

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СЕРОУГЛЕРОДА



ЛЕНИНГРАД
„ХИМИЯ”
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1986

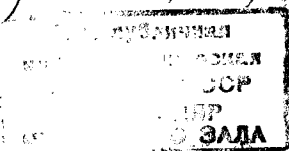
1

6П7.2
X 465
УДК 546.265.1:661.22

Авторы: А. А. Пеликс, Б. С. Аранович, Е. А. Петров,
Р. В. Котомкина.

Рецензенты: зам. начальника ВПО „Союзхимволокно“
Н. В. Снетков
канд. хим. наук Л. М. Виноградов

786-46752



16-86
99849

УДК 546.265.1:661.22

X 465 **Химия и технология сероуглерода**/Пеликс А. А., Аранович Б. С., Петров Е. А., Котомкина Р. В. — Л.: Химия, 1986. — 224 с., ил. 89.

Освещены физико-химические свойства и области применения сероуглерода, технология его получения, применяемая аппаратура. Уделено внимание очистке и регенерации сероуглерода, утилизации отходящих газов.

Предназначена инженерию-техническим и научным работникам промышленности химических волокон, ядохимикатов, шинной, анилиноокрасочной, металлургической и др. Может быть также полезным пособием при подготовке кадров на предприятиях, производящих и потребляющих сероуглерод.

Табл. 34. Ил. 89. Библиогр. список: 23 назв.

280201000 — 031
X — 11-86
050(01) — 86

© Издательство „Химия“, 1986 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Сероуглерод технический синтетический (ГОСТ 19213—73, стандарт СЭВ 2963—81) — многотоннажный продукт химической промышленности. Благодаря своим физико-химическим свойствам он находит широкое применение. Традиционные и наиболее крупные его потребители — производства химических волокон, ускорителей вулканизации резины, четыреххлористого углерода и химических средств защиты растений. В последние годы сероуглерод стали использовать как растворитель в промышленности полимеров и ингибитор полимеризации винилхлорида. Сероуглерод предложен как диспергатор при электрохимическом осаждении серебра и золота, в гальванических ваннах осаждения кобальта, хрома и цинка, в качестве среды при напылении толстых пленок никеля и как ингибитор коррозии. Он служит сульфидирующим агентом при синтезе редкоземельных сульфидов, применяемых в полупроводниках. Его использование как растворителя, ингибитора и активатора во многих реакциях органического синтеза все возрастает, хотя пока он потребляется в этой роли в небольшом количестве. Водная эмульсия сероуглерода хорошо зарекомендовала себя в качестве эффективного средства для уничтожения самого опасного вредителя виноградников — филлоксеры.

Структура потребления сероуглерода постепенно меняется. В связи с разработкой все более эффективных способов его регенерации на предприятиях химических волокон неуклонно сокращается доля сероуглерода, расходуемая на их производство, и возрастает расход на другие нужды. Общая же потребность народного хозяйства в сероуглероде продолжает увеличиваться. Последнее обстоятельство требует интенсификации действующих производств и разработки новых, перспективных способов получения сероуглерода. Научно-техническая революция, начавшаяся в области производства сероуглерода еще в 1960-х гг., не закончилась и, наоборот, набирает силу. На смену технически устаревшим и экономически невыгодным ретортным и электротермическим периодическим процессам пришли способы получения сероуглерода из природного газа и серы, крупные полностью автоматизированные предприятия. В основе технологии синтеза сероуглерода из природного газа лежит непрерывный процесс, осуществляемый в мощных реакторах, при повышенном давлении, с применением активных катализаторов. Этот процесс постоянно совершенствуется, повышается степень использования исходного сырья, сокращаются отходы производства.

В последние годы широкое применение находят новые виды углеродистого сырья — жидкие и даже твердые углеводороды. Дальнейшее повышение давления дало возможность создать реакторы, в которых процесс проводится в одну стадию, что привело к принципиальным изменениям в технологии синтеза сероуглерода и извлечения его из парогазовой смеси, сократило энергетические затраты.

Несмотря на значительный рост выработки сероуглерода, эта отрасль промышленности развивается в особых условиях, так как дело с информацией по технологии сероуглерода обстоит очень плохо. Библиографические исследования показали, что в мире ежегодно публикуется примерно 400 статей и патентов по сероуглероду. Но лишь около 2,5% из них имеют непосредственное отношение к технологии его получения, а все остальные — главным образом к различным химическим реакциям с участием сероуглерода. В Советском Союзе настольной книгой — и единственным пособием — для работающих в сероуглеродной отрасли промышленности или в производствах, связанных с его применением, является монография В. С. Смурова и Б. С. Арановича „Производство сероуглерода” (Л.: Химия, 1966), в которой использованы и приводятся литературные источники (более 400 наименований) по химии, физико-химическим основам и технологии процессов синтеза сероуглерода, опубликованные вплоть до 1964 г. Поэтому в настоящей книге авторы сочли возможным не ссылаться на перечисленные В. С. Смуровым и Б. С. Арановичем литературные источники, а лишь дополнить их теми основными трудами, которые были опубликованы за последние годы.

Прошло уже 20 лет со дня выхода этой монографии в свет. Многие вопросы, которые в ней были только поставлены, нашли сейчас свое практическое решение. Это относится прежде всего к способу получения сероуглерода на основе природного газа и серы, который в то время не имел у нас в стране промышленного применения.

Появилась возможность на новом, более высоком техническом уровне использовать в качестве углеродистого сырья некоторые виды дешевого твердого топлива — угля из гидролизного лигнина, различных полукоксов, не используемых ныне отходов древесного угля. Естественно, что аппаратное оформление этих процессов должно существенно измениться.

Разработка этих технологических процессов — дело ближайшего будущего. С учетом указанных обстоятельств в данной книге определенное внимание уделено ретортиному и электротермическому способам производства. Упор сделан на тех вопросах, которые решены наукой

и производством за последние годы и не могли быть описаны в монографии „Производство сероуглерода”. Подробно рассмотрены технологии доминирующего в настоящее время метанового способа получения сероуглерода и его аппаратное оформление.

В настоящее время значительно снизились удельные нормы расхода сырья и энергоресурсов, что особенно важно для материалоемкого производства, каким является сероуглеродное. Однако постановления Партии и Правительства об экономном расходовании сырья и энергии требуют дальнейшей работы в этом направлении. Вопросам экономики сероуглеродных производств, улучшению использования основных производственных мощностей путем экономии материальных ресурсов, возможностям роста производительности труда и снижения себестоимости сероуглерода в книге уделено много внимания.

Сероуглерод — сильнодействующее ядовитое и особо опасное в пожарном отношении вещество. Неизбежный побочный продукт синтеза сероуглерода — сероводород — также крайне ядовит. Со стороны санитарных органов и Госгортехнадзора значительно ужесточились требования к сероуглеродным производствам. Поэтому в книге отведено много места вопросам техники безопасности и пожарной профилактике.

Современная химическая технология должна быть по возможности безотходной. Для сероуглеродного производства эта проблема довольно сложна, но постепенно решается. В книге нашел отражение ряд вопросов, связанных с сокращением вредных выбросов в атмосферу и со сточными водами.

Главы 1 и 9 написаны Б. С. Арановичем, главы 2, 5 и приложение — А. А. Пеликсом, глава 3 — Р. В. Котомкиной, глава 4 и предисловие А. А. Пеликсом и Б. С. Арановичем, глава 6 — А. А. Пеликсом, Б. С. Арановичем и Е. А. Петровым, главы 7 и 8 — Е. А. Петровым.

Авторский коллектив выражает искреннюю благодарность сотрудникам сероуглеродной лаборатории бывшего Ленинградского филиала ВНИИВПроекта В. Ф. Ивановой и Г. А. Волчек, а также В. Н. Зеленовой, Т. Н. Кудряшовой, Т. В. Балашовой за помощь в подготовке книги к изданию.

Авторы благодарны рецензентам Н. В. Снеткову и Л. М. Виноградову за внимательное прочтение рукописи книги и ценные замечания, а также признательны И. П. Зайцевой за советы, способствовавшие улучшению содержания книги.

ГЛАВА I

СВОЙСТВА СЕРОУГЛЕРОДА И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО СИНТЕЗА

1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОУГЛЕРОДА

Сероуглерод — тяжелая бесцветная жидкость. Чистый свежеперегнанный сероуглерод имеет эфирный запах, но при длительном хранении запах становится острым, редечным.

Характеристика молекулы CS_2 . Молекула имеет линейную симметричную структуру S—C—S. Дипольный момент молекулы равен нулю. Относительная молекулярная масса 76,143. Расстояние между атомами в молекуле сероуглерода (в парах) $0,1553 \pm 0,0005$ нм. Значения основных частот, характерных для спектра сероуглерода: $\nu_1 = 656,5$; $\nu_2 = 366,7$ и $\nu_3 = 1523$ cm^{-1} .

Точки фазового перехода. Температура плавления сероуглерода — $111,61 \pm 0,03$ °C, температура затвердевания — $116,8$ °C, температура кипения $46,25 \pm 0,01$ °C. Изменение температуры кипения в зависимости от давления dt/dP характеризуется коэффициентом $0,315$ K/кПа.

Криоскопическая постоянная сероуглерода $K_f = 3,8$ характеризует понижение его точки замерзания (в °C), которое вызывается растворением 1 моля любого вещества в 1 кг сероуглерода. Эбулиоскопическая постоянная $K_b = 2,37$ определяет аналогичное повышение точки кипения растворов.

Механические свойства. Плотность сероуглерода $1292,7$ кг/м³ при 0 °C. Плотность ρ (в г/см³) при температуре T , выраженной в кельвинах, может быть вычислена по формуле*:

$$\rho = 1,67367 - 0,00130856 T - 0,0631807 T^2$$

Значения плотностей сероуглерода в температурном интервале — 20 ÷ 30 °C:

$t, ^\circ C$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ C$	$\rho, \text{кг/м}^3$	$t, ^\circ C$	$\rho, \text{кг/м}^3$
-20	1322	-2	1296	16	1269
-18	1319	0	1293	18	1266
-16	1316	2	1289	20	1263
-14	1313	4	1286	22	1260
-12	1310	6	1284	24	1257
-10	1307	8	1281	26	1254
-8	1304	10	1278	28	1251
-6	1301	12	1275	30	1248
-4	1299	14	1272		

При замерах количества сероуглерода в железнодорожных цистернах или других емкостях следует учитывать температуру жидкого сероуглерода, переводя измеренные объемы в единицы массы с помощью представленных выше данных.

* Напомним, что $1 \text{ кг/м}^3 = 0,001 \text{ г/см}^3$.

Плотность твердого сероуглерода 1539 кг/м^3 .

Коэффициент сжимаемости Z сероуглерода при 20 °C равен $92,9 \cdot 10^{-8} \text{ кПа}^{-1}$.

С повышением температуры коэффициент сжимаемости увеличивается:

$t, ^\circ C$	20	40	60	80
$Z \cdot 10^8, \text{кПа}^{-1}$	92,9	108,4	139,8	152,0

Средний коэффициент сжимаемости при 0 °C в интервале давлений $P = 0,1 \div 250$ МПа:

$P, \text{МПа}$	1-50	50-100	100-150	150-200	200-250
$Z \cdot 10^8, \text{кПа}^{-1}$	67	54	43	37	33

Поверхностное натяжение на границе с парами сероуглерода $\sigma = 3,233 \cdot 10^{-2}$ Н/м при 20 °C. С повышением температуры величина поверхностного натяжения уменьшается:

$t, ^\circ C$	-30	-20	-10	0	10	20	30	50
$\sigma \cdot 10^2, \text{Н/м}$	4,00	3,84	3,69	3,54	3,39	3,23	3,08	2,78

Вязкость η жидкого сероуглерода снижается с повышением температуры:

$t, ^\circ C$	-10	0	10	20	30	40
$\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	0,495	0,436	0,404	0,375	0,351	0,329

Вязкость паров сероуглерода с увеличением температуры, растет:

$t, ^\circ C$	0	100	150	200	250	300
$\eta \cdot 10^6, \text{Па} \cdot \text{с}$	0,89	1,25	1,42	1,60	1,77	1,94

Значения вязкости сероуглерода при высоких давлениях приведены в табл. 1.

Критические параметры. Критическая температура $t_{кр} = 279$ °C — наивысшая температура, при которой пары сероуглерода могут быть еще превращены в жидкость.

Таблица 1. Вязкость сероуглерода $\eta \cdot 10^3$ (в Па · с) при высоких давлениях

Температура, °C	Давление, МПа			
	100	400	800	1200
30	0,514	1,137	2,435	5,456
75	0,394	0,827	1,651	3,108

Критическое давление $P_{кр} = 7,90$ Мпа необходимо для превращения паров сероуглерода в жидкость при критической температуре.

Критическая плотность сероуглерода $\rho_{кр} = 0,3679$ г/см³, а критический объем 2,718 см³/г.

Константы Ван-дер-Ваальса: $a = 11,79 \cdot 10^5$ л²·Па/моль²; $b = 0,007685$ л/моль или $a = 2347$ Па/моль, $b = 0,003431$ л/моль.

Диффузия. Коэффициент диффузии D сероуглерода в воздухе при атмосферном давлении: 0,102 см²/с при 20 °С и 0,0892 см²/с при 0 °С.

Значение коэффициента диффузии (в см²/с) для других температур и давлений может быть вычислено по формуле:

$$D = 0,0892 \left(\frac{T}{273} \right)^2 \frac{760}{P}$$

Распространение звука в сероуглероде. Скорость звука в жидком сероуглероде при 20 °С равна 1157 м/с. С повышением температуры скорость звука уменьшается: $dc/dt = -3,3$.

Скорость звука в парах сероуглерода при 0 °С равна 200 м/с и увеличивается с температурой: $dc/dt = 0,24$.

Термическое расширение. Термическое расширение сероуглерода может быть вычислено по формуле:

$$V_t = V_0 (1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)$$

где $\alpha = 1,13980 \cdot 10^{-3}$; $\beta = 1,37065 \cdot 10^{-6}$; $\gamma = 1,91225 \cdot 10^{-8}$.

Температурный коэффициент объемного расширения при 20 °С:

$$\beta = \frac{1}{V_t} \frac{dV}{dt} = 119 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$$

Теплопроводность λ жидкого сероуглерода:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50	60	70	80
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,170	0,166	0,163	0,160	0,158	0,156	0,154	0,151	0,150

Термодинамические свойства. Массовая теплоемкость c_p жидкого сероуглерода при 0 °С равна 996 Дж/(кг·К). Она незначительно возрастает с температурой и при расчетах в интервале температур $-30 \div 40$ °С можно принимать ее равной 1000 Дж/(кг·К). Молярная теплоемкость при 0 °С составляет 75,91, или, округленно, 76 Дж/(моль·К).

Для твердого сероуглерода массовая теплоемкость имеет следующие значения:

$t, ^\circ\text{C}$	-258	-210	-169	-123
$c_p, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	91	490	625	729

Значения теплоемкости паров сероуглерода приведены в табл. 2. Данные по изменению энтальпии и энтропии паров сероуглерода в зависимости от температуры приведены в табл. 3.

2285

Таблица 2. Теплоемкость паров сероуглерода

Температура, °С	Молярная теплоемкость, кДж/(моль·К)			Массовая теплоемкость, кДж/(кг·К)			Объемная теплоемкость, кДж/(м ³ ·К)		
	истинная		средняя	истинная		средняя	истинная		средняя
	c_p	c_v		c_p	c_v		c_p	c_v	
0*	44,51	36,17	44,51	0,586	0,473	0,586	1,985	1,612	1,985
100	48,65	40,32	46,68	0,641	0,528	0,611	2,169	1,800	2,081
200	51,71	43,38	48,48	0,678	0,569	0,636	2,307	1,934	2,165
300	53,88	45,55	49,91	0,708	0,599	0,657	2,403	2,031	2,227
400	55,56	47,23	51,12	0,728	0,620	0,670	2,479	2,106	2,282
500	56,81	48,48	52,13	0,745	0,636	0,682	2,533	2,165	2,324
600	57,78	49,45	53,00	0,758	0,649	0,695	2,579	2,206	2,366
700	58,49	50,16	53,76	0,766	0,657	0,708	2,608	2,236	2,399
800	59,08	50,74	54,39	0,775	0,666	0,716	2,633	2,265	2,424
900	59,54	51,20	54,93	0,783	0,674	0,722	2,654	2,286	2,449
1000	59,95	51,62	55,39	0,787	0,678	0,728	2,675	2,303	2,470
1100	60,29	51,96	55,85	0,791	0,682	0,733	2,688	2,319	2,491
1200	60,54	52,04	56,23	0,795	0,686	0,737	2,700	2,328	2,508
									2,135

Примечание. При 0 °С $c_p/c_v = 1,230$.

Таблица 3. Энтальпия и энтропия паров сероуглерода, приведенные к 0 °С

Тем- пера- тура, °С	Энтальпия			Энтропия		
	моляр- ная, Дж/моль	массовая, кДж/кг	объемная, кДж/м³	молярная, Дж/(моль·К)	массовая, кДж/(кг·К)	объемная, кДж/(м³·К)
100	4668	61,29	208,25	14,44	0,1888	0,6448
200	9697	127,40	432,50	26,42	0,3471	1,1807
300	14972	196,70	667,79	36,55	0,4802	1,6287
400	20448	268,63	912,50	45,30	0,5949	2,0222
500	26063	342,27	1162,67	53,13	0,6979	2,3739
600	31803	417,76	1418,91	60,08	0,7892	2,6837
700	37631	494,04	1678,91	66,36	0,8717	2,9643
800	43501	571,50	1941,00	72,10	0,9471	3,2196
900	49446	649,37	2205,61	77,41	1,0170	3,4541
1000	55391	727,67	2471,05	82,31	1,0810	3,6760
1100	61420	806,80	2742,35	86,88	1,1409	3,8170
1200	67491	886,35	3010,31	91,15	1,1970	4,0696

Значения термодинамических функций сероуглерода в интервале температур 293,15–1500 К, вычисленные по приближенным формулам на основании данных спектроскопических исследований, приведены в табл. 4.

Стандартная молярная энтропия $S^0 = 151,0$ Дж/(моль·К), а стандартная молярная энтальпия образования $\Delta H^0 = 88,7$ кДж/моль.

Стандартная молярная энергия Гиббса образования сероуглерода $\Delta G^0 = 64,4$ кДж/моль. Она представляет собой изменение энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) при реакции образования

Таблица 4. Термодинамические функции газообразного сероуглерода

Температура, К	Энтропия S_T^0 , Дж/(моль·К)	Изменение энтальпии $H^0 - H_T^0$, Дж/моль	Полная энталь- пия I_T^0 , Дж/моль
293,15	237,178	10466	113965
298,15	237,944	10672	114191
400	251,928	15529	119047
500	253,299	20633	124151
600	273,021	25967	129485
700	281,541	31493	135012
800	289,099	37154	140672
900	295,894	42927	146446
1000	302,045	48785	152303
1100	307,705	54701	158219
1200	312,896	60667	164185
1300	317,711	66687	170206
1400	322,195	72737	176256
1500	326,395	78816	182335

1 моля сероуглерода, находящегося в стандартном состоянии, из серы и углерода, находящихся также в стандартном состоянии.

Стандартные термодинамические величины приводятся в расчете на 1 моль сероуглерода, находящегося в стандартном состоянии при температуре 298,15 К и при нормальном атмосферном давлении (101,325 кПа), т. е. в жидком состоянии.

Теплота испарения CS_2 (энтальпия испарения) при 0 °С равна 374,7 Дж/г, а при температуре кипения составляет 351,7 Дж/г.

Теплоту испарения (в Дж/г) при различных температурах можно довольно точно вычислить по уравнению:

$$L_{\text{исп}} = 374,7 - 2,744 \cdot 10^{-1} t - 4,597 \cdot 10^{-3} t^2 - 1,434 \cdot 10^{-5} t^3$$

В интервале температур 0–46,26 °С теплота испарения сероуглерода составляет:

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	46,25
$L_{\text{исп}}, \text{Дж/г}$	374,7	371,5	367,3	362,0	355,0	351,7

Молярная теплота испарения (молярная энтальпия испарения) равна 28,47 кДж/моль при 0 °С и 26,79 кДж/моль при температуре кипения.

Теплота плавления сероуглерода равна 57,78 Дж/г или 4,396 кДж/моль (молярная энтальпия плавления).

Теплота сгорания паров сероуглерода составляет 1112,8 кДж/моль, а жидкого – 1075 кДж/моль (20 °С).

Энергия диссоциации молекулы сероуглерода на образующие ее атомы $D_0 = 1138,8 \pm 13,0$ кДж/моль.

Энергия разрыва химической связи: 441 кДж/моль при $CS_2 \rightarrow CS + S$ и 714 кДж/моль при $CS \rightarrow C + S$.

Энергия ионизации 10,07 эВ, молярная энергия ионизации 972 кДж/моль.

Давление насыщенного пара сероуглерода в интервале температур от –25 °С до температуры кипения:

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кПа}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кПа}$
–25	4,67	15	32,50
–20	6,20	20	39,66
–15	8,12	25	47,96
–10	10,50	30	57,68
–5	13,42	35	69,02
0	16,97	40	82,21
5	21,26	45	96,95
10	26,41	46,25	101,32

Давление насыщенного пара сероуглерода при низких и высоких температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{Па}$	$t, ^\circ\text{C}$	$P \cdot 10^{-5}, \text{Па}$
-73,8	133,3	69,1	2,026
-54,3	666,5	104,8	5,066
-44,7	1333	136,3	10,132
-34,3	2566	175,5	20,265
-22,5	5332	222,8	40,530
-15,3	8000	256	101,325

Оптические свойства. Показатель преломления света у сероуглерода, выше, чем у большинства жидкостей (табл. 5). Поэтому он может служить для идентификации и определения качества технического продукта. Допустимые пределы показателя преломления заложены в стандартах на сероуглерод во многих странах.

Показатель преломления инфракрасных лучей в сероуглероде при 20°C :

$\lambda, \text{нм}$	589	777	873	991	1164	1396	1745	1998
n_λ	1,6276	1,6072	1,6017	1,5968	1,5928	1,5821	1,5858	1,5840

Для D-линии натрия ($\lambda = 589,3 \text{ нм}$) изменение показателя преломления сероуглерода в зависимости от температуры с достаточной точностью выражается коэффициентом:

$$-\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^4 = 8,0$$

Электрические и магнитные свойства. Ионизационный потенциал сероуглерода лежит в пределах 10,027–10,083 В.

Сероуглерод — диэлектрик, его электропроводность почти в 20 раз меньше, чем у чистой воды, а удельное сопротивление равно $1,2 \cdot 10^{12} \text{ Ом}$.

Зависимость диэлектрической постоянной ϵ от температуры для жидкого сероуглерода:

$t, ^\circ\text{C}$	-20	-10	0	10	20	25	30	40
ϵ	2,6858	2,6721	2,6581	2,6438	2,6318	2,6246	2,6170	2,6030

Для паров $\epsilon = 1,00290$ при $28,4^\circ\text{C}$ и $1,00206$ при $151,1^\circ\text{C}$.

Таблица 5. Показатель преломления света в жидком сероуглероде

$\lambda, \text{нм}$	Температура, $^\circ\text{C}$			
	-10	0	20	40
267,61	—	2,12324	2,08823	—
274,87	2,04983	2,03484	2,00474	1,97489
361,19	1,76695	1,75719	1,73806	1,71811
394,41	1,72888	1,71989	1,70180	1,68278
444,59	1,69684	1,68850	1,67135	1,65323
467,83	1,68420	1,67606	1,65923	1,64181
480,01	1,67931	1,67131	1,65466	1,63733
508,60	1,66974	1,66187	1,64541	1,62842
533,85	1,66286	1,65506	1,63877	1,62192
589,31	1,65139	1,64362	1,62761	1,61115

Магнитная проницаемость жидкого сероуглерода составляет $-0,54 \cdot 10^{-6}$.

Растворимость и растворяющая способность. Данные о растворимости сероуглерода в воде приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость $\text{CS}_2, \% (\text{масс.})$	$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость $\text{CS}_2, \% (\text{масс.})$
0	0,204	30	0,155
5	0,199	35	0,137
10	0,194	40	0,111
15	0,187	45	0,070
20	0,179	49	0,014
25	0,169	—	—

Вода в сероуглероде растворяется очень плохо — всего 0,01% (масс.) при 25°C . С повышением температуры растворимость воды незначительно возрастает.

Растворимость некоторых газов в сероуглероде:

	Растворимость, $\text{см}^3/\text{см}^3$	
	20°C	25°C
Азот	—	0,0835
Аргон	0,182	—
Водород	0,0336	0,0375
Диоксид (двуокись) углерода	0,889	0,870
Метан	0,495	0,487
Оксид (окись) углерода	0,0811	0,0831

Сера довольно хорошо растворяется в сероуглероде даже при очень низких температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость S в $\text{CS}_2, \% (\text{масс.})$	$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость S в $\text{CS}_2, \% (\text{масс.})$
-100	1,44	25	33,5
-80	2,46	30	38,0
-60	4,08	40	50
-40	6,0	50	59
-20	10,5	60	66
-10	13,5	70	72
0	18,0	80	79
10	23,0	90	86
20	29,5	100	92

В сероуглероде хорошо растворим белый фосфор. Критическая точка растворения — около $-6,5^\circ\text{C}$ (молярная растворимость P_4 равна 74%).

Данные по растворимости в сероуглероде красного фосфора представлены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость P_4 в $\text{CS}_2, \% (\text{масс.})$	$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость P_4 в $\text{CS}_2, \% (\text{масс.})$
-10	31,40	-2,5	75,0
-7,5	35,85	0	81,3
-5	41,95	5	86,3
-3,5	66,14	10	89,8
-3,2	71,72		

При обычных температурах бром смешивается с сероуглеродом во всех соотношениях. Даже при -100°C растворимость брома составляет более 43% (масс.).

Значительно хуже растворим в сероуглероде иод:

$t, ^{\circ}\text{C}$	Растворимость I_2 в CS_2 , % (масс.)	$t, ^{\circ}\text{C}$	Растворимость I_2 в CS_2 , % (масс.)
-20	4,14	25	18,47
-10	5,52	30	19,26
0	7,69	35	21,62
10	10,51	40	25,22
15	12,35	42	26,75
20	14,62		

Растворимость некоторых неорганических соединений в сероуглероде:

$t, ^{\circ}\text{C}$	Растворимость в CS_2 , % (масс.)	$t, ^{\circ}\text{C}$	Растворимость в CS_2 , % (масс.)
SnI_4	25 58,5	SiI_4	27 20,6
AsI_3	20 4,9	SiI_4	27 2,15
AlBr_3	20 58,8	HgCl_2	20 0,042
TaCl_5	20 31,2	HgI_2	20 0,32

Большинство органических веществ смешивается с сероуглеродом во всех соотношениях. Некоторые из них в сероуглероде растворяются ограниченно:

	Концентрация вещества в раство- ре в критической точке, % (масс.)	Критическая точка раствори- мости, $^{\circ}\text{C}$
Ацетон	58,8	-42,5
Метиловый спирт	19,5	40,6
Этиловый спирт	17,0	-24,4

Со многими органическими веществами сероуглерод образует азеотропные смеси (табл. 6).

Содержание компонентов в тройных системах [в % (масс.)]: ацетон - 24, сероуглерод - 75, вода - 1 ($t_{\text{кип}} = 38^{\circ}\text{C}$); этиловый спирт - 5, сероуглерод - 93, вода - 2 ($t_{\text{кип}} = 41^{\circ}\text{C}$).

Характеристика водных эмульсий сероуглерода. Сероуглерод с водой в присутствии поверхностно-активных веществ способен образовывать стойкие эмульсии типа масло - вода, т. е. в них сероуглерод диспергирован в воде. Водные эмульсии сероуглерода используются для борьбы с вредителем виноградников - филлоксерой. Наиболее эффективна фумигация почвы сероуглеродом. Однако применение сероуглерода в чистом виде для внесения в почву было запрещено из-за его высокой токсичности и огневзрывоопасности. Водные же эмульсии сероуглерода, сохраняя высокие фумигационные свойства, гораздо менее опасны.

Эмульсии сероуглерод - вода получают путем механического перемешивания компонентов в присутствии поверхностно-активных

Таблица 6. Двойные азеотропные смеси с сероуглеродом

Второй компонент	Температура кипения, $^{\circ}\text{C}$	Содержание CS_2 в смеси	
		% (мол.)	% (масс.)
Ацетон	39,25	61	67
Бромистый этилен	37,85	41,3	67
трет-Бутиловый спирт	45,3	94	94
1,1-Дихлорэтан	46	95,3	94
Дихлорметан	36	37,5	35
Изопропиловый спирт	44,6	90	92
Метилаль	37,25	46	46
Метилацетат	40,15	69,5	70
Метиловый спирт	37,65	72	86
Метилформиат	24,75	27	33
Метилэтилкетон	45,85	84,1	84,7
Муравьиная кислота	43	74,7	83
Нитрометан	44	87,8	90
Пентан	36	10,5	11
Пропиловый спирт	46	93	95
Этилацетат	46	97,3	97
Этиловый спирт	42,4	86	91
Этиловый эфир	34,5	1	1
Этилформиат	39,35	62,5	63
Вода	44	92,0	98

веществ - эмульгаторов. Качество эмульсии, т. е. ее стойкость и степень диспергирования сероуглерода, зависит от выбора эмульгатора, количества вводимого эмульгатора, количества дисперсной фазы, скорости и времени перемешивания.

В качестве эмульгатора был выбран ОП-7 - распространенный и дешевый продукт, обеспечивающий высокую степень дисперсности эмульсии, определяемую средним радиусом частиц эмульгированного вещества. Для выбора оптимального количества эмульгатора исследовались эмульсии с содержанием поверхностно-активного вещества от 0,5 до 2% к массе сероуглерода. Отмечено, что с увеличением количества эмульгатора снижается средний радиус частиц эмульсии от 25 до 10-12 мкм, возрастает агрегативная ее устойчивость. Содержание эмульгатора в количестве 1,25-2% от массы сероуглерода обеспечивает высокие качества эмульсии. Было установлено, что сероуглерод с водой дает устойчивые эмульсии в очень широких пределах, с содержанием в них сероуглерода от 20 до 70%.

Достаточная дисперсность и устойчивость эмульсий получается в лабораторных условиях при частоте вращения мешалки 800 мин^{-1} и времени перемешивания 10 мин. Были исследованы возможности получения водо-сероуглеродных эмульсий с добавлением минеральных удобрений, чтобы эмульсия выполняла как фумигационную, так и питательную функцию. Наиболее устойчивой из испытанных оказалась эмульсия, содержащая в качестве питательной добавки мочевины (карбамид).

Оптимальное содержание карбамида в эмульсии для подкормки виноградов должно составлять 20–25% (масс.).

После опытной проверки эмульсии на виноградниках был разработан промышленный способ ее получения. Он крайне прост. Сначала в бак-растворитель дозируется необходимое количество воды, которая острым паром подогревается до 50–60 °С. Затем в бак загружается карбамид, растворение которого производится путем рециркуляции реагентов центробежным насосом. В конце операции растворения карбамида в раствор вводится ОП-7. Полученный охлажденный раствор карбамида насосом перекачивается в бак-эмульгатор, куда по трубе с горизонтально расположенным распылителем в слой водного раствора подается сероуглерод. Одновременно с подачей сероуглерода центробежным насосом производят циркуляцию смеси до получения эмульсии заданных параметров. По техническим условиям, в зависимости от назначения эмульсия изготавливается марок А и Б, имеющих следующий состав [в % (масс.)]:

	Марка А	Марка Б
Сероуглерод	50	50
Карбамид	20	—
Вода	29	49
ОП-7	1	1

По физико-химическим свойствам эмульсия сероуглеродная должна соответствовать следующим требованиям:

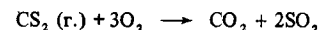
	Марка А	Марка Б
Внешний вид	Однородная жидкость консистенции, густых сливок белого цвета (без сгустков и комков)	
Массовая доля сероуглерода, %	50 ± 2	50 ± 2
Стабильность	После 8-часового отстаивания из эмульсии не должен выделяться сероуглерод. Допускается прозрачный отстой воды в верхнем слое, равный 3–4 мм, исчезающий при легком встряхивании	
Плотность, кг/м³	1170–1175	1110–1115
Содержание, % (масс.):		
сероуглерода	50 ± 2	50 ± 2
воды	29 ± 2	49 ± 2
карбамида	20 ± 2	—

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРОУГЛЕРОДА

Сероуглерод по аналогии с угольным ангидридом CO₂ можно рассматривать как тиоангидрид тритиоугольной кислоты. Кроме того, сероуглерод можно считать производным метана, у которого атомы водорода замещены серой. Этим объясняется промежуточное (по классификации) положение сероуглерода между органическими и неорганическими

веществами и то, что свойства сероуглерода рассматриваются в руководствах как по разделу органической, так и неорганической химии.

Окисление. Сероуглерод на воздухе горит голубоватым пламенем с образованием диоксида углерода (углекислого газа) и диоксида серы (сернистого газа).

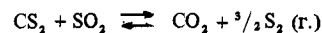


При недостатке воздуха в продуктах горения обнаруживаются CO, COS и пары серы. Пламя сероуглерода имеет столь низкую температуру, что в нем не обугливается бумага. Реакции горения сероуглерода имеют цепной характер.

Сероуглерод при нагревании, взаимодействуя с триоксидом серы (серным ангидридом), образует сероокись углерода COS:



Реакция сероуглерода с диоксидом серы



без катализатора протекает довольно медленно. С катализатором-бокситом или оксидом алюминия при 400 °С реакция идет значительно интенсивнее, с выходом 96–97%. Она, очевидно, имеет место в процессе регенерации серы из отходящих газов сероуглеродного производства.

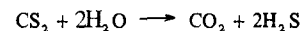
Сильные окислители (например, перманганат) окисляют сероуглерод до серы. При обычной температуре реакция почти не идет, но при нагревании протекает полностью.

Образование гидратов и тиогидратов. Сероуглерод при низких температурах (–3 °С) образует с водой твердые гидраты (2CS₂ · Н₂О). С сероводородом известны два тиогидрата: CS₂ · 6Н₂S (t_{затв} = –97 °С) и CS₂ · Н₂S (t_{затв} = –102 °С).

Тритиоугольная кислота Н₂CS₃ имеет такой же суммарный состав, как и моногидрат, но связи в молекуле у них различны.

Разложение. Медленное разложение сероуглерода до серы происходит на свету, без выделения летучих соединений. То же происходит и при ультрафиолетовом облучении. При температурах выше 800 °С сероуглерод начинает заметно разлагаться: CS₂ ⇌ С + S₂.

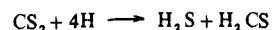
Гидратация. Водяной пар активно реагирует с сероуглеродом при 400–450 °С:



На активном алюминиевом катализаторе реакция с водяными парами идет при температуре свыше 150 °С и протекает почти количественно начиная с 200 °С. Еще легче протекает разложение сероуглерода при нагревании с баритовой водой.

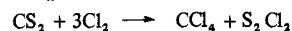
Восстановление. Какие продукты будут образовываться при восстановлении сероуглерода, зависит от того, какой восстановитель будет использоваться. Водород в момент выделения восстанавливает сероуглерод до сероводорода и тиоформальдегида, который поли-

меризуется:

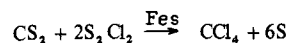


Молекулярный водород при 250 °С, в присутствии катализатора — сернистого кобальта, восстанавливает сероуглерод до сероводорода, метилмеркаптана и диметилсульфида. При избытке водорода и 300–350 °С гидрирование идет до метана и сероводорода. При давлении 18 МПа в присутствии сульфидомолибденового катализатора реакция протекает очень бурно уже при 150 °С, с преимущественным образованием метана. С никелевым катализатором, наряду с метаном, этиленом, метилмеркаптаном, образуется метандитиол $\text{CH}_2(\text{SH})_2$.

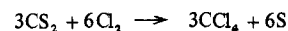
Галогенирование. Хлорирование сероуглерода протекает легко как при действии газообразного хлора, так и ряда хлоридов, например SbCl_5 , ICl_3 , S_2Cl_2 , SCl_2 и др. В зависимости от условий реакции хлорирование может идти до тетрахлорметана (четыреххлористого углерода) или перхлорметилмеркаптана. В промышленности нашел распространение метод получения CCl_4 прямым хлорированием сероуглерода в присутствии SbCl_5 , AlCl_3 или I_2 :



Образующийся хлорид серы (I) S_2Cl_2 дает дополнительное количество CCl_4 :



Суммарно:



В качестве катализатора применяют сурьму и железные стружки. Продукты реакции и непрореагировавший сероуглерод (до 1%) подвергают фракционной перегонке. Полученный CCl_4 ректифицируют. Сера пропаривается для удаления из нее хлоридов и возвращается на производство сероуглерода.

На получение CCl_4 расходуется значительное количество сероуглерода. Экономически целесообразно сочетание производств CS_2 и CCl_4 .

Четыреххлористый углерод — бесцветная, тяжелая, негорючая жидкость со сладким запахом, плотность при 20 °С 1595 кг/м³, температура кипения 76,8 °С, температура плавления — 23 °С. Показатель преломления $n_D^{20} = 1,4607$. Давление насыщенного пара CCl_4 при 0 °С 4,44 кПа, при 20 °С 12,06 кПа. Четыреххлористый углерод широко применяется в технике как невоспламеняющийся и негорючий растворитель для смол, лаков, жиров, масел и др. Используется он и как огнетушительное средство, особенно в тех случаях, когда для этой цели непригодна или недопустима вода. На основе CCl_4 получают негорючие и не обладающие токсическими свойствами хладагенты — фреоны.

При воздействии хлора на сероуглерод в присутствии 0,2% иода получается перхлорметилмеркаптан:



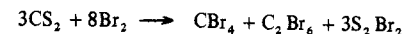
Для проведения реакции с преимущественным образованием перхлорметилмеркаптана хлорирование ведут в интервале 0–30 °С.

Перхлорметилмеркаптан — тяжелая жидкость; плотность 1690 кг/м³, температура кипения 148 °С. Обладает слезоточивыми и ядовитыми свойствами. Является важным исходным веществом для синтеза ряда фунгицидов (каптана, фолпета, дифлотана и др.).

На синтез фунгицидов, используемых в сельском хозяйстве, расходуется большое количество сероуглерода.

При воздействии на сероуглерод влажного хлора получают трихлорметансульфохлорид $\text{CCl}_3-\text{SO}_2\text{Cl}$.

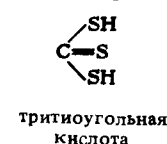
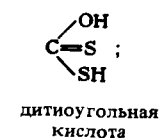
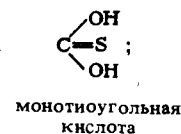
Бромирование сероуглерода до CBr_4 и S_2Br_2 на холоду идет очень медленно. В присутствии небольшого количества иода при нагревании до 150 °С реакция протекает значительно интенсивней:



Иод с сероуглеродом не реагирует.

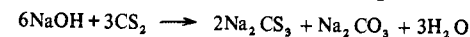
При фторировании сероуглерода в мягких условиях получается целый ряд фторпроизводных, а в конечном счете CF_4 и SF_6 .

Образование тиюгольных кислот и их производных. Тиюгольные кислоты можно рассматривать как угольную кислоту с различной степенью замещения кислорода серой. Они имеют следующее строение:

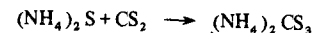
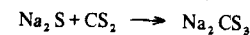


Последние две кислоты являются производными тиюангидрида — сероуглерода, а монотиуюгольную кислоту можно считать производной COS . Соли тиюгольных кислот называются тиюкарбонатами.

При взаимодействии водных растворов едкого кали или едкого натра с сероуглеродом образуются тритиюкарбонаты и карбонаты:

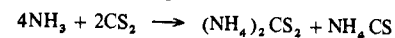


Реакция идет по стадиям с промежуточным образованием щелочных солей моно- и дитиюгольных кислот. Сульфиды щелочных металлов и сернистый аммоний с сероуглеродом образуют тритиюкарбонаты:



которые находят применение в качестве средств защиты растений. Аммиак взаимодействует с CS_2 при давлении 4–9 МПа, температуре 150–250 °С и соотношении $\text{NH}_3:\text{CS}_2 = 1:3$, образуя роданит, тиомочевину и гуанидин.

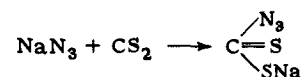
При взаимодействии аммиака с сероуглеродом в спиртовом растворе получают тритиюкарбонат и роданид



или, в зависимости от условий опыта, $\text{NH}_4-\text{CS}-\text{NH}_2$. Анион CS_3^{2-} образует

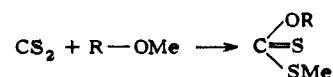
со многими катионами тяжелых металлов интенсивно окрашенные соединения и осадки. Эти реакции используются в капельном анализе.

Реакции с азидами металлов. Сероуглерод непосредственно соединяется с азидами металлов, образуя соли азиддитиоуравьиной кислоты:



Эта реакция может служить качественной пробой на сероуглерод.

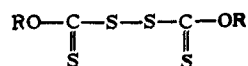
Образование ксантогенатов. Сероуглерод легко соединяется с алкоголятами, образуя соответствующие ксантогенаты:



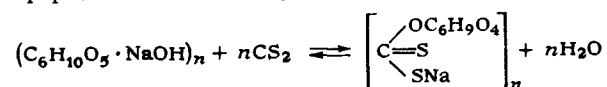
где R – самый различный спиртовой радикал, а Me – щелочной металл.

Ксантогенат-ион в уксуснокислом или аммиачном растворе дает осадки с катионами многих тяжелых металлов.

Окислением ксантогенатов итритом натрия в присутствии серной кислоты получают биксантогенаты:

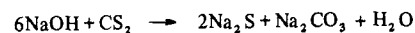


На использовании реакции ксантогенирования целлюлозы основано одно из главных применений сероуглерода для получения искусственных (вискозных) волокон, нитей и целлофана. При взаимодействии сероуглерода с щелочной целлюлозой образуется ксантогенат целлюлозы – сложный эфир целлюлозы и дитиоугольной кислоты:

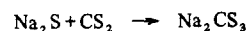


Реакция этерификации щелочной целлюлозы проходит не полностью, т. е. не все гидроксильные группы целлюлозы, а лишь часть их (около 20%) вступают во взаимодействие с сероуглеродом. Этого достаточно, чтобы полученный ксантогенат целлюлозы стал полностью растворимым в разбавленной щелочи и даже в воде и из него можно было бы формировать волокно.

При ксантогенировании помимо основной реакции этерификации целлюлозы протекают и побочные реакции между сероуглеродом и щелочью. Сначала образуется сульфид натрия



который, взаимодействуя с сероуглеродом, образует тритиокарбонаты:



Количество образующихся побочных продуктов зависит от условий проведения процесса, т. е. от его продолжительности, температуры, количества задаваемого сероуглерода и величины избытка щелочи в щелочной целлюлозе. Процесс ведут с таким расчетом, чтобы образование побочных продуктов было минимальным, а полученный ксантогенат имел заданную степень этерификации и был однороден по химическому составу.

Ксантогенирование проводится в специальных аппаратах – ксантогенаторах при перемешивании. Сначала загружается щелочная целлюлоза, затем после продувки азотом и создания в аппарате небольшого разрежения (85–93 кПа) подается сероуглерод. Ксантогенирование продолжается около 1,5 ч, после чего добавляется щелочь и раствор ксантогената гомогенизируется.

За последние годы стали применяться более совершенные аппараты, в которых последовательно осуществляются все процессы от получения щелочной целлюлозы до прядильного раствора ксантогената.

Ксантогенаты используются и как ультраускорители вулканизации резины. Их применяют в клеях и смесях, вулканизирующихся при низких температурах или даже без нагревания. Для этих целей промышленностью выпускаются бутилксантогенат цинка (ксантоген БЦ), бис-ксантогенат, дибутилксантогендисульфид и изопропилксантогенаты цинка и натрия.

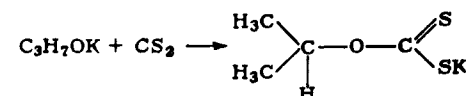
Изопропилксантогенат калия – порошок от желтого до серого цвета, хорошо растворимый в воде. Он используется как флотореагент для обогащения руд цветных металлов, в качестве исходного сырья при получении дипроксидов – регуляторов полимеризации в производстве эмульсионных каучуков и как основное сырье для получения противоизносных и противозадирных присадок к моторным топливам.

Промышленное получение изопропилксантогената калия (как и многих других аналогичных ксантогенатов) состоит из следующих технологических стадий.

1. Получение спиртового раствора алкоголята калия: $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + \text{KOH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$.

Реакцию проводят в аппаратах-алкоголяторах, применяя 96–98%-ный изобутиловый спирт (воды не более 4%) и чешуированный едкий кали. После загрузки реагентов в рубашку алкоголятора подается пар. Реакционная масса нагревается при перемешивании до 65–75 °С в течение 2 ч. Затем алкоголят охлаждается до температуры ниже 32 °С, отстаивается и передается в расходную емкость.

2. Ксантогенирование:



Процесс ведется непрерывным способом в горизонтальных цилиндрических аппаратах—ксантогенаторах с валом, на котором расположена лопастная мешалка с частотой вращения 200–400 мин⁻¹. Для отвода теплоты экзотермической реакции в рубашку ксантогенатора подается рас-сол с температурой – 15 °С.

Загрузка реагентов, регулируемая автоматически, ведется из расчета 7 молей спирта, 1 моль CS₂ и 1 моль воды на 1 моль КОН. В процессе ксантогенирования возможны побочные реакции с образованием сульфида, тритиокарбоната, сульфита, тиосульфата и карбоната калия.

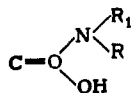
Образующаяся водно-спиртовая суспензия, содержащая 24% ксантогената и не более 0,2% КОН и 0,1% CS₂, отводится в сборники, где перемешивается при температуре 32–34 °С.

3. Сушка изопропилксантогената калия. Из расходного бака суспензия дозирующим насосом подается в вакуум-сушилку, где равномерно распределяется по всей длине зумфа между двумя валами, вращающимися в разные стороны. Внутрь валов, как и в рубашку сушилки, подается пар. При этом в аппарате поддерживается температура не выше 70 °С при остаточном давлении не более 27 кПа.

Основная часть изопропилового спирта и воды испаряется и отводится на регенерацию спирта. На горячей поверхности валков кристаллы ксантогената подсыхают, срезаются ножами и отводятся в досушитель, где досушиваются до остаточного содержания (в готовом продукте влаги и летучих не более 3%).

Калиевые ксантогенаты спиртов жирного ряда (этиловый, бутиловый, гексиловый и др.) находят применение в качестве флотореагентов в цветной металлургии. Получение этих ксантогенатов можно вести, применяя каменноугольный сероуглерод (ГОСТ 445–75), так как содержащийся в нем бензол, не вступая в реакцию, разжижает в ксантогенаторе реакционную массу и она легко перемешивается.

Образование тиокарбаминовых кислот и их производных. Подобно карбаминовым кислотам общей формулы:

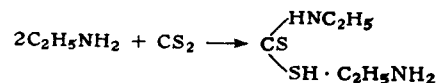


(где R и R₁ — атомы водорода или органические радикалы) существует большое число тиокарбаминовых кислот и их солей — тиокарбаматов.

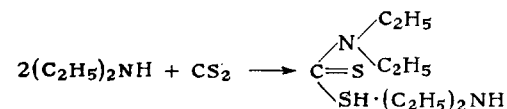
На основе сероуглерода получают дитиокарбаминовые кислоты общей формулы:



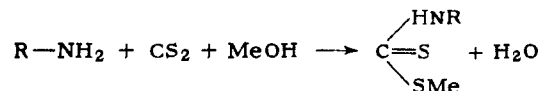
С первичными и вторичными алифатическими или гидроароматическими аминами получают соли алкил- и диалкилдитиокарбаминовой кислоты. Так, из первичного этиламина получается этиламиновая соль этилдитиокарбаминовой кислоты



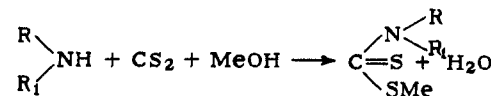
а из вторичного диэтиламина получается диэтиламиновая соль диэтилдитиокарбаминовой кислоты:



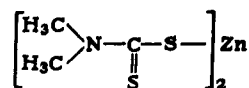
Если реакцию вести в щелочной среде, то получают соответствующие соли моно- или дитиокарбаминовых кислот:



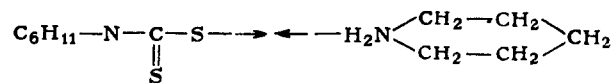
или



Особенно большое значение получил ряд дитиокарбаматов, широко используемых в качестве ускорителей вулканизации каучуков. Для этой цели выпускаются промышленностью: диметилдитиокарбамат цинка (шимат, или карбамат МЦ)

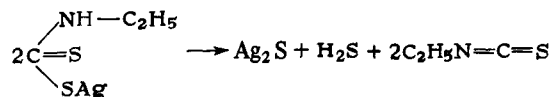


диэтилдитиокарбамат цинка (этилшимат, карбамат ЭЦ), а также дибутил-, дибензил-, пентаметилэндитиокарбаматы цинка и ряд других аналогичных солей не только цинка, но и меди, свинца, натрия и даже селена и теллура. В этих же целях используются соли органических оснований, например пентаметилэндитиокарбамат пиперидина (вулкацит П) следующего состава:

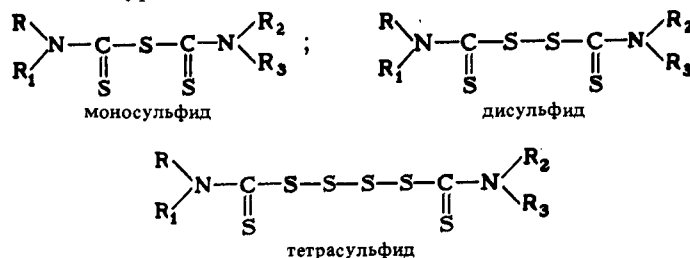


При прибавлении к солям алкилдитиокарбаминовой кислоты солей тяжелых металлов выпадают окрашенные осадки, разлагающиеся при кипячении на сульфид металла и горчичное масло (эфир изородановой

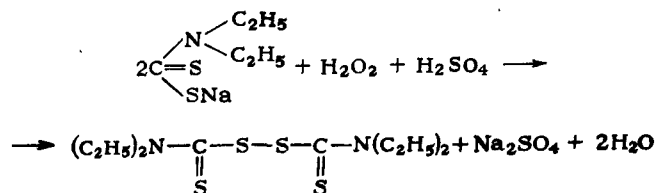
кислоты):



Из сероуглерода и вторичных аминов получают группу органических соединений — тиурамы, структурные формулы которых приводятся ниже:



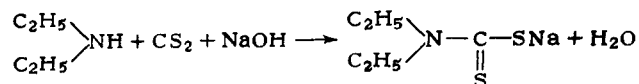
Тиурамы синтезируют путем окисления дитиокарбаматов натрия, например пероксидом (перекисью) водорода, нитритом натрия или другим окислителем, по схеме:



Тиурамы — очень распространенные ускорители вулканизации каучуков. Промышленностью выпускаются тетраметилтиураммоносулфид (тиурам ММ), тетраметилтиурамдисулфид (тиурам Д), тетраэтилтиурамдисулфид (тиурам Е) и др.

Промышленное получение тиурама Е (как и многих других аналогичных тиурамов) состоит из следующих технологических стадий.

1. Получение диэтилдитиокарбамата натрия в смеси с нитритом натрия. Реактор, снабженный мешалкой (48 мин⁻¹) и змеевиком для водяного охлаждения, заполняют водой и загружают равные по молям количества 40% раствора NaNO₂ и 42% раствора NaOH. Массу размешивают и охлаждают до температуры не выше 30 °С. Затем мешалку останавливают и добавляют такие же мольные количества диэтиламина и сероуглерода. Закрывают всю арматуру и пускают мешалку (*t* ≤ 45 °С). После окончания реакции

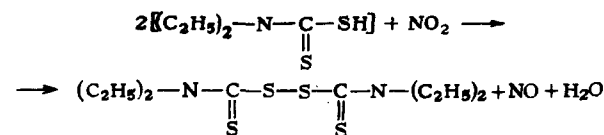
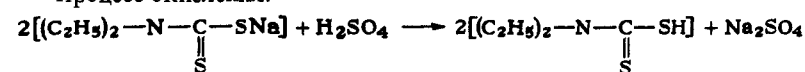


дают отстояться сероуглеродсодержащему слою, который выдавливается из реактора азотом. В остальной массе не должно быть непрореагировавшего сероуглерода, так как это может привести к образованию тритиокарбоната натрия, придающего оранжевую или коричневую окраску раствору.

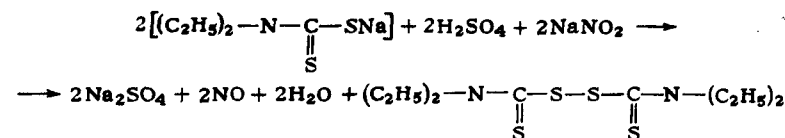
2. Фильтрация смеси растворов диэтилдитиокарбамата и нитрита натрия на фильтре мешочного типа (ткань — диагональ или бельтинг).

3. Окисление диэтилдитиокарбамата натрия ведется непрерывным способом в окислителе с мешалкой, снабженной пенорассекателем (190 мин⁻¹), и с рубашкой для охлаждения рассолом (–15 °С). В окислитель непрерывно подается охлажденная до 3–12 °С вода, смесь растворов карбамата и нитрита натрия и разбавленная (не выше 20%) серная кислота.

Процесс окисления:

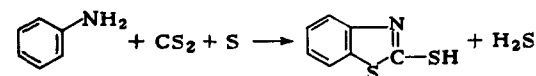


Суммарно:

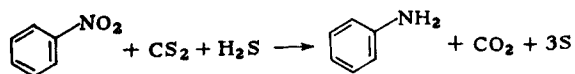


4. Фильтрация суспензии тиурама Е на центрифуге и промывка осадка водой до нейтральной реакции. Готовый продукт — паста желтовато-серого цвета с содержанием влаги от 15 до 25%.

С ароматическими первичными и вторичными аминами, в присутствии щелочей сероуглерод образует соли арилдитиокарбаминовых кислот. На основе этой реакции получают очень важную группу ускорителей вулканизации каучуков. В их строении имеется тиазольное кольцо, и поэтому они получили общее название — тиазолы. Важнейший из них — меркаптобензтиазол (каптакс) можно получить из анилина при нагревании его в автоклаве до 250–280 °С с сероуглеродом и серой, под давлением до 7,5 МПа:

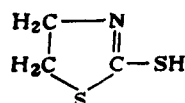


В промышленном производстве для повышения выхода каптакса в реактор добавляют нитробензол, в результате чего частично используется имеющийся сероводород

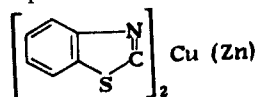


а полученные анилин и сера образуют дополнительные количества каптакса. Выход сырого продукта достигает 90%. Очистка каптакса осуществляется растворением его в едком натре с последующим подкислением, вследствие чего он выпадает в осадок.

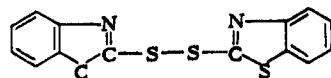
К группе тиазолов принадлежит и ряд других ускорителей вулканизации каучука, выпускаемых промышленностью и синтезируемых на основе сероуглерода. К ним относятся 2-меркаптотиазолин (2MT)



медная и цинковая соли меркаптобензтиазола

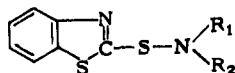


а также очень важный ускоритель — ди-2-бензотиазолилдисульфид (альтакс)



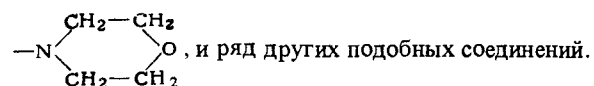
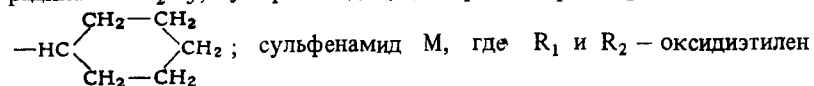
Находят применение и другие производные меркаптобензтиазола.

Близка к тиазолам группа ускорителей — сульфенамидов, с общей формулой:



где R_1 и R_2 — атомы водорода или органические радикалы.

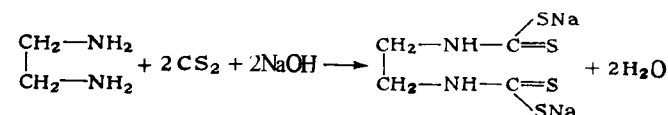
Промышленностью выпускаются сульфенамид Б, Т, где R_1 и R_2 — радикалы $-\text{C}_2\text{H}_5$; сульфенамид Ц, где R_1 — водород, R_2 — циклогексил



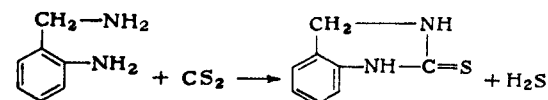
В связи с ростом выпуска автомобильных и авиационных шин, резинотехнических и других изделий из каучука увеличивается потребность в ускорителях вулканизации, а следовательно, и расход сероуглерода на их синтез. Эта отрасль химической промышленности является вторым по количеству потребителем сероуглерода после промышленности химических волокон.

В отсутствие щелочей реакция сероуглерода с ароматическими аминами протекает по иному пути, с образованием арилтиомочевин, а в качестве побочного продукта образуется некоторое количество изороданидов $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

С алифатическими диаминами сероуглерод в щелочной среде дает соли бис-диаминовых кислот:

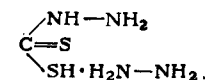


С ароматическими диаминами реакция может идти с замыканием гетероцикла:



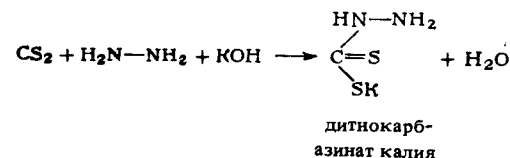
Соли дитиокарбаминовой кислоты и их производные находят применение также в качестве химических средств защиты растений. Метилдитиокарбамат натрия известен как фунгицид Вапам, а диметилдитиокарбамат железа — как фунгицид Фербам. Ускоритель вулканизации каучука диметилдитиокарбамат цинка (карбамат МЦ) используется как фунгицид Цирам, а распространенный фунгицид Цинеб — этиленбис-дитиокарбамат цинка.

При взаимодействии сероуглерода с гидразином на первой стадии образуется гидразиновая соль гидразинтиокарбоновой кислоты

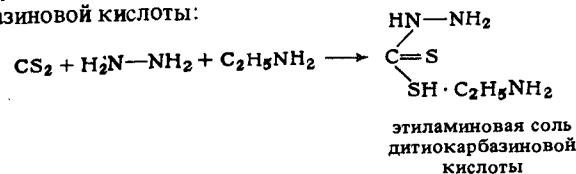


которая с выделением сероводорода переходит в тиокарбогидразид $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}-\text{NH}_2$.

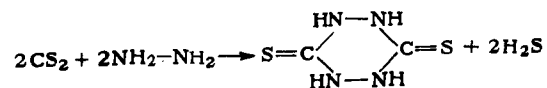
В присутствии спиртовой щелочи с гидразином образуется соль дитиокарбазиновой кислоты:



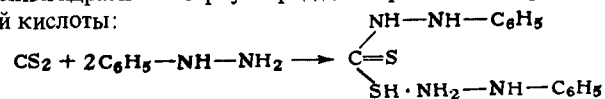
В присутствии аминов получаются соответствующие соли амина и дитиокарбазиновой кислоты:



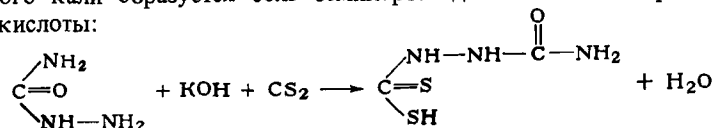
При нагревании гидразина с избытком сероуглерода в водном растворе до 140–150 °С или в присутствии КОН до 100 °С реакция может идти с образованием 3,6-дитиогексагидро-1,2,4,5-тетразина:



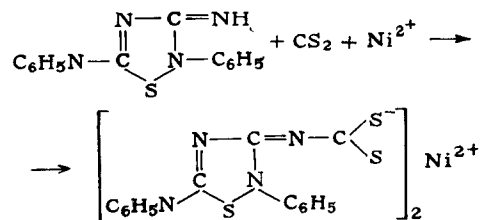
С фенилгидразином сероуглерод дает производные фенилдитиокарбазиновой кислоты:



С семикарбазидом и тиосемикарбазидом в спиртовом растворе едкого кали образуется соль семикарбазид- или тиосемикарбазиддитиокислоты:



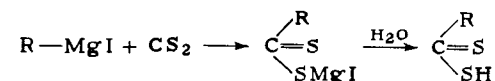
Так называемое основание Гектора дает с сероуглеродом в присутствии солей никеля красно-фиолетовый осадок. Эта реакция используется при качественном определении сероуглерода:



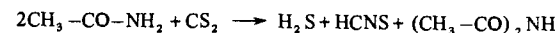
Сероуглерод с триэтилфосфином дает малорастворимое, окрашенное в красный цвет соединение, используемое для качественного определения CS_2 .

При взаимодействии сероуглерода с ацетилацетатом таллия образуется красный осадок. Эту реакцию также можно использовать как качественную на сероуглерод.

Магнийорганические и органические соединения щелочных металлов реагируют с сероуглеродом с образованием дитиокарбоновых кислот:

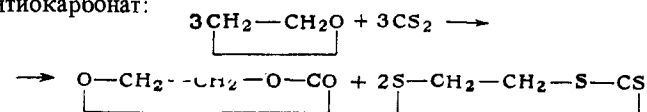


С амидами кислот при нагревании сероуглерод образует диамида и роданистоводородную кислоту:



Реакция взаимодействия сероуглерода с окисью этилена с образованием этилентритиокарбоната дает наибольший выход при молекулярном соотношении сероуглерода и окиси этилена 1 : 2,5 и нагревании до 150 °С. В качестве побочных продуктов получаются CO_2 и COS .

При нагревании в запаянных ампулах до 90–100 °С, в присутствии катализатора – бромистого тетраэтиламмония степень превращения этилена достигала 54–55%. Полученные продукты – этиленкарбонат и этилентритиокарбонат:



При пропускании через активную глину смеси сероуглерода и ацетилен при 700 °С образуется тиофен.

1.3. СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА СЕРОУГЛЕРОДА

Сероводород – бесцветный газ с неприятным запахом тухлых яиц. Химическая формула H_2S . Молекула нелинейная симметричная.

Относительная молекулярная масса	34,08
Валентный угол $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, град:	
твердого	108
жидкого	90
газообразного	92,13
Межъядерные расстояния H–S, нм	0,1336
Энергия ионизации, эВ	10,47
Молярная энергия ионизации, кДж/моль	1010
Энергия разрыва химических связей, кДж/моль:	
$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HS} + \text{H}$	385
$\text{HS} \rightarrow \text{S} + \text{H}$	348,9
Температура, °С	
плавления	– 85,6
кипения	– 59,5
критическая	100,4
Критическое давление, МПа	9,0
Критический объем, г/см ³	0,349

Теплота плавления:	
Дж/г	69,9
Дж/моль	2383
Теплота испарения	
Дж/г	552,6
кДж/моль	18,834
Плотность:	
твердого (-170°C), кг/м^3	1166
жидкого ($t_{\text{кип}}$), кг/м^3	950
газообразного (0°C), г/л	1,5392
Плотность по воздуху	1,1906
Теплоемкость c_p ($15-210^{\circ}\text{C}$), $\text{Дж/(г}\cdot\text{K)}$	1,0174

Молярную теплоемкость [в $\text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$] для любой температуры T К можно вычислить по формуле:

$$c_p = 28,738 + 0,01613T + 3,287 \cdot 10^{-6} T^2 - 2,654 \cdot 10^{-9} T^3$$

Давление насыщенных паров сероводорода:

$t, ^{\circ}\text{C}$	$P, \text{кПа}$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$P, \text{кПа}$
-59,5	101,3	40	2867
-40	253,3	60	4357
-20	546,1	80	6343
0	1033	100,4	9008
20	1793		

Стандартные молярные величины: теплоемкость $C_p^{\circ} = 34,2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$, энтропия $S^{\circ} = 205,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$, энтальпия образования $\Delta H^{\circ} = -21 \text{ кДж/моль}$, энергия Гиббса образования $\Delta G^{\circ} = -33,8 \text{ кДж/моль}$.

Сероводород довольно хорошо растворим в воде:

$t, ^{\circ}\text{C}$	Растворимость	$t, ^{\circ}\text{C}$	Растворимость
0	4,65 объемов или 7,1 г/л	50	1,39 объемов или 2,1 г/л
10	3,44 " " 5,1 "	60	1,19 " " 1,8 "
20	2,61 " " 4,0 "	80	0,92 " " 1,4 "
30	2,04 " " 3,1 "	100	0,81 " " 1,2 "
40	1,66 " " 2,5 "		

Теплота растворения сероводорода в воде равна 18,92 кДж/моль.

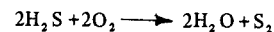
Растворимость сероводорода в сероуглероде при 20°C равна 8 г/л.

Ниже приведены данные по растворимости сероводорода в расплавленной сере. Они интересны тем, что максимум растворимости находится в пределах $300-370^{\circ}\text{C}$ и растворимость уменьшается как с повышением, так и с понижением температуры.

$t, ^{\circ}\text{C}$	Растворимость $\text{H}_2\text{S в S, г/100 г S}$	$t, ^{\circ}\text{C}$	Растворимость $\text{H}_2\text{S в S, г/100 г S}$
126	0,057	371	0,189
141	0,067	400	0,171
150	0,088	427	0,141
167	0,133	437	0,116
202	0,160	440	0,098
300	0,190	444	0,049

Способность сероводорода растворяться в жидкой сере следует учитывать при транспортировке и длительном хранении серы, для предотвращения возможных взрывов и отравлений сероводородом.

Сероводород на воздухе горит голубоватым пламенем с образованием SO_2 . При недостатке воздуха



На этой реакции основан процесс регенерации серы из сероводорода.

Раствор сероводорода в воде — слабая двухосновная кислота, диссоциирующая в две стадии и поэтому способная образовывать как кислые (гидросульфиды), так и средние соли (сульфиды). Сероводород — один из самых коррозионно-активных веществ в сероуглеродном производстве, поскольку он легко реагирует почти со всеми металлами, особенно в присутствии влаги и при высоких температурах.

Сероводород — сильный восстановитель и, в зависимости от окислителя, окисляется до серы или SO_2 . В водном растворе медленно окисляется до серы.

Сероокись углерода. Чистая сероокись углерода — бесцветный газ без запаха. Химическая формула COS. Молекула линейная полярная.

Относительная молекулярная масса	60,075
Дипольный момент, Д	0,65
Температура, $^{\circ}\text{C}$:	
плавления	-138,2
кипения	-50,2
Теплота плавления:	
Дж/г	78,8
Дж/моль	4731
Теплота испарения:	
Дж/г	308,2
Дж/моль	18517
Плотность, кг/м^3	
твердого (-195°C)	1520
жидкого (-87°C)	1240
Плотность по воздуху	2,07
Масса 1 л COS, г	2,72
Критическая температура, $^{\circ}\text{C}$	102,25
Критическое давление, кПа	6282

Молярную теплоемкость [в $\text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$] для любой температуры (в К) можно вычислить по уравнению:

$$c_p = 53,968 + 3,475 \cdot 10^{-3} T - 15,072 \cdot 10^{-6} T^2$$

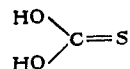
Давление насыщенных паров COS:

$t, ^{\circ}\text{C}$	$P, \text{Па}$	$t, ^{\circ}\text{C}$	$P, \text{кПа}$
-132,4	133,3	-40	152
-119,8	666	-30	223
-113,3	1333	-20	314
-106	2666	-10	446
-98,3	5332	0	618
-93	8000	10	831
-85,9	13332	20	1155
-75	26665	30	1520
-62,7	53330	40	1824
-49,9	100000	50	2230
		62	2736

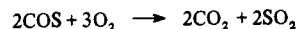
Ниже приведены данные по растворимости COS в воде:

$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость COS, мл/мл воды	$t, ^\circ\text{C}$	Растворимость COS, мл/мл воды
0	1,333	20	0,561
5	1,056	25	0,468
10	0,836	30	0,403
15	0,677		

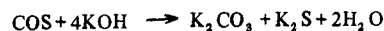
В химическом отношении COS можно рассматривать как ангидрид моноиоугольной кислоты:



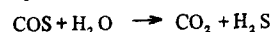
На воздухе COS горит голубым пламенем:



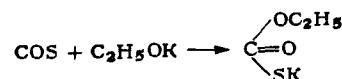
С концентрированными щелочами COS образует карбонаты и сульфиды:



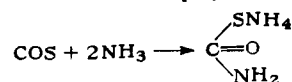
Водой COS медленно гидролизуются:



Со спиртовым раствором щелочей COS дает соли эфиров моноиоугольной кислоты:



С концентрированным аммиаком COS образует соль моноиоугольной кислоты:



Хлор и бром в щелочной среде быстро окисляют COS, а иод — медленно.

ГЛАВА 2

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА СЕРОУГЛЕРОДА

2.1. ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА

Периодический процесс. Исторически точность расчета термодинамических констант равновесия реакции образования сероуглерода соответствовала представлениям о молекулярном составе паров серы при различных температурах и уровню техники эксперимента того времени, когда проводилось исследование. Поэтому данные более поздних работ не согласуются с более ранними, а подчас и противоречат им, особенно в области температур, где молекулы серы диссоциировали до S_2 не полностью.

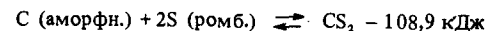
Для всех расчетов первостепенное значение имело правильное определение молекулярного состава паровой серы при различных температурах. Эти исследования проводили Прейнер и Шупп, а также Клемм и Килиан, Доббл и Фокс.

Д'Ор, изучая изменения спектров поглощения при различных температурах, первым сделал вывод, что в парах серы имеются четыре вида молекул — S_8 , S_6 , S_4 и S_2 .

Браун с сотрудниками повторил исследования Прейнера и Клемма по их методике, но сделал это с большей точностью, приняв во внимание наличие в парах серы молекул S_2 . Полученные Брауном результаты приведены в табл. 7. Установлено, что выше 900°C , т. е. при температурах промышленного синтеза сероуглерода из твердых углеродистых материалов, пары серы состоят лишь из двухатомных молекул.

Реакция образования сероуглерода $\text{C} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CS}_2$ является обратимой, и основное влияние на состояние равновесия оказывает температура.

По теплоте сгорания паров сероуглерода, равной $1112,8$ кДж/моль, с помощью закона Гесса была вычислена теплота образования сероуглерода:



Эндотермичность реакции объяснялась затратами теплоты на перевод серы в парообразное состояние.

Равновесие реакции образования сероуглерода из элементов впервые изучалось Корефом. Были определены константы равновесия для четырех температур: 823 ; 906 ; 1009 и 1100°C и теплоты образования сероуглерода:

$t, ^\circ\text{C}$	823–906	906–1009	1009–1110
Теплота образования, кДж	50,2	54,0	53,2

Среднее значение теплоты образования равно $52,3$ кДж.

Вычисленные по теплоте образования константы равновесия $K = [\text{S}_2]/[\text{CS}_2]$ и степень диссоциации сероуглерода $\alpha = K/(1 + K)$ для широкого интервала температур приведены ниже:

$t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^2$	$\alpha \cdot 10^2$	$t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^2$	$\alpha \cdot 10^2$
627	2,2	2,15	1110	25,8	20,5
727	4,4	4,2	1227	36,6	26,8
823	7,8	7,2	1327	47,5	32,2
906	11,5	10,3	1427	59,9	37,5
1009	17,9	15,2	1527	73,6	42,6

Однако ученые, изучавшие близкие системы реакций, например $\text{CO} + \text{S} = \text{COS}$ и др., установили, что вычисленная Корефом теплота реакции $\text{C} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CS}_2$ ошибочна не только по величине, но и по знаку.

Наиболее фундаментальные термодинамические исследования образования сероуглерода из элементов были выполнены Кроссом и уточнены Келли (табл. 8).

По данным Кросса и Келли: $\Delta H_{25}^\circ = -14\,400$ Дж/моль; $\Delta H^\circ = -21\,100$ Дж/моль; $\Delta G_{25}^\circ = -15\,700$ Дж/моль; $S_{25}^\circ = 237,18$ Дж/(моль · К).

