

ожидать, что при ведении процесса с получением укрупненного огарка интенсивность печей КС может превысить 10 т/м²·сутки. На лабораторной установке была достигнута интенсивность обжига 14—15 т/м²·сутки.

В ы в о д ы

Обжиг пиритных концентратов в кипящем слое при повышенных температурах обжига (до 1000° и выше) сопровождается укрупнением частиц огарка вследствие их столкновения в оплавленном состоянии, в результате чего пылеунос из печи снижается по сравнению с низкотемпературным обжигом (около 850°) с 80 до 10—12%.

На основании экспериментальных данных получена эмпирическая зависимость пылеуноса из печи от температуры обжига и производительности печи.

Л И Т Е Р А Т У Р А

[1] С. С. Забродский. Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном слое. Госэнергоиздат, М.—Л., 221 (1963). — [2] W. Gumz. Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik. Springer-Verlag, Berlin (1953). — [3] N. L o w i c k i, Z. Erzbergbau und Metallhüttenwesen, 12, 10, 497 (1959). — [4] A. I o h a n n e s e n, W. D a n z, Chem. Ing. Techn., 29 (1957). — [5] Н. В. Бабина, А. Д. Бессер, Цвет. мет., 12 (1958). — [6] Ю. В. Алексеев, Цвет. мет., 9 (1967). — [7] С. С. Айвазян, ЗЛ, 7, 8 (1964). — [8] В. В. Налимов. Применение математической статистики при анализе веществ. Физматгиз, М., 374 (1960).

Поступило в Редакцию
23 июня 1969 г.

ОКИСЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В РАСПЛАВЕ $K_2S_2O_7-Fe_2O_3$

Л. П. Костин, Н. И. Чикишев, В. В. Печковский и А. Н. Кетов

Пермский фармацевтический институт
и Белорусский технологический институт

В основе современного контактного способа производства серной кислоты лежит процесс каталитического окисления сернистого ангидрида на ванадиевых катализаторах, промотированных солями щелочных элементов [1, 2]. При этом активный комплекс твердофазных ванадиевых катализаторов находится в жидком состоянии на поверхности носителя [3-9]. Известно [10], что каталитическими свойствами обладают окислы других металлов, в том числе и окись железа. В связи с этим встал вопрос о принципиальной возможности окисления сернистого газа в расплаве $K_2S_2O_7-Fe_2O_3$.

Целью данной работы явилось выяснение зависимости степени превращения сернистого ангидрида от состава расплава, температуры, фиктивного времени контакта и концентраций SO_2 и O_2 .

В литературе сведений по этому вопросу нами не обнаружено.

Э К С П Е Р И М Е Н Т А Л Ь Н А Я Ч А С Т Ь

Опыты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Сернистый ангидрид подавали из баллона 1, а его расход регулировали вентилем тонкой регулировки ВТР-1 а. Подача воздуха осуществлялась микрокомпрессором МК-1 2, а также ВТР-1 б. Сернистый газ и воздух очищали от паров воды в барботерах 3, заполненных концентрированной серной кислотой. Количество подаваемых SO_2 и воздуха измеряли реометрами 4. После смесителя 5 поток газов направляли в реакционный со-

суд 6, представляющий собой кварцевую емкость диаметром 30—35 мм и высотой 200 мм с боковым отводом в его верхней части. В реакционный сосуд помещали кварцевый чехол с термопарой 7 и кварцевый барботер 8 с диаметром выходного отверстия 2—3 мм, вмонтированные во фторопла-

