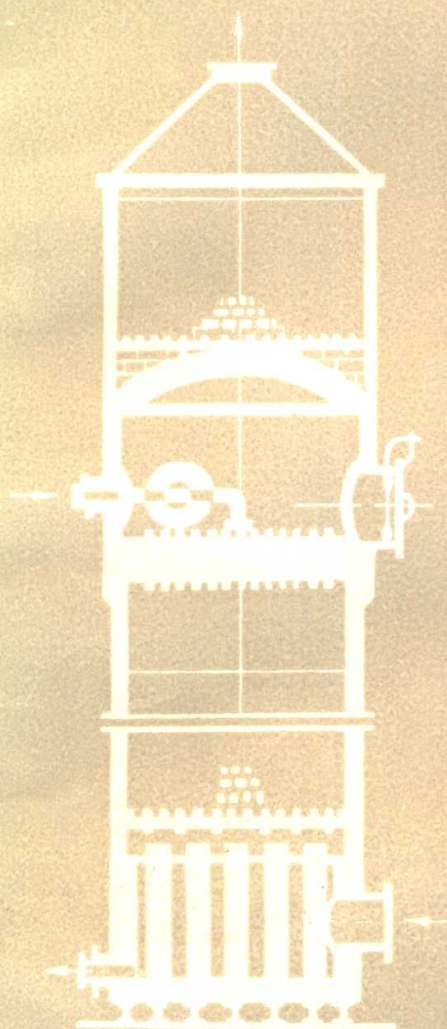




硫酸生产技术

炉气的净化和

三氧化硫的吸收

刘少武 编
赵树起

化 学 工 业 出 版 社

1.16

硫酸生产技术

炉气的净化和 三氧化硫的吸收

刘少武 编
赵树起

化学工业出版社

《硫酸生产技术》包括《沸腾焙烧》、《炉气的净化和三氧化硫的吸收》、《二氧化硫的转化和尾气处理》三个分册。本书为其中的一个分册。

本书论述含二氧化硫的炉气净化的原理、工艺流程、设备结构、操作管理、污水处理和稀酸利用；三氧化硫的吸收，制取工业硫酸、发烟硫酸、液体三氧化硫的方法。同时，还对硫酸的性质和贮存运输方法，以及耐硫酸腐蚀的材料分别设立专章予以介绍。

本书初稿由化工部化肥司赵增泰审校。

本书主要供硫酸厂的工人阅读，也可供有关技术人员参考。

硫酸生产技术 炉气的净化和 三氧化硫的吸收

刘少武 编
赵树起

封面设计：季玉芳

化学工业出版社 出版
(北京和平里七区十六号楼)
北京顺义燕华营印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

开本 787×1092¹/₃₂ 印张 14¹/₂ 插页 1 字数 323千字 印数 1—4,620

1986年3月北京第1版 1986年3月北京第1次印刷

统一书号 15063·3865 定价 3.00元

引 言

本书的内容主要是讨论硫酸生产中的炉气净化（又称二氧化硫气体的净化或炼气）和三氧化硫吸收（包括冷凝成酸）。为什么把它们放在一本书内呢？主要考虑有：

1. 炉气净化工序中包括有气体干燥过程，而干燥过程的设备往往和三氧化硫吸收（后面简称吸收）的设备一样，并且是配置在一起的（简称为干吸岗位）。

2. 炉气净化中的干燥过程一般是用浓硫酸把炉气中水分吸收掉。干燥过程实质上也是一个吸收过程，与三氧化硫吸收同属一个单元操作，而且调节方法也是一样的。

3. 干燥用的硫酸浓度，是靠不断引入吸收工序来的高浓度硫酸维持的。多出的硫酸导出直接做成品；或串入吸收工序，由吸收工序再导出硫酸做成品。因此在操作控制上必须实行统一管理，严格控制彼此间的串酸量和产品产量。

但是，炉气净化和三氧化硫吸收毕竟是两个不同目的生产工序。炉气净化的目的，就是要把炉气中的有害于硫酸生产和影响成品质量的杂质如矿尘、砷、氟等清除到规定指标，使炉气变成干净的气体以满足转化工序和成品质量的要求。三氧化硫吸收，就是用浓硫酸吸收三氧化硫气体，制造出成品酸。如果是湿法转化流程，就是使硫酸蒸气冷凝为硫酸。