Таблица 7. Парциальные давления паров серы для равновесного состояния $\text{S}_8 \rightleftharpoons \text{S}_6 \rightleftharpoons \text{S}_4 \rightleftharpoons \text{S}_2$ при различных температурах и нормальном атмосферном давлении

Температура, $^\circ\text{C}$	Парциальные давления, кПа			
	S_8	S_6	S_4	S_2
550	32,93	35,73	13,73	18,93
650	6,40	15,20	20,13	59,59
750	0,25	1,68	10,13	89,26
850	—	0,13	3,53	97,66

Таблица 8. Термодинамические данные для реакции образования сероуглерода (по Кроссу и Келли)

T, K	ΔG_T° Дж/(моль · К)	$\frac{\Delta G}{T} = R \ln K$, кДж/(моль · К)	$K = \frac{[CS_2]}{[S_2]}$	$\alpha \cdot 10^2$	Содержание CS ₂ в газо- вой фазе, % (об.)
298	237,18	-52,67	538,3	0,186	99,814
400	251,93	-40,49	125,6	0,797	99,203
500	263,30	-33,54	54,7	1,80	98,20
700	281,54	-25,83	21,8	4,38	95,62
800	289,10	-23,53	16,6	5,68	94,32
900	295,89	-21,73	13,37	6,96	93,04
1100	307,70	-19,09	9,64	9,40	90,60
1200	312,90	-18,00	8,57	10,45	89,55
1300	317,71	-17,21	7,80	11,91	88,09
1400	322,19	-16,54	7,19	12,21	87,79
1500	326,39	-15,91	6,67	13,05	86,95

Герен и Адам-Жирон уточнили величину теплоты сгорания сероуглерода, и теперь ее принимают равной 1112,8 кДж/моль. На основании этой величины они вычислили теплоту образования сероуглерода при 1000 °С и нашли ее равной - 2,50 или - 13,60 кДж/моль в зависимости от того, какие данные (калориметрические или спектроскопические) использовались для этой цели. Тем самым были подтверждены результаты, полученные Кроссом.

Сталл уточнил исследования Кросса и вычислил термодинамические величины для равновесия реакции $C(\text{граф.}) + 2S^*(г.) \rightleftharpoons CS_2(г.)$, где за S^* принимается молекулярный состав модификации серы: S_8, S_6, S_4 и S_2 , соответствующий данной температуре (табл. 9).

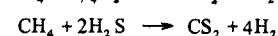
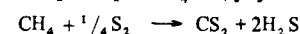
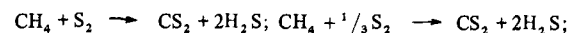
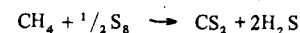
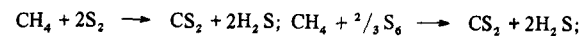
Термодинамические данные Кросса и Сталла, основанные на более совершенном спектроскопическом методе исследования с применением графита, считаются наиболее достоверными, и в настоящее время ими пользуются на практике. Они подтверждены рядом последующих исследователей.

По данным Кросса и Сталла, максимальный выход сероуглерода, с точки зрения термодинамического равновесия, отвечает примерно 750 °С и медленно уменьшается с дальнейшим ростом температуры.

Таблица 9. Термодинамические данные равновесия реакции $C(\text{граф.}) + 2S^*(г.) \rightleftharpoons CS_2(г.)$ (по Сталлу)

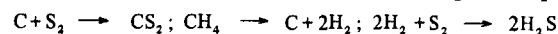
T, K	ΔH_T° Дж/моль	ΔG_T° Дж/моль	$\lg K$	P_{S^*} , кПа	P_{CS_2} , кПа
298	115 470	65 290	-11,4312	—	—
300	115 545	64 990	-11,3087	101,325	0,000
400	111 020	48 400	-6,3171	101,325	0,000
500	107 510	33 200	-3,4660	101,223	0,102
600	104 330	18 600	-1,6181	98,893	2,432
700	100 840	4 595	-0,3425	69,712	31,613
800	73 560	-8 705	0,5680	21,582	79,743
900	45 180	-15 525	0,9005	11,348	89,977
1000	1 575	-19 570	1,0216	8,815	92,510
1100	-10 670	-20 985	0,9959	9,220	92,105
1200	-12 665	-21 760	0,9465	10,335	90,990
1300	-13 040	-22 620	0,9084	11,145	90,180
1400	-13 105	-23 420	0,8733	11,955	89,370
1500	-13 185	-24 175	0,8413	12,765	88,560

Непрерывный процесс. Первые теоретические работы по исследованию конверсии метана в сероуглерод были выполнены Тэккером и Миллером. Они рассмотрели равновесие шести реакций взаимодействия метана с серой и равновесие между метаном и образующимся сероводородом:



и предположили, что по крайней мере три первые реакции идут одновременно, благодаря присутствию в парах всех трех видов молекул серы.

Эти работы были продолжены Томасом. Он рассмотрел систему:

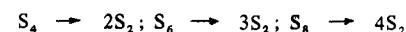
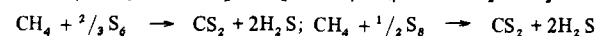
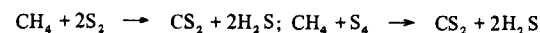


Выразив константы равновесия через парциальные давления, Томас получил уравнения:

$$K_1 = \frac{P_{CS_2}}{P_{S_2}}; K_2 = \frac{P_{H_2}^2}{P_{CH_4}}; K_3 = \frac{P_{H_2S}^2}{P_{H_2}^2 P_{S_2}}$$

Он впервые отметил возможность конверсии сероводорода в сероуглерод и показал, что при температуре 1000 К степень превращения сероводорода в сероуглерод составляет 4,8%.

Ю. П. Третьяков получил эмпирические уравнения для расчета констант равновесия системы



Эти уравнения имеют вид:

$$K_2 = \frac{[CS_2][H_2S]^2}{[CH_4][S_4]} = K_1 K_5; K_3 = \frac{[CS_2][H_2S]^2}{[CH_4][S_6]^{2/3}} = K_1 K_6^{2/3};$$

$$K_4 = \frac{[CS_2][H_2S]^2}{[CH_4][S_8]^{1/2}} = K_1 K_7^{1/2}$$

$$\lg K_5 = \lg K_1 + \lg K_5 = -\frac{28,400}{4,57T} + 9,63$$

$$\lg K_6 = \lg K_1 + 2/3 \lg K_6 = -\frac{63,710}{4,57T} + 20,97$$

$$\lg K_7 = \lg K_1 + 1/2 \lg K_7 = -\frac{92,180}{4,57T} + 30,76$$

Определив константы системы уравнений, автор сделал вывод о полном протекании всех реакций в интервале температур 773–873 К, и, как следствие, что зависимость выхода сероуглерода от температуры определяется только кинетическими закономерностями.

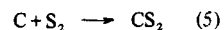
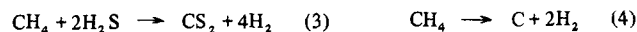
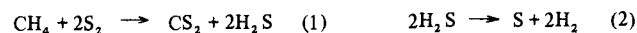
Ю. Л. Кузнецов с сотрудниками рассмотрел вопрос об увеличении степени превращения серы в сероуглерод, для чего методом последовательных приближений проводил расчет равновесного состава системы метан – сера для интервала температур 1100–1400 К, при изменяющемся соотношении S_2/CH_4 в пределах 0,5–2,0. Им был сделан вывод о том, что проведение процесса синтеза сероуглерода при 1300–1400 К и $S_2/CH_4 = 1,0 \div 1,5$ позволяет повысить выход сероуглерода до 85% вместо максимально теоретически возможного 50% в низкотемпературном процессе.

В термодинамическом анализе Гебекера определены условия, соответствующие максимальным объемным концентрациям сероуглерода (33%) при применении метана в качестве исходного сырья для производства сероуглерода. Этим условиям соответствует температура 1200–1400 К и соотношение $S_2/CH_4 = 1,0$. Им также отмечено, что с повышением температуры и уменьшением соотношения S_2/CH_4 резко увеличивается количество образующегося водорода, что приводит к разбавлению сероуглерода.

Максимальный выход сероуглерода для различных соотношений S_2/CH_4 достигается при 1350–1450 К.

Давление оказывает отрицательное влияние на показатели процесса. Максимальная концентрация и максимальный выход сероуглерода с увеличением давления уменьшаются и сдвигаются в область более высоких температур. Работа под вакуумом, с термодинамической точки зрения, целесообразна, однако вызывает технические сложности и снижает производительность аппаратуры.

Анализ высокотемпературного синтеза сероуглерода из метана и серы провел И. М. Еселев. Он рассмотрел систему реакций:



Отметив господствующее значение первой реакции в интервале температур 923–973 К и соотношении S_2/CH_4 , равном 2,0, Еселев подтвердил возможность увеличения выхода сероуглерода при температурах выше 1273 К за счет повышения роли остальных реакций системы. Анализ данных, полученных Еселевым и его сотрудниками для интервала 1273–1573 К, позволил заключить, что выход сероуглерода по мере уменьшения соотношения S_2/CH_4 возрастает для всех рассмотренных температур. По мнению этих авторов, уменьшение соотношения S_2/CH_4 и повышение температуры позволяют увеличить выход сероуглерода по мере до 95%. Однако наряду с увеличением степени превращения серы

Таблица 10. Константы равновесия реакций системы метан – сера

K_p	Температура, К			
	1273	1373	1473	1573
K_1	$18,15 \cdot 10^4$	$8,98 \cdot 10^4$	$2,50 \cdot 10^4$	$3,97 \cdot 10^3$
K_2	6,25	66,7	$2,57 \cdot 10^2$	$5,10 \cdot 10^2$
K_3	7,04	52,3	$3,94 \cdot 10^2$	$2,79 \cdot 10^2$
K_4	$1,02 \cdot 10^2$	$1,70 \cdot 10^2$	$3,31 \cdot 10^2$	$5,25 \cdot 10^2$
K_5	7,86	7,19	6,65	6,20

повышается количество элементарного углерода в равновесной смеси. Максимальное количество выделяющейся сажи достигает 0,346 моль на 1 моль метана при 1273 К и $S_2/CH_4 = 0,8$. Следует отметить, что это не совмещается с выводами Гебекера и Кузнецова, которые в этом же интервале температур не отмечали появления сажи.

Дальнейшие термодинамические исследования реакций синтеза сероуглерода из углеводородов и серы, а также углеводородов и сероводорода проводились под руководством Бородули.

Система метан – сера. При температурах 1200 К и выше в системе метан – сера термодинамически возможно протекание реакций (1)–(5).

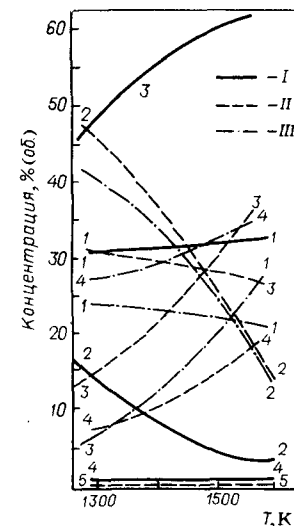
Численные значения констант равновесия реакций этой системы, заимствованные из литературных источников и рассчитанные энтропийным методом, приведены в табл. 10.

Результаты термодинамических расчетов в виде зависимости равновесного состава системы $CH_4 \rightarrow S_2$ от температуры при нормальном давлении для различных значений α (отношение взятого количества серы к стехиометрическому) представлены на рис. 1. В исследуемой области температур 1273–1573 К при $\alpha = 1,5$ концентрация сероуглерода в смеси возрастает от 31,5 до 35,0% (об.), а для $\alpha = 1,0$ и 0,5 монотонно уменьшается вследствие разбавления системы водородом, образующимся при разложении сероводорода и метана.

Для всех температур концентрация сероуглерода в газовой смеси имеет ярко выраженные максимумы, которые с повышением температуры смещаются в сторону более малых значений α (рис. 2).

Степень превращения серы в сероуглерод ($\gamma_{S_2 \rightarrow CS_2}$) для $\alpha < 0,8$ сильно зависит от температуры, что связано со значительным

Рис. 1. Зависимость равновесного состава системы метан – сера от температуры:
I – CS_2 ; 2 – H_2S ; 3 – H_2 ; 4 – S_2 ; 5 – CH_4 ;
I – $\alpha = 1,5$; II – $\alpha = 1,0$; III – $\alpha = 0,5$.



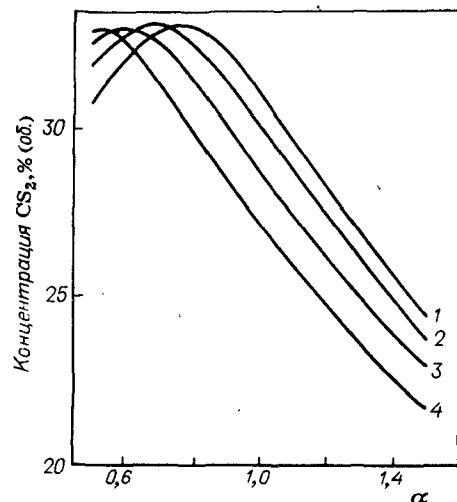


Рис. 2. Зависимость концентрации сероуглерода в равновесной смеси от соотношения метан – сера.

Значения T (в К): 1 – 1273; 2 – 1373; 3 – 1473; 4 – 1573.

возрастанием доли реакции (3); термическое разложение сероводорода приводит к повышению $\gamma_{H \rightarrow H_2}$ и уменьшению $\gamma_{S \rightarrow H_2S}$ с ростом температуры (рис. 3). Наличие выделяющегося углерода отражено в табл. 11.

Из табл. 12 следует, что температура при максимальном выходе сероуглерода либо соответствует темпера-

туре при максимуме концентрации CS_2 , либо на 100–300 К выше.

Расчеты показывают, что в исследуемой области значений α и T максимальное выпадение равновесной сажи не превышает 0,003 моль на 1 моль CH_4 , что можно объяснить преобладающей ролью реакций (1) и (3) по сравнению с реакцией (4).

Таким образом, можно заключить, что при атмосферном давлении оптимальными условиями процесса синтеза сероуглерода следует считать температуру 1373 К и соотношение серы и метана, равное 1,3 ($\alpha=0,65$).

Система пропан-бутан – сера. Теоретическое изучение этой системы представляет определенный интерес, так как увеличению выхода сероуглерода способствует не только увеличение температуры, но и применение углеводородов с высоким содержанием углерода, поскольку вероятность превращения серы в сероводород для системы, состоящей из высокомолекулярного углеводорода, значительно меньше, чем в случае метан – сера.

В общем виде задача нахождения равновесных составов рассматриваемой системы решалась так же, как в случае с метаном. Было предположено, что при заданной температуре в продуктах реакции присутствует 11 компонентов: CS_2 , H_2S , H_2 , S_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , C_4H_{10} , образованных тремя химическими элементами: С, S и H.

При температуре 1000 К и выше термодинамически возможны следующие превращения:



Таблица 11. Состав равновесной газовой смеси при взаимодействии метана с серой ($P=0,1$ МПа)

T, К	α	Состав газовой смеси, % (об.)					Выделе- ние угле- рода	Степень превращения, %					
		CS ₂	H ₂ S	H ₂	S ₂	CH ₄		C → CS ₂	S ₂ → CS ₂	S ₂ → H ₂ S	H → H ₂		
1273	1,5	24,21	42,07	6,3	27,38	—	Нет	100,00	33,33	29,60	13,10		
	1,2	27,34	46,10	8,58	17,98	—	"	100,00	40,00	33,60	15,70		
	1,0	30,97	47,78	14,16	7,09	—	"	99,98	49,90	38,60	22,85		
	0,75	32,96	33,15	32,76	0,64	0,49	Есть	98,53	65,70	33,00	48,85		
	0,5	30,69	15,60	45,78	0,07	7,86	"	79,59	20,20	20,20	58,30		
1373	1,5	23,68	36,74	10,60	28,98	—	Нет	100,00	33,33	25,90	22,39		
	1,25	26,62	39,55	13,08	20,15	—	"	100,00	40,00	29,90	25,70		
	1,0	30,02	40,22	19,83	9,93	—	"	99,98	49,90	33,50	33,01		
	0,75	32,74	29,74	33,73	1,67	0,12	Есть	99,65	66,40	30,18	50,45		
	0,5	31,78	9,98	53,38	0,83	5,03	"	86,29	80,29	13,48	77,80		
1473	1,5	22,80	27,97	17,62	31,01	—	Нет	100,00	39,33	20,50	28,05		
	1,25	25,50	29,46	21,53	53,51	—	"	99,99	40,00	23,20	42,20		
	1,0	28,18	29,44	27,91	13,97	—	"	99,98	49,90	25,70	48,65		
	0,75	31,90	23,49	40,31	4,26	0,04	Есть	99,88	66,70	24,50	63,10		
	0,5	32,30	5,74	58,86	0,12	2,98	"	91,53	91,53	8,13	83,40		
1573	1,5	21,70	17,02	26,38	34,90	—	Нет	99,99	33,33	13,05	60,77		
	1,25	24,18	17,60	30,75	27,47	—	"	99,99	40,00	14,00	68,00		
	1,0	27,17	17,37	36,96	18,50	—	"	99,98	49,90	15,95	68,01		
	0,75	30,63	14,52	46,74	8,08	0,03	Есть	99,92	66,70	16,80	76,29		
	0,5	36,67	3,14	62,20	0,21	1,78	"	94,83	94,83	4,55	90,27		

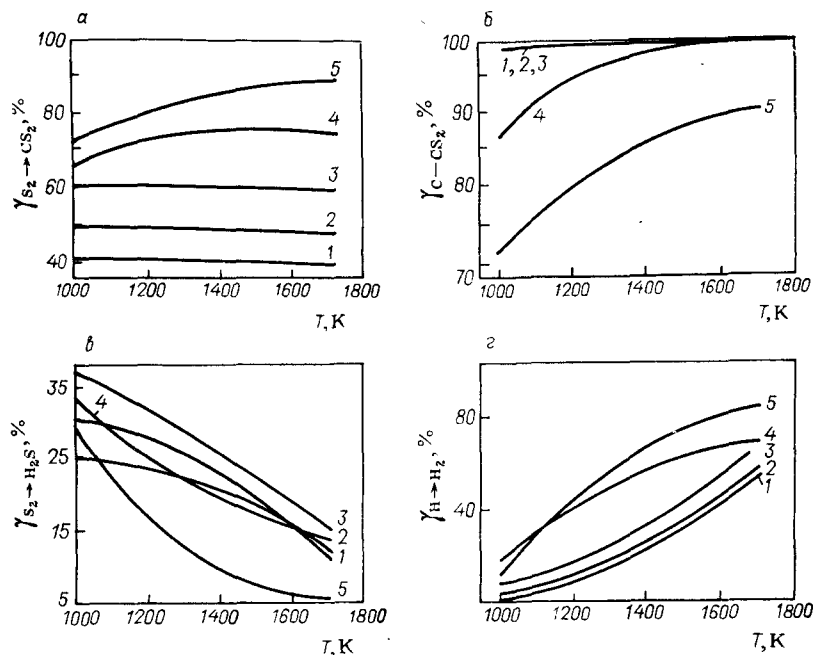
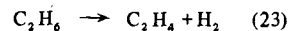
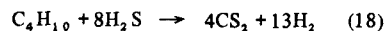
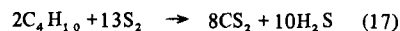
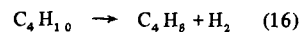
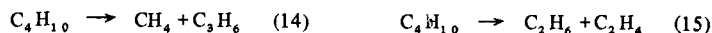
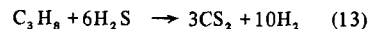
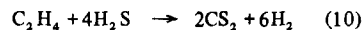
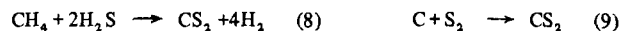


Рис. 3. Зависимость степени превращения серы и метана в продукты реакции от температуры:

а — серы в сероуглерод; б — метана в сероуглерод; в — серы в сероводород; г — метана в водород.

Значения α : 1 — 1,5; 2 — 1,25; 3 — 1,0; 4 — 0,8; 5 — 0,5.



Константы равновесия реакций этой системы приведены в табл. 13.

Таблица 12. Условия получения максимальных концентраций и сероуглерода из серы и природного газа

α	Максимальная концентрация CS_2 , % (об.)	Температура при максимальной концентрации CS_2 , К	Максимальная степень превращения $\text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2$, %	Температура при максимальной степени превращения $\text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2$, К
1,5	24,20	1273	33,3	1273
1,25	27,34	1273	40,0	1273
1,0	30,47	1273	49,9	1473
0,875	32,44	1273	58,7	1573
0,8	32,88	1273	62,3	1573
0,75	32,96	1273	66,5	1573
0,65	32,96	1133	76,5	1573
0,55	32,92	1573	90,0	1573
0,5	32,67	1573	94,8	1573

Результаты термодинамического анализа в виде зависимости равновесного состава системы $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{S}_2$ от температуры при нормальном атмосферном давлении и значениях $\alpha = 1,5$; 1,0 и 0,6 представлены на рис. 4. Из рисунка следует, что при $\alpha = 0,6$ концентрация сероуглерода проходит через максимум (42,8%), соответствующий 1373 К, а при $\alpha = 1,5$ и 1,0 содержание сероуглерода в газовой смеси монотонно уменьшается вследствие разбавления водородом, образующимся при разложении сероводорода и углеводородов.

В рассматриваемой области температур при значениях $\alpha = 1,5$; 1,0 и 0,6 более стабильным углеводородом оказывается метан, концентрация которого в смеси продуктов на несколько порядков выше, чем остальных углеводородов. Для всех температур концентрация CS_2 в газовой смеси, так же как и в системе метан — сера, имеет ярко выраженные максимумы, смешивающиеся с ростом температуры в сторону меньших значений коэффициента расхода серы (рис. 5).

Наличие максимумов связано с антибатностью в характере изменения долей сероводорода и водорода в равновесной смеси, что и определяет параболический вид кривых. Максимальная концентрация сероуглерода

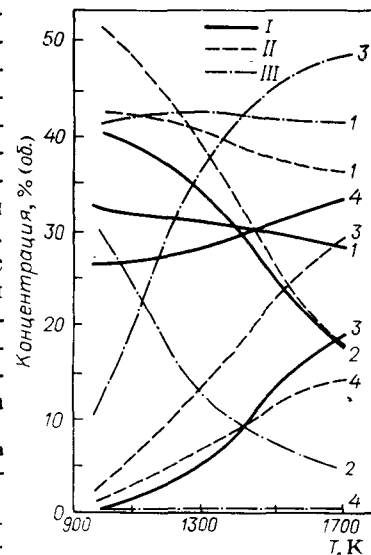


Рис. 4. Зависимость равновесного состава системы пропан-бутан — сера от температуры ($P = 0,1$ МПа):

I — CS_2 ; 2 — H_2S ; 3 — H_2 ; 4 — S_2 ; 5 — CH_4 ; I — $\alpha = 1,5$; II — $\alpha = 1,0$; III — $\alpha = 0,6$.

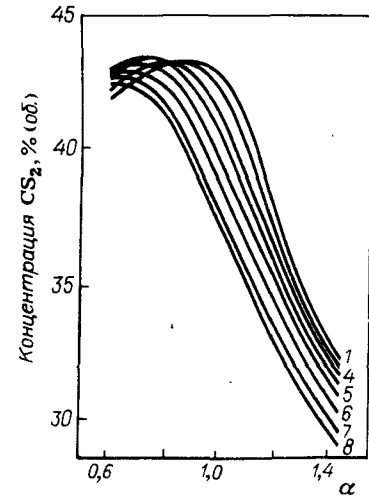
Таблица 13. Константы равновесия реакций системы пропан-бутан — сера

K_p	Температура, К								
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	
K_1	$6,45 \cdot 10^2$	$1,51 \cdot 10^3$	$3,09 \cdot 10^3$	$4,79 \cdot 10^3$	$8,30 \cdot 10^3$	$12,3 \cdot 10^3$	$17,8 \cdot 10^3$	$25,1 \cdot 10^3$	
K_2	—	—	—	$1,10 \cdot 10^2$	$2,68 \cdot 10^2$	$6,17 \cdot 10^2$	$1,07 \cdot 10^3$	$1,82 \cdot 10^3$	
K_3	—	—	—	$1,21 \cdot 10^2$	$2,29 \cdot 10^2$	$3,62 \cdot 10^2$	$1,10 \cdot 10^3$	$3,35 \cdot 10^3$	
K_4	$1,11 \cdot 10^6$	$4,06 \cdot 10^5$	$1,55 \cdot 10^5$	$1,15 \cdot 10^4$	$6,16 \cdot 10^4$	$3,39 \cdot 10^4$	$1,58 \cdot 10^4$	$1,35 \cdot 10^4$	
K_5	—	—	—	$4,46 \cdot 10^9$	$2,04 \cdot 10^8$	$3,47 \cdot 10^7$	$6,90 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	
K_6	—	—	—	$3,98 \cdot 10^7$	$2,00 \cdot 10^6$	$3,98 \cdot 10^5$	$3,16 \cdot 10^4$	$1,58 \cdot 10^3$	
K_7	—	—	—	$2,50 \cdot 10^1$	$9,9 \cdot 10^2$	$3,05 \cdot 10^2$	$5,55 \cdot 10^2$	$2,6 \cdot 10^2$	
K_8	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$8,71 \cdot 10^{-2}$	$9,46 \cdot 10^{-1}$	$7,25$	38	$1,6 \cdot 10^2$	$6,45 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^3$	
K_9	—	—	—	$6,30$	$7,00$	$6,45$	$6,02$	$5,75$	
K_{10}	—	—	—	$9,34 \cdot 10^2$	$7,41 \cdot 10^1$	$8,92$	$4,16 \cdot 10^1$	$1,23 \cdot 10^2$	
K_{11}	$0,42$	$8,51 \cdot 10^2$	$7,44 \cdot 10^4$	$3,98 \cdot 10^5$	$2,19 \cdot 10^7$	$2,04 \cdot 10^8$	$4,36 \cdot 10^9$	$3,16 \cdot 10^{10}$	
K_{12}	—	—	—	$2,75 \cdot 10^8$	$3,16 \cdot 10^7$	$2,51 \cdot 10^6$	$1,82 \cdot 10^5$	$1,17 \cdot 10^4$	
K_{13}	$0,155$	$1,58 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^5$	$7,95 \cdot 10^7$	$5,75 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$2,82 \cdot 10^{12}$	$4,46 \cdot 10^{13}$	
K_{14}	$3,72 \cdot 10^3$	$6,93 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^4$	$2,76 \cdot 10^4$	$4,06 \cdot 10^4$	$4,56 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^5$	
K_{15}	$1,95 \cdot 10^2$	$5,14 \cdot 10^2$	$6,60 \cdot 10^2$	$2,19 \cdot 10^3$	$3,72 \cdot 10^3$	$9,80 \cdot 10^3$	$5,00 \cdot 10^4$	$1,25 \cdot 10^5$	
K_{16}	—	—	—	$7,76 \cdot 10^1$	$1,74 \cdot 10^2$	$3,90 \cdot 10^2$	$1,15 \cdot 10^3$	$1,74 \cdot 10^3$	
K_{17}	—	—	—	$1,58 \cdot 10^{18}$	$3,16 \cdot 10^{17}$	$1,58 \cdot 10^{16}$	$3,16 \cdot 10^{14}$	$1,26 \cdot 10^{13}$	
K_{18}	—	—	—	$1,26 \cdot 10^{16}$	$2,51 \cdot 10^{17}$	$3,16 \cdot 10^{18}$	$3,98 \cdot 10^{19}$	$3,16 \cdot 10^{20}$	
K_{19}	$0,143$	$15,1$	$7,95 \cdot 10^2$	$2,83 \cdot 10^4$	$7,10 \cdot 10^5$	$2,51 \cdot 10^{12}$	$2,51 \cdot 10^{11}$	$1,99 \cdot 10^{10}$	
K_{20}	—	—	—	$5,02 \cdot 10^{11}$	$3,98 \cdot 10^{10}$	$3,80 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^7$	$4,16 \cdot 10^8$	
K_{21}	$1,8$	$9,76 \cdot 10^3$	$2,09 \cdot 10^7$	$8,8 \cdot 10^9$	$1,12 \cdot 10^{11}$	$5,02 \cdot 10^{19}$	$6,91 \cdot 10^{18}$	$1,00 \cdot 10^{18}$	
K_{22}	$0,59$	$1,61$	$6,02$	$19,5$	$48,0$	$2,00 \cdot 10^{13}$	$1,59 \cdot 10^{14}$	$6,3 \cdot 10^{13}$	
K_{23}	—	—	—	—	—	$1,95 \cdot 10^2$	$6,03 \cdot 10^2$	$1,74 \cdot 10^3$	

2285

Рис. 5. Зависимость концентрации сероуглерода в равновесной смеси от соотношения пропан-бутан — сера.

Значения T (в К): 1 — 1000; 2 — 1100; 3 — 1200; 4 — 1300; 5 — 1400; 6 — 1500; 7 — 1600; 8 — 1700.



наблюдается при 1200–1300 К и соотношении сера:пропан-бутан, равном 4,6:1 ($\alpha=0,8$). С ростом температуры и увеличением α количество образующегося водорода значительно возрастает, что и приводит к разбавлению сероуглерода.

В прямой зависимости с термическим разложением сероводорода находится увеличение выхода сероуглерода при $\alpha < 1,0$. Температурные зависимости степени превращения серы в сероуглерод $\gamma_{S_2} \rightarrow CS_2$ и сероводород $\gamma_{S_2} \rightarrow H_2S$, а также $\gamma_C \rightarrow CS_2$ и $\gamma_H \rightarrow H_2$ представлены на рис. 6. Повышение содержания пропан-бутана в исходной смеси, как и рост температуры, способствует увеличению выхода сероуглерода. Температура, соответствующая максимальному выходу сероуглерода при $\alpha=1,5$ и $\alpha=1,25$, равна температуре при максимальном содержании CS_2 в газовой смеси, в то время как при значениях $\alpha \leq 1,0$ указанные температуры различаются на 300–700 К (табл. 14).

Если провести сравнение максимальных степеней превращения серы в сероуглерод $\gamma_{S_2} \rightarrow CS_2$ для метана и пропан-бутана, то оказывается, что увеличение содержания углерода с единицы до 3,5 (CH_4 и $C_{3,5}H_9$) приводит к возрастанию $\gamma_{S_2} \rightarrow CS_2$ от 49,9 до 60,5%, а также повышению содержания CS_2 в газовой смеси от 33,3 до 41,0% (для $\alpha=1,0$ и $T=1273$ К). Аналогичная картина наблюдается и для остальных соотношений сера:углеводород при соответствующих температурах. Вместе с тем для пропан-бутана отмечается более низкий выход сероводорода: при 1273 К и

Таблица 14. Условия получения максимальных концентраций и выходов сероуглерода из серы и пропан-бутана

α	Максимальная концентрация, CS_2 , % (об.)	Температура при максимальной концентрации CS_2 , К	Максимальная степень превращения $S_2 \rightarrow CS_2$, %	Температура при максимальной степени превращения $S_2 \rightarrow CS_2$, К
1,5	32,07	1000	40,6	1000
1,25	36,90	1000	48,7	1000
1,0	42,99	1000	61,0	1700
0,8	43,37	1200	76,1	1700
0,6	42,84	1400	92,6	1700

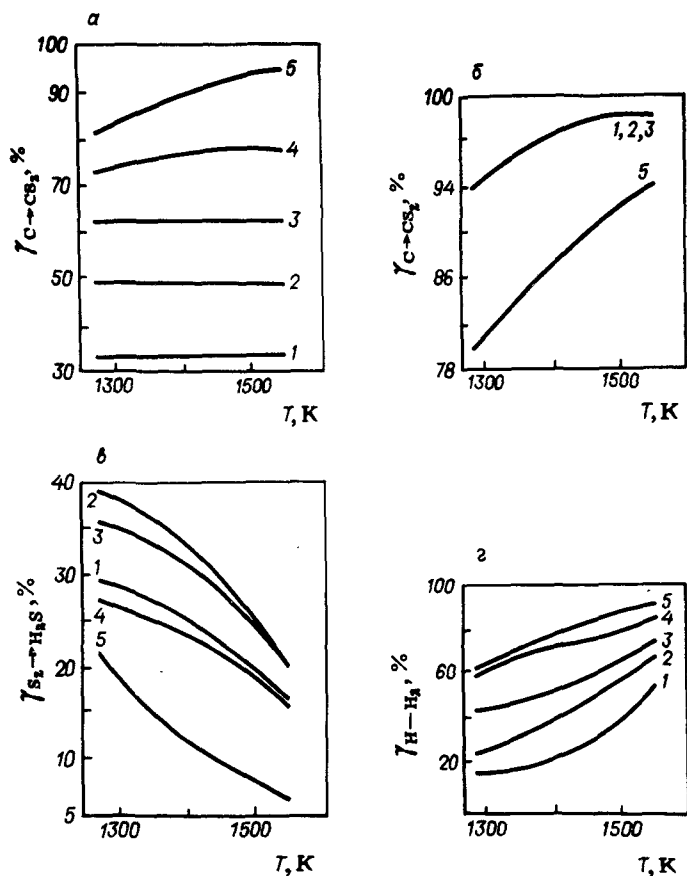


Рис. 6. Зависимость степени превращения серы и пропан-бутана в продукты реакции: а — серы в сероуглерод; б — пропан-бутана в сероуглерод; в — серы в сероводород; 2 — пропан-бутана в сероводород. Значения а: 1 — 1,5; 2 — 1,25; 3 — 1,0; 4 — 0,8; 5 — 0,5.

$\alpha = 1,0$ доля CH_4 и $\text{C}_{3,5}\text{H}_9$ $\gamma_{\text{S}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S}} = 38,0$ и $29,0\%$, что отвечает содержанию сероводорода 47,8 и 40,00%, соответственно.

Таким образом, пропан-бутан теоретически оказывается более выгодным сырьем для получения сероуглерода, чем метан. Вместе с тем следует иметь ввиду, что с увеличением содержания углерода в углеводороде возрастает вероятность выделения равновесной сажи. Из термодинамических расчетов (табл. 15) следует, что при значениях $\alpha = 0,8$ и $0,6$ появляется сажа, количество которой возрастает с повышением температуры и содержания пропан-бутана в исходной смеси.

Таблица 15. Состав равновесной газовой смеси при взаимодействии пропан-бутана с серой ($P = 0,1$ МПа)

T, K	α	Состав газовой смеси, % (об.)						Выделе- ние уг- лерода	Степень превращения, %			
		$\sum C_nH_{2n} + 2 + C_nH_{2n}$							C \rightarrow CS ₂	S ₂ \rightarrow CS ₂	S ₂ \rightarrow H ₂ S	H \rightarrow H ₂
		CS ₂	H ₂ S	H ₂	S ₂	CH ₄						
1000	1,5	32,08	40,59	0,65	26,68	—	—	Нет	99,7	40,5	25,7	1,57
	1,25	36,91	46,48	0,97	15,65	—	—	"	99,7	48,5	30,6	2,05
	1,0	43,0	51,96	3,28	1,72	0,04	—	"	99,7	60,5	36,7	5,93
	0,8	43,02	41,13	10,30	0,11	5,44	—	Есть	88,6	67,7	32,3	16,5
	0,6	41,71	30,45	11,70	0,05	16,07	0,01	"	71,7	73,7	26,6	15,7
1200	1,5	31,62	37,15	3,51	27,72	—	—	Нет	99,7	40,5	24	8,6
	1,25	36,77	41,57	4,96	17,33	—	—	"	99,7	48,5	26,5	10,6
	1,0	41,59	43,68	9,78	4,93	0,02	—	"	99,7	60,5	31,6	18,5
	0,8	43,37	30,67	23,94	0,41	1,60	—	Есть	96,4	73,3	25,9	40,4
	0,6	42,3	18,28	29,27	0,10	9,85	0,07	"	80,60	81,7	17,6	43,2
1400	1,5	30,76	30,67	8,87	29,70	—	—	Нет	99,7	40,5	20,13	22,2
	1,25	34,92	33,24	11,66	20,18	—	—	"	99,7	48,5	23,1	27,7
	1,0	39,87	33,52	17,72	8,88	0,01	—	"	99,7*	60,5	25,6	34,7
	0,8	43,05	24,40	30,83	1,55	0,17	—	Есть	99,5	75,6	21,4	55,4
	0,6	42,82	9,40	42,96	0,01	4,35	0,46	"	88,5	90	9,83	69
1700	1,5	29,09	18,18	19,22	33,51	—	—	Нет	99,7	40,5	12,72	51,5
	1,25	32,78	18,96	23,19	25,07	—	—	"	99,7	48,5	14,0	55
	1,0	37,30	18,48	29,47*	14,75	0,01	—	"	99,7	60,5	15,1	61,5
	0,8	41,29	14,80	35,28	5,61	0,02	—	Есть	99,7	76	13,6	69,5
	0,6	42,43	5,17	49,91	0,40	0,52	1,57	"	91,2	92,5	5,64	83,2

Максимальное количество равновесной сажи не превышает 0,15 моль на 1,0 моль пропан-бутана ($\alpha=0,6$ и $T=1700$ К). В случае с метаном в равновесной смеси сажи на два порядка меньше.

С учетом того обстоятельства, что реализованный в промышленности низкотемпературный процесс синтеза сероуглерода из метана и серы осуществляется при давлении 1,0 МПа, представляет интерес рассмотреть влияние давления в области высоких температур при пропан-бутановом процессе.

Как следует из табл. 16, в этом случае повышение давления оказывает заметное влияние на параметры процесса синтеза.

Максимальные степени превращения серы и углеводородов в сероуглерод ($\gamma_{S_2} \rightarrow CS_2$, $\gamma_C \rightarrow CS_2$) с увеличением давления для $\alpha=0,8$ уменьшаются и сдвигаются в области более высоких температур. При этом наблюдается увеличение степени превращения серы в сероводород. Так, если при $P=0,1$ МПа и $T=1200$ К $\gamma_C \rightarrow CS_2=96,4\%$, $\gamma_{S_2} \rightarrow CS_2=73,3\%$ и $\gamma_{S_2} \rightarrow H_2S=25,9\%$, то для $P=1,0$ МПа и той же температуры они, соответственно, равны 89,0; 67,8 и 31,5%. В случае же, когда сера берется в избытке ($\alpha=1,25$) или в стехиометрии ($\alpha=1,0$), изменение давления практически не оказывает влияния на $\gamma_C \rightarrow CS_2$ и $\gamma_{S_2} \rightarrow CS_2$, хотя степень превращения серы в сероводород и в этих случаях возрастает с повышением давления. Из сказанного следует, что повышение давления способно несколько интенсифицировать процесс синтеза сероуглерода из пропан-бутана и серы, но окончательное решение по этому поводу может быть принято только с учетом возрастающих в данном случае капитальных затрат.

С термодинамической точки зрения, оптимальным условиям процесса соответствует атмосферное давление, $\alpha=0,8$ и температура 1200–1300 К. При этом степень превращения серы в сероуглерод достигает 75%, а в сероводород – 23,6%.

При переходе от метана к смеси пропана с бутаном наблюдается понижение оптимальной температуры процесса образования сероуглерода с 1400–1450 К до 1200–1300 К при одновременном увеличении количества серы, приходящейся на 1,0 моль углеводорода, от $\alpha=0,65$ до 0,8.

Система метан-сероводород. Использование сероводорода в качестве серосодержащего сырья в процессе синтеза сероуглерода вместо элементарной серы представляет интерес, поскольку его отходы при промышленном получении CS_2 из метана, при переработке нефти, при очистке коксовых газов и в ряде химических производств настолько велики, что вполне могли бы создать сырьевую базу. Задача нахождения равновесного состава смеси метан – сероводород решалась согласно методике, описанной ранее.

Параметры процесса варьировались в следующих пределах: температура 1000–1700 К; $\alpha=1,5 \div 0,5$; давление 0,01–1,0 МПа.

Результаты термодинамических расчетов в виде зависимости равновесного состава системы CH_4-H_2S от температуры при давлении 0,1 МПа для $\alpha=1,5$; 1,0 и 0,5 представлены на рис. 7.

В исследуемой области температур при $\alpha=1,0$ концентрация CS_2 в смеси возрастает от 12,22 до 19,67% (об.), а при $\alpha=1,5$ и 0,5 она изменяется, соответственно, от 11,51 до 11,93 и от 15,82 до 16,03% (об.). Некоторое изменение содержания

Таблица 16. Состав равновесной газовой смеси, при взаимодействии пропан-бутана с серой
При $\alpha=1,25$ и 1,0 выделения углерода нет, при $\alpha=0,8$ есть.

T, К	P, МПа	Состав газовой смеси, % (об.)					Степень превращения, %				
		CS_2	H_2S	H_2	S_2	CH_4	$\Sigma C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n}$	$C \rightarrow CS_2$	$S_2 \rightarrow CS_2$	$S_2 \rightarrow H_2S$	$H \rightarrow H_2$
1700	0,01	34,93	33,26	11,64	20,17	—	—	99,7	48,6	23,1	25,8
	0,05	35,90	39,54	6,56	18,10	—	—	99,7	48,6	26,8	14,2
	0,10	36,76	41,3	4,96	17,34	—	—	99,7	48,6	26,5	10,6
	0,20	36,40	43,10	3,70	16,80	—	—	99,7	48,6	28,7	7,6
	0,30	36,55	43,80	3,10	16,55	—	—	99,7	48,6	29,2	6,6
	0,50	36,64	44,64	2,46	16,26	—	—	99,7	48,6	29,6	5,2
	0,80	36,70	45,22	1,98	16,20	—	—	99,7	48,6	30,0	4,2
	1,00	36,75	45,47	1,79	15,59	—	—	99,7	48,6	30,0	3,8
	0,01	34,04	27,39	16,39	22,18	—	—	99,7	48,6	19,5	47,5
	0,05	35,22	35,22	10,06	19,50	—	—	99,7	48,6	24,4	22,1
1300	0,10	35,67	37,95	7,85	18,56	—	—	99,7	48,6	25,8	17,15
	0,20	35,90	40,20	6,01	17,89	—	—	99,7	48,6	27,2	13,0
	0,30	36,10	41,36	5,11	17,43	—	—	99,7	48,6	27,8	10,95
	0,50	36,30	42,58	4,12	17,00	—	—	99,7	48,6	28,3	8,8
	0,80	36,46	43,52	3,35	16,67	—	—	99,7	48,6	29,0	7,27
	1,00	36,52	43,01	3,04	16,53	—	—	99,7	48,6	29,2	6,51
	0,01	33,13	91,17	21,40	24,30	—	—	99,7	48,6	15,5	50,2
	0,05	34,02	28,44	16,20	21,34	—	—	99,7	48,6	21,0	32,5
	0,10	34,92	33,24	11,66	20,18	—	—	99,7	48,6	23,1	27,7
	0,20	35,37	36,25	9,23	19,15	—	—	99,7	48,6	24,8	20,2
1400	0,30	35,60	37,81	7,98	18,61	—	—	99,7	48,6	25,7	17,4
	0,50	35,90	39,54	6,56	18,00	—	—	99,7	48,6	26,7	14,2
	0,80	36,10	40,95	5,45	17,50	—	—	99,7	48,6	27,5	11,7
	1,00	36,16	41,52	4,97	17,35	—	—	99,7	48,6	27,9	10,7

$S_2 : C_3H_8, H_2 = 7,2 : 1$ ($\alpha=1,25$)

T, К	P, МПа	Состав газовой смеси, % (об.)						Степень превращения, %				
		CS ₂	H ₂ S	H ₂	S ₂	CH ₄	$\sum C_n H_{2n} + 2 + C_n H_{2n}$	C → CS ₂	S ₂ → CS ₂	S ₂ → H ₂ S	H → H ₂	
$S_2 : C_{3,5} H_9 = 5,75 : 1 \quad (\alpha = 1,0)$												
1200	0,01	39,88	33,55	17,71	8,86	—	—	99,7	60,7	25,6	38,5	
	0,05	41,14	41,08	11,84	5,94	—	—	99,7	60,7	30,3	22,4	
	0,10	41,59	43,68	9,78	4,93	0,02	—	99,7	60,7	31,6	13,5	
	0,20	41,93	45,97	8,00	4,07	0,035	—	99,7	60,7	33,2	14,8	
	0,30	42,20	47,13	7,08	3,65	0,05	—	99,7	60,7	33,9	13,05	
	0,50	42,40	48,34	6,05	3,14	0,07	—	99,7	60,7	34,7	11,1	
	0,80	42,52	49,40	5,21	2,78	0,085	—	99,7	60,7	35,1	9,5	
	1,00	42,59	49,85	4,84	2,62	0,10	—	99,7	60,7	35,5	8,8	
	1300	0,01	38,78	27,15	22,71	11,36	—	—	99,7	60,7	21,3	45,3
		0,05	40,24	35,80	15,96	8,10	—	—	99,7	60,7	27,0	30,7
0,10		40,80	39,04	13,41	6,73	0,01	—	99,7	60,7	29,0	25,6	
0,20		41,40	41,96	11,15	5,62	2,02	—	99,7	60,7	30,9	21,1	
0,30		41,52	43,50	9,93	5,02	0,03	—	99,7	60,7	31,7	18,6	
0,50		41,98	45,00	8,59	4,39	0,04	—	99,7	60,7	32,8	15,8	
0,80		42,10	46,55	7,46	3,84	0,05	—	99,7	60,7	32,6	13,8	
1,00		42,16	47,17	6,99	3,62	0,06	—	99,7	60,7	34,0	12,9	
1400		0,01	37,68	20,72	27,73	13,87	—	—	99,7	60,7	16,7	57,2
		0,05	38,88	29,84	20,94	10,32	—	—	99,7	60,7	23,1	40,9
	0,10	39,86	33,57	17,72	8,88	—	—	99,7	60,7	25,8	34,7	
	0,20	40,45	37,00	15,01	7,54	0,015	—	99,7	60,7	27,7	28,7	
	0,30	40,86	38,80	13,51	6,81	0,02	—	99,7	60,7	28,9	25,8	
	0,50	41,13	41,04	11,82	5,98	3,03	—	99,7	60,7	30,3	22,4	
	0,80	41,35	42,82	10,40	5,28	0,04	—	99,7	60,7	31,4	19,25	
	1,00	41,56	43,65	9,75	4,98	0,05	—	99,7	60,7	31,9	18,2	

$$S_2 : C_{3,5} H_9 = 4,6 : 1 \quad (\alpha = 0,8)$$

1200	0,01	43,88	24,26	31,08	1,58	0,07	—	99,5	75,6	21,3	55,7
	0,05	43,40	28,24	27,06	0,54	0,26	—	97,0	74,6	24,3	47,4
	0,10	43,37	30,67	23,15	0,41	1,60	—	96,4	73,3	25,9	40,4
	0,20	23,26	33,57	20,15	0,34	2,67	0,005	94,0	71,6	27,8	34,0
	0,30	43,19	35,30	17,86	0,32	3,33	0,005	92,8	70,5	28,8	29,7
	0,50	43,08	37,40	15,02	0,30	4,15	0,05	91,9	69,0	30,0	24,7
	0,80	43,05	39,20	12,65	0,30	4,75	0,05	89,7	68,3	31,1	20,5
	1,00	42,98	39,97	11,60	0,29	5,15	5,05	89,0	67,8	31,5	18,7
	0,01	42,44	20,74	33,81	2,99	0,02	—	99,7	75,9	18,55	61,8
	0,05	43,30	25,40	30,04	1,12	0,19	—	99,5	75,6	22,1	53,6
1300	0,10	43,36	27,15	23,23	0,77	0,66	—	98,5	75,0	23,5	50,0
	0,20	43,38	29,35	25,39	0,52	1,19	—	97,2	74,0	25,0	44,0
	0,30	43,40	30,80	23,57	0,84	1,74	0,05	96,0	73,0	26,0	40,6
	0,50	43,24	33,12	20,74	0,40	2,52	0,07	95,2	71,9	28,3	34,5
	0,80	43,25	35,00	18,04	0,375	3,29	0,09	92,5	70,5	28,6	31,0
	1,00	43,12	36,04	16,80	0,365	3,65	0,10	92,5	67,9	29,3	27,8
	0,01	41,62	16,42	37,08	4,88	—	—	99,7	75,9	15,0	69,0
	0,05	42,72	22,36	32,52	2,34	0,06	—	99,7	75,9	19,8	58,9
	0,10	43,05	24,40	30,83	1,55	0,17	—	99,5	75,6	21,4	55,4
	0,20	43,24	26,34	23,93	1,03	0,46	—	98,5	75,0	22,9	53,6
1400	0,30	43,30	27,52	27,58	0,835	0,77	—	98,0	74,5	23,8	48,5
	0,50	43,26	29,46	25,27	0,68	1,28	0,05	96,5	73,5	25,0	42,9
	0,80	43,25	31,33	22,80	0,59	1,98	0,05	95,0	72,4	26,3	38,9
	1,00	43,17	32,39	21,49	0,56	2,31	0,05	94,5	72,0	27,0	36,7

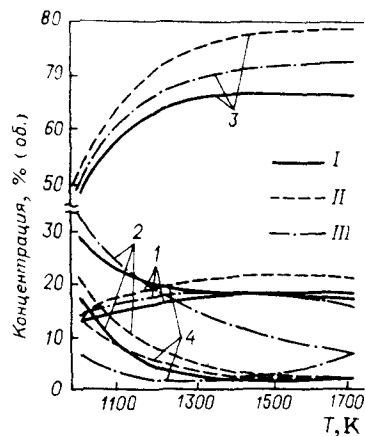


Рис. 7. Зависимость равновесного состава системы метан – сероводород от температуры:

1 – CS_2 ; 2 – H_2S ; 3 – S_2 ; 4 – CH_4 ; I – $\alpha = 1,5$; II – $\alpha = 1,0$; III – $\alpha = 0,5$.

сероуглерода связано как с разбавлением системы водородом и сероводородом ($\alpha = 1,5$), так и со значительным количеством непрореагировавшего метана ($\alpha = 0,5$).

Для всех температур концентрация сероуглерода в газовой смеси имеет максимумы при $\alpha = 1,0$ (рис. 8), причем при $T = 1500 \div 1700$ К для $\alpha > 1,0$ отмечается более резкое понижение содержания CS_2 , чем при более низких температурах. Это явление связано, очевидно, со значительной диссоциацией сероводорода в этой области температур. Степень превращения сероводорода в значительной степени зависит от температуры для всех соотношений исходных

компонентов, хотя для $\alpha = 1,0$ и $0,5$ при $T = 1400$ К и выше $\gamma_{\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2}$ уже изменяется незначительно, что связано с лимитированием процесса не диссоциацией сероводорода $2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{S}_2$, а реакцией $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2 + 4\text{H}_2$.

Термическое разложение сероводорода и метана приводит к повышению γ с ростом температуры для всех значений α (рис. 9). Максимальная степень превращения сероводорода достигает 41,77% при 1600 К и $\alpha = 1,0$.

Анализ полученных данных показывает, что в исследуемой области значений α и T наблюдается выделение сажи. Если при $T = 1000$ К и $\alpha = 0,5$ $\gamma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}}$ составляет 15,9%, а при $\alpha = 1,0$ и $1,5$ в образующихся продуктах сажа отсутствует, то при 1300 К степень превращения метана в углерод составляет 23,28% для $\alpha = 0,5$; 11,29 и 0,43% для $\alpha = 1,0$ и $1,5$, соответственно, а при $T = 1700$ К $\gamma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}} = 24,10$; 13,70 и 3,47% для $\alpha = 0,5$; 1,0 и 1,5.

Заметное влияние на показатели процесса оказывает изменение давления в системе. Так, степень превращения метана в сероуглерод в целом для всех значений α уменьшается с ростом давления, хотя при $\alpha = 1,1$ для 1600 и 1700 К наблюдается стабилизация значений $\gamma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CS}_2}$ в интервале $P = 0,01 \div 1,0$ МПа. Для $\alpha = 1,5$ это явление наблюдается при 1400 К, а для более высоких температур отмечается некоторое увеличение степени

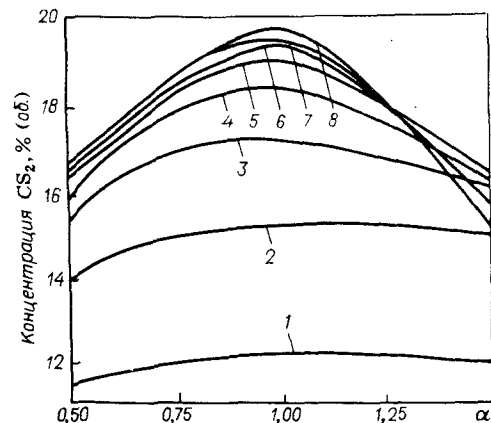


Рис. 8. Зависимость концентрации сероуглерода в равновесной смеси от соотношения метан – сероводород.

Значения T (в К): 1 – 1000; 2 – 1100; 3 – 1200; 4 – 1300; 5 – 1400; 6 – 1500; 7 – 1600; 8 – 1700.

Рис. 9. Зависимость степени превращения сероводорода и метана в продукты реакции:

а – сероводорода в сероуглерод; б – метана в сероуглерод; в – $(\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S})$ в водород. Значения α : 1 – 1,5; 2 – 1,25; 3 – 1,0; 4 – 0,75; 5 – 0,5.

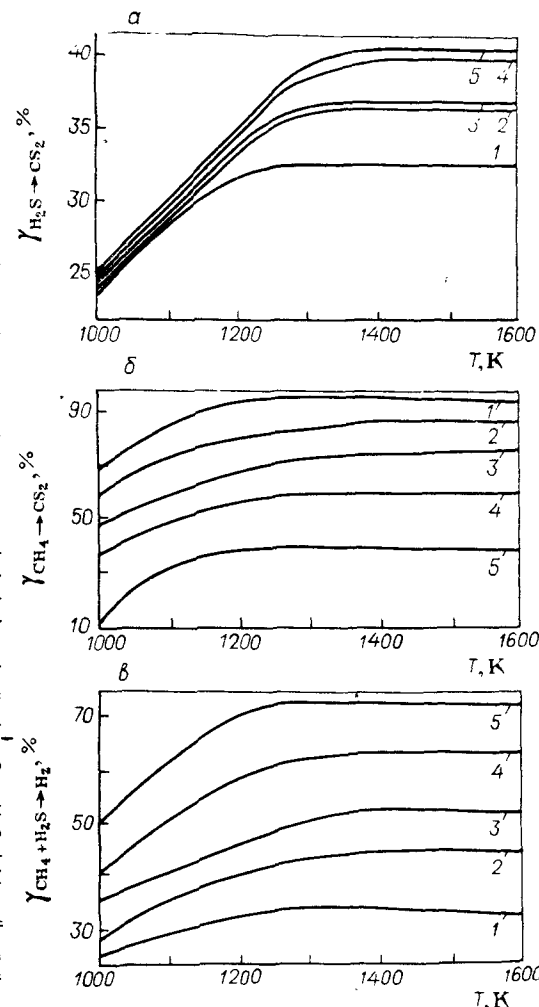
превращения метана с ростом давления. Повышение давления снижает также степень превращения сероводорода в сероуглерод. Так, значение $\gamma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CS}_2}$ при 1000 К и $P = 0,01$ МПа для $\alpha = 0,5$ равно 34,75%, а при $P = 1,0$ МПа – только 13,5%; для $\alpha = 1,5$ $\gamma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CS}_2} = 31,82$ и 12,05%, соответственно. При более высоких температурах степень превращения метана с ростом давления изменяется менее резко: при 1700 К для $\alpha = 0,5$ величина $\gamma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CS}_2}$ уменьшается от 40,68% при $P = 0,01$ МПа до 39,17% при $P = 1,0$ МПа, а для $\alpha = 1,5$ – возрастает от 31,78 до 32,68, соответственно.

Повышение давления до 1,0 МПа несколько уменьшает выделение сажи. Например, при 1700 К и $P = 1,0$ МПа для $\alpha = 1,5$ и 0,5 значения $\gamma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}} = 1,44$ и 23,49% против 3,47 и 24,10% при $P = 0,1$ МПа.

Взаимодействие метана с сероводородом сопровождается значительным эндотермическим эффектом, причем ΔH возрастает как с повышением температуры процесса, так и с увеличением α . Хотя повышение давления в системе и уменьшает ΔH , однако его величина по-прежнему остается положительной.

Таким образом, термодинамические условия высокотемпературного синтеза сероуглерода из метана и сероводорода неблагоприятны для промышленной реализации процесса вследствие его высокой эндотермичности и малой концентрации сероуглерода в газовой смеси.

При атмосферном давлении оптимальным условием процесса, согласно данным термодинамического анализа, отвечает соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{CH}_4 = 2 : 1$ ($\alpha = 1,0$) и $T = 1400 \div 1700$ К. При этом содержание CS_2 в газовой смеси достигает 19,0–19,7% (об.), $\gamma_{\text{CH}_4 \rightarrow \text{CS}_2} = 86,47\%$, $\gamma_{\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2} = 42,03\%$.



Система пропан-бутан – сероводород. Термодинамические расчеты этой системы были проведены для интервала температур 1000–1700 К, коэффициента избытка сероводорода 1,5–0,5 и давлений 0,01–1,0 МПа. Результаты расчетов приведены в табл. 17 и 18 (пример для $\alpha = 1,0$).

В исследуемом интервале температур концентрация сероуглерода в газовой смеси изменяется незначительно: от 22,91 до 17,35% (об.) при $\alpha = 1,0$; от 18,68 до 20,11 и до 21,40 до 17,35% (об.), соответственно, при $\alpha = 1,5$ и 0,5 (рис. 10). Некоторое изменение содержания сероуглерода связано с разбавлением системы водородом и сероводородом ($\alpha = 1,5$) и значительным количеством непрореагировавших углеводородов ($\alpha = 0,5$). По сравнению с системой метан – сероводород, отмечается некоторое повышение содержания CS_2 в смеси, а также значительное уменьшение сероводорода. Так, для $\alpha = 1,0$ и $T = 1000$ К в равновесной смеси $\text{C}_3\text{H}_8\text{--H}_2\text{S}$ содержится 22,91% (об.) CS_2 и 1,54% (об.) H_2S , в то время как в смеси $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{S}$, соответственно, 12,22 и 25,85% (об.).

Для всех температур концентрация сероуглерода в газовой смеси имеет ярко выраженные максимумы при $\alpha = 1,0$ (рис. 11), причем аналогично системе $\text{CH}_4\text{--H}_2\text{S}$ для $T = 1400\div 1700$ К и $\alpha > 1,0$ наблюдается резкое понижение содержания CS_2 . Это явление связано со значительной диссоциацией сероводорода в области температур выше 1400–1500 К.

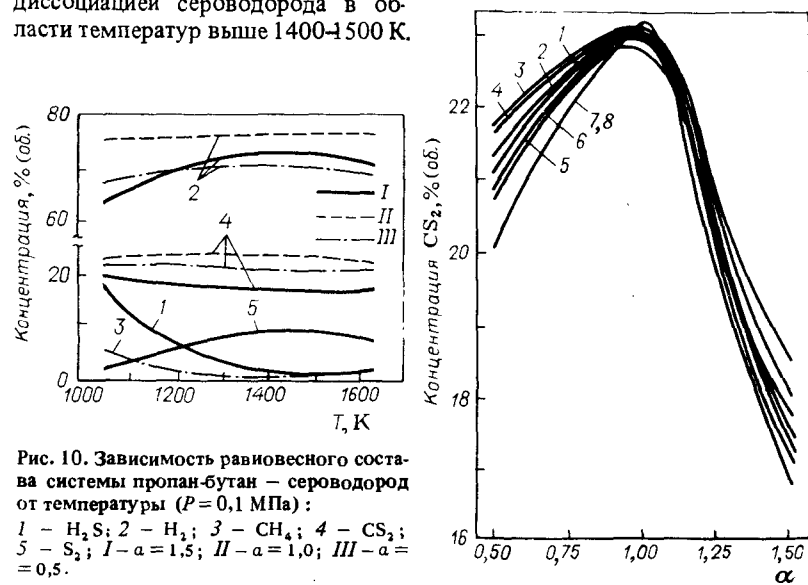


Рис. 10. Зависимость равновесного состава системы пропан-бутан – сероводород от температуры ($P = 0,1$ МПа):
1 – H_2S ; 2 – H_2 ; 3 – CH_4 ; 4 – CS_2 ; 5 – S_2 ; I – $\alpha = 1,5$; II – $\alpha = 1,0$; III – $\alpha = 0,5$.

Рис. 11. Зависимость концентрации сероуглерода в равновесной смеси от соотношения пропан-бутан – сероводород.

Значения T (в К): 1 – 1000; 2 – 1100; 3 – 1200; 4 – 1300; 5 – 1400; 6 – 1500; 7 – 1600; 8 – 1700.

Таблица 17. Состав равновесной газовой смеси при взаимодействии пропан-бутана с сероводородом ($P = 0,1$ МПа)

Т, К	α	Состав газовой смеси, % (об.)						Выделение угле- рода	ΔH_i кДж/моль	Степень превращения, %				
		H_2S	H_2	CH_4	CS_2	S_2	$\Sigma \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ + $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$			$\text{CS}_2 \rightarrow \text{CS}_2$	$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CS}_2$	$\text{S}_2 \rightarrow \text{S}_2$	$\text{H} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H} + \text{H}$	$\text{C} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{H}$
1000	1,50	16,14	63,91	0,00	18,63	1,27	—	Нет	775,74	99,99	66,66	4,53	79,83	—
	1,25	9,66	69,14	0,01	20,81	0,39	—	Есть	744,66	99,94	79,96	1,49	87,72	0,25
	1,00	1,54	74,81	0,69	22,91	0,01	0,04	Есть	702,66	96,67	96,67	0,04	96,08	11,92
	0,75	0,67	71,91	3,09	22,50	—	1,82	Нет	524,16	72,29	96,39	0,01	82,92	31,04
1200	0,5	0,46	67,22	4,65	21,40	—	6,26	Нет	342,30	45,67	91,50	0,00	62,77	—
	1,5	6,32	70,09	0,00	17,83	5,76	—	Нет	927,57	100,00	66,67	21,52	91,73	—
	1,25	4,55	72,34	0,00	20,31	2,80	—	Есть	825,67	100,00	80,00	11,04	94,08	0,10
	1,00	0,29	76,32	0,12	23,25	0,01	0,02	Есть	732,35	99,33	99,33	0,04	99,24	—
1400	0,75	0,10	73,99	0,80	22,74	0,00	2,37	Нет	542,22	72,43	96,57	0,01	84,59	17,48
	0,5	0,08	69,98	1,13	21,73	0,00	7,07	Нет	330,35	45,27	90,53	0,00	63,77	37,65
	1,50	2,03	72,80	—	17,42	7,72	—	Нет	1028,45	100,00	66,67	29,46	97,29	—
	1,25	1,53	74,22	—	20,01	4,24	—	Нет	879,39	100,00	80,00	16,94	97,98	—
1700	1,00	0,08	76,57	0,02	23,30	0,01	0,01	Есть	741,04	99,77	99,77	0,05	99,79	0,08
	0,75	0,02	74,32	0,23	22,41	—	3,02	Нет	568,72	72,65	96,87	—	86,48	16,85
	0,5	0,02	70,42	0,33	20,97	—	8,26	Нет	387,24	45,56	91,13	—	66,95	35,77
	1,50	0,72	73,62	—	17,35	8,31	—	Нет	1038,36	100,00	66,67	31,94	99,03	—
	1,25	0,55	74,83	—	19,91	4,78	—	Есть	882,92	100,00	80,00	18,98	99,27	0,15
	1,00	0,05	76,60	—	23,29	0,04	0,09	Есть	731,01	99,75	99,72	0,05	99,83	15,51
	0,75	0,01	74,35	0,03	22,10	—	3,50	Нет	579,72	72,80	97,12	0,01	87,97	32,48
	0,5	0,01	70,45	0,05	20,11	—	9,38	Нет	420,37	46,97	91,94	0,01	70,46	—

Таблица 18. Состав равновесной газовой смеси при взаимодействии пропан-бутана с сероводородом ($\alpha = 1,0$)

T, К	P, МПа	Состав газовой смеси, % (об.)					Выделение углерода	ΔH , кДж/моль	Степень превращения, %				
		H ₂ S	H ₂	CH ₄	CS ₂	S ₂			$\gamma_{CS_2} \rightarrow CS_2 + S_2$	$\gamma_{CS_2} \rightarrow CS_2 + S_2$	$\gamma_{CS_2} \rightarrow CS_2 + S_2$	$\gamma_{CS_2} \rightarrow CS_2 + S_2$	$\gamma_{CS_2} \rightarrow CS_2 + S_2$
1300	0,01	0,33	75,67	0,13	22,42	0,93	0,51	727,02	94,58	94,99	3,87	97,21	2,89
	0,05	0,67	75,44	0,17	22,51	0,77	0,43	720,84	94,52	94,92	3,13	96,45	3,17
	0,10	0,89	75,30	0,18	22,55	0,67	0,40	719,62	94,48	94,87	2,78	96,07	3,27
	0,90	1,16	75,13	0,19	22,58	0,55	0,39	715,26	94,41	94,80	2,27	95,66	3,35
	0,50	1,58	74,87	0,20	22,60	0,38	0,39	709,8	94,23	94,60	1,58	95,00	3,50
1500	1,00	1,95	74,57	0,21	22,59	0,27	0,41	696,73	93,96	94,29	1,15	94,38	3,70
	0,01	0,10	75,87	0,02	22,35	1,04	0,62	738,57	94,58	94,98	4,43	97,77	2,93
	0,05	0,20	75,79	0,03	22,38	0,98	0,60	736,0	94,50	94,95	4,10	97,48	3,06
	0,10	0,31	75,74	0,03	22,42	0,94	0,55	732,60	94,52	94,92	3,93	97,27	3,22
	0,90	0,43	75,72	0,04	22,50	0,89	0,51	727,35	94,42	94,87	3,70	96,94	3,42
1700	0,50	0,64	75,54	0,04	22,50	0,79	0,46	744,61	94,38	94,77	3,30	96,47	3,65
	1,00	0,88	75,38	0,05	22,52	0,70	0,45	718,49	94,27	94,77	2,92	96,05	3,80
	0,01	0,06	75,89	—	22,35	1,06	0,63	754,11	94,57	94,98	4,42	97,84	2,99
	0,05	0,13	75,84	—	22,35	1,02	0,62	732,22	94,56	94,96	4,28	97,71	2,97
	0,10	0,19	75,84	0,01	22,37	1,00	0,61	731,09	94,54	94,94	4,17	97,59	3,02
	0,20	0,27	75,76	0,01	22,38	0,87	0,59	728,86	94,50	94,90	4,04	97,39	3,14
	0,50	0,42	75,67	0,02	22,43	0,91	0,54	727,65	94,42	94,79	3,78	97,00	3,41
	1,00	0,59	75,56	0,02	22,46	0,58	0,51	719,84	94,29	94,66	3,52	96,59	3,61

Степень превращения сероводорода $\gamma_{H_2S} \rightarrow CS_2$ мало изменяется с ростом температуры от 1000 до 1700 К для всех соотношений исходных компонентов и достигает 99,8% при 1600–1700 К и $\alpha = 1,0$.

Для значений $\alpha > 1,0$ и $\alpha < 1,0$ величина $\gamma_{H_2S} \rightarrow CS_2$ уменьшается, что связано в первом случае с недостатком исходного пропан-бутана для полной конверсии сероводорода, а во втором — со сдвигом равновесия реакций образования сероуглерода влево вследствие разложения избытка пропан-бутана на ряд более низких углеводородов.

Анализ полученных данных показывает, что в исследуемой области значений α и T наблюдается выделение сажи. Если для системы метан — сероводород оно становится заметным при 1000 К и $\alpha = 0,75$ ($\gamma_{CH_4} \rightarrow C = 6,11$), то в системе $C_{3,5}H_9 - H_2S$ при тех же условиях $\gamma_{C_{3,5}H_9} \rightarrow C = 11,92\%$.

При $T = 1600$ К и $\alpha = 0,5$; 1,0 и 1,5 значение $\gamma_{CH_4} \rightarrow C$ составляет 29,81; 13,50; и 3,04%, а $\gamma_{C_{3,5}H_9} \rightarrow C = 32,43$; 15,42 и 0,09%, соответственно.

Изменение давления в системе от 0,01 до 1,0 МПа не оказывает заметного влияния на показатели процесса.

Взаимодействие пропан-бутана с сероводородом сопровождается значительным эндотермическим эффектом, причем величина его выше, чем в системе $CH_4 - H_2S$. Так, при $T = 1200$ К и $\alpha = 1,0$ в случае с пропан-бутаном она равна 730,611 кДж/моль, а для смеси метан — сероводород 151,315 кДж/моль. Тепловой эффект возрастает как с увеличением температуры, так и α . Повышение давления несколько снижает величину эндотермического эффекта, однако величина ΔH в изученном диапазоне давлений остается положительной.

Таким образом, при атмосферном давлении оптимальным условием процесса синтеза сероуглерода из пропан-бутана и сероводорода отвечает соотношение исходных компонентов, равное стехиометрическому, и область температур 1400–1700 К, когда содержание сероуглерода в газовой смеси составляет 23,3% (об.).

2.2. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА

Периодический процесс. Исследованию кинетики образования сероуглерода из твердых углеродистых материалов и парообразной серы посвящено сравнительно небольшое число работ. До настоящего времени кинетика процесса и его механизм еще недостаточно изучены.

Первоначально изучение кинетики процесса заменялось изучением тiorеакционной способности (ТС) различных углеродсодержащих материалов. Под ТС понималась способность этих материалов взаимодействовать с парами серы.

Разработанная еще в 1930-х гг. методика определения ТС различных углей была несколько видоизменена Гереном и Адам-Жироном и усовершенствована А. Я. Марковским и Ю. А. Фельдманом. Всем им пришлось преодолевать известные экспериментальные трудности, связанные с наличием высоких температур, агрессивной средой и токсичностью реагентов.

Несмотря на не вызывающую сомнение корректность и тщательность экспериментов указанных выше исследователей, полученные ими результаты существенно отличались одни от других и имели общие недостатки: 1) по методам Марковского

и Фельдмана скорость испарения серы из-за уменьшения ее уровня в испарителе не была постоянной; 2) геометрическая поверхность частиц углеродистого материала не могла быть во всех опытах одинаковой из-за неравномерности величины и формы зерен; 3) во всех исследованиях не учитывалась вторичная структура угля.

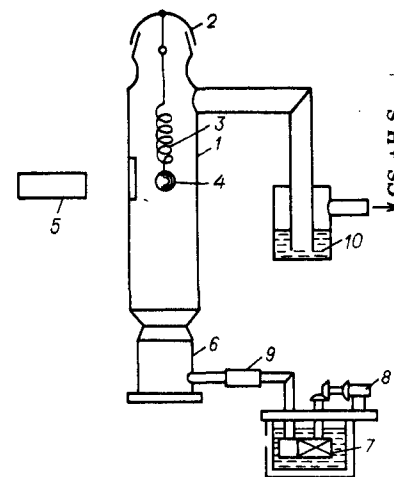
Развитие промышленности искусственных волокон в СССР и связанное с этим строительство сероуглеродных заводов потребовали более тщательной разработки теории взаимодействия древесного угля с парами серы.

Такая разработка началась с момента опубликования в 1954 г. нового метода определения тиореакционной способности угля, основанного на непрерывном взвешивании угольного шарика определенного диаметра непосредственно в парах серы. Метод был разработан Аграновским и Фельдманом, и с его помощью был выполнен ряд работ в области изучения взаимодействия различных твердых углеродсодержащих материалов с серой.

Основу лабораторной установки составлял кварцевый реактор 1 (рис. 12), на который снаружи наматывалась обогреваемая спираль из нихрома. В верхней части реактор закрывался на шлифе крышкой 2. Внутри крышки на кварцевый крючок привешивалась кварцевая пружина 3 — основной элемент всей установки. Пружина вместе с угольным шариком 4 образовывала кварцевые весы. Весы индивидуально тарировались в области напряжений, не превышающих предела пропорциональности. Убыль веса шарика или, что то же самое, уменьшение длины пружины контролировали с помощью катетометра 5 через оптически прозрачную пластинку кварца, впаянную в реактор на уровне шарика. Сера подавалась в нижний стакан 6, играющий роль испарителя, небольшим шестеренчатым насосом 7 с электрическим приводом 8. Для соединения нагнетающего патрубка насоса и испарителя применяли фторопластовую муфту 9. Для сбора избытка серы служил кварцевый серный затвор 10, выход которого одновременно был „печью конечного сжатия“.

Предусматривалась подача в систему азота с целью дегазации установки. Реактор, газопровод и все серопроводы имели специальные спиральные намотки, на которые подавалось от трансформаторов регулируемое напряжение. Температура в сероплавителе, реакторе и испарителе стабилизировалась в заданных пределах автоматически.

С помощью этой методики И. Н. Аграновскому удалось дифференцировать тиореакционную способность более плотных по структуре радиальных колец и



основной ячейкой ткани букового угля. Им вместе с Фельдманом был сделан вывод о том, что скорость реакции взаимодействия угля с серой пропорциональна внешней геометрической поверхности частиц угля, т. е. что полнота реакции достигается в пограничном слое материала глубиной 0,2–0,4 мм. Аграновский пришел к очень важному выводу о наличии в древесном угле двух форм углерода с различной реакционной способностью по отношению к парам серы.

