

第1輯

硫酸译丛

南京化学工业公司設計研究院編

中国工业出版社

1.1

1

1

TG 111.1

11/1

硫 酸 譯 丛

第 一 輯

南京化学工业公司設計研究院編

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

· 中 国 工 业 出 版 社

硫 酸 譯 丛

第 一 輯

南京化学工业公司設計研究院編

✱

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樓)

中国工业出版社出版 (北京佟閣廟路丙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 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $4^{13/16}$ · 字数122,000

1962年12月北京第一版 · 1965年6月北京第二次印刷

印数739—1,598 · 定价(科六)0.75元

✱

统一书号: 15165·1904 (化工-153)

編者說明

为了我国硫酸工作者及时了解国外硫酸工业技术进展情况以作为工作上的参考，俾便迅速推进我国基本化学工业的发展，我們特編輯了此譯丛。在本輯內共收入了十一篇文章，其中大部分是发表在苏联的刊物上的。由于我們对此工作缺乏經驗，因此在选材上不够系統，同时在結合我国目前的实际需要上，可能还有不足之处。这些缺点今后将逐步改进。另外，由于我們的水平低，時間仓促，翻譯上的錯誤在所难免。我們迫切希望讀者提出意見和要求，以便在第二輯中改进。

本譯丛由南京化学工业公司設計研究院組織譯校，后又承赵增泰同志对第 1、2、3 等三篇，金汉钟同志对第 4、5 等两篇，苏宝康同志对第 6 篇，顧楠同志对第 7、8、9、10 等四篇，穆伟森、曹为超同志对第 11 篇作了校訂。

南京化学工业公司設計研究院

目 录

編者說明	3
1. 接触法硫酸生产中爐气淨化流程的簡化	5
2. 接触法硫酸生产过程中的轉化阶段(第一部份)	19
3. 接触法硫酸生产过程中的轉化阶段(第二部份)	33
4. 关于催化剂在流态化层中反应速度的理論	44
5. 在多相催化过程中流态化层方法的应用	60
6. 二氧化硫在固定床和流动床反应器中催化氧化动力 学的比較	80
7. 硫酸生产的自动化	96
8. 接触法硫酸生产自动化的方法	117
9. 关于接触法硫酸生产的自动化	133
10. 接触法硫酸生产自动化的几个問題	138
11. 水噴射洗滌器的基本实验	144

TG 111.1

11/1

硫 酸 譯 丛

第 一 輯

南京化学工业公司設計研究院編

· 中 国 工 业 出 版 社

硫 酸 譯 丛

第 一 輯

南京化学工业公司設計研究院編

✱

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樓)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙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 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $4^{13/16}$ · 字数122,000

1962年12月北京第一版 · 1965年6月北京第二次印刷

印数739—1,598 · 定价(科六)0.75元

✱

统一书号: 15165·1904 (化工-153)

編者說明

为了我国硫酸工作者及时了解国外硫酸工业技术进展情况以作为工作上的参考，俾便迅速推进我国基本化学工业的发展，我們特編輯了此譯丛。在本輯內共收入了十一篇文章，其中大部分是发表在苏联的刊物上的。由于我們对此工作缺乏經驗，因此在选材上不够系統，同时在結合我国目前的实际需要上，可能还有不足之处。这些缺点今后将逐步改进。另外，由于我們的水平低，時間仓促，翻譯上的錯誤在所难免。我們迫切希望讀者提出意見和要求，以便在第二輯中改进。

本譯丛由南京化学工业公司設計研究院組織譯校，后又承赵增泰同志对第1、2、3等三篇，金汉钟同志对第4、5等两篇，苏宝康同志对第6篇，顧楠同志对第7、8、9、10等四篇，穆伟森、曹为超同志对第11篇作了校訂。

南京化学工业公司設計研究院

目 录

編者說明.....	3
1. 接触法硫酸生产中爐气净化流程的簡化.....	5
2. 接触法硫酸生产过程中的轉化阶段(第一部份).....	19
3. 接触法硫酸生产过程中的轉化阶段(第二部份).....	33
4. 关于催化剂在流态化层中反应速度的理論.....	44
5. 在多相催化过程中流态化层方法的应用.....	60
6. 二氧化硫在固定床和流动床反应器中催化氧化动力 学的比較.....	80
7. 硫酸生产的自动化.....	96
8. 接触法硫酸生产自动化的方法.....	117
9. 关于接触法硫酸生产的自动化.....	133
10. 接触法硫酸生产自动化的几个問題.....	138
11. 水噴射洗滌器的基本实验.....	144

