

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号  
CN 1022311C



# [12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 89103752

[51]Int.Cl<sup>s</sup>  
C01B 17/80

[45]授权公告日 1993年10月6日

[24]颁证日 93.7.24

[21]申请号 89103752.7

[22]申请日 89.6.1

[30]优先权

[32]88.6.2 [33]DK [31]2989/88

[73]专利权人 赫多特普索化工设备公司

地 址 丹麦灵化

[72]发明人 彼得·绍拜

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

C01B 17/74

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 硫酸生产方法及设备

[57]摘要

按环境保护要求, 不许可将含  $\text{SO}_2$  的废气放入大气。将  $\text{SO}_2$  氧化成为  $\text{SO}_3$  并与水蒸汽反应成为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  蒸汽, 然后于外部冷却的竖向玻璃管中冷凝并向下流动(与进料气逆流)至管底收集。冷却过程中还形成极小  $\text{H}_2\text{SO}_4$  液滴, 即酸雾, 它们会逸出而进入大气。本发明减少酸雾逸出的方法是让离开管子的气体通过与管顶部紧密相接的气溶胶过滤器, 它是由厚度 0.04—0.7 毫米的纤维或单丝制成, 按特殊排布方式使气体通过的压力降小于 20 毫巴。过滤器及过滤介质有多种实施方案。所回收的硫酸具高纯度和高浓度。

## 权利要求书

1.一种冷凝硫酸蒸汽和捕集硫酸小液滴的方法,该方法是将含有0.01-10% (体积)  $H_2SO_4$  蒸汽和0-50% (体积)  $H_2O$  蒸汽的气体在基本上竖向的耐酸管子中进行冷凝和捕集,该含硫酸的气体是以高于该气体中硫酸的露点0-100℃的温度从管底部导入管内,并于管内向上流动过程中被冷却,达到出口时的温度  $T_2$  是低于与该管顶部出口处的水蒸汽分压成平衡的  $H_2SO_4$  蒸汽压是约  $2 \times 10^{-6}$  巴应有的温度,这些管子外部由一种气体介质冷却,该介质的流向基本上与该含硫酸气体成逆流方向,于是该气体介质从进口温度  $TA_1$  为0-50℃被加热到出口温度  $TA_2$ ℃并满足下述条件:

$$TA_2 > Td - 30 - 10\alpha \quad (1)$$

$$T_2 TA_1 < 90 \quad (3)$$

其中  $Td$  是通过该管子的含硫酸气体中硫酸的露点,℃,  $\alpha$  是  $H_2SO_4$ % (体积) 并在计算时是假定  $SO_3$  已完全水合,在冷却过程中,冷凝的硫酸经过该管子而流下,所述方法的特征在于:

i) 离开每一条管子的气体通过一个气溶胶过滤器,该过滤器是利用气密方式连接在该管子的顶部,在该气溶胶过滤器中的过滤介质是由直径为0.04-0.7毫米的纤维或单丝所组成,该纤维或单丝材料的存在量是使其厚度和构型能保证通过该气溶胶过滤器的压力降保持在低于20毫巴;

ii) 使该气溶胶过滤器内捕集的硫酸再流回至该管内并与进料气成逆流而向下流过该管子。

2.权利要求1的方法,其特征在于使所述气体通过一个气溶胶过滤器,该过滤器包括一个基本上竖向的圆筒形外壳,其中放置一种过滤介质,所述介质是由耐酸单丝的针织材料所组成,这些单丝的厚度为0.2-0.4毫米,所述针织材料经过螺卷或折叠而形成一个圆柱状塞形,其高度为约160毫米,其横截面积相当于气流速度为2-5米/秒,同时所述横截面要与该外壳的内横截面完全相同。

3.权利要求1的方法,其特征在于:

i) 使离开每一条管的气体通过一个气溶胶过滤器,该过滤器包括一个基本上圆形的竖向外壳,内含有一种过滤介质,该介质是由耐酸纤维或单丝织造的织物所组成,纤维或单丝的直径为0.05-0.2

毫米,所述织造的织物是裹包在一个与外壳同轴的多孔圆筒之上并成为这样的形式,使得气体沿径向流过这些裹包的织物和那些孔;

ii) 捕集在该过滤介质中冷凝的硫酸和该气体通过该过滤介质时所携带的硫酸以及进入该过滤器之前在该过滤器外壳底部已冷凝的硫酸;

iii) 使这些冷凝的硫酸由此经过通道而向下流入气体被冷却的管内。

4.权利要求3的方法,其特征在于i) 步中该气体径向流过裹包的织物和孔的线速度为1-6米/秒。

5.权利要求1的方法,其特征在于该含硫酸气体在管内的速度为2-6米/秒。

6.一种用于权利要求1-5中任一项的方法的设备,包括耐酸材料制的一个或多个管束(7),每一条管均在底部有气体入口(1),在顶部有气体出口(15),在近于底端有酸的出口(17),所述管子延伸穿过一个冷却段,该段在顶及底部分别有入口(12)及出口(13,14)以供气体冷却介质按与管内气体成逆流的方式通过,其特征在于每条管(7)的内径均为25-60毫米,冷却段长度为管子内径的120-250倍。

7.权利要求6的设备,其特征在于该冷却段的长度是可以调节的。

8.权利要求6的设备,其特征在于该设备包括导向挡板(9),用于将气体冷却介质部分地导引至与管内的气体成交错流动方向。

9.一种用于权利要求6的设备的管子,其特征在于将一种耐酸材料制成的股绳置于其内,所述股绳的厚度为2-7毫米,卷绕成外径为该管内径90-100%的螺旋形,每圈螺距为20-200毫米。