Работы Аграновского с применением такого же лабораторного

Рис. 12. Схема лабораторной установки: 1 — реактор; 2 — крышка; 3 — кварцевая пружина; 4 — угольный шарик; 5 — катетометр; 6 — испаритель серы; 7 — насос; 8 — электродвигатель; 9 — соединительная фторопластовая муфта; 10 — сероуловитель.

оборудования были продолжены Педро и Н. А. Пеленициным. Они рассмотрели, исходя из диффузионной кинетической теории, вопрос взаимодействия паров серы с древесным углем. В результате визуального наблюдения, а также многократного фотографирования древесноугольных шариков в процессе их „обработки“ парами серы, был сделан вывод о том, что вполне определенная направленность „прогаров“ указывает на неодинаковую физико-химическую активность вещества древесного угля по отношению к парам серы. Тем самым Педро подтвердил вывод Аграновского, связав объяснение его со вторичной структурой угля, определяемой во многом морфологией исходной древесины.

Было отмечено, что в температурном интервале 1073–1173 К в реакции образования сероуглерода участвует практически вся внутренняя поверхность угольных шариков диаметром 10–15 мм, в то время как при 1273–1323 К реакция образования сероуглерода протекает в основном на внешней поверхности угля и в прилегающем к ней тонком слое. Объяснялось это тем, что с ростом температуры из реакции начинают постепенно выключаться активные участки угля, расположенные в глубине образца, т. е. реакция как бы „вытесняется“ на наружную геометрическую поверхность. Наступает такой момент, когда вследствие быстрого реагирования поступление серы внутрь образца становится недостаточным, а поскольку скорость диффузии паров серы с температурой растет значительно медленнее, количество серы в парах древесного угля по мере удаления от поверхности шарика уменьшается. Чем выше температура и чем меньше диаметр пор, тем быстрее происходит это уменьшение. При температурах выше 1173 К кроме чисто химических факторов существенную роль начинают играть физические макрокинетические факторы, внешняя и внутренняя диффузия.

Обработка экспериментальных данных, полученных Педро и Пеленициным, представленных в виде зависимости скорости образования сероуглерода от температуры в координатах Аррениуса, позволяет сделать следующие выводы: 1) до 1273 К основную роль в процессе образования сероуглерода играет внутренняя поверхность частицы древесного угля; реакция протекает в кинетической области; 2) выше 1273 К внутренняя граница зоны реакции приближается к наружной поверхности реагирующего тела, процесс протекает в промежуточной области.

Кажущаяся энергия активации процесса образования сероуглерода из древесного угля и паров серы составляет 109 кДж/моль.

С целью углубленного изучения кинетики образования сероуглерода из древесного угля и серы была предложена новая методика, основанная на использовании радиоактивного изотопа серы ^{35}S в элементарном состоянии. Эксперименты проводились на стандартной лабораторной установке. Отличие заключалось лишь в том, что о скорости химического взаимодействия судили не по убыли веса угольного шарика, а непосредственно по количеству сконденсированного сероуглерода. Обработка полученных данных подтвердила уже сложившееся мнение о том, что при взаимодействии серы с твердым углеродистым материалом имеют место и физическая адсорбция и хемосорбция. При этом физические процессы, обусловленные вандерваальсовскими силами, заканчиваются достаточно быстро на поверхности угля, химические же процессы протекают значительно медленнее, а движущей силой их является энергия активации.

Л. И. Фридман и Р. М. Левит обратили внимание, что сведения о влиянии пористой структуры на реакционную способность углеродистых материалов весьма разноречивы. Многие авторы, изучая взаимодействие твердых углеродистых материалов с кислородом, водяным паром, оксидом углерода, доказали, что на их реакционную способность большое влияние оказывает внутренняя поверхность. Отмечалось, что в процессе обжарки углеродистого материала менялась как его удельная поверхность, так и реакционная способность. Справедливо предполагалось, что и на тиореакционную способность углей также большое влияние оказывает их пористая структура. Следовало определить, участвует ли в реакции образования сероуглерода внутренняя поверхность твердого углеродистого материала, и если да, то как изменяется его пористая структура в процессе „выгорания“ угля в парах серы. Для

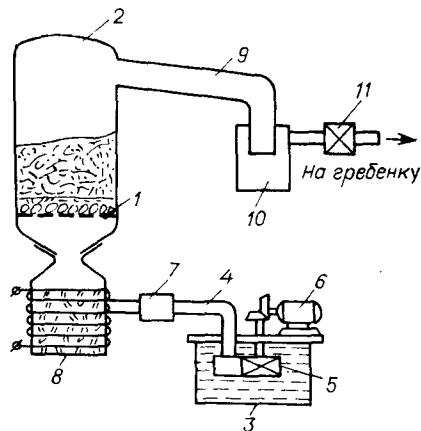


Рис. 13. Схема лабораторной установки:

1 — кварцевая сетка; 2 — реактор; 3 — бачок для серы; 4 — серопровод; 5 — насос; 6 — электроподогреватель; 7 — соединительная тефлоновая муфта; 8 — испаритель серы; 9 — газопровод; 10 — сероуловитель; 11 — фильтр.

этого была использована лабораторная установка, схема которой представлена на рис. 13.

На кварцевую сетку 1 реактора 2 помещали слой углеродистого материала. Сера, содержащаяся в бачке 3, расплавлялась и по обогреваемому серопроводу 4 с помощью шестерчатого насоса 5 с электроподогревателем 6 подавалась через тефлоновую трубку 7 в испаритель 8, заполненный кольцами Рашига. Пары серы при заданной температуре проходили через разогретый слой угля и взаимодействовали с ним. Продукты взаимодействия по газопроводу 9 отводились через сероуловитель 10 и фильтр 11 на распределительную гребенку, содержащую склянки с 20% водным раствором щелочи для улавливания сероводорода и с 10% спиртовым раствором щелочи для улавливания CS_2 . Во время опытов через специальный штуцер в реактор подавался азот, который, захватив образующиеся продукты реакции, проходил через поглощающую систему.

Необходимая температура на установке поддерживалась внешним электрообогревом, контролировалась термопарами и стабилизировалась с помощью простых средств автоматизации. Количество поглощенного сероводорода и сероуглерода определялось иодометрическим титрованием.

С целью получения исходных углей с различной пористой структурой эксперименты проводили на модельном угле из гидролизного лигнина, приготовляемого лабораторным способом, позволяющим варьировать его пористую структуру. Для оценки распределения объемов и поверхностей по эффективным радиусам в диапазоне 0,29–35 000 нм и возможности измерения суммарных объемов и поверхностей пор применяли метод ртутной порометрии, а также сорбционные методы.

В результате проведенных исследований было установлено, что в процессе химического взаимодействия углей с парами серы в значительной степени меняется их пористая структура. Наблюдаемый при этом процесс активации (увеличение объема микропор) указывает на значительное участие в реакции внутренней поверхности пор. Отмечено, что с увеличением степени обгара угля его удельная поверхность вначале резко возрастает, постепенно достигая максимума, а затем начинает уменьшаться. Скорее всего это связано с разрушением стенок между отдельными микропорами и увеличением переходной пористости угля.

Фридманом и Левитом доказано, что в реакции с парами серы принимает значительное участие внутренняя поверхность углеродистого материала и что в начале реакции имеет место активация твердого углеродистого материала с увеличением его удельной поверхности за счет развития микропор, а также что основная реакционная поверхность угля образована стенками микропор.

Эти же авторы изучали кинетику синтеза сероуглерода из твердого углеродистого материала и серы. При этом о скорости процесса в слое углеродистого материала судили непосредственно по образованию сероуглерода, путем улавливания продуктов реакции. Опыты проводили на лабораторной установке, описанной выше (см. рис. 13).

На рис. 14 представлены зависимости степени превращения серы в сероуглерод от удельной скорости ее потока для древесного и лигнинового углей. При удельных скоростях больше $0,07 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ влияние диффузии на процесс практически не ощущается, тогда как при малых скоростях имеет место сильное внешнелогическое торможение. Для определения кажущегося порядка реакции опыты проводили при неизменной общей скорости потока, равной $0,27 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{с}$, с изменением концентрации серы от 11 до 92%. В качестве газа-разбавителя применялся азот. Рассчитанный по результатам экспериментов кажущийся порядок реакции составил 0,5. Эта величина может меняться при изменении условий опытов, но во всех случаях она не равна нулю и остается дробной.

В диапазоне температур 873–1323 К исследовалось влияние температуры на скорость образования сероуглерода v . Для удельной скорости потока серы, равной $0,1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$, результаты исследований приведены на рис. 15. На основании полученных данных были сделаны следующие выводы: 1) зависимость скорости образования сероуглерода от температуры как для древесного, так и для лигнинового угля удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса; 2) скорость процесса синтеза сероуглерода даже при сравнительно низких температурах (873–973 К) не лимитируется скоростью диссоциации молекул серы до двухатомного состояния; 3) кажущаяся энергия активации процесса с лигниновым углем существенно ниже, чем при использовании древесного угля и составляет $79,1 \text{ кДж/моль}$ против $100,5 \text{ кДж/моль}$.

Работы по экспериментальному изучению процесса образования сероуглерода из углей и серы ориентировались на промышленные ретортные или электротермические методы. Применялся внешний нагрев реактора, пары серы подавались в плотный слой углеродосодержащего материала. Использование для этих целей реакторов с кипящим (псевдоожженным) слоем сулило немалые выгоды сероуглеродной отрасли промышленности, особенно в связи с созданием лигнинового угля.

Кинетику синтеза сероуглерода из лигнинового угля и паров серы в электротермическом кипящем слое изучали В. А. Бородуля и Е. Н. Грушецкая. Лаборатор-

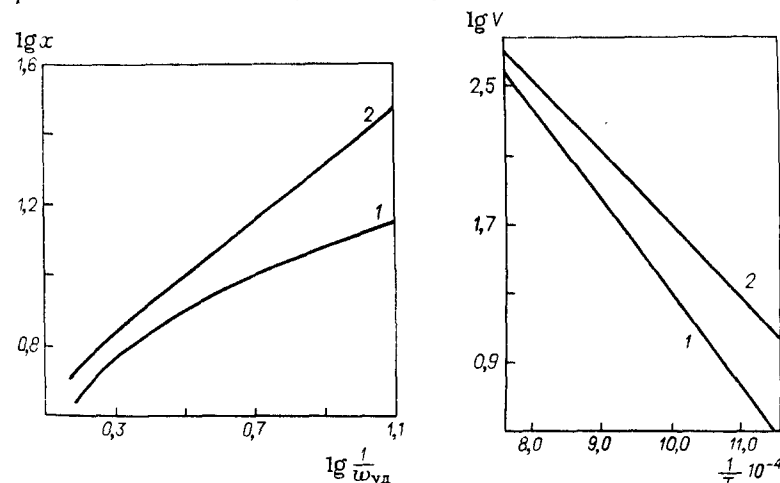


Рис. 14. Зависимость степени превращения серы от удельной скорости потока ее паров через слой древесного (1) и лигнинового (2) углей.

Рис. 15. Зависимость скорости образования сероуглерода от температуры: 1 — древесный уголь; 2 — лигниновый уголь.

ная установка отличалась от описанных ранее только конструкцией реактора. Этот реактор представлял собой вертикальный кварцевый цилиндр, снабженный в нижней части решеткой и кварцевой подушкой для лучшего газораспределения. Через верхнюю его крышку в слой лигнинового угля погружались два графитовых электрода, на которые подавался электрический ток. Псевдоожижение слоя осуществлялось либо азотом, либо парами серы, либо тем и другим одновременно.

Изучались зависимость кажущейся скорости процесса синтеза сероуглерода от скорости фильтрования паров серы через слой, влияние размера частиц слоя на интенсивность процесса синтеза сероуглерода и влияние температуры на скорость образования сероуглерода.

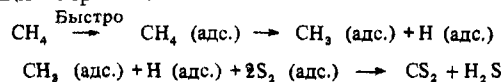
Полученное значение энергии активации реакции паров серы с лигниновым углем составило 52,5 кДж/моль. Существенное отличие этого результата от предыдущих можно объяснить лучшим перемешиванием газовой фазы в кипящем слое, более полным использованием внешней поверхности реагирующих частиц и большим использованием серы, идущей на образование сероуглерода.

Было показано также, что кажущийся порядок реакции взаимодействия серы с лигниновым углем в условиях электротермического кипящего слоя может меняться в пределах 0–1.

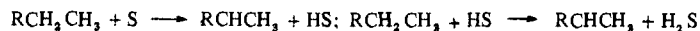
Непрерывный процесс. Процесс взаимодействия различных углеводородсодержащих материалов с серой изучали многие исследователи. Фишер и Смит предположили, что при взаимодействии метана и серы убыль двухатомных молекул серы быстро пополняется диссоциацией многоатомных. Форней и Смит, изучая кинетику этой реакции, подтвердили большую вероятность предложенного механизма. Набор и Смит нашли, что при 823–923 К скорость каталитической реакции описывается простым уравнением второго порядка, при этом кажущаяся энергия активации процесса равна 131,9 кДж/моль. Эта величина отличается от энергии активации, полученной Фишером, который предложил следующее уравнение для определения константы скорости реакции:

$$k = 4,9 \cdot 10^{15} e^{-34400/(RT)}.$$

Более подробные данные по механизму образования сероуглерода из углеводородов и серы на поверхности катализатора можно найти в работе Томаса. Предполагается, что активные участки поверхности катализатора быстро адсорбируют метан и серу. Далее происходит отщепление атома водорода и внедрение молекул серы в адсорбционный комплекс CH_3 (адс.). Оставшаяся сера и водород, находящиеся также в адсорбированном виде, образуют сероводород. Схематически это может быть выражено следующим образом:



В противоречии с этим механизмом находятся данные Хиншельвуда, который показал, что реакция углеводорода с серой идет уже при 673 К, при этом образуются ненасыщенные углеводороды и сероводород. Реакция гомогенная, и на начальной стадии количество молекул ненасыщенных углеводородов значительно превышает количество молекул сероводорода. Для объяснения этого был предложен цепной механизм:



В образовании сероуглерода при реакции метана с серой принимают участие ненасыщенные углеводороды, главным образом этилен.

Наиболее полные исследования взаимодействия углеводородов с парами серы были выполнены под руководством В. А. Бородули и Б. С. Арановича.

Опыты по получению сероуглерода из природного газа и серы в условиях электротермического кипящего слоя проводились на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 16.

В опытах псевдоожиженным материалом служил графит фракции $0,25 \pm 0,31$ мм. Анализ компонентов образующейся газовой смеси проводился на хроматографах. Температурный интервал исследований составлял 973–1473 К, значение коэффициента расхода серы $\alpha = 1,5; 1,0$ и $0,5$.

Как следует из рис. 17, для значений $\alpha = 1,5$ и $1,0$ существует температурная область, где наблюдаемая степень превращения метана заметно выше теоретической, рассчитанной исходя из состава равновесной смеси метан – сера. Температура, при которой пересекаются экспериментальные кривые γ_{CS_2} с теоретическими, с увеличением доли метана в исходной смеси смещается с 998 К ($\alpha = 1,5$) к 1098 К ($\alpha = 1,0$). При $\alpha = 0,5$ в интервале температур 1273–1473 К теоретическая и экспериментальные кривые совмещаются. Интересно, что подобная картина наблюдается и для температурной зависимости $\gamma_{\text{S}_2} \rightarrow \text{CS}_2$. Экспериментальные концентрации сероводорода и водорода в исследованном диапазоне температур для всех соотношений сера – метан ниже равновесных.

Более высокий по сравнению с теоретическим выход сероуглерода можно объяснить появлением у графита тиореакционной способности в результате некоторых особенностей „электроискрового” метода нагрева.

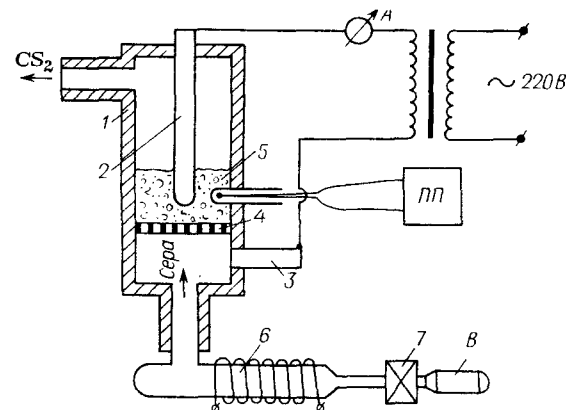


Рис. 16. Схема лабораторной установки:

1 – реактор; 2 – верхний электрод; 3 – нижний электрод; 4 – газораспределитель; 5 – электропроводная насадка; 6 – сероиспаритель; 7 – насос; 8 – электропривод.

Обработка кинетических данных, полученных при изучении зависимости скорости образования сероуглерода от концентрации подаваемых реагентов ($T = 1073$ К), дает частное кинетическое уравнение процесса:

$$r_{S_2 \rightarrow CS_2} = k_1 [CS_2]^{0,52} [C_{CH_4}]^{0,69} \quad \text{для } \alpha = 1,5 \div 1,0$$

$$r_{S_2 \rightarrow CS_2} = k_2 [CS_2]^{0,52} [C_{CH_4}]^{0,17} \quad \text{для } \alpha = 1,0 \div 0,5$$

где $r_{S_2 \rightarrow CS_2}$ – скорость образования сероуглерода, моль CS_2 /(см² · мин); $k_1 = 2,97$; $k_2 = 0,10$; $[CS_2]$, $[C_{CH_4}]$ – количества подаваемых в реактор серы и метана, моль/(см² · мин).

Как видно, кажущийся порядок реакции по отношению к сере остается постоянным во всем изученном диапазоне α , а значение степенного

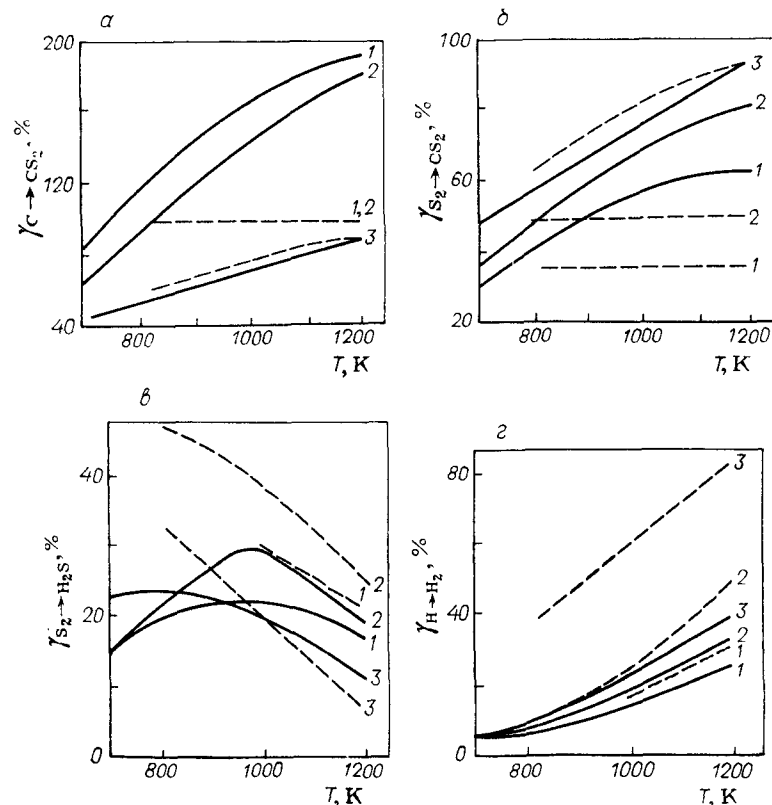
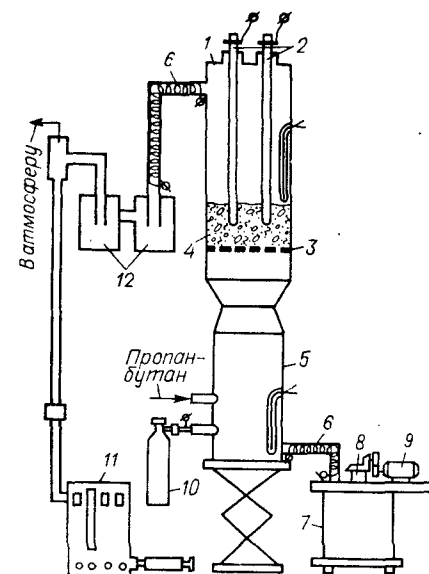


Рис. 17. Зависимость степени превращения серы и метана в продукты реакции от температуры:

а – метана в сероуглерод; б – серы в сероуглерод; в – серы в сероводород; г – метана в сероводород; 1 – $\alpha = 1,5$; 2 – $\alpha = 1,0$; 3 – $\alpha = 0,5$. Сплошные линии – наблюдаемые значения γ , штриховые – теоретические значения γ .

Рис. 18. Схема лабораторной установки:

1 – кварцевый реактор; 2 – электроды; 3 – газораспределительная решетка; 4 – графитовая насадка; 5 – сероспаритель; 6 – обогреваемые газоходы; 7 – бачок; 8 – насос; 9 – электродвигатель; 10 – баллон с азотом; 11 – хроматограф; 12 – сероотделитель.



показателя в кинетическом уравнении определяется величиной коэффициента расхода серы.

Система пропан-бутан – сера. Изучение возможности получения сероуглерода из пропан-бутана и серы проводилось на лабораторной установке, схема которой изображена на рис. 18. Исследовалось влияние на выход сероуглерода температуры, скорости подачи компонентов в реактор, размеров частиц графитовой насадки и концентрации компонентов газовой смеси.

Влияние температуры изучалось в интервале 973–1573 К при значениях $\alpha = 1,5$; 1,0 и 0,6. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 19. Для сравнения на этом же рисунке штриховыми линиями показаны теоретические температурные зависимости, рассчитанные из равновесного состава системы пропан-бутан – сера.

Влияние скорости газового потока на выход сероуглерода исследовали при 1273 К и коэффициента расхода серы, равном 1,0. Было установлено, что с повышением скорости до $1,7 \cdot 10^{-2}$ м/с наблюдается стабилизация степеней превращения серы и углерода в сероуглерод, в то время как степени превращения серы в сероводород и пропан-бутана в водород возрастают во всем диапазоне исследованных скоростей.

В табл. 19 приведены результаты экспериментов, показывающие влияние размера частиц графитовой насадки на выход продуктов взаимодействия пропан-бутана с серой.

Инвариантность выхода продуктов к размерам частиц графита можно объяснить ухудшением гидродинамики слоя (при неизменном числе псевдооживления), с одной стороны, и улучшением теплопередачи, с другой. Первое влечет за собой уменьшение $\gamma_{S_2 \rightarrow CS_2}$, тогда как второе способствует образованию сероуглерода.

Влияние на выход сероуглерода концентрации исходных компонентов изучалось при температуре 1073 К и постоянной скорости реагентов, равной $2,5 \cdot 10^{-2}$ м/с. Обработка полученных данных дала следующее кинетическое уравнение процесса: 1) для области $\alpha = 1,5 \div 1,0$

$$r_{S_2 \rightarrow CS_2} = k'_1 [CS_2]^{0,40} [C_{C_3H_8}]^{0,63}$$

2) для области $\alpha = 1,0 \div 0,6$

$$r_{S_2 \rightarrow CS_2} = k_2' [CS_2]^{0,4} [C_3H_8]^{0,1}$$

где $k_1' = 2,50$; $k_2' = 4,46 \cdot 10^{-3}$.

Влияние графита на выход сероуглерода. Дальнейшие экспериментальные исследования касались особенностей, налагаемых на процесс образования сероуглерода „электроискровым“ методом нагрева. В первую очередь, это относится к появлению у графита тиореакционной способности.

Электрическое сопротивление кипящего слоя представляет собой сложную систему постоянно меняющихся последовательных и параллельных цепочек, которые образуют соударяющиеся частицы электропроводного материала насадки. При пропускании электрического тока через подвижный слой в местах соударений возникают и гаснут электрические дуги. Таким образом, теплота, генерируемая электротермическим кипящим слоем, содержит в себе теплоту Джоуля – Ленца и теплоту множества микродуг. Это сочетание приводит к существенному различию между средней температурой всего слоя и фактической температурой отдельных его частей. В местах возникновения электрических дуг температура отдельных частичек электропроводного материала насадки достигает нескольких тысяч градусов. При такой температуре не только возможна ионизация газовой среды, но и сублимация графита.

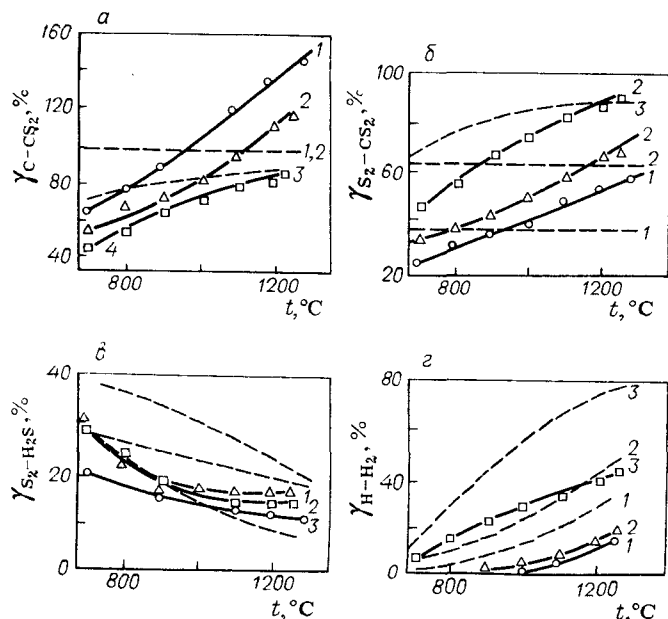


Рис. 19. Зависимость степени превращения серы и пропан-бутана в продукты реакции от температуры:

а – пропан-бутана в сероуглерод; б – серы в сероуглерод; в – серы в сероводород; г – пропан-бутана в сероводород; 1 – $\alpha = 1,5$; 2 – $\alpha = 1,0$; 3 – $\alpha = 0,6$. Сплошные линии – наблюдаемые значения γ , штриховые – теоретические значения γ .

Таблица 19. Влияние на выход продуктов размеров частиц графитовой насадки

Фракция графита, мм	α	Выход продуктов, л/мин		
		CS_2	H_2S	H_2
0,16–0,25	1,5	0,44	0,25	0,02
	1,0	0,56	0,31	0,05
	0,6	0,79	0,26	0,36
0,25–0,315	1,5	0,43	0,27	0,02
	1,0	0,55	0,32	0,07
	0,6	0,80	0,31	0,38
0,315–0,43	1,5	0,39	0,28	0,02
	1,0	0,53	0,31	0,05
	0,6	0,81	0,34	0,31

Интересны результаты „холостых“ опытов, заключающихся в пропускании паров серы через раскаленный слой кипящей графитовой насадки. Зафиксированный при этом выход сероуглерода зависел от средней температуры слоя и, главным образом, от мощности электрического тока, подводимого к слою.

Для количественной оценки участия графита в процессе образования сероуглерода из углеводородов и серы был проведен ряд опытов, в которых теплота подводилась к реакционной зоне через стенки реактора, обогреваемых с внешней стороны. Будем называть такой способ нагрева „внешним“ по сравнению с „внутренним“ – электротермическим. Результаты этих опытов приведены в табл. 20. Выход сероуглерода и водорода в реакторе с „внешним“ обогревом при всех значениях α ниже, чем в аналогичных условиях электротермического нагрева. Характерно, что как $\gamma_{S_2 \rightarrow CS_2}$, так и $\gamma_{C \rightarrow CS_2}$ не превышают равновесных значений. Выход сероводорода несколько возрастает с увеличением температур, причем температурная область, где $\gamma_{S_2 \rightarrow CS_2}$ („внешний“ нагрев) превышает $\gamma_{S_2 \rightarrow CS_2}$ („внутренний“ нагрев), смещается с уменьшением коэффициента расхода серы в сторону более низких температур.

Кинетическое уравнение процесса образования сероуглерода из пропан-бутана и серы в реакторе с „внешним“ обогревом при температуре 1073 К имеет следующий вид:

$$r_{S_2 \rightarrow CS_2} = k_1'' [CS_2]^{0,21} [C_3H_8]^{1,75} \quad \text{для } \alpha = 1,5 \div 1,0$$

$$r_{S_2 \rightarrow CS_2} = k_2'' [CS_2]^{0,21} [C_3H_8]^{0,6} \quad \text{для } \alpha = 1,0 \div 0,6$$

где $k_1'' = 3,72 \cdot 10^{-2}$; $k_2'' = 1,51$.

Как видно, кажущийся порядок реакции по сере остается постоянным для различных значений α , хотя и уменьшается с 0,40 до 0,21 за счет не участвующего в реакции графита. Отсутствие в системе микродуг приводит к увеличению степенного показателя у $[C_3H_8]$ с 0,60 до 1,75 при изменении коэффициента расхода серы от 0,6 до 1,5.

Электроискровый метод нагрева кипящей электропроводной насадки (графита) способствует некоторому увеличению выхода сероуглерода и водорода и заметно снижает степень превращения серы в сероводород.

2.3. КАТАЛИЗ ПРОЦЕССА

Синтез сероуглерода из твердых углеродсодержащих материалов и серы. Высокая тиореакционная способность древесных углей объясняется их структурой. К этому надо добавить еще и то, что наличие в углях

Таблица 20. Степень превращения серы и пропан-бутана (0,1 МПа)

Т. К	$\gamma S_2 \rightarrow CS_2$			$\gamma C \rightarrow CS_2$			$\gamma S_2 \rightarrow H_2S$			$\gamma H \rightarrow H_2$		
	теоретическая	„внешний“ нагрев	„внутренний“ нагрев	теоретическая	„внешний“ нагрев	„внутренний“ нагрев	теоретическая	„внешний“ нагрев	„внутренний“ нагрев	теоретическая	„внешний“ нагрев	„внутренний“ нагрев
700	40,5	20,2	25,7	99,7	50,7	63,9	25,8	8,1	18,6	1,55	—	—
800	40,5	23,8	31,4	99,7	58,3	78,1	24,9	12,4	16,2	3,7	—	—
900	40,5	28,1	35,7	99,7	68,9	89,0	24,0	12,4	14,3	7,8	—	—
1000	40,5	36,2	40,9	99,7	88,6	102,0	22,9	13,8	12,9	14,1	—	3,7
1100	40,5	40,9	49,5	99,7	99,0	123,0	21,1	15,7	11,9	21,4	1,8	6,5
700	60,5	29,6	34,2	99,7	48,5	57,1	37,0	11,9	31,6	5,1	—	—
800	60,5	34,3	42,9	99,7	56,4	71,4	35,1	14,7	21,45	9,8	—	—
900	60,5	39,5	45,6	99,7	65,0	76,1	32,5	19,5	17,2	15,7	2,4	3,7
1000	60,5	47,5	52,5	99,7	78,4	87,4	29,7	21,0	15,25	22,9	3,7	4,9
1100	60,5	53,4	61,5	99,7	94,4	102,5	26,0	21,9	16,2	32,2	6,1	6,2
700	73,0	45,6	47,5	70,8	44,9	46,6	31,2	28,6	30,1	14,3	4,4	4,4
800	76,6	51,5	57,1	75,1	50,4	56,0	22,8	32,4	21,9	26,8	8,7	15,7
900	81,3	58,0	70,0	80,0	57,0	68,6	17,4	20,4	17,65	40,0	18,8	23,4
1000	85,2	64,9	76,6	83,9	63,5	75,2	13,2	22,4	14,8	53,5	24,0	28,1
1373	88,2	74,4	84,7	86,6	72,9	83,1	10,0	22,8	12,9	66,1	32,1	33,2

некоторых минеральных солей положительно влияет на скорость химического взаимодействия. Каталитическое воздействие оказывают соли щелочных металлов, содержание которых в золе достигает 50%.

Катализом процесса синтеза сероуглерода из твердого углерод-содержащего материала и серы занимались Марковский, Адам-Жирон, Вибо и Юц.

В табл. 21 приведены некоторые результаты экспериментов Марковского.

Механизм каталитического действия солей щелочных металлов еще далеко не ясен. Вибо и Юц установили, что при нагревании до 873 К березового угля с серой в запаянной ампуле часть серы удерживается на угле и не извлекается при экстракции толуолом. Вибо сделал предположение об образовании промежуточных продуктов реакции и назвал их сульфиды углерода. Опыты показали, что если уголь после удаления из него экстрагируемой серы нагревать до 1173–1273 К, то при этом действительно выделяется некоторое количество сероуглерода, которое могло получиться только из связанной углем серы. На основании этого Марковский сделал предположение, что каталитические добавки облегчают распад и удаление промежуточных сернистых соединений с поверхности угля. Более быстрая очистка реагирующей поверхности угля способствует увеличению скорости реакции образования сероуглерода.

Результаты лабораторных исследований не были перенесены в промышленную практику. Дело в том, что импрегнирование древесного угля растворами щелочных металлов с последующей сушкой в условиях действующих ретортных и электротермических производств оказалось невозможным. Попытки же смешивать уголь, выгружаемый из сушил, с сухим катализатором также не дали желаемого результата из-за невозможности равномерного распределения его по всей поверхности угля. Кроме того, наличие катализатора внутри реторт и электропечей приводило к значительно более быстрому шлакообразованию, что абсолютно нежелательно в условиях периодического процесса. К тому же образующиеся шлаки, имея низкую температуру кипения, накапливались

Таблица 21. Каталитическое влияние минеральных примесей в угле на реакцию образования сероуглерода при 1173 К

Уголь	Катализатор	Содержание катализатора, % (масс.)	Скорость образования сероуглерода, г/мин
Сахарный	Зола	0,3	0,32
	Na_2CO_3	0,3	0,40
Березовый обеззоленный обычный с катализатором	Зола	0,5	0,45
	Зола	2,0	0,51
	Na_2CO_3	3,4	0,74
	$AgNO_3$	5,0	0,60
	Зола	4,7	0,22

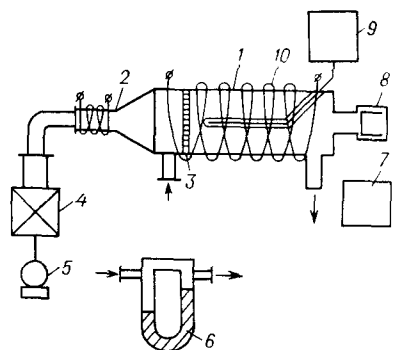


Рис. 20. Схема лабораторной установки: 1 — кварцевый реактор; 2 — сероиспаритель; 3 — поддерживающая решетка; 4 — насос для серы; 5 — электродвигатель; 6 — дозатор метана; 7 — хроматограф; 8 — крышка реактора; 9 — потенциометр; 10 — карман для термпары.

в жидком виде на подине реакторов, что приводило к разрушению металла и уменьшению реакционного объема.

Отсутствие катализатора в процессе получения сероуглерода из древесного угля и серы вполне

компенсируется повышением температуры в реакционной зоне, что позволяет при наличии качественного сырья вести процесс с достаточно высокими скоростями.

Синтез сероуглерода из углеводородов и серы. Предпосылками осуществления каталитического процесса синтеза сероуглерода из углеводородов и серы являются, с одной стороны, необходимость проведения реакции в возможно более низкой температурной области из-за высокой корродирующей способности паров серы, а с другой, заманчивые перспективы вести синтез по реакции $\text{CH}_4 + \text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2 + 2\text{H}_2$, что связано с нестабильностью сероводорода при температурах выше 800 К. Последнее обстоятельство было впервые изучено Де Симо, который достиг 80%-го использования серы при получении сероуглерода на катализаторе (сернистые металлы).

Результаты Де Симо были проверены Ю. Л. Кузнецовым с сотрудниками, которые, взяв за основу при подборе катализаторов предположение о цепном механизме процесса, при котором лимитирующей стадией является одна из ступеней крекинга метана, провели серию экспериментов по сравнению влияния катализаторов на степень превращения серы в сероуглерод при различных параметрах. Наибольшую активность в

испытанных условиях проявил активный оксид алюминия, применяемый в каталитическом крекинге углеводородов, поэтому

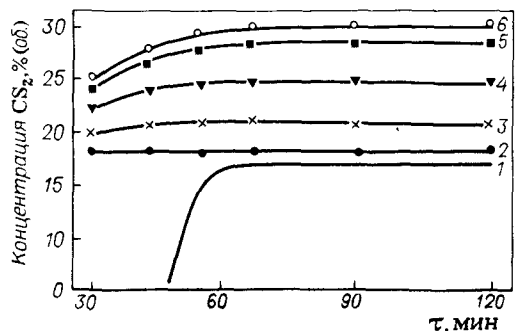


Рис. 21. Зависимость выхода сероуглерода для различных катализаторов:

1 — цеолит NaA; 2 — реактор пустой; 3 — древесный уголь; 4 — цеолит NaX; 5 — импортный силикагель; 6 — силикагель КСК.

последующие эксперименты проводились именно с этим катализатором. Кузнецов пришел к выводу, что проведение процесса получения сероуглерода из метана и серы при 1100–1400 К значительно уменьшает потери серы с сероводородом и тем самым позволяет увеличить прямую конверсию серы до 70–75% в одной ступени изотермического контактирования.

Задачу подбора катализатора для метанового процесса синтеза сероуглерода в низкотемпературной области решал Г. А. Иванов. Проведенный им с сотрудниками патентный поиск выявил более 100 патентов, выданных на различные катализаторы процесса синтеза сероуглерода из углеводородов и серы. Были проведены лабораторные исследования на установке, схема которой представлена на рис. 20. Как следует из рис. 21, наибольшей активностью обладает силикагель КСК.

С 1983 г. КСК по ГОСТ 3956–76 прошел длительные промышленные испытания на сероуглеродном производстве, результаты которых оказались достаточно обнадеживающими.

ГЛАВА 3

ТЕХНИЧЕСКИЕ И КОНЪЮНКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ МИРОВОГО ПРОИЗВОДСТВА СЕРОУГЛЕРОДА

Сероуглерод известен с 1796 г., когда Лампадиус получил его, пропуская пары серы через раскаленный древесный уголь. За последующие почти двести лет было предложено много различных способов получения сероуглерода (рис. 22).

Из этого многообразия промышленное применение нашли лишь пять следующих способов: 1) ретортный; 2) электротермический; 3) на основе метана („ФМК-процесс“); 4) на основе жидких нефтяных углеводородов („Тэккер-процесс“); 5) из пропилена („Прожил-процесс“).

В первых двух способах в качестве углеродистого сырья используется древесный уголь или некоторые другие твердые углеродистые материалы. В остальных способах применяются газообразные и жидкие углеводороды.

1. Ретортный способ получения сероуглерода является самым старым. Он был широко распространен в различных странах мира. Наряду с некоторыми достоинствами (простота конструкции, высокая удельная производительность, малое количество побочных газов), он имеет столь значительные недостатки, что в СССР уже в 1958 г. было запрещено проектирование и строительство новых ретортных заводов. Однако ретортные заводы существуют и даже играют довольно заметную роль в производстве сероуглерода во многих странах мира. Об этом свидетельствует и тот факт, что до сих пор за границей продолжают разрабатки, направленные на совершенствование ретортного метода. В 1970-х гг. в Индию и Иран поставлено ретортное оборудование западногерманской фирмы „Цанн“.

В Советском Союзе предпринимались попытки использовать реторты в качестве реакторов для получения сероуглерода из углеводородов и серы. Предлагалось также группировать их в блоках таким образом, чтобы одна реторта служила испарителем-перегревателем паров серы, а вторая — только реактором. Оба эти процесса проверены в опытно-промышленных условиях и дали неплохие результаты.

2. Электротермический способ во многом напоминает ретортный и принципиально отличается от него лишь тем, что теплота, необходимая для осуществления реакции $\text{C} + \text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2$, выделяется внутри реактора при прохождении электрического тока через древесный уголь, являющийся и компонентом реакции и аккумулятором теплоты.

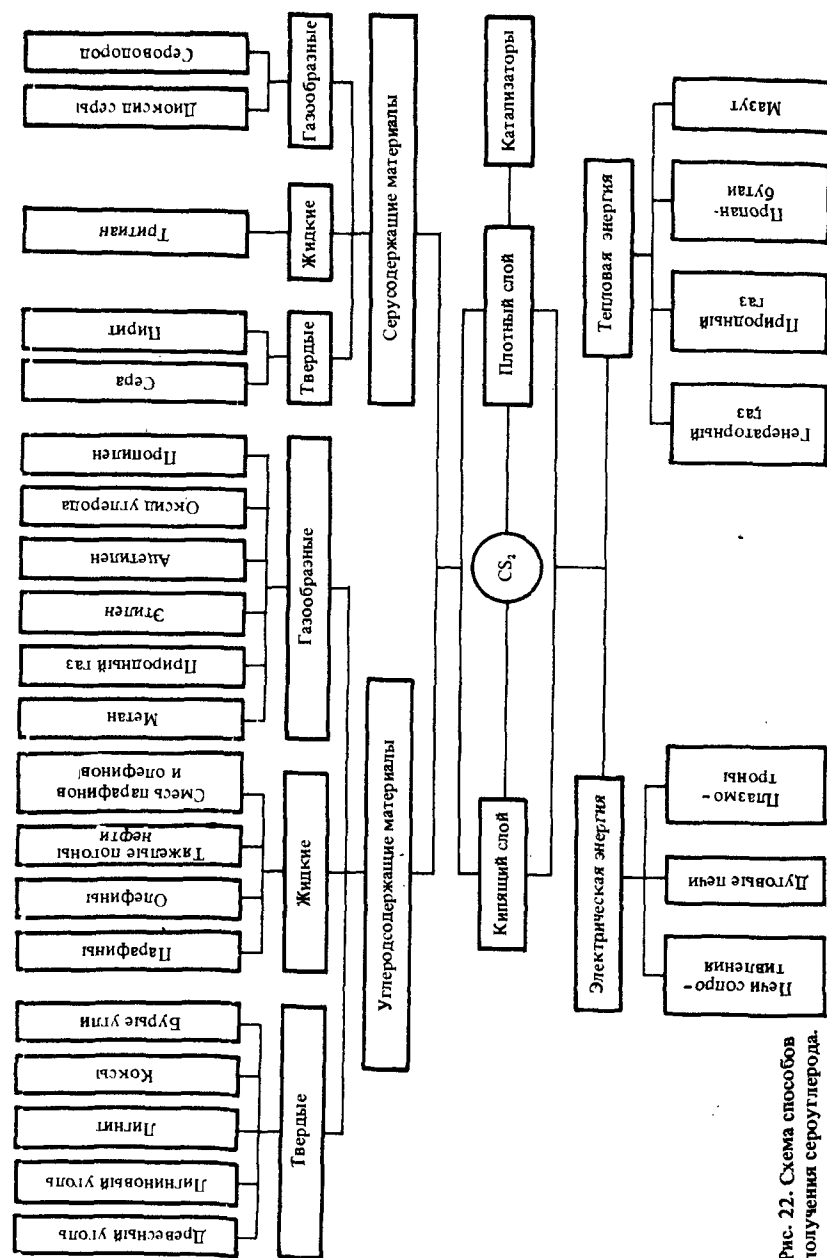


Рис. 22. Схема способов получения сероуглерода.

Электропечи были разработаны Тэйлором в 1901–1902 гг. В 1910 г. в США в Пенн-Яне был пущен первый электротермический завод для производства сероуглерода. Некоторые преимущества электропечей перед ретортами (более высокий тепловой к. п. д., меньший расход металла, лучшие условия контроля) заставили исследователей после 1945 г. обратить пристальное внимание на их конструкцию. Халм в Швейцарии, Паолони в Италии, Харада в Японии предложили свои конструкции электропечей. В острой конкурентной борьбе современный рынок завоевали электропечи швейцарской фирмы „Маурер“, американской – „Когорн“ и отечественные, разработанные под руководством Аграновского.

К моменту широкого распространения электротермического способа получения сероуглерода во многих странах, в том числе и в СССР, наметилось несоответствие между потребностью в сероуглероде и производством древесного угля лесохимическими заводами. Дефицит и все возрастающая стоимость древесного угля, а также недостатки в конструкции электропечей (наличие токовых и температурных перекосов, выбросы и обвалы, низкая степень механизации и автоматизации, трудность и длительность чисток и т. д.) привели к энергичным поискам заменителей древесного угля и разработке других конструкций реакторов.

3. Способ получения сероуглерода из метана и серы был предложен Тэккером в 1940 г., уже в 1949 г. в США первая промышленная установка дала продукцию.

С 1960 по 1970 гг. промышленно развитые страны Европы осуществили перевод сероуглеродных заводов с древесного угля на природный газ, концентрируя и увеличивая национальное производство сероуглерода.

Италия первая в Западной Европе ввела в эксплуатацию в г. Павиа установку производительностью 42 тыс. т/год, закрыв три ретортных завода. В 1962 г. западногерманская фирма „Карбосульф хемисхе верке“ пустила завод мощностью 51,8 тыс. т/год; в Англии фирма „Куртольдз“ в 1963 г. освоила аналогичный завод мощностью 81,3 тыс. т/год. В СССР первое производство с использованием метанового способа, рассчитанное на выработку 60 тыс. т/год, выпускает продукцию с 1970 г.

Бурное развитие этого способа получения сероуглерода не случайно. Оно обусловлено широкой сырьевой базой, высокой единичной мощностью реакторов, прогрессивностью непрерывного процесса, сравнительной легкостью управления и контроля.

На длительное время „метановый“ процесс приковал к себе внимание исследователей. На его совершенствование в различных странах мира выдается несколько десятков патентов. Заявляются данные об оптимальной температуре процесса, избытке серы, соотношении высших и низших углеводородов, отличаются данные о появлении смолистых веществ в результате крекинга углеводородов, о повышенной коррозии металлов и т. д.

Особое внимание уделяется подбору катализаторов. Наиболее эффективным катализатором является силикагель в чистом виде или промотированный различными активаторами. Предлагаются также активный оксид алюминия, природная глина и боксит, синтетический алюмосиликат, активированный соединениями металлов V–VIII групп, фосфаты меди, циркония, тория, сульфиды железа, оксид магния, оксид циркония и др. Большинство патентов принадлежит американской фирме „Фуд машинери энд кемикл корп“, поэтому процесс синтеза сероуглерода из метана и серы принято называть „ФМК-процесс“ (рис. 23).

Жидкая сера из сероплавителя 1 подается через нейтрализатор 2 и фильтр 3 насосом, обеспечивающим давление до 1 МПа, в змеевик, представляющий собой систему последовательно соединенных между собой горизонтальных труб, расположенных в одной вертикальной плоскости и установленный в панельную печь 4. В змеевик вводят предварительно очищенный от высших углеводородов газ под тем же давлением, что и серу. Совместное нагревание компонентов обеспечивает начало реакции еще в змеевике. Дозировку серы ведут с избытком 10–15%. Непосредственно к змеевику испарителя примыкает реактор 5, в котором оптимальная температура 625 °С поддерживается только за счет теплоты, приносимой газовой

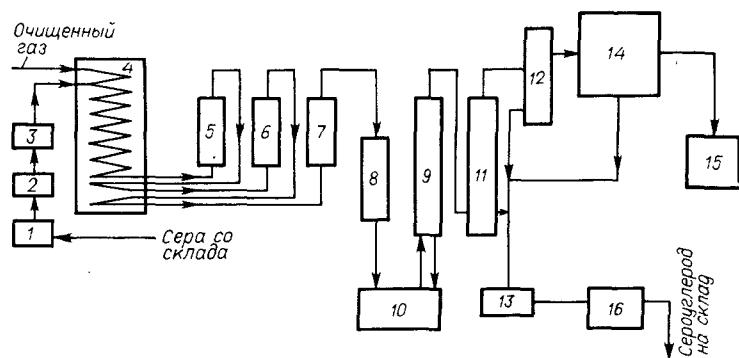


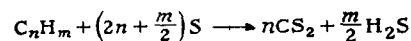
Рис. 23. Принципиальная технологическая схема „ФМК-процесса“:

1 — сероплавители; 2 — нейтрализаторы серы; 3 — фильтры; 4 — панельная печь; 5–7 — реакторы; 8 — охладитель газа; 9 — башня серной промывки; 10 — сборник серы; 11 — башня промывки сероуглеродом; 12 — конденсатор; 13 — сборник сероуглерода; 14 — абсорбционная установка; 15 — установка регенерации серы из сероводорода; 16 — дистилляционная установка.

смесью. Для достижения степени превращения 95–98% дальнейший контактный процесс ведут в две или реже в три стадии в реакторах 6 и 7, заполненных катализатором. Перед входом в реактор 6 или 7 газовая смесь вновь подогревается. После реакторов парогазовая смесь направляется на дальнейшую переработку, первой операцией которой является удаление избыточной серы. Сначала газ охлаждается до 180 °С в теплообменнике 8, где конденсируется основная масса серы, а затем в аппаратах 9–11 парогазовая смесь (ПГС) окончательно освобождается от серы. Дальнейшие операции стандартны и сводятся к конденсации и абсорбции сероуглерода, его ректификации и регенерации серы из сероводорода.

4. Способ получения сероуглерода на основе жидких нефтепродуктов был разработан фирмой „Тэйлор файбр“.

Реакцию взаимодействия компонентов можно представить следующим образом:



Технологическая схема получения сероуглерода из жидких углеводородов принципиально не отличается от схемы „ФМК-процесса“.

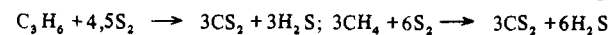
В промышленности этот способ применяется недавно, хотя и ранее отмечались удовлетворительные выходы сероуглерода при взаимодействии жидких и твердых углеводородов с серой с использованием железоникельхромового катализатора. Для предотвращения разложения органических соединений с выделением сажи Робинзон предложил предварительный подогрев углеводородов, Гетц и Тиммерман — трехстадийный процесс, Маранголо — избыток серы, а Найк — последовательное соединение реакторов таким образом, чтобы в первом из них осуществлялся только крекинг углеводородов, а во втором — синтез сероуглерода.

Промышленные установки США используют в качестве углеводистого сырья газойль, моторное топливо и тяжелые остатки перегонки нефти.

По данным фирмы „Тэйлор файбр“, „Тэккер-процесс“ имеет значительные преимущества перед „ФМК-процессом“: капиталовложения меньше на 25%; себестоимость ниже на 15%; выход сероуглерода выше (конверсия сырья составляет около 100%); расход серы на 1 т получаемого сероуглерода 920 кг по сравнению

с 940 кг по „ФМК-процессу“. Установки, используемые в „Тэккер-процессе“ экономичны также и при небольшой производительности, а строительство их не связано с месторождением природного газа. Эти преимущества, по-видимому, обеспечат „Тэккер-процессу“ широкое применение.

5. Процесс получения сероуглерода из пропилена и серы получил название „Профиль-процесс“ по названию фирмы „Профиль са“, которая его разработала и построила мощные установки во Франции и Бельгии. В основе процесса лежит замена дефицитного природного газа на пропилен, а главным преимуществом перед „ФМК-процессом“ является экономия серы, которая достигается в результате образования меньшего количества сероводорода на 1 моль сероуглерода:



Технологический режим по схеме „Профиль-процесса“ характеризуется следующими параметрами: температура 600–850 °С; время пребывания компонентов в зоне реакции 0,1–20 с; степень превращения 99,0%.

Принципиальная технологическая схема „Профиль-процесса“ приведена на рис. 24. Расплавленная сера, разбавленная рециркулирующим сероуглеродом, вводится в тепловой змеевик, размещенный в печи. По всей высоте змеевика во множество точек подается пропилен (или смесь пропилена и метана). Если реакция не заканчивается в змеевике, смесь передается в реактор: ввод в него газов также может осуществляться по всему периметру и высоте. Часть сероуглерода отводится на рециркуляцию, остальные технологические операции являются стандартными и выполняются средствами, аналогичными для всех схем получения сероуглерода.

В настоящее время мировая выработка сероуглерода достигла 2,0 млн. т/год. Основными его производителями являются США, СССР, Япония и некоторые страны Западной Европы. Анализ выработки сероуглерода фирмами различных стран позволяет сделать вывод о примерном ее соответствии национальной потребности. Этим объясняются, в частности, сравнительно низкие экспортно-импортные операции с сероуглеродом и наличие большого количества мелких сероуглеродных производств.

Производство сероуглерода тесно связано с промышленностью искусственных волокон, за последние годы оно не раз испытывало спады, отражающие результаты острой конкурентной борьбы между производителями вискозных и синтетических волокон как на внутренних, так и на внешних мировых рынках.

Колебания на рынках сбыта сероуглерода приводят к тому, что промышленно развитые капиталистические страны создают у себя резервные мощности. Например, мощности США 400 тыс. т/год, а производство в 1966 г. составило 341, в 1967 г. — 314,6, в 1969 г. — 362, в 1970 г. — 374 тыс. т/год.

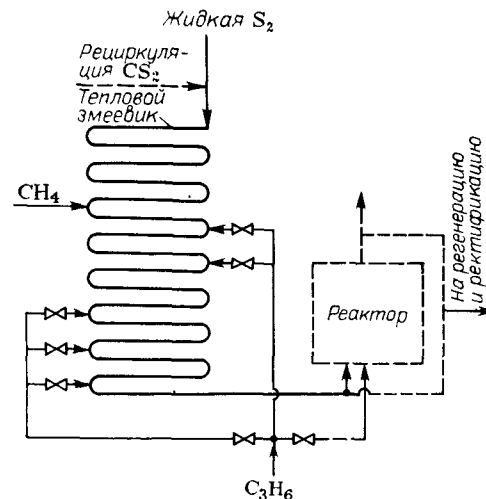


Рис. 24. Принципиальная технологическая схема „Профиль-процесса“.

Таблица 22. Региональное распределение мощностей сероуглеродных заводов

Регионы	Мощность, тыс. т/год	Доля общей мощности, %	Число заводов	Доля общего числа заводов, %
Весь мир (без СССР и стран СЭВ)	1108	100	50	100
в том числе				
Западная Европа	465	42	10	20
Латинская Америка	70	7	11	22
Северная Америка	413	36	7	14
Азия	142	13	19	38
Африка	9	1	2	4
Океания	9	1	1	2

Рациональное распределение мощностей сероуглеродных заводов представлено в табл. 22.

Северная Америка. Производство сероуглерода в США и Канаде занимает значительное место в общем объеме продукции химической промышленности. США — исторически сложившийся ведущий производитель этого продукта в мире. Одновременно с Западной Европой США осуществили техническое перевооружение своих сероуглеродных заводов, полностью отказавшись от ретортного и электротермического способов, перейдя на прогрессивные „ФМК-процесс” и „Тэккер-процесс”. Вместо 10 предприятий, выпускающих сероуглерод в 1963 г. и вырабатывающих 280 тыс. т/год, в настоящее время действуют 4, при этом их мощности составляют 400 тыс. т/год (табл. 23).

По-видимому, будет осуществлена реконструкция двух канадских сероуглеродных заводов, построенных в середине 1960-х гг. Эти предприятия работают на 80–85% мощностей, выпуская около 7 тыс. т/год.

В США благодаря рекуперации сероуглерода из отходящих газов вискозного производства возвращается в процесс до 50% этого продукта.

В структуре потребления сероуглерода в США произошли значительные изменения. Так, если в 1971 г. на производство вискозных волокон, нитей и целлофана расходовалось до 65% выработанного сероуглерода, на выпуск CCl_4 — 25% и на прочие нужды — 10%, то в 1976 г. эти группы потребляли примерно одинаковое количество сероуглерода.

Япония. Производственные мощности по сероуглероду в 1966–1971 гг. составляли около 150 тыс. т/год. При этом сероуглерод получали на 12 ретортных маломощных заводах таких фирм, как „Тойо кемикл” (1,1 тыс. т/год), „Коихи каемикл” (12 тыс. т/год), „Танан кагари” (19,2 тыс. т/год) и т. д.

Достигнув в 1973 г. наивысшего выпуска в 141,4 тыс. т/год, производство сероуглерода в Японии упало уже в 1974 г. до 107,4 тыс. т/год и в дальнейшем стабилизировалось примерно на уровне 100 тыс. т/год.

Таблица 23. Производство сероуглерода в США

Фирма	Местонахождение завода (город, штат)	Сырье, процесс	Мощность, тыс. т/год
ФМК и „Элайд кемикл”	Саут Гарстон, Западная Виргиния	Метан, сера, „ФМК-процесс”	90
„Питсбург плейт глаз индустриэ”	Нью-Мартинсвилл, Западная Виргиния	То же	30
„Пенуолт”	Хьюстон, Техас	”	5
„Стауфер Кемикл”	Деллавер-Сити, Деллавер	Жидкие углеводороды, сера, „Тэккер-процесс”	280

В 1973 г. Япония приступила к технической модернизации своих сероуглеродных заводов; в настоящее время часть из них закрыта, а остальные (предприятия фирм „Сикоку касей когио КК”, „Сьова”, „Когио КК”, „Кадаки код КК”) вошли в состав фирмы „Ниппон рютан”.

С технической помощью США („Ньюоулт корп”) японская фирма „Ниппон сода” на собственном заводе в префектуре Ниигата пустила в 1973 г. сероуглеродное производство. Начальная мощность завода 7 тыс. т/год была быстро перекрыта и достигла 12 тыс. т/год, что позволило фирме полностью отказаться от закупок сероуглерода. Самым крупным предприятием в Японии является завод в Цураке компании „Ииннен сода” мощностью 60 тыс. т/год, использующий „ФМК-процесс”.

Наибольшее количество сероуглерода расходуется в промышленности искусственных волокон (табл. 24).

Западная Европа. Общий выпуск продукции составляет 465 тыс. т/год. Из них 420 тыс. т/год вырабатывают фирмы Италии, Англии, ФРГ, Франции и Бельгии. Для этих пяти стран характерно наличие крупнотоннажных производств с использованием современной технологии, основанной на „ФМК-процессе” и „Прожил-процессе”.

Италия. До 1960 г. сероуглерод производился на 7 ретортных заводах. В 1960 г. в Павии близ Милана фирмой „Сниа-Вискоза” по лицензии, купленной у американской фирмы „Фуд машинери”, был построен сероуглеродный завод мощностью 60 тыс. т/год, работающий на природном газе и сере. В соответствии с соглашением с фирмой „Монтэдисон спа” мощность этого предприятия была доведена до 74 тыс. т/год и планируется дальнейшее ее увеличение до 120 тыс. т/год.

В последние годы фирма „Сниа-Вискоза” расширяет экспортные поставки оборудования для сероуглеродных производств, работающих по „ФМК-процессу”. Его поставлено оборудование в СССР для двух заводов общей мощностью 120 тыс. т/год и СРР для завода мощностью 40 тыс. т/год, который будет построен в Бранле на Дунае.

Франция. В настоящее время выработка сероуглерода достигает 120 тыс. т/год; 45% этого количества идет на экспорт, 33% используется в производстве вискозы, 19% — на средства защиты растений, остальное — на выработку CCl_4 .

Реконструкция старых сероуглеродных заводов началась в 1968 г., когда были закрыты ретортные заводы фирмы „Сопросульф” в Ле Фий (Кале) мощностью 5 тыс. т/год и в Бушэн мощностью 20 тыс. т/год. В последующие годы весь выпуск сероуглерода во Франции сосредотачивается в руках фирмы „Прожил са” (вблизи Лиона), которая входит в крупнейший химический концерн „Рон-Пуленк”. Завод этой фирмы введен в действие в 1965 г. с производительностью 54 тыс. т/год, которая возросла до 85,5 тыс. т/год в 1967 г. и достигла 120 тыс. т/год в 1972 г. Технологический процесс основан на применении в качестве исходного сырья пропилена и серы.

С технической помощью французских инженерных фирм осуществлялось строительство мощных сероуглеродных предприятий в Бельгии (близ Антверпена) и ПНР (в Гржибове).

Таблица 24. Структура потребления сероуглерода в Японии (в тыс. т/год)

Область применения	1973 г.	1974 г.	1975 г.	1976 г.
Всего	141,4	107,4	94,2	96,5
в том числе				
химическое волокно	97,5	70,2	60,7	60,4
целлофан	20,1	15,1	13,3	14,6
CCl_4	7,3	8,4	8,4	9,0
ускорители вулканизации	6,7	5,6	5,3	6,7
флотационные агенты	0,5	0,4	0,4	0,4
прочие	9,3	7,7	6,1	5,4

Англия. В Англии производство сероуглерода связано с фирмой „Куртольдз“, завод которой в Треффорд Парк с 1963 г. работает по „ФМК-процессу“. Производительность предприятия 81,3 тыс. т/год.

ФРГ. В настоящее время в Виденнesh действует единственный в стране сероуглеродный завод фирмы „Карбосульф хемии вэрке“. Предприятие мощностью 82 тыс. т/год работает по „ФМК-процессу“.

Бельгия. До середины 1960-х гг. сероуглерод в Бельгии производился фирмой „Прожиль НВ“ (филиал французской фирмы „Прожиль са“, известной ранее как „Кеми юнион“). Фирма имела заводы в Кох-де-Кондриен (Изер), Вальтелос (Норд) и в департаменте Буш-дю-рон. Они были закрыты в 1973 г., когда близ Антверпена фирмой „Рон-пуленк“ был введен в действие завод мощностью 60 тыс. т/год, использующий „Прожиль-процесс“.

Техническое перевооружение сероуглеродных заводов крупнейших фирм Западной Европы определенным образом повлияло на производство этого продукта в других странах региона.

С выходом на производительность 80–100 тыс. т/год пяти основных европейских производителей мелкие (ретортные и электротермические) заводы других стран Западной Европы оказались нерентабельными, так как стало более выгодно ввозить сероуглерод, чем производить собственный. За последние 15–20 лет производство сероуглерода прекратилось или временно приостановилось в Норвегии, Финляндии, Австрии, Швеции и Швейцарии. Начиная с 1966 г., в Западной Европе закрылись старые сероуглеродные заводы общей мощностью до 100 тыс. т/год.

Латинская Америка. Сероуглерод в Латинской Америке производят Аргентина, Бразилия, Мексика, Колумбия, Боливия, Перу и Куба. Общая мощность заводов этих стран составляет 38–40 тыс. т/год.

Предприятия стран региона оснащены ретортами и электропечами и только производство аргентинской фирмы „Индастриаз анимикалз аргентинас дюпенал“ в Сан-Лоренсо с 1975 г. переведено на „ФМК-процесс“.

Азия. Производителями сероуглерода в Азии являются Индия, Ирак, Тайвань, Пакистан, Турция и Иран.

Структура промышленности искусственных волокон в Индии не способствует созданию в стране крупнотоннажного производства сероуглерода. В 1970-х гг. 11 мелких сероуглеродных заводов общей мощностью 40 тыс. т/год обеспечивали национальную потребность в этом продукте.

На двух заводах в начале 1970-х гг. реторты заменены электропечами.

Африка и Океания. В этих регионах нет сколько-нибудь крупной сероуглеродной промышленности.

В Африке работают два завода: в Египте и ЮАР. Завод в Египте оснащен ретортами и имеет проектную мощность около 3 тыс. т/год. В ЮАР предприятие фирмы „Карбохем“ выпускает сероуглерод по электротермическому способу. Оборудование для завода, мощность которого 3,2 тыс. т/год, поставила швейцарская фирма „Маурер“.

В странах социалистического содружества ситуация с сероуглеродом изменилась в 1980-е гг.

До недавнего прошлого наиболее крупным производителем сероуглерода в этом регионе являлась ГДР. Три ретортных завода в Шверце, Кримнице и Виттенбурге обеспечивали производство продукции на уровне 50 тыс. т/год.

С пуском в ПНР крупнейшего в Европе сероуглеродного производства общей мощностью 200 тыс. т/год ЧССР, ГДР и ВНР закрыли свои производства и перешли на экспорт.

В строительстве этого завода приняли участие французские и американские фирмы. Сырьем для синтеза служат нефтепродукты и природная сера, запасы которой разрабатываются как в открытых карьерах, так и шахтным способом.

Несмотря на то, что до 80% польского сероуглерода планировалось экспортировать, СРР продолжает наращивать свои мощности. С этой целью фирма „Форексим“ заключила контракт с итальянской фирмой „Сниа вискоза“ на строительство

предприятия, рассчитанного на выработку 40 тыс. т/год сероуглерода. В основе технологии будет заложен „ФМК-процесс“.

В производстве сероуглерода фирмами капиталистических стран можно проследить две ярко выраженные тенденции. Промышленно развитые страны стремятся укрупнять свои мощности, сосредотачивая национальный выпуск сероуглерода в руках одной или нескольких фирм, а слаборазвитые — по-прежнему эксплуатируют малотоннажные, полукустарные производства, территориально закрепленные за заводами искусственного волокна. Если в первом случае имеет место переход на непрерывную технологию с использованием газообразного или жидкого углеродсодержащего сырья, то во втором сохраняются периодические процессы на древесном угле.

Стремление ведущих фирм-производителей сероуглерода обеспечивать лишь национальную потребность ограничивает экспортно-импортные операции этим продуктом, но зато и служит стимулом для развивающихся стран, участвующих в создании своей экономики.

Основное количество сероуглерода в мире получают из углеводородного сырья. Однако в связи с ограниченностью запасов природного газа и нефти и учетом роста цен на них способы получения сероуглерода из твердого углеродсодержащего сырья в дальнейшем могут оказаться экономически более выгодными.

Известны работы в области получения сероуглерода из древесного угля, полукоков бурого угля и торфа, из лигнинового и лигнитового углей в кипящем (псевдоожигенном) и электротермическом кипящем слое.

В частности, крупногранулированный уголь на основе гидролизного лигнина давно уже испытан и в ретортах и в электропечах. Результаты промышленных испытаний свидетельствуют о том, что лигнитовый уголь является полноценным заменителем древесного угля.

Особое место среди перспективных разработок новых способов получения занимает способ высокотемпературного синтеза его из пропан-бутана и серы в реакторах с электротермическим кипящим слоем электропроводной, но не взаимодействующей с парами серы насадки. Возможность создания такой технологии была обоснована теоретическими расчетами и подтверждена лабораторными исследованиями.

Основными трудностями в промышленной реализации высокотемпературного процесса получения сероуглерода являются необходимость разогрева исходных компонентов до температуры реакции, а также сильное коррозионное воздействие горячих реакционных газов на металлические узлы и агрегаты.

Сравнительно легко возможность подводить в реакционное пространство необходимое количество теплоты и поддерживать заданный температурный режим реализуется в реакторах с электротермическим кипящим слоем электропроводной насадки.

Предложенный способ позволяет вести процесс синтеза при температуре 1100–1200 °С без применения катализатора, предварительной очистки углеводородного сырья, осуществляя его в одну стадию в одном из реакторов.

Опытно-промышленная проверка способа получения сероуглерода из пропан-бутана и серы в электротермическом кипящем слое графитовой насадки была проведена на установке, смонтированной на одном из сероуглеродных заводов. Технологический процесс включал в себя следующие операции: 1) подготовка серы и пропан-бутана; 2) получение сероуглерода-сырца; 3) очистка технологических газов от серы; 4) извлечение сероуглерода из смеси газов; 5) регенерация серы из отходящих газов.

Схема опытно-промышленной установки приведена на рис. 25. Чистая комовая сера, полученная на установке двухступенчатого окисления сероуглеродного производства, загружалась в сборник-плавитель серы 1, снабженный обогреваемыми паром элементами. Оттуда расплавленная сера самотеком перетекала в сборник жидкой серы 2. Далее с помощью погружных насосов жидкая сера подавалась в эжевик испарителя-перегревателя 3, представляющего собой аппарат, в конвективной

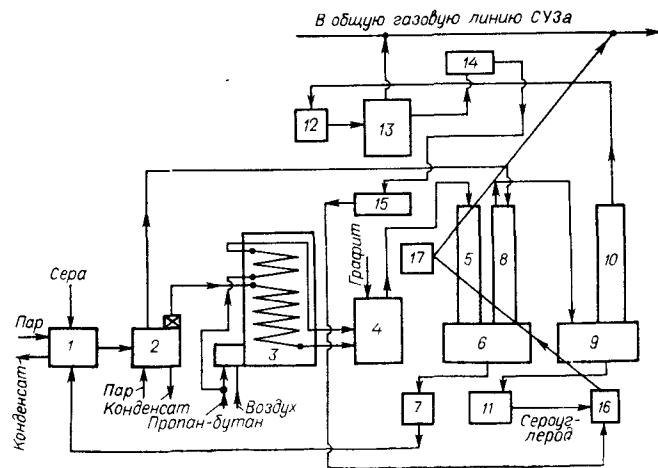


Рис. 25. Схема опытно-промышленной установки получения сероуглерода из пропан-бутана и серы в электротермическом псевдоожиженном слое:

1 - сборник жидкой серы; 2 - испаритель-перегреватель; 3 - реактор; 4 - охладитель газа; 5 - сборник уловленной серы; 6 - приемный бак жидкой серы; 7 - башня серной промывки; 8 - башня сероуглеродной промывки; 9 - конденсатор; 10 - холодильник; 11 - адсорбер; 12 - конденсатор сероуглерода и воды; 13 - холодильник сероуглерода; 14 - сборник сероуглерода-сырца; 15 - гидрозатвор.

камере которого осуществлялся перегрев паров серы и нагрев до заданной температуры исходного пропан-бутана. Пропан-бутан нагревается в отдельном змеевике; предусмотрена была также подача его в реактор 4 по байпасу, минуя перегреватель 3. Подготовленные исходные компоненты подавались в нижнюю часть реактора 4. Реактор был выполнен из огнеупорного кирпича и обшит герметическим металлическим кожухом. Рабочая зона реактора была квадратного сечения, размерами 500 × 500 мм. Подвод паров серы и углеводородов осуществлялся под газораспределительную решетку. Электроды монтировались заподлицо с кладкой.

Таблица 25. Основные параметры работы установки синтеза сероуглерода

Температура, °C						Электрические характеристики	
пропан-бутана на входе в реактор	серы на входе в реактор	в испарителе (средняя зона)	в реакторе	в газоходке	газов после охладителя	I, A	U, B
340	700	515	1100	465	65	320	130
400	660	500	1100	440	65	300	150
400	650	530	1100	400	105	320	120

При первоначальном разогреве реактора псевдоожижение насадки, состоящей из частиц графита фракции 0,4–1,0 мм, велась азотом, который подогревался в отдельном змеевике испарителя-перегревателя 3 до температуры 300–400 °C. Разогрев рабочей зоны реактора до 1000–1200 °C проводился пропуском электрического тока через псевдоожиженный слой графита. С целью создания лучших условий псевдоожижения графит был уложен на кварцевую подушку, размеры зерен которой постепенно уменьшались снизу вверх. Самые крупные зерна размещались на газораспределительной решетке, выполненной из стального листа, с просверленными в нем отверстиями диаметром 3 мм. При достижении в реакторе заданной температуры подачу азота уменьшали, одновременно начиная дозировку перегретых паров серы и пропан-бутана. В рабочем режиме азот в реактор не подавался.

Реакция синтеза сероуглерода осуществлялась в электротермическом кипящем слое графитовой насадки, который служил источником теплоты и способствовал лучшему перемешиванию компонентов. Разделение продуктов реакции в ПГС осуществлялось стандартными методами в башнях серной 8 и сероуглеродной 10 промывки. Несконденсировавшийся сероуглерод улавливался активным углем в адсорберах 13. Десорбция осуществлялась острым паром. Система конденсаторов 11, 14 и холодильников 12, 15 была связана со сборниками сероуглерода 16. Воздушники, линия сероводорода и сборники сероуглерода имели выход на сушиствующие линии сероуглеродного производства.

При подаче в реактор исходных компонентов в количестве, близком к стехиометрическому (сера 112 кг/ч, пропан-бутан 7,9 м³/г), температуре 1100 °C газовая смесь на выходе из реактора имела состав от 30,1 до 38,1% (об.) сероуглерода и от 49,6 до 61,6% (об.) сероводорода. Степень превращения серы в сероуглерод при этом оказалась равной 60%, серы в сероводород – 39%, что составляет 91% от возможного теоретически. Давление под газораспределительной решеткой колебалось от 0,11 до 0,13 МПа, в газоходке – от 2,0 до 2,5 кПа. Производительность реактора составила в среднем 80 кг/ч, что соответствовало проектной.

Потребляемая реактором мощность была 80–100 кВт, а в рабочем режиме – около 45 кВт, электрическое сопротивление слоя, соответственно, 0,3 и 0,5 Ом; удельный расход электроэнергии в рабочем режиме – 400–500 кВт · ч на 1 т сероуглерода.

Конструкция реактора обеспечивала требуемые температурные режимы: кипящего слоя – 1100 °C, кладки – 800 °C; кипение слоя было удовлетворительным, переливание газовых компонентов – хорошее.

Данные режимов работы опытно-промышленной установки приведены в табл. 25.