1. 接触法硫酸生产中炉气净化流程的简化

技术科学博士 А. Г. 阿美林

(Я. В. 薩莫依洛夫肥料和农药研究所)

在接触法硫酸生产中，当使用含砷原料生产时，净化工段是很难掌握的，要求操作人员集中注意力来进行控制。很多工厂的轉化器进口气体中的酸雾和砷含量都不合工艺规范所规定的标准。

爐气净化过程的实验室和中间試驗以及对生产厂净化工段調查的結果都証明了：改变工艺规范和对設備稍加变动，可使現有净化工段的操作指标大大地改善，并且能够进一步保証，当轉化部分生产能力增大时，使气体仍能清淨到必要的程度。

在接触法硫酸生产的爐气净化中，对于爐气里的主要杂质：三氧化硫、三氧化二砷和二氧化硒，其物理-化学过程的实质是相同的。但是因为在爐气中由三氧化硫形成的硫酸蒸汽含量比三氧化二砷和二氧化硒含量大数十倍甚至百倍，所以在本文中，只针对硫酸蒸汽进行一系列的討論。因为这里所得到的結果，对砷和硒的氧化物来講同样是正确的。当涉及到只和三氧化二砷或二氧化硒有关的问题时，則加以适当的說明。

用使杂质雾化的方法来净化炉气

尽管使杂质雾化来净化爐气的方法繁复并且成本高，但是它得到了最广泛的采用，因为它可以保証高度的净化效率。現代接触法硫酸生产的净化工段流程示如图 1。溫度約 400°C 左右的爐气送入第一洗滌塔，用溫度低于 100°C 的稀硫酸（60~75%）噴淋。在这样的条件下气体被急剧地冷却，形成蒸汽的高度过饱和⁽¹⁾，因而大部分蒸汽于空間冷凝成雾。

雾的分离和一般气溶胶一样，具有一定的困难，雾滴直径越

小，則越难分离。因此，在淨化工段中应創造条件，保証在第一洗滌塔形成的雾滴增大。雾滴的增大受三个因素的影响：即硫酸蒸气在雾滴上冷凝，雾滴的凝聚和雾滴再吸收水蒸汽。

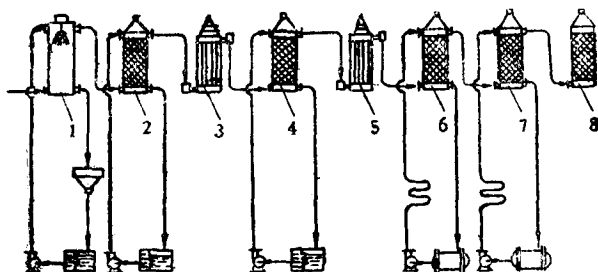


图 1 現代接触法硫酸生产的淨化工段流程图

1—第一洗滌塔；2—第二洗滌塔；3—湿式电滤器；4—增湿塔；
5—湿式电滤器；6、7—干燥塔；8—液沫捕集器

以該流程淨化爐气时，第一洗滌塔中硫酸蒸气的平衡压力（低于0.001毫米水銀柱）只有送入的爐气中硫酸蒸气压力（約3毫米水銀柱）数千分之一。这样，于空間冷凝后气体中仅剩下很少的硫酸蒸气，这些硫酸蒸气完全冷凝在雾滴上对雾滴的大小并没有重要影响。

为了說明由于雾滴的凝聚而使雾滴增大，我們采用如下条件：炉气中硫酸蒸气的含量 $q=14$ 克/标准米³；第一洗滌塔噴淋酸的浓度 $C_1=75\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ；增湿塔噴淋酸的浓度 $C_3=5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ；第一洗滌塔和增湿塔噴淋酸的重度相应为 $r_1=1.67$ 及 $r_3=1.025$ 克/厘米³；气体在第一和第二洗滌塔中的停留时间—— $\tau_1=\tau_2=16$ 秒；雾滴的最初直径 $d_0=10^{-7}$ 厘米；凝聚系数⁽²⁾ $K=3\sim 6 \times 10^{-10}$ 厘米³/秒。