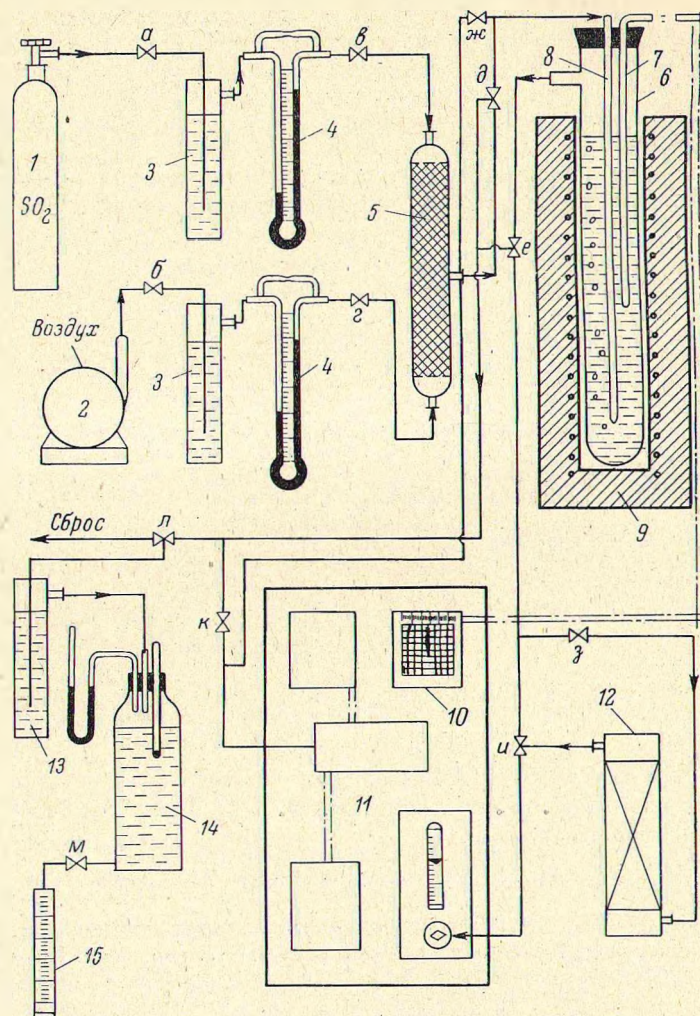


Рис. 1. Схема установки для изучения процесса каталитического окисления SO_2 в расплаве $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—Fe}_2\text{O}_3$.

1 — баллон с сернистым ангидридом, 2 — воздуходувка, 3 — склянка с концентрированной серной кислотой, 4 — реометр, 5 — смеситель, 6 — реакционный сосуд, 7 — кварцевый чехол с термопарой, 8 — барботажная трубка, 9 — печь, 10 — поглотитель, 11 — потенциометр ПСР-1-11, 12 — газоанализатор ТКГ-4Д, 13—15 — сосуды для иодометрического анализа. а, б — вентили тонкой регулировки (ВТР-1), в, г, ж, з, и, к, м — краны, д—л — вентили переключения.

стовую пробку, с помощью которой достигалась герметичность сосуда. Измерение температуры в печи 9 и ее стабилизацию проводили прибором ПСР-1-11 10.

Смесь газов, содержащую 9—10% SO_2 , барботировали со скоростью 11 л/час через расплав $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—Fe}_2\text{O}_3$ высотой 130 мм (100 см^3), что соответствовало фиктивному времени контакта 0.75 секунды.

Степень превращения сернистого ангидрида рассчитывали по разности концентраций SO_2 до и после реакционного сосуда. Содержание SO_2 опре-

деляли иодометрически [2]. Кроме того, для непрерывного измерения концентраций SO_2 использовали промышленный термокондуктометрический газоанализатор ТКГ-4Д 11. При этом, используя соответствующие вентили (д—л), производился отбор анализируемого газа как до, так и после реакционного сосуда.

Образующийся серный ангидрид поглощали NaCl (12). Калибровку ТКГ-4Д производили с помощью прибора ИКС-14А, определяя содержание SO_2 и SO_3 при их совместном присутствии по частотам: SO_2 — 1350, 1360 см^{-1} и SO_3 — 1383, 1399 см^{-1} [11].

Способ приготовления расплавленного катализатора на основе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ — Fe_2O_3 известен [12]. Приготовленный расплав заливали в предварительно разогретый до заданной температуры реакционный сосуд, последний закрывали пробкой с вмонтированными в нее чехлом для термодары и

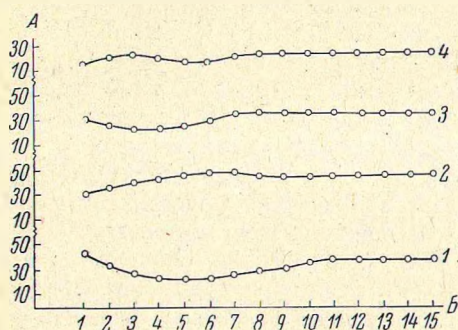


Рис. 2. Зависимость степени превращения SO_2 от времени при различных температурах для состава расплава $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 9 : 1$ (по весу).

А — степень превращения SO_2 (%), Б — время (час.). Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 680, 2 — 700, 3 — 730, 4 — 780.

