

用湿接触法 从硫化氢制造硫酸

〔苏联〕 A. Γ. 阿美林著 赵增泰译

162
3
中国工业出版社

本书討論了目前从各种可燃气体中回收硫化氢的方法；詳細叙述了以硫化氢为原料用湿接触法生产硫酸的过程，并說明該湿法过程的理論原理；此外列举了各种硫化氢回收过程的技术經濟指标，以及湿法接触装置的操作指标。

本书主要讀者对象是化工、焦化、石油加工及其他有关工业部門的技术人員，并可供有关高等院校及中等专业学校的师生参考。

本书由化学工业部生产司赵增泰同志翻譯。譯稿經化学工业部化学工业设计院四室郑冲、湯桂华、李賢根、张敏等同志翻閱过并提出了一些修改意見。全稿最后由华南工学院无机系无机物工学教研組李敦化、潘大任两同志校閱。

А.Г.Ажелин
ПРОИЗВОДСТВО
СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ
СЕРОВОДОРОДА
ПО МЕТОДУ
МОКРОГО КАТАЛИЗА
ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА·1960

* * *

用湿接触法从硫化氢制造硫酸

赵 增 泰 譯
李敦化 潘大任 校

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟閣路西10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ · 印张 $6^{9/16}$ · 字数 143,000

1963年9月北京第一版·1965年7月北京第二次印刷

印数 1,996—2,513 · 定价(科四) 0.65元

*

統一书号: 15165·2357(化工-194)

序

可燃气体是許多化工产品生产的宝贵原料，同时也是便宜而方便的燃料。

大多数可燃气体中存在有害的硫化氢杂质。所以，这些气体要经过专门的脱硫过程，副产的硫化氢则用于生产硫酸——最主要的化工产品之一。

最近二三十年間研究出从气体中将硫化氢分离出来的连续而经济的方法；同时使用了简单而有效的方法，将硫化氢制成硫酸。因此，这个时期也就开始广泛采用脱硫的方法来净化各种可燃气体。目前用硫化氢制造硫酸的生产正在迅速发展中。

上述数据証明，从可燃气体中回收硫化氢并用它生产硫酸，在国民經济中具有重大的意义。

在教科书和专业文献中对用硫化氢生产硫酸只作了概述，而没有研究这种生产过程各方面的特点。

作者试图在本书中对国内外以硫化氢为原料用湿接触法制造硫酸这一工业部門的經驗加以概括和整理。在本书中还将簡述这种生产过程的理論原理，叙述各种主要参数的計算方法，并研究改进生产方法的可能性。书中内容对广大范围讀者——工业工作者，科学研究和設計机构的工作者，高等及中等技术学校的教师与学生都是有幫助的。这些知识可以使我們对用硫化氢生产硫酸的过程有更广泛的了解，有助于解决与此有关的許多問題。

IV

到目前为止发表的各种可燃气体的产量、其中硫化氢含量以及回收硫化氢可能达到的程度等的报导是互有矛盾的。在本书第一章里列举的有关数据也不是詳尽无遺的，然而毕竟对各种气体中硫化氢含量和是否可能用它生产硫酸等問題提供了初步的概念。这些資料对于解决硫酸工业发展中的某些問題具有重要意义。

在第二章里叙述了目前使用的硫化氢回收方法及其技术经济指标。这些指标可以用来判断硫化氢各种回收和加工过程的优缺点。

在第三章和第四章中論述了湿接触法过程特有的和进行实际計算所必須的理論原理。在第五章中叙述了苏联工业中采用的从硫化氢生产硫酸的主要設備、部件和工艺流程，也简单地报导了国外工业中比較广泛采用的流程。

在第六章中提出了用硫化氢生产硫酸的改进方向。按照作者的意見，实现所述的改进措施必将改善湿接触法过程的技术经济指标。

作者对下列同志：Б. В. 杰里亚金，М. С. 利特維年科，М. Л. 契佩列維茨基，А. И. 巴拉諾娃，Е. В. 亞什卡，М. И. 別利亞科夫，Г. С. 杜拉斯，К. К. 拉伊諾夫，В. П. 科茲洛夫，А. П. 謝尔格耶夫，А. Я. 什麦列夫，Г. А. 庫茲明，以及在閱讀本书原稿时提出宝貴意見和建議的其他专家表示深切感謝。

