

★★★★★★★★★★★★★★

## 學術討論

★★★★★★★★★★★★★★

編者按：下面這篇文章是對我刊去年11月號“年產300噸的土法制硫酸車間設備和操作”一文的意見。我們非常歡迎這類文章。它有助於學術研究與提高。希望讀者同志多多來稿，展開學術討論。

# 关于土法生产硫酸的几个問題

## ——对“年產300噸的土法制硫酸車間設備和操作” 一文中几个問題的商榷——

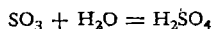
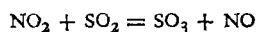
楊桂華 韓惠馨

化学工业设计院

自1958年5月化工設計院發出日產240公斤塔式硫酸車間定型設計第一版和9月份發出第二版以來，各地興建土法硫酸廠如雨後春筍。幾個月來在實踐的過程中提供了不少經驗教訓，因而大大地豐富和充實了我國土法制硫酸這門技術的理論和實際寶庫。1958年11月份“化學通報”中所發表的“年產300噸的土法制硫酸車間設備和操作”一文廣泛涉及到土法硫酸中的許多問題。筆者讀後願就該文中某些值得商榷的問題提出個人的看法。

### 一、土法塔式硫酸的化學反應机理

塔式法生產硫酸是由鉛室法發展而成的。它和鉛室法同屬於硝化法（或稱亞硝基法）生產的範疇。大家知道，在硝化法生產中，二氧化硫為高級氮氧化物所氧化，變成硫酸。同時氮氧化物被還原為一氧化氮；一氧化氮則又為空氣中的氧所氧化變成二氧化氮。二氧化硫在生產過程中的被氧化，用硝化法是不同於接觸法的，它沒有在生產過程中明顯地出現 $\text{SO}_3$ 。塔式法又不同於鉛室法，後一種生產方法 $\text{SO}_2$ 的氧化過程主要是在廣大而中空鉛室中進行，即反應主要是在氣相中進行的。而前一種生產方法 $\text{SO}_2$ 的氧化過程主要是在填料塔中進行，即反應基本上是在液相中——被含硝硫酸淋澆着的填料表面——進行的，無論洋法或土法塔式硫酸生產，其化學反應机理都是相同的，不能認為塔式硫酸的生產是基於下列的反應：



曾經有人研究過：如果氣體是乾燥的話，則第一個反應不能進行。在實際生產中含有 $\text{SO}_2$ 和氮氧化物的氣體中總是會有水蒸氣的，因此，第一個反應式得到的不是 $\text{SO}_3$ 而是 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸霧。從 $\text{SO}_2$ 與 $\text{NO}_2$ 的氣相反應研究證明，水蒸氣在這裡起了均相催化劑的作用，這個反應速度是和氣相中 $\text{SO}_2$ 分壓和 $\text{NO}_2$ 分壓的乘積成正比的，反應速度常數隨溫度的升高而增大。但在硝化法

生產過程的具體條件下，這個反應速度是比較緩慢的。鉛室法比較具備了對這個反應有利的條件，即氣體通過鉛室時有足夠的時間，不僅 $\text{NO}$ 可氧化成 $\text{NO}_2$ ；同時 $\text{SO}_2$ 和 $\text{NO}_2$ 的反應也有足夠的時間。實踐證明：在鉛室中生成酸過程約有 $2/3$ 是在氣相中進行的，而其餘部分的 $\text{SO}_2$ 則是在液相（在鉛室及氣管壁上以及懸浮於氣體中的酸滴表面）中被氧化。塔式系統中完全是另外一種情況，在氣體溫度較高的地方（例如第一生成塔氣體出口部分）氣體中 $\text{SO}_2$ 較多，但氮氧化物不多而且絕大部分是以 $\text{NO}$ 的狀態存在；而在 $\text{NO}_2$ 比較多的地方（例如最末一個生成塔氣體出口處）則氣體中僅含有 $\leq 0.2\%$ 的 $\text{SO}_2$ 。在現代塔式過程的條件下，氣體在生成區反應空間中停留的時間很短（約相當於鉛室法停留時間的 $2.5\%$ ），所以在氣相中被氧化的 $\text{SO}_2$ 為量甚少。

設鉛室系每日產酸 $B$ 噸，鉛室容積為 $V_{\text{鉛}}$ 米<sup>3</sup>鉛室強度：

$$I_{\text{鉛}} = \frac{B}{V_{\text{鉛}}} \quad (1)$$

在 $B$ 一定時，氣體流量是一定的，故氣體在鉛室中的淨留時間：

$$\tau_{\text{鉛}} \propto V_{\text{鉛}} \quad (2)$$

故得

$$\tau_{\text{鉛}} \propto \frac{B}{I_{\text{鉛}}} \quad (3)$$

同理，每日產酸 $B$ 噸的塔式系，其容積為 $V$ 立方米（按全部填充塔的外表尺寸計算的總容積）。生成區僅約為 $\frac{1}{2}V$ ，而生成區中又為填料和塔襯里等占去約一半的空間，故生成區空間：

