

土法塔式硫酸厂的設備及生产操作条件

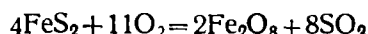
化学系 硫酸廠廠長 梁远明
四年級学生

在工业上制造硫酸，首先燃烧硫磺或金属硫化物生成二氧化硫，再将它氧化成三氧化硫，最后用水吸收，則成硫酸。

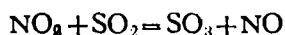
二氧化硫的制造并不困难，但二氧化硫变为三氧化硫却不容易。若借钒为接触剂来完成这反应的称为接触法，若借助氧化氮类作为氧化剂把二氧化硫氧化成酸的称为硝化法或是亚硝基法。亚硝基法又分鉛室法和塔式法，現在土法生产硫酸一般采用塔式法，化学系硫酸厂也是采用塔式法生产硫酸。

塔式法生产硫酸的基本原理

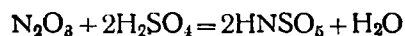
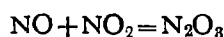
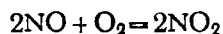
塔式法是亚硝基法的一种，它是利用氧化氮类作为氧化剂或是氧的传递剂，将二氧化硫通过液相和气相的反应氧化成酸。过程的最初，在焚矿炉中燃烧硫铁矿，制造二氧化硫，其化学反应如下：



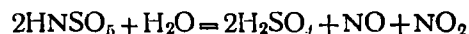
再把二氧化硫引入高而狭的塔内與氧化氮类作用发生复杂的化学反应，生成硫酸，但可用較简单的式子表示：



反应后的气体中含有相当多量的氮的氧化物。主要是一氧化氮。由于氮的氧化物价值較貴，来之不易，因此必須設法收回，重新使用，即把部分的一氧化氮氧化，并使之溶解于硫酸中成为亚硝基硫酸：



而亚硝基硫酸水解（脱硝）又可得硫酸和氮的氧化物：

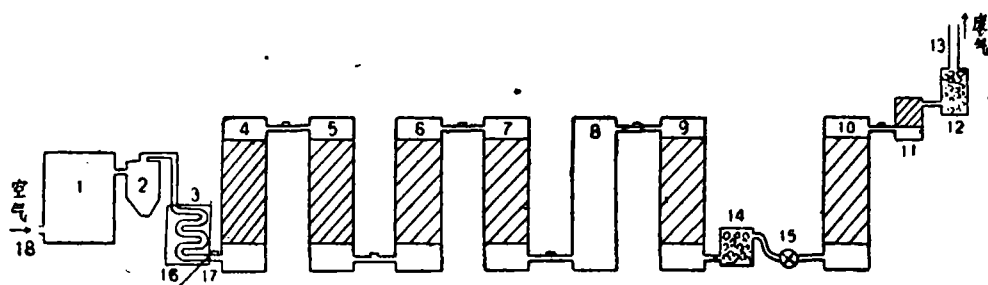


这样硫酸就不断的生成。氮的氧化物在反复的作用，而被循环使用。

生产过程及设备

化学系硫酸厂生产流程(图一、图二)说明如下:

矿石颗粒有大有小, 先要选矿。先选出0.1—1.0公分的矿石使用, 大的块矿经打碎后再用。定时定量(每3小时加入30公斤), 把矿石加入焚矿炉内焙烧, 炉内最高温度应保持700°C左右。炉气进入除尘室, 然后通进第一塔。矿渣及矿尘用人工方法取出。炉气中含 SO_2 约为6.8—7.2%。但除尘后, 唯恐炉气温度不高, 使之通过加热管, 加热至320—350°C后通入塔内。