из пропан-бутана и серы в электротермическом кипящем слое

Расход исходных компонентов		Расход азота, м³/ч	Состав газовой смеси, % (об.)		Производительность реактора, кг/ч
пропан-бутан, м³/ч	сера, кг/ч		CS₂	H₂S	
7,9	112	115	13,6	18,3	83
			13,3	19,5	81
7,9	112	–	30,1	50,5	66
			33,4	49,6	73,5
8,2	112	–	38,1	57,7	84
			34,8	61,6	76,5

Полученные данные подтвердили принципиальную возможность промышленного осуществления высокотемпературного синтеза сероуглерода из углеводородов и серы в реакторе с электротермическим кипящим слоем.

Предварительные технико-экономические расчеты показали, что разработанный способ получения сероуглерода конкурентоспособен с передовой технологией, применяющейся в отечественной сероуглеродной промышленности.

Стремление осуществить реакцию синтеза сероуглерода в мономолекулярной или атомной форме, что, в принципе, возможно при высоких температурах, привело к попыткам создания плазмохимических реакторов. В них сероуглерод может быть получен из большого количества разнообразных углерод- и серосодержащих продуктов, например из природного газа и сероводорода. При этом, как показывают расчеты, годовые капитальные затраты на производство могут быть снижены на одну треть по сравнению с „ФМК-процессом“.

Необходимость уменьшить выход побочных продуктов заставила изучить возможность использования сероорганических соединений для синтеза сероуглерода. Так, фирмой „Гланштоф АГ“ запатентованы способы получения сероуглерода из тритиана и других гетероциклических соединений, а фирмой „Рон-Пуленк“ — из меркаптанов и днакилсульфидов.

Экономические соображения, а также введение более жестких законов об охране окружающей среды дали толчок к созданию малоотходной технологии с максимальной утилизацией побочных продуктов. Во всех процессах синтеза сероуглерода из углеводородов неизбежно получается и сероводород. По процессу Клауса из сероводорода получают серу и возвращают ее в производство.

Однако конверсия сероводорода в серу, скажем, в классическом „ФМК-процессе“ достигает лишь 96%. Поэтому одним из направлений исследований в области синтеза сероуглерода является создание процесса доочистки хвостовых газов.

ГЛАВА 4

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА В РЕТОРТАХ

Процесс получения сероуглерода по ретортному способу включает следующие стадии: подготовка сырья (серы и древесного угля); синтез сероуглерода; очистка парогазовой смеси (ПГС) от серы; первичная конденсация сероуглерода; охлаждение парогазовой смеси и вторичная конденсация сероуглерода; адсорбция сероуглерода из ПГС; дистилляция сероуглерода; регенерация серы из побочных продуктов, содержащихся в отходящих газах; хранение и транспортировка сероуглерода.

4.1. СЫРЬЕ И ЕГО ПОДГОТОВКА

Сера встречается в природе как в свободном состоянии — в виде так называемой самородной серы, так и в различных соединениях, преимущественно с металлами — в виде сульфатов и сульфидов. Она сопровождается почти все ископаемые угли, сланцы и другие углеродистые материалы. Общее содержание серы в земной коре 0,1%.

В зависимости от используемого сырья серу техническую разделяют на природную и газовую. Сера техническую природную получают из самородных серных руд, серу техническую газовую — из отходящих газов плавок полиметаллических сульфидных руд, из коксовых и природных

газов, а также каталитическим окислением сероводорода. В настоящее время преобладает производство природной серы, доля которой в 1980 г. составила 66,0% от общей выработки серы в СССР.

Формула серы S. Атомная масса 32,066. При обычных условиях сера находится в твердом состоянии. Твердость серы по шкале Мооса 1–2. Твердая сера существует в двух кристаллических аллотропных формах — ромбической и моноклинной. Ниже приведены некоторые свойства твердой серы:

	Ромбическая	Моноклинная
Плотность, кг/м ³ .	$2,07 \cdot 10^3$	$1,96 \cdot 10^3$
Область устойчивости, °C	Ниже 95,6	95,6–119,3
Температура плавления, °C	112,8	119,3
Теплота плавления, Дж/кг	62 430	43 580

Сера отличается теплопроводностью, которая изменяется в зависимости от температуры: твердой — почти линейно.

Удельная теплоемкость твердой серы составляет 670–750 Дж/(кг · К), жидкой — в 2–3 раза больше. Кривая теплоемкости жидкой серы имеет пикобразный максимум при 1860 Дж/(кг · К), соответствующий 158 °C.

Все модификации серы плавятся до 120 °C. При температурах выше 120 °C желтая легкоподвижная жидкость начинает претерпевать сильные изменения в вязкости и цвете. Динамическая вязкость чистой серы равна 11 мПа · с при 120 °C и 6,5 мПа · с при 150 °C. Эта температура является наиболее благоприятной для отделения расплавленной серы от сопровождающих ее пород. Начиная с 158 °C, жидкая сера буреет, вязкость ее увеличивается и при 187 °C достигает максимальной величины 93100 мПа · с (рис. 26). При дальнейшем повышении температуры вязкость снижается, а при 400 °C сера снова становится легкоподвижной. (160 мПа · с). При ускорении нагрева максимум вязкости перемещается в сторону более высоких температур. Различные добавки к сере снижают

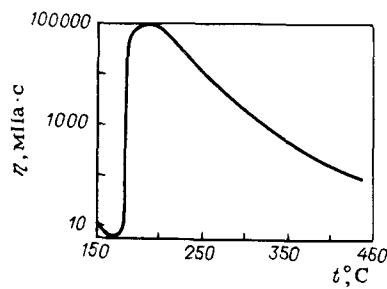


Рис. 26. Зависимость вязкости жидкой серы от температуры.

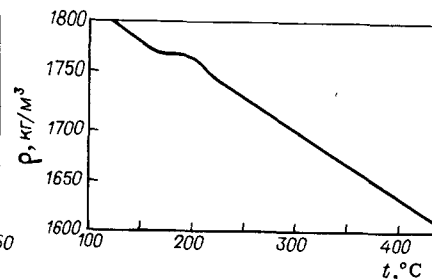


Рис. 27. Зависимость плотности жидкой серы от температуры.

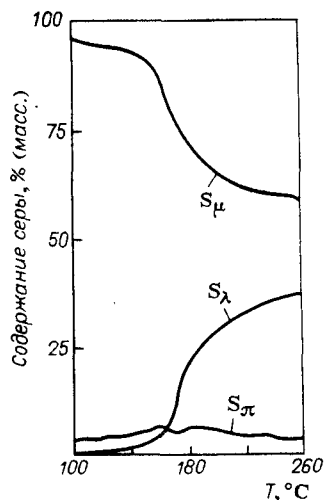


Рис. 28. Зависимость изменения состава жидкой серы от температуры.

ее вязкость. Например, при 120–200 °С сера и ее смеси становятся менее вязкими при добавлении 0,01–1,0 % бензола. Так, при добавлении 1,0 % бензола вязкость уменьшается в 200 раз.

Плотность ρ жидкой серы зависит от температуры (рис. 27). При повышении температуры от 120 до 444,6 °С она уменьшается от $1,81 \cdot 10^3$ до $1,6 \times 10^3$ кг/м³. Это объясняется перегруппировкой атомов серы в молекулах и образованием молекул с меньшим числом атомов.

Состав жидкой серы при различных температурах показан на рис. 28. При

120 °С основная масса серы представлена μ -модификацией. С повышением температуры содержание S_μ уменьшается, а увеличивается содержание S_λ , резко возрастающее при достижении 160 °С. Увеличение содержания S_λ обуславливает повышение вязкости расплавленной серы. Присутствие в расплавленной сере S_π существенно не влияет на ее свойства. Содержание S_μ увеличивается под действием света. Из указанных модификаций S_μ нерастворима в сероуглероде, а S_λ и S_π растворимы. Растворимость серы в некоторых растворителях (в масс./ч. на 100 масс./ч. растворителя): керосин – 13,88; бензин – при 21 °С – 4,38, при 26 °С – 6,96; сероуглерод при 0 °С – 28,99, при 55 °С – 181,34; бензол при 8 °С – 1,2, при 150 °С – 136,18; этиловый спирт при 15 °С – 0,051; метиловый спирт при 18,5 °С – 0,023; ацетон при 25 °С – 0,083; тетрахлорметан (четырехлористый углерод) при 15 °С – 1,1; дихлорэтан при 25 °С – 0,84.

Все изменения физических свойств серы при нагревании зависят от ослабления молекулярных связей и от перегруппировки атомов.

При нагревании серы до температуры кипения восьмиатомные молекулы S_8 начинают диссоциировать до S_6 , а затем до S_4 и S_2 . Одноатомная сера существует лишь при температурах выше 1500 °С.

Давление паров серы возрастает с повышением температуры:

$t, ^\circ\text{C}$	120	140	160	180	200	300	400	440	444,6
$P, \text{кПа}$	0,053	0,0173	0,049	0,121	0,279	6,65	50,54	94,56	101

Некоторые физические и физико-химические свойства серы: температура горения в воздухе – 224–261 °С, в кислороде – 282 °С; температура кипения – 444,6 °С; теплота парообразования – 301,68 кДж/кг; теплота горения – 9385,6 кДж/кг. Количество сухого воздуха, необходимого для сжигания 1 кг серы при нормальных условиях, – 3,343 кг.

Очень интересно изменяется с увеличением температуры удельная теплоемкость жидкой и парообразной серы (рис. 29). Резкое возрастание ее в температурном интервале 450–850 °С объясняется затратами энергии на последовательную диссоциацию молекул серы от S_8 до S_2 . На рис. 30 показано изменение энтальпии серы в зависимости от температуры. Коэффициент объемного расширения β твердой и жидкой серы резко различен и изменяется в зависимости от температуры:

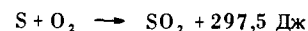
$t, ^\circ\text{C}$	15	100	121,1	157,7
$\beta \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	17	35	426	493

Сера диамагнитна. При трении сера электризуется отрицательно. Сера очень плохо проводит электрический ток. Диэлектрическая постоянная $\epsilon = 3,8 \div 4,1$. Электрическое сопротивление серы с ростом температуры падает:

Температура, °С	20	110	130	300
Удельное электрическое сопротивление, Ом · м	$1,91 \cdot 10^{15}$	$7,39 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^6$

Серная пыль взрывоопасна. Нижний предел взрываемости серной пыли фракции 800 мкм составляет 2,3 г/м³, температура самовоспламенения 575 °С.

На воздухе сера горит голубоватым пламенем, образуя сернистый ангидрид:



По химическим свойствам сера во многом аналогична кислороду, хотя химическая активность ее значительно слабее. С повышением температуры реакционная способность серы сильно возрастает; она легко вступает в соединения с галогенами (за исключением иода), водородом, фосфором, мышьяком, сурьмой и почти со всеми металлами.

В растворе щелочей сера реагирует следующим образом:

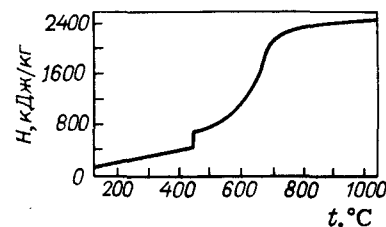
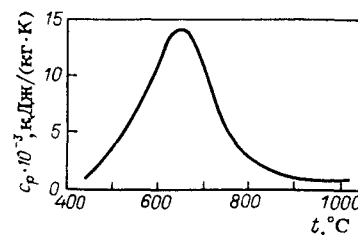
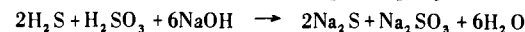
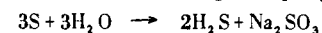
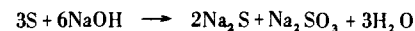


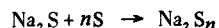
Рис. 29. Зависимость удельной теплоемкости парообразной серы от температуры.

Рис. 30. Зависимость энтальпии серы от температуры.

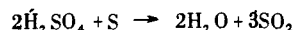
При взаимодействии с KCN получается роданистый калий:



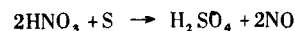
С сернистыми солями сера образует многосернистые соединения:



С концентрированной серной кислотой сера реагирует при температуре около 300 °С по реакции



Сера взаимодействует также с азотной кислотой:



Техническая сера выпускается по ГОСТ 127–76. В производстве сероуглерода пригодны три сорта технической природной серы (9995, 9990, 9950) и два сорта газовой серы (9998 и 9985).

Увеличение содержания мышьяка и, особенно, битуминозных веществ, а также влияние при переработке серных руд органических флотореагентов, ведет к значительным затруднениям на производстве.

Битумы, сопровождающие многие природные месторождения серы, представляют собой твердые вещества, плавящиеся при температуре, близкой к точке плавления серы. Температура кипения их лежит в пределах 180–230 °С и совпадает с максимумом вязкости серы, вследствие чего происходит энергичное вздувание расплавленной битуминозной серы. Это препятствует свободному поступлению серы внутрь реакторов и снижает их производительность.

Подготовка серы на сероуглеродных производствах заключается в плавлении и фильтровании. В настоящее время на всех предприятиях, производящих сероуглерод, применяется централизованное плавление серы. Исключение составляют те СУЗы, на склады которых поступает сера в расплавленном виде. На рис. 31 представлена принципиальная технологическая схема плавления и фильтрования серы современного электротермического сероуглеродного производства.

Комовая сера грейферным краном со склада через устройство 1 подается в плавилку 2. Плавилка представляет собой прямоугольный железобетонный резервуар размером 5000 × 6000 мм и высотой 2400 мм. В нижней части плавилки на высоте 320 мм от дна на специальных опорах уложены трубы (диаметром 159 мм) парового змеевика. Давление подаваемого пара — 0,5–0,6 МПа, температура — 140–160 °С. Расплавленная в плавилке сера стекает в сборник 3. Сборник также выполнен из железобетона и имеет размеры 5000 × 4750 мм и высоту 1850 мм. Необходимая температура в сборнике поддерживается за счет трех паровых элементов. Из сборника 3 жидкая сера насосами 4 типа 2ХО-4Е-1 подается на фильтрование для очистки от механических и органических

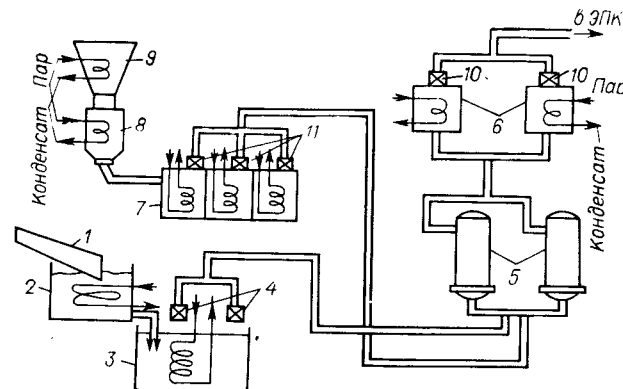


Рис. 31. Принципиальная технологическая схема плавления и фильтрования серы электротермического сероуглеродного производства:

1 — подающее устройство; 2 — плавильное устройство; 3, 7 — сборники; 4 — насос; 5 — фильтр; 6 — сборник чистой серы; 8 — отстойник; 9 — бункер-плавитель; 10, 11 — насосы.

примесей. Фильтрование серы осуществляется на листовых горизонтальных фильтрах типа ЛГВ-20У. Каждый фильтр 5 имеет 16 фильтровальных листов, на которые накладывается в два слоя фильтрующая сетка — тканная металлическая марки Р-200 из стали Х18Н10Т. Поверхность фильтрования 20 м². Фильтрование продолжается до тех пор, пока давление на фильтре не достигает 0,38 МПа. При достижении этого давления работающий фильтр 5 останавливается на чистку, а в работу включается резервный. Очищенная сера после фильтров поступает в сборники 6, из которых погружными насосами 10 подается по серопроводам с паровыми спутниками или паровыми рубашками в электропечной корпус.

В случае ремонта или чистки плавилки 2 или сборника 3 в технологической схеме предусмотрена иная возможность плавления серы. В этом случае сера подается в бункер-плавитель 9, снабженный паровыми элементами, выполненными в виде трубчатых пакетов. Расплавленная сера самотеком стекает в отстойник 8 для предварительного отстаивания. Из отстойника сера по серному коллектору направляется в один из отсеков сборника 7, представляющего собой прямоугольный железобетонный резервуар, разделенный перегородками на три самостоятельные емкости. Оттуда сера погружными насосами 11 типа 2ВХС/1,5, установленными на крышках сборников, подается на фильтры 5.

Расплавленная и очищенная сера поступает в дозаторы и оттуда в реакторы.

Все оборудование, предназначенное для подготовки серы, а также для ее передачи от аппарата к аппарату, содержит либо паровые рубашки,

либо паровые змеевики, в которые подается пар строго определенного давления.

В последние годы для обогрева серопроводов с успехом применяются паровые спутники вместо паровых рубашек.

Плавнение и фильтрование серы на ретортных производствах принципиально не отличается от описанной технологии. Некоторые отличия заключаются в оборудовании и размерах аппаратов.

Древесный уголь. В периодическом процессе синтеза сероуглерода в качестве углеродсодержащего сырья используется древесный уголь — конечный продукт пиролиза древесины. Его массовый выход, а также и физико-химические свойства зависят от породы и качества древесины, от технологии и аппаратного оформления процесса пиролиза, а главное, от конечной температуры переугливания и скорости ее подъема.

Различные древесные породы при одинаковой температуре пиролиза дают уголь примерно одинакового состава (табл. 26). Кроме того, товарный древесный уголь содержит золу и влагу.

Содержание углерода в древесном угле с повышением температуры пиролиза увеличивается, а содержание кислорода и водорода уменьшается (рис. 32).

При прокаливании древесный уголь выделяет летучие продукты. Количество этих продуктов тем больше, чем ниже была конечная температура пиролиза древесины (табл. 27).

Зольность древесного угля зависит от породы перерабатываемой древесины и соотношения между древесиной и корой, так как в коре содержится значительно больше золы, чем в древесине. В среднем зольность древесного угля колеблется от 1,5 до 3,0%.

Примерный состав золы древесного угля [в % (масс.)]: K_2O и Na_2O — 18–19; CaO — 30–32; MgO — 10–11; MnO — 3–4; Fe_2O_3 — 1; Al_2O_3 — 3–4; SiO_2 — 2; SO_3 — 3–4; Pb_2O_5 — 5–5,5; CO_2 — 20–22. В основном зола состоит из углекислых солей щелочных и щелочноземельных металлов. Солей железа и марганца, а также кремниевой кислоты в золе

Таблица 26. Элементарный состав древесного угля

Температура переугливания, °C	Состав, % (масс.)			Температура переугливания, °C	Состав, % (масс.)		
	C	H	O+N		C	H	O+N
110	50,58	6,24	43,18	500	88,89	2,85	8,16
150	51,68	5,87	42,45	600	94,34	2,19	3,47
200	54,50	5,30	40,20	700	95,53	1,63	2,84
250	60,50	4,88	34,62	800	96,94	1,25	1,81
300	72,78	4,27	22,95	900	97,32	0,95	1,73
350	76,11	3,93	19,96	1000	97,65	0,58	1,77
400	80,18	3,51	16,31	1135	98,10	0,30	1,60
450	84,86	3,07	12,07	1500	99,73	0,09	0,18

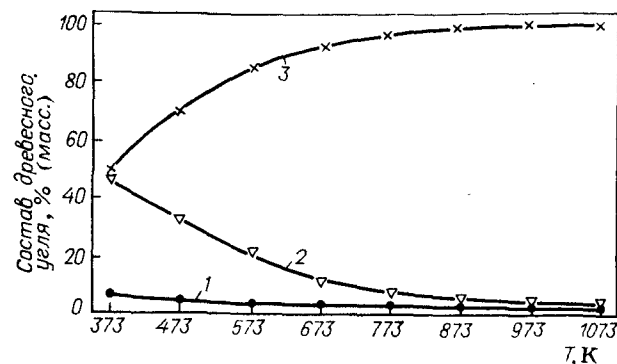


Рис. 32. Зависимость состава древесного угля от конечной температуры пиролиза: 1 — содержание H; 2 — содержание O; 3 — содержание C.

древесного угля, в отличие от других углеродистых материалов, очень мало.

Древесный уголь обладает гигроскопичностью и способен поглощать влагу в больших количествах. Влажность угля во многом зависит от условий хранения. Уголь, хранящийся в крытом складе, обычно содержит влаги не более 15%. Если же в склад проникают атмосферные осадки или уголь хранится под открытым небом, то влажность может повыситься до 60% от массы абсолютно сухого угля.

Большое влияние на прочность древесного угля оказывает продолжительность сушки и пиролиза, а также конечная температура прокаливания угля. Механические свойства древесного угля определяются его крепостью, сопротивлением на раздавливание и на истирание. Крепость угля связана с трещиноватостью его отдельных кусков, а прочность — со структурой самого угля. На рис. 33 и 34 приведены данные о

Таблица 27. Количество и состав парогазовых продуктов прокаливания древесного угля ($t = 900^\circ C$)

Температура пиролиза, °C	Количество летучих веществ, м³ на 100 кг угля	Содержание летучих веществ, % (об.)				
		CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	H ₂
280	35,20	10,09	24,58	33,77	0,57	29,95
330	35,51	8,60	24,89	33,42	0,25	32,72
375	34,90	8,89	25,22	31,27	0,31	34,18
400	32,79	8,91	24,24	32,66	0,25	33,77
425	31,66	8,47	26,72	23,90	0,26	40,52
475	29,31	7,69	20,32	27,16	—	44,69
500	28,32	7,01	18,34	25,83	—	48,68
600	20,22	4,71	16,75	20,24	—	56,15
700	12,21	6,51	17,76	17,79	—	57,78

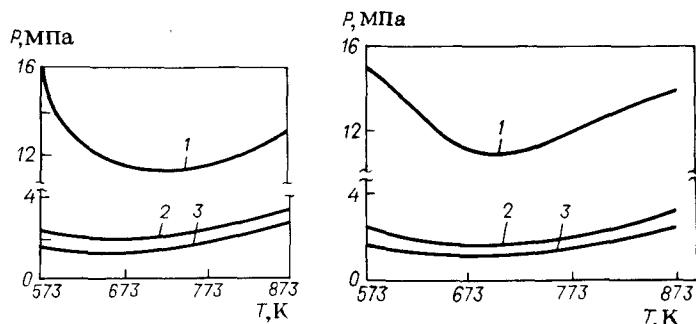


Рис. 33. Зависимость механической прочности угля от конечной температуры пиролиза сосновой древесины:
1 — по длине волокна; 2 — в радиальном направлении; 3 — в тангенциальном направлении.

Рис. 34. Зависимость механической прочности угля от конечной температуры пиролиза березовой древесины:
1 — по длине волокна; 2 — в радиальном направлении; 3 — в тангенциальном направлении.

механической прочности углей на раздавливание в зависимости от конечной температуры пиролиза угля и скорости ее повышения. Из графиков видно, что в различных направлениях механическая прочность угля неодинакова. Наибольшая прочность наблюдается в направлении длины волокон, а наименьшая — в тангенциальном направлении.

Конечная температура прокаливания угля оказывает наибольшее влияние на его прочность. Замечено, что с повышением температуры прочность угля на раздавливание сначала уменьшается, достигая минимума около 400 °С, а затем возрастает.

Механическая прочность угля из твердых лиственных пород значительно выше, чем углей из хвойных и мягких лиственных пород. Ниже приведены величины сопротивления раздавливанию (в МПа) различных древесных углей (кубики с ребром 1 см):

	Вдоль волокон	Поперек волокон
Еловый уголь	5,9–13,1	0,7–0,9
Сосновый уголь	10,3–16,9	1,2–2,6
Березовый уголь	19,5–33,4	2,1–4,4
Осиновый уголь	11,3–17,1	1,2–2,2

Потери древесного угля при перегрузке и транспортировании находятся в зависимости от механической его прочности. Уголь малой механической прочности сильно поддается измусориванию и дает большие потери (уминку). Потери при перевозке по железной дороге в зависимости от дальности приведены в табл. 28.

Таблица 28. Потери угля при перевозке по железной дороге

Расстояние перевозки, км	Нормальная уминка угля, %			
	еловый	сосновый	березовый	осиновый
До 50	5,0	4,0	3,0	3,5
50–100	5,5	4,5	3,5	4,0
100–200	6,0	5,0	4,5	4,5
200–300	6,5	5,5	4,0	5,0
300–500	7,0	6,0	5,0	5,0
500 и выше	7,5	6,5	5,5	5,5

Истинная плотность древесных углей составляет 1600–1800 кг/м³ и не зависит от породы древесины и температуры переугливания. Кажущаяся плотность обуславливается пористостью древесного угля и зависит от породы древесины и температуры выжигания. Полученный при 300 °С еловый уголь имеет кажущуюся плотность 271 кг/м³, а березовый — 424 кг/м³. Насыпная плотность древесного угля равна 180–220 кг/м³ в зависимости от крупности кусков и породы древесины.

Удельное электрическое сопротивление древесных углей практически не зависит от породы древесины. Оно изменяется в широких пределах, закономерно понижаясь с повышением температуры прокаливания угля (табл. 29). Как следует из табл. 29, при обжиге угля выше 800 °С его удельное электрическое сопротивление мало и он становится электропроводным. Это обстоятельство крайне важно для электротермического способа производства сероуглерода.

Удельная теплоемкость древесного угля несколько возрастает с повышением температуры пиролиза:

Температура пиролиза, °С	435	561	728	935	1058	1297
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	1,0	1,2	1,38	1,49	1,55	1,6

Теплопроводность древесного угля — $5,84 \cdot 10^{-5}$ Вт/(м·К).

Температура воспламенения древесного угля зависит от конечной температуры пиролиза и степени измельчения кусков. Пыль древесного угля, при прочих равных условиях, имеет более низкую температуру воспламенения. Сухие березовый и буковый угли воспламеняются в токе воздуха при 130–140 °С.

Древесный уголь обладает способностью при нормальной температуре реагировать с кислородом воздуха. Эта способность зависит от температуры окружающей среды, конечной температуры пиролиза, влажности угля, размеров кусков, пористости, природы и способа пиролиза древесины.

Влажный воздух поглощает из воздуха большее количество кислорода, чем сухой. Уголь из гнилой древесины поглощает кислорода в 1,5–2 раза больше, чем уголь из здоровой древесины. Размер кусков существенного влияния на способность древесного угля к поглощению кислорода воздуха не оказывает.

Таблица 29. Зависимость удельного электрического сопротивления древесных углей (в Ом · м), полученных непрерывным обжигом, от температуры прокалики и действующей нагрузки

Уголь	Температура прокалики, °С			
	400	600	800	1000

Действующая нагрузка 0,015 МПа

Березовый	$0,6 \cdot 10^7$	$0,5 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$
Осиновый	$1,1 \cdot 10^7$	$5,1 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$
Еловый	$6,9 \cdot 10^7$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$
Буковый	$0,6 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$

Действующая нагрузка 0,05 МПа

Березовый	$0,5 \cdot 10^7$	$0,3 \cdot 10^2$	$0,6 \cdot 10^{-2}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$
Осиновый	$1,0 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^2$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	$0,1 \cdot 10^{-2}$
Еловый	$6,2 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$
Буковый	$0,4 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$

Примечание. Измерение электрического сопротивления углей производилось вдоль волокон при температуре 20 °С.

При длительном хранении 1 г сухого древесного угля он способен поглотить до 18 мл кислорода из воздуха.

Сорбция кислорода из воздуха свежесожженным углем, ввиду высоких тепловых эффектов окислительных реакций, может вызвать его самовозгорание. Случаев самовозгорания выдержанного древесного угля на сероуглеродных производствах не отмечалось.

Товарный древесный уголь выпускается по ГОСТ 7657-74. В зависимости от породы древесины и способа пиролиза вырабатывают древесный уголь трех марок: А — уголь, получаемый при пиролизе древесины твердолиственных пород и березы; Б — уголь, получаемый при пиролизе смеси древесины твердолиственных и мягколиственных пород; В — уголь, получаемый при пиролизе древесины мягколиственных или хвойных пород. Для производства сероуглерода пригоден уголь марки А высшего и первого сорта и марки Б первого сорта.

Подготовка угля включает в себя две технологические операции — грохочение и сушку.

Грохочение — разделение угля на фракции — заключается в вибрационном рассеивании древесного угля, при котором отделяется как мелочь, так и крупные недообожженные головки, одинаково непригодные для получения сероуглерода. Мелочь, выбрасываемая в отвал, обычно имеет размеры менее 12—15 мм.

Принципиальная технологическая схема грохочения древесного угля на одном из электротермических сероуглеродных производств представлена на рис. 35.

Древесный уголь со склада мостовым краном подается в бункер 1, а оттуда по наклонному транспортеру 2 поступает на сито-грохот 3. На сите-грохоте уголь разделяется на три фракции: до 12 мм, от 12 до 60 мм и более 60 мм. Куски размером более 60 мм по устройству 4 подаются на пол, дробятся вручную и вновь возвращаются в бункер 1.

Сито-грохот состоит из пакета сеток с различными размерами ячеек, установленных на вибрационной эксцентриковой раме с электроприводом. Грохот заключен в кожух из листовой стали, из которого производится отсос запыленного воздуха с помощью капселирующего устройства 13 и вентилятора 12.

Воздух выбрасывается в атмосферу через бункер 10 и ловушку 14, представляющую собой инерционный пылеразделитель типа НП-2-20.

Транспортером 5 угольная мелочь с размером частиц меньше 12 мм подается в бункер 10 и оттуда автотранспортом 11 вывозится в отвал.

Основная фракция угля с размером частиц 12—60 мм из грохота по наклонному транспортеру 6 поступает в бункер подготовленного угля 7, откуда ленточным конвейером 8, расположенным в закрытой наклонной галлерее, подается на распределительный транспортер 9 сушильного отделения.

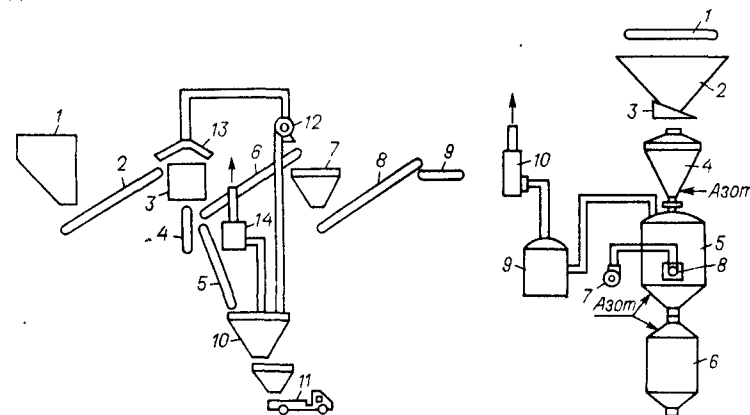


Рис. 35. Принципиальная технологическая схема грохочения древесного угля на электротермическом сероуглеродном производстве:

1 — бункер; 2 — наклонный транспортер; 3 — сито-грохот; 4 — отводящее устройство; 5 — транспортер; 6 — наклонный транспортер; 7 — бункер подготовленного угля; 8 — ленточный конвейер; 9 — распределительный транспортер; 10 — бункер мелочи древесного угля; 11 — автотранспортер; 12 — вентилятор; 13 — капселирующее устройство; 14 — ловушка для пыли.

Рис. 36. Принципиальная технологическая схема сушки и прокалики древесного угля на электротермическом сероуглеродном производстве:

1 — распределительный транспортер; 2 — бункер-накопитель; 3 — подающее устройство; 4 — шлюзовый затвор; 5 — сушильный аппарат; 6 — переносной бункер; 7, 10 — вентиляторы; 8 — горелка; 9 — пылеуловитель.

Количество отходов древесного угля при грохочении зависит от сорта угля, условий его транспортировки и хранения. Считается удовлетворительным, если в отвал идет до 20% угля, но часто мелочи бывает больше.

В последние годы предлагалось использовать более мелкий древесный уголь. Для этого отсев подвергался вторичному грохочению через сито с ячейками 7 мм. При этом считалось, что если, например, электропечь загружать только углем узкого гранулометрического состава (7–12 мм), то это не ухудшит гидродинамику слоя, так как размеры частиц угля отличаются друг от друга менее чем в два раза.

Сушка древесного угля необходима для удаления влаги и летучих компонентов, увеличивающих выход побочных продуктов. Прокалка угля также обеспечивает необходимую электропроводность слоя при электротермическом способе получения сероуглерода.

Сушка и прокалка древесного угля производятся в сушильных аппаратах — кальцинаторах или в муфельных печах при температуре до 900 °С, которая создается топочными газами при сжигании природного газа (рис. 36).

Древесный уголь с распределительного транспортера 1 сбрасывается в бункер-накопитель 2. Из бункера уголь по устройству 3 поступает в шлюзовый затвор 4, из которого подается в сушильный аппарат (кальцинатор) 5. После заполнения углем шлюзового затвора шибер на устройстве 3 закрывается.

Сушка и прокалка древесного угля в кальцинаторе осуществляются за счет прохождения через слой угля горячих топочных газов, получаемых при сжигании природного газа в специальной горелке 8, смонтированной в камере горения кальцинатора. Воздух к горелке подается вентилятором 7.

Количество воздуха должно быть рассчитано так, чтобы избежать избытка кислорода в топочных газах и, следовательно, выгорания угля в кальцинаторе. Соотношение газ–воздух поддерживается в пределах 1:10.

Слой угля в кальцинаторе по высоте условно разделяется на три зоны, отличающиеся по степени нагрева. В верхней зоне (подогрев угля и охлаждение топочных газов) температура не должна превышать 150 °С. В средней зоне (сушка угля) температура поддерживается на уровне 350–450 °С, а в нижней зоне (прокалка угля) — в пределах 700–900 °С.

Топочные газы, угольная пыль и летучие вещества, выделяющиеся при прокалке древесного угля, отсасываются вентилятором 10 из верхней части сушильного аппарата через пылеуловитель 9 и выбрасываются в атмосферу.

Процесс сушки и прокалки древесного угля длится 3–6 ч в зависимости от первоначальной влажности угля.

Подготовительный древесный уголь по мере необходимости выгружается из кальцинаторов через разгрузочное устройство в переносные бункеры 6, которые перемещаются к реакторам электрокарами или по рельсовому пути.

Для использования угля мелкой фракции (7–12 мм) вторично отгрохоченный уголь подается в специально выделенную для этой цели муфельную печь, прокаливается в ней и загружается в один и тот же реактор. Этот способ прошел промышленную проверку и дал положительные результаты.

Во избежание образования взрывоопасных концентраций оксида углерода с воздухом выгрузка угля из кальцинаторов в переносные бункеры и из шлюзовых затворов в кальцинаторы, а также заполнение шлюзового затвора из бункера ведутся с поддувкой азота. Аналогично проводится сушка и прокалка угля в муфельных печах. Принципиальное отличие заключается лишь в том, что контакт между углем и топочными газами осуществляется здесь не в слое угля, а через стенку металлической трубы, по которой проходят топочные газы.

Подготовка древесного угля на ретортных сероуглеродных производствах аналогична. Некоторые отличия заключаются лишь в конструкции загрузочного бункера и способе хранения древесного угля на складе.

4.2. СИНТЕЗ СЕРОУГЛЕРОДА

Реторты представляют собой толстостенные эллиптического сечения чугунные или стальные отливки объемом около 1 м³ и высотой 3,5–3,7 м. Они устанавливаются в камерах обогрева специальных печей, снабженных горелками и работающими на природном газе или пропан-бутане.

На верхний фланец реторты крепится шлем высотой около 1,5 м с люком, через который реторта периодически загружается подготовленным древесным углем. При открытии люка поджигают продукты реакции, а образующийся при этом сернистый газ выделяется в помещение ретортного корпуса.

Жидкая сера из дозаторов поступает в вертикальные, отлитые вместе с ретортой, газификационные каналы. Проходя по каскадам двух газификаторов, сера испаряется, и перегретые до 600–750 °С пары ее попадают в зольник реторты.

Тепловой коэффициент полезного действия ретортных печей очень низкий. Это объясняется тем, что лишь небольшая часть теплоты используется на нагревание (через стенки реторты) реагентов — серы и древесного угля. Отходящие же из печи топочные газы имеют очень высокую температуру (до 900 °С), но теплота этих газов, как правило, не утилизируется.

Как и во всяком слоевом процессе, четырехметровый по высоте слой угольной шихты в реторте можно разделить на зоны, отличающиеся по степени нагрева и по физико-химическим процессам, которые в них протекают. В нижней части реторты находится первая зона, в которой выходящая из газификационных каналов сера нагревается до температуры реакции, идущей с хорошими скоростями, начиная с 850 °С. Перегретые пары серы, поднимаясь вверх, попадают во вторую зону — реакции образования сероуглерода, т. е. в тот слой древесного угля, который

нагрет до температуры 850–950 °С. Чем больше объем этой зоны по отношению к общему объему реторты, тем выше ее производительность. И, наконец, в третьей по высоте зоне происходит разогревание древесного угля и одновременно охлаждение реакционных газов, покидающих реторту с температурой 150–200 °С.

Управление ретортным процессом довольно затруднительно и требует большого опыта обслуживающего персонала.

Температуры верхней, средней и нижней зон камеры обогрева ретортных печей определяется с помощью термпар. Температурные режимы в верхней зоне печи на уровне 850–880 °С, в средней 900–940 °С и в нижней 920–960 °С поддерживаются вручную специальным рабочим, постоянно следящим за работой форсунок. Он же следит за тягой дысовых газов, которая также устанавливается вручную с помощью шиберов на дымоходах реторт (разрежение 20–25 Па) и шиберов на общем дымоходе (разрежение 100–150 Па).

Питание реторт серой осуществляется весьма примитивно и не всегда обеспечивает равномерное ее поступление в реакционный объем. Из напорных баков сера подается к дозаторам, постоянный уровень в которых поддерживается клапаном с поплавком. Из дозатора через пробки с калиброванными отверстиями струя серы течет в сифоны газификационных каналов реторты. Меняя пробки с различной величиной отверстий, можно варьировать количество дозируемой серы в пределах от 1,5 до 2,4 кг/мин. Однако на практике отверстия в пробках довольно быстро засоряются, и аппарату, по мере необходимости, приходится их прочищать. Таким образом, одно из главных условий высокой эффективности работы реторт — равномерная подача серы — выдерживается слабо.

Наличие небольшого избытка серы в отходящих из реторты газах (при нормальном обогреве) является обязательным условием эффективной ее работы. Но и этот параметр до сих пор определяется только приблизительно, путем отбора пробы газа из специального отверстия на газоходе. Для этого лист картона 2–3 раза в смену подносится к отверстию на газоходе. Вынимается штырь, закрывающий отверстие, и струя газа, ударяя в лист картона, оставляет на нем пятно прилипшей серы. При избытке серы пятно получается липкое, с подтеками. Нормальным пятном считается чуть липкое, лоснящееся. Сухое пятно указывает на недостаток серы. Описанный способ контроля и регулирования подачи серы в реторту в небольшой степени обеспечивает достижение высокой ее производительности.

Возможность автоматического управления процессом синтеза сероуглерода в ретортах заложена в перерабатывающей способности слоя древесного угля. Если количество дозируемой серы находится в правильном соотношении с перерабатывающей способностью угля, то температура отходящих из реторты газов держится на постоянном уровне, несколько снижаясь после загрузки реторт углем. Если температура газов растет, дозировка серы должна автоматически уменьшаться, а по достижении нижнего предела — увеличиваться.

Таблица 30. Зависимость элементарного состава древесного угля от его подготовки

Подготовка угля	Состав, % (масс.)			
	углерод	водород	кислород и азот	прочие элементы
Обжиг при 350 °С, содержание влаги 6%	70,0	4,3	24,2	1,5
Обжиг при 350 °С, содержание влаги 0,5%	74,2	3,8	20,5	1,5
Обжиг при 350 °С, прокалка до 550 °С	92,0	2,1	3,9	2,0

Древесный уголь должен загружаться в реторты строго по установленному графику с интервалом в 3 ч. В течение суток газификационная реторта перерабатывает около 400 кг сухого угля, или 2 м³. Таким образом, за каждую загрузку необходимо внести около 50 кг угля, что соответствует примерно четверти объема реторты.

Синтез сероуглерода идет гораздо эффективнее, т. е. с большими выходами основного продукта и со значительно меньшими количествами побочных продуктов, при работе на древесном угле хорошего качества и надлежащей его подготовке. Это можно проиллюстрировать расчетом по элементарному составу древесного угля различной подготовки (табл. 30).

Вполне понятно, что состав образующейся в реакторе ПГС будет различным в зависимости от качества загружаемого в него угля. Примерный состав ПГС приведен в табл. 31, из которой следует, что чем лучше подготовлен уголь и чем меньше в реакторе образуется побочных продуктов, тем выше выход сероуглерода по сере.

Качество предварительной прокалки древесного угля существенно влияет как на состав, так и на количество побочных продуктов, образующихся в реторте (табл. 32).

Таблица 31. Зависимость состава продуктов реакции от подготовки древесного угля

Подготовка угля	Состав *				
	сероуглерод	сероводород	сероокись углерода	оксид углерода	диоксид углерода
Обжиг при 350 °С, содержание влаги 6%	78,6	14,6	1,1	0,9	4,8
Обжиг при 350 °С, содержание влаги 0,5%	64,0	26,5	1,1	1,9	6,5
Обжиг при 350 °С, содержание влаги 0,5%	82,1	12,4	1,0	0,7	3,8
Обжиг при 350 °С, прокалка до 550 °С	68,9	23,2	1,0	1,6	5,3
	93,1	5,92	0,67	0,02	0,29
	86,66	12,28	0,79	0,04	0,45

* Верхняя цифра означает содержание продукта в % (масс.), нижняя — в % (об.).

Таблица 32. Зависимость количества образующихся побочных газообразных продуктов (в м³ на 1 т сероуглерода) от температуры прокалики древесного угля

Продукты	Температура прокалики, °С					
	300	400	500	600	700	800
Сероводород	128,8	87,5	60,1	42,1	30,8	23,0
Серовоскис	43,3	26,3	10,7	4,2	3,4	2,1
углерода						
Оксид углерода	15,2	8,9	3,8	1,5	1,2	0,7
Азот	28,1	15,5	7,0	2,7	2,2	1,3
Всего	215,4	138,2	81,6	50,5	37,6	27,1

Чем меньше куски угля, тем большей геометрической поверхностью (без учета внутренней поверхности пор) они обладают. Поверхность, отнесенная к единице объема, называется удельной поверхностью. В производстве выгоднее использовать более мелкий древесный уголь, имеющий большую удельную поверхность, так как внешняя поверхность частиц угля примерно обратно пропорциональна квадрату их среднего диаметра. Однако использованию в ретортном производстве мелких фракций древесного угля препятствует резко возрастающее с увеличением полидисперсности угля гидродинамическое сопротивление слоя, затрудняющее проникновение паров серы сквозь его толщину. За последние 25 лет неоднократно изменялись нижние пределы фракций древесного угля. К настоящему времени сложилась практика применения древесного угля с размерами частиц 12 мм, хотя предпринимаются попытки использовать древесный уголь фракции 5—7 мм.

4.3. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ПГС

Выходящие из реактора (реторты или электропечи) технологические газы содержат кроме сероуглерода ряд побочных продуктов и свободную серу. Для извлечения сероуглерода из ПГС она проходит сложную систему аппаратов отделений конденсации, охлаждения ПГС и адсорбции.

Прежде чем подать газы в конденсаторное отделение, из них должна быть удалена свободная сера. Эта технологическая операция осуществляется в аппаратах, называемых сероуловителями.

Сероуловитель должен обеспечивать максимально возможное извлечение серы из газа, непрерывный ее отвод при постоянном уровне серы в аппарате. Возможность сифонирования серы через выводное устройство должна быть полностью исключена. Несмотря на некоторые конструктивные различия, все сероуловители, работающие в периодическом процессе, относятся к аппаратам барботажного типа, в которых выходящие из реактора газы барботируют через слой жидкой серы.

Обеспечение наиболее полного извлечения серы из реакционных газов решается, главным образом, конструкцией барботера. Прежде всего,

он должен быть установлен горизонтально, так как даже при очень небольшом перекосе газ пойдет одной стороной. Чем больше периметр барботера и мельче зубцы, тем при прочих равных условиях легче обеспечить пузырьковый режим прохождения газа, а не струйный.

Увеличение периметра достигается за счет расширения погружной части барботера. Высоту и шаг зубцов обычно принимают равными 20—30 мм. Глубина погружения барботеров в жидкую серу составляет для реторт 30—50 мм, а для электропечей 80—100 мм.

Выделяющаяся из ПГС сера задерживается в сероуловителе и непрерывно отводится из него через переливное устройство.

Сероводород и сероуглерод, барботируя через серу, интенсивно с ней перемешиваются, и сера на выходе из переливного устройства часто воспламеняется при соприкосновении с воздухом. Для предотвращения загораний применяют различные средства. Можно дегазировать серу, дав ей спокойно отстояться. Иногда удлиняют путь ее прохождения через серные затворы. Хорошие результаты обеспечивает последовательное соединение двух серных затворов после каждого сероуловителя.

Сероуловители снабжаются рубашками для пара или перегретой воды. В рабочем состоянии сероуловителя сера в нем застыть не может, так как в аппарате выделяется теплота за счет охлаждения ПГС, и назначение рубашки сводится к поддержанию в аппарате постоянной температуры серы. При этом пар или перегретая вода отводят часть теплоты. Это необходимо для предотвращения перегрева серы и ее загустевания. На время остановок реактора на чистку или по другим причинам рубашка обеспечивает поддержание в сероуловителе необходимой температуры во избежание застывания серы.

Все же при стабильной высокой производительности электропечи из-за небольшой длины газохода от печи до сероуловителя оказывается невозможным снизить температуру ПГС до требуемой величины и обеспечить хорошую работу сероуловителя. В таких случаях, если возможно, газоход удлиняют, либо снабжают его рубашкой для пара или перегретой воды, либо делают и то и другое одновременно. Перегретая вода предпочтительнее пара, так как она обеспечивает более надежный и равномерный обогрев аппаратуры.

Сероуловитель для электропечей представлен на рис. 37. Дополнительный пучок труб, установленный на выходе из сероуловителя, на практике часто заменяют металлической сеткой, назначение которой задерживать уголь, попадающий в сероуловитель вместе с технологическими газами при резком повышении давления в электропечи.

Технологическая схема сероулавливания электротермического сероуглеродного производства представлена на рис. 38. Процесс сероулавливания осуществляется следующим образом. Газообразные продукты из верхней части электропечи 1 отводятся по газоходу 2 в сероуловитель 3; газоход от электропечи имеет водяную рубашку 4, в которой циркулирует охлаждающая вода. Сероуловитель представляет собой горизонтальную цилиндрическую емкость. Две трети цилиндрической

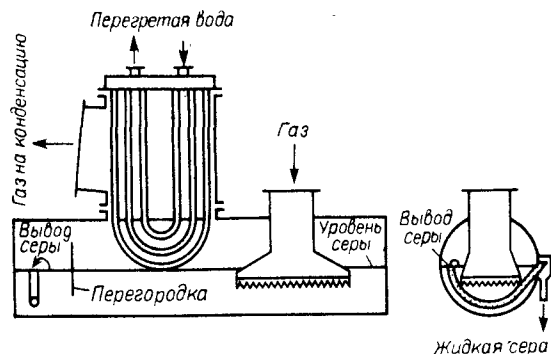


Рис. 37. Сероуловитель для электропечей.

поверхности сероуловителя имеют снаружи рубашку, куда подается пар или перегретая вода. Уровень жидкой серы в сероуловителе поддерживается постоянным. Температура серы в нем регулируется в пределах 125–150 °С посредством паровой рубашки или изменением количества подаваемой воды для охлаждения газохода. Опорожнение сероуловителя осуществляется через нижний штуцер. Для дегазации его предусмотрен подвод азота.

Сконденсированная из ПГС сера по переливному устройству через сифон сливается в бак и оттуда направляется на фильтрование, а остальные газы по наклонному газоходу 5 направляются в конденсатор 6.

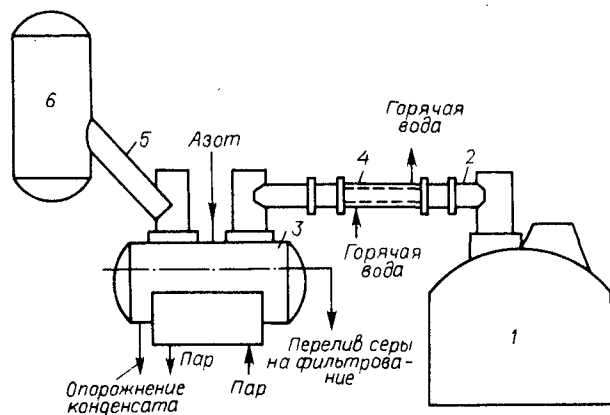


Рис. 38. Принципиальная технологическая схема сероулавливания электротермического сероуглеродного производства:

1 - электропечь; 2, 5 - газоходы; 3 - сероуловитель; 4 - рубашка газохода; 6 - конденсатор.

Первичная конденсация сероуглерода основана на охлаждении газовой смеси, очищенной от серы, ниже температуры, соответствующей точке росы сероуглерода.

Если охлаждать чистые пары сероуглерода при атмосферном давлении, конденсация происходит при температуре кипения (46, 25 °С). В смеси же с газами и парами других веществ конденсация сероуглерода начинается лишь при такой температуре, когда парциальное давление паров сероуглерода в ПГС станет равным давлению его насыщенных паров при той же температуре. С увеличением давления температура конденсации паров повышается, а с уменьшением давления понижается.

Следовательно, полнота конденсации при охлаждении паров какой-либо жидкости зависит от трех факторов: конечной температуры охлаждения ПГС (рис. 39), парциального давления паров этой жидкости в ПГС при данной температуре и от общего давления ПГС, при котором идет процесс конденсации. Влияние этих факторов на конденсацию сероуглерода видно на рис. 40, где представлена зависимость давления паров сероуглерода от температуры.

Допустим, что в составе ПГС, поступающей из реактора на первичную конденсацию и имеющей температуру 800 °С, содержится по объему 85,5% сероуглерода и 14,5% побочных неконденсирующихся газов. В этом случае парциальное давление паров сероуглерода в ПГС будет равно 86,66 кПа, а остальных газов - 14,66 кПа (рис. 40, точка А).

Процесс охлаждения ПГС в конденсаторе (условно считая, что давление в нем равно атмосферному) на графике будет соответствовать отрезку АВ. Когда ПГС охлаждается до 40,5 °С (точка В), давление паров сероуглерода достигнет насыщения и начнется конденсация.

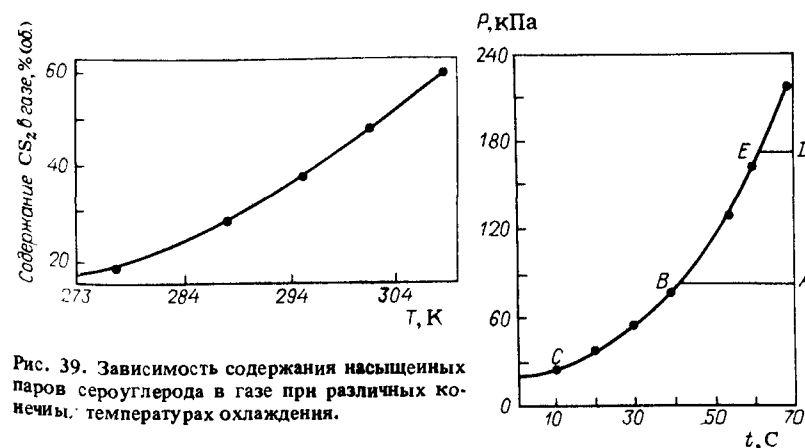


Рис. 39. Зависимость содержания насыщенных паров сероуглерода в газе при различных конечных температурах охлаждения.

Рис. 40. Зависимость давления паров сероуглерода от температуры.

Процесс конденсации на графике выражается отрезком *BC*. От конечной температуры охлаждения ПГС в ходе конденсации зависит парциальное давление несконденсировавшихся паров сероуглерода в газах, отходящих из конденсатора. Например, если ПГС охладить до 10 °С, то парциальное давление паров сероуглерода составит 27 кПа, а в отходящих газах будет около 27% (об.) сероуглерода. Если же охлаждать ПГС того же состава, но при повышенном давлении, например при 200 кПа, то парциальное давление паров сероуглерода в исходной смеси при 80 °С будет 173 кПа (точка *D*). Тогда при охлаждении ПГС (отрезок *DE*) конденсация начнется при 62 °С (точка *E*), а при конечной температуре охлаждения 10 °С (точка *C*) в ПГС останется вдвое меньше сероуглерода, чем в процессе конденсации при атмосферном давлении.

Таким образом, зная давление, исходный количественный состав [содержание сероуглерода в % (об.)] и конечную температуру охлаждения ПГС, можно, пользуясь кривой зависимости давления паров сероуглерода от температуры, рассчитать, сколько сероуглерода может быть сконденсировано из ПГС любого состава.

Парогазовая смесь входит в конденсатор при 60–100 °С и охлаждается до 5–15 °С. При прохождении через конденсатор 1 т сероуглерода выделяется около 420 000 кДж теплоты, за счет охлаждения и, главным образом, конденсации сероуглерода. Лишь 8000–12 000 кДж выделяется при охлаждении сопутствующих неконденсирующихся газов. Охлаждение ПГС можно вести водой, но лучше использовать рассол. Выше указывалось, что количество побочных газообразных продуктов, образующихся в реакторе (реторте или электропечи), зависит только от качества подготовки угля, т. е. от конечной температуры его обжига или прокалики и от содержания в нем влаги. Поэтому, зная качество используемого угля, можно довольно точно определить количество образующихся неконденсирующихся газов и их влияние на конденсацию сероуглерода. Из рис. 41 следует, что повышение температуры не столь сильно ухудшает конденсацию сероуглерода, как увеличение количества неконденсирующихся газов в ПГС. При водяном охлаждении температура отходящих из конденсаторов газов колеблется в пределах от 5 °С (зимой) до 20 °С (летом). При этом количество уносимого сероуглерода

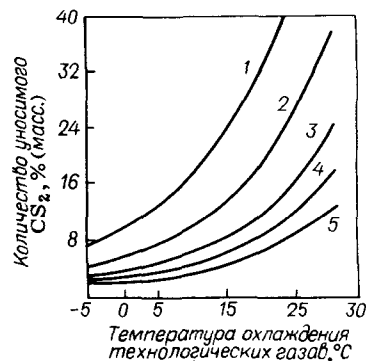
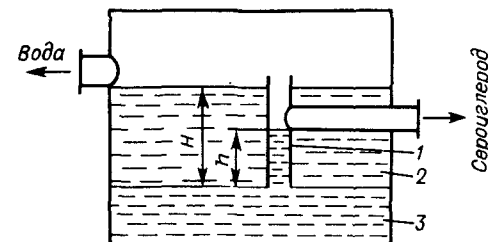


Рис. 41. Зависимость количества несконденсированного сероуглерода от температур прокалики древесного угля и охлаждения технологических газов.

Температура прокалики древесного угля (в °С): 1 – 400; 2 – 500; 3 – 600; 4 – 700; 5 – 800.

Рис. 42. Схема разделения и отвода сероуглерода и воды по принципу флорентийского сосуда:

1 – вертикальная труба; 2 – слой воды; 3 – слой сероуглерода.



летом возрастает в 2–3 раза. Такой же эффект дает снижение температуры подготовки угля на 200 °С.

До внедрения сероотделения в промышленности использовались лишь конденсаторы смешения. В них ПГС после реактора барботирует через проточную воду, при этом более тяжелый сероуглерод оседает на дне конденсатора и через специальное сливное устройство выводится на склад сероуглерода-сырца.

Сливное устройство работает по принципу флорентийского сосуда для несмешивающихся жидкостей. Непрерывный отвод сероуглерода осуществляется по следующей схеме (рис. 42): под давлением воды сероуглерод поднимается по трубе 1, причем высота столба его *h* уравнивается высотой столба воды *H*.

Отношение высот столбов двух жидкостей во флорентийском сосуде обратно пропорционально их плотностям. Для рассматриваемого случая $H:h = 1,26 : 1,0$. Если на высоте *H* сделать выход для воды, а по высоте *h* – выход для сероуглерода, то сколько бы ни приливали сероуглерода или воды, столько же их будет убывать через переливы, а высоты слоев воды и сероуглерода останутся неизменными.

Конденсаторы смешения имеют ряд существенных недостатков: в них образуется большой объем сточных вод, насыщенных сероуглеродом и сероводородом, очистка которых сложна; со сточными водами теряется значительное количество сероуглерода; обслуживающий конденсаторы персонал имеет открытый контакт со сточными водами; внутри конденсатора накапливается шлам, который удаляется из него вручную.

В настоящее время конденсаторы смешения полностью вытеснены безводными конденсаторами как в ретортном, так и в электротермическом процессах.

Безводный конденсатор для реторт (рис. 43) представляет собой горизонтальный барабан 5 длиной около 2 м и диаметром 400–500 мм, заполненный сероуглеродом немного более чем наполовину. Газ из сероуловителя 3 по газоходу 10 попадает в барботер 10, расположенный по всей длине аппарата и имеющий форму опрокинутого корыта. Барботер погружен в сероуглерод на 80–100 мм. По всему его периметру сделаны зубцы с высотой и шагом около 30 мм. Газ барботирует через жидкий сероуглерод и проходит в трубчатый теплообменник 4, где конденсируется основная масса сероуглерода, стекающая в нижний барабан.

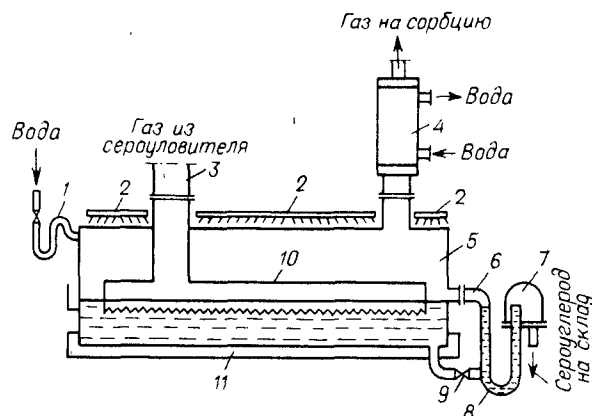


Рис. 43. Безводный конденсатор сероуглерода для реторт:

1 — трубопровод для воды; 2 — перфорированная труба; 3 — газоход; 4 — трубчатый теплообменник; 5 — горизонтальный барбан; 6 — трубопровод; 7 — смотровой фонарь; 8 — гидравлический затвор; 9 — кран; 10 — барботер; 11 — поддон.

Сероуглерод непрерывно отводится на склад по трубопроводу, имеющему гидравлический затвор 8 и смотровой фонарь 7. Полезно барбан орошать водой, подаваемой по перфорированной трубе 2 и собираемой в поддон 11. В случае необходимости опорожнить конденсатор его заполняют водой по трубе 1, а сероуглерод спускают через кран 9. Заполнение конденсатора водой в целях безопасности производится при каждой длительной остановке, например во время смены или чистки реторт.

О работе конденсатора судят по температуре выходящего из него газа, которая не должна превышать 20°C даже летом. Температура жидкого сероуглерода в барабане 5 обычно колеблется от 25 до 35°C . Некоторое повышение ее не опасно и указывает лишь на хорошую работу реторты.

Для реакторов большой мощности, например электропечей, используют конденсатор, представляющий собой вертикальный кожухотрубчатый теплообменник с присоединенной снизу емкостью для жидкого сероуглерода. В межтрубное пространство теплообменника подается охлажденная вода с температурой не выше 5°C . В нижней части аппарата имеется барботер, опущенный в слой жидкого сероуглерода. Уровень сероуглерода постоянный и поддерживается с помощью перелива. Для дополнительного охлаждения сконденсировавшегося сероуглерода в нижней части расположен змеевик, в который поступает охлажденная вода. Под барботером установлена тарелка колпачкового типа.

Работа конденсатора осуществляется следующим образом. Поступающая в аппарат парогазовая смесь барботирует через слой жидкого сероуглерода сначала в нижней части конденсатора, а затем на тарелке и после этого проходит снизу вверх по трубкам теплообменника.

Сконденсировавшийся сероуглерод непрерывно собирается в нижней части аппарата и отводится через сливное устройство на склад сырья.

Наряду с описанной конструкцией применяются конденсаторы (рис. 44), состоящие из двух горизонтальных труб 1 и 2 диаметром 500–600 мм и длиной до 5 м, соединенных между собой газоходом 3. Внутри каждой трубы проходит вертикальная перегородка 4 длиной четыре метра и высотой 250 мм с пилообразным нижним краем. Газ сначала барботирует в первом барабане, а затем поступает в барабан 2, где снова барботирует через сероуглерод и лишь затем направляется в трубчатый теплообменник 5. Периметр барботажа обычно составляет 9–12 м, поверхность охлаждения теплообменника 5 — 16–20 м^2 . Снаружи барабаны конденсатора орошаются водой, стекающей в поддоны, а затем в канализацию.

О работе конденсатора судят по температуре стенок и по количеству сероуглерода, стекающего через смотровой фонарь.

Технологические газы, пройдя конденсаторное отделение, уносят некоторое количество сероуглерода, которое не удастся извлечь при первичной конденсации.

Вторичная конденсация сероуглерода осуществляется на установках „глубокого“ (термин справедлив для технологии сероуглеродных производств) охлаждения, с использованием рассола. Применяются охладители газов различной конструкции. Используется, например, аппарат, представляющий собой горизонтально расположенный 12-ти метровый стальной короб, состоящий из шести секций. В каждой секции установлены пластинчатые калориферы, по которым циркулирует рассол (CaCl_2), получаемый со специальной холодильной установки. Температура рассола — минус 15 – 20°C ; общая поверхность охлаждения — 1500 м^2 . Газовые коммуникации позволяют подводить газ в охладитель попеременно с обоих концов (для периодического оттаивания намерзающей на

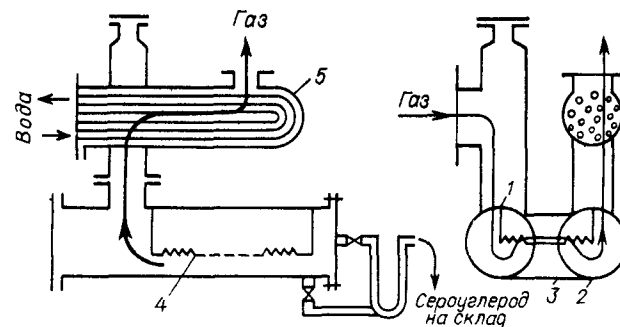


Рис. 44. Конденсатор сероуглерода для электропечей:

1, 2 — барабаны; 3 — газоход; 4 — вертикальная перегородка; 5 — холодильник.

калориферах влаги). Обычно четыре секции работают на охлаждении рассолом, а две остаются на оттаивании.

В настоящее время на отечественных электротермических сероуглеродных производствах охладители газов секционного типа с калориферами заменены на кожухотрубчатые холодильники. Новое оборудование намного компактнее, проще в обслуживании и долговечнее в эксплуатации.

ПГС после конденсаторного отделения направляется в первую ступень установки глубокого охлаждения. Проходя в межтрубном пространстве холодильника, газы охлаждаются рассолом (раствор CaCl_2), циркулирующим по трубкам. Сконденсировавшийся сероуглерод отводится на склад, а ПГС проходит во вторую ступень. Холодильники первой и второй ступеней установки соединены последовательно по ходу ПГС и параллельно по ходу хладагента. На газовой линии имеется байпас, обеспечивающий возможность выключения из работы первой или второй ступени в случае намерзания влаги, которую несет в себе ПГС. Для лучшей организации теплообмена схема обвязки холодильников позволяет организовать прямоточную или противоточную подачу хладагента.

После вторичной конденсации сероуглерода технологические газы, состоящие в основном из сероводорода, а также других неконденсирующихся газов (CO , CO_2 , COS и азота), направляются на адсорбционную установку. В этом газе осталось еще небольшое количество сероуглерода, которое экономически выгодно из них извлечь, адсорбирав его активным углем.

Из газов сероуглеродного производства активным углем сероуглерод поглощается лучше, чем все остальные компоненты. В начальный период адсорбции поглощаются все газы, но к моменту насыщения угля они вытесняются сероуглеродом. Благодаря этому можно провести избирательную адсорбцию почти всего сероуглерода, что составляет до 3% общей выработки цеха.

У различных активных углей статическая активность по сероуглероду достигает 40–50%, т. е. при достижении равновесия 1 кг адсорбента может поглотить 0,4–0,5 кг сероуглерода. Статическая активность падает с увеличением температуры процесса и повышается с увеличением концентрации сероуглерода в ПГС. В производственных условиях нецелесообразно вести процесс с насыщением активного угля до его статической активности, так как при этом проскок сероуглерода через слой сорбента, т. е. его потери будут недопустимо велики.

Процесс поглощения ведут до момента появления за слоем заранее установленной величины допустимого проскока, после чего слой сорбента считается насыщенным. Количество сероуглерода, сорбируемое при этом единичной массы угля, характеризует его динамическую активность. Динамическая активность угля АР-3 по сероуглероду при скоростях и концентрациях ПГС, характерных для производства, и температуре до 30 °С колеблется от 25 до 40%, если принять величину допустимого конечного проскока сероуглерода в отходящих газах 0,5% (об.).

Повышение концентрации сероуглерода в смеси и увеличение слоя угля приводит к росту его динамической активности. Повышение температуры угля до 40 °С и увеличение скорости прохождения через него ПГС до 0,03 м/с несколько снижает динамическую активность слоя сорбента. Увеличение влажности угля понижает динамическую активность угля, причем особенно резко, начиная с содержания влаги более 45%. Практически адсорбцию сероуглерода из технологических газов часто ведут на угле с влажностью 30%, чтобы уменьшить разогревание угля, так как тепловой эффект адсорбции сероуглерода активным углем очень велик и равен 52,5 кДж/моль.

На поверхности активного угля происходит частичное окисление сероводорода и других серосодержащих продуктов, и при многократном использовании угля на нем постепенно накапливается сера и незначительное количество кислоты.

При длительной эксплуатации количество серы на угле достигает 9–12%, после чего рост содержания общей серы замедляется. Динамическая активность угля при этом снижается. Уголь можно регенерировать химически, путем отмывки серы 8–10% раствором сернистого натрия, циркулирующим через слой сорбента 20–24 ч, либо 3–4 кратной заливкой угля этим раствором, с выдержкой в общей сложности около суток.

После насыщения активного угля сероуглеродом производится десорбция сероуглерода острым паром.

Конструктивно адсорбер представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 1000–3000 мм с ложным днищем, на котором помещается слой угля АР-3 высотой 1600–2000 мм. Точные габариты аппарата рассчитываются исходя из количества и состава ПГС, режима работы и насыпной массы угля АР-3, которая колеблется от 540 до 600 кг/м³. Так как диаметр отверстий в ложном днище больше, чем диаметр частиц активного угля, то перед загрузкой угля на днище укладывается подушка из колец Рашига и гравия.

Газ обычно вводится сверху и выводится снизу аппарата.

Острый пар при десорбции подается по перфорированной кольцевой трубе под ложное днище. Аппарат снабжен несколькими термометрами, расположенными на различной высоте, манометром для измерения давления; имеется люк для загрузки активного угля и боковой люк для его выгрузки. Для охлаждения угля адсорбер может быть снабжен змеевиком из легированной стали либо штуцерами для заливки его водой.

Адсорбционная установка может работать по двум режимам: четырехфазному — адсорбция, десорбция, сушка, охлаждение и трехфазному — адсорбция, десорбция, охлаждение.

Четырехфазный цикл обеспечивает наиболее полное улавливание сероуглерода, однако требует значительно больших капитальных и эксплуатационных затрат. Для небольших адсорбционных установок, работающих на ПГС с высокой концентрацией сероуглерода, целесообразно использовать трехфазный цикл работы.

Применяются различные системы адсорбционных установок. Адсорбционная установка, схема которой приведена на рис. 45, состоит из двух адсорберов 1, работающих попеременно в цикле адсорбции — десорбции, холодильника-конденсатора сероуглерода 2, гидрозатвора 3 и бака для сернистого натрия 4. Переключение аппаратов с адсорбции на десорбцию производится по достижении проскока сероуглерода на уровне 3%. Десорбция ведется перегретым паром с температурой 140–150 °С. Расход пара составляет 2–2,5 кг на 1 кг отогнанного сероуглерода. Охлаждение угля производится путем подачи воды непосредственно в слой угля.

Более мощная адсорбционная установка включает в себя три аппарата, соединенных последовательно по ходу газа. Каждый аппарат-адсорбер изготовлен из нержавеющей стали, имеет диаметр 3000 мм и высоту 3600 мм. Высота слоя активного угля марки АР-3 составляет 1600 мм. Масса угля в каждом аппарате — 7–7,5 т. Количество загруженного в адсорбер угля и его активность обеспечивают поглощение сероуглерода за 1 цикл адсорбции в количестве 1200–1300 кг на одном аппарате.

В начальный период ПГС поступает (рис. 46) в верхнюю часть адсорбера 1, проходит слой активного угля и из нижней части направляется в верхнюю часть адсорбера 2, нижняя часть которого также соединена с верхней частью адсорбера 3. Из адсорбера 3 газы направляются в газгольдер 4 и оттуда на установку регенерации серы. По мере прохождения газа через адсорберы быстрее всех насыщается адсорбер 1, который отключается по достижении определенного проскока сероуглерода (или через некоторое заданное время) и ставится на десорбцию. ПГС при этом продолжает поступать во 2 и 3 адсорберы.

Десорбция осуществляется острым паром с давлением 0,3–0,4 МПа и температурой около 140 °С. Время десорбции — 2–3 ч, максимально допустимое давление в адсорбере при десорбции — 0,03 МПа.

Пары сероуглерода и воды из адсорбера направляются в систему холодильников 5. Площадь поверхности холодильников составляет 44; 16 и 2 м², при этом в два последних холодильника поступает охлажденная вода, а в первый — речная. Конденсат воды и сероуглерода через

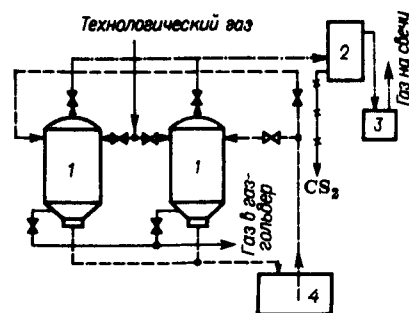
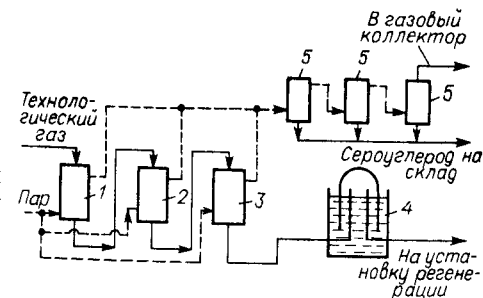


Рис. 45. Принципиальная схема адсорбционной установки:

1 — адсорберы; 2 — холодильник-конденсатор; 3 — гидрозатвор; 4 — бак для сернистого натрия.

Рис. 46. Принципиальная схема адсорбционной установки большой мощности:

1–3 — адсорберы; 4 — газгольдер; 5 — холодильники-конденсаторы.



сероуглерод. По окончании отгонки прекращают подачу острого пара в адсорбер. Охлаждение активного угля производят путем подачи в адсорбер воды. Охлаждающая вода через гидрозатвор направляется в канализацию. Охлаждение сопровождается образованием вакуума в аппарате, поэтому во избежание подсоса воздуха оставляют открытой задвижку выхода газа на холодильнике.

Во время процесса сорбции температура угля во всех точках измерения не должна превышать 40 °С.

Примерный цикл работы каждого адсорбера такой установки: насыщение 6–12 ч; десорбция 2–3 ч; охлаждение и промывка водой 3–4 ч.

4. 4. ОЧИСТКА СЕРОУГЛЕРОДА-СЫРЦА

Сероуглерод, извлеченный из ПГС в отделениях первичной и вторичной конденсации, а также путем сорбции, называется сероуглеродом-сырцом. Он представляет собой желтоватую, слегка маслянистую жидкость плотностью 1270–1280 кг/м³, с отвратительным запахом. Желтизну сероуглероду-сырцу придает растворенная в нем сера в количестве от 0,5 до 5,0%. Запах сырца обусловлен растворенным в нем сероводородом с содержанием до 0,2%.

Готовый продукт — товарный сероуглерод должен соответствовать показателям качества ГОСТ 19213–73 (с изменением №1).

Для этого сырец подлежит очистке от серы и сероводорода.

В основу технологии очистки положены следующие операции: сепарация (отделение) сероводорода путем нагревания сероуглерода до температуры кипения; дистилляция с выделением серы в виде кубового остатка; промывка сероуглерода раствором щелочи для удаления следов сероводорода.

Дистилляционное отделение современных ретортных и электротермических сероуглеродных производств оснащено установками непрерывного действия. Технология очистки сероуглерода хорошо отработана, и дистилляционные отделения, оснащенные однотипным оборудованием, работают стабильно.

