

81.221
248

冶炼烟气制酸

《冶炼烟气制酸》编写组

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书内容包括概论、冶炼烟气的产生及硫酸的性质与用途、烟气的净化、二氧化硫转化、三氧化硫吸收与硫酸蒸汽的冷凝、防腐材料等六章，各主要章节均附有冶炼烟气制酸工厂采用的操作规程。书末附有分析方法、触媒测定方法、硫酸设计生产中的有关经验数据和图表。

本书适合冶炼制酸的生产工人阅读使用，也可供有关技术人员、领导干部、管理人员以及学校师生参考。

参加本书编写的主要人员有：彭克诚、蔡德玉、孟宪彬、于永生、沙业汪、王嘉祥等。

冶 炼 烟 气 制 酸

《冶炼烟气制酸》编写组

(限国内发行)

*

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 12 1/8 字数 265 千字

1977年9月第一版 1977年9月第一次印刷

印数00,001~4,100册

统一书号：15062·3283 定价(科二) 0.83元

毛主席语录

阶级斗争是纲，其余都是目。

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

随着我国有色冶金工业的迅速发展，冶炼中产生的二氧化硫烟气越来越多。这种烟气中的二氧化硫既是一种有害气体又是生产硫酸的主要原料。若能将它回收，并用来制酸，不但可以消除它的危害，还能为国家提供大量的化工原料——硫酸。因此，合理解决冶炼烟气的综合利用，对于加速我国社会主义建设，有重要的意义。

我国无产阶级专政的社会主义制度，为综合利用冶炼烟气及防止其危害创造了最优越的前提条件和提供了根本保证。解放以来，特别是无产阶级文化大革命以来，有色冶炼战线上的广大职工，在毛主席无产阶级革命路线的指引下，以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，认真贯彻**独立自主、自力更生**的方针，在大力发展有色金属生产的同时，大搞综合利用，使冶炼烟气制酸得到了蓬勃的发展，并积累了很多宝贵的经验。

为了适应我国有色冶金工业发展的新形势，促进冶炼烟气制酸工业进一步的发展，冶金部在石油化工部的大力协助下，从一九七二年底到一九七四年初，共举办了四期以工人为主、有干部和技术人员参加的冶炼烟气制酸训练班。在训练班上，通过以总结我国冶炼二氧化硫烟气制酸的生产实践经验为主，并适当收进一些国外资料编写成冶炼烟气制酸培训班讲义。本书是冶金部委托南京化学公司研究院负责，与葫芦岛锌厂、白银有色金属公司、南京化学公司设计院等单位老工人、干部和技术人员，在冶炼烟气制酸培训班讲义的

32892

I

基础上编写而成的。在编写过程中，为使本书更能反映目前国内冶炼烟气制酸的实际情况，除听取了培训班部分学员意见之外，初稿还征求过有关工厂和部门的意见，并作了多次修改。由于我们学习毛泽东思想不够，水平有限，书中缺点错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

一九七六年五月

I

目 录

第一章 概论	1
第一节 冶炼烟气的利用及其特点	1
一、冶炼烟气利用的目的和意义	1
二、冶炼烟气的特点	3
三、强化冶炼烟气制酸的主要途径	4
第二节 冶炼烟气制酸概况	5
一、冶炼工艺简述	5
二、冶炼烟气制酸的流程	7
第三节 低浓度烟气的处理	12
第二章 烟气产生的情况、硫酸的性质和用途	13
第一节 冶炼过程中烟气的产生情况	13
一、沸腾炉	13
二、烧结机	14
三、鼓风炉	24
四、闪速炉	27
第二节 硫酸的性质和用途	28
一、硫酸的组成	28
二、硫酸的性质	30
三、硫酸在国民经济中的作用	36
第三章 烟气的净化	39
第一节 杂质的危害及净化的要求	39
第二节 烟气净化的原理	42
第三节 干式收尘过程及其设备	43
一、旋风除尘器	44
二、电收尘器	52