对于用硫磺为原料生产硫酸的装置，由于硫磺的纯度高，一般不含有害杂质，在焚硫炉中燃烧生成的二氧化硫气体，可以不经复杂的净化（有的经过简单过滤）而直接送

去转化。干燥与吸收过程则与用硫铁矿制硫酸的流程相似。

所以，为了叙述的方便和防止重复，以后对这两工序的讨论采取了有分有合的办法，并注意保持这两个工序的完整性，以便于从事这两个工序生产和技术工作的同志们参阅。

目 录

引言

第一章 炉气净化原理和基本方法 (1)

第一节 炉气净化目的和指标 (1)

第二节 炉气净化的原则 (5)

第三节 炉气净化原理 (8)

第四节 炉气净化的基本方法和所用主要设备的作用机理及 工艺参数 (28)

第二章 炉气净化的工艺流程 (93)

第一节 普通酸洗流程 (94)

第二节 绝热增湿酸洗流程 (105)

第三节 稀酸洗涤流程 (110)

第四节 热浓酸洗涤流程 (117)

第五节 塔式水洗流程 (123)

第六节 文式管水洗流程 (126)

第七节 干法净化流程 (130)

第三章 设备结构 (132)

第一节 塔设备 (132)

第二节 高速管式设备 (130)

第三节 电滤器 (182)

第四节 贮存和运输设备 (205)

第五节 冷却器 (210)

第六节 酸泵 (215)

第七节 其他过滤器 (237)

第四章 净化工序的操作 (244)

第一节	主要操作控制指标和检测	(244)
第二节	正常操作调节要点	(247)
第三节	开停车操作	(253)
第四节	常见事故的原因分析和处理	(259)
第五节	操作制度	(268)
第五章	污水处理和稀酸利用	(272)
第一节	污水处理和稀酸利用的意义	(272)
第二节	污水处理的方法和原理	(276)
第三节	石灰法处理污水的流程和设备	(287)
第四节	稀酸的回收利用	(293)
第六章	三氧化硫的吸收	(297)
第一节	三氧化硫吸收的基本原理	(297)
第二节	冷凝成酸	(310)
第三节	发烟硫酸的生产	(316)
第四节	液体三氧化硫和65%发烟硫酸的生产	(322)
第五节	电池硫酸的生产	(323)
第六节	干燥与吸收工序的操作调节	(327)
第七节	事故原因分析和处理	(334)
第七章	净化和吸收工序的生产计算	(340)
第一节	净化工序的生产计算	(340)
第二节	吸收工序的生产计算	(351)
第三节	硫酸耗矿定额的计算	(368)
第四节	硫酸生产计算中常用经验数据	(373)
第八章	硫酸的性质和贮存运输	(380)
第一节	硫酸的性质	(380)
第二节	硫酸的品种规格	(392)
第三节	硫酸的贮存	(393)
第四节	硫酸的运输	(395)
第五节	使用硫酸时的注意事项	(402)

第九章 耐硫酸腐蚀的材料	(407)
第一节 硫酸的腐蚀特性	(407)
第二节 耐酸的金属材料	(408)
第三节 耐酸的有机材料	(414)
第四节 耐酸的无机材料	(424)
附录 I 硫酸浓度比重对照表 (以4°C水为基准)	(433)
附录 II 发烟硫酸浓度比重对照表	(439)
附录 III 92.5% 硫酸浓度比重对照表 (以4°C水为基准)	(441)
附录 IV 98% 硫酸比重浓度对照表 (双倍稀释法, 以4°C水为基准)	(445)
附录 V 气体SO ₃ 被水吸收生成发烟硫酸 或 硫酸 (100%) 的吸收反应热	(452)
附录 VI 发烟硫酸的无限稀释热 Δ_{∞}	(452)
附录 VII 硫酸的微分稀释热 $Q_{微}$ 和积分稀释热 $Q_{积}$ (25°C时)	(453)
附录 VIII 发烟硫酸的微分稀释热 $Q_{微}$ 和积分稀释热 $Q_{积}$ (25°C时)	(457)
附录 IX 本书中所用公制单位与法定计量单位的换算	(458)

