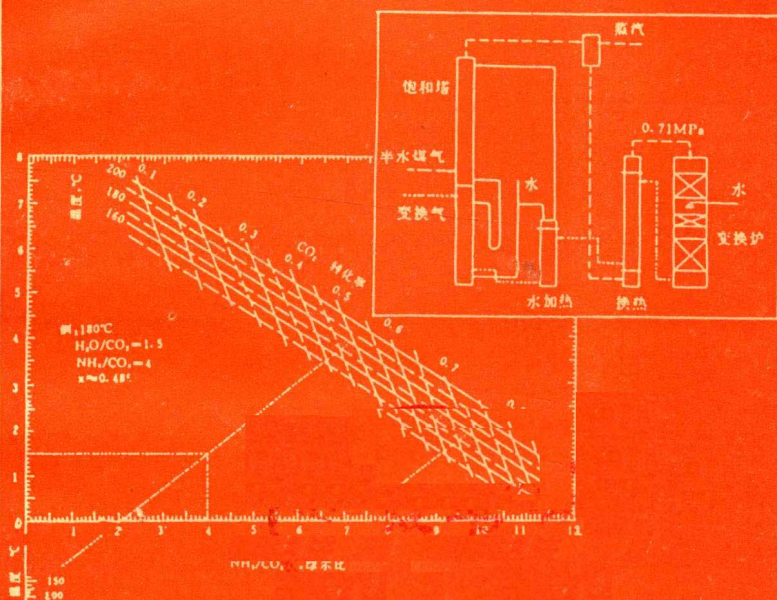


# 化工工艺计算

(下册)

崔英德 蒋家俊 编著



华南理工大学出版社

# 化工工艺计算

(下册)

崔英德 蒋家俊 编著

华南理工大学出版社

# 目 录

|       |                      |       |
|-------|----------------------|-------|
| 第六章   | 硫酸生产工艺计算             | (253) |
|       | § 6-1 炉气制备           | (253) |
|       | § 6-2 炉气的净制          | (254) |
|       | § 6-3 二氧化硫的催化氧化      | (261) |
|       | § 6-4 三氧化硫吸收成硫酸      | (265) |
| 第七章   | 化肥生产工艺计算             | (294) |
|       | § 7-1 氮肥生产           | (296) |
|       | § 7-2 磷肥生产           | (330) |
|       | § 7-3 钾肥生产           | (336) |
|       | § 7-4 复合肥生产          | (337) |
| 第八章   | 碱工业工艺计算              | (360) |
|       | § 8-1 纯碱生产           | (360) |
|       | § 8-2 联碱法生产纯碱和氯化铵    | (367) |
|       | § 8-3 纯碱苛化制烧碱        | (371) |
|       | § 8-4 氯碱生产           | (391) |
|       | § 8-5 盐酸合成           | (397) |
| 第九章   | 基本有机化工工艺计算           | (407) |
|       | § 9-1 烃类裂解生产乙烯       | (408) |
|       | § 9-2 催化重整生产芳烃       | (414) |
|       | § 9-3 一氧化碳催化加氢合成甲醇   | (419) |
|       | § 9-4 苯烷基化生产乙苯       | (423) |
|       | § 9-5 乙苯催化脱氢制苯乙烯     | (426) |
|       | § 9-6 邻二甲苯催化制苯酐      | (428) |
|       | § 9-7 乙炔与氯化氢加成制氯乙烯   | (430) |
| 第十章   | 典型过程的综合工艺计算          | (494) |
|       | § 10-1 基本工艺计算步骤      | (494) |
|       | § 10-2 水煤气变换         | (500) |
|       | § 10-3 碳化制碳铵的工艺计算    | (514) |
|       | § 10-4 丁烯催化氧化脱氢生产丁二烯 | (529) |
| 附 录   |                      | (538) |
| 主要参考书 |                      | (555) |

## 第六章 硫酸生产工艺计算

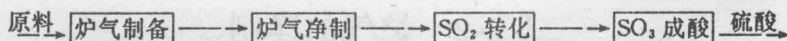
硫酸生产是重要的基本化学工业组成部分。硫酸用于生产多种基本化工原料,并广泛用于很多工业部门,对国民经济有极重要的作用。