第四节	烟气净化的传统流程	76
一、	三塔两电酸洗流程(旧鲁奇式流程)	77
二、	其它的湿法净化流程	83
第五节	烟气净化的新型流程	87
一、	新型水洗流程——三文一器流程	87
二、	热浓酸洗涤净化流程	90
三、	干法净化流程	93
第六节	净化工序的主要设备的结构及其操作条件	96
一、	填料塔	96
二、	电除雾器	101
三、	间接冷凝器	106
四、	泡沫塔	111
五、	冲击洗涤器	116
第七节	烟气的干燥	120
一、	烟气干燥的理论	123
二、	烟气干燥的流程、设备和操作条件	125
三、	串酸过程和计算举例	132
第八节	烟气净化工序的操作	137
第九节	烟气净化岗位的职责	141
第十节	污水处理	144
一、	污水的水源及其危害	144
二、	污水处理的方法和原理	147
三、	污水处理的流程和设备	149
四、	污水处理存在的问题和今后的方向	149
第四章	二氧化硫的转化	152
第一节	转化原理	152
一、	二氧化硫转化反应的特点	152
二、	确定转化反应温度的原则	156
三、	转化率计算	159

第二节	触媒	160
一、	触媒种类	160
二、	钒触媒的性质	161
三、	钒触媒在国内外的发 展 情 况	164
四、	钒触媒催化作用的机 理	167
五、	钒触媒的合理使用和维 护 保 养	169
第三节	转化流程和设 备	170
一、	转化流 程	170
二、	转化设 备	175
第四节	冶炼烟气转化的热 平衡	183
一、	热交换面 积	183
二、	钒触媒用 量	186
第五节	转化工序的操 作	187
一、	转化器的正常操作要 点	187
二、	转化工序开停 车	189
三、	不正常情况的分析和处 理	191
四、	系统开、停 车	195
五、	钒触媒的检查和处 理	196
第六节	转化工序岗位的职 责	198
一、	操作技术指 标	198
二、	转化工序的各项制 度	200
第七节	气体输送及设 备	203
一、	风机的性能及构 造	203
二、	风机工作原 理	206
三、	风机的特性曲线及有关计 算	206
四、	风机的并联操 作	210
五、	风机的使用和维 护	210
第五章	三氧化硫的吸收和硫酸蒸汽冷 凝	214
第一节	三氧化硫的吸收原 理	214

一、吸收过程的原理	214
二、硫酸吸收的情况	215
三、生产发烟硫酸的基本原理	219
第二节 吸收的流程和设备	221
一、生产98%酸的流程、设备和操作条件	221
二、生产发烟硫酸的流程、设备和操作条件	224
三、吸收的设备	226
第三节 冷凝成酸的原理	231
一、硫酸离解反应的平衡	231
二、酸雾的形成	233
三、影响最大过饱和度的因素	237
第四节 冷凝成酸的流程和设备	238
一、冷凝成酸流程	238
二、冷凝设备	245
第五节 干燥-吸收工序的物料衡算	253
第六节 吸收工序的操作	259
一、吸收工序的开、停车	259
二、吸收工序的正常操作要点	260
三、吸收操作不正常情况的分析和处理	265
第七节 干燥-吸收工序岗位的职责	269
一、操作技术指标	269
二、巡回检查制度	270
三、润滑制度	271
四、设备维护保养制度	271
五、安全技术制度	271
第八节 尾气回收	272
一、氨-酸法回收的原理	273
二、生产流程和设备	276
三、尾气回收工序的操作	278

第六章 防腐材料.....	281
第一节 耐酸金属材料.....	282
第二节 耐酸无机材料.....	287
第三节 耐酸有机材料.....	294
附录.....	308
一、气体中含尘量的测定.....	308
二、气体中砷、氟含量的测定.....	313
三、气体中酸雾含量的测定.....	319
四、气体中水分含量的测定.....	323
五、气体中二氧化硫含量的测定.....	326
六、气体中三氧化硫含量的测定.....	330
七、污水和稀酸的分析.....	332
八、硫酸浓度的测定.....	345
九、钒触媒活性的测定.....	346
十、硫酸生产中常用的经验数据.....	350
十一、其他.....	354