$$V_{\text{塔}} \approx 0.25V \quad (4)$$

塔系強度

$$I_{\text{塔}} = \frac{B}{V}$$

$$\text{或} \quad \tau_{\text{塔}} = \frac{0.25B}{V_{\text{塔}}}$$

气体在生成区的停留时间

$$\tau_{\text{塔}} \propto V_{\text{塔}} \quad (6)$$

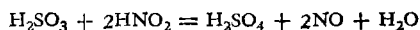
故得

$$\tau_{\text{塔}} \propto \frac{0.25B}{I_{\text{塔}}} \quad (7)$$

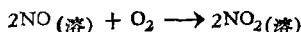
以  $I_{\text{铅}} = 10 \sim 20$ ,  $I_{\text{塔}} = 100 \sim 200$  代入 (3) 式与 (7) 式而加以比较:

$$\frac{\tau_{\text{塔}}}{\tau_{\text{铅}}} = \frac{0.25B I_{\text{铅}}}{I_{\text{塔}} B} = 0.25 \frac{I_{\text{铅}}}{I_{\text{塔}}} = 0.25 \times \frac{10}{100} = 0.025$$

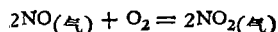
关于塔式法过程的反应机理,到目前为止还没有精确的肯定。一般认为最具可能性的反应是:  $\text{SO}_2$  溶解在液相中而形成亚硫酸,当  $\text{HSNO}_3$  水解时则生成亚硝酸,这两个反应的产物便互相发生如下反应:



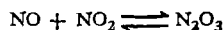
在生成区中根据实测计算,放出的  $\text{NO}$  大部分是在液相中被氧化的:



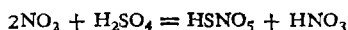
在生成区的后部和氧化塔中则无疑地是按照下式进行氧化:



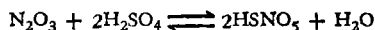
所以在生成区后部气体中  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  同时存在,虽然



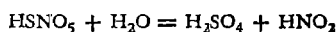
是以极大的速度进行着,但在塔式法生产的气体中,由平衡条件得知,仅有极少一部分氮氧化物是以不溶解的  $\text{N}_2\text{O}_3$  形式存在。相当于  $\text{N}_2\text{O}_3$  组成的存在于气体中的氮氧化物很易为硫酸(或含硝酸硫酸)所吸收而生成含硝酸硫酸(亚硝酸硫酸在硫酸水溶液中的溶液)。因为  $\text{NO}$  几乎不溶于硫酸,而  $\text{NO}_2$  溶解时又会在生成亚硝酸硫酸的同时产生硝酸:



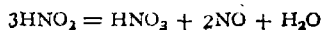
使以后的吸收恶化,因而被认为最宜于硫酸吸收的氮氧化物应该是  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  等分子混合物的形式。即  $\text{NO}$  的氧化仅进行至一半的程度。为了简化表示,也可以写成  $\text{N}_2\text{O}_3$  的形式。 $\text{N}_2\text{O}_3$  被浓度不低于 73% 的硫酸吸收时仅生成亚硝酸硫酸:



亚硝酸硫酸是不稳定的。当它在含水的硫酸中时,便起如下的水解作用:



水解的程度随着硫酸浓度的降低和温度的增加而增大。当硫酸的浓度低于 73% 时,亚硝酸硫酸水解产物亚硝酸开始会分解为硝酸和  $\text{NO}$ :



考虑到用浓度低于 73% 的酸来吸收氮氧化物会使亚硝酸分解出  $\text{NO}$  而遭损失,同时产生的  $\text{HNO}_3$  会使含硝酸硫酸上面氧化氮的压力增大,又考虑到硫酸起始浓度愈高则在同样含硝度下,含硝酸硫酸上面的氧化氮压力愈少,为了增加吸收推动力(在吸收过程中平均气相中氮氧化物的分压和含硝酸硫酸面上氧化氮压力之差)硫酸的浓度应不低于 75%。

因为淋洒生成塔的含硝酸硫酸是来自吸收塔的,对生成塔来说希望硫酸的浓度低一点,以便得到更多的对  $\text{SO}_2$  有活性的亚硝酸硫酸水解产物  $\text{HNO}_2$ 。因此,既照顾到吸收塔也照顾到生成塔,系统中硫酸的浓度应为 75~76%。

## (二) 土法塔式硫酸的流程

有人提出这样的问题,在土法塔硫中把塔排成两列,气体平行进入第一、三塔(图 1) 或者就象苏联那种

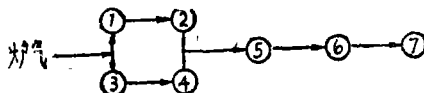


图 1

新七塔流程, 气体平行进入第一、二塔(图 2) 会较之

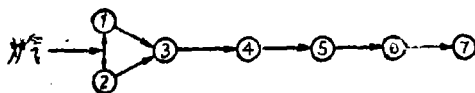


图 2

把塔全部串联, 气体依次通过好些。

我们认为上述两种气体流程对小土塔硫都是不适宜的。在土法硫酸的具体情况下, 按气体流程来说把生成区的塔从全部串联改为一部分或全部并联, 并不能把生成区的温度和转化率有所提高。从传热的观点来看, 无论上述第一种或第二种情况, 第一塔出口气体温度都会比塔在全部串联时为低。这不仅因为通过塔中的带热体(气体)减少了一半, 同时是因为土法硫酸中塔体热损失占了很显著的地位(虽然塔壁是有保温层的)。而前者散失到空间去的热量比后者约要多出一倍。在图 1 的情况第三塔入口气温是较串联时提高了, 但第二塔入口气温则被降低了。可以把整个生成区来对比一下, 全部塔串联或全部并联, 其散失到大气的热量都是由下式决定:

$$Q = KA\Delta t$$

式中  $K$ —把对流和幅射同时考虑进去的传热系数;

