 200° поступает в колонну снизу через штуцер 6. Для уменьшения потерь тепла в окружающую среду колонна изолирована асбестом. Выходящие из колонны пары азотной кислоты с температурой от 95 до 135° конденсируются в ферросилициевых холодильниках 7 и 8 в виде $93\text{--}98\%$ -ной кислоты. В холодильнике 7 происходит охлаждение и конденсация паров азотной кислоты и частично паров воды, а в холодильнике 8 — охлаждение сконденсировавшейся азотной кислоты до $15\text{--}20^{\circ}$. Кислота затем отводится в хранилище 9. Так как при перегонке часть азотной кислоты разлагается, то выделяющиеся из холодильника 8 окислы азота после отделения сконденсировавшейся кислоты направляются на абсорбцию в цех слабой азотной кислоты. Отработанная серная кислота с температурой около 160° и крепостью около 65% , благодаря применению острого пара, выходит из колонны денитрированной (содержание окислов азота в кислоте не выше $0,1\%$) и через свинцовый холодильник 10 по свинцовому трубопроводу с температурой $30\text{--}40^{\circ}$ направляется в сборник 11, из которого поступает в отделение концентрирования серной кислоты, откуда снова направляется в колонну.

При концентрировании 50% -ной HNO_3 на 1 т 100% -ной HNO_3 расходуется $1,02\text{--}1,03\text{ т}$ слабой азотной кислоты (в пересчете на 100% -ную), $3\text{--}4\text{ т}$ 100% -ной H_2SO_4 , около 250 кг перегретого пара (6 атa), $40\text{--}80\text{ м}^3$ воды и $14\text{--}16\text{ квт-ч}$ электроэнергии.

В целях снижения расхода купоросного масла и острого пара и увеличения производительности колонны слабую азотную кислоту перед поступлением в колонну испаряют в специальном аппарате.

Основным аппаратом цеха концентрирования HNO_3 является ферросилициевая колонна (рис. 80), представляющая собой ци-

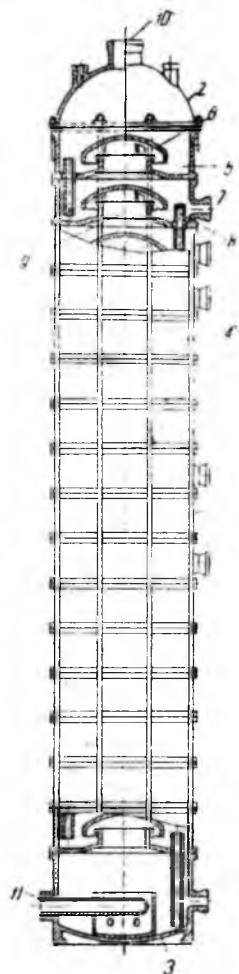


Рис. 80. Колонна:

- 1 — цилиндр, 2 — крышка, 3 — днище, 4 — звенья, 5 — барботажные тарелки, 6 — колпаки, 7 — штуцер для входа купоросного масла, 8 — переточные трубки, 9 — отверстие для прохода газов и паров, 10 — штуцер для выхода паров азотной кислоты, 11 — труба для ввода острого пара.

линдр 1 высотой 5,5—6 м и внутренним диаметром 0,85 м с крышкой 2 и днищем 3. Колонна состоит из 16—17 отдельных звеньев 4, скрепленных снаружи анкерными болтами. Для обеспечения герметичности между звеньями колонны поставлены прокладки из просмоленного асбеста. Внутри колонны расположены барботажные тарелки 5, покрытые колпаками 6 с зубчатыми краями. Отдельные звенья колонны по своему устройству одинаковы. Купоросное масло входит во второе звено сверху через штуцер 7, а подлежащая концентрированию слабая азотная кислота через такой же штуцер нижележащего звена. Купоросное масло заполняет звено до уровня переточной трубки 8 и, переливаясь через ее края, попадает в следующее под ней расположенное звено.

Для лучшего соприкосновения паров и газов со смесью кислот зубчатые края каждого колпака погружены в слой кислоты. Газы и пары в каждом звене проходят через отверстия 9, расположенные в центре звена.

Пары азотной кислоты уходят через штуцер 10, расположенный в крышке 2. Острый пар вводится в нижнюю часть колонны через трубу 11.

Нормально колонна работает при температуре 100—110° и вакууме 20—25 мм рт. ст., крепость отработанной серной кислоты 65—67%. Крепость азотной кислоты, не содержащей серной кислоты, не ниже 98% и содержание окислов азота не выше 0,6%. Контроль за ходом процесса производят путем систематического отбора проб кислот для определения крепости отработанной серной кислоты.

Помимо этого производят качественный (иногда и количественный) анализ отработанной H_2SO_4 на содержание в ней окислов азота, так как горячая серная кислота, содержащая окислы азота, разрушает свинцовую аппаратуру.

Для перекачки кислот применяют центробежные насосы, изготовленные из ферросилиция или гаргблея (свинец с 12—15% Sb). Слабая азотная кислота (синтетическая) по ОСТ ВКС 5374 вырабатывается двух сортов — А и Б. Сорт А содержит не менее 49% вес. HNO_3 , сорт Б — 60% вес.; содержание твердого прокаленного остатка не должно превышать 0,05%. Кислота должна быть бесцветной или слегка желтоватого цвета и не должна иметь осадка.

Слабая кислота транспортируется в стеклянных бутылках, закупоренных глиняными пробками на алебастре или специальной мастике. Бутыли помещают в корзины или деревянные обрешетки, доходящие до горла бутылей, снизу и с боков бутыли тщательно обкладывают соломой или стружками, пропитанными раствором хлористого кальция или хлористого магния.

Крепкая азотная кислота (синтетическая) по ОСТ НКТП 2467 должна содержать HNO_3 не менее 98% вес., окислов азота (в пересчете на N_2O_4) не более 0,6%, твердого прокаленного остатка не более 0,1%.

Кислота должна быть бесцветной или слегка желтоватого цвета и не должна содержать осадка.

Перевозка и хранение крепкой азотной кислоты

Для хранения крепкой азотной кислоты применяются керамические сосуды или цистерны и резервуары, изготовленные из хромистой стали (раньше крепкая азотная кислота транспортировалась исключительно в стеклянных бутылках). В настоящее время она также транспортируется в алюминиевых цистернах. При смешении 95—98%-ной HNO_3 с 8—12% купоросного масла образуется смесь, называемая «меланжем», которая может храниться в железных резервуарах и транспортироваться в железных цистернах.

Пути развития азотнокислотной промышленности

За последние годы достигнуты значительные успехи по усовершенствованию способов производства азотных соединений, в частности аммиака и азотной кислоты. В производстве синтетического аммиака удалось увеличить производительность колонн синтеза в 2—3 раза за счет таких рационализаторских мероприятий, как: 1) более совершенная очистка азото-водородной смеси от вредных примесей, что позволило не только значительно удлинить срок службы катализатора, но и применить более активные катализаторы и тем самым увеличить процент превращения азото-водородной смеси в аммиак; 2) снижение процента потерь азото-водородной смеси с продувочными газами и через неплотности коммуникации; 3) повышение степени конденсации аммиака из газовой смеси и т. д.

В производстве азотной кислоты процент контактирования повышен с 89—92 до 96—98, а процент абсорбции окислов азота с 95 до 98, снижена норма расхода серной кислоты при концентрировании слабой азотной кислоты и пр.

Дальнейшее повышение производительности заводов синтетического аммиака идет в направлении увеличения мощности колонн синтеза, более тщательной очистки азото-водородной смеси от ядов, отравляющих катализаторную массу, изыскания новых способов получения более активных и стойких по отношению к ядам катализаторов, увеличения объемной скорости, более тщательного технологического режима, применения более высоких давлений, автоматизации технического контроля и др.

В производстве азотной кислоты продолжается работа в направлении дальнейшего повышения процента контактирования аммиака. Усовершенствование процесса окисления аммиака может пойти по пути замены дорогостоящих платино-родиевых катализаторов другими, например железо-висмутовыми, без снижения процента контактирования.

Для получения нитрозных газов с высоким содержанием окислов азота ведутся работы по сжиганию аммиака в смеси с кислородом. Заслуживает внимания осуществляемое на некоторых заводах окисление аммиака чистым кислородом в смеси с водяным паром, так как после конденсации водяного пара получают газы, состоящие почти исключительно из окислов азота и кислорода.

Такая смесь имеет большую ценность ввиду простоты ее дальнейшей переработки.

Значительный интерес представляет изыскание способов окисления аммиака непосредственно в азотную кислоту и азотнокислые соли (нитраты).

Существующие установки дают полную возможность проводить абсорбцию окислов азота с выходами до 98—99%. Прогресс в этой области идет в направлении повышения производительности реакционных объемов. Введение небольших давлений, порядка 5—6 ат позволило уменьшить реакционные объемы в 20—25 раз с одновременным повышением коэффициента абсорбции до 98%. Применение усиленного охлаждения (с использованием не только воды, но и жидкого аммиака) позволяет значительно увеличить производительность колонн системы Дюпон. Охлаждение абсорбционных башен на установках, работающих под атмосферным давлением, также способствует увеличению их производительности. Для изготовления аппаратуры и коммуникаций с успехом начали применять преимущественно хромоникелевую и высокохромистую стали, которые вытесняют все другие материалы, ранее применявшиеся в азотнокислотной промышленности (гранит, керамика и др.).

Получение богатых нитрозных газов даст возможность при охлаждении их до -10° отделять жидкую двуокись азота, которая может непосредственно применяться для нитрования. Кроме того, можно при выделении двуокиси азота получать в автоклавах под давлением 50 ат сразу концентрированную азотную кислоту.

Снижение норм расхода серной кислоты при концентрировании слабой азотной кислоты достигается с помощью предварительного нагрева кислот и введения испарителей для слабой азотной кислоты.

Постройка концентрационных колонн большой производительности дает возможность значительно снизить эксплуатационные расходы.

Параллельно с этим успешное развитие производства азотной кислоты прямым синтезом позволит значительно упростить существующие ныне технологические схемы производства.

Литература

1. Клод Ж., Жидкий воздух, ХТИ, Л. 1930.
2. Эпштейн Д. А., Егоров А. П. и др., Химия и технология связанного азота, ОНТИ, 1935.
3. Герш С. Я., Глубокое охлаждение, ч. I, ОНТИ, 1936, ч. II, ОНТИ, 1937.
4. Назаров Н. Н., Синтез аммиака по способу Казале, ОНТИ, 1938.
5. Марычев П. А., Производство азотной кислоты, ГОНТИ, 1939.
6. Общая химическая технология, под ред. проф. С. И. Вольфовича, т. I, изд. Военной академии химической защиты Красной Армии им. К. Е. Ворошилова, Москва, 1940.

ГЛАВА VI

ХЛОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

А. Производство хлора

Применение и свойства хлора

Хлор является одним из самых активных химических элементов. Окислительная способность его (в присутствии воды) широко используется для белиения хлопчатобумажных тканей, целлюлозы, бумаги и других материалов. Хлор легко замещает водород в органических соединениях, образуя многочисленные хлорорганические соединения. Хлорпроизводные ароматических соединений применяются для получения различных красителей, хлорпроизводные соединений жирного ряда — четыреххлористый углерод, дихлорэтилен, трихлорэтилен, дихлорэтан — являются прекрасными растворителями и используются в костеобрабатывающей, жировой, текстильной, лакокрасочной и других отраслях промышленности.

На способности хлора энергично соединяться с водородом основано промышленное получение синтетической соляной кислоты. Хлор применяется для получения синтетического каучука из ацетилена, для производства хлористого алюминия, служащего катализатором при крекинге нефти, и т. д.

Обладая токсическими и стерилизующими свойствами, хлор нашел применение в сельском хозяйстве для борьбы с сорняками, вредителями сельскохозяйственных растений, для стерилизации почв, а также для очистки питьевых, промышленных и сточных вод.

Жидкий хлор с успехом может применяться во всех производствах взамен хлорной извести. Особенно широкое применение получил жидкий хлор для отбеливания текстильных, бумажных и целлюлозных производствах. Помимо этого жидкий хлор применяется для дезинфекции питьевых и сточных вод, в качестве растворителя и т. п. Жидкий хлор по сравнению с хлорной известью имеет ряд преимуществ: он не содержит баласта, весьма удобен для хранения и транспортировки на значительные расстояния и т. п. Для перевозки жидкого хлора пользуются железными баллонами, бочками и железнодорожными цистернами, причем стоимость перевозки значительно меньше, чем хлорной извести. На 1 т активного хлора в хлорной извести перевозится от 1,6 до 2 т баласта, не считая тары. При перевозке же 1 т жидкого хлора вес тары составляет 0,5—0,9 т.

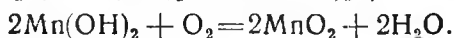
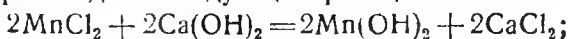
Суммарная потенциальная мощность заводов хлорной промышленности в 44 странах (без СССР) ориентировочно оценивалась

дород, получавшийся при производстве сульфата натрия в качестве побочного продукта, не находил в то время никакого применения, а потому выбрасывался в атмосферу. Запрещение английским правительством в 1863 и 1874 гг. выпускать в атмосферу газы, содержащие больше 0,457 г HCl в 1 м³, послужило толчком к изысканию способов утилизации хлористого водорода. Вельдон и Дикон в то время предложили наиболее совершенные методы промышленного использования HCl для получения хлора.

По способу Вельдона хлор получался при взаимодействии соляной кислоты с двуокисью марганца по реакции:

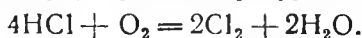


Для регенерации двуокиси марганца щелок («вельдоновский ил»), содержащий хлористый марганец, обрабатывали известковым молоком и продували воздух через образовавшуюся массу. При этом происходили следующие реакции:



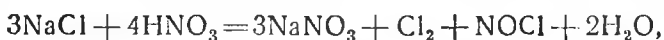
Регенерированная двуокись марганца снова возвращалась в процесс для окисления новых порций соляной кислоты и т. д.

Получение хлора по способу Дикона основано на окислении хлористого водорода кислородом воздуха в присутствии солей меди (в качестве катализатора) при температуре около 400° по реакции:



Способ Дикона получил значительно меньшее распространение, чем способ Вельдона, вследствие несовершенного аппаратного оформления процесса, тяжелых условий труда, низкой концентрации получаемого хлоргаза и т. п. В настоящее время этот способ сохранился за границей лишь на нескольких небольших установках. В СССР способ Дикона не эксплуатируется.

Химический способ получения хлора, основанный на разложении хлористого натрия или калия азотной кислотой с одновременным получением хлористого нитрозила и селитры по реакции



еще не получил широкого промышленного значения. Имеется всего лишь один небольшой завод, вырабатывающий хлор по этому способу.

Теоретические основы электрохимических способов получения хлора

Законы Фарадея

Электрохимические способы получения хлора основаны на процессе электролиза водных растворов хлористых солей — разложении NaCl, KCl, MgCl₂ и др. Зависимость между количеством выделившихся на электродах веществ — продуктов электролиза и

количеством электричества, протекающего через электролит, определяется двумя законами Фарадея. Первый закон Фарадея гласит: *химическое разложение при электролизе в количественном отношении прямо пропорционально количеству электричества, прошедшего через электролит*; оно не зависит ни от температуры, ни от плотности тока¹, ни от устройства и размеров сосуда, в котором происходит электролиз.

Согласно второму закону Фарадея *при разложении различных электролитов одним и тем же количеством электричества количества полученных продуктов разложения пропорциональны их химическим эквивалентам*. Другими словами, для выделения одного химического эквивалента любого вещества путем электролиза нужно затратить одно и то же количество электричества F , равное 96 500 к². Это количество электричества носит название фарадея.

Практически F измеряют в ампер-часах: 1 фарадей равен $\frac{96\,500}{3\,600} = 26,806$ а-ч.

Применяя законы Фарадея к случаю электролиза поваренной соли, получим, что при затрате 1 а-ч выделяются следующие количества продуктов электролиза:

$$\frac{35,46 \cdot 60 \cdot 60}{96\,500} = 1,323 \text{ г хлора,}$$

$$\frac{40,01 \cdot 60 \cdot 60}{96\,500} = 1,4926 \text{ г едкого натра}$$

$$\frac{1,008 \cdot 60 \cdot 60}{96\,500} = 0,0376 \text{ г водорода.}$$

Практически при электролизе для выделения одного грамм-эквивалента образовавшихся веществ требуется большее число кулонов, чем теоретически вычисленное, вследствие некоторой утечки тока, наличия побочных реакций, потери продуктов электролиза и т. д.

Выход по току

Отношение теоретически необходимого количества электричества к фактически затраченному для выделения определенного количества продукта электролиза называется степенью использования тока. Обычно вычисляют не степень использования тока, а выход по току. *Выходом по току, или коэффициентом использования тока, называется отношение количества веществ, фактически выделившихся на электродах, к тому количеству, которое должно было бы выделиться согласно теоретическому расчету*. При электролизе NaCl выход по току обычно составляет от 90 до 95%.

Пусть, например, при электролизе раствора поваренной соли в ванне, работающей при силе тока 1050 а, в течение суток выдели-

¹ Плотностью тока называется отношение силы тока в амперах к площади электродов в см². Очевидно, что анодная плотность тока может отличаться от катодной.

² Кулоном (к) называется количество электричества, протекающее через проводник в 1 сек. при силе тока 1 а.

лось 30,5 кг хлора. Теоретически при этих условиях ванна должна дать хлора в сутки:

$$\frac{1,323 \cdot 1050 \cdot 24}{1000} = 33,33 \text{ кг.}$$

Деля фактический выход на теоретический, получим искомый анодный коэффициент использования тока:

$$\frac{30,5 \cdot 100}{33,33} = 91,5\%.$$

Напряжение разложения

Для осуществления процесса электролиза необходимо, чтобы разность потенциалов между электродами достигла определенной характерной для данного электролита величины, называемой **напряжением разложения**. Если напряжение питающего электролитическую ванну тока меньше напряжения разложения данного электролита, то ток через ванну не протекает и электролиз не происходит.

Напряжение разложения всякого электролита складывается из двух частей: из разности потенциалов между анодом и раствором, называемой **анодным потенциалом**, и разности потенциалов между катодом и раствором, называемой **катодным потенциалом**. Анодный и катодный потенциалы называются также **потенциалами разряда** (выделения) катиона и аниона. Теоретический анодный потенциал при электролизе раствора поваренной соли приближенно можно считать равным 1,4 в.

Теоретический катодный потенциал электролиза поваренной соли с твердым катодом составляет около 0,9 в. Таким образом сумма теоретического анодного и катодного потенциалов при электролизе раствора поваренной соли с образованием хлора, едкого натра и водорода равна около 2,3 в.

Действительное напряжение разложения всегда больше теоретического вследствие наличия побочных реакций, потерь тока на дополнительное сопротивление аппаратуры, а в ряде случаев из-за так называемого **перенапряжения** — ненормально высокого потенциала разряда некоторых ионов.

В случае разряда на электродах ионов металлов перенапряжение невелико; в случае же выделения на электродах газообразных веществ — водорода, кислорода и т. п. — перенапряжение значительно больше. Величина перенапряжения сильно изменяется в зависимости от условий электролиза, материала электрода и характера его поверхности, температуры, времени, плотности тока, природы электролита и примесей в нем. Наибольшее перенапряжение наблюдается на цинке, свинце и особенно на ртути. Уменьшить перенапряжение возможно применением электродов с губчатой и матовой поверхностями и повышением температуры электролита, так как при этом улучшаются проводимость тока и другие показатели. Наоборот, повышение плотности тока и продолжительности электролиза увеличивают перенапряжение.

Степень использования электрической энергии

Установленное выше понятие о выходе по току само по себе еще не дает представления о действительном расходе электроэнергии. Действительный расход электроэнергии, обычно выражаемый в кВт-ч на 1 кг полученного вещества, равняется произведению количества затраченного электричества (в ампер-часах) на напряжение в ванне (в вольтах). Следовательно, для увеличения коэффициента полезного действия электрохимического процесса необходимо стремиться к тому, чтобы это произведение в расчете на единицу готовой продукции было возможно меньше. Минимальный расход электрического тока определяется законом Фарадея, минимальное напряжение (вольтаж) — напряжением разложения электролита. Отношение количества электрической энергии, необходимой для проведения заданного процесса, к действительно затраченной при электролизе называется степенью использования электрической энергии. При получении хлора электрохимическим путем степень использования электрической энергии колеблется от 50 до 60%.

Пусть, например, электролизер работает при напряжении 3,85 в и выходе по току, равном 93%. В этом случае коэффициент использования электроэнергии η определится из следующего уравнения:

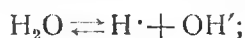
$$\eta = \frac{2,3 \cdot 93}{3,85} = 55,5\%,$$

где 2,3 — теоретический потенциал разложения поваренной соли в вольтах.

Для экономии электроэнергии в технике стремятся подойти возможно ближе к 100%-ному выходу по току. Однако при этом неизбежно увеличивается напряжение на ванне, что связано с повышенным расходом электроэнергии. На практике обычно устанавливают оптимальные соотношения между силой тока в ванне и напряжением.

Электролиз поваренной соли

Процесс электрохимического получения хлора из водных растворов поваренной соли можно представить следующим образом: вследствие диссоциации воды и поваренной соли в электролите находятся ионы водорода, гидроксила, натрия и хлора:



При прохождении через раствор постоянного электрического тока к аноду движутся анионы хлора и гидроксила, к катоду — катионы натрия и водорода. Теоретический потенциал разряда хлора на аноде больше, чем потенциал разряда гидроксила. Поэтому можно было бы ожидать, что на аноде будут разряжаться ионы гидроксила с образованием атомарного кислорода и молекулы воды по уравнению:



Однако процесс на практике так не протекает, главным образом, потому, что концентрация ионов OH' в растворе очень мала, тогда как концентрация ионов хлора велика.

Помимо этого кислород на применяемых в технике угольных или чаще графитовых анодах выделяется с большим перенапряжением, чем хлор. Теоретическая величина анодного потенциала для хлора на графите при 70° равна 1,32 в, практически же она поднимается до 1,48 в. Для кислорода в этих же условиях потенциал разряда еще выше.

Следовательно, в практических условиях потенциал разряда хлора из концентрированных растворов поваренной соли будет всегда меньше, чем для кислорода, а потому на аноде будет выделяться почти чистый хлор.

Нормальный потенциал разряда на твердом катоде для натрия в случае нейтрального раствора равен 2,71 в; для водорода в тех же условиях он составляет только 0,415 в. Следовательно, на твердом катоде даже при значительном для выделения водорода перенапряжении будет выделяться водород, а не металлический натрий.

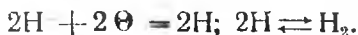
Если вместо твердого катода применить ртуть, то на ней ионы натрия могут разряжаться как из щелочного, так и из нейтрального раствора, и выделяющийся металл образует со ртутью амальгаму натрия. Выделение в этих условиях металлического натрия возможно, так как перенапряжение для выделения водорода на ртути больше, чем для натрия.

Исходя из изложенного, процессы, происходящие при электролизе поваренной соли с твердым катодом, можно представить следующим образом:

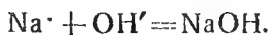
на аноде



на катоде

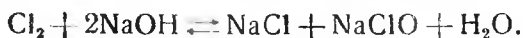


Оставшиеся в растворе ионы натрия и гидроксила вступают во взаимодействие и образуют едкий натр по реакции:

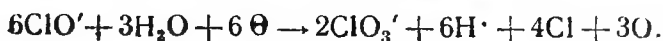


Таким образом в результате электролиза водных растворов поваренной соли на аноде выделяется хлор, на катоде (в случае твердого катода) в качестве первичных продуктов образуются едкий натр и водород.

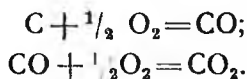
Побочные процессы. Если образующиеся продукты электролиза — хлор и едкий натр не разделены в ванне специальным устройством, то они будут реагировать друг с другом, образуя хлористый натрий и хлорноватистокислый натрий по уравнению:



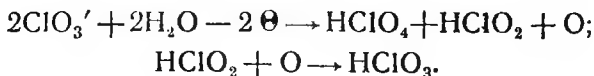
Помимо этого ион ClO' может легко подвергнуться на аноде электрохимическому окислению по реакции:



Образующийся при этом кислород вступает в момент выделения (*in statu nascendi*) в соединение с углеродом анода по уравнениям:



В результате электрохимического процесса хлоратный ион ClO_3 окислится в дальнейшем в перхлоратный по реакции:



Итак, если не разделять анодных продуктов электролиза от катодных, мы получим наряду с хлором, водородом и щелочью также гипохлориты и хлораты.

Этим пользуются для технического получения перхлората натрия, который затем химическим путем превращают в перхлораты калия или аммония, имеющие применение в производстве взрывчатых веществ и в пиротехнике.

В том случае когда хотят в результате электролиза поваренной соли получить относительно чистые хлоргаз и щелочь, необходимо отделять катодные продукты электролиза от анодных, не допуская их взаимодействия.

Основным аппаратом, в котором осуществляется производство хлора электрохимическим путем, служит электролитическая ванна.

Схема технологического процесса электролиза поваренной соли

Производство хлора и едкого натра состоит из следующих основных операций: приготовление и очистка рассола¹, электролиз раствора поваренной соли, сушка хлора и упарка раствора едкого натра (иногда плавка NaOH и получение жидкого хлора).

Схема хлорного производства дана на рис. 81.

Поваренная соль из железнодорожных вагонов 1 выгружается элеватором 2 в склад соли 3. Из склада соль вагонетками 4 подводится к элеватору 5, подающему ее в растворитель 6, куда одновременно с солью поступает вода. Полученный концентрированный рассол, содержащий 300—310 г/л NaCl , центробежным насосом 7 перекачивается в отделение очистки рассола в сборный бак 8, где подвергается химической очистке от ионов Ca^{++} и Mg^{++} , а при наличии больших количеств сульфатов — и от ионов SO_4^{--} . Для этого в бак из мерников 9 добавляют рассчитанные количества соответствующих реагентов: растворов соды, едкого натра и хлористого бария (в случае очистки рассола от SO_4^{--}). Едкий натр поступает в бак 8 через мерник 10 вместе с «обратным рассолом»,

¹ Имеются хлорные заводы, работающие на естественных рассолах, добываемых непосредственно на территории завода или поблизости от него.

полученным растворением твердой соли, выпавшей в осадок при упарке электролитического щелока в отделении упарки.

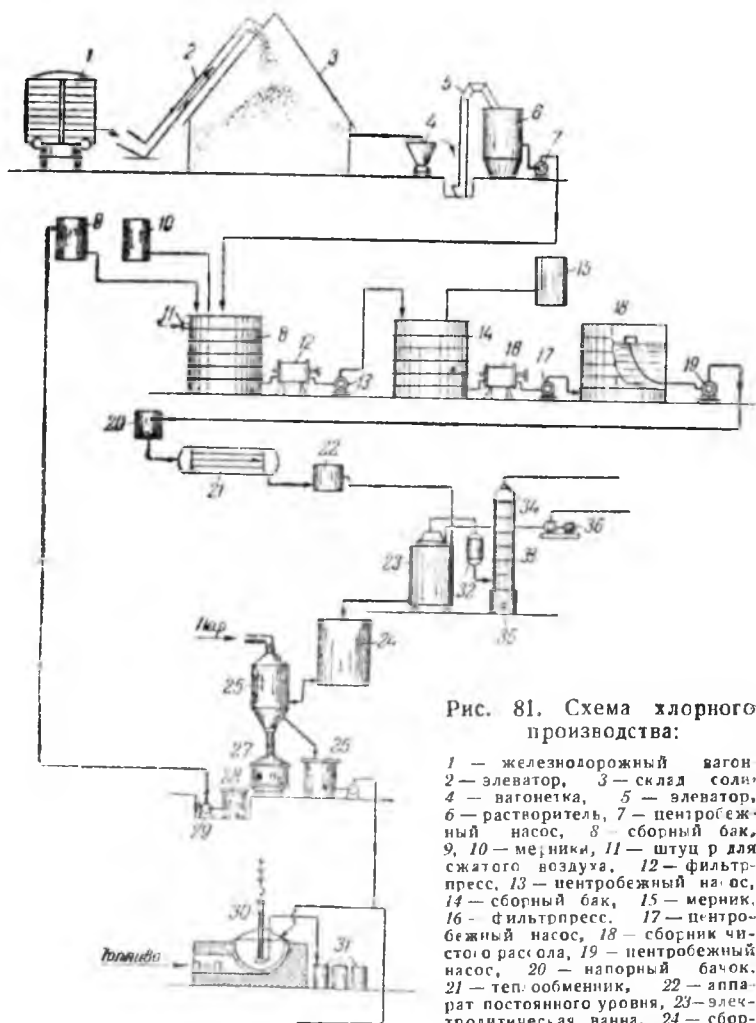
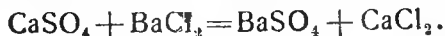
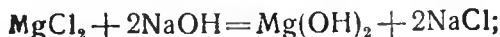
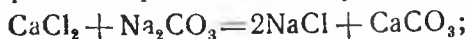


Рис. 81. Схема хлорного производства:

1 — железнодорожный вагон, 2 — элеватор, 3 — склад соли, 4 — вагонетка, 5 — элеватор, 6 — растворитель, 7 — центробежный насос, 8 — сборный бак, 9, 10 — мешки, 11 — штуцер для сжатого воздуха, 12 — фильтр-пресс, 13 — центробежный насос, 14 — сборный бак, 15 — мерник, 16 — фильтр-пресс, 17 — центробежный насос, 18 — сборник чистого рассола, 19 — центробежный насос, 20 — напорный бак, 21 — теплообменник, 22 — аппарат постоянного уровня, 23 — электролитическая ванна, 24 — сборник слабого щелока, 25 — выпарной аппарат, 26 — сборник для концентрированного щелока, 27 — фильтр, 28 — бак-раскормитель, 29 — центробежный насос, 30 — плавильный котел, 31 — железные барабаны, 32 — водяной холодильник, 33 — с шильные башины, 34 — штуцер для подачи серной кислоты, 35 — штуцер для спуска серной кислоты, 36 — туфоблок-прессор.

25 — выпарной аппарат, 26 — сборник для концентрированного щелока, 27 — фильтр, 28 — бак-раскормитель, 29 — центробежный насос, 30 — плавильный котел, 31 — железные барабаны, 32 — водяной холодильник, 33 — с шильные башины, 34 — штуцер для подачи серной кислоты, 35 — штуцер для спуска серной кислоты, 36 — туфоблок-прессор.

При очистке рассола происходят следующие реакции:



Образующиеся нерастворимые осадки CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и BaSO_4 оседают на дно бака 8.

Для ускорения образования осадков рассол перемешивают сжатым воздухом, подаваемым воздуходувкой через штуцер 11, после чего ему дают отстояться.

Присутствие в рассоле ионов Ca и Mg влечет за собой нарушение нормальной работы цеха электролиза, так как они вступают в химическое взаимодействие с получающейся щелочью. Образующиеся твердые осадки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ засоряют поры диафрагмы, что приводит к повышению напряжения, а следовательно, и к увеличению расхода электроэнергии. Поэтому для отделения выделившихся в баке 8 осадков CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и BaSO_4 рассол центробежным насосом 13 перекачивается через фильтр-пресс 12 в бак 14, куда из мерника 15 поступает соляная кислота для нейтрализации остаточной щелочности. Очищенный рассол имеет следующий примерный состав: 310—312 г/л NaCl , не более 0,5 г/л SO_4^{--} , не более 0,01 г/л Ca^{++} , не более 0,005 г/л Mg^{++} , не более 0,1 г/л Na_2CO_3 ; H_2S и соли железа должны полностью отсутствовать.

Очищенный от примесей рассол¹, пройдя фильтр-пресс 16, перекачивается центробежным насосом 17 в сборник чистого рассола 18, из которого нейтральный или слабощелочной рассол центробежным насосом 19 передается в напорные бачки 20. Из напорных бачков рассол самотеком поступает в теплообменник 21, подогревается в нем глухим паром до 70—80°, после чего, пройдя аппарат постоянного уровня рассола 22, распределяется по отдельным ваннам 23.

Неразложившаяся поваренная соль поступает с щелоком в отделение упарки, в сборник слабого щелока 24. Из сборника слабый щелок подается в систему выпарных аппаратов 25, где упаривается до содержания 700—750 г/л NaOH . Такой крепости щелок собирается в баке 26, откуда отправляется в бочках или цистернах потребителю или идет на дальнейшее обезвоживание.

При упарке слабых щелоков вследствие уменьшения растворимости NaCl в щелочи выпадает в осадок твердая поваренная соль, которая отфильтровывается в фильтре 27. Она растворяется водой в бачке-растворителе 28, откуда центробежным насосом 29 перекачивается в отделение очистки рассола с целью использования для электролиза. На некоторых заводах раствор, упаренный до концентрации 750 г/л NaOH , из сборника 26 перекачивают в отделение плавки, где в плавильных котлах 30 (или специальных плавильных аппаратах) раствор едкого натра перерабатывается в твердый продукт — едкий натр.

Плавленный едкий натр в горячем состоянии разливается в железные барабаны 31, где он при охлаждении затвердевает, после чего барабаны укупоривают и отправляют потребителю.

Выделяющийся из электролитических ванн влажный хлоргаз проходит через водяной холодильник 32, охлаждается в нем до температуры 20—25° и по общему керамиковому коллектору на-

¹ На большинстве заводов не применяют фильтр-прессов и осветленные растворы после осаждения ионов Ca^{++} и Mg^{++} перекачиваются непосредственно в бак чистого рассола.

правляется в отделение сушки хлора. В водяном холодильнике из хлора выделяется около 60% влаги. Окончательное освобождение хлора от влаги достигается пропусканием его через две-три (на схеме условно показана одна) последовательно включенные сушильные керамиковые башни 33 с насадкой из колец Рашига, орошаемые крепкой серной кислотой, поступающей через штуцер 34. Движение хлоргаза и кислоты в башнях осуществляется по принципу противотока, т. е. наиболее крепкая серная кислота встречает в последней башне хлоргаз, содержащий наименьшее количество влаги.

Отработанную серную кислоту крепостью около 78% отводят через штуцер 35 в деревянные освинцованные сборники и из них разливают в стеклянные бутылки. По выходе из последней башни хлоргаз проходит через специальную ловушку (на схеме не указана) для отделения увлеченных капелек серной кислоты и направляется в перерабатывающие отделения для получения жидкого хлора, хлорной извести и других хлорсодержащих продуктов.

Водород из ванн с помощью ротационного компрессора 36 перекачивается в газгольдер или передается непосредственно потребляющим цехам. При невозможности использовать водород его выпускают в атмосферу.

Необходимый для электролиза постоянный электрический ток получается в примыкающей к хлорному цеху умформерной подстанции, где установлены мотор-генераторы или ртутные выпрямители.

Методы электролиза

По методу разделения анодных продуктов электролиза поваренной соли (хлор) от катодных (едкий натр и водород) электролитические ванны можно разделить на две основные группы: 1) ванны, работающие по диафрагменному методу; 2) ванны, работающие по ртутному методу. Электролитические ванны без диафрагмы, с так называемым колоколом, работающие по методу расслоения, в настоящее время промышленного значения почти не имеют.

Диафрагменный метод

В электролитических ваннах, работающих по этому методу, анодные и катодные продукты электролиза разделяются специальной пористой перегородкой, называемой диафрагмой, которая препятствует механическому смешению анодной и катодной жидкостей, но не оказывает большого сопротивления для прохождения электрического тока. Рассол непрерывно поступает в анодное пространство и фильтруется через диафрагму в направлении от анода к катоду, препятствуя тем самым обратному движению OH^- -ионов от катода к аноду.

Диафрагмы могут быть расположены вертикально или горизонтально. Схема устройства ванны с вертикальным расположением анодов и диафрагмы изображена на рис. 82. Вертикально поставленная диафрагма 1, плотно прилегающая к дырчатому железному

катоду 2, разделяет анодное пространство 3 от катодного пространства 4. Графитовые аноды 5 соединены с положительным полюсом источника постоянного тока, катод — с отрицательным. Концентрированный раствор поваренной соли непрерывно поступает в анодное пространство 3 по трубке 6. По мере электролиза электролит непрерывно перетекает из анодного пространства в катодное, проходя через поры диафрагмы 1. Катодное пространство остается при этом незаполненным, так как продукты электролиза, т. е. раствор, содержащий около 100—125 г/л NaOH и 180—200 г/л неразложившегося NaCl, и водород непрерывно удаляются из ванны. Водород

отводится по трубке 7 в верху ванны, а щелочь — снизу по трубке 8. Хлор отводится по трубке 9. По такому принципу расположения диафрагмы работают ванны X-2, Кребса, Ворса и др.

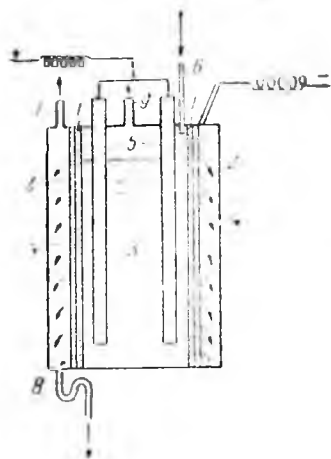


Рис. 82. Схема электролитической ванны с вертикальной диафрагмой:

1 — диафрагма, 2 — катод, 3 — анодное пространство, 4 — катодное пространство, 5 — аноды, 6 — вход раствора, 7 — выход водорода, 8 — выход щелочи, 9 — выход хлора.

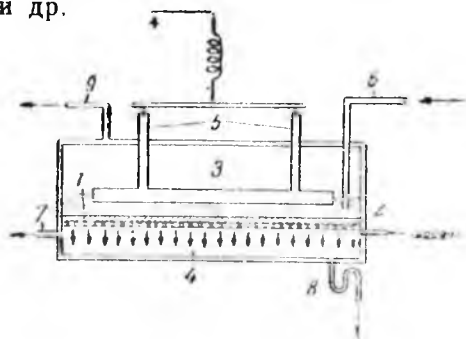


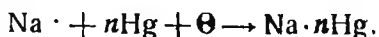
Рис. 83. Схема электролитической ванны с горизонтальной диафрагмой:

1 — диафрагма, 2 — катод, 3 — анодное пространство, 4 — катодное пространство, 5 — аноды, 6 — вход раствора, 7 — выход водорода, 8 — выход щелочи, 9 — выход хлора.

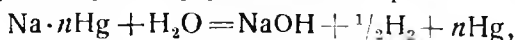
На рис. 83 изображена схема ванны с горизонтально расположенной диафрагмой. Обозначения отдельных частей ванны те же, что и на предыдущем рисунке. В этих ваннах рассол также движется из анодного пространства 3 в катодное пространство 4 через диафрагму 1. Образующийся на катоде 2 раствор щелочи непрерывно отводится по трубке 8, водород — по трубке 7. Образующийся на графитовых анодах 5 хлор отводится по трубке 9; рассол поступает по трубке 6. Из ванн, работающих с горизонтально расположенной диафрагмой, наибольшее распространение получили ванны Сименс-Биллитера.

Ртутный метод

Принципиальное отличие ртутного метода от диафрагменного заключается в применении в качестве катода металлической ртути. Выделяющийся на ртути металл образует с нею амальгаму по реакции:



Выделение щелочного металла на ртутном катоде из водного раствора соли, как уже упоминалось ранее, возможно вследствие высокого перенапряжения водорода на ртути. При разложении амальгамы водой в отдельном аппарате («разлагателе») образуются едкий натр, водород и ртуть, согласно реакции:



причем ртуть вновь возвращается в процесс. На графитовом аноде выделяется хлор.

В отличие от диафрагменного метода при электролизе по ртутному методу получается чистый едкий натр, не содержащий неразложившейся соли. Содержание NaOH в растворе составляет от 350 г/л и выше.

Принципиальная схема электролиза поваренной соли по ртутному методу изображена на рис. 84. Ртутная ванна состоит из

двух частей: электролизера 1, где происходит разложение поваренной соли и образование амальгамы натрия, и разлагателя 2, в котором образуются едкий натр и водород. На дно электролизера ровным слоем налит слой ртути 3, являющейся катодом, над ртутью расположен анод 4. Насыщенный рассол непрерывно поступает по трубке 5, обедненный раствор с меньшим содержанием

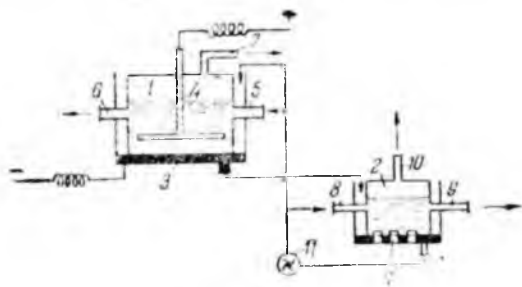


Рис. 84. Схема ртутной ванны:

1 — электролизер, 2 — разлагатель, 3 — ртуть, 4 — анод, 5 — вход свежего рассола, 6 — выход обедненного рассола, 7 — выход хлора, 8 — вход горячей воды, 9 — выход щелочи, 10 — выход водорода, 11 — ртутный элеватор, 12 — чугунные решетки.

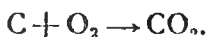
NaCl выходит по трубке 6. Образующийся во время электролиза газообразный хлор отводится по трубке 7, а амальгама натрия вместе с избытком ртути непрерывно перетекает в разлагатель 2, где разлагается горячей водой, поступающей по трубке 8. Щелочь, образующаяся в результате разложения амальгамы натрия, отводится по трубке 9, а водород — по трубке 10. Регенерированная металлическая ртуть из разлагателя ртутным элеватором 11 снова возвращается в электролизер. Для ускорения разложения амальгамы на дно разлагателя устанавливают чугунные решетки 12 или насыпают кусочки графита.

Устройство и работа электролитических ванн

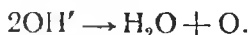
Общая характеристика ванн с диафрагмами

Во всех ваннах, работающих по диафрагменному методу с графитовым анодом и железным катодом, на аноде выделяется газообразный хлор с содержанием небольших количеств воздуха, водорода, углекислого газа и кислорода. Воздух засасывается через

неплотности коммуникации, водород проникает из катодного пространства через поры диафрагмы; углекислота получается в результате вторичного взаимодействия кислорода с углеродом анода по реакции:



Кислород выделяется в результате разряда ионов OH' по уравнению:



На катоде выделяется водород с некоторой примесью воздуха, а также получается раствор едкого натра в смеси с неразложившейся поваренной солью, содержание которой колеблется от 175 до 200 г/л. Щелочь загрязнена небольшим количеством хлорноватистых и хлорноватых солей, образовавшихся в результате взаимодействия растворенного в воде хлора и щелочи. В качестве анодов во всех ваннах применяется почти исключительно искусственный графит, который предварительно пропитывается маслом, а затем хлорируется. Аноды располагаются обычно в вертикальном положении, сечение их круглое или прямоугольное. Срок службы предварительно обработанных электродов из хорошего графита доходит до двух лет. В качестве катодного материала применяется исключительно железо, так как перенапряжение для выделения водорода на железе сравнительно невелико. Катоды чаще всего имеют форму железных сеток или перфорированных (дырчатых) железных листов.

Пространство между катодным комплектом и кожухом ванны называется катодным пространством в отличие от анодного пространства, которое находится внутри катодного цилиндра с расположенными в нем анодами.

Раствор поваренной соли, окружающий анод, носит название анолит; раствор же щелочи в смеси с частично неразложившейся поваренной солью, окружающий катод, носит название католит. В качестве фильтрующей диафрагмы почти во всех промышленных ваннах применяется асбестовый картон, который укладывается на катод. Асбестовые диафрагмы отличаются сравнительно хорошей химической и механической стойкостью, обладают малым сопротивлением прохождению электрического тока и дешевы. Срок службы их доходит до 6 месяцев и больше.

Для повышения электропроводности растворов электролиз ведут при повышенной температуре — около 70° . Электролизу подвергают обычно насыщенные растворы поваренной соли с концентрацией 300—310 г/л $NaCl$. Концентрация щелока при диафрагменном способе в зависимости от системы электролизера колеблется в пределах от 100 до 125 г/л. Для уменьшения утечки тока рассол поступает в ванны через специальные прерыватели струй. Через подобные же прерыватели осуществляется и вывод щелока из ванн.

Напряжение на клеммах ванн в зависимости от способа электролиза и конструкции ванны колеблется в пределах от 3,5 до 5 в. Ванны с ртутным катодом работают при напряжении несколько

большем, чем диафрагменные. Выход по току составляет 90—95% Мощность электролизера, определяемая силой тока, проходящего через электролизер, находится в пределах от 1000 до 4000 а.

Электролизеры располагаются сериями с количеством ванн в серии от 50 до 74 шт. в зависимости от напряжения на клеммах генератора постоянного тока. Нормальное рабочее напряжение генератора — большей частью 240 в.

Ток подводят к ваннам посредством медных шин или гибких медных кабелей. Медь в последнее время с успехом заменяют омедненным алюминием. Во избежание утечки тока в землю ванны устанавливают на фарфоровых или стеклянных изоляторах.

Каждая ванна оборудована четырьмя трубопроводами: для подачи рассола, отвода хлоргаза, водорода и щелока. Трубопроводы для отвода хлоргаза сделаны из керамики, остальные — из железа. В большинстве случаев в ваннах поддерживается небольшой вакуум (несколько мм вод. ст.). Чтобы водород не проникал в анодное пространство, что грозит опасностью взрыва, в катодном пространстве поддерживают несколько меньший вакуум, чем в анодном.

Отсасывание хлора и водорода во избежание толчков производится ротационными компрессорами. Для предупреждения проникновения воздуха внутрь ванны, вследствие чего возможно образование гремучей смеси, а также разбавление газа, стенки ванн тщательно замазываются стойкой к хлору замазкой, способной выдерживать температуру до 80°.

Ванны с вертикальными диафрагмами

Из диафрагменных ванн с вертикально расположенными анодами и диафрагмой наибольшее распространение получили в настоящее время круглые ванны Х-2, Уиллера и Ворса и прямоугольные ванны Кребса, Таунсенда и Эллен-Мура.

В СССР наиболее широко распространена ванна Х-2, сконструированная группой советских инженеров и похожая по своему устройству на американскую ванну Ворса. Благодаря дешевизне, компактности, простоте обслуживания, надежности в работе и экономичности эту ванну можно считать одной из наиболее совершенных.

Ванна Х-2 (рис. 85) состоит из трех основных частей: кожуха, катодного комплекта и анодного комплекта. Кожух 1 представляет собой железный цилиндр диаметром 0,6 м и высотой около 1 м с плоским приваренным железным днищем; внутрь кожуха сверху вставляется катодный комплект, состоящий из верхнего цементного кольца 2, на которое после сборки ванны опирается своими краями анодный комплект, а также круглого цементного днища 3 и железного сетчатого катодного цилиндра 4, к которому прикреплена медная катодная шина 5. Катодный цилиндр внутри обложен асбестовым картоном-диафрагмой 6.

Сверху в ванну вставляется анодный комплект, состоящий из цементной крышки 7, в которой укреплены 24 вертикально расположенных графитовых анода 8 с прикрепленной анодной медной шиной 9.

Электрический ток подводится к анодной шине с помощью двух медных пауков 10. Второй конец паука прикрепляется к катодной шине 5 второй ванны, благодаря чему осуществляется последовательное соединение ванн.

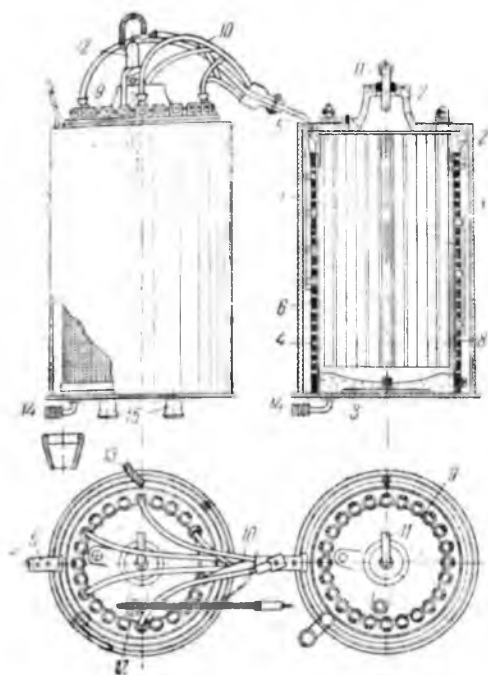


Рис. 85. Ванна X-2:

1 — кожух, 2 — цементное кольцо, 3 — цементное днище, 4 — сетчатый катодный цилиндр, 5 — катодная шина, 6 — диафрагма, 7 — цементная крышка, 8 — графитовые аноды, 9 — анодная медная шина, 10 — медные пауки, 11 — трубка для отвода хлора, 12 — питатель, 13 — трубка для отвода водорода, 14 — капельница для отвода щелочи, 15 — изоляторы.

В центре крышки имеет-ся отверстие, в которое вставлена стеклянная трубка 11 для отвода хлоргаза в общий керамиковый коллектор.

Концентрированный рас-сол непрерывно поступает по резиновому шлангу через автоматический стеклянный питатель 12, поддерживаю-щий постоянно уровень рассола в ванне. Водород из катодного пространства отводится по стеклянной или эбонитовой трубке 13, укрепленной в верхнем це-ментном кольце. Образую-щаяся в катодном про-странстве щелочь вместе с частью неразложившейся поваренной соли направ-ляется через укрепленный в крае дна кожуха желез-ный отвод (капельницу) 14 в сборник слабого щелока, из которого перекачивается на упарку.

Для устранения потерь тока ванна устанавливается на фарфоровых или стек-лянных изоляторах 15.

Работа ванны X-2 характеризуется следующими показателями:

Показатели работы ванны X-2

Нагрузка на ванну	1000—1050 а
Среднее напряжение на ванне	3,8 в
Коэффициент использования тока . . .	92%
Расход электроэнергии на тонну хлоргаза	3100—3200 квт-ч
Концентрация щелока в г/л NaOH . . .	105—110
Концентрация хлоргаза	95%
Расход поваренной соли (в пере-счете на 100%-ную) на 1 т хлора . . .	1,75 т

Ванна Кребса: Поперечный и продольный разрезы ванны Креб-са изображены на рис. 86.

Ванна Кребса представляет собой железный ящик 1 размером 0,52 × 0,94 × 2,24 м, в который вставлены два катода 2 с отвер-

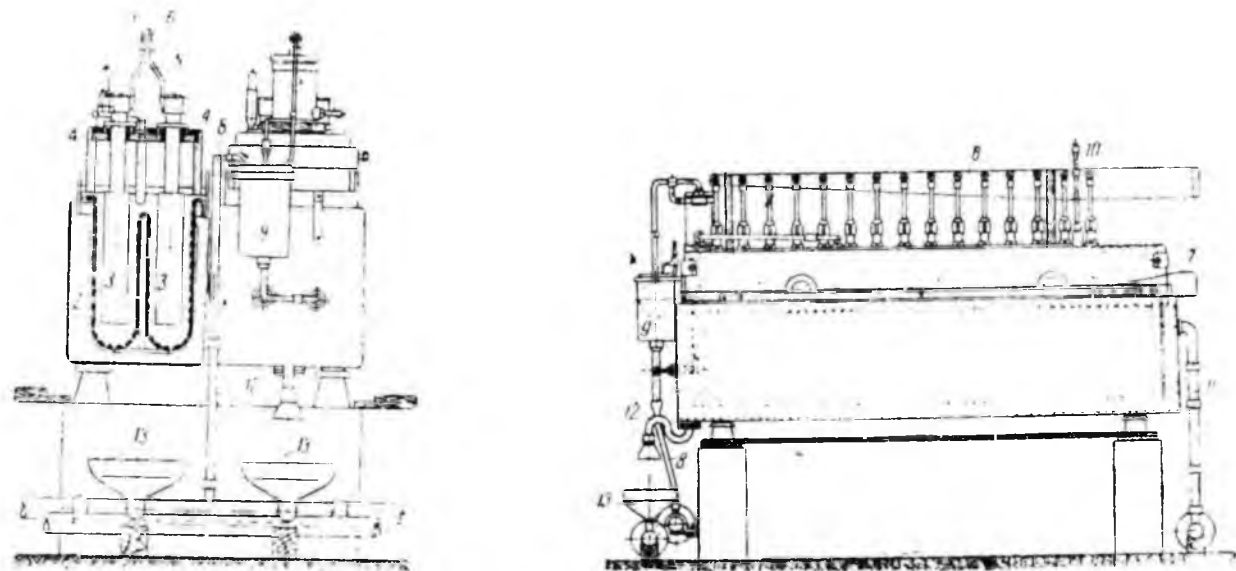


Рис. 86. Ванна Кребса (разрез и боковой вид):

1 — железный ящик, 2 — дырчатые катоды, 3 — графитовые аноды, 4 — крышка, 5 — гибкие провода, 6 — анодная шина, 7 — катодная шина, 8 — труба, 9 — регулятор уровня рассола, 10 — трубка для отвода хлора, 11 — трубка для отвода водорода, 12 — сифон для щедоча, 13 — воронки.

ствиями в них, напоминающие в поперечном разрезе букву W. С внутренней стороны катоды покрыты асбестовой диафрагмой. Внутрь каждой катодной ячейки (вся ванна состоит из четырех ячеек, соединенных по две в каждой половине ванны) вставляется по пятнадцати графитовых анодов 3. Таким образом вся ванна имеет 60 анодов, укрепленных в двух крышках 4. Аноды соединяются гибким проводом 5 с медной анодной шиной 6. Катодная шина 7 соединена с железным корпусом ванны, которая жестко соединена с катодом 2. Питание ванн рассолом производится через трубку 8 и регулятор уровня рассола 9. Хлор из ванны отводят по трубке 10, водород — по трубке 11. Непрерывно стекающий с катода щелок собирается на дне ванны и вытекает вместе с неразложенной поваренной солью через сифон 12 и чугунную воронку 13 в трубу, отводящую его в специальный сборник для слабой щелочи.

Работа ванн системы Кребса характеризуется следующими показателями:

Показатели работы ванны Кребса

Нагрузка на ванну (по проекту)	4000 <i>a</i>
Фактическая нагрузка	4200—4300 <i>a</i>
Среднее напряжение на ванне	3,9—4,2 <i>в</i>
Коэффициент использования тока	93—95%
Расход электроэнергии на 1 <i>т</i> хлора	3200—3250 <i>квт-ч</i>
Концентрация щелока в г/л NaOH	115—125
Концентрация хлоргаза	96—97%

Ванны с горизонтальными диафрагмами

Ванна системы Сименс-Биллитер, поперечный и продольный разрезы которой изображены на рис. 87, является в настоящее время единственной широко распространенной ванной с горизонтально расположенной диафрагмой. Ванна по своему устройству представляет длинный низкий железный ящик длиной 5,7 *м*, шириной 1,47 *м* и высотой 0,35 *м*. Внутри железного ящика 1 на некотором расстоянии от дна укреплен проволочная железная сетка 2, служащая катодом. На катодную сетку сверху накладывается асбестовое полотно, на которое нанесен ровный слой пасты, состоящей из асбестового пуха и молотого тяжелого шпата BaSO₄, тщательно перемешанных с рассолом. Асбестовое полотно со слоем пасты служит диафрагмой 3 (рис. 87). Внутренние стенки ящика футерованы цементом и керамиковыми плитками 4. Сверху ванна закрывается крышкой из керамиковых плит 5, в которых закреплены графитовые аноды 6. Рассол непрерывно поступает в ванну по трубе через крышку и поддерживается на уровне 80—100 *мм* над диафрагмой. При прохождении тока на анодах выделяется хлор, который отводится по трубке 7 в общий керамиковый коллектор. На катоде образуется водород и едкий натр. Водород выводится из катодного пространства по трубке 8, а щелок каплями стекает по трубе 9 через сифон и капельницу в железный трубопровод, соединенный со сборником слабого щелока. Электрический ток подводится анодной шиной 10, укрепленной на изоляторах, и соеди-

няется с анодами. Катодная шина 11 присоединена непосредственно к железному ящику, с которым жестко соединена катодная железная сетка.

Примерная работа этой ванны характеризуется следующими показателями:

Показатели работы ванны Сименс-Биллитера

Нагрузка (по проекту)	2200 а
Фактическая нагрузка	2500—2600 а
Среднее напряжение на ванне	3,65 в
Коэффициент использования тока . . .	90—91,5%
Расход электроэнергии на 1 т хлора	3200—3250 квт·ч
Концентрация щелока в г/л NaOH . .	120—125

Неоднократные заводские испытания подтвердили полную возможность увеличить производительность ванн Сименс-Биллитера вдвое (доведя нагрузку на каждую ванну с 2200 до 4400 а). При такой форсированной работе коэффициент использования тока остается столь же высоким, как и при обычной работе, напряжение же возрастает лишь незначительно, что достигается уменьшением расстояния между анодом и катодом, изменением устройства диафрагмы и сечения токопроводящих шин, подбором оптимального технологического режима, тщательным техническим контролем процесса.

К недостаткам конструкции ванны Сименс-Биллитера следует отнести большие габаритные размеры ванн и, следовательно, громоздкость установки, чувствительность к перебоям в работе, сложную форму анодов, высокие требования к чистоте рассола, а также дороговизну самой ванны.

Ртутные ванны

Известны ванны с ртутным катодом конструкции Сольвэ, Кребса, Вильдермана и др.

Ванна Сольвэ. Ртутная ванна Сольвэ (рис. 88) представляет собой плоский железный ящик длиной 14,8 м, шириной 1,37 м и глубиной 0,26 м. Корпус ванны по длине делится железной перегородкой на две части: электролизер 1, называемый целлюлей, и разлагатель 2, называемый пилей. Внутри ванна вы-

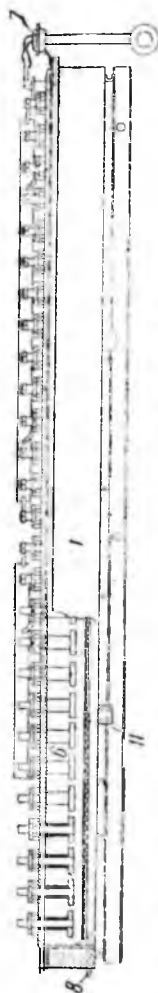
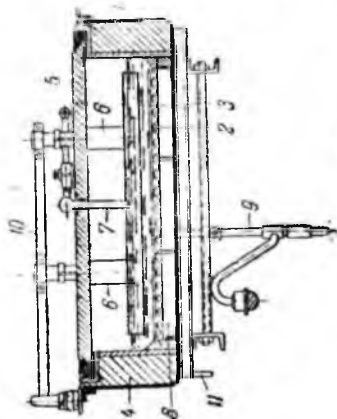


Рис. 87. Ванна системы Сименс-Биллитер (поперечный и продольный разрезы):



— железный ящик, 2 — железный катод, 3 — диафрагма, 4 — футеровка, 5 — крышка из керамических плит, 6 — аноды, 7 — отводная трубка для хлора, 8 — отводная трубка для водорода, 9 — труба для отвода щелока, 10 — анодная шина, 11 — катодная шина.

ложена слоем цемента, боковые стенки футерованы метлахскими плитками. К одному из концов пилы приклепано чугунное корыто 3, где собирается ртуть. Целлюля сверху закрывается цементными крышками 4, в которых укреплены графитовые аноды 5 в виде круглых стержней. Катодом служит ртуть, покрывающая дно целлюли слоем в 5—6 мм.

В целлюле происходит процесс электролиза, т. е. образуется на аноде хлор, а на катоде — амальгама натрия, которая непрерывно перетекает в пилу, где разлагается теплой водой с образованием едкого натра, водорода и ртути, причем ртуть снова возвращается в целлюлю. Поступающая в целлюлю ртуть вновь обогащается амальгамой и благодаря уклону дна целлюли перетекает в специальный ртутный затвор, и затем по соединительному рукаву поступает в пилу, дно которой имеет также небольшой уклон, но в обратную по отношению к целлюле сторону.

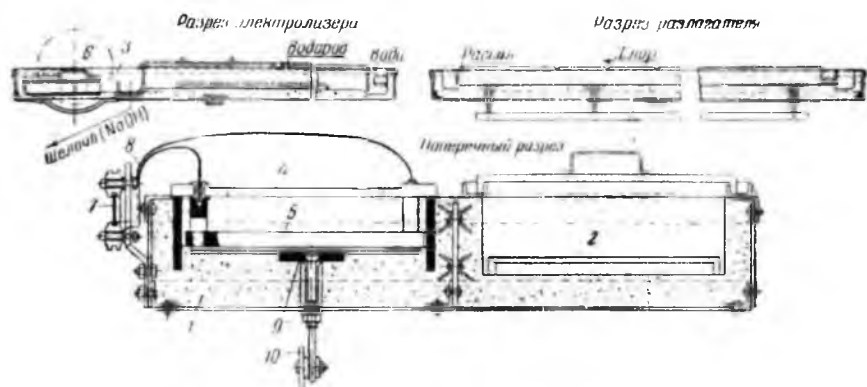


Рис. 88. Ртутная ванна Сольве

1 — целлюля, 2 — пила, 3 — чугунное корыто, 4 — цементные крышки, 5 — графитовые аноды, 6 — ртутный элеватор, 7 — медная шина, 8 — проводники, 9 — медные пластинки, 10 — катодная шина.

В конце пилы 2 расположен ртутный элеватор 6, который передает ртуть из пилы обратно в целлюлю, осуществляя таким образом непрерывный круговорот ртути между целлюлей и пилей. Электрический ток, подведенный к ванне медной анодной шиной 7 и проводниками 8, пройдя аноды и рассол, уходит из целлюли через ртуть и медные пластинки 9, уложенные по дну пилы. Эти пластинки служат контактом между катодной шиной 10 и ртутью. По катодной шине ток уходит к аноду следующей ванны.

Насыщенный рассол, подогретый до 45—60°, непрерывно с определенной скоростью поступает в целлюлю одновременно с ртутью. За время пребывания рассола в целлюле успевают разложиться около 60% соли. Неразложившаяся соль поступает на донасыщение и после отстаивания от механических примесей снова

ва возвращается в целлюлю. Выделяющийся на анодах хлор отводится в середине ванны по трубке через специальную керамическую крышку и направляется в общий коллектор, из которого передается потребителю.

Водород из разлагателя (пили) 2 отсасывается эксгаустером и направляется потребителю или выбрасывается в атмосферу. Едкий натр непрерывно вытекает из ванны и собирается в специальные сборники. Элеватор для ртути представлен отдельно на рис. 89. Он устроен в виде колеса с лопастями, которое вращается от специального привода, захватывает ртуть с нижнего уровня 1 и поднимает до верхнего уровня 2.

Работа ртутной ванны Сольве характеризуется данными, приведенными ниже.

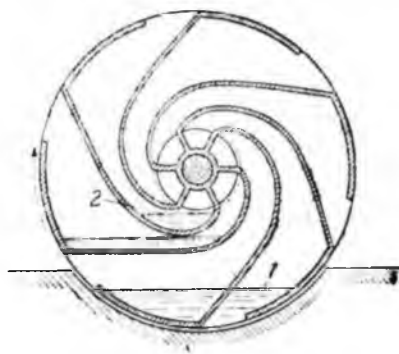


Рис. 89. Ртутный элеватор:

1 — нижний уровень ртути, 2 — верхний уровень ртути.

Показатели работы ртутной ванны Сольве

Нагрузка на ванну	10 000 а
Среднее напряжение на ванне . . .	4,4 в
Коэффициент использования тока . .	88—92%
Расход электроэнергии на 1 т хлора	3500—3700 квт-ч
Концентрация щелока в г/л NaOH .	350—450
Содержание водорода в хлоре . . .	2—3%
Содержание углекислоты в хлоре .	1,2—2%
Количество ртути в ванне	1300 кг
Потеря ртути в год	3—4%
Расход поваренной соли (в пересчете на 100%-ную) на 1 т хлора .	1,35 т

За последние годы за границей большое распространение получили ванны Кребса с ртутным катодом. По своему устройству они похожи на ванны Сольве, но имеют ряд конструктивных особенностей. Коэффициент использования тока в этих ваннах достигает 90—95%, напряжение 3,85—4,86 в, концентрация NaOH 400—650 г/л, содержание водорода в хлоргазе 0,2—0,4%. Габариты ванн Кребса различны. Они зависят от их мощности и плотности тока.

Ванна с нагрузкой в 10 000 а имеет длину 12,5 м при ширине 1,2 м и т. д. В настоящее время ванны Кребса с ртутным катодом работают с нагрузкой от 7000 до 20 000 а и выше. Плотность тока в отдельных конструкциях этих ванн колеблется от 1500 до 3000 а/м². Количество ртути, циркулирующей в ваннах, в зависимости от нагрузки составляет 700—1300 кг. В хорошо работающих установках потери дорогостоящей ртути не превышают 2—3% в год.

Сравнение ртутного и диафрагменного методов электролиза

Ртутный метод производства хлора по сравнению с диафрагменным имеет как преимущества, так и недостатки. К преимуществам этого метода необходимо отнести: 1) получение очень чистой щелочи с высокой концентрацией (в 3—6 раз больше, чем в диафрагменном методе). Такой щелок не требует предварительной упарки и может быть непосредственно применен в ряде производств, например в производстве искусственного шелка, мыловарении и т. п.; 2) при ртутном методе не требуется дорогостоящей предварительной химической очистки рассола от вредных примесей.

К недостаткам относятся: большой расход электроэнергии, обусловленный большим потенциалом выделения натрия на ртути, чем водорода на железе; большие единовременные капитальные затраты на приобретение дорогостоящей ртути для первоначальной заливки ее в ванны; неизбежные потери ртути в процессе производства; сложность устройства и необходимость тщательного обслуживания электролитических ванн и др. Перечисленные недостатки объясняют причину значительно меньшего распространения ртутного метода по сравнению с диафрагменным.

Переработка электролитического щелока

Упарка слабого щелока

Электролитический щелок, вытекающий из диафрагменных ванн, содержит 100—125 г/л NaOH, 175—200 г/л неразложившейся поваренной соли, 3—7 г/л соды и до 0,7 г/л хлорноватистых и хлорноватых солей.

Для получения концентрированного раствора едкого натра, а также твердого каустика щелок подвергают упариванию. С повышением концентрации раствора едкого натра растворимость поваренной соли понижается и она выпадает в виде твердого осадка. Отфильтрованная поваренная соль («обратная соль») или снова направляется в отделение очистки рассола, где вместе со свежей солью используется для электролиза, или перерабатывается на пищевую соль. Раствор щелока для дальнейшего обезвоживания подвергают окончательной выпарке и затем производят плавку каустика в специальной аппаратуре.

Обычно для упарки электролитических щелоков применяется трехкорпусная установка в комбинации с последующим вакуум-аппаратом.

В СССР наибольшее распространение получили выпарные установки системы завода «Большевик», аналогичные заграничным аппаратам системы Зейдак и Кребс. Все эти установки работают с естественной циркуляцией щелоков в выпарных аппаратах.

Технологическая схема трехкорпусной выпарки с рапид-аппаратом приведена на рис. 90.

Электролитическая щелочь с содержанием NaOH 100—125 г/л из сборных баков 1 центробежным насосом 2 подается через теп-

лообменники 3 и 4 в корпус выпарного аппарата I. В теплообменнике 3 щелок подогревается конденсатом, отходящим из греющих камер. В теплообменнике 4 щелок подогревается соковым паром (экстра-пар) корпуса I.

В межтрубное пространство греющей камеры корпуса I через патрубок 5 подается насыщенный пар с давлением 4,5 ата. Выделяющаяся при упаривании щелока поваренная соль отделяется на нутч-филт্রে 6, фильтрат же с помощью монтажу (на схеме не указано) передается на дальнейшую упарку в корпус II, обогреваемый соковым паром корпуса I с давлением 1,7 ата, поступаю-

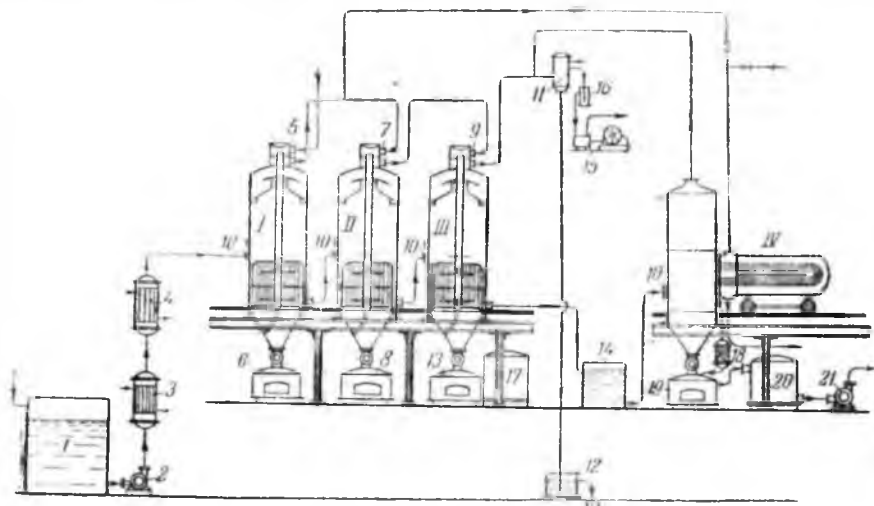


Рис. 90. Схема выпарки:

I, II, III — выпарные аппараты, IV — рапид-аппарат, 1 — сборный бак, 2 — центробежный насос, 3, 4 — теплообменники, 5, 7, 9 — патрубки для входа греющего пара, 6, 8, 13, 19 — нутч-филтры, 10 — вход щелока, 11 — барометрический конденсатор, 12 — барометрическая яма, 14 — сборный бак для «средней» щелочи, 15 — вакуум-насос, 16 — б. изгоуловитель, 17 — бак для конденсата, 18 — холодильник, 20 — бак для крепкого щелока, 21 — центробежный насос.

щим через патрубок 7. Упаренный щелок из корпуса II после предварительного выделения из него твердой соли на нутч-филтрах 8 передается в корпус III, обогреваемый соковым паром корпуса II с давлением 0,7 ата. Пар в корпус III входит через патрубок 9, щелок — через патрубок 10. Пары воды, образующиеся при кипении щелока в корпусе III, поступают в барометрический конденсатор 11, где конденсируются, и смесь конденсата и охлаждающей воды направляется в барометрическую яму 12. Поваренная соль, выделившаяся после упарки щелока в корпусе III, отфильтровывается на нутч-филтрах 13, а щелок, содержащий около 350—400 г/л NaOH («средняя щелочь»), поступает в сборные баки 14, из которых периодически подается в рапид-аппарат IV на дальнейшую упарку. Рапид-аппарат обогревается свежим паром или соковым паром из корпуса I. Образующийся в рапид-аппарате соковый пар поступает в барометрический конденсатор 11, где конденсируется, и конденсат направляется в барометрическую яму 12.

Газы из конденсатора отсасываются вакуум-насосом 15, причем для выделения капель они проходят предварительно через брызгоуловитель 16. Конденсат из греющих камер всех аппаратов, пройдя предварительно через конденсационные горшки, поступает в теплообменник 3, где подогревает щелочь, после чего перекачивается в бак для конденсата 17.

Крепкая щелочь, получаемая после упарки в рапид-аппарате, освобождается почти от всей имевшейся в ней поваренной соли фильтрованием на нутч-филтре 19. Так как остающаяся в крепкой щелочи незначительная часть поваренной соли превышает количество, допускаемое по стандарту, то для удаления ее горячий щелок охлаждают в холодильнике 18. Выпавшая в осадок поваренная соль отфильтровывается на нутч-филтре 19, а крепкий раствор щелока с содержанием около 750 г/л NaOH передается в бак 20, из которого центробежным насосом 21 передается на окончательное обезвоживание и получение твердого каустика или разливается в жидком виде в железные бочки или цистерны и в таком виде отправляется потребителю.

Описанная система выпарки щелочи страдает рядом существенных недостатков, из которых отметим небольшую производительность и отсутствие механизации всех процессов солеотделения.

Эти недостатки в значительной части устранены в вакуум-установке типа Свенсон, снабженной насосом для искусственной циркуляции концентрируемых растворов. Усиленная циркуляция растворов щелочи в аппарате типа Свенсона повышает коэффициенты теплопередачи в аппаратах в несколько раз, что дает возможность при почти одинаковых габаритах аппарата соответственно увеличить производительность его и пользоваться меньшей полезной разностью температур. Небольшая поверхность нагрева аппарата при высокой производительности позволяет использовать для изготовления труб дорогостоящий материал — никель, абсолютно устойчивый к действию едких щелочей.

Установка системы Свенсона состоит из трех одинаковых выпарных аппаратов — два из них концентрируют щелочь до содержания 380 г/л NaOH, а третий доводит концентрацию раствора до 750 г/л NaOH.

Поверхность нагрева каждого аппарата 60—80 м². Производительность всей системы около 80 т едкого натра в сутки, считая на 100%-ный NaOH. Расход пара на такой установке составляет около 4,5 т на 1 т NaOH. Расход электроэнергии больше, чем у других систем выпарки, так как каждый аппарат для циркуляции раствора щелочи имеет центробежный насос, потребляющий 25—35 квт-ч.

Качество продукции. Получаемая крепкая щелочь по качеству должна соответствовать требованиям ОСТ 4899 и содержать: 1) NaOH не менее 610 г/л (при 20°); 2) хлористого натрия не более 3,75%; 3) соды (Na₂CO₃) не более 2%; 4) окиси железа (в пересчете на Fe₂O₃) не более 0,07%; 5) не растворимого в воде остатка не более 0,1%.

Согласно ОСТ раствор может иметь цвет от сине-фиолетового до бурого.

Нормы 2, 3, 4 и 5 указаны в пересчете на 94%-ный каустик.

На получение 1 т 94%-ного каустика (с учетом 5% потерь при выпарке) расходуется 1,05 т слабой щелочи (в пересчете на 100%-ную). Расход пара зависит от начальной концентрации поступающего на выпарку щелока и при концентрировании раствора, содержащего 100 г/л NaOH, до содержания 750 г/л NaOH составляет от 4,8 до 6 т на 1 т готовой продукции. Для повышения содержания NaOH от 350 до 750 г/л требуемое количество пара уменьшается до 2—2,5 т.

Плавка каустика

После вакуум-выпарки щелок подвергают плавке, так как перевозка жидкого каустика с содержанием NaOH около 700 г/л на большие расстояния экономически невыгодна. Плавку каустика, полученного химическим путем, производят также для очистки его от некоторых загрязняющих примесей. Помимо этого некоторые отрасли промышленности, например анилинокрасочная, нуждаются в твердом продукте. Плавка каустика производится при атмосферном давлении в открытых горшках с наружным обогревом или в вакуум-аппаратах, обогреваемых перегретой водой. В СССР наиболее распространен первый способ. В последнее время в некоторых странах (США, Швеция и др.) для плавки начали применять котлы, обогреваемые электрическим током.

Плавка каустика в открытых горшках. Схема производственного процесса плавки в открытых горшках изображена на рис. 91.

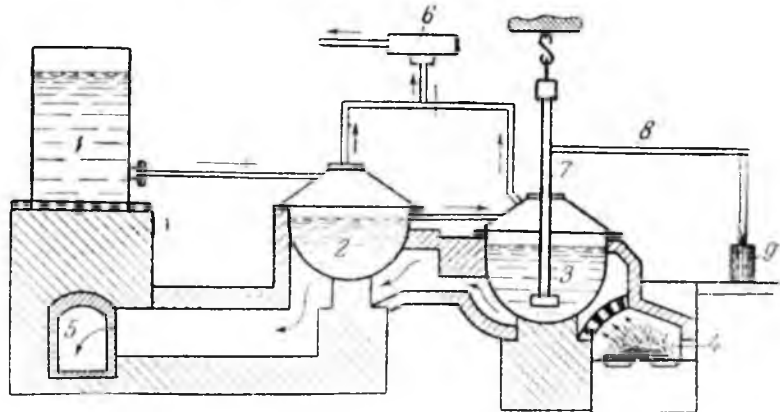


Рис. 91. Схема плавки каустика в открытых горшках:

1 — напорный бак, 2 — горшок-подогреватель, 3 — плавильный горшок, 4 — топка, 5 — боров, 6 — вентилятор, 7 — центробежный насос, 8 — жолоб, 9 — железный барабан.

Крепкая щелочь из напорного бака 1 самотеком подается в горшок-подогреватель 2, откуда самотеком по трубе поступает в расположенный ниже плавильный горшок 3. Оба горшка заключены в общую обмуровку и обогреваются топкой 4. Топочные газы нагревают сначала плавильный горшок, а затем горшок-подогреватель; процесс плавки проводится таким образом по принципу про-

тивотока — наиболее горячие газы обогревают плавильный горшок, содержащий более концентрированную щелочь, частично же охлажденные топочные газы обогревают в горшке-подогревателе менее концентрированную щелочь, после чего через боров 5 выходят в атмосферу. Образующиеся в результате плавки водяные пары вентилятором 6 выбрасываются в атмосферу. Готовый продукт с помощью специального центробежного насоса 7 переливают по жолобу 8 в железные барабаны 9, в которых каустик охлаждается, затем барабаны укупоривают и отправляют на склад.

По своему устройству горшок-подогреватель и плавильный горшок почти одинаковы. Различие между ними состоит только в том, что первый снабжен штуцером для перепуска каустика в плавильный горшок. Плавильный горшок представляет собой сосуд с полусферическим днищем диаметром 3 м и высотой около 2 м, изготовленный из серого чугуна, иногда с добавкой никеля. При полезной емкости горшка в 8 м³ за каждую операцию, длящуюся около 4 суток, получают приблизительно 16 т 94%-ного твердого каустика. Температура к концу плавки поднимается до 550°.

Для того чтобы получающийся в горшках каустик не был загрязнен примесями, в процессе плавки к каустiku добавляют в качестве окислителя селитру. Для осветления каустика прибавляется сера. Разливку готовой продукции в железные барабаны производят с помощью вертикального центробежного насоса.

Плавка каустика под вакуумом. Плавка под вакуумом (до 700 мм Нг) отличается от плавки в открытых горшках тем, что процесс происходит при более низкой температуре 320—330° (вместо 550° при атмосферном давлении). Обогрев котлов осуществляется водой, перегретой до температуры около 350°, циркулирующей по змеевикам, находящимся в стенках котла. Давление перегретой до этой температуры воды составляет 250 ат. Для плавки каустика под вакуумом применяют две системы котлов: 1) с естественной циркуляцией перегретой воды, обусловливаемой разностью высот расположения горшка и нагревателя воды, а также разностью удельных весов в зависимости от температуры, и 2) с принудительной циркуляцией перегретой воды, осуществляемой с помощью специального насоса высокого давления. Последняя система получила большее распространение.

Основным аппаратом для плавки щелоков под вакуумом является плавильный котел (рис. 92), изготовленный из чугуна с добавкой никеля. В стенках нижней части аппарата залиты стальные змеевики 1, выходящие концы которых соединены с трубами, а те, в свою очередь, — с концами змеевиков, расположенных в нагревательной печи. Таким образом получается замкнутая система, в которой циркулирует всего несколько десятков литров дистиллированной воды. Сверху аппарат закрыт крышкой 2, имеющей штуцер 3 для подачи раствора NaOH и штуцер 4 для отвода пара. Щелочь, поступающая в котел, хорошо разбрызгивается посредством кольцеобразной трубы 5 с большим числом отверстий. Готовый каустик выпускается из нижней части аппарата через спусковое устройство 6. Во избежание потери тепла в окружающую среду сам котел и вся коммуникация тщательно изолируются. Аппа-

рат снабжен соответствующими контрольно-измерительными приборами: манометрами, термометрами, вакуумметрами и др.

Производительность котлов составляет 10—12 т каустика в сутки. Недостатком этой установки является то, что в продукте остаются все примеси, внесенные со щелоком, и, кроме того, содержание влаги в каустике после плавки доходит до 3%, вследствие чего трудно получить каустик, содержащий более 93% NaOH. Обслуживание аппаратуры при плавке под вакуумом также сложнее, чем при плавке в открытых горшках. Расход топлива по сравнению с плавкой в открытых горшках значительно меньше, зато расход электроэнергии и воды несколько больше.

Ввиду отмеченных серьезных недостатков вакуум-плавки она значительного распространения в хлорной промышленности не получила.

В последнее время предложен комбинированный способ плавки каустика: выпаривание каустика в вакуум-аппарате от 50 до 70% NaOH с последующей плавкой в открытых горшках без подогревателей. Этот способ обещает значительные экономические выгоды.

Разливка каустика. Расплавленный каустик при температуре 350—375° разливают в железные барабаны емкостью 180—200 кг посредством вертикального центробежного насоса, опускаемого в расплавленный каустик. После охлаждения в течение 10—12 час. барабаны укупоривают, обмывают водой из шлангов, взвешивают и отправляют на склад или потребителю.

Каустик в барабане застывает в виде одного сплошного куска. В последние годы начали готовить кусковой и чешуйчатый каустики, укупориваемые в железные барабаны, что позволяет расходовать каустик небольшими порциями.

Кусковой каустик готовят, наливая расплавленную щелочь в неглубокие плоские корыта, затем его извлекают и разбивают на куски. Для получения чешуйчатого продукта расплавленная каустическая сода подается на поверхность барабана, охлаждаемого изнутри водой. Застывший продукт затем снимают ножами.

Полученный готовый продукт по качеству должен соответствовать условиям ОСТ 5254. В зависимости от способа изготовления и системы плавки каустик выпускается четырех сортов: А, Б, В и Г. Сорт А содержит 95% NaOH, не более 2,5% Na_2CO_3 и не более 1,5% NaCl и других примесей. Сорт Г — 90% NaOH, не более 3% Na_2CO_3 и 3,75% NaCl и других примесей. Сорта Б и В содержат NaOH и примеси в количествах, промежуточных для указанных сортов А и Г.

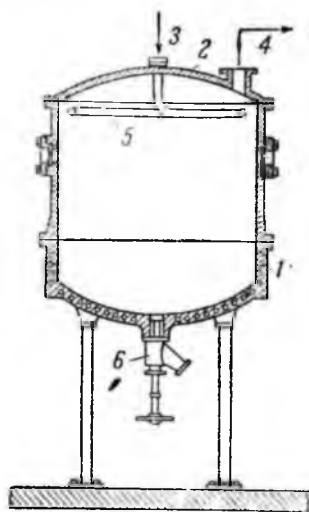


Рис. 92. Плавильный котел:

1 — змеевики, 2 — крышка, 3 — штуцер для подачи щелока, 4 — штуцер для отвода пара, 5 — кольцеобразная труба, 6 — спусковое устройство.

Производство жидкого хлора

Превращение газообразного хлора в жидкий можно осуществить несколькими методами:

- 1) одним сжатием без применения охлаждения;
- 2) одним охлаждением;
- 3) комбинированным методом с применением невысоких давлений при небольшом охлаждении.

Комбинированный метод является наиболее распространенным. При этом методе применяется давление порядка 3—4 ат и охлаждение до температуры от -10 до -15° . Благодаря возможности работать при невысоких давлениях и относительно легко достижимых низких температурах (при помощи широко распространен-

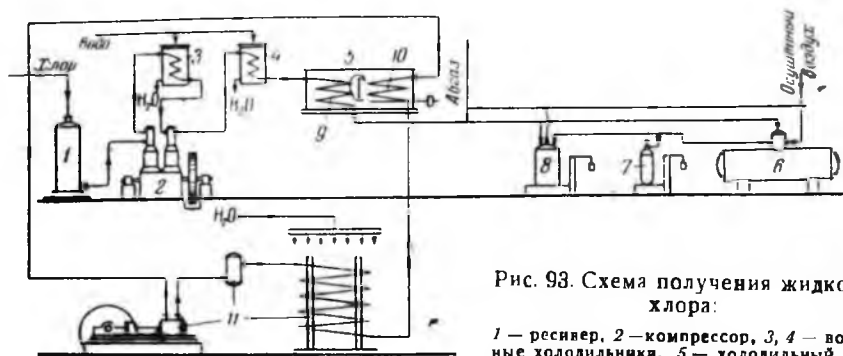


Рис. 93. Схема получения жидкого хлора:

1 — ресивер, 2 — компрессор, 3, 4 — водяные холодильники, 5 — холодильный резервуар (рефрижератор), 6 — цистерна для жидкого хлора, 7 — баллон, 8 — танк, 9 — змеевик для конденсации газообразного хлора, 10 — змеевик для испарения жидкого аммиака, 11 — аммиачная холодильная установка.

ных аммиачных холодильных установок) этот метод оказался наиболее удобным для эксплуатации, несмотря на некоторую сложность оборудования.

Поступающий на сжижение хлоргаз должен быть возможно более чистым, в противном случае резко снижается коэффициент сжижения. Коэффициентом сжижения хлора называется отношение количества хлора, превратившегося в жидкое состояние, ко всему количеству его, поступившему на сжижение. Примерный состав хлоргаза, поступающего на сжижение, должен быть следующим: 90—95% хлора, 0,5—1,5% углекислоты, 0,1—0,5% водорода и 3—8% воздуха.

Обычная схема получения жидкого хлора изображена на рис. 93. По этой схеме хлоргаз, полученный в электролитических ваннах, предварительно освобождается от основной массы влаги в керамиковом холодильнике, а затем подвергается тщательной осушке в керамиковых башнях¹, орошаемых 96%-ной серной кислотой. Далее хлор поступает через ресивер 1 в двухступенчатый

¹ На некоторых заводах керамиковые башни заменены башнями, изготовленными из пластической массы — хавега, отличающегося большей стойкостью к хлору и серной кислоте.

компрессор 2, которым сжимается до давления 3—4 ат. Тепло, выделяющееся в результате сжатия газа, отводится с помощью водяных холодильников. Сжатый хлоргаз проходит через змеевик холодильного резервуара (рефрижератора) 5, где, охлаждаясь до температуры от -10 до -15° , переходит в жидкое состояние и собирается в цистерну для жидкого хлора 6. Отсюда жидкий хлор разливается в стандартные баллоны 7 или танки 8, из которых передается в бочки или железнодорожные цистерны. Несконденсировавшийся хлоргаз в виде «абгаза» передается в другие цехи для использования. Перекачка жидкого хлора из сборника в тару осуществляется сухим воздухом, сжатым до 12 ат и осушенным (на рисунке не указано).

Для получения в рефрижераторе 5 низкой температуры порядка $10-15^{\circ}$ ниже нуля его наполняют раствором поваренной соли или хлористого кальция, в который опущены два змеевика: в одном из них 9 конденсируется в жидкость хлоргаз, в другом 10 испаряется жидкий аммиак. Последний при своем испарении отнимает от рассола тепло и тем самым охлаждает его до температуры от -10 до -15° . Газообразный аммиак поступает в аммиачную холодильную установку 11, где превращается в жидкий NH_3 , который снова испаряется в змеевике рефрижератора, охлаждая рассол, и т. д. Таким образом осуществляется постоянная циркуляция аммиака в системе. Для сжатия хлоргаза применяются компрессоры различных систем: заграничные — Баденские, Амаг-Гильперт, Сюрт, Наш-Хайтор; советского производства — завода «Компрессор» и др. В большинстве случаев для смазки трущихся частей компрессора, соприкасающихся с хлором, пользуются серной кислотой.

Выпускаемый в продажу жидкий хлор согласно ОСТ 7419 должен содержать не менее 99,5% объемн. хлора и не более 0,06% вес. влаги.

Жидкий хлор разливается в специальные стальные баллоны (Е-10, Е-24), бочки или железнодорожные цистерны. На каждый литр емкости тары допускается наполнение не более 1,25 кг жидкого хлора.

Б. Производство хлорной извести

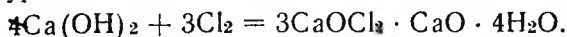
Свойства хлорной извести

Мировое производство хлорной извести в 1940 г. составило свыше 500 тыс. т. Несмотря на абсолютный рост производства хлорной извести доля ее в общем балансе хлорпроизводных имеет тенденцию к снижению. Это объясняется тем, что с хлорной известью начали успешно конкурировать жидкий хлор и гипохлориты.