第一章 炉气净化原理和基本方法

第一节 炉气净化目的和指标

一、炉气净化目的

硫铁矿焙烧炉出来的炉气，除含有大量的氮气（ N_2 ）、二氧化硫（ SO_2 ）和氧气（ O_2 ）外，还含有一些固态和气态的有害杂质。固态杂质有氧化铁（ Fe_2O_3 ）、四氧化三铁（ Fe_3O_4 ）及脉石粉粒，通称矿尘。气态杂质通常有三氧化二砷（ As_2O_3 ）、氟化物、二氧化硒（ SeO_2 ）、三氧化硫（ SO_3 ）、水蒸汽（ H_2O ），还可能含有二氧化碳（ CO_2 ）、一氧化碳（ CO ）和有色金属的氧化物——氧化锌、氧化铜、氧化铝、氧化镍、氧化镉、氧化铋、氧化锑、氧化锡以及汞的化合物或这些金属的硫酸盐。炉气净化的目的就是除掉这些有害杂质。下面着重分析一下矿尘、砷、氟等主要杂质对触媒、设备和成品酸的危害和影响。

1. 矿尘。焙烧炉出口炉气含尘量有的高达300克/标准米³以上，有的只有0.5克/标准米³，它主要随炉型和原料而定。当沸腾炉焙烧含硫30%左右的硫精砂时，炉气中矿尘含量一般在200~320克/标准米³。用块矿炉焙烧25—40毫米块度的硫铁矿，炉气中含尘量一般在0.5克/标准米³左右。溶渣炉（液态吹炼炉）焙烧硫精砂，炉气中含尘量一般在10克/标准米³左右。有色冶炼烟气中含尘量，随熔炼工艺的不同而异，一般在5—300克/标准米³之间。矿尘的危害首先是

会堵塞管道设备，严重者会使生产根本无法进行。其次，它会覆盖触媒表面，使触媒结疤，活性下降，阻力增大，转化率降低。再其次，矿尘进入成品酸使酸中杂质质量增高，颜色变红或变黑，影响成品酸质量。

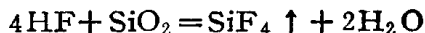
2. 砷。砷在炉气中是以三氧化二砷形态存在的。炉气中含砷量的多少与原料含砷量和焙烧的工艺条件有关。三氧化二砷是危害触媒最严重的毒物，也影响成品酸质量。

三氧化二砷能在触媒表面生成不挥发的五氧化二砷 (As_2O_5)，覆盖触媒表面使转化率降低。在温度低于 550°C 时，触媒被砷饱和后，转化率下降到某一水平时继续通入含砷的炉气，转化率就不再继续下降。例如某一个小型接硫工厂，进转化器的炉气含砷量 30 毫克/标准米³ 左右，半年后转化率从 95% 下降到 86%，并稳定在这一水平。当温度高于 550°C 时，砷的氧化物则与五氧化二钒生成挥发性的化合物 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ ，使触媒中的钒含量降低。挥发物在后面几段触媒层中凝结下来，形成黑色硬壳，使阻力增大，转化率显著下降。例如某一冶炼厂，炉气中砷含量比较高，有时高达 100 毫克/标准米³ 以上，不到半年时间一段触媒严重失钒，钒含量降到 0.6%，触媒呈白色。而第三、四段钒含量却大量增加，黑色硬壳中的砷含量高达 30% 左右。

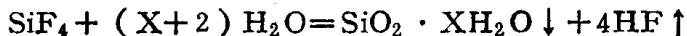
砷进入成品酸会使硫酸在工业上的应用范围受到限制，即使制成磷肥施入土壤中，时间长了也会导致作物中砷含量增高(原粮中砷不允许超过 1ppm，如土壤中砷大于 20ppm，原粮中砷就可能超过这个指标)。所以，炉气中的砷必须净除。