常用的工业硫酸的组成列于表 6-1。

表 6-1 常用工业硫酸的组成

| 名 称     | $\text{H}_2\text{SO}_4$<br>含量% | $\text{SO}_3 : \text{H}_2\text{O}$<br>摩尔比 | 组成%           |                      | 密度(20℃)<br>$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 比热容<br>$\text{kJ}(\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ | 结晶温度<br>℃ |
|---------|--------------------------------|-------------------------------------------|---------------|----------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------|
|         |                                |                                           | $\text{SO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |                                            |                                                   |           |
| 92%硫酸   | 92.0                           | 0.628                                     | 75.1          | 24.9                 | 1824                                       | 1.58                                              | -25.6     |
| 98%硫酸   | 98.0                           | 0.90                                      | 80.0          | 20.0                 | 1837                                       | 1.46                                              | 0.1       |
| 20%发烟硫酸 | 104.5                          | 1.28                                      | 85.3          | 14.7                 | 1896                                       | 1.44                                              | -11.0     |

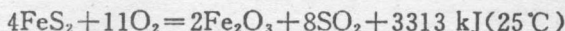
硫酸生产通常经过以下工序：



### § 6-1 炉气制备

生产硫酸的主要原料有：硫磺、硫铁矿、有色金属冶炼副产的烟气等。我国用得最多的是硫铁矿，在硫酸原料结构中占70%以上；硫磺和冶炼烟气的比重则相近。

硫铁矿的主要有效成分是  $\text{FeS}_2$ ，焙烧反应为：



反应从总体来说是强烈放热和不可逆的。反应过程中还包括有一些串连和平行的反应。

我国焙烧硫铁矿的设备主要是沸腾炉。

焙烧常用过量空气,并且因为炉渣中的氧化铁是二氧化硫氧化的催化剂,所以炉气中还含有一些  $\text{SO}_3$ ,一般约 0.3%。

硫铁矿制酸时,硫铁矿的耗用量以折算为含硫 35% 的硫铁矿来计算。生产 1 吨硫酸(100%计)的消耗定额通常为 960~1000kg 硫铁矿(含硫 35%计)或硫 328kg。

硫铁矿制酸时,采用一次转化流程,炉气中  $\text{SO}_2$  含量控制在 7~8%;硫磺制酸时,控制在 8~9%。采用两转两吸流程时,硫铁矿炉气中  $\text{SO}_2$  控制在 8~9%。硫磺炉气中  $\text{SO}_2$  控制在 9~10%。

含硫原料焙烧时放出大量热能,以含硫 35% 的标准矿计,放热为  $4.5\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。焙烧炉常附有夹套并配置废热锅炉以副产蒸汽。

## § 6-2 炉气的净制

沸腾焙烧炉的炉气含矿尘  $150 \sim 300\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,常以机械或物理方法除尘,如集尘室除尘、旋风除尘、文丘里除尘、电除尘等,并在随后的除杂质过程中进一步除去。

炉气中含砷和硒,以  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{SeO}_2$  形式存在,对催化剂有毒害作用,也会影响硫酸成品质量,通常用稀硫酸洗涤来净制。 $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{SeO}_2$  的蒸气压随温度下降而显著降低(表 6-2)。

表 6-2 砷硒氧化物的蒸气压

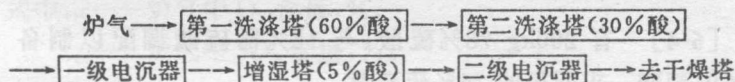
| 温 度, °C                        |                          | 100                    | 150  | 200 | 250  |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|------|-----|------|
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 蒸气压, Pa                  | 0.02                   | 1.6  | 45  | 720  |
|                                | 含量, g · Hm <sup>-3</sup> | 4.2 × 10 <sup>-3</sup> | 0.28 | 7.9 | 124  |
| SeO <sub>2</sub>               | 蒸气压, Pa                  | 0.2                    | 10.8 | 280 | 3570 |
|                                | 含量, g · Hm <sup>-3</sup> | 1.0 × 10 <sup>-3</sup> | 0.53 | 13  | 175  |

冷却到 50℃ 以下时, 三氧化二砷和二氧化硒几乎全部凝结, 部分被洗涤酸带走, 大部分凝成微粒悬浮在气相中, 成为酸雾的凝聚中心, 随后在电除雾器中被清除。

炉气含少量三氧化硫, 在洗涤时凝成酸雾, 雾滴直径很小, 只有少量被洗涤酸洗下, 大部分经湿式电除雾器时被清除。

炉气随后用 93~95% 硫酸洗涤并干燥, 使气体中水分含量低于 0.1g · Hm<sup>-3</sup>, 以免 SO<sub>3</sub> 与水分形成酸雾, 破坏催化剂结构。