$A$ —大体上等于塔体与大气接触的表面积;

$\Delta t$ —塔体内平均温度与周围大气温度之差;

两种情况, 散热面  $A$  都是一样的, 而热阻主要是在器的外壁和塔体上, 所以按塔气流来说, 串联或并联虽影响到气体在塔内流速, 但对传热系数的影响并不大, 因此  $\Delta t$  和热损失  $Q$  也基本上一样。故两种情况生成区塔内的平均气体温度都差不多, 也就是并联不能提高气体在生成区的平均温度, 无助于对  $\text{SO}_2$  的转化。

从传质的观点来考虑,  $\text{SO}_2$  转化率和  $\text{SO}_2$  吸收速度系数  $K$  之间的关系可以用下式表示:

$$K = \frac{\rho}{\tau} \ln \frac{1}{1-a}$$

式中  $K$ — $\text{SO}_2$  吸收速度系数;

$\rho$ —填料的水力半径;

$\tau$ —气体通过填料的时间;

$a$ — $\text{SO}_2$  转化率、分数。

假如  $K$  值不变时, 生成区的塔并联或串联都可获得同样的转化率 (因为  $\tau$  相同)。但实际上  $K$  值会由于气体并联后在塔中的流速减半而降低。在大型的塔硫生产中, 第一生成塔的气流速度达到 1 米/秒以上,  $\text{SO}_2$  吸收过程是液膜控制, 气膜扩散阻力仅占总吸收阻力 (等于  $1/K$ ) 的 2.1 至 2.8%, 所以气流速度的改变对  $K$  值的影响甚少。而在第二生成塔中气流速度约在 0.3 米/秒左右, 加以酸的含硝较高, 气膜阻力便占有较大的比重, 达到占总阻力的 31.1~40%。这时气流速度的改变对  $K$  的影响便较显著。在小土塔硫中气体在塔中的流速很低, 生成区  $\text{SO}_2$  的吸收气膜阻力将更值得予以重视。因为在生成塔全部串联的情况下气体在塔内的平均空塔速度不过约 0.15~0.2 米/秒改为并联后这个数值会减少一半, 因此  $K$  值会降低许多。结果会导致  $\text{SO}_2$  转化率的降低, 反应后移。

第一生成塔的脱硝能力在很大的程度上取决于通过该塔的气液比。因为土法硫酸和“大洋”不同, 本来第一塔脱硝能力就不太富裕, 如果炉气改为平行进入两个塔, 那么第一生成塔必然出现脱硝不良现象。

在酸的循环流程方面, 北京化工联合厂第二塔和第四塔都采用“自身循环” (即从这个塔流出来的酸仍用来淋洒这个塔)。应该指出的是, 祇有在生成区末端 (即氧化塔中) 才适宜于采用自身循环的塔, 而且其循环酸的浓度必须维持得较低 (例如含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  58~60%), 不然的话, 必然大地降低其对  $\text{SO}_2$  应有的吸收作用。原因是淋洒的含硝硫酸与  $\text{SO}_2$  作用的同时, 含硝硫酸中的氮氧化物要自酸中释出, 如果继续自身循环, 循环酸中的含硝度必将愈来愈少, 因而它对  $\text{SO}_2$  的作用也愈来愈弱 (相应的自酸中释出的氮氧化物也渐趋少) 直到循环酸通过该塔时自酸中脱出的氮氧化物和它自气相中吸收的氮氧化物数量相等, 即达到一个新的平衡

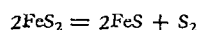
为止。但是, 这时酸含硝度将是很低的, 因而它对  $\text{SO}_2$  的作用也不够活跃。所以在生成塔用稀酸自身循环是不适宜的。有些厂从生成塔出来的气体中还有较多的  $\text{SO}_2$ , 所以在氧化塔采用稀酸自身循环。例如酸浓度维持在 58~60% 左右, 因为在这种浓度下它对  $\text{SO}_2$  的反应速度几乎十倍于浓度为 75% 的硫酸, 这样就保证进入吸收区的气体中基本上没有  $\text{SO}_2$ , 从而有利于吸收过程。

### (三) 设备上的问题

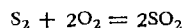
#### (1) 焚矿炉

焚矿炉的个数应该是四个以上, 采用两个是不大适宜的。这是考虑到避免炉气中的  $\text{SO}_2$  浓度有较大的波动。

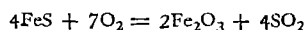
硫铁矿的燃烧是分两步进行, 首先:  $\text{FeS}_2$  受热分解



这个反应把  $\text{FeS}_2$  中半数的硫分离出来。在硫蒸气离开矿石表面的瞬间就迅速燃烧成  $\text{SO}_2$ :