本发明涉及一种在基本上竖向耐酸材料(通常用玻璃)的管中制取硫酸同时冷凝硫酸蒸汽的方法,其目的是保证将硫酸小液滴(酸雾)捕集在一个特殊过滤器中,冷凝的硫酸沿该管向下流,并于靠近其底端处收集,本发明还涉及用于此方法的一种设备。

本方法特别适用于从焙烧过程和锅炉及电站的烟气中除掉二氧化硫,从而以浓硫酸形式从气体中回收二氧化硫,也适用于从含各种氧化硫不超过

10%的气体生产硫酸。

在原理上属于此种一般类型的从烟气中脱硫并同时除去  $\text{NO}_x$  的装置在以下文献中有所描述: P.Schoubye, Dansk Kemi (danish Chemistry), 11, 1985, 327-330; P.Schoubye 等, "Processing and Utilization of High Sulfur Coals II", Chugh 等 (ed.), Elsevier 1987; USP-A-924, 621.

一般情况下, 这些管子的内径为 25-60 毫米, 有效冷却长度是内径的 120-150 倍。管子的数目取决于该装置的规模。对于容量为 300 兆瓦的电站而言, 管数目的数量级为 60000。

长期以来人所熟知, 在空气中和在含有水汽(水蒸汽)的空气中使硫酸蒸汽冷凝, 形成硫酸雾, 也就是硫酸微细液滴的气溶胶。在 USP2017676 中提出, 通过在竖向细陶瓷管中冷却含  $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  蒸汽和  $\text{H}_2\text{O}$  的气体来制止生成酸雾, 陶瓷管外围绕一层砂, 其作用是延迟该气体的冷却, 其外再围绕一个外层金属管; 优选的冷却介质是水, 水和金属的外表面接触。采用这种方式只可以得到低浓度的硫酸, 并且从管顶逸出的气体中所含酸雾量要超过现行环境保护要求的标准。

在丹麦专利 145, 457 (相应于 USP4348373) 中披露了从含  $\text{SO}_3$  和过量  $\text{H}_2\text{O}$  的气体制取的浓硫酸的方法。将该气体冷却并在含有填充物的吸收塔中以两段法将硫酸冷凝并浓缩。在其最低一段, 进料气体通入并向上流, 与已冷凝的酸成逆流流动, 从而使该硫酸的浓度提高。在其后的一段中硫酸的蒸汽被通过含有填充物那一层再循环的硫酸所吸收。通过对该再循环酸离开塔的温度进行特别调节, 使硫酸雾的含量保持在低水平。按照此发明, 用吸收段后面所设置的气溶胶过滤器来除掉余下的酸雾。该过滤器是一种“低速度”过滤器, 其线速度是低于 1 米/秒, 压力降约为 20-30 毫巴。

在丹麦专利申请 1361/82 (相当于英国专利 2117368) 中, 披露了在该专利所述的一种硫酸塔中制备硫酸的方法。该塔的构造似一个管式热交换器, 有两个水平向花板和一个竖向管束, 由耐酸的管子伸入位于下部花板之下的进料室。

这项已知方法与本发明相似, 可参照附图 1 来说明, 这图代表此技术领域的现有技术水平。

在各附图中:

图 1 是实施英国专利 2117368 所披露方法的设备示意图。

图 2 是实施按本发明方法的实验所用的实验装置示意图。

图 3 和图 4 是按本发明方法所用气溶胶过滤器的两种不同实施方案。

图 5 是气体中分别含 1ppm 和 2ppm 硫酸蒸汽时的硫酸露点与该气体中水蒸汽含量的函数关系。

从英国专利 2117368 (见图 1) 的方法可知, 一个 240-330℃ 的热气流, 其中含不超过 10% (体积)  $\text{SO}_3$  和 50%  $\text{H}_2\text{O}$  (体积) 并且  $(\text{H}_2\text{O}\% (\text{体积}) / \text{SO}_3\% (\text{体积})) > 1$ , 从室 2 向上流动通过耐酸管 7, 管 7 外部用空气冷却, 冷却的方式是使硫酸冷凝成为沿管内壁向下流的液膜。冷却用空气通过此设备时是与管内的含硫酸气体呈逆流方式, 亦即在 12 处通入冷却用空气, 然后从顶部向下方向逐段逆流通过各个段, 各段是由水平向挡板 9 所分开。为了不使离开管子的气体中生成大量酸雾, 要使离开塔的冷却用空气温度 ( $T_{A_2}$ ) 满足下列条件。

$$T_{A_2} > 125 + 6\alpha + \beta + 0.2 (T_1 - T_d) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4)$$

其中  $\alpha$  是浓度, 即在送入塔内的气体中  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  蒸汽的浓度, % (体积);  $\beta$  也是浓度, 即在同一进塔气体中水蒸汽的浓度, % (体积);  $T_1$  是同一进塔气体的温度,  $^\circ\text{C}$ ;  $T_d$  是同一进塔气体中硫酸蒸汽的露点,  $^\circ\text{C}$ 。

在图 1 中, 1 表示带耐酸衬里的进料管。管子 7 的在上下花板 5 和 10 之间的那段是冷凝区, 该管的内径一般为 25-50 毫米; 制管材料的导热率至少为 0.5 千卡/米·小时· $^\circ\text{C}$ , 实用中玻璃的导热率约为 1.1 千卡/米·小时· $^\circ\text{C}$ 。冷却空气通过一个入口 12 送入, 从各管排出的气体经过一个集合室 16, 通过管 15 而排出。冷却用空气由挡板 9 导向, 呈横跨方向和向下交替流至排出口 13, 14, 这些口按需要打开或关闭。  $T_2$  是气体从各管子出口时的温度。