Напорный бачок. Это — сосуд небольшого объема, работающий по принципу флорентийского сосуда. Служит для разделения сероуглерода и воды. Боковой штуцер бачка соединен с линией поступления

сероуглерода и снабжен краном для регулировки подачи сероуглерода. Выводная труба опущена в аппарате почти до дна и имеет воздушник, поднимающийся под крышку бачка, соединенную в свою очередь с гидрозатвором. На случай переполнения бачка имеется переливной трубопровод для отвода избыточного сероуглерода на склад. При нормальной работе устанавливают подачу сероуглерода, одинаковую с его расходом. На переливном трубопроводе имеется смотровое стекло для контроля и регулировки подачи сероуглерода.

Отделитель сероводорода. Колонна (рис. 47) имеет кубовую часть 1 диаметром около 500 мм и высотой 750 мм, внутри которой помещен змеевик 2 для подогрева сероуглерода паром, и насадочную цилиндрическую часть 3 диаметром 350–420 мм и высотой 3000–3600 мм с сложным днищем, на которое помещены кольца Рашига 4 размером 25 × 25 мм. Верхняя часть аппарата снабжена крышкой со штуцерами для подачи сероуглерода-сырца, выхода газа и возврата сконденсированного сероуглерода из обратного холодильника. Уровень сероуглерода в кубе отделителя сероводорода регулируется переливом и поддерживается постоянным. Куб сероотделителя оборудован штуцерами для отвода сероуглерода и для полного опорожнения колонны при чистке ее и ремонте.

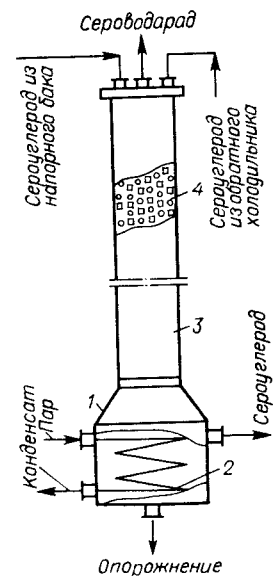


Рис. 47. Отделитель сероводорода:

1 — кубовая часть; 2 — змеевик; 3 — насадочная часть; 4 — кольца Рашига.

Сероуглерод из напорного бачка поступает в верхнюю часть колонны и стекает по кольцам Рашига. Навстречу ему поднимаются пары сероуглерода и сероводород. Происходит интенсивный теплообмен. Это позволяет нагревать сероуглерод в нижней части до температуры кипения 46–48 °С (температура кипения повышается из-за содержания в сероуглероде серы), в то время как в верхней части температура не поднимается настолько, чтобы в обратный холодильник поступало слишком много сероуглерода. Чем больше холодного сероуглерода стекает в виде флегмы, тем легче поддерживать температуру отходящего из отделителя сероводорода достаточно высокой.

Ректификационная колонна (рис. 48) состоит из нижней расширенной части — куба и собственно колонны 1, имеющей три отдельных вертикальных секции, соединенных между собой. Каждая секция имеет ложное дно и засыпается кольцами Рашига примерно на высоту 50–70 см. Верхняя крышка колонны имеет два штуцера — центральный,

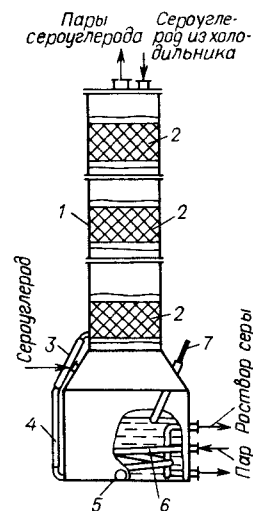


Рис. 48. Ректификационная колонна:

1 — колонна; 2 — насадка; 3 — холодильник к водомерному стеклу; 4 — водомерное стекло; 5 — кран для опорожнения колонны; 6 — паровой змеевик; 7 — термометр.

Рис. 49. Сероотделительное устройство:

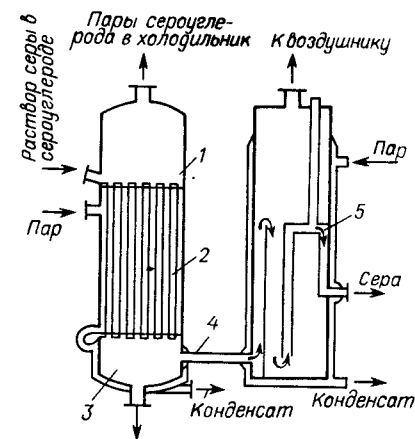
1 — колпак испарителя; 2 — паровой теплообменник; 3 — обогреваемое днище; 4 — выводная труба для серы; 5 — серый сифон.

предназначенный для выхода паров сероуглерода из колонны, и боковой — для возвращения сероуглерода из холодильника. На этой линии устанавливают смотровое стекло.

Сероуглерод из отделителя сероводорода и холодильника сероотделителя поступает в куб ректификационной колонны через U-образные трубы, выполняющие роль гидрозатворов. Куб колонны оборудуется водомерным стеклом 4, соединенным трубкой 3 с паровой фазой в первой царге колонны. Трубка снабжена холодильником для конденсации паров сероуглерода, попадающих в нее. Стекающий сероуглерод обмывает водомерное стекло, и оно никогда не загрязняется. Для опорожнения куба служит спускной кран 5.

Сероуглерод нагревается паровым змеевиком 6, целиком погруженным в него.

Вывод из куба концентрированного раствора серы в сероуглероде в сероотделительную установку сделан в виде изогнутой трубы, доходящей почти до дна аппарата. На трубке между кубом и сероотделителем



ставится пробковый кран, которым регулируется количество отводимого раствора.

Давление в ректификационной колонне измеряется специальной манометрической трубкой, установленной выше кубовой части аппарата, или с помощью иных средств КИП.

Сероотделительное устройство включает в себя испаритель сероуглерода, служащий одновременно сероплавителем, серный сифон и трубчатый холодильник. На рис. 49 изображен спаренный агрегат для отделения серы.

Испаритель сероуглерода смонтирован из трех составных частей, скрепленных между собой болтами: верхнего полового не обогреваемого колпака 1, трубчатого парового теплообменника 2 и полового обогреваемого днища 3. Испаритель и серный сифон — сообщающиеся сосуды, связанные коротким отрезком трубы 4, составляют один агрегат, который испаряет сероуглерод, плавит и удаляет серу. Концентрированный раствор серы в сероуглероде непрерывно перетекает из куба в полный верхний колпак испарителя и попадает на поверхность расплавленной серы. Сероуглерод быстро испаряется, пары его выводятся в холодильник сероотделителя, конденсируются, и жидкий сероуглерод стекает в куб колонны.

Сера плавится паром в трубках теплообменника. Уровень ее в спаренных аппаратах остается постоянным.

Излишек серы удаляется через серный сифон 5 — узкий высокий цилиндр с паровым обогревом. Внутри сифона имеется гидрозатвор, по которому сера выводится из аппарата, а газ удаляется через воздушник в холодильник сероотделителя.

Все аппараты и трубы, соединяющие их и выводящие расплавленную серу, обогреваются паром, имеющим давление 0,35–0,5 МПа.

Сероотделительный агрегат оборудуется контрольными манометрическими трубками на газовой линии от испарителя до холодильника сероотделения или иными средствами КИП.

Схема отделения дистилляции приведена на рис. 50. Сероуглерод-сырец со склада под давлением воды поступает в напорный бачок 1, размещенный на верхней площадке в здании дистилляционного корпуса и служащий одновременно водоотделителем. Избыток сероуглерода из напорного бачка направляется обратно на склад по переливному трубопроводу.

Из напорного бачка сероуглерод самотеком через смотровой фонарь 2 и U-образную трубу поступает в верхнюю часть колонки отделителя (сепаратора) сероводорода 3. Отделитель сероводорода сообщается с обратным холодильником 4, через который сероводород удаляется в общую газовую систему, соединенную с холодильником посредством гидрозатвора 5.

Нагретый в отделителе сероводорода 3 сероуглерод через U-образную трубу поступает в куб ректификационной колонны 6. Пары сероуглерода, выходящие из колонны, охлаждаются в трубчатом холодиль-

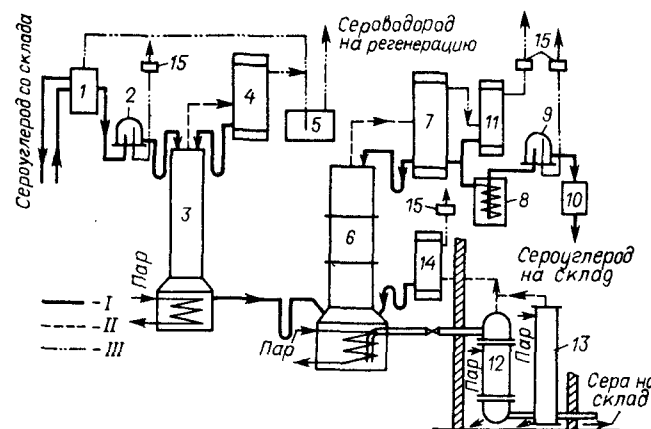


Рис. 50. Схема отделения дистилляции:

1 — напорный бачок; 2, 9 — смотровые фонари; 3 — отделитель сероводорода; 4 — обратный холодильник; 5 — гидрозатвор; 6 — ректификационная колонна; 7 — холодильник-конденсатор; 8 — змеевиковый холодильник; 10 — счетчик; 11 — хвостовой холодильник; 12 — испаритель; 13 — серный сифон; 14 — холодильник сероотделителя; 15 — воздушник; I — жидкий сероуглерод; II — пары сероуглерода; III — сероводород.

нике-конденсаторе 7, а затем жидкий сероуглерод проходит дополнительный змеевиковый холодильник 8 и через смотровой фонарь 9 и специальный счетчик 10 идет на склад.

Небольшой хвостовой трубчатый холодильник 11 предназначен для конденсации паров сероуглерода, прошедших через основной холодильник. Несконденсировавшиеся газы, практически не содержащие сероводорода, через воздушник 15 сбрасываются в атмосферу.

Куб колонны соединен с холодильником-конденсатором обратной U-образной трубкой со смотровым стеклом на тот случай, если по каким-либо причинам придется работать „на себя”, т. е. по замкнутому циклу: колонна — холодильник — колонна.

Концентрированный раствор серы в сероуглероде из куба колонны по короткому отрезку трубы с краном непрерывно выводится в испаритель 12. Из испарителя пары сероуглерода идут в небольшой трубчатый холодильник сероотделителя 14, конденсируются, и сероуглерод стекает через U-образную трубку обратно в куб ректификационной колонны.

В испарителе после отгонки сероуглерода остается расплавленная сера. Она перетекает по мере накопления в серный сифон 13 и выводится в расплавленном виде наружу в подставленные противни или перекачивается насосом в сероплавильное отделение.

Даже при нормальной эксплуатации дистилляционного отделения давление в колоннах может эпизодически повышаться, что, как правило, сопровождается выбросом серы из серосифона и ее загоранием.

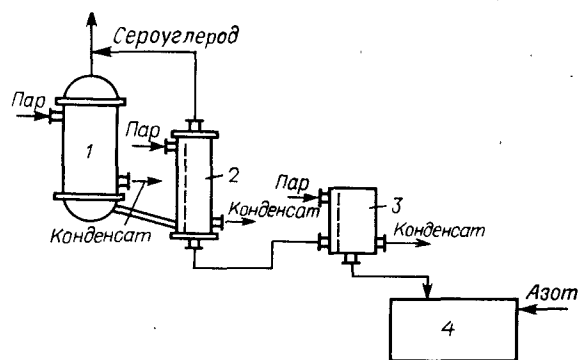


Рис. 51. Схема возврата серы из отделения дистилляции с дополнительным затвором: 1 - испаритель; 2 - серосифон; 3 - дополнительный затвор; 4 - сборник серы.

Для предотвращения загорания серы применяют следующую схему (рис. 51). Жидкая сера, насыщенная сероводородом, поступает в испаритель 1, откуда самотеком перетекает в серосифон 2. Выделяющийся в 1 и 2 сероуглерод отводится на конденсацию, а сера через дополнительный затвор 3 поступает в сборник 4, куда подается азот.

Для снятия следов сероводорода в случае плохой работы сероводородотделения и особенно при поступлении на склады регенерированного из выбросов сероуглерода применяется щелочной метод отмывки сероуглерода (рис. 52).

Сероуглерод, содержащий сероводород, давлением воды или азота равномерно подается под ложное днище щелочной колонки 1. Колонка представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 800–1200 мм и высотой 3000–4000 мм. На ложное днище укладываются кольца Рашига размером 25 × 25 мм. Аппарат заполняется раствором щелочи плотностью 1350 кг/м³. Более легкий сероуглерод всплывает через слой щелочи и освобождается от сероводорода. При этом возможны следующие химические реакции: 1) основная $H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$; 2) побочные $Na_2S + CS_2 \rightarrow Na_2CS_3$, $6NaOH + 3CS_2 \rightarrow 2Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + H_2O$.

Для лучшего диспергирования струи сероуглерода, поступающего в колонку, его подают через перфорированную трубу с диаметром отверстий 4 мм и при небольших скоростях. По

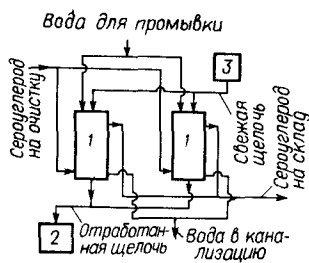


Рис. 52. Принципиальная технологическая схема щелочной очистки сероуглерода от сероводорода:

1 - щелочные колонны; 2 - бак-сборник отработанной щелочи; 3 - бак свежей щелочи.

мере работы колонки щелочь будет разбавляться водой, образующейся при нейтрализации сероводорода. Уровень щелочи в колонке будет при этом расти, а слой сероуглерода под щелочью сокращаться. Очищенный от сероводорода сероуглерод самотеком перетекает в складские емкости. При достижении щелочью плотности 1300–1310 кг/м³ колонка отключается и сероуглерод переключается на параллельную. При этом разбавленная щелочь из остановленной колонки частично сливается в бак-сборник отработанной щелочи 2, а колонка укрепляется свежей щелочью из бака 3. Останавливаемые колонки периодически промываются водой.

4. 5. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА СЕРОУГЛЕРОДА

Хранение сероуглерода. Сероуглерод хранится на специальных складах в стальных емкостях объемом 50–100 м³ под слоем воды.

На производствах сероуглерода должны предусматриваться следующие склады: 1) склад сероуглерода-сырца, рассчитанный на 5-ти суточный запас; 2) склад сероуглерода ректификата, рассчитанный на 15-ти суточный запас.

На предприятиях химических волокон, не имеющих собственного сероуглеродного производства, должен предусматриваться склад сероуглерода-ректifikата, рассчитанный на 15-ти суточный запас по мощности газоочистных сооружений.

Склады сероуглерода должны располагаться в отдельностоящих одноэтажных зданиях. Внутри здание делится на изолированные отсеки; емкость одного отсека — не более 100 т сероуглерода. При площади отсека до 100 м² допускается один выход из него наружу. При подземном способе хранения сероуглерода отсеки заглубляются в землю. Расстояние между баками в отсеках для рабочих проходов должно быть не менее 0,7 м, а в нерабочих проходах — 0,4 м. Для сбора промытого сероуглерода в каждом отсеке оборудуется приямок, соединенный через гидрозатвор с канализацией. Задвижка на линии из приямка в канализацию должна быть в закрытом состоянии и открываться только в момент мокрой уборки отсека. Из приямка сероуглерод удаляют ручным переносным насосом. Для заливки пролившегося сероуглерода водой или его тушения каждый отсек оборудован дренажной системой пожаротушения. Привод задвижки для подачи воды в эту систему, а также привода вентиляторов вынесены за стенку отсека.

Емкости для хранения сероуглерода представляют собой баки, изготовленные сварными из котельного железа толщиной не менее 10 мм. Качество металла и сварочные швы должны удовлетворять требованиям Госгортехнадзора, так как они периодически работают под давлением до 0,3 МПа.

На рис. 53 показано устройство бака. По трубе 1, идущей до дна сосуда, сероуглерод поступает в бак, вытесняя из него воду в канализацию или в бак для циркуляционной воды. По этой же трубе 1 сероуглерод

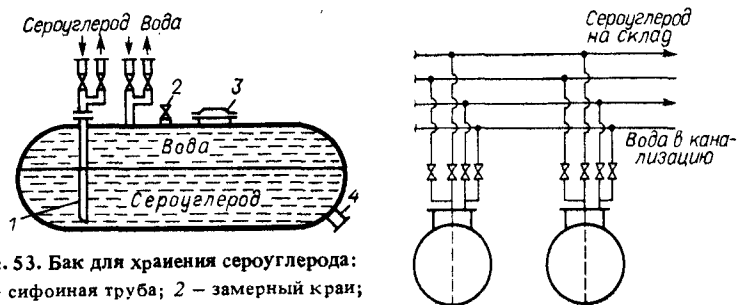


Рис. 53. Бак для хранения сероуглерода:
1 — сифонная труба; 2 — замерный край;
3 — люк; 4 — спускной штуцер.

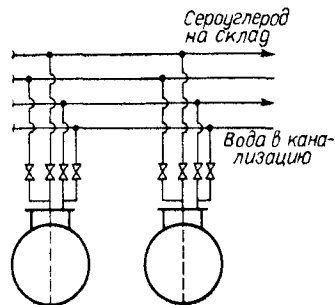


Рис. 54. Схема коммуникаций склада сероуглерода.

вытесняется, если в бак пустить воду под давлением. Кран 2 служит для измерения уровня сероуглерода метр-штоком или для установки уровня. Сверху бака находится люк 3 для осмотра состояния внутренних стенок. В нижней части имеется спускной штуцер 4 с задвижкой диаметром не менее 100 мм, через который удаляется шлам. При установке баков на фундаменте предусматривается небольшой уклон в сторону спускного отверстия.

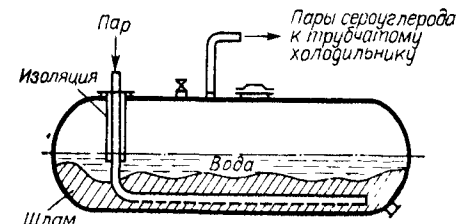
Бак имеет довольно разветвленную сеть коммуникаций (рис. 54). На общем коллекторе установлены индивидуальные краны для каждого бака. Все операции по приему и отпуску сероуглерода производятся в специальном отделении склада, куда вынесены сероуглеродные, водяные и сточные коллекторы с соответствующими кранами.

Очистка сероуглеродных баков от шлама. Из конденсаторов на склад вместе с сероуглеродом уносится шлам в количестве, зависящем от эффективности работы улавливающих серу устройств, а также от конструкции конденсаторов и способа слива из них сероуглерода. Баки периодически очищают от шлама. Сначала из них выжимают сероуглерод. Затем пропаривают шлам. Для этого из бака с помощью сифона удаляют большую часть воды. Через один из штуцеров на фланце с прокладкой вставляют изогнутую трубу, по которой вводится острый пар. Труба должна проходить как можно ближе к днищу бака, а отверстия в ней, по которым поступает пар, направляются вниз (рис. 55).

Чтобы в газовом пространстве над жидкостью не было сильно нагретых металлических поверхностей, представляющих опасность пока из бака не будет вытеснен весь воздух, верхняя часть трубы изолируется. По мере нагревания шлама из него начинают выделяться пары сероуглерода, которые через штуцер отводятся во временно присоединенный к баку трубчатый холодильник; конденсат собирается в бочки или в специальный приемник. Все соединения и аппаратура должны быть герметичными. Отгонку ведут до полного удаления сероуглерода. После этой операции шлам может быть удален через спускной штуцер.

Транспортировка сероуглерода. На небольшие расстояния сероуглерод можно передавать по трубопроводам, на большие перевозить авто- или железнодорожными цистернами.

Рис. 55. Схема отгонки сероуглерода из шлама в сырцовых баках.



По трубопроводам сероуглерод передается из склада сероуглерода-сырца в дистилляционный корпус, из дистилляционного корпуса — в склад ректификата и со склада сероуглерода-ректификата на станцию слива-налива сероуглерода и в промежуточный склад вязкого производства.

Перевозят сероуглерод в чистых стальных железнодорожных цистернах, автоцистернах, стальных бочках и канистрах. Цистерны должны быть без нижнего сливного устройства и без тамбура.

Налив и слив, а также транспортировку сероуглерода в цистернах осуществляют в соответствии с правилами перевозки огнеопасных и ядовитых грузов.

Люки цистерн, горловины бочек и канистр должны быть герметизированы прокладками и опломбированы пломбой предприятия-изготовителя.

В связи с тем, что сероуглерод тяжелее бензина, а именно бензиновые цистерны применяются для перевозки сероуглерода, его заливают в цистерны не на всю высоту.

Цистерны должны иметь по всей длине котла с обеих сторон полосы желтого цвета шириной 500 мм, а на торцевых сторонах — квадраты того же цвета размером стороны 1 м. В середине черной краской наносят предупредительную надпись „Особо огнеопасно — ядовито“, на квадратах наносят трафарет станции приписки цистерны и время очередного ремонта.

На бочки и канистры несмываемой краской по трафарету наносят маркировку с обозначениями наименования предприятия-изготовителя, наименования продукта, номера партии, массы брутто и нетто и даты изготовления.

При перевозке бочек с сероуглеродом кузов автомашины обивают мягким материалом, а между бочками, которые должны быть надежно закреплены, кладут мягкие маты. Бочки устанавливают обязательно пробками вверх и в летнее время покрывают мокрым брезентом.

4.6. УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ

В сероуглеродном производстве утилизация отходящих газов не только экономически выгодна, но и необходима по требованиям санитарии и экологии.

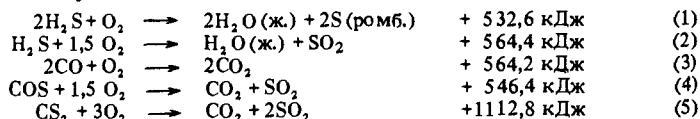
Известно несколько сравнительно простых и экономически целесообразных способов утилизации побочных продуктов: 1) окисление сероводорода до серы с повторным ее использованием в качестве сырья

или в других производствах, где требуется сера повышенной чистоты; 2) сжигание отходящих газов до сернистого ангидрида с последующей переработкой его на серную кислоту, если при этом не требуется транспортировать газ на большие расстояния; 3) получение на основе отходящих газов сернистого аммония, сульфидрата или других сульфидов, с использованием этих продуктов на месте.

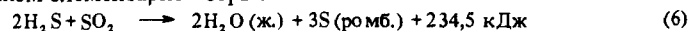
На практике чаще всего применяется первый способ. Для выбора аппаратного его оформления большое значение имеет состав и количество серосодержащих газов. В ретортном и электротермическом производствах количество отходящих газов сравнительно невелико. Оно колеблется в довольно широких пределах, зависящих от качества исходного сырья, способа извлечения сероуглерода и даже от времени года, и составляет от 50 до 100 м³ на 1 т выработанного сероуглерода. Состав газа меняется в более узких пределах и можно считать, что в газе после угольной адсорбции содержится [в % (об.)]: сероводород — 55–60; сероуглерод — 1–2; диоксид углерода — 8–12; оксид углерода — 6–8; сероокись углерода — 14–18; азот 8–12. При масляной абсорбции в газе может содержаться от 5 до 15% сероуглерода.

Теория процесса окисления сероводорода до серы изучалась многими авторами и разработана весьма хорошо.

Основываясь на составе исходных и конечных продуктов можно написать следующие суммарные химические реакции, протекающие в окислительных установках:



Получающийся сернистый газ легко реагирует с сероводородом с образованием элементарной серы:



На различных стадиях процесса, в зависимости от температурных условий, реакции могут протекать с иным тепловым эффектом ввиду образования газообразной серы, а не ромбической, а также водяных паров, а не воды. Эти реакции будут подробно разобраны в гл. 6.

Реакции окисления (3), (4), (5) протекают обычно до конца, и в выхлопных газах CO, CO₂ и C₂ отсутствуют. На течение реакции (1) оказывают влияние три основных фактора — температура, наличие катализатора и объемная скорость газовой смеси. Степень превращения сероводорода в серу при оптимальном ведении процесса может приближаться к 100%, однако на практике она колеблется в пределах 75–96%.

Скорость реакции увеличивается с повышением температуры. При 1000–1200 °С и концентрации сероводорода более 30% реакция идет при пламенном горении с объемными скоростями до 1000 объемов газовой смеси в 1 ч на один объем печи. В этих условиях с теоре-

тическим количеством воздуха степень превращения сероводорода не превышает 70%. Часть сероводорода не успевает прореагировать, а часть сгорает до сернистого газа. Быстрое охлаждение продуктов реакции увеличивает выход серы (за счет взаимодействия сероводорода с сернистым газом).

В присутствии катализатора процесс идет при значительно более низких температурах, начиная с 250 °С, но с небольшими скоростями. Степень превращения при этом значительно повышается, достигая максимальной величины в интервале 300–350 °С. С дальнейшим повышением температуры скорость реакции заметно увеличивается при одновременном постепенном снижении степени превращения вследствие неблагоприятного сдвига равновесия реакции.

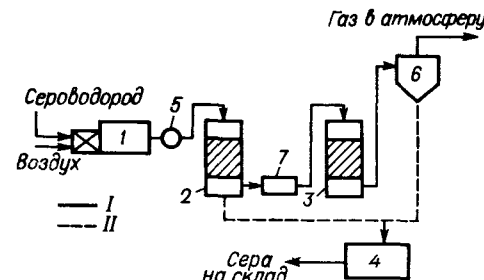
Общее выделение теплоты при сгорании отходящих газов до серы, воды и диоксида углерода составляет около 8400 кДж/м³. При проведении процесса в обычной печи Клауса выделяется 70–75% этой теплоты и лишь 25–30% выводится с продуктами реакции. Поэтому объемная скорость газовой смеси в печи Клауса не превышает 12–15. Увеличение подачи газа сопровождается недопустимым повышением температуры в печи, так как теплота не успевает отводиться.

Окисление сернистых соединений, основанное на реакциях (1) — (5), называется процессом Клауса, который имеет ряд существенных недостатков, связанных в основном с неудовлетворительными условиями протекания реакции (6). В настоящее время на всех сероуглеродных производствах используются более совершенные установки двух- или трехступенчатого окисления.

Установки трехступенчатого окисления могут иметь различные варианты технического решения. На рис. 56 представлен один из них. В камере сжигания 1 весь сероводород и сопутствующие ему газы сжигаются при температуре 700–1200 °С. Выделяющаяся теплота утилизируется в котле-утилизаторе 5. На этой ступени до 70 % сероводорода окисляется до серы по реакции (1), а остальное количество либо не успевает прореагировать, либо сгорает по реакции (2) до сернистого газа. После охлаждения газы направляются на вторую, а затем на третью ступень в камеры катализа 2 и 3, где при температуре 270–350 °С

Рис. 56. Принципиальная технологическая схема окисления сероводорода по способу полного его сжигания:

1 — камера сжигания; 2, 3 — камеры катализа; 4 — сборник жидкой серы; 5 — котел-утилизатор; 6 — фильтр; 7 — подогреватель; I — газ; II — жидкая сера.



на катализаторе выделяется дополнительное количество серы по реакции (6). Между второй и третьей ступенями газ подогревается в подогревателе 7. После очистки в аппарате 6 отходящие газы, состоящие в основном из азота, CO_2 и водяных паров, выбрасываются в атмосферу. Сера из всех аппаратов собирается в сборнике 4 и перекачивается на склад.

По второму варианту (рис. 57) одну треть сероводорода на первой ступени сжигают до сернистого ангидрида, который на второй и третьей ступени реагирует в камерах катализа с остальным сероводородом. Для поддержания необходимой температуры на третьей ступени, небольшая часть сероводорода сжигается в специальной горелке 6 до сернистого газа и смешивается с газами, идущими после второй ступени.

Для процесса регенерации серы из сероводорода большое значение имеет подбор катализатора. Для увеличения скорости реакции окисления сероводорода кислородом воздуха или для реакции взаимодействия сероводорода с сернистым газом предложены различные вещества: силикагель, железная руда, алюмосиликаты, коксы. Широкое распространение в качестве катализатора окисления сероводорода получил боксит. Химический состав боксита непостоянен и может колебаться в широких пределах. Например, тихвинские бокситы содержат Al_2O_3 – 24–53,7%, Fe_2O_3 – 15,6–46,5% и SiO_2 – 20,5–45%. С учетом развитой внутренней поверхности (до 180 м²/г) активные бокситы обладают более высокими каталитическими свойствами.

Возможность применения в качестве катализатора в процессе взаимодействия H_2S и SO_2 окиси алюминия обосновал Флеминг. Марчи и Ньюминг предложили использовать для этой цели активную окись алюминия. Все эти катализаторы нашли промышленное применение не только на сероуглеродных производствах, но и на ряде других, где из сероводорода получают элементарную серу.

Ретортные и электротермические сероуглеродные заводы оснащаются упрощенными установками двухступенчатого окисления сероводорода (рис. 58). Работа установки осуществляется следующим образом.

Газ из газгольдера 1 через гидрозатвор 2 поступает в горелку 3 камеры сжигания (первая ступень) 4. Она представляет собой цилиндрический аппарат, футерованный изнутри шамотным кирпичом. Через

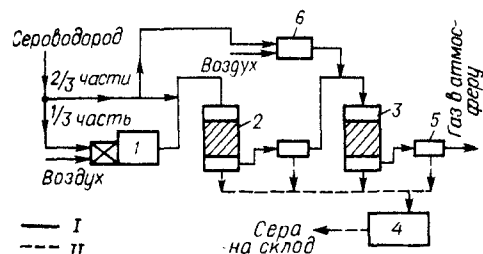


Рис. 57. Принципиальная технологическая схема окисления сероводорода по способу деления его на части;

1 — камера сжигания; 2, 3 — камеры катализа; 4 — сборник серы; 5 — охладитель газа; 6 — горелка; I — газ; II — жидкая сера.

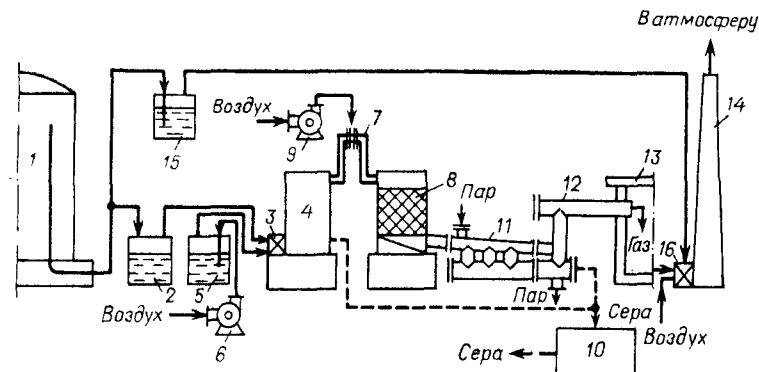


Рис. 58. Принципиальная технологическая схема регенерации серы (двухступенчатая):

1 – газгольдер; 2, 5, 15 – гидрозатворы; 3 – горелка; 4 – камера сжигания; 6 – воздуходувка; 7, 12 – газоходы; 8 – камера катализа; 9 – вентилятор; 10 – серосборник; 11 – конденсатор серы; 13 – камеры серного цвета; 14 – дымовая труба; 16 – печь конечного сжигания.

второй гидрозатвор 5 на горелку 3 воздуходувкой 6 подается воздух. Горелка – инжекционного типа, газ в ней инжектируется струей воздуха. Количество воздуха задается по количеству подаваемого газа в соотношении 2:1. В камере сжигания часть сероводорода, а также сероуглерод и сероокись углерода сжигаются при температурах 700–900 °С без катализатора, – реакции (2), (4) и (5).

Реакционные газы по газоходу 7 отводятся в камеру катализа 8. Так как при прохождении через газоход должно быть обеспечено снижение температуры газов до 300–350 °С, он имеет П-образную форму со специальными ребрами для увеличения поверхности охлаждения. Возможно охлаждение газохода воздухом, подаваемым вентилятором 9. При охлаждении газов пары серы начинают конденсироваться, и жидкая сера во избежание попадания ее на катализатор отводится через серный затвор в серосборник 10. Камера катализа, аналогичная по форме камере сжигания, представляет собой миниатюрную печь Клауса. Дно камеры имеет наклон для стока серы. Катализатор помещается на колосниках и заполняет камеру примерно на 90% объема. В камере при температуре 300–350 °С происходит каталитическое взаимодействие оставшихся в продуктах сгорания исходных серосодержащих газов. В результате реакции образуется элементарная сера и пары воды:



Из камеры катализа газы и пары серы поступают в конденсатор 11, оснащенный паровой рубашкой. В нем ПГС охлаждается до температуры 130–150 °С, а содержащаяся в смеси сера конденсируется. Жидкая сера через сифон стекает в сборник 10. Несконденсировавшиеся газы и

пары по обогреваемому газоходу 12 поступают в камеры серного цвета 13, где завершается реакция взаимодействия сероводорода с сернистым ангидридом. Сера со стен и пола камер серного цвета удаляется периодически. Газы (азот, CO_2) и часть водяных паров с небольшим количеством H_2S и SO_2 , прошедшие камеры серного цвета, выбрасываются в атмосферу через трубу 14.

Камеры серного цвета расположены в два параллельных ряда, работающих попеременно. Они выполняются из кирпича, с легкой кровлей из железобетонных плит, и состоят из 4–5 секций, разделенных перегородками с чередующимися нижними и верхними окнами. Общая длина камер — 10–15 м, высота — 2–4 м. В боковых стенах камер имеются специальные проемы, закрываемые свободно вставленными деревянными щитами. Щели промазываются глиной, и в случае возможного хлопка газа в камерах щиты вылетают, предохраняя стены и кровлю от разрушения.

При чистке камер серного цвета, ремонте или отключении установки регенерации серы побочные газы направляются по байпасу из газогондера через затвор 15 в печь конечного сжигания 16, где сжигаются в избытке воздуха до сернистого ангидрида, и выбрасываются в атмосферу через дымовую трубу 14.

На упрощенных установках двуступенчатого окисления степень извлечения серы достигает 80%. Это происходит из-за их несовершенства, не позволяющего хорошо регулировать процесс. Обычно для предотвращения проскока сероводорода процесс ведут с некоторым избытком воздуха. Как показали результаты обследований двуступенчатых установок, в отходящих газах при правильном режиме содержится незначительное количество сероводорода и 3–6% сернистого газа. При разлаженном режиме проскок сероводорода может достигать 4–5%.

Сжигание отходящих газов до сернистого ангидрида с последующей переработкой на серную кислоту рационально лишь в том случае, если производство кислоты находится в непосредственной близости к сероуглеродному заводу.

При полном сгорании 100 м^3 отходящего газа со стехиометрическим количеством воздуха образуется около $600\text{--}650 \text{ м}^3$ газовой смеси следующего состава [в % (об)]: сернистый ангидрид — 11,5–12; диоксид углерода — 5,3–5,5; азот — 72–76; пары воды — 8,6–9,0.

Для удобства транспортировки газ следует сжигать на сероуглеродном производстве, чтобы не вводить на сернокислотное производство токсичные и взрывоопасные продукты.

Иногда на основе отходящих газов сероуглеродного производства получают сернистый аммоний или другие сульфиды. При этом обязательно следует учесть, что отходящие газы содержат не только сероводород, но и значительные количества CO , CO_2 , COS и немного CS_2 , которые будут загрязнять получаемые сульфиды побочными продуктами.

ГЛАВА 5

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА

Технологическая схема получения сероуглерода в электропечах принципиально не отличается от схемы ретортного способа. В ней также имеются участки подготовки сырья, синтеза сероуглерода, сероотделения, извлечения и дистилляции сероуглерода и регенерации серы. Производительность ретортных и электротермических цехов примерно одинакова и составляет 20–24 тыс. т продукта в год. Основное отличие заключается в том, что производительность электропечей (как одно-, так и трехфазных) выше по сравнению с ретортами в три раза, а это значит, что вместо 36 реторт электротермические производства одинаковой производительности могут быть оснащены только 12 электропечами. При этом увеличение съема сероуглерода с электропечей достигается не за счет повышения скорости химической реакции или какого-либо иного интенсивного фактора, а за счет увеличения реакционной зоны.

Приведем для сравнения рабочие объемы реторт и электропечей (в м^3): газификационные реторты — 1; однофазные электропечи — 17; трехфазные электропечи — 15.

Если учесть, что производительность реторт составляет около 2 т/сутки, а электропечей — 5–6 т/сутки, то станет ясно, что удельная производительность (съем сероуглерода с единицы объема) электропечей меньше, чем реторт. Сероуглеродные электропередачи представляют собой реакторы проточного типа, в которых реализован гетерогенный процесс синтеза.

5.1. ОДНОФАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОПЕЧИ

Наибольшее распространение получили однофазные электропечи, схематически изображенные на рис. 59. Электропечь снабжена двумя вертикальными электродами — нижним 1 и верхним 2. Оба электрода представляют собой полые охлаждаемые водой металлические конструкции, на которые навешивается так называемая „зодербергмасса“. Кроме электрода на верхней полусфере печи размещается загрузочное устройство 3 и газоход 4, а также не показанные на рисунке шуровочные лопки, служащие для штанговки угольной шихты в случае ее зависания или образования

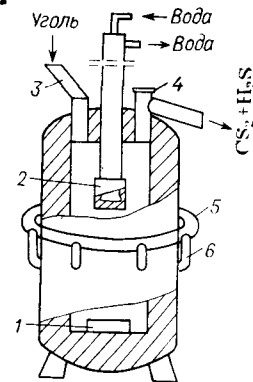


Рис. 59. Однофазная электропечь для синтеза сероуглерода:

1 — нижний электрод; 2 — верхний электрод; 3 — загрузочное устройство; 4 — газоход; 5 — распределительное кольцо; 6 — серосифоны.

плотного „свода”. Сера подается в электропечь через шесть сифонов 6, закрепленных на распределительном кольце 5, опоясывающем электропечь на уровне головки верхнего электрода. Подача жидкой серы в реакционное пространство электропечи является ее конструктивной особенностью.

Древесный уголь загружается в шахту электропечи периодически через загрузочное устройство 3. Поскольку центр верхней полусферы занят электродом, уголь стекает в печь эксцентрично, что при определенных условиях может отрицательно сказаться на распределении электрического тока внутри межэлектродного пространства. Вообще, „токовые перекосы”, обуславливающие „перекосы температуры”, являются неотъемлемым свойством однофазных электропечей, и с ними постоянно приходится бороться. Не одинаково нагреваясь, а следовательно, и не одинаково реагируя с парами серы, древесный уголь различным образом расходится по сечению и высоте шахты электропечи, что приводит к частичному оседанию угля, называемому „обвалами”. „Обвалы” сопровождаются кратковременным повышением давления внутри печи, а иногда и выдавливанием серы из серосифонов и сероуловителя с выбросом газа и раскаленного древесного угля в помещение цеха. Такое явление называется „выбросом”. Оно представляет реальную опасность для обслуживающего персонала, особенно, если „выброс” случается в момент загрузки. Предсказать момент очередного „выброса” невозможно, так как давление в электропечи повышается мгновенно. При нормальной эксплуатации электропечей швейцарской фирмы „Маурер” количество „выбросов” в год достигает 100, а на печах американской фирмы „Когорн” — 250—350.

Рассмотрим механизм образования „выбросов”. Жидкая сера в однофазных электропечах стекает по стенкам и скапливается на подине. Там она испаряется и, фильтруясь через слой древесного угля, взаимодействует с ним. В общем случае возможно попадание паров серы в зону плохо прогретого угля. Тогда сера начинает конденсироваться и скапливаться в этом месте. При очередном „обвале” (а это неизбежно по причинам, указанным выше) уголь, насыщенный серой, может оказаться в зоне высоких температур. Интенсивное испарение серы приводит к резкому возрастанию давления и „выбросу”. Конечно, этому может содействовать и наличие влаги. Но вода в электропечь может попасть либо в случае выхода из строя системы охлаждения электродов, либо с древесным углем при плохой его прокладке. И тот и другой случаи являются аварийными, и предотвращение их предусматривается соответствующими инструкциями. Исходя из сказанного, можно наметить основные пути по уменьшению или ликвидации „выбросов”: 1) правильная подготовка древесного угля; 2) предварительная газификация серы.

Работа однофазных электропечей в большей степени зависит от качества подготовки древесного угля. На основе аналогии между ретортным и электротермическим процессом мы уже знаем, зачем нужно сушить древесный уголь. Однако помимо обогащения исходного сырья

углеродом, удаления летучих и влаги из древесного угля подготовка его на этой стадии применительно к электротермическому процессу имеет еще одну задачу. Уголь необходимо прокалывать для придания ему нужного электрического сопротивления. Температура прокалики составляет 750—900 °С. Электрическое сопротивление слоя древесного угля в межэлектродном пространстве представляет собой сложную систему последовательно и параллельно соединенных цепочек плюс контактные сопротивления в местах касания угольков друг с другом и с электродами. Ток проходит по слою, выбирая пути наименьшего сопротивления. В таких местах уголь нагревается в первую очередь, при этом его проводимость увеличивается, что влечет за собой дальнейшее повышение температуры, за счет увеличения потребляемой мощности электрического тока. Для равномерного разогрева всего объема угля в реакционной зоне необходимо выполнение следующих условий: 1) древесный уголь должен быть по возможности из одной породы древесины; 2) древесный уголь должен быть прокален до одинаковой температуры или, что лучше, должен иметь одинаковое сопротивление всех кусков; 3) гранулометрический состав древесного угля должен выдерживаться в строго определенных пределах.

Предварительная газификация серы имеет решающее значение для производительности любого сероуглеродного реактора. Подача серы в парах непосредственно в реакционную зону позволяет наиболее полно использовать весь объем древесного угля и резко сократить количество выбросов. Стремление решить положительно эту проблему привело к созданию отечественных модернизированных однофазных электропечей для получения сероуглерода, оснащенных газификационными каналами. Эти каналы (газификаторы) подобно тому, как это сделано в ретортах, выкладываются из специальных карборундовых изделий в кладке электропечи. Газификаторы разогреваются за счет теплопроводности от раскаленного древесного угля к их стенкам. Жидкая сера, проходя по каналам сверху вниз, испаряется и перегревается и в парах поступает в нижнюю часть реакционной шахты.

Предварительная газификация серы требует точной дозировки ее и возможности легкого перераспределения по сифонам для выправления „температурных перекосов”. Схема подачи серы в модернизированную однофазную электропечь показана на рис. 60.

Общее количество серы, определяемое производительностью печи, задается дозатором А. Дозатор состоит из корпуса 1, дозирующего элемента („улитки”) 2, электродвигателя постоянного тока 3, лабораторного автотрансформатора 4 и серопровода 5, связывающего дозатор А с распределительной коробкой Б. Корпус дозатора А и все серопроводы, а также линия перелива имеют паровые рубашки, в которые подается пар давлением 0,35—0,5 МПа для поддержания серы в расплавленном состоянии.

Коробка Б служит для распределения серы по сифонам. Для этого ее корпус 6 снабжен патрубками 7 с навинчивающимися пробками 8.

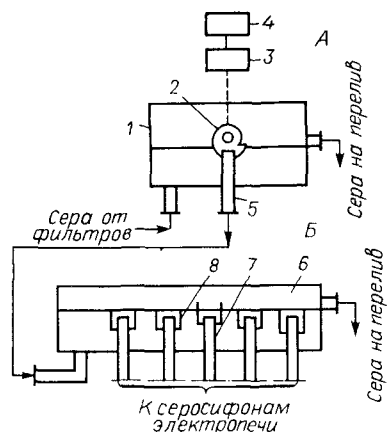


Рис. 60. Схема подачи серы в модернизированную однофазную электропечь: А — дозатор; Б — распределительная коробка; 1 — корпус дозатора; 2 — дозирующий элемент; 3 — электродвигатель постоянного тока; 4 — лабораторный автотрансформатор; 5 — серопровод; 6 — корпус распределительной коробки; 7 — патрубок; 8 — навинчивающая пробка.

Большее или меньшее количество серы, подаваемой в ту или иную зону реакционного пространства электропечи, достигается изменением положения пробки. Желая увеличить подачу серы, пробку ввинчивают, желая уменьшить —

вывинчивают вверх. При этом максимальное количество серы, дозируемое в электропечь, не может превысить заданного дозатором А, а оно связано с производительностью электропечи. Количество дозируемой серы регулируется путем изменения чисел оборотов „улитки“, которое легко достигается поворотом рукоятки ЛАТРа. К достоинствам такой схемы дозировки можно отнести ее простоту и легкость регулирования количества подаваемой серы, а также и то, что легко осуществить автоматическую запись дозировки путем установки на одном валу с двигателем тахогенератора, а к недостаткам — возможность лишь качественной оценки распределения серы по сифонам без строгого измерения его количества.

Длительная эксплуатация модернизированных однофазных электропечей для получения сероуглерода показала, что количество „выбросов“ на них значительно меньше, чем на печах фирмы „Маурер“, хотя они все таки и имеют место. Причинами этого являются низкое качество древесного угля и несоблюдение технологической дисциплины.

Управлять процессом синтеза сероуглерода на однофазных электропечах сложнее, чем на ретортах, несмотря на большие возможности в части контроля. К сожалению, на электропечах, также как и на ретортах, не измеряется их производительность, поэтому оценку работы каждой электропечи проводят по косвенным параметрам. К таким параметрам относятся: потребляемая электрическая мощность, температура кладки электропечи, давление, количество избыточной серы, проходящей через электропечь и отделяемой в сероуловителе.

Номинальным электрическим параметрам современных электропечей соответствует напряжение 62–76 В, сила тока 3500–4300 А. При этом температура по термопарам нижнего ряда стабилизируется в пределах 350–450 °С, а верхнего 550–700 °С.

При таких параметрах сера дозируется в электропечь из расчета производительности 5 т/сутки плюс 5–10%-ный избыток. Периодическое

измерение серы, стекающей через перелив сероуловителя, позволяет судить о реакционной способности объема древесного угля. Главное, это не „заливать“ серой электропечь и не держать ее „голодной“.

Модернизация однофазных электропечей, кроме оснащения их газификаторами, коснулась также изменения конструкции электродов. В настоящее время наварные „головки“ верхнего электрода из зодербергмассы ликвидированы, также как и сами металлические водоохлаждаемые стволы. Верхние электроды изготавливаются целиком из графита и наращиваются с помощью ниппельных резьбовых соединений. Такие электроды не требуют охлаждения, что приводит к экономии теплоты, ранее выбрасываемой с водой, а это в свою очередь повышает тепловой коэффициент полезного действия однофазных электропечей.

5.2. ТРЕХФАЗНЫЕ ЭЛЕКТРОПЕЧИ

В трехфазных электропечах типа СКБ 6020 А, автором которых является И. Н. Аграновский, учтены некоторые конструктивные недостатки однофазных электропечей. Они оснащены газификационными каналами для серы, тремя графитовыми электродами, расположенными в нижней части печи в горизонтальной плоскости и под углом 120° относительно друг друга, и загрузочным устройством, расположенным по центру электропечи. Удельная производительность трехфазных электропечей на 20–30% выше, чем однофазных.

В последующие годы большое внимание уделялось интенсификации процесса синтеза сероуглерода в трехфазных электропечах. При выборе тех или иных методов интенсификации прежде всего учитывались факторы, которые являются решающими для нормального протекания процесса синтеза: увеличение реакционной зоны и температуры в ней; организация наиболее эффективного контактирования углеродсодержащего материала и паров серы; улучшение подготовки древесного угля и серы; различные конструктивные и эксплуатационные мероприятия.

Наиболее простым путем повышения температуры угля в реакционной зоне является увеличение электрической мощности, потребляемой печью. Повышение нагрузки на трансформатор имеет и тот положительный фактор, что при этом увеличивается $\cos \varphi$. Прямое измерение температуры угля в межэлектродном пространстве и по высоте слоя в трехфазных электропечах затруднительно из-за высокой агрессивности газовой среды и невозможности разгерметизации реактора во время работы. Поэтому для получения достоверных сведений о распределении температурных полей угля и газа были применены методы математического моделирования.

Математическое моделирование процесса синтеза сероуглерода в трехфазных электропечах. Чтобы составить математическую модель реактора, необходимо рассмотреть его как объект управления и разделить переменные параметры процесса. К первой группе отнесем все входные величины, ко второй — выходные параметры.

Исходя из принятой классификации, задачу математического описания можно свести к более конкретной форме:

$$\vec{X}_{\text{вых}} = \psi(\vec{X}_{\text{вх}}) \quad (8)$$

где $\vec{X}_{\text{вх}}$ – вектор входных величин; $\vec{X}_{\text{вых}}$ – вектор выходных величин; ψ – символ функции.

В качестве координат вектора входных параметров в трехфазной электропечи приняты мощность печного трансформатора, расход и температура газа, поступающего в реакционную зону. Производительность реактора синтеза сероуглерода характеризуется выходом целевого продукта. Поскольку тепловой эффект реакции: $\text{C} + \text{S}_2 \rightarrow \text{CS}_2$ незначителен, а скорость реакции в значительной степени определяется температурой в реакционной зоне, представляется возможным рассмотреть лишь тепловую модель электропечи и в качестве координат вектора выходных величин принять температуру угля и газа, т. е. параметры, косвенно характеризующие интенсивность реакции.

Для определения зависимости $\vec{X}_{\text{вых}}$ от $\vec{X}_{\text{вх}}$ технологический аппарат обычно разбивают на звенья, и для каждого звена составляется математическая модель. Взаимодействие звеньев и характер ограничивающих их оболочек учитывается уравнением связей. В самом общем виде математическая модель любого физического звена может быть получена применением для его описания уравнений сохранения массы, энергии, количества движения и диффузии. Однако получаемая в этом случае модель аппарата представляет сложную систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, которая не всегда может быть решена даже с использованием цифровой вычислительной техники. Поэтому для математического моделирования тепловых процессов используется прием сокращения применяемых уравнений сохранения и числа пространственных координат. Движение сред ориентируется в одном направлении отсчета, а описание процессов, протекающих в направлении отброшенных координат, заменяется эмпирическими зависимостями. Для возможности реализации системы уравнений на технологические параметры накладывается ряд ограничений, а представление физической сущности процессов упрощается введением ряда допущений. При составлении математической модели тепловой части трехфазной электропечи для получения сероуглерода были приняты следующие допущения:

1. Рассматривалась одномерная модель.
2. Процесс считался непрерывным, причем масса угля в шахте реактора принималась постоянной, заполняющей весь объем реактора.
3. Мощность энергетического источника предполагалась распределенной равномерно в объеме шахты реактора по длине.
4. Массовый расход реакционных газов принимался постоянным по всей длине шахты печи; физико-химические параметры газообразных сред определялись: со стороны газификаторов – свойствами газообразной серы, со стороны реакционной зоны – свойствами сероуглерода.
5. Закон распределения температуры по длине газификаторов не определялся.

Условные обозначения: G – массовый расход, кг/ч; P – мощность трансформатора, кВт; t – температура, °C; L – длина, м; d – диаметр, м; S – площадь, м²; Π – периметр, м; x – текущая координата, м; τ – текущее время, ч; \bar{q} – удельная мощность теплового источника, Вт/м³; q – удельный тепловой поток, Вт/м²; ρ – плотность, кг/м³; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·K); ν – массовая теплоемкость, Дж/(кг·K); α – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м²·K); K – коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·K); r – удельная теплота испарения Дж/кг; θ – порозность слоя; η – коэффициент полезного действия. Индексы под обозначением параметра: S – сера; CS₂ – сероуглерод; г – газ; уг – уголь; эл – электроды; экв – эквивалентный; вн – внутренний; н – наружный. Индексы над обозначением параметров: г – газообразный; ж – жидкий.

Запишем уравнение сохранения энергии для угля с учетом принятых допущений:

$$\lambda^* \frac{d^2 t_{yr}}{dx^2} + \bar{q}_{yr} = 0 \quad (9)$$

Здесь \bar{q}_{yr} – количество теплоты, выделяемой в единицу времени в единице объема; λ^* – коэффициент теплопроводности, учитывающий конвективную составляющую передачи теплоты газом.

Выражаем \bar{q}_{yr} функцией технологических параметров:

$$\bar{q}_{yr} = \frac{4\eta P}{\pi d_{\text{вн}}^2 d_{\text{эл}}} - \frac{\alpha_r \Pi_r (t_{yr} - t_r)}{S_r} \quad (10)$$

где Π_r – периметр поперечного сечения прохода газа; S_r – площадь поперечного сечения прохода газа.

Подставляя (10) в (9), получаем:

$$\frac{d^2 t_{yr}}{dx^2} + \frac{4P\eta}{\pi d_{\text{вн}}^2 d_{\text{эл}} \lambda^*} - \frac{\alpha_r \Pi_r (t_{yr} - t_r)}{S_r \lambda^*} = 0 \quad (11)$$

Используя общее уравнение сохранения энергии для газового потока, будем иметь:

$$\rho_r w_r \nu_r \frac{dt_r}{dx} = \frac{\alpha_r \Pi_r}{S_r} (t_{yr} - t_r) - \frac{K \Pi_{\text{вн}} (t_r - t_s)}{S_{\text{вн}}} \quad (12)$$

Здесь w_r – линейная скорость газа, м/ч; $S_{\text{вн}}$ – площадь поперечного сечения реакторного пространства; t_s – температура серы в газификаторах.

Преобразуя (12) с учетом соотношения $\rho_r w_r S_r = G_r$, получаем:

$$\frac{dt_r}{dx} = \frac{\alpha_r \Pi_r}{G_r \nu_r} (t_{yr} - t_r) - \frac{K \Pi_{\text{вн}} (t_r - t_s)}{G_r \nu_r (S_{\text{вн}}/S_r)} \quad (13)$$

Вместе с уравнениями (12) и (13) рассматриваем балансное уравнение распределения тепловой мощности энергетического источника. Количество теплоты (с учетом теплопотерь), выделяемой печным трансформатором, за вычетом тепловой энергии, уносимой отходящими реакционными газами, передается с коэффициентом теплопередачи K к протекающей по газификаторам сере:

$$\eta P = \int_0^L K (t_r - t_s) \Pi_{\text{вн}} dx + G_r \nu_r t_{s1} \quad (14)$$

Для решения (12)–(14) вводим граничные условия, определяющие начальное состояние угля и газа как функцию входных параметров реактора. Температура газа, входящего в реакционную зону $t_r(0)$, может быть определена из суммарного теплового баланса реактора:

$$\eta P = G_r \nu_s^* (t_{\text{скип}} - t_{\text{сви}}) + G_s^r S + G_s [t_r(0) - t_{\text{скип}}] \nu_s^r + G_{\text{CS}_2}^r \nu_{\text{CS}_2}^r t_r(l) \quad (15)$$

С учетом принятых ранее допущений, имеем:

$$G_s^* = G_s^r = G_{\text{CS}_2}^r = G_r$$

Из (15) можно выразить температуру перегрева серы в каналах газификаторов:

$$t_{s\text{пор}}^r - t_r(0) = \frac{\eta P - G_r [\nu_s^* (t_{\text{скип}} - t_{\text{сви}}) + r_s - \nu_s^r t_{\text{скип}} + \nu_{\text{CS}_2}^r t_r(l)]}{G_r \nu_s^r} \quad (16)$$

Для определения температуры угля в сечении, принятом за начало отсчета, можно использовать следующие граничные условия:

$$\lambda^* \frac{dt_{yr}}{dx} = \alpha(t_{yr} - t_{cp}) \quad (17)$$

где t_{cp} — температура окружающей среды; α — коэффициент теплоотдачи во внешнюю среду.

Если теперь принять, что удельный теплоотвод через дно электропечи составляет 10% общего удельного теплового потока, а температуру $t_{yr}(0)$ определить примерно из опыта эксплуатации реакторов, то приближенная математическая модель тепловой части трехфазной электропечи для получения сероуглерода может быть записана в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 t_{yr}}{dx^2} &= -\frac{4\eta P}{\pi d_{вн}^2 d_{эл} \lambda^*} + \frac{\alpha_r \Pi_r (t_{yr} - t_r)}{S_r \lambda^*} \\ \frac{dt_r}{dx} &= \frac{\alpha_r \Pi_r (t_{yr} - t_r)}{G_r v_r} - \frac{K \Pi_{вн} (t_r - t_s)}{(S_{вн}/S_r) G_r v_r} \\ \eta P &= \int_0^L K(t_r - t_s) \Pi_{вн} dx + G_r v_r t_r(L) \\ t_r(0) &= \frac{\eta P - G_r [v_s^* (t_{s_{кнп}} - t_{s_{вх}}) + r_s - v_r t_{s_{кнп}} + v_{cs_2} t_r(L)]}{G_r v_s^*} \\ t_{yr}(0) &= t_{yr0} \\ \frac{dt_{yr}(0)}{dx} &= \frac{0,4\eta P}{\pi d_{вн}^2 \lambda^*} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Решение системы уравнений было реализовано на моделирующей установке ЭМУ-10. Реализация распалась на две части. В первой части было найдено распределение температурных полей угля и газа внутри трехфазной электропечи, исходя из линейного закона изменения температуры серы внутри газификаторов (рис. 61).

Достоверность полученных кривых определялась результатами экспериментов по прямому измерению температуры внутри шахты трехфазных электропечей и всем опытом эксплуатации этих электропечей.

При реализации второй части, которая заключалась в получении картины изменения температуры угля и газа в реакционном пространстве при изменении температуры серы, входящей в реактор, мощности печного трансформатора и расхода реакционного газа, т. е. производительности печи, все варьируемые технологические параметры, закреплялись на следующих уровнях:

$t_r(0) = 585^\circ \text{C};$	$P = 150 \text{ кВт};$	$G_r = 150 \text{ кг/ч}$
$t_r(0) = 645^\circ \text{C};$	$P = 180 \text{ кВт};$	$G_r = 240 \text{ кг/ч}$
$t_r(0) = 705^\circ \text{C};$	$P = 200 \text{ кВт};$	$G_r = 300 \text{ кг/ч}$

Решения, полученные в результате варьирования этих параметров, приведены на рис. 62–64. При анализе рисунков можно отметить, что увеличение мощности, потребляемой реактором, повышает как температуру угля, так и газа на выходе из аппарата. С другой стороны, увеличение расхода газа через реактор снижает его максимальную температуру нагрева, но повышает температуру газа на выходе из реактора. Полученные распределения температурных полей позволяют сделать выводы для практического управления процессом синтеза сероуглерода в трехфазных электропечах. Например, из рисунков следует, что реакционная зона электропечи

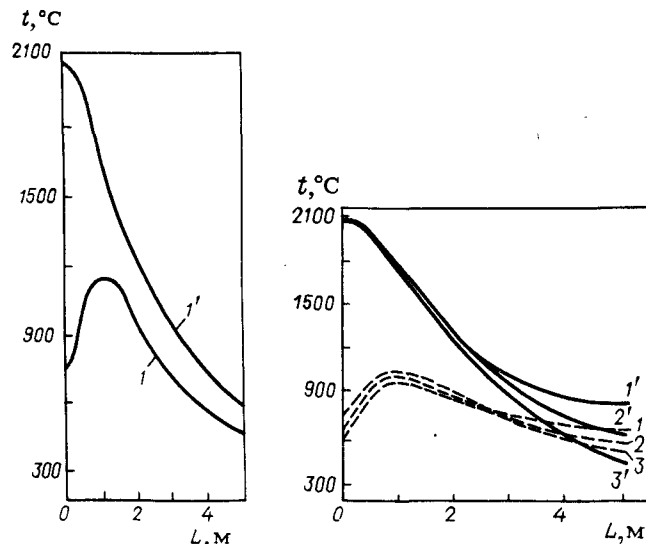


Рис. 61. Кривые температурных полей угля и газа в трехфазных электропечах для случая изменения температуры серы в газификаторах по линейному закону: 1 — для угля; 1' — для газа.

Рис. 62. Кривые температурных полей угля и газа при различных значениях температуры перегрева паров серы в газификаторах ($^\circ \text{C}$): 1 (1') — 585; 2 (2') — 645; 3 (3') — 705; 1–3 — для угля; 1'–3' — для газа.

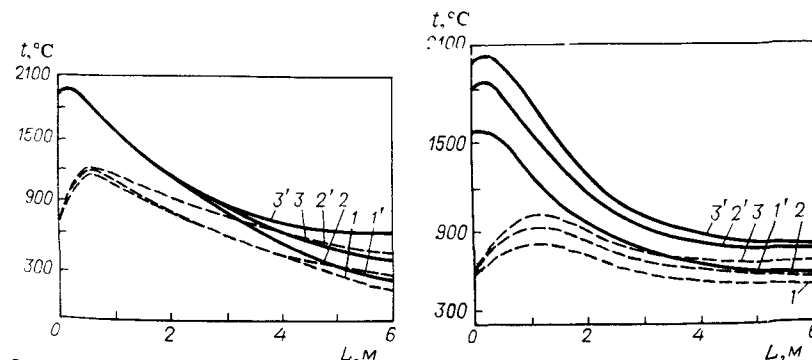


Рис. 63. Кривые температурных полей угля и газа при различных значениях мощности (в кВт): 1 (1') — 150; 2 (2') — 180; 3 (3') — 200; 1–3 — для угля; 1'–3' — для газа.

Рис. 64. Кривые температурных полей угля и газа при различных значениях массового расхода серы (в кг/ч): 1 (1') — 150; 2 (2') — 240; 3 (3') — 300; 1–3 — для угля; 1'–3' — для газа.

заканчивается на высоте 3–3,5 м от пола. Увеличение реакционной зоны, т. е. увеличение температуры газа в верхней части реактора, может быть достигнуто за счет увеличения потребляемой мощности трансформатора. При этом не следует опасаться интенсификации реакции диссоциации сероуглерода, так как при мощности $P > 260$ кВт температура газа на выходе из печи не будет превышать 1000°C .

Некоторые вопросы интенсификации трехфазных электропечей. В общих чертах механизм шлакообразования в электропечи выглядит следующим образом. Уже при 400°C начинается изменение минеральной части угля. При этой температуре обезвоживается гипс, содержащийся в углеродистом материале. После 600°C начинается разложение карбонатов с образованием свободных оксидов ряда химических элементов и выделением CO_2 . Этот процесс заканчивается при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. В указанном интервале температур может происходить частичное испарение соединений щелочных металлов. При наличии газообразной серы в электропечи компоненты минеральной части древесного угля будут вступать во взаимодействие с серой, образуя сульфиды различных металлов. Последние могут являться причиной возникновения в печи жидкой фазы, что и ведет к началу шлакообразования. В условиях восстановительной среды и высокой температуры сульфат кальция переходит в сульфид, одновременно возможно образование сульфида аммония, температура плавления которого 1100°C . Эти превращения также способствуют шлакообразованию.

Шлаки, образующиеся при работе трехфазных электропечей для получения сероуглерода, становятся жидкими при температуре выше 1450°C . Состав шлаков в пересчете на оксиды приведен ниже:

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Кремний	0,3	Железо (II)	3,6
Алюминий	18,2	Железо (III)	0,1
Магний	1,9	Сера:	
Кальций	45,6	связанная	12,1
Марганец	0,6	свободная	7,1

Как видно, почти половину всех компонентов шлаков составляет кальций, а оксид кальция способен вступать с глиноземом футеровки в соединения, плавящиеся при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$. Об образовании таких соединений свидетельствует большое количество алюминия в шлаке — до 18%, в то время как зола древесного угля содержит его всего 3–4%. В этих условиях наиболее надежной следует считать футеровку, нижний пояс которой на высоту около 2 м от подины выполнен из магнезита.

Хотя в основе процесса получения сероуглерода в трехфазных электропечах лежит химическое превращение вещества при гетерогенной реакции, даже при протекании процесса в кинетической области большое значение имеют физические факторы, влияющие на подвод реагентов из газовой среды к поверхности угля и обратное движение продуктов реакции. Наиболее полное контактирование паров серы с углеродсодержащим материалом, обеспечивающее равномерный подвод

паров серы к поверхности всех кусков угля в слое, имеет важнейшее значение для интенсификации процесса получения сероуглерода.

Возникновение неодинакового распределения силы тока, протекающего между электродами, во многом объясняется плохой организацией подвода паров серы к углю и односторонним прохождением газа через слой шихты.

Для улучшения условий контактирования паров серы с углем рационально увеличить число газификационных каналов с 9 до 15. Вследствие большого диаметра шахты электропечи пары серы проходят через слой древесного угля преимущественно вблизи стенок шахты. Это приводит к тому, что древесный уголь, находящийся в центре печи в зоне наиболее высоких температур, плохо снабжается парами серы и недостаточно активно участвует в процессе синтеза сероуглерода. Равномерное начальное распределение паров серы по всему слою может быть достигнуто при одновременном их вводе через газификаторы по периметру и через специальное устройство в центр межэлектродного пространства. Существует несколько путей для организации „центральной” подачи паров серы. Иные из этих идей, как подвод серы к центру печи через полые электроды, никогда не были реализованы на практике, другие были опробованы в опытно-промышленных условиях сероуглеродных производств. На одном из сероуглеродных производств были проведены испытания трехфазной электропечи с подачей серы в центр с предварительной газификацией ее в специальных выносных аппаратах. Выносные газификаторы серы были установлены вне электропечи в непосредственной близости от нее. Конструктивно они представляли собой футерованные снаружи металлические змеевики, выполненные из легированной стали, на которые подавался электрический ток от трансформаторов. Выходы из газификаторов заканчивались керамическими трубами, идущими наклонно от футеровки к центру реакционного пространства. По ним в виде перегретых паров подавалась сера. Температура паров серы на входе в электропечь измерялась и легко стабилизировалась путем изменения количества серы, дозируемой в газификаторы. При первых пусках опытной электропечи были получены весьма обнадеживающие результаты. Оснащение трехфазных электропечей выносными газификаторами, по всей видимости, дело ближайшего будущего.

Интенсивность работы трехфазных электропечей во многом зависит от подготовки сырья. Качественно подготовить древесный уголь значит: во-первых, расщепить товарный уголь до нужного фракционного состава; во-вторых, обогатить его до максимального содержания углерода и, в-третьих, придать ему необходимое электрическое сопротивление. Принято считать, что в слоевых процессах оптимальный состав шихты соответствует положению, когда диаметр максимальных частиц не превышает двух диаметров минимальных. При таком положении наиболее благоприятна гидродинамика фильтрования газового потока через плотный слой твердых частиц. Применительно к трехфазным электропечах это означает, что в печь должен поступать древесный уголь фракции,

скажем, 7–14 мм, 10–20 мм, или, как это и происходит в настоящее время, 12–25 мм. Требование к однородности состава древесного угля должно выполняться и в случае использования отходов древесного угля, образующегося при вторичном грохочении. Практика показывает, что при повторном расфасовке мелочи древесного угля, идущего в настоящее время в отвал, можно выделить достаточное количество фракции 5–10 мм. Этот уголь может быть использован для синтеза сероуглерода, но только загружать его надо в отдельную, специально выделенную для этой цели электропечь и прокаливать в отдельном аппарате. Применение мелкого древесного угля узкого гранулометрического состава не только не ухудшит гидродинамическую обстановку в шахте электропечи, но и несколько интенсифицирует процесс из-за увеличения общей поверхности твердого реагента.

Обогащение углеродом исходного сырья является важной технологической операцией. За сравнительно недолгое время существования электротермического метода получения сероуглерода сушильные отделения этих производств подвергались серьезным изменениям. В настоящее время эксплуатируется уже третье поколение сушильных аппаратов. Более совершенные муфеля пришли на смену кальцинаторам — аппаратам, в которых сушка осуществлялась при контакте угля с дымовыми газами, образующимися при сгорании природного газа в смеси с воздухом; в свою очередь кальцинаторы заменили простейшие сушилки, работавшие по принципу сжигания части высушиваемого древесного угля.

Освобождение древесного угля от влаги и летучих неразрывно связано с задачей сделать уголь достаточно электропроводным, а это достигается одним и тем же техническим средством — высокотемпературной прокалкой. Раньше бытовало мнение, что в связи с достаточно большой высотой трехфазных электропечей древесный уголь, находящийся в верхней части шахты электропечи, допрокаливается при постепенном оседании вниз. Однако опыт показал, что электрическое сопротивление слоя древесного угля увеличивается, если он продолжительное время (6 и более часов) находится в печи, на которую подается напряжение. Происходящее при этом выгорание угля ухудшает контакты между кусками, а куски становятся меньших размеров. С уменьшением размеров кусков угля увеличивается число контактов в электрической цепи между электродами. Поскольку контактное сопротивление намного больше сопротивления самих кусков, то электрическое сопротивление слоя древесного угля возрастает. Его росту способствует также образование на поверхности кусков угля неэлектропроводной угольной пленки. Для интенсивной работы трехфазных электропечей их необходимо загружать только хорошо прокаленным углем. При этом загрузку нужно вести часто и малыми порциями, поставляя уголь непосредственно из муфелей в печь.

В процессе подготовки серы особое внимание следует уделить ее фильтрованию. Современные отделения подготовки серы электротермических сероуглеродных производств оснащены необходимым оборудо-

ванием. Однако на предприятиях не всегда соблюдаются требования к качеству помола инфузорной земли, толщине фильтрующего слоя и состоянию металлических сеток на дисках фильтров. Но именно от качества фильтрования серы зависит нормальная работа газификаторов, а следовательно, и производительность электропечей.

К конструктивным и эксплуатационным мероприятиям, направленным на интенсификацию работы трехфазных электропечей, следует отнести создание многоточечного дозатора жидкой серы (прибора по замеру уровня угля в шахте электропечи) и системы контроля за производительностью электропечей.

Многоточечный дозатор серы был разработан специально для 15-ти каскадной трехфазной электропечи, в которой газификационные каналы располагались равномерно по периметру шахты электропечи, деля ее на зоны.

В процессе работы трехфазных электропечей часто возникают „токовые перекосы”. Исправлять их можно либо перемещая электроды, либо перераспределяя по зонам количество серы, подаваемой в печь. Второй путь предпочтителен, так как перемещать электроды в процессе эксплуатации затруднительно, а зачастую и невозможно.

В 15-ти каскадной электропечи различают четыре зоны. В три из них I, II и III (рис. 65) входит 12 газификаторов по два слева и справа от каждого электрода; четвертую зону составляют три газификатора, выход из которых находится непосредственно над электродами. При нормальном режиме работы сера дозируется в электропечь из расчета принятой производительности плюс 5–10%-ный избыток. В случае падения напряжения на одном из электродов, т. е. возникновении „токового перекоса”, уменьшают подачу серы в зону, расположенную вокруг этого электрода, одновременно увеличивая подачу в зону IV и понемногу в две другие зоны. В обратном направлении действуют при увеличении температуры в одной из зон, т. е. при наступлении „температурного перекоса”. Многоточечный дозатор для трехфазных электропечей отличается от описанного ранее дозатора тем, что он имеет 15 „улиток” вместо одной и не имеет распределительной коробки.

Достоинством такого дозатора является его малогабаритность, что достигается закреплением на одной оси электродвигателя сразу четырех дозирующих элементов. Перераспределение серы по зонам легко достигается изменением частоты вращения двигателей дозатора с помощью лабораторных автотрансформаторов. При желании можно осуществить дистанционную запись количества дозируемой серы с помощью тахогенераторов.

В промышленных условиях для измерения уровня угля в печах были испытаны различные конструкции уравнимеров: контактные, емкостные, радиоактивные и т. д. Лучший результат был получен при использовании в качестве уравнимера сигнализатора уровня руды на ленте транспортера типа СНР-1063 с датчиком, представляющим собой графитовый электрод диаметром 100 мм. Единственным недостатком такой

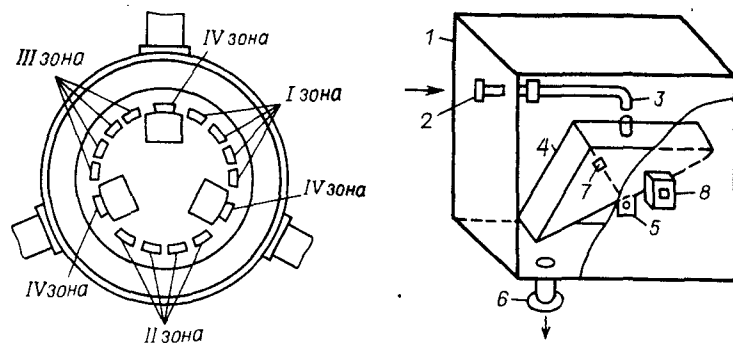


Рис. 65. Схема расположения газификационных каналов в трехфазных электропечах.

Рис. 66. Счетчик сероуглерода-сырца типа СС-ДП:

1 — корпус; 2 — подающий трубопровод; 3 — съемная часть подающего трубопровода; 4 — качающийся мерный бачок; 5 — подшипники; 6 — сливной патрубок; 7 — постоянный магнит; 8 — катушка индуктивности.

системы следует считать возможность ложных срабатываний вследствие высокой запыленности реакционного пространства электропечей.