净制常用酸洗流程, 典型的是三塔二电流程:



※

※

※

[6-1] 求 98% 硫酸的摩尔含量。

解 由质量分率  $x$  换算成摩尔分率  $X$  的算式为:

$$X = \frac{\frac{x_1}{M_1}}{\frac{x_1}{M_1} + \frac{x_2}{M_2}}$$

$$X = \frac{0.98/98}{(0.98/98) + (0.02/18)} = 90.0 \text{ mol}\%$$

[6-2] 求 98% 硫酸的摩尔浓度  $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 。98% 硫酸的 20°C 密度为  $1.836 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解 摩尔浓度  $C$  为

$$C = m/V = \rho x/M = 1836 \times 0.98/98 = 18.36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

式中:  $m$ ——物质的量,  $\text{mol}$ ;

$M$ —— $\text{H}_2\text{SO}_4$  的摩尔质量,  $98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[6-3] 用 98% 硫酸配制 76% 硫酸, 求加水量。

解 基准: 100kg 98% 硫酸。

100kg 98% 硫酸含:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98kg,  $\text{H}_2\text{O}$  2kg。

98kg 硫酸可配成 76% 硫酸的量:

$$98 \times \frac{100}{76} = 129.0 \text{ kg}$$

应添加水量:

$$129 - 100 = 29 \text{ kg}$$

[6-4] 有 200kg 78% 硫酸, 与 12% 稀硫酸调配以制备 25% 的硫酸。求配得的 25% 硫酸量。

解 基准: 200kg 78% 硫酸。

若 12% 酸的量为  $x$ , 配得的 25% 酸的量为  $y$ , 得总物料的衡算:

$$200 + x = y$$

$\text{H}_2\text{SO}_4$  的衡算:

$$200 \times 78\% + x \times 12\% = y \times 25\%$$

解得:  $y = 1015 \text{ kg}$

[6-5] 100kg 20% 发烟硫酸添加多少水才得到 100% 硫酸?

解 20%发烟硫酸是指 100 份该硫酸含游离  $\text{SO}_3$  20 份, 无水硫酸(100%)80 份。

基准: 100kg 20%发烟硫酸。含游离  $\text{SO}_3$  20kg。

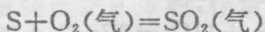
因  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ , 20kg  $\text{SO}_3$  转化成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时需水量 ( $\text{SO}_3$  的摩尔质量为  $80\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):

$$20 \times 18 / 80 = 4.5\text{kg}$$

因此, 20%发烟硫酸也称为 104.5%酸。

[6-6] 用干空气燃烧硫, 求炉气中  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  的关系。

解 硫的燃烧反应为:



反应前后气相的体积或物质的量没有变化, 反应时消耗的  $\text{O}_2$  与生成的  $\text{SO}_2$  的量(摩尔数)相等。空气含  $\text{O}_2$  21%, 炉气中  $\text{O}_2$  与  $\text{SO}_2$  间的关系为:

$$x = 21 - y$$

式中:  $x$ ——炉气中  $\text{O}_2$  含量, %;

$y$ ——炉气中  $\text{SO}_2$  含量, %。

[6-7] 用过量 50% 的空气燃烧硫磺, 求所得炉气成分。若要求原料气含  $\text{SO}_2$  9%, 则炉气还应掺多少空气?

解 (1) 求炉气成分

基准: 1mol S。

生成  $\text{SO}_2$  量: 1mol;

过量  $\text{O}_2$  量: 0.5mol。

由  $\text{O}_2$  带入空气中  $\text{N}_2$  量:  $1.5 \times 79 / 21 = 5.64\text{mol}$ 。

炉气成分:  $\text{SO}_2$  14.0%,  $\text{O}_2$  7.0%,  $\text{N}_2$  79.0%。

(2) 求添加空气量

基准: 1mol 炉气。

若添加空气量为  $x$  mol, 得原料气量  $y$  mol, 可列出:

总物料衡算:  $y=1+x$

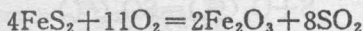
SO<sub>2</sub> 衡算:  $0.09y=0.14$

解得:  $y=1.56$  mol;  $x=0.56$  mol

1 份炉气应掺加 0.56 份空气。掺合后原料气成分: SO<sub>2</sub> 9.0%; O<sub>2</sub> 12.0%; N<sub>2</sub> 79.0%。