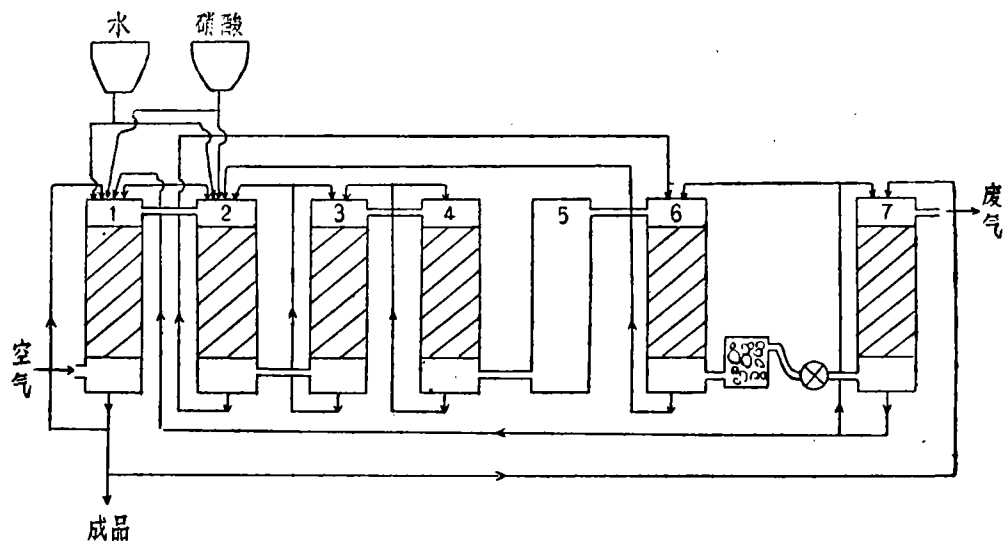
图一 气体流程

- 1.焚矿炉。2.旋风除尘室。3.加热管。4.第一生成塔。5.第二生成塔。6.第三生成塔。7.第四生成塔。8.氧化塔。9.第一吸收塔。10.第二吸收塔。11.卫生塔。
12.14.捕雾器。13.烟囱。15.抽气机。17.气体导管。16.气孔。18.空气进口。

炉气进入第一塔, 在第一塔里使二氧化硫被氧化氮类氧化成酸。同时也可利用炉气热量, 使含硝酸脱硝。第一塔内 SO_2 的转化率为40%。从第一塔出来的气体依次通过2、3、4、塔, 这时气体中 SO_2 的含量很少, 大部分都已经转化了。在 SO_2 转化的同时, 从淋洒于塔内的含硝酸分解出来的氮的氧化物(主要是 NO)等混合气体进入第五塔。 NO 部分氧化, 然后进入第一、二吸收塔。氧化氮类被塔顶上淋洒下来的浓硫酸吸收, 生成含硝酸, 最后, 废气经卫生塔、捕雾器进入烟囱, 排于大气之中。

液体之循环流程(如图二)由第一成酸塔出来的酸, 已经脱硝, 冷却后部分作成品, 部分作为第一成淋洒和第二吸收塔的淋洒酸。第二成酸塔出来的酸, 作为第一、二成酸塔和第一吸收塔的淋洒酸。第三塔出来的酸, 作为第二、三成酸塔的淋洒酸。第四塔出来的酸, 作为第三、四塔的淋洒酸。第一吸收塔出来的酸, 作为