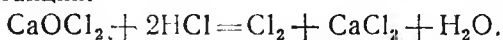
Хлорная известь по внешнему виду представляет собой белый порошок (иногда с желтоватым оттенком вследствие присутствия солей железа), сильно пахнущий хлором. Обычная формула хлорной извести CaOCl_2 не отвечает истинному составу технического продукта, содержащего наряду с CaOCl_2 также CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и

H_2O . Эмпирическая формула технической хлорной извести может быть представлена в виде $3\text{CaOCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

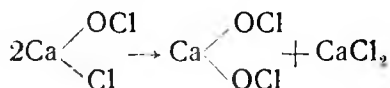
Исходным сырьем для получения хлорной извести служит газообразный хлор и гашеная известь — пушонка $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образование хлорной извести из хлора и пушонки можно представить следующим уравнением:



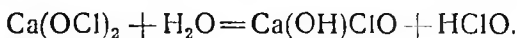
Теоретически хлорная известь такого состава должна содержать 41,8% активного хлора. Обычно же она содержит его примерно 35—38%. Количество кислорода, которое может выделить хлорная известь, выражают в процентах активного хлора, т. е. определяют количество хлора (в процентах к весу хлорной извести), которое необходимо теоретически затратить, чтобы получить данное количество действующего кислорода. Количество активного хлора в хлорной извести может быть определено количеством хлора, выделенного при взаимодействии хлорной извести с соляной кислотой по реакции:



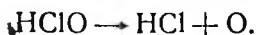
В водной среде разложение хлорной извести протекает по следующей схеме:



Образовавшаяся хлорноватистокальциевая соль $\text{Ca} \begin{array}{c} \text{OCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OCl} \end{array}$ (гипохлорит кальция), являясь неустойчивой солью, разлагается далее по реакции:

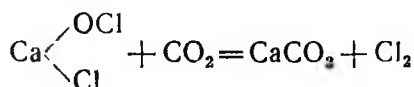


Образующаяся хлорноватистая кислота является сильным окислителем и применяется в процессах беличения и дезинфекции. Окисляющее действие HClO объясняется тем, что при действии прямого солнечного света или в присутствии веществ, способных легко окисляться, а также при наличии некоторых катализаторов (например солей Co , Ni , Mn , Fe) хлорноватистая кислота разлагается по реакции:



Хлорная известь является неустойчивым продуктом, сравнительно легко теряющим свой активный хлор.

Устойчивость хлорной извести в значительной мере зависит от многих условий: от количества влаги и углекислоты в воздухе, от света, температуры, наличия примесей. При хранении на открытом воздухе хлорная известь под влиянием влаги и углекислоты легко разлагается по реакции:



На солнечном свете и при повышенной температуре разложение идет быстрее, поэтому хлорная известь должна храниться в сухом, темном и прохладном месте и в соответствующей упаковке.

Схема технологического процесса производства хлорной извести

Производство хлорной извести заключается в гашении извести водой и хлорировании полученной пушонки. В настоящее время получение пушонки осуществляется почти исключительно в аппаратах Шультеза, а хлорирование извести — в аппаратах Газенклевера и Бакмана.

Аппарат Шультеза (рис. 94) представляет собой горизонтальный неподвижный железный барабан 1, внутри которого имеется вращающийся вал 2 с лопастями (мешалками). Негашенная известь загружается в бункеры через воронку 3 в сетчатый цилиндр 4, жестко соединенный с валом 2, а потому одновременно с ним вращающийся. Сверху по трубе (с отверстиями) 5 в сетчатый цилиндр 4 поступает горячая вода. Под действием



Рис. 94. Аппарат Шультеза:

1 — неподвижный барабан, 2 — вал, 3 — загрузочная воронка, 4 — сетчатый цилиндр, 5 — труба для подвода воды, 6 — труба для удаления пушонки, 7 — колонка.

ячей воды известь в сетчатом цилиндре 4 гасится, распадаясь в легкий порошок, который проходит через отверстия сетки в барабан 1, где перемещается вращающимися лопастями вала 2 в другой конец аппарата, откуда в виде готовой продукции с содержанием —1,00% влаги высыпается через трубу 6 в приемник. Необходимая для гашения извести вода разбрызгивается в вертикальной колонке 7 и там же подогревается до 80—90° за счет уходящих водяных паров, образующихся в сетчатом цилиндре 4 при гашении извести водой. Часть водяных паров из аппарата отводится по трубе в атмосферу. Производительность аппарата Шультеза достигает до 10 т пушонки в час.

Для придания пушонке однородного состава и понижения влажности ей дают вылеживаться в запасных бункерах в течение

4—5 дней. Готовая пушонка хорошего качества содержит не менее 94% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, до 2% CaCO_3 , следы CaO , MgO , SiO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 и не более 0,2% свободной влаги.

Поступающий на хлорирование хлоргаз должен отвечать определенным техническим условиям. Особенно нежелательной примесью в хлоргазе является углекислота, которая разлагает хлорную известь в самой аппаратуре для хлорирования. К наиболее совершенным механическим аппаратам принадлежат аппараты Газенклевера и камеры Бакмана.

Аппарат Газенклевера (рис. 95) состоит из 4 или 6 горизонтальных чугунных барабанов 1 диаметром 0,5 м и длиной

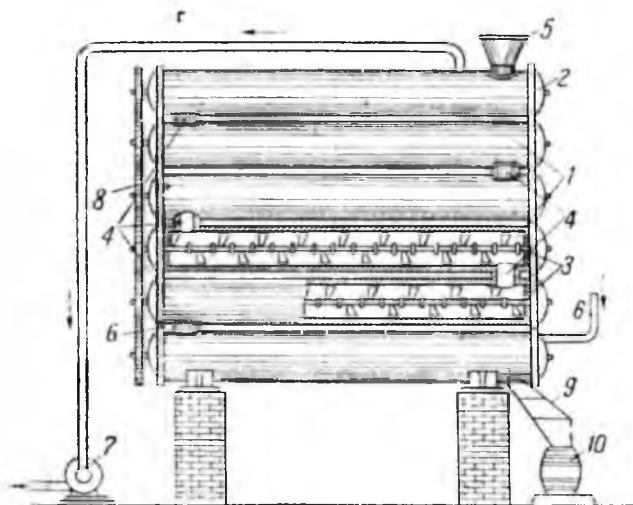


Рис. 95. Аппарат Газенклевера:

1 — чугунные барабаны, 2 — чугунные крышки, 3 — лопастные мешалки, 4 — переходные патрубки, 5 — загрузочная воронка, 6 — труба для подачи хлора, 7 — вентилятор, 8 — зубчатые колеса, 9 — бункер, 10 — бочка.

4 м, расположенных друг над другом. Внутри каждый барабан футерован керамиковыми кислотоупорными плитками. С обоих концов барабаны герметически закрываются чугунными крышками 2. Внутри каждого барабана по всей его длине расположены лопастные мешалки 3. Концы барабанов соединены друг с другом переходными патрубками 4, благодаря которым известь, непрерывно загружаемая в верхний барабан из загрузочной воронки 5, под действием вращающихся

мешалок проходит последовательно сверху вниз через все барабаны. Хлор поступает по трубе 6 в нижний барабан, а затем противотоком проходит через все барабаны снизу вверх, хлорируя пересыпающуюся сверху вниз пушонку. Просасывание хлоргаза через все барабаны производится вентилятором 7, создающим на выходе остаточного хлоргаза разрежение 30—35 мм вод. ст. Реакция хлорирования пушонки в аппарате Газенклевера идет довольно быстро и с большим выделением тепла, что ведет к частичному разложению уже образовавшейся хлорной извести. Для предупреждения разложения готового продукта применяют хлоргаз, разбавленный воздухом до содержания 15—18% хлора. Уходящий из аппарата остаточный газ («абгаз») пропускают через известковое молоко для улавливания остающегося в нем хлора (0,25—0,5%). Мешалки в аппарате приводятся в движение зубчатыми колесами 8 и вращаются в смежных бара-

банах в противоположных направлениях. Получающаяся в аппарате хлорная известь сыпается через бункер 9 в бочку 10. Производительность одного шестибарабанного аппарата Газенклевера около 1 т хлорной извести в сутки с содержанием 34—35% активного хлора.

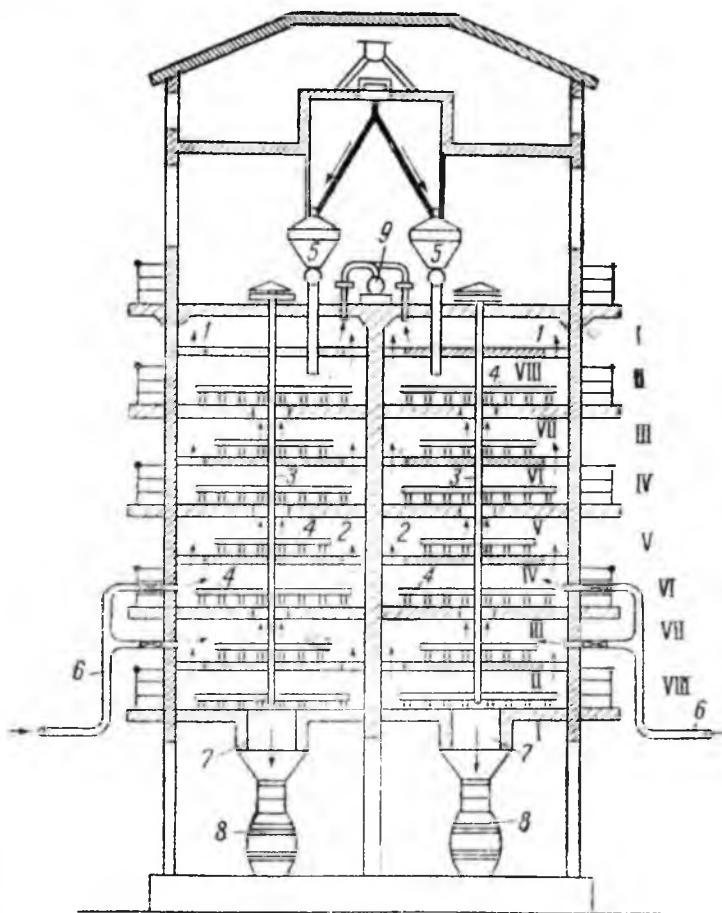


Рис. 96. Аппарат Бакмана:

1 — VIII — полки, 1 — отверстия в полках по периферии, 2 — отверстия в центре полок, 3 — вал. 4 — мешалки, 5 — бункеры для пушонки, 6 — трубы для подачи хлора, 7 — бункеры для хлорной извести, 8 — бочки, 9 — труба для отвода газа.

К недостаткам аппарата Газенклевера следует отнести небольшую производительность, загрузку пушонки вручную, необходимость частой очистки мешалок от налипшей хлорной извести.

Эти недостатки, присущие аппарату Газенклевера, в известной мере устранены в аппарате Бакмана.

Аппарат Бакмана, часто называемый камерой Бакмана (рис. 96), впервые был пущен в эксплуатацию в 1917 г. в Швеции.

В настоящее время аппараты такого типа являются наиболее распространенными установками для получения хлорной извести. По внешнему виду камера Бакмана представляет собой восьмигранную железобетонную башню общей высотой 22 м с поперечником 5 м. По высоте каждая камера разделена семью перегородками на восемь этажей — полок I—VIII, которые соединены друг с другом отверстиями 1 по периферии или отверстиями 2 в центре. Высота каждого этажа около 1,2 м. В целях лучшего обслуживания башен и экономии места их соединяют в группы (блоки) по 4, 6, 8, 10, 12 или даже по 16 шт. Через все полки камеры, в центре их, проходит чугунный вертикальный вал 3 с мешалками 4, делающий от 4 до 6 оборотов в час. Вращение вала с гребками обеспечивает как перемешивание пушонки на самих полках, так и передачу ее с одной полки на другую. На одних полках (четные номера) гребки, перемешивая пушонку, передвигают ее непрерывно от периферии к центру, на других (нечетные номера) при перемешивании хлорируемой пушонки она передвигается от центра к периферии. Таким образом загруженная сверху пушонка последовательно пересыпается с полки на полку через отверстия, расположенные по краям башни, или через отверстия около вала. Во избежание коррозии все металлические части внутри камеры покрываются кузбасским лаком. Для предупреждения разложения хлорной извести под влиянием тепла, выделяющегося при реакции, температура внутри камер поддерживается в пределах 35—40°. Для этого в междуэтажных перекрытиях зацементированы стальные змеевики (на рисунке не указаны), по которым проходит холодная вода или рассол, охлаждаемый в особой холодильной установке. Пушонка подается из бункеров 5 во вторую сверху камеру II, а хлоргаз поступает во вторую (иногда параллельно и в третью) камеру снизу по трубе 6 и проходит снизу вверх противотоком к пушонке. В верхней камере нет мешалки и она служит для осаждения пыли, уносимой газом. Готовая хлорная известь выгружается в бункеры 7, расположенные под нижней полкой. Из бункеров хлорная известь сыпается в бочки 8. Для улавливания хлора из абгаза, который уходит из аппарата по трубе 9, его предварительно пропускают через скруббер (на рисунке не указан) с известковым молоком. На некоторых заводах абгаз прямо выпускают в воздух, так как в нем содержание хлора ничтожно. Камеры Бакмана одинаково хорошо работают как на слабом хлоргазе (10—15%), так и на концентрированном (до 90%). Камеры обычно работают без перерыва в течение 6 мес., потребляя большей частью 65%-ный хлоргаз. Хлорная известь, получаемая в камерах Бакмана, содержит от 32 до 38% активного хлора.

Преимущество камер Бакмана по сравнению с аппаратами Газенклевера заключается в простоте их обслуживания, меньшем расходе электроэнергии, большей гигиеничности работы, большой производительности и возможности получения хлорной извести с большим процентом активного хлора при работе на газе с любой концентрацией хлора.

На 1 т хлорной извести с содержанием в ней 35% активного хлора расходуется 0,5 т негашеной извести (в пересчете на 100%-

ную), 0,37 т хлоргаза (в пересчете на 100%-ный), 27,5 квт-ч электроэнергии, 20 м³ воды. Производительность одной камеры около 8 т в сутки.

На некоторых заграничных заводах нашли применение аппараты новой конструкции, построенные по типу вращающихся барабанов, например Рудже (Франция и США) и Дэ-Нор (Италия). Преимущество аппаратов этого типа состоит в их большой производительности, автоматичности выгрузки, возможности работы с перерывами, 100%-ном поглощении хлоргаза и др.

Хлорная известь согласно ОСТ 59 должна быть белой, порошкообразной, без комков и содержать активного хлора: класса А — 35%, класса Б — 32%.

Определение процентного содержания активного хлора в хлорной извести производится по способу Пено титрованием мышьяковистой кислотой.

Примерный состав хлорной извести характеризуется следующими данными: 35—38% активного хлора, 28,5% CaCl₂, 13% Ca(OH)₂, 16% H₂O и 6,5% примесей CaCO₃ и др.

Хлорная известь упаковывается в деревянные бочки согласно ОСТ 357 емкостью 250, 100 и 50 л и в железные барабаны, а при мелкой расфасовке весом от 250 г до 10 кг — в бумажно-защитную тару. В США для упаковки хлорной извести начали применять нержавеющие гальванизированные металлические барабаны. Нормы по хранению хлорной извести и обращению с ней установлены ОСТ 3987.

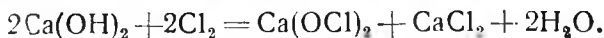
В. Производство хлоратов и белильных растворов

Значительное количество газообразного хлора потребляется в производстве хлоратов, из которых наибольшее значение имеет бертолетова соль KClO₃, применяющаяся в производстве спичек, взрывчатых и красящих веществ, в печатании тканей, в медицине и т. п.

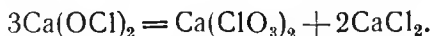
Производство бертолетовой соли

Химический способ производства бертолетовой соли

Известковое молоко подвергают хлорированию, причем первоначально в растворе образуется гипохлорит кальция по реакции:



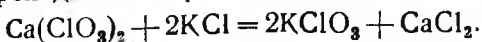
При дальнейшем насыщении раствора газообразным хлором гипохлорит кальция переходит в хлорат кальция по реакции:



Суммарно процесс хлорирования может быть выражен уравнением:



При действии хлористого калия хлорат кальция, находящийся в растворе, переходит в хлорат калия по уравнению:



После охлаждения такого раствора из него выделяются кристаллы бертолетовой соли, которые отфильтровываются и сушатся.

Принципиальная схема получения бертолетовой соли изображена на рис. 97.

В хлораторе 1 известковое молоко подвергается хлорированию до полной нейтрализации. Во избежание коррозии аппаратуры к

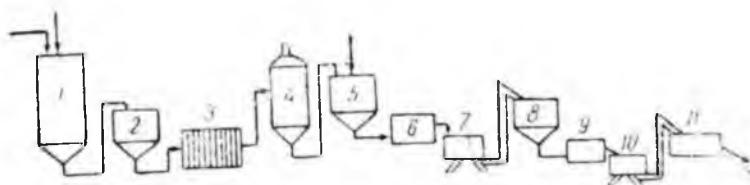


Рис. 97. Схема получения бертолетовой соли:

1 — хлоратор, 2 — «обезвреживатель», 3 — фильтрпресс, 4 — вакуум-аппарат, 5 — «обменник», 6, 9 — кристаллизаторы, 7, 10 — центрофуги, 8 — растворитель, 11 — вакуум-сушилка.

щелоку в аппарате 2, называемом «обезвреживателем», добавляют легко окисляющиеся хлором вещества (сахарную патоку, сахар или гипосульфит натрия).

Обезвреженные щелока, отфильтрованные от примесей на фильтрпрессе 3, упариваются до необходимой концентрации в вакуум-аппарате 4, откуда поступают в аппарат 5, называемый «обменником». В обменник добавляется раствор (или твердая соль) хлористого калия. Образовавшаяся в результате обменной реакции бертолетова соль поступает в виде раствора в кристаллизатор 6, где при охлаждении выпадает в осадок, который отфильтровывается на центрофуге 7. Полученная бертолетова соль не является товарным продуктом, так как загрязнена значительным количеством хлористого кальция. Фильтрат после первой кристаллизации, состоящий в основном из CaCl_2 с примесью небольшого количества $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, используется для получения твердого CaCl_2 или направляется в отброс.

Бертолетова соль высокой чистоты (не ниже 99%) получается перекристаллизацией технической бертолетовой соли. Для перекристаллизации техническую соль загружают в растворитель 8, где она растворяется в воде при нагревании паром. Полученный горячий насыщенный раствор KClO_3 охлаждается в кристаллизаторе 9, выпавший осадок отфильтровывается от маточника на центрофуге 10 и сушится в вакуум-сушилке 11. Высушенный продукт измельчают, упаковывают в железные бочки или барабаны и отправляют потребителю.

Ввиду того что сухая бертолетова соль взрывчата, особенно в присутствии органических веществ, операцию сушки ведут с соблюдением особых предосторожностей.

На получение 1 т бертолетовой соли практически расходуется 2,1 т газообразного хлора, 1,7 т негашеной извести, 0,85 т хлористого калия. Отход хлористого кальция в пересчете на 100%-ный CaCl_2 составляет около 3 т.

Электрохимический способ производства бертолетовой соли

Концентрированный нейтральный или слабо кислый раствор KCl подвергают электролизу в электролитических ваннах без диафрагмы, с графитовыми или магнетитовыми электродами. В слабо кислом или нейтральном растворе сначала образуется KClO , который по мере течения процесса переходит в KClO_3 по реакции:



По окончании электролиза осадок KClO_3 отфильтровывают и в дальнейшем подвергают тем же операциям, как и при химическом способе.

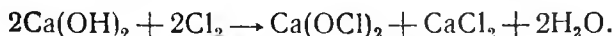
Подобным же образом (химическим или электрохимическим путем) готовят и NaClO_3 . В наиболее совершенных ваннах выход по току превышает 90%, напряжение 4,5—5,0 в, расход электроэнергии около 6500 квт-ч на 1 т бертолетовой соли.

Производство белильных растворов

Белильные растворы, широко применяемые в текстильной промышленности для беления тканей, представляют собой растворы кальциевых и натриевых солей хлорноватистой кислоты (гипохлориты). Белильные растворы получают двумя способами — химическим и электрохимическим.

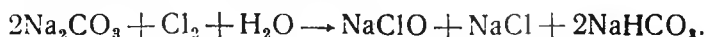
В настоящее время белильные растворы предпочитают получать химическим путем. Для этого пропускают газообразный хлор через известковое молоко, раствор едкого натра или раствор соды.

Реакция между известковым молоком и хлором протекает по уравнению:



Реакцию проводят с охлаждением, при температуре не выше 35°. Получаемый в этом случае раствор гипохлорита кальция содержит от 2 до 10% активного хлора. Если через раствор пропускать циркулирующий противотоком разбавленный хлоргаз, то можно обойтись и без дополнительного охлаждения. Хлорирование ведут почти до исчезновения щелочной реакции.

Растворы гипохлорита образуются при взаимодействии раствора соды и хлора по уравнению:

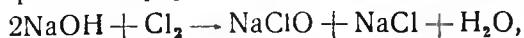


При дальнейшем хлорировании NaHCO_3 взаимодействует с Cl_2 по реакции:



Хлорирование соды заканчивают прежде, чем начнется выделение CO_2 , так как выделяющаяся CO_2 разлагает NaClO с образованием NaCl и O_2 и раствор получается малостабильный.

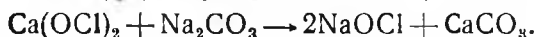
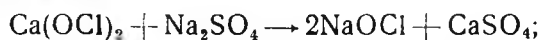
Если подвергать хлорированию едкий натр по реакции:



то можно получить растворы гипохлорита с содержанием до 25% активного хлора.

При условии избыточной щелочности растворы гипохлорита натрия могут храниться в течение 10—15 дней. Добавкой к растворам некоторых органических веществ стабильность растворов может быть еще более увеличена. В производственных условиях растворы гипохлорита натрия с большим процентом активного хлора получают в бетонных резервуарах, снабженных змеевиками для охлаждения раствора и мешалками для перемешивания массы во избежание местных перегревов, ведущих к быстрому разложению продукта.

Хлорированию подвергают 30%-ный раствор NaOH либо в резервуарах, либо в башнях с применением непрерывной циркуляции растворов. Это мероприятие позволяет получать растворы требуемых концентраций. Помимо перечисленных способов растворы гипохлорита натрия могут получаться в результате реакций обменного разложения гипохлорита кальция с сульфатом натрия или с содой по уравнениям:



Производство гипохлорита кальция

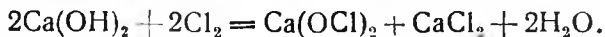
В последние годы стремятся получать гипохлорит кальция с содержанием активного хлора до 65% и выше. Чистый гипохлорит кальция $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, имеющий молекулярный вес 142,99 и обладающий четырьмя окислительными эквивалентами (хлорная известь только двумя), в пересчете на хлор ($4 \cdot 35,46 = 141,84$) содержит 99,2% активного хлора. Поступающий на рынок гипохлорит кальция не является чистой кальциевой солью хлорноватистой кислоты; он всегда содержит ряд примесей, понижающих процент активного хлора. Рыночный гипохлорит кальция чаще всего содержит 60—75% активного хлора, т. е. почти в два раза больше, чем хлорная известь. Это основное преимущество гипохлорита кальция. Кроме того, гипохлорит кальция больше растворим в воде, чем хлорная известь. Это свойство особенно важно при применении гипохлорита как в мирной промышленности, так и в военномехимическом деле (для дегазации ОВ). Стойкость гипохлорита кальция в смысле сохранения в нем процента активного хлора под влиянием света, температуры, уголекислоты воздуха также значительно выше, чем у хлорной извести. В последнее время для белины шерсти вместо перекиси водорода начали применять растворы гипохлорита, смешанные с каким-либо хлорорганическим соединением.

Все эти ценные качества гипохлорита кальция послужили толчком к его промышленному производству в значительных размерах. Большая тенденция к замене хлорной извести высокопроцентными гипохлоритами наблюдается в США, Японии, Англии, Германии, Франции и других странах.

Высокопроцентный гипохлорит кальция может быть получен различными методами. Принципиальное отличие всех этих методов от метода производства хлорной извести состоит в том, что хлорированию подвергается не твердый продукт — пушонка, а известковое молоко.

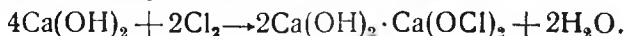
Обычно хлорируют известковое молоко с содержанием в нем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ около 400 г/л. Так как реакция хлорирования идет с выделением тепла (25 ккал на 1 моль вошедшего в раствор хлора), то во избежание разложения продукта в процессе производства хлорирование ведут при охлаждении и перемешивании.

Реакция взаимодействия между известковым молоком и газообразным хлором протекает по уравнению:



Технологический процесс производства твердых гипохлоритов кальция складывается из следующих основных операций: 1) приготовление концентрированного раствора известкового молока; 2) хлорирование раствора известкового молока при перемешивании и температуре 35—45°; 3) отделение твердого гипохлорита кальция от прохлорированной массы (фильтрованием, центрофугированием или отжимом); 4) сушка воздухом, подогретым до 80—100°; 5) прессование (не всегда). Готовый продукт содержит 65—75% активного хлора.

За границей торговые сорта различных образцов гипохлорита известны под названиями: «сикхлор», «капорит», «перхлорон», «Н.Т.Н.» и др. В последнее время начали получать высококачественную (стабильную) хлорную известь — двухосновную кристаллическую соль гипохлорита кальция по реакции:



Процесс хлорирования ведется в водной среде с последующим отделением маточного раствора, содержащего, главным образом, хлористый кальций, после чего полученные кристаллы двухосновного гипохлорита кальция отфильтровываются и сушатся. Этим методом достигается удаление из готового продукта большей части хлористого кальция и почти всей воды. Небольшое содержание в готовом продукте CaCl_2 и влаги гарантирует его высокую стабильность. В полученном таким путем двухосновном гипохлорите кальция содержится около 40% активного хлора.

Из-за большого содержания свободной щелочи — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ двухосновный гипохлорит во многих случаях не пригоден для промышленного использования. Значительно больший интерес представляет основной гипохлорит кальция состава $3\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образующийся непосредственно в процессе хлорирования суспензии двухосновного гипохлорита кальция. Для получения крупных кристаллов такого гипохлорита кальция необхо-

димо вести процесс при температурах выше 35°C . Полученные таким образом кристаллы гипохлорита по внешнему виду представляют собою заостренные иголки, в большинстве случаев с неправильными очертаниями. Теоретическое содержание активного хлора в таком кристаллическом основном гипохлорите кальция равно 70%. Практически, вследствие гидратации, содержание в нем активного хлора несколько меньше. Примерный состав отжатого продукта характеризуется такими данными: 57,2% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, 18,5% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 2,2% CaCl_2 и 3,5% CaCO_3 .

Г. Производство соляной кислоты и сульфата

Соляная кислота применяется в различных отраслях промышленности, например в производстве активированного угля, клея, хлористых солей аммония, бария, цинка, магния и др., в гидрометаллургии платины, золота и серебра, в гальванопластике, при производстве спирта гидролизом древесины, в дублении и крашении кожи, в красильном и ситцепечатном деле, в производстве красок, уксусной кислоты и т. д.

Сульфат натрия применяется в производстве стекла, сернистого натрия, глауберовой соли, ультрамарина, в мыловарении и других производствах.

В технике соляную кислоту получают тремя способами:

1. Разложением поваренной соли серной кислотой с одновременным получением сульфата натрия (сульфатный метод).
2. Синтезом из хлора и водорода.
3. Синтезом из хлора, водяного пара и угля.

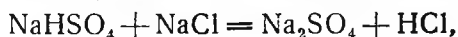
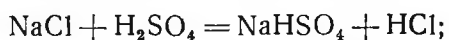
Другие способы получения соляной кислоты, например метод Гаргривс-Робинсона (из поваренной соли, сернистого газа, паров воды и кислорода воздуха), при хлорировании органических соединений (как побочный продукт), из хлористого сульфурила (SO_2Cl_2) и т. п. имеют только второстепенное значение.

Сульфатный способ производства соляной кислоты

Сульфатный метод является наиболее старым и до настоящего времени самым распространенным как за границей, так и в СССР. Первоначально по этому способу получали сульфат натрия, который служил исходным продуктом при производстве соды по способу Леблана. Образующийся при производстве сульфата хлористый водород долгое время являлся отбросом производства и выпускался в атмосферу. Лишь с 1790 г. его начали поглощать водой и таким образом получать соляную кислоту. Основными недостатками метода следует считать: 1) низкую концентрацию получаемого хлористого водорода, что дает возможность получить техническую соляную кислоту с содержанием не более 28—32% HCl ; 2) загрязнение полученной кислоты мышьяком, железом и другими примесями; 3) невозможность применения кислоты данной концентрации при работе с рядом органических соединений и др. Несмотря на это сульфатный способ и в настоящее время остается основным.

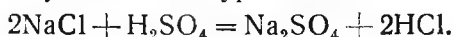
Производство соляной кислоты по сульфатному способу состоит из двух основных операций: а) получения газообразного хлористого водорода (и одновременно с ним сульфата натрия) и б) поглощения хлористого водорода водой с образованием соляной кислоты.

Реакция образования хлористого водорода и сульфата натрия в результате взаимодействия поваренной соли с серной кислотой в зависимости от условий процесса может протекать в одну или в две стадии. В ручных печах, которые в настоящее время нигде не применяются, процесс шел в две стадии по следующим реакциям:



т. е. сначала получались одна молекула хлористого водорода и одна молекула бисульфата натрия, который в дальнейшем, реагируя со второй молекулой NaCl, образует еще одну молекулу HCl и одну молекулу сульфата натрия.

В современных механических печах (типа Байера, Цана, а также вращающихся барабанных механических печах) реакция взаимодействия поваренной соли с крепкой серной кислотой обычно протекает в одну стадию по уравнению:



На некоторых заводах получение хлористого водорода и сульфата и в механических печах идет в две стадии.

Сырьем для производства хлористого водорода и сульфата натрия в механических печах служат измельченная поваренная соль («бузун») и концентрированная 92—93%-ная серная кислота.

Схема технологического процесса получения соляной кислоты из поваренной соли

Производство соляной кислоты и сульфата натрия состоит из следующих основных операций: 1) получение генераторного газа для нагревания механических сульфатных печей; 2) образование хлористого водорода и сульфата; 3) охлаждение и очистка газа от примесей; 4) поглощение хлористого водорода водой с образованием соляной кислоты.

Общая технологическая схема производства соляной кислоты представлена на рис. 98. В газогенераторе 1 получается генераторный газ, сжиганием которого в смеси с воздухом муфель механической сульфатной печи 2 нагревается до температуры около 550°. В муфель печи 2 сверху из бункера 3 через шнековый питатель 4 поступает поваренная соль, а из напорного бака 5 через мерник 6 непрерывно подается 92—93%-ная серная кислота. Перемешивание соли и кислоты в муфеле производят с помощью вращающегося вала с гребками, снабженными керамиковыми зубьями. Вращение вала и гребков производится от зубчатой передачи 7. Продукты сгорания генераторного газа выходят из печи через штуцер 8 в дымовую трубу. Из печи 2 расплавленный сульфат

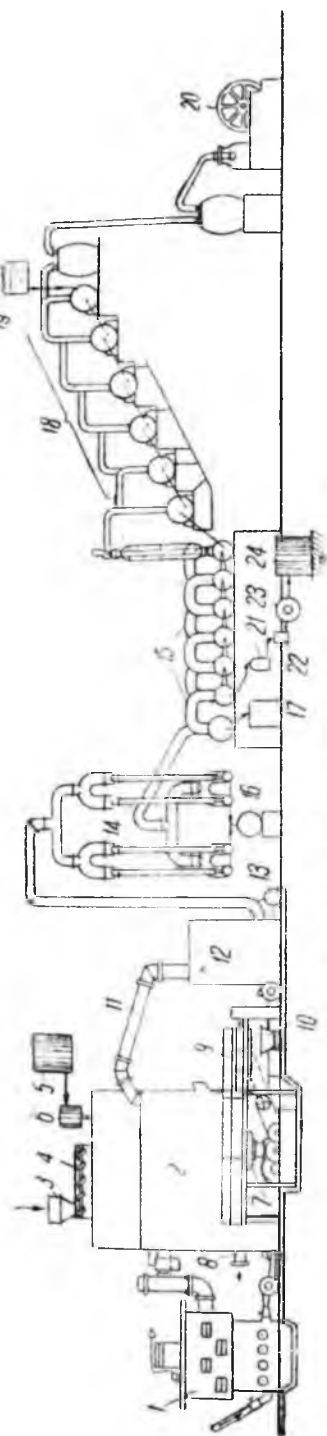


Рис. 98. Схема производства соляной кислоты.

1 — газогенератор, 2 — печь, 3 — бункер для соли, 4 — инертный бак для серной кислоты, 5 — инертный бак для серной кислоты, 6 — мерник, 7 — зубчатая передача, 8 — штуцер для выхода топочных газов, 9 — шаровая мельница, 10 — вагонетка, 11 — газопровод, 12 — башня, 13 — сборник для грязной кислоты, 14 — керамический холодильник, 15 — керамические сосуды, 16, 17 — сборники для грязной кислоты, 18 — поглотительные сосуды, 19 — бак для чистой воды, 20 — эксгаузер, 21 — контрольный стакан, 22 — мерник готовой продукции, 23 — пульзометр, 24 — хранилище готового продукта.

фат натрия поступает в шаровую мельницу 9, в которой охлаждается и размалывается до тонкого порошка. Готовый сульфат сыпается в вагонетку 10 и направляется на склад или к потребителю.

Образующийся хлористый водород с температурой 375—400° из муфеля печи 2 по газопроводу 11 поступает на очистку от примесей (мелкие частицы сульфата, капельки H_2SO_4 и др.) в башню 12 с насадкой из колец Рашига. Конденсирующаяся в башне грязная соляная кислота, содержащая 7—16% H_2SO_4 , выводится в сборник грязной кислоты 13. Пройдя газопровод и башню, газы охлаждаются до 100°. Окончательное охлаждение газа до 25—30° осуществляется в керамических холодильниках 14 и в последовательно расположенных керамических сосудах 15, орошаемых сверху (летом) холодной водой. Из сосудов-охладителей газы поступают в систему потлотительных сосудов 18. Поглощение хлористого водорода происходит при поверхностном соприкосновении газа и воды (или слабой кислоты) по принципу противотока: поглощающая жидкость идет самотеком из сосуда в сосуд, а газ движется навстречу. Таким образом наиболее концентрированный газ встречается с наиболее крепкой кислотой и, наоборот, в конце поглотительной системы слабый газ встречается с слабой кислотой или, наконец, чистой водой, поступающей из бака 19.

При поглощении хлористого водорода водой выделяется тепло, которое отводится наружным охлаждением водой

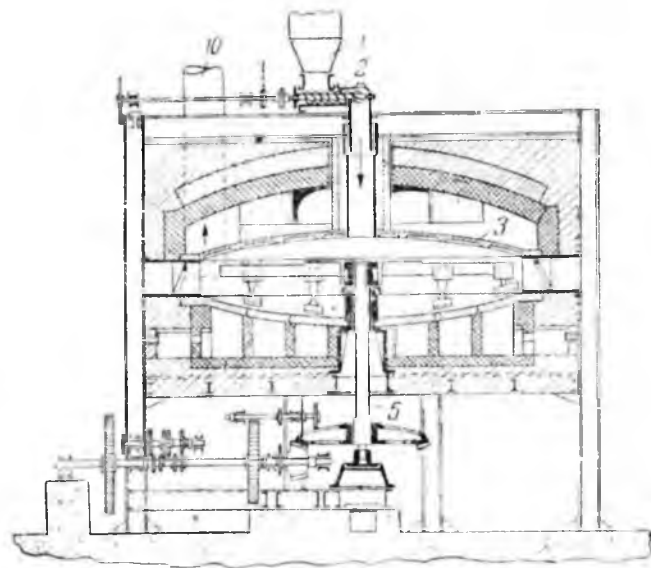
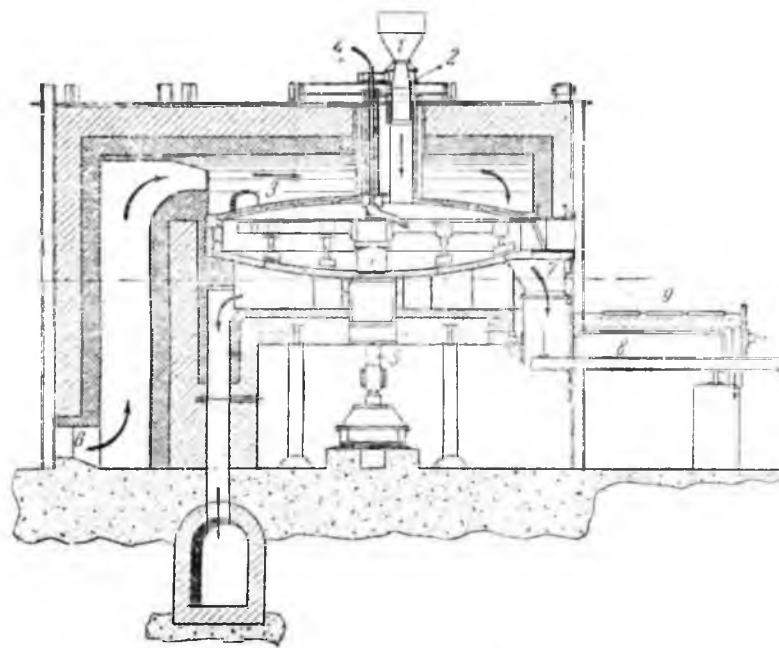


Рис. 99. Механическая печь типа Байера:

1 — бункер, 2 — шнековый питатель, 3 — муфель, 4 — труба для подачи кислоты, 5 — вал, 6 — топка, 7 — воронка, 8 — трубчатая мельница, 9 — водяная рубашка, 10 — труба для отвода хлористого водорода.

поглотительных сосудов или охлаждением горячей соляной кислоты в последовательно включенных змеевиках, погруженных в резервуары с холодной водой. Для просасывания газа из печи через всю поглотительную систему в конце ее устанавливается керамиковый эскгаустер 20. Готовая соляная кислота из первого поглотителя (продукционного) после охлаждения водой в керамиковом змеевике от 40—60° до 20—25°, пройдя контрольный стакан 21 для определения крепости готовой продукции, поступает в мерник 22, из которого пульзометром 23 с помощью сжатого воздуха передавливается в хранилище 24.

Для получения соляной кислоты в настоящее время применяются почти исключительно механические муфельные сульфатные печи, в которых реакция между поваренной солью и серной кислотой чаще всего идет в одну стадию.

Механическая печь типа Байера (рис. 99) имеет окруженный кирпичной кладкой муфель из огнестойкого и кислотоупорного шамотного кирпича. Поваренная соль непрерывно загружается из бункера 1 посредством шнекового питателя 2 в муфель 3. Одновременно туда же по трубе 4 поступает 92—93%-ная серная кислота.

В центре муфеля проходит чугунный вал 5 с гребками, на которых укреплены керамиковые зубья. Гребки с зубьями расположены таким образом, что при вращении вала 5 они обеспечивают более тесное соприкосновение серной кислоты с поваренной солью и передвижение реакционной массы от центра к периферии. Обогрев муфеля производится сжиганием в топке 6 генераторного газа в смеси с воздухом. Горячий сульфат натрия через воронку 7 попадает в трубчатую мельницу 8 с водяной рубашкой 9; здесь он охлаждается и затем стальными шарами размалывается в порошок. Выделяющийся при разложении поваренной соли хлористый водород по трубе 10 направляется на охлаждение и поглощение водой в абсорбционную установку.

Температура внутри муфеля поддерживается в пределах 500—550°; температура обогревающих топочных газов 950—1000°.

Производительность печей составляет от 10 т технической соляной кислоты в сутки и выше. Для нормальной работы печи необходимо правильное соотношение между загружаемой солью и серной кислотой и равномерный обогрев. Концентрация получаемого хлористого водорода 35—40%. В зависимости от концентрации хлористого водорода можно получить соляную кислоту различной крепости.

Для получения 1 т 27,5%-ной соляной кислоты расходуется 440 кг NaCl (с содержанием 98,5% NaCl) и 420 кг купоросного масла.

Абсорбция хлористого водорода

Для поглощения хлористого водорода применяются поглотители различных систем: керамиковые баллоны, абсорберы Целляриуса, абсорберы Мейера, гранитные башни и др.

Абсорбер Целляриуса (рис. 100) представляет собой керамиковый сосуд полуцилиндрической формы, в верхней части

которого имеются два штуцера для входа и выхода хлористого водорода. Сбоку абсорбер Целляриуса имеет два отверстия для входа и выхода кислоты. В летнее время сосуды сверху орошаются водой.

Абсорберы Мейера (рис. 101) имеют овальную форму и удобны тем, что их производительность по сравнению с абсорберами Целляриуса значительно больше.

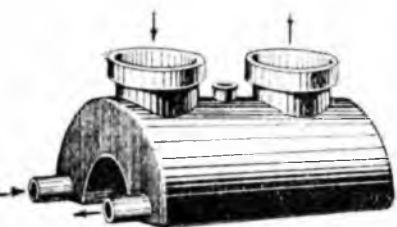


Рис. 100. Абсорбер Целляриуса.

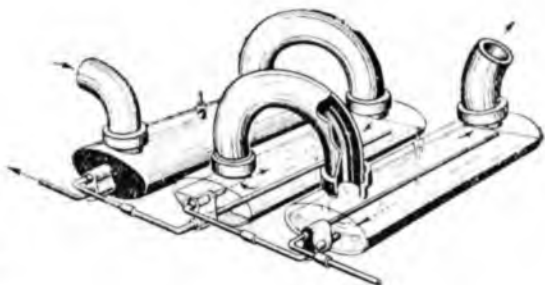


Рис. 101. Абсорбер Мейера.

В башенном (английском) способе газы, охлажденные до 60—70° в длинном газоходе, поглощаются в нескольких башнях с кислотоупорной насадкой, орошаемой водой. Поглощение газа водой в башнях осуществляется противотоком.

Материалом для башен может служить уральский гранит или другие кислотоупорные материалы. Башенная установка отличается большой производительностью, требует мало места, проста в обслуживании и надежна в работе.

Качество продукции

Техническая соляная кислота должна отвечать требованию ОСТ 6731, согласно которому она разделяется на два сорта: сорт А и сорт Б.

Сорт А должен содержать не менее 31% HCl , содержание SO_3 не должно превышать 0,6%. По внешнему виду кислота сорта А может иметь слабо желтую окраску и не должна содержать осадка.

Сорт Б должен содержать не менее 27,5% HCl и не более 0,6% SO_3 . Цвет кислоты — слабо желтый, осадка не должно быть.

Готовую соляную кислоту испытывают на содержание в ней HCl , SO_3 , $\text{Fe} + \text{Al}$ и As и определяют ее уд. вес при 15°.

Получаемый одновременно с соляной кислотой сульфат натрия должен отвечать по качеству условиям ОСТ 48 и содержать 93—95% Na_2SO_4 . Готовый продукт испытывают, главным образом, на содержание в нем неразложившегося NaCl и свободной H_2SO_4 . В отдельных случаях определяют нерастворимый остаток $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ и др.

Синтетическая соляная кислота

В ряде стран хлористый водород получают синтезом из водорода и хлора. Полученная этим способом соляная кислота в случае поглощения хлористого водорода дистиллированной водой отличается высокой чистотой.

Реакция идет по уравнению:



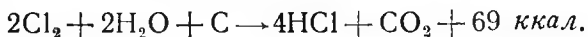
Реакция протекает при температуре около 1200° без изменения объема и с большим выделением тепла.

Во избежание загрязнения хлористого водорода хлором синтез проводят с некоторым избытком водорода (3—5%).

Полученный хлористый водород охлаждают в холодильнике, затем поглощают водой в абсорберах. Образующаяся крепкая соляная кислота вытекает из абсорбера и поступает в хранилище. Отходящие газы, содержащие небольшое количество хлористого водорода, проходят через керамиковые башни, орошаемые водой, для окончательного поглощения хлористого водорода, после чего газы эксгаустером выбрасываются в атмосферу.

Кварцевая контактная печь, в которой происходит синтез (рис. 102), представляет собой вертикальную кварцевую трубу 1 высотой 6 м и диаметром 0,4 м, обернутую металлической сеткой 2. В нижнюю часть трубы входит горелка 3, состоящая из двух кварцевых концентрически расположенных труб. Хлор поступает в горелки снизу по внутренней трубе 4, снабженной наверху отверстиями. Через внешнюю трубу 5 поступает водород. Здесь газы соединяются и образуют пламя в виде факела, после чего подогрев прекращают. Температура процесса поддерживается около 1100 — 1200° за счет экзотермичности реакции.

Помимо непосредственного синтеза из элементов соляная кислота получается при пропускании хлор-газа в смеси с водяным паром через раскаленный кокс или уголь. Процесс образования HCl может быть выражен уравнением:



Если пропускать смесь хлора с водяным паром через камеру с древесным углем, нагретую до 600° , то хлор почти полностью превращается в HCl. При понижении температуры процент превращения уменьшается. Замена древесного угля коксом или активированным углем дает возможность вести реакцию соответственно при 450 и 400° .

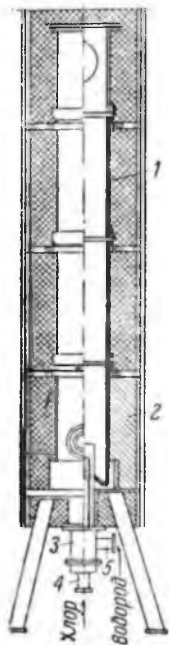


Рис. 102. Контактная печь:

- вертикальная кварцевая труба,
- металлическая сетка, 3 — горелка,
- труба для хлора,
- 5 — труба для водорода.

На практике обычно работают с древесным углем, к которому в качестве катализатора добавляют окись железа; уголь загружают периодически в цилиндрические генераторы, через которые продувается снизу смесь хлора и водяного пара. Выходящий из генераторов газ содержит около 70% HCl и 18—20% CO_2 . Такая высокая концентрация HCl позволяет получать соляную кислоту с содержанием 32—35% HCl .

Газы, содержащие HCl , по выходе из печей или генераторов имеют высокую температуру. Охлаждение их ведут в ряде последовательно включенных гранитных башен или в кварцевых трубах, способных выдерживать резкое изменение температуры, после чего охлажденные газы поглощаются водой. На рис. 103 представлена схема производства соляной кислоты синтетическим путем. Аппаратура для абсорбции HCl изготовлена из плавленного кварца (витреозила). Выйдя из реакционной печи 1, хлористый водород охлаждается в кварцевом холодильнике 2, из которого направляется в абсорбционную систему 3. Необходимая для абсорбции вода поступает сверху по трубе 6 сначала в абсорбционную башню 7,

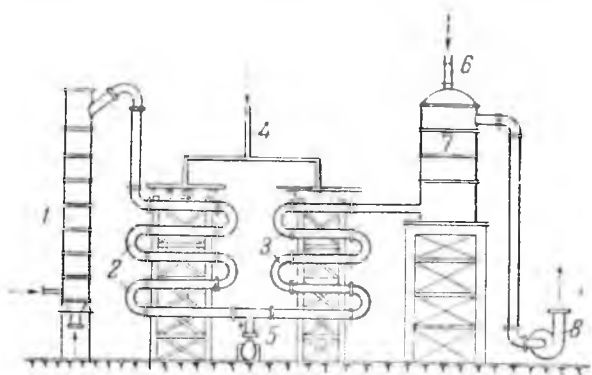


Рис. 103. Схема производства синтетической соляной кислоты:

1 — реакционная печь, 2 — холодильник, 3 — абсорбционная система, 4 — вход воды, 5 — выход соляной кислоты, 6 — вход воды в башню, 7 — абсорбционная башня, 8 — эксгаустер.

а затем в абсорбционную систему 3. Поглощение HCl водой осуществляется по принципу противотока. Готовая соляная кислота выводится из системы по трубе 5. Для протягивания хлористого водорода через абсорбционную систему в конце ее установлен эксгаустер 8.

Подобная установка позволяет получить в сутки 16—18 т чистой бесцветной соляной кислоты концентрацией 33—35% HCl .

На получение 1 т 27,5%-ной соляной кислоты, соответствующей по качеству требованиям ОСТ 6731, расходуется 275 кг хлоргаза, 8 кг водорода, 20 м³ воды на охлаждение и 0,7 м³ дистиллированной воды на абсорбцию для получения химически чистой соляной кислоты.

Хранение и перевозка соляной кислоты

Соляная кислота хранится в баках из песчаниковых плит, проваренных в смоле, или в деревянных резервуарах различной емкости (3—10 м³), изготовленных из сосновых досок, предварительно хорошо просмоленных смесью из канифоли, вара и газовой смолы. В последнее время начали применяться гуммированные (обложенные внутри резиной) деревянные или железные баки.

Транспортируют готовую соляную кислоту в стеклянных бутылках емкостью 30—45 л, закупоренных глиняными пробками на глиняной замазке. Бутылки предварительно устанавливают в плетеные корзины и обкладывают соломой или стружкой.

В последнее время как за границей, так и у нас соляную кислоту начали транспортировать в гуммированных цистернах.

Литература

1. Гвоздев Н. В., Производство соляной кислоты и сульфата, Госхимиздат, 1933.
 2. Стендер В. В., Электролитическое производство хлора и щелочей, ОНТИ, 1935.
 3. Генин Л. С., Производство хлора, Оборонгиз, 1938.
-

ГЛАВА VII

НАТРИЕВЫЕ ЩЕЛОЧИ

А. Производство соды

Слово «сода» служит общим названием ряда важнейших химических продуктов, имеющих широкое применение в промышленности и в быту. Сюда относятся:

- 1) кальцинированная, или углекислая, сода Na_2CO_3 ;
- 2) бикарбонат, или двууглекислая (очищенная), сода NaHCO_3 ;
- 3) кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и
- 4) каустическая сода, или едкий натр, NaOH .

Кальцинированная сода в больших количествах применяется в мыловарении, в стекольной, в текстильной, целлюлозной и писчебумажном производствах, в металлургии, в кожевенном производстве, в быту и т. д. Бикарбонат применяется в пищевом, кондитерском и химико-фармацевтическом производствах, в производстве искусственных минеральных вод, в медицине, в противопожарной технике для наполнения огнетушителей т. д. Кристаллическая сода применяется в производстве химико-фармацевтических препаратов и реактивов.

Едкий натр, или каустик, широко применяется в производстве органических красителей, мыловарении, в писчебумажном и текстильном производствах, для очистки минеральных масел и т. п.

Разностороннее и все возрастающее потребление содовых продуктов стимулирует непрерывный рост их производства во всех промышленных странах. Годовая мощность содовых заводов во всем мире (без СССР) составляла в 1939 г. по кальцинированной соде ориентировочно 8,9 млн. т¹.

Первое место по производству соды принадлежит США, которые до второй мировой войны производили свыше 40% мировой продукции, за ними шли Англия, Германия, Япония и Франция.

Развитие производства соды в СССР за период с 1913 по 1938 г. характеризуется следующими цифрами:

Годы	1913	1929	1934	1938
Выработка кальцинированной соды в тыс. т	159,8	238,0	396,2	600,0

¹ В 1913 г. во всем мире было произведено 3 млн. т содовых продуктов² а в 1937 г. около 7,5 млн. т.

Таким образом уже в 1938 г. производство соды в СССР превысило довоенную выработку 1913 г. более чем в три раза.

Кальцинированная сода Na_2CO_3 представляет собой белый кристаллический порошок с уд. весом 2,5. Безводная кальцинированная сода плавится при температуре около 850° ; теплота растворения Na_2CO_3 равна 5,64 ккал, поэтому при растворении безводной кальцинированной соды в воде выделяется значительное количество тепла. Растворимость Na_2CO_3 в воде растет с повышением температуры (до определенного предела): в 100 ч. воды при 0° растворяется 7 ч., при 25° — 28,5 ч. Растворимость Na_2CO_3 в растворах NaCl меньше, чем в чистой воде. Минимальная растворимость Na_2CO_3 достигается при содержании в растворе 18% NaCl и составляет 9,65%.

История производства соды

Сода была известна уже в глубокой древности. Первоначально соду добывали из рапы естественных содовых озер или из золы некоторых морских водорослей, содержавшей до 25% соды. Получавшийся таким способом технический продукт был загрязнен посторонними примесями и содержал не более 50% чистой соды.

Добыча соды из содовых озер была невелика. Природные содовые озера находятся в США, Египте, Южной Америке и других странах.

В СССР содовые озера промышленного значения имеются в Западной Сибири в Кулундинской степи, вблизи Славгорода. Они расположены двумя группами: Петуховская и Михайловская (Танатар).

Из озер, расположенных в странах с жарким климатом, сода выпадает летом в виде троны (урао) состава $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В сибирских озерах сода выпадает в зимнее время после сильных морозов в виде десятиводной кристаллической соды $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Добыча соды из рапы содовых озер не потеряла своего значения и в настоящее время. Так, например, в США в 1938 г. было получено около 100 тыс. т природной соды. Для СССР, располагающего огромными запасами природной соды, получение ее и теперь представляет значительный интерес.

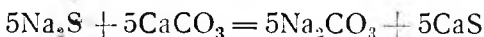
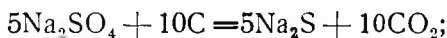
Высокая стоимость соды (в начале XIX в. сода продавалась по цене более 500 руб. за тонну) и ограниченный масштаб ее производства препятствовали развитию таких важных отраслей промышленности, как стеклоделие, мыловарение, кожевенное дело и др. Необходимость получать дешевую соду в достаточном количестве и хорошего качества послужила толчком к изысканию способа получения искусственной соды из более доступного сырья. В 1791 г. француз Леблан предложил такой способ, основанный на использовании хлористого натрия.

Производство кальцинированной соды по способу Леблана

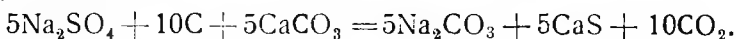
Сущность способа Леблана заключается в сплавлении при высокой температуре смеси сульфата натрия, известняка и угля. Образующийся содовый плав (сырая сода) подвергается операции выщелачивания водой для извлечения из него соды. Полученный щелок по отстаиванию очищается, выпаривается, прокаливается (кальцинируется) и измельчается. Кальцинированная сода, очищенная от соединений железа, глинозема, едкого натра и других примесей, носит название рафинированной соды.

Теория леблановского процесса

Получение соды по способу Леблана можно представить следующими уравнениями:



или суммарно:



Эти реакции протекают при $850-950^\circ$. Согласно приведенным реакциям сначала получается сернистый натрий, который, вступая в обменное разложение с углекислым кальцием, дает углекислый натрий и сернистый кальций.

Отдельные операции производства соды по способу Леблана

Производство соды по способу Леблана складывается из следующих операций:

1) приготовления исходной смеси, 2) получения сырого содового плава, 3) выщелачивания плава, 4) осветления и очищения щелока, 5) упаривания щелока, 6) кальцинирования соды.

Требования к сырью и приготовление смеси

По суммарному уравнению на 100 ч. Na_2SO_4 необходимо затратить около 70 ч. CaCO_3 и 17 ч. углерода. На практике обычно на 100 ч. сульфата натрия берут от 90 до 120 ч. известняка и от 35 до 70 ч. каменного угля. Такое значительное расхождение между теоретически требуемым количеством исходных материалов и практически необходимым объясняется наличием примесей в исходных сырых материалах, неизбежными технологическими потерями и т. п.

Сульфат натрия применяется в виде крупнозернистого однородного порошка. Содержание Na_2SO_4 должно быть не ниже 94%, хлористого натрия — не более 1%. При большем содержании NaCl плав получается более плотным, что затрудняет его выщелачивание. Свободной серной кислоты должно быть не более 1,5—2,0% (считая на SO_3), так как серная кислота, взаимодействуя с углекислым натрием, образует сернокислый кальций, кото-

рый при выщелачивании плава вступает в обменное разложение с углекислым натрием, чем понижает выход соды.

Углекислый кальций (или мел) должен содержать минимальное количество кремнекислоты, глинозема и железа. Наличие значительных количеств этих примесей приводит к образованию с содой нерастворимых силикатов. Известняк должен содержать 96—98% CaCO_3 . Перед употреблением известняк (мел) измельчается до кусочков диаметром в 3—5 мм.

Каменный уголь не должен содержать значительного количества золы, так как последняя заключает в себе известняк, кремнекислоту и глинозем, которые образуют с содой двойные нерастворимые силикаты. Желательно применять уголь с содержанием золы не больше 10%, серы — не больше 1,5—2,0% и азота — не больше 0,5—0,75%. Азот в конце плавки превращается в цианистое соединение $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, переходящее при прокаливании в окись железа, загрязняющую соду.

Тщательное смешивание сырых материалов и их измельчение производятся в вальцах или дезинтеграторах.

Получение содового плава

Для прокаливания смеси сульфата, известняка и угля применяются вращающиеся цилиндрические механические печи периодического или непрерывного действия. Эти печи отапливаются твердым, жидким или газообразным топливом. На рис. 104 изображена

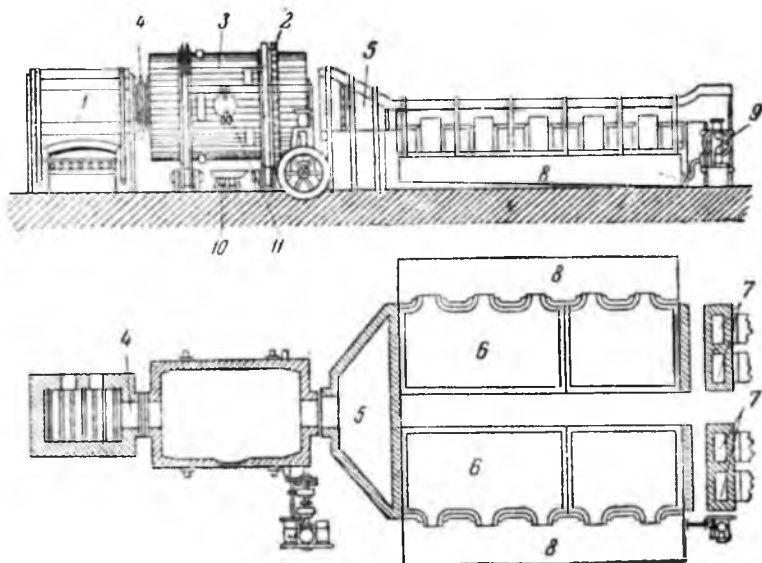


Рис. 104. Механическая печь для получения содового плава по способу Леблана:

1 — топка, 2 — шестерни, 3 — железный футерованный цилиндр, 4, 5 — каналы, 6 — железные коробки, 7 — боров, 8 — сборные коробки, 9 — насос, 10 — вагонетка, 11 — отверстие для загрузки и выгрузки материалов.

механическая печь периодического действия. Она состоит из топki 1, медленно вращающегося (посредством шестерен 2) горизонтально расположенного железного цилиндра 3, футерованного внутри огнеупорным кирпичом. Продукты горения из топki 1 поступают по каналу 4 в печь 3, откуда, пройдя канал 5, направляются в камеры, в которых расположены железные коробки 6, служащие для упарки содовых щелоков. Продукты горения проходят сверху коробок над поверхностью щелока и вместе с парами воды через борз 7 выбрасываются в атмосферу.

Перед фронтом коробок 6 расположены сборные коробки 8, куда спускают частично упаренный щелок. Последний насосом 9 перекачивается в чрены для дальнейшего концентрирования. Загрузка сырых материалов в печь и выгрузка из нее готового плава в вагонетки 10 осуществляются через отверстие 11.

Механическая печь диаметром 3,8 м при длине около 9 м (наружные размеры) перерабатывает за одну операцию (примерно за 3—3,5 часа) около 30 т смеси. Существуют печи и большей производительности, перерабатывающие за одну операцию до 80 т смеси, что обеспечивает получение 150 т соды в сутки.

Хороший содовый плав представляет собой твердую пузырчатую массу, окрашенную в темносерый цвет и имеющую примерно следующий состав (табл. 18):

Таблица 18

Состав содового плава в процентах

Растворимые соли				Нерастворимые соли							
Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Na_2SO_4	NaCl	CaS	CaO	CaCO_3	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	C
46,15	0,59	0,35	0,67	32,47	1,70	9,69	0,40	2,69	1,02	0,79	3,50

Выщелачивание

Для выщелачивания «сырого» содового плава применяют аппараты Чанкса (рис. 105), представляющие собой четыре или пять прямоугольных железных ящиков I, II и т. д. с сетчатыми «ложными» днищами 1, на которые помещаются куски плава. Каждый аппарат Чанкса обычно состоит из пяти отделений: три из них находятся в работе, одно выгружается от выщелоченного плава и одно загружается свежим плавом из печей. Каждое отделение аппарата Чанкса снабжено трубой 2 с патрубками 3 для подвода пара (процесс выщелачивания при нагревании совершается быстрее и полнее), трубой 4 с патрубками 5 (над каждым ящиком) для подачи воды и выпускными кранами 6 для спуска слабых щелоков в сборник 7. Готовый щелок помощью вращающихся спусковых труб 8 поступает по жолобу 9 в сборный резервуар 10, откуда по трубе 11 паровым инжектором 12 (или насосом) перекачивается

в аппараты для концентрирования. Вертикальные трубы 13 служат для перевода щелока из одного ящика в другой. Выщелачивание ведут по принципу противотока, т. е. наименее концентрированные щелока (свежая вода) вступают во взаимодействие с наиболее бедным по содержанию соды плавом. Температура выщелачивания поддерживается около 50° . Щелок из аппаратов Чанкса содержит около 15% Na_2CO_3 , 3—3,5% NaOH , 1,5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1,3% Na_2S и взвешенные твердые вещества.

Для отделения последних перед концентрированием щелока подвергают отстаиванию. Процесс отстаивания длится около суток

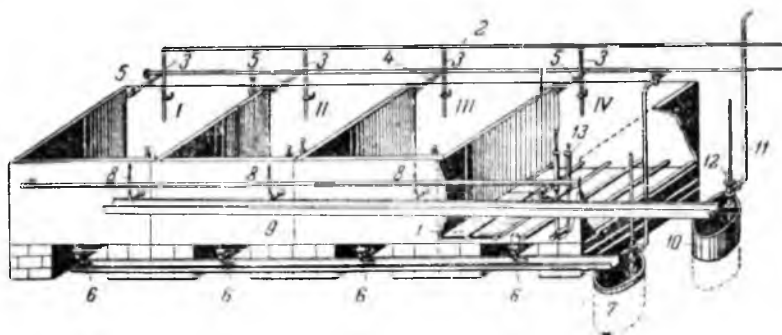


Рис. 105. Аппарат Чанкса для выщелачивания сырого содового плава:

I, II, III, IV — прямоугольные железные ящики, 1 — „ложное дно“, 2 — труба для подачи пара, 3 — патрубки для подачи пара в ящики, 4 — труба для подачи воды, 5 — патрубки для подачи воды в ящики, 6 — выпускные краны для спуска слабых щелоков, 7 — сборник слабых щелоков, 8 — вращающиеся спускные трубы, 9 — жолоб, 10 — сборный резервуар для крепкого щелока, 11 — труба для откачки крепкого щелока, 12 — паровой инжектор, 13 — вертикальные трубы для перевода щелока из одного ящика в другой.

при 40° (во избежание кристаллизации солей). Осадок из отстойников содержит SiO_2 , CaS , Na_2S . Остатки после выщелачивания плава выгружаются из аппаратов Чанкса и поступают на дальнейшую переработку для извлечения из них серы.

В сыром содовом щелоке после отстаивания все же содержатся некоторые примеси (Na_2S и др.), которые загрязняют соду. К этим примесям относится также и железо, присутствующее в щелоке в виде различных соединений, главным образом, в форме двойного соединения $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{FeS}$, окрашивающих соду в желтый цвет. Освободиться от этих соединений возможно за счет разрушения каким-либо образом Na_2S , сернистое же железо в этом случае легко выпадает в осадок. Для освобождения от Na_2S щелок подвергают карбонизации и окислению. Для карбонизации применяется газ известково-обжигательных печей, а для окисления — металлические окислы, растворимые в едкой щелочи, например гидрат закиси марганца. В процессе карбонизации NaOH , Na_2S и NaHCO_3 переходят в Na_2CO_3 . Как только Na_2S перейдет в Na_2CO_3 , FeS переходит в нерастворимую форму и выпадает в осадок. Под влиянием CO_2 совершается частичное разложение алюмината натрия и кремнекислого натрия с выделением Al_2O_3 и SiO_2 .

Содовый щелок после осветления и очистки содержит около 200 г Na_2CO_3 в 1 л, а также некоторые количества NaCl , Na_2SO_4 , NaOH , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 и др.

Упаривание и кристаллизация щелока

Получение соды из щелока можно вести различными путями:

1) упариванием щелока досуха; при этом все примеси, находящиеся в щелоке, переходят в продукт и тем самым его загрязняют;

2) дробной кристаллизацией с постепенным удалением из маточного раствора кристаллов соды.

В первом случае получается один сорт соды, которая содержит много NaOH (сода для мыловаренных и бумажных фабрик); во

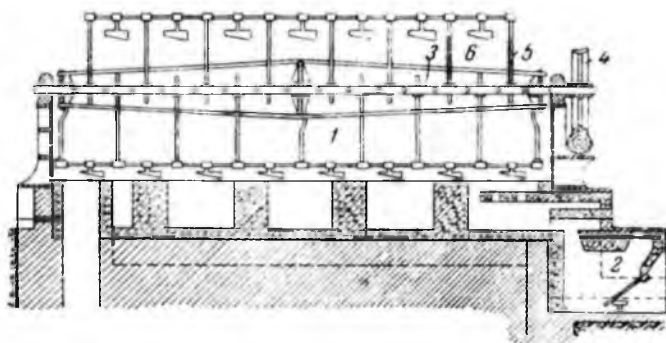


Рис. 106. Аппарат Телена для упаривания содовых щелоков:

1 — выпарной аппарат, 2 — топка, 3 — вал,
4 — шкив, 5 — рама, 6 — косые гребки.

втором случае можно получить несколько сортов соды различной чистоты.

Для упаривания щелока обычно применяют аппарат Телена (рис. 106).

Корпус аппарата представляет собой железный полуцилиндр, обогреваемый снизу топочными газами, идущими из топки 2 и выходящими с противоположного конца. В выпарном аппарате 1 вместе с валом 3, получающим вращение от шкива 4, вращаются соединенные с последним четыре рамы 5 с рядом косых гребков 6 на каждой из них.

Гребки при вращении вала, касаясь его дна, захватывают и передвигают выделившиеся кристаллы соды к одному концу резервуара, откуда особым черпаком, прикрепленным к штанге, находящейся на оси, вычерпываются и удаляются из резервуара. В аппарате Телена при диаметре в 2,5 м и длине 7 м можно получить от 5 до 7,5 т соды в сутки. Полученные кристаллы состоят из одноводной соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), которая при правильном ведении кристаллизации весьма чиста и содержит лишь немного Na_2SO_4 , NaCl и др. Почти все примеси содового раствора остаются в маточнике, который по мере накопления в нем примесей выпускается.

Кальцинирование, измельчение и упаковка

Полученная одноводная сода для перевода в безводную прокаливается, или кальцинируется, в механической печи Телена, отличающейся от описанной выше тем, что она делается закрытой и снабжена качающимися гребками, а не вращающимися, как это имеет место при использовании ее для упаривания и кристаллизации. Для перевода NaOH , имеющегося в сырой соде, в Na_2CO_3 кальцинацию ведут в присутствии древесных опилок. При этом содержащиеся в соде сернистые соединения переводятся также в углекислые. После кальцинации сода подвергается измельчению на бегунах, мельницах или в дезинтеграторах и в виде порошка поступает на упаковку в деревянные, выложенные бумагой, бочки емкостью до 500 кг или в мешки, вмещающие 70—80 кг готовой соды.

Состав, свойства и сорта леблановской соды

Обыкновенная кальцинированная сода, поступающая в продажу в виде порошка белого цвета (желтый или красноватый оттенок указывает на плохие качества), содержит Na_2CO_3 от 82 до 93%, NaOH — до 2%, неокисленных сернистых соединений — до 1%, Na_2SO_4 — до 0,6%, нерастворимых примесей (SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3) — не больше 1—1,3%, влаги — до 0,5—0,6%.

Повышение чистоты леблановской соды достигается перекристаллизацией обыкновенной соды из воды, причем полученная таким образом сода после прокаливания содержит до 98,5% Na_2CO_3 («кристаллическая сода»). Примерный состав различных сортов леблановской соды приведен в табл. 19.

Таблица 19

Состав различных сортов леблановской соды в процентах

Сорта соды	Na_2CO_3	NaCl	Na_2SO_4	NaOH	Na_2S	Na_2SiO_3	Нерастворимый осадок	H_2O
Кальцинированная .	83,7	3,3	9,5	0,75	0,4	0,8	0,85	Не определялось
Кристаллическая . .	98,2	0,7	1,1	—	—	—	—	То же

Способ Леблана вызвал к жизни ряд новых производств и сильно ускорил дальнейшее развитие и совершенствование уже существовавших. С момента возникновения этого способа начинается быстрое развитие производства серной кислоты; большие количества «отбросного» хлористого водорода обусловили развитие производства хлора (способы Вельдона и Дикона), хлорпродуктов (хлорная известь, хлораты и др.); сернистый кальций,

долгое время не находивший применения, стали использовать для получения из него серы и гипосульфита.

До 1873 г. способ Леблана был единственным промышленным способом получения соды, так как другой способ, основанный на использовании природного криолита ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$), не получил промышленного значения. Однако наряду с достоинствами способ Леблана имел и ряд существенных недостатков, к которым следует отнести большое количество разнообразного сырья (поваренная соль, уголь, известняк, серная кислота и др.), необходимость вести процесс сплавления исходных продуктов при высокой температуре и перерабатывать значительные количества отходов, громоздкость аппаратуры и т. п.

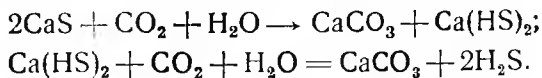
В 1861 г. бельгийский инженер Эрнест Сольвэ взял патент на получение соды по так называемому аммиачному способу. Идея способа не была новой, но Сольвэ самостоятельно разрешил задачу в заводских условиях. В период конкуренции этих способов в способ Леблана был введен ряд улучшений, направленных к утилизации побочных продуктов. Так, Ченс и Клаус предложили в конце восьмидесятых годов прошлого столетия утилизировать серу из содовых отвалов.

Утилизация серы из содовых отвалов

После выщелачивания «сырой» соды в аппаратах Чанкса получают остатки (на 1 т соды получается около 1 т остатков), содержащие 30—35% CaS , 25—30% CaCO_3 , 30—35% воды, 3—8% кокса, 2—3% Na_2CO_3 , 1—2% SiO_2 (в соединениях), 0,2—0,5% свободной серы и др. Общее содержание серы в остатке составляет около 12%. Потеря всей серы, введенной сульфатом в виде сернистого кальция, делала процесс Леблана неэкономичным.

Из способов, предложенных в разное время для использования остатков, наиболее рациональным оказался способ Ченса-Клауса. Ченс предложил способ выделения S из сернистого кальция отвалов в виде H_2S с помощью углекислоты, а Клаус дал заводской метод получения элементарной серы из H_2S .

Способ Ченса основан на следующих реакциях:

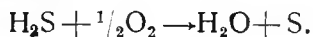


Таким образом первоначально образуется сульфгидрат кальция, который при дальнейшем взаимодействии с углекислотой распадается с выделением H_2S .

На практике свежие содовые остатки смешиваются с водой и полученная тестообразная масса накачивается в ряд железных горизонтально расположенных цилиндров, последовательно соединенных друг с другом. Углекислота, полученная обжигом известняка, последовательно пропускается через все цилиндры.

В первых цилиндрах образуется сравнительно немного H_2S , но из последнего выходит газ с содержанием 36—38% (объемн.) H_2S .

(остальное преимущественно азот). Полученный H_2S собирается в газгольдер и в дальнейшем окисляется до элементарной серы по способу Клауса по реакции:



Для этого газы, богатые H_2S , идут в смеси с небольшим количеством воздуха в печь Клауса, где пропускаются через накалившую окись железа или боксит, расположенные на колосниках.

Сероводород разлагается с выделением элементарной серы, согласно приведенной реакции. Из печи сера получается в расплавленном виде. Из каждых 10 ч. серы содовых остатков обычно удастся извлечь по Ченс-Клаусу 8 ч. серы.

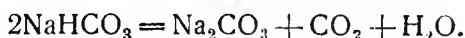
Несмотря на это способ Леблана в настоящее время почти полностью вытеснен способом Сольве как более экономичным и дающим более чистый продукт.

Однако если исходить из дешевого природного сульфата (теардита Na_2SO_4 или мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), то способ Леблана при использовании побочных продуктов (CaS) для регенерации из него серы может конкурировать с аммиачно-содовым.

Для СССР, имеющего громадные залежи природного сульфата в заливе Кара-Богаз-Гол в Каспийском море, а также на Кавказе, в Сибири и других местах, способ Леблана представляет интерес и в настоящее время.

Производство кальцинированной соды по способу Сольве

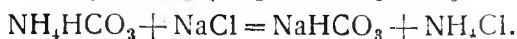
Химические реакции, протекающие при получении соды по аммиачному способу, могут быть выражены следующими суммарными уравнениями:



Образующийся бикарбонат натрия выпадает в осадок и после отделения от раствора NH_4Cl при прокаливании превращается в карбонат натрия; выделяющийся при этом углекислый газ снова вводится в цикл производства.

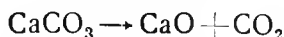
Первое уравнение представляет собой обратимую реакцию, идущую в желательном направлении, т. е. слева направо, при невысоких температурах — около 30° . При температуре около 70° и выше реакция идет в обратном направлении с образованием аммиака, углекислого газа и воды.

Схематически первая реакция осуществляется в две стадии:



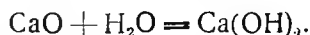
Из имеющихся в этом растворе солей наименее растворимым является NaHCO_3 , который выпадает из раствора в виде кристаллического осадка.

Необходимая для процесса углекислота получается обжигом известняка или мела в непрерывно действующих шахтных печах по уравнению:

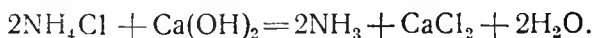


и частично регенерируется при прокаливании NaHCO_3 в процессе получения кальцинированной соды.

Получающаяся наряду с углекислотой в шахтных печах известь при действии избытка воды превращается в известковое молоко по реакции:



Приготовленное таким образом известковое молоко служит для регенерации аммиака из NH_4Cl по реакции:



Регенерированный аммиак возвращается в производство.

Таким образом исходным сырьем для производства соды по аммиачному способу служат естественные или искусственные рассолы и известняк (или мел). Аммиак, находящийся все время в круговороте, теоретически не должен расходоваться. Неизбежные практически потери NH_3 компенсируются вводом в процесс соответствующих количеств концентрированной (25%-ной) аммиачной воды.

Взаимную связь между отдельными стадиями аммиачно-содового процесса можно представить следующей схемой:

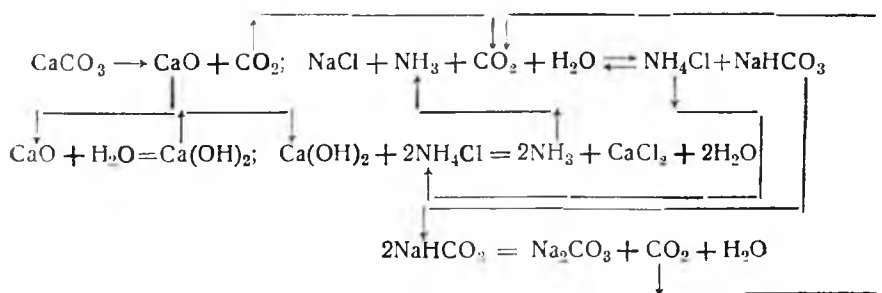


Схема технологического процесса

Технологический процесс получения соды по аммиачному способу схематически представлен на рис. 107.

Соляной рассол, полученный из буровой скважины или приготовленный из твердой соли, из резервуара 1 насосом 2 подается в напорный бак 3, расположенный выше всех остальных аппаратов. Из бака 3 свежий рассол самотеком поступает в аппарат 4, называемый «промывателем воздуха фильтров» и служащий для поглощения NH_3 , содержащегося в воздухе, отсасываемом из вакуум-фильтров 5. Частично при этом происходит и абсорбция CO_2 , содержащегося в воздухе фильтров. В 1 л рассола, уходящего из этого промывателя, содержится 0,25—0,30 г NH_3 .

Промыватель воздуха фильтров работает под вакуумом, создаваемым вакуум-насосом 6. Из промывателя воздуха фильтров рассол самотеком через сифон поступает в «промыватель газа колонн» 7. В этом аппарате рассол поглощает аммиак и углекислоту из газов, выходящих из карбонизационных колонн 8. Газ, почти полностью освобожденный в этом промывателе от NH_3 и частично от CO_2 и состоящий в основном из азота, выбрасывается затем в атмосферу. Из промывателя газа колонн жидкость, содержащая 290—295 г/л NaCl , 13—15 г/л NH_3 и около 5 г/л CO_2 , при температуре 27—28° входит в абсорбер 9, где происходит поглощение аммиака, поступающего противотоком в нижнюю часть абсорбера со станции регенерации аммиака (дистилляции) через холодильник абсорбера 10. При абсорбции аммиака рассолом выделяется значительное количество тепла, температура при этом повышается до 60°, концентрация NH_3 в рассоле увеличивается до 45—47 г/л, а CO_2 — до 17—18 г/л. Из холодильника абсорбера 10 газ поступает в нижнее звено («бочку») абсорбера 9 (всего в аппарате 4 бочки) и барботирует последовательно снизу вверх через жидкость в каждой бочке, после чего поступает в вакуум-насос 6. Абсорбер работает под вакуумом около 300 мм рт. ст., что обеспечивает протягивание газа через слой жидкости во всех бочках.

Благодаря наличию в растворе NH_3 и CO_2 в абсорбере происходит выпадение в осадок примесей кальциевых и магниевых солей, преимущественно в виде CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ¹. При быстром движении жидкости и газов эти осадки находятся во взвешенном состоянии. Для осветления раствора его проводят медленным током через ряд больших отстойников 11, называемых дозерами. Скопляющийся на дне дозеров шлам с частью жидкости перекачивается в грязевой дозер 12, откуда отстоявшаяся жидкость поступает обратно в дозеры. Сгущенный шлам идет на дистилляцию для выделения из него остатков аммиака. Дозеры, соединенные с абсорбером, работают под вакуумом, создаваемым вакуум-насосом 6. Из дозеров 11 осветленная жидкость проходит через трубчатый наружный холодильник дозеров 14, орошаемый сверху водой, причем температура жидкости понижается до 30°. Затем жидкость разбивается на два потока: часть жидкости направляется в холодильник абсорбера 10, в котором параллельно току жидкости идет газообразный NH_3 , поступающий из холодильника решофера 13. После холодильника абсорбера жидкость содержит 95—100 г/л NH_3 . Остальная же часть жидкости, минуя холодильник абсорбера, поступает из оросительных холодильников дозеров 14 в резервуар жидкости колонн 15. Пройдя через холодильник абсорбера, оставшийся не поглощенным аммиак направляется в абсорбер 9.

Насыщенный аммиаком нагретый рассол из холодильника абсорбера 10 охлаждается от 50 до 30° в холодильнике 16 и поступает в резервуар 15, где смешивается с рассолом, прошедшим только абсорбер.

¹ А также в виде тройной соли $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ и двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

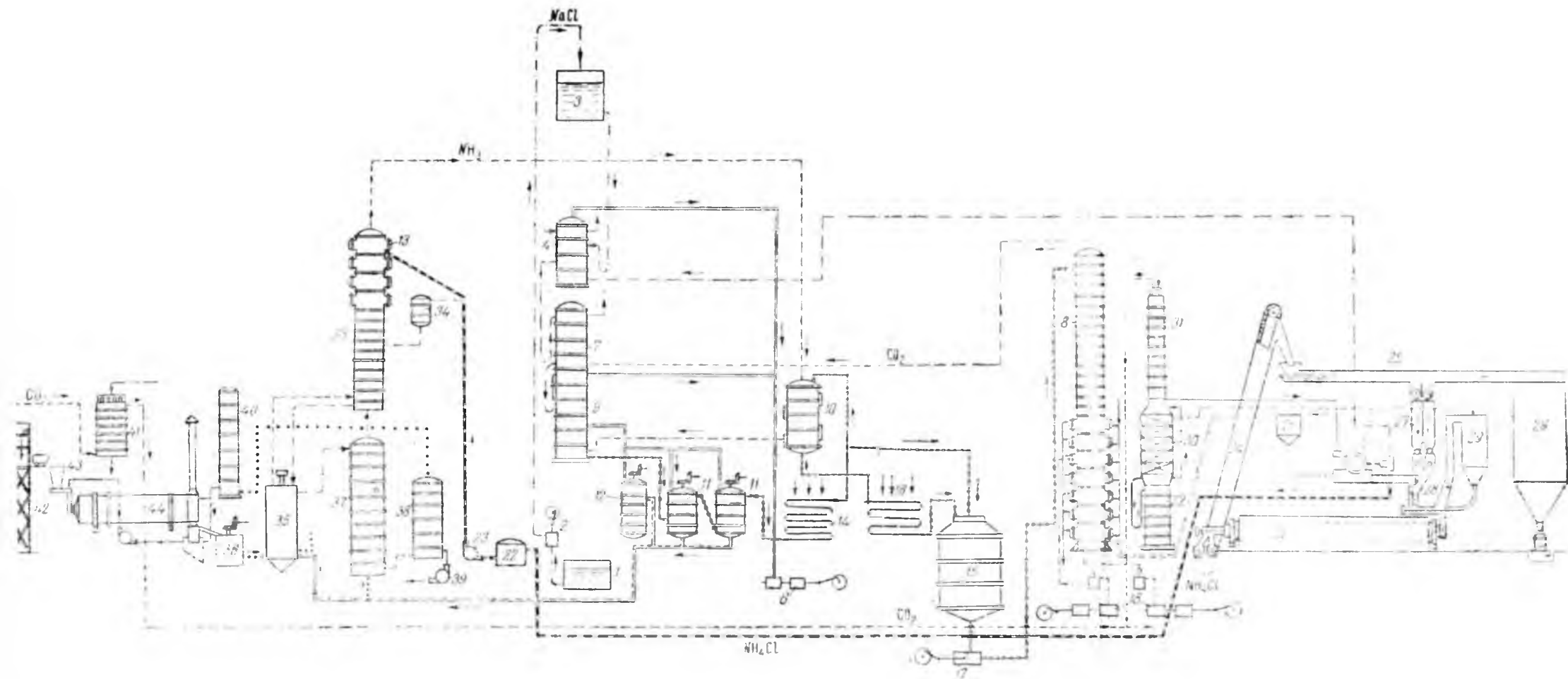


Рис. 107. Схема получения соды по способу Сольве.

рассола, 2 — насос, 3 — напорный бак, 4 — промыватель воздуха, 5 — вакуум-фильтр, 6 — вакуум-насос, 7 — промыватель газа, 8 — карбонизирующая колонна, 9 — абсорбер, 10 — холодильник абсорбера, 11 — возеры, 12 — холодильник решофера, 13 — холодильник дозирования, 14 — резервуар жидкости, 15 — насос, 16 — компрессоры, 17 — известково-обжигательная печь, 18 — сушилка, 19 — мерник, 20 — ревернуэр для, 21 — насос, 22 — элеватор, 23 — транспортер, 24 — бункер для готовой соды, 25 — трубы, 26 — интралуктор, 27 — циклон-аппарат, 28 — холодильник газа, 29 — скрубберы, 30 — скруббер, 31 — скруббер, 32 — скруббер, 33 — решофер, 34 — хранилище аммиака, 35 — преламмер, 36 — мешалка, 37 — дестиллер, 38 — экспанзер, 39 — насос, 40 — подогреватель, 41 — скруббер, 42 — подъемник, 43 — бункер, 44 — инсольвер.

Из резервуара жидкости колонны 15 охлажденный аммиачно-соляной рассол, содержащий в 1 л 255—260 г NaCl , 80—85 г NH_3 и 38 г CO_2 , непрерывно подается насосом 17 на верх карбонизационной колонны 8 (колонна почти доверху заполнена жидкостью), где встречается с углекислым газом, нагнетаемым противотоком компрессорами 18 под давлением около 2 ат в колонну.

В карбонизационной колонне осуществляется реакция превращения исходного сырья — поваренной соли и углекислого газа в бикарбонат. Необходимый для карбонизации углекислый газ засасывается компрессором 18, частично из известково-обжигательной печи 19, дающей газ с содержанием 35—40% CO_2 , и частично из сушилок 20, предназначенных для кальцинации (прокаливания) NaHCO_3 . Газ из сушилок содержит 90% CO_2 . Непоглощенный в колонне 8 газ, содержащий 5—7% CO_2 и 15—20% NH_3 , уходит из верхней части колонны в промыватель газа колонн 7 для улавливания из него NH_3 и части CO_2 , после чего выбрасывается в атмосферу.

Образовавшийся в колонне 8 во взвешенном состоянии кристаллический осадок NaHCO_3 вместе с раствором NH_4Cl через мерник 21 поступает во вращающийся вакуум-фильтр 5, где происходит отделение твердого NaHCO_3 от раствора NH_4Cl . Фильтрат собирается в резервуар 22, из которого насосом 23 подается на станцию дистилляции для регенерации NH_3 . Промытый на фильтре NaHCO_3 срезается ножом и бикарбонатным транспортером подается во вращающуюся печь для кальцинации (сушилку) 20. Во избежание образования комков и спекания NaHCO_3 , содержащего 18—22% влаги, его смешивают перед подачей в сушилку с уже готовой («ретурной») содой. Сода из прокалочной печи подается элеватором 24 и транспортером 25 в бункеры готовой соды 26, из которых продукт поступает для укупорки в бочки или мешки. Часть соды является ретурной и шнеком 25 направляется в интродуктор 28¹, где смешивается с сырым бикарбонатом. Превращение сырого бикарбоната в кальцинированную соду производится путем его нагревания (прокаливания) при 135—145°.

Получающийся в результате разложения бикарбоната в сушилках 20 газ, содержащий около 90% CO_2 с примесью водяных паров и аммиака, выводится из сушилки через специальную трубу и направляется в циклон-аппарат 29 для очистки от содовой пыли.

Выделенная в циклон-аппарате сода ссыпается в загрузочную воронку сушилок, газ же направляется в трубчатый холодильник газа сушилок 30, где охлаждается водой до 45—50°. В скруббере 31 охлажденный газ отмывается водой от остатков аммиака, не сконденсировавшихся в холодильнике газа сушилок. Идущий из скруббера сушилок газ с содержанием около 90% CO_2 при температуре около 30° засасывается компрессором 18, где сжимается до давления около 2 ат, и в смеси с газом известково-обжигательных печей подается в карбонизационные колонны 8. При получении 1 т готовой соды в сушилках образуется около

¹ Интродуктор — комплекс аппаратов для смешения и регулирования количества бикарбоната и сухой соды перед подачей их в сушилку.

250 м³ СО₂ с концентрацией 85—90%. Промывные воды из скруббера 31 в смеси с чистой водой используются для промывки бикарбоната на фильтрах 5.

После отделения бикарбоната на вакуум-фильтрах маточная жидкость, содержащая около 65 г/л NH₄Cl, из резервуара 22 насосом 23 направляется на станцию дистилляции для регенерации аммиака. Сущность этого процесса состоит в разложении NH₄Cl известковым молоком с последующей отгонкой паром образовавшегося при этом аммиака. Прежде чем поступить на смешение с известковым молоком, маточная жидкость последовательно проходит конденсатор (холодильник) решофера 13, служащий для предварительного нагрева жидкости и разложения углекислых соединений. В конденсаторе (холодильнике) решофера 13 раствор NH₄Cl течет сверху вниз по горизонтально расположенным трубкам, встречаясь с горячим газообразным аммиаком, идущим снизу вверх из решофера 33. Благодаря теплообмену газ охлаждается от 80—85° до 65—70°, а жидкость нагревается от 26—27° до 60—65°. С этой температурой жидкость поступает в решофер 33, где происходит дальнейшее нагревание жидкости; при этом углеаммонийные соли разлагаются с образованием свободных NH₃ и СО₂. Для покрытия потерь NH₃ в решофер подается из хранилища 34 аммиачная вода.