第二步  $\text{FeS}$  再与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{SO}_2$ :



在焚矿炉中黄铁矿燃烧的初期所出现的蓝色火焰, 就是硫磺燃烧现象。因为初期烧掉硫磺速度是取决于  $\text{FeS}_2$  的离解速度, 而  $\text{FeS}_2$  的离解速度又是相当快的, 所以从一个焚矿炉中焙烧出来的气体在加矿开始和后期比较它单位时间内所发生的  $\text{SO}_2$  绝对量是不同的。当最初矿石在预热至炉膛温度这一阶段,  $\text{SO}_2$  浓度缓缓上升。在接近和达到炉膛温度时 (650°C 以上)  $\text{SO}_2$  的浓度上升很快, 过一段时期矿石中  $\text{FeS}_2$  渐少而  $\text{FeS}$  渐多,  $\text{SO}_2$  浓度又缓缓下降。为了要获得浓度较平稳的  $\text{SO}_2$  气体所以要多设几个炉子, 以便错开加矿时间, 使  $\text{SO}_2$  的波动较缓和些。这对稳定  $\text{SO}_2$  的转化和稳定吸收区的操作都是有很大意义的, 当然两个炉子是一个炉子好, 而四个炉子又比两个炉子好。大厂的焚矿炉总是由 16 个至 32 个配置成一组。炉子排成两排背与背相靠, 为的是减少散热面积、节省建炉材料、减少占地面积。

炉条应该是铸铁制成, 每根炉条的断面是 5 厘米见方。炉条与炉条的中心距离是 10 厘米。每根炉条都应能转动自如 (可参阅化学工业出版社出版“塔式土法制硫酸小型定型设计”), 转动炉条时矿渣便可落下, 不应该象化工联合厂那样用死的炉条, 因为固定的炉条要把炉门打开才能掏出矿渣, 这不仅会使冷气过多地侵入炉膛, 同时会影响到矿石的充分焙烧。

据北京黄寺、河南洛阳、临汝等地建炉子的经验, 必须注意减少炉子的热损失, 因此规定四周炉壁 (包括

除尘室外围)墙厚要50厘米以上,38厘米厚是不够的,如果炉子热损失过多将使炉气进入第一生成塔时达不到300°C。炉顶保温也应重视,最好是在炉顶、除尘室顶铺一层20厘米厚以上的烧锅炉炉渣。焚矿炉部分也应盖一个简易的厂房,以防风、雨、雪的侵袭。

如果焚矿炉的设计得当,在矿渣含硫量不超过允许范围的情况下,每平方米炉床面积每昼夜可以焙烧矿石450~500公斤(采用25~40毫米大小的块矿)。在焙烧含硫30%以上的黄铁矿时没有若何困难。黄铁矿焙烧时所产生的热量足够维持平衡,不必另加如焦炭之类的燃料。北京朝阳化工厂用这样的炉子焙烧含硫20~25%的低品位黄铁矿也已获得成功。他们的经验是除了相应的增加投矿量外,同时把两次加矿的间隔时间缩短。据谓北京联合化工厂的焚矿炉焙烧黄铁矿时还需加焦炭助燃,那是需要改进的。黄铁矿与焦炭共同燃烧不仅所获得的 $\text{SO}_2$ 浓度较低,炉气含氧量少,同时极易发生升华硫磺带入塔中。维持矿层厚度在40厘米至45厘米的高度是一个很重要的问题,有些地方炉子烧不好,经常灭火,大都是由于矿层厚度不够。为了使炉子开工不久矿层即达到预定厚度,在炉子预热(烘炉)之前,各炉炉床预先以矿渣或大小为25~40毫米的碎砖块垫好,厚约30~35厘米,然后在其上用煤(最后最好用焦炭)烘炉,烘炉后必待炉膛通红然后把炉内余炭基本上掏出来方可加矿。为了使矿渣含硫量不过高,所用块矿大小应为2.5~4厘米。个别的大块矿石不宜大于5厘米。至于谓采用6~8厘米的块矿,显然是太大了。

## (2) 硫酸塔

由于塔式法过程 $\text{SO}_2$ 生成硫酸的反应是一个液相反应,是在气液相界面上发生的。 $\text{NO}$ 的氧化也有很大一部分是在气液相界面上进行,氮氧化物的吸收也是在气液相界面上发生,所以无论生成塔或吸收塔都要求有足够的填料表面积和气体在塔中的均匀分布,以利反应在被淋洒酸湿润的填料表面上进行。以焦炭作为填料它的作用不是该文所述“减少逆流过程中气体和液体的流速,以增加接触的面积”。相反,填料塔中气体的真正流速总是比空塔气体流速为大。

该文中提到塔填料用6~8公分的焦炭,这种大小的焦炭其比表面积(单位体积填料所具有的几何表面积,单位为米<sup>2</sup>/米<sup>3</sup>)仅为53~40米<sup>2</sup>/米<sup>3</sup>同时填料的有效高度(塔的下部气管顶部至塔上部填料的表面高度)只占五节多一点的缸管,约2.5米左右。在这种情况下,填料的表面积是不能满足需要的。如改用50×50×5瓷环将更适宜。改用这种瓷环分层整齐交错排列于塔内作填料,其比表面积达到110米<sup>2</sup>/米<sup>3</sup>。