第二、成酸塔和第一吸收塔的淋洒酸。第二吸收塔出来的酸，作为第一成酸塔和第二吸收塔的淋洒酸。氧化塔没有填充料，不进行酸的淋洒。



图二 液体循环流程

1.2.3.4.第一、二、三、四生成塔。 6.7.第一、二吸收塔。

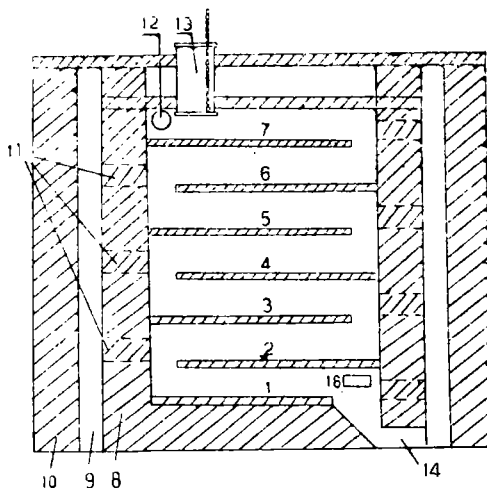
生成酸用的水为方便操作和控制起见，就把第一、二生成塔的淋洒酸稀释后才进行淋洒，为了补充系统在操作中损失的氮的氧化物，则在第一、二成酸塔不断的补充进去，补充的量，以第一、二成酸塔淋洒酸含硝量6—7%（以硝酸计算）为准。

土法生产硫酸有下列的主要生产設備

1. 焚矿炉：焚矿炉是用来燃烧硫铁矿产生二氧化硫的。化学系硫酸厂的焚矿炉，适合于焙烧粉矿。其构造如(图三)。炉内共分七层，每层又以牆壁为界分为两个炉膛，四周牆厚为23公分。每一层有效容积长×濶×高约为 $120 \times 62 \times 20$ 公分。炉膛外有保温层，保温层牆壁与炉膛牆壁相距13公分，以空气保温，防止热量散失过多而降低炉温。炉的建筑全部都用普通紅砖和方砖，可以节省大量耐火材料、鋼鉄和水泥等。

矿石从炉頂加料斗加入，用人工方法定时把矿石依次耙落下一层，矿渣从出渣

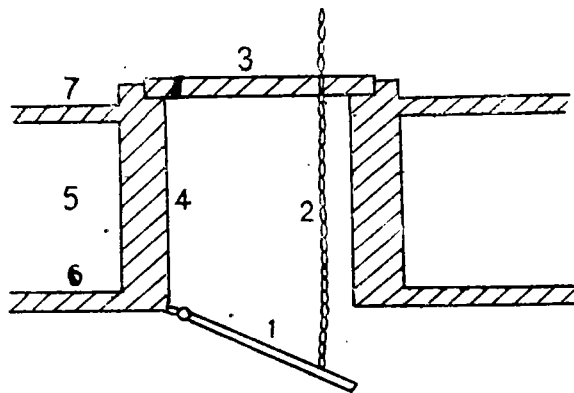
口排出。矿石从入炉到出渣的时间即停留在各层的时间共有21小时。經21小时的焙烧，脫硫很完全。



图三 焚 矿 爐

1.2.3.4.5.6.7.——第一、二、三、四、五、六、七层的底，8—爐膛牆壁，
9.15.——空气层，10—保温层牆壁，11—爐口、爐門，12—爐气出口，13—
加料斗，14—排渣口，16—热空气进口。

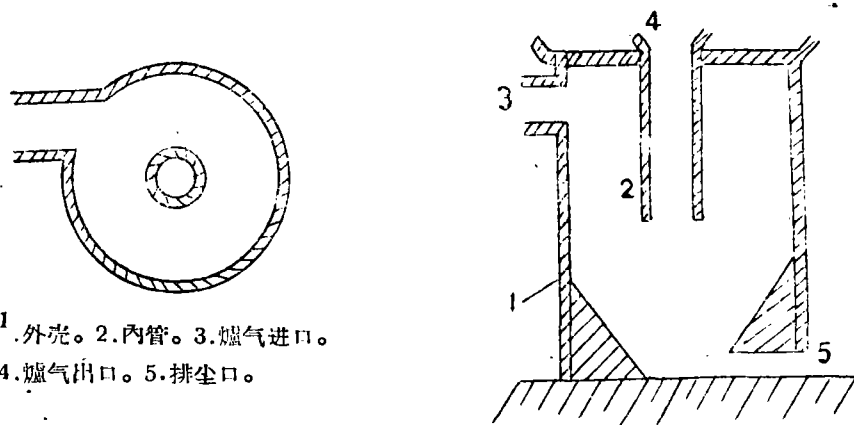
2.加料斗：加料斗的构造較简单，如(图四)。用砖砌成的四方形的斗，下有活动铁板，以铁鏈来控制活动铁板关闭或开放。斗的頂部加蓋。操作时先放下铁鏈，铁板則打开，矿粉落入炉之第七层。随即拉起铁鏈，关上铁板，再打开蓋子，重新加矿于斗中，加上蓋，这样操作很方便。也不致于加料时炉气大量跑出空間。