Из решофера подогретая жидкость поступает в прелеймер 35, представляющий собой снабженный мешалкой цилиндрический резервуар, в который из мешалки 36 подается также известковое молоко. Кроме того, в прелеймер подаются осадки из дозеров 11 и 12 и небольшое количество пара. При смешении в прелеймере решоферной жидкости с известковым молоком образуется аммиак, который в значительной части остается в растворе. Частично выделяющийся газообразный аммиак уходит в решофер 33. Из прелеймера жидкость, смешанная с известковым молоком, поступает в дистиллер 37, где растворенный в жидкости аммиак удаляется из нее продувкой паром. Выделяющийся в дистиллере аммиак вместе с парами воды направляется в решофер, где за счет теплоты конденсации H₂O происходит разложение содержащихся в фильтровой жидкости карбонатов и бикарбонатов аммония с выделением свободных NH₃ и СО₂. Из дистиллера жидкость, представляющая собой раствор CaCl₂ и NaCl и содержащая всего около 0,05 г/л NH₃, при температуре около 110° направляется в экспанзер 38; здесь давление снижается до 1 ат и из жидкости выделяется некоторое количество пара, используемого в аппарате 40 для подогрева воды, идущей на гашение извести. Из экспанзера жидкость, состоящая в основном из CaCl₂ и NaCl с примесью взвешенных частиц Са(ОН)₂, Mg(ОН)₂, СаSO₄ и др., насосом 39 откачивается в отброс на так называемое «белое море».

Необходимый для аммиачно-содового процесса углекислый газ получается в известково-обжигающей печи 19 нагреванием известняка или мела до температуры 1100—1200°. Полученный газ, содержащий 35—40% СО₂, после охлаждения и очистки от пыли и других примесей в скруббере 41 и электроfiltре засасывается компрессором 18 и подается в карбонизационную колонну 8. Окись

кальция из известково-обжигательной печи подъемником 42 через бункер 43 подается в диссольтер 44, представляющий собой вращающийся железный барабан, в который одновременно с известью подается теплая вода. Образующееся при этом известковое молоко выходит с противоположного конца диссольтера и последовательно проходит через крупное и мелкое сито для отделения частиц недопала CaCO_3 и перепала (неразложившегося CaO). Профильтрованное известковое молоко идет самотеком в резервуар с мешалкой 36, из которого поступает в прелеймер 35 для регенерации аммиака из хлористого аммония.

Таким образом производство кальцинированной соды по способу Сольве состоит из следующих основных операций:

- 1) производство извести и углекислого газа;
 - 2) получение известкового молока (гашение извести);
 - 3) получение и очистка соляного рассола;
 - 4) насыщение соляного рассола аммиаком (абсорбция);
 - 5) карбонизация аммиачно-соляного рассола;
 - 6) отделение бикарбоната натрия от раствора хлористого аммония (фильтрация);
 - 7) прокаливание бикарбоната натрия и превращение его в соду (кальцинация);
 - 8) регенерация аммиака из хлористого аммония (дистилляция).
- Остановимся подробнее на каждой из этих операций.

Производство извести и углекислого газа

Сырьем для получения извести и углекислого газа служит известняк или мел. Известняк содержит 85—95% CaCO_3 и примеси кремнекислоты, окислов алюминия и железа, углекислого магния, сернистого кальция и др. Все эти примеси являются вредными, так как в печи при температуре 1100—1200° образуют легко плавящиеся силикаты железа и алюминия, которые обволакивают куски шихты, затвердевают и образуют большие глыбы, так называемые «козлы». Наличие последних расстраивает нормальную работу печи, а иногда и вызывает полную ее остановку.

Для производства соды применяется известняк или мел с содержанием 90—93% CaCO_3 . Мел обычно чище известняка, но содержит больше влаги, что вызывает повышенный расход топлива и снижает концентрацию газов с 40 до 35—36%. Примерный состав известняка и мела, применяющихся на наших содовых заводах, характеризуется данными табл. 20.

Таблица 20

Примерный состав известняка и мела

Вещество	Состав в вес. %						Прочие
	CaCO_3	MgCO_3	CaSO_4	$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	H_2O		
Известняк	94,35	1,63	0,15	1,48	0,30		2,09
Мел	89,50	0,62	0,31	0,26	8,31		1,00

Обжиг известняка представляет собой обратимую реакцию:



При повышении температуры равновесие реакции по правилу Ле-Шателье сдвигается в правую сторону, т. е. в сторону увеличения образования CaO и CO_2 . Заметное разложение (диссоциация) CaCO_3 начинается при температуре 500° , причем давление CO_2 достигает 0,11 мм рт. ст. Температура разложения известняка при давлении 760 мм рт. ст. определяется различными исследователями в пределах $812\text{--}1200^\circ$. Практикой установлено, что для разложения известняка достаточно пребывание его длительное время в печи при температуре 900° .

Зависимость упругости CO_2 от температуры при диссоциации CaCO_3 выражается следующими цифрами:

Температура в $^\circ\text{C}$	500	600	700	800	900	950	1000
Давление в мм рт. ст. . .	0,11	2,35	25,3	168	773	1400	2710

Для разложения известняка применяется преимущественно твердое топливо, которое сжигается или непосредственно в самой печи или в отдельных специальных топках. Иногда в качестве топлива используют генераторный газ. В редких случаях в качестве топлива применяют нефть и пылевидное топливо. Последние виды топлива применяют обычно во вращающихся печах. Выбор топлива определяется рядом требований: теплотворной способностью топлива, полнотой и легкостью его сгорания, зольностью, качественными требованиями к извести и газу и т. п. Концентрация CO_2 в отходящих газах различна; в хорошо работающих шахтных известково-обжигательных печах содовых заводов, работающих на известняке, удается получать в отходящих газах 40% CO_2 . При работе на меле концентрация снижается в зависимости от влажности мела до 35 и даже 34%.

Получение высокопроцентного углекислого газа осуществляется в шахтных печах. Шахтные печи разделяются на пересыпные, в которых известняк загружается в печь вместе с топливом, и на печи с выносными топками, в которых топочное пространство находится вне шахты. Значительный интерес представляют собой печи, работающие на газе от генераторов и дающие самую чистую известь. В качестве топлива в шахтных печах применяют: дрова, горф, кокс, антрацит, каменный уголь, нефть, генераторный и водяной газы.

Для получения высокопроцентного углекислого газа пригодны короткопламенные виды топлива, преимущественно кокс и антрацит. Содовые заводы работают только на этих видах топлива, применяя пересыпные печи. При работе на коксе газ получается более концентрированным и менее загрязненным, чем при работе на антраците.

При обжиге известняка в шахтных пересыпных печах шихта, состоящая из известняка и топлива, постепенно опускаясь вниз, проходит три зоны: зону подогрева 1, зону обжига известняка 2 и зону охлаждения 3. Распределение температурных зон в шахтной известково-обжигательной печи изображено на рис. 108.

В верхней части печи шихта постепенно подогревается и подсушивается за счет тепла отходящих из печи горячих газов. При температуре выше 700° начинается горение топлива. Между 850° и 900° в зоне обжига начинается диссоциация известняка, которая идет на протяжении всей этой зоны, занимающей около $\frac{1}{3}$ высоты печи. Образующиеся газы по мере движения кверху постепенно остывают, отдавая тепло шихте, и уходят из

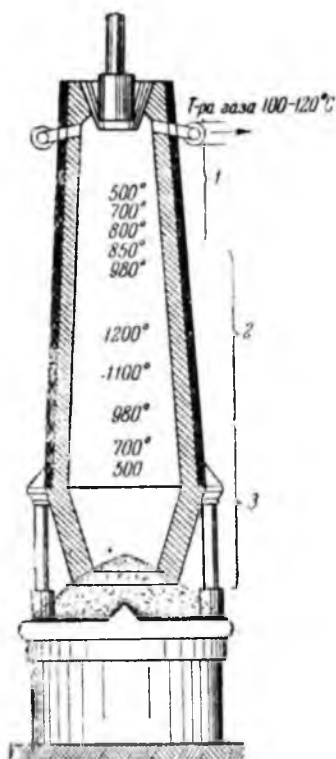


Рис. 108. Распределение температурных зон в известковой печи:

1 — зона предварительного нагрева, 2 — зона обжига, 3 — зона охлаждения.

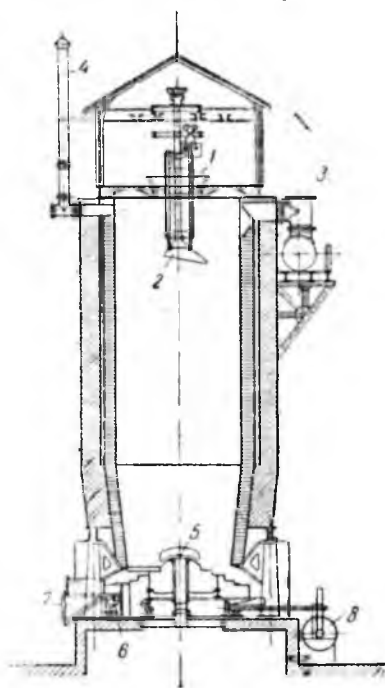


Рис. 109. Известково-обжигательная печь Сольве:

1 — загрузочная воронка, 2 — конус, 3 — выход газа на производство, 4 — выход газа в атмосферу, 5 — чугунная плита, 6 — кольцевая полка, 7 — приемный клапан, 8 — приводной механизм.

печи. В средней зоне печи происходит сгорание большей части топлива. Температура при этом повышается до $1100-1200^{\circ}$. Более высокая температура опасна, так как может повлечь за собой обжиг части известняка «намертво» (перепал извести), т. е. известь частично сплавляется с присутствующими примесями, вследствие чего обожженная известь плохо гасится водой. При нормальной работе печи остаток топлива догорает при 900° , известняк же к этому времени полностью обжигается. Обожженная известь спускается в нижнюю часть печи (зону охлаждения), где и охлаждается поднимающимся снизу током холодного воздуха, который сам при этом нагревается. При нормальной работе печи

снизу должна выгружаться хорошо обожженная известь с температурой немного выше температуры окружающего воздуха. Выгрузка извести в современных пересыпных шахтных печах механизирована и производится при помощи специального механизма («улиты»).

При получении извести и углекислого газа, используемых для содового производства, применяются печи высотой 14 м (и больше) и диаметром 3,5—4,2 м с полезным объемом 120—160 м³.

На рис. 109 изображена схема печи системы Сольвэ.

Для нормальной работы печи очень важны равномерная подача шихты, правильный температурный режим, определенная величина кусков известняка и топлива и равномерная подача воздуха.

Расход топлива в известково-обжигательных печах, работающих на коксе, составляет 12—14 кг на 100 кг обожженной извести. Шахтные печи имеют производительность от 20 до 150 т и выше обожженной извести в сутки. Высота печи в зависимости от производительности находится в пределах от 14 до 25 м. Шахта печи внутри футерована огнеупорным кирпичом (шамотным), наружная сторона печи выложена из обыкновенного кирпича. Для прочности печь имеет ряд стальных обручей или стальной кожух. Производительность печи достигает 1000—1200 кг извести на 1 м³ полезного объема печи в сутки.

Для охлаждения и тщательной очистки от пыли печной газ перед подачей его в карбонизационные колонны промывается водой в скрубберах и проходит через электрофильтр. Температура газа при этом понижается от 120—150° до 30°. Охлажденный и очищенный таким образом газ засасывается компрессорами, сжимается и подается в карбонизационные колонны.

На некоторых содовых заводах источником CO₂ для содового производства служит отбросная концентрированная углекислота, содержащая 80—90% CO₂, выделенная при очистке азото-водородной смеси, полученной конверсионным методом.

Готовая обожженная известь для получения известкового молока поступает на гашение в аппарат, называемый диссольвером. Диссольвер представляет собой вращающийся железный барабан диаметром 1,75 м и длиной около 12 м. К внутренним стенкам барабана по винтовой кривой прикреплены угольники, которые при вращении барабана облегчают передвижение извести. Известь вместе с водой поступает с одного конца барабана, гасится водой и превращается в известковое молоко, уходящее из барабана с противоположного конца.

Очистка рассола

Для производства кальцинированной соды по аммиачному способу применяется раствор поваренной соли в воде (рассол), близкий к состоянию насыщения и содержащий в 1 л 307—313 г NaCl.

На 1 т готовой соды расходуется от 5,3 до 5,5 м³ рассола. Во избежание излишних затрат по транспортированию соли или рас-

сола на дальние расстояния содовые заводы строятся вблизи месторождений поваренной соли.

Примеси солей кальция и магния, содержащиеся в рассоле даже в небольших количествах (6—7 г/м³), при обработке рассола углекислотой и аммиаком осаждаются в виде углекислого кальция CaCO_3 , гидрата окиси магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а также в виде тройных и двойных солей. Во избежание засорения аппаратуры и загрязнения готового продукта (соды) эти осадки должны быть удалены из рассола возможно ранее и полнее.

Условия абсорбции (температура, концентрация и др.) подбираются таким образом, чтобы обеспечивалась максимальная возможность выделения Ca^{++} и Mg^{++} в виде крупнокристаллических, легко оседающих соединений. В последнее время на содовых заводах вводится предварительная очистка рассола от ионов Ca^{++} и Mg^{++} . В принципе эта очистка аналогична очистке (умягчению) воды. Соли кальция легко осаждаются при прибавлении соды или углекислого аммония, а соли магния — при прибавлении едкого натра. На содовых заводах предварительная очистка рассола осуществляется по содово-известковому способу с применением в качестве реагентов кальцинированной соды и извести.

Абсорбция

Работа станции абсорбции заключается в насыщении рассола аммиаком и частично углекислотой.

Станция абсорбции (рис. 110) состоит из следующих основных аппаратов: промывателя воздуха фильтров 1, промывателя газа колонн 2, абсорбера 3 и холодильника абсорбера 4. Выходящая из абсорбера 3 жидкость насосом 13 перекачивается через дозеры 5, где оседают образовавшиеся осадки, поступает в наружный оросительный холодильник 6, из которого часть жидкости насосом 9 перекачивается в холодильник абсорбера 4, а другая часть направляется в резервуар колонной жидкости 8. Газообразный аммиак со станции дистилляции по трубе 10 входит сверху в холодильник абсорбера 4, из которого через трубу 11 поступает снизу в абсорбер 3. Жидкость же по трубе 12 идет в наружные оросительные холодильники 7 (холодильники-конденсаторы), из которых поступает в резервуар колонной жидкости 8. Углекислота поступает в промыватель газа колонн по трубе 14, свежий рассол подается в промыватель воздуха фильтров из резервуара 15.

Аппаратура. Промыватель воздуха фильтров, промыватель газа колонн и абсорбер представляют собой аппараты барботажного типа с особыми устройствами, называемыми *пассетами* (рис. 111). Пассет состоит из чугунного фасонного днища 1, разделяющего отдельные звенья (бочки) аппарата и имеющего в середине отверстие 2 для входа газа. Сверху это отверстие покрывается чугунным колпаком-колоколом 3, опирающимся ножками (приливами) на днище. Края колокола зазубрены для увеличения поверхности абсорбции и одновременного раздробления газа на мелкие пузырьки. Отдельные звенья аппарата соединяются

переливными трубами 4 (находящимися внутри аппарата или вне его), расположенными с таким расчетом, чтобы в находящемся выше отделении (бочке) всегда на днище оставался постоянный слой жидкости; в жидкость на определенную глубину (глубину барботажа) погружены зазубренные края колокола. Газ, переходя из одного отделения аппарата в другое через центральное отверстие, вынужден барботировать через слой жидкости. Жидкость же непрерывно по переливным трубам перетекает из верхней бочки в нижележащую бочку. Таким образом массы газа и жидкости движутся по принципу противотока.



Рис. 110. Схема станции абсорбции:

1 — промыватель воздуха фильтров, 2 — промыватель газа колонн, 3 — абсорбер, 4 — холодильник абсорбера, 5 — дозеры, 6 — оросительный холодильник, 7 — холодильник-конденсатор, 8 — резервуар колоной жидкости, 9 — насос, 10 — вход аммиака в холодильник абсорбера, 11 — вход аммиака в абсорбер, 12 — труба для подачи жидкости в холодильник-конденсатор, 13 — насос, 14 — вход углекислоты, 15 — резервуар для снежного рассола.

Промыватель воздуха фильтров (рис. 112) служит для улавливания NH_3 и CO_2 , уносимых с воздухом, просасываемым через вакуум-фильтры. Промыватель воздуха фильтров представляет собой колонну высотой около 5 м и диаметром 2,8 м, имеющую три пассета. Для улавливания брызг рассола, которые могут привести к забиванию трубопровода, идущего к вакуум-наосу, верхний пассет орошается водой, поступающей по трубе 1 и уходящей по трубе 2. Рассол поступает по трубе 3 во вторую бочку промывателя. По трубе 4 рассол перетекает в нижний пассет, после чего

по трубе 5 уходит в расположенный под ним аппарат — промыватель газа колонн. Газ из вакуум-фильтров через трубу 6 поступает под колпак 7, зазубренные края которого погружены в рассол, и барботирует через слой жидкости. Из нижней части газ через отверстие 8 входит под колпак второго отделения, где снова пробулькивает через слой жидкости. Содержащийся в газах (в воздухе фильтров) аммиак почти полностью поглощается рассолом. Оставшийся непоглощенным аммиак почти нацело улавли-

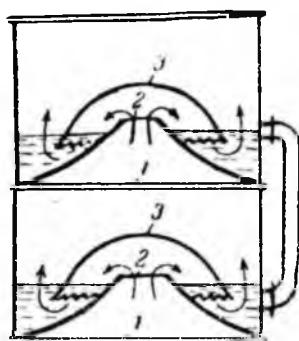


Рис. 111. Схема устройства пассива:

1 — фасонное днище, 2 — вход газа, 3 — колп. к-колокол, 4 — переливная труба.

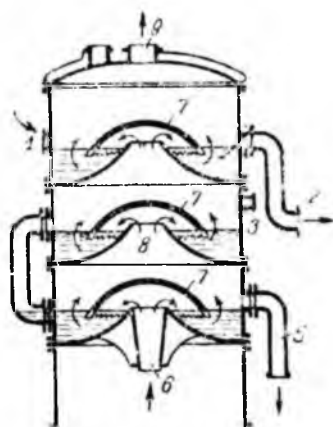


Рис. 112. Промыватель воздуха фильтров:

1 — вход воды, 2 — выход воды, 3 — вход свежего рассола, 4 — переливная труба, 5 — выход рассола, 6 — вход газа, 7 — колпак-колокол, 8 — отверстие для прохода газа, 9 — выход газов.

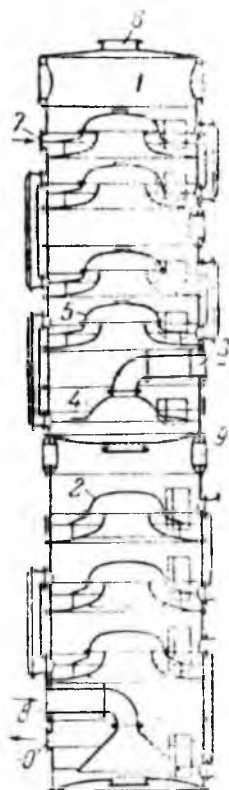


Рис. 113. Промыватель газа колонн и абсорбер:

1 — промыватель газа колонн, 2 — абсорбер, 3 — вход газа из карбонизационных колонн, 4 — колокол, 5 — колпак, 6 — вход отбрасываемых газов, 7 — вход рассола, 8 — вход газа из холодильника абсорбера, 9 — выход газа в скруббер абсорбера, 10 — выход жидкости.

вается водой в верхнем отделении, устроенном по тому же принципу. Оставшиеся непоглощенными газы по трубе 9 поступают в вакуум-насос, откуда выбрасываются в атмосферу.

Один аппарат диаметром 2,8 м обладает производительностью, обеспечивающей переработку жидкости в количестве, достаточном для получения 350 т соды в сутки. Выходящий из аппарата рассол, благодаря малому количеству растворенного NH_3 , имеет температуру около 25° . Через промыватель воздуха фильтров проходит на 1 т соды около 250 м^3 воздуха (при 0° и 760 мм рт. ст.). Поступающий рассол содержит в 1 л обычно 300—315 г NaCl . Уходящий рассол содержит в 1 л 0,25—0,3 г NH_3 и 0,55—0,6 г CO_2 . Промыватель воздуха фильтров работает под вакуумом.

Из промывателя воздуха фильтров рассол поступает сначала в промыватель газа колонн, а затем в абсорбер (рис. 113). Эти аппараты расположены один над другим и имеют общую высоту около

14 м при диаметре 2,8 м. Промыватель газа колонн 1 служит для поглощения NH_3 и CO_2 с помощью рассола. Этот аппарат состоит из пяти бочек с пассетами. Подлежащий промывке газ, уходящий из карбонизационных колонн, поступает через штуцер 3 под колокол 4 и, пробулькивая через жидкость, входит во вторую бочку, затем в следующую и доходит до верха. Из верхней бочки очищенный от NH_3 и CO_2 газ через штуцер 6 выходит в атмосферу. Рассол из промывателя воздуха фильтров поступает в верхнюю бочку через штуцер 7. В эту же бочку подается частично свежий рассол из напорного бака, минуя промыватель воздуха фильтров. Из промывателя газа колонн жидкость (содержащая в 1 л 290—295 г NaCl и 13—15 г NH_3 при температуре 27—28°) поступает в абсорбер 2.

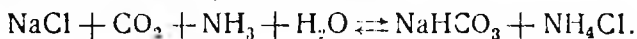
Для поглощения аммиака, поступающего на станцию абсорбции со станции дистилляции, служат два аппарата — холодильник абсорбера и абсорбер. По своей конструкции абсорбер почти не отличается от промывателя газа колонн. Газ из холодильника абсорбера поступает через штуцер 8 в нижнюю бочку (всего в аппарате 4 бочки), последовательно барботирует снизу вверх через жидкость в каждой бочке и выходит через штуцер 9 в скруббер абсорбера, а затем в вакуум-насос. Жидкость, поглотившая газы, уходит через штуцер 10.

Температура поступающей жидкости 20—25°, благодаря выделению тепла температура поднимается до 55—65°. Поддержание нормальной температуры при процессе является важнейшим условием правильной работы абсорбера. Абсорбер работает под вакуумом около 250 мм рт. ст.

Из абсорбера аммиачно-соляной рассол поступает для отделения осадков и осветления в аппараты — дозеры.

Карбонизация

Станция карбонизации является одной из важнейших в аммиачно-содовом производстве. Здесь осуществляется процесс превращения исходного сырья — поваренной соли и CO_2 — в бикарбонат натрия по основному уравнению:



Реакция идет со значительным выделением тепла, благодаря чему температура жидкости в средней части карбонизационной колонны поднимается до 60—65°.

Скорость реакции образования бикарбоната натрия зависит от следующих факторов: от концентрации NH_3 в рассоле и содержания в нем NaCl , от концентрации CO_2 в газе, поступающем на карбонизацию, и от температуры процесса. Чем выше концентрация NaCl и NH_3 в жидкости и CO_2 в газе и чем ниже температура в нижней части колонны, тем выше процент использования натрия, т. е. тем больше выход бикарбоната. Практически удается полностью использовать около 70—73% натрия, содержащегося в рассоле, переводя его в нерастворимый осадок NaHCO_3 .

Карбонизационная колонна (рис. 114) представляет собой цилиндрическую башню высотой 23,3 м и внутренним диаметром 2,3 м¹. Нижняя часть колонны состоит обычно из 7 холодильных бочек 1, снабженных несколькими рядами крест-накрест расположенных холодильных трубок, в которых циркулирует охлаждающая вода. Верхняя часть колонны состоит из 29 малых бочек 2 без холодильных трубок. Аммиачный рассол входит в четвертую сверху малую бочку через штуцер 3 и, пройдя последовательно через все бочки, выходит внизу колонны через штуцер 4. Печной газ, содержащий 33—38% CO₂, под давлением 2—2,3 ат подается в четвертую снизу холодильную бочку через штуцер 5, а смешанный газ, содержащий 60% CO₂, — в первую холодильную бочку через штуцер 6. Газ противотоком проходит через всю толщу аммиачного рассола, перетекающего сверху вниз из одного пасса в другой. Ход процесса карбонизации по высоте колонны распределяется следующим образом. В верхней части колонны идет образование карбоната аммония из аммиака и CO₂.

По мере течения процесса (NH₄)₂CO₃ при взаимодействии с избытком CO₂ переходит в бикарбонат аммония по реакции:



Приблизительно с четырнадцатой бочки (сверху) вследствие накопления достаточного количества HCO₃' начинается реакция обменного разложения, сопровождающаяся осаждением NaHCO₃ и образованием в растворе эквивалентного количества NH₄Cl по реакции:



Процесс образования кристаллов NaHCO₃ благодаря непрерывному поглощению CO₂ идет во всех последующих бочках и заканчивается в самой нижней бочке. Время пребывания жидкости в колонне при средней концентрации CO₂ в газе 45—50% составляет 2—2,5 часа. При нормальной работе жидкость в колонне поддерживается постоянно на высоте 20 м. Давление поступающего в колонну газа около 2,5 ат. Концентрация CO₂ в выходящем из колонны газе не должна превышать 6—7%. Температура входящей жидкости 30°, уходящей 25—28°. Температура жидкости в четырнадцатой бочке поддерживается около 60°, что обеспечивает образование, развитие и рост крупных, в дальнейшем хорошо фильтрующихся кри-

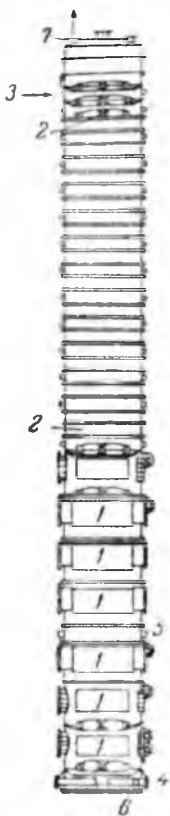


Рис. 114. Схема карбонизационной колонны:

1 — холодильные бочки, 2 — малые бочки, 3 — вход жидкости, 4 — выход жидкости, 5 — вход печного газа, 6 — вход смешанного газа, 7 — выход непогашенного газа.

¹ Применяются также колонны и других размеров, например колонна американского типа имеет общую высоту 25 м и внутренний диаметр 4,68 м; производительность такой колонны 120—150 т в сутки.

сталлов бикарбоната. Температура выходящего газа 42—43°, температура уходящей охлаждающей воды из холодильника бочек 45°.

Для получения 1 т соды расходуется 1150—1200 м³ газа с 45%-ным содержанием CO₂; объем уходящих газов около 750 м³.

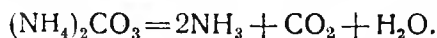
Производительность карбонизационной колонны зависит от ее температурного режима, концентрации CO₂ в газе, степени охлаждения водой и т. п. При условии хорошего охлаждения водой и высокой концентрации газа (газ первого входа 60% CO₂, газ второго входа 36—38% CO₂) производительность описанной колонны может быть доведена до 100 т в сутки при соблюдении нормальных показателей режима.

Фильтрация

Для отделения кристаллов NaHCO₃ от маточного раствора применяются вращающиеся барабанные вакуум-фильтры. На рис. 115 показан вращающийся вакуум-фильтр Сольвэ. Он представляет собой чугунный горизонтальный барабан 1 шириной 1 м и диаметром 1,8 м. Внутри барабана расположен полый вал 2, через который осуществляется отсасывание воздуха и жидкости с поверхности барабана. Там же расположен ряд камер-ячеек 3 (всего 18—24). Наружная фильтрующая поверхность этих камер представляет собой решетки, на которые натянуто фильтрующее сукно. Камеры имеют отверстия 4, сообщающиеся при вращении барабана в определенной последовательности с отверстиями полого вала при помощи распределительной головки, и поочередно соединяются с выводной трубой 5. Процесс фильтрации бикарбоната распадается на ряд стадий, которые проходит при своем вращении каждая камера барабана. Когда барабан погружен в корыто с пульпой 6, благодаря вакууму внутри барабана жидкость засасывается через сукно в камеры, а бикарбонат задерживается на нем. Осадок на фильтре промывается водой. При вращении барабана бикарбонат попадает сначала под валик 7, который его прижимает к сукну, а затем ножом 8 срезается и собирается на транспортер. Содержание влаги в отфильтрованном NaHCO₃ составляет 17—18%. Производительность фильтров, считая на соду, достигает 120—135 т (230—240 т сырого бикарбоната) в сутки. Вакуум на фильтре поддерживается в пределах 320—350 мм рт. ст. Расход воды на промывку составляет 0,25—0,4 м³ на 1 т соды. Выход соды из сырого NaHCO₃ 50—53%.

Кальцинация

Разложение бикарбоната натрия производится путем его нагревания (при 135—145°). При этом имеют место следующие реакции:



Сырой бикарбонат натрия через интродуктор 2 (рис. 116) подается в печь для кальцинации 3 (на содовых заводах ее называют сушилкой). В сушилку элеватором 4 и шнеком 5 через интродуктор 2 подается часть готовой уже прокаленной соды (ретур-

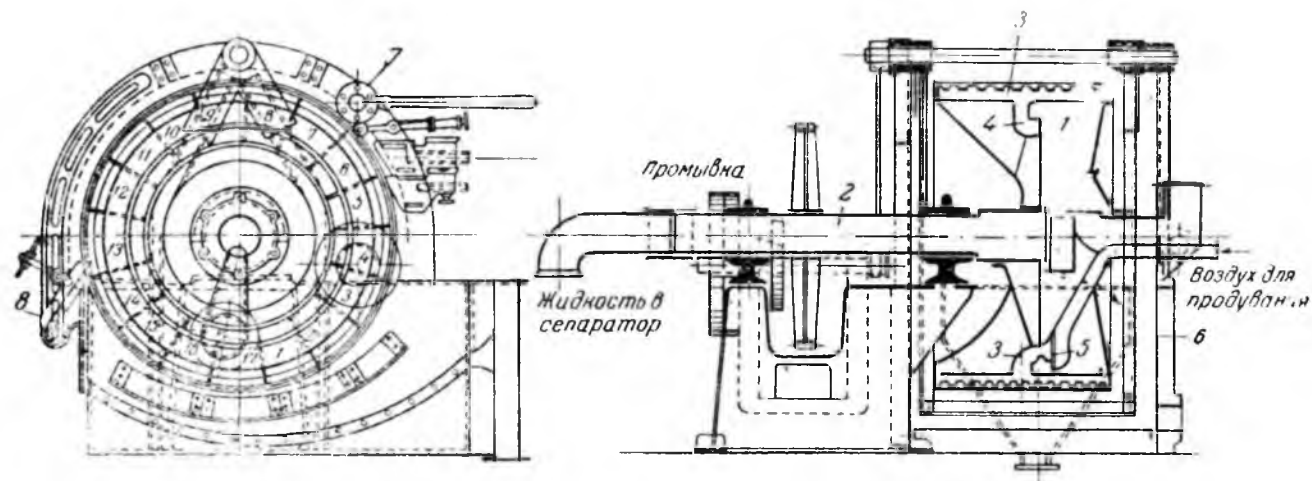


Рис. 115. Схема вакуум-фильтра типа Сольева:

1 — барабан, 2 — полый вал, 3 — камера-ячейка, 4 — отверстие камеры, 5 — выводная труба, 6 — козыгто для пульпы, 7 — валик, 8 — срезающий нож, 1 — 17 (слева) — камеры в раз, езе.

ная сода) в соотношении к бикарбонату примерно 1:1. Добавление ретурной соды производят для предотвращения прилипания сырого бикарбоната к стенкам сушилки. Обогрев сушилки осуществляется сжиганием топлива в топке 12.

Из сушилки готовая сода элеватором 4 и шнеками 5 и 6 передается в бункер готовой соды 7, откуда направляется на упаковку в бочки или мешки.

Углекислый газ, получающийся при разложении бикарбоната, выводится из сушилки по трубе 8 в циклон-аппарат 9, где очищается от содовой пыли. Выделенная в циклон-аппарате сода ссыпается в интродуктор 2, газ же поступает в холодильник газа сушилок 10, где охлаждается водой до 45° , а затем направляется

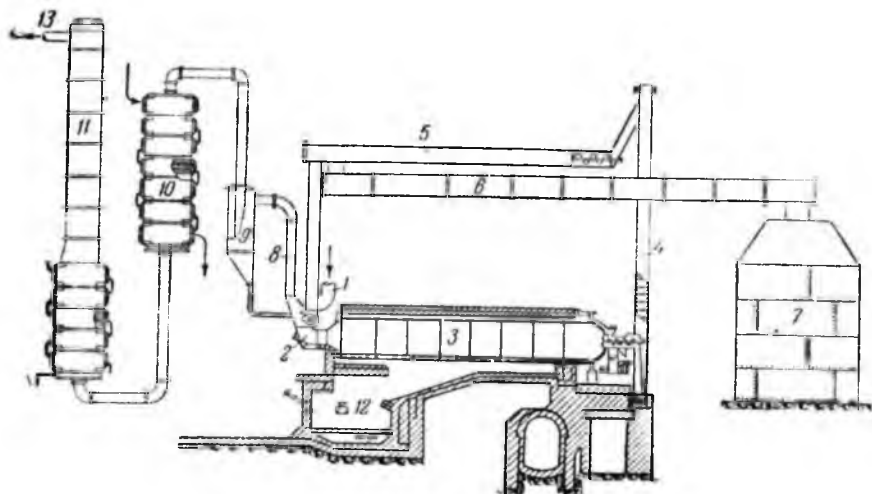


Рис. 116. Схема станции кальцинации:

11 — труба для бикарбоната, 2 — интродуктор, 3 — сушилка, 4 — элеватор, 5, 6 — шнеки, 7 — бункер для готовой соды, 8 — труба для газа, 9 — циклон-аппарат, 10 — холодильник газа сушилок, 11 — скруббер сушилок, 12 — топка, 13 — выход газа.

в скруббер сушилок 11 для улавливания из него водой остатков аммиака и соды. Уходящий из скруббера сушилок газ с температурой около 30° и концентрацией CO_2 от 85 до 90% перед подачей его в карбонизационные колонны предварительно смешивается с газом, идущим из известково-обжигательных печей (содержащим до 40% CO_2), после чего уже в виде смешанного газа (60—65% CO_2) подается под давлением около 2,5 ат в карбонизационные колонны. При получении 1 т соды в сушилках образуется около 250 м³ CO_2 с концентрацией 85—90%.

Сушилка представляет собой клепаный стальной барабан длиной около 18 м и диаметром 2,2 м. Для борьбы с образованием комков внутри барабана по всей его длине уложена тяжелая цепь, жестко прикрепленная одним своим концом к неподвижной горловине передней части сушилки. При вращении барабана, делающего около 5 об/мин, звенья цепи разбивают образующиеся комки соды. Весь барабан заключен в кирпичную кладку. Между стен-

ками кладки и барабаном имеется кольцевое пространство для прохода топочных газов. Температура в топках сушилок поддерживается около 1200° . Выходящая из сушилки сода является готовым продуктом и должна соответствовать установленному стандарту (ОСТ 4892).

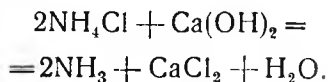
Расход угля на кальцинацию на 1 т готовой соды составляет 0,18 т; при работе на мазуте расход его равен 85—90 кг. Суточная производительность сушилки такого типа равна 85—90 т соды.

Регенерация аммиака

Фильтрат, полученный после отделения кристаллов бикарбоната на вакуум-фильтрах, содержит, главным образом, NaCl , NH_4Cl (связанный аммиак), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4HCO_3 (полусвязанный аммиак).

При нагревании отфильтрованной жидкости до 60° $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ легко разлагается с образованием CO_2 и NH_3 . Полученный аммиак и углекислота выдуваются из раствора паром.

Выделение NH_3 из NH_4Cl идет согласно реакции:



При нагревании жидкости и продув-паром ее паром освободившийся NH_3 полностью выделяется в газообразном состоянии. После удаления из жидкости NH_3 раствор, состоящий из неиспользованного NaCl и образовавшегося CaCl_2 , направляется в отброс.

Схема процесса на станции дистилляции изображена на рис. 117. Фильтровая жидкость с температурой около 27° поступает в резервуар 1, откуда насосом 2 перекачивается в резервуар 3, затем самотеком через регулятор

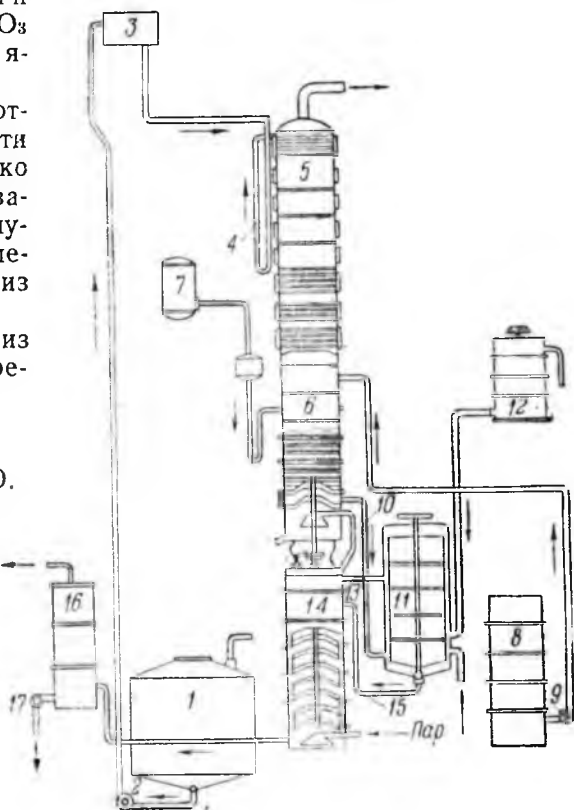


Рис. 117. Схема дистилляции:

1 — резервуар для фильтровой жидкости, 2, 9, 17 — насосы, 3 — резервуар, 4 — сифон, 5 — холодильник с решетофером, 6 — решетофер, 7 — холодильник для аммиачной воды, 8 — резервуар для слабой жидкости, 10 — труба, 11 — прелемер, 12 — мешалка, 13 — труба, 14 — дефилер, 15 — труба, 16 — экспансер, 17 — насос.

постоянного уровня (на рисунке не показан) и сифон 4 поступает в конденсатор (холодильник) решофера 5, где происходит предварительный нагрев жидкости и частичное выделение из нее углекислоты и аммиака. В холодильнике решофера жидкость течет сверху вниз по трубкам, омываемым горячим газообразным аммиаком, идущим в междутрубном пространстве снизу вверх из решофера 6. Благодаря теплообмену газ охлаждается с $80-85^{\circ}$ до 60° , а жидкость нагревается с $26-27^{\circ}$ до $60-65^{\circ}$. С этой температурой жидкость поступает в решофер, где происходит ее дальнейшее нагревание. При этом возникает разложение карбоната и бикарбоната аммония с образованием свободных аммиака и углекислоты. Для возмещения потерь аммиака в производстве в решофер из хранилища 7 подается аммиачная вода, содержащая около 25% аммиака. Помимо фильтровой жидкости и аммиачной воды в решофер из резервуара 8 насосом 9 подается так называемая слабая жидкость, содержащая в 1 л около 32 г аммиака (промывные воды и другие отходы производства, содержащие NH_3). Из решофера подогретая жидкость поступает по трубе 10 в прелеймер 11, куда из мешалки 12 через регулятор постоянного уровня (на рисунке не указан) подается известковое молоко. Одновременно с ним в прелеймер поступают осадки из дозеров и небольшое количество пара. Осадки дозеров представляют собой углекислые соли кальция и магния, выпавшие в первой стадии абсорбции.

При смешении в прелеймере решоферной жидкости с известковым молоком освобождается аммиак, который в значительной части остается в растворе. Жидкость из прелеймера по трубе 13 поступает в дестиллер 14. В дестиллере растворенный в жидкости аммиак полностью удаляется из нее продувкой паром, поступающим в нижнюю часть аппарата. Выделяющийся в дестиллере аммиак вместе с парами воды уходит в решофер.

Жидкость из дестиллера, представляющая собой раствор CaCl_2 и NaCl , с концентрацией NH_3 около 0,05 г/л при температуре приблизительно 110° направляется к экспанзеру 16; здесь давление понижается до 1 атм и выделяется некоторое количество пара, используемого для подогрева воды, идущей на гашение извести.

Из экспанзера жидкость, состоящая в основном из растворенных в ней CaCl_2 и NaCl с примесью взвешенных частиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaSO_4 и др., насосом 17 откачивается в отброс на так называемое «белое море».

Аппараты станции дестилляции расположены один над другим и образуют одну общую колонну высотой около 45 м. Решофер скрубберного типа вместе с конденсатором представляет собой цилиндр высотой около 20 м и внутренним диаметром 2,8 м. Верхние 5 бочек составляют конденсатор, остальные—решофер. В каждой бочке конденсатора расположен пучок чугунных трубок. Общая поверхность охлаждения конденсатора около 650 м². Все бочки решофера заполнены деревянной решетчатого типа насадкой (за исключением двух нижних бочек, снабженных пассетами). В верхнюю бочку решофера из конденсатора вводится жидкость, которая, равномерно распределяясь по поверхности насадки, сте-

кает вниз, встречаясь с горячими газами, идущими снизу вверх. Для уменьшения потерь тепла в окружающее пространство решофер снаружи покрывается слоем изоляции.

Дестиллер представляет собой железный (или чугунный) цилиндр высотой около 15 м и диаметром 2,8 м, состоящий из ряда бочек (12 и больше) с пассетами, одной верхней пустой (газовой) бочки и одной нижней бочки с колпаком для пара.

На каждую тонну соды для дестилляции подается около 9,5 м³ жидкости [Ca(OH)₂, аммиачной воды, фильтрата и др.]. Объем уходящей жидкости составляет около 10,5 м³ на 1 т соды. Всего при дестилляции из жидкости на каждую тонну соды выделяется около 450 кг NH₃ и около 300 кг CO₂, которые направляются на абсорбцию.

Производство двууглекислой соды

В технике очищенный бикарбонат натрия готовится двумя способами: по первому способу исходят из готовой кальцинированной соды; по второму — из сырого бикарбоната, полученного в качестве промежуточного продукта при производстве кальцинированной соды.

При получении бикарбоната по первому способу поступают следующим образом. Кальцинированную соду растворяют в воде и на образовавшийся раствор соды действуют углекислым газом. Выделившийся бикарбонат натрия отфильтровывают, промывают, сушат, измельчают и упаковывают.

При получении очищенного бикарбоната по второму способу растворяют сырой бикарбонат в воде и в полученных от предыдущей операции маточных щелоках, содержащих NaHCO₃. Действием пара на раствор бикарбоната вызывают его разложение по реакции:



Содержащийся в сыром бикарбонате аммиак удаляется вместе с углекислым газом, улавливается водой и поступает в холодильник газа сушилок содового производства. Полученный таким образом содовый раствор после фильтрации, так же как и по первому способу, насыщается углекислым газом, благодаря чему образуется твердый бикарбонат натрия, выпадающий в осадок.

Бикарбонат отфильтровывают, центрифугируют, осторожно сушат горячим воздухом, измельчают и укупоривают. Фильтрат после выделения из него бикарбоната используется для растворения новых порций сырого бикарбоната.

Второй способ более экономичен, чем первый, а потому применяется чаще.

Качество продукции

Стандарты

Полученная по аммиачному способу кальцинированная сода по ОСТ 4892 после прокаливании ее в двойном тигле должна содержать не менее 98% Na₂CO₃, не более 1% NaCl и не более 0,1%

Na_2SO_4 ; потеря в весе при прокаливании в двойном тигле должна быть не более 4%. Готовый продукт должен быть белым, порошкообразным и растворимым в воде; при растворении допускается легкая муть. Готовый продукт транспортируется в деревянных бочках или мешках. По существующему стандарту (ОСТ 58) очищенный бикарбонат должен иметь белый цвет, полностью растворяться в воде и содержать не менее 98% NaHCO_3 , не более 1,4% Na_2CO_3 , не более 0,05% NaCl и не более 1% влаги. В готовом продукте должны полностью отсутствовать аммиачные соединения солей тяжелых металлов и мышьяка. Тонко измельченный порошок бикарбоната транспортируется в деревянных бочках, вмещающих около 200 кг, или в фанерных барабанах емкостью 50 кг.

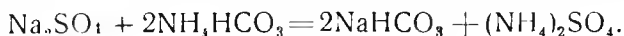
Пути развития и рационализации аммиачно-содового процесса

За время своего многолетнего существования аммиачно-содовый процесс не претерпел в технологической части сколько-нибудь существенных изменений. За это время совершенствовалась лишь аппаратурная часть процесса, да и то недостаточными темпами в связи с монопольным положением об-ва Сольвэ. Применяемый в настоящее время способ Сольвэ получения кальцинированной соды, несмотря на свое техническое совершенство и изящность, является весьма несовершенным по степени полезного использования исходного сырья. Достаточно указать, что коэффициент использования поваренной соли при этом способе не превышает 30%.

В связи с этим научно-техническая мысль как за границей, так и особенно в СССР усиленно работает в направлении рационализации и интенсификации существующего способа производства соды по Сольвэ (внедрение новых мощных типов компрессоров, насосов, автоматических центрифуг, установки современных контрольно-измерительных приборов и т. д.). Кроме того, разрабатываются новые методы, более совершенные и экономичные в отношении затраты исходного сырья, энергии, топлива, позволяющие лучше использовать отбросные продукты и организовать технологическую увязку со смежными производствами, и т. д.

В СССР разработаны на базе комплексного использования сырья следующие новые методы производства соды: 1) получение соды и серы из сульфата натрия (видоизмененный метод Леблана); 2) аммиачно-содовый процесс с применением в качестве сырья природного сульфата натрия с одновременным получением соды и сульфата аммония, 3) комбинированный, разработанный Государственным институтом азота (ГИА).

В основе метода, разработанного в Научно-исследовательском институте удобрений и инсектофунгисидов (НИУИФ), лежит реакция обменного разложения между бикарбонатом аммония и сульфатом натрия, протекающая по следующему уравнению:



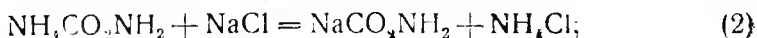
К достоинствам метода НИУИФ следует отнести одновременное получение двух ценных продуктов — соды и сульфата аммония.

высокую степень использования сырья, снижение стоимости очистки конвертированного газа и др. Учитывая же наличие в СССР огромных природных ресурсов сульфата натрия и возможность полного и рационального использования его по технологической схеме НИИУИФ, становится ясной значимость этого метода для нашей страны.

Комбинированный метод ГИА предусматривает два варианта. По первому в качестве исходного сырья используется хлористый калий, что дает возможность одновременного получения двух продуктов: кальцинированной соды и азотно-калийного удобрения, так называемого потазота. Коэффициент использования сырья достигает 97—98%.

По второму варианту при работе на хлористом натрии получают кальцинированную соду и хлористый аммоний. Хлористый аммоний может найти применение в качестве азотного удобрения. Использование сырья в этом случае также может дойти до 97—98%.

Помимо перечисленных вариантов заслуживает внимания новый вариант получения соды и хлористого аммония карбонизацией поваренной соли, растворенной в жидком аммиаке. Способ этот реализован в Японии, где построен и работает небольшой опытный завод производительностью 50 т соды в сутки. Особенность этого метода заключается в том, что обменные реакции между поваренной солью, аммиаком и углекислотой осуществляются в среде жидкого аммиака. Химизм этого процесса может быть представлен следующим образом: вначале при взаимодействии аммиака с углекислотой образуется карбамат аммония, который, вступая в дальнейшем во взаимодействие с твердым NaCl, образует карбамат натрия и хлористый аммоний по реакциям:



или суммарно:



Карбамат натрия после отделения маточной жидкости, содержащей хлористый аммоний, и промывки его жидким аммиаком перерабатывается в соду по реакциям:



Участвующие в обменной реакции (2) компоненты NaCl и NH₄Cl хорошо растворимы в жидком аммиаке; карбамат натрия совсем не растворим в жидком аммиаке, поэтому обменная реакция протекает практически с количественными выходами. В присутствии NH₄Cl растворимость NH₄CO₂NH₂ возрастает.

Несмотря на кажущуюся целесообразность этого метода, он все же не лишен некоторых существенных недостатков, к которым

в первую очередь нужно отнести: 1) необходимость применения поваренной соли в твердом виде, что дороже использования соляных рассолов; 2) необходимость устройства аппаратуры, работающей под давлением, и др.

Указанные недостатки достаточно существенны, поэтому нельзя считать этот метод конкурентно-способным в наших условиях и подлежащим реализации в ближайшие годы. Однако для стран, получающих поваренную соль в твердом виде (Япония), и при наличии больших количеств отходов соли, например при переработке силвинитов, этот метод может представить значительный интерес.

Б. Производство едкого натра

Едкий натр получается в промышленности электрохимическим или химическими способами. Химических способов существует два: ферритный и известковый. Различие этих способов друг от друга состоит в методах получения слабых щелоков NaOH. Дальнейшая переработка слабых щелоков на более концентрированные щелока и твердый NaOH во всех способах (включая и электрохимический) одинакова. При химических способах производства каустика исходным продуктом является кальцинированная сода. При электрохимическом способе, подробно описанном в гл. VI, слабый раствор NaOH получается при электролизе водных растворов поваренной соли наряду с хлором и водородом.

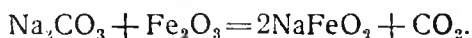
Мировая мощность производства каустической соды (без СССР) в 1939 г. составляла 3,3 млн. т. Из этого количества на долю каустика, полученного химическими способами, приходится около 40%, остальное количество каустика произведено электрохимическим путем.

Потенциальная мощность производства каустической соды в ряде стран в 1939 г. характеризуется следующими ориентировочными данными: США—1 225 тыс. т, Япония—547 тыс. т, Англия—538 тыс. т, Германия—320 тыс. т, Италия—173 тыс. т, Франция—168 тыс. т.

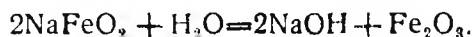
Ферритный способ производства едкого натра

Для получения едкого натра по ферритному способу, иначе называемому способом Левига, сухую кальцинированную соду, смешанную с измельченной окисью железа, подвергают прокаливанию в горизонтальных вращающихся печах (тамбурах) при 1000—1200°; при этом образуется плав — феррит натрия.

Образование феррита натрия идет по реакции:



При действии горячей воды на феррит натрия последний разлагается с образованием раствора NaOH и окиси железа по реакции:



Образовавшаяся окись железа отделяется от раствора NaOH и вновь возвращается в производственный процесс, совершая таким образом замкнутый цикл. Полученный при выщелачивании феррита натрия раствор NaOH подвергается дальнейшему концентрированию и плавке для получения твердого продукта, как при производстве электролитического каустика.

Технологический процесс получения NaOH по ферритному способу состоит из следующих основных операций: 1) подготовка шихты (смеси соды и окиси железа); 2) прокаливание ее для получения феррита; 3) разложение феррита горячей водой с образованием раствора NaOH и одновременной регенерацией окиси железа; 4) упаривание и обезвоживание щелоков.

На рис. 118 изображена схема производства каустической соды по способу Левига. Из бункера 1 кальцинированная сода шнеком 2 подается в смеситель 3, куда одновременно элеватором 4 загружается окись железа в количестве 3 вес. ч. окиси на 1 вес. ч. соды. Хорошо перемешанная смесь по транспортеру 6 поступает в приемник элеватора 7, подающий ее во вращающуюся печь 8, называемую гамбуром, где за счет сжигания топлива создается высокая температура, обеспечивающая разложение соды и образование феррита натрия. Продукты горения, а также углекислота, образующаяся в результате разложения соды, вместе с механически увлеченной пылью, состоящей из соды и окиси железа, поступают в пыльные камеры 9 или электрофилтры. Осевшая в каме-

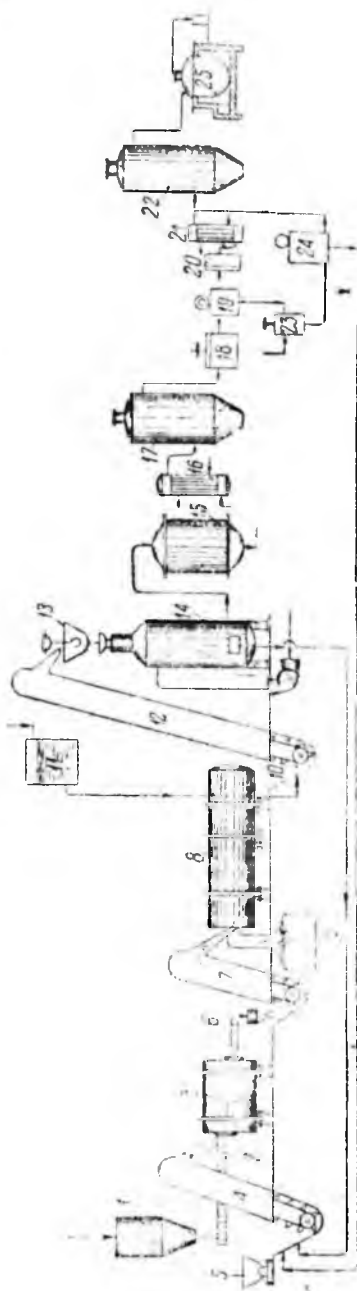


Рис. 118. Схема производства каустической соды по способу Левига:

1 — бункер для кальцинированной соды, 2 — шнек, 3 — смеситель, 4 — элеватор, 5 — вагонетка, 6 — транспортер, 7 — элеватор, 8 — гамбург, 9 — пыльные камеры, 10 — башня, 11 — башня, 12 — элеватор, 13 — вагонетка, 14 — диффузоры, 15 — декантеры, 16 — подогреватели, 17 — мешалка, 18 — вакуум-аппараты, 19 — вакуум-фальс, 20 — сепаратор, 21 — подогреватель, 22 — вакуум-аппараты, 23 — мешалка, 24 — центрофуга, 25 — плавильный горшок.

рах пыль возвращается в смеситель 3, где смешивается с содой и окисью железа, и снова направляется в тамбур (на рисунке не показано). Выходящий из тамбура раскаленный феррит натрия выгружается в приемник («аппарат гашения») элеватора 10, куда из бака 11 поступают промывные воды, содержащие небольшое количество соды и едкого натра. При соприкосновении раскаленного феррита натрия с промывными водами он гасится. Выделяющийся при этом водяной пар удаляется в атмосферу. Гашеный феррит поднимается элеватором 12 на верхнюю площадку, откуда вагонетками 13 (или ленточным транспортером) загружается в систему вертикально поставленных аппаратов 14 для выщелачивания, называемых диффузорами.

Обычно каждая система состоит из 11 диффузоров. Процесс выщелачивания феррита натрия осуществляется по принципу прогнотовока. В диффузор, загруженный свежей массой феррита натрия, впускают крепкий щелок из соседнего диффузора и, наоборот, в диффузор с почти выщелоченным ферритом подают чистую воду. Щелок, выходящий из последнего диффузора (загруженно-



Рис. 119. Вращающаяся печь-тамбур:

1 — вращающийся цилиндр, 2 — канал для подачи шихты, 3 — форсунка, 4 — канал для отвода топочных газов, 5 — пыльная камера, 6 — отверстие для выгрузки феррита, 7 — приемник-гаситель, 8 — труба для подачи холодной воды, 9 — элеватор для передачи феррита в диффузоры, 10 — элеватор для подачи шихты в печь.

го свежим гашеным ферритом), достигает концентрации 400—410 г/л NaOH. Этот щелок поступает в цилиндрические резервуары — декантеры 15 для осветления. Промытая окись железа выгружается из диффузора и возвращается в смеситель 3 для повторного использования. Из декантеров осветленный щелок через подогреватели 16 перекачивается в систему вакуум-аппаратов 17. В процессе выпарки непрореагировавшая в тамбурах сода выпадает в осадок; она отфильтровывается на вакуум-фильтре 19, а щелок через сепаратор 20 и подогреватель 21 подается на вторую выпарку в вакуум-аппараты 22. Сода, отделенная на вакуум-фильтре 19, размешивается в мешалке 23 в небольшом количестве воды, причем растворяется только NaOH. Полученный раствор отделяется от кристаллов соды в центрифуге 24, после чего подается на выпарку, а сода направляется в смеситель 3 для смешивания с окисью железа. Окончательное обезвоживание щелока

до содержания 92—94% NaOH достигается в плавильных горшках 25, обогреваемых горящими топочными газами, подобно тому как это было описано при плавке электролитического каустика.

Важнейшая операция этого процесса — получение феррита натрия — осуществляется во вращающейся печи-тамбуре (рис. 119), представляющей собой стальной, футерованный огнеупорным кирпичом цилиндр 1 длиной 12,8 м и диаметром 2 м, расположенный с некоторым уклоном (около 4°). Загружаемая в канал 2 печи шихта при вращении барабана постепенно перемещается по его длине, причем сначала подсушивается, а затем и прокаливается. Обогрев печи производится с помощью горячих газов, получаемых при сжигании жидкого топлива, подаваемого в смеси с воздухом через форсунку 3. Между загружаемой шихтой и горячими газами создается противоток. Отходящие газы уходят по каналу 4 в пыльную камеру 5, где осаждаются уносимые газами частички соды и окиси железа. Непрерывно выгружаемый через отверстие 6 в приемник 7 феррит натрия направляется в аппарат для выщелачивания. Производительность тамбура в зависимости от содержания окиси железа и мощности тяги колеблется от 13 до 15 т/сутки стандартного каустика.

Разложение феррита водой производится в аппаратах-диффузорах. Диффузор (рис. 120) имеет чугунный цилиндрический корпус 1 высотой 4,6 м и диаметром 1,5 м, в нижней части которого помещается наклонная колосниковая решетка 2, на которую сверху загружается через отверстие 3 феррит. Выгрузка окиси железа производится через люк 4. Серия диффузоров (7—12 шт.) составляет диффузионную батарею, работающую по принципу противотока.

Полученные из диффузионной батареи щелока содержат в 1 л 360—410 г NaOH и 32—40 г Na_2CO_3 .

На 1 т стандартного готового каустика (94%-ного) расходуется 1 400 кг 95%-ной соды, 20 кг окиси железа, 80—100 кВт-ч электроэнергии, 2400 кг пара, 870—880 кг условного топлива (с теплотворной способностью 7000 ккал), в том числе 300 кг на плавку каустика.

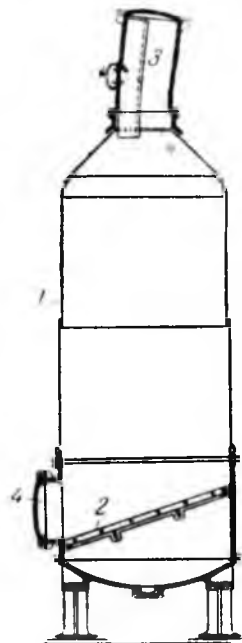


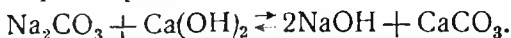
Рис. 120. Диффузор:

1 — корпус, 2 — наклонная колосниковая решетка, 3 — загрузочная часть, 4 — выгрузочный люк.

Известковый способ производства едкого натра

Известковый способ производства NaOH является наиболее старым и вместе с тем наиболее распространенным. Большая часть мировой продукции каустической соды получается по этому способу.

Основная реакция известкового процесса, называемая реакцией каустификации, протекает в отличие от способа Левига в растворе (между водным раствором соды и известью) по уравнению:



Получаемые после отделения CaCO_3 щелока имеют концентрацию NaOH от 90 до 120 г/л. Дальнейшая переработка этих щелоков в готовый продукт заключается в концентрировании их упаркой и плавке.

Реакция каустификации является обратимой и при определенных условиях (концентрации и температуры) достигает состояния равновесия. Сдвинуть равновесие этой реакции, при прочих равных условиях, вправо, т. е. в сторону увеличения образования NaOH , возможно за счет повышения концентрации соды в реагирующем растворе. Однако в этом случае значительная часть соды остается в растворе непрореагировавшей. Реакция протекает медленнее с повышением концентрации исходного раствора. Степень каустификации, т. е. выраженное в процентах отношение количества Na_2CO_3 , перешедшего в NaOH , ко всему количеству Na_2CO_3 , участвовавшему в реакции, тем выше, чем ниже концентрация исходного содового раствора. Но получаемая при этом концентрация едкого натра значительно меньше той, которая образуется в случае применения концентрированных растворов соды.

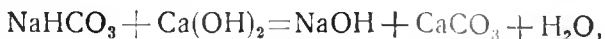
Упаривание щелоков, получаемых в первом случае, требует меньшего расхода тепла, но работа выпарной станции осложняется вследствие выделения в осадок значительных количеств непрореагировавшей соды. При упаривании слабых щелоков работа станции выпарки облегчается, зато расход тепла соответственно возрастает.

Обычно для осуществления реакции каустификации выбирают следующие условия: концентрация соды в исходном растворе около 250 г/л и температура — около 100°. Достижимый при этом процент каустификации колеблется от 94 до 96. Поднятие температуры выше 85° вызывается необходимостью улучшить условия оттаивания выпавшего в осадок CaCO_3 .

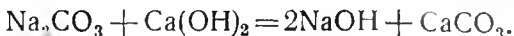
Технологический процесс производства NaOH по известковому способу складывается из следующих основных операций: 1) приготовление содового раствора; 2) приготовление известкового молока; 3) каустификация содового раствора; 4) отделение CaCO_3 от раствора NaOH ; 5) упарка каустического щелока и 6) плавка твердого каустика.

Приготавливать содовый раствор можно растворением кальцинированной соды в мешалке. Но целесообразнее получать содовый раствор из сырого бикарбоната натрия, являющегося полуфабрикатом в производстве кальцинированной соды. Этот способ изложен при описании процесса получения очищенного бикарбоната. Разложение сырого бикарбоната в этом случае производится в растворе в аппарате, называемом декарбонатором. Декарбонатор представляет собой обычный характерный для содового производства многонасосный аппарат барботажного типа, работающий по принципу противотока. Необходимый для разложения би-

карбоната пар подается снизу и идет навстречу жидкости, подаваемой в верхнюю часть аппарата. Необходимо стремиться к максимальному проценту разложения бикарбоната в декарбонаторе, так как неразложившийся бикарбонат повышает расход извести, реагируя по уравнению:



в то время как сода каустифицируется по уравнению:



Основная операция—реакция каустификации—осуществляется в каустицерах (рис. 121). Каустицер представляет собой железный цилиндрический резервуар 1 высотой 2,7 м и диаметром 4 м с мешалкой 2. По окончании каустификации проводят декантацию раствора и промывку осадка в противоточных непрерывно действующих сгустителях (типа Дорра и др.).

Полученный раствор NaOH направляется на дальнейшую переработку (упарку и плавку каустика), а твердый осадок CaCO₃ удаляется гидравлическим путем как отход производства. Осадок CaCO₃ можно подвергнуть обжигу во вращающихся печах, а регенерированную таким образом известь возвращать в начало процесса. В этом случае расход свежего известняка потребует только для пополнения потерь.

Для получения 1 т (94%-ного) NaOH по известковому способу расходуется: около 1400 кг 95%-ной соды, около 1450 кг 95%-ного известняка, 4—5 т пара, 70—80 м³ воды, 50—55 квт-ч электроэнергии и около 300 кг топлива с теплотворной способностью 7000 ккал (для плавки каустика).

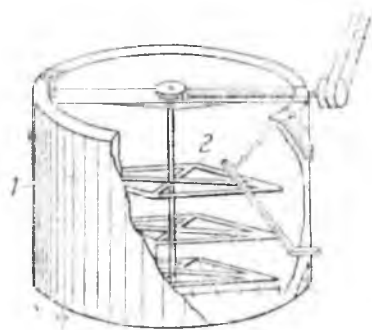


Рис. 121. Каустицер.

1 — железный резервуар, 2 — мешалка.

Литература

1. Сасс-Тисовский Б. А., Производство соды, вып. I. Кальцинированная сода, 1932.
2. Гольдштейн Я. Р., Производство кальцинированной соды, ОНТИ, 1934.
3. Богуславский Н. М., Производство кальцинированной соды, ОНТИ, 1936.
4. Коллектив авторов, под редакцией Гольдштейна, Производство кальцинированной соды, Госхимиздат, 1940.
5. Производство соды и сульфата аммония из мирабилита. Сборник работ под руководством проф. А. П. Белопольского, под ред. проф. С. И. Вольфовича, Госхимиздат, 1940.

ГЛАВА VIII

МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ

Общие сведения о минеральных солях

Минеральные соли применяются почти во всех отраслях народного хозяйства. Крупными потребителями минеральных солей являются многочисленные отрасли легкой и пищевой промышленности: текстильная, кожевенная, бумажная, резиновая, стекольная, мыловаренная, пищевая, химико-фармацевтическая и др. Кроме того, минеральные соли применяются для очистки воды котельных установок, для очистки питьевой воды, в медицине, в малярном деле, в фотографической технике и т. д.

В сельском хозяйстве минеральные соли широко применяются для удобрения почвы и в качестве инсектофунгисидов¹ — средств для борьбы с вредителями и болезнями растений.

В царской России промышленность минеральных солей находилась на чрезвычайно низком уровне как по ассортименту выпускаемых солей, так и по масштабу производства. После революции был организован ряд новых производств минеральных солей и значительно увеличен выпуск минеральных солей, изготовлявшихся у нас ранее. Одновременно с увеличением масштаба производства происходило и техническое перевооружение заводов: вводилось новое оборудование, механизировались процессы, внедрялись новые методы получения продуктов.

Однако несмотря на ряд достижений промышленность минеральных солей еще не удовлетворяет полностью потребностей народного хозяйства. Перед промышленностью минеральных солей стоят задачи дальнейшего расширения и рационализации существующих производств и организации производства ряда новых солевых продуктов.

При производстве минеральных солей применяются реакции обменного разложения, вытеснения, окисления, восстановления и ряд химических, тепловых и механических процессов, как-то: растворение (выщелачивание), перемешивание, нагревание, выпаривание, кристаллизация, фильтрование, сушка.

Из различных минеральных солей наиболее распространены производства сульфатов, хлоридов, фторидов, арсенидов и арсенатов, хроматов, борных соединений.

¹ Инсектофунгисиды — объединенное название инсектицидов, применяемых для борьбы с насекомыми, и фунгицидов, применяемых для борьбы с паразитными грибами и бактериями.

Ниже рассмотрены производства главнейших представителей указанных групп солей, имеющих наибольшее применение или значение¹.

Производству солей, применяемых в качестве удобрений в сельском хозяйстве, посвящена следующая глава книги.

Железный купорос

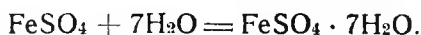
Железный купорос представляет собой семиводную сернокислую соль закиси железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Он имеет зеленый с синеватым оттенком цвет, почему и называется также зеленым купоросом. На воздухе железный купорос выветривается, превращаясь постепенно с поверхности в основную сернокислую соль окиси железа, имеющую беловато-желтоватый цвет. Мелкие кристаллы железного купороса более подвержены выветриванию, чем крупные. Чистый железный купорос изменяется на воздухе медленнее, чем загрязненный.

Железный купорос применяется в качестве протравы для тканей в красильном деле, для борьбы с сорняками и для уничтожения мхов и лишай на коре фруктовых деревьев, для приготовления берлинской лазури, чернил и пр.

Получение железного купороса из железного лома

Сырьем для получения железного купороса служат железный лом и серная кислота.

Основные реакции этого процесса:



Для получения железного купороса железный лом растворяют при нагревании не выше 80° острым паром в 20—30%-ной серной кислоте. При более высокой температуре и большой кислотности образуется нерастворяющаяся цементообразная масса $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Оптимальными условиями реакции является концентрация раствора, соответствующая уд. весу 1,21, и кислотность в 12% H_2SO_4 . Растворение следует доводить до получения раствора уд. веса 1,38—1,40, содержащего 55—60 г FeSO_4 в 1 л. Повышение конечной концентрации также способствует отложению $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Растворение железа проводят в прямоугольных деревянных освинцованных баках, в крышке которых имеется деревянная вытяжная труба для отвода водорода. Полученный раствор железного купороса после отстаивания спускают в кристаллизаторы периодического или непрерывного действия. Периодические кристаллизаторы представляют собой деревянные освинцованные ящики.

¹ Помимо рассматриваемых в настоящей главе солей см. также производство сульфата натрия, описанное одновременно с производством соляной кислоты (гл. VI), и производство кремнефтористого натрия, описанное одновременно с производством суперфосфата (гл. IX).

Первые кристаллики железного купороса образуются обычно на стенках кристаллизаторов, поэтому для увеличения числа центров кристаллизации в кристаллизаторы опущены свинцовые полосы, перекинутые через деревянные бруски. Такие кристаллизаторы, однако, мало эффективны, так как процесс кристаллизации длится в них очень долго—до 6 дней зимой и до 14 дней летом; кроме того, они должны иметь большую емкость, а следовательно, занимают много места и требуют значительной затраты ручного труда.

Более целесообразно применять для кристаллизации железного купороса качающиеся или вращающиеся кристаллизаторы непрерывного действия системы Цан, которые обладают гораздо большей производительностью.

Размер получаемых кристаллов железного купороса зависит от условий процесса кристаллизации. Быстрое охлаждение, интенсивное перемешивание и повышенная температура способствуют увеличению числа центров кристаллизации и получению мелких кристаллов. Большие кристаллы менее чисты, так как в процессе своего роста удерживают в себе маточник. В кристаллизаторах непрерывного действия получают более мелкие и чистые кристаллы железного купороса, чем в периодических кристаллизаторах.

Полученные кристаллы центрофугируют, а маточный раствор возвращают на разбавление серной кислоты. Затем кристаллы после сушки или без специальной сушки идут в упаковку.

Во избежание плавления железного купороса и окисления его кислородом воздуха в соль трехвалентного железа температура сушки не должна превышать 55° . При 57° $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а при 67° $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ переходит в $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Примерно при этой температуре начинается плавление железного купороса.

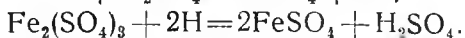
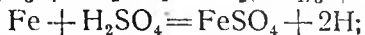
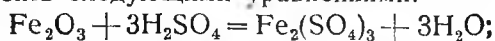
Наряду с обезвоживанием идет и окисление ферросульфата в феррисульфат.

Для получения 1 т железного купороса расходуется 0,25 т железа и 0,4 т серной кислоты в пересчете на моногидрат.

Получение железного купороса из травильных растворов

Железный купорос получается также в качестве побочного продукта при «травлении» железа серной кислотой. Травление железа применяется при производстве оцинкованного железа для получения гладкой поверхности, хорошо смачиваемой расплавленным цинком, а также после термической обработки железа для очистки от окалины и ржавчины. При погружении железа в серную кислоту растворяются находящиеся на поверхности окислы железа и небольшая часть металлического железа. Хотя в процессе травления в серной кислоте растворяются окислы трехвалентного железа, на практике отработанный травильный раствор содержит почти исключительно сернокислую закись железа FeSO_4 . Это можно объяснить восстановлением трехвалентного иона железа водородом, выделяющимся при взаимодействии серной кислоты с металлическим железом.

Происходящие при травлении железа реакции можно схематически изобразить следующими уравнениями:



Суммарно процесс сводится к следующему уравнению:



Получаемые после травления кислые растворы сернокислой закиси железа использовались в СССР до последнего времени лишь частично путем кристаллизации из них железного купороса в условиях естественного охлаждения. Маточный раствор выбрасывался, загрязняя водоемы, и неиспользованный в травильных ваннах серная кислота и большая часть железного купороса не утилизировались.

В последнее время металлообрабатывающая промышленность переходит на циклический метод травления металлических изделий, что позволяет практически полностью использовать серную кислоту и железный купорос, образующийся при травлении. При циклическом травлении отработанный в травильной ванне раствор смешивается с новой порцией серной кислоты, способствующей высаливанию сернокислой закиси железа, и охлаждается до температуры порядка -2° .

Выкристаллизовавшийся железный купорос отделяется фугованием, а маточный раствор после добавления воды возвращается снова на травление.

Концентрация исходного раствора, поступающего на травление, и конечного раствора после травления колеблется на разных заводах весьма значительно в зависимости от режима травления и температуры охлаждения раствора. Так, для травления листового железа, подлежащего оцинкованию, применяется раствор, содержащий около 8% H_2SO_4 , а для травления крупных изделий, подвергающихся термической обработке, применяется раствор, содержащий до 24% H_2SO_4 . Конечный раствор содержит 3—6% H_2SO_4 и до 25—30% FeSO_4 .

Так как количество травильных растворов весьма значительно, то внедрение циклического метода с целью полной утилизации этих растворов имеет большое хозяйственное значение.

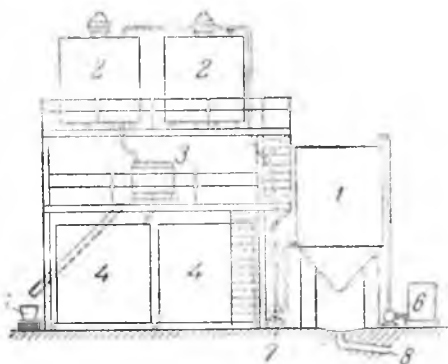


Рис. 122. Схема получения железного купороса из травильных растворов:

1 — отстойный бак для травильного раствора, 2 — кристаллизаторы, 3 — центрофуга, 4 — баки для регенерированной кислоты, 5 — ватонетка для кристаллов железного купороса, 6 — насос для перекачки травильного раствора из травильной ванны в отстойный бак, 7 — насос для перекачки очищенного травильного раствора из отстойного бака в кристаллизаторы, 8 — отвод в канализацию.

На рис. 122 представлена схема процесса получения железного купороса из травильных растворов.

Согласно ОСТ 3896 технический железный купорос должен удовлетворять следующим требованиям (в %):

FeSO_4	не менее	52,5
или $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	"	96,1
Нерастворимый остаток	не более	0,5
Свободная серная кислота	"	0,3

Железный купорос упаковывают в деревянные бочки или ящики весом нетто не более 200 кг.

Медный купорос

Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде красивых синих кристаллов, почему называется также синим купоросом. На воздухе медный купорос выветривается, при 220° теряет кристаллизационную воду и переходит в порошок белого цвета, легко поглощающий влагу.

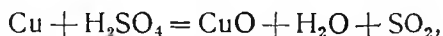
Медный купорос имеет большое применение в сельском хозяйстве в качестве одного из важнейших фунгицидов. В чистом виде он применяется редко, так как из-за хорошей растворимости легко смывается с растений дождем и, кроме того, сильно обжигает растения. Обычно медный купорос применяется после обработки различными основаниями в виде жидкости или взвеси. Наиболее известны «бордосская жидкость», получаемая при прибавлении извести к раствору медного купороса, «бургундская жидкость», получаемая при прибавлении соды, и др.

Медный купорос применяется также для получения электролитической меди, для изготовления многих минеральных красок и различных соединений меди, в слаботочной промышленности (так называемый «телеграфный» медный купорос), для получения чернил и пр.

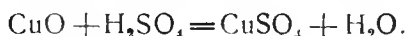
Медный купорос производится из медного лома и различных отходов металлообрабатывающей промышленности, из колчеданных огарков, электролитных щелоков, рудничных вод.

Получение медного купороса из медного лома и отходов металлообрабатывающей промышленности

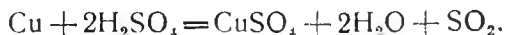
Так как медь в отличие от железа стоит в ряде напряжений после водорода и, следовательно, не вытесняет его, то при действии серной кислоты на медь сначала образуется окись меди по уравнению:



которая при взаимодействии с серной кислотой образует медный купорос:



Суммарно оба эти уравнения можно представить в следующем виде:



Таким образом при обработке металлической меди серной кислотой используется только половина затрачиваемой кислоты. Для уменьшения расхода серной кислоты медь предварительно окисляют кислородом воздуха в окись меди, продувая сильный ток воздуха при растворении меди в нагретой разбавленной серной кислоте. Можно также предварительно медь подвергать окислительному обжигу и растворять затем окисленную медь в слабой серной кислоте. На рис. 123 представлена схема производства медного купороса с применением грануляции меди (см. ниже).

Из полученных тем или иным путем растворов выделяют в кристаллизаторах кристаллы медного купороса и затем центрофугируют их. После центрофуг кристаллический медный купорос поступает на упаковку.

Часть маточных щелоков применяется для разбавления серной кислоты, а излишек щелоков смешивают с промывными водами и упаривают. Упаренный щелок поступает на кристаллизацию.

Первая операция при производстве медного купороса из отходов металлической меди заключается в сортировке меди, так как медь поступает на завод в виде различного лома, старых кабелей, проволоки, стружки, опилок и т. п.

Если на меди имеются горючие материалы, например обмотка кабелей и проводов и т. п., то лом загружают в небольшую печь, обливают нефтью и зажигают. Все органические примеси при этом сгорают.

Медный лом, состоящий из мелких частей и не имеющий примесей, например проволоку, стружки, тонкие листы, растворяют непосредственно в серной кислоте в так называемых натравочниках или в натравочных башнях.

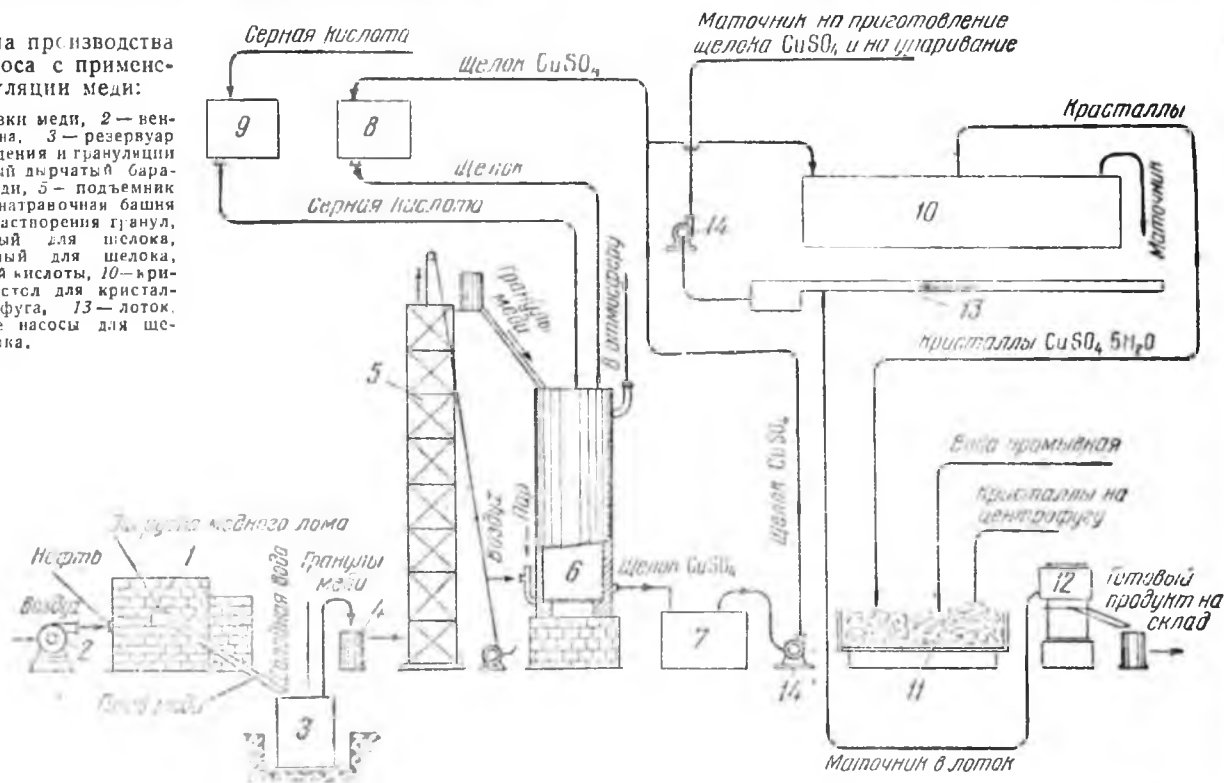
Крупные куски меди, растворение которых в серной кислоте продолжалось бы очень долго, а также медь, содержащую примеси различных металлов (Fe, Zn, Al, Pb и др.), предварительно переплавляют для рафинирования (очистки от примесей) меди и придания ей большей поверхности соприкосновения с серной кислотой, что ускоряет в 5—10 раз процесс растворения. Плавка меди в печи Элит длится от 5 до 12 час. в зависимости от большей или меньшей чистоты меди. Плавку оканчивают, когда прекращается отделение шлака. После удаления шлака в расплавленную медь забрасывают 1—1,5% серы. Образующийся при этом SO_2 растворяется в расплавленной меди и при выливании ее в резервуар с водой, в процессе затвердевания раздробленной до отдельных капель меди, происходит выделение SO_2 . При этом капелька меди раздувается в виде пустотелого шарика—гранулы диаметром 5—15 мм. 1 кг гранул имеет поверхность до 1500 см².

Гранулы окисляют и растворяют в серной кислоте в особых башнях.

Натравочники, служащие для окисления и растворения мелкого лома чистой меди в серной кислоте, представляют собой прямоугольные резервуары. В последнее время переходят на безсвинцовые натравочники, футерованные кислотоупорным кирпичом и диабазовыми плитками на диабазовой замазке; основание и

Рис. 123. Схема производства медного купороса с применением грануляции меди:

1 — печь для плавки меди, 2 — вентилятор Косточкина, 3 — резервуар с водой для охлаждения и грануляции меди, 4 — железный ленточный барабан для гранул меди, 5 — подъемник с лебедкой, 6 — натравочная башня для окисления и растворения гранул, 7 — бак приемный для шелока, 8 — бак питательный для шелока, 9 — бак для сер. ой кислоты, 10 — кристаллизатор, 11 — стол для кристаллов, 12 — центрофуга, 13 — лоток, 14 — центробежные насосы для шелока.



крышку делают из железобетона. На дно натравочника положены параллельно дырчатые трубки, через которые инжектором вдуваются острый пар и воздух. Над трубками находится ложное дно из свинца. Каждый натравочник имеет в крышке вытяжную трубу. В натравочники заливают серную кислоту и маточники. Растворение меди длится одни сутки и проводится таким образом, чтобы удельный вес раствора от 1,21—1,23 повысился до 1,32—1,35, а содержание свободной H_2SO_4 дошло до 1,5—2%, после чего раствор направляют на кристаллизацию.

Вследствие большого поперечного сечения обычных прямоугольных натравочников и невысокого слоя меди (около 1 м) распределение воздуха по шихте недостаточно равномерно; путь прохождения пара и воздуха снизу вверх слишком короток, и поэтому воздух и пар используются недостаточно продуктивно.

Натравочные башни. Для растворения гранул и мелкого лома меди целесообразнее пользоваться натравочными башнями. Работающие в настоящее время башни имеют диаметр 2,5 м и высоту 5,6 м. Они сделаны из железа и футерованы кислотоупорным кирпичом и диабазовыми плитками на дибазовой замазке. Крышка башни делается из кислотоупорного бетона или из оцинкованного железа и имеет деревянную вытяжную трубу.

На высоте 0,5 м от дна в башне имеется колосниковая решетка из железнодорожных рельсов, опаянных свинцом. Гранулами или ломом меди заполняют всю башню — от колосниковой решетки до турбинки в верхней части башни, служащей для орошения серной кислотой. На башню подается маточный щелок, содержащий 25% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 2,5—5% H_2SO_4 (уд. вес. 1,21—1,23), с температурой 30°. Вытекающий из башни раствор возвращается насосом на верх башни и вновь идет на орошение.

Таким образом раствор в течение 12 час. циркулирует в башне и постепенно доводится до уд. веса 1,36—1,37 с содержанием 2% H_2SO_4 , нагреваясь при этом до 65—78°. Вдувание воздуха и пара в нижнюю часть башни производят инжектором так же, как и в натравочник. Башня вмещает около 25 т лома меди, в то время как обычные натравочники 8—9 т.

Кристаллизация медного купороса ведется либо в стационарных кристаллизаторах, либо в механических качающихся или вращающихся кристаллизаторах системы Цана.

Для получения 1 т медного купороса расходуется 0,27—0,28 т металлической меди и 0,39—0,40 т серной кислоты в пересчете на моногидрат.

Получение медного купороса из белого мата

Переработка белого мата на медный купорос отличается от переработки медного лома лишь способом получения раствора медного купороса. Белый мат представляет собой полупродукт, получающийся на медеплавильных заводах при переработке медного штейна в конверторах. Он поступает на завод медного купороса в виде плит толщиной 6—8 см. В белом мате содержится

обычно 75—78% меди, главным образом в виде Cu_2S , и 0,5—2% железа. Содержание железа выше 2% не допускается, так как иначе получаемый медный купорос не отвечает требованиям стандарта.

Белый мат дробится сначала вручную, а затем в дробилке Блэка до величины кусков 4—5 см. После дробления его смешивают с небольшим количеством угля и смесь измельчают в мельнице Клеро до величины зерна не больше 2 мм. Измельченная смесь подвергается обжигу в печи Спирле, применяемой обычно для обжига цинковых руд. Продукт после обжига содержит закись меди (70—72% в пересчете на Cu) и 2—2,5% серы, что соответствует 10—12% Cu_2S . Этот продукт подается в деревянные, футерованные кислотоупорным кирпичом и обложенные свинцом варочные чаны, имеющие форму усеченных конусов. Сверху чаны закрыты деревянной крышкой.

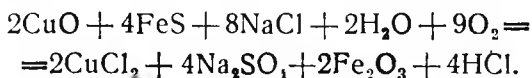
В тот же варочный чан подается башенная серная кислота и маточный щелок (или вода), в результате чего концентрация кислоты снижается до 60% H_2SO_4 . Для подогрева и перемешивания раствора в чан вдувают острый пар по двум вертикальным свинцовым трубкам, оканчивающимся внизу свинцовыми звездочками. Пары отводятся из варочного чана по деревянной вытяжной трубе. Варка продолжается 1,5—2 часа, причем концентрация раствора доводится до 42—44° Вé и свободная кислотность доходит до 3—3,5% H_2SO_4 . После окончания варки раствор отстаивается в том же чане в течение 2—2,5 часа, после чего направляется на кристаллизацию.

Получение медного купороса из колчеданных огарков

В ряде случаев оказывается целесообразным получать медный купорос из колчеданных огарков, в которых остается медь в количестве от долей процента до 1,5—2%. Часть этой меди может находиться в виде растворимых в воде соединений, главным образом сернокислой меди. Эта растворимая медь может быть извлечена из огарка путем выщелачивания водой или, лучше, очень слабым раствором серной кислоты. При длительном лежании огарков происходит окисление меди, особенно на поверхности куч, поэтому из верхних слоев медь выщелачивается быстрее. Раствор из сборника слабых растворов подается в цементатор, в котором находятся куски железного лома. Цементатор представляет собой деревянный бак с подводкой острого пара. Содержащаяся в растворе медь выделяется на железе в виде илообразной массы. Этот процесс носит название цементации меди, а полученная медь называется цементной медью. Маточный раствор спускают из цементатора в канализацию. Полученную цементную медь после промывки водой от сернокислого железа и подсушивания на воздухе прокаливают в муфельной печи до полного окисления. Иногда цементную медь промывают небольшим количеством серной кислоты для удаления из нее железа. Окисленную медь загружают в растворитель с ложным дном, куда заливается серная кислота и маточные щелока от кристаллизации. В нижнюю часть аппарата

вводится острый пар. Получаемый раствор медного купороса направляется на кристаллизацию.

Для извлечения всей меди, находящейся в огарке, включая и нерастворимые ее соединения, применяется следующий метод. Измельченный огарок, содержащий некоторое количество серы, смешивают с поваренной солью и полученную смесь подвергают обжигу, называемому хлорирующим обжигом. При этом медь переходит в растворимое состояние, а именно в CuCl_2 по реакции:



Подвергаемые хлорирующему обжигу огарки должны содержать примерно столько же серы, сколько и меди. При недостатке серы образуется не растворимая в воде полухлористая медь CuCl_2 . Большой же избыток серы вызывает излишний расход поваренной соли и топлива вследствие удлинения продолжительности обжига.

Соотношение огарка и соли в шихте зависит от содержания меди в огарке. Согласно вышеприведенному уравнению на 1 вес. ч. Cu , находящейся в огарке, расходуется около 3,5 вес. ч. NaCl .

Хлорирующий обжиг ведется при температуре около 500° , которая достигается сжиганием генераторного газа. Продолжительность обжига — несколько часов.

Выделяющийся при обжиге газообразный хлористый водород улавливается в башнях водой, в результате чего получается соляная кислота. Твердый продукт обжига выщелачивают водой и слабой соляной или серной кислотой. Из полученного нагретого раствора выделяют железным ломом цементную медь и далее перерабатывают в медный купорос или переплавляют на так называемую штыковую медь, содержащую 99—99,9% Cu .