此处所讨论的从英国专利 2117368 (丹麦专利申请号 1361/82) 所知的方法与 USP4348373 相比包含数方面优点, 最主要是由气体冷却和硫酸冷凝所放出的热量被用于预热空气或气体, 而在 USP4348373 的方法中, 这一大批热量浪费在冷却水中。然而, 此方法也有某些短处。

第一，当采用所述的方法时，应用内径约 30 毫米或更粗的管，就不能使酸雾（硫酸小液滴）浓度达到约 25ppmH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 以下（109 毫克 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/标准立方米），而由于结构和经济的原因，最好使用内径 35-40 毫米和外径 40-45 毫米的管子，特别是在大型装置。另外还发现，按该专利的表格中报告，经过重复性测定，在相同实验条件下经过该玻璃管之后的酸雾含量有时要高于表中所示值的 2 倍以上。

第二，正如该专利中所述，当将内径 36 毫米的管长度增至 6 米来增大热交换面积以求达到所需 T<sub>2</sub> 和 TA<sub>2</sub> 值时，若管内的线速度从所述的 5 米/秒例如增至 8 米/秒，则该排出气体中硫酸小液滴含量增加。对于内径 36 毫米管的进料量从约 9 标准立方米/小时例如增至 17 标准立方米/小时是十分需要的，因为如图 1 所示一个塔的造价在很大程度上取决于塔的总截面积，而把管子加长来增加管子的进料量所花费用是很少的。

第三，业已发现，当在进料气体中的硫酸蒸汽含量下降至 1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（体积）以下时，从管子排出气体中酸雾含量增加。因此，在 0.1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（体积）或更低时，气体中所含硫酸的主要部分是以小液滴形式与排出气体一起排出。甚至温度条件满足 (4) 式的要求时也是这样。由于按英国专利 2117368 的方法对于烟气脱硫十分重要（见 USP-A-924621），所以一项重要要求就是如何将之改进使得排出气体中所含硫酸小液滴量低于约 40 毫克 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/标准立方米（相当于约 9ppmH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）这个值已是环境保护要求规定的最高值。

从丹麦专利 145457 (USP4348373) 已知的在这些管子之后除掉酸雾（硫酸小液滴）的方法包括在一个对图 1 所示塔中全部玻璃管是公用的气溶胶过滤器中过滤该排出气体。在一个填料塔中冷凝了硫酸蒸汽之后所含残余的酸雾再在一个“低速度”气溶胶过滤器中除掉。这种气溶胶过滤器一般用于普通硫酸工厂中，要求能除掉小于 1 微米的液滴。一个低速度过滤器一般包含有由直径小于 0.05 微米的纤维或单丝所制的纱线，操作时气体线速度低于 1 米/秒，产生的压力降高于 20-30 毫巴。使用这种气溶胶过滤器来净化从那些管子出来的气体将带来不方便，因为这种过滤器的尺寸太大，也由于带

来额外的压力降。此外，在该过滤器中所分离出的酸浓度约为 75%，在实施中不能再循环并分配到该等管子中。这将引起另外两项严重缺点，一是在该过滤器中分离的酸（当处理贫气例如烟气时，可能构成所产酸的大部分）还需要在另一套装置中浓缩到 93-96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>；另一是难于保持管子清洁不沾尘污，这本来是利用从管内流回的硫酸冲洗掉的。

本发明的目的是针对上述丹麦专利 145457 和英国专利 2117368 的已知方法的缺点提供解决办法。

令人惊异地发现，使用一种比较小的“高速度”气溶胶过滤器，可以将那些管子出口处气体中酸雾，亦即酸的小液滴减少至含量低于每标准立方米中 40 毫克 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。所述气溶胶过滤器是由直径 0.05-0.5 毫米的单丝或纤维制成，并且放置于每条管子之内，气体速度为 2-6 米/秒（按实际压力计算，对于由该过滤器吸收的体积未加校正），通过该过滤器的压力降为 2-20 毫巴，通常是 4-10 毫巴，其温度条件满足下列方程式：

$$TA_2 > TA_2^* = T_d - 30 - 10\alpha \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

$$T_2 < T_2^* \quad (2)$$

$$T_2 - TA_1 < 90 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ (最好 } < 85 \text{ } ^\circ\text{C)} \quad (3)$$

其中 T<sub>d</sub>、T<sub>2</sub> 和 α 按照前述定义；TA<sub>1</sub> 和 TA<sub>2</sub> 分别是冷却用空气的入口温度和出口温度；TA<sub>2</sub><sup>\*</sup> 是按方程 (1) 计算出来的温度；T<sub>2</sub><sup>\*</sup> 是在离开各管子的气体中 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的蒸汽压相当于含有 2ppmH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的相应温度。所有温度均以 °C 表示，T<sub>2</sub><sup>\*</sup> 通常为 100-125°C，视该气体中 H<sub>2</sub>O 的分压而定，如图 5 所示，分离出来的硫酸流回到管内并在近管底之处以浓硫酸形式离开管子。

如果遇到入口和出口温度不能满足的情况，则用所述简单高速度气溶胶过滤器就不能除掉这些酸雾。

因此，本发明是涉及这样一种方法，该方法是在基本上竖向的耐酸管中，从含 0.01-10%（体积）H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 蒸汽和 0-50%（体积）水蒸汽的气体中将硫酸蒸汽冷凝并捕集硫酸小液滴，该含硫酸的气体是从管子下部导入，温度为高于该气体中硫酸露点 0-100°C，并在通过管子向上流的过程中被冷却，到达出口的温度为 T<sub>2</sub>，T<sub>2</sub> 温度是低于与在管顶部出口处占主要成分的水蒸汽分压成平衡并且数

