

硫酸生产技术

二氧化硫的转化

和尾气处理

刘少武 编

化 学 工 业 出 版 社

TQ 111.16

3

硫酸生产技术

二氧化硫的转化和 尾气处理

刘少武 编

化学工业出版社

《硫酸生产技术》用书包括《沸腾焙烧》、《气体净化》、《二氧化硫的转化和尾气处理》三个分册。本书是其中第三分册。

本书共分九章，分别论述二氧化硫转化的基本原理、转化用触媒、转化工艺操作条件和选择的理由、转化工艺流程和主要设备、转化的操作调节、不正常情况原因的分析 and 处理、转化生产中的常用计算及尾气处理。

本书在编写过程中，曾由南京化学工业公司氮肥厂陈建刚、赵树起审阅。初稿完成后，又请化工部化肥司赵增泰审校。

本书可供硫酸厂的工人阅读，也可供技术人员参考。

硫酸生产技术 二氧化硫的转化和尾气处理

刘少武 编

*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{1/2}$ 字数209千字 印数1—3,000

1982年2月北京第1版 1982年2月北京第1次印刷

统一书号15063·3328 定价0.80元

引 言

由沸腾炉、焚硫炉、转炉、烧结机、鼓风机、反射炉、电炉、闪速炉等焙烧硫化物矿所生成的气体，经过气体净化工序，制得符合转化要求的含3~10%SO₂的气体，经鼓风机送入转化系统。生产中习称此气体为“炉气”、“二氧化硫气体”或“进气”；把气体中的SO₂含量称为“炉气浓度”或“进气浓度”。转化后的气体叫“转化气”，经吸收塔吸收SO₃以后排出的气体叫“尾气”，其中的SO₂含量叫“尾气浓度”。

对进入转化系统的二氧化硫气体的要求如下（化工部颁指标）：

水分	<0.1克/标米 ³
酸雾 一级电雾	<0.03克/标米 ³
二级电雾	<0.005克/标米 ³
热浓酸洗	<0.05克/标米 ³
其它流程	<0.035克/标米 ³
矿尘	<0.002克/标米 ³

气体中砷、氟含量，现尚没有统一规定，大多数企业推荐以下控制指标：

砷	<0.005克/标米 ³
氟	<0.01克/标米 ³

二氧化硫气体，是一种具有强烈刺激性的无色气体，对人体十分有害，操作现场空气中SO₂含量一般不得超过0.02克/米³。因此转化设备、管道、阀门都必须严格密封，不得

泄漏。

二氧化硫气体是不能直接制成硫酸的，需经过氧化（通称转化），才能与水作用生成硫酸。所以二氧化硫转化工序是硫酸生产中的关键工序之一，是必不可少的。由于转化工序在硫酸生产全过程中的重要性，它被认为是硫酸全系统的中心，常被称为“硫酸生产的心脏”。

引言

第一章 二氧化硫转化的基本原理	1
第一节 二氧化硫转化与硫酸生产方法	1
第二节 转化反应是可逆的反应过程	3
第三节 二氧化硫转化是在一定温度下进行的放热反应	5
第四节 转化反应是在触媒催化下分步进行的	11
第五节 二氧化硫转化是气体体积缩小的反应过程	13
第二章 二氧化硫转化用的触媒	15
第一节 触媒种类和发展情况	15
第二节 钒触媒的化学组成、特征和性能	17
第三节 触媒内表面的利用率	22
第四节 触媒的活性温度范围	24
第五节 触媒需用量的确定	26
第六节 气体中的杂质对钒触媒的影响	31
第七节 触媒的合理使用和维护原则	34
第三章 转化工艺操作条件和选定的理由	38
第一节 转化反应的温度	38
第二节 转化反应的进气浓度	59
第三节 转化器的通气量	67
第四章 转化工艺流程	78
第一节 转化流程的发展情况和分类	78
第二节 一次转化的三种常用流程	88
第三节 两次转化的两种常用流程	96
第五章 转化设备	100