Оснащение трехфазных электропечей автоматическими уровнемерами шихты позволяет перейти от загрузки печей по графику к более правильной загрузке по необходимости, а самое главное при этом становится возможным осуществить герметическую загрузку, основанную на применении специального бункера. Бункер устанавливается на загрузочную воронку электропечи (после получения сигнала от уровнемера) и скрепляется с ней струбцинами, после чего открывается затвор бункера, затвор электропечи и древесный уголь перетекает в шахту. При этом для отсечки технологических газов через бункер продувается азот.

Для индивидуального контроля за режимом работы трехфазных электропечей был разработан счетчик сероуглерода СС-ДП. Прибор относится к классу объемных расходомеров и комплектуется с блоком дистанционной передачи, включающей блок усиления и блок регистрации. Схематически вся контрольно-измерительная система представлена на рис. 66.

Измерительное устройство системы состоит из корпуса 1, сваренного из листовой немагнитной нержавеющей стали, с крышкой, отделенной от корпуса паронитовой прокладкой. Подающий трубопровод 2 имеет внутри прибора съемную часть 3 на байонетном соединении. Качающийся мерный сосуд 4 изготовлен также из нержавеющей стали. Подшипники 5, на которые опирается ось качающегося сосуда, устроены так, что позволяют легко и быстро вынимать сосуд и ставить его обратно, что важно при очистке прибора от серы и шлама. Сероуглерод сходит из счетчика по сливному патрубку 6. Для регистрации количества качаний

Рис. 67. Электрическая схема блока усилителя счетчика СС-ДП.

мерного сосуда на его боковой стенке укреплен постоянный магнит 7, а на наружной стенке прибора устанавливается катушка индуктивности 8. При опрокидывании мерного качающегося сосуда магнит 7 проходит вблизи катушки 8, в которой наводится э.д.с. индукции. Слабый электрический сигнал с датчика поступает на вход блока усилителя БУ. При замыкании ключа КЛ блок подготавливается к работе (рис. 67), при этом загорается сигнальная лампа Л. При подаче сигнала на базу триода T_1 первого каскада усилителя (в качестве T_1 и T_2 были использованы транзисторы МП-14) он „отпирается” и усиленный сигнал снимается с сопротивления R_2 и делителя R_2-R_8 на базу триода T_2 второго каскада усилителя. При этом транзистор T_2 также „отпирается” и суммарный сигнал с сопротивлений R_4 и R_5 подается на базу триода последнего каскада усилителя. При „открытии” триода T_3 (использован транзистор П201) ток в цепи коллектора резко возрастает. Большая часть напряжения источника питания падает на сопротивлении нагрузки в цепи коллектора, т. е. на обмотке СЭИ-1, и электроимпульсный счетчик фиксирует это. Сопротивление R_1 — переменное и служит для подстройки блока усилителя при замене датчиков или какого-либо элемента схемы.

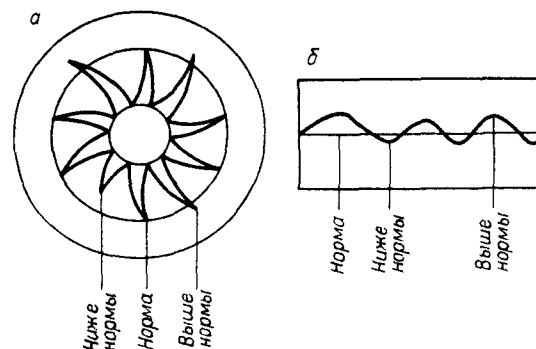
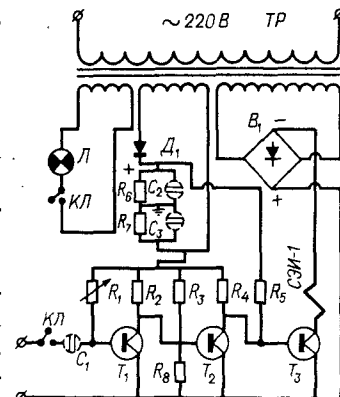


Рис. 68. Вид записей производительности электропечей с помощью термографа: а — дисковая диаграмма; б — ленточная диаграмма.

Таким образом, при каждом опрокидывании мерного качающегося сосуда счетчика сероуглерода-сырца в катушке датчика наводится э.д.с. Электронный усилитель блока БУ работает в качестве „ключа“, замыкающегося и размыкающего электрическую цепь регистрирующего механизма.

Для записи показаний счетчика СС-ДП на диаграммной бумаге служит блок „темпограф“. Он представляет собой прибор, предназначенный для суммирования количества срабатываний импульсного счетного механизма и сравнения количества их за одинаковые промежутки времени. По записи „темпографа“ можно сразу сказать, с какой степенью интенсивности работает электропечь: на заданной производительности ниже или выше нормы и на сколько. Примеры диаграммных записей „темпографа“ приведены на рис. 68.

ГЛАВА 6

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА И СЕРЫ

Промышленное значение получила каталитическая гетерогенная реакция между очищенным от высших углеводородов природным газом и серой. Она позволяет вести процесс при высоких скоростях газового потока, с удовлетворительной степенью превращения метана и без образования побочных продуктов.

Технология синтеза сероуглерода из природного газа имеет ряд важных преимуществ перед способами получения сероуглерода на основе древесного угля и постепенно вытесняет последние. Эти преимущества можно свести к следующим: 1) при синтезе сероуглерода из природного газа не образуются шлаковые остатки, что позволило сделать процесс непрерывным; 2) стало возможным использование реакторов большой единичной мощности; 3) применение активных катализаторов обеспечило высокую производительность реакторов и позволило снизить рабочие температуры синтеза на 275–325 °С; 4) оформление технологического потока в виде одной непрерывной линии дало возможность провести широкую автоматизацию на всех стадиях производства; 5) возможность ведения технологического процесса под давлением способствует его интенсификации и уменьшает габариты основного оборудования; 6) намного возрос коэффициент полезного использования топлива, так как теплота образующихся топочных газов и горючих продуктов при синтезе сероуглерода на ряде последующих переделов используется в котлах-экономайзерах, обеспечивающих всю потребность производства в теплоте энергии.

Себестоимость сероуглерода, получаемого из природного газа, почти в два раза ниже, чем из древесного угля. Экономия достигается за счет: 1) использования дешевого и недефицитного углеродистого сырья

и снижения расходного коэффициента по сере; 2) сокращения энергетических затрат на единицу продукции; 3) сокращения числа обслуживающего персонала и роста производительности труда в три-четыре раза; 4) большого объема производства, приводящего к снижению удельных затрат на содержание и эксплуатацию оборудования и цеховые расходы.

Исключение тяжелых ручных операций, часто связанных с большими выделениями вредных веществ в рабочих помещениях, намного улучшает условия труда обслуживающего персонала.

Сокращение при метановом процессе вредных выбросов в атмосферу и со сточными водами имеет важное экологическое значение.

6.1. ОЧИСТКА МЕТАНА

Поступающий на производство сероуглерода природный газ имеет довольно сложный состав, зависящий от месторождения. Прежде чем направить природный газ на синтез сероуглерода, его надо очистить от вредных примесей. Метан, содержание которого в природном газе составляет 90–98% (об.), является основным реагентом. Этан тоже может быть переработан на сероуглерод и даже с меньшими затратами серы.

Пропан и углеводороды с большим содержанием атомов углерода (бутаны, пентаны и т. д.) для производства вредны. При высоких температурах они подвергаются термическому разложению с выделением сажи и смолистых веществ в змеевиках реакционных печей и на катализаторе в самих реакторах. Возможно также протекание некоторых побочных реакций при участии высших углеводородов с образованием меркаптанов, тиофенов и органических сульфидов.

На синтез сероуглерода природный газ должен подаваться под давлением 0,9–1,1 МПа. Поэтому, в случае поступления газа из магистрального газопровода с более низким давлением, он должен компримироваться, а если с более высоким, то редуцироваться до 0,9–1,1 МПа.

Газ, используемый в качестве топлива, должен иметь давление 0,2–0,3 МПа. Обычно на очистку поступает лишь та часть газа, которая предназначается для синтеза сероуглерода.

Природный газ подвергается очистке на специальной установке, где высшие углеводороды извлекаются из него методом абсорбции.

Для процесса абсорбции первостепенное значение имеет выбор надлежащего поглотителя — сорбента. Сорбент должен по возможности избирательно поглощать высшие углеводороды, не образуя с ними химических связей. Он должен обладать малой летучестью и не изменяться при нагревании до 160 °С. Кроме того, его вязкость должна быть достаточно низкой, и он не должен растворяться в воде.

Сорбция газообразных веществ жидкими сорбентами улучшается с повышением давления и с понижением температуры процесса. Поэтому газ, направляемый на абсорбцию, подвергается компримированию до 0,9–1,1 МПа, а температура сорбции не должна превышать 40 °С.

Десорбция растворенных веществ протекает тем лучше, чем ниже давление и выше температура процесса. Поэтому десорбцию ведут при давлении 0,2–0,25 МПа и температуре 150 °С.

В качестве сорбента используется специальный керосин – растворитель, далее называемый „абсорбционное масло”. Это бесцветная жидкость с незначительной опалесценцией. Ее свойства должны соответствовать ТУ 38.101845–80.

Принципиальная технологическая схема очистки природного газа приведена на рис. 69.

Природный газ под давлением 1,0 МПа поступает в нижнюю часть абсорбционной колонны 1, заполненной кольцами Рашига. В верхнюю часть колонны из емкости 8 насосом 12 противотоком подается абсорбционное масло. Соотношение масло–газ поддерживается в пределах 9–12 масс. ч. масла на 1 масс. ч. газа. Количество подаваемого масла регулируется регулятором подачи с центрального щита в зависимости от объема газа, идущего на очистку. Насыщенное высшими углеводородами (C_3 – C_6) масло собирается в кубе абсорбционной колонны, а его уровень в ней поддерживается автоматически.

Передача масла из абсорбционной колонны на десорбцию осуществляется за счет разности давлений между колоннами. Процесс десорбции происходит при высокой температуре, поэтому насыщенное масло,

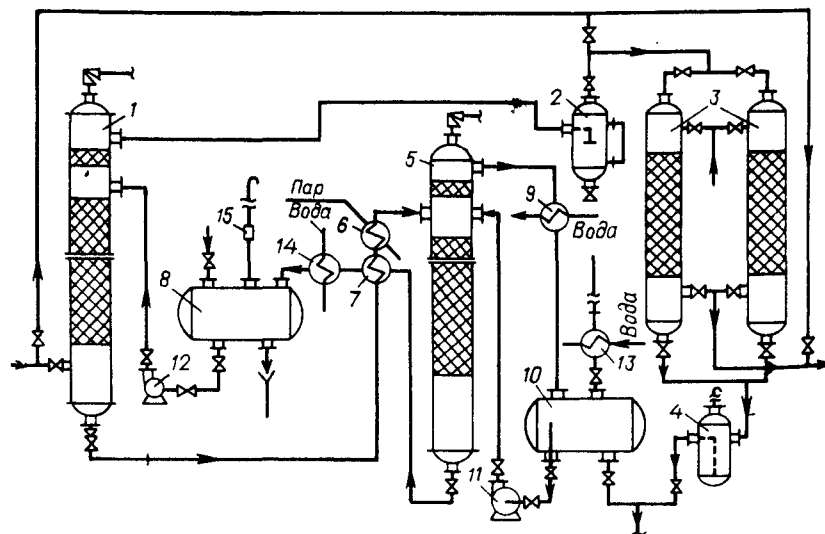


Рис. 69. Принципиальная технологическая схема очистки природного газа:

1 – абсорбционная колонна; 2 – брызгоулавливатель; 3 – абсорберы; 4, 10 – разделители фаз; 5 – десорбционная колонна; 6, 7 – теплообменники; 8 – бак чистого масла; 9 – трубчатый конденсатор; 11, 12 – насосы; 13, 14 – холодильники.

идущее на десорбцию, сначала подогревается в горизонтальном трубчатом теплообменнике 7 горячим десорбционным маслом, поступающим из куба десорбера 5, а затем в подогревателе 6, обогреваемым паром 2,0 Мпа, доводится до температуры 145–155 °С. Горячее масло подается в верхнюю часть десорбционной колонны 5 через специальное распределительное устройство. Туда же поступает масло из фазоотделителя 10. Температура масла на входе регулируется автоматически.

Десорбционная колонна 5 заполнена кольцами Рашига. Десорбция высших углеводородов из масла ведется острым паром, который вводится в куб колонны и дросселируется с 2,0 МПа до 0,2–0,25 Мпа. Объем острого пара регулируется автоматически в зависимости от количества подаваемого масла. Таким образом, процесс десорбции может быть назван перегонкой с водяным паром, что широко применяется в химической технологии.

Парогазовая смесь, отгоняемая из масла и состоящая из высших углеводородов, водяного пара и небольших количеств метана и уносимого из десорбера масла, направляется в конденсатор 9, представляющий собой горизонтальный трубчатый теплообменник, охлаждаемый водой. Охлажденная парогазовая смесь с температурой не выше 50 °С поступает в разделитель фаз, где происходит отделение газа от конденсата.

Несконденсированные газы (отогнанные из масла высшие углеводороды с примесью небольшого количества метана), пройдя холодильник 13, охлаждаемый водой или рассолом, и каплеуловитель, добирающий уносимое газом масло, направляются в сеть топливного газа.

Регулятор давления на линии выхода высших углеводородов из каплеуловителя поддерживает давление во всей системе 0,2–0,25 МПа. После регулятора давление не должно быть ниже 0,08 МПа (на этом давлении работают газовые горелки, в которых сгорают высшие углеводороды).

Конденсат в разделителе фаз 10 расслаивается на два слоя. Верхний слой (насыщенный углеводородами масло) насосом 11 возвращается в верхнюю часть десорбционной колонны. Нижний слой (вода, насыщенная углеводородами) сбрасывается в канализацию и далее на очистку сточных вод.

Регенерированное масло собирается в кубе дистилляционной колонны, откуда, пройдя теплообменник 7 и холодильник 14, поступает с температурой не выше 40 °С в сборник очищенного масла 8 и далее насосом 12 подается на орошение абсорбционной колонны. В сборнике 8 происходит отстой масла от воды, которой оно насыщается в десорбере. Скапливающаяся вода, при помощи автоматического регулятора, сбрасывается в канализацию и далее на очистку.

В сборнике 8 контролируется заданный уровень масла и периодически добавляется свежее масло, чтобы покрыть его потери при эксплуатации. Периодически берутся пробы на качество сорбента.

Из очищенного от высших углеводородов газа (метана и этана) перед подачей на синтез должно быть полностью удалено масло, так как

2285

присутствие его в газе приведет к отложениям сажи и смол в змеевиках. Газ через брызгоуловитель 2 направляется на очистку в вертикальные адсорберы, которые заполнены активным (активированным) углем, помещенным на ложное днище.

Адсорберы работают по трехфазному циклу: насыщение — десорбция — охлаждение. Газ в аппарат подается сверху и выводится снизу. Адсорбция ведется при температуре не выше 40 °С и давлении 0,9–1,1 МПа. После насыщения угля в одном адсорбере, газ переключается на параллельный.

Прежде чем начать десорбцию, в адсорбере сбрасывают давление до 0,22 МПа, направляя газ в топливную сеть. Остаток газа отводят из адсорбера на факел.

Десорбция активного угля осуществляется перегретым паром, который редуцируется с 2,0 до 0,1 МПа. Температура десорбции — до 160 °С. После десорбции уголь охлаждается до 40 °С продувкой его слоя холодным очищенным метаном, который затем используется как топливо.

Система очистки природного газа снабжена предохранительными клапанами. При их срабатывании происходит сбрасывание на факел.

При неисправности системы очистки природного газа она отключается и газ на синтез временно подается без очистки.

6.2. ПОДГОТОВКА СЕРЫ

Аналогично технологическим процессам получения сероуглерода, описанным ранее, при способе получения сероуглерода из метана и серы также требуется очистка серы, только степень ее чистоты должна быть выше в соответствии со спецификой процесса.

Целью очистки серы является удаление из нее золы и органических веществ. Зола должна быть удалена, чтобы не отлагаться в змеевиках печей при прохождении через них реагентов. Очистка от органических веществ (битумов) связана с необходимостью избежать вредных последствий их термического разложения с образованием сажи и некоторых побочных продуктов, трудноотделимых от сероуглерода.

Зола нерастворима в сере, поэтому сравнительно легко отделяется от нее фильтрованием. С битумами дело обстоит сложнее, и для их удаления необходимо провести цикл операций, включающий в себя, адсорбцию и фильтрование.

Количество битумов в комовой природной сере зависит от минералогической характеристики месторождения и применяемой технологии получения товарной серы. Состав битумов в ней определяется следующими основными факторами: составом исходной серы до плавления; температурой термической обработки на стадии плавления; длительностью хранения расплавленной серы.

Принято органические примеси, содержащиеся в жидкой сере подразделять на три основные группы: 1) жидкие углеводороды, растворимые в сере и не поглощаемые активированной глиной; 2) органические

соединения, связанные с серой, способные поглощаться активированной глиной, которая впоследствии отделяется фильтрованием; 3) органические соединения, не растворимые в сере и легко отделимые от нее фильтрованием.

На практике обработку серы активной глиной и фильтрование совмещают. Для этой цели фильтрование ведут через металлическую сетку с нанесенным на нее слоем активированной глины. Положительную роль на стадии очистки серы играет и тот факт, что органические соединения первой группы при температурах ниже 150 °С переходят в соединения второй группы с выделением сероводорода, а последние, в свою очередь, при длительном нахождении в расплавленной сере переходят в соединения третьей группы.

Исходная сера иногда содержит некоторое количество кислоты. Нейтрализация ее осуществляется известью. Известь вместе с активной глиной наносится на металлическую сетку фильтра в тот момент, когда фильтр работает „на себя”. При этом смесь серы, глины и извести циркулирует через фильтр с помощью насоса, создавая на сетке фильтрующий слой. Время циркуляции смеси для нанесения слоя достаточной толщины определяют по цвету серы на выходе из фильтра (примерно 40–50 мин). Окончание цикла фильтрования определяют по повышению давления в фильтрате. Давление это постепенно возрастает. Когда оно достигнет 0,4–0,5 МПа, фильтрование прекращают.

Содержание примесей в сере после фильтрования: золы $\leq 0,02\%$, органических примесей $\leq 0,03\%$.

Современные метановые сероуглеродные производства оборудуются складами как твердой, так и жидкой серы. В первом случае сера поступает на склад в открытых железнодорожных вагонах, которые завозят в склад и разгружают с помощью грейферного мостового крана в углубленные железобетонные отсеки, расположенные по обе стороны железнодорожного пути. Объем склада рассчитан на месячную потребность производства при его работе с проектной производительностью.

Жидкая сера поступает на завод в железнодорожных цистернах с электрическим обогревом. Перед сливом серы из железнодорожной цистерны ее разогревают путем подключения подогревателей к электросети. Время разогрева составляет 8–20 ч в зависимости от дальности перевозки и времени года. Слив серы из цистерн производится перекачиванием ее воздухом или азотом через верхнюю сливную трубу в железобетонные подземные резервуары.

Склад и отделение фильтрования серы метанового сероуглеродного производства работают по следующей схеме (рис. 70). Твердая сера грейферным краном подается в плавитель 1, представляющий собой железобетонную емкость. В нижней части емкости смонтирована решетка 2 из стальных легированных труб, в каждую из которых самостоятельно подводится пар. Такая конструкция позволяет быстро заменять те трубы, которые вышли из строя. Соприкасаясь с поверхностью труб, сера плавится и стекает по дну плавителя в отстойник 3 через

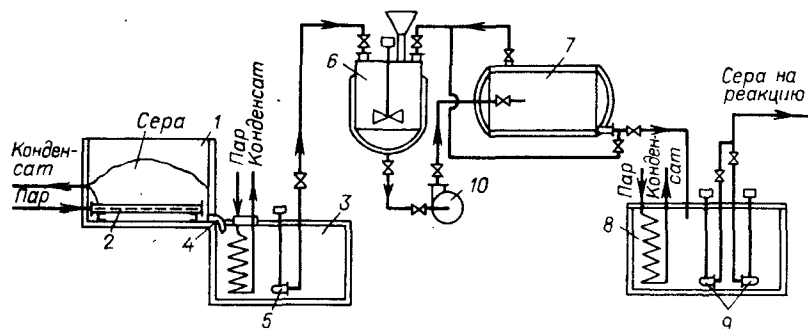


Рис. 70. Принципиальная технологическая схема плавления и фильтрации серы: 1 — плавильник; 2 — паровая решетка; 3 — отстойник; 4 — сливной патрубок; 5, 9 — погружные насосы; 6 — бак-смеситель; 7 — фильтр; 8 — расходная емкость; 10 — насос.

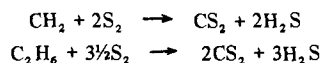
патрубок 4, снабженный металлической ловушкой из сетки с ячейками больших размеров для задерживания крупных механических примесей. Отстойник 3 представляет собой железобетонную емкость с установленными в ней паровыми змеевиками, с помощью которых температура жидкой серы поддерживается в пределах 125–140 °С.

В том случае, когда сера поступает на производство сероуглерода в жидком виде, она сливается в отстойник 3.

Дальнейшую подготовку серы осуществляют следующим образом. Погружным насосом 5 сера подается на фильтрацию. Бак-смеситель 6, снабженный мешалкой, служит для приготовления суспензии (сера, активированная глина, известь), из которой на сетку фильтра 7 с помощью насоса 10 наносится фильтрующий слой. Проходя через него, сера освобождается от золы и битумов и попадает в расходную емкость 8 — железобетонный подземный резервуар круглого сечения, вместительностью, обеспечивающей суточную потребность производства в сере. Расходная емкость снабжена паровыми змеевиками, в которые подается пар давлением 0,35 МПа. Из расходной емкости погружными насосами 9 отфильтрованная сера подается в отделение синтеза сероуглерода.

6.3. СИНТЕЗ СЕРОУГЛЕРОДА

Промышленный синтез сероуглерода осуществляется по реакциям:



Углеводороды с числом атомов углерода три и выше легко реагируют с серой и дают большее количество сероуглерода на каждую молекулу исходной серы и соответственно меньшее количество сероводорода на каждую молекулу образующегося сероуглерода. Кроме того, реакции серы с высшими углеводородами протекают намного бы-

стрее с почти стопроцентной конверсией по сравнению с метаном. Несмотря на это, по соображениям, изложенным в разделе об очистке природного газа, от углеводородов C_3 и выше приходится избавляться как от вредных примесей для данного процесса.

Реакции образования сероуглерода из метана, этана и газообразной двухатомной серы — экзотермические. Но для практического их осуществления необходимо затратить большое количество теплоты, расходуемой на нагревание реагентов, а главное — на испарение и диссоциацию молекул серы, так как реакции $\text{S}_8 \rightarrow 4\text{S}_2$, $\text{S}_6 \rightarrow 3\text{S}_2$ идут с большим поглощением теплоты.

Правильный выбор рабочей температуры в метановом процессе является очень важным фактором. Повышение температуры способствует ускорению реакции синтеза сероуглерода. Однако при температурах выше 700 °С вследствие резкого возрастания скорости реакции процесс может оказаться неуправляемым.

При выборе температуры процесса следует учитывать также высокую и возрастающую с повышением температуры химическую активность паров серы и связанные с этим трудности в подборе конструктивных материалов для аппаратуры. С учетом указанных обстоятельств синтез сероуглерода ведут в технически и технологически оптимальном интервале 630–660 °С.

Трубчатая реакционная печь, предназначенная для разогрева реагентов, схематически приведена на рис. 71. Она представляет собой футерованную огнеупорным кирпичем 1 камеру 2 с установленным в ней змеевиком. Габариты печи: длина — 11,3 м, ширина — 2,3 м, высота с дымовой трубой — около 26 м. Змеевики изготовлены из центробежнолитых труб размером 168 × 12,7 мм и длиной около 10 м. Трубы соединены друг с другом приваренными с торцов литыми отводами (калачами) с толщиной стенки 20–30 мм. Змеевик 4, в котором разогревается метан, изготовлен из четырех труб, расположенных в одной горизонтальной плоскости. Основной реакционный змеевик 3 состоит из десяти труб, смонтированных в шахматном порядке в вертикальной плоскости. В калач между змеевиками 3 и 4 вварен патрубок для подачи расплавленной серы. Таким образом, в змеевике 3 не происходит нежелательное соприкосновение холодного метана с нагретой серой. Змеевик вторичного подогрева реагентов 8 состоит из четырех труб. Половина труб змеевиков 3 и 8 уложена на ряд вертикальных опор, а второй ряд опор поддерживает другую половину труб. Каждый ряд состоит из пяти опор; две крайние из них неподвижно закреплены на фундаменте, а три промежуточные установлены на катках. Опоры сварены из массивных литых двутавровых частей с крюками под трубы, при этом на неподвижных опорах крюки заменены роликами. На боковых стенках печи снаружи смонтированы горелки 7 для сжигания природного газа. Всего каждая печь имеет 80 горелок эжекционного типа с принудительной подачей природного газа (по 40 горелок с каждой стороны: в четырех вертикальных рядах по 10 горелок).

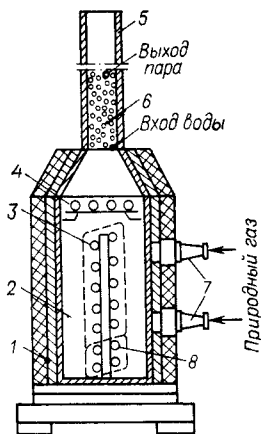


Рис. 71. Трубчатая реакционная печь:

1 — футеровка; 2 — камера; 3 — основной реакционный змеевик; 4 — змеевик подогрева метана; 5 — дымовая труба; 6 — экономайзер; 7 — газовые горелки; 8 — змеевик подогрева ПГС.

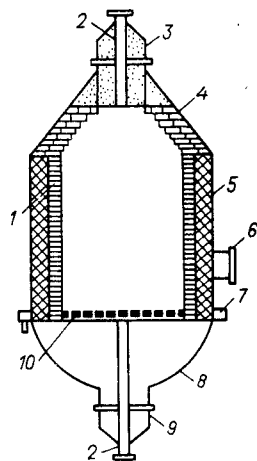


Рис. 72. Реактор синтеза сероуглерода:

1 — футеровка; 2 — штуцер; 3, 9 — крышки; 4 — днище коническое; 5 — корпус; 6 — люк; 7 — желоб для сбора воды; 8 — эллиптическое днище; 10 — решетка.

Для утилизации теплоты уходящих топочных газов в верхней части печи установлен змеевик-экономайзер 6 из труб диаметром 90 × 7 мм с общей поверхностью нагрева 100 м². Давление пара, образующегося в экономайзере, колеблется в пределах 1,6–2,0 МПа. Печь полностью автоматизирована.

Печь работает на естественной тяге. Отвод продуктов сгорания осуществляется через дымовую трубу 5 высотой 18 м, расположенную на каркасе печи. Для визуального контроля в печи предусмотрены две „гладелки” на фасаде и передвижная лестница-трап на боковых сторонах. Охлаждение свода печи осуществляется с помощью атмосферного воздуха, проходящего через отверстия в верхней части кладки.

Реакторы синтеза сероуглерода. В классическом метановом процессе принята двухступенчатая (состоящая из двух реакторов) схема синтеза сероуглерода. Это обусловлено следующими соображениями: 1) снижается максимальная температура газовых реагентов, разогреваемых в змеевиках реакционной печи (при одностадийном процессе, чтобы поддержать на выходе из реактора температуру 615 °С, надо было бы иметь ее на входе равной 700 °С, что нежелательно по причинам указанным ранее); 2) снижается средняя температура первой ступени, где реакция синтеза, в условиях далеких от равновесия, протекает с высокими скоростями; 3) появляется возможность проводить синтез сероуглерода

в первом реакторе без катализатора. Обе ступени синтеза осуществляются в двух однотипных реакторах, работающих последовательно. В первом реакторе находятся кольца Рашига, а во втором — катализатор.

Реактор представляет собой цилиндрический стальной вертикальный аппарат (рис. 72). Корпус 5 реактора — сварной, с нижним эллиптическим 8 и верхним коническим 4 днищами. Аппарат снабжен верхней 3 и нижней 9 крышками (диаметром 600 мм) со штуцерами 2 (диаметром 150 мм) для входа и выхода реакционной смеси. Верхняя крышка предназначена для загрузки катализатора или колец Рашига. Нижняя используется в случае необходимости удаления футеровки. Для выгрузки катализатора предусмотрен люк 6 на цилиндрической части аппарата. С помощью крана-укосины снимается верхняя крышка. Для охлаждения наружной стенки реактора предусмотрено орошение водой. С этой целью в верхней части смонтирована кольцевая труба с отверстиями, а внизу — желоб для сбора воды 7.

Изнутри реактор футерован изолирующим и кислотоупорным материалом. Эллиптическое днище и съемные крышки залиты бетоном. На колосниковую решетку 10 помещается слой катализатора или колец Рашига.

Технологическая схема отделения синтеза сероуглерода метанового производства представлена на рис. 73.

Очищенные от высших углеводородов метан и этан поступают в верхние витки змеевика печи 1, где нагреваются до температуры выше температуры плавления серы. В тот же змеевик, но четырьмя витками ниже, подается жидкая сера (с 3%-ным избытком по сравнению со стехиометрически необходимым количеством).

Количество метана, поступающего в печь, регулируется в зависимости от заданной производительности установки. Изменение количества метана автоматически, с помощью регулятора соотношений, связано с изменением количества дозируемой серы. Массовое соотношение метан: сера составляет 1 : 7,5 — 1 : 8,5.

Пройдя трубы основного реакционного змеевика, метан и сера нагреваются до 630–650 °С. При этом непосредственно в змеевике происходит частичное взаимодействие реагентов, а степень превращения метана в сероуглерод и сероводород достигает 12–15%. Из печи парогазовая смесь (ПГС), состоящая из метана, серы, сероуглерода и сероводорода

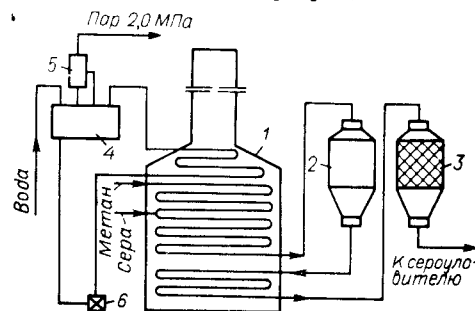


Рис. 73. Принципиальная технологическая схема синтеза сероуглерода:

1 — трубчатая реакционная печь; 2, 3 — реакторы; 4 — паросборник; 5 — колпак паросборника; 6 — насос.

направляется в первый реактор 2 и проходит его сверху вниз. В первом реакторе продолжается взаимодействие между метаном и серой. Степень превращения метана достигает примерно 55%. На выходе из первого реактора температура ПГС снижается до 560–580 °С. Если продолжать вести процесс дальше, не подогревая ПГС, то скорость реакции синтеза понизится настолько, что даже использование катализатора не даст желательных результатов. Поэтому ПГС после первого реактора 2 снова направляют в реакционную печь 1 для подогрева до температуры 640–660 °С, а затем направляют в верхнюю часть второго реактора 3. Пройдя через слой катализатора, ПГС выводится из него снизу с температурой около 610–620 °С. Степень превращения метана после второго реактора достигает 96%. Масса катализатора в одном реакторе составляет 3,5 т.

Теплота топочных газов печи 1 утилизируется в экономайзере, который питается обессоленной водой. Образующаяся в нем пароводяная смесь поступает в паросборник 4, где пар отделяется от воды и через коппак паросборника 5 направляется в паровую сеть 2,0 МПа, а вода подается на подпитку экономайзера насосом 6.

Управление процессом синтеза сероуглерода помимо регулирования соотношения метан — сера включает следующие операции: 1) регулирование температуры в печи; 2) регулирование давления ПГС в системе змеевиков и реакторов; 3) регулирование давления природного газа, подаваемого в горелки печей.

Для регулирования температуры каждая печь снабжена тремя регуляторами, каждый из которых независимо от других воздействует на давление газа, питающего горелки. Первый регулятор обеспечивает стабилизацию температуры в заданных пределах в зоне предварительного нагрева метана и испарения серы. Это достигается изменением давления в горелках двух верхних рядов печи. Температура контролируется при помощи контактной термопары, расположенной на девятой, считая сверху, трубе реакционного змеевика.

Второй регулятор воздействует на клапан, изменяющий давление топливного газа в третьем сверху ряду горелок. При этом регулируется температура теплового потока вокруг нижних четырех труб основного змеевика или, с точки зрения технологии, температура на входе в первый реактор.

Давление на линии подвода топливного газа к нижнему ряду горелок регулируется клапаном, связанным с третьим регулятором. В печи это соответствует зоне змеевика подогрева компонентов после первого реактора и определяет температуру ПГС на входе во второй реактор. Как и в первом случае, датчиками здесь служат контактные термопары, расположенные непосредственно на соответствующих трубах змеевиков.

Давление реагентов в змеевиках и реакторах не требует регулирования. Оно постепенно снижается в последующих технологических отделениях, а регулируется на участке абсорбции. На величину давления перед змеевиками оказывают влияние местные сопротивления в реакторах и змеевиках при отложении в них сажи, смолы и продуктов коррозии.

При этом возможно как падение давления, так и его рост. Падение давления чаще всего связано с прогаром труб змеевиков, тогда как повышение его означает засорение змеевиков или катализатора в реакторе. Как в первом, так и во втором случае происходит автоматическое отключение подачи метана и серы в реакционную печь. Если давление все же растет, то срабатывает контрольный клапан, стравливающий часть газов в систему аварийных сбросов. Дальнейшее повышение давления приводит к срабатыванию мембранного предохранительного клапана с выбросом технологических газов в линию предохранительных клапанов и мембран.

Необходимость регулирования давления природного газа, поступающего в горелки печей, связано с эжекционным эффектом горелок. Определено минимальное значение давления газа, при котором еще возможно нормальное всасывание воздуха. При уменьшении давления природного газа от 0,2 до 0,1 МПа эжектор начинает работать плохо, горение перестает быть ровным и пламя может погаснуть. Поэтому в схеме управления процессом синтеза сероуглерода предусмотрен специальный клапан, отсекающий подачу топливного газа в горелки при падении давления ниже 0,1 МПа. Для исключения ложных срабатываний клапана команда с регулятора на исполнительный механизм подается с 10-ти секундной задержкой.

6.4. ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЕРЫ ИЗ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ

В отличие от сероулавливания в ретортном или электротермическом процессе, очистка ПГС от серы при метановом способе получения сероуглерода является более сложной и многоступенчатой, так как на этой стадии процесса ПГС должна быть полностью очищена от серы.

ПГС, выходящая из второго реактора при температуре около 615 °С и давлении 0,4–0,45 МПа, содержит сероуглерод и сероводород, избыточную серу и непрореагировавший метан, а также азот и CO₂, которые находились в исходном газе.

Очистка ПГС от серы включает в себя следующие технологические операции: 1) конденсация серы; 2) сепарация капель серы, увлекаемых газовыми потоками; 3) отмывка следов серы (капель диаметром несколько микрон) сероуглеродом.

На рис. 74 приведена принципиальная технологическая схема извлечения серы из парогазовой смеси. Горячий технологический газ из второго реактора поступает в трубное пространство сероуловителя 1, работающего по принципу кожухотрубчатого парового котла. В межтрубное пространство сероуловителя подается обессоленная вода. Температура ПГС в аппарате снижается до 150–160 °С, и большая часть свободной серы конденсируется. Пар, вырабатываемый при конденсации серы, имеет давление 0,35 МПа. На каждом из сероуловителей имеется свой регулятор, поддерживающий уровень воды в межтрубном пространстве с таким расчетом, чтобы трубчатка постоянно находилась под водой.

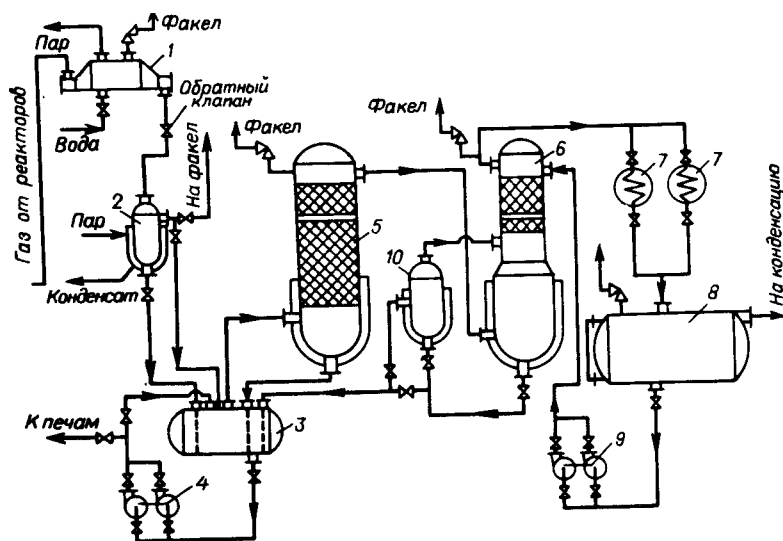


Рис. 74. Принципиальная технологическая схема извлечения серы из ПГС:
1 — сероуловитель; 2 — измеритель серы; 3, 8 — сепараторы; 4, 9 — насосы; 5, 6 — башни; 7 — конденсаторы; 10 — отделитель серы.

Уровень воды может контролироваться и визуально по водомерному стеклу.

Сконденсировавшаяся сера вместе с газообразными продуктами реакции поступает далее в аппарат 2, носящий название „измеритель серы”, хотя назначение этого аппарата заключается в том, что он при заполнении серой может служить гидрозатвором, разводящим аппаратуру синтеза сероуглерода от общей газовой системы установки. Это необходимо при выводе на чистку или ремонт одной из печей либо одного из реакторов или конденсаторов серы при действующих остальных печах. Таким образом, измеритель 2 является последним аппаратом в каждой из трех параллельных независимых линиях печь — реакторы — сероотделитель. После этого газовые потоки сливаются в одну общую линию, начинающуюся с резервуара-сепаратора 3, в котором основная часть жидкой серы отделяется от газа.

Накапливающаяся в сепараторе 3 жидкая сера насосом 4 перекачивается на вход одной из реакционных печей в отделении синтеза сероуглерода, а ПГС поступает в башню 5 для дальнейшего улавливания из нее серы. Эта башня представляет собой насадочную колонну, заполненную стальными или керамическими кольцами Рашига. Внутри колонны имеется паровый змеевик, а в нижней части — паровая рубашка. При прохождении через насадку из ПГС отделяется каплеобразная сера, собирающаяся в нижней части колонны и отводящаяся в сепаратор 3.

Выходящая из колонны 5 ПГС содержит еще небольшое количество серы в виде тумана. Для дальнейшей очистки она направляется в башню сероуглеродной промывки 6 с насадкой из колец Рашига. Куб башни заполнен раствором серы в сероуглероде при температуре 60–70 °С. Газы, поступающие из башни 5, барботируют через этот раствор при помощи особого распределителя, расположенного на 1500 мм ниже уровня раствора.

В результате теплообмена при барботировании температура газов снижается со 150 °С до 60–70 °С, а из раствора происходит испарение сероуглерода. Содержащиеся в нем следы серы удаляются в верхней части колонны, промываемой сероуглеродом. С этой целью на орошение колонны подается сероуглерод, содержащий сероводород, но полностью очищенный от серы. ПГС, выходящая из башни (колонны) 6, практически не содержит серы. Она поступает в параллельно работающие конденсаторы 7, в которых конденсируется сероуглерод, насыщенный сероводородом. Конденсат отделяется в сепараторе 8, из которого часть его при помощи насоса 9 подается на орошение башни 6. Объем орошения поддерживается автоматически по заданному режиму работы башни, обеспечивающему соблюдение необходимой температуры в кубе колонны и допустимого регламентом содержания нелетучего остатка в сероуглероде после конденсаторов 7.

Температуру в кубе колонны можно изменять путем подачи пара для нагревания или воды для охлаждения в рубашку нижней части колонны.

Однако предпочтительнее регулировать температуру в колонне посредством орошения, используя рубашку в нижней части башни лишь при операциях пуска ее в работу или остановки. Для разбавления раствора серы в сероуглероде в кубе башни 6, для выдерживания степени очистки сероуглерода и поддержания температурного режима в кубовую часть башни может также подаваться сероуглерод.

Концентрированный раствор серы в сероуглероде из кубовой части башни 6 стекает в отделитель серы 10, представляющий собой вертикальную емкость с паровой рубашкой, в которую подается пар давлением 0,5 МПа. Внутри отделителя температура поддерживается на уровне 130–160 °С. Это обеспечивает полное выделение сероуглерода из серы с возвращением

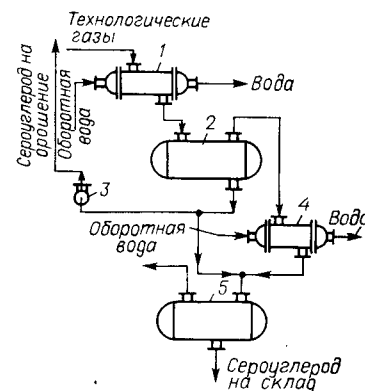


Рис. 75. Принципиальная технологическая схема конденсации сероуглерода:
1 — конденсатор; 2 — сборник-разделитель фаз; 3 — насос; 4 — конденсатор; 5 — бак-сборник сероуглерода.

его паров в колонну 6. Жидкая сера из отделителя 10 направляется в сборник серы 3.

Очищенная от серы парогазовая смесь направляется в горизонтальный конденсатор сероуглерода 1 (рис. 75), охлаждаемый оборотной водой. Температура на выходе из конденсатора не должна превышать 45°C . Разделение сконденсированного сероуглерода и газов осуществляется в сепараторе 2. Со дна сепаратора часть сероуглерода забирается насосом 3 и подается на орошение в колонну отмытки от серы и в ее кубовую часть. Жидкий сероуглерод и газы из аппарата 2 поступают во второй конденсатор сероуглерода 4, горизонтальный трубчатого типа холодильник, также охлаждаемый оборотной водой. Здесь продукты охлаждаются до $20\text{--}40^{\circ}\text{C}$, после чего поступают в бак-сборник сероуглерода-сырца 5, где и происходит окончательное разделение на жидкую и газовую фазы.

Конденсатор серы (сероуловитель) представляет собой теплообменный аппарат, установленный горизонтально с небольшим ($2\text{--}5^{\circ}$) уклоном вниз в сторону выхода газов и жидкой серы (рис. 76). Аппарат состоит из следующих основных частей: корпуса 1 с компенсатором 2, трубной решетки 3 и двух камер — входной 4 и выходной 5. Крепится к фундаменту конденсатор серы при помощи опор.

Аппарат изнутри не футеруется, но входная камера, плита для крепления труб и начало самих труб решетки выполняются из жаропрочной специальной стали. Наружные крышки камер 4 и 5 — съемные, что позволяет сравнительно легко осуществлять чистку труб решетки. Штуцер А служит для входа технологических газов от второго реактора, штуцер Б — для вывода газов и жидкой серы. Вода вводится в конденсатор через штуцера В; пар давлением $0,35\text{ МПа}$ выводится через патрубок Д. Штуцер Е — резервный, Г служит для слива воды, Ж, К₁ и К₂ — для установки манометра и датчиков уровня. Люк 3 применяется для осмотра трубной решетки. Регулирование уровня в конденсаторе осуществляется таким образом, чтобы трубная решетка всегда была покрыта водой.

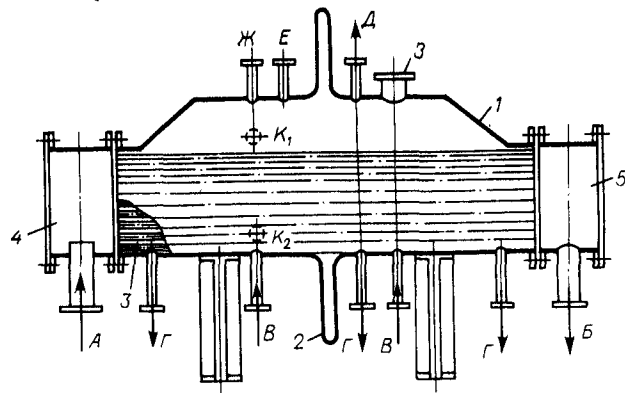


Рис. 76. Конденсатор серы:

1 — корпус; 2 — компенсатор; 3 — трубная решетка; 4 — входная камера; 5 — выходная камера; А, Б, В, Г, Е, Ж, К₁, К₂ — штуцера; Д — патрубок; 3 — люк.

Измеритель серы, или разделитель фаз, предназначен для разделения серы и газовой фазы в период запуска или останова каждой печи синтеза сероуглерода. Он представляет собой мерную емкость, состоящую из корпуса с паровой рубашкой и днища, имеющего фланцевое крепление к корпусу. На аппарате имеются технологические штуцера для входа и выхода газа, выхода серы, входа пара и выхода конденсата, для установки датчика уровня и резервный.

6.5. АБСОРБЦИЯ СЕРОУГЛЕРОДА

Парогазовая смесь, после отделения из нее серы и конденсации большей части (до 60%) сероуглерода, состоит в основном из сероводорода и сероуглерода, а также небольших количеств метана и азота.

На следующей стадии производства необходимо выделить из ПГС весь сероуглерод, а сероводород направить на установку регенерации серы. Для этого используется сорбционный метод, а в качестве сорбента применяется то же самое масло, что и при очистке природного газа. Физико-химические условия процесса абсорбции сероуглерода аналогичны условиям абсорбции высших углеводородов, и все закономерности для оптимального его проведения описаны в разделе об очистке природного газа. При этом главным остается принцип, что процесс абсорбции идет лучше при низких температурах и высоком давлении, а процесс десорбции — при высоких температурах и низком давлении. На практике, как это будет видно из описания технологической схемы, давление в десорбционной колонне приходится держать немного более высоким, чем в абсорбционной колонне.

Учитывая многие технологические, а также энергетические факторы, оптимальное давление на установке абсорбции должно поддерживаться на уровне $0,25\text{ МПа}$ при поступлении в нее ПГС. Это достигается с помощью регулятора давления, который является главным регулятором, поддерживающим заданное давление не только в системе абсорбции, но и на всех предыдущих стадиях технологического процесса, начиная со стадии синтеза.

На рис. 77 приводится технологическая схема абсорбции сероуглерода. ПГС после первичной конденсации, пройдя сепаратор сероуглерода, дополнительно охлаждается до $25\text{--}35^{\circ}\text{C}$ во вторичном конденсаторе 1 и поступает в сборник сероуглерода-сырца 2. Этот сборник служит и разделителем фаз, отделяя жидкий сероуглерод от ПГС, направляемой в нижнюю часть абсорбционной колонны 3. Содержание сероуглерода в ПГС, поступающей на абсорбцию, может достигать до 40% полученного при синтезе. Оно зависит от условий, при которых проходила первичная и вторичная конденсация, т. е. от той конечной температуры, до которой удалось предварительно охладить ПГС.

Абсорбционная колонна высотой $17\text{--}20\text{ м}$ и диаметром $1,2\text{--}1,4\text{ м}$ снабжена отбойным слоем колец Рашига в верхней части и имеет 28 тарелок.

Масло из бака 4 насосом 5 подается в верхнюю часть абсорбционной колонны 3, ниже слоя колец Рашига. Количество масла регулируется

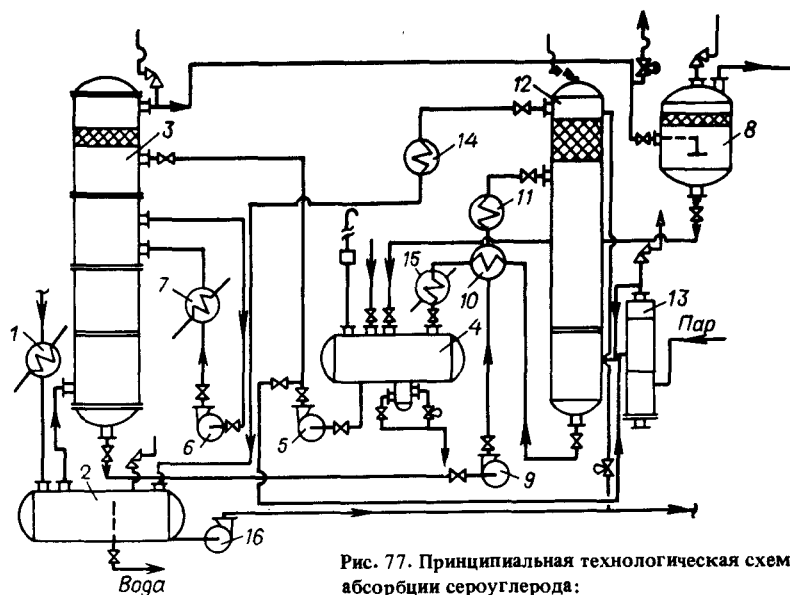


Рис. 77. Принципиальная технологическая схема абсорбции сероуглерода:

1, 14 — конденсаторы; 2 — сборник сероуглерода-сырца; 3 — абсорбционная колонна; 4 — бак для масла; 5, 6, 9, 16 — насосы; 7, 15 — холодильники; 8 — каплеотделитель; 10 — теплообменник; 11 — подогреватель; 12 — десорбционная колонна; 13 — аппарат для очистки масла.

автоматически по заданному расходу, который составляет от 9 до 12 тыс. кг/ч на 1 м² площади поперечного сечения абсорбционной колонны.

Ввиду того, что процесс абсорбции идет с выделением теплоты и температура масла по мере стекания по тарелкам возрастает до 50–60 °С, масло насосом отводится с десятой тарелки (считая снизу) в холодильник 7 и возвращается охлажденным на восьмую (считая снизу) тарелку колонны. Практически полностью освобожденные от сероуглерода газы, состоящие в основном из сероводорода и небольших количеств азота и метана, выходят из верхней части абсорбционной колонны и через каплеотделитель 8 направляются на регенерацию серы.

В каплеотделителе, площадь поперечного сечения которого во много раз больше, чем у газового трубопровода, скорость газового потока резко снижается, что при наличии отбойного слоя колец Рашига обеспечивает полную очистку газа от капель масла, которые могут уноситься газом из абсорбционной колонны.

Попадание масла в аппаратуру установки регенерации серы совершенно недопустимо, так как это может привести к выходу из строя газовых горелок и отравлению катализатора из-за отложения на нем продуктов неполного сгорания масла. Накапливающееся на дне каплеотделителя масло отводится в бак 4.

Насыщенное сероуглеродом масло, содержащее 20% и более сероуглерода, из куба абсорбционной колонны насосом 9 подается в верхнюю часть десорбционной колонны 12. По пути масло подогревается сначала в теплообменнике 10 за счет горячего масла, выходящего из куба десорбционной колонны, а затем в подогревателе 11 паром (1,6–2,0 МПа) до 180–190 °С.

Десорбционная колонна 12 высотой 19–20 м и диаметром 0,8 м снабжена отбойным слоем колец Рашига в верхней части и имеет 25 тарелок.

Горячее масло с температурой 180–190 °С вводится на верхнюю тарелку колонны. Десорбция сероуглерода производится острым паром давлением до 2,0 МПа, дросселированным до 0,25–0,3 МПа. Пар, предварительно пройдя специальный аппарат 13, в котором осуществляется очистка загрязненного масла, поступает в нижнюю часть колонны. Количество подаваемого пара регулируется в зависимости от содержания сероуглерода в масле, поступающем на десорбцию.

В верхнюю часть колонны 12 насосом 16 из бака 2 подается сероуглерод. Назначение орошения сероуглеродом заключается в том, что он охлаждает верх колонны и промывает отходящую из нее ПГС, не допуская уноса из колонны масла. Температура в верхней части колонны 90–100 °С регулируется количеством подаваемого на орошение сероуглерода.

ПГС, выходящая из колонны 12 и состоящая из сероуглерода и воды, охлаждается в конденсаторе 14, а конденсат стекает в сборник 2.

Как уже было сказано выше, в сборнике 2 происходит разделение фаз. Газовая фаза, состоящая в основном из сероводорода и паров сероуглерода, возвращается в колонну 3. Жидкая фаза расслаивается на два слоя. Нижний слой — сероуглерод-сырец, загрязненный сероводородом и маслом, верхний — насыщенная сероуглеродом и сероводородом вода, которая периодически сбрасывается в сборник загрязненных вод. Сероуглерод-сырец направляется на дистилляцию, а часть его подается на орошение десорбционной колонны насосом 16.

Десорбированное масло собирается в кубе колонны 12, а затем, пройдя теплообменник 10 и холодильник 15, возвращается в бак 4 и вновь, совершив замкнутый цикл, поступает на абсорбцию.

Для предотвращения накопления загрязнений в масле, часть его выводится в аппарат 13, представляющий собой небольшую насадочную колонку, через которую поступает пар в колонну 12. С этим паром отгоняется все масло, поступающее в колонну 13, а примеси высококипящих веществ остаются на ее дне и выводятся в сборник грязного масла и затем сжигаются в печи конечного сжигания.

По мере расходования в бак 4 добавляется свежее масло.

6.6. ДИСТИЛЛЯЦИЯ СЕРОУГЛЕРОДА

Сероуглерод, накапливающийся в баке-сборнике сероуглерода-сырца, насыщен сероводородом и содержит небольшие количества масла, воды, а также следы побочных продуктов реакции (как низко-, так и высококипящих).

Дистилляционное отделение метанового процесса подобно рассмотренному ранее в процессе получения сероуглерода из древесного угля и серы состоит из двух основных аппаратов: сепаратора сероводорода и ректификационной колонны. Очистка сероуглерода от сероводорода осуществляется следующим образом. Сероуглерод-сырец насосом 1 закачивается в верхнюю часть насадочной колонны 2 выше колец Рашига (рис. 78). Эта колонна, называемая колонной стабилизации или отделителем сероводорода, снабжена выносным кипятильником 3 и обратным холодильником 4. В кипятильнике, представляющем собой двухходовой теплообменник, в трубки которого подается пар давлением 0,5 МПа, стекающий из колонны сероуглерод нагревается до 100–115 °С. При этой температуре выделяющийся из сероуглерода сероводород вместе с частью паров сероуглерода направляется обратно в куб колонны 2. ПГС поднимается в верхнюю часть сероотделителя и попадает в обратный холодильник 4, где она охлаждается, а пары сероуглерода конденсируются. Конденсат через промежуточный сборник может отводиться в сборник сероуглерода-сырца, но в основном возвращается в качестве флегмы непосредственно в голову колонны отделителя сероводорода 2.

Несконденсировавшиеся продукты, состоящие в основном из сероводорода, паров сероуглерода и примеси легкокипящих компонентов, из холодильника 4 направляются в отделение абсорбции.

Очищенный от сероводорода сероуглерод из кипятильника 3 подается в среднюю часть ректификационной колонны тарелочного типа 5,

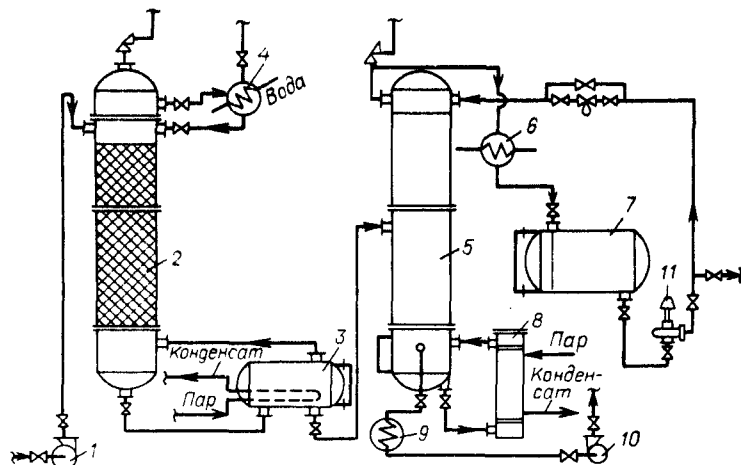


Рис. 78. Принципиальная технологическая схема дистилляции сероуглерода:

1 - насос; 2 - отделитель сероводорода; 3 - подогреватель сероуглерода; 4 - обратный холодильник; 5 - дистилляционная колонна; 6 - трубчатый конденсатор; 7 - сборник сероуглерода; 8 - кипятильник сероуглерода; 9 - холодильник масла; 10 - насос для масла; 11 - насос для сероуглерода.

имеющую 20 тарелок. Она, как и колонна 2 снабжена выносным кипятильником 8 и конденсатором 6. В кубовой части ректификационной колонны автоматически поддерживается постоянный уровень кубового остатка, равный 50% шкалы уровнемерного стекла. Из нижней части ректификационной колонны сероуглерод выводится в кипятильник 8, в котором нагревается до 115–125 °С, а затем возвращается в верхнюю часть куба колонны. Нагрев в кипятильнике проходит за счет подачи пара давлением 0,35 МПа в межтрубное пространство. Количество пара регулируется автоматически в зависимости от производительности установки.

Кубовый остаток (масло с содержанием сероуглерода до 40%) выводится из кубовой части колонны 5, охлаждается в эмеевике холодильника 9 и насосом 10 подается в десорбционную колонну отделения абсорбции сероуглерода.

Пары сероуглерода из верхней части ректификационной колонны направляются в межтрубное пространство трубчатого холодильника-конденсатора 6. В трубки подается охлаждающая обратная вода. Сконденсированный сероуглерод-ректификат выводится в промежуточный сборник 7, из которого частично, в качестве флегмы, подается насосом 11 на орошение колонны 5.

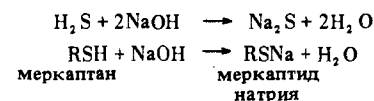
При необходимости сероуглерод может быть подвергнут очистке для снятия следов сероводорода.

6.7. ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СЕРОУГЛЕРОДА

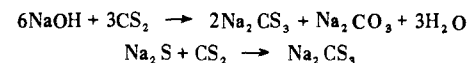
Химическая очистка сероуглерода, в отличие от физических процессов (сепарации и ректификации), заключается в удалении из сероуглерода следов сероводорода и меркаптанов путем промывки его раствором щелочи с последующей отмывкой щелочи водой.

Необходимость в таких операциях возникает, как правило, в периоды пуска установки, при выводе оборудования на оптимальный режим работы и реже — при сбоях в работе колонны отделителя сероводорода дистилляционного отделения.

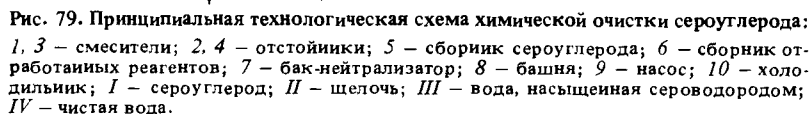
Едкий натр реагирует с примесями, которые могут иметься в сероуглероде, согласно следующим уравнениям:



Небольшая часть сероуглерода взаимодействует со щелочью или сульфидом натрия, образуя углекислую или тритиоугольную натриевую соль:



Продукты этих реакций хорошо растворимы в воде, но практически нерастворимы в сероуглероде, вследствие чего они полностью отмываются водой.



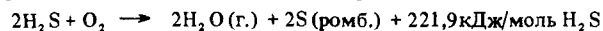
156

Количества щелочи и воды, подаваемых в смесители 1 и 3, регулируются вручную в соответствии с качеством и количеством поступающего на очистку сероуглерода. Учитывается также и концентрация исходной щелочи.

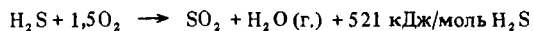
Установки для регенерации серы, в основу которых положен усовершенствованный способ термокаталитического окисления серосодержащих газов до серы, состоят, как правило, из одной термической и двух каталитических ступеней. Термическая ступень осуществляется в топке котла-утилизатора, где происходит высокотемпературное сжигание части сероводорода до серы и сернистого газа и получение пара

давлением до 1,6 МПа. Каталитическое окисление остального сероводорода производится в конверторах первой и второй ступеней с применением катализатора-бокситов или активной Al_2O_3 .

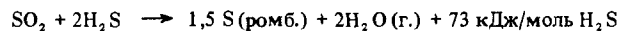
В установках регенерации серы конечными продуктами окисления сероводорода являются жидкая сера и пары воды:



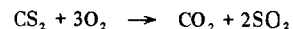
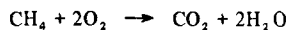
На деле, в реальных установках регенерации серы, химизм протекающих на различных стадиях процесса реакций значительно сложнее. Основная реакция проходит в две стадии: 1) на термической ступени



2) на каталитических ступенях



Однако эти реакции являются упрощенными, так как при окислении сероводорода получается не только восьмиатомная сера, а в основном двуатомная, которая при охлаждении ассоциирует сначала в шести-, а затем в восьмиатомные молекулы с большим выделением теплоты. Небольшие количества метана и сероуглерода сгорают на термической стадии установки:



Рассмотрение совокупного равновесия всех возможных реакций, которые протекают на термической и каталитических ступенях процесса, чрезвычайно сложно. Практическое значение получают лишь те равновесия, которые имеют место на выходе из второго конвертора, т. е. окончательный суммарный итог реакций, протекающих на всех трех ступенях.

Технологическая задача заключается в том, чтобы промежуточные и конечные реакции протекали с возможно большими скоростями и полнотой. Для этого сильноэзотермическая реакция полного сгорания сероводорода отделена от слабоэзотермической реакции между сероводородом и сернистым газом. Это дало возможность проводить реакцию сжигания сероводорода до сернистого газа при высоких температурах и скоростях на первой, термической ступени процесса, а реакцию взаимодействия между сероводородом и сернистым газом проводить в более благоприятных для сдвига равновесия вправо низкотемпературных условиях на термокаталитических ступенях.

Газ, поступающий на установку регенерации серы после абсорбционного отделения, состоит в основном из сероводорода с примесями непрореагировавшего метана и инертных компонентов исходного природного газа, а также небольших количеств сероуглерода, уносимых газовым потоком из абсорбционной установки.

Давление газа 0,20–0,23 МПа обуславливается суммой всех сопротивлений установки регенерации вплоть до дымовой трубы. Объем

поступающего газа регулируется специальными клапанами, назначение которых заключается еще и в том, что они регулируют давление во всей предыдущей технологической линии, начиная с реакционных печей и до входа в регенерационную установку.

Очень важно обеспечить правильную подачу на установку воздуха, объем которого зависит в первую очередь от состава газа, идущего на рекуперацию. Количество кислорода в нем должно обеспечить сгорание одной трети сероводорода до сернистого газа, а также полное сгорание метана и сероуглерода. Таким образом, от правильного соотношения между количествами поступающих на установку воздуха (кислорода) и газа зависит эффективность ее работы. Это соотношение автоматически поддерживается специальным регулятором.

Однако измерение подачи как воздуха, так и газа производится по их объему, а не по массе, что обеспечивало бы более точное стехиометрическое соотношение реагентов.

Массовое же содержание реагентов в единице объема газа зависит от давления и температуры, а массовое содержание кислорода в единице объема воздуха — от его давления, температуры и влажности. Все эти переменные величины могут оказывать существенное влияние на стехиометрическое соотношение реагентов. Но имеется один главный критерий, определяющий правильность соотношений поступающих на регенерацию компонентов. Он заключается в том, что если соотношение газ : воздух соответствует стехиометрическому значению, то отношение объемов сероводорода и сернистого газа на всех стадиях процесса должно быть равным 2.

Определение точности регулировки соотношений газ : воздух дает анализ хвостовых газов установки. Если анализ показывает, что в этих газах соотношение сероводород : сернистый газ более 2, то это значит, что воздух на регенерацию подается в недостаточном количестве, а если менее 2, то в избытке. Регулировка соотношения газ : воздух может осуществляться либо автоматически, с включением в систему надежно-го газоанализатора, либо периодически вручную.

Технологическая схема регенерации серы представлена на рис. 80. На первой, термической ступени газ сжигается с расчетным количеством воздуха в камере сгорания при температуре до 1300 °С. Камера соединена с горизонтальным двухходовым жаротрубным котлом-утилизатором. Проходя дымогарные трубы котла, газы охлаждаются до 250–290 °С, при этом часть серы конденсируется и через серный гидрозатвор отводится в сборник 13. В котле-утилизаторе вырабатывается пар давлением 1,6–1,8 МПа. Обычно устанавливаются два котла, позволяющие при необходимости выводить один из них на ремонт. В случае понижения давления воздуха, затухания пламени или понижения уровня воды в котле автоматически прекращается подача газа и воздуха в камеру сгорания.

Перед вводом на первую каталитическую ступень, необходимо по возможности полно удалить из газа серу, что достигается охлаждением

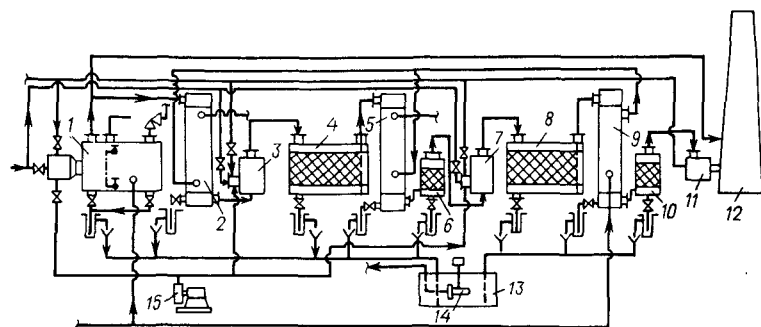


Рис. 80. Принципиальная технологическая схема регенерации серы из сероводорода: 1 — котел-утилизатор; 2 — первый конденсатор; 3, 7 — вспомогательные печи; 4 — первый конвертор; 5 — второй конденсатор серы; 6 — первый каплеуловитель; 8 — второй конвертор; 9 — третий конденсатор; 10 — второй каплеуловитель; 11 — печь конечного сжигания; 12 — дымовая труба; 13 — сборник серы; 14 — насос для серы; 15 — воздуходувка.

его в конденсаторе 2 до 160–190 °С. Конденсатор представляет собой вертикальный трубчатый теплообменник. Горячие газы проходят по трубкам и нагревают воду, поступающую в межтрубное пространство, вырабатывая пар давлением 0,5 МПа. Жидкая сера со дна конденсатора через гидрозатвор отводится в сборник 13.

Прежде чем поступить в первый конвертор 4, газы должны быть нагреты до 210–250 °С. Это делается по двум причинам: во-первых, необходимо предотвратить возможность конденсации серы на катализаторе, что привело бы к его отравлению, а во-вторых, в первом конверторе выгоднее вести процесс при более высокой температуре, что при некотором снижении степени превращения обеспечивает высокую скорость процесса.

Подогрев газов как перед первым, так и перед вторым конвертором осуществляется во вспомогательных печах 3 и 7 за счет сгорания части сероводорода, отбираемого из газа, идущего на рекуперацию. При этом предусматривается, что общая подача воздуха (в печь сжигания и во вспомогательные печи) должна стехиометрически соответствовать всему количеству газа, поступающего на установку.

В конверторе 4, заполненном катализатором — бокситом (или активной Al_2O_3), происходит реакция между сернистым газом и сероводородом, протекающая с небольшим выделением теплоты, вследствие чего выходящие из конвертора газы имеют температуру 300–340 °С.

В случае конденсации серы на катализаторе он перестает работать, а температура его начинает снижаться. В этом случае необходимо поднять температуру слоя катализатора до 280 °С. При хорошо работающем катализаторе разница между температурами входящего и выходящего газа может достигать 90–100 °С. Отток серы со дна конвертора при этом происходить не должен.

Из первого конвертора газы направляются во второй конденсатор серы 5. Его назначение и конструкция аналогичны первому конденсатору. Однако ввиду более низкой энтальпии входящих в него газов и необходимости охладить их до более низкой температуры давление вырабатываемого в нем пара составляет 0,35 МПа. Возможно более полное удаление серы из газов после первой ступени каталитического окисления имеет важное значение для повышения общей степени превращения сероводорода в серу. Поэтому после второго конденсатора газы проходят каплеуловитель 6 — цилиндрический аппарат, заполненный кольцами Рашига и обогреваемый проходящими в нем паровыми трубками. В этом аппарате капельки уносимой газом серы задерживаются насадкой, а жидкая сера через гидрозатвор стекает в сборник 13.

Снижение содержания серных паров в газе, идущем во второй конвертор, позволяет вести в нем процесс при пониженной температуре, не опасаясь конденсации серы на катализаторе.

Газы после каплеотделителя подогреваются во второй вспомогательной печи 7 (такой же, как и печь 3) до температуры 225–280 °С и поступают во второй конвертор 8. Чем меньше сероводорода сжигается во второй вспомогательной печи, тем меньшее количество его проходит только одну каталитическую ступень, а следовательно, повышается общая степень превращения. Устройство и назначение второго конвертора аналогичны первому, но рабочая температура в нем ниже на 50–100 °С. Более низкая температура способствует сдвигу равновесия реакции между сероводородом и сернистым газом в сторону образования серы, а снижение ее скорости не оказывает особого отрицательного влияния, так как большая часть превращения сероводорода уже произошла на предыдущих стадиях. Поэтому и выделение теплоты во втором конверторе намного ниже чем в первом, а разность температур газов на выходе и входе в него составляет лишь 15–20 °С. Увеличение этой разности указывает на то, что катализатор первого конвертора начинает терять активность и во втором конверторе возрастает количество конвертируемого сероводорода.

Газы из второго конвертора поступают в третий конденсатор 9, где охлаждаются до 125–145 °С. В рубашке этого конденсатора подогревается вода, идущая на питание всех предыдущих аппаратов, где вырабатывается пар. После третьего конденсатора газ, пройдя каплеуловитель 10 (аналогичный 6), направляется в печь конечного сжигания 11. В нем содержится не более 3% сероводорода в сумме с сернистым газом, а так как при точном выдерживании всех параметров процесса объемное соотношение между сероводородом и сернистым газом должно быть 1:2, то и остаточное содержание сероводорода в газе после рекуперации серы не должно превышать 1%.

Печь конечного сжигания — горизонтальная, цилиндрическая, диаметром около 3 м и длиной до 6 м, футерована внутри огнеупорным кирпичом. В торцевую стенку печи вмонтированы горелки, работающие на природном газе. Назначение печи — сжечь до сернистого газа

сероводород, непрореагировавший на установке регенерации серы, и другие токсичные вещества, которые могут содержаться в хвостовых газах. Для этого в печи конечного сжигания постоянно горит природный газ, а продукты горения с температурой 450–550 °С через дымовую трубу 12, выбрасываются в атмосферу.

Регенирированная на установке сера перекачивается с помощью насоса 14 в расходную емкость и, благодаря своей высокой чистоте, направляется непосредственно на синтез сероуглерода.

На некоторых установках регенерации серы (например, разработанной НИОГазом) сжигание сероводорода предусматривается только в одной точке — камере сгорания. Это позволяет отказаться от подогрева газа перед каталитическими ступенями с помощью вспомогательных печей и значительно упрощает технологическую схему, а также систему контроля и управления процессом.

По этой схеме (рис. 81) отходящие после абсорбции газы поступают в камеру сгорания термической системы 1. Воздух для сжигания сероводорода подается воздуходувкой 2. Температура горения в топке — 1200–1300 °С. Теплота продуктов сгорания используется в котловой части первой ступени для выработки пара давлением 1,3–1,6 МПа. Охлажденные до 300 °С газы поступают в конвертор первой каталитической ступени 3, заполненный катализатором — активной Al_2O_3 .

В результате экзотермической реакции между сероводородом и сернистым газом температура газов, проходящих первый конвертор, возрастает. Охлаждение их и конденсация паров серы, образовавшихся в термической и первой каталитической ступенях, осуществляются

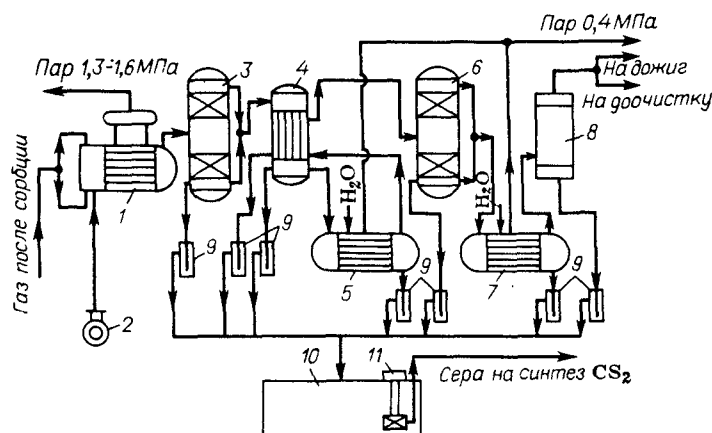


Рис. 81. Принципиальная технологическая схема регенерации серы:

1 — камера сгорания котла-утилизатора; 2 — воздуходувка; 3 — первый конвертор; 4 — теплообменник; 5 — первый конденсатор-генератор; 6 — второй конвертор; 7 — второй конденсатор-генератор; 8 — сероуловитель; 9 — гидрозатворы; 10 — сборник серы; 11 — насос.