А. Г. 阿美林

目 录

序

第一章 作为硫酸生产用硫来源的可燃气体 3

焦炉气 4

发生炉煤气 6

石油炼厂气 8

石油伴生气和天然气 9

用可燃气体中的硫化氢生产硫酸的前途 10

参考文献 12

第二章 从气体中回收硫化氢 13

气体的干法脱硫 13

气体的湿法脱硫 14

 砷碱法 15

 纯碱法 17

 真空碳酸盐法 20

 一乙醇胺法 23

气体脱硫和硫化氢加工方法的比较 29

参考文献 33

第三章 用硫化氢生产接触法硫酸的物理化学原理 34

硫化氢的燃烧 35

二氧化硫氧化为三氧化硫 46

硫酸的分离 65

 蒸气的过饱和度 67

 蒸气在空间冷凝和雾滴在过饱和蒸气中长大 79

成品硫酸的浓度	91
参考文献	94
第四章 硫酸分离设备的选择	95
在列管式冷凝器中冷凝	97
在鼓泡冷凝器中冷凝	117
在淋洒塔中冷凝	128
参考文献	137
第五章 湿接触法生产硫酸的工业装置	138
用高浓度硫化氢气体生产硫酸	141
主要设备	144
各种生产流程	160
用低浓度硫化氢气体生产硫酸	166
主要设备	170
生产控制	176
生产过程自动化	179
用高浓度硫化氢气体生产硫酸的自动化	179
用低浓度硫化氢气体生产硫酸的自动化	182
湿接触法硫酸生产装置的技术经济指标	184
参考文献	187
第六章 用硫化氢生产硫酸的改进方向	188
在冷凝塔中增大雾滴颗粒和减少生成酸雾数量	189
硫酸在淋水的塔内冷凝	195
提高热的利用率	196
湿接触法装置的联合自动化和建立自动化车间	199
参考文献	205

第一章 作为硫酸生产用硫 来源的可燃气体

在苏联大约 80% 的硫酸是用乌拉尔 硫铁矿 中的硫生产的。由于开采复杂和运输距离远，所以硫铁矿的价格很高。硫铁矿的费用最高达到硫酸成本的 50%（决定于硫酸厂的分布地点）。

表1列出硫酸的成本构成，其中数据分别来自莫斯科省的一个用硫铁矿为原料的工厂和其他用气凝硫作原料的工厂。

目前在生产硫酸用的含硫原料总量中硫磺所占比例约为 8%。近年来由于使用罗兹多利矿的天然硫，硫磺的比例增加了很多。但是，计算表明，硫磺的费用在硫酸成本中仍占 40% 左右。

表 1 每吨接触法硫酸的成本（折算为100% H_2SO_4 ）

费 用 项 目	用硫铁矿时			用气凝硫时		
	数 量	单 价, 卢布	金 额, 卢布	数 量	单 价, 卢布	金 额, 卢布
硫铁矿或硫磺, 吨	0.8319	96.31	80.12	0.3521	507.73	178.98
触媒, 公斤.....	0.1	11.00	1.10	—	—	1.67
电能, 度.....	82.48	0.149	12.29	91.0	0.115	10.46
蒸汽, 10^6 仟卡.....	0.010	61.53	0.63	—	—	—
水, 米 ³	41.420	0.067	2.74	36.4	0.108	3.93
主要工资.....	—	—	7.52	—	—	4.47
折旧费.....	—	—	13.15	—	—	17.35
车间费用.....	—	—	20.10	—	—	19.04
工厂费用.....	—	—	14.07	—	—	19.39
非生产开支.....	—	—	4.47	—	—	6.46
副产品.....	—	—	-5.65	—	—	-1.21
全部成本			150.54			260.54