第一节	转化器	100
第二节	换热器	110
第三节	鼓风机	119
第四节	保温材料	128
第五节	触媒抽吸过筛设备	132
第六章	转化的操作调节	136
第一节	操作技术指标和正常操作调节	136
第二节	转化操作制度	145
第三节	开车	149
第四节	停车	157
第七章	不正常情况的原因分析和处理	163
第一节	转化温度不正常	163
第二节	转化率低	168
第三节	压力不正常	173
第四节	二氧化硫浓度不正常	176
第五节	二氧化硫鼓风机的故障	178
第六节	管道和设备漏气	181
第七节	突然断电、断水和跳闸	185
第八节	触媒的不正常情况	186
第八章	转化生产中的常用计算	193
第一节	转化器物料衡算	194
第二节	转化器热量衡算	196
第三节	各换热器和转化系统的热损失及 传热系数的测算	202
第九章	尾气处理	212
第一节	尾气处理的意义、排放标准和处理的途径	212
第二节	尾气处理的方法	218
第三节	氨-酸法回收二氧化硫的原理及影响因素	230
第四节	氨-酸法回收二氧化硫的生产流程和设备	244

第五节	氨-酸法的操作调节	252
第六节	液体二氧化硫的生产	260
第七节	尾气处理的一些常用计算	268
附录 I	气体中二氧化硫含量的计算	271
附录 II	转化器入口气体中二氧化硫含量换算表	272
附录 III	转化器出口尾气中二氧化硫含量换算表	279
附录 IV	转化率换算表	285

第一章 二氧化硫转化的基本原理

第一节 二氧化硫转化与硫酸生产方法

二氧化硫转化为三氧化硫，一般情况下是不能进行的，必须借助于触媒起催化作用。由于二氧化硫气体转化制酸所用的触媒和转化进行的方式不同，先后形成了生产硫酸的两大方法：硝化法和接触法。

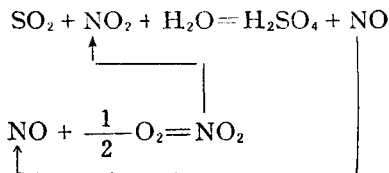
一、硝化法

1746年，在英国开始建立了世界第一座用于生产硫酸的铅制反应室。那时，用硫磺和硝石的混合物在密闭的铅室中燃烧，间断进行操作，生成的硫酸就溶解于铅室底盘的水中。到十八世纪末叶，改为连续操作。

在我国，同治十三年（1874年），在天津机器局第三厂开始建设生产磺镪水（硫酸）的铅室装置，光绪二年（1876年）正式建成投产。

1907年，在澳大利亚用填充塔代替铅室，世界上出现了第一个塔式系统。到此时，硝化法制硫酸发展为铅室法和塔式法两种了。铅室法只能生产65%以下的稀硫酸，塔式法可生产75~76%浓度较高的硫酸，设备容积、生产强度比铅室法大得多。塔式法硫酸还有它的特殊用处，所以我国和世界一些国家，今天还保留有塔式法的硫酸生产系统。

硝化法的原理，简单地以化学反应方程式介绍如下：



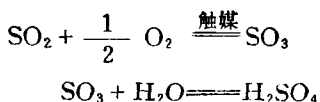
从上面的反应看出，二氧化氮把二氧化硫氧化成硫酸，二氧化氮本身还原为一氧化氮，一氧化氮又被空气中的氧氧化成二氧化氮，从而又可以再去氧化二氧化硫。这个氮氧化物就起着触媒作用，通过它摄取空气中的氧将二氧化硫氧化。在实际生产中，在系统后部用硫酸将气体中的氮氧化物吸收，生成含硝硫酸，再将含硝硫酸送往系统前部，使它与热炉气接触，进行二氧化硫氧化成硫酸的反应，放出的氮氧化物再被硫酸吸收，循环使用。在循环过程中氮氧化物是有损失的，故需不断地向系统内补充硝酸。每生产一吨硫酸约需耗用硝酸8~15公斤。

二、接触法

二十世纪初期，1903年俄国田帖列夫化学工厂，建成了世界上第一套采用铂石棉做触媒来氧化二氧化硫制造浓硫酸的装置。1930年左右，钒触媒取代了铂触媒，这一变革大大推动了接触法硫酸工业的发展。