[6-8] 用干空气焙烧硫铁矿, 矿中有效成分只是 FeS<sub>2</sub>, 其余为惰料。求炉气中 O<sub>2</sub> 与 SO<sub>2</sub> 的关系。

解 焙烧 FeS<sub>2</sub> 的反应为:



基准: 100 mol 干空气。

设  $x$  为炉气中 O<sub>2</sub> 含量,  $y$  为炉气中 SO<sub>2</sub> 含量, 均为摩尔分率。若过程中生成 SO<sub>2</sub> 的量为  $a$  mol, 则炉气总量为:

$$(21 - 11a/8) + a + 79 = 100 - 0.375a \text{ mol}$$

同时可得:

$$x = \frac{21 - 1.375a}{100 - 0.375a} \quad (1)$$

$$y = \frac{a}{100 - 0.375a} \quad (2)$$

将(2)式整理, 得:

$$a = \frac{100y}{1 + 0.375y}$$

代入(1)式, 得:

$$100x = 21 - 129.6y$$

若  $x, y$  以 % 含量表示, 则得:

$$x = 21 - 1.296y$$

由此求得的炉气成分为:

|                            |      |      |      |     |     |     |
|----------------------------|------|------|------|-----|-----|-----|
| SO <sub>2</sub> 含量 $y, \%$ | 5    | 7    | 8    | 9   | 10  | 11  |
| O <sub>2</sub> 含量 $x, \%$  | 14.5 | 11.9 | 10.6 | 9.3 | 8.0 | 6.7 |

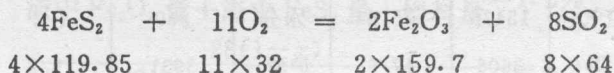
实际生产的炉气中 O<sub>2</sub> 含量较此为低,因焙烧时约有 SO<sub>2</sub> 的 7% 转变为 SO<sub>3</sub>。炉气的一般成分为:

|                            |      |      |      |     |     |
|----------------------------|------|------|------|-----|-----|
| SO <sub>2</sub> 含量 $y, \%$ | 5    | 6    | 7    | 8   | 9   |
| O <sub>2</sub> 含量 $x, \%$  | 13.9 | 12.4 | 11.0 | 9.6 | 8.2 |

[6-9] 每小时焙烧硫铁矿 5 吨,作焙烧过程的物料衡算,将其结果列表表示。

硫铁矿含水 5%,干基含硫 30%,以 FeS<sub>2</sub> 形式存在,其余为惰料,焙烧用干空气,过量 100%。FeS<sub>2</sub> 的氧化率为 92%。

解 焙烧反应为:



基准:5t 硫铁矿(即 1h)。

(1) 输入:硫铁矿部分:

硫铁矿中水量:  $5000 \times 5\% = 250\text{kg}$

FeS<sub>2</sub> 量:  $(5000 - 250) \times 30\% \times 119.85 / 64 = 2669\text{kg}$

惰料量:  $5000 - 250 - 2669 = 2081\text{kg}$

(2) 焙烧产物(部分,不包括 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等);

FeS<sub>2</sub> 未焙烧量:  $2669(1 - 92\%) = 214\text{kg}$

生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量:  $2669 \times 92\% \times \frac{2 \times 159.7}{4 \times 119.85} = 1636\text{kg}$

生成 SO<sub>2</sub> 量:  $2669 \times 92\% \times \frac{8 \times 64}{4 \times 119.85} = 2622\text{kg}$

(3)输入:空气部分:

$$\text{反应需氧量: } 2669 \times 92\% \times \frac{11 \times 32}{4 \times 119.85} = 1803 \text{ kg}$$

过量 100% 的量: 1803 kg

由空气带入  $N_2$  量(空气含  $O_2$  23.3 质量%,  $N_2$  76.7 质量%):