3. 氟。原料中的氟化物经焙烧后一部分进入炉气中。进入炉气中的氟大部分以氟化氢的形态存在，小部分以四氟

化硅的形态存在。氟化氢与二氧化硅（ SiO_2 ）会起化学反应生成四氟化硅（ SiF_4 ）：



四氟化硅遇水后又会反应放出氟化氢：



所以氟化氢是腐蚀塔内瓷砖、填料瓷环和破坏触媒载体（硅藻土的主要成分是二氧化硅）的严重毒物。氟进入成品酸也会影响硫酸的用途。因此，对炉气中氟的净除应该是越干净越好。

4. 水分。水分本身对触媒无毒害作用，所以有湿法转化——冷凝成酸的流程。但是在一般制酸过程中炉气都经干燥除水后进入转化系统，并严格控制炉气中的水分含量指标。这主要有几个原因：（1）水分会稀释进入转化系统之前的酸沫和酸雾，会稀释沉积在设备和管道表面的硫酸，造成腐蚀。（2）水分含量增高，会使转化后的三氧化硫气体的露点温度升高，在低于三氧化硫气体露点温度的设备内，都会有硫酸冷凝出来，温度高和浓度不定（接近100%或含有游离 SO_3 ）的硫酸对设备有强烈的腐蚀作用。（3）三氧化硫会与水蒸汽结合成硫酸蒸气，在换热降温过程中以及在吸收塔的下部有可能生成酸雾，酸雾不易被捕集，绝大部分随尾气排出，排气筒便会逸出白烟，不但使硫的损失增大，更重要的是污染了环境。因此，在实际生产中控制水分指标比控制酸雾指标更加重要。

5. 三氧化硫。炉气中的三氧化硫含量一般在0.03—0.3%之间。随着炉气温度的降低，三氧化硫会与水蒸汽结合生成硫酸蒸气，继而冷凝生成酸雾。首先，酸雾因受机械力（惯性力和离心力等）的作用，沉积在管道及设备壁上或凝聚成

较大的颗粒——酸沫，酸沫也更易聚集于管道和设备壁上，从而产生腐蚀。其次，三氧化二砷、二氧化硒、矿尘等杂质常成为酸雾雾滴的核心，与酸雾一起进入触媒层中，引起触媒中毒或覆盖触媒表面，使触媒层结疤、阻力增大，转化率下降。所以，在湿法净化过程中应当尽可能把酸雾除净。如果改变工艺条件，使三氧化硫不形成酸雾或少形成酸雾，则危害性要比上述的情况小。例如干法净化流程和热浓酸洗流程等。

除上述各主要的杂质外，炉气中还有其它的一些杂质，也应尽可能除去。

二、炉气净化指标

从上述各项杂质的危害来看，炉气净化的程度愈高愈好，也就是说经过净化后炉气中的杂质含量愈低愈好，事实上却受以下两个因素所制约：

(1) 炉气净化越彻底，往往净化流程越复杂，设备投资和操作费用会越多，这必然受到经济条件的限制。

(2) 炉气净化要彻底，必然要用先进的工艺和高效的设备，这直接受到硫酸工业的设计、制造和操作技术水平的限制。也受到整个国家的工业发展水平和技术水平（如材料、仪表等）的限制。

因此，我国和世界一些国家从实际情况出发，根据各种流程的具体特点和条件规定了净化指标，并不断地进行修改，使之臻于完善，总的趋势是要求愈来愈严格。目前，我国执行的指标如下（在二氧化硫鼓风机出口测定点）：

水分		<0.1克/标准米 ³
酸雾	一级电除雾	<0.03克/标准米 ³
	二级电除雾	<0.005克/标准米 ³

	热浓酸洗	<0.05 克/标准米 ³
	其它流程	<0.035 克/标准米 ³
尘	湿法净化	<0.002 克/标准米 ³
	干法净化	<0.005 克/标准米 ³
砷		<0.001 克/标准米 ³
氟		<0.003 克/标准米 ³