Получение медного купороса из рудничных вод

На рудниках при добыче медных руд образуются «рудничные воды», содержащие сернокислую медь, получающуюся вследствие окисления сернистой меди кислородом воздуха в присутствии воды. Из этих растворов медный купорос может быть получен путем предварительного выделения меди в виде цементной меди.

Получение медного купороса из электролитных щелоков медьэлектролитных заводов

Медный купорос получается также из других отходов медной промышленности — в частности из электролитных щелоков медьэлектролитных заводов. Получаемые после электролиза растворы содержат серную кислоту, медь, никель, железо. Эти растворы несколько разбавляют водой и нейтрализуют различными материалами, содержащими медь, например гранулированной катодной или анодной медью, катодным скрапом, стружкой, шлаком анодных печей. Процесс нейтрализации протекает при $65—75^\circ$,

причем часть меди растворяется. Полученные растворы выпаривают при 101—102° глуким паром и в испарителе выпадают частично соли железа и кальция. Упаренные растворы сливаются на кристаллизацию для выделения медного купороса. Выгруженный медный купорос промывается водой, причем при промывке часть медного купороса растворяется. Промывные воды идут на вторичную упарку и кристаллизацию медного купороса.

Согласно ОСТ 3902 технический медный купорос выпускается двух сортов (табл. 21).

Таблица 21

Состав технического медного купороса

Наименование показателей	Содержание в %	
	1-й сорт	2-й сорт
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ не менее	98,2	96,2
Железа не более	0,06	0,4
Мышьяка не более	0,015	0,015
Кислот в пересчете на H_2SO_4 не более . .	0,25	0,25
Не растворимого в воде остатка не более	0,1	0,45

Медный купорос упаковывают в деревянные бочки емкостью 50—100 кг.

Сернистый натрий

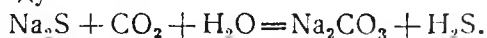
Сернистый натрий Na_2S —кристаллическое вещество, поглощающее на воздухе углекислый газ и воду и переходящее при этом в вязкую полужидкую массу. Технический сернистый натрий бывает окрашен в различные оттенки коричневого цвета.

Сернистый натрий применяется в кожевенном производстве, в производстве сернистых красителей, в текстильной промышленности, для изготовления полисульфидов, сульфидрата натрия, гипосульфита и других продуктов.

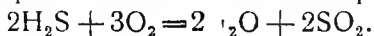
Сернистый натрий получается путем восстановления сульфата натрия при температуре 900—1200° по реакции:



Для производства сернистого натрия применяется как сульфат заводского изготовления, так и естественный сульфат—обезвоженный мирабилит¹. Каменный уголь применяют маюзольный, так как компоненты золы могут образовать с натрием не растворимые в воде силикаты и тем самым снизить выход сернистого натрия. Под влиянием влаги угля часть сернистого натрия пре-
вращается в соду:



Сероводород сгорает в печи за счет кислорода дымовых газов:



¹ См. стр. 29.

Помимо образования соды и силикатов натрия при восстановлении сульфата происходят еще и другие побочные реакции, в результате которых образуются гипосульфат, полисульфиды и др.

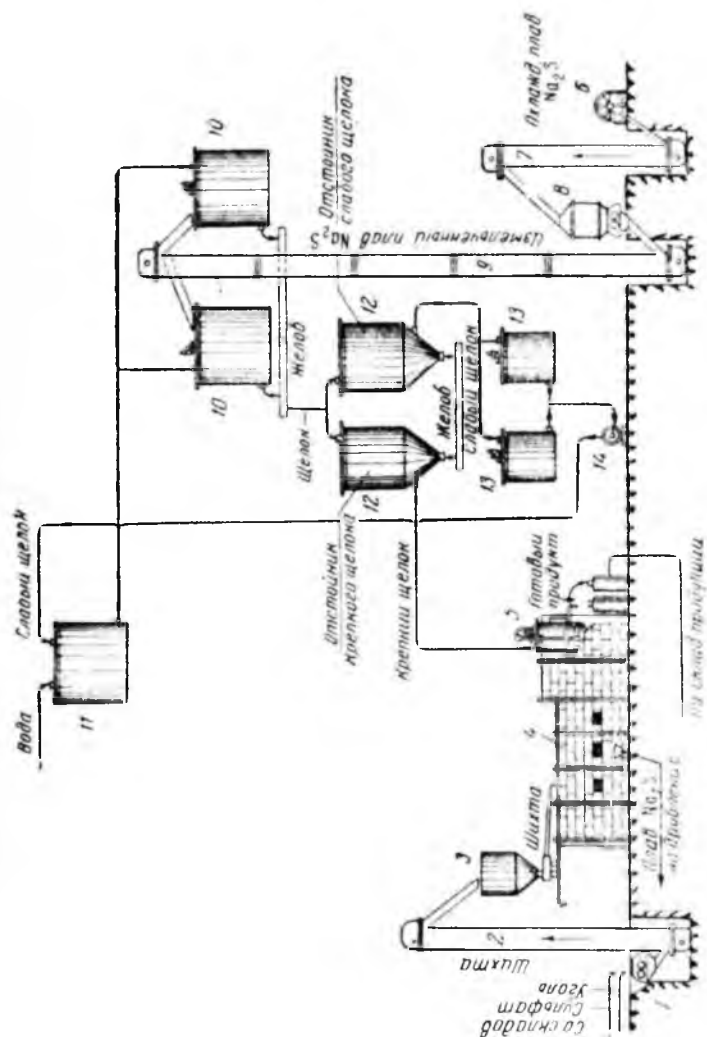


Рис. 124. Схема производства сернистого натрия:

1 — мельница, 2 — элеватор, 3 — бункер для шикты, 4 — восстановительная печь, 5 — выпарные котлы, 6 — дробилка блага для плава, 7 — элеватор, 8 — вальцовая дробилка для плава, 9 — мелеатор, 10 — вышесчитатели плава, 11 — напорные баки для шлаков, 12, 13 — отстойники шлаков, 14 — центробежный насос.

Вследствие выгорания части угля и наличия побочных реакций количество угля, идущего в шихту, больше, чем требуется по стехиометрическому расчету.

Процесс производства сернистого натрия заключается в следующем (рис. 124).

Исходные материалы — сульфат и уголь — измельчаются и тщательно перемешиваются, после чего полученная шихта загружается в нагретую до 900° восстановительную пламенную печь. Чаще всего применяются ручные пламенные шамотные печи с одним

или двумя ступенчато расположенными, горизонтальными подами (рис. 125). Загрузка шихты в печь производится через отверстие в своде печи, а выгрузка готового плава — через рабочее окно переднего пода. Поступающие из топки горячие газы проходят над шихтой. По выходе из печи эти газы на большинстве заводов утилизируются для упарки щелоков, подогрева воды или для других целей.

Загруженная в печь шихта через 30—40 мин. расплавляется, а затем постепенно густеет и становится тягучей и блестящей. Весь

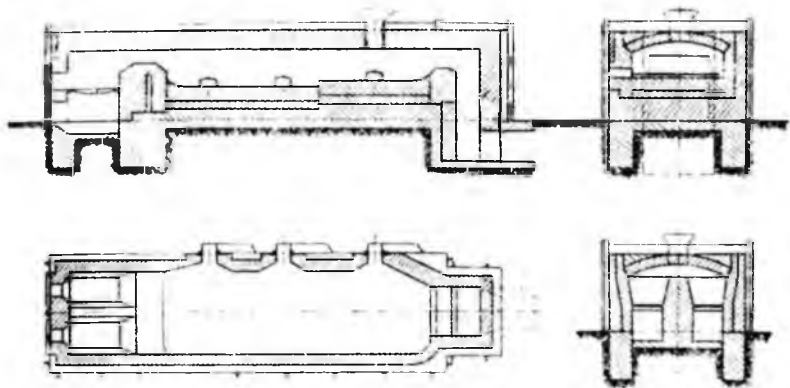
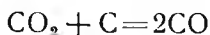


Рис. 125. Печь для получения плава сернистого натрия.

процесс плавки продолжается 1—2 часа, причем время от времени массу перемешивают в печи вручную железными гребками через рабочие окна.

В начале процесса, пока в печи имеется еще много непрореагировавшего сульфата, углекислота, выделяющаяся из шихты и содержащаяся в дымовых газах, предохраняет уголь шихты от выгорания, но по мере восстановления сульфата избыток угля начинает восстанавливать образующуюся в шихте углекислоту в окись углерода



и в газах наблюдаются характерные для этого периода плавки синие огоньки.

К концу реакции восстановления прекращается выделение из шихты окиси углерода и углекислоты и дымовые газы непосредственно соприкасаются с шихтой. При этом оставшийся в шихте уголь начинает выгорать, а сернистый натрий превращаться обратно в сульфат. Синие огоньки в газах сменяются желтыми и тем самым сигнализируют окончание реакции и готовность плава.

Готовый плав содержит около 70% Na_2S . Наряду с сернистым натрием в готовом плаве имеется ряд примесей: сода, непрореагировавший сульфат натрия, гипосульфит, полисульфиды, зола, негоревший уголь, примеси из футеровки печи и пр. Плав выгружают из печи в чугунные котелки или железные тачки, в которых

он остывает. Наличие в плаве некоторого количества соды придает ему необходимую для выгрузки подвижность. Во избежание потери части сернистого натрия от окисления на воздухе плав должен храниться в закрытых формах.

Ручные печи требуют применения тяжелого физического труда во вредной атмосфере и большого количества рабочих рук. Для устранения этих недостатков предложена механическая восстановительная печь в виде вращающегося горизонтального железного цилиндра, футерованного огнеупорным кирпичом. Освоение этой печи затрудняется отсутствием достаточно хорошего материала для футеровки печи. На одном из наших заводов уже установлены такие механические печи.

Остывший плав выбивают из форм, разбивают кувалдой на отдельные куски, раздробляют в дробилке и заправляют в выщелачиватели для растворения сернистого натрия, находящегося в плаве. Выщелачивание ведется горячей водой и продолжается несколько часов.

Наиболее распространенным аппаратом для выщелачивания сернистого натрия является аппарат Фришера (рис. 126) периодического действия. Он представляет собой вертикальный железный цилиндр 1, внутри которого находится вращающийся вертикальный сетчатый барабан 2. Плав загружают сверху в барабан, щелок спускают через кран 3, а шлак выпускают через люк 4. Ложное дно 5 служит для отделения щелока от шлака.

Выщелачивание плава ведется последовательно несколькими щелоками убывающей концентрации. Число щелоков бывает от трех до пяти. Для каждого из этих щелоков имеются свои сборники и отстойники. Щелока могут подогреваться в отстойниках глухим паром, благодаря чему выпадают в осадок примеси, но не выпадают кристаллы сернистого натрия.

Процесс выщелачивания ведется следующим образом.

Аппарат наполняется нагретым до кипения вторым щелоком крепостью 27—29° Вэ, затем приводится во вращение барабан и начинается загрузка в него дробленого плава. Через 4—5 час. загрузка плава прекращается, после чего барабан аппарата вращается еще 30—40 мин. Затем барабан останавливают и щелок отстаивается еще около 30 мин. В результате этой операции концентрация щелока возрастает до 30—36° Вэ. Это и есть первый, или крепкий щелок, который спускают в сборник для крепких щелоков, а оттуда насосом перекачивают в отстойник для упарки.

В выщелачиватель наливают новую порцию нагретого второго

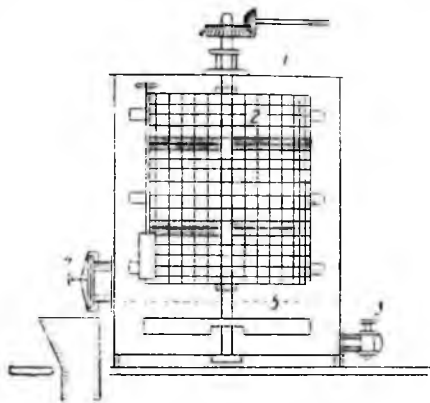


Рис. 126. Выщелачиватель Фришера:

1 — наружный железный цилиндр, 2 — вращающийся дырчатый барабан, 3 — кран для спуска щелока, 4 — люк для выпуска шлака, 5 — ложное дно.

щелока и повторяют эту операцию, пока вторые щелока не перестанут укрепляться. Тогда в выщелачиватель наливают третий щелок крепостью 18—20° Вё, который после 15—20-минутного вращения барабана и 10—15-минутного отстаивания укрепляется до получения второго щелока. Второй щелок спускают в сборник для вторых щелоков и перекачивают в отстойник для вторых щелоков. Эти вторые щелока применяют для выщелачивания новой порции плава. Аналогично поступают и с четвертым щелоком крепостью 8—12° Вё, который закрепляется до крепости третьего щелока, и далее с пятым щелоком крепостью 3—5° Вё.

Дальнейшая обработка плава производится уже водой, нагретой не выше 80°. Когда налитая для выщелачивания вода не закрепляется уже выше 1,5° Вё, процесс выщелачивания считают законченным. Выщелоченный плав промывают водой, нагретой до 50—60°. Получающийся при промывке щелок сливают в сборник для слабых щелоков, где он с ними смешивается. Оставшийся в выщелачивателе осадок выгружается через люк в отвал.

В освободившийся аппарат загружают новую порцию плава и начинают процесс снова.

Отстоявшийся крепкий щелок поступает для упарки либо в выпарные котлы, установленные в дымоходе восстановительной печи, либо в попарно установленные лодки. Последние представляют собой чугунные полуцилиндры, вделанные в кирпичную кладку и обогреваемые топочными газами. Каждые две лодки расположены каскадно, и упарка щелока производится в них последовательно. Первая по ходу щелока лодка устанавливается в дымоходе и обогревается топочными газами, выходящими из-под второй лодки, установленной непосредственно над топкой. Таким образом первая лодка обогревается слабее, чем вторая. В процессе упарки щелока в первой лодке выпадает осадок, состоящий, главным образом, из угля, соды и гипосульфита. Этот осадок время от времени выгребают дырчатым черпаком. На некоторых заводах он используется для получения гипосульфита. Во второй лодке упарка происходит более интенсивно. Выпадающий во второй лодке осадок, содержащий некоторое количество сернистого натрия, передается в выщелачиватель.

Когда щелок упарится во второй лодке до содержания 62—64% Na_2S (температура щелока 180—185°), процесс считают законченным и готовый продукт тотчас же начинают сливать в заранее приготовленные железные барабаны емкостью 160—200 кг.

После заполнения барабанов их запаивают. В барабане сернистый натрий затвердевает.

На получение 1 т сернистого натрия (в пересчете на 62% Na_2S) расходуется 1,4—1,5 т сульфата натрия (100%-ного), 0,6—0,8 т реакционного угля (7000 ккал) и 0,3—0,7 т угля как топливо.

Согласно стандарту $\frac{\text{ОСТ}}{\text{ГХП}} \frac{15}{2199}$ технический сернистый натрий должен удовлетворять следующим требованиям (в %):

Na_2S 61,5—62,5

Нерастворимого остатка не более . . . 1,0

Хлористый барий

Хлористый барий $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в чистом виде представляет собой бесцветные плоские кристаллы, легко растворимые в воде. При нагревании выше 100° он теряет кристаллизационную воду и превращается в белую рассыпчатую порошкообразную массу. Безводный хлористый барий плавится при 960° . Он обладает горько-соленым вкусом и при попадании в желудок вызывает тошноту, рвоту и отравление. Технический хлористый барий бывает загрязнен примесями угля и железа. Уголь придает продукту серый цвет, а железо — желтоватый.

Хлористый барий применяется, главным образом, в сельском хозяйстве в качестве инсектицида. Кроме того, хлористый барий применяется для производства красок, различных соединений бария, в производстве керамики, в камвольном производстве при крашении шерсти, в промышленности редких элементов, в полиграфической промышленности, при производстве металлического бария и др.

Основным сырьем для производства хлористого бария являются барит BaSO_4 ¹, который должен содержать не менее 83—85% сернокислого бария и не более 1,2—2% железа, уголь и соляная кислота или хлористый кальций в зависимости от метода переработки.

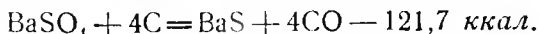
При производстве хлористого бария можно применять и раствор хлористого кальция, упаренный до концентрации 800—900 г/л CaCl_2 .

Из различных методов производства хлористого бария у нас применяются два метода — Рикмана и Дюфлю; последний имеет большее распространение.

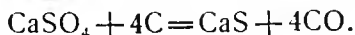
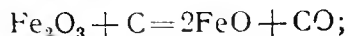
Метод Рикмана, или солянокислотный метод

Солянокислотный метод получения хлористого бария заключается в восстановлении барита до сернистого бария, последующей обработке плава сернистого бария соляной кислотой, упарке и кристаллизации образовавшегося раствора хлористого бария.

Восстановление барита протекает по уравнению:



Реакция эта эндотермическая и требует большого количества тепла; она протекает при $900\text{—}1000^\circ$. Одновременно протекают и реакции восстановления примесей Fe_2O_3 , CaSO_4 и другие по уравнениям:



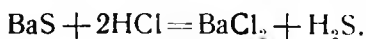
Поэтому наличие в барите примесей повышает расход угля.

Для получения сернистого бария применяются печи различных конструкций. Старые типы печей — пламенные ручные, муфельные

¹ См. стр. 33.

трудно механизировать и они мало производительны. Кроме того, для их обслуживания требуется большое количество рабочих, вынужденных работать в тяжелых антисанитарных условиях. Более совершенны механизированные типы печей, из которых наибольшее распространение имеют вращающиеся трубчатые печи типа цементных; они отличаются большой производительностью и незначительной потребностью в рабочей силе.

Разложение сернистого бария соляной кислотой протекает по уравнению:



Плав предварительно охлаждают в сухом помещении, после чего его размалывают в шаровой или трубчатой мельнице и загру-

жают в реакционный аппарат, так называемый деструктор, куда затем подается для разложения 13⁰/₀-ная соляная кислота.

Деструктор (рис. 127) представляет собой деревянный бак 1, осмоленный внутри и снаружи, с механической мешалкой 2 и плотно прикрывающейся крышкой 3. Плав из бункера 12 с помощью шнека 4 загружается в деструктор через отверстие в крышке, а кислота подается по кислотопроводу 5. Выделяющийся при реакции сероводород удаляется через вытяжной шкаф 6 и вытяжную трубу 7. Для выпуска раствора хлористого бария деструктор снабжен керамическими кранами 8, 9, 10.

Шлам выгружается через отверстие 11 в нижней части деструктора.

Процесс разложения BaS длится 1,5—

2 часа. По окончании этой реакции в деструктор добавляют горячие промывные воды для разжижения раствора с целью ускорения отстаивания взвешенных примесей.

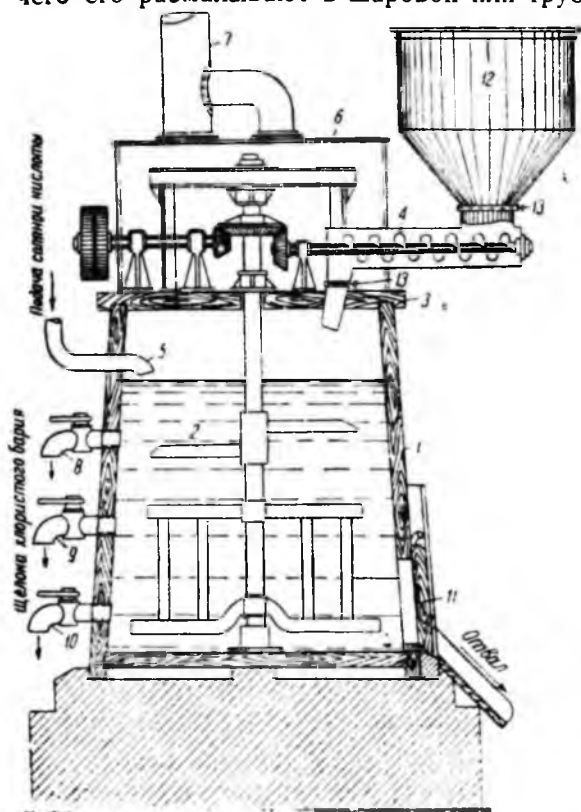


Рис. 127. Деструктор:

1 — деревянный бак, 2 — мешалка, 3 — крышка, 4 — шнек для загрузки плава, 5 — кислотопровод для соляной кислоты, 6 — вытяжной шкаф, 7 — вытяжная труба, 8, 9 и 10 — керамические краны для спуска раствора хлористого бария, 11 — отверстие для выгрузки шлама, 12 — бункер, 13 — шибер.

Отстаивание при остановленной мешалке длится 15—20 мин., после чего раствор хлористого бария декантируют посредством кранов в отстойник, а шлам выщелачивают слабыми щелочами, полученными от предыдущих операций, промывают горячей водой и выбрасывают.

Для облегчения выгрузки шлама в деструктор пускают струю воды, которая смывает шлам и транспортирует его по желобу к месту свалки.

Отстоявшийся раствор хлористого бария (первичный, или крепкий щелок) пропускают через фильтрпресс для удаления примесей, затем этот раствор осторожно нейтрализуют соляной кислотой в отдельном баке, снабженном мешалкой, герметической крышкой и вытяжной трубой. Выделяющийся при этом сероводород отводят эксгаустером к общему месту его утилизации. Для окончательного удаления сероводорода раствор продувают паром. Наличие сероводорода узнают по почернению бумажки, смоченной раствором уксуснокислого свинца.

Очищенный первичный щелок хлористого бария, содержащий $\sim 300 \text{ г/л BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, или смесь первичного щелока и промывных вод подвергают упарке. Для этой цели применяют так называемую башню Гайяра.

Башня Гайяра (рис. 128) представляет собой вертикальную шахту, выложенную внутри огнеупорным кирпичом. Сверху башня прикрыта чугунной плитой 1 со вставленным

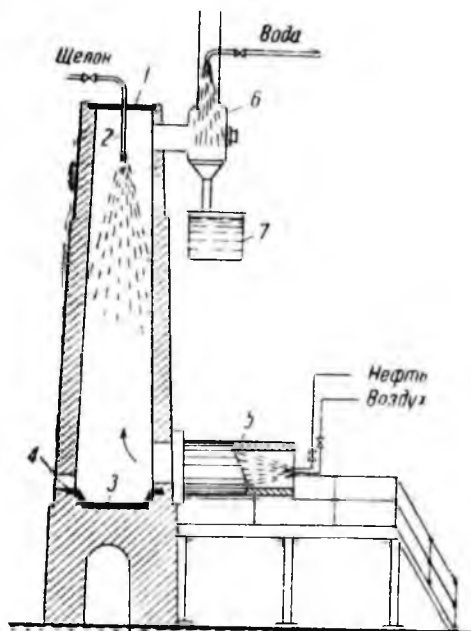


Рис. 128. Башня Гайяра:

1 — чугунная плита, 2 — спиральный распылитель, 3 — чугунная чаша, 4 — отверстие для вытекания упаренного раствора, 5 — топка, 6 — ловушка с водоструйным распылителем, 7 — бачок.

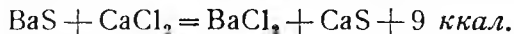
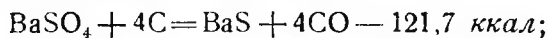
в нее спиральным распылителем 2 для щелока. Навстречу распыленному раствору снизу в башню поступают продукты горения, получаемые при сжигании нефти в топке 5. За время падения мельчайшие капельки раствора хлористого бария упариваются от соприкосновения с горячими газами. Упаренный щелок собирается в нижней части башни в чугунной чаше 3 и далее через отверстие 4 вытекает в кристаллизатор. Газы, отдав свое тепло, уходят вместе с парами воды в вытяжную трубу. Для улавливания капелек раствора хлористого бария, уносимых с током газов, устанавливается ловушка с водоструйным распылителем 6. Получающийся в ловушке раствор хлористого бария стекает в бачок 7 и далее используется для разбавления при выщелачивании плава.

Упаренный в башне щелок поступает в кристаллизатор Бока, представляющий собой длинное железное корыто с двойными стенками, между которыми циркулирует холодная вода. Кристаллизатор снабжен гребками и зонгом с вытяжкой для удаления паров воды. Вследствие высокой концентрации упаренного в башне раствора и понижения температуры в кристаллизаторе с 90 до 40—50° в последнем происходит интенсивное выпадение кристаллов хлористого бария. Выпавшие кристаллы постепенно передвигаются гребками к противоположному от поступления раствора концу кристаллизатора, откуда сваливаются в приемник. Из приемника кристаллы поступают в центрофуги.

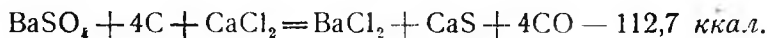
Отфугованный и промытый хлористый барий содержит около 4% влаги. Маточный раствор возвращается на упарку. Для получения технического хлористого бария первого сорта отфугованный продукт подвергается сушке до содержания около 1% влаги в барабанных вращающихся сушилках, через которые по принципу противотока просасывается вентилятором нагретый воздух.

Метод Дюфло, или хлоркальциевый метод

По методу Дюфло, или хлоркальциевому методу, плав хлористого бария получается путем взаимодействия серноокислого бария, угля и хлористого кальция при высокой температуре. Процесс протекает последовательно в две фазы:



Суммарно реакция может быть выражена следующим уравнением:



Измельчение и подготовка к смешению барита и угля ведутся таким же образом, как и при солянокислотном методе.

Количество вводимого в шихту хлористого кальция рассчитывается по стехиометрическим соотношениям с избытком в 7—15% в зависимости от качества барита и угля.

Для получения плава хлористого бария применяется горизонтальная вращающаяся печь периодического действия, называемая на заводах т а м б у р о м. Последний представляет собой железный барабан, футерованный огнеупорным кирпичом. На цилиндрической поверхности тамбура имеется отверстие для загрузки сырых материалов. При работе с раствором хлористого кальция последний вводится в тамбур через одну из торцовых стенок барабана. Тамбур отапливается нефтью, которая подается форсункой через противоположную торцовую стенку барабана. Раствор хлористого кальция уваривается перед поступлением в тамбур за счет использования тепла отходящих из тамбура газов. Для выпуска плава служит тот же люк на цилиндрической поверхности тамбура, что и для загрузки шихты.

После разогрева печи до 700—800° в нее загружают шихту, приводят печь во вращение и постепенно повышают температуру

печи. По мере нагревания шихты из нее удаляется влага, а при 770—780° происходит плавление хлористого кальция. После этого температура печи быстро повышается и вся шихта расплавляется. Через 3 часа от начала загрузки шихты температура в печи достигает 950—1000°, а расплавленная масса сильно пенится и вспучивается. Еще через 2—3 часа температура достигает 1100°, реакция подходит к концу, масса оседает и становится похожей на расплавленный чугун. Определение конца реакции требует известного навыка. Преждевременное окончание процесса вызывает потери бария, а чрезмерное затягивание его вызывает лишний расход топлива и затруднения с выпуском плава вследствие его загустевания. По окончании процесса плавки печь останавливают люком вверх, быстро открывают его и поворачивают печь люком вниз. Плав выливается при этом из печи на массивные чугунные плиты, на которых и застывает в виде темной твердой пористой массы. Этот плав содержит 51—64% BaCl_2 , что соответствует 60—75% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Весь цикл работы печи длится около 7 час.

Остывший плав хлористого бария разбивают ломом и кувалдой на отдельные куски и загружают их в дробилку. Дробленый плав далее поступает в растворители (выщелачиватели), представляющие собой железные полые вращающиеся барабаны, куда для выщелачивания хлористого бария из плава заливают горячую воду.

По окончании выщелачивания прекращают вращение барабана для отстаивания шлама. После 30-минутного отстаивания щелок сливают в отстойники и далее в кристаллизатор, куда одновременно поступает упаренный щелок из башни Гайяра.

К оставшемуся в выщелачивателе шламу приливают слабые щелока, полученные после промывки шлама на центрофугах, и вновь вращают барабан для более полного извлечения раствора хлористого бария из шлама. Получаемый после этого разбавленный шлам направляют на центрофуги для отделения вторичного щелока от нерастворимого остатка, идущего в отвал. Вторичный щелок направляется в башню Гайяра для упарки.

В табл. 22 приведены основные расходные коэффициенты получения хлористого бария по методам Дюфло и Рикмана.

Таблица 22

Основные расходные коэффициенты для получения 1 т хлористого бария, содержащего 97% $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по методам Дюфло и Рикмана

Наименование показателей	Метод Дюфло	Метод Рикмана
Барита (в пересчете на 100%-ный по BaSO_4), т	1,08—1,25	1,30—1,55
Угля для реакции (в пересчете на 7000 ккал), т	0,25—0,45	0,45—0,55
Хлористого кальция (в пересчете на 100%-ный по CaCl_2), т	0,53—0,70	—
Соляной кислоты (в пересчете на 27,5%-ную), т	—	1,40—1,60

Как видно из приведенных в табл. 22 цифр, расходные коэффициенты по способу Дюфло несколько меньшие, чем по солянокислотному методу. Последний метод, кроме того, отличается значительно большей вредностью, так как при этом методе происходит выделение большого количества очень ядовитого газа — сероводорода.

Таким образом, если на месте производства хлористого бария есть отбросный хлористый кальций, то из двух описанных методов метод Дюфло имеет преимущество.

При тщательной герметизации аппаратуры и утилизации сероводорода солянокислотный метод может быть экономически целесообразен. Сероводород может служить источником получения серы и серной кислоты, а также многих сернистых соединений — сульфидов, гидросульфидов, полисульфидов и др. Кроме того, сероводород применяется в качестве восстановителя, в качестве осадителя ряда металлов из растворов их солей, в качестве фумиганта, т. е. газообразного средства для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Согласно действующему стандарту ОСТ 1643
ГХП 15 технический хлористый барий выпускается двух сортов (табл. 23).

Таблица 23

Состав технического хлористого бария

Наименование показателей	Содержание в %	
	1-й сорт	2-й сорт
Хлористого бария ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) не менее . . .	98,0	94,0
Прочих хлоридов в пересчете на CaCl_2 не более . . .	0,79	1,0
Соединений железа в пересчете на Fe не более . . .	0,01	0,03
Не растворимого в воде остатка (прокаленного) не более . . .	0,2	0,7
Гигроскопической влаги не более . . .	1,0	4,0
Кислотности . . .	Отсутствие	

Хлористый барий упаковывают в деревянные бочки, выложенные оберточной бумагой.

Фтористоводородная кислота и ее соли

Криолит — двойная соль фтористого алюминия и фтористого натрия $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, а также фтористый натрий и фтористый алюминий применяются в качестве составных частей электролита при получении металлического алюминия и некоторых редких металлов, например бериллия. Криолит находит применение также в стекольной промышленности для получения белых небьющихся стекол и в производстве эмалей.

Большинство фторидов и кремнефторидов являются ядами, поэтому некоторые из них, например кремнефтористый

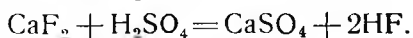
натрий Na_2SiF_6 ¹ и фтористый натрий, применяются в качестве инсектицидов. Последний применяется, кроме того, в качестве консервирующего средства для пропитки строительного дерева, шпал и т. п.

Сырьем для получения фторидов служит плавиковый шпат². Обычно из него предварительно получают плавиковую кислоту HF , которую затем перерабатывают на те или иные фтористые соли.

Фтористоводородная (плавиковая) кислота

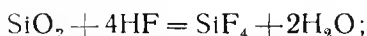
Плавиковая кислота используется, главным образом, в качестве полупродукта при производстве фтористых солей. Но плавиковая кислота имеет и самостоятельное значение, основанное на ее способности разлагать кремнезем и силикаты и на ее антисептических свойствах. Так, она применяется для травления стекла, для очистки чугунных отливок от формовочного песка, для очистки графита, в производстве спирта для уничтожения бактерий, вызывающих нежелательные виды брожения, в пивоварении и др.

Плавиковая кислота получается путем разложения плавикового шпата серной кислотой по реакции:



Выделяющийся фтористый водород поглощается водой с образованием плавиковой кислоты.

Природный плавиковый шпат всегда содержит то или иное количество кремнезема, который быстро реагирует с фтористым водородом, в результате чего образуется фтористый кремний и кремнефтористоводородная кислота:



Поэтому для удаления кремнезема плавиковый шпат подвергают обогащению, но даже наиболее хорошо обогащенные шпаты содержат еще некоторое количество кремнезема.

В технике плавиковая кислота получается по следующей схеме. Измельченный плавиковый шпат смешивается с купоросным маслом в чугунном смесителе. Из последнего текучая сметанообразная масса поступает самотеком по питающей трубе в реакционную так называемую плавиковую печь. Применяемая в настоящее время плавиковая печь представляет собой вращающийся горизонтальный железный цилиндр, имеющий небольшой уклон и обогреваемый снаружи топочными газами до температуры 120—150° в начале печи и 250—300° в конце печи. Продолжительность пребывания реакционной массы в печи составляет около 2,5 часа. Получающийся при реакции сернокислый кальций автоматически выпускается из нижнего конца плавиковой печи в вагонетки. Образующиеся же в плавиковой печи газы с температурой 90—110° засасываются вентилятором в поглотительную систему.

¹ О кремнефтористом натрии см. стр. 317.

² См. стр. 33.

Фторгазы из всех плавиковых печей поступают в один общий коллектор. В коллекторе осаждаются механические примеси, увлеченные потоком газа, здесь же конденсируются частично водяные пары. Осаждающаяся в коллекторе масса содержит CaSO_4 , H_2SO_4 , CaF_2 , HF и H_2SiF_6 .

Очищенный в значительной мере от примесей газ поступает из коллектора на абсорбцию.

Абсорбция фтористого водорода производится в башнях, наполненных коксом. Обычно устанавливают последовательно 5 башен, из которых 3 выполнены из свинца и 2 из дерева. Каждая башня орошается водой или слабой кислотой, поступающей из предыдущей башни по принципу противотока. Вентилятор, протягивающий газ через поглотительную систему, устанавливают за последней башней.

Плавиковая кислота, получаемая в башнях, содержит от 15 до 22% HF . В качестве примесей в ней содержатся H_2SO_4 и H_2SiF_6 .

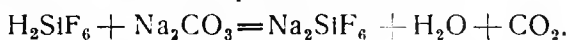
Отброс производства—сернокислый кальций—содержит 6—10% непрореагировавшего CaF_2 и 15—20% H_2SO_4 .

Использование фтора плавикового шпата составляет около 80%, а H_2SO_4 60—65%.

Для получения более концентрированной плавиковой кислоты (до 45% HF) применяют вместо абсорбционных башен барботирующие поглотители с 5—7 тарелками, по конструкции аналогичные промывным башням, применяемым при получении контактной серной кислоты.

Плавиковая кислота с примесями H_2SO_4 и H_2SiF_6 перерабатывается на технический фтористый натрий для сельского хозяйства, так как в данном случае примесь кремнефтористого натрия также может быть использована.

Для получения криолита и фтористого алюминия плавиковая кислота очищается от кремнефтористоводородной кислоты осаждением последней содой по реакции:



Плавиковая кислота является сильно корродирующим веществом, действующим на большинство металлов. Наиболее стойким металлом является свинец. Из свинца изготавливают большую часть оборудования и сосуды для транспортирования плавиковой кислоты. Железо, не стойкое к плавиковой кислоте, стойко по отношению к газообразному фтористому водороду, поэтому плавиковые печи и различное оборудование для них изготавливаются из железа. Стойкими по отношению к фтористому водороду и плавиковой кислоте материалами являются бакелит, каучук и эбонит.

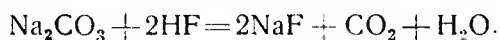
Газообразный фтористый водород и плавиковая кислота сильно действуют на покровные ткани человека и животных, на слизистые оболочки и дыхательные пути, поэтому при производстве плавиковой кислоты большое внимание должно быть уделено вопросам сантехники и техники безопасности.

Для получения 1 т 100%-ной плавиковой кислоты расходуется 2,5 т плавикового шпата (в пересчете на 100%-ный CaF_2) и 3,75 т серной кислоты (в пересчете на 100%-ную).

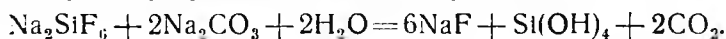
Фтористый натрий

Фтористый натрий представляет собой белый негигроскопический порошок. Растворимость NaF почти не зависит от температуры и составляет 4 г на 100 г воды.

Получение фтористого натрия основано на реакции нейтрализации плавиковой кислоты кальцинированной содой:



Получение технического фтористого натрия состоит из следующих операций. Плавиковую кислоту наливают в закрытый реакционный освинцованный деревянный чан с мешалкой. Постепенно, при постоянном перемешивании, туда же вводится сода, причем выпадает фтористый натрий. Сода вносится в количестве, большем, чем необходимо для нейтрализации HF, избыток соды идет на разложение кремнефтористого натрия по реакции:



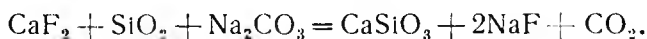
Разложение это проводится после нейтрализации HF при нагревании.

Следующими операциями являются фильтрация фтористого натрия на нутч-фильтрах и сушка. Для сушки фтористого натрия могут быть применены сушилки различных типов — барабанные с внутренним или внешним обогревом, полочные и др.

На получение 1 т технического фтористого натрия расходуется 0,45 т плавиковой кислоты (в пересчете на 100%-ную HF) и 1,1 т соды (в пересчете на 100%-ную Na_2CO_3).

Технический фтористый натрий загрязнен кремнекислотой и сульфатом натрия. Содержание NaF в готовом продукте составляет около 83%.

Другой способ производства фтористого натрия основан на сплавлении или спекании плавикового шпата с кремнекислыми породами и содой и может быть представлен следующим уравнением:



Сплавление производят в печи с чугунной ванной. При добавлении к расплавленной соде плавикового шпата и кварца масса в печи сильно вспучивается. Оптимальная температура процесса 900—1000°. Плав сливают в чугунную ванну и после охлаждения подвергают дроблению и просеву через сито с отверстиями в 1 мм². В таком виде плав отправляют на шпалопропиточные заводы. Плав содержит 33—37% NaF, растворимого в воде. Остальная нерастворимая часть состоит, главным образом, из CaSiO_3 и CaF_2 . Разложение исходного CaF_2 составляет 65—70%.

Извлекать фтористый натрий в чистом виде этим способом нецелесообразно, так как пришлось бы плав выщелачивать и вследствие малой растворимости NaF выпаривать затем большое количество воды. Последнее не только неэкономично, но и связано с техническими трудностями, так как при упаривании осадок фтористого натрия прочно пристает к стенкам выпарного аппарата.

Перевозка плава на дальние расстояния экономически невыгодна, так как приходится вместе с NaF перевозить вдвое большее количество баласта.

Криолит

Криолит представляет собой двойную фтористую соль натрия и алюминия $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ или Na_3AlF_6 . Это — белый порошок с темп. пл. 900° . Криолит незначительно растворим в воде.

Существует много способов получения криолита. В СССР криолит получают взаимодействием гидрата окиси алюминия с плавиковой кислотой и нейтрализацией кислого раствора содой по уравнению:

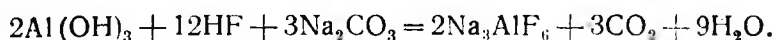


Схема производства криолита в основном аналогична схеме производства фтористого натрия. В освинцованные реакционные баки наливается плавиковая кислота (15—20% HF), туда же загружают требуемое количество гидрата окиси алюминия и затем соды. Загрузку гидрата окиси алюминия и соды производят при непрерывном перемешивании. Осаждающийся криолит отфильтровывают на барабанных вакуум-фильтрах и высушивают во вращающихся сушильных барабанах при температуре около 200° . Применяемая в производстве криолита плавиковая кислота подвергается предварительно очистке от кремнефтористоводородной кислоты по вышеуказанному способу.

Для получения 1 т 95%-ного криолита расходуется 0,705 т плавиковой кислоты (в пересчете на 100%-ную), 0,722 т Na_2CO_3 и 0,276 т Al_2O_3 в виде гидрата окиси алюминия.

Криолит вырабатывается трех марок: К1, К2 и К3. Марки К1 и К2 применяются в алюминиевой промышленности, а марка К3 — в стекольной и эмалевой. По действующему стандарту 22-4307 Главалюминия НКЦМ к криолиту предъявляются требования, приведенные в табл. 24.

Таблица 24

Состав технического криолита

Наименование показателей	Содержание на сухое вещество в %		
	К1	К2	К3
F не менее	53,0	51,0	42,0
Al	12,8	14,3	11,0
Na не более	31,0	31,0	Не нормируется
$\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ не более	0,45	—	—
Fe_2O_3 не более	—	0,3	1,0
SiO_2	—	0,4	3,0
SO_4	1,0	1,5	5,0
Влаги	1,0	—	—

Криолит упаковывают в бочки, выложенные внутри бумагой, джутовые мешки с бумажными вкладышами или мешки из крафт-бумаги.

Мышьяк и его соли

Соединения мышьяка получили за последнее время большое распространение в качестве средств борьбы с вредителями растений. Помимо сельского хозяйства соединения мышьяка имеют большое значение для обороны страны. В металлопромышленности мышьяк применяется в качестве присадок к свинцу, меди, латуни, стали и др. при получении специальных сплавов, как различных антифрикционных сплавов, мышьяковистой бронзы. Кроме того, мышьяк идет на покрытие поверхности металлов для предохранения их от коррозии. Соединения мышьяка применяются также в стекольной, фарфоровой, кожевенной, текстильной и других отраслях промышленности. Поэтому мышьяковая промышленность имеет большое значение для народного хозяйства.

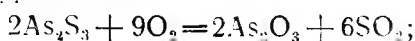
Основным полупродуктом, из которого получают разнообразные соединения мышьяка, является трехокись мышьяка, или мышьяковистый ангидрид As_2O_3 , называемый также белым мышьяком. Из белого мышьяка производят различные соли мышьяковистой кислоты — арсениты, а также пятиокись мышьяка As_2O_5 и различные соли мышьяковой кислоты — арсенаты. Белый мышьяк применяют, кроме того, в стекольной промышленности, в качестве инсектицида, антисептического средства при изготовлении мехов, чучел, шкур, для уничтожения крыс и других грызунов и пр.

Белый мышьяк

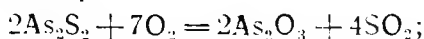
Получение белого мышьяка из мышьяковых руд¹ производится путем их обжига в специальных печах. Сульфидные и арсенидопиритные руды обжигаются в окислительной атмосфере при 500—700 °C, окисленные (скородитовые) и смешанные руды обжигаются при 800—900 °C с добавкой угля для восстановления и получения высокой температуры.

Процесс окислительного обжига может быть выражен следующими уравнениями:

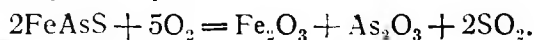
при обжиге аурипигмента



при обжиге реальгара



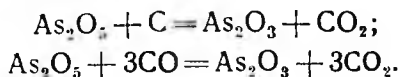
при обжиге арсенопирита



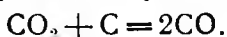
Трехокись мышьяка и сернистый газ улетучиваются, а образующаяся при обжиге арсенопирита окись железа и другие примеси остаются в обожженном материале — огарке.

¹ См. стр. 34.

Процесс восстановительного обжига заключается в восстановлении арсенатов, в которых мышьяк находится в виде пятиокиси, до трехокиси мышьяка. Реакции, происходящие при восстановлении твердым углеродом и окисью углерода, могут быть выражены следующими уравнениями:

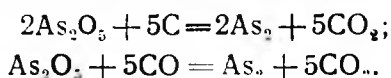


Кроме того, в печи происходит реакция:

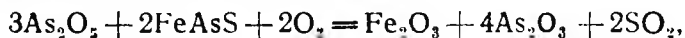


Таким образом при восстановительном обжиге окисленной руды получаются газы, содержащие As_2O_3 , CO и CO_2 , и огарок.

Обжиг окисленных руд можно вести и до полного восстановления с получением металлического мышьяка:



При обжиге смешанных руд, содержащих как арсенопирит, так и скородит, протекают в основном те же реакции, что и при раздельном обжиге пиритных и скородитовых руд. Кроме того, при обжиге смешанных руд происходит взаимодействие пятиокиси мышьяка скородита с арсенопиритом:



вследствие чего снижается расход угля на восстановление пятиокиси мышьяка.

Обжиг мышьяковых руд и их концентратов производят в ручных отражательных или муфельных печах и в механических печах. Продолжительность обжига и необходимая степень дробления мышьяковых руд устанавливаются опытным путем.

Степень извлечения мышьяка из руд при обжиге составляет около 90%.

Химический состав огарков зависит от состава исходной руды, подвергаемой обжигу. Если огарок содержит в достаточных количествах ценные элементы (золото, медь, свинец, цинк и др.), его подвергают дальнейшей переработке, в противном случае он идет в огвал. Содержание мышьяка в огарках составляет 0,3—1,0%.

Выходящие из обжиговых печей газы по мере движения охлаждаются и пары белого мышьяка конденсируются. Для улавливания выпадающего белого мышьяка газы направляются в пылеуловительные камеры, а затем выбрасываются в атмосферу по трубе. Изменением температурного режима пылеуловительных камер можно соответственно изменять степень концентрации паров белого мышьяка в газах. В зависимости от режима конденсации получается кристаллический или аморфный стекловидный белый мышьяк. При быстром охлаждении паров мышьяковистого ангидрида образуется кристаллический белый мышьяк. Аморфная же модификация образуется при медленном охлаждении паров мышьяковистого ангидрида с промежуточным образованием расплавлен-

ной массы As_2O_3 , затвердевающей затем в стекловидную массу.

Для улавливания мышьяковистого ангидрида применяются пылеуловители различных систем: пылевые камеры, циклоны, бета-фильтры, электрофильтры.

В пылеуловителях получается продукт различной чистоты и соответственно разделяется на сорта. Наиболее чистый продукт, содержащий 97—99,5% As_2O_3 и называемый белым мышьяком, является готовым продуктом и поступает в упаковку. Продукт средней чистоты с содержанием 75—92% As_2O_3 , называемый серым мышьяком, направляется на рафинирование. Наиболее загрязненный продукт, содержащий 40—75% As_2O_3 и называемый черным мышьяком, возвращается на повторный обжиг.

Рафинирование мышьяка заключается в возгонке As_2O_3 при 500—550° и последующей конденсации белого мышьяка. Рафинирование производят в муфельных или отражательных печах. Муфельные печи обеспечивают получение более чистого мышьяка, так как топочные газы не соприкасаются с парами мышьяка. Улавливание рафинированного белого мышьяка ведется в таких же пылеуловителях, как и при обжиге руд.

Извлечение мышьяка при рафинировании серого мышьяка составляет около 85%. Огарок от рафинирования, содержащий 13—16% мышьяка, возвращается в обжиговую печь.

Согласно ОСТ 8245 вырабатывается пять сортов белого мышьяка: технический 1-го и 2-го сорта для инсектицидной промышленности; рафинированный 1-го и 2-го сорта для специального назначения и стекловидный аморфный для стекольной промышленности. По химическому составу к ним предъявляются требования, приведенные в табл. 25.

Таблица 25

Состав белого мышьяка

Наименование показателей	Стекло-видный (аморфный)	Рафинированный		Технический	
		1-й сорт	2-й сорт	1-й сорт	2-й сорт
As_2O_3 не ниже, %	99,9	99,5	97,0	92,0	85,0
Нелетучего остатка не выше, %	0,1	0,5	3,0	8,0	15,0

Товарный белый мышьяк должен проходить через сито 50 меш. Материал, не прошедший через это сито, измельчается в небольшой дисковой мельнице и поступает на сито.

Белый мышьяк упаковывают в барабаны из листового железа емкостью 100 кг, которые помещают в деревянные бочки. Для упаковки белого мышьяка применяется расфасовочная машина; последняя при упаковке встряхивает бочку и уплотняет загружаемый в нее белый мышьяк.

Газовый мышьяк. Так называется белый мышьяк, получаемый в качестве побочного продукта при обжиге сульфидных руд, содержащих мышьяк. Производство газового мышьяка имеет большие перспективы развития. Газовый мышьяк отличается от белого мышьяка, получаемого из мышьяковых руд, большей дисперсностью (состоит из более мелких кристаллов) и большим содержанием примесей вследствие значительной запыленности газов, выходящих из обжиговых печей.

Арсенит кальция

Технический арсенит кальция — порошкообразный продукт серого цвета — представляет собой кальциевую соль метамышьяковистой кислоты $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$ с примесью кальциевой соли ортомышьяковистой кислоты $\text{Ca}_2(\text{AsO}_3)_2$.

Арсенит кальция применяется, главным образом, для борьбы с саранчей.

Существует несколько способов получения арсенита кальция, из которых у нас имеет применение метод, основанный на взаимодействии мышьяковистого ангидрида с гидратом окиси кальция:



Схематически процесс заключается в следующем. В реактор, представляющий собой цилиндрический бак с конусным дном и мешалкой, заливают оборотную воду и известковое молоко, подогревают пульпу острым паром до 50° и затем ссыпают из бункера белый мышьяк постепенно в течение 20—25 мин. В бункер белый мышьяк засыпают пневматическим путем из барабанов, в которых его привозят на завод. Осаждение арсенита в реакторе продолжается 45—50 мин. при нагревании острым паром до 90° и непрерывном перемешивании. Из реактора вся масса в виде пульпы поступает в корыто барабанного вакуум-фильтра.

Получающаяся после фильтрования паста арсенита кальция с содержанием до 30% влаги направляется через шнековый питатель в сушильный барабан. Фильтрат возвращается в реактор. Высушенный продукт, содержащий не более 1% влаги, передается через шнековый холодильник (корыто шнека имеет двойные стенки, между которыми циркулирует холодная вода) пневматически в бункер, а из бункера в вакуум-мельницу Рема. Из мельницы готовый продукт передают пневматическим трубопроводом в расфасовочный бункер, откуда материал засыпается расфасовочной машиной в барабаны.

Сушильный барабан и бункеры с измельченным арсенитом кальция соединены с пылеуловительной установкой. Задержанная пыль возвращается посредством шнека в расфасовочный бункер.

По действующему ГОСТ 107-41 арсенит кальция должен удовлетворять следующим требованиям (в %):

As_2O_3 общей не менее	62,0	Остаток на сите 200 меш
As_2O_3 свободной не более . . .	0,5	(6400 отверстий на 1 см^2)
Влаги не более	1,0	не более 3,0

Арсенит кальция упаковывают в барабаны из гофрированного или гладкого железа емкостью 25 и 50 л. Верхние днища барабанов должны иметь насыпные отверстия, закрываемые крышками. При закрывании края крышек смазывают приготовленной на масле замазкой и крышку сверху покрывают асфальтовым лаком. Железные барабаны помещают в фанерные барабаны и пространство между стенками обоих барабанов засыпают древесными опилками.

Арсенит натрия

Технический арсенит натрия является смесью кислых и средних натриевых солей мета- и ортомышьяковистой кислот. Соотношения солей зависят от соотношения исходных компонентов, температуры и длительности реакции.

Арсенит натрия обладает наибольшей токсичностью из всех мышьяковых препаратов. Он применяется, главным образом, в виде раствора в качестве ядовитых приманок для саранчи.

Арсенит натрия получается взаимодействием белого мышьяка и соды. Изготовление порошкообразного арсенита натрия встречает большие трудности вследствие вязкости раствора, подлежащего сушке. Поэтому у нас арсенит натрия изготавливается в виде густой пасты, содержащей не менее 52,5% As_2O_3 и не более 18% влаги. Схематически его получение заключается в следующем.

В железный реактор с коническим дном, снабженный мешалкой и паровым змеевиком, заливают воду, нагревают ее острым паром до 60° и загружают соду, затем к нагретому острым паром до кипения раствору соды прибавляют при сильном помешивании постепенно в течение часа белый мышьяк. Реакция продолжается несколько часов при 100° и непрерывном перемешивании. Полученный раствор арсенита натрия упаривается в том же реакторе до сиропообразной консистенции, после чего в горячем виде по трубам разливается в железные барабаны емкостью 50 л. В барабанах раствор при охлаждении переходит в пасту.

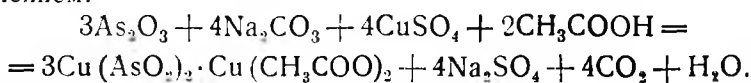
Парижская зелень

Парижская зелень, двойная медная соль метамышьяковистой и уксусной кислот $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$, известна также под названием швейнфуртской, французской или изумрудной зелени.

Парижская зелень представляет собой тонкий кристаллический порошок ярко зеленого цвета и является одним из самых токсичных мышьяковых препаратов, применяемых в качестве инсектицидов.

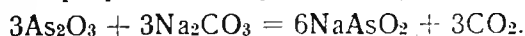
Исходными продуктами для изготовления парижской зелени служат белый мышьяк, сода, медный купорос и уксусная кислота.

Процесс получения парижской зелени может быть выражен уравнением:



Процесс этот заключается в следующем.

В реактор — железный цилиндр с конусным дном — заливают воду, нагревают ее острым паром до 40° и при перемешивании загружают постепенно в течение 10—15 мин. соду. Раствор соды доводят до кипения и постепенно в течение 10—15 мин. загружают белый мышьяк. Растворение белого мышьяка длится 40—60 мин. при температуре кипения. В результате взаимодействия соды с белым мышьяком образуется метаарсенит натрия:



Затем прекращают подачу пара, приостанавливают мешалку, заливают в реактор уксусную кислоту и нагревают раствор при непрерывном перемешивании до 90—95°. Одновременно в другой реактор заливают воду, нагревают ее до 80° и через бункер-шкаф загружают медный купорос. В раствор медного купороса, нагретый до 90—95°, спускают раствор из первого реактора; при этом происходит образование парижской зелени.

Полученную пульпу парижской зелени перемешивают в течение 1—1,5 часа, после чего к ней прибавляют соду до полного осаждения ионов меди из раствора. Образующиеся в реакторах пары и газы отсасываются вентиляторами.

Пульпа парижской зелени после двухкратной промывки ее горячей водой методом декантации подается плунжерным насосом на фильтрпресс. На фильтре паста парижской зелени промывается водой до полного удаления сульфата натрия, после чего отжимается сжатым воздухом до содержания влаги около 40% и выгружается на нутч-фильтр, где дополнительно отжимается до содержания 28—30% влаги. На нутч-фильтре паста подогревается паровым змеевиком. Затем паста подается в сушилку Венулет, где окончательно высушивается в течение 11—12 час. под вакуумом. Сухой продукт подается шнеком через бункер в мельницу Рема. Измельченный продукт пневматически подается в циклон с бета-фильтром и далее в расфасовочную машину. Маточный раствор и промывная вода, а также вода из пылеотделителей, декантируются, причем прозрачный раствор спускается в канализацию, а пульпа периодически подается плунжерным насосом в фильтрпресс.

В зависимости от назначения и качества парижская зелень выпускается двух сортов: 1-й сорт — для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и 2-й сорт — для борьбы с личинками малярийного комара. По ГОСТ 105-41 парижская зелень должна удовлетворять следующим требованиям (табл. 26):

Состав парижской зелени

Таблица 26

Наименование показателей	Содержание в %	
	1-й сорт	2-й сорт
As ₂ O ₃ общей не менее	53,0	51,5
CuO не менее	28,5	28,0
(CH ₃ CO) ₂ O не менее	8,0	7,0
As ₂ O ₃ воднорастворимой не более	3,0	4,0
Влагн не более	1,2	1,2
Остаток на сите 200 меш (6400 отв. на 1 см ²) не более	4,0	4,0

Упаковка парижской зелени производится так же, как и арсенита кальция.

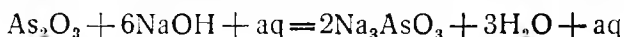
Арсенат кальция

Арсенаты также применяются в качестве инсектицидов. Наибольшее распространение из них имеет арсенат кальция, применяющийся для борьбы с вредителями садовых и огородных культур и хлопчатника. Точная химическая формула технического арсената кальция до настоящего времени не установлена. Обычно считают, что состав арсената кальция отвечает формуле $4\text{CaO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$. По внешнему виду арсенат кальция представляет собой тонкий порошок светлосерого цвета.

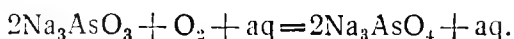
Из различных методов получения арсената кальция наилучшим считается метод каталитического окисления арсенита натрия воздухом в арсенат натрия с последующим осаждением арсената кальция известковым молоком. В качестве катализатора применяется медный купорос.

Схематически процесс получения арсената кальция заключается в следующем.

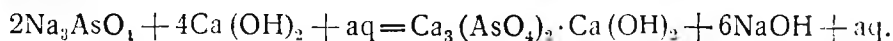
В раствор едкого натра с содержанием 40—50% NaOH, подогретый в растворителе глухим паром до 70° , постепенно засыпают при постоянном перемешивании через бункер-шкаф белый мышьяк. Соотношение количества белого мышьяка и едкого натра составляет 1:6. Получаемый при этом раствор арсенита натрия



спускают в отстойник, фильтруют через песочный фильтр и спускают в сборник. Из сборника раствор арсенита натрия перекачивают насосом в аппарат для окисления, где подогревают его глухим паром до 85° . Затем в аппарат для окисления подают в качестве катализатора раствор медного купороса крепостью до 200 г/л и сжатый воздух. При этом происходит окисление арсенита натрия в арсенат по схеме:



Полученный раствор арсената натрия сливают в осадитель и подогревают до 90° . После этого в осадитель заливают известковое молоко или засыпают пушонку, в результате чего происходит образование арсената кальция примерно по следующему уравнению:



Пульпу арсената кальция из осадителей перекачивают центробежным насосом на фильтрпресс. Пасту промывают на фильтрпрессе водой, отжимают сжатым воздухом до содержания около 40% влаги и транспортируют в вагонетках на сушку.

Предварительное подсушивание пасты до содержания 10—14% влаги происходит в сушильном барабане, после чего продукт окончательно высушивается в вакуум-сушилке Венулет. Сухой продукт

из сушилки Вентулет поступает на вакуум-мельницу и далее пневматически в расфасовочную машину.

Маточный раствор и промывные воды с фильтрпресса возвращаются в растворители для белого мышьяка.

По ГОСТ 156-41 арсенат кальция должен удовлетворять следующим требованиям (в %):

As_2O_5	40±2
As_2O_3 не более	1,0
$As_2O_5 + As_2O_3$ воднорастворимых не более	0,6
Щелочей в пересчете на CaO не менее	2,0
Влаги не более	1,0
Остаток на сите 200 меш (6400 отверстий на 1 см ²) не более	4,0

Арсенат кальция упаковывают так же, как и арсенит кальция.

Охрана труда и техника безопасности при производстве мышьяка

Ядовитость соединений мышьяка общеизвестна и поэтому вопросы техники безопасности при производстве соединений мышьяка имеют исключительно серьезное значение. Достаточно сказать, что доза 0,1 г As_2O_3 является уже смертельной для человека. Отравление может происходить и путем впитывания соединений мышьяка через кожу. При производстве белого мышьяка имеется опасность отравления газами, выделяющимися из печей. Содержащийся в газах мышьяк легко обнаруживается по его специфическому чесночному запаху. Вся аппаратура должна быть максимально герметизирована и механизирована. Все помещения должны быть оборудованы хорошей вентиляцией.

Рабочие должны быть снабжены спецодеждой, состоящей из специального непроницаемого комбинезона, брезентовых или резиновых рукавиц и сапог, респиратора и индивидуального полотенца. При цехах должны быть особые помещения, умывальные, души, раздевални с индивидуальными шкафами, буфеты, где рабочие получают молоко, курилки. При отравлении мышьяком хорошим противоядием является молоко.

Каждый рабочий снабжается на заводе молоком. Кроме того, на заводе должен быть всегда в наличии запас молока. В СССР на мышьяковых заводах установлен сокращенный рабочий день.

Хромовые соли

Из соединений хрома первостепенное значение имеют хромпики, т. е. двуххромовокислые соли (бихроматы) натрия и калия. Наибольшее значение хромпики и хромовые квасцы имеют в кожевенной промышленности, где они применяются в значительном количестве для хромового дубления кож. Широко применяются хромпики и в текстильной промышленности в качестве протравы при ситцепечатании и крашении тканей. Кроме того, хромпики являются исходным продуктом для изготовления не только квасцов, но и прочих соединений хрома, в частности окиси хрома, и различных солей окиси хрома, из которых готовятся хромовые краски разнообразных цветов и оттенков. Главную группу хромовых красок составляют так называемые кроны, являющиеся соеди-

нениями солей хрома с солями свинца, цинка и бария. Натриевый хромпик как более дешевый имеет большее применение, чем калиевый.

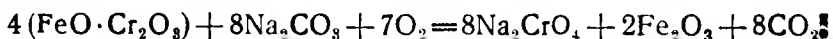
Производство хромпиков в СССР сосредоточено на Урале при месторождениях хромистого железняка¹, являющегося их основным исходным сырьем. Содержание Cr_2O_3 в хромите, поступающем в переработку, должно быть не ниже 35—37%.

Двуххромовокислый натрий

Двуххромовокислый натрий $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде призм красного цвета. Он легко растворяется в воде, весьма гигроскопичен, ядовит.

Процесс получения двуххромовокислого натрия заключается в основном в следующем.

1. Окисление хромистого железняка кислородом воздуха при высокой температуре и взаимодействие с содой с образованием хромата натрия Na_2CrO_4 :



Реакция образования хромата протекает наиболее интенсивно в условиях, когда участвуют три фазы: твердая (руда), жидкая (сода с хроматами) и газообразная (воздух). Для создания наиболее благоприятных условий течения гетерогенной реакции в хромитовую шихту добавляют наполнители: известь, известняк или доломит (см. ниже).

2. Растворение хромата натрия водой.

3. Перевод хромата натрия в бихромат действием серной кислоты:

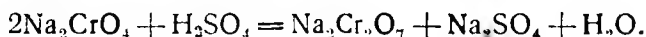


Схема производства натриевого хромпика представлена на рис. 129.

Поступающий с рудников хромит подвергается сушке, дроблению (если поступает кусковой хромит) и измельчению в шаровых мельницах с воздушным сепаратором. Тонина помола хромистого железняка должна быть не ниже 100 меш, так как размер частиц значительно влияет на скорость и степень окисления Cr_2O_3 при обжиге.

Измельченные хромит и доломит (или известь) и сода смешиваются в определенных соотношениях в зависимости от качества хромита и наполнителя. Полученная шихта подвергается окислительному обжигу во вращающихся цилиндрических печах типа цементной. Печи отапливаются пылевидным углем, газом или нефтью. Так как обжиг должен быть окислительным, то количество кислорода в печи должно быть достаточным не только для поддержания необходимого горения, но и для полного окисления хромита.

¹ См. стр. 34.

Вращающиеся цилиндрические печи имеют длину 40 м и диаметр 2 м снаружи и 1,6 м внутри. Печь вращается очень медленно с таким расчетом, чтобы обжигаемая руда находилась в печи около 3 час.

Выходящий из печи плав хромата натрия, имеющий температуру 800—900°, сваливается на колосниковую решетку и далее самотеком в мельницу мокрого помола. Задержанные на решетке большие куски плава разбивают и также загружают в мельницу. Газы, выходящие из печи, имеют температуру 500—600°. Тепло этих газов используется под паровыми котлами. Пыль обжигаемых материалов, уносимая продуктами горения, улавливается за паровым котлом в электрофилтре.

Скорость реакции окисления полуторной окиси Cr_2O_3 , т. е. трехвалентного хрома, в хромовый ангидрид CrO_3 , т. е. шестивалентный хром, растет с повышением температуры. В присутствии щелочно-земельных и щелочных металлов эта реакция становится заметной лишь при 930°. При температуре 1000° реакция протекает еще медленно. В заводской практике для ускорения протекания окислительного процесса температуру в трубчатых печах поддерживают в интервале 1100—1150°. Более высокая температура способствует сплавлению шихты, что затрудняет

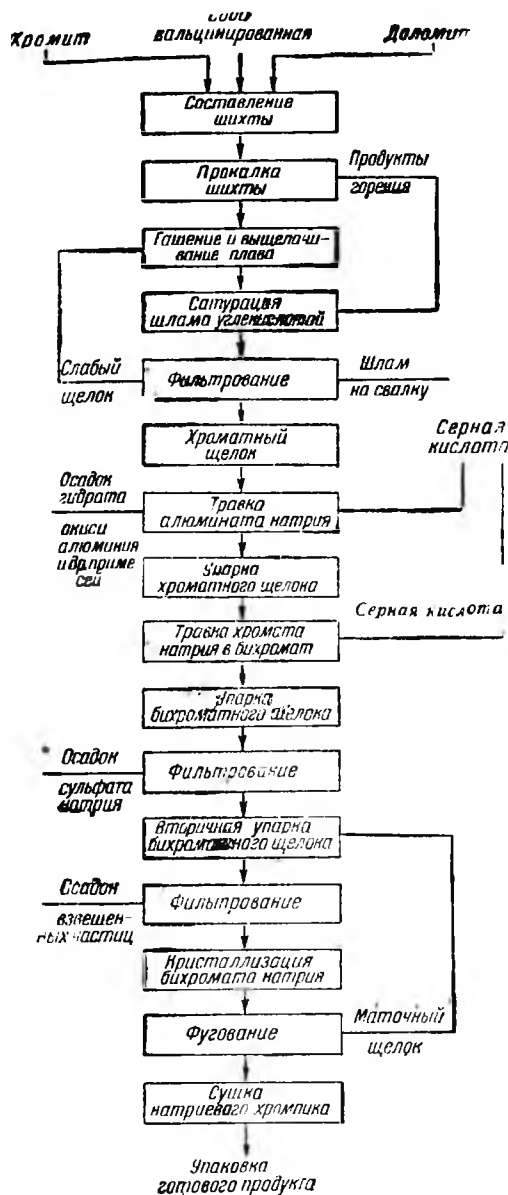
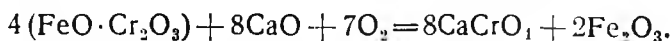


Рис. 129 Схема производства натриевого хромпика.

протекание реакции окисления. Главное назначение вводимых в шихту наполнителей и заключается в том, чтобы воспрепятствовать плавлению прокаливаемой смеси.

При окислительном обжиге хромита около 80—85% Cr_2O_3 переводится в CrO_3 . При обжиге богатых руд окисление достигает 92%.

Вследствие наличия в шихте извести наряду с легко растворимым хроматом натрия образуется небольшое количество трудно растворимого в воде хромата кальция CaCrO_4 :



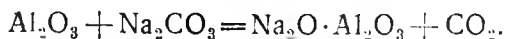
Эта реакция протекает значительно медленнее, чем реакция с содой, так как вместо трех фаз (газообразной, жидкой и твердой) в этом случае реагируют между собой лишь газообразная и две твердые фазы: $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и CaO . Кроме того, при высоких температурах находящийся в избытке Na_2O вытесняет CaO из хромата:



На практике количество образующегося хромата кальция составляет 5—8% от получаемого хромага натрия.

Применение в процессе прокалики известняка, особенно доломита, вместо извести имеет ряд преимуществ. При обжиге доломита выделение CO_2 происходит в большом температурном интервале (при 650—750° из углекислого магния и при 900—1000° из углекислого кальция), т. е. почти на протяжении всей длины печи. Пузырьки же выделяющегося углекислого газа создают пористость шихты и улучшают доступ кислорода, что увеличивает скорость и степень окисления Cr_2O_3 . Доломит уменьшает сплавление шихты, что не только способствует лучшему протеканию реакции, но имеет и технологические преимущества, так как сплавленная масса обладает способностью налипать на стенки вращающейся печи в виде наплавленных колец, суживающих живое сечение печи и мешающих нормальному проведению процесса. Наконец, при доломитовой шихте образуется значительно меньше нерастворимого хромата кальция, чем при известковой шихте, и при выщелачивании плава в раствор переходит больше хрома.

Содержащаяся в хромитовой руде (особенно в бедных рудах) и в доломите окись алюминия реагирует в процессе прокалики с содой с образованием метаалюмината натрия:



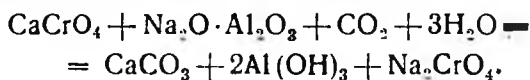
Эта реакция весьма нежелательна, так как алюминат натрия легко растворим в воде и при выщелачивании плава целиком переходит в раствор. В дальнейших стадиях технологического процесса присутствие алюмината натрия создает ряд затруднений: в процессе упарки вследствие осаждения почти в коллоидном состоянии, при фильтровании, при кристаллизации хромпика. Кроме того, алюминий способствует загрязнению готового продукта.

Указанные выше наполнители шихты препятствуют полному переходу окиси алюминия в алюминат натрия, так как при прокалике

образуются трудно растворимые в воде метаалюминат кальция $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ и алюмосиликат кальция $\text{CaO} (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_2$. Некоторая часть алюмината натрия все же остается в плаве и переходит в раствор при выщелачивании.

Мельница мокрого помола, в которой производится гашение, выщелачивание и размол плава, представляет собой вращающийся горизонтальный стальной барабан, выложенный внутри панцирными плитами. Для измельчения плава служат стальные шары. Для выщелачивания плава применяются слабые щелока, получающиеся с фильтров после промывки горячей водой шлама—отвала.

Образующийся в мельнице шлам, жидкая фаза которого представляет собой раствор монохромата, самотеком поступает в сатуратор. В сатураторе происходит насыщение шлама углекислым газом для разложения хромата кальция, находящегося в твердой фазе шлама, и частичного разложения алюмината натрия, содержащегося в жидкой фазе шлама, по реакции:

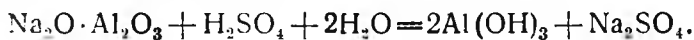


Углекислый кальций и гидрат окиси алюминия остаются в осадке, а хромат натрия — в растворе.

Сатуратор представляет собой вращающийся горизонтальный цилиндрический железный барабан длиной 20 м и диаметром 1,6 м. Внутри барабан снабжен швеллерами для зачерпывания и разбрызгивания шлама. В сатуратор засасываются эксгаустером с электрофильтров дымовые газы, содержащие необходимую для реакции углекислоту.

Из сатуратора шлам поступает самотеком в мешалку для поддержания его в равномерно взмученном состоянии и далее мембранным насосом подается в корыта барабанных вакуум-фильтров.

Фильтрат, или так называемый желтый или хроматный щелок, содержащий 170—180 г/л Na_2CrO_4 , поступает в баки, где производится предварительное травление щелока серной кислотой при подогреве и перемешивании паром с целью разложения оставшегося в растворе алюмината натрия:



Обработанный таким образом щелок подают центробежными насосами в отстойные резервуары для дальнейшей переработки в бихромат. В отстое остается гидрат окиси алюминия в виде студенистой массы.

Оставшийся при фильтровании шлама на фильтре нерастворимый остаток промывается горячей водой и идет на свалку, а промывные воды или слабый щелок применяют, как уже выше указывалось, для выщелачивания плава в мельнице мокрого помола. Отстоявшийся хроматный щелок далее упаривается в четырехкорпусной вакуум-выпарной системе до концентрации 435—485 г/л Na_2CrO_4 .

Упаренный щелок подается в так называемые *травочные котлы*, где производится травление хромата натрия серной кислотой. Травочные котлы имеют мешалку и снабжены плотно прикрывающимися крышками. Эти котлы служат в качестве монтежю.

Полученный после травления щелок, содержащий бихромат натрия и сульфат натрия, передается сжатым воздухом в открытые упарочные аппараты, где он упаривается до содержания 800—850 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Подогрев производится паром, проходящим по змеевику внутри аппарата. Упарочный аппарат снабжен мешалкой, крышкой, вытяжной трубой и ловушкой конденсата. При этой упарке из раствора выделяется почти весь сульфат натрия. Одновременно происходит и почти полное освобождение раствора от алюминия по вышеуказанной реакции разложения алюмината натрия серной кислотой.

Через отверстие в дне упарочного аппарата упаренный щелок спускается на нутч-фильтры для отделения сульфата натрия и гидрата окиси алюминия. Отфильтрованный бихроматный крепкий щелок подается сжатым воздухом в отстойные резервуары для осветления, а оттуда в упарочные аппараты, аналогичные предыдущим, для вторичной упарки до содержания 1500—1700 г/л $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Остающиеся на нутч-фильтре сульфаты натрия и гидрат окиси алюминия (практически с окисью железа) вследствие значительной разницы в удельном весе отлагаются отдельно: внизу — сульфат, а сверху — гидраты полуторных окислов. По удалении верхнего слоя (так называемого шлама) снимают сульфат натрия и подают его в барабанную вращающуюся сушилку. Подсушенный сульфат натрия идет на переработку в сернистый натрий и таким образом этот отход производства используется.

Вторично упаренный бихроматный щелок отстаивается и пропускается через фильтрпресс для отделения остатков взвешенных частиц сульфата натрия и гидрата окиси алюминия. Затем чистый щелок подается на кристаллизацию бихромата натрия.

В качестве кристаллизаторов применяются такие же аппараты, как и для упарки бихроматных щелоков, с той лишь разницей, что в змеевик вместо пара пропускается холодная вода. В результате охлаждения до 30—35° при интенсивном перемешивании выпадают кристаллы бихромата натрия.

После этого щелок с выпавшими кристаллами подается само-теком в центрофуги для отделения хромпика от щелоков.

Из центрофуги кристаллический хромпик поступает либо непосредственно на упаковку, либо для подсушивания в барабанную сушилку. Сушка производится горячим воздухом. Маточный щелок из центрофуги возвращается на производство в резервуары перед вторичным упариванием бихроматного щелока.

Использование Cr_2O_3 хромита при производстве натриевого хромпика составляет около 70%, а при переработке богатых руд доходит до 85—90%.

Для получения 1 т натриевого хромпика расходуется около 2,1 т хромистого железняка, содержащего 37% Cr_2O_3 , 3,1 т доломита, около 0,5 т моногидрата серной кислоты и 1,1 т кальцинированной соды. Расход топлива на процесс обжига составляет 1,46 т

(в пересчете на уголь с теплотворной способностью 7000 ккал). На упаривание растворов при получении 1 т хромпика расходуется около 8,9 т пара, из которых около 3 т могут быть получены за счет использования тепла отходящих из печи газов.

Согласно $\frac{\text{ОСТ}}{\text{НКТП}}$ 4316 качество натриевого хромпика определяется показателями, приведенными в табл. 27.

Таблица 27

Состав технического натриевого хромпика

Наименование	Содержание в %
Cr_2O_3 не менее . . .	66,3
Na_2SO_4 не более . . .	1,3
NaCl	0,3
Fe_2O_3	0,005
Нерастворимого остатка не более . . .	0,05
Влаги	11,5

Таблица 28

Состав технического калиевого хромпика

Наименование	Содержание в %	
	1-й сорт	2-й сорт
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ не менее . .	98,5	98,0
Влаги не более	1	1
Нерастворимого минерального остатка не более	0,15	0,15

Натриевый хромпик упаковывают в стандартные железные барабаны весом нетто 100—110 кг.

Двуххромовокислый калий

Двуххромовокислый калий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ кристаллизуется без воды в виде призм оранжево-красного цвета. Он значительно менее растворим в воде, чем натриевый хромпик, и отличается также своим постоянством на воздухе.

Калиевый хромпик прежде получали аналогично натриевому хромпику, но вместо соды применяли поташ. В настоящее время его получают почти исключительно из двуххромовокислого натрия путем обменного разложения с хлористым калием.

Разделение солей, получающихся в результате обменной реакции, основано на различной растворимости хромпика и поваренной соли. В то время как растворимость поваренной соли почти одинакова при различных температурах, растворимость двуххромовокислого калия значительно увеличивается с повышением температуры.

Калиевый хромпик вырабатывается в виде кристаллического продукта двух сортов. По стандарту $\frac{\text{ОСТ}}{\text{НКТП}}$ 4315 они должны соответствовать условиям, приведенным в табл. 28.

Калиевый хромпик упаковывают в деревянные плотные бочки весом нетто 150—200 кг.

Охрана труда и техника безопасности при производстве хромовых солей

Соединения хрома вредно действуют на здоровье, поэтому при производстве их должно быть уделено большое внимание вопросам техники безопасности.

Даже при очень невысоких концентрациях хромосодержащей пыли в воздухе появляется насморк, чихание, небольшие носовые кровотечения. При более высоких концентрациях к этим явлениям, протекающим безболезненно и поэтому мало обращающим на себя внимание самих рабочих, присоединяется омертвление отдельных участков слизистой оболочки носа, изъязвление ее и, наконец, прободение хрящевой части носовой перегородки.

Поэтому все механизмы для измельчения, смешения и передвижения измельченных материалов, содержащих соединения хрома, должны быть устроены таким образом, чтобы пыль не попадала в атмосферу рабочего помещения. В помещениях должно быть устроено местное пылеотсасывание.

Борная кислота и бура

Соединения бора—борная кислота¹ и бура применяются в производстве оптического и других специальных сортов стекла, эмалей, глазури, в кожевенной и текстильной промышленности, при пайке и сварке металла, для консервирования дерева, пищевых средств, в медицине, а в последнее время и в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

Борная кислота

Борная кислота H_3BO_3 имеет вид блестящих чешуек или бесцветных мелких кристаллов. Борная кислота получается разложением природных боратов серной кислотой. Основным сырьем, применяемым обычно за границей для производства борной кислоты, является борнатрокальцит. В СССР борную кислоту производят в настоящее время не из импортного борнатрокальцита, а из боратов Индерского месторождения².

Главными компонентами индерских боратов являются B_2O_3 , MgO и CaO . Из других компонентов следует отметить CO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SO_3 . Для разложения индерских боратов пользуются таким количеством серной кислоты, чтобы в раствор перешла вся борная кислота. Одновременно в раствор переходит и MgO в виде $MgSO_4$ и очень небольшое количество полуторных окислов. Выделение борной кислоты из раствора основано на различной растворимости борной кислоты и сульфата магния при различных температурах: растворимость борной кислоты резко повышается с повышением температуры, а растворимость сульфата магния повышается мало.

¹ Производство борной кислоты является типичным солевым производством и поэтому рассматривается в настоящей главе.

² См. стр. 35.

Схема производства борной кислоты (и дальнейшей переработки ее на буру) представлена на рис. 130. В деревянных или железных освинцованных баках с мешалкой борат при температуре 90—95°

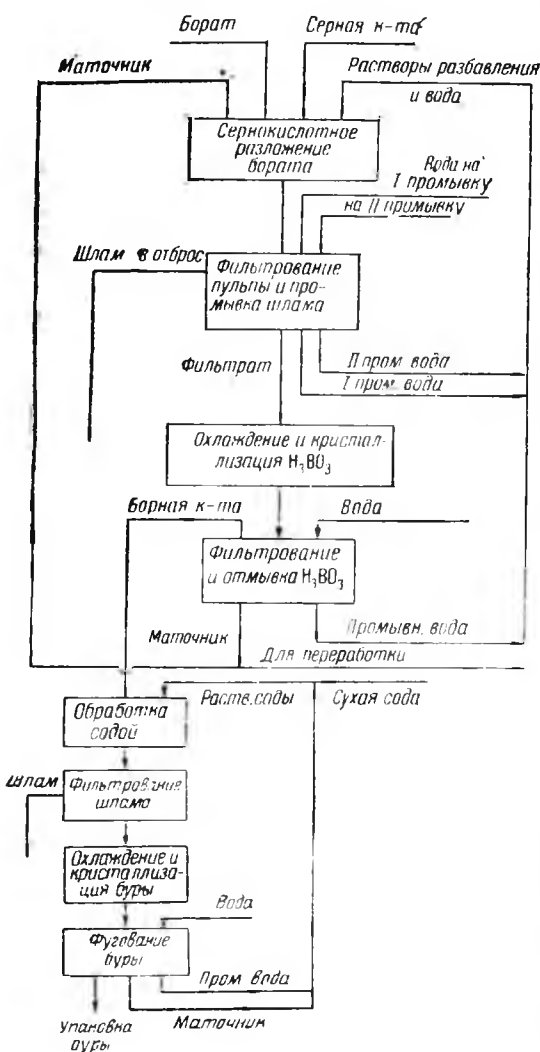


Рис. 130. Схема производства борной кислоты и буры.

Снижение концентрации MgO способствует повышению содержания B_2O_3 в выводимых маточниках, т. е. снижению выхода борной кислоты, если маточник не используется или используется недостаточно рационально. Повышение содержания B_2O_3 в пульпе приводит к потере части воднорастворимой борной кислоты со шламом вследствие образования пересыщенных растворов борной кислоты. Эту растворимую борную кислоту не удастся пол-

разлагается серной кислотой на 98,5—99,6%. Полученная пульпа фильтруется последовательно через два фильтра. Шлам промывается обратными растворами и горячей водой для полного извлечения H_3BO_3 , после чего идет в отброс. Фильтрат, содержащий H_3BO_3 и $MgSO_4$, охлаждается до 15°. Кристаллизующуюся при этом борную кислоту отфильтровывают, отмыывают и сушат. Одна часть маточного раствора возвращается в процесс, другая часть может быть использована различными способами.

Чтобы выводимые маточники содержали максимально возможное количество MgO (7,5—8%) и минимальное количество H_3BO_3 (1,8—2%), растворы до кристаллизации из них борной кислоты должны содержать 7—7,5% MgO и примерно столько же B_2O_3 . Повышение концентрации MgO способствует снижению растворимости B_2O_3 и, следовательно, потери части борной кислоты со шламом, а также загрязнению товарной борной кислоты сульфатом магния.

ностью отмыть от шлама, так как количество промывных вод ограничено условиями замыкания процесса.

Фильтрование пульпы и промывку шлама производят на фильтр-прессах или вакуум-фильтрах. Применение последних более целесообразно, так как на них можно полное отмыть борную кислоту от шлама. В этом случае в раствор переходит 98% борной кислоты (при применении фильтрпрессов 90—94%). Фильтрование борной кислоты производят на нутч-фильтрах или центрофугах.

Если борная кислота не перерабатывается на буру, то после фильтрования и отмывки она поступает на сушку. Для сушки борной кислоты применяются сушилки различных типов (полочные, ленточные, барабанные).

Выход борной кислоты в виде товарной продукции (без использования маточников) составляет, в зависимости от содержания в исходной руде тех или иных боратовых минералов, 75—87%. При утилизации маточников общий коэффициент использования бора составит 90—95%.

Стандартом ОСТ 13235-40 предусматривается два сорта борной кислоты — для специальных целей и техническая (табл. 29):

Состав борной кислоты

Таблица 29

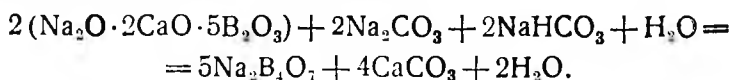
Наименование показателей	Содержание в %	
	1-й сорт—для специальных целей	2-й сорт—техническая
H_2BO_3 не менее	99,5	98,5
Влаги не более	—	1,0
Нерастворимого в воде остатка не более	0,005	0,1
Сульфатов SO_4^{2-} не более	0,008	0,6
Хлоридов Cl^- не более	0,01	0,2
Железа Fe не более	0,001	0,005
Тяжелых металлов (в пересчете на Pb) не более	0,0005	0,003

Борную кислоту упаковывают в деревянные бочки весом нетто 50 и 100 кг или в фанерные барабаны весом нетто 35 и 70 кг, выложенные внутри оберточной бумагой.

Бура

Бура $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ кристаллизуется в виде призм. Она получается в виде порошка, крупинок или кристаллов белого цвета. На воздухе бура несколько выветривается.

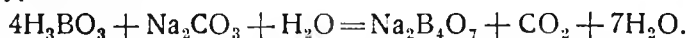
Обычный метод получения буры основан на переработке легко разлагаемых щелочами боратов и заключается в обработке бората смесью карбоната и бикарбоната при 90—100°. Норма расхода щелочей рассчитывается по уравнению:



Полученную пульпу фильтруют для отделения раствора буры от нерастворившейся части. Далее из раствора путем охлаждения выкристаллизовывают десятиводную буру.

Этот метод оказался не применимым для переработки всех разновидностей индерских борных пород на буру. Часто встречающийся в индерской боратовой руде минерал ашарит практически не разлагается содой и бикарбонатом в обычных условиях производства буры. Первое время после открытия Индерского месторождения для производства буры применялась руда, не содержащая ашарита или содержащая его в незначительных количествах. В зависимости от содержания в руде тех или иных количеств не разлагающихся в щелочах минералов степень использования B_2O_3 составляла 70—80%. В дальнейшем добываемая руда содержала все большие количества ашарита и выход B_2O_3 упал до 25—35%. В настоящее время установлено, что заводы могут получать в основном лишь руду с преобладанием ашарита и, следовательно, не пригодную для производства буры щелочным способом. Правда, отбросные шламы, содержащие неразложенные бораты, могут быть переработаны на борную кислоту (разложением серной кислотой), но это связано с усложнением и ухудшением процесса производства борной кислоты.

В связи с преобладанием ашаритовой руды буру в настоящее время получают по методу НИУИФ, основанному на предварительном получении борной кислоты и взаимодействии последней с содой по уравнению:



По этому методу в реактор с маточным раствором, нагретым до 80—90°, быстро всыпают соду, раствор доводят до кипения, после чего при той же температуре в реактор вводят сырую борную кислоту. После получасового кипячения процесс считается законченным и пульпа из реактора направляется на фильтрпресс или нутч-фильтр. После фильтрования шлам промывают горячей водой. Фильтрат направляется в кристаллизатор, где выпадают десятиводные кристаллы буры. Затем бура центрофугируется и промывается чистой холодной водой. Готовый продукт идет на упаковку.

Техническая бура вырабатывается двух сортов.

В табл. 29а приведены требования, предъявляемые к буре по ОСТ 10111-39.

Состав технической буры

Таблица 29а

Наименование показателей	Содержание в %	
	1-й сорт	2-й сорт
Безводного тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ не менее	50,2	49,2
Не растворимого в воде остатка (прокаленного) не более	0,1	0,3
Сернокислого натрия Na_2SO_4 не более	0,1	0,5
Углекислого натрия Na_2CO_3 не более	0,2	0,7

Буру упаковывают в деревянные бочки весом нетто 100 кг или плотные мешки весом нетто 60 кг.

Литература

1. Лукьянов П. М., Курс химической технологии минеральных веществ, ч. III. Производство минеральных солей, вып. 1, 2 и 3, Госхимтехиздат, 1932.
 2. Позин М. Е., Технические новости в солевой промышленности капиталистических стран, ЖХП №№ 18, 19, 20, 1941.
 3. Михайлов В. В., Производство медного купороса за границей, ЖХП № 4—5, 1940.
 4. Михайленко П. и Трилев Н., Производство сернистого натрия, Госхимтехиздат, 1933.
 5. Чирков С. И., Восстановление сульфата натрия углем, ЖХП № 6, 1938.
 6. Дымчишин Д. А., Производство бариевых солей, ОНТИ, 1938.
 7. Наленко Н. В., Фтор и его соединения, ОТИ, 1935.
 8. Богачов Г. Н., Гузь С. Ю., Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия, Металлургиздат, 1940.
 9. Генварский А. П., Производство мышьяка, ОНТИ, 1936.
 10. Дымчишин Д. А., Производство хромовых солей, ОНТИ, 1934.
 11. Берлин Л. Е., О производстве борной кислоты и буры, ЖХП № 6, 1938.
 12. Берлин Л. Е., Переработка индерских боратов на борную кислоту сернокислотным методом, ЖХП № 10, 1939.
-

ГЛАВА IX

МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

Главнейшими элементами, входящими в состав растений, являются кислород, водород, углерод, азот, фосфор, сера, калий, кальций, магний и железо. Эти элементы растение берет из окружающей среды: воду и минеральные вещества — из почвы, а углерод — из углекислоты воздуха.

В то время как одни минеральные вещества находятся обычно в почве в достаточном количестве, других, в частности азота, фосфора и калия, часто недостает. Это объясняется тем, что азот, фосфор и калий извлекаются из почвы растениями в большом количестве, а запас их в почве ограничен и потому должен пополняться путем внесения удобрений. Чем выше урожай, тем больше вынос питательных веществ из почвы.

Часть питательных веществ возвращается в почву при внесении навоза. Кроме того, с навозом почве доставляются гуминовые органические вещества и необходимые бактерии. Однако питательные вещества навоза не компенсируют тех количеств питательных веществ, которые выносятся с урожаем.