因此,即使不把填料的有效高度增高,一个塔也可以抵两个塔的作用。如果瓷环不易跑到,可以采用大小为4厘米(三个向度的最大值平均)左右的焦炭,这种大小的焦炭其比表面积约为80米<sup>2</sup>/米<sup>3</sup>,第一塔和最后一塔的填料易为炉气带来的矿尘所堵,故其采用的填料可以酌量采用大一点的。

第一塔因为经常与高温的炉气接触,如果陶质塔体的热稳定性不好的话,很容易炸裂,河南临汝县磷肥厂采用大陶缸内套小陶缸来做第一塔。里、外的缸都各自用扁铁把缸口打箍加固,大缸和小缸之间空隙用干的大小为5~10毫米的石英砂充填,在最下面一个大缸靠近底部处,凿一个小孔,安上一个玻璃管以防万一内部的小缸产生裂缝漏酸时,酸液可以自由地从那里流出。为了减少塔体热损失,第一塔和第二塔外部都需要缠以草绳,并外涂以加入切碎稻草的黄泥,经过一个阶段的使用,效果是令人满意的。

如果采用陶缸作塔体的话,最好是把截去缸底的陶缸一个个地缸底套缸口依次迭置。据实际经验,小缸套11个,大缸套9个都不致把下面的缸压坏。安装时必须注意与地面垂直。

塔的连接处和管道之间的连接,都是先以蘸过水玻璃的石棉绳塞上,然后涂上耐酸胶泥。耐酸胶泥的配合比如下:石英粉(或碎瓷片磨成的粉末)95份,氟硅酸钠5份,充分混合过筛后加入水玻璃(泡花碱)比重为1.42~1.5的34~36份(以上指重量份数)调和成胶泥,氟硅酸钠是一种催固剂,这种胶泥配成后在3~4小时便初步凝固,4~6小时便硬化,所以每次配置量不宜过多。

不耐酸的石粉、滑石粉都不宜用作耐酸胶泥。

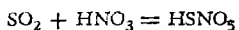
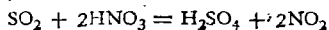
## (四) 塔的开工和操作

该文介绍了烘炉和“温塔”方法,“第一塔入气温度达到320~350°C才开始喷淋混酸”,这样很易使人误以为先通气体入塔待气体温度达到320~350°C然后喷淋以混酸,在实际操作中要注意这样一个问题,即烘炉时的气体绝对禁止通入塔中。在通 $\text{SO}_2$ 炉气入塔前半小时至1小时,各塔循环酸开始淋洒。以使填料表面充分湿润,然后才能把炉气通入塔中,否则第一塔会因骤热骤冷而破裂。

该文介绍开工时在第一塔和第二塔仅喷淋混酸(或硝酸)和水是不正确的。第一,混酸( $\text{HNO}_3$  89%和 $\text{H}_2\text{SO}_4$  7%)或者是硝酸只是作为补充系统在生产中所损失的氮氧化物少量地加入塔内,开工时各塔还是要淋洒多量的配好的含硝硫酸(生成塔)或不含硝硫酸(吸收塔)。至于加水乃是生产正常以后的事,正常以后循环酸浓度超过规定并有不断上升的趋势时才能开

始加水。

最初,淋洒酸中加有较多的硝酸。炉气通入塔后,硝酸一部分成为  $\text{NO}_2$  释出,一部分变成亚硝基硫酸仍存于酸中:



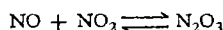
該文中举例,正常生产混酸流量每分钟 100 毫升,开工时每分钟 300 毫升,这个数量的混酸对保证塔内填料的充分湿润则还远远不够,但对硝酸的消耗来说则是太多了(折合硝酸约 27 公斤/时)。应该在各生成塔自身循环含  $\text{HNO}_3$  4%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  80%,  $\text{H}_2\text{O}$  16% 的含硝硫酸和在各吸收塔中自身循环 80% 以上的不含硝硫酸,半小时至 1 小时后通炉气入塔,这时在第一塔上开始加硝酸。

該文中所提到的各塔淋洒量除第一塔外其余各塔都嫌太少(二塔 33 升/时;三塔、四塔 30 升/时;六塔 60 升/时;七塔 27 升/时),除第一塔之外的各塔,淋洒量应要有 120~150 升/时。不宜改变淋洒量来控制温度。第一塔淋洒量不大于产量的 6 倍,例如日产酸 320 公斤(75%)时,一塔淋洒量约 40~50 升/时。如因流程所限,酸不够时要采用部分自身循环,以满足淋洒所需。第一塔流出酸温度约为 100~120°C 不足则是保温不好或进气温度太低或者是淋洒量过大。

管道上的气体分析取样孔,应该用玻璃管接入气管中以石棉绳及耐酸胶泥固定(玻璃管上带橡皮管以铁夹夹住)。在分析取样时暂停鼓风机是错误的做法。保证取样管不会漏入空气,同时系统处于操作的情况下,所分析出的结果才是实际情况的真实反映。