图四 加 料 斗

1. 活动铁板，2. 铁鏈，3. 蓋子，4. 牆壁，6.7. 爐頂，5. 空气层。

3. 除尘室：是由一个缸瓦水筒造成的旋风除尘器。如图五。外壳的内径30公分，高度为67公分，内管即气体出口导管内径约9公分。除尘室的下部有除尘口，平常用砖堵塞封闭，定期清理矿尘。这种除尘室构造简单，制造容易，体积小，可放在保温层内，不易散热，除尘效果良好。

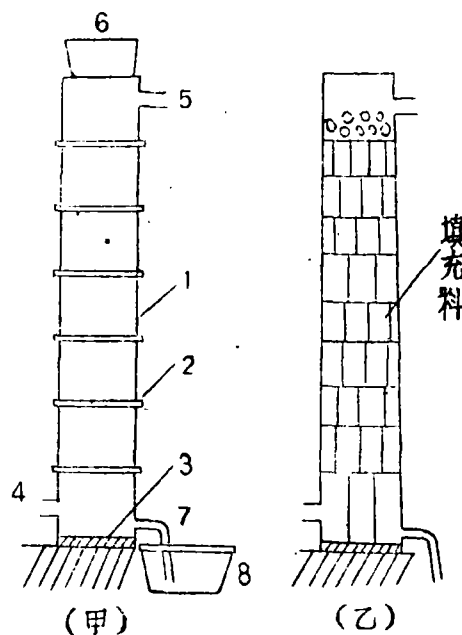


图五 旋风除尘器

4. 加热炉及加热管：加热管是用普通的小缸瓦筒制成若干个弯曲的管。该管放在加热炉子上面，目的在于加热炉气。加热炉是用砖块砌成的煤球炉。其作用是加热炉气及加热进入焚矿炉内的空气。

5. 塔的构造：酸塔共有七座第一、二、三、四塔即第一、二、三、四成酸塔（生成塔）第五塔是氧化塔，第六、七塔即第一、二吸收塔。除第五塔氧化塔是中空的之外，其余各塔的结构是相同的，都是由6—7节缸瓦筒组成。如图六，塔直径为34公分，高度为4.5公尺，由于塔的重量很大，因此要安装在结实而牢固的基础上。

为了堵塞缸瓦管的砂眼小孔，和防止酸对瓦管的侵蚀，在缸瓦管



图六 (甲)(乙)(丙)酸塔

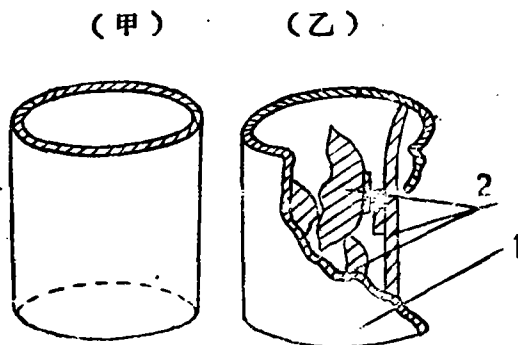
1. 塔身，2. 接口，3. 塔底，4. 气体入口，
5. 气体出口，6. 淋酸盆，7. 出酸口，
8. 贮酸盆。