В зависимости от рода почвы и растения требуется внесение различного количества питательных веществ в виде удобрений. Фосфорные удобрения вносятся обычно в сельскохозяйственной практике из расчета 60—90 кг P_2O_5 на 1 га, азотные удобрения — в количестве 60—120 кг N на 1 га и калийные удобрения — в количестве 60—120 кг K_2O на 1 га.

Классификация удобрений

По своему происхождению удобрения подразделяются на минеральные, органические и органоминеральные. К минеральным удобрениям относятся продукты неорганического происхождения, специально получаемые на заводах, почему их называют также искусственными удобрениями.

В органических удобрениях главная масса питательных элементов находится в форме органических соединений. К ним относится в первую очередь навоз, а также различные продукты переработки животного и растительного мира.

Органоминеральные удобрения, как показывает название, содержат и органические и минеральные вещества. Органические вещества в этом случае получают из угля, торфа, органических отходов.

Минеральные удобрения разделяются на прямые и косвенные.

Прямые удобрения. Прямые удобрения вносятся для обеспечения питания растений соответствующим элементом. К прямым удобрениям относятся азотные, фосфорные, калийные, содержащие один или несколько из трех наиболее важных питательных для растений элементов (азот, фосфор и калий), а также микроудобрения, содержащие некоторые другие элементы.

Фосфорные удобрения различаются по способности растворяться в почвенной влаге. Фосфорнокислые соли, растворимые в воде при удобрении почвы, легко всасываются корнями растений и дают последним необходимую пищу. Некоторые фосфорнокислые соли не растворимы в воде, но в большей или меньшей степени растворяются в тех слабокислых соках, которые выделяются корнями растений. Для того чтобы судить о способности фосфорных удобрений растворяться в почвенной влаге и, следовательно, усваиваться растениями, агрохимической наукой подобраны условные растворы, которые характеризуют большую или меньшую растворимость фосфорнокислых солей в различной почвенной влаге. В этом смысле фосфорные удобрения подразделяются на воднорастворимые, цитратнорастворимые, лимоннорастворимые и труднорастворимые.

К воднорастворимым фосфорным удобрениям относятся такие удобрения, фосфорные соединения которых растворимы в воде и, следовательно, наиболее легко усваиваются растениями.

В цитратнорастворимых фосфорных удобрениях содержатся такие соединения фосфора, которые растворимы в условном аммиачном растворе лимоннокислого аммония, иначе цитрата аммония (так называемом реактиве Петермана). Фосфорная кислота из таких соединений обычно легко усваивается растениями.

Лимоннорастворимые фосфорные удобрения не растворимы в воде и реактиве Петермана, но растворимы в 20%-ном растворе лимонной кислоты. Эти удобрения хорошо усваиваются растениями, предпочтительно на кислых почвах.

К труднорастворимым фосфорным удобрениям относятся такие удобрения, фосфорные соединения которых в значительной своей части не растворимы ни в воде, ни в реактиве Петермана и лишь частично растворяются в лимонной кислоте. Несмотря на их трудную растворимость, эти удобрения оказывают на ряд кислых почв удобрительное действие. Фосфорные соединения этих удобрений медленно переходят в почвенный раствор, и удобрительное действие растягивается на ряд лет.

Азотные удобрения все воднорастворимы и различаются по форме, в которой азот находится в удобрении. В этом смысле различают следующие азотные удобрения: нитратные, аммиачные, амидные, содержащие азот в органической форме, и удобрения со смешанными формами азота.

Калийные удобрения разделяются на воднорастворимые и воднонерастворимые.

В состав микроудобрений входят некоторые элементы, которые, будучи внесены в почву в очень незначительном количестве, спо-

способствуют повышению урожая. К таким элементам относятся в первую очередь бор, а в некоторых случаях — медь, марганец, цинк, фтор, мышьяк.

Косвенные удобрения. Косвенные удобрения, например молотые доломит, известняк, гипс, вносятся в основном для улучшения физических, химических и биологических свойств почвы, а не для непосредственного питания растений.

По числу полезных элементов удобрения делятся на **одно-сторонние**, содержащие один элемент, и **многосторонние**, содержащие одновременно два или более элементов.

Многосторонние удобрения подразделяются по способам получения на **смешанные** и **сложные**. Смешанными называются такие многосторонние удобрения, которые готовятся путем механического смешения различных удобрений. Сложные многосторонние удобрения получаются в результате химического процесса или путем совместной кристаллизации или сплавлением основных компонентов.

Многосторонние удобрения (смешанные и сложные) подразделяются, кроме того, по количеству первоочередных питательных элементов на **двойные** или **тройные**, например фосфорно-азотные, азотно-калийные, фосфорно-азотно-калийные.

Фосфорные удобрения

Промышленность фосфорных удобрений получила широкое развитие в большинстве стран (табл. 30).

Таблица 30

Мировое производство главных фосфорных удобрений в тыс. т

Наименование	1913 г.	1929 г.	1937 г.
Суперфосфат	11219	15415	16259
Томасшлак	4874	6052	5437

В табл. 31 приведены цифры, характеризующие развитие промышленности фосфорных удобрений в СССР.

Таблица 31

Развитие производства фосфорных удобрений в СССР

Наименование	Производство в тыс. т			
	1913 г.	1929 г.	1937 г.	1938 г.
Фосфоритная мука . . .	8	45	664	700
Суперфосфат	21	196	1433	1572
Преципитат	—	—	34	28

Основным источником сырья для производства фосфорных удобрений являются природные фосфаты — фосфориты и апатиты. В небольших количествах для производства фосфорных удобрений применяется также кость, главной составной частью которой является трикальцийфосфат.

Фосфоритная мука

Хотя содержащаяся в природных фосфатах P_2O_5 находится в нерастворимой в воде форме, она все же в определенных условиях может быть доступна для усвоения растениями. Для этого прежде всего природные фосфаты должны быть измельчены, при этом чем тоньше помол, тем эффективнее их действие.

Обычно непосредственно для удобрения применяются лишь фосфориты в виде фосфоритной муки, апатиты же для этой цели не применяют, так как они труднее разлагаются почвенными кислотными растворами.

Если фосфоритная руда содержит куски величиной более 10—15 мм, то ее подвергают предварительному дроблению, обычно в дробилках Блэка. Для тонкого измельчения фосфоритов применяют кольцевые валковые мельницы типа Кент, Максекоп, Стютевант, Рингрোলль и трубчатые мельницы. Отделение тонкой муки от грубой производится вне мельницы, для чего последняя комбинируется с воздушным сепаратором или реже с вибрационными ситами. Не доведенная до надлежащей тонкости мука попадает обратно в мельницу.

Фосфоритная руда содержит обычно 10—25% влаги, которая затрудняет, а в ряде случаев делает невозможным размол фосфорита из-за налипания влажного фосфорита на внутренние части мельниц. Поэтому перед измельчением фосфориты подвергают сушке во вращающихся сушильных барабанах до содержания не более 2% влаги.

Так как при производстве фосфоритной муки происходит большое пылеобразование, то все оборудование должно быть герметически закрыто или находиться под током отсасываемого воздуха, который уносит пыль в пылеулавливающие аппараты — циклоны или рукавные матерчатые фильтры.

Качество фосфоритной муки определяется содержанием P_2O_5 и влаги и тониной помола. По содержанию P_2O_5 существующий для фосфоритной муки стандарт ^{ОСТ} ₁₈₃₁₁ 3997 предусматривает четыре сорта: 1-й сорт с содержанием больше 22%, 2-й сорт с содержанием 20—22%, 3-й сорт с содержанием 18—20% и 4-й сорт с содержанием 16—18%.

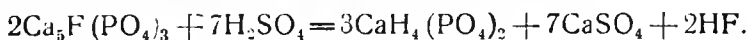
Содержание влаги во всех сортах не должно быть больше 3%. По тонине помола для всех сортов муки допускается остаток на сите в 80 меш не более 20%.

Фосфоритная мука перевозится обычно насыпью в ж.-д. вагонах.

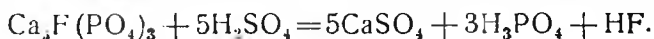
Суперфосфат

Суперфосфат является самым распространенным и универсальным фосфорным удобрением. Он получается разложением серной кислотой измельченных природных фосфатов — фосфоритов и апатитов и представляет собой рассыпчатый продукт серого цвета.

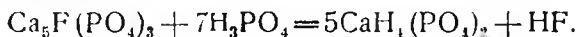
Разложение природных фосфатов можно рассматривать как разложение отдельных минералов, входящих в состав фосфоритовых или апатитовых руд. Основным из этих минералов является фторапатит $3\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, или $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Его разложение может быть представлено следующим уравнением:



Однако это уравнение отражает лишь конечный результат разложения. Практически разложение протекает в две стадии. Сначала реакция между фторапатитом и серной кислотой начинается на поверхности частиц размолотого природного фосфата. Поэтому в начале процесса имеется значительно больше серной кислоты, чем это требуется по вышеприведенному уравнению. При этих условиях разложение фторапатита идет по уравнению:



В результате первой стадии процесса из раствора выделяется большое количество сульфата кальция в твердом состоянии, так как растворимость его в фосфорной кислоте очень мала. Образующаяся фосфорная кислота начинает реагировать с остальной частью фторапатита. Эту вторую стадию разложения можно представить уравнением:

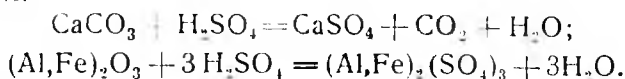


Образующийся монокальцийфосфат в отличие от сульфата кальция не выпадает тутчас из раствора при своем образовании. Он постепенно насыщает раствор фосфорной кислоты, и лишь когда этот раствор становится пересыщенным монокальцийфосфатом, последний начинает выкристаллизовываться в виде $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Взаимодействие фторапатита с фосфорной кислотой протекает с постепенно убывающей скоростью, и для полного завершения разложения фторапатита требуется более или менее длительное время. Поэтому в свежеприготовленном суперфосфате содержится повышенное количество свободной фосфорной кислоты и часть неразложившегося фторапатита. При вылеживании такого суперфосфата в течение 5—20 суток (в зависимости от рода фосфатного сырья и технологического режима производства) разложение фторапатита считают практически законченным, хотя и в этом случае в суперфосфате еще остается небольшое количество неразложившегося фосфата и некоторое количество свободной фосфорной кислоты.

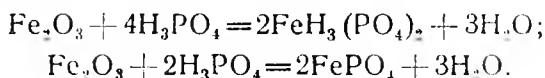
Из нефосфатных минералов, содержащихся в фосфатных рудах, для процесса разложения имеют значение карбонаты кальция и минералы, содержащие полуторные окислы железа и алю-

миния и разлагаемые кислотами, например глауконит в фосфоритах, нефелин в апатитовой руде и др.

Основные реакции разложения этих минералов происходят по уравнениям:

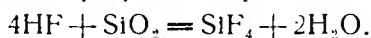


Содержание в природных фосфатах значительного количества полуторных окислов, особенно железа, крайне нежелательно, так как они увеличивают расход серной кислоты и понижают при хранении суперфосфата содержание воднорастворимой P_2O_5 в нем вследствие образования фосфатов железа:

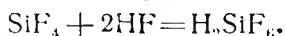


Переход P_2O_5 в менее усвояемую форму называется ретроградацией P_2O_5 .

Фтористый водород, образующийся при разложении фосфорных минералов, энергично реагирует с кремнекислотой, которая всегда присутствует в природных фосфатах, в результате чего получается газообразный фтористый кремний:



Поэтому в выделяющихся при разложении фосфатов газах фтор содержится в виде SiF_4 и частично в виде кремнефтористоводородной кислоты H_2SiF_6 , получающейся по уравнению:



Часть H_2SiF_6 связывается с основаниями, находящимися в природном фосфате, и удерживается в суперфосфате. Практически из общего количества фтора, содержащегося в исходном природном фосфате, в газообразное состояние переходит около 40%.

Так как большая часть вышеуказанных реакций экзотермична, то образование суперфосфата сопровождается разогреванием массы до $100-115^\circ$ и испарением некоторого количества влаги.

В результате образования ряда твердых солей, кристаллизации некоторых из них с водой, испарения влаги и выделения газообразных продуктов смесь фосфатной муки с серной кислотой довольно скоро переходит в твердое состояние. Выделяющиеся из суперфосфата пары и газы придают затвердевшему суперфосфату пористую структуру.

Содержащаяся в суперфосфате P_2O_5 находится, таким образом, в основном в воднорастворимой форме, а именно в виде монокальцийфосфата $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и свободной H_3PO_4 . Небольшая часть P_2O_5 находится в цитратнорастворимой форме в виде фосфатов железа и алюминия и в труднорастворимой форме в виде неразложившегося трикальцийфосфата. Значительную часть суперфосфата составляет сульфат кальция.

Схема производства суперфосфата. При производстве суперфосфата из фосфатной руды на суперфосфатном заводе должно

быть дробильно-размольное отделение для измельчения этой руды в муку. В СССР большинство суперфосфатных заводов перерабатывает апатитовый концентрат и, следовательно, получает сырье в уже измельченном виде. В таких случаях надобность в размольном отделении отпадает.

Схема производства суперфосфата изображена на рис. 131. Фосфатная мука хранится обычно в силосах, установленных между размольным и операционным отделениями. Из силосов мука подается непрерывно шнеком, элеватором и верхним шнеком в бункер над весами. Из бункера мука по течке поступает на весы. Дозировка муки, равно как и кислоты, может осуществляться периодически или непрерывно. Когда весы закрыты, мука отводится обратным шнеком. Серная кислота, поступающая из сернокислотного цеха, хранится в особых сборниках. Она разбавляется до нужной концентрации и перекачивается в верхние напорные баки, из которых уже направляется по трубам к мерникам, устанавливаемым возле весов для муки. В зависимости от рода перерабатываемого природного фосфата необходимая концентрация серной кислоты колеблется от 62,5 до 68,5%.

На весах для муки и в мерниках для кислоты точно отвешиваются и отмериваются нужные количества муки и кислоты, после чего они загружаются в смеситель. При смешении тотчас начинается разложение природного фосфата серной кислотой, но в смесителе разложение не завершается. Смесь выпускается из смесителя еще в текучем состоянии в виде пульпы и попадает в камеру разложения, где продолжается процесс разложения фосфата. Продолжительность одной операции в смесителе, т. е. впуск муки и кислоты, их смешение и выпуск пульпы, составляет от 1 до 2 мин. в зависимости от рода перерабатываемого фосфатного сырья. Для наполнения камеры разложения производят последовательно ряд замесов в смесителе непрерывно один за другим, не приостанавливая работы мешалки. При непрерывном питании объем смесителей соответствует пребыванию в них пульпы от 2 до 5 мин. В камере масса вскоре начинает затвердевать. Эта затвердевшая масса и есть суперфосфат. По окончании загрузки камеры приступают к вырезке из нее суперфосфата.

Выделяющиеся при разложении природного фосфата газы и пары отсасываются из смесителя и камеры разложения вентилятором в специальную установку для поглощения из них фтористых соединений и затем выбрасываются через трубу в атмосферу.

Вырезка суперфосфата из камеры производится специальными механизмами, типы которых, равно как и типы самих камер, бывают различными. Во время вырезки суперфосфат разрыхляется. Выгруженный суперфосфат направляется тем или иным транспортным приспособлением (ленточные транспортеры, элеваторы, электроподвесные вагонетки, грейферы и др.) на верх склада и сверху сбрасывается в большие кучи высотой до 6—7 м. При транспортировании на склад и за время хранения на складе суперфосфат подвергается дообработке для улучшения его физических свойств и ускорения доразложения природного фосфата в суперфосфате. Дообработка заключается в охлаждении суперфосфата путем его

распыления, обдувки, перелопачивания, а также во внесении к суперфосфату добавок (костяной муки или другой фосфатной муки). Для погрузки готового суперфосфата в вагоны применяют различные транспортные механизмы и экспедиционные машины.

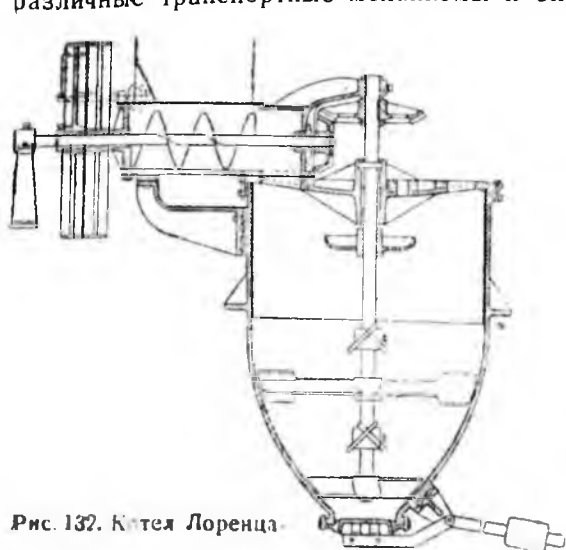


Рис. 132. Котел Лоренца

Основная аппаратура суперфосфатного производства. Наиболее распространенным смесителем для фосфатной муки и серной кислоты является котел Лоренца (рис. 132) — вертикальный чугунный сосуд, снабженный механической лопастной мешалкой. Для ввода в котел Лоренца муки и кислоты и для вывода из него образующихся при смешении фторсодержащих газов в крышке котла имеются соответствующие отверстия. В нижней части

котла имеется отверстие с клапаном для выпуска суперфосфатной пудры в камеру. Клапан снабжен рычагом, который выведен наружу и управляется рабочим вручную.

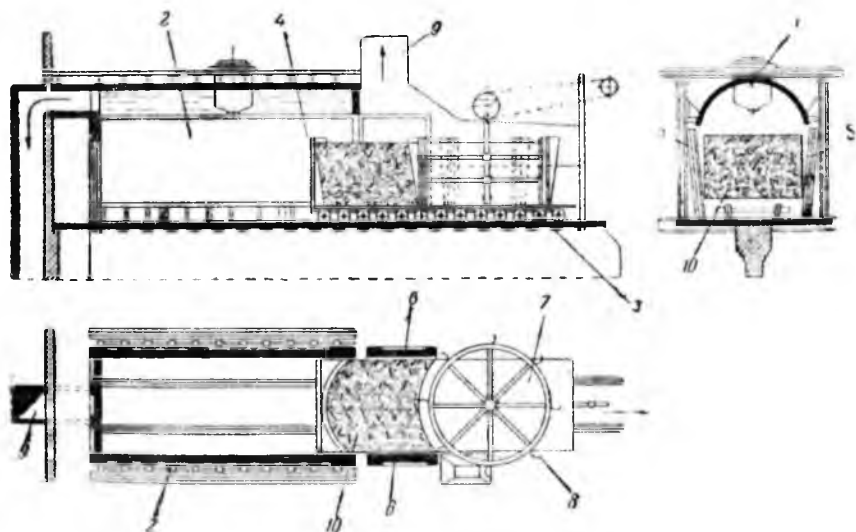


Рис. 133. Камера Бескова:

1 — котел Лоренца, 2 — камера разложения, 3 — платформа, 4 — задняя стенка вагона, 5 — боковые стенки, 6 — ворота, 7 — карусель, 8 — крылья карусели, 9 — газоход, 10 — масса суперфосфата.

На суперфосфатных заводах СССР установлены камеры периодического действия — Бескова и Венка.

Камера Бескова представляет собой тип подвижной камеры со стационарным механизмом для вырезки суперфосфата (рис. 133). Так как она похожа по своему устройству на вагон, то ее иначе называют вагоном Бескова. Основанием камеры 2 служит платформа 3, установленная на 15—30 двухколесных осях и передвигающаяся по рельсам. К платформе прикреплена лишь задняя стенка вагона 4. Боковые стенки 5 откидываются при открывании камеры и прижимаются при ее закрывании. Передняя стенка камеры представляет собой ворота 6. В свод камеры вставлены, в зависимости от ее размеров, один или два котла Лоренца 1.

Для отвода образующихся в камере газов к ней присоединен газоход 9. Для разгрузки камеры откидывают ее боковые стенки и открывают ворота. После этого платформа с лежащей на ней затвердевшей массой суперфосфата подтягивается с помощью лебедки и стального троса к механизму 7 для вырезки суперфосфата, называемому каруселью. Масса суперфосфата медленно надвигается на карусель, которая срезает суперфосфат слой за слоем. Срезанный суперфосфат падает на платформу и крыльями 8 карусели сбрасывается в воронку элеватора или на ленточный транспортер. Камеры Бескова строят вместимостью на 60—200 т суперфосфата. Основные размеры камер: длина 8—16 м, ширина 3,25—4,5 м, высота 2,5—3,5 м.

Камера Венка представляет собой неподвижный горизонтально расположенный бетонный или кирпичный цилиндр, в котором масса суперфосфата покоится неподвижно, а механизм для вырезки подвижен. Передняя сторона камеры закрывается деревянным щитом. Котел Лоренца устанавливается в верхней части камеры так же, как в камере Бескова. Для удаления газов устроен особый газоход. Внизу вдоль всей камеры имеется отверстие, которое перед загрузкой камеры закладывается деревянными щитами, а перед выгрузкой открывается путем уборки щитов. Под этим отверстием проходит ленточный транспортер. Для вывозки суперфосфата служит специальный выгрузатель Венка, состоящий из небольшой площадки с режущим приспособлением — фрезом. Площадка движется по рельсам, и фрез вырезает суперфосфат внутри камеры. Срезанный суперфосфат падает через нижнее отверстие камеры на ленточный транспортер, передающий его на склад. Обычно один выгрузатель обслуживает две рядом расположенные камеры Венка. Существенным недостатком камеры Венка является сложность механизма для вырезки суперфосфата. Внутренний диаметр камеры 3 м, а длина 6—9 м. Камеры Венка вмещают 40—60 т суперфосфата.

Выход суперфосфата составляет около 1,95 т из 1 т апатитового концентрата и около 1,75 т из 1 т фосфорита. Расход серной кислоты зависит от химического состава исходного фосфата. При переработке апатитового концентрата на 1 т суперфосфата расходуется 349 кг серной кислоты в пересчете на моногидрат или 1,85 т H_2SO_4 на 1 т усвояемой P_2O_5 в суперфосфате.

Качество продукции. При производстве суперфосфата имеет значение коэффициент, или степень разложения, показывающий, насколько полно переведена P_2O_5 исходного сырья в усвояемую форму. Коэффициент разложения выражается отношением усвояемой P_2O_5 к общей P_2O_5 в суперфосфате. Обычно в суперфосфатах коэффициент разложения составляет 0,90—0,96.

По существующему стандарту ОСТ 10918-40 выпускается два сорта суперфосфата: первый сорт должен содержать не менее 18,7% усвояемой P_2O_5 , а второй сорт — не менее 15,7% усвояемой P_2O_5 . Из всех видов союзного фосфатного сырья лишь из апатитового концентрата можно получить суперфосфат первого сорта. Содержание влаги в суперфосфате должно быть по стандарту не выше 15%, а свободная кислотность (в пересчете на P_2O_5) — не выше 5,5%.

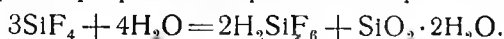
Суперфосфат при просеивании должен нацело проходить через сито с отверстиями в 5 мм. Он должен быть рассыпчатым и не должен слеживаться в плотные или мажущиеся комки.

Большая часть суперфосфата грузится навалом в закрытые вагоны, оборудованные деревянными щитами, закрывающими обе двери. Однако при такой перевозке происходят значительные потери суперфосфата, и в ближайшие годы намечается начать перевозку суперфосфата в крафтцеллюлозных мешках, пропитанных водонепроницаемыми материалами.

Утилизация фтора при производстве суперфосфата. Необходимость утилизации фтора, выделяющегося при производстве суперфосфата, диктуется санитарно-гигиеническими требованиями и экономическими соображениями. Обычно фтористые газы перерабатываются на суперфосфатных заводах на кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 . Последний применяется, главным образом, в качестве средства для борьбы с вредителями сельского хозяйства, а также в ряде производств, а именно для изготовления кислотоупорного бетона и кислотоупорных замазок, для переработки на фтористый натрий NaF и другие фтористые соли.

В газах, выделяющихся при производстве суперфосфата, фтор содержится, главным образом, в виде SiF_4 и частично в виде H_2SiF_6 . Общее содержание фтора в этих газах составляет 15—35 г/м³. Температура газов по выходе из камеры разложения равна 60—75°.

Совместное существование фтористого кремния и паров воды возможно только при температуре выше 60°. При охлаждении газов происходит взаимодействие фтористого кремния с водой и образование кремнефтористоводородной и кремневой кислот:



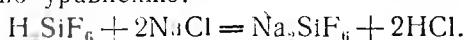
Кремнефтористоводородная кислота образуется в жидком виде, а кремневая — в виде студенистых хлопьев.

Для абсорбции SiF_4 и H_2SiF_6 газы направляются в специальные камеры или башни, в которых они приводятся в тесное соприкосновение с разбрызгиваемой водой или слабой кремнефтористоводородной кислотой. Процесс ведут таким образом, чтобы раствор, вытекающий из абсорбционных камер или башен, содержал

6—8% H_2SiF_6 . Указанная концентрация является оптимальной для процесса осаждения кремнефтористого натрия.

Для полноты поглощения фтора обычно устанавливают несколько последовательно расположенных по ходу газа абсорбционных аппаратов с противоточной схемой орошения. В газах, выходящих из последнего абсорбционного аппарата, не должно оставаться больше 1 г/м³ фтора. Степень абсорбции фтора из газов достигает на наших суперфосфатных заводах 95%. Этот процент может быть повышен при применении более интенсивного орошения.

Из раствора кремнефтористоводородной кислоты производится осаждение кремнефтористого натрия насыщенным раствором поваренной соли по уравнению:



Кремнефтористый натрий выпадает в виде мелкокристаллического осадка. Степень осаждения составляет 90—95%.

Отделение кремнефтористого натрия от жидкости производится декантацией и центрофугированием. Выходящий из центрофуги кремнефтористый натрий содержит 8—10% влаги. Затем этот продукт высушивают до содержания не более 1% влаги, в ряде случаев измельчают и упаковывают в тару. По внешнему виду кремнефтористый натрий представляет собой мелкокристаллический порошок белого цвета.

Выход готового кремнефтористого натрия составляет 6—8 кг на 1 т суперфосфата.

Стандарт ГОСТ 87-41 предусматривает выпуск трех сортов кремнефтористого натрия (табл. 32).

Таблица 32

Состав технического кремнефтористого натрия

Наименование показателей	Содержание в %		
	1-й сорт	2-й сорт	3-й сорт
Кремнефтористого натрия Na_2SiF_6 не менее	95	93	78
Свободной кислоты в пересчете на HCl не более	0,2	0,3	0,9
Фтористого натрия NaF не более	3	5	Не нормир.
Влаги не более	1	1,2	5
Тонина помола — остаток на сите 250 меш. не более	15	15	Не нормир.

Технический кремнефтористый натрий упаковывают в выложенные внутри крафт-целлюлозной бумагой фанерные барабаны емкостью от 20 до 50 л или сухотарные деревянные бочки емкостью 40—75 л.

Фосфорная кислота

Фосфорная кислота H_3PO_4 является важнейшим полупродуктом при производстве ряда концентрированных удобрений (преципитата, аммофоса, двойного суперфосфата), а также различных тех-

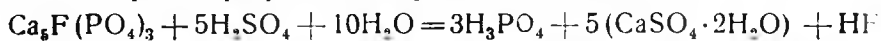
нических фосфатов. Небольшая часть фосфорной кислоты имеет непосредственное применение при производстве спичек, активированного угля, минеральных вод и др.

Техническая фосфорная кислота представляет собой раствор различной концентрации, загрязненный теми или иными примесями.

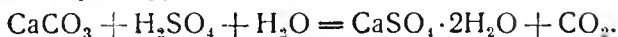
По способам получения различают экстракционную и термическую фосфорные кислоты. Экстракционная фосфорная кислота получается при разложении природных фосфатов серной кислотой. Термическая фосфорная кислота получается путем восстановления трикальцийфосфата природных фосфатов с одной временной возгонкой фосфора и последующего его окисления (глава X).

Процесс получения экстракционной фосфорной кислоты производится с целью извлечения P_2O_5 из природных фосфатов, для чего измельченные природные фосфаты обрабатываются серной кислотой.

В общем виде действие серной кислоты на важнейший фосфатный минерал — фторапатит выражается уравнением:

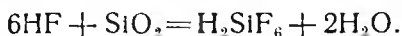


В фосфоритах обычно содержится некоторое количество $CaCO_3$, который также реагирует с серной кислотой:



Растворимость гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в фосфорной кислоте сравнительно невелика, и поэтому кальций почти полностью переходит в осадок.

Образующийся при разложении природных фосфатов фтористый водород вступает во взаимодействие с имеющимся в природных фосфатах кремнеземом. Получающаяся в результате кремнефтористоводородная кислота остается в растворе фосфорной кислоты:



Меньшая часть фтора выделяется при экстракции в газообразном состоянии в виде SiF_4 вместе с углекислотой.

В результате разложения серной кислотой природных фосфатов в раствор переходят частично полуторные окислы железа и алюминия в виде сульфатов, сульфаты натрия и калия и некоторое количество растворимой кремнекислоты.

Путем разделения раствора и осадка получается, с одной стороны, раствор фосфорной кислоты с растворенными примесями, а с другой — осадок, называемый фосфогипсом, состоящий из гипса и неразложившейся части минералов.

Для получения легко фильтрующегося или отстаивающегося фосфогипса очень важно, чтобы гипс получался по возможности в виде крупных кристаллов. Кроме того, крупнозернистые осадки удерживают в себе лишь небольшое количество жидкости и поэтому промываются небольшим количеством воды. Это дает возможность получать более крепкую фосфорную кислоту, так как вся промывная вода возвращается в процесс в виде раствора разбавления

На скорость роста кристаллов гипса благоприятно влияет повышение температуры до 80° ; в этом случае кристаллы гипса вырастают до наибольших размеров. Важно также иметь оптимальное содержание ионов SO_4 и Ca .

Весовое количество абсолютно сухого фосфогипса, получающееся из единицы природного фосфата, называется гипсовым числом. Оно определяется из практики и находится в пределах от 1,3 до 1,6.

Для экстракции фосфорной кислоты чаще всего применяется 75%-ная башенная серная кислота. Применение более слабой кислоты, например камерной, нецелесообразно, так как это ведет к снижению концентрации получаемой фосфорной кислоты.

Схема производства экстракционной фосфорной кислоты изображена на рис. 134. Процесс экстракции осуществляется непрерывно в системе из нескольких реакционных аппаратов — экстракторов 10, представляющих собой цилиндрические чаны с мешалками. Экстракторы соединены между собой переточными трубами и располагаются последовательно и каскадно. Фосфатная мука и раствор разбавления поступают непрерывно в первый экстрактор. Серная кислота вводится также непрерывно в первый экстрактор или часть ее (10—15%) вводится и во второй экстрактор. Количество и распределение серной кислоты между экстракторами подбираются таким

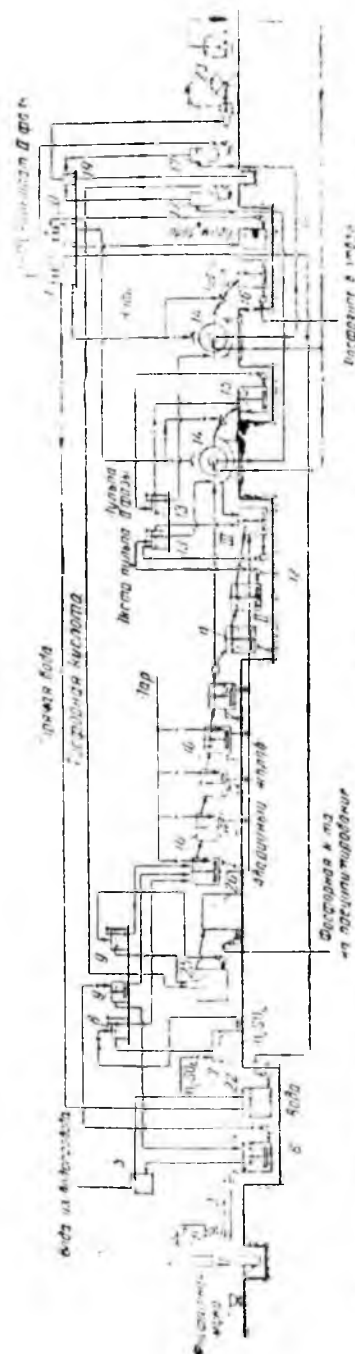


Рис. 134. Схема производства экстракционной фосфорной кислоты на Воскресенском преципитатном заводе:

1 — элеватор, 2 — бункер для фосфатной муки, 3 — ленточный дозатор, 4 — мешалка, 5 — бак для воды, 6 — насос, 7 — сборник для серной кислоты, 8 — дозатор для серной кислоты, 9 — бак для пульпы, 10 — бак для пульпы, 11 — бак для пульпы, 12 — бак для пульпы, 13 — бак для пульпы, 14 — бак для пульпы, 15 — бак для пульпы, 16 — бак для пульпы, 17 — бак для пульпы, 18 — бак для пульпы, 19 — бак для пульпы, 20 — бак для пульпы, 21 — бак для пульпы, 22 — бак для пульпы, 23 — бак для пульпы, 24 — бак для пульпы, 25 — бак для пульпы, 26 — бак для пульпы.

образом, чтобы поддерживать в первом экстракторе оптимальную концентрацию SO_3 . Для выращивания крупных кристаллов гипса необходима определенная продолжительность контакта реагентов в первом экстракторе (не меньше 1—2 час.), что достигается соответствующим подбором реакционного объема первого экстрактора. Для отделения фосфорной кислоты от фосфогипса и промывки последнего применяются непрерывно действующие вакуум-фильтры 14

Экстракционная фосфорная кислота содержит в зависимости от качества исходного фосфата и схемы процесса 12—26% P_2O_5 и примеси. Главнейшими примесями являются SO_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и SiF_4 . Кроме растворенных примесей фосфорная кислота содержит также небольшое количество мелких твердых частиц фосфогипса, прошедших через отверстия фильтровальной ткани. Из-за примесей фосфорная кислота имеет мутный желто-зеленый цвет.

Для производства ряда концентрированных удобрений, в частности аммофоса и двойного суперфосфата, требуется фосфорная кислота, содержащая 37—50% P_2O_5 . Таким требованиям отвечает термическая фосфорная кислота или упаренная экстракционная кислота.

Проведение упарки фосфорной кислоты сопряжено со значительными техническими трудностями. Вследствие изменения условий растворимости значительная часть примесей, содержащихся в экстракционной фосфорной кислоте, выпадает в виде осадков, состоящих из сульфата кальция, фосфата кальция, фтористого и кремнефтористого кальция, фосфатов и сульфатов железа и алюминия. Выпадающие осадки отлагаются на поверхностях теплопередачи, чем снижают испарительную способность аппарата, а иногда настолько забивают аппаратуру, что затрудняют ведение процесса. Затруднения получаются и вследствие сильного корродирующего действия горячей концентрированной фосфорной кислоты на большинство металлов, сплавов и силикатно-керамических материалов.

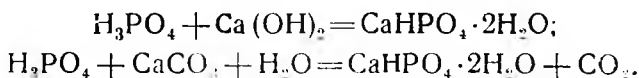
В процессе упарки фосфорной кислоты из нее выделяется вместе с парами воды газообразный фтористый кремний SiF_4 . В результате их взаимодействия образуются кремнефтористоводородная и кремневая кислоты, улавливаемые в специальном поглотителе. Таким образом, если фтор не осажден из экстракционной фосфорной кислоты, он выделяется при упарке и также утилизируется.

Наиболее целесообразным аппаратом для упарки фосфорной кислоты является вакуум-аппарат системы Свенсон, представляющий собой одноконпусный вакуум-аппарат из литого гартблея. Пар поступает в систему горизонтальных медных трубок, снаружи тщательно оцинкованных, а кислота — в междутрубное пространство. Разрежение в аппарате создается водоструйными эжекторами-конденсаторами, которые служат одновременно и для конденсации сокового пара. Эжекторы рассчитаны на создание вакуума около 600 мм рт. ст. Для уменьшения оседания в аппарате выпадающих осадков заставляют упариваемую кислоту интенсивно циркулировать с помощью специального насоса.

Другие виды фосфорных удобрений

Преципитат. Преципитатом называется фосфорное удобрение, состоящее в основном из дикальцийфосфата $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В преципитате P_2O_5 находится в цитратнорастворимой форме. По внешнему виду он представляет собой сухой рассыпчатый белый порошок, который не слеживается, не комкуется и не притягивает влагу при хранении.

Преципитат получается путем обработки фосфорной кислоты гашеной известью или известняком по уравнениям:



Отделенный от раствора и высушенный осадок и является преципитатом¹.

Так как осажденный преципитат отделяется от раствора путем фильтрования или декантации, то важно получать крупнокристаллический преципитат. Этому способствует медленное приливание известкового молока, оптимальная температура в 60° и pH раствора, который должен быть не выше 4,6—4,8. При применении известняка кристаллическая структура преципитата значительно улучшается. В присутствии полуторных окислов ухудшается кристаллическая структура преципитата.

Процесс преципитирования фосфорной кислоты ведется в такой же аппаратуре, как и экстракция фосфорной кислоты. Производство преципитата бывает периодическим или непрерывным.

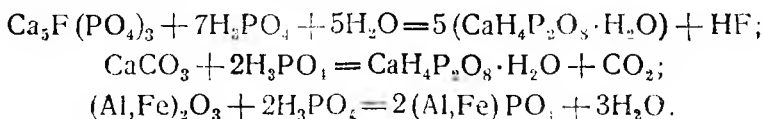
Качество преципитата определяется содержанием цитратнорастворимой P_2O_5 . Чистый двуводный дикальцийфосфат содержит 41,27% P_2O_5 , 32,57% CaO и 26,16% H_2O . Технический продукт в зависимости от состава исходного сырья и метода его переработки в различной степени загрязнен другими солями и содержание цитратнорастворимой P_2O_5 в нем составляет 29—40%.

Готовый продукт должен полностью проходить через сито с отверстиями в 2 мм.

Преципитат упаковывают в четырехслойные крафтцеллюлозные мешки, проклеенные гарпнусом, емкостью 40 кг.

Двойной суперфосфат. Двойной суперфосфат получается разложением молотого природного фосфата фосфорной кислотой, вследствие чего он не содержит сульфата кальция и является более концентрированным удобрением.

Основные реакции разложения природных фосфатов фосфорной кислотой происходят по уравнениям:



¹ Слово „преципитат“ в переводе означает „осадок“. Такое название присвоено этому удобрению потому, что оно получается путем осаждения из раствора.

Для производства двойного суперфосфата требуется концентрированная фосфорная кислота, содержащая 40—54% P_2O_5 , т. е. упаренная экстракционная кислота или термическая.

Содержание усвояемой P_2O_5 в двойном суперфосфате в зависимости от исходного сырья составляет 38—50%.

Обогащенный суперфосфат. Обогащенный суперфосфат получается при разложении апатита или фосфорита смесью серной и фосфорной кислот. По своему качеству обогащенный суперфосфат занимает промежуточное положение между простым и двойным суперфосфатом.

Термофосфат. Термофосфат — фосфорное удобрение, получающееся в результате спекания природных фосфатов со щелочами при высокой температуре. Содержащаяся в термофосфатах P_2O_5 не только лимоннорастворима, но в значительной степени цитратно растворима.

Процесс получения термофосфата заключается в том, что ортрикальцийфосфат отнимается кремнекислотой 1 моль окиси кальция с образованием ортосиликата кальция $2CaO \cdot SiO_2$. На место отнятого моля окиси кальция становится моль щелочи, например окиси натрия, и образуется щелочнокальциевый фосфат $2CaO \cdot NaO \cdot P_2O_5$ по реакции:

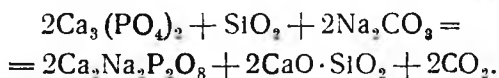


Схема производства термофосфата аналогична схеме производства портланд-цемента. Измельченный природный фосфат, иногда с добавкой кремнезема или других пород, смешивается с соответствующим количеством натриевой или калиевой соли. В качестве последней обычно применяют соду Na_2CO_3 . Можно также применять сульфат натрия в смеси с углем для восстановления сульфата.

Спекание смеси производится во вращающихся трубчатых печах, отапливаемых пылевидным углем, генераторным газом или нефтью. В печи шихта сначала подсушивается, затем проходит зону спекания и выходит из печи в виде твердых спекшихся кусочков клинкера.

Состав шихты влияет на температуру спекания, которая колеблется от 1000 до 1200°. Охлажденный клинкер дробится и размалывается до тонины около 100 меш. Полученный измельченный продукт и является удобрением.

В зависимости от состава исходного природного фосфата содержание усвояемой P_2O_5 в термофосфатах колеблется от 20 до 30%, из которых 90—98% находятся в усвояемой форме.

Азотные удобрения

До промышленной реализации синтеза аммиака из азота и водорода ассортимент азотных удобрений состоял лишь из четырех видов удобрений: сульфата аммония, нитрата натрия, нитрата кальция и цианамиды кальция. В дальнейшем, по мере развития азотной

промышленности, стали в больших размерах производить ряд других азотных удобрений: нитрат аммония, сульфат-нитрат аммония, нитрат калия, мочевины и пр.

Рост мирового производства важнейших азотных удобрений представлен в табл. 33.

Таблица 33

Мировое производство важнейших азотных удобрений

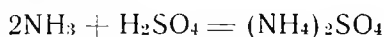
Наименование	Производство в тыс. т		
	1913 г.	1929 г.	1937 г.
Сульфат аммония	1361	5019	5094
Нитрат кальция	73	177	729
Цианамид кальция	180	1234	1474

Ниже рассмотрены производства главнейших азотных удобрений: сульфата аммония, нитрата аммония, нитрата натрия, нитрата кальция и мочевины (о цианамиде кальция см. в главе X).

Сульфат аммония

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ представляет собой кристаллический тонкий порошок белого или серого цвета. Он мало гигроскопичен, удовлетворительно рассеивается, мало слеживается.

Получение сульфата аммония основано на взаимодействии аммиака с серной кислотой:



или, в случае применения аммиачной воды:



Получение сульфата аммония из коксовых газов. Существуют три способа получения сульфата аммония из аммиака коксовых газов: прямой, полупрямой и непрямой.

Прямой способ заключается в пропускании горячих газов, возможно полнее освобожденных от смолы, через сатуратор с концентрированной серной кислотой.

По полупрямому способу (рис. 135) газ охлаждается до 25—30° для удаления смолы и части воды со связанными аммиачными соединениями, после чего нагревается в трубчатом подогревателе 2 до 65—70° за счет использования тепла неочищенного газа и поступает в сатуратор 3 барботажного типа с башенной или гловерной серной кислотой.

Сатуратор представляет собой железный сосуд с конусообразным дном, выложенный внутри свинцом или слоем кислотоупорных

плиток. Газ из газопровода 1 поступает обычно через множество погруженных труб 4 или через свинцовый кольцевой барботер (колье), расположенный по окружности сатуратора в нижней его части. Сатуратор снабжается ловушкой 6 для улавливания брызг серной кислоты, увлекаемых отходящим газом. Вследствие повышенной температуры газа и теплоты реакции в сатураторе происходит испарение воды, внесенной с аммиачным газом и серной кислотой.

В сатураторе образуется насыщенный раствор сульфата аммония, из которого выпадают кристаллы сульфата аммония. Последние собираются в конической части сатуратора, откуда они ин-

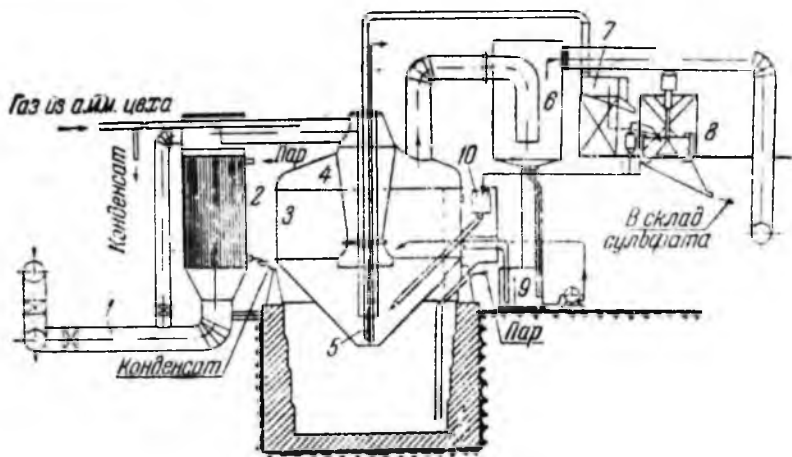


Рис. 135. Схема производства сульфата аммония по полупрямому способу:

1 — газопровод, 2 — трубчатый подогреватель, 3 — сатуратор, 4 — барботажная труба, 5 — инжектор, 6 — ловушка, 7 — кристаллоприемник, 8 — центрофуга, 9 — циркуляционный бак, 10 — бачок.

жектором 5 передаются в кристаллоприемник 7. Из кристаллоприемника кристаллы периодически спускаются в центрофугу 8, а маточный раствор возвращается через бачок 10 или через циркуляционный бак 9 в сатуратор. Отфугованный сульфат аммония поступает на склад готовой продукции. Газовая вода с содержащейся в ней смолой поступает из смолоотделителя в отстойник, где отделяется от смолы, а затем передается в сборник для слабой аммиачной воды, откуда подается на дистилляционную колонку. В последней газовая вода, содержащая, главным образом, связанные аммиачные соединения, обрабатывается паром и известью. Образующийся при этом газообразный аммиак вводится вновь в производственный цикл.

Непрямой способ сохранился лишь на некоторых старых заводах с малой производительностью и поэтому мы на нем не останавливаемся.

Наиболее распространенным является полупрямой способ.

Теоретический расход серной кислоты для получения 1 т сульфата аммония составляет 0,742 т моногидрата серной кислоты. Практически же расходуется 0,75—0,76 т, и готовый продукт содержит небольшое количество свободной кислоты.

Получение сульфата аммония из синтетического аммиака. Для получения сульфата аммония применяется газообразный аммиак. Чтобы процесс сатурации протекал возможно полнее и быстрее, необходимо перед входом газа в сатуратор разбавлять его водяным паром.

Схема производства сульфата аммония, осуществленная в СССР, представлена на рис. 136.

Применяемый в этих случаях сатуратор мало отличается по конструкции от сатураторов на коксохимических заводах и имеет лишь большие размеры.

Серная кислота из бака 1 подается в напорный бак 2, откуда, пройдя фильтр и кислотомер, поступает в сатуратор 3 через карман

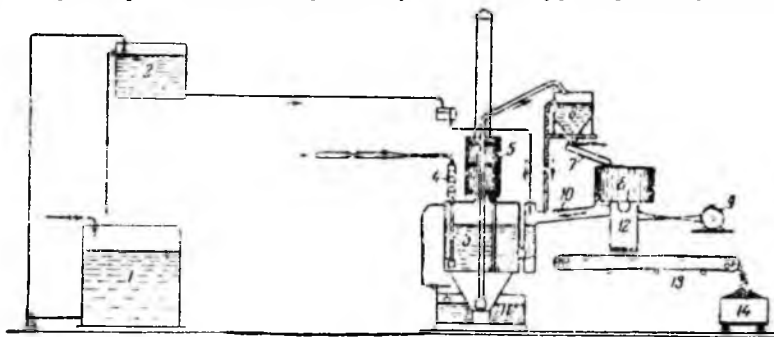


Рис. 136. Схема производства синтетического сульфата аммония:

1 — бак для серной кислоты, 2 — напорный бак, 3 — сатуратор, 4 — смеситель аммиака с паром, 5 — ловушка, 6 — отстойник, 7 — лоток, 8 — центрофуга, 9 — мотор, 10 — жолоб, 11 — аварийный бак, 12 — лоток для спуска сухой соли из ленточного транспортера, 13 — ленточный транспортер, 14 — вагонетка.

в его боковой части. Аммиак проходит через регулирующую задвижку, диафрагму с дифференциальным манометром для учета проходящего количества, смеситель 4, где смешивается с паром, и вводится в глубь сатуратора. Кристаллы сульфата аммония, осаждающиеся в сатураторе, непрерывно откачиваются вместе с маточным раствором из нижней части сатуратора с помощью воздушно-парового эжектора через ловушку 5 в отстойник 6. Часть отстоявшегося раствора возвращается обратно в сатуратор, а осевшая в отстойнике густая суспензия кристаллов сульфата аммония выпускается по лотку 7 на центрофугу 8. После фугования получается почти сухая соль. Маточный раствор и промывные воды возвращаются из центрофуги в сатуратор. Соль из центрофуги поступает через лоток 12, ленточный транспортер 13 и вагонетки 14 на склад, где она взвешивается.

На 1 т сульфата аммония расходуется 0,27 т 100%-ного аммиака и 0,75 т моногидрата серной кислоты.

Сульфат аммония упаковывают в мешки. Согласно действующему стандарту ^{ОСТ}_{НКТП} 2466 выпускаются следующие три сорта сульфата аммония (табл. 34).

Таблица 34

Состав технического сульфата аммония

Наименование показателей	Содержание в %		
	из синтетического аммиака		коксохимический
	1-й сорт	2-й сорт	
Азота, в пересчете на сухое вещество не менее	21	20,8	20,5
Свободной серной кислоты не более	0,2	0,3	0,4
Влаги не более	0,1	1,5	2,0
Роданистых соединений	Должен выдержать соответствующую качественную пробу		

Получение сульфата аммония по методу Фаузера. В основу этого метода положен принцип использования теплоты реакции взаимодействия распыленной серной кислоты с газообразным аммиаком. При образовании 1 кг сульфата аммония выделяется около 500 ккал, и этого тепла хватает с избытком для испарения всей воды, если употребляемая серная кислота имеет концентрацию не

ниже 68,5%. Схема производства сульфата аммония по методу Фаузера представлена на рис. 137. Серная кислота из бака 1 в рас-

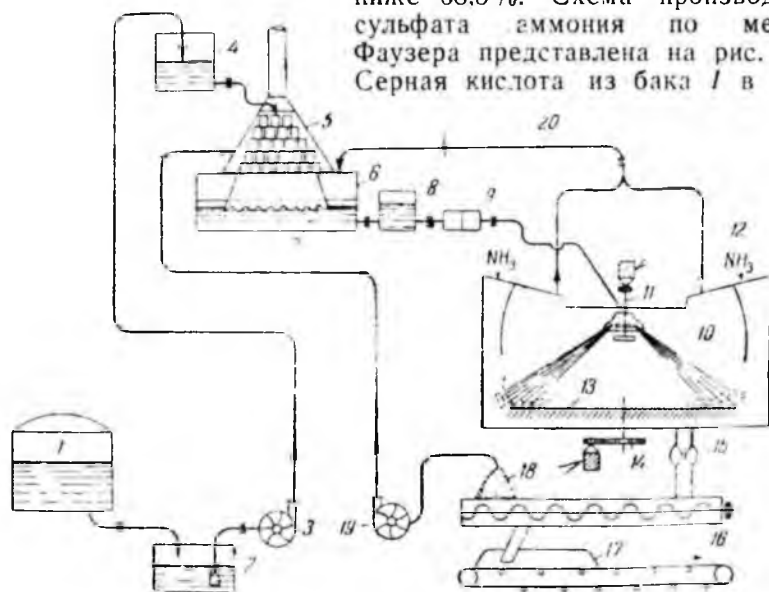


Рис. 137. Схема производства сульфата аммония по методу Фаузера:

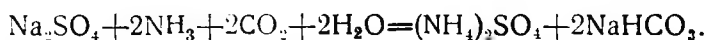
1 — бак для серной кислоты, 2 — бак для питания, 3 — насос, 4 — напорный бак, 5 — рекуператор, 6 — сатуратор, 7 — барботер, 8 — мерный бачок, 9 — струнный бачок, 10 — реакционная камера, 11 — пульверизатор, 12 — явод аммиака, 13 — кратер, 14 — зубчатая передача, 15 — звездочка, 16 — шнек, 17 — ленточный транспортер, 18 — ловушка для сульфатной пыли, 19 — вентилятор для отсоса аммиака, 20 — отвод аммиачных паров.

пыленном состоянии подается сверху в железную реакционную камеру 10, куда вводится и газообразный аммиак. Серная кислота мгновенно нейтрализуется аммиаком, не достигая стенок камеры. Сухие горячие кристаллы сульфата аммония падают на дно камеры, а оттуда посредством скребков (кратцера) 13 выгружаются в небольшой жолоб и далее лопастями вращающейся звездочки 15 передаются на шнек 16 и транспортер 17. Испарившаяся вода и непрореагировавший аммиак уносятся из аппарата и проходят через небольшой сатуратор 6. Над сатуратором установлен рекуператор 5, наполненный кольцами Рашига. В рекуператор из бака 1 через питательный бак 2 насосом 3 подается серная кислота, которая поглощает в сатураторе весь избыточный аммиак и поступает далее в распылитель реакционной камеры.

Достоинства метода Фаузера заключаются в возможности непрерывной работы, простоте оборудования и отсутствии необходимости сушки сульфата аммония. Недостатком этого способа является то, что готовый продукт получается в виде очень тонкой муки (мельчайших кристаллов). Рассеивание такого продукта на полях чрезвычайно неудобно вследствие уноса части сульфата ветром. Некоторые заводы, работающие по методу Фаузера, имеют дополнительные установки для гранулирования мелкокристаллического сульфата аммония.

Получение сульфата аммония из мирабилита. Мирабилит также может служить источником получения сульфата аммония и одновременно соды согласно разработанному в НИУИФ методу.

Сущность этого метода заключается в карбонизации аммиачного раствора сульфата натрия, в результате чего получается раствор сульфата аммония, а в осадок выпадает бикарбонат натрия:



Бикарбонат натрия отделяется фильтрованием от раствора и кальцинируется обычным путем (см. гл. VII). Из раствора же выделяют сульфат аммония.

Нитрат аммония

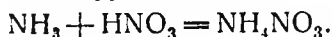
Нитрат аммония NH_4NO_3 , или аммиачная селитра (амселитра), представляет собой белое кристаллическое вещество. Химически чистый нитрат аммония содержит 35% азота.

По физическим свойствам чистый нитрат аммония не пригоден для применения его в качестве удобрения, так как он гигроскопичен и может слеживаться в сплошную твердую массу. Сухой нитрат аммония может взрываться от действия сильного подрывного капсюля или заряда. Влажный нитрат аммония с содержанием влаги более 3% не взрывается от детонирующего действия. Смеси нитрата аммония с органическими веществами применяются в качестве взрывчатых веществ.

Для улучшения физических свойств нитрата аммония принимают особые меры. Уменьшение гигроскопичности достигается смешением или сплавлением нитрата аммония с другими веществ-

вами (гипсом, фосфоритом, костяной мукой, преципитатом, аммофосом, сульфатом аммония, хлористым калием и др.) или покрытием частиц соли защитной пленкой не смачиваемых водой веществ, например парафина. Неслеживающийся нитрат аммония получается при соответствующем технологическом режиме, заключающемся в выпуске соли на упаковку при температуре ниже $+32^{\circ}$ или с содержанием влаги около 0,1% при несколько более высокой температуре. Уменьшение слеживаемости нитрата аммония достигается также получением его в виде гранул размером 1—3 мм. Гранулы способствуют, кроме того, хорошей рассеиваемости удобрения. Гранулы получают путем разбрызгивания и охлаждения расплавленного нитрата аммония.

Нитрат аммония получается в результате взаимодействия аммиака с азотной кислотой по уравнению:



Обычно для производства нитрата аммония применяют газообразный аммиак и 50%-ную азотную кислоту.

Имеется много различных способов производства нитрата аммония. Общая принципиальная схема производства нитрата аммония представлена на рис. 138. Взаимодействие азотной кислоты и аммиака происходит непрерывно в так называемом нейтрализаторе 2.

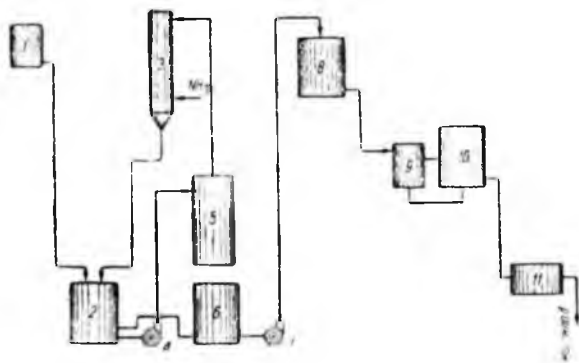


Рис. 138. Схема производства нитрата аммония:

1 — напорный бак для азотной кислоты, 2 — нейтрализатор, 3 — абсорбер, 4 — насос, 5 — холодильник, 6 — сборник или донейтрализатор, 7 — насос, 8 — напорный бак выпарки, 9 — подогреватель, 10 — выпаритель, 11 — кристаллизатор.

Часть образующегося в нейтрализаторе раствора нитрата аммония перекачивается насосом 4 в холодильник 5, где охлаждается, и затем поступает в абсорбер 3. Другая же часть (так называемый щелок) направляется в сборник или (при некоторых способах) в донейтрализатор 6, откуда подается насосом 7 через напорный бак 8 и подогреватель 9 в выпарной аппарат 10, где он концентрируется в зависимости от типа аппарата до содержания 85—88 или 95—98% NH_4NO_3 . Концентрированный раствор направляется в кристаллизатор 11. По некоторым способам в кристаллизаторе получается смесь кристаллов и раствора. В этих слу-

чаях отделение кристаллов от маточного раствора производится в центрифуге. Последней операцией является сушка влажных кристаллов нитрата аммония. Высушенный продукт направляется по ленточному транспортеру на склад.

Кристаллизация нитрата аммония производится в кристаллизаторах различного типа. По одной из наиболее совершенных схем кристаллизация плава нитрата аммония производится на поверхности охлаждаемого изнутри вращающегося полого барабана (кюльвальцы), причем образуются твердые корки нитрата аммония толщиной 0,8—1,5 мм (рис. 139). Корки срезаются с барабана ножом и поступают на ленточный транспортер и в сушилку.

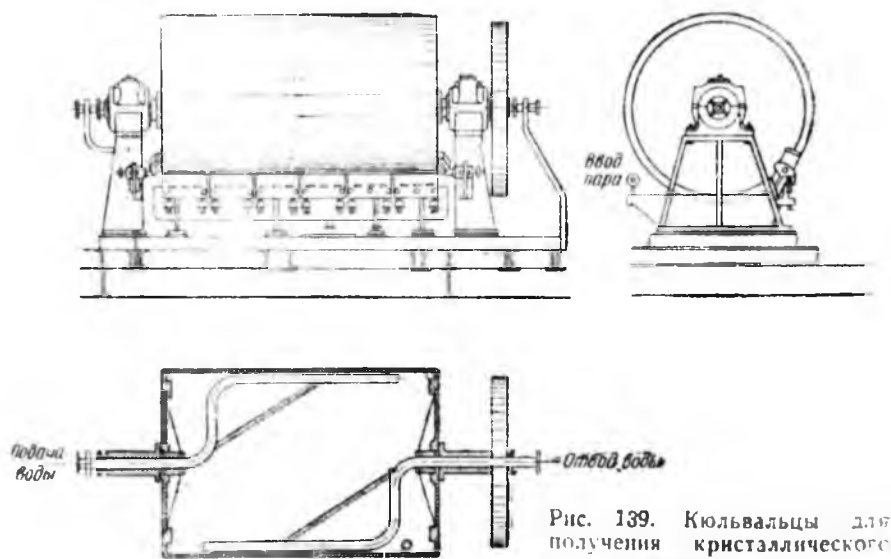


Рис. 139. Кюльвальцы для получения кристаллического нитрата аммония.

Из сушилок наиболее распространенным аппаратом в производстве нитрата аммония является сушильный барабан.

Основные расходные коэффициенты для получения 1 т нитрата аммония составляют (с колебаниями для различных схем): аммиак 0,206—0,209 т, азотная кислота 0,768—0,774 т.

Согласно действующему стандарту $\frac{\text{ОСТ}}{\text{НКТП}}$ 2465 выпускаются два сорта нитрата аммония (табл. 35).

Таблица 35

Состав технического нитрата аммония

Наименование показателей	Содержание в %	
	1-й сорт	2-й сорт
NH_4NO_3 в пересчете на сухое вещество не менее	99,4	99,2
Влаги не более	0,3	—

Нитрат аммония упаковывают в крафтцеллюлозные битумированные мешки. При транспортировании и хранении нитрат аммония должен быть тщательно изолирован от действия атмосферных осадков и резких колебаний температуры.

Сульфат-нитрат аммония. Сульфат-нитрат аммония, или сокращенно сульфнитрам, представляет собой смесь, сплав или двойную соль нитрата и сульфата аммония. Общее содержание азота в сульфат-нитрате аммония составляет 25—27%, из которых 75—80% находятся в аммиачной форме и 25—20% в нитратной.

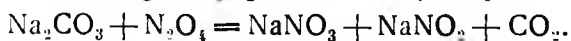
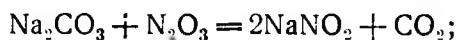
Согласно $\frac{\text{ОСТ 7834}}{\text{НКТ-II 759}}$ сульфнитрам содержит 25,5—26,5% азота, 31,5—38,5% нитрата аммония, 37,2—41,5% сульфата аммония в пересчете на SO_3 , не более 0,3% кислотности в пересчете на H_2SO_4 и не более 2,5% влаги.

Нитрат натрия

Химически чистый нитрат натрия NaNO_3 представляет собой бесцветные прозрачные кристаллы, содержащие 16,48% азота.

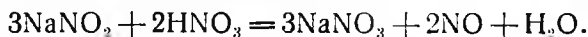
Нитрат натрия, или натриевая селитра, слабо гигроскопичен. При хранении в неблагоприятных условиях он иногда слеживается. Большая часть вырабатываемого в настоящее время нитрата натрия применяется в качестве удобрения. Основная масса природного нитрата натрия добывается в Чили.

Синтетический нитрат натрия может быть получен путем нейтрализации азотной кислоты содой. Однако широкого применения этот метод не нашел. Обычно в промышленности нитрат натрия получается в качестве побочного продукта при производстве азотной кислоты путем нейтрализации хвостовых нитрозных газов. Последние содержат 1—1,5% окислов азота и направляются на поглощение водным раствором соды. Поглощение это протекает быстро, и в результате получается смесь нитрата и нитрита натрия. Протекающие при этом реакции могут быть выражены следующими уравнениями:



Эти уравнения не отражают всех происходящих процессов. В действительности сначала происходит растворение газа в воде, а затем нейтрализация образующихся азотной и азотистой кислот.

Для получения нитрата натрия смесь нитрита и нитрата обрабатывают азотной кислотой. Превращение (инверсия) нитрита в нитрат протекает по уравнению:



Башни-скрубберы для щелочного поглощения окислов азота делают из железа с насадкой внутри. Орошение производится 20%-ным раствором соды, циркулирующим через башню. Газы просасываются через систему для получения азотной кислоты и нитрата натрия эксгаустером, установленным в конце системы.

Инверсия нитрита в нитрат осуществляется в керамиковой башне. Получающийся после инверсии слабо кислый раствор нитрата натрия нейтрализуется содой. Затем раствор передается на вакуум-упарку, кристаллизацию и центрофугирование.

Для получения 1 т 98%-ного нитрата натрия расходуется 0,66 т Na_2CO_3 .

Согласно действующему стандарту ^{ОСТ}~~НКТБ~~ 2464 выпускаются два сорта натриевой селитры: сорт А для специальных целей и сорт Б для сельского хозяйства и производства крепкой азотной кислоты.

Каждый сорт должен содержать не менее 98% NaNO_3 в пересчете на сухое вещество и не более 2% влаги. В сорте А допускается содержание не более 0,05% NaNO_2 , а в сорте Б — не более 0,4% NaNO_2 . Натриевую селитру упаковывают в джутовые мешки емкостью 80 кг, деревянные бочки емкостью до 150—200 кг или деревянные ящики емкостью 100 кг.

Нитрат кальция

Нитрат кальция, или кальциевая или норвежская селитра, представляет собой сильно гигроскопическую соль, кристаллизующуюся с различным количеством воды — $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, причем x колеблется от 2 до 6. Наиболее устойчивой формой при обычных условиях является соль, содержащая 4 молекулы воды.

Нитрат кальция производится либо нейтрализацией азотной кислоты известняком или мелом, либо действием нитрозных газов на известковое молоко или окись кальция.

Выпускаемый за границей нитрат кальция содержит 13—15% азота.

Мочевина

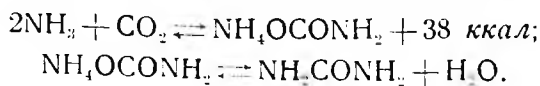
Мочевина, или карбамид, $\text{NH}_2\text{—CO—NH}_2$ представляет собой амид угольной кислоты. Чистая мочевина содержит 46,6% азота и является самым концентрированным азотным удобрением.

Мочевина выпускается в порошкообразном или гранулированном виде. При обычных условиях температуры и влажности воздуха мочевина не гигроскопична. При влажности же воздуха в 95% мочевина становится сильно гигроскопичной.

Мочевина применяется не только в качестве удобрения. Ряд производных мочевины применяется в химико-фармацевтической промышленности, в промышленности пластических масс, органических красителей, боеприпасов.

В СССР работают лишь опытно-заводские установки синтетической мочевины.

Синтез мочевины из аммиака и углекислоты ведут при давлении от 30 до 200 ат и температуре 135—170° через промежуточное образование карбаминовокислого аммония (карбамата аммония) по реакциям:



Часть аммиака и углекислоты остается в виде углекислых солей аммония в плаве, получающемся в автоклаве для синтеза мочевины. Путем дистилляции и термического разложения углекислых солей аммония непрореагировавшие аммиак и углекислота возвращаются вместе со свежими порциями аммиака и углекислоты в автоклав для синтеза.

В зависимости от способа отделения мочевины от непрореагировавших аммиака и углекислоты получается 35—40%- или 75—80%-ный раствор мочевины.

Для получения мочевины в кристаллической форме водные растворы мочевины упариваются под вакуумом во избежание разложения мочевины.

Различают два основных способа промышленного получения синтетической мочевины: американский и германский.

В американском способе исходными веществами являются жидкий аммиак и жидкая углекислота, которые порознь поршневыми насосами гидравлического типа подаются в нижнюю часть автоклава. Образующийся жидкий плав, состоящий в основном из мочевины, воды и углекислых солей аммония, поступает в дистилляционную колонку. Дистилляция плава производится либо при атмосферном давлении при помощи острого пара, либо под давлением без применения пара. Аммиак и углекислота, выходящие из дистилляционной колонки, разделяются и сжижаются, а затем возвращаются в процесс.

В германском способе исходными веществами являются газообразные аммиак и углекислота. Возврат непрореагировавшего карбамата аммония производят без разделения аммиака и углекислоты.

Калийные удобрения

В качестве калийного удобрения сельское хозяйство в прежнее время пользовалось золой растений, в состав которой входит калий. Однако этот источник калия не мог удовлетворить все возросший спрос на калий. Получение минеральных калийных удобрений стало возможным лишь с открытием в сороковых годах XIX столетия в Германии Стассфуртского месторождения калийных солей. Первый хлористый калий появился на рынке в 1861 г. С тех пор мировая калийная промышленность выросла в крупную отрасль промышленности, развитие которой за последние годы иллюстрируется следующими данными:

Мировое производство калийных удобрений

Годы	1913	1929	1937
K ₂ O в тыс. т.	1347	2459	3190

Советская калийная промышленность возникла лишь в 1933 г., после открытия Верхнекамского калийного месторождения. По уровню технического вооружения, масштабу производства и качеству продукции советская калийная промышленность является самой передовой в мире.

Рост производства калийных удобрений в СССР выражается следующими цифрами:

Годы	1933	1934	1935	1936	1937	1938
Производство калийных удобрений в тыс. т товарной продукции . .	55	248	437	530	499	587

Статистика мирового потребления показывает, что свыше 90% калийных солей применяется в качестве удобрений.

Хлористый калий

Хлористый калий выпускается на рынок как в составе природных солей, так и в виде продуктов их переработки. Сырые соли содержат от 9 до 16% K_2O . Продукты же переработки содержат от 20 до 42% K_2O в удобрениях, от 50 до 60% K_2O (79—95% KCl) в техническом хлористом калии и до 62% K_2O (98% KCl) в очищенном хлористом калии.

Из природных солей чаще всего (а в СССР исключительно) применяется в качестве удобрений размолотый сильвинит (см. стр. 31). Размол породы ведется до величины зерен 3—4 мм. Размолотые соли несколько гигроскопичны и могут слеживаться при хранении.

Кроме сырых калийных солей производятся также 20%-ые, 30%-ые и 40%-ые калийные удобрительные соли, которые содержат соответственно 20—22%, 30—32% и 40—42% K_2O . Эти удобрения получают путем механического смешения размолотых природных калийных пород (преимущественно сильвинита) с техническим хлористым калием. В СССР производится только 40%-ая и предложена к выпуску 30%-ая калийная соль. Она также несколько гигроскопична и способна слеживаться.

Технический хлористый калий непосредственно в качестве удобрения применяется мало. Он служит основным полупродуктом для изготовления 30%- и 40%-ых калийных солей, калийной селитры, калийно-аммиачной селитры, нитрофоски и других удобрений, а также для производства калийных соединений путем электролиза. Ограниченное применение хлористого калия непосредственно в качестве удобрения объясняется более высокой его стоимостью по сравнению с 20%-ой, 30%-ой и 40%-ыми солями, а также в ряде случаев увеличенной агрохимической эффективностью последних вследствие содержания в них натрия.

Хлористый калий получается путем переработки сильвинита или карналлита. Первая стадия переработки заключается в дроблении, размоле и просеве. Для грубого дробления обычно применяются щековые дробилки, для среднего дробления — конические дробилки, а для тонкого измельчения — мельницы разных систем.

Вслед за механической следует химическая переработка руды. Основными операциями химической переработки являются: растворение измельченных природных руд, осветление растворов, охлаждение или выпаривание растворов, кристаллизация, промывка осадков, фильтрация и сушка. В целом производство хлористого

калия весьма сложно вследствие того, что приходится иметь дело с калийными солями в присутствии разнообразных растворов других солей при изменениях их концентраций и температур.

Производство хлористого калия из сильвинита основано на различной растворимости хлористого калия и хлористого натрия при изменении температуры. Растворимость хлористого калия при совместном растворении обеих солей с повышением температуры значительно возрастает, в то время как растворимость хлористого натрия медленно падает. Процесс разделения этих солей заключается в основном в следующем. Сильвинит обрабатывают при повышенной температуре насыщенным на холоду раствором обеих солей. При этом раствор дополнительно насыщается хлористым калием, а концентрация хлористого натрия несколько снижается. Часть хлористого натрия переходит в осадок и отделяется фильтрованием. Затем раствор охлаждают и из него выкристаллизуется один хлористый калий. Последний отфильтровывают, а маточный раствор применяют для выщелачивания хлористого калия из новой порции сильвинита. В случае присутствия в сильвините значительной примеси хлористого магния схема процесса несколько усложняется.

Переработка карналлита на хлористый калий значительно сложнее, чем переработка сильвинита, вследствие большего количества компонентов в исходной породе. Одним из условий рентабельности переработки карналлита является комплексное использование содержащихся в нем полезных компонентов. Но это, в свою очередь, связано с еще большим усложнением технологического процесса. При комплексной переработке карналлита наряду с калийными удобрениями получают шестиводный хлористый магний, металлургический магний, магнезиальные цементы, соляную кислоту, бром и др.

В СССР на Соликамской фабрике осуществлена лишь переработка сильвинита на хлористый калий. Карналлит перерабатывается частично без комплексного использования всех полезных ископаемых.

Аппаратура, применяемая для переработки калийных солей, обычно отличается большими размерами вследствие крупных масштабов производства. Большое внимание в технологии калийных солей уделяется аппаратуре для растворения солей. Из различных конструкций растворителей у нас нашли применение непрерывно действующие горизонтальные шнековые растворители. В корыте смесителя кроме шнека с боков или над шнеком помещаются трубы, через которые пропускается пар для подогрева проходящей массы. На Соликамской фабрике установлены последовательно два шнековых растворителя по 20 м длиной и 2 м диаметром. Первый растворитель работает по принципу прямотока, второй — по принципу противотока.

Отделение первой части хлористого натрия ведется на планфильтрах.

Для охлаждения раствора и выделения из него хлористого калия служит в качестве первой ступени четырехкорпусная барометрическая вакуум-установка типа теплообменника. В результате

теплообмена происходит подогрев растворительных щелоков. Вторая ступень охлаждения осуществляется в холодильной башне. В качестве последней применяется у нас и весьма распространена в заграничной калийной промышленности башня фирмы Эстнер. Башня эта полая, сделана из дерева и имеет квадратное сечение. Площадь ее основания 27×27 м, высота 44,5 м. Пульпа после вакуум-установки поступает в верхнюю часть холодильной башни через кольцеобразный чугунный трубопровод, снабженный дюзами Кертинга, направленными под углом в 45° вверх. На высоте 23 м и 20 м башня имеет наклонные скаты, а в нижней части — сборный жолоб, по которому щелока вместе с выпавшими кристаллами стекают в отстойники для отделения крупных кристаллов. Охлаждение разбрызганного раствора в башне производится воздухом.

Суспензия из отстойников направляется в сгуститель. Накапливающаяся в отстойниках и сгустителе соль в виде кашицеобразной массы, содержащей около 50% хлористого калия, поступает через мешалки на автоматические центрофуги типа Маффей, где кристаллы освобождаются от маточного раствора.

Сушка отфугованного хлористого калия, содержащего 6—8% влаги, производится во вращающейся барабанной сушилке с внутренним обогревом топочными газами по принципу прямотока. Конечная влажность продукта 0,2—0,4%. Газы сушилки просасываются насосом через циклон для улавливания летящей с ними солевой пыли.

Высушенная соль отправляется на склад.

В СССР выпускаются следующие сорта калийных солей, содержащих хлористый калий:

Сырой сильвинит	15—16% K_2O
Сырой сильвинит повышенного качества	20—22% K_2O
Калийная соль (смесь сырого сильвинита с техническим хлористым калием)	40—42% K_2O
Технический хлористый калий	92—96% KCl
Очищенный хлористый калий	98,5% KCl

Многосторонние удобрения

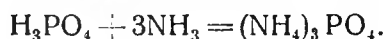
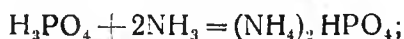
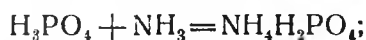
Многосторонние удобрения (сложные и смешанные) имеют ряд преимуществ перед простыми удобрениями: они дают экономию во времени и труде при расसेве по сравнению с отдельным внесением в почву простых удобрений, улучшают равномерность рассева.

Сложные удобрения

Ассортимент сложных удобрений весьма разнообразен. Ниже приведены лишь наиболее известные сложные удобрения.

Аммофос. Аммофос — сокращенное название фосфатов аммония. Аммофос получается путем нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. При этом могут быть получены три аммонийные

соли фосфорной кислоты: моноаммонийфосфат, диаммонийфосфат и триаммонийфосфат по соответствующим уравнениям:



Триаммонийфосфат в качестве удобрения не применяется, так как он представляет собой неустойчивую на воздухе соль, из которой улетучивается аммиак:



Диаммонийфосфат более устойчив, чем триаммонийфосфат, однако при температуре около 70° и он начинает заметно терять аммиак:



Моноаммонийфосфат является вполне устойчивой солью.

В диаммонийфосфате отношение $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5$ с агрохимической точки зрения ближе к оптимальному, чем в моноаммонийфосфате.

Обычно аммофос содержит и моно- и диаммонийфосфаты. По концентрации питательных элементов в удобрении аммофос стоит на первом месте; он содержит от 50 до 73% питательных веществ $\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5$. Физические свойства аммофоса хорошие.

В СССР аммофос производится пока в небольшом количестве, намечено дальнейшее развитие этого производства.

Фосфаты аммония применяются и для других целей: для пропитки древесины и тканей с целью предохранения их от воспламенения, в пищевой промышленности и пр.

Из различных способов производства аммофоса наибольшее практическое значение имеет в настоящее время способ с предварительной упаркой экстракционной фосфорной кислоты или с применением термической фосфорной кислоты. Фосфорную кислоту, применяемую для получения аммофоса, упаривают предварительно до содержания 34—40% P_2O_5 . Насыщение упаренной фосфорной кислоты аммиаком ведут в сатураторах — баках с вертикальной мешалкой. Далее аммофосная пульпа поступает на сушку в сушильный барабан. Так как аммофосная пульпа содержит больше жидкой фазы, чем нужно для нормальной работы сушильного барабана, то она предварительно смешивается с частью готового аммофоса (ретуром) в горизонтальном смесителе.

Готовый продукт получается в виде гранул с хорошо окатанной сферической поверхностью. Размер гранул от 1,5 до 3,0 мм.

При применении для производства аммофоса термической фосфорной кислоты аммофосная пульпа поступает из сатуратора в центрофугу. Отфугованные кристаллы фосфатов аммония сушатся при температуре около 60° , а маточный раствор возвращается в процесс.

Азофоски. Азофоска — общее сокращенное название тройных сложных удобрений, содержащих азот, фосфор и калий. Наиболее

известные из них нитрофоска и аммофоска, из которых первая получила за границей большее распространение.

Нитрофоска представляет собой нитрат-фосфат аммония и калия; она получается путем сплавления нитрата аммония с хлористым калием и аммофосом.

Нитрофоска готовится с различным соотношением питательных веществ и содержит 15—20% N, 13—21% P_2O_5 и 13—22% K_2O при 2% влаги.

Аммофоска представляет собой продукт сплавления сульфата аммония, аммофоса и хлористого калия. Аммофоска также готовится с различным соотношением питательных веществ и содержит 11—12% N, 11—16% P_2O_5 и 15—20% K_2O при содержании 1,0—1,5% влаги.

Смешанные удобрения

Производство смешанных удобрений имеет большое распространение.

Для получения хорошего смешанного удобрения необходимо, чтобы перемешиваемые компоненты были достаточно сухи, имели близкий удельный вес и приблизительно одинаковый размер частиц. При смешении компонентов с большой разницей в удельных весах и величине частиц смешанное удобрение может расслаиваться при пересыпке, перевозке и рассеивании.

Не все удобрения можно смешивать друг с другом, так как при смешивании некоторых удобрений между ними возникают нежелательные химические реакции или ухудшаются их физические свойства. В результате некоторых реакций при смешении удобрений часть питательных веществ переходит в неусвояемую или менее усвояемую форму или совсем теряется, например улетучивается часть аммиака.

Часто в состав смешанных удобрений вводят так называемые добавки, или наполнители, которые нейтрализуют повышенную кислотность смешанного удобрения и улучшают его физические свойства. Некоторые добавки, кроме того, содержат полезные для растений элементы. В качестве таких добавок применяют известняк, доломит, жмых, костяную муку и др.

Ассортимент смешанных удобрений в разных странах весьма разнообразен. Смеси готовятся в виде тройных или двойных удобрений с разным соотношением питательных веществ $N : P_2O_5 : K_2O$ или $N : P_2O_5, P_2O_5 : K_2O$ и др. Каждый питательный элемент может входить в смесь в виде того или иного компонента, например P_2O_5 — в виде суперфосфата, преципитата, томасшлака и др.

Техника получения смешанного удобрения весьма проста. Производство это может быть и непрерывным и периодическим.

В непрерывной схеме смешиваемые компоненты дозируются в смеситель через специальные дозаторы. Для нормальной работы последних необходимо, чтобы смешиваемые компоненты предварительно были просеяны через определенное сито. Материал, не прошедший через сито, поступает в дезинтегратор для измельчения и затем возвращается на сито.

В периодической схеме смешиваемые компоненты взвешиваются на весах определенными навесками и затем, прежде чем попасть в смеситель, пропускаются через сито. Не прошедший через сито материал поступает в дезинтегратор.

Для производства самого смешения существуют разнообразные системы аппаратов — смесителей, как периодического, так и непрерывного действия.

Литература

1. Шерешевский А. И., Соколовский А. А. и Деревницкий П. Ф., Производство фосфорных удобрений, ГОНТИ, 1938.
 2. Гофман И., Зильберман Я., Островский И., Технология суперфосфата и других фосфорных удобрений, ОНТИ, 1937.
 3. Дубовицкий А. М. и Эпштейн И. М., Производство сульфата аммония, ГОНТИ, 1938.
 4. Дубовицкий А. М. и Кудрявцев А. А., Производство аммиачной селитры, ГОНТИ, 1938.
 5. Вольфович С. И., Дубовицкий А. М., Крючков Н. И., Орлов В. И. и Пестов Н. Е., Технология азотных удобрений, ОНТИ, 1935.
 6. Гнирюков И. А., Леонтичук А. С., Морачевский Ю. В., Добыча и переработка калийных солей, Госхимиздат, 1943.
 7. Техническая переработка калийных солей. Сборник статей под редакцией С. И. Вольфовича, ОГИЗ 131.
 8. Справочник по удобрениям, НИУ, ОНТИ, 1933.
-

ГЛАВА X

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Значение электротермических процессов в современной технике чрезвычайно велико, так как нагревание электрическим током имеет в ряде случаев значительные преимущества перед нагреванием топливом. Электрический нагрев дает возможность получать очень высокие температуры, позволяет сосредоточить большое количество тепла в незначительном объеме, что ускоряет процесс нагревания и, следовательно, самый химический процесс, позволяет упростить конструкцию аппаратов, дает возможность получать более чистый продукт и упростить регулирование процесса.

Развитие электротермических производств зависит в значительной степени от стоимости электроэнергии, так как эти производства являются очень электроемкими.

В химической промышленности электротермические процессы применяются в производстве карбида и цианида кальция, фосфора, сероуглерода, а также карборунда (карбида кремния), плавящихся горных пород (кварца, диабазы, базальта) и др. Широкое применение, как известно, электротермические процессы получили в металлургии.

В одних из этих производств готовый продукт получается в электрической печи в расплавленном виде (например карбид кальция), в других — в спеченном виде (например цианид кальция), в третьих — получаемый продукт возгоняется и выводится из печи в газообразном виде (например фосфор, сероуглерод).

Превращение электрической энергии в тепловую

По закону Джоуля между количеством выделенного электрическим током тепла Q в калориях, силой тока I в амперах, сопротивлением проводника R в омах и временем прохождения тока по проводнику t в секундах имеется следующая зависимость:

$$Q = 0,239 I^2 R t.$$

Применяя закон Ома

$$I = \frac{e}{R}$$

(e — напряжение тока в вольтах), можно закон Джоуля представить в более удобном виде, так как практически напряжение тока легче измерить, чем сопротивление проводника:

$$Q = 0,239 e I t.$$

Произведение $e \cdot I$ выражает работу электрического тока за 1 сек., т. е. электрическую мощность. Однако эта формула справедлива лишь для постоянного тока. Промышленные же электрические печи питаются переменным током — однофазным или чаще трехфазным. Количество тепла, выделяемое переменным током, не соответствует величине eI . Для переменного тока различают кажущуюся мощность, которая выражается в вольт-амперах (eI), и действительную мощность, которая выражается в ваттах (W). Отношение действительной мощности в ваттах к кажущейся мощности в вольт-амперах называется коэффициентом мощности и выражается математически через $\cos \varphi$

$$\frac{W}{eI} = \cos \varphi.$$

$\cos \varphi$ — величина меньше единицы, так как не вся электрическая мощность превращается в тепло.

Действительная мощность переменного однофазного тока определяется выражением $eI \cos \varphi$ ватт. Чем ближе $\cos \varphi$ к единице, тем лучше работает установка. Практически при работе электропечей $\cos \varphi$ колеблется от 0,8 до 0,98.

Мощность трехфазного тока выражается более сложной формулой, а именно:

$$\sqrt{3} eI \cos \varphi = 1,73 eI \cos \varphi \text{ ватт.}$$

Классификация электрических печей

В химической промышленности применяются печи следующих типов: 1) печи сопротивления, в свою очередь подразделяющиеся на печи непрямого нагрева и печи прямого

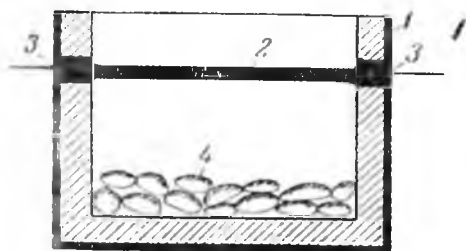


Рис. 140. Схема печи сопротивления непрямого нагрева:

1 — железный кожух, выложенный огнеупорным кирпичом, 2 — угольный стержень, 3 — зажимы, при помощи которых стержень включается в цепь электрического тока, 4 — материал, нагреваемый в печи.

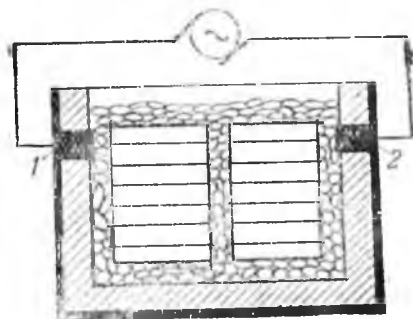


Рис. 141. Схема печи сопротивления прямого нагрева:

1 — стержень, к которому подводится электрический ток и через который ток проходит к засыпанному слою кокса и далее к электродам, 2 — стержень, через который электрический ток возвращается в цепь.

нагрева, 2) дуговые печи, разделяющиеся на печи с открытой дугой и печи с закрытой дугой, и 3) комбинированные печи.

В печах сопротивления непрямого нагрева (рис. 140) в качестве сопротивления применяют стержни 2 из угля или графита, спирали

или ленты из специальных сплавов, обладающих высоким удельным сопротивлением (никелин, нихром, фехраль и др.). При про-

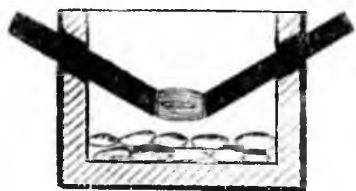


Рис. 142. Схема дуговой печи с открытой дугой.

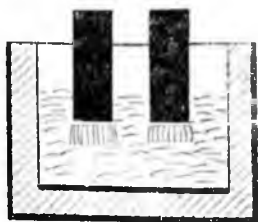


Рис. 143. Схема дуговой печи с закрытой дугой.

пускании тока стержень или спираль накаливается и в печном пространстве развивается высокая температура.

В печах сопротивления прямого нагрева (рис. 141) сопротивлением является сам нагреваемый материал, например электроды в печи для обжига электродов.

В дуговых печах (рис. 142 и 143) нагрев производится посредством дуги вольтовой дуги. Путем перемещения одного из электродов можно получать дугу различной длины. При постоянном расстоянии между электродами длина дуги увеличивается с увеличением напряжения тока, питающего печь.

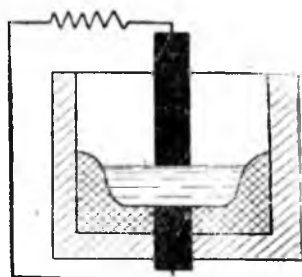


Рис. 144. Схема комбинированной печи.

В комбинированных печах (рис. 144) нагрев производится частью дугой и частью сопротивлением. В этом случае сопротивлением служит расплавленный материал. Этот вид печей на практике применяется наиболее часто.

Электроды

Существенным элементом устройства дуговой и комбинированной электрической печи являются электроды. Для изготовления электродов применяют почти исключительно углерод как весьма стойкий при высоких температурах материал, обладающий к тому же высокой электропроводностью, возрастающей при нагревании. Электроды изготавливаются угольные (из так называемого аморфного углерода) и графитовые, материалом для которых служит кристаллический углерод — графит. В химической промышленности большей частью применяют угольные электроды, которые изготавливаются из смеси естественных углей (антрацит, спекающийся каменный уголь) или искусственных углеродистых продуктов (кокс, ретортный уголь, остатки электродов) с каменноугольной смолой или песком. Смесь прессуется и обжигается без доступа воздуха.

Допустимая нагрузка электродов электрическим током, т. е. плотность тока в амперах на см^2 , зависит от качества электрода, температурного режима печи, размера электрода и других факторов. На практике в различных случаях применяется плотность тока от 2 до 12 а на 1 см^2 .