在1厘米³体积中雾滴的最初数量：

$$n_0 = \frac{q \times 10^2}{C_1 r_1 \frac{\pi d_0^3}{6} \times 10^6}$$

$$= \frac{14 \times 10^3}{75 \times 1.67 \times \frac{3 \cdot 14}{6} \times (10^{-7})^3 \times 10^6} = 2.1 \times 10^{16}$$

按斯莫盧霍夫斯基 (Смолуховский) 方程式确定經過一段時間 τ 后的霧滴數量為：

$$n\tau = \frac{n_0}{1 + n_0 K \tau}$$

當 $\tau = 1$ 秒時，則得：

$$n_1 = \frac{2.1 \times 10^{16}}{1 + 2.1 \times 10^{16} \times \frac{3}{6} \times 10^{-10} \times 1} = 1.67 \times 10^9$$

經1秒鐘后霧滴直徑等於：

$$d_1 = d_0 \sqrt[3]{\frac{n_0}{n_1}} = 10^{-7} \sqrt[3]{\frac{2.1 \times 10^{16}}{1.67 \times 10^9}} \\ = 2.32 \times 10^{-5} \text{ 厘米}$$

表中列舉了以各種 τ 值計算出的結果：

由於凝聚使霧滴直徑增大的數值

時間 τ (秒)	1 厘米 ³ 體積中霧 滴 數 量 n	凝 聚 系 數 ⁽²⁾ $K \times 10^{10}$ (厘米 ³ /秒)	霧 滴 直 徑 d (厘米)
0	2.1×10^{16}	6	10^{-7}
1	1.67×10^9	4	2.32×10^{-5}
10	2.37×10^8	3.5	4.45×10^{-5}
16 ^①	1.58×10^8	3.5	5.05×10^{-5}
32 ^②	8.4×10^7	3.2	6.2×10^{-5}

① 第一洗滌塔出口。

② 第二洗滌塔出口。

從表中的數據可以看出：在第一洗滌塔中凝聚過程是有很大意義的，而在第二洗滌塔中，凝聚使霧滴直徑增大得不多。在濕式電濾器和增濕塔中霧滴直徑增加得更少，這是由於大部霧滴（90～95%）都已在第一級電濾器中沉降下來，因此就降低了凝聚的

效应。

本净化流程里，依次在第二洗涤塔中用稀硫酸，在增湿塔中用更稀的硫酸处理炉气，这样就給由于吸收水蒸汽而增大雾滴直径創造了有利条件。至于靠吸收水蒸汽增大雾滴直径的程度，可以根据雾滴中酸的浓度判断。从实践中得知，雾滴中酸的浓度与塔中噴淋酸浓度相近似。因此，第一洗涤塔气体出口处的雾滴体积为 V_1 在增湿塔中增大到体积 V_3 ，而酸的浓度从 C_1 降低到 C_3 。这时在雾滴中硫酸含量是不变的，因为 $V_1 r_1 C_1 = V_3 r_3 C_3$ 。根据上述等式可以求出雾滴在增湿塔中直径增大的尺寸，采用上述条件則得：

$$d_3 = d_1 \sqrt[3]{\frac{C_1 r_1}{C_3 r_3}}$$

$$= d_1 \sqrt[3]{\frac{75 \times 1.67}{5 \times 1.025}} = 2.9 d_1 = 1.84 \times 10^{-4} \text{ 厘米}$$

这样，雾滴直径約增大两倍，它对雾滴的分离过程有很大影响，因为在电场中雾滴运动速度随着其直径的增大而增长⁽³⁾。

在一些外国的工厂中，用靠吸收水蒸汽的方法使雾滴加大。在第一洗涤塔和第一段湿式电滤器后使气体在列管式气体冷却器中冷却，在冷却器中气体內的大部分水蒸汽冷凝出来。当气体净化过程采用这样的形式时，建設投资和經营費用均降低，因为列管式冷却器比塔便宜并且简单。除此之外，由于气体和水在列管式冷却器中流速大，保证了較高的传热系数，使洗涤工段中总的冷却面积减少。

第一洗涤塔中所生成的雾滴，即使不使其預先加大，实际上在电滤器中也可完全除去，但是要做到这一点必須用容量很大的电滤器。在这种情况下，炉气的净化过程可以采用数量較少的用浓硫酸噴淋的塔。