$$1803 \times 2 \times 76.7 / 23.3 = 11870 \text{ kg}$$

(4)输出:输出其他部分由计算补全,并列于表 6-3。

表 6-3 硫铁矿焙烧的物料衡算

| 输 入     |       |        | 输 出       |       |        |
|---------|-------|--------|-----------|-------|--------|
| 项 目     | 量, kg | 比重, %质 | 项 目       | 量, kg | 比重, %质 |
| 硫铁矿:    | 5000  | 24.4   | 炉气:       | 16545 | 80.8   |
| $FeS_2$ | 2669  | 13.0   | $SO_2$    | 2622  | 12.8   |
| 水分      | 250   | 10.2   | $O_2$     | 1803  | 8.8    |
| 惰料      | 2081  | 1.2    | $N_2$     | 11870 | 58.0   |
| 空气:     | 15476 | 75.6   | 水分        | 250   | 1.2    |
| $O_2$   | 3606  | 17.6   | 炉渣:       | 3931  | 19.2   |
| $N_2$   | 11870 | 58.0   | $FeS_2$   | 214   | 1.0    |
|         |       |        | $Fe_2O_3$ | 1636  | 8.0    |
|         |       |        | 惰料        | 2081  | 10.2   |
| 总量      | 20476 | 100    | 总量        | 20476 | 100    |

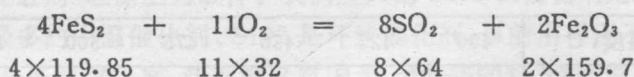
经换算,炉气(干基)的成分为:  $SO_2$  7.9%;  $O_2$  10.8%;  $N_2$  81.3%。计算中忽略了生成  $SO_3$  的副反应。

[6-10] 硫铁矿含硫 28%,以  $FeS_2$  存在,其余为惰料。焙烧残渣中含硫 1.2%,以  $FeS_2$  存在,其余为  $Fe_2O_3$  和惰料。焙烧过程中可忽略  $SO_3$  的生成。求硫铁矿的焙烧率。

若制酸过程中  $\text{SO}_2$  的氧化率为 96%， $\text{SO}_3$  的吸收率为 99%，忽略过程中的损失，求消耗定额（生产 1 吨 100% 计硫酸耗矿石量）。

解 (1) 求硫铁矿的焙烧率

硫铁矿的焙烧率即硫的反应率。焙烧反应为：



基准：100 kg 矿。

含硫 28 kg，相当于  $\text{FeS}_2$ ： $28 \times 119.85 / 64 = 52.4$  kg。

矿石含惰料：100 - 52.4 kg。

设硫的反应率为  $x$ ，未反应率为  $(1-x)$ ，残渣含硫 1.2%，可得：

$$\frac{\text{残渣中硫量}}{\text{渣中 Fe}_2\text{O}_3 \text{ 量} + \text{渣中 FeS}_2 \text{ 量} + \text{惰料量}} = 1.2\%$$

$$\frac{28(1-x)}{52.4x \times \frac{2 \times 159.7}{4 \times 119.85} + 52.4(1-x) + 47.6} = 1.2\%$$

解得： $x = 96.4\%$ 。

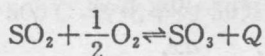
(2) 求消耗定额

$$1000 \times \frac{32}{98} \times \frac{100}{28} \times \frac{1}{0.964} \times \frac{1}{0.96} \times \frac{1}{0.99} = 1273 \text{ kg}$$

消耗定额为 1273 kg 含硫 28% 矿 / t 100% 酸。

### § 6-3 二氧化硫的催化氧化

二氧化硫氧化成三氧化硫是简单的放热可逆反应：



| 温度, °C                               | 25    | 400   | 450   | 500   | 550   | 600   | 650   |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $Q, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | 96.26 | 95.25 | 94.87 | 94.42 | 93.99 | 93.52 | 93.01 |

在 400~700°C 之间, 反应热可用以下简化式计算:

$$Q = 101360 - 9.25T \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应的平衡常数  $K_p$  为:

| 温度, °C                   | 400  | 425  | 450  | 475  | 500  | 525   |
|--------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| $K_p, \text{MPa}^{-0.5}$ | 1390 | 757  | 431  | 255  | 157  | 90.0  |
| 温度, °C                   | 550  | 575  | 600  | 625  | 650  | 1000  |
| $K_p, \text{MPa}^{-0.5}$ | 64.4 | 42.7 | 29.4 | 20.6 | 14.7 | 0.525 |

在 400~700°C 间, 平衡常数也可用下列简化式计算:

$$\ln K_p = \frac{11295}{T} - 9.552 \text{ MPa}^{-0.5}$$

平衡常数  $K_p$  与二氧化硫平衡转化率  $x_e$  间的关系可从以下关系导出:

平衡物系中二氧化硫平衡转化率按定义为:

$$x_e = \frac{[P_{\text{SO}_3}]_e}{[P_{\text{SO}_2}]_e + [P_{\text{SO}_3}]_e}$$

式中:  $[P_{\text{SO}_3}]_e$ 、 $[P_{\text{SO}_2}]_e$  ——  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  在平衡物系中的分压。

平衡常数按定义为:

$$K_p = \frac{[P_{\text{SO}_3}]_e}{[P_{\text{SO}_2}]_e [P_{\text{O}_2}]_e^{0.5}}$$

综合得出:

$$x_e = \frac{K_p}{K_p + 1/[P_{\text{O}_2}]_e^{0.5}}$$

反应前后物系中的量为:

|      |                                                          |               |                 |
|------|----------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
|      | $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons$ | $\text{SO}_3$ | 总量              |
| 反应前: | $a \quad b$                                              | 0             | 100             |
| 平衡时: | $a - ax_e \quad b - 0.5ax_e$                             | $ax_e$        | $100 - 0.5ax_e$ |

从而可得：

$$X_e = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0.5ax_e}{P(b - 0.5ax_e)}}}$$

二氧化硫氧化常用五氧化二钒为催化剂活性组分，以硫酸钾为促进剂，硅藻土为载体。我国生产的 S101 钒催化剂是工业用得最多的中温催化剂。S102 是环状催化剂，目前用得还不多。S105 是低温催化剂，活性温度范围为 400~550℃，燃烧温度为 380~390℃，往往与 S101 混合使用。

二氧化硫氧化的速率与催化剂的组成和结构、温度、压强、转化率等众多因素有关。速率方程也因催化剂性能而显然不同。在催化机理上，通常认为氧的吸附或催化剂表面吸附物间的相互反应为控制阶段。对我国催化剂，S101 型的活化能在一般工业条件下为 92 kJ·mol<sup>-1</sup>，但在 470℃ 和转化率小于 60% 时为 209 kJ·mol<sup>-1</sup>；S105 和 S107 型的活化能为 75 kJ·mol<sup>-1</sup>，但在 470℃ 以下和转化率小于 60% 时为 167 kJ·mol<sup>-1</sup>。

二氧化硫氧化是放热反应。绝热条件下，SO<sub>2</sub> 转化会使反应物系的温度升高。此时，反应温度  $t$  与转化率  $x$  间的关系可以下式表示：

$$t = t_0 + \lambda(x - x_0)$$

式中： $t_0$ 、 $x_0$  ——分别为初始温度和初始转化率。

$\lambda$ ——绝热系数，指转化率从 0 至 100% 时反应物系温度升高的值。0.01 $\lambda$  是指转化率变化 1% 时气体温度升高的数值，称为绝热温升值。 $\lambda$  值与气体中 SO<sub>2</sub> 初始浓度有关，可根据反应热和气体组分的热容算式计算，因选用不同来源的数据而稍有差异。按平均温度 500℃，转化率为 50% 计算，硫酸生产中常用的  $\lambda$  值如下所列：

| SO <sub>2</sub> 初始浓度, % | 5   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 绝热温升 $\lambda$ , K      | 145 | 200 | 226 | 252 | 278 | 303 | 328 |

催化系统中,物料衡算的关系为:

$$Fdx = (r)\rho dV$$

式中:  $F$ ——反应气中组分的摩尔流量,  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$x$ ——组分的转化率;

$(r)$ ——反应速率,  $\text{mol}(\text{kg 催化剂} \cdot \text{s})^{-1}$ ;

$\rho$ ——催化剂装填密度,  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ;

$V$ ——催化剂体积,  $\text{m}^3$ 。

气体组分的定压摩尔热容有众多算式,推荐的简化算式如下  $[J(\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$ :

$$\text{O}_2: C = 25.74 + 12.99 \times 10^{-3}T - 3.865 \times 10^{-6}T^2$$

$$\text{N}_2: C = 27.18 + 5.914 \times 10^{-3}T - 3.38 \times 10^{-6}T^2$$

$$\text{SO}_2: C = 25.74 + 57.97 \times 10^{-3}T - 38.11 \times 10^{-6}T^2$$

$$+ 8.613 \times 10^{-9}T^3$$

$$\text{SO}_3: C = 15.09 + 152.0 \times 10^{-3}T - 120.7 \times 10^{-6}T^2$$

$$+ 36.21 \times 10^{-9}T^3$$

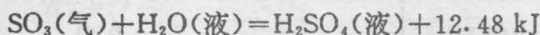
我国的硫酸厂中,二氧化硫催化氧化常用四段间接换热转化器,换热器用列管式或螺旋板式;如日产 120 吨酸的转化器装填钒催化剂约  $28 \sim 31 \text{m}^3$ ,相当于催化剂定额为  $220 \sim 250 \text{L}$  催化剂  $(\text{t 酸} \cdot \text{d})^{-1}$ 。