### (五) 塔式法系统中一氧化氮的氧化

在生成塔中  $\text{SO}_2$  转化成硫酸的同时,要自含硝硫酸中释出  $\text{NO}$ 。在生成区末端的气体中  $\text{NO}$  已经有一部分为气体中的  $\text{O}_2$  所氧化而成  $\text{NO}_2$ , 含有  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的气体按下式反应生成  $\text{N}_2\text{O}_3$  (虽然在塔式法操作条件下的气体中  $\text{N}_2\text{O}_3$  的平衡浓度是微不足道的):



有人认为,被吸收于硫酸中的氮氧化物是以不溶解的  $\text{N}_2\text{O}_3$  形态而不是以  $\text{NO} \cdot \text{NO}_2$  等分子混合物的形态转入酸中;当  $\text{N}_2\text{O}_3$  被吸收时平衡就不断地向右移动。但是,实践证明并不是这么一回事。由平衡方程式:

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}} \times P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_3}}$$

可知,气体中  $\text{N}_2\text{O}_3$  的浓度系正比于  $\text{NO}$  浓度与  $\text{NO}_2$  浓度的相乘积。如果硫酸吸收氮氧化物时,氮氧化物系以  $\text{N}_2\text{O}_3$  形态被吸收的话,那么吸收的推动力应该是决

定于气体中  $\text{N}_2\text{O}_3$  的浓度。亦即决定于  $\text{NO}$  与  $\text{NO}_2$  浓度的乘积一值,而与  $\text{NO}$  与  $\text{NO}_2$  的比率无关。但事实上,  $\text{NO}$  与  $\text{NO}_2$  等分子混合物以外的过量的  $\text{NO}$  不影响吸收推动力的增加,显而易见,持上述的见解是不符合实际情况的。通过这一个事实可知把吸收以前的氮氧化物制备成  $\text{NO}$  与  $\text{NO}_2$  等分子混合物状态,对于吸收推动力的增加(在其他条件不变时亦即吸收速度增加)和吸收可能达到的完全程度都是具有巨大意义的。

$\text{NO}$  的氧化速度随气体中  $\text{O}_2$  和  $\text{NO}$  浓度的增加和温度的降低而增加,要使气体中氮氧化物在进入吸收区之前制备成相当于  $\text{N}_2\text{O}_3$  的组成,必须使气体在进入吸收塔之前经过足够的氧化时间。为了达到这个目的,可以在吸收塔之前设置一个中空的氧化塔,或者设置一个有填料的用稀酸淋洒的氧化塔。大家知道,从焙烧黄铁矿所得的炉气中,如果  $\text{SO}_2$  浓度增加,  $\text{O}_2$  便要减少,其间的关系可以用下列经验式表示:

$$\text{O}_2\% = 21 - 1.43 \text{SO}_2\%$$

(按理论式为:  $\text{O}_2\% = 21 - 1.296 \text{SO}_2\%$ )

炉气中  $\text{SO}_2$  浓度低则出生成区气体中  $\text{O}_2$  浓度就增加,这对于  $\text{NO}$  的氧化来说是有利的因素;但如果每 1 克分子  $\text{SO}_2$  被转化放出相同克分子数的  $\text{NO}$  的话,那么出生成区中  $\text{NO}$  的浓度便会由于进口炉气中  $\text{SO}_2$  浓度的减少而减少,这一因素对  $\text{NO}$  的氧化是不利的。在这种情况下必然有一个最适当的炉气浓度。经过计算:如按每生成 1 吨硫酸放出相等数量的  $\text{NO}$  来考虑,  $\text{NO}$  氧化速度最大值是和炉气  $\text{SO}_2$  浓度为 6% 时相对应的。在实际生产中具有实际意义的不是要获得最大氧化速度,而是要获得最小的氧化容积。据计算结果,当炉气中  $\text{O}_2$  浓度为 7.5% 时,单位时间、单位产酸量所需的氧化容积是最小的。这一个结论对任何氮循环量(每产 100% 的硫酸 1 吨,自生成区放出的氮氧化物换算为硝酸的公斤数)来说都是正确的。因此,如果从减少氧化容积着眼宜选择炉气中的  $\text{SO}_2$  浓度为 7.5% 左右。但是,从减少生成区和吸收区着眼则宜选择较高的  $\text{SO}_2$  浓度。因为从整个系统看,氧化塔大一点或小一点对基建投资是影响不大的。采用低浓度  $\text{SO}_2$  就需要把生成区和吸收区相应的增大,这说明了人们为什么愿意采取炉气中  $\text{SO}_2$  为 9~9.5%。

在土法硫酸中焙烧硫铁矿都是采用焚矿炉。正常情况下,焙烧不含煤的硫铁矿时,这种炉子所发生的炉气浓度为 7~7.5%。根本无需补充空气就可以用最小的氧化容积来完成氧化氮的氧化任务。(即使是大厂中使用  $\text{SO}_2$  浓度为 9~9.5% 的炉气也无需乎额外的补充空气入系统内使  $\text{NO}$  氧化) 該文中介绍了在

第一、三、五塔入口气管的上方开孔补充空气,这完全是一种错误的做法。在生产中总是极力避免漏空气入系统内,因为系统一旦漏入空气,不仅影响到炉气进入系统的数量,影响到炉子的操作,同时降低了系统应有的产酸能力,提高了单位产品的硝酸消耗量。