第一章 概 论

第一节 冶炼烟气的利用及其特点

一、冶炼烟气利用的目的和意义

在有色金属冶炼过程中，产生大量的含有二氧化硫的烟气。它的危害大致表现在三个方面：

(1) 危害人体健康 大气中二氧化硫浓度常年保持 $0.01\sim 0.02\text{ppm}$ ^①，或一天浓度达到 0.2ppm ，就会影响人体的呼吸机能；常年浓度如果维持在 $0.02\sim 0.03\text{ppm}$ ，或一天为 0.25ppm 时，就会增大心肺病的死亡率。在世界已发生的重大公害事件中，二氧化硫公害所占的比重较大，例如日本四日市的喘息病，其死亡率相当高。

(2) 危害农田森林 当大气中二氧化硫浓度常年为 $0.02\sim 0.03\text{ppm}$ ，或一天浓度为 0.28ppm 时，会使农作物减产，严重时能造成农作物和树木枯黄而死。

(3) 腐蚀金属材料和设备 二氧化硫能加速潮湿的空气对金属材料 and 设备的腐蚀作用。仅美国纽约市一年就有600万吨金属被腐蚀掉了。

此外，大量的二氧化硫放空，也是资源上的损失。

将二氧化硫回收制酸，不仅消除了烟害，而且也创造了社会财富。冶炼烟气中大部分二氧化硫浓度都较高，适于直接制酸。目前，有的烟气浓度虽较低（1%左右），但也可以

① $1\text{ppm} = \text{百万分之一}$ 。

从改革工艺着手以提高气浓来直接制酸。在某些国家中冶炼烟气制酸已成为硫酸产量的重要组成部分。

美国在一九六九年从有色冶炼厂所排出的二氧化硫，折合硫磺为280万吨，回收约30%，近几年有所增加。

苏联一九六七年由冶炼烟气中回收二氧化硫生产硫酸占硫酸总产量的44%。近年来他们新建40个硫酸厂，其中70%是以冶炼烟气作为原料。

日本利用冶炼烟气制酸所占的比重也较高。一九七一年用冶炼烟气制酸为317万吨，约占全国硫酸总产量的48%，一九七二年增加到493万吨，占硫酸总产量的55%。

此外，加拿大、芬兰等国发展也较快。

我国解放以后，特别是无产阶级文化大革命以来，在毛主席无产阶级革命路线的指引下，在冶炼烟气制酸方面做了大量的工作，取得了可喜的成绩。例如，单台转炉烟气、铅锌烧结机烟气、密闭鼓风机烟气直接用于接触法制酸成功；热浓酸洗净化流程和干法净化制酸流程新工艺的进一步完善，为今后更合理地综合利用烟气，并消除其危害，创造了有利条件。

在我们伟大祖国的土地上，大中型的有色冶炼企业相继建成。这些企业坚决执行了党关于“三废”治理措施要与主体工程同时设计、同时施工、同时投产的三同时的正确方针，治理“三废”的措施紧紧跟上。根据烟气不同特点，选取相适应的工艺流程。在我国辽东建成了大型的干法净化制酸新流程，经过几年来的实践，创造出CS₁除砷剂和V_A抗砷新触媒；76%酸和93%酸喷淋成酸的新工艺的应用等，为我国干法净化制酸的研究成功奠定了基础。在中南地区热浓酸洗净化流程顺利投产，为另一个大型炼铜企业的烟气制酸车

间的投产提供了极有价值的经验。在我国西北和云贵高原上建立的炼铜烟气制酸车间，均采用酸洗净化流程，他们多年来积累了丰富经验。华南某厂铅锌烧结机烟气采用酸洗净化流程，一次开车成功，为我国烟气制酸部门中增添了一枝鲜花。此外，各地的中小型烟气制酸厂更是星罗棋布，犹如雨后春笋。目前，我国冶炼烟气制酸战线上的广大职工，正大打化害为利变废为宝的人民战争，形势一派大好。

二、冶炼烟气的特点

随着有色冶金工业的迅速发展，冶炼烟气制酸也迎头赶上。由于生产工艺的不同，冶炼烟气制酸和以硫精砂为原料制酸的烟气相比较具有不同的特点，弄清冶炼烟气的特点，对于选用制酸流程具有一定的意义。

(1) 气量和气浓波动大 制酸工艺要求气量稳定和气浓适中。但是，冶炼烟气则很难满足这些要求。特别是目前普遍采用的转炉烟气，不仅出现周期性的气量和气浓变化，而且还因频繁地进行加料、排渣和出料而导致停止送风的间断现象。这给制酸系统带来一定的困难。