根据上述原理提出的各种净化过程的簡化流程（从流程中去掉增湿塔，有时也去掉第二洗涤塔，将气体的净化和干燥过程联

合在一起等等)都有实际意义,因为这样可减少设备数目,降低流体阻力,简化操作管理等等。但是由于在这种情况下雾滴很小,电泳器的容量增大,所以必须用经济核算来证实采用哪一种简化流程较为合理。

例如:如果第二洗涤塔采用浓度为40%的硫酸,在净化工段的流程中没有增湿塔,那么重复以上所得的推论,电泳器气体入口处的雾滴直径则为:

$$d_2 = \sqrt[3]{\frac{C_1 r_1}{C_2 r_2}} = 6.2 \times 10^{-5} \sqrt[3]{\frac{75 \times 1.67}{40 \times 1.3}} \\ = 0.83 \times 10^{-4} \text{ 厘米}$$

因此,在这种情况下,雾滴直径只为有增湿塔时的 $\frac{1}{2.1}$,雾滴在电场中的运动速度大大降低,因而为使雾滴全部除掉,气体在电泳器中停留时间要相应增长^[3]。

图2为接触法硫酸生产中最简单的流程之一,在该流程中把杂质转化成雾状以使气体净化^[4]。气体的净化和干燥过程是在同一用浓硫酸喷淋的洗涤塔中进行的,送去喷淋的浓硫酸来自一水化合物硫酸吸收塔循环系统。由于炉气的快速冷却,形成细分

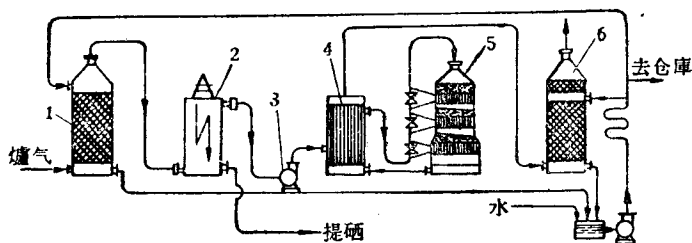


图2 气体在一个塔内净化的接触法硫酸生产流程图

1—洗涤塔; 2—铸铁电泳器; 3—鼓风机; 4—热交换器; 5—转化器; 6—水硫酸吸收塔

散的雾，为了把雾分离出来，需要采用容量大的电滤器。但是在这种条件下可以采用較便宜的鑄鉄电滤器，同时整个流程简单。可以預期在某些情况下这种流程在經濟上将比現行流程具有优越性。

此时所制得的硫酸均含有砷以及炉气中其他的杂质，但是用它来生产肥料时，这沒有多大关系。当具有两套并列的轉化系統生产时，两个淨化工段的污酸送到一个系統的吸收工段，而第二系統則用于生产純淨硫酸。当只有一套轉化系統的情况下，在电滤器后安装干燥塔并使洗滌酸本身独立循环，也可以保証生产純淨硫酸。如果要生产发烟硫酸，必須在流程中考虑装設发烟硫酸吸收塔及相应的輔助設備。

使用杂质在表面冷凝(吸收)的方法淨化炉气

虽然蒸气在表面冷凝成雾的可能性早已肯定了，但是長時間缺乏可以确定形成雾的最初条件和拟制預防措施的数据。現在，雾形成的基本理論在文献中闡述得很确切^[5]，根据这种基本理論可得出結論：当气体中蒸气的过飽和度达到临界值的情况下蒸气便在空間冷凝并形成雾。蒸气的过飽和度以蒸气压与飽和蒸气压之比表示。因此，当从爐气中分离硫酸蒸气时，为了防止雾的生成，表面冷凝过程必須在这样的条件下进行，即使硫酸蒸气的过飽和度低于临界值。

很多建議中闡明了在不形成雾^[7]的条件下淨化爐气，但是根据經濟的要求都是不能付諸實現的，因为蒸气冷凝的計算結果^[8]和实际数据表明：淨化爐气时需要高度冷凝，只有在很多設備串联，气体溫度在这些設備中漸次降低时才能达到要求。

在有些情况下可以不要求气体高度淨化，因为水蒸汽和硫酸蒸气对釅催化剂沒有有害影响，而在轉化器前气体中允許含有少量的砷^{[1][6]}(0.2~0.3毫克/米³)。这就成为示于图3流程的理論基础。爐气于鼓泡式設備或填充塔中用浓度为93~95%的硫酸在溫度为150~200°C的条件下处理。在这样的条件下，大部分三