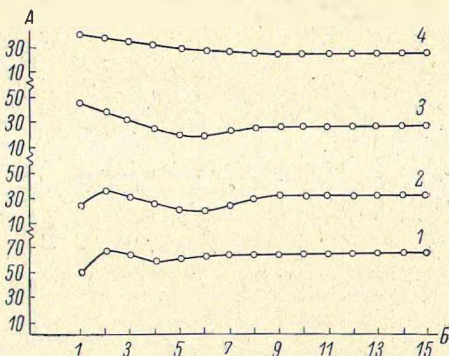


Рис. 3. Зависимость степени превращения SO_2 от времени при различных температурах для расплава $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 8 : 2$ (по весу).

А — степень превращения SO_2 (%), Б — время (час.). Температура ($^{\circ}\text{C}$): 1 — 730, 2 — 780, 3 — 800, 4 — 830.

барботером так, чтобы барботер отстоял от дна сосуда на 30 мм, и начинали пропускать газовую смесь.

Так как реакция окисления SO_2 в SO_3 протекает экзотермично с изменением вязкости, то в начальный период времени проводили стабилизацию температуры и расхода газообразных компонентов.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2—4. На рис. 2, 3 представлены зависимости степени превращения сернистого ангидрида от времени при различных температурах для расплавов с различным содержанием окиси железа. Как видно из приведенных данных, для расплава любого состава содержание SO_2 в отходящем газе вначале уменьшается, а затем начинает постепенно увеличиваться и достигает своей постоянной величины, зависящей от температуры и состава расплава. Время достижения постоянной степени превращения при содержании 10% Fe_2O_3 (по весу) составляет 9—10 часов, а при содержании 20% Fe_2O_3 оно увеличивается до 15—20 часов. Увеличение степени превращения SO_2 в начальный период времени можно объяснить растворением сернистого ангидрида в расплаве.

Характерно, что для каждого расплава постоянная и максимальная степень превращения соответствует определенной температуре. Так, для расплава $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = 20 : 80$ (по весу) максимальная степень превращения 63.5% отвечает 730° . При этом процесс окисления сернистого ангидрида протекает стабильно в течение длительного времени. Например, за 100 часов непрерывной работы степень превращения, достигнув постоянного значения, сохранялась около 64%.

Опыты показали, что как в режиме последовательного увеличения температуры до 830° , так и в режиме последовательного снижения температуры до 650° для каждой температуры характерна своя степень превращения. Это свидетельствует, очевидно, об обратимости процессов, протекающих в системе.

На рис. 4 представлена зависимость степени превращения SO_2 от температуры для расплавов с различным содержанием Fe_2O_3 . Как видно из рисунка, для каждого состава расплава наблюдается своя наибольшая степень превращения, причем с увеличением содержания в расплаве окиси железа максимумы сдвигаются в область более высоких температур. Так, для расплавов, содержащих 10, 20, 25 вес. % Fe_2O_3 , максимальная степень превращения составляет 45% при 700° , 63.5% при 730° , 45% при 750° соответственно.

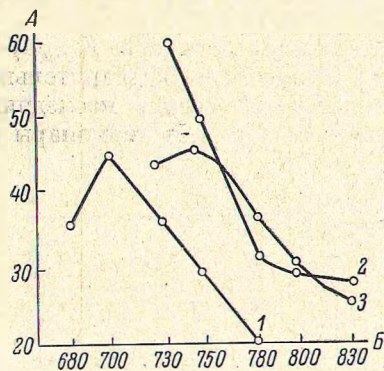


Рис. 4. Зависимость степени превращения SO_2 от температуры для расплавов с различным содержанием Fe_2O_3 .

А — степень превращения SO_2 (%),
 Б — температура ($^{\circ}\text{C}$). Отношение
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 : \text{Fe}_2\text{O}_3$ (по весу): 1 — 9 : 1,
 2 — 8 : 2, 3 — 7.5 : 2.5.

Далее было выяснено, что с увеличением фиктивного времени контакта (τ_0) реагирующих фаз увеличивается и максимальная степень превращения. Например, для расплава, содержащего 20% Fe_2O_3 , при фиктивном времени контакта 0.5, 0.75, 1.5 секунды степень превращения составляла соответственно 50, 63.5, 68.5%. Установлено, что на степень превращения сернистого ангидрида существенно влияет концентрация SO_2 и O_2 в газовой смеси.

Так, при увеличении концентрации SO_2 с 8 до 10% степень превращения сернистого газа возрастает на 14%, при увеличении концентрации O_2 в газовой смеси от 10 до 20% степень превращения SO_2 возросла на 18%.