根据计算,如果炉气  $\text{SO}_2$  浓度为 7.5%, 氮循环量为 200, 并没进氧化塔的气体中氮氧化物完全是  $\text{NO}$  状态的话,要把它氧化至  $\text{NO}:\text{NO}_2 = 1:1$  的程度。当氧化过程中气体平均温度为  $50^\circ\text{C}$  时,对日产 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 吨所需的氧化容积为  $1.29 \text{ 米}^3$ 。但实际上进氧化塔的气体中的氮氧化物,其中  $\text{NO}:\text{NO}_2$  约为 7:3 或者更小些。这样,实际所需的氧化容积将不大于  $0.73 \text{ 米}^3/\text{吨 } 100\% \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{日}$ 。

#### (六) 降低土法硫酸硝酸消耗量和提高设备的产酸能力的途径

目前的土法硫酸生产中人们每每把注意力集中在提高产量上,而忽视降低单位产品的硝酸消耗量。可能是因为把产量比原设计能力翻一番是轻而易举的,而对使硝酸消耗量降低到接近或低于设计指标感到棘手。在土法塔式硫酸已经遍地开花而国家对硝酸的供应又特别紧张的情况下,把硝酸消耗量降低一半比之把强度提高一倍更为有利。因为最终决定塔式硫酸所能够达到的产量不是系统的生产强度而是所提供的硝酸数量,在获得相同的硝酸数量时,硝酸消耗定额愈低,则所能得到的硫酸便愈多。

目前有些土法塔式硫酸车间,硝酸消耗量高达 50~100 公斤 100%  $\text{HNO}_3$ /吨 100% 硫酸的惊人地步(一般大厂指标是 20 公斤以下,先进厂甚至可以降低到 10 公斤左右)。这个问题严重地影响土法塔硫的生存和发展,因此有必要加以研究。

#### 硝酸消耗量大不外下列几个原因:

(1)  $\text{SO}_2$  的转化没有在生产区结束,即生成塔能力不够。反应后移,  $\text{SO}_2$  到吸收塔中便含硝酸脱硝。尾气中含有的氮氧化物主要是以  $\text{NO}$  的形态存在:



在这种情况下,硝酸消耗量很大。但尾气中的  $\text{NO}$  是无色的,看不到  $\text{NO}_2$  的棕黄色。因此,有人误以为是由于氧化容积不够,氮氧化物在吸收以前没有制备好,以致气体中过量的  $\text{NO}$  不被吸收而损失。

(2) 虽进入吸收塔的氮氧化物已经制备成  $\text{NO} \cdot \text{NO}_2$  等分子混合物状态,但吸收塔的吸收能力不够,这时尾气中必带有不同程度的从浅黄以至棕黄的颜色。出现这样现象时,很容易误以为氮氧化物在进入吸收区之前过氧化(即  $\text{NO}$  的氧化率大于 50%,如果有比色计是易于确定的),过量的  $\text{NO}_2$  不易被吸收而

损失。在这种情况下硝酸消耗量也是很大,但尾气中不一定呈现很深的棕黄色。举例来说,当炉气中  $\text{SO}_2$  为 7%, 设硝酸消耗量为 50 公斤/吨 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 又设硝酸的损失 90% 是从尾气中逃逸,和  $\text{SO}_2$  转化率为 99% 时,由此计算得尾气中氮氧化物应为 0.6%。如果逃逸的氮氧化物完全是  $\text{NO}_2$  状态的话,那么尾气必然是红棕色。事实上,这种现象是少见的。但如果从尾气中逃逸而损失的氮氧化物是  $\text{NO}$  与  $\text{NO}_2$  等分子混合物状态的话,则尾气颜色只及前者一半。

(3) 如果尾气含有较多的  $\text{NO}_2$  (黄色) 同时还有  $\text{NO}$ , 并且  $\text{NO}$  比之  $\text{NO}_2$  更多,也就是说,尾气中除含有  $\text{NO} + \text{NO}_2$  等分子混合物之外,还有过量的  $\text{NO}$ 。那是由于两个原因所造成:一个是吸收塔吸收能力不够,本来应更多地被吸收的  $\text{NO} + \text{NO}_2$  等分子混合物,吸收不了随尾气放出;另一个原因是氮氧化物在进入吸收塔之前氧化得不够,也就是系统的氧化容积不够。

至于在目前一般的土法硫酸生产中,尾气中出现真正的氮氧化物过氧化现象乃是不太多的(只有在开工之初大量加硝酸时才会出现在尾气中出现  $\text{NO}_2$  黄烟)。

针对工厂的具体情况,克服上述设备上或操作中所存在的缺陷,便可达到降低硝酸消耗量的目的。只有在较低硝酸消耗量的基础上才有条件着手提高系统生产强度,否则硝酸消耗量必随系统强度的增加而增加。