氧化二砷和二氧化硒被分离出去，而水蒸汽和硫酸蒸汽只部分冷凝。残留在气体中的杂质均为蒸气状态，因为在以上条件下完全不生成雾。二氧化硒易溶于浓硫酸中并且不被二氧化硫还原。当进一步稀释硫酸（净化工段聚积的）及用二氧化硫处理它时，二氧化硒被还原成金属硒，然后在沉淀槽中沉淀。经洗涤塔后的气体中将含有大量水蒸汽，因此，当气体在发烟硫酸吸收塔中冷却时就生成雾。为了把雾除掉，在系统的末端必须考虑装设一多孔过滤器或电滤器。

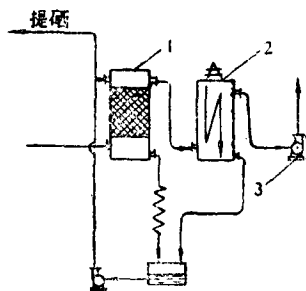


图 3 用热硫酸喷淋的单塔净化工段流程图

1—洗涤塔；2—电滤器；3—鼓风机。

用在表面和空间冷凝杂质的方法净化炉气

当上述两个净化炉气的方法结合使用时，净化工段可以得到最好的技术经济指标。按此在康斯坦丁诺夫斯基化工厂中建立了试验性的转化系统，并且已经操作两年多了。根据这里的最近数据，硫酸雾的含量低于 0.001 克/米³，而砷含量约为 0.1 毫克/米³。

在康斯坦丁诺夫斯基化工厂试验的简化流程中，以及根据上述净化方法可能提出的其他流程中，气体净化过程可分为四个阶段。在第一阶段中，在高温（ $100 \sim 150^{\circ}\text{C}$ ）下，用浓硫酸处理炉气，使蒸气状态的杂质在硫酸表面冷凝（吸收），但并不生成雾。在第二阶段中，喷淋酸温度降低，因此，剩余的蒸气状态的杂质在空间冷凝而形成雾。在第三阶段中，将气体中的雾除掉。最后阶段和一般的流程一样，用浓硫酸干燥气体。

第一阶段操作可在各种形式的设备中进行，在上述条件下，用一个洗涤塔或者有一块塔板的鼓泡塔均可分离约 90% 的硫酸蒸气。大约可捕集同样比例的三氧化二砷和二氧化硒。水蒸汽约分

离出50%，因为在第一阶段操作过程的高温下，浓硫酸液面上的水蒸汽压力很高。

第一及第二洗涤塔喷淋酸的浓度和温度是互相关联着的〔1〕。因此在实际条件下，对所介绍的净化工段（以及其他没有增湿塔的净化工段）的工艺条件的调节必须使第一和第二洗涤塔喷淋酸维持规定温度。这时，严格地按照喷淋酸温度及炉气成分确定送去喷淋这些塔的硫酸浓度。按照温度调节工艺条件是很简单的，是这个流程的主要优点，尤其当考虑到操作过程自动调节的可能性时更为显著。

在所研究的过程中，当蒸气最大过饱和度和超过临界值不多时，可得到粗分散的雾。因此，在第一阶段操作过程中生成少量的雾，不但不会使气体净化过程的操作恶化（因为在电滤器中或任何其他除雾设备中大的雾滴容易沉降），而且具有某些好的作用，即：当进一步冷却气体时，杂质在雾滴的表面上冷凝下来。

从上述各点证明：在第二阶段中，处理气体所用的硫酸温度为决定净化工段操作的最重要指标，因为雾的形成过程，雾滴大小以及酸的浓度都取决于此温度。在这种情况下酸的浓度是固定的（如果不从吸收工段补充酸）。提高洗涤塔喷淋酸温度具有下列主要优点：

1. 大部分三氧化硫、三氧化二砷和二氧化硒被喷淋酸吸收而不形成雾。
2. 不需从吸收工段补充酸，而能够在净化工段中使酸维持较高浓度。
3. 雾滴（当有雾生成时）直径大，易于在后面的设备中除去。
4. 保证达到很高的脱硒效率。

在生产的条件下，在气体净化的第一阶段中有时不可能把酸的温度提高到上述数值。在这样的情况下，为了使酸的浓度维持得足够高，必须从吸收工段补充一部分酸到净化工段，并且增大