近十年来国内外对水分、酸雾和尘指标，都在进一步降低。日本、联邦德国控制的指标是：水分 $0.05—0.1$ 克/标准米³，酸雾 <0.005 克/标准米³，尘 <0.001 克/标准米³。我国也有些硫酸厂把水分指标从 0.1 克/标准米³降到 0.05 克/标准米³，把酸雾指标由 0.03 克/标准米³改为 0.005 克/标准米³，尘的指标控制在“痕迹”……。由于净化指标的改善，设备使用寿命增长了，工艺管道堵塞现象减轻了，触媒活性下降和钒的损失减小了，各设备、管道阻力的上升速度减慢了，所以系统大修间隔期逐步由过去的一年延长到两年、三年、四年和五年，从而显著地提高了硫酸生产的经济效益，减轻了污染。

第二节 炉气净化的原则

炉气中的杂质在高温下一般以气态和固态两种形态存在，当温度降到一定程度后则以固态、液态和气态的三种形态同时存在。它们的颗粒大小相差很大，有的颗粒直径在 1000 微米，有的在 1 微米以下。所以要采用不同的净化方法才可使炉气达到净化的要求。

炉气净化主要指的是将固态或液态悬浮颗粒从气体中分离出去(或称气悬微粒的分离)。炉气的干燥则是用浓硫酸吸收炉气中的水分。在物理化学中把液体或固体物质分散在气体中的分散系统称为气溶胶。各种气溶胶粒子的大小可以从

1000微米（1毫米）到0.01微米之间。因此，炉气净化的内容也可以称作气溶胶粒子的分离。

当炉气中悬浮颗粒较大时，粒子受重力作用，很容易从气流中自然沉降下来而分离。如对100微米以上的大粒子的分离，一般采用惯性分离器或沉降室。

粒子越小，自然沉降的速度就越慢，靠自然沉降分离需要庞大的设备。为了加快粒子的沉降，可以使气流作回转运动，利用离心力使粒子从气流中分离出来（俗称甩出来），最常见的是各种形式的旋风分离器。悬浮粒子越小，就越需要加速气流运动的速度，以使产生较大的离心力，将悬浮粒子分离掉。气流旋转的半径越小，粒子所受的离心力越大，所以希望把旋风分离器的直径做小些。但是一般工业用的旋风分离器，由于气量大和考虑到阻力，不可能做得很小，因此旋风分离器一般只能分离掉10—100微米的粒子。实践证明，小于10微米的粒子采用工业旋风分离器来分离，其效率是非常低的。为了分离这样小的粒子可使气体快速绕流过一些障碍物（固体纤维或液体），在绕流时气体转弯的半径很小，粒子便可得到比在旋风分离器内大得多的离心力，即可从气流中甩出来。有一些粒子则可被截留在障碍物的表面；另一些粒径比较小的粒子如 <1 微米的，由于直径小，质量轻，碰撞和截留分离的效率都很低，但由于气体分子对它连续而不规则的碰撞，即产生显著的布朗运动（即粒子产生游移不定的曲折运动），达到障碍物的表面而被捕集，这一作用与气体的分子扩散作用相似，所以也称扩散分离（惯性碰撞、截留和扩散分离的作用详见后面图1—10所示）。清除这样粒径范围的杂质，我们一般采用各种洗涤塔、洗涤器、碰撞分离器和过滤器等。

粒径小于2微米到0.01微米的杂质要靠更强大的外力作用才能从炉气中分离出来。最常用的办法是使炉气通过高压电场，让粒子带上电荷，被电力牵引到沉淀极上，从而使杂质由炉气中分离出来。所用的设备为各种类型的电滤器（电除尘器和电除雾器）。另一种采用较多的办法是，让炉气以高速流经几十至几百微米大小的障碍物，使粒子获得很大的离心力，从而被甩出来，再经凝聚长大被障碍物捕集。这种方法所采用的设备如配有旋风除沫器的文氏管和复喷复挡等。粒径小于0.01微米的杂质，已渐渐接近分子的大小，它的运动规律和气体分子相似。它有极大的运动速度，有自身进行扩散的能力，因此就可利用分子扩散传递的规律来进行分离，所以一般用吸收和吸附的方法可把杂质粒子分离。炉气净化中最常见的硫酸干燥塔，便是用浓硫酸吸收水蒸汽分子（水蒸汽分子在与硫酸接触时扩散进入硫酸中），达到炉气脱水干燥的目的。运用扩散这一方法分离混合气体中某些组分的例子是非常多的，如三氧化硫吸收、尾气回收等。