近年来我国不少硫酸厂已改建一次转化流程为两转两吸,炉气经第一次转化后送去第一次吸收,余气再经预热后去第二次转化和吸收,使  $\text{SO}_2$  最终转化率达到  $99.6 \sim 99.8\%$ ,尾气中  $\text{SO}_2$  含量小于  $500 \text{ppm}$ ,既提高了原料利用率,也减少对环境的污染。其主要技术关键是保持两转两吸过程中的热量平衡,因为

经过中间吸收后需将炉气温度再次升温到 420℃, 必然要加强气体间的换热, 也就要加大换热面积和采用其他强化换热措施。此外, 两转两吸流程中可使用 SO<sub>2</sub> 含量较高的炉气。

### § 6-4 三氧化硫吸收成硫酸

三氧化硫被吸收时, 与吸收酸中的水反应而生成硫酸:



反应在低温时生成硫酸, 300℃ 以上则硫酸易分解, 即高温时逆反应发生。反应的平衡常数  $K_p$  为:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{SO}_3}}$$

| 温度, °C                | 100  | 200                   | 300                   |
|-----------------------|------|-----------------------|-----------------------|
| $K_p, \text{Pa}^{-1}$ | 12.8 | $1.42 \times 10^{-2}$ | $1.65 \times 10^{-4}$ |

硫酸的蒸气压如表 6-4 所列。98.3% 硫酸有最低的蒸气压。用 98.3% 硫酸吸收三氧化硫, 可以有较大的吸收推动力和较少的酸雾生成。同时, 为减少酸雾生成并随尾气排走, 进吸收塔的转化气应有一定的温度, 此温度高于转化气的露点; 如炉气含水  $0.1 \text{ g}(\text{Hm}^3)^{-1}$  时, 进吸收塔的气温应高于 112℃。

发烟硫酸有较高的蒸气压, 蒸气中主要为 SO<sub>3</sub> (表 6-5)。

吸收三氧化硫制发烟硫酸时要加强冷却, 控制酸温在 50℃ 以下。

三氧化硫吸收成酸常用填料塔逆流吸收, 吸收酸用喷淋间接冷却。

表 6-4 硫酸的蒸气压, Pa

| 硫酸浓度, % |                            | 90     | 96    | 98.3  | 100   |
|---------|----------------------------|--------|-------|-------|-------|
| 20℃     | $P(\text{H}_2\text{O})$    | 0.53   | 0.005 |       |       |
|         | $P(\text{H}_2\text{SO}_4)$ |        | 0.001 | 0.004 | 0.03  |
|         | $P(\text{SO}_3)$           |        |       |       | 0.02  |
|         | 总压                         | 0.53   | 0.006 | 0.004 | 0.05  |
| 60℃     | $P(\text{H}_2\text{O})$    | 13.3   | 0.25  | 0.03  | 0.001 |
|         | $P(\text{H}_2\text{SO}_4)$ | 0.003  | 0.07  | 0.17  | 0.93  |
|         | $P(\text{SO}_3)$           |        |       | 0.01  | 0.03  |
|         | 总压                         | 13.303 | 0.32  | 0.21  | 1.861 |
| 100℃    | $P(\text{H}_2\text{O})$    | 171    | 5.33  | 0.80  | 0.05  |
|         | $P(\text{H}_2\text{SO}_4)$ | 0.05   | 1.33  | 3.33  | 14.66 |
|         | $P(\text{SO}_3)$           |        | 0.01  | 0.02  | 21.33 |
|         | 总压                         | 171.05 | 6.67  | 4.15  | 36.04 |

表 6-5 发烟硫酸的蒸气压, kPa

| 发烟硫酸浓度,<br>游离 $\text{SO}_3$ % | 温度, °C |      |       |
|-------------------------------|--------|------|-------|
|                               | 20     | 60   | 100   |
| 10                            |        | 0.14 | 0.45  |
| 20                            |        | 2.24 | 16.8  |
| 40                            |        | 15.3 | 105.8 |
| 60                            | 9.7    | 77.2 |       |