值为约  $2 \times 10^{-6}$  巴的硫酸蒸汽压应有的温度，由一种气体介质在管外冷却这些管子，气体介质的流动基本上与该含硫酸气体成逆流，于是该气体介质被加热，从入口温度  $TA_1$  为  $0-50^\circ\text{C}$  升至满足方程式 (1) 的出口温度  $TA_2$ ，同时在管子顶部的温差  $T_2-TA_1$  满足方程式 (3)；而  $T_d$  是通至这些管的含硫酸气体中硫酸的露点 ( $^\circ\text{C}$ )； $\alpha$  是  $\text{H}_2\text{SO}_4\%$  (体积)，在计算此值时是假设了  $\text{SO}_3$  已完全水合；在此冷却过程中，冷凝的硫酸通过这些管子向下流。

本发明方法的特征在于，离开每一条管子的气体是通过一个气溶胶过滤器，该过滤器安装在管子的顶部，或者用与之气密的连接件，该气溶胶过滤器中的过滤介质是由直径为  $0.04-0.7$  毫米 (最好是  $0.04-0.5$  毫米) 的耐酸纤维或单丝所构成，该单丝或纤维的使用量要使它们具备一定的厚度和构型，使得通过该气溶胶过滤器的压力降低于  $20$  毫巴，其特征还在于，在该气溶胶过滤器中所捕集的硫酸液滴是返回到该管中并在该管中与进入的气体以逆流方式向下流动。

本发明还涉及到一种实施该方法的设备。该设备包括一个或多个由基本上竖向的耐酸材料管子组成的管束，每一条管底部有气体入口，顶部有气体出口，靠近底端处有酸的出口，所述管子穿过一个冷却段，该冷却段是在顶部有入口，在底部有出口，使气体冷却介质能进出，从而该冷却介质以逆流方式通过，并借助于挡板的作用可任选有一部分是与管内气体成交错流向；按本发明，每条管的内径均为  $25-60$  毫米，冷却段长度为管内径的  $120-250$  倍。

本发明设备的管子之内，为了提高传热系数而放置由耐酸材料制成的厚度为  $2-7$  毫米的股绳，它们是卷绕成螺旋状，卷成的螺旋的外径为该管内径的  $90-100\%$ ，螺距为每圈  $20-200$  毫米。

为阐明本发明，在图 2 所示的实验装置中进行了一系列实验。这里只有一条管，其处理能力可达每小时  $20$  标准立方米的含硫酸气体，该气体是来自鼓风机 20 从室内抽取空气，用加热器 22 将该空气加热，然后与水蒸汽和  $\text{SO}_2$  气体混合，达到所要求的气体组成，然后在电热器 24 将该混合气进一步加热至约  $420^\circ\text{C}$ ，然后通过催化反应器 26，在其中借助已知类型含钒和钾活性组分的硫

酸催化剂将气体中所含  $\text{SO}_2$  的约  $96\%$  氧化成  $\text{SO}_3$ ，然后气体经过热交换器 28 冷却至约  $250^\circ\text{C}$  ( $T_1$ )，再进入硫酸冷凝器，该冷凝器只有一条管子 30，长度为  $6$  米，内径为  $36$  毫米，外径为  $40$  毫米，在管子全长的上部  $5.4$  米是套在较大的管子 32 之内，其中通过来自鼓风机 34 的冷却用空气，使管 30 之内的气流与外管中空气流成逆流而被冷却。外管用  $100$  毫米矿质棉绝热。冷却用空气可通过多个阀门 36、38、40、42 之一而通入，因此冷却段长度可调节至长度为  $5.4$ 、 $4.95$ 、 $4.55$  或  $4.05$  米。该冷却用空气的流动条件要达到这样的要求，使得管外壁的传热系数 ( $h_v$ ) 等同于工业装置中相应的管子，而在工业装置中冷却用空气是以一般为  $6$  段的交错流方式通过管束并形成逆流，如图 1 所示。在管外壁的传热系数一般为  $70$  瓦/平方米/ $^\circ\text{C}$ ，而内壁为  $30$  瓦/平方米/ $^\circ\text{C}$ ，同时通过玻璃壁的传热阻力可忽略不计。

如上所述，该管的全部长度上都塞上由厚度为  $2-7$  毫米的股绳所绕成的螺旋，并且螺旋的外径比管内径略小或相等，并且螺旋有适当螺距，则可提高其传热系数，这是由于这些螺旋加剧了气体流过管子时的湍流，同时并不增多酸雾量，也不阻碍酸沿管子向下流。结果，这些螺旋就开辟了提高管子处理能力而不必增加管子长度的可能性。在这些实验中，使用的螺旋的外径为  $35$  毫米，每圈螺距为  $120$  毫米。

在其他实验中还发现，在管内插入其它物件来增加湍流，例如用链条或横向尺寸更小得多的螺旋，使得管的内腔让更多的酸雾通过管 30 顶部的过滤器 44 而逸出；所以这些物件不适用于提高管内的传热系数。

进行实验时使用了两种不同类型的过滤器 44，第一种示于图 3，称为 A 型过滤器，另一种示于图 4，称为 B 型过滤器。

A 型过滤器是由圆筒形玻璃管构成，后文中称为过滤筒 50，其内径为  $46$  毫米，长度为  $200$  毫米。过滤筒 50 的底部有缩颈部分 52，其外径为  $40$  毫米；借助于聚四氟乙烯制的外密封套 54 而连接至外径相同的玻璃管 30 上。借助从套上穿过的支管 56 来测量经过过滤器的压力降。在该过滤筒内放有过滤介质 58；它是由厚度为  $0.3$  毫米的氟碳聚合物单丝束制成，经过针织加工成宽度约  $160$