сначала в теплообменнике „газ—газ” 4, а затем в конденсаторе-генераторе 5, вырабатывающем пар давлением 0,4 МПа. Жидкая сера через гидрозатворы 9 от всех аппаратов отводится в сборник 10 и оттуда перекачивается насосом 11 в отделение синтеза сероуглерода.

Подогретые в аппарате 4 газы направляются на вторую каталитическую ступень в конвертор 6, аналогичный конвертору 3.

Охлаждение газов после второй каталитической ступени производится в конденсаторе-генераторе 7, также как в конденсаторе 5, а затем газы проходят сероуловитель 8. Далее газы могут направляться либо в печь дожигания, либо на специальную установку для доочистки их от сероводорода.

6. 9. ДООЧИСТКА ГАЗОВ ПОСЛЕ УСТАНОВКИ РЕГЕНЕРАЦИИ СЕРЫ

На описанных выше установках термического и каталитического окисления сероводорода и других серусодержащих газов максимальная степень превращения в серу может достигать 96%. Практически же они работают со степенью превращения 94–95%. Это означает, что на каждую выработанную тонну сероуглерода приходится сбрасывать в атмосферу после печи дожигания около 100 кг сернистого газа. В целях защиты окружающей среды возникла необходимость значительного сокращения выбросов сернистого газа. Для более полной очистки газа предлагается много технических решений. Все они преследуют главным образом экологические цели, так как расходы на доочистку газов значительно превышают стоимость дополнительно регенирируемой серы.

Все известные способы доочистки серусодержащих газов можно разделить на три основные группы.

1. К первой группе относятся методы, предусматривающие еще одну дополнительную ступень очистки газов перед их дожиганием, основанную на каталитической реакции между H_2S и SO_2 при температуре 125–135 °С:

1) метод Сульфен, основанный на проведении реакции при температуре 130–150 °С с применением в качестве катализатора активного оксида алюминия; используется на установках производства серы очень большой мощности (до 1 млн. т/год);

2) метод ФИН (французского института нефти), или Клаусполь 1500, основанный на жидкофазной каталитической конверсии сероводорода в среде полиэтиленгликоля в присутствии катализатора — натриевой соли бензойной кислоты; опыт эксплуатации этого метода не дал положительных результатов, степень очистки не превышала 40% при сильной коррозии оборудования;

3) метод СВА, являющийся модификацией известного процесса Клауса и использующий одну термическую и три каталитические ступени с катализатором из оксида алюминия (при этом каждая каталитическая ступень периодически меняет порядковый номер); выход серы повышается до 98,5–99,5 при сравнительно небольших капитальных затратах.

II. Ко второй группе относятся способы, предусматривающие перед дожиганием дополнительную каталитическую ступень, где при добавке восстановительного газа (H_2 , CO) происходит восстановление SO_2 до сероводорода с последующей его абсорбцией селективным абсорбентом. Эти методы (Биво, Scot, Тренкер- H_2S и др.) однотипны по технологической схеме и отличаются применением различных катализаторов или работают при разных температурах.

III. К третьей группе принадлежит методы улавливания сернистого ангидрида после печи дожигания. К ним примыкают методы, решающие проблемы очистки от SO_2 больших объемов дымовых газов котельных, сжигающих сернистое топливо, отходящих газов цветной металлургии и др. Обычно применяются мокрые методы, основанные на поглощении сернистого ангидрида щелочными растворами и суспензиями в абсорберах. Установки этого типа требуют значительных капитальных затрат, применяются только для очистки больших объемов газов и не могут иметь практического значения для доочистки хвостовых газов сероуглеродных производств.

В СССР разработан сравнительно простой способ доочистки хвостовых газов, относящихся ко второй группе описанной выше классификации и основанный на каталитическом гидрировании сернистых соединений (SO_2) в сероводород с последующим улавливанием его путем абсорбции трикалийфосфатом. Схема установки представлена на (рис. 82).

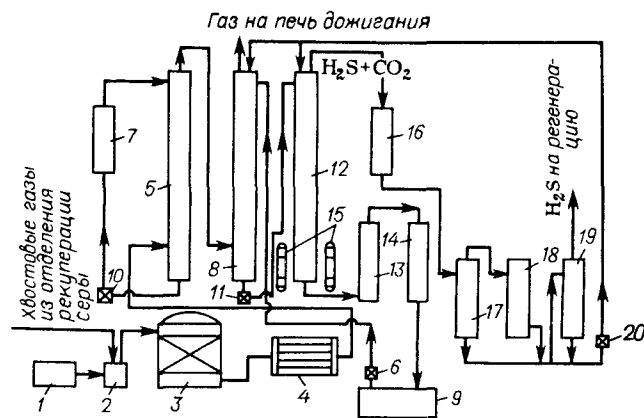


Рис. 82. Принципиальная технологическая схема доочистки от серусодержащих газов:

1 — камера восстановительного горения; 2 — смеситель; 3 — конвертор; 4 — котел-утилизатор; 5 — скруббер; 6, 10, 11, 20 — насосы; 7, 16 — аппараты воздушного охлаждения; 8 — абсорбер; 9 — сборник; 12 — десорбер; 13 — теплообменник; 14, 17 — холодильники; 15 — выносные кипятильники; 18, 19 — сепараторы.

Восстановительный газ получается за счет конверсии метана в горелке восстановительного горения 1. В смесителе 2 поступающий на доочистку (после установки регенерации серы) газ смешивается с горячим восстановительным газом и нагревается до 320 °С. Смесь газов поступает в конвертор 3, где сернистые соединения на алюминий-кобальт-молибденом катализаторе восстанавливаются до сероводорода. Теплота газового потока используется в котле-утилизаторе 4, вырабатывающем пар давлением 0,4 МПа. Затем газы охлаждаются до 40 °С водой, циркулирующей по замкнутому циклу с помощью водяного насоса 6 через аппарат воздушного охлаждения 7 и скруббер 5. Часть воды выводится в отдувочную колонну (на схеме не показана) для поддержания в воде постоянной концентрации растворенного сероводорода.

В тарельчатом абсорбере 8 сероводород и часть угольной кислоты поглощаются 10% раствором трикалийфосфата (ТКФ), подаваемым в верхнюю часть колонны. Очищенный от сероводорода газ направляется в печь дожигания для сжигания остаточного сероводорода с последующим рассеиванием через дымовую трубу. Насыщенный сероводородом раствор ТКФ насосом 11 подается в десорбционную колонну 12, снабженную выносными кипятильниками 15. Десорбция раствора ТКФ ведется насыщенным водяным паром при 130 °С. Регенерированный раствор ТКФ охлаждается в теплообменнике 13 и холодильнике 14 и стекает в сборник 9, откуда насосом 10 вновь подается в абсорбционную колонну 8.

Газы после десорбера 12 состоят в основном из сероводорода и оксида углерода. Они охлаждаются в аппарате воздушного охлаждения 16 и холодильнике 17, а затем в сепараторах 18 и 19 отделяются от водного конденсата и направляются в термическую ступень отделения регенерации серы.

Водный конденсат насосом 20 подается в виде флегмы на орошение десорбционной колонны 12 и частично на орошение верхней части абсорбционной колонны 8.

6. 10. ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА СЕРОУГЛЕРОДА

Сероуглерод, получаемый по метановому способу, хранится так же, как и на ретортных и электротермических сероуглеродных производствах, в специальных складах, в стальных баках объемом 50–100 м³, под слоем воды.

Схема слива-налива сероуглерода с замкнутым циклом по воде показана на рис. 83. Прием сероуглерода ведут в баки 1, заполненные водой. Поступающий сероуглерод вытесняет воду через переливную линию в емкость для воды 2. С целью сокращения расхода воды, а главное, для уменьшения количества сточных вод, загрязненных сероуглеродом, воду из емкости 2 используют многократно для передачи сероуглерода потребителям. С помощью насоса 3 вода под давлением подается в один из сероуглеродных баков. Давление, создающееся в этом баке, определяется высотой, на которую поднимется сероуглерод, и сопротивлением

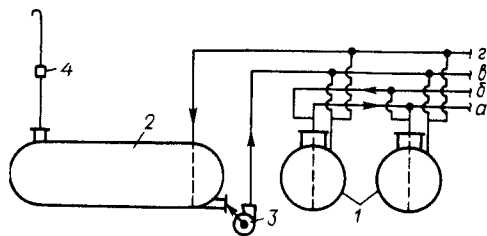


Рис. 83. Схема слива-налива сероуглерода с применением замкнутого цикла по воде: 1 — складские емкости для сероуглерода; 2 — бак для воды; 3 — насос; 4 — огнепреградитель.

трубопровода, идущего к потребителю. Величина допустимого давления устанавливается технологическим регламентом.

Транспортировка сероуглерода на большие расстояния осуществляется в железнодорожных цистернах, предназначенных для перевозки бензина или легких нефтепродуктов, но без нижнего сливного устройства.

С 1 января 1984 г. в странах СЭВ введен стандарт СЭВ 2963—81 на сероуглерод технический синтетический. В СССР он был внедрен путем внесения изменения №1 в ГОСТ 19213—73. В стандарте СЭВ имеется требование, согласно которому содержание кислорода в газовом пространстве железнодорожных цистерн после слива из них сероуглерода должно быть не выше 2%. Обеспечить это требование возможно лишь при условии реконструкции существующей ныне системы слива-налива как у производителей, так и потребителей сероуглерода. Для слива и налива сероуглерода предприятия оборудуются специальными пунктами, удаленными от складов на расстояние не менее 50 м.

В соответствии с изменением №1 к ГОСТУ 19213—73 слив сероуглерода должен осуществляться по следующей схеме (рис. 84). При постановке цистерны на пункт к арматуре на ее крышке 1 подсоединяются трубопроводы подачи азота „а“, слива сероуглерода „б“ и воздушная линия „в“. Давлением азота с газораспределительного пункта 2 сероуглерод из железнодорожной цистерны перекачивается в один из баков склада. Давление азота должно быть постоянно во времени, а величина его не должна превышать 0,07 МПа. Это обеспечивается регулятором давления 4 и предохранительным клапаном 5, которые устанавливаются на газораспределительном пункте. После полного опорожнения цистерны линии подачи азота и отвода сероуглерода перекрываются. Избыточное давление азота стравливается в атмосферу через воздушник и огнепреградитель 3 до величины 0,03 МПа. Одновременно берется проба на содержание кислорода в азоте, затем отсоединяются сероуглеродная и азотная линии; крышка цистерны закрывается защитным колпаком и пломбируется. Цистерна вывозится за пункт слива и отправляется производителю.

Налив сероуглерода в цистерны со складов сероуглеродных производств осуществляется аналогичным образом. К арматуре крышки 1 присоединяются трубопроводы подачи воды „д“ и налива сероуглерода „е“.

Сероуглерод из баков склада давлением воды до 0,3 МПа передается в железнодорожную цистерну. При этом газ (азот) из цистерн через воздушник выбрасывается в атмосферу.

Внедрение описанной выше схемы слива-налива сероуглерода предусматривает оснащение арендуемых у МПС СССР железнодорожных цистерн для перевозки сероуглерода стационарными крышками взамен съемных, применявшихся ранее. Стационарная крышка снабжена арматурой для подсоединения трубопроводов, подведенных к сливно-наливному пункту. Заполнение и опорожнение цистерны по этой схеме возможно без ее разгерметизации.

Улучшение условий, а также повышение безопасности слива и налива сероуглерода обеспечивает внедрение замкнутого цикла по азоту (рис. 85). По этой схеме слив или налив сероуглерода осуществляется следующим образом. Азот компрессором 3 из газгольдера мокрого типа 4 может подаваться либо в складскую емкость 2, либо в железнодорожную цистерну 1, на которой установлена стационарная крышка с арматурой. По окончании операции слива-налива стравленный или вытесненный из газового пространства цистерны азот возвращается в газгольдер, пройдя предварительно адсорбер 5, где улавливаются пары сероуглерода, содержащиеся в азоте.

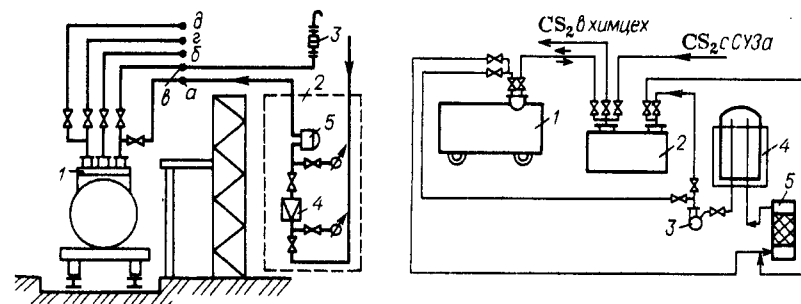


Рис. 84. Схема слива-налива сероуглерода с применением азота, без разгерметизации:

1 — стационарная крышка; 2 — газораспределительный пункт; 3 — огнепреградитель; 4 — регулятор давления; 5 — предохранительный клапан; а — азотная линия; б — линия слива сероуглерода; в — воздушная линия; г — линия налива сероуглерода; д — водная линия.

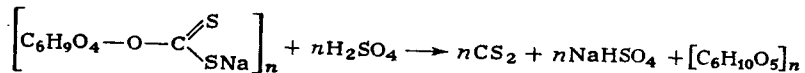
Рис. 85. Схема слива-налива сероуглерода с применением замкнутого цикла по азоту:

1 — железнодорожные цистерны; 2 — складская емкость сероуглерода; 3 — компрессор; 4 — газгольдер; 5 — адсорбер.

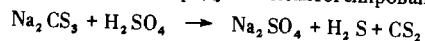
РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРОУГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Основная доля производимого в стране сероуглерода потребляется в производстве вискозных (гидратцеллюлозных) волокон. Сероуглерод, вступая во взаимодействие с щелочной целлюлозой, образует ксантогенат целлюлозы (см. гл. 1). Растворенный в разбавленной щелочи ксантогенат целлюлозы используется в качестве прядильного раствора в производстве вискозного шелка, штапельного волокна, корда и целлофана. Одним из побочных продуктов ксантогенирования является тритиокарбонат натрия Na_2CS_3 .

При формировании вискозных волокон, основанном на разложении ксантогената целлюлозы серной кислотой, происходит выделение основного количества сероуглерода:



При этом разлагаются и те побочные продукты ксантогенирования



которые образуют дополнительные количества сероуглерода и сероводорода.

При температуре осадительной ванны, в которой происходит разложение ксантогената целлюлозы, и при последующей отделке волокна весь сероуглерод переходит в паробразное состояние, причем в значительных количествах. При производительности штапельного агрегата 25–40 т/сутки количество сероуглерода, выделяющегося из жгута, может достигать 4,5–6 т/сутки. Выбрасывать такое количество сероуглерода в атмосферу с вентиляционными выбросами недопустимо как в целях экономии ценного сырья, так и в целях экологии.

Наиболее простой способ регенерации сероуглерода, методом прямой конденсации, применяется при отделке штапельного жгута. Последний, выходя из прядильной машины, содержит до 45–60% сероуглерода от общего количества, израсходованного при ксантогенировании.

Принципиальная технологическая схема регенерации сероуглерода при отделке штапельного жгута приведена на рис. 86.

Штапельный жгут входит в желоб 1 и выходит из него через гидравлические затворы, создающие герметизацию желоба. Длина желоба – 15–25 м, время пребывания в нем жгута – 10–20 с. Жгут движется в желобе над слоем горячей воды, в паровом пространстве, при температуре 95–100 °С. При этом сероуглерод не попадает в воду и не уходит с ней в канализацию.

Выделившиеся из жгута пары сероуглерода вместе с парами воды проходят последовательно трубчатый холодильник 2 и дополнительный холодильник 3, где происходит их конденсация. Затем в аппарате 4 разделяются жидкости – сероуглерод и вода. Вода сбрасывается в канализацию через ловушку 7, а сероуглерод, пройдя щелочную колонку 5, стекает в сборник 6. Дополнительный холодильник 8 служит для улавливания сероуглерода, несконденсировавшегося в аппаратах 2 и 3.

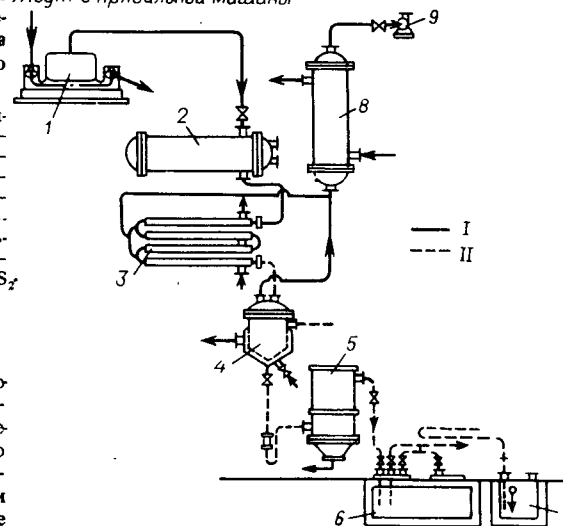
Вместо желоба целесообразнее применять герметически закрытые фарфоровые или фаолитовые трубы. При этом выделение паров сероуглерода в производственное помещение исключается.

Очистка газозоудных смесей осуществляется на специальных установках газоочистки по более совершенному способу.

Очистка технологических газозоудных смесей штапельных производств. Основное количество сероводорода и сероуглерода выделяется при формировании

рис. 86. Принципиальная технологическая схема регенерации сероуглерода при отделке штапельного жгута:

1 – желоб; 2 – предварительный холодильник; 4 – сборник-отделитель; 5 – колонка со щелочью; 6 – бак для сероуглерода; 7 – ловушка для сероуглерода; 8 – газовый холодильник; 9 – вентилятор; I – пары CS_2 ; II – жидкий CS_2 .

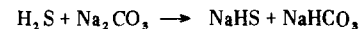


и отделке штапельного волокна. Для того чтобы получить газозоудные смеси (ГВС) с возможно более высокими концентрациями сероводорода и сероуглерода, штапельные агрегаты снабжены двухрежимной вентиляцией. Она позволяет при постоянном отсосе воздуха от агрегата направлять концентрированные ГВС на установку газоочистки. При усиленном отсосе, автоматически включающемся с нарушением (открыванием) капсюляции секции агрегата, часть вентвыбросов с низкой концентрацией сероводорода и сероуглерода выбрасывается через высотную трубу в атмосферу.

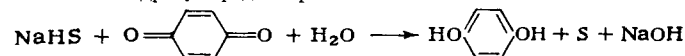
На установку газоочистки направляются также вентвыбросы от аппаратов ксантогенирования, дегазации пластификационной ванны и от установки очистки сточных вод.

Очистку технологических выбросов проводят в два этапа – сначала от сероводорода, а затем от сероуглерода. Наилучшие результаты очистки от сероводорода дают „мокрые“ способы хемосорбции различными поглотителями с окислением сероводорода до элементарной серы. Один из самых распространенных способов основан на окислении сероводорода кислородом воздуха в щелочном растворе хинона. Схематически можно представить этот процесс, как идущий в три стадии.

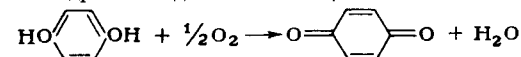
1. Хемосорбция сероводорода содовым раствором:



2. Окисление гидросульфида натрия хиноном:

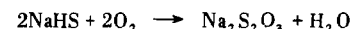


3. Окисление гидрохинона до хинона кислородом воздуха:

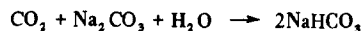


Последняя реакция лежит в основе регенерации поглотительного раствора.

Повышенный расход щелочных реагентов обуславливается протеканием побочной реакции окисления гидросульфида до тиосульфата



хемосорбцией CO_2 из воздуха



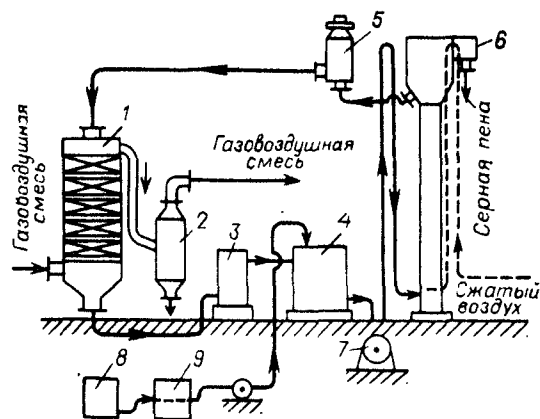
и нейтрализацией аэрозоля серной кислоты, поступающей с газовойоздушной смесью. Чтобы снизить в поглотительном растворе содержание бикарбоната в него добавляется щелочь. pH поглотительного раствора зависит от соотношения концентраций карбоната и бикарбоната и находится в пределах 9,4–9,7.

Кислород, содержащийся в ГВС, окисляет гидрохинон до хинона, т. е. происходит авторегенерация раствора. Но при концентрациях сероводорода в ГВС свыше $0,5 \text{ г/м}^3$ требуется дополнительная продувка поглотительного раствора сжатым воздухом. Элементарная сера выводится из поглотительного раствора в виде пены путем флотации.

Принципиальная технологическая схема очистки ГВС от сероводорода представлена на рис. 87.

Паровоздушная смесь, поступающая на очистку, проходит скруббер 1 (или горизонтальную воздухоочистительную камеру), орошаемый поглотительным раствором и промывной водой. Примерный состав поглотительного раствора (в кг/м^3): Na_2CO_3 – 10–50; NaHCO_3 – 10–13; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ – 100–180; гидрохинон – 0,45–1,0. Очищенная от сероводорода до остаточной концентрации 0–20 мг/м^3 ГВС через каплеуловитель 2 направляется на установку очистки от сероуглерода. Отработанный раствор после скруббера через гидрозатвор 3 поступает в циркуляционный сборник 4, куда добавляются свежие растворы гидрохинона из бака 8 и соды из бака 9. В циркуляционном сборнике 4 происходит также флотация серы. Из сборника 4 насосом 7 раствор направляется в вертикальный регенератор 6, где продувается сжатым воздухом, предварительно очищенным от масла. В нем происходит регенерация поглотительного раствора и освобождение его от серной пены. Свежий раствор через регулятор уровня пены 5 вновь направляется в скруббер 1, а серная пена, пройдя фильтрацию, поступает в виде серной пасты в отделение плавления. Таким образом осуществляется замкнутый цикл циркуляции поглотительного раствора.

Интерес представляет схема двухступенчатой очистки от сероводорода с двумя самостоятельными контурами циркуляции поглотительного раствора. При этом на первой ступени поддерживается более низкий pH раствора, что уменьшает расход щелочных реагентов на образование гипосульфита. Щелочные реагенты вводятся на вторую ступень, а часть раствора со второй ступени передается на первую.



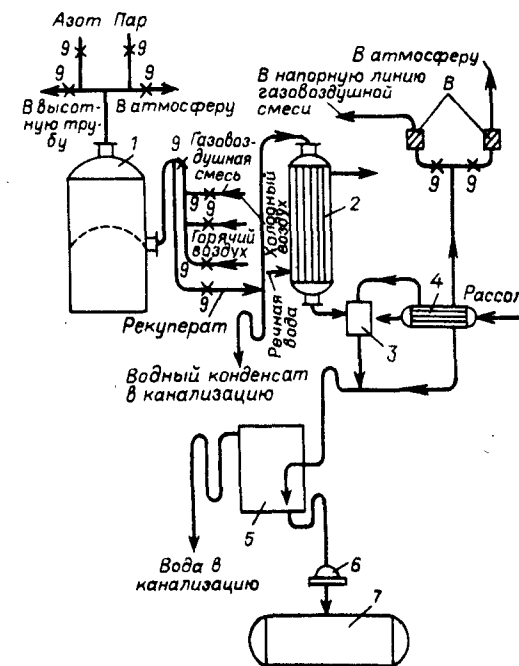
Регенерация сероуглерода. Газовоздушная смесь, очищенная от сероводорода, направляется на установку регенерации серо-

Рис. 87. Принципиальная технологическая схема очистки ГВС от сероводорода:

1 – скруббер; 2 – каплеуловитель; 3 – гидрозатвор; 4 – циркуляционный сборник; 5 – регулятор уровня пены; 6 – регенератор; 7 – насос; 8 – бак для приготовления раствора гидрохинона; 9 – бак для приготовления раствора соды.

Рис. 88. Принципиальная технологическая схема очистки ГВС от сероуглерода:

1 – адсорбер; 2 – конденсатор первой ступени; 3 – разделитель фаз; 4 – конденсатор второй ступени; 5 – сепаратор; 6 – счетчик сероуглерода; 7 – сборник; 8 – огнепреградитель; 9 – клапаны.



углерода. Метод очистки основан на адсорбции сероуглерода из ГВС активным углем (АУ) в стационарном слое с последующей десорбцией сероуглерода острым паром и его конденсацией. Способ обеспечивает достаточно полную очистку ГВС (остаточная концентрация сероуглерода – до 50 мг/м^3) и позволяет вести процесс в достаточно широком диапазоне концентраций сероуглерода. При содержании сероуглерода в ГВС более 4 г/м^3 обеспечивается рентабельность работы установки, включая расходы на очистку от сероводорода.

В качестве адсорбента используются микропористые активные угли марки АРГ-2 и СКТ-3, обладающие достаточно высокой динамической активностью по сероуглероду и прочностью. Отработанный уголь периодически просеивается и частично пополняется свежим.

Классический процесс регенерации осуществляется по четырехфазному циклу: адсорбция, десорбция, сушка угля горячим свежим воздухом и охлаждение угля холодным воздухом.

За последнее время получил распространение и двухфазный цикл: адсорбция с одновременной сушкой и охлаждением угля за счет повышения температуры и влажности поступающей в адсорбер ГВС и десорбция. Работа по двухфазному циклу позволяет повысить производительность каждого адсорбера в полтора раза, а также снизить капитальные и эксплуатационные затраты на 1 т регенерированного сероуглерода.

Принципиальная технологическая схема установки регенерации сероуглерода представлена на рис. 88.

Газовоздушная смесь, очищенная от сероводорода, поступает в адсорбер 1, наполненный активным углем и после очистки от сероуглерода сбрасывается в атмосферу. После насыщения угля подачу ГВС прекращают и начинают десорбцию острым паром. Отогранный сероуглерод с парами воды проходит конденсатор I ступени – трубчатый холодильник 2, охлаждаемый водой. На первой ступени происходит конденсация воды и частично паров сероуглерода. В разделителе фаз 3 жидкости (вода и сероуглерод) отделяются от газовой фазы (пары сероуглерода), которая направляется в конденсатор II ступени 4, охлаждаемый рассолом, где происходит дополнительная конденсация сероуглерода.

Жидкая фаза из аппаратов 3 и 4 стекает в сепаратор 5, в котором происходит разделение сероуглерода и воды. Регенерированный сероуглерод, пройдя счетчик 6, собирается в сборнике 7, а вода сбрасывается в канализацию.

Время адсорбции (в ч) можно определить по формуле:

$$\tau_{адс} = \frac{G_{ад}}{Vc} 10^4$$

где G — количество загруженного в адсорбер угля, т; a_d — динамическая активность угля, т. е. допустимая степень его насыщения, % (масс.); V — количество ГВС, поступающей в адсорбер, м³/ч; c — концентрация сероуглерода в ГВС на входе, г/м³.

Практически время адсорбции определяется по появившемуся за слоем угля проскоку сероуглерода, который не должен превышать 50 мг/м³ в очищенном воздухе.

Перед десорбцией и после ее окончания адсорбер продувают азотом в течение 5–10 мин во избежание образования в нем взрывоопасных смесей. После продувки содержание кислорода в адсорбере не должно превышать 5%.

Десорбцию сероуглерода ведут острым паром при одновременной подаче в рубашку адсорбера греющего пара. Температура слоя угля не должна превышать 110–115 °С. Время десорбции $\tau_{дес}$ (в мин) можно рассчитать по формуле:

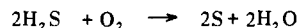
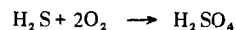
$$\tau_{дес} = \frac{1,2G}{Q(1-\gamma)} \sqrt{a_n}$$

где G — количество угля в адсорбере, т; Q — расход пара на один адсорбер, т/ч; $\gamma = (a_n - a_k)/a_n$ — степень десорбции; a_n, a_k — степень насыщения угля сероуглеродом до начала и после окончания десорбции, % (масс.).

На практике a_k принимают равной нулю, а следовательно, $\gamma = 1$. Количество газовой смеси, подлежащей очистке, обычно составляет несколько сотен тысяч кубометров в 1 ч, а пропускная способность одного адсорбера ограничена его габаритами. Поэтому установки регенерации сероуглерода оснащаются расчетным числом адсорберов, располагаемых в два ряда.

Переключение адсорберов с насыщения на продувку азотом и десорбцию осуществляется системой автоматического управления.

Газовоздушная смесь, поступающая в адсорберы, содержит небольшие остаточные количества сероводорода, который на активном угле, обладающем каталитическими свойствами, окисляется до серной кислоты и серы:



Во время десорбции незначительная часть сероуглерода может подвергаться гидролизу с выделением сероводорода $CS_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2S$ который также окисляется до серной кислоты и серы.

Серная кислота и сера ухудшают адсорбционные свойства активного угля. Поэтому каждый адсорбер один раз в 1,5–2 месяца отмывается от серной кислоты водой и один раз в 1–1,5 года — от серы слабым раствором щелочи.

Серная кислота оказывает коррозионное воздействие на аппаратуру, требующую специальной защиты, а также применения высоколегированной нержавеющей стали.

Установки регенерации сероуглерода относятся к особоопасным. Опасность обуславливается возможностью аварийных утечек сероуглерода в производственное помещение, образованием взрывоопасных смесей в адсорберах, самовозгоранием активного угля в адсорберах из-за постепенного накопления в нем большого количества измельченного угля. Адсорберы в случае повышения в них температуры продуваются азотом и заполняются водой.

Рекуперация сероуглерода на других вискозных производствах (шелк, кор, целлофан) может осуществляться на аналогичных установках. Однако концентрация сероуглерода в ГВС, поступающих с этих производств, обычно значительно ниже, чем со шпательных. Поэтому и рентабельность их может быть обеспечена не всегда.

ГЛАВА 8

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРОУГЛЕРОДА

Независимо от способа получения сероуглерода все его производства относятся к особоопасным по причинам: высокой токсичности сероуглерода и сероводорода; особой пожароопасности сероуглерода, имеющего очень низкую температуру вспышки и самовоспламенения; способности сероуглерода электризоваться; способности сероуглерода и сероводорода образовывать в смеси в воздухе взрывоопасные концентрации в широких пределах.

8.1. ТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ СЕРОУГЛЕРОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Сероуглерод. Относится к сильнодействующим ядовитым веществам (СДЯВ). Пары сероуглерода оказывают вредное влияние главным образом на нервную систему.

Различают острые и хронические отравления сероуглеродом.

Острые отравления наступают при концентрации сероуглерода в воздухе 1000–2000 мг/м³ и выражаются в появлении сильных головных болей и тошноты. При более высоких концентрациях или при длительном пребывании в такой атмосфере наступает расстройство чувствительности, головокружение, переходящее в наркоз с последующим психическим возбуждением. Концентрацию в 1500 мг/м³ принято считать непереносимой, концентрацию в 10 г/м³ смертельной.

Предельно-допустимая концентрация (ПДК) паров сероуглерода в воздухе производственных помещений в различных странах установлена от 10 до 60 мг/м³. В Советском Союзе ПДК сероуглерода в воздухе производственных помещений составляет 1 мг/м³.

Длительная работа в атмосфере с концентрацией сероуглерода выше предельно-допустимой может привести к хроническим отравлениям, которые проявляются в различных формах нервных и психических расстройств.

Рекомендуются следующие меры по оказанию первой помощи при интоксикации сероуглеродом: вынос пострадавшего на свежий воздух; покой; тепло (теплые грелки и теплое питье); длительное вдыхание кислорода; при нарушении дыхания — искусственное дыхание методом „рот-в-рот“ или рот-в-нос; при тяжелых формах отравления пострадавшие госпитализируются.

Транспортировка больного на машине в бессознательном состоянии разрешается только в сопровождении врача; стабильное положение больного — на боку.

Сероводород. Чрезвычайно ядовитый газ, оказывающий при концентрациях в воздухе свыше 1000 мг/м³ почти мгновенное действие на организм, сопровождающееся потерей сознания и судорогами. В случае особо высоких концентраций наступает быстрая смерть от паралича дыхательных центров.

Малые концентрации сероводорода, начиная с 1 мг/м^3 , легко ощущаются органолептически лишь до известного предела, после чего наступает притупление обоняния или его потеря. Опасные концентрации сероводорода (свыше 1000 мг/м^3) почти не ощутимы, и это является одной из причин острых отравлений сероводородом на производстве. Острые отравления часто сопровождаются ушибами вследствие падения при потере сознания.

При концентрациях ниже 1000 мг/м^3 сероводород вызывает раздражение слизистых оболочек глаз, ощущение рези в глазах, светобоязнь.

В практике эксплуатации сероуглеродных производств случаи хронических отравлений сероводородом неизвестны.

Первая помощь при острых отравлениях сероводородом заключается в немедленном перемещении пострадавшего на свежий воздух, медицинский кислород. В более тяжелых случаях — искусственное дыхание. При заболеваниях глаз — примочки 3% борной кислотой.

Предельно-допустимая концентрация сероводорода в воздухе производственных помещений — 10 мг/м^3 .

Сернистый газ. В основном раздражает слизистые оболочки и верхние дыхательные пути, вызывая кашель, чихание, слезы. Вследствие этого уже при незначительных концентрациях человек вынужден покинуть опасную зону или надеть противогаз. Поэтому случаи острого, а тем более хронического отравления сернистым газом на производстве сероуглерода неизвестны.

Серная пыль. Вызывает раздражение слизистой оболочки глаз. Развивающиеся конъюнктивиты не длительны и не столь остры, как при действии сероводорода. Резь в глазах и конъюнктивиты обуславливаются кислотностью серы. Защитным средством являются герметичные очки.

Первая помощь — промывка глаз 2% содовым раствором.

8.2. МЕРЫ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ ЗАЩИТЫ

Эти меры не устраняют опасности и вредности на производстве и являются дополнительными к другим, о которых будет сказано ниже. Но они являются основными средствами защиты от отравлений и заболеваний.

1. Предварительные медицинские осмотры поступающих на сероуглеродное производство работников с целью определения соответствия состояния их здоровья специфическим условиям труда. Лица, имеющие противопоказания, для работы на сероуглеродном производстве не допускаются.

2. Периодические профилактические медицинские освидетельствования работающих с целью своевременного выявления и предупреждения профзаболеваний. В медосмотре обязательно участие специалиста-невропатолога. Периодичность осмотров — один раз в шесть месяцев.

3. Обеспечение лиц, занятых непосредственно в производстве сероуглерода, бесплатным лечебно-профилактическим питанием по специальному рациону, утвержденному Минздравом СССР. Цель

специпитания — нейтрализация действия вредных, влияющих на здоровье работающих.

4. Спецодежда и обувь. Все занятые непосредственно в производстве во время работы должны пользоваться специальной одеждой и обувью, выдаваемой бесплатно по нормам, утвержденным Госкомитетом по труду и согласованным с ЦК профсоюза.

5. Противогазы. Каждый работающий на сероуглеродном производстве должен иметь личный противогаз, уметь им пользоваться и содержать его в исправном состоянии, своевременно заменять фильтрующие коробки.

Необходимо иметь в виду, что совершенствование аппаратного оформления сероуглеродных производств исключило возможность постоянных утечек сероуглерода и сероводорода в рабочие зоны, но они возможны в аварийных случаях и, как правило, происходят внезапно. Это притупляет чувство опасности у работающих. Поэтому администрация предприятий и контролирующие органы должны строго следить за тем, чтобы каждый работник имел при себе исправный личный противогаз. Наиболее подходящей для защиты от вредных сероуглеродного производства является коробка промышленного противогаза марки БКФ, предназначенная для защиты от кислотных газов, паров органических растворителей, дыма и тумана. Время защитного действия определяется по проскоку. При появлении под маской малейшего запаха следует немедленно заменить коробку.

В тех случаях, когда предполагается работа в атмосфере с высокими концентрациями вредных веществ или при недостаточном содержании кислорода, необходимо применять шланговые противогазы с принудительной подачей воздуха или кислородные изолирующие приборы. В экстренных случаях шланговый противогаз собирается из большого количества гофрированных трубок от обычных фильтрующих противогазов. Шланг противогаза для забора воздуха выбрасывается за пределы загазованной зоны.

8.3. ПОЖАРООПАСНЫЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ СЕРОУГЛЕРОДНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Сероуглерод. Взрывоопасность сероуглерода характеризуется следующими показателями: температурой вспышки, пределами взрываемости паров в воздухе, температурой самовоспламенения, скоростью распространения пламени, способностью образовывать электростатическое электричество.

Температура вспышки паров. Это минимальная температура жидкости, при которой ее пары образуют с воздухом смесь, способную воспламениться от источника воспламенения. Температура вспышки паров сероуглерода — минус 30°C .

Пределы взрываемости паров в воздухе выражаются температурами либо концентрациями паров. Нижним температурным пределом взрываемости называется та минимальная, а верхним — та

максимальная температура жидкости, при которой насыщенные пары ее с воздухом, в замкнутом объеме, образуют смесь, способную воспламениться при поднесении к ней источника воспламенения.

Концентрации паров при нижнем или верхнем температурных пределах называются нижним или верхним концентрационными пределами взрываемости. Температурные пределы взрываемости сероуглерода составляют минус 50 °С — плюс 26 °С. Концентрационные пределы взрываемости сероуглерода — 1,0 — 50% (об.) или в массовых концентрациях — 34—1700 г/м³.

На пределы взрываемости сероуглерода повышение давления до 1,0 МПа заметного влияния не оказывает. Уменьшение давления ниже атмосферного сначала незначительно изменяет пределы взрываемости; при более высоком вакууме пределы сближаются, и, наконец, достигается такое разрежение, при котором распространение пламени невозможно, независимо от концентрации паров сероуглерода. Повышение температуры смеси расширяет пределы взрываемости.

Понижение содержания кислорода в смеси сужает пределы взрываемости. Минимально необходимое содержание кислорода в паровоздушной смеси, при котором возможно ее воспламенение, определенное по эмпирической формуле для сероуглерода, составляет 3,75% (об.). В лабораторных условиях было определено, что при содержании кислорода в смеси с сероуглеродом до 5% (об.) она не воспламеняется.

Влияние паров воды на пределы взрываемости видно из рис. 89.

Диоксид углерода и азот обладают аналогичным флегматизирующим эффектом.

В реакционной смеси совместно с парами сероуглерода могут находиться и другие горючие компоненты. В этом случае пределы воспламенения сложной газо- и паровоздушной смеси известного состава можно найти по формуле Ле-Шателье:

$$c = \frac{100}{\frac{k_1}{c_1} + \frac{k_2}{c_2} + \dots + \frac{k_n}{c_n}}$$

где c — предел воспламенения (нижний или верхний), % (об.); k_1, k_2, \dots, k_n — концентрация горючих компонентов в горючей части смеси, причем $k_1 + k_2 + \dots + k_n = 100\%$; c_1, c_2, \dots, c_n — соответствующие пределы воспламенения чистых компонентов смеси, % (об.).

При разбавлении горючей смеси инертным газом предел воспламенения можно подсчитать по формуле:

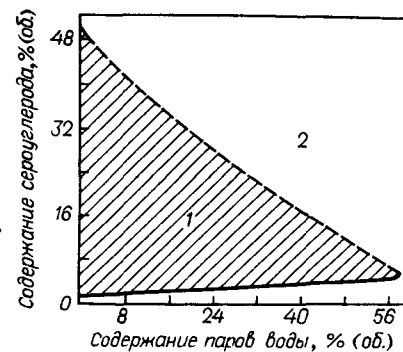
$$c^B = \frac{c \left(1 + \frac{B}{100 - B} \right)}{100 + c \frac{B}{100 - B}} 100$$

где c^B — предел воспламенения (нижний) с балластом, % (об.); B — содержание балласта (инертного газа), % (об.).

Температура самовоспламенения. Это та температура, при нагревании до которой смесь паров сероуглерода с воздухом спо-

Рис. 89. Зависимость пределов взрываемости сероуглерода от содержания паров воды:

1 — область взрывоопасных концентраций; 2 — область безопасных концентраций.



собна самовоспламениться. Она не является постоянной, а зависит от способа определения, давления и концентрации горючего.

Значения ее, приводимые в литературе, колеблются от 90 до 150 °С, а по стандарту СЭВ 2963—81 она принята равной 120 °С.

Скорость распространения пламени. Чем она больше, тем значительнее сила взрыва. Скорость зависит от состава горючей смеси, формы, объема и размеров сосуда, по которому смесь распространяется. В трубах она примерно удваивается. Максимальная скорость распространения пламени горящих паров сероуглерода равна 48,5 см/с.

Способность образовывать электростатическое электричество, т. е. приобретать заряд при трении, распределении струи, при ударе ее о твердую поверхность. Особо опасными считаются жидкости с диэлектрической постоянной $\epsilon = 2 \div 3$. К ним относится и сероуглерод, диэлектрическая постоянная которого равна 2,65.

Сероводород. Пределы взрываемости — 4,3—45,5% (об.). Температура самовоспламенения равна 246 °С.

Метан. Пределы взрываемости — 5,0—15,0% (об.). Температура самовоспламенения составляет 537 °С.

На производстве сероуглерода важнейшими условиями пожарной безопасности являются мероприятия по предотвращению образования взрывоопасных смесей и устранению источников инициирования взрыва.

Предотвращение образования паро- и газовоздушных взрывоопасных смесей. Взрывоопасные паро- и газовоздушные смеси в производствах сероуглерода могут при определенных условиях образоваться как в производственных помещениях, так и внутри технологической аппаратуры.

К основным мероприятиям по предотвращению образования взрывоопасных смесей в производственных помещениях относятся следующие.

1. Обеспечение герметизации технологического оборудования и трубопроводов. Герметизация оборудования должна обеспечиваться правильным выбором и применением уплотнительного материала (прокладок) фланцевых соединений и их конструкций. В качестве прокладочного материала находит применение паронит (ГОСТ 481—58), который устойчив к химическому действию продуктов производства сероуглерода и выдерживает температурные колебания от минус 50 °С до плюс 200 °С.

Сероуглеродные производства располагают разветвленной сетью технологических трубопроводов, неплотности в которых могут послужить причиной газовыделений, а следовательно, и аварий. Их проектирование и эксплуатация должны соответствовать „Правилам устройства и безопасной эксплуатации трубопроводов для горючих, токсичных и сжиженных газов” (ПГУ-69), а также „Инструкции по проектированию технологических стальных трубопроводов P_y до 10 МПа” (СН527-80).

Все технологические трубопроводы в зависимости от физико-химических свойств и рабочих параметров (давления и температуры) транспортируемых веществ подразделяются на группы и категории.

Для трубопроводов, по которым транспортируются вредные вещества 1 и 2 класса опасности, установлена группа Аа и 1 категория независимо от давления и температуры перемещаемого продукта. Сероуглерод относится ко второму классу опасности.

К таким трубопроводам предъявляются самые жесткие требования при их проектировании (выбор материала трубопроводов, типа уплотнительной поверхности фланцев, запорной арматуры, материала прокладок) и при эксплуатации (периодичность и способы контроля толщины стенок трубопроводов, контроль за герметичностью фланцевых соединений).

2. Выдерживание параметров процесса в соответствии с требованиями технологических регламентов и оперативное принятие мер в случае отклонения параметров от норм. В связи с особой опасностью сероуглеродных производств технологические регламенты для них утверждаются начальником ВПО МХП или его заместителем. На основании регламента по каждому рабочему месту составляются производственные инструкции. Знание инструкций обслуживающим персоналом периодически проверяется.

3. Источником загазованности могут явиться канализационные трапы. В случае неисправности их гидрозатворов газы из канализационной сети будут проникать в производственные помещения и образовывать взрывоопасные смеси с воздухом.

4. На сероуглеродных производствах должен осуществляться систематический контроль за загазованностью производственных помещений по графику, утвержденному главным инженером предприятия и согласованному с местными органами санитарного надзора. Контроль может осуществляться путем лабораторных анализов или с помощью автоматических газоанализаторов.

5. Важным средством предотвращения загазованности является бесперебойно работающая эффективная приточно-вытяжная вентиляция.

Все эти мероприятия имеют не только противопожарное значение, но и обеспечивают надлежащее санитарное состояние во всех рабочих помещениях сероуглеродных производств.

Образование паро- и газовоздушных смесей внутри технологического оборудования производства сероуглерода может привести к взрывам

с тяжелыми последствиями. Такие смеси могут образоваться: при пуске оборудования после ремонта; при остановке на ремонт и во время ремонта; при длительном простое оборудования, когда в него через неплотности в результате создавшегося разрежения может подсосаться воздух.

Для предотвращения образования взрывоопасных смесей внутри аппаратов останавливаемое оборудование и трубопроводы должны быть освобождены от сероуглерода перед вскрытием. При этом аппараты и трубопроводы отглушаются от коммуникаций сероуглерода, сероводорода и природного газа. Приступать к их ремонту можно только после получения результатов анализов на содержание в аппаратах сероуглерода, сероводорода, природного газа, которое не должно превышать ПДК. Если предстоит работа внутри аппарата, который продувался инертным газом, то его нужно продуть воздухом с доведением содержания кислорода в аппарате до атмосферного.

8.4. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОДУВКЕ ОБОРУДОВАНИЯ

После остановки оборудования, удаления из него продуктов, отключения от коммуникаций, через которые продукт может попасть в аппарат, производят продувку паром или инертным газом (азотом). Предпочтение отдается пару, так как он благодаря высокой температуре способствует более полному удалению продуктов из аппаратуры. Время продувки (или необходимое количество пара, инертного газа) определить расчетным путем можно только ориентировочно. Поэтому окончание продувки определяют по содержанию горючих веществ в продувочном газе на выходе из аппарата (при продувке перед пуском — по содержанию кислорода).

При остановке на ремонт ретортного или электротермического производства продувке паром подлежат дистилляционные системы, конденсаторы сероуглерода, адсорберы, а также, в случае необходимости, емкости склада сероуглерода и сероуглеродные линии. Газовые линии и газгольдер продувают азотом.

Перед пуском все вышеперечисленное оборудование (кроме емкостей склада сероуглерода и конденсаторов, которые заполняются водой) продувается азотом досодержания кислорода на выходе не более 2% (об.).

Подготовка к пуску, пуск, а также остановка производства сероуглерода из метана и серы являются еще более ответственными операциями, так как оборудование связано в единую технологическую схему, имеет сравнительно большие объемы и содержит значительные количества сероуглерода и сероводорода.

Поэтому в технологических регламентах производства подробно излагаются: основные правила плановой остановки производства; правила аварийной остановки всего производства, его отдельных стадий и аппаратов; правила сдачи оборудования в ремонт, подготовки и проведения ремонтов оборудования и коммуникаций; правила приемки

и пуска оборудования в эксплуатацию после его остановки и ремонта; правила пуска всего производства в эксплуатацию после остановки на ремонт.

8.5. МЕРЫ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПЫЛЕВОЗДУШНЫХ ВЗРЫВООПАСНЫХ СМЕСЕЙ НА СКЛАДАХ СЕРЫ

Взвешенная в воздухе серная пыль взрывоопасна. Нижний концентрационный предел ее взрываемости может колебаться в широких пределах. Например, безольная сухая пыль серы фракции 850 мкм имеет нижний предел взрываемости $-2,3 \text{ г/м}^3$, а взвешенная в воздухе пыль молотой серы фракции 150 мкм — $17,6 \text{ г/м}^3$.

На складах серы при ее разгрузке из вагонов, перевалке и загрузке в плавители выделяется много пыли. Однако опыт эксплуатации сероуглеродных производств показал, что концентрация серной пыли на складах серы не достигает взрывоопасных значений. Но может случиться, что локальный „хлопок“ серной пыли в отдельном участке склада вызовет встряхивание пыли, осевшей на полу и строительных конструкциях, с образованием взрывоопасной смеси в большом объеме. Поэтому на складах серы нельзя допускать скоплений пыли в опасных количествах.

Приблизленно концентрацию пыли можно определить по формуле:

$$c = hSd/V$$

где c — концентрация пыли, г/м^3 ; h — толщина слоя пыли на поверхности, см; S — площадь поверхности помещения, покрытая пылью, см^2 ; d — насыпная плотность пыли, г/см^3 ; V — объем складского помещения, м^3 .

Сравнив нижний концентрационный предел взрываемости данной пыли с полученной по расчетным данным концентрацией, можно определить возможность взрыва пыли в помещении.

Переход на транспортировку и хранение серы в расплавленном (жидком) состоянии полностью исключает возможность взрывов серной пыли.

8.6. МЕРЫ УСТРАНЕНИЯ ИСТОЧНИКОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Источниками воспламенения взрывоопасной смеси могут быть: разряды статического электричества; открытое пламя; электрооборудование, устройство которого не отвечает требованиям взрывозащиты; удар и трение.

1. По способности образовывать заряды статического электричества к особоопасным жидкостям относится сероуглерод, имеющий $\epsilon = 2,65$. Защита от искровых разрядов статического электричества считается удовлетворительной, если исключается возможность искровых разрядов с энергией 0,4–0,5 Вт. Основной мерой устранения опасности образования статического электричества является заземление. Необходимо заземлять все металлические конструкции аппаратов, резервуары, транс-

портеры, сливо-наливные устройства, трубопроводы. Параллельно идущие трубопроводы, находящиеся на расстоянии 10 см друг от друга, соединяют перемычками через каждые 20 м для выравнивания электрического потенциала. При наливке сероуглерода в цистерны, бочки и другие емкости в случае применения резиновых шлангов их снабжают металлическими наконечниками, которые соединяют медной проволокой, обвитой по шлангу, с трубопроводом. Наконечники изготавливают из металла, не дающего искру при ударе. Нельзя допускать появления свободно падающей струи, шланг или сифон должны быть опущены до дна и налив должен осуществляться под слой жидкости. Чтобы исключить разряды статического электричества, в первоначальный момент заполнения резервуара скорость подачи сероуглерода по трубопроводу не должна превышать 0,5 м/с.

2. Открытое пламя опасно при несоблюдении правил проведения огневых работ, которые на взрывоопасных участках разрешаются только в исключительных случаях и по специально разработанному плану, согласованному со службами техники безопасности, газоспасательной и пожарной надзора и утвержденному главным инженером предприятия.

Все огневые работы проводятся по соответствующим инструкциям. Персонал работающей смены, во время которой производятся огневые работы, должен знать, на каких объектах они производятся.

Разрешение на проведение огневых работ оформляется только на один рабочий день, а в последующие дни переоформляется заново.

3. Электрооборудование должно соответствовать требованиям, предъявляемым к электрооборудованию для категории веществ ПС и группы Т5. Помещения, где может выделяться сероуглерод, относятся к классу В-1а.

Соответствующие требования предъявляются и к переносным светильникам. Пользоваться не проверенными светильниками категорически запрещается!

4. Причиной воспламенения взрывоопасной смеси могут служить искры, возникающие при ударах. Поэтому полы во взрывоопасных помещениях выполняются из неискрящегося материала. Вентиляторы должны быть искробезопасного исполнения. Инструмент для ремонтных работ не должен давать искр.

Причиной взрывов и пожаров могут явиться молнии, поэтому во время грозы продувать аппаратуру с выбросом продувки в атмосферу, а также производить налив сероуглерода в железнодорожные цистерны не допускается.

8.7. СРЕДСТВА ТУШЕНИЯ ПОЖАРОВ

Разлившийся и загоревшийся сероуглерод тушат тонкораспыленной струей воды с помощью пожарного ствола-распылителя. Это предотвращает его разбрызгивание, а следовательно, и расширение зоны горения и увеличение загазованности.

Абсорбционное масло тушить водой нельзя, так как, обладая меньшей плотностью по сравнению с водой, оно всплывает на поверхность и продолжает гореть. Струей воды можно даже увеличить очаг пожара. Нельзя тушить струей воды электрооборудование, находящееся под напряжением, так как вода является хорошим электропроводником.

Для обеспечения тушения пожаров производство сероуглерода оборудовано закольцованной сетью пожарных водопроводов низкого и высокого давления. Для ликвидации небольших очагов загорания обычно применяют внутренние пожарные краны с заранее присоединенными к ним пожарными рукавами и стволами-распылителями.

Автоматическая установка пожаротушения состоит из системы обнаружения пожара и системы подачи воды. Система обнаружения собрана из трубопроводов, заполненных сжатым воздухом. На трубопроводе в местах возможного очага пожара смонтированы спринклерные головки, отверстия которых закрыты специальными ампулами. При повышении температуры до 70 °С ампула лопается, и воздух начинает выходить из системы. Падение давления воздуха в трубопроводе служит импульсом для подачи светового и звукового сигнала в операторскую и автоматической подачи воды из пожарного водопровода высокого давления в систему пожаротушения. Она состоит из трубопроводов с распылительными форсунками, расположенными над аппаратами и в местах наиболее возможного загорания.

Вся установка пожаротушения разбита на несколько зон. Для предотвращения лишнего расхода воды, а главное, снижения ее напора в работу включается только та зона, где произошло загорание.

Склады сероуглерода оборудованы дренажной системой пожаротушения, вода в которую подается автоматически или вручную. На складах практически исключен источник воспламенения сероуглерода. Система служит в основном для залива слоем воды аварийно разлившегося сероуглерода, что предотвращает его испарение и создание взрывоопасной среды.

Рациональным средством пожаротушения на сероуглеродном производстве является огнегасительная пена. Растекаясь по поверхности горячей жидкости, пена изолирует ее от пламени, вследствие чего прекращается поступление паров в зону горения. Пена практически неэлектропроводна, безвредна для людей.

В качестве огнегасительного средства для ликвидации загорания внутри аппаратов также применяются азот и водяной пар. Их огнегасящие свойства основаны на разбавлении ими воздуха в зоне огня.

Водяной пар применяется также как средство, предупреждающее воспламенение при пропуске горячего нагретого продукта через неплотности аппаратуры и трубопроводов; струя пара, подаваемого к месту пропуска, изолирует вытекающий продукт от воздуха и предупреждает его загорание.

8.8. ЛИКВИДАЦИЯ АВАРИЙ, СВЯЗАННЫХ С УТЕЧКОЙ СЕРОУГЛЕРОДА И СЕРОВОДОРОДА НА ТЕРРИТОРИИ ПРЕДПРИЯТИЙ

Наиболее вероятными местами аварийных утечек сероуглерода могут явиться линии: слива сероуглерода из отделения синтеза в склад; подачи сероуглерода-сырца со склада в отделение дистилляции; подачи сероуглерода со склада в железнодорожные цистерны и в химические цеха; подачи сероуглерода со складов газоочистных установок на склад сероуглерода, а также пункты слива и налива сероуглерода в железнодорожные цистерны.

Аварийные утечки сероводорода могут происходить: из газгольдера; из трубопроводов подачи сероводорода на установку регенерации серы; от воздушников гидрозатворов ретортных и электротермических производств.

Заводы химических волокон располагают разветвленной сетью трубопроводов сероуглерода, расположенных на эстакадах. Необходимо систематически контролировать состояние толщины стенок магистральных трубопроводов. Во время передачи по ним сероуглерода под давлением должно осуществляться визуальное наблюдение.

Для принятия оперативных мер по ликвидации аварии, связанной с утечкой сероуглерода или сероводорода, руководствуются специальным планом ликвидации аварий. Прогнозирование зон поражения осуществляется по следующей методике.

Глубина проникновения опасных концентраций ядовитых веществ в результате производственных аварий, связанных с их утечкой, определяется по формуле:

$$R = 18,2 \sqrt{\frac{Q}{c\nu}}$$

где R — глубина проникновения газовой волны, км; Q — количество ядовитых веществ, поступающих в приземный слой воздуха, т/мин; c — концентрация ядовитого вещества, мг/м³; ν — скорость ветра в приземном слое, м/с.

При определении опасных зон распространения паров ядовитых веществ различают непереносимые (c_n) и смертельные (c_c) концентрации. Для паров сероуглерода $c_n = 1500$ мг/м³, $c_c = 10\,000$ мг/м³. Для сероводорода $c_n = 100$ мг/м³, $c_c = 1\,000$ мг/м³.

Ширина фронта газовой волны определяется по формуле:

$$B = 0,5 \div 0,8R$$

где R — расстояние от источника газовыделений, км; B — ширина фронта газовой волны, км.

Количество испарившейся жидкости определяется по формулам:

а) для жидкостей

$$Q = 1,67 S p_s (5,38 + 4,1\nu) \sqrt{M} \cdot 10^{-8}$$

Здесь Q — количество испарившейся жидкости, т/мин; S — площадь разлива, м²; p_s — давление насыщенного пара при температуре жидкости, мм рт. ст.; M — молекулярная масса жидкости; ν — скорость ветра, м/с.

Площадь разлива принимается при условии, что разлившаяся жидкость покрывает землю слоем толщиной 5 см.

$$S = G / 0,05$$

где G — объем разлившейся жидкости, м^3 .

б) для газов:

$$Q = 0,0159 f d \sqrt{H}$$

Здесь Q — количество газов (испарившейся жидкости), т/мин ; f — площадь сечения отверстия истечения, см^2 ; d — удельный вес жидкости; H — давление истечения, мм вод.ст.

При прогнозировании химически опасных зон следует исходить из возможности утечки всего количества жидкости или газа, находящихся: при сливноналивных операциях в железнодорожной цистерне; при аварии на складе — в складской емкости; в газгольдере; при аварии на трубопроводе сероуглерода из корпуса синтеза на склад принимать получасовую выработку; при аварии на линии сероводорода из корпуса синтеза на установку рекуперации серы — пятнадцатиминутную выработку сероводорода.

Пример расчета зоны поражения. Определить размеры зон поражения в результате аварийного разлива цистерны с сероуглеродом емкостью 50 т, если известна скорость ветра 1 м/с, температура воздуха 20°C .

Решение. Определяем количество испарившегося сероуглерода по формуле

$$Q = 1,67 S p_s (5,38 + 4,1 v) \sqrt{M} \cdot 10^{-8} = \\ = 1,67 \frac{50}{1,26 \cdot 0,05} 297 (5,38 + 4,1 \cdot 1) \sqrt{76} \cdot 10^{-8} = 0,325 \text{ т/мин}$$

Глубина проникновения зараженного воздуха

$$R = 18,2 \sqrt{\frac{Q}{cv}}$$

а) с непереносимыми концентрациями сероуглерода $c_H = 1500 \text{ мг/м}^3$

$$R_H = 18,2 \sqrt{\frac{0,325}{1500 \cdot 1}} = 0,27 \text{ км}$$

б) со смертельными концентрациями сероуглерода $c_C = 10000 \text{ мг/м}^3$

$$R_C = 18,2 \sqrt{\frac{0,325}{10000 \cdot 1}} = 0,1 \text{ км}$$

Ширина фронта газовой волны $B = 0,5 R$:

а) с непереносимыми концентрациями сероуглерода:

$$B_H = 0,5 \cdot 0,27 = 0,135 \text{ км}$$

б) со смертельными концентрациями сероуглерода

$$B_C = 0,5 \cdot 0,1 = 0,05 \text{ км}$$

Такие расчеты нужны при составлении плана ликвидации аварий, связанных с утечкой сероуглерода или сероводорода, для определения объектов, попадающих в зону заражения при различных направлениях ветра.

ГЛАВА 9

ЭКОНОМИКА СЕРОУГЛЕРОДНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

В данной главе рассмотрены основы конкретной экономики сероуглеродных производств и приведены рекомендации по улучшению их хозяйственной деятельности. Научно-технический прогресс, интенсификация действующих производств, экономное расходование материальных и трудовых ресурсов — важнейшая задача, поставленная перед производственниками особенно остро на июньском (1985 г.) пленуме ЦК КПСС. Для претворения решений XXVII съезда партии в жизнь необходимо знание основ экономики производства и умение применять эти знания на практике.

Сероуглеродное производство обычно входит в состав комбинатов химических волокон или химических заводов, для которых сероуглерод является полуфабрикатом, используемым на этих предприятиях.

Часть производимого сероуглерода реализуется в виде товарной продукции.

Хотя сероуглеродные производства работают по различной технологии, имеют неодинаковый состав основных фондов и используют различные виды сырья, общие экономические закономерности для них одинаковы.

Все они относятся к материалоемким производствам, так как используемое сырье является главной статьей себестоимости сероуглерода.

9.1. ОСНОВНЫЕ ФОНДЫ СЕРОУГЛЕРОДНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Та часть производственных фондов, которая участвует во многих производственных циклах и переносит свою стоимость на готовый продукт по частям, называется основными фондами предприятия.

Основные фонды сероуглеродных производств разделяются на несколько групп.

1. Оборудование, непосредственно участвующее в технологическом процессе: аппаратура сероплавильного отделения и подготовки древесного угля и природного газа, реакционные печи, аппаратура участков разделения газовой смеси и дистилляции, регенерации серы из сероводорода и т. д. В эту же группу включается подъемно-транспортное оборудование: транспортеры, краны, подъемники, лебедки.

2. Измерительные и регулирующие приборы и устройства, лабораторное оборудование и аппаратура.

3. Силовые машины и оборудование: паровые котлы, генераторы тепловой энергии, всевозможные двигатели, компрессоры, силовые трансформаторы, холодильные установки и т. д.

4. Сооружения и передаточные устройства: мосты, эстакады, тоннели, все виды дорог, насосные станции, бункера, цистерны для хранения сероуглерода и других жидких продуктов, газгольдеры, канализацион-

ные сети, сооружения связи (телефон), электросети, магистральные трубопроводы.

5. Транспортные средства, предназначенные для перемещения людей и грузов: железнодорожные цистерны, тракторы и тягачи, электрокары, автомобильный транспорт.

6. Производственные здания основных и вспомогательных цехов, лабораторий, а также все помещения, непосредственно обслуживающие производство — конторы, склады сырья и готовой продукции со всем их внутренним устройством.

7. Инвентарь, инструмент и прочие основные средства, которые служат не менее одного года и имеют стоимость не менее 50 руб.

Главными составными частями основных фондов сероуглеродных производств являются 1, 2 и 6 группы. За последние годы в связи с техническим прогрессом особенно возросли затраты на контрольно-измерительную аппаратуру и средства автоматизации.

Соотношение различных групп основных фондов в общей сумме характеризует их структуру. Последняя для сероуглеродных производств может сильно различаться в зависимости от способа производства и от местных особенностей.

При проектировании сероуглеродных производств следует учитывать многие факторы, которые могут повлиять на величину капитальных затрат при их строительстве, что в конечном счете скажется на себестоимости сероуглерода после пуска цеха в эксплуатацию. К этим факторам относятся климатические условия в месте размещения будущего производства, удаленность от сырьевых баз, источники снабжения всеми видами энергетики и ряд других. В местности с более холодным климатом увеличиваются расходы на строительство и эксплуатацию зданий.

Очень важное значение приобретает рациональное решение вопросов размещения части оборудования вне зданий. С одной стороны, это снижает затраты на строительство зданий и улучшает условия труда. Сокращаются объемы помещений, где могут выделяться вредные вещества, что приводит к уменьшению числа и мощностей вентиляционных установок, на эксплуатацию которых расходуется значительная часть электроэнергии. Снижаются затраты и на отопление. С другой стороны, возникает опасность аварий и перебоев в работе в зимний период из-за недостаточно продуманной компоновки оборудования на открытом воздухе и ее тепловой изоляции.

В каждом конкретном случае вопросы размещения оборудования должны решаться с учетом экстремальных климатических условий данной местности.

Очень большое внимание при проектировании сероуглеродных производств следует обращать на будущие источники снабжения его электро- и теплоэнергией, водой, холодом, инертным газом. При отсутствии централизованного энергоснабжения, приходится предусматри-

вать сооружение котельных, холодильных установок, водонасосных станций, компрессорных. Из-за этого может резко возрасти стоимость различных видов энергетики, что неблагоприятно скажется на себестоимости сероуглерода.

Например, на действующих сероуглеродных производствах из-за неравных условий снабжения стоимость электроэнергии колеблется от 1,45 до 2,16 коп. за 1 квт · ч, а пара от 0,129 до 0,281 коп. за 1 МДж. Один кубометр воды обходится от 0,686 до 3,63 коп. Большая разница наблюдается и в стоимости инертного газа и холода.

Отдаленность сырьевых баз приводит к росту транспортных расходов и объемов складских помещений.

Во всех случаях строительство крупных производств с более высокой единичной мощностью основного оборудования снижает удельные капитальные затраты и повышает эффективность использования основных производственных фондов. Необходимо всегда стремиться, чтобы доля стоимости зданий и сооружений в структуре основных фондов сероуглеродных производств снижалась. Для удешевления строительства следует исключить излишества в конструкциях, внедрять промышленные методы строительства и, как было сказано выше, учитывая климатические условия, размещать часть основной аппаратуры вне зданий. Производственные площади должны быть использованы как можно полнее и рациональнее, но не в ущерб требованиям техники безопасности и охраны труда.

Аппаратура сероуглеродных производств работает в особо жестких условиях, при высоких температурах и с реагентами, оказывающими сильное коррозионное воздействие. Поэтому все аппараты и коммуникации должны быть выполнены из материалов, наиболее пригодных для работы в этих условиях в течение достаточно длительного времени. Иногда стоит пойти на удорожание стоимости оборудования, которое с лихвой окупится увеличением сроков его службы и надежностью в работе.

Длительность службы основных средств увеличивается также благодаря правильной эксплуатации и своевременному планово-предупредительному ремонту.

При этом текущий и средний ремонт на сероуглеродных производствах проводятся в течение всего года, а капитальный — один раз в год, с полной остановкой всего производства.

9.2. ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ МОЩНОСТИ СЕРОУГЛЕРОДНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Под производственной мощностью понимается максимальная способность завода (цеха) к выпуску продукции. Она характеризуется количеством сероуглерода, которое может быть изготовлено в течение года при наиболее полном использовании основных фондов, применении прогрессивной технологии, передовых методов организации труда и прогрессивных норм производительности оборудования.

Производственная мощность — величина переменная. Она растет по мере развития техники, совершенствования технологического процесса, улучшения организации производства и повышения квалификации рабочих и инженерно-технических работников. Доказательством этого служит неуклонный рост мощностей действующих сероуглеродных производств, значительно превзошедших предусмотренные проектами. Так, проектные мощности ретортных производств за годы их эксплуатации превзойдены на 20–25%, электротермических — на 10–15%, а метановых — более чем на 10%.

Мощность сероуглеродных производств определяется по ведущему участку — реакторному отделению, исходя из количества и типа установленных реакторов, фонда их рабочего времени и прогрессивных норм съема сероуглерода.

Съемом называется количество сероуглерода, полученного в среднем за рабочие сутки, с каждого реактора. Обычно рассчитывается среднесуточный съем за месяц, квартал или год, так как технические отчеты по работе производства составляют ежемесячно, поквартально и в целом за год.

Для ретортных и электротермических производств среднесуточный съем определяется путем деления количества сероуглерода-сырца, поступившего на склад, на количество аппарата-суток, отработанных за этот период, и на переводной коэффициент из сырца в ректификат, принятый на данном предприятии. Этот коэффициент характеризует потери в массе продукта, которые происходят при дистилляции сероуглерода, и зависит главным образом от содержания серы в сероуглероде-сырце. Обычно переводной коэффициент устанавливается постоянным на предстоящий год работы на основании лабораторных анализов, определяющих среднее его значение за предыдущий год или квартал. На различных предприятиях он колеблется от 1,012 до 1,05. Для метановых производств перевода в ректификат не требуется.

Производственные мощности отрасли неуклонно расширяются путем мобилизации резервов на действующих заводах, а также за счет строительства новых, более совершенных предприятий, взамен морально и технически устаревших.

Для выявления резервов действующих производственных мощностей на каждом предприятии следует изучать результаты работы за каждый прошедший месяц, квартал или год и определять степень использования ведущего реакторного участка как во времени (экстенсивная нагрузка), так и по мощности (интенсивная нагрузка). С целью определения степени экстенсивного использования реакторов составляется баланс времени их работы.

За исходную величину при расчете баланса принимается *календарное время* (365–366 суток). Из этого времени следует исключить все плановые простои основного оборудования. К ним относятся время полной ежегодной остановки всего производства на капитальный ремонт (обычно от 15 до 25 суток), а также все другие, предусмотренные графиками

ремонты, связанные с прекращением работы отдельных реакторов (чистки и смена реторт, чистки и планово-предупредительный ремонт электропечей, продувки змеевиков реакционных метановых систем и некоторые другие, заранее планируемые работы).

Путем вычитания из календарного времени всей суммы плановых простоев определяется *плановый фонд времени* работы оборудования. Обычно он составляет на ретортных производствах 320–340 суток, на электротермических — около 300 суток, а для реакционных систем метановых производств — 300–320 суток.

Кроме плановых простоев на производствах имеют место и внеплановые простои, возникающие из-за перебоев в снабжении сырьем, топливом, электро- и теплоэнергией и в результате аварий или различных неполадок, во время которых прекращается процесс синтеза сероуглерода. Простои могут быть вызваны вынужденным сокращением производства из-за отсутствия сбыта сероуглерода, малой емкости складов и по другим организационным причинам. Вычитая из календарного фонда времени все виды плановых и внеплановых простоев, получаем время фактической работы реакторов. Отношение времени фактической работы реакторов к календарному фонду времени называется коэффициентом экстенсивной загрузки оборудования K_3 . Иногда K_3 определяется как отношение времени фактической работы к *плановому фонду времени*. В среднем по отрасли на ретортных производствах K_3 за последние 10–12 лет колеблется от 0,613 до 0,812, т. е. в течение года каждая установленная реторта продуктивно отработала от 225 до 306 суток. При этом на отдельных производствах K_3 иногда достигал 0,860, что соответствует 314 рабочим суткам в году. Из этих данных следует, что ретортные производства работали с большой недогрузкой основного оборудования.

Даже несколько хуже обстояло дело с использованием во времени электропечей: K_3 для них колебался от 0,528 до 0,754, т. е. продуктивно каждая печь работала в году от 194 до 275 дней. Здесь также имеются большие резервы для значительного увеличения K_3 .

Гораздо лучше используется во времени основное оборудование метановых производств, на которых K_3 изменялся в небольших пределах — от 0,865 до 0,896, т. е. каждый реактор в среднем за год отработывал от 315 до 327 суток, при проектных 300 сутках. Максимально же достигнутый K_3 на одном из производств составил 0,918 или 335 суток полезной работы в году.

Если коэффициент использования реакторов во времени K_3 определяется сравнительно просто, то значительно сложнее провести расчеты и сделать заключение о том, как используется основное оборудование сероуглеродных производств по мощности. Обычно об этом судят по достигнутому за отчетный период среднесуточному объему сероуглерода с каждого реактора, который на отдельных производствах может изменяться в очень широких пределах. В целом по отрасли среднесуточный съем с реторт составил в последние годы от 1850 до 2010, а максимально

достигнутый на одном из производств — 2160 кг. На электротермических производствах колебания величины съема были более резкие — от 5100 до 6120 кг, а максимальный достигал 6870 кг в сутки. Средняя выработка с каждой реакционной системы на метановых производствах составляла от 64,75 до 65,90 т, а максимальная — 68,30 т. в сутки.

Можно отметить тенденцию к неуклонному, с течением времени, росту съемов сероуглерода благодаря постоянному совершенствованию технологического процесса и повышению квалификации обслуживающего персонала. Так, за последнее десятилетие среднесуточные съемы сероуглерода возросли: по ретортам — на 7–8%, по электропечах — на 8–10%, по метановым производствам (за пятилетие). — на 1,5–3%.

Однако достигнутые съемы не являются максимальными, которые могло бы иметь данное производство и с которым можно было бы их сравнивать для определения степени использования оборудования по мощности. Поэтому определение коэффициента интенсивной загрузки оборудования $K_{\text{и}}$ можно произвести лишь косвенным путем и довольно условно.

Наиболее достоверно величина $K_{\text{и}}$ может быть рассчитана в виде отношения количества фактически переработанной в данных реакторах серы к тому количеству, которое могло бы быть переработано за тот же период при точном соблюдении установленных технологических параметров и оптимальном режиме подачи в реактор серы, древесного угля или природного газа.

Разберем расчет $K_{\text{и}}$ на конкретном примере. Предположим, что на одном из ретортных производств нормами технологического регламента установлено, что в каждую реторту должно дозироваться от 1800 до 2100 г серы в 1 мин, или в среднем 1950 г/мин. Это соответствует переработке 2,8 т серы в сутки. Допустим, что за отчетный месяц время фактической работы всех реторт составило 840 суток, а количество серы, которую они должны были переработать согласно норме технологического регламента:

$$840 \cdot 2,8 = 2350 \text{ т}$$

За этот период поступило на склад 1781 т сероуглерода-ректификата (среднесуточный съем сероуглерода составил 2012 кг).

При фактической расходной норме — 0,96 т серы на 1 т сероуглерода — на его выработку пошло:

$$1781 \cdot 0,96 = 1710 \text{ т серы}$$

Возврат серы из сероуловителей составил в среднем 12% от количества поступившей серы в реторты или за месяц — 233 т.