(2) 二氧化硫浓度低 除了锌精矿或铜精矿采用沸腾炉氧化焙烧和铜精矿闪速熔炼烟气气浓可达10~13%，锌精矿沸腾炉硫酸化焙烧气浓可达8~9%，其余冶炼烟气的气浓均较低，转炉烟气在二周期理论上可达21%，但是由于加料、排渣所造成的间断和烟罩的大量漏风，也不能将它们列为高浓度的烟气之列。铅锌烧结机烟气浓度为4~6.5%；密闭鼓风机（铜）烟气3~5%。其次，鼓风机、电炉、反射炉等烟气浓度更低。如何提高烟气浓度，是当前大家共同关心和急于解决的重要课题。

(3) 冶炼烟气的成分较复杂 在冶炼烟气中，不仅含

有二氧化硫和三氧化硫，而且还有较硫铁矿制酸烟气更多的粒度更细的金属氧化物粉尘。这些粉尘有的是以蒸汽状态挥发出来，当温度降低后，就冷凝成为极细颗粒。例如，铅、锌、锑、铋、镉、硒、碲、铊、砷等杂质。要除这些杂质需要采取较复杂的净化方法。除此之外，还有氟化氢、一氧化碳、二氧化碳等气态杂质以及大量的水蒸气，这都给制酸带来一定的困难。

三、强化冶炼烟气制酸的主要途径

为更好地利用冶炼烟气制酸，近年来国内外出现不少行之有效的改进冶炼技术和其它措施，有些还在试验阶段。大致有以下几个方面：

(1) 改进工艺、更新设备、采用富氧、密闭操作，以提高烟气浓度，有利于制酸。例如，转炉密闭烟罩的采用、烟道采用内部保温并加强堵漏、混涅法密闭加料等。

(2) 采用新的冶炼方法产生高浓度的烟气。例如采用闪速熔炼炉、氧气顶吹转炉、铅锌烧结机鼓风烧结，以及湿法冶金技术等。

(3) 采用新的制酸工艺流程。例如，干法净化、热浓酸洗净化等，这些新工艺目前均取得了很大进展。

(4) 使用高浓度的二氧化硫进行配气。比如，在冶炼烟气中配入焚硫炉气体，或掺入硫铁矿磁化焙烧或半磁化焙烧所获得的高浓度气体。

(5) 采用超高压电除尘器，以捕集冶炼烟气中的极细粉尘。

(6) 对低于2%的冶炼烟气进行浓缩或采用液相催化氧化法制酸等。

以上几点，有的已成为成熟经验，有的正在探索和研究

之中。

第二节 冶炼烟气制酸概况

一、冶炼工艺简述

(一) 铜冶炼

硫化铜精矿的冶炼一般分为火法和湿法两大类

1. 火法冶炼

火法冶炼是利用铜（及其伴生金属）与脉石在高温下物理化学作用的不同，使其分离，最后得到金属铜。典型的过程是铜的硫化矿采用鼓风机、反射炉或电炉熔炼生成冰铜，这一步骤称为熔炼。然后送入转炉吹炼成粗铜。如果硫化铜精矿含硫较高时，可在熔炼之前进行焙烧以脱去一部分硫。最近我国兴起一种直接炼铜工艺，可将焙烧、熔炼和吹炼三个过程在一个炉中完成，目前这个新工艺正在完善之中。

不论采用沸腾炉-反射炉-转炉或烧结机-鼓风机-转炉三个工序的流程，或反射炉-转炉和密闭鼓风机-转炉两个工序的流程，在各个工序中都有二氧化硫的产生。但是，其中反射炉、烧结机和敞开式鼓风机鼓气浓都很低。目前，趋向采用闪速炉-转炉流程，这样就避免了产生低浓度的烟气。

采用烧结机来烧结铜精矿其气浓只有1~2%。如果采用返烟操作可以提高气浓。在有些国家中（例如美国、日本、芬兰、加拿大等），采用富氧空气进转炉顶吹或以工业氧化送入闪速炉进行熔炼，均可得到较高气浓的烟气。