毫米的幅料，把幅料卷成适配于该过滤筒。这个卷的直径和过滤筒的内径相同。由单丝材料构成该卷的体积的 7% 左右，当气体中的硫酸小液滴向上流动通过这个卷时，小液滴就被捕集并聚集成大的液滴，于是与气体在逆流而向下流并进一步通过该玻璃管而流下。

B 型过滤器是图 4 所示的径向过滤器，其中包括耐酸材料制的多孔圆筒 60，其外径约 24 毫米，多孔段的长度为 40 毫米。用直径 0.1 毫米的纤维或单丝织成的滤布在此圆筒外裹包 10 层。借助于在圆筒内紧密配装一个塞子 64 并将之调节到堵住圆筒上的一些孔。留下所要求的流过面积，从而能调节过滤器的流过面积由最大值 30 平方厘米（按该圆筒外表面计算）直至所要求的面积。在下文中，符号  $B_1$  和  $B_2$  分别表示在该径向过滤器中未堵住的流过面积为 26 和 23 平方厘米。该多孔圆筒是装在内径约 52 毫米的套筒 66 中，在它的下部利用一个紧密配合的底 68 而连接上圆筒 60，底 68 上有一个导管 70 穿过，用于引出过滤下来的酸并通过该玻璃管，这些酸被气流迫向该过滤器的外部表面。

通过该过滤器的压力降  $\Delta P$  可按如下所示的已知公式来计算，条件是通过该过滤器的气体线速度  $v$ ，纤维或单丝的厚度  $d$  以及沿过滤层流向的长度  $l$  (A 型) 或过滤布的层数  $n$  (B 型) 需为已知：

$$A \text{ 型: } \Delta P = 3 \times 10^{-3} \times v^{1.2} \times l / d \text{ 毫巴} \quad (5)$$

$$B \text{ 型: } \Delta P = 3.5 \times 10^5 \times v^{1.2} \times n / d \text{ 毫巴} \quad (6)$$

下面由实例阐明本发明的方法。

#### 实例 1

表 1、2、3 中汇总了应用两种过滤器的典型实验结果；送入管中的气体分别含有 0.1%  $H_2SO_4$  + 7%  $H_2O$  (或 25%)，1%  $H_2SO_4$  + 8%  $H_2O$ ，6%  $H_2SO_4$  + 7%  $H_2O$ 。这些浓度是  $SO_3$  完全水合形成  $H_2SO_4$  的标称组成。

水合反应： $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$  (蒸汽)

在这些实验条件下总是处于平衡状态，并且在低于 250℃ 温度时实际上完全推移到右方。

表 1 中的实验结果 1-1 至 1-6 (进料气中含 0.1%  $H_2SO_4$  + 7%  $H_2O$ ) 表明，当  $T_1$ 、 $T_2$  和  $TA_1$  在恒定值时  $TA_2$  从 194℃ 降至 124℃，并且冷却段的长度从 5.4 米缩短至 4.05 米，同时冷却用空气气流增加以便维持  $T_2$  恒定在 100℃，在过滤器之前

的气相中硫酸小液滴的含量几乎是恒定的，并且相当于该进料气中  $SO_3$  含量的 60-80%。直至  $TA_2$  值下降至约 160℃，过滤器 A 能捕集这些小液滴的 98-99%，其后从 A 型过滤器排出气体中  $H_2SO_4$  含量急剧增加， $TA_2$  低至 170℃ 时为 8-10ppm，到  $TA_2 = 151℃$  为约 40ppm，到 138℃ 为 200ppm，到  $TA_2 = 124℃$  为 400ppm；到这个  $TA_2$  值时，似乎该过滤器已实际上不能从气相除掉酸的小液滴。实验 1-7 和 1-8 表明， $TA_2$  值是决定在该过滤器中是否能分离掉酸雾的关键数值。在这些实验中，通过在实验 1-8 提高和在实验 1-7 降低  $T_1$  至 230℃， $TA_2$  是下降至低于 155℃；这样的冷却也造成酸雾能穿过该过滤器。实验 1-10 表明将通过管子的气流加大至 18 标准立方米/小时，使得过滤前的气体中酸雾含量增加至硫酸总量的 90%，但该过滤器仍能有效地除掉小液滴。应能看到，把气流进一步加大至 22 标准立方米/小时的尝试失败了，因为在该情况下，酸不能以与气体逆流方式经过管子而流回。在实验 1-11 至 1-13 中，将气流减小至 9 标准立方米/小时，结果是使该过滤器前的酸雾含量下降，而在过滤器之后的含量稍有增加。实验 1-13 是 1-12 的重复，不同之处只是 A 型过滤器的过滤段长度加倍，这使压力降加倍，使过滤器后酸雾含量下降超过一半。在实验 1-14 和 1-15 中， $T_2$  升高至 112℃，在 1-14 是借助于将  $TA_1$  升高至 50℃，1-15 是借助于减小冷却用空气流。两种情况下都使过滤器之后的酸雾含量明显增加，这表明了气体出口温度最高值是保证该过滤器高效除掉小液滴的另一项条件。业已观察到，在 112℃ 时， $H_2SO_4$  以蒸汽形式逸出量仅为 3ppm，亦即此处所逸出的酸超过 80% 是处于小液滴形式。图 5 所示是含有 1 或 2ppm 硫酸蒸汽的气体的硫酸露点与该气体中  $H_2O$  含量的函数关系。