Таким образом, за этот период из-за неточного соблюдения параметров технологического процесса и других нарушений технологического режима, было переработано лишь

$$1710 + 233 = 1943 \text{ т серы}$$

Отсюда $K_{\text{и}}$, т. е. отношение фактического количества переработанной серы к количеству, предусмотренному нормой технологического регламента, составил:

$$K_{\text{и}} = 1943/2350 = 0,827$$

По такой же схеме можно рассчитать коэффициент интенсивной загрузки основного оборудования электротермического и метанового производства.

Количество серы, переработанной в реакторах, еще не позволяет точно судить о том, сколько из нее получилось сероуглерода. Часть серы неизбежно расходуется на образование побочных продуктов (сероводород, сероокись углерода), уходит со шлаками, стораеет при чистках и продувках аппаратуры. Некоторое количество синтезированного сероуглерода теряется при загрузках, чистках и продувках реакторов и на последующих стадиях технологического процесса — при дистиллировании, с отходящими газами, со сточными водами на складах, через воздушники и неплотности аппаратов, арматуры и коммуникаций.

Отношение количества сероуглерода-ректификата, поступившего на склад, к тому количеству, которое было синтезировано в реакторах, называется коэффициентом улавливания продукта $K_{\text{у}}$. На отдельных производствах $K_{\text{у}}$ колеблется в пределах от 0,94 до 0,98.

Общий коэффициент интенсивной загрузки всего оборудования $K_{\text{общ}}$ получается умножением коэффициента интенсивной загрузки реторт на коэффициент улавливания: $K_{\text{общ}} = K_{\text{и}} K_{\text{у}}$.

Определение и анализ коэффициентов использования оборудования во времени и по мощности позволяет не только оценивать эффективность работы различных заводов, но и разрабатывать конкретные пути к повышению их производительности.

9.3. МЕРОПРИЯТИЯ ПО УЛУЧШЕНИЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ МОЩНОСТЕЙ

Улучшение использования основного оборудования может идти во времени путем сокращения всех видов простоев и увеличения времени фактической работы оборудования. Значительные различия в съемах сероуглерода на однотипных производствах и тенденции к их общему росту указывает на наличие неиспользованных еще возможностей для дальнейшего совершенствования технологического процесса, а следовательно, для улучшения использования реакторов по мощности и повышения коэффициента интенсивной загрузки реакторов ($K_{\text{и}}$). Увеличение съема сероуглерода достигается не только благодаря интенсификации работы реакторов, но и путем ликвидации или сокращения всех видов потерь синтезированного в них сероуглерода на дальнейших стадиях технологического процесса, т. е. за счет повышения коэффициента улавливания ($K_{\text{у}}$).

Мероприятия по улучшению использования основного оборудования можно разделить на общие для всех способов производства и конкретные для каждой группы с учетом их специфических особенностей.

К общим мероприятиям можно отнести следующие.

Снабжение производства сырьем высокого качества. Улучшение качества используемого сырья (серы, древесного угля и природного газа), во-первых, приводит к снижению количества образующихся побочных продуктов. Это не только повышает выход сероуглерода, но и способствует более полному извлечению его из реакцион-

ных газов и росту K_y . Во-вторых, из-за уменьшения количества образующихся шлаков сокращается число чисток реакторов, продувок змеевиков и газификационных каналов, а следовательно, увеличивается время их фактической работы. В-третьих, чем меньше содержание золы и битуминозных веществ в сере; летучих, влаги и золы в древесном угле; углеводородов C_3-C_6 и неуглеводородной части в природном газе, тем стабильнее протекает весь технологический процесс и сокращаются все виды плановых и неплановых простоев основного оборудования.

Сокращение плановых простоев на капитальный и текущий ремонт оборудования может быть достигнуто путем улучшения эксплуатации оборудования и благодаря четкой организации текущего и планово-предупредительного ремонта. На период капитального ремонта следует относить лишь те работы, которые нельзя осуществить при действующем производстве. Все необходимое для проведения капитального ремонта (запасные детали, подлежащие замене участки трубопроводов и арматура, огнеупоры, изоляционные и другие ремонтные материалы) должно быть подготовлено заранее. Ремонт выгодно организовать в две-три смены, обеспечивая необходимый фронт работ слесарям-монтажникам, водопроводчикам, печникам, изолировщикам, киповцам и т. д. со скользящим графиком выходных дней.

Сокращение внеплановых простоев. Чаще всего внеплановые простои возникают вследствие перебоев в снабжении сырьем, топливом, энергией, запасными деталями и материалами, а также из-за отсутствия сбыта сероуглерода, малых объемов складов и по другим организационным причинам, являющихся следствием недостаточно четкого планирования производства и плохой работы снабжения. Но значительная часть внеплановых простоев возникает вследствие неожиданных, а иногда и аварийных выходов из строя реактора или аппарата, участков трубопроводов, запорной арматуры, КИП и автоматики из-за их низкого качества или несоответствия конструкции и марки металла условиям эксплуатации.

Проведение технологического процесса в оптимальном температурном режиме, ни в коем случае не допуская превышения верхнего предела нагрева металла и выгорания футеровки.

Точное выдерживание всех технологических параметров, автоматическое их регулирование, правильное соотношение количеств и скоростей подачи реагентов.

Высокая квалификация инженерно-технических работников и всего обслуживающего персонала. Хорошо организованная техническая учеба кадров. Обмен опытом с родственными предприятиями. Быстрое внедрение в производство всего нового и прогрессивного.

Кроме общих мероприятий по улучшению использования производственных мощностей имеются и специфические для технологически различных способов получения сероуглерода.

По ретортным производствам. При одинаковом качестве металла и отливки реторт срок их работы на однотипных производствах очень

различен и колеблется в среднем от 120 до 190 суток. Правильный подбор и точное выдерживание параметров теплового режима, совершенствование конструкции и хорошее техническое состояние печей, выдерживание графиков загрузок и чисток, а также тщательное проведение чисток способствуют удлинению срока службы реторт.

По мере „старения” реторты происходит постепенная ее деформация и нашлакование на стенках, приводящие к сокращению реакционного объема и ухудшению теплопередачи. Это обуславливает постепенное снижение среднесуточного съема. Так, если средний съем сероуглерода за первый месяц эксплуатации реторты принять за 100%, то в последующем он ежемесячно снижается на 4–5%. Во избежание более резкого спада съема обычно практикуют небольшое повышение нагрева реторт на 10–20 °С, начиная с третьего или четвертого месяца. Держать в работе реторты, проработавшие более семи месяцев, часто становится нерентабельным.

По электротермическим производствам. Основным резервом для улучшения использования электропечей является сокращение простоев на капитальный и текущий ремонт. Плановый фонд времени, заложенный в проекте, для электропечей составляет около 300 рабочих дней в году. Однако время фактической работы печей пока еще значительно отстает от планового по различным причинам. Одна из них — отсутствие четкой организации ремонтных работ, производимых между кампаниями, которые очень затягиваются. Этому иногда способствуют перебои в снабжении запасными деталями и футеровочными изделиями.

Очень важно установить оптимальную продолжительность кампании печи. По мере работы в печи накапливаются шлаки. Количество их и состав зависят от качества применяемого сырья. Кроме того, чем более интенсивно работает печь, тем быстрее идет накопление шлаков. К концу кампании снижается съем сероуглерода, засоряются газификационные каналы, происходит частичное разрушение и выгорание футеровки.

Наиболее рациональную продолжительность кампании лучше всего рассчитывать по количеству выработанного печью сероуглерода. В зависимости от качества сырья за одну кампанию на трехфазной печи можно достичь выработки от 200 до 300, а на однофазной — 150–200 т сероуглерода. Поделив это количество на среднесуточный съем, можно рассчитать плановую продолжительность кампании.

Увеличение съема сероуглерода с электропечей, т. е. интенсификация их работы, может быть осуществлено в значительной степени за счет повышения качества используемого сырья, особенно древесного угля, который должен быть и хорошо прокален. Но главное заключается в том, что дозировка серы должна соответствовать перерабатывающей способности слоя древесного угля и по возможности равномерно распределяться по всему сечению печи. Это является основным условием интенсификации работы действующих печей, хотя их конструкция и несовершенство дозирующих серу устройств не позволяет пока использовать эти возможности в полной мере.

По метановым производствам. Проектные мощности метановых производств в значительной мере превышены. Экстенсивная загрузка мощностей перекрыта более чем на 10%, и дальнейший рост использования мощностей во времени вряд ли возможен, а главное и не целесообразен, так как затруднит содержание реакционного участка в хорошем техническом состоянии.

Увеличение производительности действующих метановых производств может быть достигнуто путем оснащения их четвертыми реакционными блоками. Дело в том, что, имея в составе производства три реакционных блока общей мощностью до 200 т сероуглерода в сутки, при прекращении работы одного из блоков производительность участка синтеза сероуглерода снижается сразу на одну треть. Такие остановки отдельных блоков, хотя и непродолжительные, необходимы для проведения срочного ремонта или для продувки змеевиков. Все остальное основное оборудование участков подготовки серы и природного газа, абсорбции, дистилляции, регенерации серы, рассчитанное на полную мощность, обычно работает безостановочно от одного капитального ремонта до другого. Это оборудование при работе на двух реакционных блоках оказывается загруженным лишь на две трети мощности.

Оснащение производства четвертым реакционным блоком позволит постоянно иметь в работе три блока, т. е. всегда использовать участок синтеза сероуглерода на полную мощность. Кроме того, планомерный и поочередный вывод из эксплуатации одного из четырех реакционных блоков даст возможность содержать все блоки в хорошем техническом состоянии и получать с них максимальные съемы сероуглерода. Следовательно, переход трехблочных метановых производств на четырехблочные улучшит использование их мощностей и во времени и по мощности.

9.4. МЕТОДИКА РАСЧЕТА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ МОЩНОСТЕЙ

Производственные мощности на начало планируемого года в целом по отрасли рассчитывают, исходя из лучших показателей эксплуатации оборудования, которые были достигнуты на предприятиях отрасли за минувший год.

Расчет ведется отдельно для ретортных (M_p), электротермических (M_z) и метановых (M_m) производств по следующей общей формуле:

$$M = 365 K_z n C$$

где M — мощность соответствующей группы производств на начало планируемого года (M_p , M_z или M_m); 365 (366) — число календарных дней в году; K_z — коэффициент экстенсивной загрузки оборудования (наивысший из достигнутых по данной группе производств); n — общее число установленных реакторов на всех ретортных либо электротермических или метановых производствах; C — максимально достигнутый съем сероуглерода-ректификата в ретортах, электропечах или на метановых установках.

Расчетанные отдельно по ретортным, электротермическим и метановым производствам мощности суммируются и получается $M_{\text{общ}} = M_p + M_z + M_m$ — общая мощность всех сероуглеродных производств отрасли на начало планируемого года.

Для отдельных производств расчет мощностей на предстоящий рабочий период рассчитывается по такой же схеме, но с учетом разработанных организационно-технических мероприятий, направленных на улучшение использования основного оборудования во времени и по мощности.

Использование производственных мощностей, как правило, оказывается ниже расчетных и редко превышает 90% (для метановых производств 92–94%).

Расчет мощностей дает наглядное представление об их запасе в целом по отрасли. Это позволяет планировать своевременный ввод новых мощностей, в соответствии с ростом потребности народного хозяйства в сероуглероде.

9.5. ОБОРОТНЫЕ ФОНДЫ СЕРОУГЛЕРОДНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Та часть производственных фондов, которая целиком потребляется в каждом новом производственном цикле, полностью переносит свою стоимость на готовый продукт и не сохраняет в процессе производства натуральной формы, называется оборотными фондами.

Оборотные фонды состоят из производственных запасов (предметов труда, ожидающих вхождения в производственный процесс) и незаконченной продукции.

На сероуглеродных производствах в производственных запасах имеются: 1) сырье — сера, древесный уголь и природный газ (последний в виде фондов, выделенных в качестве основного сырья на предстоящий период работы); 2) вспомогательные материалы — абсорбционное масло, адсорбенты, фильтр-материалы, асбест и картон для закрытия реторт, а также некоторые химикаты; 3) топливо — природный газ (в виде фондов, выделенных в качестве топлива), а также другие виды топлива; 4) запасные части и материалы для ремонта — трубы, запорная аппаратура, кирпич и фасонные изделия из огнеупоров, листовая и профильная металл, крепежный материал, частосменяемые детали средств автоматизации и измерительной техники, провода и др.; 5) тара — ящики, бочки, кули; 6) малоценный инвентарь и хозяйственный инструмент, срок службы которых составляет меньше одного года, а стоимость менее 50 руб.

Наличный запас сероуглерода-сырца, подлежащего дистилляции, относится к категории незавершенного производства.

Наибольший удельный вес в оборотных фондах сероуглеродных производств имеет сырье, а затем запасные части для ремонта и топливо.

О степени использования химического сырья нагляднее всего можно судить по отношению теоретически необходимого количества реагента, согласно стехиометрическому расчету, к фактическому его расходу.

На получение 1 т сероуглерода теоретически необходимо затратить 842 кг серы и 158 кг углерода. Коэффициент использования для серы рассчитывается по следующей формуле:

$$K_{\text{исп}} = \frac{842}{Q C} 100\%$$

где Q — фактический удельный расход товарной серы, кг; C — содержание элементарной серы в товарной сере, %

Для древесного угля:

$$K_{\text{исп}} = \frac{158}{Q_1 C_1} 100\%$$

Здесь Q_1 — фактический удельный расход товарного древесного угля, кг; C_1 — содержание углерода в угле, %.

Для природного газа коэффициент его использования как сырья рассчитывается более сложно, поскольку выход сероуглерода на единицу объема природного газа зависит от его состава. Неуглеводородная часть газа (N_2 , CO_2) составляющая от 1,5 до 4% и более, является балластом. Из всех углеводородных компонентов практически должен получаться сероуглерод. Однако по существующей технологии природный газ предварительно освобождается от углеводородов C_3-C_6 (от 1,5 до 5%), которые утилизируются в качестве топлива.

Принимая, что стехиометрически на 1 т сероуглерода расходуется 296 м³ метана или 148 м³ этана, и считая, что остальные компоненты природного газа не идут на образование сероуглерода, коэффициент использования природного газа можно рассчитать по формуле:

$$K_{исп} = \frac{296 C_{CH_4} + 148 C_{C_2H_6}}{V(C_{CH_4} + C_{C_2H_6})}$$

где C_{CH_4} и $C_{C_2H_6}$ — концентрации метана и этана в поступающем на производство газе, % (об.); V — фактический удельный расход природного газа на технологию, м³

Снижение удельных затрат сырья, материалов и топлива означает, что при одних и тех же материальных ресурсах может быть выработано больше готовой продукции. Такой рост виден на примере использования серы, когда из каждых 1000 кг товарной серы вырабатывалось сероуглерода:

Год	Выработка CS_2 , кг	Год	Выработка CS_2 , кг
1952	794	1973	1022
1958	893	1978	1046
1964	1000	1982	1050

За 1977 — 1982 гг. коэффициент использования товарной серы на производстве сероуглерода в среднем по отрасли составлял от 0,872 до 0,882. Если учесть, что содержание основного вещества по ГОСТ 127—76 не должно быть ниже 99,5%, то истинный $K_{исп}$ серы колебался в пределах от 0,875 до 0,888.

На производствах, работающих с применением древесного угля, коэффициент использования серы не превышал 0,883, в то время как на метановых производствах он составлял от 0,891 до 0,902 по отношению к товарной сере.

Гораздо сложнее, а практически почти и невозможно определить $K_{исп}$ для древесного угля, так как качество его из года в год ухудшается: снижается доля твердых листовых пород в общей массе товарного угля; из-за плохого обжига повышается содержание летучих веществ, а также головней и копытника, приводящее к росту потерь при прокालке угля; содержание влаги превышает допустимое. Несмотря на это, вплоть до 1980 г. коэффициент использования товарного угля, постепенно повышался, но затем стал опять снижаться:

Год	$K_{исп}$	Год	$K_{исп}$
1973	0,417	1980	0,457
1975	0,429	1981	0,446
1977	0,443	1982	0,433
		1983	0,413

Коэффициент использования природного газа (сырья) довольно высок. Он составляет от 0,800 до 0,820 по отношению к общему количеству потребляемого газа. Если же учесть содержащийся в этом газе балласт, то $K_{исп}$ будет на 2—5% выше. К сожалению, на производствах абсолютно точно учитывается лишь общий расход газа, и не совсем четко отдельно идущий на технологию и топливо.

9.6. МЕРОПРИЯТИЯ ПО УЛУЧШЕНИЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ

Основные затраты материальных ресурсов в производстве сероуглерода приходятся на сырье. Для ясного представления о возможностях сокращения удельных расходов сырья, необходимо проанализировать материальные балансы сырья. Для серы можно учесть следующие группы потерь (в %):

При транспортировке, разгрузке и хранении	2,5—3,0
При плавлении и фильтровании	2—2,5
При загрузке реакторов	0,6—1,0
При чистке и продувке реакторов и последующей аппаратуры	1,2—2,5
С нерегенерируемыми побочными продуктами	0,1—0,3
Из-за утечек, проливов и горения серы	0,1—0,5
В процессе регенерации серы из серосодержащих газов	2,5—4
Потери в виде сероуглерода и серосодержащих газов в воздухе и со сточными водами	0,2—0,5

Всего 9,2—14,3

Все виды потерь можно разделить на три группы.

1. Потери, не зависящие от сероуглеродного производства. К ним относятся примеси, неизбежно присутствующие в товарной сере (ГОСТ 127—76). Если расчет расходной нормы ведется на стопроцентную серу, то примеси не учитываются.

Часть серы неизбежно теряется с нерегенерируемыми побочными продуктами, образующимися в технологическом процессе. При синтезе сероуглерода на основе древесного угля содержащиеся в его золе соли щелочных и щелочноземельных металлов, реагируя с серой, образуют сульфиды и выводятся при чистках реакторов в виде шламов. На метановых производствах некоторые примеси в природном газе и абсорбционном масле образуют сернистые соединения, выводимые с кубовым остатком.

2. Потери, которые можно предотвратить или в значительной степени сократить проведением мероприятий вне сероуглеродного производства.

К ним в первую очередь относится транспортировка серы в жидком виде, значительно сокращающая потери серы, достигающие при перевозках и разгрузках 3–4%. Кроме того, сера, перевозимая на открытых железнодорожных платформах, неизбежно пылится и увлажняется, что приводит к дополнительным потерям при ее фильтровании.

Большое значение имеет ритмичность и величина одновременных поставок серы. Они должны соответствовать вместимости складов. В противном случае приходится разгружать серу вне складов, что приводит к дополнительным ее потерям.

3. Потери, которые могут быть сокращены проведением мероприятий на сероуглеродном производстве. К ним относится устранение всех видов непроизводительных потерь, как в виде самой серы, так и с серо-содержащими веществами. В цехе высокой культуры не должно быть проливов, потеков, загораний серы, а все коммуникации и запорная арматура должны быть герметичны. На складах сероуглерода вода должна циркулировать по замкнутому циклу.

Потери в серошлавильном отделении и при фильтровании зависят не только от качества серы, а в основном от степени загрязнения ее при перевозках, разгрузках и хранении. Над их сокращением нужно еще работать.

Несовершенство загрузочных устройств реторт и электропечей приводит к весьма ощутимым потерям серы, которые могут быть сокращены путем лучшей организации труда загрузчиков и распространения передового опыта. Полная их ликвидация будет достигнута при создании герметичного загрузочного устройства.

Неизбежные потери при чистках реакторов (реторт и электропечей) сокращаются в случае соблюдения графиков чисток. Подготавливая реакторы к чистке, необходимо заблаговременно прекратить подачу серы, максимально выработав ее до вскрытия реакторов. Особенно велики потери серы при аварийных чистках так называемых „залитых” реакторов.

На метановых производствах основные потери происходят при регенерации серы из сероводорода, на образование которого идет половина серы, а количество регенерируемой серы пока не превышает 96%. Дальнейшее совершенствование регенерационных установок не только важно для сокращения потерь серы, но и по экологическим соображениям.

На производствах, работающих на древесном угле, потери серы в виде серосодержащих газов могут быть уменьшены путем проведения мер по сокращению образования этих газов (улучшение сушки и прокалики угля), по более полному извлечению сероуглерода из технологических газов при конденсации и сорбции сероуглерода, а также путем совершенствования и улучшения эксплуатации регенерационных установок. Как следует из материального баланса, довольно много серы теряется в процессе ее очистки. Шламы после чистки фильтров, содержащие до 60% серы, можно использовать на серноокислотных заводах вмес-

те с колчеданами и пиритами. Не исключена возможность разработки простого способа выделения серы из этих шламов с возвращением ее в производство сероуглерода.

Анализ материального баланса по расходованию товарного древесного угля показывает, что его потери распределяются по следующим видам (в %):

При транспортировке, разгрузке и хранении	5–7
С отсевом мелочи	20–30
При сушке и прокатке	14–18
Во время загрузки реакторов (реторт или электропечей)	1–2
При чистках реакторов	3–4
С регенерируемыми побочными продуктами	0,2–0,4
В процессе регенерации серы из серосодержащих газов	0,5–1,0
Потери в виде сероуглерода, серооксида, оксида и диоксида углерода в воздух и со сточными водами	0,2–0,4

Всего

46,1–65,8

В товарном угле по ГОСТ 7657–74 допускается содержание влаги до 6% и золы до 4%. Этот балласт вызывает неизбежные потери, так как включается в вес товарного угля. Избыточная влажность угля должна пересчитываться на 6%-ную, что практикуется далеко не всегда. ГОСТом допускается также содержание мелочи в угле до 7%, количество которой увеличивается на 0,8% на каждые 100 км пути при транспортировке угля навалом. Содержание летучих, допустимое для угля марки Б, очень велико и приводит к дополнительному образованию побочных продуктов синтеза сероуглерода, а следовательно, к излишнему расходу древесного угля. Все эти потери относятся к категории не зависящих от производства.

Вторую группу потерь можно значительно сократить проведением мероприятий вне сероуглеродного производства путем повышения качества угля, вырабатываемого на лесохимических заводах. Увеличение доли твердых листовых пород и повышение температуры при переугливания древесины намного сократит содержание летучих в угле и повысит его механическую прочность.

Намного сократятся потери угля при транспортировке его в контейнерах. Такой же результат даст приближение поставщиков угля к его потребителям.

Для экономного расходования древесного угля большой эффект может дать получение брикетов из его мелочи. Проводимые с этой целью работы давали хорошие результаты лишь с применением связующих добавок. Но такие брикеты оказывались непригодными для получения сероуглерода, так как связующие отрицательно влияют на весь технологический процесс.

В последнее время разработан способ получения древесноугольных брикетов без добавления связующих. Испытание этих брикетов в заводском масштабе дало положительные результаты.

К третьей группе потерь древесного угля относятся такие, которые могут быть сокращены при проведении мероприятий на самом сероуглеродном производстве.

Как следует из баланса расхода древесного угля, примерно 20–30% его уходит в отсев, поскольку для реторт и электропечей уголь с размерами кусков менее 12 мм непригоден. Объясняется это тем, что наличие в угле мелких частиц увеличивает, до недопустимых пределов, сопротивление слоя шихты прохождению паров серы. Однако опытным путем было доказано, что при использовании в слоевом процессе угля узкого гранулометрического состава сопротивление слоя уменьшается. Стало возможным использовать часть отсеиваемой мелочи, размером 5–12 мм, в специально выделяемом для этого реакторе (реторте или электропечи), не смешивая с крупным углем.

Потери древесного угля в процессе сушки и прокалики намного сокращаются при использовании муфельных сушилок. В них уголь готовится без контакта с воздухом, а значит и без выгорания части углерода. Выгорание происходит и при выгрузке сушил, а также в случае длительного нахождения раскаленного угля в загрузочных бункерах, чего по возможности не следует допускать.

Меры по сокращению других видов потерь древесного угля (во время загрузок и чисток реакторов, при регенерации серы, со сточными водами и в воздух) аналогичны мерам для снижения потерь серы, описанных выше.

Потери природного газа (технологического) можно разделить на следующие виды (в %):

Неуглеводородная часть газа	2,0–5,0
При очистке газа от углеводородов $C_3 - C_6$	2,0–6,0
При продувах эмеевиков	1,0–2,0
При пусках установки в работу	3–5
От неполноты конверсии природного газа в сероуглерод (работа на избытке серы)	2–3
В процессе синтеза и разделения продуктов	0,2–0,5
Всего	12,2–11,5

От месторождения природного газа, которым снабжается сероуглеродное производство, зависит содержание в нем неуглеводородной части (балласт), а также количество углеводородов $C_3 - C_6$.

При существующей технологии наличие углеводородов $C_3 - C_6$ увеличивает расход газа на технологические нужды. Эти углеводороды, выделенные из газа, затем используются в качестве топлива и несколько снижают расход природного газа, сжигаемого в реакционных печах.

Для более точного определения, насколько экономно расходуется природный газ, следует суммировать часть его, идущую на технологию, с той частью, которая используется в качестве топлива.

Общий расход газа снизился за время эксплуатации метановых производств на 2–3% и колеблется сейчас в пределах от 570 до 585 м³ на 1 т сероуглерода. При этом больший диапазон изменений характерен для расхода природного газа-топлива, что вызвано, очевидно, различными погодными условиями в отдельные годы.

Существенную экономию природного газа может дать переход на более прогрессивную технологию синтеза сероуглерода с раздельным разогреванием реагентов (серы и природного газа) до температуры реакции. В таком процессе можно будет использовать природный газ без предварительной очистки его от углеводородов $C_3 - C_6$. Это даст не только дополнительное количество сероуглерода, но существенно снизит долю сероводорода в реакционных газах. Кроме того, отпадет необходимость очистки природного газа, что значительно упростит и удешевит весь технологический процесс.

Потери газа при продувке эмеевиков можно сократить при использовании серы, хорошо очищенной от органических соединений (битумов).

Остальные виды потерь довольно незначительны и зависят от технической исправности аппаратуры, трубопроводов и арматуры, а также от общей культуры производства.

Анализ использования других, не сырьевых, материальных ресурсов на сероуглеродных производствах показывает, что имеются еще большие резервы их экономии, о чем будет сказано в разделе о себестоимости сероуглерода.

9.7. ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ТРУДА И ПУТИ ЕЕ ПОВЫШЕНИЯ

Производительность труда, или эффективность затрат труда, показывает величину трудовых затрат рабочих на выработку 1 т сероуглерода. Она исчисляется путем деления фактически затраченного рабочего времени на количество выпущенной продукции. Трудовые затраты на 1 т сероводорода составляют (в чел.-ч): ретортные производства — 16–20; электротермические — 17,5–21,0; метановые — 4,3–4,5.

Средняя выработка продукции, из расчета на одного рабочего в год, может выражаться в тоннах или в стоимостном выражении (в рублях).

Выработку сероуглерода исчисляют также на одного работающего, включая все категории промышленно-производственного персонала завода или цеха (табл. 33).

Все указанные показатели взаимно дополняют друг друга и позволяют сравнивать производительность труда на различных сероуглеродных производствах. При этом нетрудно заметить, что на большинстве из них имеются большие резервы ее повышения.

Эти резервы связаны с улучшением использования основного оборудования как во времени, так и по мощности, поскольку увеличение выработки сероуглерода в данном случае не вызывает роста численности основных рабочих.

Таблица 33. Производительность труда на сероуглеродных производствах (1977–1982 гг.)

Способ производства	Выработка сероуглерода, т/год	
	на рабочего	на работающего
Ретортный	81–133	75–120
Электротермический	119–137	103–115
Метановый	380–390	335–345

Производительность труда может быть повышена путем модернизации оборудования с автоматизацией ряда технологических операций. Совершенствование контроля производства влияет на сокращение численности цеховых лабораторий.

Полнога извлечения сероуглерода из технологических газов увеличивает выработку сероуглерода без дополнительных трудовых затрат.

Косвенное влияние на рост производительности труда оказывает и более экономное расходование материальных ресурсов, например сокращение объемов работ на разгрузку и переработку сырья.

Сокращению числа вспомогательных рабочих может способствовать, в первую очередь, механизация трудоемких работ. Этому же способствует переход на централизованное снабжение всеми видами энергии, автоматизация сероуглеродных складов, проведение капитального ремонта силами отделов главного механика и энергетика.

Значительное влияние на рост производительности труда оказало и оказывает постоянное улучшение условий труда. За последние годы полностью ликвидированы профзаболевания, снизился травматизм и сократились невыходы на работу по болезни.

9.8. СЕБЕСТОИМОСТЬ СЕРОУГЛЕРОДА И ОСНОВНЫЕ ПУТИ ЕЕ СНИЖЕНИЯ

Себестоимость продукции наиболее полно отражает результаты производственно-хозяйственной деятельности коллектива. Сравнение фактической себестоимости сероуглерода на различных производствах дает возможность судить о степени их рентабельности, преимуществах и недостатках того или иного способа производства.

Себестоимость сероуглерода выражает в денежной форме все затраты, связанные с его производством. Она определяется по следующим статьям расхода.

1. Сырье и основные материалы:

а) сырье — сера, природный газ и древесный уголь;

б) возвратные отходы — остатки сырья или отходы, возникающие в процессе производства и реализуемые на сторону или используемые в других цехах данного завода или комбината*.

* Стоимость реализуемых на сторону возвратных отходов вычитается из стоимости сырья.

2. Затраты по обработке:

а) вспомогательные материалы, необходимые для проведения технологического процесса, но не входящие в состав готовой продукции — абсорбционное масло, адсорбенты (активный уголь и активные глины), фильтрматериалы, асбест и картоны для закрытия реторт, некоторые химикаты;

б) топливо и энергия, израсходованные на технологические нужды по изготовлению сероуглерода — природный газ (топливо) или пропан-бутан, электроэнергия, пар технологический, сжатый воздух или азот, холод, вода на технологические цели*;

в) зарплата (основная и дополнительная) основных производственных рабочих за изготовленный сероуглерод; отчисление на социальное страхование;

г) расходы по содержанию и эксплуатации оборудования; в этой статье учитываются расходы, связанные с работой, обслуживанием и текущим ремонтом оборудования — стоимость материалов, топлива и энергии, израсходованных на содержание и эксплуатацию оборудования; зарплата персонала, обслуживающего оборудование и КИПиА, и ремонтных рабочих; затраты на текущий ремонт; услуги цехов отделов главного механика и энергетика по ремонту оборудования; амортизация производственного оборудования и транспортных средств; возмещение износа малоценного и быстроизнашивающегося инструмента;

д) цеховые расходы, включающие содержание цехового персонала; содержание и текущий ремонт цеховых зданий и сооружений; амортизацию зданий, сооружений; расходы по испытаниям, опытам, исследованиям, рационализации и изобретательству; расходы по охране труда и технике безопасности, возмещение износа малоценного и быстроизнашивающегося инвентаря и др.

Сумма всех этих расходов составляет цеховую себестоимость сероуглерода, а поделенная на выпуск — цеховую себестоимость 1 т сероуглерода.

В табл. 34 приведена примерная структура цеховой себестоимости сероуглерода по статьям расхода (в %) для различных видов производства.

Заводская себестоимость сероуглерода определяется суммированием цеховой себестоимости с общезаводскими расходами, связанными с содержанием заводоуправления и расходами на общепроизводственные нужды предприятия. Обычно общезаводские расходы распределяются по цехам предприятия пропорционально зарплате основных производственных рабочих.

В полную себестоимость продукции включаются еще внепроизводственные расходы: по сбыту продукции, на научно-исследовательские

* Расход топлива и энергии на отопление, освещение, вентиляцию и различные хозяйственные нужды учитывается в соответствующих статьях расходов по содержанию и эксплуатации оборудования, цеховых и общезаводских расходов.

Таблица 34. Структура цеховой себестоимости сероуглерода (в %)

Статьи расхода	Способ производства		
	ретортный	электротермический	метановый
Сырье и основные материалы	52–62	45–53	64–70
Вспомогательные материалы	0,2–0,5	0,2–0,5	0,2–0,5
Энергетические затраты	12–16	16–18	7–10
Зарплата основных производственных рабочих	5–7	4,5–6	2–2,2
Содержание и эксплуатация оборудования	13–15	13–20	12–20
Цеховые расходы	7–10	10–12	5–8

работы, на подготовку кадров. По цехам они распределяются пропорционально заводской себестоимости.

Если преysкурантная цена на товарный сероуглерод превышает его полную себестоимость, то предприятие получает прибыль от его реализации, а в противном случае — убыток.

Укажем основные пути снижения себестоимости.

Как следует из структуры себестоимости, сероуглеродное производство относится к разряду материалоемких. Поэтому в основе снижения себестоимости должно быть экономное расходование сырья, о чем подробно написано в соответствующем разделе настоящей главы. Снижению себестоимости сероуглерода способствует и рост его выработки. Это происходит потому, что часть затрат на обработку относится к так называемым условно-постоянным расходам, которые либо совсем не зависят от количества выработанного сероуглерода, либо возрастают, но в гораздо меньшей пропорции. К таким расходам относятся амортизация и содержание зданий, сооружений и оборудования, содержание цехового персонала, расходы по охране труда и технике безопасности и др. Поэтому проведение в жизнь мероприятий по улучшению использования основных производственных фондов также способствует снижению себестоимости сероуглерода.

Очень большое значение для каждого предприятия, как и в целом для народного хозяйства, имеет бережное расходование топлива и всех других энергетических ресурсов.

Анализ энергетических затрат показывает, что резервы экономии еще имеются. Расходы на тепловую энергию могут быть сокращены за счет надлежащей изоляции паропроводов и аппаратуры, возможно более полного возврата конденсата, герметичности арматуры, фланцевых соединений и трубопроводов, своевременного отключения обогрева на временно неработающих аппаратах и т. д. Расходы электроэнергии снижаются при соответствии мощности электродвигателей нагрузке, недопущении их работы на холостом ходу, рациональном устройстве системы вентиляции и освещения и т. д. Часто имеет место необоснованно

высокий и бесконтрольный расход воды, холода, сжатого воздуха и азота.

Расход всех видов энергии необходимо строго учитывать, для чего производство должно быть оснащено совершенными контрольно-измерительными приборами.

Снижение затрат на обслуживание производства и управление достигается упрощением обслуживающего аппарата, снижением числа вспомогательных рабочих, рациональным расходованием материалов, используемых при эксплуатации оборудования, зданий и сооружений и на хозяйственные нужды.

В цехах должен производиться анализ себестоимости за отработанный период (квартал, год) и составляться план организационно-технических мероприятий по ее снижению. В хозяйственной деятельности нет и не может быть мелких вопросов. Как видно из изложенного выше, все мероприятия, направленные на улучшение использования основных или оборотных средств, механизацию и модернизацию производства, оснащение его КИП и средствами автоматизации, должны приводить к двум основным результатам — повышению производительности труда и снижению себестоимости вырабатываемой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев М. В. Основы пожарной профилактики в технологических процессах производств. М., 1972. 270 с.
- Аранович Б. С., Пеликс А. А., Бородуля В. А. и др. Тезисы докладов технического совещания „Пути совершенствования технологии производства и повышения качества химических волокон. Минск, 1976, с. 24.
- Бородуля В. А. Высокотемпературные процессы в электротермическом кипящем слое. Минск: Наука и техника, 1973. 176 с.
- Бородуля В. А., Виноградов Л. М. Сжигание твердого топлива в псевдооживленном слое. Минск: Наука и техника, 1980. 190 с.
- Демидов П. Г., Шандыба В. А., Щеглов П. П. Горение и свойства горючих веществ. М.: Химия, 1981. 272 с.
- Древесный уголь. Получение. Основные свойства и области применения древесного угля. М.: Лесная пром., 1979. 96 с.
- Иванов Г. А., Беллавин С. В., Пеликс А. А. Исследование катализаторов в процессе синтеза сероуглерода из природного газа и серы. Реф. инф. „Промышленность хим. волокон“, 1977, вып. 6, с. 18.
- Контроль производства химических волокон/Под ред. А. Б. Пакишвера и А. А. Конкина. М.: Химия, 1967. 608 с.
- Кузнецов Ю. Л. и др. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1964, вып. 47, с. 80.
- Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 446 с.
- Природная сера/Под ред. М. А. Менковского М.: Химия, 1972. 240 с.
- Пряников В. И., Родионова А. И. Техника безопасности и промышленная санитария: Справочник для работников химической промышленности. М.: Химия. Т.1, 1978, 272 с.; т. 2, 1979, 320 с.
- Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 376 с.
- Роговин З. А. Основы химии и технологии химических волокон. М.: Химия, 1978. 518 с.
- Рябов И. В. Пожарная опасность веществ и материалов: Справочник. М.: Стройиздат, 1970. 336 с.
- Система управления и вычислительные устройства в процессах химической технологии/Под ред. А. Л. Гуревича и В. П. Зобнина. Л.: Химия, 1973. 260 с.
- Смуров В. С., Аранович Б. С. Производство сероуглерода. Л.: Химия, 1966. 272 с.
- Сера техническая: Каталог. Черкассы, 1979, с. 16.
- Сера техническая: Каталог. Черкассы, 1982, с. 11.
- Сероуглерод. Применение. Конъюнктура. Способы получения. М.: НИИТЭХИМ, 1981. 34 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М.: Наука. Т.1, 1978. 439 с.; т. 2, 1979. 493 с.
- Фишман Г. И., Литвяк А. А. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий химических волокон. М.: Химия, 1971. 160 с.
- Химия и технология сероуглерода Л.: Химия, 1970. Т.1, с. 74; т. 2, с. 89.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ВОЗМОЖНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ НЕПОЛАДКИ В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРОУГЛЕРОДА И ПУТИ ИХ ЛИКВИДАЦИИ

Как уже отмечалось, производство сероуглерода относится к взрыво- и пожароопасным с высокой токсичностью основных и побочных продуктов. Правильное ведение технологического процесса является основой безопасности при получении сероуглерода. В процессе эксплуатации сероуглеродных заводов накоплен большой опыт, позволяющий систематизировать возможные технологические неполадки.

В приведенных ниже таблицах рассматриваются типичные, наиболее часто встречающиеся неполадки и даются способы их устранения.

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Ретортный способ		
Плохо отделяется мелочь при грохочении древесного угля	Засорился грохот	Остановить транспортер подачи угля. Прочистить сито грохота. Уменьшить подачу угля на грохочение
Низкое качество прокали древесного угля в сушильных аппаратах	Наличие большого количества мелочи в сушильных аппаратах Недостаточна температура прокали	Отрегулировать работу грохота Дать принудительный воздух в сушилку
То же, но в муфельных печах	Недостаточно время прокали	Увеличить время прокали
Загорается уголь внутри муфельной печи	Подсос воздуха через разгрузочный затвор Протгорание муфеля	Устранить подсос воздуха Остановить муфельную печь. Охладить. Заварить место прогара
Отделение подготовки серы		
Сера плохо плавится в бункере-плавителе	Застой конденсата. Низкое давление пара	Проверить слив конденсата. Прекратить подачу серы. Увеличить подачу пара.
Жидкая сера застывает в серопроводах.	То же	Слить конденсат. Отрегулировать подачу пара
Отстойник переполняется жидкой серой	Загорелась решетка на линии перелива серы	Прекратить подачу серы в бункер-плавитель. Выплавить из него серу. Подготовить отстойник для очистки
Не сходит сера из бункера-плавителя	Забилась течка схода серы в отстойник	То же и прочистить течку
Острый пар попал в слой расплавленной серы в сборнике	Вышли из строя трубы обогревающих элементов	Отключить подачу пара на соответствующий элемент. Откачать максимально возможное количество серы из сборника. Поднять элемент и произвести его ремонт

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Низкое качество фильтрации серы	Вышли из строя сетки на фильтре	Остановить фильтрование. Перенести на резервный фильтр. Сменить сетки
Ретортное отделение		
Одна из реторт обогревается хуже других	Ухудшилась тяга из камеры обогрева донного ретортного гнезда	Отрегулировать тягу с помощью шиберов на дымоходе от данного ретортного гнезда
На всех ретортах снижается температура нагрева	Ухудшилась тяга из ретортных печей	Отрегулировать тягу с помощью шиберов на общем дымоходе
Одна сторона реторты обогревается хуже другой	Неравномерное распределение топочных газов по сторонам камеры обогрева	Отрегулировать равномерность прохождения газового потока по обеим сторонам камеры обогрева. При сильном раздутии реторты иногда неполадку не устранить
Недопустимо велика разница между температурами нагрева верхней и нижней частей реторты	Неправильное распределение давления топочных газов в камере обогрева	С помощью шиберов добиться, чтобы в верхней части камеры обогрева было избыточное давление, а в нижней — разрежение
Конденсаторное отделение		
Сера из серных сифонов плохо или совсем не проходит в реторту	Засорение газификационных каналов	Продуть газификационные каналы инертным газом или, при его отсутствии, сжатым воздухом (реторта вычищена и открыта!)
То же, но при открытом зольнике из него сильно выбивает пламя, а сера из сифонов уходит	В реторте накопилось много шлака или образовался „козел“	Вычистить реторту и по возможности удалить шлак с ее стенок
То же, но при открытой реторте пламя сильно увеличено, а сера из сифонов уходит	В сероуловителе повысился уровень серы или сера в нем застыла	Принять меры к снижению уровня серы в сероуловителе до нормального
Содержание серы в отходящих из реторты газах выше нормы. Серное пятно ярко-желтого цвета с подтеками	Несоответствие между дозировкой серы и нагревом слоя древесного угля	Сократить или временно прекратить подачу серы в реторту. Если снижена температура нагрева реторты, довести ее до нормальной
То же, но при погружении в слой угля металлическая штанга сплошь покрывается серой	То же, но слой угля сильно охладился, и в верхней его части сконденсировалась сера	Прекратить подачу серы в реторту. Если это не поможет, произвести внеочередную чистку реторты

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
В топочных газах из камеры обогрева содержание кислорода превышает норму	Увеличенная подача воздуха к форсункам	Отрегулировать подачу воздуха к форсункам
В топочных газах из камеры обогрева содержание оксида углерода превышает норму	Подсосы воздуха через неплотности в кладке печи. Неполное сгорание генераторного газа	Заделать места подсосов воздуха в кладке печи. Увеличить подачу воздуха к форсункам
Уровень серы в сероуловителе выше нормы и продолжает увеличиваться	Застыла сера в выводной трубе	Прогреть трубу (необогреваемые участки). Проверить отвод конденсата из паровой рубашки
Растет давление на газоходе реторты	Засорилась выводная труба для серы	Прочистить выводную трубу для серы
	Сера в сероуловителе перегрелась и загустела	Прекратить подачу пара в паровую рубашку. Уменьшить на некоторое время дозировку серы в реактор
Давление на газоходе конденсатора выше нормального. При взятии из газохода пробы на серу газы выходят со свистом	Забит газоход	Прочистить газоход
	Загружен сырой уголь	Отрегулировать сушку угля
На одном из конденсаторов давление выше, чем на остальных	Переполнен серой сероуловитель. Переполнен конденсатор сероуглеродом	Проверить коммуникации и прочистить сход серы из сероуловителя и сход сероуглерода из конденсатора
	Давление повышается на всех действующих конденсаторах или на части их	Прочистить конденсатор. Отогреть холодильник
То же, но через концевые затворы газ не уходит	Засорилась газовая труба от конденсатора	Прочистить газовую трубу
Серауглерод из одного конденсатора не сходит на склад и накапливается в нем	Засорилась газовая труба в конденсаторном отделении или за его пределами	Принять меры к обнаружению места засорения. Прочистить газовую трубу
	То же, но гидрозатворы не срабатывают из-за скопления в них жидкого сероуглерода, или завывания уровня воды, или забивки огнепреградителя на свече	Слить сероуглерод из гидрозатворов, установить уровень воды и проверить состояние огнепреградителей
Конденсаторное отделение		
Серауглерод из одного конденсатора не сходит на склад и накапливается в нем	Засорилась выводная труба для сероуглерода	Произвести чистку выводной трубы у конденсатора

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
То же, но на всех конденсаторах	Засорилась сероуглеродная сточная линия или неправильно собрана схема на складе	Проверить правильно ли собрана схема в отделении управления на складе. Промыть линию водой. (Обратное давление со склада не давать!)
	Забита арматура на сероуглеродной линии	Проверить состояние запорной арматуры
	Провисание сероуглеродной линии	Проверить наличие уклона сероуглеродной линии в сторону склада
Повысилась против нормы температура отходящих газов из конденсатора	Недостаточное поступление охлаждающей воды или рассола	Увеличить подачу воды или рассола в холодильник и на орошение конденсатора
Повышенное содержание сухого остатка в сероуглероде-сырце	Низкий уровень угля в реторте	Догрузить уголь в реторту
	Занижена температура в камере обогрева реторт	Поднять температуру до нормы
	Увеличена подача серы	Снизить подачу серы

Отделение вторичной конденсации

Резко повышается давление на установке глубокого охлаждения	Замерз холодильник первой ступени	Изменить направление газа на первом холодильнике. Прекратить подачу рассола на первый холодильник
---	-----------------------------------	---

Отделение адсорбции

Большой перепад между давлением в газовой линии до адсорберов и после адсорберов	Образование водяного „мешка“ в коммуникациях отделения адсорбции либо на входе или выходе газа из адсорбера	Удалить из коммуникаций или адсорбера водный конденсат
	Забивка отверстий ложного днища адсорбера гравием, окалиной или углем вследствие неправильного выполнения гравийной „подушки“	Выгрузить уголь из адсорбера, выгрузить гравийную „подушку“ и прочистить днище, правильно уложить вновь гравийную „подушку“ и уголь. Работу вести по плану газоопасных работ
В нижней части адсорбера быстро и в большом количестве накапливается вода	Пропуск воды через арматуру	Проверить арматуру
При десорбции сероуглерода из угля острым паром давление в адсорбере превышает допустимое	Подается слишком большое количество пара на десорбцию	Уменьшить подачу пара
	Забита линия на холодильнике	Прекратить подачу пара, охладить, осмотреть и промыть линию водой

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
В адсорбере при охлаждении угля после десорбции образовался значительный вакуум, который не уменьшается	Закрыта задвижка на линии поступления газа на холодильник	Открыть задвижку
	Забита линия поступления газа на холодильник	Открыть временно до полного охлаждения угля задвижку на линии поступления газа с работающего адсорбера, а затем проверить линию
Проскок сероуглерода через адсорбер превышает допустимую величину	На угле накопилось значительное количество серы и серной кислоты, активность угля снизилась	Уголь следует заменить или регенерировать

Отделение дистилляции

В сероуглероде синтетическом техническом появились следы сероводорода	Снизилась температура в колонке сепаратора	Поднять температуру до нормального уровня
	Забиты грязью воздушники	Прочистить воздушники
	Накопилось много сероуглерода в гидрозатворе	Слить сероуглерод из гидрозатвора и заполнить водой. Переключить дистилляционную колонку на работу „на себя“
В сероуглероде синтетическом техническом сухой остаток превышает норму	Снизился уровень сероуглерода в дистилляционной колонке	Поднять уровень сероуглерода в дистилляционной колонке до нормального
	Не работает сероотделитель	Прочистить сероотделитель
Повысилась концентрация серы в сероуглероде в кубовой части дистилляционной колонки	Остановилась работа сероотделения вследствие падения давления пара и подпора конденсата	Отремонтировать регулятор давления пара. Устранить подпор конденсата
Плохо или совсем не поступает сырец в отделитель сероводорода	Переполнен сероуглеродом гидрозатвор	Спустить сероуглерод из гидрозатвора и заполнить водой
	Отделитель сероводорода перегрет и из обратного холодильника обильно поступает сероуглерод	Уменьшить или прекратить подачу пара в отделитель сероводорода. Довести поступление сероуглерода из обратного холодильника до минимума
	Забился трубопровод вследствие загрязнения сырца	Снять и прочистить трубопровод
	Образовалась газовая пробка в линии от напорного бачка до фонаря и отделителя сероводорода	Заполнить несколько раз линию сероуглеродом, попеременно закрывая и открывая кран перед фонарем

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Резкое повышение давления на перегонном кубе	Забился воздушник у фонаря Повысилось общее давление в газовой системе Увеличение давления пара, поступающего в змеевик Недостаточное поступление воды в холодильник, при этом холодильники перегреваются Засорилась воздушная труба или огнепреградитель от хвостового холодильника	Прочистить воздушник у фонаря Устранит повышение давления Снизить давление пара до нормального Увеличить подачу воды. Если это невозможно, остановить дистилляцию
	Сероуглерод не поступает на склад, фонарь переполняется	Остановить дистилляцию и проверить трубу и огнепреградитель
Водомерное стекло перегонного куба неправильно показывает уровень сероуглерода	Забился воздушник у фонаря Препятствие в сероуглеродной линии, главным образом от неправильно собранных схем	Переключить куб на работу „на себя” и произвести ревизию воздушника Проверить собранную схему на складе
	Забился воздушник водомерного стекла или бездействует холодильник из этой линии При долгом простое куба, и наполненного сероуглеродом, забился серой нижний вход в водомерное стекло	Остановить работу куба и проверить состояние воздушника, системы охлаждения и краны Прочистить вход в водомерное стекло
Концентрированный раствор серы не поступает на сероотделение из куба	После продолжительного простоя наполненного сероуглеродом куба на дно его выпала в осадок сера	Остановить дистилляцию и проверить состояние опущенного в куб трубопровода, идущего к сероотделителю
Давление на газовой линии из испарителя в холодильник резко и неуклонно повышается	Верхний колпак испарителя забился твердой серой Засорилась воздушная линия или огнепреградитель после холодильника	Остановить дистилляцию, разобрать и вычистить испаритель. Закрывать кран на линии поступления раствора из куба и проверить коммуникации от холодильника до огнепреградителя
	В испаритель поступает недостаточно концентрированный раствор серы в сероуглероде, при этом холодильник перегружается	Уменьшить или прекратить поступление раствора серы в испаритель

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Расплавленная сера поступает из испарителя в серный сифон	Плохо обогреваются сами аппараты и перемычки между ними	Обеспечить надлежащий обогрев и удаление конденсата
Отделение регенерации серы		
В камере катализа температура неуклонно растет. В отходящих газах содержание сернистого газа в пределах нормы	В печь поступает слишком большое количество газовой смеси	Уменьшить поступление газовой смеси. Проверить качество подготовки древесного угля
То же, но в отходящих газах содержание сернистого газа повышено	В печь поступает избыток воздуха	Сократить подачу воздуха до появления нормального избытка сернистого газа
В камере катализа температура неуклонно снижается, колокол газгольдера поднимается	В печь поступает слишком мало газовой смеси	Проверить уровень воды в гидрозатворе на линии подачи газа. Увеличить подачу газовой смеси
То же, но колокол газгольдера снижается	То же	Временно работать на избытке воздуха, пока температура не поднимается до нормы
В отходящих газах наблюдается повышение содержания сероводорода	В печь поступает недостаточное количество воздуха	Проверить уровень воды в гидрозатворе на линии подачи воздуха
Дифманометр на линии подачи газа дает неправильные показания	Отверстие сужающего устройства на линии подачи газа засорилось	Разобрать сужающее устройство и очистить его от налета серы
Прекратилась подача воздуха	Вышла из строя воздушовка	Сброс газа временно производить в печь конечного сжигания
Повысилось давление после камеры катализа	Забит выход серы из конденсатора Забит выход серы из камер серного цвета	Проверить обогрев конденсатора серы Прочистить трубопровод выхода серы Прочистить выход газа из камер серного цвета
Повысилась концентрация сероводорода в камерах серного цвета	Нарушилось соотношение газ — воздух на установке двухступенчатого окисления	Отрегулировать правильное соотношение газ — воздух
Электротермический способ		
Сера не подается в дозаторы серы	Вышел из строя электродвигатель погружного насоса Закрывать или забит пробковый кран на линии подачи серы к дозатору	Перейти на резервный насос. Заменить вышедший из строя двигатель Открыть кран. Повернуть его несколько раз или обогреть
Дозатор „захлебывается” серой	Забилась переливная линия из дозатора	Простучать или отогреть линию перелива

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Сера не поступает в патрубки распределкоробки	Пробки патрубков подняты слишком высоко	Отрегулировать высоту пробок патрубков в распределкоробке
Сера не проходит через отдельные сифоны	Засорились сифоны или газификаторы	Прекратить подачу серы, снять напряжение и вскрыть электропечь. Короткой штангой прочистить сифоны. Продуть азотом газификаторы
При подаче напряжения на пускаемую электропечь (однофазную) приборы длительное время не показывают прохождения электрического тока	Электропечь (однофазная) загружена недостаточно прокаленным древесным углем	Снять напряжение с электропечи (однофазной). Через шуровочные лючки на верхней сфере электропечи опустить в шахту длинные металлические штанги. После начала прохождения тока штанги удалить. Через зольник электропечи продуть воздухом от компрессора нижние слои угля
При подаче напряжения на пускаемую электропечь (трехфазную) приборы длительное время не показывают прохождения электрического тока	То же, но электропечь трехфазная	Снять напряжение с электропечи (трехфазной). Вскрыть крышку зольника и пробить кладку зольника для создания естественной тяги. Подать напряжение. После начала прохождения тока снова снять напряжение. Заделать зольник. Заболотить крышку. Дать напряжение на электроды электропечи
Резкие скачкообразные изменения силы тока в электропечи (однофазной), падение тока до нуля	Электропечь (однофазная) залита серой Накопилось большое количество шлака в печи Графитовый пятак нижнего электрода плохо приварен к металлической пластине нижнего электрода	Прекратить дозировку серы. В случае отсутствия „пробоя“ вскрыть печь и вывести ее на чистку То же
Большое различие в показаниях силы тока на электродах трехфазных электропечей	Плохо отрегулирована подача серы в зоны электропечей (трехфазных)	Увеличить подачу серы в зону электрода с повышенной силой тока, а на остальные уменьшить

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Возможно падение силы тока на одном из электродов до нуля	Плохой контакт между электродами и углем	Отсоединить на несколько часов токопроводящую шину от электрода с максимальной силой тока и сократить до минимума подачу серы на остальные электроды
Произошел пробой на корпусе одного из экономайзеров электродов (трехфазная электропечь)	Нарушилась изоляция одного из крепежных болтов	Снять напряжение с электропечи. Удалить вышедшее из строя болтовое соединение. Дать напряжение на печь. Восстановить изоляцию во время останова
„Перекося“ температур по верхним термопарам	Неравномерное прохождение электрического тока по сечению печи	Увеличить подачу серы в точки с повышенной температурой
Сильный нагрев газохода от сероуловителя до конденсатора	Попадание воды в сероуловитель. Наличие в ПГС большого избытка серы	Проверить герметичность рубашки газохода и сероуловителя. Отрегулировать подачу серы
Давление в печи резко повысилось. Произошел выброс газа и серы из сифонов, распределкоробки и сероуловителя	Внутри электропечи произошел обвал зависшего угля, насыщенного серой. В электропечи накопилось много шлака	Быстро снять напряжение и вскрыть электропечь. После уменьшения пламени печь догрузить углем. Включить уменьшенное напряжение. Снизить дозировку серы. Остановить печь на чистку
Приборы фиксируют резкие и частые повышения давления в электропечи (трехфазной)	Участились обвалы шихты Печь отработала без чистки больше положенного срока	Остановить электропечь на чистку То же
Температура в электропечи растет, даже после уменьшения напряжения	В электропечь поступает недостаточное количество серы Забился выход серы из сероуловителя В сероуловителе скопилось много золы и пыли	Увеличить дозировку серы и проверить распределение ее по сифонам Прочистить выходную трубу из сероуловителя Вскрыть электропечь и произвести чистку сероуловителя То же и газохода
	Забился газоход от электропечи к сероуловителю Попала вода в электропечь через сальники или нижний электрод Забилась линия схода сероуглерода из конденсатора	То же и подготовить электропечь к чистке То же и промыть линию слива сероуглерода

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
-----------	---	--------------------

Метановый способ

Отделение подготовки метана

Содержание тяжелых углеводородов в технологическом газе (очищенном) выше 0,3%	Недостаточна подача абсорбента в колонну	Увеличить подачу абсорбента в абсорбционную колонну и увеличить подачу пара в десорбционную колонну
Уровень абсорбента в колонне ниже 25% шкалы прибора	Отсутствие абсорбента в расходной емкости Вышел из строя регулятор уровня	Залить керосин (масло) в расходную емкость Проверить работу регулятора уровня Перейти на резервный насос
Не поступает абсорбент на орошение колонны В сепараторе уровень керосина (масла) выше 75% шкалы прибора Повышение давления в сепараторе выше нормы	Вышел из строя насос Вышел из строя регулятор уровня Вышел из строя регулятор давления Повысилась температура на выходе из конденсатора	Проверить работу регулятора уровня Проверить работу регулятора уровня Перейти работать на байпас. Проверить работу регулятора. Провести ревизию конденсатора
Возросло поступление керосина (масла) в брызгоуловитель	Избыток керосина (масла) в насадке колонны	Снизить подачу метана в печь. Если повышение уровня масла продолжается, остановить копонну для промывки
Появление следов керосина (масла) в очищенном технологическом газе Температура поверхности эмеевника непрерывно повышается	Потеря активности угля или низкое качество его регенерации Вышла из строя контактная термопара или неисправен регулирующий клапан на подаче топливного газа	Повторно провести регенерацию или заменить активный уголь Заменить термопару. Отладить работу регулятора

Отделение подготовки серы

Содержание золы в отфильтрованной сере выше нормы	Повреждена сетка фильтра	Остановить фильтр на чистку. Перейти на резервный фильтр. Проверить состояние фильтрующих элементов
Содержание битумов в отфильтрованной сере выше нормы	Неправильная дозировка активной глины	Изменить количество активной глины

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
-----------	---	--------------------

Отделение синтеза сероуглерода

Падает подача серы в эмеевик реакционной печи	Уровень жидкой серы в расходной емкости ниже нормы Вышел из строя питающий насос или застыл серопровод	Перейти работать на емкость с нормальным уровнем серы. Закачать серу в расходную емкость Включить в работу резервный насос. Линию отогреть и прочистить
Давление в эмеевниках реакционной печи выше нормы	Забился эмеевик, забилась реакторы или конденсатор серы	Снизить нагрузку на печь. Если при минимальной дозировке серы давление не падает, то остановить реакционную печь и остальное оборудование этой технологической линии до измерителя серы и подготовить к чистке
Давление в эмеевниках реакционной печи ниже нормы	Вышел из строя клапан подачи метана или серы	Перейти на ручное управление. Провести ремонт или замену клапанов
Вода не поступает в экономайзер	Образовался „свищ“ и разрыв трубы эмеевника Вышел из строя насос	Остановить печь на чистку и ремонт эмеевника Перейти на резервный насос
Температура пара в экономайзере выше нормы	Повысилась температура в реакционной печи или увеличилась тяга	Увеличить подачу воды в экономайзер, регулируя ее вручную. Уменьшить тягу. Принять меры к снижению температуры в печи
Появление пара в дымовых газах от печи Температура поверхности эмеевника в реакционной печи выше нормы	Образовался „свищ“ на трубах экономайзера Вышел из строя регулирующий клапан на подаче топливного газа	Остановить печь на чистку и ремонт экономайзера Заменить регулятор

Отделение извлечения серы из реакционных газов

Уровень воды в конденсаторе серы ниже нормы	Вышел из строя насос подачи воды Прогорели трубки конденсатора	Перейти на резервный насос Остановить соответствующую печь
Уровень воды в конденсаторе серы выше нормы	Вышел из строя регулятор уровня	Перейти на ручное управление. Провести отладку регулятора уровня
Уровень жидкой серы в сборнике серы выше уровня	Вышел из строя насос откачки серы Вышел из строя регулятор уровня	Перейти на резервный насос Вручную установить заданный уровень серы. Отладить регулятор уровня

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
	Сработала блокировка на линии рециркуляции из-за остановки реакционной печи Забилась линия перекачки серы	Переключить рециркулируемую серу на одну из работающих печей Проверить обогрев серопровода. Перейти на резервную линию. Если уровень серы в серосборнике не снижается, остановить печи
Температура в кубе башни сероуглеродной промывки выше нормы	Высокая концентрация серы в кубовой жидкости Забилась линия между колонной и отделителем серы	Увеличить орошение сероуглерода в колонну. Увеличить подачу сероуглерода в куб колонны Продуть линию метаном
Перепад давления на насадке колонны для извлечения каплеобразной серы выше нормы	Забилась насадка в колонне	Печи остановить. Промыть насадку
Перепад давления на кольцах Рашига колонны сероуглеродной промывки выше нормы	Повышен уровень кубовой жидкости в кубе колонны Забилась кольца Рашига в колонне	Снизить уровень в кубе сероуглеродной промывки Увеличить орошение сероуглеродом колонны
Температура в кубе башни сероуглеродной промывки ниже нормы	Избыток сероуглерода в кубовой жидкости	Уменьшить орошение колонны или снизить уровень жидкости в кубе. При необходимости подать пар в рубашку колонны
Резкое повышение содержания нелетучего остатка в сероуглероде в сепараторе	Высокий уровень в башне сероуглеродной промывки	Снизить нагрузку на печи. Снизить уровень в колонне
Постепенное повышение содержания нелетучего остатка в сероуглероде	Мало орошение башни сероуглеродной промывки Уровень серы в сборнике ниже нормы	Увеличить орошение в колонне Повысить уровень серы в сборнике
	Отделение абсорбции	
Уровень сероуглерода в сборнике сероуглерода-сырца выше установленного верхнего предела	Вышел из строя регулятор уровня Вышел из строя питающий насос	Перейти на байпас и устранить неисправность Перейти на резервный насос

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Давление верха абсорбционной колонны выше нормы	Вышел из строя регулятор давления верха колонны Плохо проходит сероводород на установку регенерации серы	Перейти на байпас регулятора и устранить неисправность Сбросить часть сероводорода на факел. Проверить состояние клапанов на линии питания котлов установки регенерации и сход серы из них
Температура вверху десорбционной колонны выше нормы	Остановился питающий насос Вышел из строя регулятор температуры	Перейти на резервный насос Перейти на байпас регулятора и устранить неисправность
Температура керосина (масла) выше установленной нормы	Резкое повышение сероуглерода в ПГС на линии подачи в колонну	Включить в работу промежуточный холодильник. Проверить работу конденсатора
Уровень керосина (масла) в баке-сборнике ниже нормы	Несвоевременная доставка свежего растворителя Произошла утечка растворителя	Проверить состояние регулирующего клапана на линии выхода воды из бака Добавить до нормы свежее масло. Проверить наличие растворителя в охлаждающей воде и в баке сероуглерода-сырца
Анализы показывают наличие в охлаждающей воде масла, сероуглерода и сероводорода	Образовались „свищи“ на трубчатках теплообменников или конденсаторов отделения	Обнаружить и остановить на ремонт вышедший из строя аппарат

Отделение дистилляции сероуглерода

Повышенное содержание сероводорода в сероуглероде на выходе из конденсатора	Мала подача пара в кипятильник	Увеличить подачу пара в кипятильник
Давление в трубопроводе между кипятильником сероуглерода и отделением сероводорода выше нормы	Велика подача пара в кипятильник Вышел из строя регулятор давления вверху отделения сероводорода	Снизить подачу пара Перейти на байпас и устранить неисправность
Температура на выходе из кипятильника ниже нормы	Мала подача пара в кипятильник	Увеличить подачу пара
Температура газов на выходе из обратного холодильника выше нормы	Мала подача оборотной воды на охлаждение Забилась трубчатка холодильника	Увеличить подачу воды Прочистить трубки холодильника

Продолжение

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Уровень сероуглерода в кипятильнике выше нормы	Вышел из строя регулятор уровня	Перейти на байпас регулятора и устранить неисправность
Расход сероуглерода на орошение дистилляционной колонны ниже установленной нормы	Вышел из строя насос Неисправен регулятор расхода	Перейти на резервный насос Перейти на ручное управление. Отремонтировать регулятор
Колебание температуры и уровня в кубе дистилляционной колонны Температура сероуглерода на выходе из конденсатора выше нормы	Неисправность питающего насоса или регулирующего клапана Мала подача воды на охлаждение	Перейти на резервный насос. Перейти на байпас и отремонтировать клапан Увеличить подачу оборотной воды в конденсаторе
Уровень сероуглерода в промежуточной емкости выше или ниже нормы	Засорились трубки теплообменника Вышел из строя регулятор уровня Вышел из строя насос	Прочистить трубки Перейти на байпас регулятора. Принять меры к устранению неисправности Перейти на резервный насос

Отделение химической очистки

Присутствие сероводорода в сероуглероде после отстойника	Мала подача щелочи	Увеличить расход щелочи
Резкое повышение уровня сероуглерода в ловушке сероуглерода	Забилась линия из разделителя жидкостей в аппарат для промывки сероуглерода водой	Остановить отделение химической очистки. Дать сероуглерод на байпас. Прочистить линию
Не поступает щелочь в аппарат для очистки сероуглерода от сероводорода	Забита линия подачи щелочи Забита линия из аппарата для очистки сероуглерода от сероводорода и разделителя жидкостей	Прочистить линию Остановить отделение химической очистки. Дать сероуглерод на байпас. Прочистить линию
Давление на линии подачи щелочи в аппарат отмывки сероуглерода от сероводорода выше нормы	Забилась трубопроводы подачи сероуглерода, щелочи, воды в аппарат	Остановить отделение химической очистки. Найти и устранить причину забивки

Отделение регенерации серы

Разорвалась предохранительная мембрана на котла-утилизаторе	Резко возросло давление в топке котла-утилизатора. Прогорела предохранительная мембрана	Прекратить подачу сероводорода и воздуха в котел-утилизатор. Заменить разрушенную мембрану.
---	---	---

Продолжение

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Оборвалось пламя в топке котла-утилизатора	Уровень воды в котле ниже допустимого значения	В течение 5 мин продуть топку котла. Зажечь вспомогательные и основные горелки Проверить работу регулятора уровня и насоса. При их неисправности перейти, соответственно, на байпас регулятора или резервный насос
Уровень воды в котле-утилизаторе ниже или выше установленных предельных значений	Вышел из строя регулятор уровня или питающий насос	Перейти на байпас регулятора или резервный насос
Сигнал отсутствия пламени на вспомогательных печах	Вышел из строя фотодатчик Сероводород не поступает к горелкам	Заменить фотодатчик Восстановить поступление сероводорода. Зажечь горелки
Температура технологического газа на выходе из котла-утилизатора выше установленной нормы	Нарушено соотношение газ-воздух Упал уровень воды в котле ниже нормы	Уменьшить подачу воздуха Поднять уровень воды до нормы
Давление технологического газа в котле-утилизаторе и в вспомогательных топках выше установленной нормы	Упала температура газа на выходе из этих аппаратов Вода попала в трубное пространство конденсаторов	Поднять температуру газа до нормы Остановить отделение регенерации серы. Отремонтировать вышедший из строя конденсатор
Давление воздуха после воздухоподогревателя ниже установленной нормы	Вышла из строя воздухоподогреватель	Перейти на резервную воздухоподогреватель. Принять меры к ремонту неисправности
Уровень воды в конденсаторах серы ниже нормы	Вышел из строя регулятор уровня или насос для подачи воды Засорился гидрозатвор	Перейти на байпас регулятора или на резервный насос Прочистить гидрозатвор
Не сходит сера из гидрозатвора котла-утилизатора	Упал уровень воды в конденсаторах	Поднять уровень воды в конденсаторах
Температура газа на выходе из первого и второго конденсатора выше установленной нормы	Повысилось давление пара на выходе из первого и второго конденсатора Поднялся уровень воды в конденсаторах	Снизить давление пара Снизить уровень воды в конденсаторах
Температура газа на выходе из первого и второго конденсатора ниже установленной нормы	Упало давление пара на выходе из первого и второго конденсатора	Повысить давление пара
Температура газа на выходе из третьего конденсатора выше или ниже нормы	Упала или возросла подача воды в конденсатор	Отрегулировать подачу воды в конденсатор

Продолжение

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Способы устранения
Обрыв пламени в испепелителе	Вышел из строя фотодатчик Вышел из строя регулятор температуры	Заменить фотодатчик Прекратить подачу сероводорода и воздуха в топку испепелителя и во вспомогательные горелки. Провентилировать испепелитель в течение 10 мин и вновь зажечь горелки Отрегулировать соотношение
Температура газа на выходе из испепелителя выше или ниже установленной нормы	Нарушилось соотношение газ—воздух, подаваемых в топку испепелителя Мало или слишком велико открытие шиберов для подачи воздуха в испепелитель	Отрегулировать подачу воздуха

Отделение слива-налива сероуглерода

Протечка сероуглерода из трубопровода или запорной арматуры на линии подачи к пункту слива-налива сероуглерода	Механические разрушения, коррозия	Прекратить подачу сероуглерода на станцию слива-налива. Опорожнить линию сероуглерода в емкости склада. В районе поврежденного участка трубопровода выставить пост и оградить опасную зону. Действовать по плану ликвидации аварий
--	-----------------------------------	--

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. СВОЙСТВА СЕРОУГЛЕРОДА И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО СИНТЕЗА.	6
1.1. Физические свойства сероуглерода	6
1.2. Химические свойства сероуглерода	16
1.3. Свойства некоторых побочных продуктов синтеза сероуглерода	29
Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА СЕРОУГЛЕРОДА	32
2.1. Термодинамика процесса	32
2.2. Кинетика процесса	55
2.3. Катализ процесса	65
Глава 3. ТЕХНИЧЕСКИЕ И КОНЬЮНКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ МИРОВОГО ПРОИЗВОДСТВА СЕРОУГЛЕРОДА	69
Глава 4. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА В РЕТОРТАХ.	80
4.1. Сырье и его подготовка	80
4.2. Синтез сероуглерода	93
4.3. Извлечение сероуглерода из ПГС	96
4.4. Очистка сероуглерода-сырца	107
4.5. Хранение и транспортировка сероуглерода	113
4.6. Утилизация отходящих газов	115
Глава 5. ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА.	121
5.1. Однофазные электропечи	121
5.2. Трехфазные электропечи	125
Глава 6. ПОЛУЧЕНИЕ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА И СЕРЫ	136
6.1. Очистка метана	137
6.2. Подготовка серы	140
6.3. Синтез сероуглерода	142
6.4. Извлечение серы из парогазовой смеси	147
6.5. Абсорбция сероуглерода	151
6.6. Дистилляция сероуглерода	153
6.7. Химическая очистка сероуглерода	155
6.8. Регенерация серы	157
6.9. Доочистка газов после установки регенерации серы	163
6.10. Хранение и транспортировка сероуглерода	165
Глава 7. РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРОУГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН	168
Глава 8. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРОУГЛЕРОДА	173
8.1. Токсические свойства веществ сероуглеродного производства	173
8.2. Меры индивидуальной защиты	174

8.3. Пожароопасные свойства веществ сероуглеродного производства	175
8.4. Рекомендации по продувке оборудования	175
8.5. Меры предотвращения образования пылевоздушных взрывоопасных смесей на складах серы	180
8.6. Меры устранения источников воспламенения	180
8.7. Средства тушения пожаров	181
8.8. Ликвидация аварий, связанных с утечкой сероуглерода и сероводорода на территории предприятия	183
Глава 9. ЭКОНОМИКА СЕРОУГЛЕРОДНЫХ ПРОИЗВОДСТВ	185
9.1. Основные фонды сероуглеродных производств	185
9.2. Производственные мощности сероуглеродных производств	187
9.3. Мероприятия по улучшению использования производственных мощностей	191
9.4. Методика расчета производственных мощностей	194
9.5. Оборотные фонды сероуглеродных производств	195
9.6. Мероприятия по улучшению использования материальных ресурсов	197
9.7. Производительность труда и пути ее повышения	201
9.8. Себестоимость сероуглерода и основные пути ее снижения	202
Литература	206
Приложение. Основные возможные технологические неполадки в производстве сероуглерода и пути их ликвидации	207

ИЗДАНИЕ ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ

*Александр Абрамович Пеликс
Рита Васильевна Котомкина
Евгений Александрович Петров
Борис Семенович Аранович*

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ СЕРОУГЛЕРОДА

Редактор Ю. К. Кузнецов
Обложка художника Ю. Б. Осенчакова
Техн. редактор З. Е. Маркова
Корректор Л. С. Лазоренко
Оператор З. В. Васина

Издание подготовлено к печати с использованием наборно-печатающей техники в ордена „Знак Почета” издательстве „Химия”

ИБ № 1817

Подписано в печать 20.08.86. М-46013. Формат бумаги 60 × 84¹/₁₆.
Бумага офсетная № 2. Печать ротатипит. Усл. печ. л. 13,02. Усл. кр.-отт.
13,25. Уч.-изд. л. 16,01. Тираж 1900 экз. Зак. 2285 Цена 80 коп.
Изд. № 2717.

Ордена „Знак Почета” издательство „Химия”. Ленинградское отделение. 191186. г. Ленинград, Д-186. Невский пр., 28.

Московская типография № 9. Союзполиграфпрома. Москва, Волочаевская ул., д. 40.

99