在我国，1934年开始，在南京永利宁厂建设一座采用钒触媒来氧化二氧化硫制造浓硫酸的装置，四万吨/年规模，于1937年正式投产。1949年全国解放以后，接触法硫酸生产得到了突飞猛进的发展，到目前已占总硫酸产量的98%以上。

接触法硫酸，简言之：是经过净化后的二氧化硫气体，通过触媒作用，被空气中的氧所氧化，生成三氧化硫，再用水加以吸收，即得硫酸。其反应式如下：

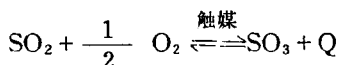


由于接触法比硝化法，具有产品浓度高、杂质少的优点，因此世界各国，在近50年来都兴建了各种规模的接触法硫酸工厂，并把原来的硝化法硫酸厂改造成接触法工厂，硝化法硫酸的比重逐年迅速下降。所以，在当今世界上，只要一提到硫酸生产技术，不言而喻指的就是接触法硫酸。

本书要讨论的不是接触法制酸的全过程，而是接触法中的关键部分——二氧化硫的接触氧化，及其尾气中的低浓度二氧化硫的处理。

第二节 转化反应是可逆的反应过程

二氧化硫转化为三氧化硫的反应，是按下面方程式进行的。



从这个方程式可以看出，在二氧化硫与氧反应生成三氧化硫（化学上称这个从左向右方向进行的反应叫正反应）的同时，三氧化硫也有一部分分解为二氧化硫和氧（这个从右向左方向进行的反应称逆反应）。因此，我们说二氧化硫转化反应是一个可逆的反应过程。已反应了的二氧化硫对起始二氧化硫总量之百分比叫做转化率。

大家知道，在反应开始时，由于反应物（二氧化硫和氧）的浓度很高，没有三氧化硫，所以正反应速度很快，随着反应的进行，二氧化硫和氧浓度减少，正反应逐渐变慢，而随着三氧化硫浓度的增加，逆反应速度逐渐变快。一个变慢，

一个变快，相互接近，最后达到正反应速度与逆反应速度相等。这时，转化成三氧化硫的量刚好等于分解掉的三氧化硫量。只要反应的条件不变化，无论时间多长，反应物不再减少，生成物（三氧化硫）也不再增加。此时反应便达到了化学平衡状态，反应速度等于零。各个组分的浓度称做平衡浓度，这时二氧化硫的转化率称做平衡转化率。化学反应达到了平衡就是在一定的条件下达到了反应的极限，所以平衡转化率是在该条件下所可能达到的最大转化率。平衡转化率越高，则实际可能达到的转化率也越高。平衡转化率 X_1 根据其定义可以下式表示：

$$X_1 = \frac{P_{SO_3T}}{P_{SO_2T} + P_{SO_3T}} \quad (1-1)$$

反应平衡时的平衡常数 K_p ，根据质量作用定律：

$$K_p = \frac{P_{SO_3T}}{P_{SO_2T} \cdot \sqrt{P_{O_2T}}} \quad (1-2)$$

将式 (1-1)、(1-2) 合并，便可得到平衡转化率与平衡常数的关系式。

$$X_1 = \frac{K_p \cdot P_{SO_2T} \cdot \sqrt{P_{O_2T}}}{P_{SO_2T} + K_p \cdot P_{SO_2T} \cdot \sqrt{P_{O_2T}}} = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{1}{P_{O_2T}}}} \quad (1-3)$$

为了计算平衡转化率 X_1 值方便，把氧的平衡分压 P_{O_2} 换用二氧化硫和氧的最初浓度来表示。设原始气体的克分子数为 100，反应达到平衡时，氧的平衡分压为：

$$P_{O_2T} = \frac{b - 0.5aX_1}{100 - 0.5aX_1} \cdot P \quad (1-4)$$

将式 (1-4) 代入式 (1-3)，则得：

$$X_r = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\frac{100 - 0.5aX_r}{P(b - 0.5aX_r)}}} \quad (1-5)$$