В другой серии опытов для приготовления расплавленного катализатора вместо Fe_2O_3 марки ч. д. а., использовали огарковую пыль из электрофильтра. Степень превращения сернистого ангидрида при этом была несколько выше и для расплава, содержащего 20% огарковой пыли, при температуре 730° составляла около 69%.

Термографическим, рентгеноструктурным анализом, а также методом ИК-спектроскопии было установлено, что железо в расплаве находится

Зависимость степени
 восстановления катализатора
 от температуры и исходного состава
 расплава

Состав исходного расплава, $\frac{\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ (вес. части)	Температура окисления SO_2 ($^{\circ}\text{C}$)	Степень превращения SO_2 (%)	Степень восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} (%)
9 : 1	660	35.0	10.8
	680	34.6	14.3
	700	45.0	15.4
	730	22.1	8.5
8 : 2	730	63.5	10.8
	780	32.4	3.7
	800	28.5	4.8
	830	26.7	9.3

в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Количественное определение двух- и трехвалентного железа [13, 14] показало (см. таблицу), что температурам, отвечающим максимальной степени превращения для данного состава расплава, соответствует максимальное количество Fe^{2+} .

В ы в о д ы

1. При изучении процесса каталитического окисления сернистого ангидрида в расплаве $K_2S_2O_7-Fe_2O_3$, установлено, что наибольшая степень превращения сернистого газа (63.5%) достигается при содержании окиси железа в расплаве 20 вес. % и температуре 730° при прочих равных условиях.

2. Время контакта газообразной и жидкой фаз и концентрация SO_2 и O_2 влияют на степень превращения сернистого ангидрида.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. Г. Амелин. Производство серной кислоты. Изд. «Химия», М. (1967). — [2] В. В. Илларионов, Е. В. Гербурт. Сб. «Ванадиевые катализаторы для производства серной кислоты». М. (1963). — [3] Г. К. Боресков, Р. А. Буянов, А. А. Иванов. Кинетика и катализ, 8, 305 (1967). — [4] R. L. Wond, Chem. Ind., 48, 1016 (1963). — [5] R. Kiyoга, Science (Japan), 10, 126 (1940). — [6] J. H. Fronzer, W. J. Kirkpatrick, J. Am. Chem. Soc., 62, 1659 (1940). — [7] Г. К. Боресков, В. В. Илларионов, Р. П. Озеров, В. В. Кильдишева, ЖОХ, 24, 1 (1954). — [8] Г. К. Боресков, Хим. пром., 4, 202 (1955). — [9] G. H. Tandy, J. Appl. Ch., 6, 68 (1956). — [10] К. М. Малини др. Технология серной кислоты. Госхимиздат (1950). — [11] W. R. Ladner, K. S. Panhurst. The mechanism of corrosion by fuel impurities. London (1963). — [12] Л. П. Костин, В. С. Бурнышев, В. В. Печковский, А. Н. Кетов, Н. И. Чикишев. Авт. свид. № 256737. — [13] А. Р. Бабко, А. Т. Филипенко. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 283 (1951). — [14] Kalparucjan Majga, Бил. фармац. друшт, СРМ, 14, 1—3, 27 (1968).

Поступило в Редакцию
17 ноября 1969 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО НОСИТЕЛЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИЗНОСОУСТОЙЧИВОГО ВАНАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ

В. Я. Сальков, И. П. Мухленов и Е. И. Добкина

Одним из перспективных путей интенсификации сернокислотного производства является окисление концентрированного сернистого газа в аппаратах со взвешенным слоем катализатора [1, 2]. Намечаемое широкое внедрение этого метода в промышленность делает актуальной проблему получения в больших количествах износостойчивого ванадиевого катализатора заданного химического состава, с определенной пористостью и, следовательно, активностью. В настоящее время разработан и внедрен в промышленность периодический способ производства такого катализатора [3-6]. Однако периодический метод имеет ряд недостатков, из которых наиболее существенным является нестабильность характеристик готового продукта. Это практически полностью можно устранить при непрерывном приготовлении износостойчивой ванадиевой контактной массы, так как при получении катализатора таким методом создаются очень хорошие условия для автоматизации операций технологического режима производства.

Лабораторная установка для непрерывного получения износостойчивого ванадиевого катализатора создана на кафедре технологии катализаторов Ленинградского технологического института имени Ленсовета.

Основными операциями синтеза являются пропитка алюмосиликатного носителя активными компонентами (KVO_3 и K_2SO_4) и последующая