关于通过该过滤器的压力降问题，可以看到在已述的温度范围内，A 和  $B_1$  型过滤器除酸雾后降至 8-10ppm  $H_2SO_4$ ，压力降约为 8 毫巴；而在  $B_2$  型过滤器的情况，气体线速度是 4 米/秒而不是  $B_1$  的 2 米/秒，其他条件相同，使净化程度达 1ppm  $H_2SO_4$ ，压力降则为 18 毫巴。（当在所示的温度条件操作时，只有少量液体存留在过滤器中，则其压力降值与相同气体速度和温度情况下，气体中无  $H_2SO_4$  即干的条件下操作该过滤器时的压力

降相比,前者高出10-20%)。

在实验1-17和1-18中,空气入口温度 $TA_1$ 下降至10℃和0℃,同时保持出口温度 $T_1$ 在100℃,于是温差 $T_2-TA_1$ 从80℃增至90℃和100℃;经过气溶胶过滤器后的酸雾含量明显增大,当 $T_2-TA_1=100℃$ 时超过10ppm $H_2SO_4$ 。在实验1-19中, $T_2$ 降至80℃,同时保持 $TA_2=0℃$ (借助于增大冷却用空气气流),使得A和 $B_1$ 型过滤器后的酸雾量下降至10ppm $H_2SO_4$ ;这就表明,对于该过滤器除酸雾的能力而言,重要的不是 $TA_1$ 的绝对值;而是按方程(3)的温差。

表2示出用含1% $H_2SO_4+7%H_2O$ 的进料气所得实验结果。在所有各次测定中,进料气为14标准立方米/小时,过滤器前的酸雾含量为500-1000ppm $H_2SO_4$ 。A、 $B_1$ 和 $B_2$ 型过滤器按与表1的实验相同的方式除掉酸小液滴,不同之处只是 $TA_2$ 的关键值似乎是在170℃左右,相当于按公式(1)计算的 $TA_2$ 为172℃。

表3示出应用含6% $SO_3+13%H_2O$ 的进料气所得结果。从实验3-1至3-6可以看到, $TA_2$ 必须高于约175℃才能使A和 $B_1$ 型过滤器把酸雾含量从500-1000ppm $H_2SO_4$ 降至10ppm $H_2SO_4$ 以下。与含0.1% $H_2SO_4$ 的进料气的情况相比,似乎也是在较低的线速度和较低压力降条件下能够有效地除掉酸雾。

增加气体中水蒸汽含量许可该玻璃管的出口温度 $T_2$ 在较高温度操作。这可从表1中的实验1-21和1-22看到。将进料气中 $H_2O$ 含量增至25%,就有可能将出口温度增高至120-125℃,而不致有排出气体中 $H_2SO_4$ 含量超过约10ppm的危险(根据方程(2)的条件,以及在含2ppm $H_2SO_4$ 蒸汽和排出气中 $H_2O$ 的分压从图5读出的硫酸露点 $T_d$ )。从表3的实验3-11和3-12可相应地看到,将进料气中 $H_2O$ 增至25%,则排出含气中含 $H_2O$ 为19%,按方程(2)的条件 $T_2$ 可以增高至约120℃。象实验1-17和1-18一样,实验3-8表明过滤器后的气体中 $H_2SO_4$ 含量随温差 $T_2-TA_1$ 的增大而增多,但此处用更浓气体所作实验的效果似乎比用更贫气体(即进口气体中 $H_2SO_4$ 量在0.1%的数量级)时要弱一些。

#### 实例2

使用由厚度为0.05、0.1、0.2和0.5毫米的单

丝制成图3所示的过滤器(即A型),其形式是成为针织品的螺旋卷,得以下结果:当使用厚度为0.05毫米的单丝时,当气体速度高于约1.5米/秒则所滤下来的酸不能从过滤器处流回到玻璃管内,而是被支持在过滤器中,所以这种是不能用的。使用厚度为0.1毫米的单丝时,当气体速度为2-3米/秒也发生上述情况;当单丝厚度为0.2毫米则在气体速度高于约5米/秒时酸不能流回来,当气体速度较低时,如果能满足方程(1)、(2)、(3)所规定的温度条件,则使用幅宽为160毫米的单丝材料针织幅料卷成的螺旋卷可使滤去酸的小液滴之后的浓度低于5-10ppm $H_2SO_4$ ,则压力降低于10-20毫巴;当使用0.5毫米单丝时,就没有把液体支持在过滤器上的危险,但必须是在过滤器壳体中插入两个幅宽120毫米的螺旋卷,以便使排出气中酸含量低于10ppm;此外,与表1中相同操作条件和压力降并且在0.1% $SO_3$ 的情况相比,这时过滤后的酸雾含量似乎要高出几个ppm。从这些实验可得出结论,最适于本发明的单丝厚度为0.2-0.4毫米。

#### 实例3

除表1、2、3所示出的实验结果之外,使用由厚度0.1毫米的纤维制成的薄软织物装在B型径向过滤器中,使用厚度为0.05、0.2、0.3毫米的纱线进行实验。实验表明,通过由0.05毫米纤维厚度的线织物所成过滤器的压力降是不稳定的。特别在变换操作条件时,有些阶段的压力降能够增高2至3倍。使用大于0.2毫米纱线所制的布制成过滤器时,为了在满足方程(1)、(2)、(3)所规定参数条件下达到足够的除酸雾程度,则需要:或是使过滤器中的气体线速度达到如此之高,使得压力降比表1、2、3所示大得多;或是在径向过滤器中必须使用超过10层的过滤布,但在实际上,在玻璃管塔的管束中,各管之间没有够大的空间去满足所述的(最佳)管间距离,也就是装不下更多滤布。