式中 P_{SO_2r} ——二氧化硫的平衡分压；
 P_{SO_3r} ——三氧化硫的平衡分压；
 P_{O_2r} ——氧的平衡分压；
 X_r ——平衡转化率，%；
 K_p ——反应平衡常数；
 a ——二氧化硫起始浓度，%（分子）；
 b ——氧的起始浓度，%（分子）；
 P ——气体总压力，大气压。

由于式子两边都有 X_r 项，所以要用试差法求解。

二氧化硫的转化反应的平衡是相对的，不平衡是绝对的。只要条件变化了，原来的平衡就会被破坏，重新建立新的平衡。在不同的温度，不同的压力，不同的原始气体浓度条件下，二氧化硫的平衡转化率是不同的。如果从转化过程中，把生成物 SO_3 除去，逆反应速度必大大减小，平衡状态立即被打破，反应就变得有利于正反应的进行，进一步提高了转化率。这就是建立两转两吸新流程的理论依据。

第三节 二氧化硫转化是在一定温度下进行的放热反应

二氧化硫转化，在 0°C 时反应热为22.9千卡/克分子，反应热与温度变化的关系如图1-1所示。

一切放热的化学反应，降低温度都会使平衡反应率提高，这是一个规律。二氧化硫转化反应是放热反应，因此平衡转化率也随反应温度的降低而提高。

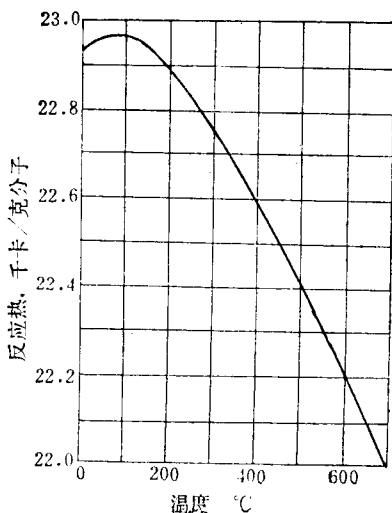


图 1-1 SO₂转化反应热与温度关系

从表1-1的数据纵向栏中可以看出二氧化硫的平衡转化率随温度降低而增高。这主要由于二氧化硫转化的反应平衡常数随温度上升而减小，随温度降低而增大。其具体变化关系见图1-2。

运用式(1-5)，和从图1-2中查得的平衡常数的数值，用试差法可求得平衡转化率。

例如，试计算540°C时含8%SO₂和9%O₂的气体的平衡转化率。

根据图1-2上的曲线查得540°C的平衡常数等于24。当P = 1时，由方程式(1-5)得：

$$X_r = \frac{24}{24 + \sqrt{\frac{100 - 0.5 \times 8X_r}{9 - 0.5 \times 8X_r}}} = \frac{24}{24 + \sqrt{\frac{100 - 4X_r}{9 - 4X_r}}}$$

表 1-1 1大气压下焙烧硫铁矿的炉气平衡转化率与温度关系

温度	SO ₂ 浓度, %							
	5	6	7	7.5	8	9	10	12
t	O ₂ 浓度, %							
	13.9	12.4	11	10.5	9	8.1	6.75	5.5
	平衡转化率, %							
400	99.3	99.3	99.2	99.1	99.0	98.8	98.4	90.9
420	99.0	98.8	98.7	98.6	98.4	98.2	97.4	89.9
440	98.3	98.2	97.9	97.8	97.5	97.1	96.1	88.5
460	97.4	97.2	96.9	96.7	96.3	95.7	94.2	86.4
480	96.2	95.8	95.4	95.2	94.5	93.7	91.7	83.8
500	94.5	94.0	93.4	93.1	92.1	91.0	88.6	80.6
520	92.2	91.5	90.7	90.3	89.1	87.7	84.8	76.7
540	89.3	88.5	87.4	86.9	85.4	83.7	80.3	72.6
560	85.7	84.7	83.4	82.8	81.0	79.0	75.4	67.9
580	81.5	80.2	78.7	78.0	75.9	73.8	69.9	62.9
600	76.6	75.1	73.4	72.6	70.4	68.1	64.2	57.7
620	71.2	69.5	67.6	66.8	64.5	62.2	58.3	52.3