内涂上一层耐酸水泥。淋酸盆安装在塔顶。淋酸盆与最后一节的接口及各节缸瓦管之间接口先用石棉绳嵌好,再涂上耐酸水泥,以防漏气漏酸。塔底是一块完整的方砖,方砖上面及接口的地方都涂上厚0.5-0.7公分的耐酸水泥。第一、二、三、四、六、七塔内都有填充料,填充料的选择和排列情况对硫酸的生成有很大的影响。填充料的条件:1.能耐酸,如瓷环、普通缸瓦管、石英块、焦炭都可以,2.单位体积的重量少,体积小而表面积大,3.其形状是有规则的。根据这些条件,来选择填充料。将小缸瓦管截断成长约10公分的圆筒,有规则的排在塔里,然后在瓦筒里放入破碗片或碟片。如(图七),这样的填充料是符合要求的。

在这里值得提出注意的就是在安装酸塔时缸瓦管的大口必须向上,不能向下,否则容易漏酸。

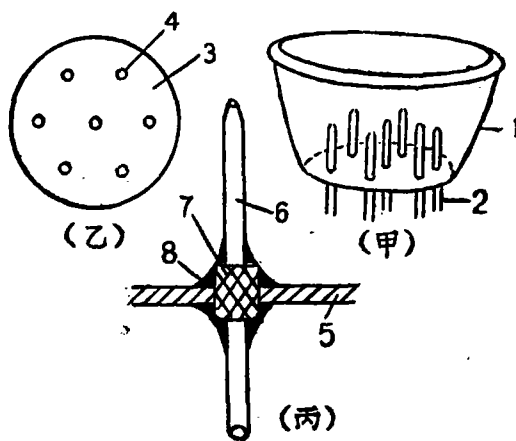
6.淋酸盆及自动虹吸:淋酸盆是用普通的缸盆造成的,如图八。在缸盆底有七个小孔,每小孔装上一支尖咀玻璃管,尖咀向上,以免玻璃管为沉淀物堵塞。在装玻璃管的时候,玻璃管与盆底接触处,套上橡皮圈,固定玻璃管,然后调整尖咀在同一平面上。封上耐酸水泥。为了保持塔系统气密每一支玻璃管都套上试管,以酸封的办法,使之气密。

在进行酸的淋洒过程中,如果



图七 填充料

(甲) 外觀, (乙) 內部情況,
1. 缸瓦筒, 2. 碗碟破片。

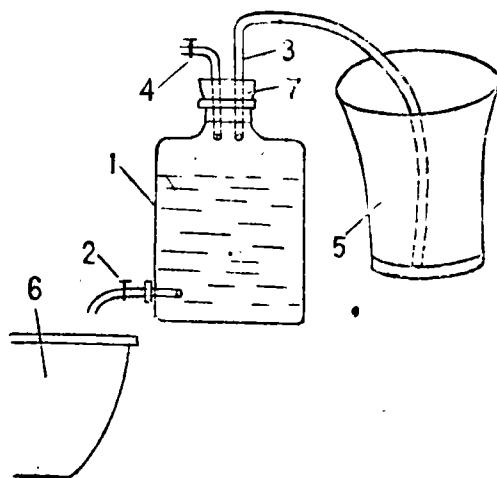


图八 淋酸盆

1. 缸盆, 2. 6. 尖咀玻璃管。3. 5. 盆底,
4. 小孔, 7. 橡皮圈, 8. 耐酸水泥。

用酸桶运酸，又从酸桶里把酸倒入淋酸盆。这样很不安全，酸液容易溅出，为克服这一缺点，采用自动虹吸代替倒酸。

自动虹吸装置（如图九），由装有活塞玻管的抽气瓶及塑胶管构成。使用时，先在瓶内充满酸液，把塑胶管3放入运酸桶5，打开活塞2，抽气瓶里的酸通过活塞流入淋酸盆，在这一过程里密闭的瓶子气压减低了。运酸桶里的酸就能通过塑胶管3而被抽入瓶内，以后入瓶的酸的量等于出瓶酸的量，使瓶内液柱保持一定的高度。待运酸桶的酸流完后，关闭活塞，把塑胶管放入另一运酸桶，重复上述操作。