#### 本发明的工业应用

预期本发明将具有工业重要性,特别是用于从焙烧过程和从电站的烟气中脱除二氧化硫,特别是大中型电站。因此可以预期本发明能够大幅度降低工业区的空气污染。其中一项特别优点在于,进料气中的二氧化硫是以高纯度的高浓度硫酸形式来回收。

表1 用含1000ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+7% H<sub>2</sub>O 的进料气进行实验。

T<sub>d</sub>=185°C, T<sub>A2</sub>\*=155°C ( 见方程(1) ), T<sub>2</sub>\* (2ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 及7% H<sub>2</sub>O 的露点)=109 °C。

| 实验<br>编号 | 进料气<br>标准立方<br>米/小时 | 冷却段  |     | T <sub>1</sub><br>°C | T <sub>2</sub><br>°C | T <sub>A1</sub><br>°C | T <sub>A2</sub><br>°C | ppm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      | 气体速度<br>米/秒 |      | 通过过滤器压<br>力降, 毫巴 |     |    |    |    |
|----------|---------------------|------|-----|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|------|-------------|------|------------------|-----|----|----|----|
|          |                     | 米    | °C  |                      |                      |                       |                       | 过滤器前                               | 过滤器后 | A           | B1   | A                | B1  | A  | B2 |    |
| 1-1      | 14                  | 5.4  | 250 | 100                  | 20                   | 194                   | 600                   | 8                                  | 10   | 1           | 3.2  | 2.0              | 4.0 | 8  | 8  | 18 |
| 1-2      | 14                  | 4.95 | 250 | 100                  | 20                   | 184                   | 600                   | 8                                  | 10   | 1           | 3.2  | 2.0              | 4.0 | 8  | 8  | 18 |
| 1-3      | 14                  | 4.5  | 250 | 100                  | 20                   | 170                   | 700                   | 10                                 | 10   | 1           | 3.2  | 2.0              | 4.0 | 8  | 8  | 19 |
| 1-4      | 14                  | 4.05 | 250 | 100                  | 20                   | 151                   | 700                   | 40                                 | 50   | 5           | 3.2  | 2.0              | 4.0 | 8  | 8  | 20 |
| 1-5      | 14                  | 4.05 | 250 | 95                   | 20                   | 138                   | 700                   | 200                                | 200  | 10          | 3.2  | 2.0              | 4.0 | 8  | 9  | 20 |
| 1-6      | 14                  | 4.05 | 250 | 90                   | 20                   | 124                   | 800                   | 400                                | 400  | 50          | 3.1  | 2.0              | 3.9 | 8  | 9  | 20 |
| 1-7      | 14                  | 5.4  | 230 | 70                   | 20                   | 150                   | 600                   | 30                                 | 30   | 5           | 2.9  | 1.8              | 3.7 | 7  | 7  | 16 |
| 1-8      | 14                  | 4.5  | 250 | 70                   | 20                   | 145                   | 700                   | 100                                | 50   | 15          | 2.9  | 2.9              | 3.7 | 7  | 7  | 18 |
| 1-10     | 18                  | 5.4  | 250 | 100                  | 20                   | 173                   | 900                   | 6                                  | 8    | 1           | 4.1  | 2.6              | 5.2 | 12 | 12 | 26 |
| 1-11     | 9                   | 4.5  | 250 | 100                  | 20                   | 198                   | 150                   | 10                                 | 15   | 2           | 2.05 | 1.3              | 2.6 | 4  | 5  | 10 |
| 1-12     | 9                   | 4.05 | 250 | 100                  | 20                   | 193                   | 200                   | 12                                 | 15   | 2           | 2.05 | 1.3              | 2.6 | 4  | 5  | 10 |
| 1-13     | 9                   | 4.05 | 250 | 100                  | 20                   | 193                   | 200                   | 5                                  |      |             | 2.05 |                  | 8   |    |    |    |
| 1-14     | 14                  | 5.4  | 250 | 112                  | 50                   | 188                   | 600                   | 20                                 | 20   | 5           | 3.3  | 2.1              | 4.2 | 9  | 9  | 19 |
| 1-15     | 14                  | 5.4  | 250 | 112                  | 20                   | 205                   | 700                   | 15                                 | 20   | 10          | 3.3  | 2.0              | 4.2 | 9  | 8  | 19 |
| 1-16     | 14                  | 5.4  | 280 | 100                  | 20                   | 200                   | 700                   | 8                                  | 10   | 2           | 3.2  | 2.0              | 4.0 | 8  | 8  | 18 |
| 1-17     | 14                  | 5.4  | 250 | 100                  | 10                   | 201                   | 700                   | 10                                 | 10   | 3           | 3.2  | 2.0              | 4.0 | 8  | 8  | 18 |
| 1-18     | 14                  | 5.4  | 250 | 100                  | 0                    | 205                   | 800                   | 20                                 | 20   | 5           | 3.2  | 2.0              | 4.0 | 8  | 8  | 19 |
| 1-19     | 14                  | 5.4  | 250 | 80                   | 0                    | 177                   | 700                   | 10                                 | 10   | 1           | 3.0  | 1.9              | 3.8 | 7  | 7  | 18 |

表1 (续)