我国大部分工厂将过去的敞开式鼓风机改为密闭鼓风机。将精矿、焦炭和返渣用水混湿进炉，其烟气浓度可以提高，用来直接制酸。但是这种烟气含水分、一氧化碳和二氧化碳较高。

转炉吹炼因另有介绍，这里不作叙述。利用铜转炉烟气制酸，我国具有成熟的经验。无论单台转炉或多台转炉的烟气均可直接制酸。不过，采用多台转炉交替作业使制酸系统能连续生产。另外，连续吹炼炉在我国某些厂已经采用。

2. 湿法冶炼

硫化铜精矿在沸腾炉内进行低温硫酸化焙烧，将焙砂浸出、净化、电解，得出金属铜，烟气用来制酸。

此外，高压浸出和细菌冶金也用于处理硫化铜精矿方面。这些技术正在不断地发展中。

(二) 铅冶炼

铅冶炼目前以火法为主。冶炼时，铅精矿首先经过烧结机烧，然后进入鼓风炉吹炼得到金属铅。过去炼铅烟气浓度只有1~2%，近十年来由于用鼓风烧结，可以将气浓提高到5~7%，直接用于制酸。

(三) 锌冶炼

锌冶炼可分为火法和湿法两大类。将锌精矿在1000~1100°C下进行沸腾焙烧，所得焙砂制团，然后进竖罐蒸馏，也可将焙砂直接送到平罐炼锌。锌精矿沸腾炉氧化焙烧，烟气浓度可达11~12%。如在880°C左右进行硫酸化沸腾焙烧，所得焙砂送去浸出电解，烟气浓度在8~9%。不论火法或湿法，其烟气都较稳定，可以用来直接制酸。

对铅锌混合矿，采用铅锌烧结机焙烧，烧结块送入鼓风炉熔炼，浓度为4~6.5%的烟气送入制酸车间。这一工艺流程在我国华南某厂成功地投入生产。

(四) 其它

其它硫化金属矿的冶炼都和铜、铅、锌冶炼相类似，不予赘述。

二、冶炼烟气制酸的流程

目前，制酸流程繁多，归纳起来可分为水洗、酸洗、和干法净化等几种，其中酸洗又可分为稀酸洗和热浓酸洗。水洗流程由于排放污水，污染严重，须进行逐步改造。现将具有典型意义的流程简述如下。

（一）稀酸洗流程

冶炼烟气制酸的稀酸洗流程与硫铁矿制酸的稀酸洗流程基本上相同。它比水洗流程的硫利用率高；与热浓酸洗和干法净化流程相比，净化指标较高，成品酸质量较好。其缺点，使用钢材、铅材多，一次投资大，部分稀酸要处理。图1—1为焙烧锌精矿的典型酸洗流程。

本流程处理锌精矿 200 吨/日。精矿在两台沸腾炉中焙烧。烟气经过废热锅炉旋风除尘器和电收尘器降温收尘后，温度为 $320\sim 340^{\circ}\text{C}$ 、含尘 $0.5\sim 1.0$ 克/米³、含 $10\sim 11\%$ 二氧化硫、 $9\sim 10\%$ 的水进入洗涤塔，出塔气体温度降到 $65\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，再经过冷却塔进一步降到 $38\sim 45^{\circ}\text{C}$ ，然后进入电除雾器，将酸雾降到 70 毫克/米³以下进入干燥塔，用 93% 酸喷淋将水分降到 $40\sim 50$ 毫克/米³，循环酸温度为 35°C 。再经过四段转化系统送入 98% 酸吸收塔，尾气通过金属网捕沫器，使酸雾降到 $30\sim 50$ 毫克/米³而放空。该系统日产酸 365 吨，可以超负荷 $10\sim 15\%$ 。

（二）热浓酸洗流程

这是一个减少生成酸雾的流程。含有三氧化硫的烟气在 $180\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下进入热酸塔，用温度较高的 93% 酸洗涤，烟气中的三氧化硫和水汽形成硫酸蒸汽，大部在淋下的酸滴和塔壁上冷凝（习惯上称表面冷凝）下来。由于生成酸雾少所以可以不用电除雾器，从而简化了流程，烟气再经除沫、过滤