图九 自动虹吸

1.抽气瓶，2.活塞，3.塑胶管，4.控制管，5.运酸桶，6.淋酸盆，7.塞子。

每桶酸入瓶之前瓶子的酸必然减少一些，经若干桶酸后瓶内酸液少很多，不利于操作。这时必须关闭活塞，打开控制管4，酸液只流入瓶内使液柱恢复原来高度，关闭控制管打开活塞，继续操作。

7.烟囱、卫生塔、捕雾器：废气被排出之前，让它通过卫生塔，卫生塔的构造与酸塔相同，不同的只是它仅由一节缸瓦筒组成。其作用是用最浓的硫酸吸收废气中少量的氮氧化物。捕雾器也是由一节缸瓦筒造成的密闭的容器，其中填满焦炭。捕雾器一个放在抽气机之前，捕集气体带出的酸雾，保护抽气机。另一个放在卫生塔之后，烟囱之前，捕集废气带出的酸雾，防止酸雾排入空中。烟囱由小缸瓦筒组成。但应尽量高，以便于把废气放送至高空，同时烟囱高了也有抽气的作用。

9.抽气机。在第六、七塔之间安装一台抽气机，其作用是使前面六个塔和焚矿炉形成负压，使气体按各塔次序运转。最后把废气排出。

操 作 条 件

几个重要的操作条件标准，列表说明如下：

表 一

控制項目	測定內容	標 准
1. 焚矿炉五、六层	溫度	650—700°C
2. 第一塔入氣口	溫度	320°C 以上
3. 第一塔入氣口	炉氣 SO ₂ 含量	6—8%
4. 第一塔淋洒酸	含硝量(以硝酸計算)	5—7%
5. 第一塔淋洒酸	硫酸含量	58—73%
6. 第四塔出氣口	氣體中 SO ₂ 含量	0.2% 以下
7. 第六塔入氣口	溫度	40°C 以下
8. 第六七塔淋洒酸	硫酸含量	73% 以上
9. 成品酸	含硝量	0.05% 以下

生产是否正常，操作能否稳定，首先决定于炉内矿石焙烧情况，要提高二氧化硫的浓度，并使二氧化硫浓度达到要求的条件，必须从焚矿炉着手。第一，定时定量（每三小时，加入30公斤）加入矿石。第二，控制进入炉的空气流量。进入炉的空气过多，则降低二氧化硫浓度，同时焚矿炉受大量的冷空气影响而降低炉温。进入炉的空气量太少，同样的降低二氧化硫浓度，同时矿石不能完全燃烧，最好根据仪表和化学分析的结果来判别空气流量的多少。即使没有这些也可以根据经验来判别空气流量多或少。如果炉内氧气不足，则炉门蒙上一层厚厚的黄色的昇华硫，炉内第七层没有蓝色火焰，五、六层由桃红变为暗红色，燃烧情况下面几层比上面几层好。如果空气过量很多，则炉内一、二、三层受大量冷空气影响，温度降低，反应中断，火光消失，而六七层内矿石燃烧异常剧烈，这都是不正常的状态。纠正办法：前者加强抽气，扩大空气入口；后者减低抽气机转速，缩小空气进口。一般来说抽气机马达的功率为1/3马力，转速为每分1200—1500次，而空气进口面积5×22公分就可以了。第三，矿石的粉末程度对矿石的焙烧影响很大。矿石颗粒直径大于1.5公分，在炉内只能表面燃烧，反应不完全，放热量少，而致炉温降低，反应停止。矿石颗粒直径小于0.1公分的也不好。剧烈的燃烧只在矿层表面进行，不久，其表面被反应后生成物氧化铁的粉末所掩盖，矿粉与空气隔绝，反应停止。矿石的大小其直径在0.1—1.2公分之间较好，0.1—0.5的矿石燃烧最好。此外在小粒矿中可加入10—15%的矿粉，但大的矿粒或块矿不可加入。表二、表三说明矿粒在炉内燃烧时的温度和脱硫程度。