Угольные электроды разделяются на сменные электроды и электроды непрерывного действия. Сменные электроды обычно имеют круглое сечение. При большой силе тока в случае необходимости увеличить сечение электрода применяют так называемые пакетные электроды. Последние представляют собой четырехугольные брусья, собранные в пакеты путем склеивания отдельных электродов. К пакету прикреплен электрододержатель, к которому подводится электрический ток от трансформатора. Недостаток пакетных электродов заключается в том, что при замене израсходованных электродов новыми приходится выключать на время электрическую печь. Кроме того, в электрододержателе остаются неиспользованные огарки, составляющие 20—30% от веса пакета.

Электроды непрерывного действия не имеют этих недостатков. Их можно разделить на три группы: 1) предварительно обожженные, 2) самоспекающиеся (электроды Зодерберга) и 3) смешанного типа (электроды Миге).

Предварительно обожженные электроды представляют собой брусья цилиндрической формы длиной 1—2 м и диаметром до 1 м и больше. Они укрепляются в электрододержателе с помощью контактных плит, охватывающих их сбоку. Нарращивание электродов производится с помощью ниппеля — угольного бруска с винтовой нарезкой. Торцы электродов имеют углубление с винтовой нарезкой, соответствующей нарезке ниппеля. При наращивании электрода, находящегося в печи, в углубление его верхнего конца до половины ввертывают ниппель, сверху подводят новый электрод и наворачивают его на верхнюю половину ниппеля. Углубления в торцах электродов и ниппель для обеспечения хорошего контакта в месте соединения электродов покрывают слоем электродной замазки. Опускание электрода в печи производится по мере его сгорания путем ослабления контактных плит электрододержателя. Для операций по свинчиванию электродов и для подвозки электродных блоков применяются краны, снабженные устройством для захватывания электродов.

Недостатком электродов этого типа являются их сравнительно частые поломки в местах соединений и обрушивание нижнего электрода в печь.

Непрерывно действующие самоспекающиеся электроды Зодерберга состоят из железного кожуха, набиваемого электродной массой. Масса состоит из прокаленного антрацита с величиной частиц 15—20 мм, тонкоизмельченного кокса и прокаленного антрацита и каменноугольной смолы и пека. Электрод укрепляется с помощью контактных плит в электрододержателе. По мере сгорания электрод опускается вниз при ослаблении контактных плит электрододержателя, а сверху производится наращивание. При опускании электрода происходит постепенно нагревание и обжиг

загруженной в него электродной массы. Электродная масса изготавливается обычно на том же заводе, где применяются эти электроды, в то время как предварительно обожженные электроды доставляются с другого завода.

Недостатком электродов Зодерберга является наличие в них около 5% железа, что для некоторых производств представляет большое неудобство.

Электроды смешанного типа (электроды Миге) состоят как из предварительно обожженных блоков, так и из необожженной электродной массы, находящейся в средней части общего электрода. Сечение электродов Миге достигает значительных размеров (до 6 м в диаметре). Угольные блоки прикрепляются к железным балочкам, составляющим каркас электрода. Электрический ток подводится к контактным плитам, охватывающим электрод. Расход железа в электродах Миге составляет 10—12% от веса электрода.

Подводка электрического тока к печам

От электростанций на завод подается обычно электрический ток высокого напряжения. С центральной трансформаторной подстанции ток идет к трансформаторам, установленным непосредственно у электрических печей, и трансформируется с высокого напряжения на низкое. Большей частью в электрических печах применяется напряжение от 50 до 200 в. Трансформатор устанавливают возможно ближе к печи, чтобы уменьшить длину медных шин, по которым ток низкого напряжения подходит к печи, и тем самым снизить потери электроэнергии и расход меди. От шин электроэнергия передается с помощью гибких медных кабелей к электрододержателям. Затем ток идет по охлаждаемым водой медным трубкам и контактным пластинам, прилегающим к электроду.

Напряжение и сила тока контролируются с помощью измерительных приборов, устанавливаемых в специальном помещении возле печей. Работу печи регулируют путем изменения напряжения тока на электродах, переключая ступени трансформатора, а также путем изменения силы тока, подымая или опуская электроды. Электроды подвешивают в печах при помощи стальных тросов на системе блоков. Подъем и опускание электродов производят с помощью лебедок и электромоторов. Регулирование работы лебедки можно производить вручную или при помощи автоматических регуляторов.

Конструкции электропечей

Современные электрические печи разделяются на однофазные и трехфазные. В однофазных печах один электрод соединен с одной из фаз источника трехфазного тока; вторая фаза соединена с нижним (подовым) электродом. Трехфазные печи имеют три электрода, к каждому из которых подводится ток от одной из фаз. Электрическая печь состоит обычно из железного кожуха толщиной 8—15 мм с огнеупорной футеровкой. Под печи

и боковые стенки на уровне реакционной зоны делаются в ряде случаев (например при производстве фосфора, некоторых ферросплавов) из угольных блоков, выложенных на графитовой замазке, или из утрамбованной электродной массы.

Выпуск расплавленной массы из печи производится через специальные выпускные отверстия в стенках печи против электродов.

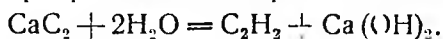
Электрические печи строят открытого, полужакрытого и закрытого типов. Величина реакционного пространства электрической печи определяется размерами электродов и их сферой действия. Расстояние от электрода до стенки печи должно быть таким, чтобы стенки находились по возможности вне действия развивающейся в печи высокой температуры.

В однофазных печах электрод подвешивают в середине печи. В трехфазных печах электроды располагают либо по треугольнику, либо в один ряд. Расположение электродов определяет форму электрической печи: однофазные печи и трехфазные с треугольным расположением электродов делают круглыми; трехфазные печи с расположением электродов в ряд делают прямоугольными или эллиптическими.

Производство карбида кальция

Карбид кальция CaC_2 получается при сплавлении извести с углем или коксом. Химически чистый карбид кальция кристаллизуется в виде прозрачных бесцветных кристаллов. Технический карбид кальция дает кристаллический излом серого цвета с различными оттенками в зависимости от степени чистоты.

Карбид кальция широко применяется в промышленности как в качестве полупродукта для получения цианамидов кальция и других химических соединений, так и для получения ацетилена C_2H_2 , образующегося при разложении карбида кальция водой:



Процесс разложения карбида кальция протекает с выделением тепла.

Для предохранения карбида от разложения под действием влаги воздуха его следует хранить в герметически закрытой таре.

Ацетилен применяется для получения ряда органических соединений, в частности одного из видов синтетического каучука, а также для автогенной сварки и резки металлов.

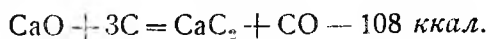
Впервые карбид кальция был получен в 1863 г. Дэви. Электротермическое же получение карбида кальция было предложено почти одновременно Ньюманом и Вильсоном в 1892 г. В царской России были лишь небольшие карбидные установки. В СССР промышленность эта получила большое развитие.

Исходным сырьем для производства карбида кальция являются обожженная известь и углерод в виде антрацита или кокса. К сырью предъявляются строгие требования в отношении содержания примесей, так как последние загрязняют готовый продукт, а в некоторых случаях нарушают нормальный ход процесса. Особенно вредна примесь фосфора, так как образующийся фос-

фористый кальций Ca_2P_2 при последующем разложении карбида водой дает ядовитый и в смеси с ацетиленом взрывоопасный газ — фосфористый водород PH_3 . Вредной примесью является и сера, приводящая к образованию сернистого кальция CaS , а при разложении карбида — к образованию сероводорода H_2S ; последний при сжигании ацетилена сгорает в сернистый газ SO_2 , вредно действующий на металлы. Нежелательны примеси MgO и Al_2O_3 , делающие карбид более тугоплавким.

Известняк, применяемый для обжига, должен содержать не менее 97—98% CaCO_3 и не более 0,008% фосфора и 0,1% серы. Антрацит и кокс не должны содержать выше 0,04% фосфора и 1,5% серы.

Процесс образования карбида кальция может быть представлен следующим уравнением:



Процесс этот протекает только при высокой температуре и с поглощением большого количества тепла. Начальная температура образования карбида кальция по данным различных исследователей лежит в пределах от 1570 до 1700°.

Процесс производства карбида кальция заключается в следующем. Обоженная известь и антрацит или кокс дробятся до определенной величины и смешиваются в необходимой пропорции. Полученная шихта передается в бункеры над карбидными печами. Из бункеров шихта автоматически загружается в печь. Полученный в печи карбид кальция периодически выпускается в расплавленном состоянии в изложницы, в которых он застывает. Застывшие карбидные блоки подаются в отделение охлаждения и дробления карбида. Дробленый карбид кальция направляется либо в отделение сортировки и упаковки, либо в отделение размола для последующей переработки на цианамид кальция.

Для производства карбида кальция в настоящее время применяются электрические однофазные и трехфазные печи непрерывного действия, работающие при напряжении 50—90 в. Современные карбидные печи обладают большой мощностью, достигающей 28—30 тыс. кВт, и дают внутри печи температуру до 3000°.

Наиболее распространенными при производстве карбида кальция являются открытые печи. Выделяющаяся при образовании карбида кальция окись углерода сгорает на поверхности шихты в углекислый газ, причем выделяется большое количество тепла и выносятся много пыли, что затрудняет работу у карбидной печи. Обслуживание печей полужакрытого типа менее затруднительно.

В современных карбидных печах на 1 т технического карбида кальция расходуется 1016 кг извести, 450 кг антрацита, 140 кг кокса и 2 900—3 100 кВт-ч электроэнергии.

Контроль производства карбида кальция заключается в производстве анализов сырья и готового продукта, а также в электро-технических и температурных замерах. Качество карбида кальция определяется количеством ацетилена, получаемого при разложении водой 1 кг продукта. Чем чище карбид кальция, тем больше аце-

тилена выделяется из одного и того же количества карбида. Число литров ацетилена, выделяемое 1 кг карбида кальция, называется литражом карбида кальция. 1 кг химически чистого карбида кальция дает при разложении водой 348,7 л ацетилена (при 0° и 760 мм рт. ст.); технический карбид кальция, содержащий 90% CaC_2 , дает 314 л; карбид, содержащий 80% CaC_2 , дает 279 л и т. д.

Согласно действующему стандарту $\frac{\text{О.Т.}}{\text{НК П}}-2468$ выпускаются два сорта карбида кальция — А и Б. Каждый из этих сортов подразделяется на семь классов по крупности кусков от 2—4 до 80—120 мм. Каждому классу соответствует определенное требование по литражу (при 20° и 760 мм рт. ст.): от 250—230 до 300—280 л.

Во всех классах содержание мелочи меньше 2 мм не должно превышать 3%. В ацетилене, получаемом из карбида кальция, допускается содержание фосфористого водорода не более 0,6% объемн. и сероводорода — не более 0,15% объемн.

Карбид кальция упаковывают в железные барабаны с герметически завальцованной крышкой емкостью в 50, 100 и 130 кг.

Техника безопасности при производстве карбида кальция. На карбидных заводах техника безопасности имеет исключительно важное значение, так как при проникновении влаги в карбид получается ацетилен, который образует с воздухом взрывоопасную смесь. Кроме того, работа у карбидной печи вредна, так как ведется при очень высокой температуре и выделении пыли и газа. Для улучшения условий труда следует все процессы по возможности механизировать, аппаратуру герметизировать и рабочие места обеспечить вентиляцией. Рабочие должны быть снабжены спецодеждой и респираторами.

Производство цианамид кальция

Цианамид кальция CaCN_2 представляет собой соль цианамиды NH_2CN . Химически чистый цианамид кальция образует бесцветные кристаллы и содержит 34,98% связанного азота. Технический цианамид кальция представляет собой порошок или гранулированный продукт темносерого цвета с размером частиц 2—3 мм. При хранении, а также в почве под действием углекислоты и воды цианамид кальция разлагается, образуя последовательно цианамид, дициандиамид, мочевины и аммиак.

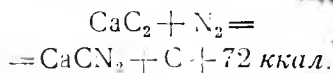
Наибольшее применение цианамид кальция имеет в качестве азотного удобрения. Кроме того, он является исходным продуктом для синтеза многих сложных органических соединений: цианистых соединений, пластических масс, искусственных смол, лаков, взрывчатых веществ и др.

Промышленное производство цианамид кальция началось в 1905 г. и наибольшего своего развития достигло в годы первой мировой войны. В военное время цианамид кальция служил источником получения аммиака, а следовательно, и азотной кислоты, необходимой для производства взрывчатых веществ. В последую-

щие годы, в связи с развитием промышленности синтетического аммиака, значение цианамида кальция уменьшилось. Однако и в настоящее время промышленность цианамида кальция занимает еще видное место. В некоторых странах даже строятся новые заводы цианамида кальция. В СССР первый цианамидный завод был пущен в 1930 г.

Так как основным сырьем для производства цианамида кальция являются карбид кальция и азот, то обычно на каждом цианамидном заводе имеются печи для получения карбида кальция и установка для получения азота из воздуха по способу Линде, Клода, Гейландта или Мессера.

Получение цианамида кальция основано на взаимодействии газообразного азота с тонко размолотым карбидом кальция при температуре 1000—1100° по уравнению:



Для снижения температуры азотирования карбида кальция до 600—800° к карбиду добавляют некоторое количество плавикового шпата или хлористого кальция. Добавление последнего менее рационально, так как цианамид кальция получается в этом случае более гигроскопичным.

Схема производства цианамида кальция. Процесс получения цианамида каль-

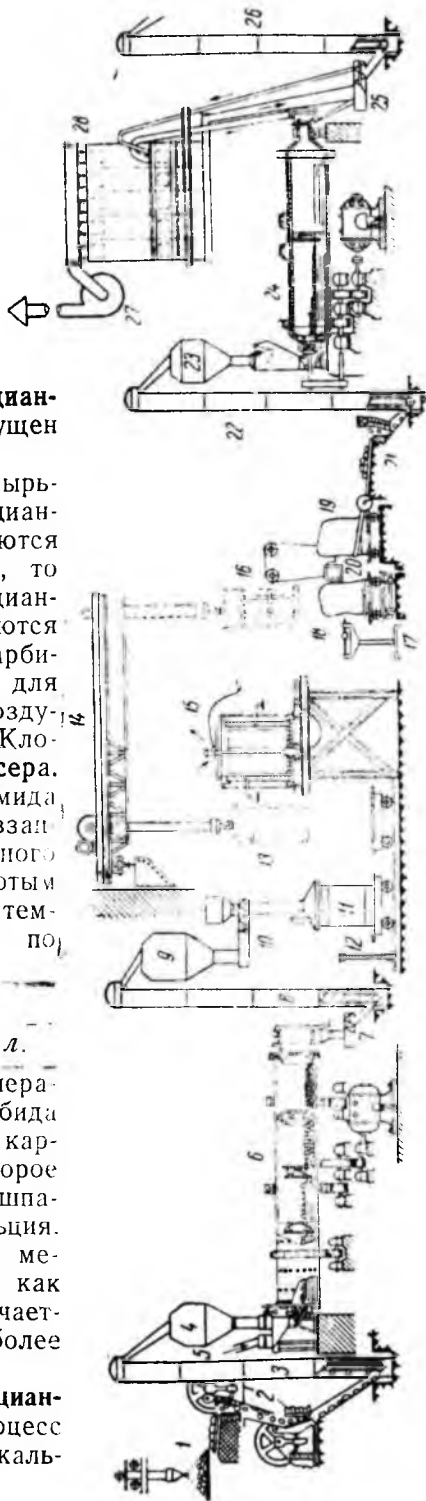


Рис. 145. Схема производства цианамида кальция.

1 — решетка с блоками цианамида, 2 — бункер, 3 — элеватор, 4 — бункер, 5 — загрузка плавикового шпата, 6 — труба, 7 — шнек, 8 — элеватор, 9 — бункер, 10 — шнек, 11 — устройство для взвешивания шихты, 12 — весы для взвешивания шихты, 13 — реторта с шихтой, 14 — электрический мотор, 15 — бункер, 16 — устройство для измельчения и печи цианамидного блока, 17 — весы для взвешивания блока, 18 — вагонетка, 19 — устройство для взвешивания, 20 — ручная лебедка, 21 — дробилка для цианамида, 22 — элеватор, 23 — бункер, 24 — цианамидная мельница, 25 — шнек, 26 — элеватор, 27 — вентилятор, 28 — рукавный фильтр.

ция ведется в печах периодического или непрерывного действия. Наибольшее распространение получил метод периодического получения цианамид кальция, предложенный Франком и Каро, с применением периодически действующих ретортных печей (рис. 145).

Доставляемые из карбидного цеха блоки карбида кальция подвергаются дроблению и размолу. Размол карбида кальция ведется вместе с добавкой плавикового шпата или хлористого кальция. Мельница и последующая аппаратура для транспортирования и хранения размолотого карбида кальция находятся в целях безопасности под током азота.

Взвешенная порция размолотой шихты загружается в реторту, которая помещается в цианамидную печь. В эту же печь подается и азот. В результате процесса азотирования в печах образуется цианамид кальция в виде спекшихся блоков. Последние перемещаются в отделение охлаждения — холодное здание с хорошей

вентиляцией, где они охлаждаются до температуры окружающего воздуха. Охлажденные блоки цианамид кальция подвергаются дроблению и размолу. В том случае, когда цианамид кальция выпускается в виде товарного продукта, он после размола обрабатывается во вращающихся железных барабанах водой и минеральным маслом. Вода разлагает оставшийся в цианамиде карбид кальция, а масло делает продукт менее пылящим. С той же целью получения непылящего продукта цианамид кальция подвергается иногда грануляции.

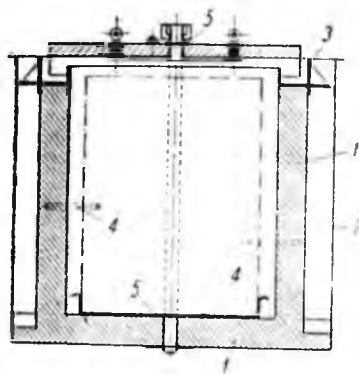


Рис. 146. Ретортная цианамидная печь:

1 — шамотный кирпич, 2 — теплоизол — цианамидный сл. й. 3 — чугунное кольцо с песочным затвором, 4 — подвод азота, 5 — отверстия для установки нагревательного электрода.

странство между кожухом и футеровкой заполняется инфузорной землей или другим теплоизоляционным материалом. Сверху печь имеет крышку с песочным затвором и трубой для выпуска отходящих газов. Азот подводится в печи по трубкам. В центре днища и крышки печи имеются круглые отверстия для установки нагревательного электрода, через который проходит ток в 70—90 в и 75 а.

Ретортные цианамидные печи имеют небольшую емкость и обычно на одном заводе располагают большим количеством таких печей. В печь устанавливается так называемая реторта с шихтой. Сначала шихта нагревается электрическим током, чтобы началась реакция, а затем ток выключается, и необходимая температура получается за счет тепла, выделяемого экзотермической реакцией. По окончании реакции прекращается подача азота, сни-

мается крышка печи, и печь с блоком цианамид кальция некоторое время остывает. Затем горячий еще блок вынимают из печи и направляют в отделение охлаждения.

Цикл работы печи длится 36—41 час. и состоит из следующих периодов: нагревание печи под током азота 1—1,5 часа, процесс азотирования при выключенном электрическом токе 22—23 часа, охлаждение печи с блоком 3—5 час. и охлаждение пустой печи 10 час. Степень перехода карбида в цианамид кальция составляет на практике 83—89% от теоретического.

Из непрерывно действующих цианамидных печей на некоторых заграничных заводах применяются каналные печи с газовым или электрическим обогревом. Внутреннее пространство канала печи разделено на четыре зоны: зону предварительного подогрева, зону нагрева, реакционную зону и зону охлаждения. Шихту загружают в специальные ящики, устанавливаемые на тележки, которые вкатывают в печь по рельсам. Постепенно тележки с шихтой проходят все четыре зоны. Азот вводится в печь по принципу противотока. Для регулирования температуры в печи азот может вводиться также в разные места печи.

Контроль производства цианамид кальция заключается прежде всего в контроле качества карбида кальция, так как все примеси последнего переходят в цианамид кальция. Кроме того, анализируются плавиковый шпат, азот (для определения примеси кислорода) и готовый продукт.

Основные расходные коэффициенты на 1 т цианамид кальция, содержащего 18% связанного азота, составляют: 0,7 т карбида кальция, 460 м³ азота, 0,02 т плавикового шпата и 86 квт·ч электроэнергии.

Техника безопасности. Наиболее вредное действие при производстве цианамид кальция оказывает на человеческий организм цианамидная пыль. Основными защитными мероприятиями от действия цианамидной пыли являются: применение спецодежды, респиратора, защитных очков, смазывание лица и рук вазелином, поддержание в исправном состоянии вентиляции, устройство отсосов в местах пылевыведения, герметизация оборудования, устройство предохранительных взрывных люков, ведение всех операций в производственной аппаратуре под током инертного газа, обычно азота.

Качество продукции. Согласно действующему стандарту ОСТ
11411

2469 выпускают два сорта цианамид кальция: первый сорт с содержанием не менее 23% связанного азота и второй сорт — не менее 18% связанного азота. Технический цианамид кальция содержит 15—29% CaO, 9—13% углерода, 2—5% непрореагировавшего карбида кальция, около 2% плавикового шпата и до 5% примесей SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ и MgO. После обработки маслом и водой в готовом продукте по стандарту не должно быть более 0,2% карбида кальция. Общее количество масла не должно превышать 4%.

Тонина помола цианамид кальция должна быть такова, чтобы он полностью проходил через сито в 144 отверстия на 1 см², а на

сите в 400 отверстий на 1 см² остаток не должен превышать 16%.

Цианамид кальция упаковывают в бумажные 5-слойные гофрированные мешки, которые помещают в джутовые мешки или рогожные кули для предохранения продукта от потерь и распыления.

Электровозгонка фосфора

Фосфор в чистом виде представляет собой при обыкновенной температуре твердое бесцветное вещество, напоминающее воск. Его называют обычно белым фосфором. Под влиянием света фосфор приобретает желтую окраску вследствие образования незначительных количеств красного фосфора, и его называют тогда желтым фосфором.

Желтый фосфор плавится при 44,5°. Так как на воздухе желтый фосфор быстро окисляется и загорается, образуя густой белый дым фосфорного ангидрида, то все операции с фосфором проводят под водой.

При нагревании без доступа воздуха до 270—300° желтый фосфор превращается в более устойчивое видоизменение — красный фосфор. Последний при обыкновенной температуре на воздухе не загорается.

Желтый фосфор применяется в качестве дымообразующего вещества. Из него готовят красный фосфор, фосфорный ангидрид, фосфорную кислоту. При взаимодействии фосфора или фосфорного ангидрида с хлором образуется ряд хлористых соединений, из которых наибольшее распространение имеют треххлористый фосфор PCl_3 , пятихлористый фосфор PCl_5 и хлорокись фосфора $POCl_3$. Из фосфора получают его сернистые соединения — пентасернистый фосфор, P_2S_5 , применяемый для получения аэрофлотов¹, и полторасернистый фосфор, или сесквисульфид P_4S_3 , применяемый для производства спичек, зажигающихся при трении о любую поверхность.

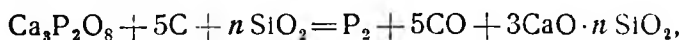
Красный фосфор применяется, главным образом, в производстве спичек. Он наносится в смеси с клеем и толченым стеклом на боковые поверхности спичечной коробки. Масса на головках спичек не содержит фосфора и состоит из смеси сернистой сурьмы и бертолетовой соли или перекиси свинца. Вспышка спички основана на том, что в результате трения головки о шероховатую поверхность коробки происходит местное повышение температуры, которое вызывает химическое взаимодействие между фосфором и богатым кислородом составом головки. Красный фосфор применяется также для производства фосфористых бронз и в пиротехнике.

Применение электрической энергии для возгонки фосфора из природных фосфатов было предложено Ридманом в 1889 г., а в 1891 г. была пущена первая сконструированная им печь. В настоящее время производство фосфора методом электровозгонки осуществлено во многих странах. В СССР первые исследования

¹ Аэрофлот — техническое название реагента, применяемого при флотации руд.

электротермического получения фосфора начались в 1921 г., а производство фосфора методом электровозгонки поставлено в 1928 г.

В основе возгонки фосфора лежит процесс восстановления фосфата кальция углеродом до фосфора в присутствии кремнезема при температуре 1400—1600° по уравнению:



где n бывает равно от 2 до 3,5.

Для осуществления этого процесса требуется затрата большого количества тепла. На практике процесс ведут в электрических печах, причем в качестве восстановителя применяется кокс или антрацит.

Схема электротермического получения фосфора представлена в верхней части рис. 147. Исходные материалы — природный фосфат кальция и восстановитель — подвергаются предварительно дроблению, сушке и отсеvu от пыли. Затем они смешиваются и загружаются в электропечь 1 через воронки в крышке печи. Если в природном фосфате содержится недостаточное количество кремнезема, то его добавляют в шихту в виде дробленого кварцита или крупного песка. Процесс восстановления трикальцийфосфата происходит в нижней части печи — у концов опущенных в печь электродов, где развивается нужная высокая температура. Полученный фосфор возгоняется в виде паров и непрерывно удаляется из печи вместе с окисью углерода.

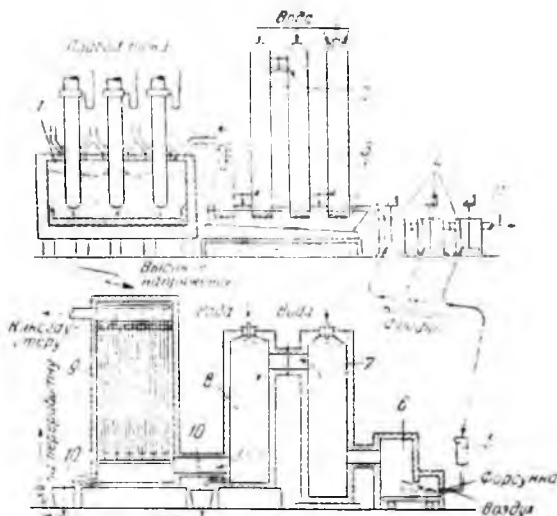


Рис. 147. Схема двухступенчатого метода электротермического получения фосфорной кислоты: 1 — трехфазная электрическая печь для возгонки фосфора, 2 — конденсаторы для фосфора, 3 — приемник для фосфор-сырца, 4 — баки для фосф-ра-сырца, 5 — бак для разогрева фосфора паром, 6 — печь для сжигания фосфора, 7 и 8 — ошники прошения, 9 — электрофильтр для осаждения фосфорной кислоты, 10 — сборники для фосфорной кислоты.

Одновременно с получением фосфора в нижней части электропечи образуется большое количество шлака, состоящего из силиката и других окислов, переходящих в шлак из шихты. Кроме шлака образуется и некоторое количество феррофосфора вследствие восстановления железа, содержащегося в шихте, и соединения части фосфора с этим железом. В феррофосфоре содержится около 24% фосфора. Шлак и феррофосфор выводятся в расплавленном виде из печи через отверстие в стенке у пода. По мере выпуска шлака из печи шихта, загруженная в печь, постепенно

опускается, а в верхнюю часть печи загружаются новые порции шихты, так что процесс ведется непрерывно.

Выходящие из печи содержащие фосфор газы поступают в конденсаторы 2 — полые железные цилиндры, орошаемые снаружи и изнутри водой. Вследствие охлаждения фосфор конденсируется и оседает под водой в приемниках 3. Из приемников фосфорсырец поступает в обогреваемые баки 4 для очистки посредством отстаивания. Фосфор, остающийся после отстоя в шламе, извлекается из него путем перемешивания с раствором серной кислоты и хромпика. Очищенный фосфор отливают в формы в виде болванок весом по 5—6 кг или расходуют на другие цели. В производстве,

представленном на схеме (рис. 147), этот фосфор применяется для получения термической фосфорной кислоты.

Согласно вышеприведенной классификации электрических печей печь для возгонки фосфора является комбинированной. В отличие от печей для некоторых других производств она должна быть абсолютно герметичной, чтобы в нее не попадал воздух, который окислил бы фосфор, и чтобы пары фосфора не проникали из печи в помещение.

Для возгонки фосфора применяются однофазные (рис. 148) и трехфазные электрические печи (рис. 149).

В однофазных печах один электрод 10 (верхний) проходит в центре через сальниковое уплотнение 8 в крышке печи, а нижний электрод 15 заделан в под. Верхний электрод делается подвижным. Мощность однофазных печей для возгонки фосфора невелика и составляет несколько сот *квт*.

В трехфазных печах шихта загружается таким образом, чтобы она распределялась равномерно вокруг всех трех электродов. Мощность современных трехфазных печей для возгонки фосфора достигает 6 тыс. *квт*.

В зависимости от мощности печи и состава исходного сырья расход электроэнергии на 1 т желтого фосфора составляет 17—23 тыс. *квт-ч*.

Согласно действующему стандарту ОСТ НКТП 4097 готовый продукт должен содержать не менее 99,5% желтого фосфора, не более

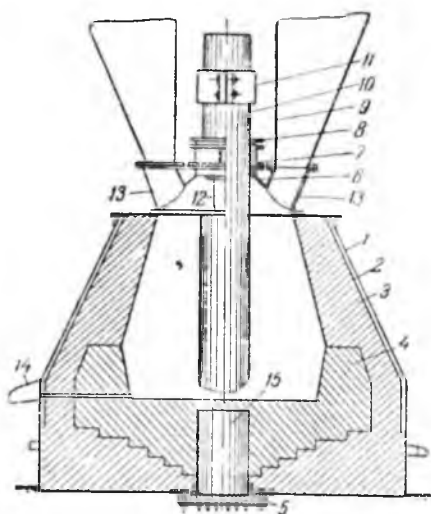


Рис. 148. Однофазная электрическая печь для возгонки фосфора, а:

1 — кожух печи, 2 — изоляция, 3 — клинчатая из огнеупорного кирпича, 4 — углеродистая набойка, 5 — башмак, 6 — крышка, 7 — горловина разъемная, 8 — сальниковое кольцо, 9 — банкет, 10 — верхний электрод, 11 — электроподдержатель, 12 — выход газа, 13 — загрузочная труба, 14 — лоток для спуска шлака, 15 — нижний электрод.

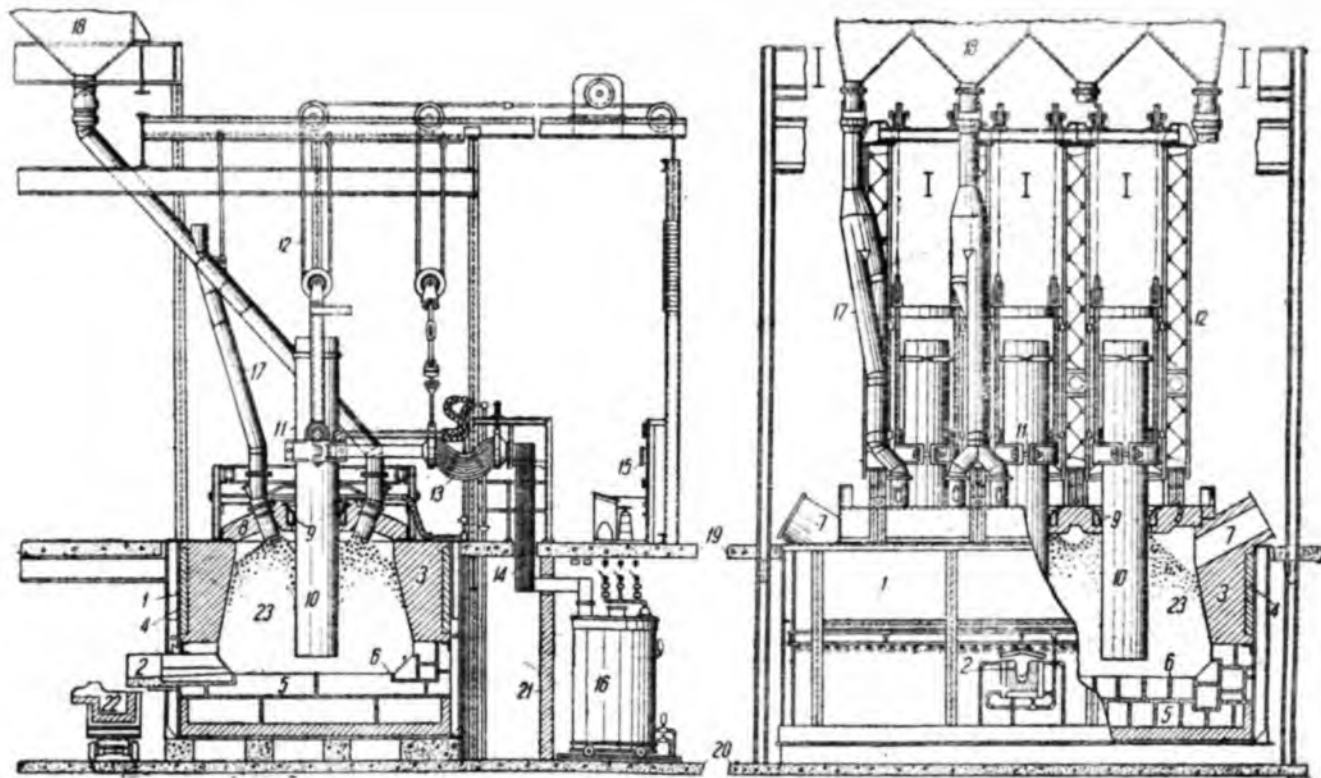


Рис. 149. Трехфазная электрическая печь для возгонки фосфора (поперечный и продольный разрезы):

1 — кожух печи, 2 — лоток для выпуска шлака, 3 — футеровка из огнеупорного кирпича, 4 — теплоизоляционный кирпич, 5 — плотные угольные блоки, 6 — швы, заполненные угольной массой, 7 — газоход для отвода газов, 8 — съемная крышка печи, 9 — сальниковые кольца, охлаждаемые водой, 10 — электроды, 11 — электрододержатели, 12 — устройство для регулирования подъема электродов, 13 — гибкие медные кабели, 14 — шины от трансформатора, 15 — контрольный шит и шит управления, 16 — трансформатор, 17 — течи для шахты, 18 — бункеры, 19 — рабочая площадка, 20 — шлаковая площадка, 21 — трансформаторная несгораемая будка, 22 — ловушка для феррофосфора, 23 — шихта, загруженная в печь.

0,5% не растворимого в сероуглероде остатка и не более 0,2% серы.

Желтый фосфор упаковывают в герметичные банки из оцинкованного железа. В банку помещают не более 12,5 кг фосфора и свободное пространство заливают водой.

Производство красного фосфора

Технический красный фосфор представляет собой тонко измельченный порошок темнокрасного цвета.

Красный фосфор является аллотропическим видоизменением желтого фосфора. Переход желтого фосфора в красный проис-

ходит под влиянием тепла, света и некоторых катализаторов (иода, брома, селена и др.). На практике перевод (передел) желтого фосфора в красный осуществляют путем продолжительного нагревания фосфора без доступа воздуха. Температура в начале процесса передела при нормальном давлении не должна пре-

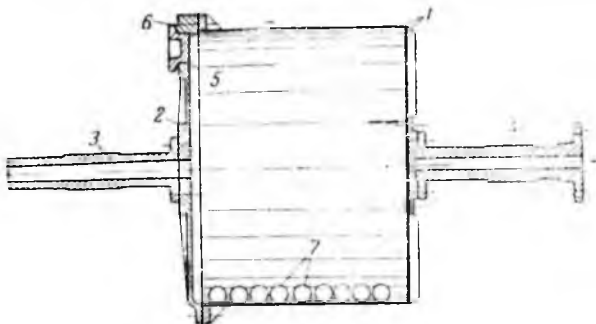


Рис. 150. Переделальный барабан для получения красного фосфора:

1 — корпус барабана, 2 — крышка, 3 — передний вал, 4 — задний вал, 5 — люк для загрузки и выгрузки фосфора, 6 — пробка, 7 — чугунные шары.

вышать 285° , т. е. температуре кипения желтого фосфора. Обычно температуру поддерживают на уровне $275\text{--}280^{\circ}$. По мере образования красного фосфора масса фосфора принимает тестообразную консистенцию. После загустевания массы начинают постепенно повышать температуру, доводя ее до $330\text{--}340^{\circ}$. Продолжительность процесса передела составляет около 100 час. По соображениям техники безопасности аппараты для передела фосфора изготовляются небольшой емкости, обычно не выше 0,5 т.

Из аппаратов для передела желтого фосфора в красный на практике получил применение вращающийся переделальный барабан (рис. 150). Корпус барабана 1 сварной из котельного железа; переднее днище барабана 2 съемное, оно имеет в середине отверстие для выхода паров фосфора, а у края люк 5 для загрузки и выгрузки фосфора. Внутри барабана помещают чугунные шары 7 диаметром 75 мм для улучшения перемешивания. Для улавливания паров фосфора передний вал 3 барабана соединен с особым сальниковым устройством.

Для нагрева переделальные барабаны помещают в печь передела. Основным элементом печи является муфель — гнездо, предназначенное для одного барабана. Различают печи, в которых каждый муфель нагревается самостоятельно, и печи, в которых муфели нагреваются последовательно или параллельно от общего источ-

ника тепла. Обогрев муфелей производится либо топочными газами, либо электрическим током. Охлаждаются барабаны путем вращения их при частичном погружении в воду и периодической смене воды.

Разгрузку и расфасовку красного фосфора производят вручную. При расфасовке красный фосфор просеивают через сито с ячейками в 1—1,5 мм. Красный фосфор упаковывают в банки из кровельного железа с двойной крышкой по 5 и 10 кг. На получение 1 т красного товарного фосфора расходуется 1,1 т желтого фосфора.

Согласно ОСТ 10178-39 выпускают три сорта красного фосфора, к которым предъявляются требования, приведенные в табл. 36.

Таблица 36

Требования к техническому красному фосфору

Наименование показателей	Сорта фосфора		
	первый	второй	третий
Температура воспламенения, не ниже	270°	260°	250°
Фосфора красного, %, не менее . .	98,7	97,8	96,5
Фосфора желтого, %, не более . .	0,005	0,02	0,03
Фосфорной кислоты (H_3PO_4), %, не более	0,6	0,75	1,5
Фосфористой H_3PO_3 и фосфорноватистой H_3PO_2 кислот, %, в сумме не более	0,2	0,2	0,2
Нерастворимого (в азотной кислоте) остатка, %, не более	0,4	1,0	1,5
Серы, %, не более	0,002	0,02	0,03

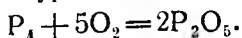
Техника безопасности при производстве желтого и красного фосфора. Желтый фосфор — сильный яд. При приеме внутрь желтого фосфора смертельная доза для человека составляет 0,05—0,1 г. Красный фосфор не ядовит, но может быть ядовитым при содержании в нем желтого фосфора. Хроническое фосфорное отравление может наступить при продолжительной работе в атмосфере паров желтого фосфора без соблюдения основных правил техники безопасности и гигиены. При попадании на кожу горящий желтый фосфор причиняет болезненные, долго не заживающие ожоги.

Очень важное значение имеет герметичность аппаратуры и правильная работа вентиляции. Кроме того, необходимо пользоваться различными видами спецодежды и защитными приспособлениями.

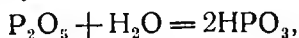
Производство термической фосфорной кислоты

Фосфорную кислоту на базе электровозгонки фосфора начали впервые производить в 1920—1921 гг. в США. В СССР это производство было начато в 1932 г.

Получение фосфорной кислоты основано на окислении фосфора в фосфорный ангидрид по уравнению:



Фосфорный ангидрид при соединении с водой образует сначала метафосфорную кислоту:



которая при гидратации переходит в ортофосфорную кислоту:



Для окисления фосфора его сжигают кислородом воздуха, причем фосфор может сжигаться в парообразном виде вместе с горючим газом, выходящим из электрической печи, или в виде твердого или жидкого фосфора, получающегося из конденсаторов. В первом случае метод называется одноступенчатым (рис. 151) во втором — двухступенчатым (см. рис. 147).

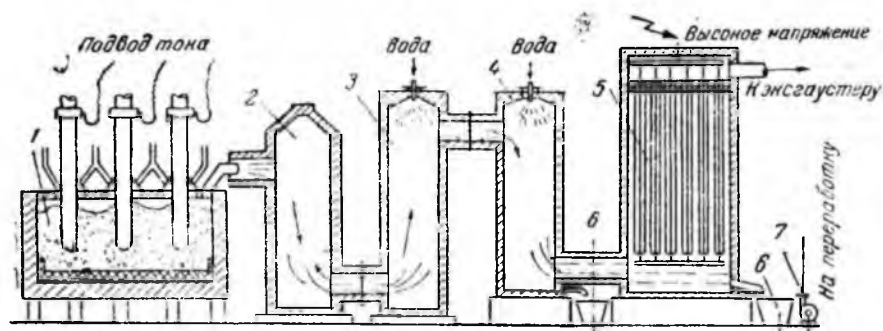


Рис. 151. Схема одноступенчатого метода электротермического получения фосфорной кислоты:

1 — трехфазная электрическая печь для возгонки фосфора, 2 — камера окисления, 3 и 4 — башни орошения, 5 — электрофильтр для осаждения фосфорной кислоты, 6 — сборники для фосфорной кислоты, 7 — насос для фосфорной кислоты.

Так как в газе, выходящем из печи, и в воздухе, идущем на сжигание фосфора, всегда имеется влага, то в продуктах горения содержится не фосфорный ангидрид, а метафосфорная кислота. При высокой температуре продуктов горения метафосфорная кислота находится в газообразном состоянии. Для получения ортофосфорной кислоты газы необходимо охладить и привести в соприкосновение с водой. Для охлаждения и гидратации продукты горения направляются в башни, орошаемые водой. В башнях орошения метафосфорная кислота переходит в ортофосфорную, причем последняя находится в газах в виде тумана. Для выделения этого тумана фосфорной кислоты газы, выходящие из башни орошения, направляются в электрофильтр. Фосфорная кислота вытекает из электрофильтра в приемники. Небольшая часть фосфорной кислоты получается и в башне орошения.

Термическая фосфорная кислота отличается высокой концентрацией (70—85% H_3PO_4) и относительной чистотой. Она содержит

очень мало примесей, особенно при приготовлении по двухступенчатому методу. Эти свойства термической фосфорной кислоты позволяют получать из нее концентрированные удобрения, кормовой преципитат и ряд технических фосфатов. Часть термической фосфорной кислоты подвергается очистке и выпускается в виде пищевой и реактивной.

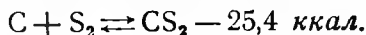
Производство сероуглерода

Сероуглерод CS_2 — бесцветная, легко подвижная жидкость с характерным запахом. Он не растворим в воде, легко воспламеняется и очень ядовит.

Сероуглерод применяется в резиновой промышленности, в промышленности искусственного волокна, в качестве яда для борьбы с вредителями сельского хозяйства, например с сусликами, в производстве четыреххлористого углерода, в производстве флото-реагентов.

Сырьем для производства сероуглерода служат сера и древесный уголь.

Реакция получения сероуглерода обратима:



Оптимальная температура реакции $800-900^\circ$. С повышением температуры увеличивается диссоциация сероуглерода, а с понижением температуры значительно уменьшается скорость реакции. Так как древесный уголь содержит остатки влаги и летучих веществ, то практически в результате реакции получаются пары сероуглерода, загрязненные сероводородом, окисью углерода, сероокисью углерода, меркаптанами и парами серы.

Получающийся сероуглерод подвергается конденсации и последующей очистке путем дистилляции.

В настоящее время применяются в промышленности два метода производства сероуглерода — ретортный и электротермический. При ретортном методе реагирующие материалы нагреваются снаружи газом в особых стальных ретортах, конструкция которых весьма сложна. При электротермическом методе применяется внутренний нагрев реагирующих материалов в электропечи током сопротивления, причем средней сопротивляемости служат сами реакционные материалы. Электротермический метод обладает значительными техническими и экономическими преимуществами, поэтому мы рассмотрим лишь этот метод.

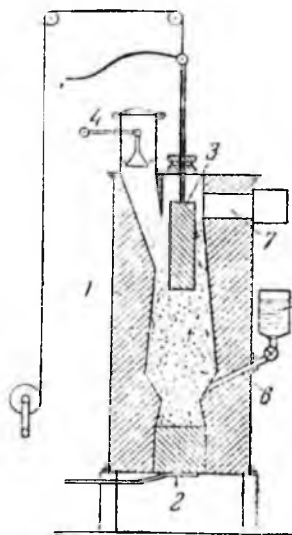


Рис. 152. Электрическая печь для получения сероуглерода:

1 — стенка печи, 2 — неподвижный электрод, 3 — подвижный электрод, 4 — загрузочное устройство для древесного угля, 5 — серопламятель, 6 — загрузочный желоб для серы, 7 — газосход для паров сероуглерода, 8 — газосход для паров сероуглерода.

Существуют различные конструкции электропечей для получения сероуглерода. На рис. 152 изображена схема однофазной печи. Электрический ток проходит через слой древесного угля, загруженного в шахту печи. Сера расплавляется в специальном сероплавителе 5 и загружается в нижнюю часть печи. Пары сероуглерода выводятся из верхней части печи. Образующийся на поду печи шлак периодически выгружается.

В производстве сероуглерода большое значение имеет предварительная обработка — сушка древесного угля. Чем полнее удалены из угля влага и органические летучие вещества, тем больше выход сероуглерода, так как уменьшается образование побочных продуктов (H_2S , COS , CO и др.), и тем проще технологическая схема производства.

Конденсация паров сероуглерода происходит в непрерывно охлаждаемом водой газопроводе, откуда жидкий сероуглерод поступает в сборник, а затем на дистилляцию.

Техника безопасности в производстве сероуглерода имеет исключительное значение вследствие его взрыво- и огнеопасности и ядовитости.

Согласно действующему стандарту $\frac{\text{ОСТ}}{\text{НКИП}} \frac{7101}{438}$ выпускают три сорта сероуглерода (табл. 37).

Таблица 37

Свойства технического сероуглерода

	Сорта сероуглерода		
	Ректификат	Полуре- кти- фикат	Сырец
В пределах 46—47° при 760 мм рт. ст. должно перегоняться (в объеме, %) не менее . .	98,5	98	92
Содержание серной и сернистой кислот	Отсутствие	Отсутствие	Не определяется
Содержание сероводорода . .	•	•	•
Содержание нелетучего остатка (в %) не более . . .	0,01	0,03	•

Сероуглерод отпускается потребителю в чистых, освинцованных или оцинкованных бочках емкостью 250 и 500 л и в железно-дорожных цистернах, также оцинкованных или освинцованных и снабженных предохранительными сетками в наливном отверстии.

Литература

1. Лукьянов П. М., Общий курс электротермии, 1940.
2. Электротермия, под ред. Д. Л. Оршанского, ГОНТИ, 1939.
3. Кузнецов Л. А., Производство карбида кальция, цианида кальция и цианистого плава, Госхимиздат, 1940.
4. Кузнецов Л. А. и Шварц И. Д., Общая технология карбида и цианида кальция, ОНТИ, 1935.
5. Загвоздкин К. И., Современное состояние технологии термического получения фосфорной кислоты, ЖХП № 11, 1938.
6. Знаменский Н. Н. и Шубников А. П., Производство желтого и красного фосфора, ОНТИ, 1938.
7. Шварц И. Д., К вопросу об электротермическом методе производства сероуглерода в СССР, ЖХП № 24, 1937.

ГЛАВА XI

МЕТАЛЛЫ

Металлы и их сплавы играют огромную роль в современной жизни человека¹. Выдающиеся механические свойства, способность поддаваться разнообразной обработке, и богатейшие природные ресурсы ряда металлов сделали их необходимым материалом для создания машин, орудий, аппаратов и инженерных сооружений.

Промышленность, транспорт, сельское хозяйство и другие отрасли потребляют ежегодно миллионы тонн металлов.

В химическом машиностроении применяются, главным образом, специальные чугуны, стали, сплавы цветных металлов, свинец и др., так как эти металлы способны противостоять воздействию кислот, щелочей и различных газов, часто при высоких давлениях и резких колебаниях температуры.

Размеры мирового производства важнейших металлов представлены в табл. 38.

Металлы разделяют на следующие группы:

1. Черные металлы: железо и марганец.
2. Цветные металлы: а) тяжелые — медь, свинец, олово и цинк; б) легкие — алюминий, магний, кальций.
3. Редкие металлы: литий, бериллий, ванадий, вольфрам, молибден, хром, никель, кобальт, висмут, сурьма и др.
4. Драгоценные, или благородные металлы: платина, иридий, осмий, родий, палладий, золото и серебро.

Таблица 38

Мировое производство важнейших металлов в тыс. т

Наименование металла	Годы		
	1913	1929	1937
Чугун	78852	98298	103967
Сталь	75631	120354	135358
Медь	1019	1928	2285 ²
Свинец	1186	1742	1650
Цинк	1000	1457	1633
Олово	135	145	207
Алюминий ¹	65	276	400
Никель	31	66	110

¹ Без СССР.

² Без СССР, Японии и Австралии, по приблизительным подсчетам.

¹ В дальнейшем под металлами мы будем понимать и металлы, и их сплавы.

Общие понятия металлургии

Все металлургические процессы можно разделить на первичные и вторичные. Обычно под первичными процессами понимают процессы, связанные с извлечением металла из различных природных или искусственных сырых материалов (доменный процесс, прямое получение железа, выплавка черновой меди и т. п.). Под вторичными процессами понимают процессы, связанные с переработкой основного продукта первичного процесса в товарные сорта металлов (передел чугуна в железо и сталь, черновой меди — в красную медь и т. п.). Если вторичный процесс связан с получением особо чистых или высококачественных сортов металла, то его называют также рафинированием. Металлургические процессы, связанные с применением высоких температур, называются пирометаллургическими; процессы, связанные с применением методов выщелачивания химическими реагентами, методов растворения, реакций вытеснения и др., называются гидрометаллургическими; процессы, связанные с применением больших количеств электрической энергии для нагревания, называются электрометаллургическими; процессы, связанные с применением электрохимических методов (электролиз), называются электролитическими. Главнейшее значение в металлургии имеют пирометаллургические процессы. Основным сырьем для первичных металлургических процессов служат руды, горючее и флюсы; для вторичных процессов — главный продукт первичного процесса, скрап, окислители, раскислители, легирующие добавки и флюсы.

Рудами называются материалы, содержащие металлы в такой форме и в таких количествах, которые позволяют извлечь эти металлы экономически выгодно при данном уровне развития техники. Это значит, что в настоящее время железными рудами считаются такие материалы, которые содержат железо в виде окислов и углекислых соединений. Железная руда должна содержать не менее 30% таких соединений (в пересчете на мегалл). Медными рудами считаются материалы, которые содержат медь в форме сульфидов или окислов не ниже 20%; если же медь находится в форме металла (самородная медь), то в переработку идет и более бедная содержанием меди руда (до 1%).

Если руды содержат два или несколько металлов в количествах, возможных для использования их в промышленных целях, то такие руды называются полиметаллическими; например свинцово-серебряные, медно-цинковые, железо-ванадиевые и т. д. Руды, содержащие кроме основного компонента — металла, металлоиды или их соединения, которые представляют значительный интерес и поддаются извлечению, называются комплексными. Примером могут служить железные руды, содержащие фосфор в количествах, которые позволяют получать чугун с содержанием фосфора не ниже 20% и годный для томасовского процесса; керченские железные руды, содержащие ванадий, мышьяк и фосфор; уральские титано-магнетиты, содержащие железо, ванадий, хром и титан, и пр.

Самородные металлы встречаются редко; обычно металлы находятся в рудах в форме различных химических соединений: 1) окислов (железо, марганец, медь, олово, алюминий), 2) сульфидов (медь, свинец, никель); 3) галонидов (магний, серебро); 4) углекислых соединений (железо, свинец, медь) и 5) силикатов (медь, цинк). В химическом составе руды различают основные компоненты и примеси; основная масса последних удаляется в виде побочных продуктов и отходов (шлаков и газов). Примеси подразделяются на вредные, ухудшающие качество металлов, и балластные, присутствие которых не отражается на качестве металла, а лишь ухудшает технико-экономические показатели процесса.

Руды бывают естественные и искусственные. Естественные руды добываются из недр земли в виде горных пород и непосредственно или после механического обогащения поступают на металлургическую переработку. Искусственными рудами являются или отходы других производств (пиритные огарки, шлаки, колошниковая пыль и др.) или естественные руды, прошедшие глубокую предварительную подготовку, например агломерацию (спекание пылевидных материалов), зейгерование (отплавление от крупных включений пустой породы) и др.

Горючее в первичных металлургических процессах является не только источником получения тепла, но оно играет и роль реагента восстановителя. Восстановление железа в доменном процессе происходит за счет углерода, так же как и при восстановлении олова из оловянных руд, меди из окисленных медных руд, цинка из цинковых руд.

При первичных процессах в качестве горючего применяется кокс, древесный уголь, каменный уголь и антрацит. При вторичных металлургических процессах употребляется газообразное и жидкое топливо, которое служит только для получения тепла.

Флюсы называются вещества, которые добавляются для удаления примесей, находящихся в руде, и золы горючего. Флюсы дают с примесями и золой силикатные соединения — шлаки, которые в температурных условиях металлургической печи образуют расплавленную массу, легко отделяющуюся от металла.

Шлаки играют огромнейшую роль в металлургии, так как от их состава и физических свойств (плавкость и вязкость) в значительной мере зависит качество металла. Поэтому металлурги при расчете шихты, т. е. необходимой смеси сырых материалов для выплавки того или иного металла, основное внимание обращают на получение надлежащего шлака. Шлаки представляют собой смесь силикатных соединений различных окислов металла. Различают основные шлаки, в которых количество основных окислов (CaO , MgO , FeO и др.) выше количества кислых окислов (SiO_2 , TiO_2 и др.), и кислые, имеющие обратное соотношение окислов. Окись алюминия в металлургическом процессе играет роль амфотера, т. е. при преобладании основных окислов над кремнеземом она выступает как кислый фактор, при преобладании же кислых окислов она играет роль основания.

Принято также деление шлаков по химическому составу: если отношение количества кислорода, связанного с кремнеземом, к количеству кислорода, связанного с основаниями, равно 1:1 ($2RO \cdot SiO_2$), то шлак называется однокремнеземиком; при отношении 2:1 ($RO \cdot SiO_2$) — двукремнеземиком; при отношении 1:2 ($4RO \cdot SiO_2$) — полукремнеземиком и т. д.

Имеется ограниченное количество руд, примеси которых вместе с золой горючего дают возможность получать шлак надлежащего состава (самоплавкие руды). Обычно к рудам в качестве флюсов необходимо добавлять известняк, кварциты, доломиты и др.

А. Производство чугуна, железа и стали

На рис. 153 представлена наиболее типовая схема получения 100 кг стали и переработки ее в различные изделия. Сырые материалы (руда, кокс и флюсы) поступают в доменный цех, где переплавляются в доменной печи на чугун. Чугун представляет собой сплав железа и углерода с содержанием углерода не выше 6,6% и с небольшим количеством кремния, марганца, серы и фосфора. Чугун обладает слабыми механическими качествами, вследствие чего непосредственно для изготовления чугунных изделий идет лишь около 10% всего количества выплавляемого чугуна. Основная же масса чугуна поступает на передел в железо и сталь, отличающиеся от чугуна содержанием углерода: железо содержит углерода не выше 0,3% и сталь — не выше 1,7%¹. Понижение содержания углерода сообщает металлу вязкость, что повышает его механические качества, уменьшая твердость. Для повышения твердости железо и сталь подвергают термической обработке — закалке. Передел чугуна осуществляется обычно в мартеновских печах или в ретортах Бессемера (кислый, или бессемеровский процесс и основной, или томасовский процесс). Расплавленная сталь разливается в чугунные формы (изложницы) и по охлаждении в виде слитков поступает в прокатный цех, где путем давления и волочения в специальных станах получают различные прокатные изделия: рельсы, балки, полосовое железо, листовое железо, проволоку и др.

Производство чугуна

Доменный процесс

Задачей доменного процесса является восстановление соединений железа, находящихся в шихте, до металла и отделение полученного металла от пустой породы руды и золы топлива. Этот процесс осуществляют в доменных печах, принадлежащих к типу шахтных печей. Физико-химические и термические условия доменной печи не позволяют получать чистое железо. В доменной печи имеются зоны различных температур от 1800 до 150° и сильно вос-

¹ Деление это условно. В настоящее время в технике сплавы железа, содержащие выше 1,7% углерода, называются чугуном, а ниже 1,7% — сталью.

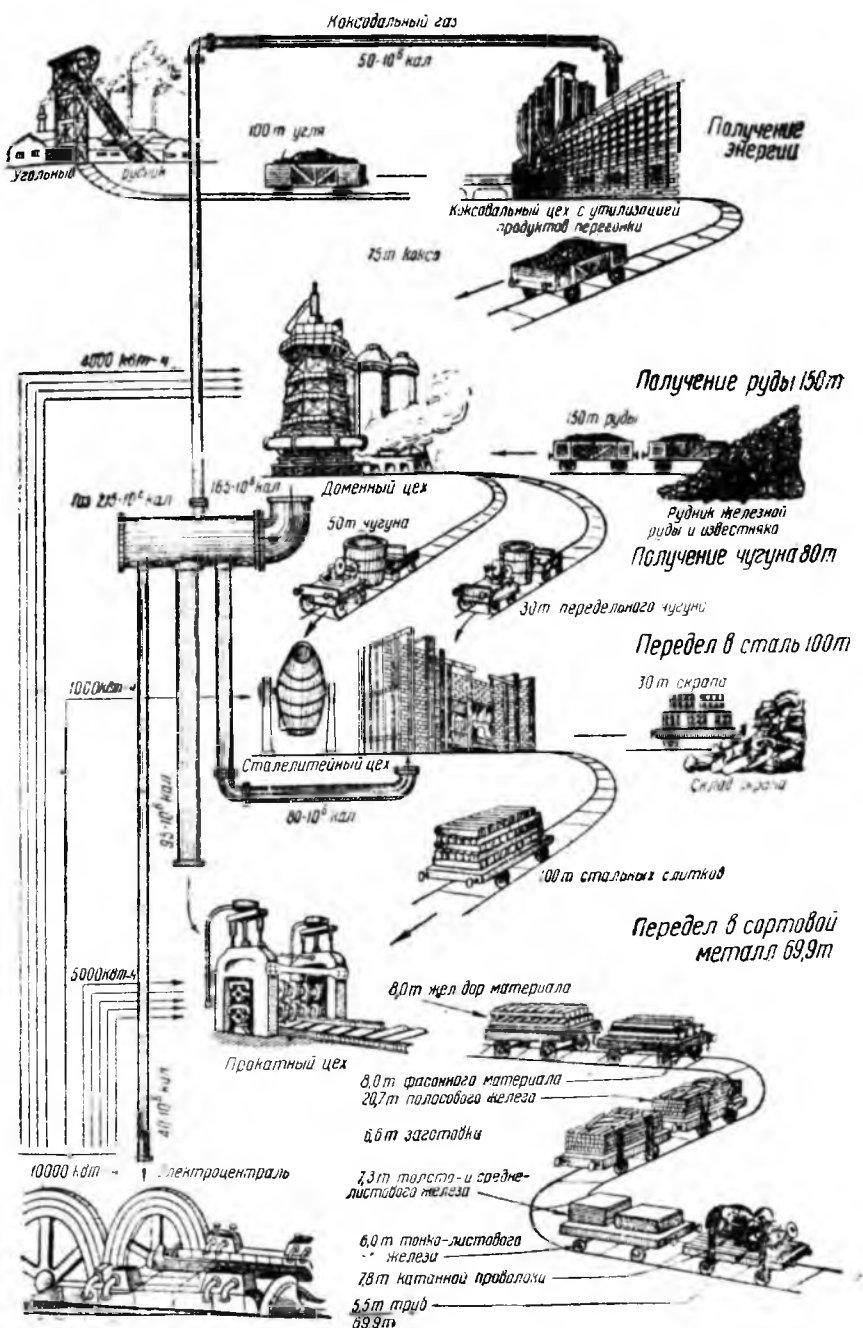


Рис. 153. Схема получения чугуна и передела его в различные стальные изделия.

становительная среда вследствие наличия углерода топлива. Восстановленное железо насыщается углеродом (науглероживается), причем в этих условиях происходит восстановление в той или иной мере и других элементов: кремния, марганца, серы, фосфора и др., которые присоединяются к науглероженному железу.

Сырые материалы. Главнейшими сырыми материалами являются: железные руды, горючее и флюсы. Основные показатели при оценке качества железных руд следующие:

1. Чем больше руда содержит железа, тем она лучше; вследствие этого руды, содержащие 60—65% железа, называются богатыми; 50% — нормально богатыми; 40% — бедными.

2. Чем меньше вредных примесей (серы, фосфора, мышьяка), тем руда ценнее. В отношении фосфора имеется исключение, так как иногда при выплавке литейных чугунов содержание некоторого количества фосфора является желательным. Кроме того, если руды содержат фосфор в количестве, позволяющем получать чугун с содержанием фосфора около 2%, то такие руды могут с большим успехом переплавляться на томасовский чугун.

3. Чем ближе состав пустой породы к составу необходимого шлака для выплавки чугуна определенного сорта, тем ценнее руда.

4. Руда должна иметь определенные размеры кусков, обладать хорошей пористостью, механической прочностью и не самоизмельчаться при нагреве до высоких температур.

Наиболее распространенными природными железными рудами являются: бурые, красные, магнитные и шпатовые железняки.

Бурые железняки представляют собой руды, в которых железо находится в виде гидратов окиси: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (лимонит), $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гетит) или $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (туррит). Обычно бурые железняки являются небогатыми рудами, но содержат различные ценные примеси, вследствие чего они в большинстве случаев принадлежат к числу комплексных руд.

В СССР наиболее крупными месторождениями бурых железняков являются: Бакальское (Южный Урал), Керченское и Халиловское (Южный Урал).

Красные железняки представляют собой руды, в которых железо находится в виде безводной окиси железа Fe_2O_3 .

Крупнейшим месторождением красного железняка является Кривой Рог (Украина), на базе которого работает почти вся южная металлургия. Криворожские руды отличаются высоким содержанием железа (50—70%) и низким содержанием серы (не более 0,1%) и фосфора (0,01—0,1%).

Магнитные железняки содержат железо в форме безводной закиси-окиси железа Fe_3O_4 . Иногда встречаются магнитные железняки, окисленные под влиянием выветривания (мартиты). Крупнейшие месторождения магнитных железняков находятся на Урале (горы Магнитная, Высокая и Благодать). Обычно магнитные железняки относятся к богатым рудам. Запасы руд горы Магнитной, на базе которых построен величайший в мире Магнитогорский металлургический завод им. Сталина, исключительно велики.

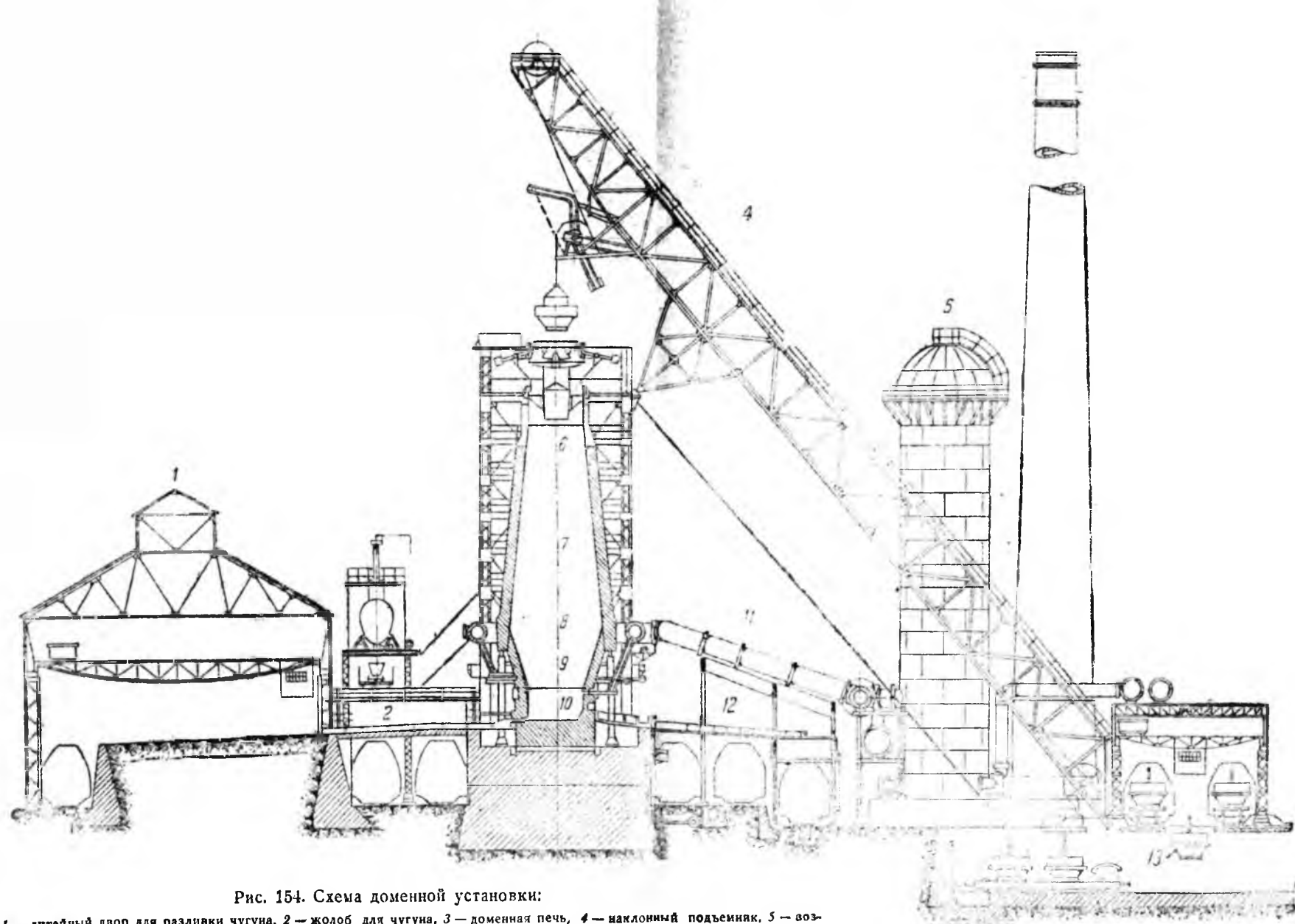


Рис. 154. Схема доменной установки:

1 — литейный двор для разливки чугуна, 2 — жолоб для чугуна, 3 — доменная печь, 4 — наклонный подъемник, 5 — воздухонагреватель, 6 — колошник, 7 — шахта, 8 — распар, 9 — заплечики, 10 — горн, 11 — воздуховод горячего дутья, 12 — жолоб для шлака, 13 — бады.

Шпатовые железняки, в которых железо находится в форме углекислой соли, не играют большой роли в металлургии ввиду ограниченности запасов. Они употребляются в химической промышленности, например в качестве катализатора при получении водорода по железо-паровому способу, так как после обжига они дают богатую и пористую руду.

Кроме перечисленных руд в доменную плавку идут различные суррогаты железных руд: шлаки сварочных и мартеновских печей, окалина и др. В настоящее время для выплавки чугуна в большом количестве начинают применяться пиритные огарки, получающиеся в сернокислотном производстве. Так как в большинстве случаев пиритные огарки содержат медь, то при использовании их в доменных печах получают высококачественный медистый чугун. Часто для получения чугунов с определенным содержанием марганца при доменной плавке добавляется марганцевая руда Чиатурского (Кавказ) и Никопольского (Украина) месторождений. Примерный состав некоторых руд приведен в табл. 39.

В качестве горючего в доменном процессе применяется, главным образом, кокс. В настоящее время кокс частично заменяется антрацитом, сырым или термически подготовленным по методу, разработанному советскими инженерами. Для выплавки высококачественных чугунов применяется древесный уголь. Опытные плавки показали возможность применения в доменном деле торфа и торфяного кокса.

На юге СССР, где металлургия работает на сравнительно сернистом коксе и на рудах, в которых пустая порода состоит в основном из кремнекислоты, в качестве флюсов употребляются известняки, содержащие до 95% CaCO_3 . В последнее время в целях получения более жидких шлаков начинает входить в практику применение доломитизированных известняков, содержащих до 10% окиси магния. Наиболее известными месторождениями металлургических известняков являются: Еленовское, Каракубское (Донбасс), Балаклавское (Крым), Ивановское и Агаповское (Урал). При выплавке чугуна на древесном угле иногда употребляются кремнекислые флюсы — кварциты, песок и др. Особое внимание при выплавке в настоящее время обращено на подготовку сырых материалов: дробление и просев, агломерацию и брикетирование рудной пыли и мелочи, улучшение восстанавливаемости руд путем агломерации и обжига.

Схема доменного процесса. На рис. 154 представлена схема доменной установки. Сырые материалы подаются бадьями 13 по наклонному подъемнику 4 на верх печи 3 и через соответствующий затвор (конус) загружаются в печь. Доменная печь представляет собой шахтную печь, внутреннее очертание которой (профиль) является сочетанием цилиндров и усеченных конусов. В последних конструкциях доменных печей профиль приближается к цилиндрическому. Верхняя цилиндрическая часть носит название колошника. Далее следует шахта 7, представляющая собой усеченный конус. Шахта соединяется с другим усеченным конусом, называемым заплечиками 9, посредством цилиндрического пояса 8 — распара. Нижняя часть 10 доменной печи, имеющая цилиндрическую

Химический состав некоторых руд

Наименование	Содержание в %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	Mn	P	S
Красный железняк Кривого Рога	4,10	1,10	0,39	0,10	64,61	0,19	0,04	0,035
Красный железняк с Верхнего озера (США)	12,52	2,07	0,45	0,53	55,8	0,1	0,3	0,03
Бурый железняк Лотарингии (minette) . . .	14,7	1,38	21,3	0,3	21,46	—	0,48	0,06
Магнитный железняк из Данеморы (Швеция) .	9,0	3,5	10,0	4,4	49,4	2,6	—	0,013
Марганцевая руда Никопольского месторождения	8,5	10,34	—	—	2,24	44,19	0,34	—
Марганцевая руда из Бразилии	0,52	2,21	0,7	1,05	4,95	55,4	0,03	—
Марганцевая руда из Индии	8,15	1,31	0,42	—	4,79	54,96	0,07	0,016

форму, называется горном. В верхней части горна имеются 8—12 отверстий для вдувания воздуха (фурмы), в нижней части имеется отверстие для выпуска шлака, еще ниже расположено отверстие для выпуска чугуна. Воздух нагнетается в доменную печь по трубе 11 воздуходувками под давлением до 1 ат. Он предварительно нагревается в воздухонагревателях Коупера 5 до 700—800°. Чугун выпускается по жолобу 2 на литейный двор 1 или в ковши, шлак выпускается по жолобу 12 в ковши. Под печи называется лещадью.

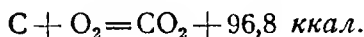
Существует несколько способов подачи сырых материалов, но наиболее распространена подача в скипах или в бадьях по наклонному мосту. Сырые материалы (руда горючее, флюсы) загружаются порциями, причем одна порция, состоящая из трех слоев (руды, горючее, флюсы), носит название колоши. Обычно размер колоши равен $\frac{1}{30}$ объема доменной печи. Соотношение между рудой, горючим и флюсами устанавливается особым расчетом, так называемым расчетом шихты. Состав шихты зависит от многих факторов, главнейшими из которых являются качество сырых материалов и заданное качество выплавляемого чугуна. Сырые материалы заполняют почти весь объем доменной печи и по мере хода процесса продвигаются сверху вниз. Как только в верхней части печи освобождается место для одной колоши, производят новую загрузку. Доменный процесс является непрерывным, и доменная печь может работать от момента пуска и до капитального ремонта около 10 лет.

Воздух, поступаая через фурмы в доменную печь, встречает раскаленные куски горючего и сжигает его, вследствие чего развивается температура до 1800°.

Ввиду избытка горючего происходит неполное сгорание, и получающиеся газы состоят почти только из окиси углерода (35%) и азота (65%). Газы, поднимаясь вверх, встречают сырые материалы, нагревают их и восстанавливают руду до металла. Распределение температур в доменной печи по высоте примерно следующее: температура фурменного пояса 1800°, залпечиков 1000°, распара 900°, нижней части шахты 800°, средней 600° и колошника 150—200°.

Основные реакции доменного процесса протекают следующим образом.

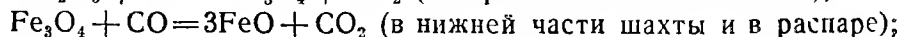
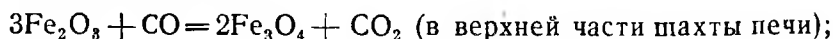
1. Воздух, встречая куски раскаленного горючего в горне доменной печи, реагирует с углеродом по уравнению:



CO₂ с избытком углерода дает окись углерода:



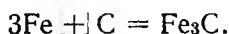
2. Газы, омывая сырые материалы, восстанавливают окислы железа по схеме:



$\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ (в распаре, в заплечиках и в горне);
 $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ (в заплечиках и в горне).

Помимо окислов железа частично восстанавливаются и другие окислы: MnO , SiO_2 , P_2O_5 и SO_2 .

Восстановленное железо в виде расплавленных капель стекает в горн и, омывая по пути куски кокса, науглероживается по реакции:



Кроме того, железо растворяет марганец, кремний, фосфор и серу и в виде чугуна собирается на лещади доменной печи. Расплавленный шлак, имеющий меньший удельный вес, чем чугун, собирается над чугуном. Масса чугуна и шлака выпускается в специальные ковши периодически: чугун — через 4 часа, шлак — через 2 часа. Чугун затем поступает на разливочную машину для разлива в чушки или же для передела в сталь жидким поступает в мартеновские печи или бессемеровские реторты. Иногда чугун разливают непосредственно из печи в песчаные формы на литейных дворах, расположенных у доменных печей. Шлак поступает на грануляцию или же на свалку. Гранулированный шлак применяется для изготовления шлакового кирпича и шлако-портланд-цемента.

Получающиеся в результате плавки доменные газы состоят примерно из 30% CO , 6—9% CO_2 , 1—2% H_2 , 1—2% CH_4 и азота. Теплотворная способность их 1000 ккал/м³. Доменные газы с успехом применяются для нагрева коуперов, коксовых печей, мартеновских печей, нагревательных печей в прокатных цехах, паровых котлов и в двигателях внутреннего сгорания. Так как доменные газы по выходе из печи содержат пыль в количестве до 50 г/м³, то газ подвергают очистке, сначала грубой в так называемых сухих газоочистителях, а затем тонкой в мокрых газоочистителях типа Тайзен или в электроочистителях типа Коттреля или же путем фильтрации через ткани (бета-фильтры).

В настоящее время в СССР разрабатывается интересная проблема применения кислорода в доменной печи. Если содержание кислорода в дутье вместо 21% (при дутье воздухом) повысить до 60%, то можно получить доменные газы с содержанием окиси углерода и азота в отношении 3:1. Если этот газ подвергнуть затем конверсии, то можно получить готовую азото-водородную смесь для синтеза аммиака.

Основными показателями, характеризующими размеры доменных печей, являются: полная высота, диаметр горна, полезный объем и суточная выплавка чугуна. Полной высотой доменной печи считают расстояние от лещади печи до верхней площадки загрузочного аппарата. Расстояние от лещади печи до верхнего уровня шихты называют полезной высотой. Объем печи от лещади до верхнего уровня шихты носит название полезного объема печи.

В настоящее время в СССР доменные печи, работающие на коксе, строятся по двум типовым проектам, основные данные которых представлены в табл. 40.

Таблица 40

Основные размеры типовых доменных печей в СССР

Наименование показателей	Первый тип	Второй тип
Полная высота, м	28,5	31,0
Диаметр горна, м	7,0	8,0
Полезный объем, м ³ . . .	930	1300
Суточная выплавка передельного чугуна, т . . .	950	1600

Доменные печи, работающие на древесном угле, ввиду его слабых механических свойств имеют гораздо меньшие размеры: полезная высота их от 18 до 22 м, диаметр горна от 2 до 3,6 м, полезный объем от 80 до 221 м³. Суточная выплавка чугуна в этих печах составляет всего от 40 до 160 т. Для оценки работы доменных печей вычисляют коэффициент использования полезного объема печи, который получается делением полезного объема в м³ на суточную выплавку в т. Таким образом, чем меньше получается коэффициент, тем лучше работа печей.

На основе широкого развития стахановских методов работы советская металлургия резко увеличила производительность доменного процесса. Отдельные печи достигали коэффициента использования полезного объема в 0,5.

Одной из основных задач рационализации доменного процесса является снижение расхода горючего на единицу чугуна, который сейчас колеблется в пределах 0,8—1 т кокса на 1 т чугуна. Значительное снижение расхода горючего может быть достигнуто применением для дутья горячего воздуха с температурой 900—1000°. Нагрев воздуха осуществляется в аппаратах Коупера, в которых происходит периодическое сжигание доменного газа и периодическое пропускание воздуха, идущего в доменную печь.

На рис. 155 представлена схема коупера. По трубе 1 в коупер поступает газ, который сгорает в камере 6, а продукты горения, опускаясь по каналам камеры с насадкой 7, уходят в дымоход 3. Когда насадка нагреется, газоход 1 и дымоход 3 закрываются шиберами, и в коупер впускают воздух из воздухоудовки, который входит через отверстие 4, проходит каналы насадки 7 и уходит нагретым из коупера по трубе 5.

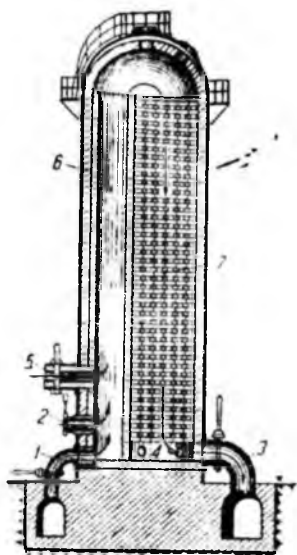


Рис. 155. Схема воздухонагревателя Коупера:

1 — впуск газа, 2 — впуск воздуха для горения газа, 3 — дымоход, 4 — впуск холодного дутья, 5 — выход горячего дутья, 6 — камера сгорания, 7 — камера с насадкой.

Сорта чугунов

Выплавляемые в доменных печах чугуны по химическому составу делятся на три основных вида: литейные, пердедельные и специальные.

К литейному чугуну относится доменный чугун, идущий в литейные мастерские для изготовления отливок. По стандарту СССР (ОСТ 497, 498, 499) литейные чугуны, выплавленные на коксе, делятся на пять марок: № 00, № 0, № 1, № 2 и № 3, а выплавленные на древесном угле — на четыре марки: № 0, № 1, № 2, № 3. Коксовые чугуны в зависимости от марки содержат 1,25—4,5% кремния, 0,5—0,8% марганца, 0,1—0,3% фосфора и 0,03—0,06% серы. Для чугунов, выплавленных на кузнечном коксе, содержание фосфора колеблется от 0,4 до 0,7% и марганца — от 0,75 до 1,25%.

Чугуны, выплавленные на древесном топливе, содержат 1,25—2,5% кремния, 0,25—1,5% марганца, 0,12—0,8% фосфора и до 0,04% серы. Чугуны, содержащие до 0,1% фосфора, носят название гематитовых. Фосфор сообщает чугуну жидкотекучесть, что способствует хорошему заполнению форм. Сера, наоборот, делает чугуны густыми.

Кремний является необходимой примесью, так как он способствует распаду химического соединения углерода с железом (цементита), благодаря чему достигается минимальная усадка и получается менее хрупкая отливка.

Для кислотоупорных и щелочеупорных аппаратов и сосудов употребляется чугун, содержащий 14—16% Si и 0,5—0,7% C (силекс) или 15,5—18% Si и 0,2—0,4% C (ферросилид), а также ряд чугунов, содержащих 32—35% хрома (хромистый чугун), 15% никеля и 4,0% меди (монель-чугун), 3,0% хрома, 15% никеля и 4,5% меди (нималь-чугун).

Чугуны, подвергающиеся переделу в сталь, называются пердедельными. В зависимости от способа передела различают мартеновские, бессемеровские и томасовские чугуны.

Химический состав мартеновских чугунов колеблется в следующих пределах: 0,5—2,0% кремния, 1,2—2,5% марганца, до 0,3% фосфора, до 0,08% серы.

Химический состав бессемеровских чугунов колеблется в пределах: 1,25—2,0% кремния, 1,0—1,5% марганца, не выше 0,08% фосфора и не выше 0,05% серы.

К специальным чугунам относятся чугуны, содержащие повышенное количество кремния или марганца или же содержащие специальные примеси, например хром и никель при плавке халиловских руд или ванадий и титан при плавке уральских титаномagneитов.

По стандарту для южных коксовых чугунов (ОСТ 497) имеется 5 сортов специальных чугунов: ферросилиций (10—14% Si); ферромарганец (75—82% Mn); зеркальный низкопроцентный (10—14% Mn); зеркальный высокопроцентный (18—22% Mn) и силикошпигель (10—12% Si и 8—21% Mn). Они содержат 0,18—0,42% фосфора и 0,03—0,05% серы. Эти чугуны употребляются, главным

образом, при производстве стали и литья, в первом случае как раскислители для освобождения стали от окислов железа, а во втором случае — как добавки для внесения в литье определенных количеств кремния или марганца.

Производство стали

Сущность процесса получения стали из чугуна заключается в уменьшении содержания углерода путем окисления и в удалении до возможных пределов серы и фосфора.

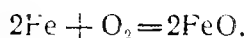
В зависимости от применяемых методов окисления существуют следующие основные способы передела чугуна в сталь: мартеновский, бессемеровский и томасовский.

В мартеновском способе окисление углерода и других примесей осуществляется за счет твердых окислителей (руды, окалины и др.), специально добавляемых в шихту, а в бессемеровском — за счет кислорода воздуха, продуваемого через слой металла. Как в первом, так и во втором случае углерод окисляется до окиси углерода и угольной кислоты, удаляющихся вместе с газами. Остальные примеси при окислении переходят в шлак (кремний в виде SiO_2 , марганец — в виде MnO). Для того чтобы максимально освободиться от примесей серы и фосфора, необходимо в шлаках иметь избыток окиси кальция (так называемые основные шлаки); в этом случае в шихту добавляют известняк или известь. Если же шлаки будут кислые, то вся сера и фосфор, находящиеся в чугуне, останутся в стали. Вследствие этого различают кислые и основные процессы передела чугуна в сталь. Первые возможны только для малофосфористых и малосернистых чугунов. Кислый и основной мартеновские способы осуществляются в мартеновских печах, отличающихся друг от друга лишь футеровкой. В первом случае вся футеровка печи выполнена из диоксида кремния, а во втором случае под и стены печи выложены из магнезита или доломита. Под бессемеровским процессом понимают только кислый процесс, основной же процесс носит название томасовского. Бессемеровский и томасовский процессы осуществляются в ретортах, часто называемых грушами или конверторами Бессемера.

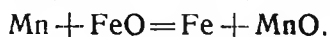
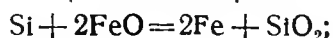
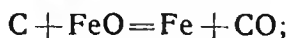
Бессемеровский процесс

Бессемеровский процесс протекает по следующей схеме: жидкий чугун заливается в реторту Бессемера, находящуюся в горизонтальном положении. После этого пускают через сопла, имеющиеся в днище, дутье и вращением при помощи специальных механизмов устанавливают реторту в вертикальном положении. Кислород воздуха, проходя через всю толщу металла, обеспечивает проведение необходимых реакций. Давление дутья составляет от 2 до 4 ат в зависимости от толщины слоя металла.

В первую очередь окисляется некоторое количество железа по реакции:



Образующаяся закись железа растворяется в общей массе металла и реагирует с примесями по уравнениям:



Теплота, выделяющаяся при этих реакциях, достаточна и используется для проведения всего процесса.

Тепловой эффект процесса зависит от содержания в чугуне кремния и марганца. При выгорании 1% кремния, содержащегося в чугуне, выделяется такое количество тепла, которое нагревает всю массу чугуна на 200°. Окисление такого же количества марганца дает тепла в 3 раза меньше, а окисление углерода—в 10 раз меньше. Так как заливаемый в реторту чугун имеет температуру 1250—1300°, а выплавляемая сталь должна иметь температуру не ниже 1600° (с уменьшением количества углерода температура плавления стали повышается), то только для обеспечения нагрева массы металла необходимо иметь в чугуне содержание кремния не ниже 1,8%. На практике содержание кремния в чугуне для бессемеровского процесса должно быть от 2 до 3%, так как часть тепла теряется путем излучения и в отходящих газах. Уменьшение содержания кремния возможно за счет подогрева чугуна перед заливкой в конвертор.

Получающиеся окислы кремния и марганца образуют с некоторым количеством железа шлаки, всплывающие над слоем металла. После установления необходимого количества углерода, которое контролируется спектроскопическим анализом газов, выходящих из реторты, процесс считают законченным. Тогда устанавливают реторту в горизонтальное положение и прекращают дутье. Так как в массе полученной стали находится довольно значительное количество закиси железа, то для удаления ее в расплавленную сталь добавляют ферросплавы (ферросилиций или ферромарганец), которые раскисляют сталь. Раскисление происходит за счет взаимодействия окиси железа с кремнием и марганцем. Иногда в качестве раскислителей служат алюминий, ферротитан и другие ферросплавы. После раскисления сталь выливается в ковш, в который добавляют еще некоторое количество раскислителя, и после этого сталь разливают по чугунным формам — изложницам. Бессемеровский процесс является весьма быстрым процессом. От заливки чугуна в реторту и до получения стали требуется всего 15—20 мин. При обычной емкости реторты в 20 т жидкого чугуна удается сделать около 40 плавов в сутки и получить таким образом до 800 т стали. В настоящее время емкость конверторов увеличивают до 40—50 т.

Устройство бессемеровской реторты несложно (рис. 156). Реторта представляет грушевидный сосуд из котельного железа, футерованный динасовым кирпичом 1; через верхнюю открытую часть сосуда 2, называемую горловиной, происходит заливка чугуна, выход газообразных продуктов во время продувки и выпуск стали, причем для выпуска стали реторту переворачивают. Нижняя часть—

днище 3 имеет ряд отверстий (сопла), через которые по трубе 4 вдувается воздух. Кроме конверторов сквозного дутья имеются конверторы бокового (поверхностного) дутья — конверторы Роберта и Тропенаса.

Несмотря на непродолжительность процесса и несложность производства распространению бессемеровского способа мешает следующее.

1. Для получения чугунов, содержащих 2—3% кремния, требуется излишний расход кокса в доменных печах.

2. Чугуны должны содержать не более 0,05% серы и не более 0,08% фосфора, что не всегда бывает возможно.

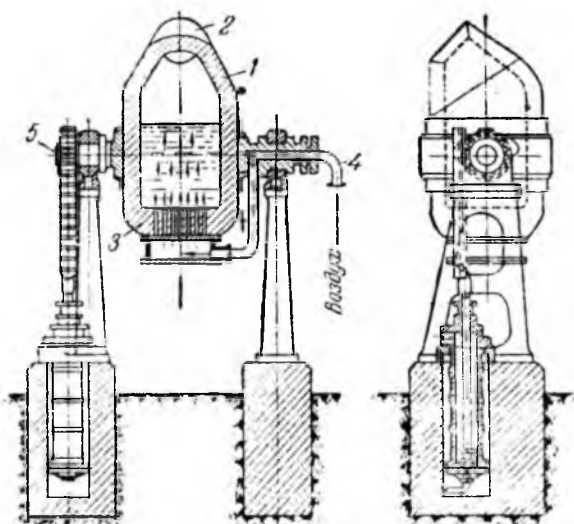


Рис. 156. Схема реторты (конвертора) Бессемера;

1 — футеровка, 2 — горловина, 3 — днище, 4 — вход воздуха, 5 — приспособление для вращения реторты.

3. Ввиду интенсивного окислительного процесса при продувании воздуха через массу расплавленного металла происходит большой угар металла, так что выход стали в среднем составляет 90% от веса чугуна.

4. Получение малоуглеродистых сталей связано с еще большим угаром железа, вследствие чего при бессемеровском процессе получают сталь с содержанием углерода выше 0,15%.

5. Так как полученная жидкая сталь содержит много закиси железа, то для раскисления ее требуется большой расход ферросплавов. При содержании окиси железа выше 0,5% сталь при штамповке, ковке и прокатке дает трещины.