#### 纠正设备上或操作上的缺陷具体方法如下:

(1) 属于  $\text{SO}_2$  反应后移者——采取下列措施可以提高含硝酸吸收  $\text{SO}_2$  的反应速度,使反应能够在生成区结束。

1) 提高生成塔淋洒酸的含硝度:——从第一吸收塔流出来的酸是送往生成塔淋洒的,如果控制这个塔流出酸保持较高的含硝度,比之保持在较低含硝度时更省硝酸时,则说明这个措施有效。当补充入第一或第二生成塔中的硝酸速度和系统的硝酸损失数量上相等时,吸收塔流出酸含硝度维持在一定数值,不上升也不下降。如果把加硝酸速度增加,使它大于系统硝酸的损失速度,则吸收塔流出酸含硝度渐渐上升。采取这个办法可以随意控制淋洒于生成塔中的硫酸含有某一指定的含硝度。

在生成塔中淋洒的含硝硫酸,其含硝度愈高则吸收  $\text{SO}_2$  的吸收速度系数便愈大,可以弥补生成塔填料面积不够的缺点。该文中提到第一吸收塔流出酸含硝 6~7%, 就是如此。但也带来缺点,因为生成区淋洒酸含硝高则自生成区流出送往吸收区供淋洒的酸含硝也高,这样就对吸硝不利。

2) 降低生成区的酸浓度:——有时由于第一、二生成塔加水不及时,或者故意把硫酸浓度提高一点。都会使反应后移,硫酸的起始浓度(即含硝酸除去  $N_2O_3$  时的浓度)过高会使  $SO_2$  吸收速度系数减小,最适当的硫酸浓度是 75~76%。

3) 提高生成塔的温度:——例如增加保温措施提高进气温度,减少塔体的散热,提高淋洒酸温到 50~60°C 都可使操作中  $SO_2$  吸收速度大大增加。

4) 在生成区淋洒酸量过少时也会导致反应后移。原因是影响到两方面,一个是塔淋洒密度渐少时  $SO_2$  吸收速度系数渐少,一个是淋洒量减少时,填料的湿润面积减少。增加淋洒酸量同时使淋洒酸按整个塔截面均匀分布(检查分酸管)可以使它对  $SO_2$  吸收的速度增加。

5) 增加填料表面积:——例如改用  $50 \times 50 \times 5$  瓷环作填料。

(2) 属于吸收塔能力不够者——采取下列措施可以提高吸收塔对氮氧化物的吸收能力,如果是吸收区小于生成区则必须从流程上加以改变。

1) 淋洒于吸收塔的酸浓度维持在 75~76% 不宜降低。

2) 淋洒于吸收塔的酸温度不宜太高,最后一个吸收塔出入口酸温度平均不宜高于 40°C,超过时淋洒于该塔的酸需经过冷却。

3) 淋洒于吸收塔的酸含硝度宜低,淋洒最后一个塔的酸含硝 < 1% (折合为  $HNO_3$ )。

4) 提高吸收塔的淋洒酸量,每米<sup>2</sup>塔内截面每小时淋洒酸量不宜少于 0.75 立方米,并要使其按整个塔截面均匀分布。

5) 增加填料表面积,例如改用  $50 \times 50 \times 5$  瓷环作填料。

(3) 属于氧化氮气体在进入吸收塔前氧化不足者:——加设氧化塔。

(4) 属于系统漏入空气者:——系统不严密。鼓风机以前的设备和管道都处于负压状态,一有漏缝则

吸入多量空气,从而使尾气量增多。这样使尾气中由于和淋洒含硝酸硫酸上氧化氮压力成平衡那部分的分压所损失的氧化氮增加。所以生产中必须注意检查漏气,堵塞漏气。

(5) 属于炉气  $SO_2$  浓度过低者:——单位产量气体体积增加,同上述道理硝酸消耗量也就增加。把  $SO_2$  反应后移,NO 的氧化和改善吸收操作综合地加以解决的办法是在有填料的氧化塔中自身循环以稀硫酸,借在塔上加水的办法维持循环酸浓度为 58~60%。它的优点是使  $SO_2$  完全在这个塔内最终转化成  $H_2SO_4$ 。同时循环酸中水份蒸发到气体中时气体温度被降低而使 NO 的氧化速度增加。由于气体的温度降低在后部吸收塔的吸收区也是有利的(见图 3)

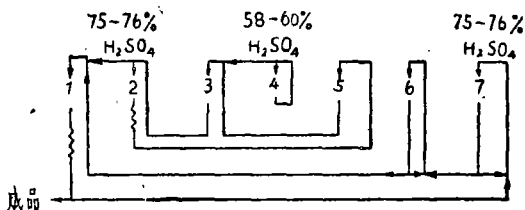


图 3

在一定的条件下降低硝酸消耗量和提高设备的产酸能力不是互相矛盾。例如,当采取措施使  $SO_2$  反应前移,就可获得产酸量增加和降低硝酸消耗量的双重效果。当降低硝酸消耗量获得成效时便可通过各种措施,使生成塔的反应前移(必须相应的采取措施增加吸收塔的吸收能力)。就可着手加大通入系统的炉气量来获得较高的产量。必须注意的是产量提高后各种操作指标更要严格控制,避免一时反应后移而招致大量硝酸的损失。一个系统的操作合理与否是由它的硝酸消耗定额和生产强度大小来判断的,二者不可偏重其一。

本文最后介绍的这个流程(图3)可能不是最理想的,有待人家指正。

## 勘 誤

本刊 1959 年第 2 期第 1 页,正文第 8 行“1 公里筛孔”应为“1 毫米筛孔”。