表二 矿粒直径为0.1—1.2公分时炉内各层温度与脱硫程度

层 次	加 料 斗	7	6	5	4	3	2	1
温度℃	/	580 / 600	600 / 620	620 / 650	580 / 600	480 / 520	300 / 520	120 / 140
矿粉 含硫量%	43%	38.6	26.2	12.9	10	/	/	7
(说明：矿粉含硫量是在加料前几分钟各层取样分析的结果)。								

表三 矿粒直径为0.1—0.5公分炉内各层温度及脱硫程度

层 次	加 料 斗	7	6	5	4	3	2	1
温度℃	/	580 / 600	610 / 620	640 / 660	580 / 600	500	330	150
矿粉 含硫量%	43%	39.0	32.5	20.2	12.0	6.3	3.6	2—3

第四：最后还有一情况应该注意的。焚矿炉受某些条件影响炉温降低，矿石燃烧情况不好，这种情况也是经常出现的，但是也有挽救的办法。我们知道硫铁矿的着火点约为430℃。但在矿石内渗入煤粉其着火点降至380℃，我们就可利用这点特性，当炉温下降，矿石燃烧不好的时候，在矿石中掺入煤粉，一来可降低矿石着火点，二来可利用煤燃烧放出的热量。混入的煤粉约为矿石重量的12—15%，不应过多，否则煤的燃烧使矿石不能燃烧，同时煤多了，炉气中CO、CO₂含量增加，SO₂含量减少，CO、CO₂与炉气一起通入塔内也会引起不良的反应。待炉温升高，矿石燃烧情况好转后就不应混入煤粉。

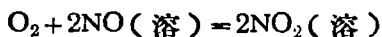
塔式法生产硫酸关键还不在于二氧化硫的制取，因为这一步比较容易做到。关键是在成酸塔中一系列的化学反应。本文前一部分所说的生产原理是一种简单化了的说明，其实成酸的反应是复杂的。要使硫酸厂能够正常生产，必须要掌握成酸的化学反应及其反应条件，这样才能创造有利的生产条件，进行生产操作。

二氧化硫氧化成酸的过程是在淋洒含硝酸的填充塔中进行的，它可以用下面的总的反应式表示：

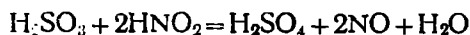
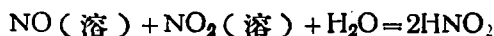


反应的现象及结果虽然如此简单。但其反应机构至今还没有精确的确定,很多人认为反应就按这样的方式进行的。

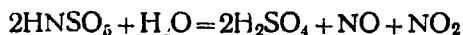
气体被液体吸收: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$



在液相中: $\text{HNSO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_2$



气体自液相中逸出:



此外二氧化硫很可能在气相中被氧化,但其量不多,没有重大意义。因此我们可以认为二氧化硫的主要氧化反应是:



这是成酸的关键,亚硝酸的多少,就决定了硫酸生成多少。而亚硝酸的多少又决定于亚硝基硫酸的水解程度,因此在生成硫酸的区域里必须创造有利于亚硝基硫酸水解的条件。这些条件是:

1. 温度高,进入第一塔的炉气温度要有320—350°C。不应低于320°C,可视设备的抗热性能来采取措施,适当的提高温度。

2. 淋洒酸含硝量要大不能低于4%,应在6—8% (以 N_2O_3 计算) 的范围里。

3. 淋洒酸中硫酸含量要恰当不应太低,不应低于58%,但也不应大于73%。

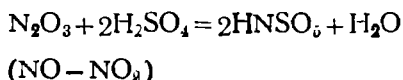
我们知道,成酸区域的淋洒酸是含硝硫酸,其中亚硝基硫酸的水解程度是随硫酸的浓度增加而降低的,用水稀释含硝硫酸会使亚硝基硫酸水解加剧。亚硝基硫酸的水解度也随高度的升高而加大。这样它对二氧化硫反应能力就强,生成的酸就多,而且产品脱硝较好。但也不能认为含硝硫酸中硫酸含量愈低亚硝基硫酸反应能力最大,因而可以大量稀释含硝硫酸。其实亚硝基硫酸中硫酸含量在73—57%这一范围里活动性最大,同时在这一浓度范围里也有利于 SO_2 的吸收。如果硫酸含量少于57%,而含硝硫酸的活性也会降低了。同时由于大量水稀释了淋洒酸也使产品浓度不高,淋洒酸中含硝量相对减少,不利于二氧化硫的转化。因此含硝硫酸中硫酸的浓度对二氧化硫转化有间接的影响,其影响情况以表四说明。

表四 当淋洒酸含硝量6—7%时,硫酸浓度对二氧化硫转化率的间接影响(在350°C)

含硝硫酸中硫酸浓度 %	70	65	50
二氧化硫的转化率 %	38.4	38.5	23.7

尽管这些数据是粗略的，但它是能够指示生产的。

此外，氮的高价氧化物在生成硫酸的区域里则变成低价氧化物，如 NO ， NO 很易与它周围的氧反应生成二氧化氮。无论是一氧化氮或二氧化氮，单独存在时都不易为水或酸吸收。而当一氧化氮和二氧化氮等分子混合则较易溶于硫酸之中，因此我们用硫酸吸收氮的氧化物。这一过程是吸收的过程，它可以用下列反应式表示：



这吸收过程是在成酸区之后的吸收区（即第六第七塔）内进行，我们应在那里创造良好条件。这些条件是：

1. 一氧化氮和二氧化氮应控制到等分子混合，这一点可利用化氧塔来控制。
2. 温度，进入吸收区内的气体温度不应超过 40°C ，淋洒酸的温度不应超过 40°C 愈低愈好，低温有利于硫酸对氮氧化物气体的吸收。
3. 淋洒酸含硝量低，含硝愈少愈好，愈有利于吸收，原因是硫酸吸收氮氧化物生成亚硝基硫酸的反应是可逆的反应。
4. 淋洒酸（硫酸）的浓度不应低于 73%，愈浓愈好。因为稀释对水解有利，故浓度愈大则对吸收有利。

无论在成酸区或是吸收区，各个塔都有酸的淋洒，而且还要保证充足的淋洒量。第一塔淋洒量每分钟约 1000 毫升，其余各塔的淋洒量应为第一塔的 2—2.5 倍。因为塔硫生产主要的反应是在液相里进行。因此增大循环酸的淋洒量是很重要的。

如果操作条件掌握不好，就不能正常的稳定的生产。化学系硫酸厂在开始一个多月中不是按照这些条件进行操作，因此，产品浓度不高，产量不多。后来在设备上进行了一些改进，将五层的焚矿炉改为七层的焚矿炉；障壁除尘室改为旋风除尘器；六塔系统成为七塔系统，其中增设氧化塔，并严格掌握操作条件。这样很快就转入正常生产，现在日产量已达 100 公斤，产品浓度 70% 左右。

附註：（1）本文的写成首先应感谢化学系党支部的关怀和硫酸厂的全体老师及同学的共同努力。

特别是朱季煒教授等，由他们开始设计并建成的硫酸厂是后来改建的基础，他们的工作作为本文的写作积累了不少资料。

（2）本文写成后，化学系科学研究委员会曾组织论文报告会进行讨论，会上朱季煒教授、蔡文正老师、陈鸿博副厂长等都提了许多宝贵意见，帮助作者进行修改。在此谨向他们表示谢意。

（3）由于作者水平不高，关于硫酸生产的知识贫乏，经验不足。本文的缺点及错误之处，敬希读者同志们指正。