用试差法求得当 $X_T=0.85$ 时, 此方程式两边相等, 故平衡转化率为85%。

表1-2为1大气压下在空气中燃烧硫磺时炉气的平衡转化率与温度的关系。

因此, 从平衡转化率与温度的关系来看, 为了获得高的转化率, 反应温度应该尽可能控制低些。因此在二氧化硫转化过程中一定要移走一部分反应热, 维持一定的反应温度。但是在生产上不把反应温度尽量降低呢, 这主要由下述两点因素来决定的:

1. 随着反应温度的降低, 平衡转化率虽然可以提高,

表 1-2 一个大气压下在空气中燃烧硫磺时炉气的平衡转化率与温度的关系

温 度	SO ₂ 浓度, %						
	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0
°C	O ₂ 浓度, %						
	14.0	13.0	12.0	11.0	10.0	9.0	8.0
平衡转化率, %							
400	99.3	99.3	99.2	99.1	99.0	98.8	98.3
420	98.9	98.8	98.7	98.6	98.3	98.0	97.3
440	98.3	98.1	98.0	97.7	97.4	96.9	95.9
460	97.3	97.1	96.9	96.6	96.1	95.4	94.9
480	96.1	95.8	95.4	94.9	94.3	93.3	91.5
500	94.3	93.9	93.4	92.8	91.9	90.6	88.5
520	92.0	91.5	90.8	90.0	88.9	87.3	84.8
540	89.0	88.3	87.5	86.5	85.1	83.3	80.5
560	85.4	84.6	83.6	82.3	80.7	78.6	75.8
580	81.1	80.1	78.9	77.5	75.8	73.5	70.6
600	76.2	75.0	73.7	72.2	70.3	68.0	65.0
620	70.7	69.5	68.1	66.5	64.5	62.2	59.3

但反应速度（即一定量的触媒在一定时间内能够转化的气体量）却下降很快。这是因为，反应速度与温度成正比关系。见表1-3（根据活化能为23000卡/克分子的触媒算得，活化能的定义见第四节）。

由表1-3中看出，反应速度随温度升高而加快。增快的倍数相当大，温度由400°C升到575°C时反应速度增大了30多倍。这样，在单位时间内，对于一定的转化器和一定数量的触媒来说，提高反应温度可使二氧化硫的转化数量增加很多，从而大大提高转化设备的生产能力。

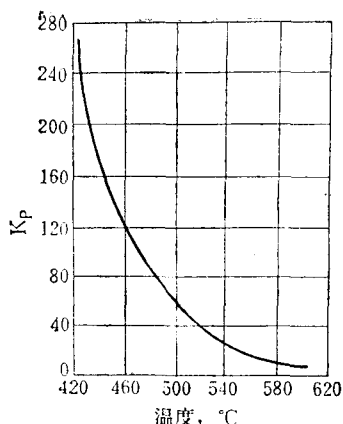


图 1-2 SO_2 转化的反应平衡常数与温度的关系

表 1-3 反应速度常数与温度的关系

温度, °C	400	420	440	450	500	525	550	575	600
反应速度常数	0.34	0.55	0.87	1.05	2.9	4.6	7.0	10.5	15.2
反应速度变化倍数	1.00	1.62	2.56	3.09	8.53	13.53	20.60	30.90	44.75

2. 当温度降低到某一限度时, 触媒便不能继续起催化作用而使反应停止。这个使触媒不能起催化作用的最低限度的温度, 叫做触媒的起燃温度。因此, 触媒的起燃温度应当低一些好。其起燃温度的高低与触媒特性及进入转化器的气体成分有关。我国钒触媒的起燃温度一般在 $380\sim 430^\circ\text{C}$ 之间。

从上述可见, 如果只考虑反应速度, 则反应温度应当越高越好。如果只考虑转化率, 则反应温度应当越低越好。这