从表 1 中的数据可以看出，用更便宜的其他含硫原料，特别是生产部門的含硫废物来代替硫铁矿和硫磺，在国民經济中具有重大的意义。

最有前途的硫来源是工业的和天然的可燃气体。在这些气体中硫的含量很低，但是由于这些气体的生产規模和开采量很大，利用其中所含的硫就有其重大的实际意义。可燃气体中的硫主要以硫化氢形态存在，而对于这些气体來說硫化氢是一种非常有害的杂质。因此，可燃气体差不多都要經過專門的脫硫。脫硫时通常得到气体硫化氢，其中含硫 94%，这是很有价值的原料。

焦 炉 气

由煤的热加工可以得到大量的可燃气体。各个矿区的煤中含硫量变动范围很大〔1〕。

以干基計算煤的
平均含硫量，%

頓 巴 斯

煤..... 2.84

无烟煤 1.77

莫斯科煤矿区

煤 3.00

褐煤 5.60

西伯利亚

煤 0.40

褐煤 0.50

烏拉尔 3.28

費尔干納 2.00

高加索 1.30

在煤的总开采量里各矿区所占比例不同，可以取煤中平

均含硫量为1.5%。

只有煤中含硫較高时才在开采过程中或在使用地点直接从煤中将硫选出，得到含煤硫铁矿。在一般含硫量（小于3%）的条件下不可能从煤中将硫分离出来，因为目前对此还没有經濟的回收方法。当煤进行热加工时，部分硫以各种不同化合物的形态轉入产生的气体中去；在这种情况下，虽然得到的气体中硫化物的浓度很低，但是有可能将它回收利用。

炼焦化学工业是煤的最大用戶，差不多占开采量20%的煤用于制取焦炭，其中約12%是頓巴斯煤，8%是其他矿区的煤^[2]。在炼焦过程中煤里所含的硫很大一部分（20%到40%）轉变成硫化氢，进入焦炉气中^[3,4]。

1955年苏联工业用于炼焦的煤，其含硫总量为78.9万吨。硫在炼焦产品中的分布情况如下（根据M.C.利特維年科的数据）：

	硫的数量	
	万吨	%
在焦炉气中.....	24.0	30.5
在焦油、焦油下水中和損失.....	4.3	5.3
在焦炭中.....	50.6	64.2
总計.....	78.9	100.0

焦炉气中硫化氢含量决定于煤中硫的含量，平均为19克/标准米³（根据8个炼焦化学厂的数据^[5]）。

对于焦炉气的大多数用戶來說，在焦炉气中含有硫化氢是非常有害的。冶金工业是焦炉气的最大用戶，主要是用于加热平炉。此时硫从气相中进入熔融的金属里，使其质量变坏。为了延緩硫向金属内部渗透，在金属表面上保存一层較厚的

渣，因而降低了气体对金属的传热系数，并使平炉生产能力降低。試驗表明，当使用脱除了大部分硫化氢的干净焦炉气时，平炉的生产能力大约提高10%，鋼的含硫量降低0.005%^①。

用于化学工业的焦炉气必须经过脱硫，因为在各种以焦炉气为基础的合成工业中，硫化氢是大多数触媒的强烈毒物。用作燃料，特别是供民用的焦炉气不允许含有硫化氢。这不仅是由于硫化氢有毒，而且由于硫化氢燃烧时产生二氧化硫，二氧化硫使靠近烟道气放空地点广大地区的空气污染，并使植物枯死。

因此，焦炉气脱硫是一个必不可少的工序。依气体脱硫方法之不同，副产物可能是硫化氢、单体硫或其他宝贵的含硫产品。

利用焦炉气中的硫，对于国民经济具有重大意义。

发生炉煤气

发生炉煤气的生产过程是在一定数量空气、氧气或两者的混合物与水蒸汽一起存在下，于750—1000℃进行煤的热加工。经过气化过程得到含有氢、一氧化碳、甲烷以及许多其他化合物的可燃气体。煤中的硫大约有80%以硫化氢的形式转入发生炉煤气中^[4]。