Однако этот процесс с достаточной выгодой может быть применен для чугунов с содержанием около 2% фосфора, так как

в этом случае получают шлаки, применяемые в качестве удобрения. Переработка фосфористых чугунов в реторте Бессемера предложена в 1878 г. Томасом, вследствие чего процесс назван томасовским. Этот процесс заключается в том, что при продувке чугуна добавляется известь в количестве 12—15% от веса чугуна, которая связывает окислы фосфора, получающиеся при окислении фосфора в чугуне, и переводит их в шлак. Количество шлаков составляет около 25% от веса чугуна. Таким образом получают шлаки, содержащие не менее 14—16% P_2O_5 , в которых фосфорная кислота связана с известью в форме, усвояемой растениями. Для того чтобы иметь высокое содержание фосфора в шлаках, чугун не должен содержать выше 0,5% кремния. Тепло, необходимое для процесса, получается за счет окисления фосфора. При выгорании 1% фосфора температура массы металла повышается на 150°. Реторта Бессемера для томасовского процесса футеруется магнезитом или доломитом. В СССР томасовский процесс осуществлен на Керченском заводе, использующем богатейшие керченские фосфористые железные руды.

Мартеновский процесс

Мартеновский процесс может быть рудным, скрапным и рудно-скрапным. При рудном процессе шихта, идущая на выплавку стали, состоит из чистого чугуна или из чугуна с добавкой 20—30% скрапа, т. е. старого железного лома, обрезков, стружек и пр. В этом случае для окисления углерода и примесей приходится добавлять от 18 до 30% высокопроцентной железной руды. При скрапном процессе, наоборот, в шихте содержится не менее 70% скрапа и не более 30% чугуна. Если в скрапе имеется много ржавчины или окалины, то обходится без добавки руды или добавляю не больше 10%. При рудно-скрапном процессе шихта содержит примерно равные количества скрапа и чугуна.

Схема рудного основного процесса следующая. Чугун в жидком или твердом виде загружается в нагретую до 1600—1700° мартеновскую печь, затем добавляется скрап, руда и известь в количестве 20—25% от веса чугуна. Вначале, благодаря воздействию печных газов, происходит окисление углерода и примесей и образование шлака, затем окисление происходит за счет окислов железа в шлаке. Схема реакций примерно та же, что и в бессемеровском процессе, только необходимые окислы железа не получаются в результате процесса, а загружаются в виде руды. Процесс выгорания примесей контролируется экспресс-лабораторией, имеющейся в каждом современном мартеновском цехе. Содержание углерода определяется в течение 3 минут. После достижения определенного состава стали удаляют шлак, добавляют ферросплавы для раскисления и выпускают сталь в ковш, из которого разливают ее в изложницы (получают слитки до 7 т весом).

Мартеновский процесс допускает точную регулировку состава получаемой стали, поэтому практически можно получать сталь любых сортов и даже почти чистое железо (так называемое армко-железо содержит 99,95% Fe).

Плавка стали производится в мартеновских печах, принадлежащих к типу пламенных печей. На рис. 157 представлена схематически мартеновская печь. Верхняя часть мартеновской печи, так называемое плавильное пространство 1, представляет собой прямоугольную камеру, выложенную огнеупорным кирпичом. Если печь предназначена для кислого процесса, то футеровка делается из динаса, а если для основного процесса, то из магнезита.

Дно плавильного пространства печи называется ее подом 2, а верх — ее сводом 3. Передняя стенка имеет ряд отверстий —

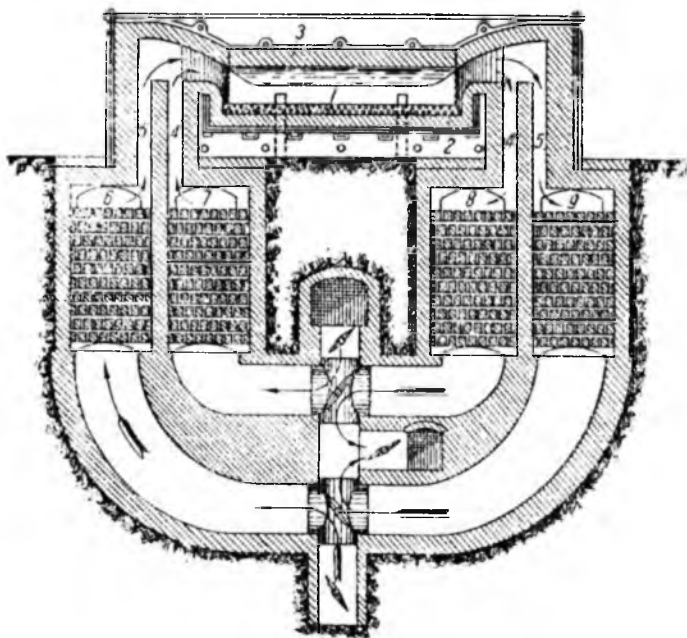


Рис. 157. Схема мартеновской печи:

1 — плавильное пространство, 2 — под печи, 3 — свод печи, 4, 5 — каналы для подвода газа и воздуха и для отвода продуктов сгорания, 6, 7, 8, 9 — регенераторы.

окон для загрузки шихты. Окна закрываются крышками, в которых имеются отверстия для наблюдения за процессом. Задняя стенка имеет отверстие для выпуска готовой стали и шлаков. Боковые стенки имеют по два отверстия (каналы — головки 4 и 5): одно для входа генераторного, доменного или коксового газа, а другое — для входа воздуха, необходимого для сжигания этого газа. В нижней части печи находятся регенераторы 6—9, представляющие собой четыре камеры с насадкой из шамотного кирпича. Регенераторы служат для нагревания поступающих в печь газов и воздуха за счет тепла отходящих газов, имеющих температуру около 1600° . Работа регенераторов происходит следующим образом: если воздух пропускают через регенератор 6 и газ через регенератор 7, то они нагреваются и поступают в печь, где сгорают, образуя факел с температурой $1700—1800^{\circ}$. Продукты сгорания

уходят в отверстия противоположной стенки и поступают в регенераторы 8 и 9. Через 20—30 мин. переключают воздух и газ на регенераторы 8 и 9, а продукты горения поступают уже в охлажденные регенераторы 6 и 7 и нагревают их. Таким образом происходит регенерация тепла отходящих газов. Так как выходящие из регенераторов продукты горения имеют температуру 500—600°, то для полного использования тепла их направляют в паровые котлы. Современные мартеновские печи дают за одну плавку 150 и 250 т стали; имеются печи и на 400 т. Основным показателем, характеризующим размеры печи, является площадь пода.

Благодаря развитию стахановских методов работы (сталевары Макар Мазай, Чайковский и др.) резко увеличилась производительность печей. Если в 1913 г. средний суточный съем стали с 1 м² площади мартеновской печи был 1,85 т, то в 1936 г. съем стали достиг 4,6 т, а на отдельных печах — 12—15 т.

Плавка стали в электрических печах

В настоящее время для получения высококачественных углеродистых и специальных сталей широко используются электрические печи. Источником тепла для проведения металлургического процесса здесь служит электрическая энергия, вследствие чего процесс получения стали упрощается и улучшаются условия для точного регулирования режима плавки. Здесь отсутствуют вредные примеси, вносимые генераторными газами и нефтью при мартеновском процессе. Отсутствует также сильно окислительная газовая среда, вследствие чего сталь получается с меньшим содержанием закиси железа. Благодаря возможности точно регулировать количество подаваемой электрической энергии, а следовательно и температуру плавки, создаются условия для точной регулировки выгорания примесей. В электрической печи легко можно достигнуть высоких температур — до 2000° и выше, что дает возможность работать на сильно основных шлаках, позволяющих более полно удалять серу и фосфор из стали. Ввиду того что расход электроэнергии на электроплавку стали довольно значителен, электрическая печь используется, главным образом, для рафинировки и получения специальной стали. Электросталеплавильный процесс мало отличается от обычного мартеновского процесса.

В странах, где электрическая энергия дешева, например гидроэлектроэнергия в Швеции, имеются электродомны для выплавки чугуна из руд.

Электрические печи, применяемые для получения стали, в зависимости от способа превращения электрической энергии в тепловую, разделяются на три: дуговые, печи сопротивления и индукционные. В дуговых печах тепло получается за счет вольтовой дуги; в печах сопротивления тепло выделяется при прохождении тока через проводники с большим электросопротивлением (уголь, графит, сплавы); в индукционных печах тепло выделяется при прохождении индуцируемого электрического тока через нагреваемый металл. Наибольшее распространение имеют дуговые печи.

Тигельная плавка

При получении особо важных сортов стали для ответственных деталей и инструментов прибегают к так называемой тигельной плавке. Шихта, являющаяся смесью различных сортов стали и специальных добавок, загружается в тигли, которые накрываются крышками, затем устанавливаются на под пламенной печи типа мартеновской, где и происходит плавление шихты и получается определенного сорта сталь. Одна печь вмещает от 20 до 100 тиглей общим весом до 50 кг стали. Плавка продолжается от 3 до 5 час. Эта плавка требует в 4—5 раз больше топлива, чем при мартеновском производстве. Для удешевления производства тигельной стали этот процесс комбинируют с электроплавкой.

В некоторых случаях для получения высококачественной стали прибегают к получению стали пудлингованием, т. е. способом, который существовал до изобретения мартеновского процесса. Пудлингование заключается в том, что передел чугуна в сталь и железо осуществляется в печах при температуре 1200—1300°, благодаря чему сталь получается не в расплавленном, а в тестообразном состоянии. При этом методе шлаки отжимаются на пресах. Полученное так называемое сварочное железо обладает высокими механическими качествами благодаря малому содержанию закиси железа и волокнистому строению. Производство сварочного железа плохо поддается механизации и связано с большой затратой рабочей силы и топлива. Пудлинговые печи дают до 20 т в сутки с затратой топлива до 80—90% от веса получаемого железа.

В настоящее время техническая мысль работает над вопросом получения железа и стали непосредственно из руд, минуя доменный процесс, методом прямого восстановления железных руд при умеренных температурах. Этот метод заключается в том, что измельченную железную руду восстанавливают углеродом или газами при температурах 800—1000° (для руд трудно восстанавливаемых — при 1200°), а затем после отделения части пустой породы и золы восстановителя на магнитном сепараторе полученную железную губку перерабатывают в электрических или мартеновских печах на железо или сталь. Для восстановления может быть применено любое твердое топливо (древесный уголь, каменный уголь, торф, вплоть до шелухи от подсолнухов), а также газообразное (водород, естественные газы, генераторные газы, газ коксовых печей и др.). Таким образом прямое восстановление железных руд в отличие от доменного процесса не требует только кокса или древесного угля и может поэтому развиваться в самых различных районах независимо от наличия коксующихся углей и лесных массивов. Восстановление железных руд может осуществляться в камерных печах типа коксовых, во вращающихся печах типа цементных, в ретортных, тоннельных и других печах. Сталь, выплавленная из железной губки, отличается высокими механическими качествами. Так, например, при добавке в обычную шихту мартеновских печей только 10% железной губки механическая прочность полученной стали увеличивается на 15—20%.

Ферросплавы

Под ферросплавами понимают сплавы железа с различными металлами, имеющими значение для раскисления сталей и получения специальных сталей и чугунов. Наиболее распространенными ферросплавами являются ферросилиций, содержащий от 12 до 90% кремния; ферромарганец, содержащий до 80% марганца; феррохром, содержащий около 60% хрома; ферровольфрам, содержащий до 85% вольфрама; ферромolibден, содержащий 50—65% молибдена, и феррованадий, содержащий 40—60% ванадия. Ферросплавы получают в электрических печах при плавке соответствующих руд, за исключением ферросилиция, феррохрома и ферромарганца, которые при условии затраты большого количества кокса могут выплавляться и в доменных печах. Плавка в электрических печах связана с затратой большого количества электрической энергии.

Б. Производство цветных металлов

Отличие технологии цветных металлов от технологии черных металлов заключается в гораздо большем разнообразии методов и процессов переработки руд.

В большинстве руд цветные металлы находятся в значительно меньшем количестве, чем железо в железных рудах. Руды цветных металлов, являясь комплексным сырьем, требуют применения комбинированных методов производства. Так, например, из медистых колчеданов центрального Урала и Казахстана можно получить кроме меди также чугун, а из отходящих газов производства можно получить серу или серную кислоту, мышьяк, золото и пр. Точно так же из полиметаллических руд Кавказа и Алтая, содержащих сульфиды Pb, Zn, Ag и др., можно в комплексном производственном процессе получить эти металлы раздельно, а также использовать сернистый газ, получающийся в качестве побочного продукта. Некоторые наши заводы частично уже работают на основе процессов комплексного использования сырья.

Производство меди

Применение и свойства меди

Большинство первичных медных руд представляет собой сульфиды, реже — серномышьяковосурьмяные соединения (блеклые руды). Окисленные руды, содержащие самородную медь, являются продуктом выветривания сульфидных руд и всегда служат лишь «шлапой» над месторождениями последних.

Месторождения медных руд в СССР находятся на Урале, в Средней Азии, на Кавказе и Алтае. Большое промышленное значение имеют медные руды Казахстана.

Медь и ее сплавы (латунь, бронза, мельхиор) имеют огромное применение в различных отраслях промышленности. Основным

потребителем является электротехническая промышленность, расходующая 50% всей меди. Медь и ее сплавы применяются в производстве снарядов и патронов, в химическом машиностроении и пр.

Медь обладает хорошей электропроводностью и теплопроводностью, легко поддается механической обработке резанием, прокаткой, ковкой, штамповкой и пр.

Медь с 3,45% закиси меди образует эвтектический сплав с темп. пл. 1062°. Медь растворяется в слабой азотной кислоте, в слабой соляной кислоте, а в присутствии воздуха также в наштавном спирте. Серная кислота медленно ее растворяет, а SO_2 при 500—600° легко образует CuSO_4 , Cu_2S и Cu_2O . Если нагреть медь, содержащую закись меди, в атмосфере водорода, то водород при действии на Cu_2O внутри куска образует пары воды, давление которых вызывает появление трещин и рванин (водородная болезнь).

Способы получения меди

Существует три метода получения меди из руд: пирометаллургический, гидрометаллургический и электролитический.

Первый метод применяется для руд, содержащих выше 2% меди, второй — для руд с содержанием меди менее 2% и третий — для богатых руд, т. е. содержащих около 60% меди. Последний способ теперь мало применяется для получения меди, но широко используется для рафинировки меди и получения чистой меди из ее солевых растворов.

Пирометаллургический метод осуществляется тремя способами: 1) обжигательно-восстановительным процессом; 2) пиритной плавкой; 3) полупиритной плавкой.

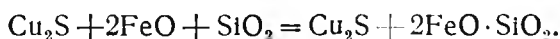
Обжигательно-восстановительный способ получения меди состоит из следующих операций: а) обжиг сырой или обогащенной руды, б) плавка полученного обожженного материала «на штейн» в ватер-жакетах или пламенных печах и в) плавка штейна в тех же печах или в конверторе на черновую медь, содержащую 95—98% Cu .

Основная цель обжига — окислить сернистое железо до закиси и окиси железа, а медь оставить в виде Cu_2S , а также удалить по возможности As и Sb .

Обжиг руды ведется в полочных механических печах, применяемых для обжига пирита при производстве серной кислоты. Наилучшая температура обжига 700—800°, так как более низкие температуры способствуют образованию сульфата меди, этому же способствует высокая концентрация SO_2 в газах.

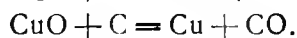
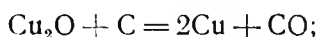
Следующая операция — плавка «на штейн», при которой производится возможно полное отделение Cu_2S от окислов железа и пустой породы. Эта операция основана на более высоком сродстве меди к сере, чем к кислороду (в отличие от железа), а также на способности закиси железа давать с кремнеземом легкоплавкие шлаки.

В результате этого процесса получают штейн и шлак. Процесс штейнообразования весьма сложен. Главнейшие реакции могут быть схематически представлены следующим суммарным уравнением:

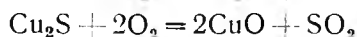
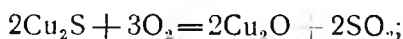


Процесс ведется в пламенных или шахтных печах (ватер-жакетах). В печи загружают обожженную руду, топливо (кокс, антрацит или древесный уголь) и флюсы (песок или кварциты). Иногда, при переработке бедных руд, во избежание большой потери меди в шлаках, плавку на штейн ведут два раза: сначала на бедный штейн (роштейн), состоящий из Cu_2S и FeS , а затем его переплавляют на богатый штейн (шпурштейн), представляющий собой почти чистую Cu_2S .

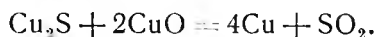
Переработка штейна на медь производится в ватер-жакетах, пламенных печах и конверторах. При переработке в аппаратах первых двух типов штейн предварительно обжигается до удаления всей серы, а затем продукт обжига восстанавливается углеродом:



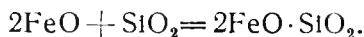
В последнее время большое распространение получила переработка штейна в конверторах. Сущность процесса заключается в частичном окислении Cu_2S в Cu_2O и CuO по уравнениям:



и в последующем взаимодействии полученных окислов меди с Cu_2S



Захись железа, находящаяся в штейне, образует с SiO_2 (флюсом) шлак:



Процесс ведется до тех пор, пока вся Cu_2S не восстановится до меди. Тепло, необходимое для процесса, выделяется, главным образом, при окислении железа и серы. Температура процесса 1200° . Конверторные шлаки содержат от 2 до 5% меди и используются вновь в шихте при плавке на штейн. Газы содержат до 15% SO_2 и могут применяться в производстве серной кислоты.

Ватер-жакеты. Ватер-жакеты относятся к типу шахтных печей. При малой мощности печи шахта имеет круглое, а при большой мощности — прямоугольное сечение. Шахты, начиная от колошниковой площадки, постепенно суживаются к низу таким образом, что стенки шахты образуют угол наклона 8—10°.

Шахта монтируется из склепанных или лучше из сварных листов котельного железа толщиной 8—12 мм в два ряда, таким образом, что между стенками циркулирует вода, откуда и название печи — ватер-жакет.

Благодаря такому охлаждению на внутренней стороне стенок образуется корка застывшего шлака, предохраняющая их от разрушения. Как и в доменной печи, этот слой застывшего шлака носит название *горни сажа*. Нижняя часть шахты, называемая *горном*, внутри футерована шамотным или другим огнеупорным кирпичом.

Некоторые печи имеют «передние» горны, представляющие собой резервуары из котельного железа, футерованные огнеупорными материалами с кварцевой изоляцией. Они непосредственно соединены с горном ватер-жакета и служат для лучшего разделения штейна от шлака.

В случае спаренной работы ватер-жакета с конвертором передний горн служит промежуточным резервуаром для штейна. Подвод воздуха, необходимого для процесса, производится через фурмы в области горна. Число фурм зависит от размеров поперечного сечения печи; расстояния между фурмами 25—35 см. Фурмы имеют диаметр около 10 см. Общий вид ватер-жакета представлен на рис. 158, где 1 — шахта, 2 — горн, 3 — отвод охлаждающей воды, 4 — воздухопровод, 5 — фурмы, 6 — жолоб для выпуска штейна и шлака.

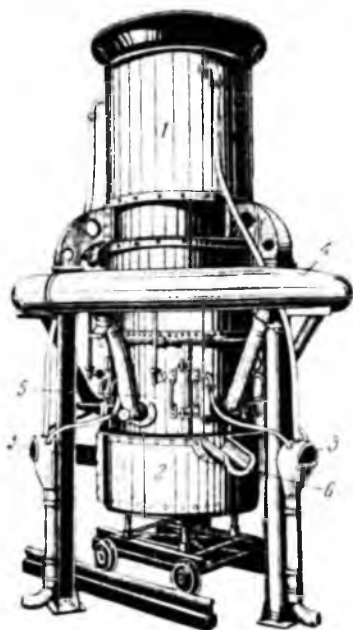


Рис. 158. Ватер-жакет:

1 — шахта, 2 — горн, 3 — отвод охлаждающей воды, 4 — воздухопровод, 5 — фурмы, 6 — жолоб для выпуска штейна и шлака.

Пламенные печи. Пламенные печи отражательного типа начинают все больше и больше входить в практику. Это объясняется тем, что ватер-жакеы требуют окускованной руды, для чего ее приходится после обогащения агломерировать наподобие железных руд в аппаратах типа Двайт-Ллойда и др. Пламенные же печи могут работать на мелкой руде и на любом виде топлива. Устройство пламенной печи сходно с устройством мартеновской печи.

Конверторы. Наиболее распространенными типами конверторов являются конверторы Пирса и Смита и Эрет-Фоллса. Они напоминают по устройству конверторы Бессемера. Штейн загружается в конвертор в расплавленном виде, а флюсы вдуваются пушкой Гарра.

На 1 т меди получается примерно 1,2 т шлака.

Пиритная плавка отличается от обжигательно-восстановительной тем, что ее ведут сразу на штейн, без предварительного обжига. Процесс, как правило, идет без добавки топлива, за счет тепла, выделяющегося при сгорании серы. В том случае, когда количество серы для этого недостаточно, часть топлива добавляется, и тогда плавка называется полупиритной.

Рафинирование меди

Медь, полученная в вагер-жакетах, пламенных печах или конверторах, носит название черновой меди. Черновая медь содержит 94—95% Cu и различные примеси. Применяемая в технике медь должна содержать не менее 99% меди, что достигается рафинированием черновой меди. Рафинирование меди производится двумя способами: 1) металлургическим в отражательных печах и 2) электролизом.

Первый способ применяется в тех случаях, когда черновая медь содержит мало вредных примесей (As, Sb и Bi), а также мало благородных металлов. В противном случае применяется электролиз, более высокая стоимость которого окупается большей частью возможностью попутного извлечения благородных металлов.

Рафинирование в отражательных печах производится при 1200—1300° и распадается на следующие операции: 1) расплавление; 2) окисление; 3) дразнение, т. е. перемешивание расплавленной массы сырыми деревянными шестами, и 4) дразнение углеродом. В период окисления в шлак переходят в виде окислов Fe, Mn, Ni и улетучиваются Sb, As и Pb.

Дразнение деревом производится с целью удаления сернистых газов из металлической ванны. При дразнении углеродом восстанавливается окисленная медь. Для раскисления меди применяют также фосфористые сплавы меди.

Рафинирование электролизом является более совершенным способом. Процесс заключается в том, что в электролитную ванну, состоящую из водного раствора серной кислоты с содержанием до 18% H_2SO_4 , помещают в качестве анода черновую медь, а в качестве катода — тонкий лист электролитной меди. При пропускании тока анод растворяется и медь осаждается на катоде.

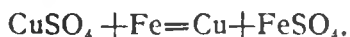
Мокрые способы получения меди

Мокрые способы получения меди заключаются в выщелачивании меди различными растворителями и выделении меди из растворов электролизом или в виде цементной меди (вытеснением железа).

В качестве растворителей употребляются: вода (для сульфатов и хлоридов меди) или растворенные в ней кислоты, сернистый газ, сернокислое железо (для металлической меди, окисленной и сернистой меди), хлорное железо, аммиак и углекислый аммоний (для металлической и окисленной меди), цианистый калий. Наиболее распространенными растворителями являются серная кислота и водный раствор аммиака.

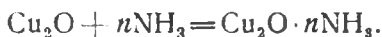
При выщелачивании серной кислотой, в случае присутствия в руде сульфидов меди, эту руду необходимо обжечь в окислительной среде.

Выделение меди из растворов можно производить путем вытеснения ее железом:



Этот процесс называется процессом получения цементной меди.

Выщелачивание аммиаком (щелочный способ) производится растворами, содержащими 2—6% NH_3 . Аммиак при этом процессе регенерируется:



При нагревании паром медноаммиачные соединения распадаются на CuO и NH_3 . Образующийся при этом осадок обычно содержит около 75% CuO и идет на восстановление.

Мокрые способы пригодны для бедных руд, например медистых песчаников, содержащих от 0,5 до 2% Cu , и пиритных огарков, содержащих около 0,5% Cu .

По ОСТ 308 различают пять марок красной меди в зависимости от содержания меди: М1 содержит 99,9% Cu , М2 — 99,8% Cu , М3 — 99,7% Cu , М4 — 99,5% Cu и М5 — 99,0% Cu .

Производство свинца

Применение и свойства свинца

Металлический свинец широко применяется для изготовления аппаратуры серноокислотного производства, для производства кабелей и др. Сплавы свинца с оловом, сурьмой и другими цветными металлами имеют большое значение в машиностроительной промышленности в виде подшипниковых сплавов (баббиты), припоя, гартблея и легкоплавких сплавов (электротехнические предохранители).

В военном деле свинец употребляется, главным образом, для снарядных и ружейных пуль; в большом количестве употребляется также для производства красок (свинцовые белила и др.). Свинец — тяжелый металл с уд. весом 11,4; темп. пл. его 327° , темп. кип. 1525° , но испаряется он уже при красном калении. Обладает плохой теплопроводностью и электропроводностью, очень мягок, легко механически обрабатывается и отличается большим удлинением.

Свинец встречается в природе во многих минералах. Наибольшее значение имеет сульфид свинца PbS (галенит, или свинцовый блеск) и карбонат свинца PbCO_3 (церрусит, или белая свинцовая руда). Кроме того, свинец встречается в виде серноокислых, хлористых, хромовых, марганцевых, мышьяковых и других солей. Основное отличие свинцовых руд заключается в том, что они в природе почти всегда встречаются вместе с другими металлами, т. е. они являются полиметаллическими рудами.

Способы получения свинца

Полиметаллические руды предварительно обогащают методом флотации, разделяя их на свинцовые и цинковые концентраты. Свинцовый концентрат содержит от 40 до 80% Pb. Производство свинца может осуществляться сухим (пиromеталлургическим) и мокрым (гидрометаллургическим) методами.

Основное значение имеет пиromеталлургический метод.

Существуют три способа получения свинца из руд:

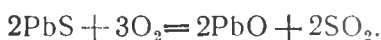
1. Обжигательно-восстановительная плавка (американский способ).

2. Обжигательно-реакционная плавка (английский способ).

3. Осадительная плавка.

Наиболее распространенной является обжигательно-восстановительная плавка. Этот способ состоит из двух операций: обжига и восстановления.

Обжиг в настоящее время ведут в механических печах с дутьем или в агломерационных машинах. Цель обжига — перевести PbS в PbO по реакции:



Эта реакция ведется при сравнительно низкой температуре (600°). Температуру необходимо регулировать таким образом, чтобы масса не оплавлялась, иначе обжиг затрудняется. Применение сильного дутья способствует образованию PbO и мешает образованию сульфата свинца, так как образующийся SO₂ не успевает превращаться в SO₃, уходя с газами, и, следовательно, не реагирует со свинцом.

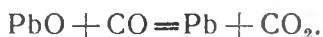
Для получения пористой спекшейся массы, пригодной для плавки в шахтных печах, добавляют известняк, известь или гипс. Если при обжиге образуется много сульфата свинца, то добавляют SiO₂, которая разлагает PbSO₄ с выделением SO₂.

Обжиговые газы, содержащие SO₂, используются для получения серной кислоты.

Восстановление окиси свинца ведется в шахтных печах (ватер-жакетах).

Восстановителем и топливом служит кокс, а флюсами — известняк, песок и железные руды. Железо необходимо для разложения оставшегося при обжиге PbS, а при плавке руд, содержащих мышьяк, — для образования шпайзы (смесь железо-мышьяковистых и свинцово-мышьяковистых соединений).

Основные реакции, происходящие при восстановлении, следующие:

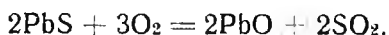


Температура процесса 1400—1500°.

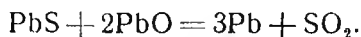
В результате плавки получается свинец (веркблей) с содержанием 97—99% Pb, 0,14—0,6% Ag и небольшими количествами Cu, Zn, Fe и S.

Шлак содержит 30—40% SiO_2 , 40—50% $\text{FeO} + \text{MnO}$, 15—30% $\text{CaO} + \text{MgO}$. Содержание свинца регулируют таким образом, чтобы его было не выше 0,75%, а серебра не более 14 г на 1 т.

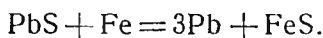
Обжигательно-реакционная плавка также ведется в два периода: сначала частично руду обжигают при 600° по реакции:



Затем температуру повышают до $800\text{—}900^\circ$ и ведут процесс получения свинца по реакции:



Осадительная плавка основана на вытеснении свинца из его сернистых соединений по реакции:



Реакция эта равновесная и процесс направляется в правую сторону благодаря способности FeS растворяться в шлаках. Эта плавка неэкономична вследствие больших потерь свинца.

Рафинирование веркблея. Примеси в полученном в ватер-жакегах свинце (за исключением благородных металлов) существенно изменяют его свойства в худшую сторону, главным образом уменьшая устойчивость против коррозии серной кислотой. Вследствие этого дальнейшая переработка веркблея заключается кроме извлечения благородных металлов также и в очистке свинца от загрязнений. Первая операция рафинирования веркблея заключается в удалении меди в котлах или отражательных печах путем ликвации или обработки расплавленного свинца серой. В первом случае используют ограниченную растворимость меди в свинце в зависимости от температуры. При понижении температуры расплавленного свинца до $350\text{—}380^\circ$ значительная часть меди выделяется в виде кристаллов, которые всплывают и снимаются с поверхности металла. При этом увлекается также часть свинца и благородных металлов. Второй способ основан на том, что сера дает с медью сульфиды, которые всплывают на поверхность расплавленного свинца. Этот способ более экономичен, поскольку благородные металлы полностью остаются в свинце. Затем удаляют мышьяк, олово и сурьму окислительным процессом или же методом Гарриса, заключающимся в обработке расплавленного свинца сплавом едкого натра и поваренной соли.

После этого удаляют серебро из свинца методом Паттисона или Паркерса.

Способ Паттисона основан на свойстве свинца давать с серебром эвтектику, содержащую 21,2% Ag . Следовательно, при охлаждении расплавленного свинца, содержащего серебро, сначала выпадает чистый свинец, а затем кристаллизуется эвтектика. Способ Паркерса основан на свойстве серебра давать с цинком более тугоплавкий и менее тяжелый, чем свинец, сплав.

По общесоюзному стандарту ОСТ 8032 свинец делится на 4 марки. Для кислотоупорных конструкций и других ответственных изделий применяется свинец марки С2, содержащий не менее

99,9% свинца и не более 0,01% сурьмы, 0,01% железа и 0,005% висмута. Для аккумуляторных батарей применяется свинец марки С1, содержащий не менее 99,9% свинца. Свинцовые листы для неотчетственных изделий изготавливаются из свинца марки С4, содержащего не менее 99,5% свинца.

Производство алюминия

Применение и свойства алюминия

Алюминий является основой в наиболее распространенных легких сплавах, играющих огромную роль в авиатехнике, в воздухоплавании, в химической промышленности, в быту и пр. Применение его в других областях ограничивается его дороговизной. Алюминий — самый распространенный металл в земной коре. Однако добыча его развивалась медленно. Это обусловливается технологическими трудностями получения металлического алюминия из разведенных сортов природного сырья.

Главное свойство алюминия — его легкость; уд. вес твердого алюминия 2,72, а расплавленного 2,46; темп. пл. 660° , темп. кип. 1800° . Он легко окисляется, но при этом образуется только поверхностная пленка окиси алюминия, которая предохраняет его от дальнейшего окисления. Кислоты, особенно разбавленные, растворяют алюминий. Крепкая азотная кислота вследствие образования пленки $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ слабо действует на алюминий (пассивирование алюминия). Щелочи хорошо растворяют алюминий с образованием алюминатов.

Алюминий обладает хорошей теплопроводностью и электропроводностью. Твердость алюминия примерно в 5 раз меньше, чем стали. Алюминий хорошо поддается механической обработке.

Рудами для получения алюминия являются бокситы и каолины. Интересным комплексным сырьем для получения алюминия, калия и серной кислоты являются алуниты. Огромное месторождение алунитов находится на Кавказе (около города Кировабада). Алуниты легко обогащаются. Также интересным комплексным сырьем являются нефелины. В СССР главные месторождения нефелинов находятся на Урале и Кольском полуострове.

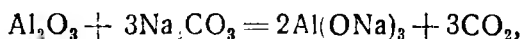
Способы получения алюминия

Получение металлического алюминия распадается на две основные стадии: 1) получение глинозема с содержанием не больше 0,5% примесей и 2) получение алюминия из глинозема. Наиболее сложным является получение чистого глинозема.

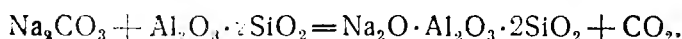
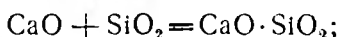
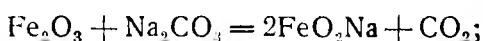
Существующие методы извлечения Al_2O_3 из алюминиевых руд можно разделить на три группы: щелочные, кислотные и термические.

Примером сухого щелочного способа может служить следующий.

Боксит, освобожденный от влаги при 1000° во вращающихся печах и измельченный в шаровых мельницах, смешивается с содой и мелом. На тонну Al_2O_3 вводится 1,3 т мела и 0,6 т соды. Приготовленная шихта спекается во вращающихся печах при температуре 1100° . Цель спекания — перевести Al_2O_3 и Fe_2O_3 в растворимое в воде состояние, а остальные примеси (SiO_2 , CaO , MgO , TiO_2) — в нерастворимые. Это происходит благодаря тому, что Al_2O_3 образует с содой алюминат натрия:



а примеси с мелом и содой — различные сложные соединения:



Для получения алюмината натрия достаточна температура 900° , но для получения силикатов кальция необходима температура около 1100° . Дальнейшее повышение температуры не рекомендуется, так как масса может сплавиться и превратиться в стекло.

Для спекания применяется обычно трубчатая вращающаяся печь, внутри футерованная.

Следующая операция — перевод алюминия в раствор выщелачиванием. Спекшуюся массу измельчают и обрабатывают водой в деревянных баках, снабженных мешалками. Для получения более концентрированных растворов вместо воды берут промывные воды от предыдущих операций. Окись алюминия переходит в раствор в виде алюмината натрия, частично же в раствор переходит и SiO_2 в виде растворимого стекла, остальные примеси выпадают в осадок (шлам).

Раствор отделяют от шлама и обескремнивают известью в автоклаве при давлении 5 ат. Процесс длится 3—4 часа. Кремневая кислота в виде CaSiO_3 выпадает в осадок. Обескремненный раствор после отстаивания сатурруется углекислотой при $75\text{--}90^{\circ}$ (подогрев паром), причем выпадает гидрат окиси алюминия:



Процесс длится около двух суток. Выпавшие кристаллы $\text{Al}(\text{OH})_3$ отделяются от раствора на центрифуге и прокаливаются в пламенных печах при 1300° .

Примером электротермического метода может служить способ Кузнецова-Жуковского для бедных бокситов, примененный у нас.

Боксит смешивается с углекислым барием и сернокислым барием из расчета 2,2 т BaCO_3 и 0,4 т BaSO_4 на 1 т сухого боксита. Шихта плавится в электрической печи при температуре около 2000° . В результате плавки кремневая кислота и железо восстанавливаются и образуют ферросилиций, а окись алюминия с окисью бария образует шлаки — алюминаты бария, растворимые в воде.

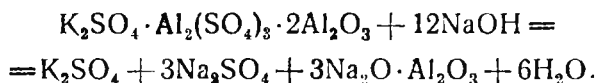
Шлак измельчается, отделяется магнитом от частичек ферросилиция и выщелачивается раствором соды. В результате полу-

чается раствор алюминатов натрия и осадок. Раствор отфильтровывается в вакуум-фильтрах (например Вольфа) и идет на карбонизацию, а осадок — на вторичное выщелачивание содой. BaCO_3 возвращается снова для плавки боксита.

Следовательно, по этому способу могут перерабатываться бедные, содержащие кремневую кислоту бокситы; при этом получается ценный побочный продукт в виде ферросилиция.

В качестве примера переработки алунитов можно привести способ Камецкого (Институт прикладной минералогии), разработанный для извлечения окиси алюминия из алунитов.

По этому способу алуниты обрабатываются 10%-ным раствором NaOH при 100° . В растворе получаем K_2SO_4 , Na_2SO_4 и алюминаты натрия по реакции:



Железо и значительная часть SiO_2 переходят в осадок. Далее раствор обрабатывается приблизительно так же, как и при сухом способе. Способ Камецкого предусматривает использование калия и серной кислоты после извлечения Al_2O_3 .

Получение металлического алюминия из глинозема производится электролизом. Для этого глинозем растворяют в криолите ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) при температуре 950° . Электролитная ванна состоит из 80—90% криолита и 20—10% Al_2O_3 . Электролиз производится в железных ящиках, выложенных графитовыми плитами, служащими катодом. Анодом является ряд угольных пластин, подвешенных внутри ванны. Напряжение тока при электролизе регулируется от 5 до 10 в. Ампераж печи колеблется от 10 000 до 30 000 а. Получающийся металлический алюминий накапливается на дне ванны и периодически выпускается.

В. Свойства металлов

Механические и физические свойства металлов

При выборе металлов и их сплавов для различных инженерных сооружений, машин, аппаратов и т. п. необходимо детально знать их механические, физические и химические свойства.

Под механическими свойствами понимают сопротивление различным механическим воздействиям: сжатию, растяжению, изгибу, кручению, удару, истиранию и т. п. Главнейшими физическими свойствами металлов, которые приходится учитывать при их выборе, являются: плотность, электропроводность, магнитные свойства, теплопроводность, расширение при нагреве, плавкость и цвет. Под химическими свойствами металлов понимают сопротивляемость воздействию различных химических реагентов, кислот, щелочей, газов и др.

Механические свойства

Наиболее распространенными методами испытания механических свойств металлов являются испытание их на разрыв и на твердость. Испытание на разрыв дает возможность определить временное сопротивление разрыву (крепость), предел пропорциональности, предел текучести, относительное удлинение и сжатие. Испытание на разрыв производится на так называемых разрывных машинах. Из металла вытачивается на токарном станке образец определенной формы и размеров. Затем концы образца зажимаются специальным приспособлением разрывной машины и образец под влиянием прилагаемых нагрузок начинает подвергаться растяжению. Разрывная машина автоматически записывает диаграмму, на которой по горизонтальной оси отложены получаемые удлинения металла, а по вертикальной — соответствующие им нагрузки. Типичный вид диаграммы представлен на рис. 159.

Наиболее распространенным методом определения твердости является метод Бринеля, который заключается в следующем: на образец металла кладут металлический шарик диаметром 10 мм, затем помещают его под пресс и нагрузкой от 500 кг до 3000 кг вдавливают шарик в испытуемый образец. В результате испытания получается отпечаток в форме лунки. Чем тверже металл, тем меньше диаметр лунки при одной и той же нагрузке. Затем измеряют диаметр лунки, вычисляют площадь лунки в мм^2 и делят нагрузку на вычисленную площадь, получая таким образом число Бринеля, обычно обозначаемое буквой H . Твердость по Бринелю для свинца 4, алюминия 20, меди 35, железа 80, закаленной стали 700.

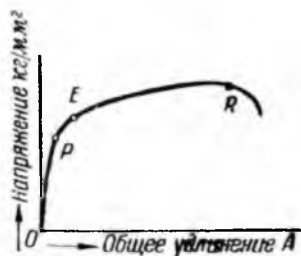


Рис. 159. Диаграмма испытания образца металла на разрыв.

Физические свойства

Современные металлы и их сплавы, употребляемые в машиностроении и аппаратостроении, должны удовлетворять определенным требованиям по удельному весу. Самолетостроение, например, требует металлов небольшого удельного веса. Маховик в машинах должен быть изготовлен из металла с большим удельным весом. Удельный вес металлов может быть очень различен: имеются металлы с небольшим удельным весом, например алюминий 2,72 и магний 1,7, и с большим удельным весом — свинец 11,34, медь 8,93, железо 7,88.

В электротехнике и электромашиностроении часто требуются металлы с определенной электропроводностью. Электропроводность, т. е. способность металлов проводить электрический ток, не одинакова для различных металлов. Так, например, чистые металлы, особенно медь, обладают высокой электропроводностью, сплавы же обладают меньшей электропроводностью. Поэтому для

электропроводов, где во избежание потерь электрического тока требуется хорошая электропроводимость металла, берут медь, алюминий и другие металлы с некоторой примесью различных элементов для придания механической крепости. Для реостатов или для электропечей сопротивления берут сплавы, имеющие плохую электропроводность, например сплавы меди с никелем и железом и др.

В электромашиностроении (трансформаторы, динамомашинны, электромоторы и др.) большую роль играют магнитные свойства металлов, так как там необходимо употреблять магнитные и немагнитные металлы.

Магнитные свойства особенно проявляются в железе и его сплавах. При конструировании различной теплотехнической аппаратуры часто приходится иметь дело с теплопроводностью металлов, их свойством расширяться при нагревании, так как эти свойства наряду с электропроводностью являются характерными для металлов.

В химическом машиностроении особенное значение имеет устойчивость металлов против коррозии, под которой понимают разрушение твердых тел под влиянием химических воздействий растворов кислот, щелочей, солей, газов и других реагентов.

Структура металлов

Металлы в твердом состоянии являются кристаллическими веществами. Строение кристаллов (расположение атомов и молекул в кристаллах, т. е. кристаллическая решетка), их форма, величина и взаимное расположение в твердом металле называется *структурой*. Технические свойства, главным образом механическая прочность металлов и сплавов, зависят в значительной мере от их структуры.

Структура металлов зависит от многих факторов: от их химических и физических свойств, от условий перехода из жидкой фазы в твердую (кристаллизация) и от условий охлаждения и нагрева в твердом состоянии (термическая обработка). Очень часто можно получить одну и ту же структуру при разном химическом составе сплавов и, наоборот, при одном и том же химическом составе можно получить различные структуры. Эти явления широко используются на практике, составляют основу термических процессов обработки: закалки, отжига, отпуска, нормализации и химико-термических процессов обработки — цементации, азотирования и алитирования. Определение структуры в современных условиях производится или при помощи микроскопа или методом рентгенографии. Основным методом пока является микроскопический метод, лежащий в основе науки металлографии, или металловедения, изучающей свойства металлов и их сплавов в зависимости от структуры.

Эта наука позволила раскрыть строение металлов, что привело к рациональному использованию металлов и открытию новых сплавов. Для понимания структуры металлов, обычно представляющих собой не простые вещества, а более или менее сложные сплавы,

необходимо знание их диаграмм плавкости. Диаграммы плавкости обычно дают картину поведения металлов при разных температурах в зависимости от химического состава. Для уяснения этого вопроса рассмотрим две диаграммы плавкости: одну несложную (система $Pb-Sb$) и другую сложную (система $Fe-C$). На рис. 160 представлена диаграмма плавкости системы свинца и сурьмы. По горизонтальной линии (абсциссе) отложено процентное содержание свинца и сурьмы в сплавах, а по вертикальной (ординате) — температура. Эта диаграмма указывает, что сплавы выше кривой AOB находятся в жидком состоянии (линия ликвидуса) и ниже прямой CD в твердом состоянии (линия солидуса).

Если мы возьмем сплав, содержащий 5% сурьмы и 95% свинца, то он будет застывать следующим образом: выше температуры 296° (точка a) сплав будет находиться в жидком состоянии. При указанной температуре сплав начнет кристаллизоваться, но эта кристаллизация будет идти следующим образом: по мере охлаждения до температуры 243° из жидкого расплава будут выпадать кристаллы чистого свинца. При температуре 243° оставшаяся жидкая фаза

также закристаллизуется, и мы будем иметь весь сплав в твердом состоянии. При каждой температуре в интервале от 296 до 243° будет выпадать вполне определенное количество свинца. Если мы, охладив сплав до какой-либо промежуточной температуры, сделаем большую выдержку, то после превращения определенного количества свинца в твердое состояние установится равновесие между выпавшими кристаллами свинца и оставшейся жидкой фазой, благодаря чему сколько бы мы ни выдерживали сплав при этой температуре, мы бы имели все время две фазы: твердую и жидкую. Жидкая фаза, застывающая при температуре 243° , имеет так называемый эвтектический состав (13% сурьмы и 87% свинца) и в твердом виде представляет механическую смесь мельчайших кристаллов сурьмы и свинца, имеющую определенную температуру плавления и затвердевания (243°).

Все сплавы, содержащие от 0 до 13% сурьмы и от 100 до 87% свинца, будут застывать указанным образом. В твердом виде они будут представлять структуру, состоящую из кристаллов свинца и эвтектики сурьмы и свинца. Разница заключается только в начальной температуре кристаллизации, которая будет изменяться по кривой AO , и в содержании кристаллов чистого свинца в структуре затвердевшего сплава: чем больше процентное содержание свинца в сплаве, тем больше свободных кристаллов свинца и меньше эвтектики в твердом сплаве. Сплав, содержащий 13% сурьмы и 87% свинца, затвердевает при постоянной температуре (243°)

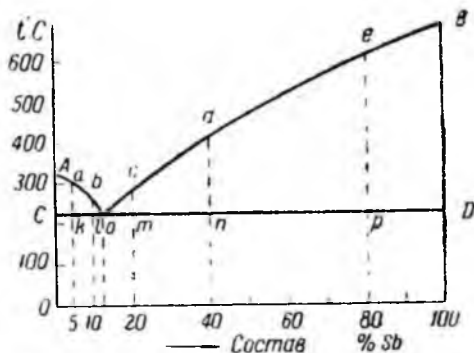


Рис. 160. Диаграмма плавкости $Pb-Sb$.

и в твердом виде представляет структуру, состоящую из чистой эвтектики.

Другим примером может служить сплав, состоящий, например, из 20% сурьмы и 80% свинца. Этот сплав при охлаждении будет вести себя следующим образом: выше температуры 280° сплав будет находиться в жидком состоянии; при охлаждении до 280° (точка *c*) сплав начнет кристаллизоваться с выделением кристаллов чистой сурьмы; этот процесс будет идти при охлаждении до температуры 243° (точка *m*), а затем при этой температуре сплав весь затвердеет и его структура в твердом виде будет представлять смесь кристаллов сурьмы и эвтектики.

Подобным образом будут вести себя все сплавы, содержащие от 13 до 100% сурьмы и от 87 до 0% свинца. Разница заключается только в температуре начала кристаллизации, которая будет изменяться по кривой *OB* и по содержанию кристаллов чистой сурьмы в структуре затвердевшего сплава. Чем больше процентное содержание сурьмы в сплаве, тем больше будет свободных кристаллов сурьмы и меньше эвтектики в твердом сплаве.

Точка *o* на диаграмме носит название эвтектической точки и все сплавы, расположенные до нее, носят название доэвтектических, а после нее — заэвтектических. Прямая линия *CD* носит название эвтектической. Температуры, при которых происходят изменения в сплавах, носят название критических точек. Таким образом для сплава, содержащего 5% сурьмы и 95% свинца, мы имеем две критические точки: 296° (начало затвердевания при охлаждении и конец плавления при нагреве) и 243° (конец затвердевания при охлаждении и начало плавления при нагреве).

Рассмотрение диаграммы плавкости указывает, что сплавы сурьмы и свинца не могут подвергаться термической обработке, так как после затвердевания при охлаждении никаких изменений в структуре не происходит. Возможен только отпуск, который не изменяет структуру, а лишь уничтожает внутренние напряжения между кристаллами, полученные в результате быстрого охлаждения.

Диаграммы плавкости составляют на основании данных изучения кривых охлаждения. Кривые охлаждения получают следующим образом: берут некоторое количество сплава с определенным составом, нагревают до температуры выше точки плавления на $100-200^{\circ}$ и при медленном охлаждении измеряют температуру сплава с помощью термпары, отмечая время при каждом снижении показания гальванометра на $\frac{1}{10}$ милливольт. Затем милливольты переводят в градусы Цельсия и строят на миллиметровой бумаге кривую охлаждения (на абсциссе откладывают время, а на ординате температуру). Критические точки на кривой дают резкие перегибы или прямые линии (остановки). Получив критические точки для нескольких сплавов одной системы, строят диаграмму плавкости для этой системы.

На рис. 161 представлена кривая охлаждения сплава, состоящего из 5% сурьмы и 95% свинца. Перегиб кривой при температуре 296° соответствует выделению кристаллов свинца. Эта точка

является началом кристаллизации. При температуре 243° начинает застывать эвтектика. На кривой охлаждения этот процесс отмечается прямой. Если бы мы имели чистый металл или эвтектику, то на кривой охлаждения отсутствовал бы перегиб при температуре 296° , так как кристаллизация произошла бы при одной температуре, что было бы отмечено прямой.

На рис. 162 представлена часть диаграммы плавкости системы Fe — C, т. е. для сплавов, содержащих от 0 до 6,7% углерода, так как получить большее содержание углерода в железе при обычных условиях не удастся. Прежде чем перейти к объяснению этой диаграммы, необходимо отметить, что железо имеет следующие аллотропические формы: альфа-железо (α), бета-железо (β), гамма-железо (γ) и дельта-железо (δ). α -Железо существует при температурах до 768° , выше этой температуры оно переходит в β -же-

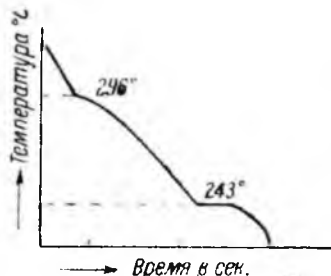


Рис. 161. Кривая охлаждения сплава, содержащего 95% Pb и 5% Sb.

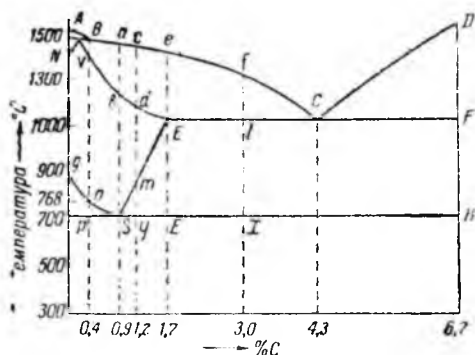


Рис. 162. Диаграмма плавкости железо-углеродистых сплавов.

лезо; при этом железо теряет свою магнитную способность, но сохраняет кристаллическую решетку центрированного куба и свойство не растворять углерода. При 906° β -железо переходит в γ -железо, теряя свои магнитные свойства и приобретая свойства растворять углерод. γ -Железо кристаллизуется в форме куба с центрированными гранями. При температуре 1401° γ -железо переходит в δ -железо и снова приобретает кристаллическую решетку центрированного куба.

Диаграмма плавкости указывает, что все сплавы железа и углерода выше кривой ABCD находятся в жидком состоянии и температуры начала кристаллизации лежат на этой кривой в зависимости от процентного содержания углерода. Ниже кривой AECF все сплавы находятся в твердом состоянии.

Далее мы имеем ряд линий GS, SE, PK, которые указывают, что и в твердом состоянии в процессе охлаждения в сплавах железа и углерода происходят изменения. Рассмотрим затвердевание сплава, содержащего 0,4% углерода. Выше точки B сталь будет находиться в жидком состоянии. При охлаждении до температуры B начинается выпадение кристаллов твердого раствора угле-

рода в γ -железе, так называемый гамма-твердый раствор. Этот процесс будет идти при охлаждении до температуры V , при которой вся жидкая фаза превратится в твердую фазу. Далее при охлаждении стали до температуры n никаких изменений не будет, сталь будет состоять из кристаллов, представляющих твердый раствор углерода в γ -железе. При температуре n начинается распад твердого раствора с выделением кристаллов чистого α -железа. Этот распад продолжается при охлаждении до температуры p (700°). При этой температуре оставшийся гамма-твердый раствор превращается в смесь мельчайших кристалликов α -железа и Fe_3C .

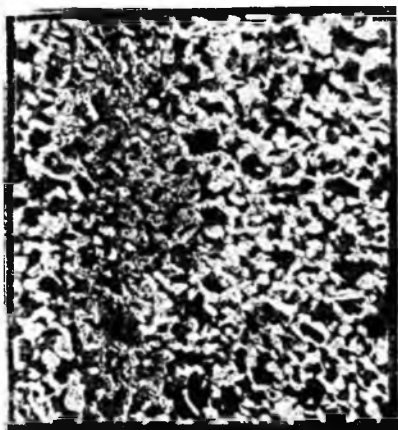


Рис. 163. Структура медленно охлажденной стали, содержащей 0,4% С. Светлые составляющие — зерна феррита, темные составляющие — зерна перлита.

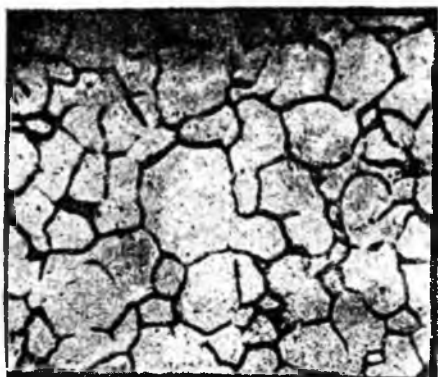


Рис. 164. Структура закаленной стали, содержащей 0,4% С. Светлые составляющие — зерна аустенита, темные составляющие — зерна перлита.

Эта смесь имеет вполне определенный состав: 0,9% углерода и 99,1% железа и носит название эвтектоида (в отличие от эвтектики, получаемой не из твердых фаз, а из жидких). Далее при охлаждении никаких превращений не происходит и остывшая сталь будет состоять из двух структурных составляющих: кристаллов α -железа и эвтектоидной смеси α -железа и Fe_3C . Обычно в металлографии эти структурные составляющие называются: α -железо — ферритом, а эвтектоидная смесь — перлитом. Феррито-перлитовая структура получается только при медленном охлаждении. Под микроскопом она дает изображение, представленное на рис. 163, где светлые составляющие — зерна феррита, темные составляющие — зерна перлита. При быстром охлаждении в интервале температур от K до n взамен феррито-перлитовой структуры получается структура, состоящая из кристаллов гамма-твердого раствора (которая в металлографии носит название аустенита), резко отличающаяся по своим свойствам от феррито-перлитовой структуры, полученной при медленном охлаждении, хотя сталь имеет один и тот же химический состав (0,4% углерода).

Микрофотография аустенитовой структуры (рис. 164) резко отличается от микрофотографии феррито-перлитовой структуры (рис. 163). Здесь мы имеем однородную структуру, напоминающую структуру чистых металлов. На этом основан один из термических процессов обработки металлов — закалка, целью которой является сохранение структуры металла, соответствующей высоким температурам. Достигается это быстрым охлаждением разогретого металла.

Все стали, содержание углерода в которых находится в пределах от 0 до 0,9%, будут себя вести при охлаждении так, как описанная сталь с содержанием углерода 0,4%; чем меньше будет углерода в стали, тем больше будет феррита в структуре медленно охлажденной стали.

Сталь с содержанием 0,9% углерода дает при медленном охлаждении структуру чистого перлита (рис. 165).

Сталь, содержащая 1,2% углерода, при охлаждении ведет себя следующим образом (рис. 162): до температуры d происходит выпадение кристаллов гамма-твердого раствора и при этой температуре вся сталь затвердевает. Далее при охлаждении до температуры m никаких изменений не происходит и сталь состоит из кристаллов гамма-твердого раствора. При температуре m начинается распад гамма-твердого раствора с выделением Fe_3C .

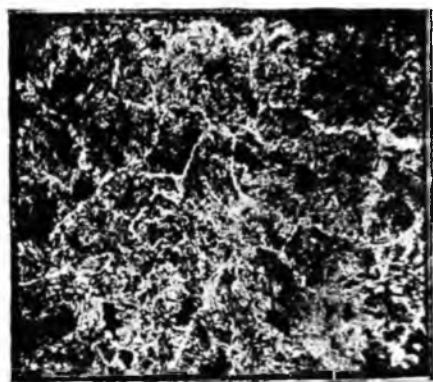


Рис. 165. Структура медленно охлажденной стали, содержащей 0,9% С. Перлит.

Этот процесс продолжается при охлаждении до температуры 700° . При этой температуре выделение свободных кристаллов Fe_3C заканчивается и оставшийся гамма-твердый раствор превращается в эвтектоидную смесь феррита и Fe_3C , т. е. в перлит.

Таким образом остывшая сталь из двух структурных составляющих: кристаллов Fe_3C и перлита. Структурная составляющая Fe_3C носит название цементита. Различают первичный цементит, выделившийся из жидкой фазы, и вторичный цементит, выделившийся из твердой фазы. В данном случае мы имеем дело с вторичным цементитом. Охлаждая сплав, содержащий 3% углерода (чугун), найдем, что выше температуры f чугун находится в жидком состоянии. Эта температура является началом кристаллизации гамма-твердого раствора из жидкой фазы. Этот процесс продолжается при охлаждении до температуры l , при которой сплав весь затвердевает. Затвердевший при этой температуре сплав состоит из двух структурных составляющих: гамма-твердого раствора и эвтектики, представляющей мельчайшую смесь кристаллов гамма-твердого раствора и цементита. Эвтектика железо-углеродистых сплавов содержит 4,3% углерода

и носят название ледебурита. При дальнейшем охлаждении происходит изменение структуры в твердом виде, связанное с выделением цементита в свободном виде. При температуре 700° оставшийся гамма-твердый раствор превращается в перлит, и таким образом остывший чугун имеет перлито-цементитовую структуру.

При некоторых условиях охлаждения может произойти выделение свободного графита. Микрофотография (рис. 166) представляет структуру белого чугуна. Общий белый фон — зерна цементита, серые частицы — зерна перлита, черные — зерна графита. Здесь мы имеем дело с типичным белым чугуном, т. е. значительная часть углерода находится в химически связанном виде с железом в Fe_3C . При более медленном охлаждении происходит

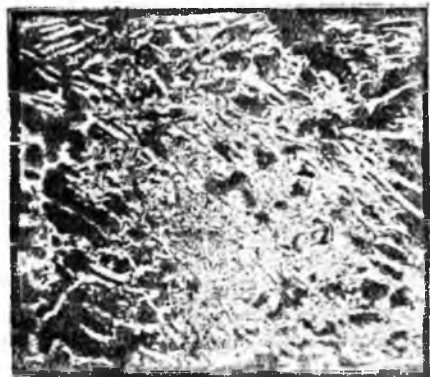


Рис. 166. Структура белого чугуна. Общий белый фон — зерна цементита. Серые зерна — перлит, черные зерна — графит.



Рис. 167. Структура серого чугуна. Общий серый фон — зерна перлита. Белые зерна неправильной формы — цементит, черные зерна — графит.

значительный распад Fe_3C с выделением свободного углерода (рис. 167). При этом получается структура с преобладанием перлита. Чугун с такой структурой носит название серого чугуна. Белый чугун обладает большой твердостью, но хрупок и не обрабатывается на станках, тогда как серый чугун более мягок, не хрупок и хорошо обрабатывается на станках. Подобным образом застывают все чугуны, содержащие от 1,7 до 4,3% углерода.

Чугун, содержащий 4,3% углерода, затвердевает при температуре 1145° . При медленном охлаждении получается перлито-цементитовая структура, содержащая свободный графит. Чугуны, содержащие углерод от 4,3 до 6,7%, затвердевают следующим образом: вначале выделяются кристаллы свободного цементита (первичного), а затем при температуре 1145° затвердевает вся жидкая фаза, представляющая собой эвтектику. При дальнейшем охлаждении эвтектика распадается с выделением вторичного цементита, перлита и графита. В результате окончательного охлаждения получается структура перлита, цементита (первичного и вторичного) и графита.

Стали, содержащие до 0,9% углерода, называются доэвтектоидными, содержащие 0,9% углерода — эвтектоидными, содержащие от 0,9 до 1,7% углерода — заэвтектоидными. Чугуны, содержащие углерода от 1,7 до 4,3%, называются доэвтектическими, содержащие 4,3% углерода — эвтектическими и выше 4,3% — заэвтектическими.

Сплавы цветных металлов часто дают также сложные диаграммы плавкости и имеют сложные структуры. Например в сплавах меди с цинком (латуни) или оловом (бронзы) существуют твердые растворы, которые в зависимости от содержания цинка или олова обозначаются буквами α , β , γ , δ , химические соединения и эвтектические смеси твердых растворов.

Сплавы никеля с медью образуют только твердые растворы, поэтому их структура представляет собой смесь кристаллов твердых растворов.

Структура антифрикционных сплавов (баббитов) обычно представляет собой смесь кристаллов чистых металлов, их эвтектик, химических соединений (Cu_2Sb , Cu_3Sb и др.) и твердых растворов. Структура сплавов алюминия с кремнием (силумины) представляет в большинстве случаев смесь кристаллов эвтектики с избытком кристаллов кремния. Структура распространенного сплава алюминия — дюралюминия или кольчугалюминия представляет обычно кристаллы твердого раствора с включениями химических соединений: CuAl_2 , Mg_2Si , MnAl_3 , FeAl_3 и др.

Термическая обработка металлов

Термическая обработка металлов производится путем нагрева и охлаждения в определенных условиях и придает металлу структуру, отвечающую определенным механическим качествам. Подбор условий производится на основании химического состава данного металла и его диаграммы плавкости. Различают четыре основные операции термической обработки: отжиг, закалка, отпуск и нормализация. Отжиг заключается в нагреве металла выше критических точек и медленном охлаждении. При отжиге можно: 1) получить наибольшую мягкость и пластичность металла; 2) получить наиболее мелкое зерно, что улучшает механические качества металла; 3) уничтожить внутренние напряжения и 4) выравнивать химический состав и структуру.

Закалка является операцией, противоположной отжигу. Металл нагревают выше критических точек и после некоторой выдержки при заданной температуре быстро охлаждают. Скорость охлаждения влияет на получение той или иной структуры. Поэтому в зависимости от химического состава металла и желаемой структуры охлаждение ведут с различной скоростью, что достигается применением различных сред охлаждения: воздуха, воды, масла и др. В зависимости от скорости охлаждения при закалке стали получают четыре основные структуры: сорбит, троостит, мартенсит и аустенит.

При закалке обычно повышается твердость и крепость металла. Мартенситовая структура обладает наивысшей твердостью и хруп-

костью, но она не меньше других структур поддается окислению и ржавлению.

Аустенитовая структура отличается сравнительно малой твердостью, но повышенной крепостью и весьма значительной тягучестью и вязкостью.

Отпуск заключается в нагреве металла до температуры не выше нижней критической точки и медленном охлаждении. Отпуск имеет основной целью уничтожение или уменьшение напряжений, возникших при закалке. При отпуске изменяется также структура, уменьшается твердость и падает хрупкость.

Под нормализацией понимают охлаждение сталей на воздухе после нагрева выше критических точек.

Для изменения состава сталей и структуры в поверхностном слое на небольшую глубину прибегают к химикотермической обработке: цементации, азотированию и алитированию. Цель этой обработки — сделать поверхность изделий из мягкой стали твердой с тем, чтобы придать ей способность большего сопротивления коррозированию и износу при работе на трение.

Так, например, автомобильная ось должна хорошо противостоять трению и в то же время не должна быть хрупкой, иначе при толчках она сломается. Следовательно, ось, сделанная из стали, содержащей 1,2% углерода, хотя и обладала бы хорошей сопротивляемостью истиранию, но из-за большой хрупкости материала быстро сломалась бы. Для таких изделий берут мягкую сталь и насыщают ее поверхность углеродом до получения поверхностного слоя толщиной от сотых долей мм до 1 мм. Обработанная таким образом сталь будет хорошо сопротивляться износу при трении, так как она будет иметь твердую поверхность и в то же время будет хорошо сопротивляться изгибу. Процесс насыщения поверхности стали углеродом носит название цементации.

Цементация производится путем нагрева стали в атмосфере окиси углерода или же в среде, заполненной древесным углем или содой, поташом и т. п. Этой же цели можно добиться азотированием стали, т. е. созданием поверхностного слоя, состоящего из нитридов железа, путем нагрева стали в атмосфере аммиака или же в среде, заполненной животными отходами, например кожей или цианистыми солями. Для того чтобы создать стойкость изделий против окисления при нагреве, создают поверхностный слой из сплава железа и алюминия путем соприкосновения железа с расплавленным алюминием или же обработкой летучими алюминиевыми солями, например хлористым алюминием (алитирование или калоризация).

Для увеличения стойкости стали против ржавления и воздействия различных химических реагентов применяют жаропрочную оксидацию (покрытие цинком), шоопирование (покрытие поверхности стали другими металлами при помощи распыления жидкого металла) и платирование — сварка железных листов с медными или никелевыми при прокатке.

Сорта стали и железа

Стали классифицируются или по их применению или по химическому составу. В первом случае различают стали: 1) инструментальные, применяемые для инструментов, обрабатывающих металлы; 2) строительные, или конструкционные, применяемые для различных инженерных сооружений, машин, аппаратов и др., и 3) специального назначения, обладающие какими-либо особыми свойствами. Например сталь с 36—38% никеля (инвар) или сталь с 46% никеля (платинит) имеют очень незначительный коэффициент расширения при нагревании и поэтому применяются для спайки со стеклом в электролампочках. Во втором случае различают стали: 1) углеродистые, не содержащие других примесей кроме обычных: углерода, серы, фосфора, марганца не выше 0,8% и кремния не выше 0,5%; 2) специальные, содержащие кроме обычных примесей никель, хром, ванадий, вольфрам, кобальт и др. или содержащие повышенные количества кремния или марганца.

Углеродистые стали

Основные свойства этих сталей определяются содержанием углерода. Повышение содержания углерода влечет за собой увеличение твердости стали и уменьшение ее вязкости и сопротивления ударной нагрузке. Вредные примеси, т. е. сера и фосфор, не превышают 0,05% для серы и 0,2% для фосфора. Увеличение содержания серы вызывает красноломкость, т. е. сталь при нагреве до красного каления делается весьма хрупкой, увеличение же фосфора вызывает хладноломкость, т. е. сталь уже при обычной температуре делается хрупкой. Обычная ходовая углеродистая сталь, так называемые торговые сорта прокатной стали (круглая, квадратная, полосовая и др.), согласно ОСТ 4127 имеет 7 марок (от Ст. 0 до Ст. 6). Чем больше номер марки, тем выше временное сопротивление и ниже относительное удлинение, которое характеризует вязкость стали. Сталь всех марок кроме Ст. 0 клеймится; при этом, например, цифра 1 обозначает Ст. 1 нормальных качеств, цифра 2 обозначает Ст. 2 и т. д. Если же хотят указать, что свойства данной марки повышенные, то после цифры ставят знак плюс, если же пониженные, то знак минус. Кроме того, клеймо марки обводится соответствующей краской: для Ст. 1—белой, Ст. 2—желтой, Ст. 3—красной, Ст. 4—черной, Ст. 5—зеленой, Ст. 6—синей.

Качественная углеродистая сталь, применяющаяся как конструкционный материал общего назначения в машиностроительном деле, имеет согласно ОСТ 7123 девять марок для сталей с нормальным содержанием марганца и шесть марок для сталей с повышенным содержанием марганца. В первом случае различают следующие марки: 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50. Эти цифры указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента в каждой марке стали. Так, например, сталь марки 30 содержит углерода от 0,25 до 0,35%, марки 40 от 0,35 до 0,45% и т. д. Во втором случае

сталь имеет марки: 15Г, 45Г2, 50Г, 50Г2, 60Г, 65Г, где цифры перед буквой Г обозначают среднее содержание углерода в сотых долях процента, а после нее приблизительное содержание марганца в процентах. Если содержание марганца не превышает 1%, то после буквы Г не ставится цифра. Стали эти могут по желанию потребителя изготавливаться с содержанием не выше 0,5% никеля и 0,3% хрома. Углеродистая сталь, применяющаяся для изготовления инструментов (инструментальная сталь), делится на обыкновенную и высококачественную. Первая имеет 6 марок: У7, У8, У9, У10, У12, У13. Вторая имеет те же 6 марок, но после цифр добавляется буква А, например У7А. Цифры указывают среднее содержание углерода.

Специальные стали

Специальные стали, кроме обычных компонентов для углеродистых сталей, содержат один или несколько легирующих металлов, улучшающих свойства стали. К таким металлам относятся: хром, никель, вольфрам и ванадий. Хром резко повышает твердость стали и сообщает сопротивляемость химическому воздействию кислот, газов и других реагентов, а также сообщает жароупорность. Низколегированная дешевая нержавеющая сталь содержит около 0,4% хрома; конструкционная нержавеющая сталь — от 13 до 17% хрома; жароупорная сталь — от 25 до 28% хрома. Хром ухудшает свариваемость стали.

Никель повышает крепость и вязкость сталей. Для изготовления различных конструкций применяются хромоникелевые стали, так как они обладают хорошей твердостью (от присадки хрома) и не хрупки (от присадки никеля). Вольфрам сильно повышает твердость и крепость стали, поэтому он входит в состав всех хороших сортов инструментальной стали. Известная сталь рапид содержит до 17% вольфрама. Вольфрамовые стали обладают самозакаливаемостью, поэтому при нагреве и охлаждении они не отпускаются и не теряют своих высоких механических качеств, благодаря чему вольфрамовые стали широко применяются для стволов пулеметов, пушек и др. Вольфрам входит в состав всех твердых сплавов.

Ванадий в небольших количествах (0,2—0,5%) сообщает сталям твердость и вязкость. Такая сталь употребляется, главным образом, для изготовления деталей, работающих с внезапной нагрузкой, например автотранспортных и авиационных осей, пружин, моторных клапанов и др.

Конструкционные специальные стали по ОСТ 7124 делятся на 20 марок: 15Х, 20Х, 30Х, 35Х, 40Х, 45Х, 15ХФ, 20ХН, 40ХН, 12ХН2, 12ХН3, 15ХА, 38ХА, 30ХМА, 12ХН2А, 12ХН3А, 20ХН3А, 18ХН3А, 35ХЮА, 35ХМЮА. Здесь цифры впереди буквенных обозначений указывают среднее содержание углерода в сотых долях процента. Буквы обозначают: Х — сталь хромистая, Н — никелевая, ХН — хромоникелевая, М — молибденовая, ХМ — хромомолибденовая, Ф — ванадиевая, Ю — алюминиевая, В — вольфрамовая, А — высококачественная, ХМЮА — хромомолибденалюминиевая высококачественная и т. д. Если легирующей примеси имеется больше 1%, то после соответствующего буквенного обо-

значения добавляется приблизительное содержание этого металла: например сталь 20ХН3А обозначает высококачественную хромоникелевую сталь с содержанием углерода от 0,15 до 0,25% и никеля от 2,75 до 3,25%.

Нержавеющая сталь

Главными примесями, влияющими на повышение химической стойкости сталей, являются хром, никель, кремний и медь. Основным поставщиком нержавеющей сталей служит завод «Электро-сталь». В табл. 41 представлен состав сталей этого завода, применяемых в химическом машиностроении.

Цветные сплавы

Важнейшие сплавы, имеющие техническое значение, можно разбить на следующие группы: латуни, бронзы, мельхиоры, тяжелые сплавы, легкие сплавы и специальные сплавы.

Латунь

Латунями называются сплавы меди и цинка.

Сплавы меди, содержащие до 36% цинка, носят название альфа-латуни, и содержащие 36—45% цинка — бета-латуни. Эти латуни отличаются не только химическим составом, но и структурой и свойствами. Альфа-латуни пластичны, а бета-латуни тверды и хрупки. Латуни хорошо поддаются механической обработке, ковке, прессовке, прокатке и резанию. Первые три операции могут производиться в холодном (для альфа-латуни) и в горячем состоянии (для бета-латуни), так как при нагревании альфа-латуни становятся хрупкими, а бета-латуни в холодном состоянии хрупки.

Ковкая латунь (мунц-металл) содержит 40% цинка. Применяется для изготовления проволоки, жести, аппаратов, работающих с нагревом, и др. Присадка 0,4—0,75% свинца облегчает обработку на станках резанием.

Литейная латунь содержит 34% цинка и около 3% свинца. Употребляется для различной арматуры.

Томпаковая латунь содержит 10—20% цинка. Является весьма пластичным сплавом и употребляется для различных изделий товарного типа — сеток, жести и т. п.

Специальные латуни. Из специальных латуней отметим дельта-металл и дуран-металл. Эти латуни благодаря прочностим, вязкости и неокисляемости широко применяются в машиностроении. Состав и механическая прочность их приведены в табл. 42.

Бронза

Бронза является сплавом меди с оловом. Олово повышает механические качества меди. Обычно содержание его в бронзе не превышает 30%, так как при небольшом содержании олова бронза получается хрупкой. Механические качества бронзы лучше, чем латуни, особенно хороши литейные свойства бронз.

Таблица 41

Состав и свойства нержавеющей кислотоупорных и прочностных сталей, вырабатываемых заводом „Электросталь“

Марка	Химический состав в %							Механические свойства					Примечание
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	предел пропорциональ- ности в кг/мм	времен- ное сопро- тивление в кг/мм	удлине- ние в %	сжа- тие в %	ударное сопро- тивление в кгм/см ²	
ЭЖ1	0,15	0,70	0,50	0,020	0,030	13,0— 15,0	0,6	Нержавеющая химическая сталь					Отожженная
								не более					
								20	40	23	70	10	
								80	100	8	50	7	
								50	70	12	55	8	
ЭЖ2	0,13— 0,23	0,70	0,50	0,020	0,030	13,0— 15,0	0,6	Нержавеющая химическая сталь					Отожженная
								не более					
								20	40	23	70	10	
								80	100	8	50	7	
								50	70	12	55	8	
ЭЖ3	0,24— 0,35	0,70	0,50	0,020	0,030	13,0— 15,0	0,6	Нержавеющая химическая сталь					Отожженная
								не более					
								20	40	23	70	10	
								80	100	8	50	7	
								50	70	12	55	8	
ЭЯ1	0,14	0,8	0,3— 0,7	0,020	0,03	1,70— 1,90	8,0— 9,5	Кислотоупорные и прочностные стали					После горячей обработки
								30	65	25	40	7	
								20	50	40	50	11	
								35	70	20	30	6	
								20	65	40	55	10	
ЭЯ2	0,15— 0,2	0,8	0,3— 0,7	0,020	0,03	1,70— 1,90	8,0— 9,5	Кислотоупорные и прочностные стали					После горячей обработки
								30	65	25	40	7	
								20	50	40	50	11	
								35	70	20	30	6	
								20	65	40	55	10	
ЭЯ3	1,30— 0,40	2,3— 2,6	0,4— 0,7	0,020	0,03	1,60—2,10	21— 27,0	Кислотоупорные и прочностные стали					После горячей обработки
								30	65	25	40	7	
								20	50	40	50	11	
								35	70	20	30	6	
								20	65	40	55	10	

Для удешевления бронзы и для облегчения обработки ее на станках к ней добавляют цинк и свинец. Бронза широко применяется в машиностроении для изготовления подшипников, поршневых колец, шестерен, клапанов, кранов и различной арматуры. В военном деле бронзу применяют для изготовления орудий и телефонных проводов. Машинная бронза содержит 75—90% Cu, 3—18% Sn и 2—6% Zn. В ней, как и в латунях, не допускается содержание висмута, так как он уменьшает крепость, вязкость и сопротивление удару.

Телефонная проволока содержит примерно 99,94% Cu, 0,03% Sn и 0,03% Si. Она в два раза прочнее меди и в то же время по электропроводности почти не отличается от нее.

Благодаря хорошим литейным качествам бронза с большим успехом применяется для художественного литья.

Мельхиоры

Сплавы меди с никелем называются мельхиорами. Никель в сильной мере повышает твердость меди. Наибольшую твердость имеет сплав, содержащий 50% Cu и 50% Ni. Мельхиоры обладают плохой электропроводностью, вследствие чего широко употребляются в электротехнике для постройки реостатов, печей сопротивления и др.

В электротехнике употребляются константан, содержащий 60% Cu и 40% Ni, и никелин, содержащий 68% Cu и 32% Ni.

В военном деле мельхиоры употребляются для изготовления оболочек пуль и направляющих колец снарядов. Они состоят из 80—85% Cu и 20—15% Ni.

Сплавы меди, цинка и никеля употребляются в большом количестве для изготовления посуды. К числу таких сплавов относятся: мельхиор — 53% Cu, 27% Ni, 20% Zn и нейзильбер — 70% Cu, 20% Ni, 5% Cd, 5% Zn.

Таблица 42

Состав и механическая прочность специальных латуней

Наименование	Состав в %							Среднее	
	Cu	Zn	Fe	Mn	Pb	Al	Sn	среднее содержание в %/мм ²	удлине- ние в %
Дельта-металл	55—56	40—43,50	87,1, 28	0,81—2,07	0,72—1,8	—	—	68—38	22—10
Дура-металл	55—60	30—35	1—2	0,2—0,4	0,1—0,2	0,5—1,2	0,5—1,5	44—58	22—33

Тяжелые сплавы

К тяжелым сплавам относятся, главным образом, антифрикционные сплавы. Они делятся на сплавы с оловянной основой и сплавы со свинцовой основой. Сплавы этой группы обладают неоднородной структурой, состоящей из твердых кристалликов, распределенных в основной более мягкой массе сплава. Твердые кристаллики принимают на себя всю работу трения валов, осей

Таблица 43

Состав антифрикционных сплавов

Наименование сплава	Содержание в %			
	Sn	Sb	Cu	Pb
Баббит Шарпи . . .	83,33	11,11	5,55	—
Баббит для паровозов	11,5	13,5	3,0	72,0
Баббит Бочвара . . .	12,0	1,50	3,0	70,0
Б16	16,0	16,0	1,75	66,25

и тому подобных трудящихся деталей; вследствие этого уменьшается поверхность соприкосновения трущихся деталей, а следовательно, уменьшается и сила трения.

Примерные составы этих сплавов приведены в табл. 43.

Твердость баббитов по Бринеллю 20—30.

В последнее время начинают входить в практику щелочноземельные и щелочные баббиты с присадкой от 1 до 2% Ba, Ca, Sr, Na. Они вводятся для замены олова и сурьмы, дающих твердые структурные образования в сплавах.

Легкие сплавы

Основным свойством этих сплавов является небольшой удельный вес — 1,8—3, вследствие чего они применяются, главным образом, в авиационной и автотранспортной промышленности.

Наиболее распространенные легкие сплавы — дуралюмин и магниевые сплавы (электрон).

Дуралюминий содержит 93—94% Al, 2,6—5,2% Cu, 0,5% Mg, 0,25—1,2% Mn, до 0,7% Si и до 0,7% Fe.

Сплав электрон содержит около 90% Mg, 3,8—11,0% Al и небольшие количества Mg, Zn, Be, Ti и Bi.

Специальные сплавы

Из специальных сплавов отметим легкоплавкий сплав Вуда, который плавится при 70° и играет большую роль в производстве измерительной и сигнализирующей аппаратуре. Он содержит 43% Bi, 23% Pb, 23% Sn и 11% Cd.

Литература

1. Бочвар А. А., Металловедение, ОНТИ, 1935.
2. Грачев К. Ф., Металловедение, ОНТИ, 1936.
3. Кащенко Г. А., Учебное пособие по металлографии, ОНТИ, 1937.
4. Одинг И. А., Прочность металлов, ОНТИ, 1935.
5. Мур Р., Химический анализ редких технических металлов, перев. с нем. 1931.

ГЛАВА XII

СИЛИКАТЫ

А. Керамика

Керамикой обычно называют изделия из различных видов минерального сырья, главным образом глины, а также из талька, магнезита, доломита, кварцита и т. п. материалов, изготовленных путем формовки или отливки с последующей сушкой и обжигом до спекания. Керамические изделия широко применяются в различных отраслях техники, в строительном деле и в быту.

В химической промышленности керамические изделия играют крупную роль в качестве кислотоупорных и щелочеупорных материалов для аппаратостроения. Изделия в виде кирпичей и плиток идут для футеровки различных реакционных аппаратов (например варочных котлов для сернокислого алюминия), башен, желобов и холодильников в сернокислотном производстве и др. Кольца Рашига и другие виды насадки для адсорбционных аппаратов в большинстве случаев изготавливаются из керамики. Из нее же изготавливается значительная часть оборудования для производства соляной кислоты: сульфатные печи, газоходы для хлористого водорода, туриллы и др. В настоящее время имеют большое применение керамиковые змеевики, насосы, вентиляторы, реторты и трубопроводы для передачи кислых жидкостей и газов, а также различные пористые фильтровальные плитки.

Из других отраслей промышленности, где керамические изделия играют огромную роль, следует отметить металлургическую промышленность (огнеупорные изделия) и электротехническую (изоляторы).

Обладая хорошими механическими качествами в смысле сопротивления истиранию, керамические изделия имеют значительную хрупкость, вследствие чего техническая мысль усиленно работает над вопросами улучшения механической прочности керамических изделий. Так, например, из керамической массы с добавкой плавного глинозема удается получать весьма прочные крылья для центробежных насосов.

Для получения керамических изделий сырые материалы измельчают, составляют шихту и смешивают с водой до получения пластичной массы, из которой формуются или отливаются изделия. Полученные изделия носят название сырца и далее подвергаются сушке и обжигу (получение черепка).

По свойствам полученного черепка керамические изделия делятся на два основных класса: 1) изделия с пористым, непрозрач-

ным черепком, обладающие землистым изломом и всасывающей способностью, что обнаруживается прилипанием языка при прикосновении к излому, и 2) изделия с плотным, спекшимся черепком, имеющие глянцевитый излом, не обладающий всасывающей способностью.

К первому классу относятся: 1) группа строительной керамики, т. е. кирпичи, черепица, гончарный товар и др., и 2) группа огнеупорных изделий.

Ко второму классу относятся: 1) группа каменного товара — кислотоупорная аппаратура, канализационные трубы, метлахская плитка и др. и 2) группа фарфора, или тонкая керамика.

Сырье

Основным видом сырья для керамических изделий являются глина и глиносодержащие горные породы. Чистая глина состоит из минерала каолина, химический состав которого отвечает формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Каолин содержит 39,7% глинозема, 46,4% кремнезема и 13,9% воды. Обычно для изготовления керамических изделий применяют различные породы, в которых кроме каолина имеются примеси кварца, полевого шпата, карбонатов кальция и магния, соединений железа и др. Основным свойством глины как керамического сырья является пластичность, т. е. способность в смеси с определенным количеством воды принимать любую форму, сохраняя ее после сушки и обжига. Различают глины пластичные, или жирные, и тощие, или сухие.

Пластичные, или жирные глины, при замешивании с водой дают сильно пластичное, хорошо формуемое тесто. Однако полученные изделия при сушке и обжиге дают большую усадку, что ведет к сильным деформациям и образованию трещин. Тощие, или сухие, глины при замешивании с водой дают менее пластичное тесто, но изделия из них при сушке и обжиге дают меньшую усадку и деформацию. В зависимости от свойств исходного материала и рода изделий на практике приходится или повышать или уменьшать пластичность глин. Для уменьшения пластичности глин добавляют к сильно пластичным глинам сухие глины или так называемые отошающие добавки: шамот, кварц, полевой шпат и др.

Для увеличения пластичности глин применяют выветривание их, вылеживание массы, добавку электролитов и органических коллоидов или сильно пластичных глин.

Процесс выветривания заключается в том, что глину оставляют лежать на воздухе в виде небольших грядок в течение одного года и дольше. При процессе вылеживания керамические массы помещают в сырые подвалы на несколько недель при температуре 3—7°.

Электролиты, увеличивающие пластичность глин, должны содержать ОН-ионы. Наличие Н-ионов уменьшает пластичность. Из органических веществ употребляются гумус, сахарная патока, декстрин, дубильная кислота и др.

Для увеличения пластичности глин применяют также метод деаэрации, т. е. уменьшение количества находящегося в массе воздуха.

Вторым важным качеством глин является их огнеупорность, которая, главным образом, зависит от химического состава.

Производство керамических изделий

Первая стадия производства керамических изделий заключается в подготовке сырых материалов для формовки — составление керамических масс. Керамические массы бывают природные, получаемые путем обработки одной какой-либо горной породы, представляющей собой смесь материалов необходимого качества, и искусственные, получаемые путем смешения нескольких видов материалов. Из природных керамических масс готовят изделия так называемой грубой керамики: гончарные изделия, строительные кирпичи, шамотный товар, дренажные трубы, облицовочные плитки и др. Сюда относятся также кислотоупорные изделия. Из искусственных керамических масс изготавливаются, главным образом, фарфоровые и фаянсовые изделия.

Составлению керамических масс предшествует подготовка сырья, производимая различными методами и способами, в зависимости от свойств сырья, условий производства и характера керамических изделий. Так, например, при производстве фарфора и фаянса каолин часто подвергается обогащению, т. е. освобождению от излишних примесей песка, железосодержащих минералов и др., путем отмучивания и воздушной сепарации.

В большинстве случаев сырье перед дроблением подвергается сушке, а для изготовления шамотных изделий — обжигу. Иногда для придания необходимой пластичности глины подвергаются обработке методами, указанными выше. Общими методами при изготовлении керамических масс являются дробление, смешение и увлажнение.

Для дробления употребляются самые разнообразные измельчающие машины: щековые дробилки Блэка, дезинтеграторы, вальцовые и шаровые мельницы, бегуны и др.

После измельчения и придания материалам определенного гранулометрического¹ состава приступают к приготовлению керамических масс. Этот процесс может осуществляться несколькими путями: 1) предварительным смешением сухих измельченных материалов и последующим увлажнением и разминкой до тестообразной массы; 2) размешиванием тонко измельченных материалов в взмученной воде (приготовленная таким образом масса носит название шликера и служит для изготовления изделий отливкой); 3) предварительным приготовлением тестообразной глины и затем замешиванием в ней порошкообразных материалов.

Смешение производится в различных смесительных аппаратах: гоншнейдерах (глиномялках)—вертикальных и горизонтальных, ме-

¹ Под гранулометрическим составом понимают определенное процентное соотношение зерен различной крупности в шихте или массе.

шалках периодического действия типа Эйриха, Вернера и Пфлейдерера и др. Так как по выходе из мешалок керамическая масса содержит до 70% влаги, а существующие способы формовки требуют содержания влаги от 4 до 40%, то избыточную влагу удаляют на фильтрпрессах. При производстве ответственных огнеупорных изделий или тонкой керамики полученную керамическую массу подвергают добавочной обработке на специальных массомаялках для придания большей однородности и для возможно полного удаления пузырьков воздуха.

Приготовленная керамическая масса поступает на формовку. В настоящее время применяют, главным образом, машинную формовку, отливку и формовку на гончарном кругу. Формовка на гончарном кругу применяется с самых древних времен для изготовле-

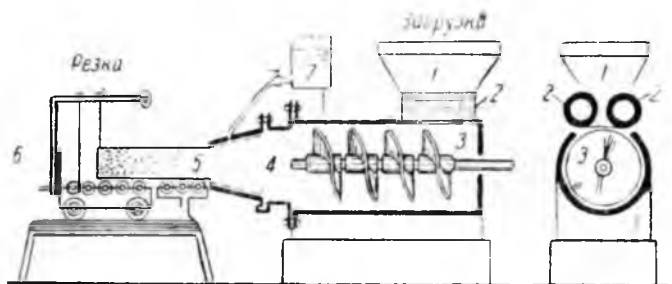


Рис. 168. Схема ленточного пресса:

1 — загрузочная коробка, 2 — вальцы для подачи керамической массы в барабан, 3 — шнек, 4 — мундштук, 5 — спрессованная керамическая масса, 6 — резательная машина, 7 — бачок с водой для смазки мундштука.

ния гончарных и фаянсовых изделий из пластичной глины. Рабочий толчками ноги вращает нижний круг, вследствие чего вращается верхний круг, сидящий на одной оси с нижним. На верхний круг рабочий кладет ком керамической массы и при помощи пальцев рук, а иногда деревянных линеек, шаблонов и циркуля придает массе ту или иную форму.

Формование изделий путем отливки осуществляется следующим образом: керамическую массу размешивают с водой до густоты сливок и выливают в толстостенную форму из гипса. Вода впитывается формой и на внутренней поверхности образуется корка твердой массы. Избыток керамической массы выливают. Так как при затвердении и последующем испарении влаги происходит усадка массы, то отформованное изделие довольно хорошо отстает от формы. Этим методом изготовляют фаянсовые, кислотоупорные и другие изделия.

Машинное формование в настоящее время применяется в широких масштабах. Для этого служат ленточные и ящичные прессы. В ленточных прессах (рис. 168) керамическая масса из загрузочной коробки 1 поступает через вальцы 2 в прессовальный барабан и выдавливается оттуда в виде ленты 5 через выходное отверстие 4 (мундштук) при помощи поршня 3, шнека или вальцов. Затем лента попадает на резательную машину 6 или столик, где раз-

делывается в тот или иной вид изделий. Вода для смазки мунштука подается из бачка 7. Ящичные прессы, представляющие собой форму, в которую керамическая масса вдавливается посредством штампа, широко применяются в производстве кирпичей и плиток.