在生产上，我们一般根据气体中含杂质颗粒的大小和生成的原因而分别叫它为尘和烟雾。用机械的办法将固体或液体的微粒分散于气体中的，粒径比较大而且肉眼又能看得见的，我们就叫做尘粒或液滴。粒径很小，肉眼看不见的粒子叫烟或雾。粒径在5微米以上的，工业上定为尘；粒径在5微米以下的通称为烟雾。我们常见到的尘和烟雾的微粒直径列于表1—1。

从上面的叙述中我们可以归纳出炉气净化的原则有以下三点：

（1）炉气中悬浮微粒的粒径分布很广，在净化过程中

表1—1 尘和烟雾的微粒直径

名 称	微粒直径, 微米	名 称	微粒直径, 微米
煤 烟	5—100	香烟烟雾	0.2
水泥粉尘	40	大气尘埃	~0.5
硫铁矿粉尘	0.1—70	大 气 雾	2—15
面粉粉尘	15—20	硫 酸 雾	0.1—10

应分级逐段地进行分离, 先大后小, 先易后难。

(2) 炉气中悬浮微粒是以气、固、液三态存在的, 质量相差很大, 在净化过程中应按微粒的轻重程度分别进行, 要先固、液, 后气(汽)体, 先重后轻。

(3) 对于不同大小粒径的粒子, 应选择相适应的有效分离设备。设备的分离效率一定要和所分离的粒子大小联系起来考虑, 否则是没有实际意义的。

第三节 炉气净化原理

一、炉气中的杂质在净化过程中的相互关系

在生产中通常首先将炉气中的矿尘分离掉。这是因为: 一是在炉气所含杂质中矿尘含量最多, 不首先除净将会影响其它杂质的净化。二是从炉气中各种杂质的粒径大小来看, 矿尘的颗粒比较大, 大量的矿尘是属于机械破碎的较粗(1—70微米)的粒子。由热过程和化学过程所产生的小于1微米的细矿尘只是少量的, 但与炉气杂质中的气体组分砷、氟等相比它还是大得多的, 因此矿尘比较容易除净。根据前节所阐述的原则, 应先清除炉气中的矿尘。

如果炉气中不含或含有较少的砷、氟等杂质, 或触媒能

耐砷、氟等杂质，同时成品酸能允许含有较多量的砷、氟等杂质时，则炉气可在高温和干的条件下经过一系列的除尘设备，使矿尘含量达到一定指标后直接进入转化器，这便是所谓干法净化流程。

焙烧硫铁矿的炉气，往往含砷、氟较高，对成品酸一般又是严格控制砷、氟含量的，加上耐砷、氟的触媒目前还未完全过关并对砷、氟含量有一定限制，所以现在我国和世界各国仍较多地采用将炉气进行洗涤净化的传统流程，并在不断地改进和发展。这种方法不需要预先把矿尘清除得很干净，因为在洗涤三氧化二砷、氟化物等杂质的同时，还能进一步把残存的矿尘除掉。由于在洗涤时炉气温度骤然下降，三氧化硫气体便会与水蒸汽结合成硫酸蒸气并形成酸雾（一般在炉气温度降低到190—240°C的范围便会开始生成酸雾）。三氧化二砷和二氧化硒也会在洗涤时因突然冷却，来不及被洗掉而成为微小的晶体颗粒悬浮在炉气中。

表1—2 不同温度下炉气中三氧化二砷和二氧化硒蒸气的

饱和含量（由饱和蒸汽压数据算得）

温 度, °C	250	200	150	125	100	75	50
三氧化二砷含量 克/标准米 ³	124	7.9	0.28	0.037	0.0042	0.00031	0.000016
二氧化硒含量 克/标准米 ³	175	13	0.53	0.082	0.001	0.00088	0.000044

从表1—2中可以看出，如果炉出口气体中含有三氧化二砷0.05克/标准米³、二氧化硒0.001克/标准米³，当炉气经第一洗涤塔（又称冷却塔）被骤冷至75°C，炉气中三氧化二砷