发生炉煤气广泛地用作燃料，以及用于氨、人造液体燃料和许多其他产品的合成^[6]。在苏联于1956年用来制取发生炉煤气的煤达到800万吨以上^[7]，约为煤总开采量的2%。

① 指鋼中含硫量(%)降低的幅度，例如从0.029%降低到0.024%。——譯者注。

发生炉煤气中硫化氢含量取决于煤的含硫量，其变动的范围很大。在某些脱硫装置中〔5〕，发生炉煤气的硫化氢平均含量为 7.3 克/标准米³。根据发生炉煤气的使用条件，在大多数情况下硫化氢含量不应超过 20 毫克/标准米³ (ГОСТ 5542-50)。所以发生炉煤气也要经过专门的脱硫。

用煤地下气化法制取煤气也是很有前途的。在顿巴斯(列宁煤地下气化站)和库兹巴斯(南阿宾斯卡亚气化站)所进行而且获得成功的试验，以及莫斯科近郊工业气化站的操作经验都可以使我们得出这样的结论，即用煤地下气化法制取气体燃料是合理的。目前正在建设和设计许多煤的地下气化站。

地下气化的煤气计划成本(表 2)比目前用发生炉生产的煤气价格低得多。

表 2 煤地下气化站的技术经济指标〔8〕

气 化 站	年生产能力 10 ⁶ 标准米 ³	煤气热值 仟卡/ 标准米 ³	成本, 卢布	
			10 ³ 标准米 ³ 煤 气	10 ⁶ 仟卡 热 量
莫斯科近郊的气化站(1955 年的生产数据)	412	800	37.19	46.49
正在建设的				
沙特气化站	662.4	900	21.95	25.61
安格連气化站	2320.0	1000	18.42	18.42
卡緬气化站	365.0	900	21.80	24.33
南阿宾斯卡亚气化站	582.5	1100	20.09	15.35
正在设计的				
南庫茲巴斯气化站	7990	1200	5.88	4.90
斯大林諾气化站	3995	1200	3.72	4.77
南阿宾气化站(新的)	4575	1200	6.10	5.05
格雷茲洛夫卡气化站	3140	900	10.12	11.24
北土拉气化站	493	900	21.40	23.78
总计	24534.9			

煤地下气化的继续发展将使地下气化煤气成为硫酸生产中硫化氢的重要来源。煤气中硫化氢含量决定于原料煤的成分。例如，安格連地下气化站使用含硫 1.5% 的煤层，每年

生产23.2亿标准米³煤气(表2),相当于开采70万吨煤。这样,在制得的煤气中差不多含有1万吨硫化氢,由此每年可以生产3万吨左右的硫酸。

从各个地下气化站生产的煤气中回收硫化氢而加以利用,则每年可以得到20—30万吨硫酸。

莫斯科近郊地下气化站的煤气,1955年每1000标准米³的成本为37卢布19戈比,较紹金諾煤气厂煤气成本低24.3%,较科赫特拉-雅尔維的煤气和列宁格勒頁岩联合工厂煤气的成本低25—35%。但是,在换算成一吨标准燃料的条件下,地下气化煤气的成本还比莫斯科近郊煤^[8]的成本高33%。

可燃頁岩气化制得的煤气含H₂S达24%,含硫量非常高^[9](350克/标准米³)。

石油炼厂气

不同矿区的石油含硫量相差很大。下面是各石油矿区的平均数据^[1,9,10]:

	含硫量, %
巴庫油矿	0.13
厄姆巴油矿	0.26
烏赫塔油矿	1.05
中亚細亚油田	0.87
西伯利亚和庫頁島油田	0.36
烏拉尔-伏尔加油矿	2.53