После формовки полученные изделия подвергаются естественной или искусственной сушке, а затем обжигу в специальных печах. Обжиг является самой ответственной операцией технологического процесса изготовления керамических масс. При обжиге происходит ряд сложных физических и химических процессов, при которых удаление влаги и превращение керамической массы в твердый черепок требуют определенного теплового режима во избежание получения трещин, рванин, коробления и сплавления готовых изделий.

Для каждого вида материала существует своя кривая нагрева и охлаждения и своя максимальная температура обжига. Например кирпич из обыкновенной глины обжигают при температуре $1160\text{--}1320^\circ$; из огнеупорной глины—при $1300\text{--}1450^\circ$; кислотоупорный товар—при $1250\text{--}1350^\circ$; магнезитовый кирпич—при $1550\text{--}1680^\circ$. Обжиг керамических изделий производится обыкновенно в кольцевых или тоннельных печах.

Особенно распространенными являются кольцевые непрерывно действующие печи Гофмана. На рис. 169 представлены схематические разрезы шестнадцатикамерной печи. Печь состоит из кольцевого канала, разделенного на 16 камер. Каждая камера посредством ходов (фуксов) соединена с центральным дымоходом. В каждый момент работы печи в ней имеются три зоны: 1) зона подогрева, в которой происходит подогрев сырца, 2) зона обжига и 3) зона охлаждения.

Если в шестнадцатикамерной печи необходимо вести обжиг керамических изделий при полном цикле в 7 суток, то печь должна работать по следующей схеме: если разгружаются камеры 1 и 2, то в камерах 3, 4, 5 и 6 происходит охлаждение уже обожженных изделий. Для этого через них просасывается холодный воздух, который, охлаждая изделия, сам нагревается и поступает в камеры 8 и 9, в которых в данный момент идет обжиг при максимальной температуре. Топливо загружается через верхние отверстия камер. Горячие продукты горения поступают в камеры 10, 11, 12, 13, 14, где происходит постепенный подогрев и подсушка сырца, после чего газы из камеры 14 выходят в трубу. В это время камеры 15 и 16 загружаются свежим сырцом. Камеры 14 и 15 в этот момент отдалены бумажной перегородкой. Таким образом мы видим, что в печах Гофмана осуществлен принцип противотока для использования тепла, вследствие чего печи являются весьма экономичными. Через сутки все сдвинется на две камеры влево, т. е. камеры 1 и 2 будут загружаться, камеры 3 и 4 выгружаться, а зона обжига будет в камерах 10 и 11. Расход топлива в печи Гофмана достигает $15\text{--}20\%$ от веса обжигаемых изделий.

Наряду с кольцевыми печами Гофмана имеет распространение многокамерная печь прямоугольного сечения Мендгейма. В этой печи камеры расположены в одну линию и представляют собой

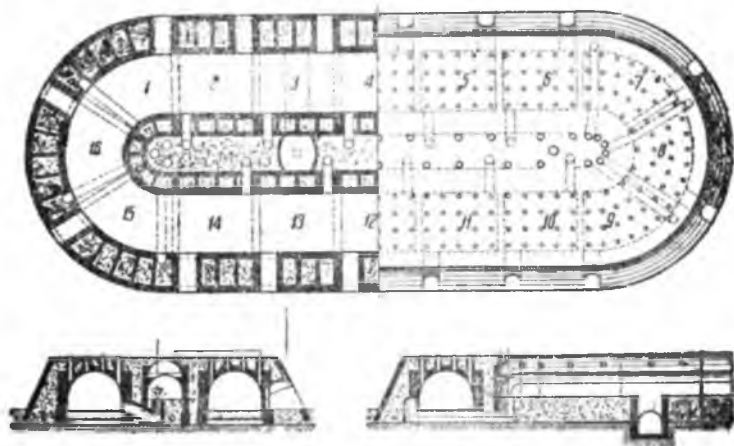
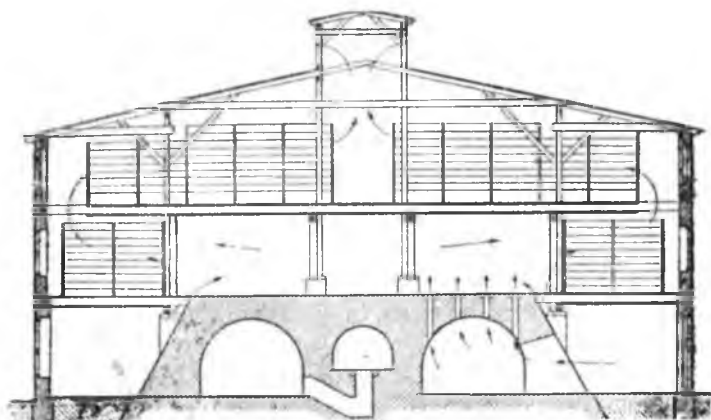


Рис 169. Схематический разрез печи Гофмана.

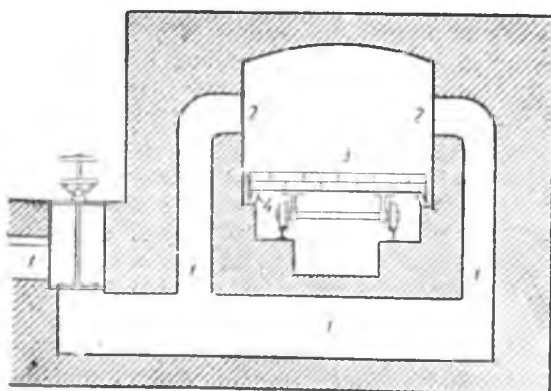


Рис. 170. Схематический разрез туннельной печи:

1 — газоходы, 2 — вход газа в зону обжига, 3 — в гонимка, 4 — песочный затвор.

сплошной канал, в котором двигаются вагонетки с обжигаемыми изделиями.

Процесс обжига протекает следующим образом (рис. 170): обжигаемые изделия подаются на вагонетках 3 в зону подогрева. Платформы вагонеток плотно прилегают друг к другу, образуя сплошной под печи. Продольные края вагонеток имеют щитки, которые продвигаются по песочному затвору 4, расположенному вдоль рельсового пути по обеим сторонам. Таким образом оси и колеса вагонеток, а также рельсы защищены от воздействия выходящих температур; кроме того, они охлаждаются воздухом, подающимся вентилятором по трубопроводу, расположенному между рельсами.

Через определенный промежуток времени (от 30 мин. до 3 час.) цепь вагонеток проталкивается вперед на расстояние одной вагонетки. Таким образом в начале зоны подогрева освобождается место для загрузки новой вагонетки, в конце зоны охлаждения выходит вагонетка с готовыми изделиями.

Тоннельная печь также имеет зоны подогрева, обжига и охлаждения. Для создания необходимых температурных условий в зону подогрева поступают или горячие топочные газы или же генераторный газ. Воздух, необходимый для сжигания генераторного газа, поступает через зону охлаждения, где он подогревается за счет обожженных изделий. Продукты сгорания из зоны обжига поступают в зону подогрева, а затем через отверстия 2 уходят в дымоход 1.

Тоннельные печи имеют ряд преимуществ перед печами Гофмана: отсутствуют неудобства при разгрузке и загрузке, так как эта работа происходит в свободных помещениях с нормальной температурой и хорошей вентиляцией; расход топлива гораздо ниже, чем в печах Гофмана, благодаря лучшему использованию тепла отходящих продуктов горения.

В ряде изделий для придания поверхностям плотности, твердости, гладкости и блеска применяют покрытие глазурями. Глазури представляют собой стекловидные силикаты. Различают свинцовые, щелочноземельные, бессвинцовые, фриттованные и соляные глазури. Для кислотоупорной и щелочеупорной керамики употребляют, главным образом, щелочноземельные глазури. Глазурь для фарфора имеет примерно следующий состав: 64% полевого шпата, 27% кварца и 9% каолина.

Глазурь наносится различными способами: погружением изделий в сосуд с глазурью, обливанием изделий глазурью, намазыванием кистью и обрызгиванием посредством пульверизатора. Глазурь наносится на изделия или до обжига или после обжига. В последнем случае изделия подвергаются вторичному обжигу. Этот способ применяется для тонкой керамики, т. е. фарфора и фаянса.

Для каменного товара применяют соляную глазурь, которая получается при действии паров хлористого натрия (поваренной или каменной соли) на обжигаемые изделия. Для этого в топку перед концом обжига загружают некоторое количество соли, соль возгоняется и ее пары реагируют с кремневой кислотой черешка

обжигаемых изделий и парами воды, образуя натровые силикаты и алюмосиликаты.

Получающаяся глазурь покрывает черепок тонким стекловидным слоем и сообщает ему высокую стойкость против химических и механических воздействий.

Обычно состав глазури подбирается таким, чтобы коэффициенты расширения глазури и черепка, на который наносится глазурь, были по возможности равными, так как в противном случае глазурь трескается. Температура плавления глазури должна соответствовать температуре нормального обжига.

Кислотоупорные изделия

Сырьем для получения кислотоупорных изделий обычно служат низкоспекающиеся и среднепластичные глины, способные давать после обжига изделия с плотным и однородным черепком. Глины не должны содержать вредных примесей: гипса, колчедана и железистых включений. Содержание окиси кальция во избежание резких деформаций черепка при обжиге не должно превышать 1—2%. Для увеличения механической и термической прочности, теплопроводности, кислотоупорности и щелочеупорности иногда добавляют карборунд SiC и окись циркония ZrO_2 . Для повышения химической и механической устойчивости кислотоупорные изделия покрываются глинистой или соляной глазурью.

Сушку и обжиг кислотоупорных изделий необходимо производить очень осторожно. Для изготовления щелочеустойчивых изделий часто применяют магнезит, доломит и шамот. Помимо искусственных керамических масс в химической промышленности часто применяют естественные горные породы — андезит и бештаунит, которые добываются у нас на Кавказе (Боржомское и Казбекское месторождения), а также гранит. Средний химический состав казбекского андезита следующий: 63,23% SiO_2 , 16,97% Al_2O_3 , 2,52% Fe_2O_3 , 0,51% TiO_2 , 2,52% FeO , 0,08% MnO , 5,06% CaO , 2,51% MgO , 1,95% K_2O и 3,95% Na_2O .

По своей кислотоустойчивости бештаунит выше андезита, хотя по химическому составу он близок к андезиту. Обычно андезит и бештаунит добывают в виде брусчатки и блоков и используют для сооружения башен сернокислотных и азотных заводов, аппаратов Кесслера и др. Гранит благодаря своим кислотоупорным свойствам также пригоден для аппаратов химической промышленности (в производстве азотной кислоты, брома и йода), но его плохая термическая устойчивость ограничивает его применение.

Месторождения гранитов у нас имеются на Кольском полуострове, Карелии, Украине, Кавказе и Урале. Средний состав гранитов может быть представлен следующим образом: 72% SiO_2 , 13,5% Al_2O_3 , 2,7% Fe_2O_3 , 0,4% CaO .

В последнее время для сооружения башен Гловера и других химических аппаратов и резервуаров начинают применять кислотоупорные бетоны. Последние изготавливаются из андезита или бештаунита с добавкой 10—15% растворимого стекла и 1—2% кремнефтористого натрия. Изделия из кислотоупорных бетонов имеют

хорошую механическую прочность и кислотоупорность. Растворимое стекло вместе с кремнефтористым натрием применяется также в качестве кислотоупорных замазок. Наполнителем здесь также является андезитовая мука, асбестовый порошок, полевой шпат или кварцевый песок.

Строительные материалы

К этой группе материалов относятся керамические изделия, сырьем для которых могут служить валунные суглинки и глины, тощие и жирные, с различным содержанием песка, шамота, а иногда и органических добавок, для получения пористого строения. Такое сырье весьма распространено в природе. К керамическим изделиям этой группы относится красный кирпич для кладки стен, пустотелый и дырчатый кирпич, строительная терракота (орнаментные или фигурные изделия); глиняные плитки, черепица, дренажные трубы.

Фарфор и фаянс

Фарфор и фаянс изготавливаются из каолина, кварца и полевого шпата. Отличаются они друг от друга физическими свойствами черепка: фарфор имеет плотный черепок, фаянс — пористый. Фарфоровые и фаянсовые изделия обычно покрываются глазурью. В химической промышленности большое значение имеют изделия из фарфора благодаря их высокой химической устойчивости против воздействия кислот и щелочей, высокой механической прочности, термической устойчивости и достаточной огнеупорности. Различают фарфор твердый — обожженный при температуре 1350—1450°, и мягкий — обожженный при температуре 1200—1350°. Твердый фарфор состоит из 50% каолина, 25% кварца и 25% полевого шпата. Состав мягкого фарфора меняется в зависимости от сорта: костяной фарфор содержит 20—45% каолина, 8—22% полевого шпата, 9—20% кварца, 20—60% жженой кости, зегеровский фарфор содержит 25—40% каолина, 30—45% кварца и 30—36% полевого шпата; фриттовый фарфор содержит 75% фритты, 17% мела, 8% известкового мергеля (фритта состоит из 22% плавленной селитры, 7% поваренной соли, 4% аммиачных квасцов, 3,5% соды, 3,5% гипса и 60% кварцевого песка).

Мягкий фарфор употребляется, главным образом, для декоративных изделий. Твердый фарфор широко применяется в химической и электротехнической промышленности.

Огнеупоры

Огнеупорами называются керамические изделия, не разрушающиеся под действием высокой температуры и способные достаточно хорошо сопротивляться при этой температуре воздействию различных реагентов (газов, расплавленных шлаков, металлов и др.). Кроме того, огнеупорные изделия при высоких температурах должны обладать хорошими механическими свойствами. При оценке огнеупорных изделий обращают внимание на следующие качества: 1) огнеупорность; 2) временное сопротивление сжатию, истираемости, растяжению и изгибу при нормальных и высоких

температурах; 3) сопротивление резким изменениям температуры; 4) постоянство объема; 5) газопроницаемость; 6) химическую устойчивость при действии твердых, жидких или газообразных реагентов, 7) теплопроводность, теплоемкость, термическое расширение и 8) электропроводность.

Под огнеупорностью обычно понимают температуру размягчения керамических изделий, так как они, представляя собой сложные смеси различных компонентов, не имеют определенной точки плавления, а переходят из твердого в жидкое состояние в некотором интервале температур, достигающем иногда нескольких сот градусов. Огнеупорные изделия должны иметь температуру размягчения не ниже 1580° , а высокоогнеупорные изделия — не ниже 1770° . Сопротивление огнеупорных изделий высокой температуре зависит не только от температуры их размягчения, но также и от условий их службы, особенно от воздействия механических нагрузок и реакционной среды.

В табл. 44 представлены данные, характеризующие отношение различных огнеупорных изделий к реакционной среде.

Таблица 44

Отношение огнеупорных изделий к различным средам

у — удовлетворительное; п — плохое

о. п. — очень плохое сопротивление реагентам

Наименование изделий	Основные шлаки	Испытательные шлаки	Восстановительные реагенты	Окислительные реагенты	Особая стойкость в отношении следующих металлов
Шамотные	п	у	у	у	—
Полукислые	п	у	у	у	—
Динасовые	п	о. п.	п ¹	о. п.	—
Бокситовые	о. п.	у ²	у	у	Pb, Fe
Корунтовые	о. п.	о. п.	у	у	Fe, Ni
Магнезитовые	о. п.	п	у	о. п.	Fe, Ni
Хромистые	о. п.	у	п	о. п. ³	Cu, Fe, Pb, As
Карборундовые	п	п ⁴	о. п.	п	Su, Ni, Bi
Графитовые	у	у	о. п.	п	—
Угледистый кирпич	у	п	у	п	—

¹ До 1000° — удовлетворительное.

² При условии плотно спекшегося черепка.

³ Хлор действует при 950° .

⁴ Удовлетворительное в отношении кремнезема.

По химическому составу огнеупорные изделия разделяются на кислые, основные и нейтральные. Согласно общесоюзному стандарту ОСТ 5251 огнеупорные изделия в зависимости от химико-минералогического состава разделяются на следующие группы:

1. Группа А — кремнекислые (динасовые) изделия, содержащие не менее 90% SiO_2 . Огнеупорность $1670\text{—}1770^{\circ}$.

2. Группа Б — полукислые изделия, содержащие не менее 65% SiO_2 и не менее 30% Al_2O_3 . Огнеупорность $1580\text{—}1750^{\circ}$.

3. Группа В — глиноземистые изделия:

- а) шамотные с огнеупорностью 1580—1770° и
- б) высокоглиноземистые с огнеупорностью 1790—1920°.

Изделия имеют нейтральный или слабо основной характер.

4. Группа Г — магнезиальные изделия:

- а) магнезитовые с огнеупорностью выше 2000°;
- б) доломитовые с огнеупорностью выше 1880°;
- в) тальковые с огнеупорностью ниже 1580°;
- г) талько-магнезитовые с огнеупорностью 1630—1690 и
- д) хромо-магнезитовые с огнеупорностью не ниже 1790°.

5. Группа Д — углеродсодержащие изделия:

- 1) карборундовые с огнеупорностью около 2000° и
- 2) углеродистые.

Динас

Для сооружения промышленных печей, работающих при высоких температурах (мартеновские, электросталеплавильные, стекловаренные, коксовые печи, бессемеровские конверторы и др.), широко применяются динасовые изделия, изготовленные из кварцевых или кварцитовых пород и содержащие не менее 90% SiO_2 . Главное достоинство динаса заключается в том, что при высокой огнеупорности он сохраняет свою форму почти до самого момента плавления и не дает усадки. На динас не действуют кислоты, кроме плавиковой, но при плавильных процессах очень сильно действуют окиси металлов и основные силикаты. Газопроницаемость динасовых изделий ниже, чем шамотных. При эксплуатации печей из динасовых изделий необходимо избегать резких колебаний температуры, так как при этом в изделиях появляются трещины, что приводит к их разрушению.

Главным сырьем для получения динаса являются кварциты, представляющие собой горные породы, состоящие в основном из кварца SiO_2 . Для получения высококачественного динаса необходимы кварциты, содержащие не ниже 96% SiO_2 , а для изготовления динаса, идущего для электросталеплавильных печей, содержание SiO_2 в кварцитах должно быть не ниже 97,5%. Процесс получения динасовых изделий сводится к следующему: кварциты измельчаются до величины зерен не выше 5—6 мм. Затем из кварцитов различных сортов составляется шихта, которая смешивается с известковым молоком и обрабатывается на смешивающих (мокрых) бегунах до получения определенного гранулометрического состава. Приготовленная таким образом динасовая масса идет на изготовление изделий путем ручной или механической формовки.

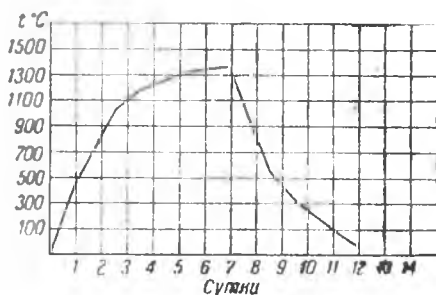


Рис. 171. Температурная кривая обжига динаса.

Стандарты на динас

Стандарт	Классы	Химический состав в %			Огнеупорность в °С	Удельный вес не должен превышать	Объемная пористость (в %) не более	Временное сопротивление сжатию в кг/см ² при комн. темп-рат. не менее	Температура деформации под нагрузкой в кг/см ² не ниже (в °С)	Примечание
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO						
ОСТ НКТП	А В	не более			1730	2,42	25	150	1640	Динасовые огнеупорные изделия за исключением коксового припаса
		94	1,8	3,0	1690	2,42	25	150	1610	
СТ ГУМП	1-й сорт 2-й сорт	95	1,5	2,0	1740	2,41	22	200	1660	Для электросталеплавильных печей
		95	1,5	2,0	1740	2,41	22	150	1660	
СТ ГУМП	А В	93,5			1710	2,38	25	150	1630	Для коксовых печей
		92,0			1690	2,38	22	150	1600	

Полученный динасовый сырец сушится в специальных сушилках при температуре около 120° , а затем обжигается при температуре около 1500° ; обжиг является самым ответственным моментом в получении необходимого качества динаса.

Температурный режим обжига устанавливается в зависимости от качества кварцитов и системы печей. Обычно нагрев продолжается 7—10 суток и охлаждение 4—6 суток. Температурная кривая обжига дана на рис. 171. Действующие в СССР стандарты на динас представлены в табл. 45.

Шамотные изделия

Шамотом называется прокаленная и измельченная огнеупорная глина. Шамотные изделия изготавливаются из шамотных масс, т. е. смеси шамота и глины в отношении от 1:1 до 1:3. Технология получения шамотных изделий заключается в следующем: сначала обжигают глину, затем размалывают ее и разделяют просеиванием на классы различной величины зерен (соотношение количества шамотных зерен различной величины в изделиях, а также величина зерен шамота и глины сильно сказываются на огнеупорных и механических свойствах готовых изделий). После этого шамотные зерна смешивают с глиной, увлажняют до получения пластичной массы и затем массу формуют. Отформованные изделия тщательно сушат от 10 до 20 суток во избежание деформации. Обжиг изделий производится при $1300\text{—}1425^{\circ}$.

Различают нормальный, основной (глиноземистый) и кислый (кварцевый) шамот. Нормальный шамот изготавливается из обычной огнеупорной глины; основной — с добавкой Al_2O_3 ; кислый — из глины путем частичной или полной замены обожженной глины кварцевым песком. Шамотные изделия довольно легко переносят резкие колебания температуры, но вследствие большой пористости обладают газопроницаемостью, что ограничивает их применение. Особенно газопроницаемым является кварцевый шамот с крупным кварцевым зерном. Из этого материала готовятся известные гессенские тигли.

Химический состав шамотных глин и кирпича дан в табл. 46.

Таблица 46

Химический состав шамотных глин и кирпича в %

Наименование	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Щелочи	H_2O
Боровичская глина . . .	43,97	39,41	1,56	0,18	0,11	0,78	13,70
Глуховецкая . . .	46,98	33,25	1,23	0,70	1,01	—	18,04
Кыштымская . . .	49,96	36,56	1,85	1,43	0,64	—	9,74
Основной кирпич . . .	52,50	43,60	1,60	0,56	0,48	1,22	—
Кислый кирпич . . .	73,72	22,59	1,65	0,34	0,53	0,17	—

Шамотные изделия широко применяются в промышленности для футеровки печей и газогенераторов. для изготовления тиглей, реторт, муфельей, стекловаренных горшков и др. По $\frac{\text{ОСТ 7720}}{\text{НКТП 722}}$ шамотные изделия в зависимости от огнеупорности делятся на три класса: А — с огнеупорностью 1730°, Б — с огнеупорностью 1670° и В — с огнеупорностью 1580°.

В зависимости от внешнего вида и структуры шамотные изделия делятся на сорта; классы А и Б — на три сорта и класс В — на два сорта (табл. 47).

Таблица 47

Стандарт на шамот

Класс и сорт изделий	Огнеупорность не ниже °С	Временное сопротивление сжатию при нормальной температуре в кг/см ² не ниже	Дополнительная усадка при нагревании в течение 2 час.	
			усадка в %	температура нагрева в °С
Класс А				
1-й	1730	100	0,7	1400
2-й	1730	100	1,0	1400
3-й	1730	80	1,0	1400
Класс Б				
1-й	1670	100	0,7	1350
2-й	1670	100	1,0	1350
3-й	1670	80	1,0	1350
Класс В				
1-й	1580	100	0,7	1250
2-й	1515	80	1,0	1250

Шамотные изделия должны храниться отдельными партиями в условиях, не допускающих их увлажнения и последующего замораживания (в зимнее время), в штабелях высотой от 2 до 2,5 м. Перевозка шамотных изделий должна производиться в крытых вагонах.

Магнезитовые изделия

Магнезитовые изделия представляют собой высокоогнеупорные материалы, содержащие обычно не ниже 90% окиси магния.

Чистая окись магния плавится около 2800° и применяется для изготовления специальных огнеупорных изделий, например тиглей для плавки основных силикатов. Магнезитовые изделия плохо пе-

реносят колебания температуры. Уже при 2000° окись магния восстанавливается углеродом до металлического магния, который испаряется.

Для получения магниезиальных изделий смешивают магнезию с водой или органическими связующими веществами, полученную массу формуют под давлением около 4 ат, сушат при 120° и обжигают при 1700° . Если при изготовлении применялась вода, то замешанной массе надо дать вылежаться во влажной атмосфере 5—7 дней, чтобы успела произойти полная гидратация.

В промышленности применяют магнезию, получаемую путем обжига минерала магнезита $MgCO_3$. Обожженный магнезит часто неправильно называют просто магнезитом. Он бывает двух видов: каустический магнезит, идущий для цемента Сореля, и металлургический порошок, применяемый для огнеупорных изделий.

Каустический магнезит получается в результате обжига натурального магнезита при $800—900^{\circ}$. Объемный вес $1,2—1,3$ т/м³. Так как он предназначен для изготовления цемента, то в технических условиях на него не учитываются возможности применения его в качестве огнеупорного материала.

Содержание посторонних окислов SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO не должно превышать 10%.

Каустический магнезит пригоден для изоляции печей с корундовой и магнезитовой футеровкой.

В качестве огнеупорного материала следует предпочитать софийский магнезит с температурой спекания выше 1600. Халиловский же имеет более низкую температуру спекания, а именно 1500.

Металлургический порошок, или намертво обожженный магнезит имеет объемный вес $1,8$ т/м³. Он пригоден в тех же условиях, что и каустический, но обладает меньшей теплоизоляционной способностью благодаря большей плотности.

Для изготовления магниезиальной массы металлургический порошок увлажняют 5—6% воды и оставляют на 5—6 дней во влажной атмосфере, чтобы произошло гашение окиси магния. Затем порошок смешивают с густым крахмальным клейстером до получения теста удовлетворительной формуемости. Форму изнутри обкладывают бумагой.

Такие изделия выдерживают нагревание до 1800° . Если исходным материалом служит чистая окись магния, полученная осаждением в водной среде, то ее следует прокалить, а при замешивании массы добавить к ней 2—5% глинозема.

Ввиду ограниченности месторождений магнезита в последнее время в практику начинают внедряться изделия из доломита, представляющего собой двойную углекислую соль кальция и магния $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ с примесью SiO_2 , Fe_2O_3 , Mn_2O_4 и др. Для СССР это имеет огромное значение, так как основным потребителем магнезита является промышленность юга СССР, где отсутствуют месторождения магнезита и имеются большие природные ресурсы доломита (Никитовское, Троицко-Еленовское и Ямское).

Специальные огнеупоры

К специальным огнеупорным материалам относятся материалы, обладающие высокой огнеупорностью и стойкостью к воздействию различных реагентов. К специальным огнеупорным материалам относятся: хромитовые, высокоглиноземистые, углеродсодержащие, форстеритовые, цирконовые, а также различные нитриды и карбиды.

Хромитовые огнеупорные материалы обладают стойкостью по отношению к кислым и щелочным реагентам, поэтому из них изготавливают лабораторные тигли для выплавки металлов из различных руд. Исходным сырьем служит хромистый железняк, который формуруют со связующими веществами — глиной, гипсом и серно-кислым алюминием и затем обжигают. Температура размягчения хромистых огнеупоров около 2000° .

Углеродистые огнеупорные изделия готовятся обычно из прессованного древесного угля, кокса или графита. Они выдерживают температуру до 3500° , не разъедаются шлаками и другими силикатами. Однако при нагревании их в атмосфере окислительных газов (например воздуха) они быстро изнашиваются. Наибольшее распространение имеют тигли из графита.

Карборунд, или технический карбид кремния, является химическим соединением кремния и углерода SiC . Его точка плавления около 2500° , однако уже при 2000° он разлагается вследствие диссоциации на графит и кремний. Он легко переносит колебания температуры, обладает хорошей теплопроводностью и весьма прочен, что позволяет изготавливать из него тонкостенные изделия.

Выше 1000° карборунд легко поддается воздействию расплавленных металлов и основных силикатов; кислые силикаты, особенно чистый кремнезем, действуют на него в меньшей мере, вследствие чего он употребляется при плавлении кварца. Приготовление изделий из карборунда сопряжено с трудностями, вследствие того что он плохо поддается формовке.

Обычно карборундовые изделия готовятся путем формовки смеси тонко измельченного карборунда с различными органическими цементирующими веществами (например крахмалом) и подвергаются последующему обжигу. Изделия из карборунда применяются, главным образом, в электрических печах сопротивления (трубки для намотки сопротивления) и в криптоловых печах в качестве внутренней трубки. Карборунд служит также для изготовления кирпичей и тиглей.

Изделия из окиси циркония относятся к особенно огнеупорным, так как они выдерживают температуру до 2000° ; они устойчивы к кислотам и щелочам и почти не электропроводны. Эти свойства позволяют применять циркониевые изделия в самых различных случаях лабораторной практики; из окиси циркония изготавливаются трубки и тигли для намотки молибденовых и вольфрамовых сопротивлений, тигли для плавки различных шлаков и т. п.

Изделия изготавливаются путем формовки окиси циркония со связующими веществами, например крахмалом. Отформованные изделия осторожно обжигаются при температуре 1500° .

Корунд представляет собой чистую окись алюминия. Он плавится около 2050° , нечувствителен к резким изменениям температуры. Огнеупорные изделия из корунда с примесью глины носят название динамидоновых.

Нитриды и карбиды отдельных элементов применяются как особенно огнеупорные изделия: нитрид бора выдерживает температуру выше 3000° , смесь нитрида титана и карбида титана 3222° , смесь 4 молекул карбида таллия и 1 молекулы карбида циркония 3932° , смесь 4 молекул карбида таллия и 1 молекулы карбида гафния 4215° .

Б. Минеральные вяжущие вещества

Понятие о вяжущих веществах и их классификации

Вяжущими веществами называют материалы, которые способны затвердевать, переходя из жидкого или тестообразного состояния в камневидное.

Вяжущие вещества разделяются на минеральные и органические. Последние (смолы, битумы, клеи и др.) в настоящем курсе не рассматриваются.

Минеральные вяжущие вещества представляют собой обычно порошкообразные материалы, которые при смешении с водой (затворении), а в некоторых случаях с водными растворами солей образуют тесто, переходящее в течение некоторого времени в твердое камневидное состояние. Процесс твердения веществ проходит две стадии: схватывания и собственно твердения. Процесс схватывания заключается в том, что полужидкое тесто постепенно теряет свою подвижность, затем теряет пластичность и переходит в плотное состояние, не обладающее еще механической прочностью. Процесс твердения заключается в том, что плотное вещество постепенно приобретает все большую и большую крепость до известного предела.

Минеральные вяжущие вещества разделяются на воздушные и гидравлические. К воздушным вяжущим веществам относятся те, которые твердеют лишь на воздухе, например штукатурный гипс или алебастр, воздушная известь, цемент Сореля и др. Гидравлические вяжущие вещества могут твердеть и длительно сохранять свою прочность как на воздухе, так и в воде. К ним относятся портланд-цемент, роман-цемент, гидравлическая известь и др.

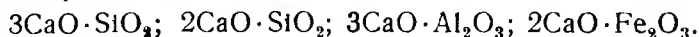
Портланд-цемент

Портланд-цемент получается путем обжига до спекания смесей материалов, содержащих известь и глину (или известковых мергелей соответствующего состава), и последующего тонкого размола спекшегося клинкера. В некоторых случаях к клинкеру при его размолу примешивают добавки — гранулированные доменные шлаки и др. в количестве, не превышающем установленного пре-

дела. Темпы роста цементной промышленности в СССР иллюстрируются следующими цифрами:

Годы	1913	1932	1937
Производство цемента в СССР (в млн. т) . .	1,5	3,5	5,5

В процессе обжига цементной шихты образуются, главным образом, следующие соединения:



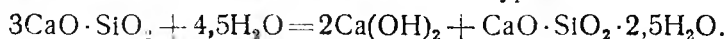
Качество портланд-цемента в значительной степени определяется соотношениями между отдельными окислами, входящими в его состав. Так, большое значение имеет отношение

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3},$$

называемое гидравлическим, или основным модулем. Этот модуль не должен выходить из пределов 1,9—2,4. Различают также кремнеземистый, или силикатный модуль

$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$ и глиноземистый, или железистый модуль $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$. Кремнеземистый модуль обычных портланд-цементов колеблется в пределах от 1,7 до 4, а глиноземистый в пределах от 1 до 3.

В настоящее время еще не существует единой общепринятой теории процессов схватывания и твердения портланд-цемента. Теория акад. А. А. Байкова в кратких чертах сводится к следующему. При затворении портланд-цемента водой происходит растворение поверхностных слоев частичек цемента по уравнению:



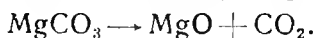
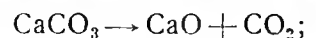
Из содержащегося в цементном тесте раствора, насыщенного гидратом окиси кальция, последний начинает выделяться в виде коллоидного геля. Образующийся гель обволакивает цементные зерна и превращает их в связанную массу. Это соответствует периоду схватывания портланд-цемента. Процесс схватывания ускоряется с повышением температуры. При температуре ниже 0° схватывание портланд-цемента прекращается. Избыточное количество воды при затворении замедляет процесс схватывания. Наличие тех или иных растворимых солей в растворе портланд-цемента может ускорить или замедлить процесс схватывания. Так, ускорению процесса схватывания способствуют углекислые щелочные соли, хлористый алюминий и др., а замедлению процесса схватывания — гипс, поваренная соль и др.

После процесса схватывания портланд-цемента начинается процесс его твердения, заключающийся в том, что частицы гидрата окиси кальция укрупняются и переходят в кристаллическое состояние. В процессе кристаллизации длинные игольчатые кристаллы прорастают сквозь аморфную массу однокальциевого силиката и уплотняют ее. Одновременно происходит нарастание механической прочности всей массы цемента или бетона. В наружных слоях цемента с течением времени происходит карбонизация гидрата окиси

ный тонкий перемол. Тонко размолотая сухая смесь, так называемая сырцовая мука, хранится в силосах 9, из которых по мере надобности поступает на обжиг. В случае применения для обжига вращающихся печей сырцовая мука подается из силосов в бункер 10 над печью, а из бункера в увлажнитель 11, где она смачивается водой до содержания 5—9% влаги, чтобы предотвратить унос значительного количества муки в виде пыли с отходящими печными газами. Из увлажнителя мука поступает во вращающуюся печь 12 на обжиг.

В случае применения для обжига шахтных печей сырцовая мука перед поступлением в печь затворяется водой и подвергается брикетированию, т. е. прессованию в кирпичики.

При обжиге протекает последовательно несколько процессов. При 100—120° происходит испарение гигроскопической влаги. При температуре около 500° сгорают содержащиеся в шихте органические вещества и начинается удаление конституционной воды. При 800—900° наступает диссоциация CaCO_3 и MgCO_3 :



Углекислота уходит из печи вместе с дымовыми газами, а CaO при температурах 950—1250° реагирует с SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 с образованием силикатов, алюминатов и ферратов кальция. При температуре спекания массы 1400—1500° эти процессы завершаются и образуются более сложные продукты взаимодействия. Выходящий из печи спекшийся материал называется клинкером.

После вылеживания в клинкерных складах в течение 20—25 суток клинкер поступает на измельчение в мельницу 24 с сепаратором 25. При вылеживании клинкер охлаждается, а оставшаяся в клинкере по каким-либо причинам свободная окись кальция гасится за счет влаги воздуха, благодаря чему объем портланд-цемента равномерно изменяется.

После измельчения портланд-цемент вторично вылеживается в силосах 26 в течение 10—20 суток.

Мокрый и полумокрый способы отличаются от сухого лишь в части подготовки смеси сырых материалов.

При мокром способе, в случае применения в качестве исходных сырых материалов глины и мягких известняков, сырье не подвергается предварительному дроблению, а поступает в так называемые болтушки для смешивания с водой. Болтушка представляет собой круглый бетонный резервуар диаметром 3—9 м и высотой 2—3,5 м с мешалкой. Полученная смесь материалов, взвешенная в воде, называется шламом. Для окончательного размол и перемешивания шлам поступает из болтушки в трубчатые многокамерные мельницы. Тонко измельченный шлам подается в шламовые бассейны, где хранится обычно запас шлама на несколько суток работы завода. Здесь же в бассейнах имеется возможность изменить состав шлама, в случае если это необходимо по данным контроля производства. Для придания однородности шламу и предотвращения осаждения твердых частиц шлам подвергается в бас-

сейне непрерывному перемешиванию механическим или чаще пневматическим способом.

При полумокром способе глину пропускают через болтушку, а другие компоненты, например твердый известняк, предварительно измельчают сухим способом. Окончательное измельчение шихты производится в трубчатых мельницах.

Качество продукции

Согласно действующему стандарту ОСТ 3191 портланд-цемент не должен содержать выше 2,5% SO_3 и выше 4,5% MgO . Потеря при прокаливании не должна превышать 5%.

Стандарт предусматривает выпуск шести марок портланд-цемента: 200, 250, 300, 400, 500 и 600. Эти числа обозначают временное сопротивление сжатию в кг/см^2 (через 28 дней) изготовленных из нормального раствора образцов, в которых весовое отношение цемента к песку составляет 1:3.

Стандартом предусматриваются еще следующие требования: начало схватывания должно наступать не ранее 30 мин., а конец схватывания — не позднее 12 час. от начала затворения.

Тонина размола должна быть такова, чтобы остаток на сите 80 меш не превышал 2%, а на сите 175 меш — 20%.

Портланд-цемент должен удовлетворять определенным требованиям на временные сопротивления растяжению и сжатию, выраженные в кг/см^2 , через 3, 7 и 28 суток. Портланд-цемент более высоких марок получается при высоком качестве сырья, более тонком измельчении сырья и клинкера, повышении содержания CaO в цементе на 2—3%, повышении температуры обжига с применением малозольного топлива.

Упаковывают портланд-цемент в бочки или в мешки (бумажные или тканевые), для чего применяют специальные упаковочные машины. Портланд-цемент перевозится также навалом в закрытых соответственно оборудованных железнодорожных вагонах.

Роман-цемент

Роман-цемент получается путем обжига естественных известковых или магнезиальных мергелей¹ при умеренной температуре (900—1000°) без доведения до спекания и последующего тонкого размола обожженного продукта.

Роман-цемент при смачивании водой не гасится, в воде он твердеет. Обжиг роман-цемента ведется в различных печах, обычно шахтных или гофманских.

Роман-цемент применяется в качестве раствора для заполнения швов кладки, в гидротехнических сооружениях и др.

Изделия на основе вяжущих веществ

На основе вяжущих веществ изготавливается целый ряд изделий. На первом месте среди этих изделий стоит бетон как по огромному значению, какое он имеет в строительном деле, так и по коли-

¹ См. стр. 27.

честву вяжущих веществ, потребляемых при изготовлении бетона.

Бетон представляет собой искусственный камень, в состав которого входят щебень или гравий, песок и вода, соединенные вяжущим материалом. По роду инертных материалов различают холодные и теплые бетоны. В холодных бетонах в качестве инертных материалов применяют щебень или гравий и песок, а в теплых бетонах — щебень и песок из легкого пористого материала с малой теплопроводностью и малым объемным весом, например пемзы или доменного шлака.

В зависимости от способа изготовления и укладки бетон подразделяется на жесткий, пластичный и литой.

Железобетон готовится из бетонной массы и железного скелета (каркаса). Бетон обладает большим сопротивлением раздавливанию и малым сопротивлением разрыву. Железо увеличивает сопротивление разрыву, так как имеет почти одинаковый коэффициент расширения с бетоном, и сила сцепления железа и бетона почти равна силе сцепления частиц самого бетона.

Кислотоупорный цемент

Кислотоупорный цемент представляет собой продукт теснейшего смешения тонко размолотой кремнеземистой породы плотного строения (кварцевый песок, кварцит) с активным кремнеземистым веществом. В качестве последнего применяется либо кремнеземистая рыхлая порода, например трепел, подвергнутая предварительно химической обработке, либо искусственный активный кремнезем — сиштофф. Кислотоупорный цемент, представляющий собой богатое содержанием кремнезема поверхностно-активное порошкообразное вещество, способен после затворения раствором кремнекислого натрия образовывать пластичное тесто, превращающееся в прочную массу, стойкую и практически непроницаемую для кислот.

Кварцевый песок или кварцит должны содержать не менее 97% SiO_2 . Перед смешением песок высушивается при температуре около 300° до полного удаления влаги и измельчается до тонины 175 меш.

Второй компонент — трепел подвергается перед смешением процессу активирования. Активирование трепела заключается в обработке его 60%-ной серной кислотой при кипячении в течение 2 час. Аппарат, в котором ведется этот процесс, обогревается паром. Сущность физико-химических процессов, протекающих при обработке трепела серной кислотой, заключается в удалении и растворении не кислотостойких солей и органических веществ и увеличении удельной поверхности материала.

Полученную после кипячения кашеобразную массу отфильтровывают, промывают водой до исчезновения реакции на SO_3 и просушивают. В результате получается высококремнистое активное вещество, называемое адсорбентом. Последний также подвергается размолу до тонины 175 меш.

Размолотые песок и адсорбент в весовом соотношении 90:10 тщательно перемешивают в шаровой мельнице при совместном

помоле. Полученный при этом порошок и является готовым продуктом — кислотоупорным цементом.

При применении вместо активированного трепела сиштоффа последний высушивается при температуре не выше 200° и размалывается аналогично трепелу. Сиштофф не подвергается обработке серной кислотой, так как он уже обрабатывался кислотой в процессе его получения. Песок и сиштофф также смешивают в соотношении 90 : 10 и совместно перемалывают.

В настоящее время установлены две основные марки кислотоупорного цемента: КЦ и КЦВ.

Кислотоупорный цемент марки КЦ противостоит всем концентрированным кислотам и их смесям до температуры 300° , за исключением фтористоводородной кислоты. Он не противостоит щелочам. Цемент КЦ получается по вышеописанному методу.

Кислотоупорный цемент марки КЦВ отличается от предыдущего тем, что он является водоустойчивым. Он противостоит всем кислотам (кроме фтористоводородной) и их смесям при концентрациях до 40% и при температуре не выше 300° и в условиях попеременного действия воды и кислот. Способ получения цемента КЦВ отличается лишь тем, что кварцевый песок перед смешением с активированным трепелом или сиштоффом смешивают с льняным маслом в весовом соотношении 89,5 : 0,5.

Кислотоупорный цемент применяется, главным образом, в качестве вяжущего вещества при защите химической аппаратуры кислотоупорными керамическими, диабазовыми и выполненными из кислотоупорного цемента плитками. В ряде аппаратов (автоклавах, реакторах, кислотохранилищах, фильтрах, травильных и гальванопластических ваннах и др.) дефицитный свинец заменен футеровками с применением кислотоупорного цемента.

В. Стекло

Понятие о стекле и свойства стекла

Стекло представляет собой продукт плавления нескольких минеральных веществ. Характерной особенностью стекла является то, что при не слишком медленном охлаждении расплавленная масса образует аморфное, обычно прозрачное, твердое тело. Этим свойством стекло резко отличается от целого ряда веществ, например металлов и солей неорганических кислот, которые при охлаждении переходят из расплавленного состояния в кристаллическое. При затвердевании стекол не происходит температурных остановок, соответствующих точке плавления, как при затвердевании кристаллических тел. При очень медленном охлаждении расплав стекла затвердевает с образованием кристаллов. Рентгенографический анализ стекла указывает на сходство строения жидкостей и стекол, и, следовательно, стекло можно рассматривать как переохлажденный раствор.

При затвердевании стекломассы и стеклоизделий вязкость стекла изменяется в значительных пределах. Степень вязкости стекла имеет большое практическое значение при производстве стеклоизделий. Большое значение имеет и степень поверхностного

натяжения стекла, которое оказывает соответствующее влияние на удаление пузырей из стекломассы, на заполнение стеклом формы и др.

Из термических свойств стекла имеют значение теплоемкость, теплопроводность, коэффициент расширения и термическая стойкость.

Существенными свойствами стекла являются также химическая устойчивость к тем или иным реагентам и ряд оптических свойств: однородность, прозрачность, лучепреломление, отражение, рассеивание, поглощение света и др.

Обычно стекло образуется соединением трех групп окислов: щелочных, щелочноземельных и кислотных, так что в общем виде формула стекла может быть представлена в следующем виде:



К группе R_2O относятся щелочные окислы Na_2O , K_2O , Li_2O и др.; к группе RO — щелочноземельные окислы, окислы тяжелых металлов и красящие окислы CaO , MgO , BaO , SrO , PbO , ZnO , FeO , MnO и др.; к группе RO_2 — кислотный окисел SiO_2 , а также условно и окислы с другой валентностью, как Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 и др.

Для придания стеклу тех или иных свойств подбирают соответствующие окислы в определенных количественных соотношениях. Окислы кислотной группы сообщают стеклу высокую термическую, химическую и механическую стойкость. Содержание SiO_2 в стекле составляет 60—75%, за исключением некоторых специальных стекол и хрусталя, где оно ниже указанных цифр, и кварцевого стекла, в котором содержание SiO_2 достигает 100%.

Окислы щелочной группы понижают вязкость и температуру плавления стекла, а также твердость стекла и его термические и химические свойства. Содержание окислов щелочной группы в обычных сортах стекла составляет 10—13%, понижаясь в отдельных сортах до 4% и повышаясь до 18%.

Окислы щелочноземельной группы придают стеклу нужную вязкость и повышают его химическую стойкость. Их содержание в обычных сортах стекла составляет 10—15%, достигая в некоторых сортах 25%.

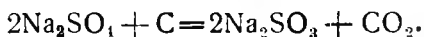
Наиболее распространенным типом стекла является система из трех весьма доступных и дешевых окислов: Na_2O — CaO — SiO_2 , причем стехиометрический состав такого стекла приближается к формуле $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$.

Стекло известно человечеству с глубокой древности. Установлено, например, что почти за 6000 лет до нашей эры в Египте существовало стекло. В России стекло встречалось в виде бус еще в XIII веке, но оно привозилось тогда из-за границы. Первый стекольный завод был построен в России лишь в XVII веке. До революционные стекольные заводы России стояли на очень низком техническом уровне, на всех заводах применялся ручной труд. За годы советской власти стекольные заводы резко преобразились, построен ряд новых заводов на совершенной научно-технической базе. Заводы механизированы, ручной труд в значительной степени вытеснен.

Сырье для производства стекла

Важнейшими сырыми материалами для стекловарения являются кварцевый песок, известняк и сода или безводный сульфат натрия. Они называются стеклообразующими материалами. В зависимости от сорта производимого стекла к качеству сырых материалов предъявляются соответствующие требования. Так, содержание SiO_2 в песке должно быть не менее 98%, хотя на ряде заводов применяют местный песок с более низким содержанием SiO_2 . Вредной примесью в сырых материалах являются окислы железа, так как они окрашивают стекло. В то время как для производства оптического стекла допускается содержание Fe_2O_3 в песке не более 0,02%, а для листового стекла — не более 0,4%, для производства темного бутылочного стекла допускается применение песка, содержащего несколько процентов Fe_2O_3 .

Сода имеет ряд технических преимуществ в сравнении с сульфатом натрия: она плавится при 853° , а сульфат — при 884° и, что гораздо важнее, сода при плавлении уже начинает реагировать с SiO_2 с выделением CO_2 , сульфат же плавится без разложения и начинает диссоциировать при температуре выше 1200° . Это вызывает необходимость при плавке шихты, содержащей сульфат, держать более высокую температуру в печи, что, в свою очередь, вызывает повышенный расход топлива и способствует быстрому износу огнеупорного припаса. При применении сульфата в шихту вводится восстановитель (древесный уголь, антрацит или кокс), который ускоряет процесс разложения сульфата натрия до сульфита по уравнению:



Сульфит натрия диссоциирует уже значительно легче. Преимущество соды заключается еще и в том, что в ней содержится 58,5% Na_2O , а в сульфате лишь 43,6%, т. е. для введения в стекло одного и того же количества Na_2O сульфата требуется больше, чем соды.

Окись калия вводится в стекольную шихту в виде поташа K_2CO_3 . Поташ применяется для изготовления лучших сортов посудного стекла, хрустала, оптических стекол, так как калийные стекла отличаются чистотой, блеском и прозрачностью.

Окись свинца применяется в виде сурика Pb_3O_4 при изготовлении хрустала, оптических стекол, электроколбочного стекла и др. Свинцовое стекло сильно преломляет лучи света и отличается большим блеском.

Борный ангидрид вводится в виде борной кислоты или буры для изготовления борных стекол, применяемых в оптике, а также для выделки химической посуды.

Для получения стекла применяются также металлургические шлаки и различные изверженные горные породы, содержащие в основном окислы, входящие в состав стекла, например полевые шпаты, андезит, пемза, вулканический пепел, нефелин.

Кроме перечисленных стеклообразующих материалов используется и стекольный бой, который в количестве 25—30% вводится в шихту для ускорения варки.

Для получения окрашенного стекла в шихту вводятся соответствующие красители, большей частью окислы различных металлов, которые растворяются в стекле. Так, при окислительном пламени окись железа окрашивает стекло в желто-зеленый цвет, а окись марганца — в фиолетовый. При восстановительном пламени окись железа переходит в закись и окрашивает стекло в сине-зеленый цвет, а закись марганца — в слабо желтый или розовый цвет. Окислы никеля и кобальта независимо от условий среды переходят в стекло только в виде закиси и дают постоянную окраску. Цвет стекла зависит также от количества введенного красителя, толщины изделия и от других составных частей стекла.

Реже применяется способ коллоидального распределения красителя в стекле. В этом случае для окраски служат не окислы, а сами элементы. Так, например, золото и медь окрашивают стекло в красный цвет, селен — в розовый цвет, серебро — в желтый цвет.

Для получения молочного и опалового стекла в массу вводятся так называемые глушители. Частицы глушителя могут быть сами по себе прозрачны и бесцветны, но должны отличаться от стекла способностью лучепреломления. В качестве глушителей применяются криолит, фосфорнокислые соли, окись олова и др.

В тех случаях, когда исходные материалы загрязнены окислами железа, придающими стеклу желтоватый или зеленоватый оттенок, в шихту вводят так называемые обесцвечиватели. Последние должны давать окраску, являющуюся дополнительной к окраске от железа, в результате чего получается бесцветное стекло. В качестве обесцвечивателей применяются окись и закись никеля и кобальта, селен, перекись марганца и др.

Производство стекломассы

Сырые материалы, входящие в состав шихты, подвергаются промывке, сушке, измельчению и просеиванию. При промывке песка вода взмучивает глинистые частицы и органические примеси, заключающиеся в нем, и уносит их с собой. С глиной уносится также большая часть железа, содержащегося в песке.

Сушка песка, мела и других материалов производится во вращающемся сушильном барабане с циклоном для улавливания пыли.

Измельчению подвергаются известняк, мел, доломит и другие материалы. Для предварительного дробления материалов применяется обычно дробилка Блэка, а для окончательного измельчения — бегуны и дробилки Клеро.

Все материалы, идущие в стекольную шихту, обязательно просеиваются через сито, так как крупные частички не развариваются потом в печи, что приводит к образованию «камня» в стекле.

Подготовленные материалы смешивают в определенных соотношениях по весу до получения вполне однородной смеси, которую и загружают в печь для варки стекла.

Для получения стекла требуемого качества рассчитывают рецепт шихты на основе химического анализа применяемого сырья с учетом примесей. При расчете шихты учитывают потери, происходящие вследствие улетучивания части некоторых компонентов шихты.

Стекловаренные печи

Печи для варки стекла применяют горшковые и ваннные. В горшковых печах стекло варится в специальных огнеупорных керамических горшках (рис. 173), установленных в этих печах. В ваннных печах стекло варится непосредственно в самой печи, представляющей собой бассейн, или ванну, выложенную из огнеупорных шамотных брусьев. Горшковые и ваннные печи обычно обогреваются генераторным газом и имеют регенераторы для нагрева воздуха и газа аналогично металлургическим мартеновским печам.

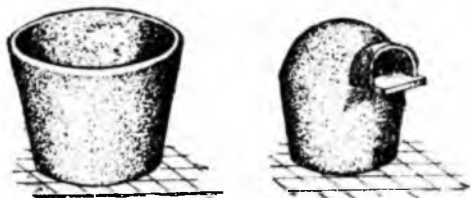


Рис. 173. Горшки для варки стекла.

Горшковая печь представлена на рис. 174. Процесс получения стекломассы в горшковых печах состоит из ряда последовательных операций: разогрева печи, варки стекломассы, осветления, студки (охлаждения) и выработки стекла.

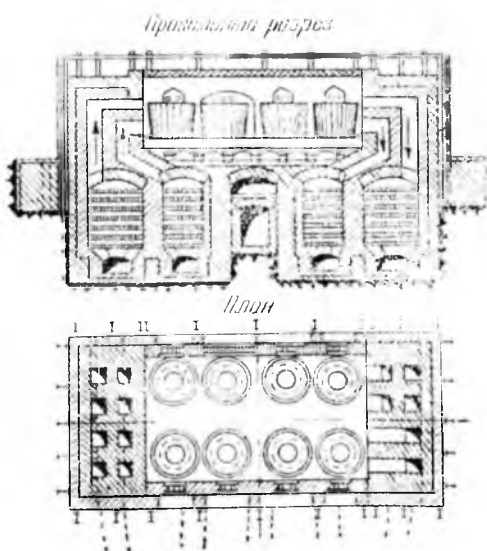


Рис. 174. Горшковая печь для варки стекла.

Разогрев печи начинают незадолго до окончания выработки стекломассы на изделия. Во время разогрева засыпают в горшки стекольный бой, так как он плавится при более низкой температуре, чем шихта. После того как бой расплавится, засыпают шихту. Так как шихта при плавке садится, то засыпку ее производят в 2—3 приема. В начале варки из шихты испаряется гигроскопическая влага, затем сгорают примеси органических веществ, при более высоких температурах удаляется конституционная вода. При 600—700° начинается медленное взаимо-

действие между не расплавившимися еще компонентами шихты. При дальнейшем повышении температуры шихта начинает плавиться, из карбонатов выделяется углекислота и компоненты шихты начинают быстро вступать в реакцию, образуя стекло.

После окончания варки и образования стекла производят осветление стекла, заключающееся в удалении из него пузырьков воздуха и других газов при нагревании до более высокой температуры. Одновременно производят «бурление» стекла, которое также способствует скорейшему выделению пузырьков газа. Бурление производят путем введения в расплавленное стекло куса смоченного дерева или ковша с водой. Вода сразу обращается в пар, который, стремясь выйти, и производит бурление.

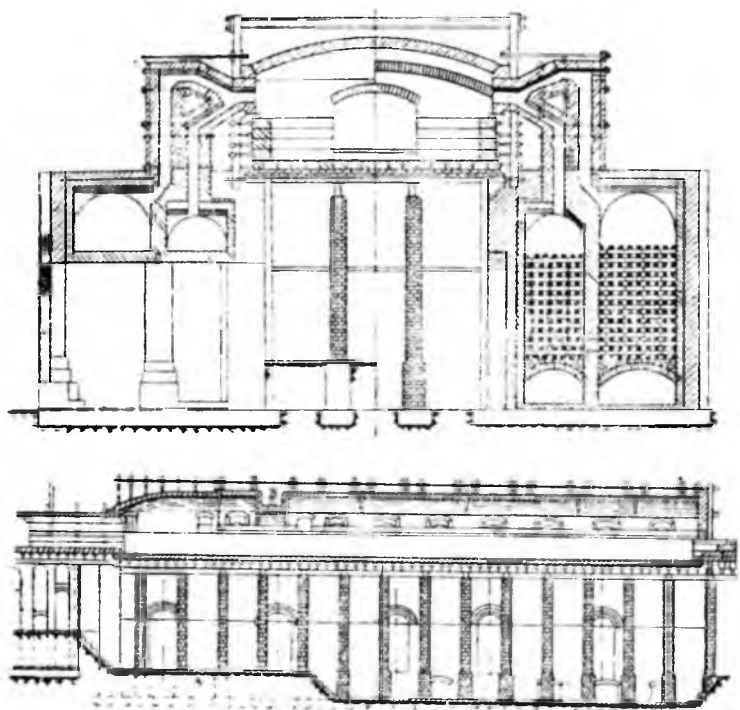


Рис. 175. Ванная печь Гоббе.

После осветления стекла понижают температуру печи, чтобы стекло приобрело вязкость, необходимую для выработки соответствующих изделий. Для этого прекращают приток газа и воздуха в печь. Этот период называется студкой.

Последняя стадия цикла — выработка стекла. Во время этой операции в печь подается небольшое количество тепла для поддержания нужной температуры, обеспечивающей необходимую вязкость стекла.

Ванные печи являются большей частью печами непрерывного действия. Шихта загружается в переднюю часть ванны, начинает плавиться и продвигаться вдоль ванной печи. По мере продвижения масса целиком расплавляется, образует стекломассу, проваривается и очищается. Когда стекломасса достигает конечной части печи, она вполне готова и из нее вырабатываются соответствующие

шие стеклоизделия. Таким образом процесс получения стекломассы в ваннных печах аналогичен таковому в горшковых печах.

Засыпка шихты в ванную печь производится через определенные промежутки времени, примерно каждые полчаса или час. До недавнего времени применялась ручная загрузка шихты совками и лопатами. В настоящее время процесс загрузки механизмуется.

Существуют различные системы стекловаренных ваннных печей. На рис. 175 представлена одна из таких печей бельгийской системы.

Ваннные печи непрерывного действия имеют наибольшее распространение, так как по производительности они значительно превосходят горшковые печи. Горшковые печи применяются лишь для производства высокосортных стекол, как, например, оптического, хрустального, цветного и др., которые трудно получать в ванной печи.

Изготовление стеклоизделий

Изготовление стеклоизделий из стекломассы производится ручным и машинным способами. Ручной способ менее производительен, а самое главное очень вреден для здоровья рабочих, так как значительная часть стеклоизделий производится выдуванием стекла ртом посредством выдувальной трубки. Естественно поэтому стремление заменить ручной труд, где только возможно, машинным трудом. В этом отношении уже достигнуты значительные успехи, и в настоящее время целый ряд стеклоизделий изготавливается машинами.

В СССР машинное изготовление изделий получило значительное распространение. Советские инженеры Гринберг, Андшу и Благообразов предложили новый способ изготовления стеклоизделий, позволивший упразднить при ручном способе выдувальную трубку стеклодува. Их прибор состоит из металлической трубки, на конец которой насажен для набора воздуха резиновый баллон с клапанами. Сжимая баллон, рабочий выталкивает воздух в набранное на противоположном конце трубки полужидкое стекло и придает ему нужную форму. Для выдувания особенно больших изделий прибор имеет дополнение, состоящее из специальной дутьевой головки для додувки воздуха компрессором. Этот новый ручной способ изготовления стеклоизделий в 1939 г. внедрен на всех стекольных заводах Союза, где еще сохранилось пользование выдувальной трубкой.

Различают следующие группы стекольных изделий: листовое стекло, полое стекло, весовое стекло и различные виды специального стекла.

К главнейшим видам листового стекла относятся оконное и зеркальное стекло.

Для изготовления оконного стекла наиболее широкое распространение получили машины Фурко. Действие этих машин основано на непосредственном вытягивании листа стекла с поверхности расплавленной стекломассы и отжиге непрерывной стеклянной ленты.

Отжигу подвергается всякое изготовленное стеклоизделие. Отжиг есть процесс термической обработки стекла, имеющий целью устранить или ослабить внутренние натяжения, возникающие в стекле при более или менее быстром неравномерном охлаждении его, главным образом, во время выработки стеклоизделий. Температура должна обеспечить достаточную подвижность частиц стекла для выравнивания натяжения за короткое время, не вызывая, однако, деформации изделия.

Зеркальным стеклом называется листовое стекло, поверхности которого тщательно отшлифованы и отполированы. Сырое зеркальное стекло получают либо путем прокатки расплавленной стекломассы, например чугунным валом на чугунном столе, либо по методу Фурко.

Для изготовления зеркал стекло подвергается серебрению, т. е. отложению на поверхности стекла тончайшего отражающего слоя серебра. Серебрение производят путем восстановления находящегося в аммиачном растворе азотнокислого серебра различными органическими веществами (инертный сахар, сегнетова соль и др.).

Главнейшими видами полого стекла являются бутылочное, электроколбочное и посудное стекло. Изделия полого стекла изготовляются путем выдувания баночки из порции стекломассы, набранной в печи, и последующего додувания ее в форме.

Среди различных систем машинного производства бутылок у нас получили большое применение машины Линча. С конвейера машины Линча бутылки передаются на другой конвейер, который доставляет их в отжигательную печь. Одна машина Линча при одном рабочем может выработать до 25 000 бутылок в сутки. При ручном же производстве одна бригада в 6 человек изготовляла в сутки при четырехсменной работе до 5000 бутылок.

Весовым стеклом называют стеклянные бусы, капилляры, палочки и т. п. Его изготовляют как ручным, так и машинным способом.

Из различных видов специального стекла следует отметить стекло пайрекс, обладающее повышенной стойкостью к химическим реагентам, резким колебаниям температуры и механическим воздействиям. Пайрекс применяется для изготовления лабораторных приборов, кухонной посуды. Пайрекс содержит около 80% SiO_2 , 11—14% B_2O_3 , около 2% Al_2O_3 , менее 1% CaO и 5—6% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$.

Безосколочное стекло, или триплекс, получило большое применение на всех видах транспорта. Оно не дает осколков при разбивании и служит поэтому защитным средством для шоферов, летчиков, вагоновожатых и т. п. Триплекс готовится из двух или нескольких листов стекла с целлулоидной прокладкой или склеиванием ацетилцеллюлозой.

Большие достижения имеются в настоящее время в деле освоения производства стеклянного волокна и стеклянной ткани. Получение стеклянного волокна ведется либо намазыванием тонкой нити на барабан от размягчающегося стеклянного стержня, либо раздуванием струи стекломассы паром высокого давления.

Г. Плавленные горные породы

При плавлении некоторых горных пород получается масса, годная для изготовления различных изделий.

Так, плавленный кварц, или кварцевое стекло является прекрасным антикоррозийным, огнеупорным и выдерживающим резкие изменения температуры материалом. Существует два вида кварцевого стекла — прозрачное и непрозрачное. Прозрачное кварцевое стекло изготавливается из горного хрусталя плавлением его в индукционных печах. Непрозрачное кварцевое стекло изготавливается путем плавления чистого кварцевого песка в печах сопротивления. Из прозрачного стекла изготавливается, главным образом, лабораторное оборудование, а из непрозрачного — аппараты для заводских установок. В ближайшее время кварцевое стекло должно получить более широкое применение на заводах химической промышленности.

Каменным литьем называются изделия из некоторых плавленных горных пород, главным образом базальта и диабазы. Это изверженные горные породы, которые содержат в среднем 49—50% SiO_2 , 11—16% Al_2O_3 , 6—15% Fe_2O_3 , 5—9% FeO , 3—11% CaO , 2—10% MgO , около 3% Na_2O и 1—1,5% K_2O . Как кислотоустойчивый материал каменное литье применяется для футеровки различной химической аппаратуры. Кроме того, из каменного литья делают шары и футеровочные плиты для шаровых и трубчатых мельниц.

Производство каменного литья заключается в основном в расплавлении породы, отливке изделий и их термической обработке.

Сырье поступает в плавильную печь в виде кусков размерами до 20 см. Плавильная печь напоминает мартеновскую сталеплавильную печь. Существуют печи, отопляемые мазутом или газом, а также электрические печи. Ванна печи делается из магнезита, а свод — из диаспа. В ней поддерживается температура 1400—1450°. Масса, расплавленная в печи, непрерывно перетекает через отопляемый сливной канал в так называемый копильник. Последний представляет собой футерованный магнезитом железный барабан, вращающийся на роликах. Копильник является как бы промежуточным сборником, в котором расплавленная масса приобретает большую однородность и из которого она может равномерно отливаться в формы. Средняя температура массы, выходящей из копильника, 1180—1220°. Расплавленная масса заливается в предварительно нагретые формы, изготовленные из формовочной земли. Нагретая форма предотвращает быстрое остывание массы и позволяет заполнить все детали формы, а также способствует образованию кристаллической, а не стеклообразной структуры изделия. Форму с отливкой загружают в круглую печь с вращающимся подом и приподнятыми шамотными колосниками для укладки форм. В печи температура в течение 45 мин. снижается с 1050—1100 до 850—900°. Эти условия способствуют кристаллизации массы и отверждению изделий. Закристаллизованные изделия поступают на отжиг и охлаждение в тоннельные печи. В этих печах происходит дальнейшее равномерное охлаждение из-

делий с целью устранения внутренних напряжений в них. По выходе из тоннельной печи изделия освобождают от формы и очищают стальной щеткой от приставшей формовочной земли.

Литература

1. Матвеев М. А., Ногин А. Я., Общая технология силикатов, часть I, Гизлегпром, 1938.
 2. Дейнека В. К. и Болдырев А. С., Обжиг портланд-цементного клинкера во вращающихся шахтных печах, ОНТИ, 1936.
 3. Юнг В. Н., Введение в технологию цемента, Госстройиздат, 1938.
 4. Степичев Н. П., Кислотоупорные цементы, ВНИЦ, 1937.
 5. Матвеев М. А., Общая технология силикатов, часть II. Производство стекла, Гизлегпром, 1939.
 6. Матвеев М. А. и Клейменов Б. А., Расчеты по технологии стекла, Гизлегпром, 1938.
 7. Степаненко М. Г., Теплотехнический контроль в стекольной промышленности, Гизлегпром, 1938.
 8. Бер И. Я., Современные машины для производства стеклянных изделий, Гизлегпром, 1937.
-

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбер для хлористого водорода 220
 - моногидратный 86
 - олеумный 85
- Абсорбция сернистого газа 86
- Азеотропная смесь 70
- Азот, двуокись 163 сл.
 - окислы, абсорбция 165, 167
 - окись, окисление 163
 - получение из жидкого воздуха 107
 - производство 102
 - связанный 100 сл.
 - мировое производство 102
 - греохись, реакция образования 165
 - физические свойства 102
- Азоти́рование стали 398
- Азотная кислота 158 сл.
 - — катализаторы 160
 - — концентрирование 171 сл.
 - — перевозка и хранение 175
 - — производство по Дюпону 170 сл.
 - — свойства 158
 - — способы производства 159
 - — схема производства 166
 - — теория синтеза 163
 - — технические условия 171
- Азотные удобрения 322 сл.
- Азотоводородная смесь 118 сл.
 - — получение из коксового газа 137
 - — получение из коклошникового газа 145
 - — получение из метана 146
 - — получение конверсионным способом 118
- Азотоски 336
- Аккумуляторная серная кислота 49
- Алитрование стали 398
- Алуниты 396
- Алюминий 386 сл.
- Аммиак, выделение из газовой смеси 150
 - окисление 161 сл.
 - синтез 146 сл.
 - — катализаторы 148
 - — по способу Казале 152 сл.
 - — по способу Нейтрожен 151, 155 сл.
 - — системы 150
 - — теория процесса 146
 - — синтетический, производство 102
- Аммиачная селитра 327
- Аммоний, нитрат 327
- Аммоний, сульфат 323
- Аммофос 335, 336
- Аммофоска 337
- Амселитра 327
- Анализ сытовой 22
- Андезит 412
- Антинакипины 44
- Антифрикционные сплавы 404
- Апатиты 30, 310
- Арсенат кальция 293
- Арсенит кальция 290
 - натрия 291
- Астраханит 30
- Аустенит 394, 397, 398
- Ашарит 35, 36, 304
- Баббиты 404
- Базальт 435
- Байера печь сульфатная 219
- Бакмана аппарат 209
- Балансы материальные 12
- Барий хлористый 277 сл.
- Барит 33
- Башенные системы 61 сл.
- Башни Гайяра 279
 - Гей-Люссака 61 сл.
 - Гловера 61 сл.
 - натравочные 269
- Белильные растворы 213
- Бертолетова соль 211 сл.
- Бессома камера 314
- Бессемеровский процесс 371 сл.
- Бетон 425, 426
 - кислотоупорный 412
- Бештаунит 412
- Бикарбонат натрия 253
- Бокситы 32, 386
- Бораты 35, 301, 303
- Борная кислота 301
- Боронатрокальцит 301
- Браузе 65
- Бринеля число 389
- Бронза 401

Бура 35, 303

Бышлага установка 73

Вакуум-концентраторы 74

Ванны электролитические 117, 118, 187 сл.

— — Кребса 192, 193, 197

— ртутные 195

— — с биполярными электродами 117

— — с вертикальными диафрагмами 191

— — с горизонтальными диафрагмами 194

— — с диафрагмами 187, 189 сл.

— — Сименса-Биллитера 194

— — Сольве 195

— — Фаузера 117

— — фильтпрессы 117

— — X-2 191, 192

Ватер-жакеты 380

Вельдона способ получения хлора 179

Вельмана питатель 125

Венка камера 315

Веркблей 384, 385

Вильфлея стол 17

Вода 37 сл.

— жесткость 37

— очистка 39, 40

— удаление газов из нее 43

— электролиз 116

Водород 114 сл.

— получение железо-паровым способом 115

— получение электролитическим способом 116

— физические свойства 102

Водородная болезнь 379

Водоумягчитель Гордона 41, 42

Воды сточные 44

Воздух, дросселирование 104

Воздух жидкий, ректификация 107 сл.

— получение азота из него 102

— сжижение 102, 104 сл.

— физические свойства 102

Воздухонагреватель Каупера 369

Вольфрам в металлургии 400

Вуда сплав 404

ВХЗ печи колчеданные 54 сл.

Выход по току 180

Выщелачиватель Фришера 275—276

Вяжущие вещества 421

Газ водяной 121

— воздушно-генераторный 118 сл.

— воздушный, получение 128

— генераторный 118 сл.

— — состав 123

— конверсия 132

— коксовый 137, подр. см. Коксовый газ

— полуводяной 122, 123

— смешанный 122, 123

Газоклевера аппарат 208

Газификация углей подземная 131

Газоочистительная масса 51

Газы идеальные, расширение 103

— отходящие металлургических печей 50, 51

— очистка 57, 58, 95 сл.

— реальные, расширение 103

— физические свойства 102

Гайяра башня 279

Гамма-твердый раствор 394

Гей-Люссака башни 61 сл.

Генераторные установки 124 сл.

Генераторный газ 118 сл.

Герды 17

Герресгоф-Байера система 76 сл. 83, 84

Гидравлический модуль 422

Гидроборатит 35, 36

Гипохлориты 213 сл.

Гипсовое число 319

Глазури 411, 412

Глауберова соль 29, 327

Глинозем 386 сл.

Глиноземистый модуль 422

Глины 406

— шамотные 417

Гювера башня 61 сл.

Глубокое охлаждение воздуха 104 сл.

— — коксового газа 141

Глушители 430

Гоббе печь 432

Говарда камеры 58

Горнисаж 381

Горные породы 15

— плавленые 435

Гофмана печь 409

Графемойка 17

Градусы жесткости 37, 38

Гранит 412

Гранулометрический состав 407

Грохочение 16

Гудроны кислые 51

Двууглекислая сода 253

Двухромовокислый калий 300

— натрий 295

Деструктор 278

Джоуля закон 339

Джоуля-Томсона эффект 104

Диабаз 435

Диаграмма плавкости 391 сл.

Диаммонийфосфат 336

Диафрагменный метод электролиза

187 сл. 198

Дикона способ 179

Динас 415 сл.

Диссоциация паров воды 122

Диффузор 259

Доломиты 27 сл.

Доменные печи 362 сл.

— — коэффициент использования полезного объема 369

— — основные размеры 369

- — полезный объем 368
- — устройство 365
- Доменный процесс** 367
- Дробление избирательное** 16
- Дросселирование воздуха** 104
- Дуралюминий** 404
- Дюпона способ** получения азотной кислоты 169 сл.
- Дюфло метод** получения хлористого бария 280
- Едкий натр** 183, 198 сл. 256 сл.
- Железный купорос** 263 сл.
- Железняки бурые** 364
- Железо** 393 сл.
 - получение непосредственно из руды 377
 - сварочное 377
 - сорта 399
- Жерардизация стали** 398
- Жесткость воды** 37 сл.
 - — градусы 37, 38
 - — физические методы устранения 43
 - — химические методы устранения 40 сл.
- Жидкий воздух, ректификация** 107 сл.
- Жидкий хлор** 204 сл.
- Жизля печь** 89
- Закалка стали** 397
- Земная кора, химический состав** 14
- Известково-глинистые породы** 28, 29
- Известково-магнезиальные породы** 28
- Известково-обжигательные печи** 240 сл.
- Известняки** 27 сл.
 - применение в металлургии 365
 - применение в содовом производстве 239 сл.
 - состав 239
- Известь** 239 сл.
 - пушонка 206
 - хлорная 205 сл.
- Нильонт** 35
- Казале способ** синтеза аммиака 151, 158
- Калий двухромовокислый** 300
 - хлористый 333
- Калийные соли** 31, 332
- Калийные удобрения** 332
- Калоризация стали** 398
- Калькарона** 89
- Кальций, арсенат** 293
 - арсенит 290
 - гипохлорит 214
 - карбид 344
 - нитрит 331
 - цианамид 346
- Кальцит** 27 сл.
- Каменное литье** 135
- Камера Бескова** 314
 - Венка 315
 - Говарда 58
- Камерная серная кислота** 61 сл.
 - — — технические условия 49
- Камерные системы** 61 сл.
- Камеры сернокислотного производства** 65
- Каолин** 386, 406
- Каплицы установка** для сжижения воздуха 106, 107
- Карбамид** 331
- Карбид кальция** 344, 345
- Карборунд** 420
- Карналлит** 31, 333
- Катализаторы**
 - в производстве азотной кислоты 160
 - в производстве серной кислоты 82
 - в производстве синтетического аммиака 148
- Катионитовый способ** очистки воды 40
- Каулер** 369
- Каустик** 183, 198 сл., 256 сл.
- Каустификация** 260
- Каустипер** 261
- Кварцевое стекло** 435
- Кварциты** 414 сл., 426, 429
- Кемико контактный аппарат** 85
 - концентратор 72, 73
- Керамические изделия** 105 сл.
- Кесслера аппарат** 71
- Кирпич шамотный** 417
- Кислород, получение** 107, 111
 - физические свойства 102
- Кислородное дутье** в доменном процессе 368
- Кислотоупорные бетоны** 412
 - изделия 412
 - цементы 426, 427
- Классификаторы гидравлические** 17.
- Клода метод** сжижения газов 106
- Коксовая печь** 138, 139
- Коксование** 137
- Коксовый газ, получение** 137 сл.
 - — — разделение 140, 141
 - — — состав 140
- Колеманит** 35
- Колонна для концентрирования азотной кислоты** 172
 - синтеза Казале 154
 - — Найтрожен 156
- Колюшник** 365
- Колчедан серный** 23, 50 сл.
 - — обжиг 52 сл.
 - углистый 24
- Колчеданные огарки** 270
- Колчеданные печи** 53 сл.
- Компрессор высокого давления** 153
 - для конвертированного газа 137
- Конверсия генераторного газа** 132
 - метана 146
- Конвертор бессемеровский** 372, 373
 - для конверсии генераторного газа 136

- Конвертор для переработки штейна 381
- Конденсация ступенчатая 141
- Константан 403
- Контактные системы 74 сл.
 - — теория контактного окисления 79, 80
- Конусы 17
- Концентратор Кемико 72, 73
- Концентраты 15
- Концентрирование азотной кислоты 171
 - серной кислоты 69, 70
- Корунд 421
- Котел Лоренца 314
- Коэффициент использования сырья 12
 - — тока 180
 - — энергии 12
 - — полезного действия аппарата 12
 - сжигания хлора 204
- Красноточность стали 399
- Кребса ванны 192 сл.
 - — с ртутным катодом 197
- Кремнеземистый модуль 422
- Кремнефтористый натрий 316, 317
- Криолит 286, 388
- Критические точки сплавов 392
- Купорос железный 263
 - медный 266
- Купоросное масло 49, 50
- Латуни 401 сл.
 - специальные, состав и прочность 403
- Леблана способ производства соды 178, 227
- Левита способ производства каустика 257
- Легированные металлы 400
- Лёдебурит 396
- Лещадь 367
- Лимоннорастворимые фосфорные удобрения 307
- Линде, ректификационная колонна 110
 - схема сжигания воздуха 105
 - установка для разделения коксового газа 141 сл.
 - установка для ректификации жидкого воздуха 111 сл.
 - цикл 105
- Линде-Френкеля кислородная установка 111
- Литраж карбида кальция 346
- Логшовер 17
- Лоренца котел 314
- Магма 15
- Магнезит 27 сл., 419
- Магнетитовые изделия 418, 419
- Мартеновская печь 375
- Мартеновский процесс 374
- Мартенсит 397, 398
- Мат белый 269
- Медный купорос 266 сл.
 - — сорта 272
- Медь 378 сл.
 - рафинирование 382
 - сорта 383
 - цементная 383
- Мейера абсорбер 221
- Мел, состав 239
- Мельхиоры 403
- Менделеева печи 409
- Мергели 27
- Металлургические процессы 360
- Металлы 359 сл.
 - группы 359
 - мировое производство 359
 - свойства 388
 - структура 390, 391
 - твердость по Бринеллю 389
 - термическая обработка 397
 - цветные 378
 - черные 362
- Метан, конверсия 146
- Минеральное сырье 14
 - — виды 23
- Мирабилит 29, 327
- Модуль гидравлический 422
- Моноаммонийфосфат 336
- Мочевина 331
- Мышьяк 34, 287 сл.
- Найтрожен, установка для синтеза аммиака 156
- Накипь 39
- Напряжение разложения 181
- Насос циркуляционный 153
- Натрий, арсенид 291
 - бикарбонат 253
 - двуххромовокислый 295
 - кремнефтористый 316, 317
 - нитрат 330
 - сернистый 272
 - сульфат 216 сл., 227
 - феррит 256 сл.
 - фтористый 285
 - хлористый 26 сл., 182 сл.
- Натравочные башни 269
- Нейзильбер 403
- Нефелины 386
- Никелин 403
- Нитрат аммония 327 сл.
- Нитрат кальция 335
- Нитрат натрия 330
- Нитроза 61
- Нитрозилсерная кислота 61
- Нитрозный метод производства серной кислоты 61
- Нитрофоска 337
- Нормализация стали 397
- Ньютона-Чемберса генератор 126
- Обесцвечиватели 430
- Обжиг хлорирующий 271
- Обогащение руд 15 сл.
- Объемная скорость 149
- Огарки колчеданные 270

- Огнеупоры 412 сл.
 - специальные 420
- Озонирование сточных вод 46
- Окись углерода, источники получения 118
 - — конверсия 132
 - — реакция образования 119
- Олеум 49, 74
- Опробование 22
- Оркла метод 93
- Отжиг стали 397
- Отпуск стали 397, 398
- Отсадочные машины 17
- Отходы в производстве 11
- Охлаждение глубокое, см. Глубокое охлаждение
- Очистка воды 39 сл.
 - газов 57 сл., 95 сл.
 - серы 98
 - сточных вод 44
- Пандермит 35
- Парижская зелень 291 сл.
- Пауэр-Газ генератор 126, 129
- Перенапряжение 181
- Перлит 394
- Перхлораты 184
- Печи ватер-жакетные 380
 - вращающиеся (тамбуры) 258
 - Гофмана 409, 410
- Печи доменные 362 сл. подг. см. Домовые печи
 - Жилля 89
 - известково-обжигательные 240 сл.
 - камерные Мендгейма 409
 - коксовые 138, 139
 - колчеданные 53 сл.
 - мартеновские 375
 - плавиковые 283
 - пламенные 381
 - рафинировочные (для серы) 98, 99
 - стекловаренные 431 сл.
 - сульфатные, Байера 219, 220
 - тоннельные 409 сл.
 - цианамидные 348
 - электрические 340, подг. см. Электрические печи
- Пила 195, 196
- Пирит 23, 50 сл.
- Плавиковая кислота 284
- Плавиковый шпат 33
- Плавяные горные породы 435
- Пластичность глины 406
- Платирование стали 398
- Поваренная соль 26 сл., 182 сл.
 - — электролиз 184 сл.
- Поеттера генератор 125
- Портланд-цемент 421
- Потенциал 181
- Прессы в керамическом производстве 408
- Предшпигат 321
- Противотока принцип 13
- Рудлангование 377
- Щоки 206
- Пылесочистительные аппараты 58 сл.
- Рапа 27
- Рафинирование серы 98
- Регенеративный принцип 104
- Регенерация 12
- Ректификация жидкого воздуха 107 сл.
- Ретроградация P_2O_5 311
- Рикмана метод получения хлористого бария 277
- Роман-цемент 425
- Роштейн 380
- Ртутные ванны 189, 195
- Ртутный метод электролиза 188, 189
- Рудоразборка ручная 15
- Руды 360
 - железные, классификация 360, 364
 - — прямое восстановление 377
 - — химический состав 366
 - обогащение 15 сл.
 - полиметаллические 25, 360
 - промывка 16, 17
 - сернистые 24
- Свенсона вакуум установка 200
- Свинец 383 сл.
- Селитра аммиачная 327
 - кальциевая 331
 - натриевая 330
- Сепараторы воздушные 17
- Сера 25, 87 сл.
 - выделение из содовых отвалов 233
 - очистка 98
 - получение автоклавным методом 90
 - — восстановлением сернистого газа 92
 - — из самородных руд 88
 - — из сероводородсодержащих газов 95
 - — из сульфидных руд 91
 - — методом Оркла 93
 - — паровой плавкой 90
 - — способом Фраша 91
 - рафинированная 98, 99
- Серная кислота 47 сл.
 - анализ 50
 - — башенные системы 61 сл.
 - — камерные системы 63 сл.
 - — контактные системы 74 сл.
 - — концентрирование 69
 - — производство из сероводорода 86
 - — производство методом «мокрого катализа» 86
 - — производство нитрозным методом 61 сл.
 - — сорта 49
 - — схемы производства 61 сл.
 - — сырье для производства 50
 - — упаривание 69, 70
- Сернистый газ 52 сл.
 - — контактное окисление 79
 - — применение 88

- Сернистый натрий 272 сл.
- Серный колчедан 23, 50 сл.
- Сероводород, очистка газов от него 95 сл.
- Серовуглерод 357
- Сжижение воздуха 102, 104 сл.
 - газов по Клоду 106
 - — по Линде 104, 105
 - хлора 204
- Сидерит 115
- Силикаты 405
- Сильван 31
- Сильвинит 334, 335
- Сименс-Биллигера ванна 194
- Сита для анализа 23
- Ситовой анализ 22
- Сиштофф 426
- Скорость объемная 149
- Скруббер аммиачно-медный 136, 137
- Сода 225 сл.
 - двууглекислая 253 сл.
 - кальцинированная, производство по способу Леблэша 227
 - — — по способу Сольве 234 сл.
 - — — технические условия 253
 - каустическая 183 сл., 198 сл., 256 сл., см. также Едкий натр и Каустик
 - леблановская, сорта 232
- Содовые продукты 225 сл.
- Содовый плав 228
- Соли минеральные 262 сл.
- Соль поваренная 26 сл., 182 сл., 184 сл.
- Сольве ванна электролитическая 195
 - печь известково-обжигательная 241
 - способ производства соды 234 сл.
- Соляная кислота 216 сл.
 - — производство сульфатным способом 216 сл.
 - — синтетическая 222
 - — сорта 221
 - — способы производства 216
 - — хранение и перевозка 224
- Сорбит 397
- Сплавы антифрикционные 404
 - Вуда 404
 - доэвтектические 392
 - заэвтектические 392
 - цветные 401
- Сталь бессемеровская 371
 - диаграммы пластичности 393 сл.
 - доэвтектоидная 397
 - заэвтектоидная 397
 - мартеновская 374
 - нержавеющая 402
 - производство 362, 371
 - сорта 399
 - специальные сорта 400, 402
 - структуры 393
 - тигельная 376, 377
 - углеродистая 399
 - эвтектоидная 397
 - электроплавка 376
- Стекло 427 сл.
 - безосколочное 434
 - свойства 427, 428
 - сырье для него 439
- Стекловаренные печи 431
- Стеклоизделия, изготовление 433
- Стекломасса, производство 430
- Сточные воды, очистка 44 сл.
- Строительные материалы 413
- Сульфат аммония 323 сл.
- Сульфат натрия 216 сл., 227
- Сульфат-нитрат аммония 330
- Сульфитрам 330
- Суперфосфат 310 сл.
 - двойной 321
 - коэффициент разложения 316
 - обогащенный 322
 - — технические условия 316
- Схватывание цемента 421
- Сырье минеральное 14, 23
- Тайлокс, установка 97, 98
- Тамбур 280
- Твердение веществ 421
- Тейлора система сит 23
- Телена аппарат для упаривания 231
- Термическая обработка металлов 397
- Термофосфат 322
- Технологические процессы, классификация 12
- Тигельная плавка 377
- Томассовский процесс 374
- Тоннельные печи 409 сл.
- Тонштейдеры 407
- Травильные растворы 264, 265
- Трепел 426
- Триаммонийфосфат 336
- Тримолекулярные реакции 163
- Триплекс 434
- Тростит 397
- Углекислый газ в содовом производстве 239 сл.
- Угlistый колчедан 24
- Удобрения 306 сл.
 - азотные 322
 - калийные 332
 - классификация 306
 - косвенные 308
 - многосторонние 335
 - прямые 307
 - сложные 335
 - смешанные 337
 - фосфорные 308 сл.
- Улексит 35
- Ультрафиолетовые лучи в очистке сточных вод 47
- Фарадея Законы 179
- Фарфор 413
- Фаузера ванна электролитическая 117
 - метод получения сульфата аммония 326
 - способ окисления аммиака 169

Чайис 413
Феррит 394
Феррит натрия 256 сл.
Ферросплавы 378
Флотация 19 сл.
Флюсы 361
Форконтат 148
Формовка керамических изделий 408
Фосфогипс 318
Фосфор 350 сл.
Фосфоритная мука 309
Фосфориты 30, 309
Фосфорная кислота 317 сл.
— — — электротермический метод
производства 355
Фтор, утилизация в суперфосфатном
производстве 316
Фторapatит 310
Фтористоводородная кислота 282 сл.
Фраша способ получения серы 25, 26, 91
Фришера выпелачиватель 275

Хвосты от обогащения руды 15
Хладоломкость стали 399
Хлор 177 сл.
— активный 206, 211
— жидкий 204 сл.
— способы получения 178, 179
— схема производства 185

Хлораты 211
Хлорирование сточных вод 46
Хлорирующий обжиг 271
Хлористый барий 277 сл., 282
Хлористый водород, абсорбция 220
Хлорная известь 205 сл.
Хлорноватистая кислота 206
— — — соли 213
Хромистый железняк (хромит) 34
Хромитовые огнеупоры 420
Хромовые соли 294 сл.
Хромпик натриевый 295 сл.

Цветные металлы 378
Цветные сплавы 401
Целлюля 195
Целляриуса абсорбер 221
Цемент 421 сл.
— кислотоупорный 426
— Сореля 419

Цементация стали 398
Цементит 395
Цианамид 346 сл.
Циклоны 58
Цирконовые огнеупоры 420
Цитратнорастворимые фосфорные удоб-
рения 307

Чанкса аппарат 230
Ченса-Клауса способ 233
Чугун 362
— белый 396
— доэвтектический 397
— серый 396
— сорта 370
— — — способы передела 371
— эвтектический 397

Шамот 417
Шамотные изделия 417 сл.
Швейнфуртская зелень 291
Шихта доменная 361
— — — расчет 367
Шлаки 361
Шликер 407
Шооцирование 398
Шпат плавиковый 33
Шпейза 384
Шницкастен 17
Шпурштейн 380
Штейн 379, 380
Штейнообразование 380
Шультеза аппарат 207

Щелок 198
— упарка и кристаллизация 198, 231
Щелочи натриевые 225 сл.

Эвтектика 394, 395
Эвтектическая точка 392
Эвтектический состав 391
Эвтектоид 394
Элевагор ртутный 196
Электрическая энергия, степень исполь-
зования 182
Электрические печи 340 сл.

— для возгонки фосфора 351 сл.
— для плавки стали 376
— для получения сероуглеро-
да 357
— конструкция 343
— подвода к ним тока 343

Электроды 341
Электролиз воды 116
— поваренной соли 182, 184 сл.
— — — методы 187
— — — теория 179 сл.

Электролитические ванны 117 сл., 187 сл.
— — — подр. см. Ванны электролитические
Электрон 404
Электротермические производства 339
Электрофилтры 59 сл.