考虑到各矿区的石油产量在总开采量中所占比重不同,可取石油平均含硫量为1.2%。其他作者对此也得到了同样的結論^[11]。

在計算石油炼厂气含硫总量时,可以采用下面的数据,

即石油中所含的硫有 25% 轉入热加工原油时产生的气体中去。石油炼厂气中硫化氢含量約为 20 克/标准米³。

石油炼厂气主要用于有机产品的合成和民用。通常气体中硫化氢含量不应超过 20 毫克/标准米³ (ГОСТ 5542-50)。因此,石油炼厂气必須脫硫,目前大多数的工厂正是进行脫硫的。在新設計的企业中,則規定气体必須經過脫硫。

石油炼厂气中硫的含量将会增加。烏拉尔-伏尔加 油 矿 出产的石油在总开采量中所占的比重将不断上升,該地区的石油含硫 0.3—4.5% (重量);如果取其平均含硫量为 2.5%,其中从石油轉入气体的硫占 25%,則在加工上述矿区的石油所产生的气体中,硫的总量每年在 100 万吨以上。还应该指出的是在大多数情况下,加工石油时轉入气体中的硫比 25% 要多得多。

石油伴生气和天然气

随同石油开采出来的气体或单独从所謂“干井”出来的气体几乎都是与石油相伴存在的。

在各种天然气和石油伴生气中硫化氢的含量是不同的。例如,在西烏克兰和北斯塔夫罗波尔等矿区的天然气中沒有硫化氢。某些矿区开采的气体則含有或多或少的硫化氢^[10,12,13];

矿区	H ₂ S 含量	
	%	克/标准米 ³
安集延矿区.....	3.6	55
科斯恰格爾矿区.....	0.8	12
巴比-埃巴特矿区.....	0.95	14
耶尔塔諾-庫尔迪尤姆矿区.....	0.03	0.5
朵普拉雅矿区.....	1.1	17

烏拉尔-伏尔加石油矿区的气体中硫化氢含量特別高：

	H ₂ S 含量	
	%	克/标准米 ³
塞茲兰·····	1.4	21
基涅尔·····	2.5	33
伊希姆拜·····	2.8	43
图依馬茲·····	2.0	30

根据下列数据可以确立关于这些气体含硫总量的概念：石油伴生气約为石油总开采量的 5—6%。按照前面引用的烏拉尔-伏尔加矿区石油开采量数字計算（石油伴生气中含硫化氢 2.5%^[10]），該矿区石油伴生气的总含硫量每年在 10 万吨以上。

有些天然气含硫化氢达 10%，甚至 30%^[14]。

用可燃气体中的硫化氢生产硫酸的前途

由于利用可燃气体中的硫化氢，硫酸原料資源最近几年可能增长的数字，由表 3 的数据中可以得到一个大概的概念。表 3 是根据前面的計算作出的。

表 3 作为硫酸生产原料来源的可燃气体的数据

气体种类	气体中硫的 总量， 万吨/年	进行脱硫的 气体比例， %	气体中 H ₂ S 含量， 克/标准米 ³	用可燃气体中的 硫所能生产的 硫酸数量， 万吨/年
焦炉气·····	45	100	19	118
发生炉煤气·····	14	85	7.3	31
石油炼厂气·····	71	100	20	187
石油伴生气和天 然气·····	60	30		158
				494

在可燃气体中是不允許含有硫化氢的。因此，在大多数情况下，不管硫化氢是否得到利用，都要将这些气体进行脱硫。应该最合理地组织可燃气体的脱硫，并尽可能完全地将硫加以利用，主要是用来生产硫酸，因为这样可以得到最好的经济效果。

在大多数情况下，可燃气体的脱硫和用硫化氢生产硫酸不是主要的生产过程，因而对硫化氢的利用问题经常是重视不够的。其实，可燃气体脱硫的工业装置的操作经验证明，可燃气体用现有方法进行脱硫并将硫化氢制成硫酸时，甚至把气体脱硫的全部费用加到硫酸成本里去，其成本也只不过接近于用硫铁矿或单体硫生产的硫酸成本。但是应该指出：从可燃气体中回收硫化氢和将硫化氢制成硫酸的各个过程还可能简化，而且费用还可以降低。

用可燃气体的硫生产硫酸的可能性尚未完全变为现实。例如在1955年只有33.1%的焦炉气经过脱硫（表4），并用得到的硫化氢制取硫磺和硫酸（根据 M. C. 利特維年科的数据）。其余的硫化氢则与焦炉气一起烧掉，然后以二氧化硫硫的形态随废气一起放入大气中。

表 4 焦炉气中的硫的利用情况（1955年）

硫 的 用 途	硫 的 数 量	
	万 吨	%
回收并制取硫酸和单体硫..... 以硫化氢的形态与焦炉气一起烧掉，	7.95	33.1
在冶金炉内.....	6.45	26.9
用于加热炼焦炉.....	6.77	28.2
其他用途.....	2.83	11.8
总 计	24.00	100.0

最近回收硫化氢并用以生产硫酸的焦炉气所占的比例已有所增长。

参考文献

1. Техническая энциклопедия. Справочник физ.-хим. величин, т. 3, 1929.
2. Н. Н. Егоров, М. М. Дмитриев, Д. Д. Зыков, Очистка от серы коксовального и других горючих газов, Металлургиздат, 1950.
3. С. Г. Аронов, Сера, извлечение из промышленных и отбросных газов, Metallurgizdat, Харьков—Москва, 1940.
4. Информационный бюллетень № 3, Гипрогазоочистка, 1955.
5. А. К. Шилков, Кокс и химия, № 1, 5 (1955).
6. С. И. Вольфович, А. П. Егоров, Д. А. Эпштейн, Общая химическая технология, т. I, Госхимиздат, 1953.
7. Ю. В. Волонихин, Газификации твердых топлив—широкий размах. Промыленно-экономическая газета от 29 марта 1957 г.
8. Г. Д. Бакулев, Экономический анализ подземной газификации углей, Изд. АН СССР, 1957.
9. Н. И. Рябцев, Естественные и искусственные газы, изд. Министерства коммунального хозяйства РСФСР, 1956.
10. Советская нефть, под ред. А. С. Великовского и С. Н. Павловой, Гостоптехиздат, 1947.
11. С. Р. Сергпенко, Вестник АН КазССР, 8, 34 (1956).
12. В. А. Соколов, Миграция газа и нефти, Изд. АН СССР, 1956.
13. А. А. Брискман, А. К. Иванов и др., Добыча и транспорт газа, Гостоптехиздат, 1955.
14. А. И. Дворецкий, С. В. Татищев, Саратовский природный газ и рациональные методы сжигания его в топках котлов, Гостоптехиздат, 1947.

第二章 从气体中回收硫化氢

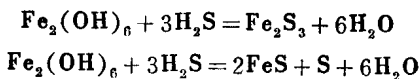
可燃气体脱硫的方法可以分为两类：使用各种固体的吸收剂或触媒的干法脱硫和使用液体吸收剂的湿法脱硫^[1]。

气体的干法脱硫

在干法脱硫中，用某些物质通过化学或物理化学过程将硫化氢固定。在采用化学过程的条件下，硫化氢与吸收剂直接作用；而在采用物理化学过程时，则借某种吸附剂的表面将气体中的硫化氢吸附下来，有时吸附剂对硫化氢的氧化还有催化作用。

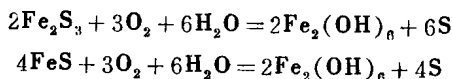
用于气体干法脱硫的许多种脱硫剂的主要成分为氢氧化铁，其中大部分是 $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ （即 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）。

吸收硫化氢的反应按下式进行：



与此同时，反应物质按其他比例进行各种副反应，还有固定可燃气体中其他有害杂质的反应发生。

随着硫的积聚，脱硫剂的吸收能力逐渐降低，因而要进行再生。再生时析出单体硫，



许多种固体吸附剂由于活性表面很大，具有从气体中吸收硫化氢的能力，并将硫化氢保存于本身的孔隙内。某些高