用含1000ppm  $H_2SO_4$  + 25%  $H_2O$  的进料气。  $T_d = 192$  °C,  $T_2^* = 124$  °C。

|      |    |     |     |     |    |     |     |    |    |   |     |     |     |   |   |    |
|------|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|----|---|-----|-----|-----|---|---|----|
| 1-21 | 14 | 5.4 | 250 | 112 | 50 | 190 | 600 | 5  | 5  | 1 | 3.3 | 2.0 | 4.1 | 9 | 9 | 20 |
| 1-22 | 14 | 5.4 | 270 | 125 | 50 | 200 | 600 | 15 | 20 | 5 | 3.4 | 2.1 | 4.3 | 9 | 9 | 24 |
| 1-23 | 14 | 5.4 | 270 | 112 | 20 | 220 |     | 10 | 10 | 2 | 3.3 | 2.0 | 4.1 | 9 | 9 | 20 |

表2 用含1%  $H_2SO_4$  + 7%  $H_2O$  的进料气进行实验。
 $T_d = 220\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $TA_2^* = 172\text{ }^\circ\text{C}$  (方程(1)),  $T_2^* = 109\text{ }^\circ\text{C}$ 

| 实验编号 | 进料气<br>标准立方<br>米/小时 | 冷却段<br>米 | $T_1$ | $T_2$ | $TA_1$ | $TA_2$ | PPM $H_2SO_4$ |      | 通过过滤器压<br>力降, 毫巴 |    |    |    |    |
|------|---------------------|----------|-------|-------|--------|--------|---------------|------|------------------|----|----|----|----|
|      |                     |          |       |       |        |        | 过滤器前          | 过滤器后 | A                | B1 | B2 |    |    |
| 2-1  | 14                  | 5.4      | 260   | 100   | 20     | 196    | ~500          | 5    | 5                | 1  | 8  | 8  | 20 |
| 2-2  | 14                  | 4.95     | 260   | 100   | 20     | 184    | ~500          | 5    | 8                | 1  | 8  | 8  | 20 |
| 2-3  | 14                  | 4.55     | 260   | 100   | 20     | 168    | ~800          | 25   | 40               |    | 8  | 9  | 22 |
| 2-4  | 14                  | 4.05     | 260   | 100   | 20     | 148    | ~2000         | 100  | 100              | 50 | 9  | 10 | 24 |
| 2-5  | 14                  | 4.55     | 300   | 100   | 20     | 175    | 2000          | 10   | 10               | 2  | 8  | 8  | 20 |
| 2-6  | 9                   | 4.05     | 260   | 100   | 20     | 180    | 1000          | 8    | 8                | 4  | 4  | 4  | 14 |
| 2-7  | 14                  | 5.4      | 260   | 100   | 0      | 206    | ~800          | 12   | 14               | 4  | 8  | 8  | 20 |

表3 用含6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+7% H<sub>2</sub>O 的进料气进行实验。T<sub>d</sub> =265 °C, TA<sub>2</sub><sup>\*</sup> =175°C, T<sub>2</sub><sup>\*</sup> =109°C。

| 实验编号 | 进料气<br>标准立方<br>米/小时 | 冷却段            |                |                | T <sub>3</sub> | TA <sub>1</sub> | TA <sub>2</sub> | ppm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      | 气体速度, 米/秒 |     |     | 通过过滤器压<br>力降, 毫巴 |    |    |    |
|------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------------------------|------|-----------|-----|-----|------------------|----|----|----|
|      |                     | T <sub>1</sub> | T <sub>2</sub> | T <sub>3</sub> |                |                 |                 | 过滤器前                               | 过滤器后 | A         | B1  | B2  | A                | B1 | B2 |    |
| 3-1  | 11                  | 5.4            | 300            | 100            | 20             | 230             | 500             | 5                                  | 5    | <1        | 2.2 | 1.4 | 2.8              | 4  | 4  | 9  |
| 3-2  | 11                  | 4.55           | 300            | 100            | 20             | 198             | 700             | 5                                  | 10   | <1        | 2.2 | 1.4 | 2.8              | 5  | 4  |    |
| 3-3  | 11                  | 4.05           | 300            | 100            | 20             | 176             | 700             | 10                                 | 20   | 1         | 2.2 | 1.4 | 2.8              | 6  | 5  | 10 |
| 3-4  | 11                  | 4.05           | 300            | 100            | 30             | 162             | 1000            | 50                                 | 80   | 10        | 2.2 | 1.4 | 2.8              | 10 | 6  | 15 |
| 3-5  | 11                  | 4.05           | 300            | 100            | 40             | 153             | 1000            | 100                                | 200  |           | 2.2 | 1.4 | 2.8              | 15 | 7  |    |
| 3-6  | 11                  | 4.05           | 280            | 100            | 20             | 162             | 700             | 40                                 | 60   |           | 2.2 | 1.4 | 2.8              | 10 | 6  |    |
| 3-7  | 11                  | 5.4            | 300            | 115            | 35             | 222             | 800             | 20                                 | 30   |           | 2.3 | 1.4 | 3.0              | 5  | 5  | 12 |
| 3-8  | 11                  | 5.4            | 300            | 100            | 0              | 240             | 500             | 8                                  | 8    | 4         | 2.2 | 1.4 | 2.8              | 4  | 4  | 9  |

用含6% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+25% H<sub>2</sub>O 的进料气进行实验。T<sub>d</sub>=170°C, T<sub>2</sub><sup>\*</sup> =124°C。

|      |    |     |     |     |    |     |     |    |  |  |     |  |  |   |  |  |
|------|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|----|--|--|-----|--|--|---|--|--|
| 3-11 | 11 | 5.4 | 300 | 115 | 35 | 225 | 800 | 5  |  |  | 2.2 |  |  | 5 |  |  |
| 3-12 | 11 | 5.4 | 300 | 120 | 40 | 225 | 900 | 10 |  |  | 2.2 |  |  | 5 |  |  |

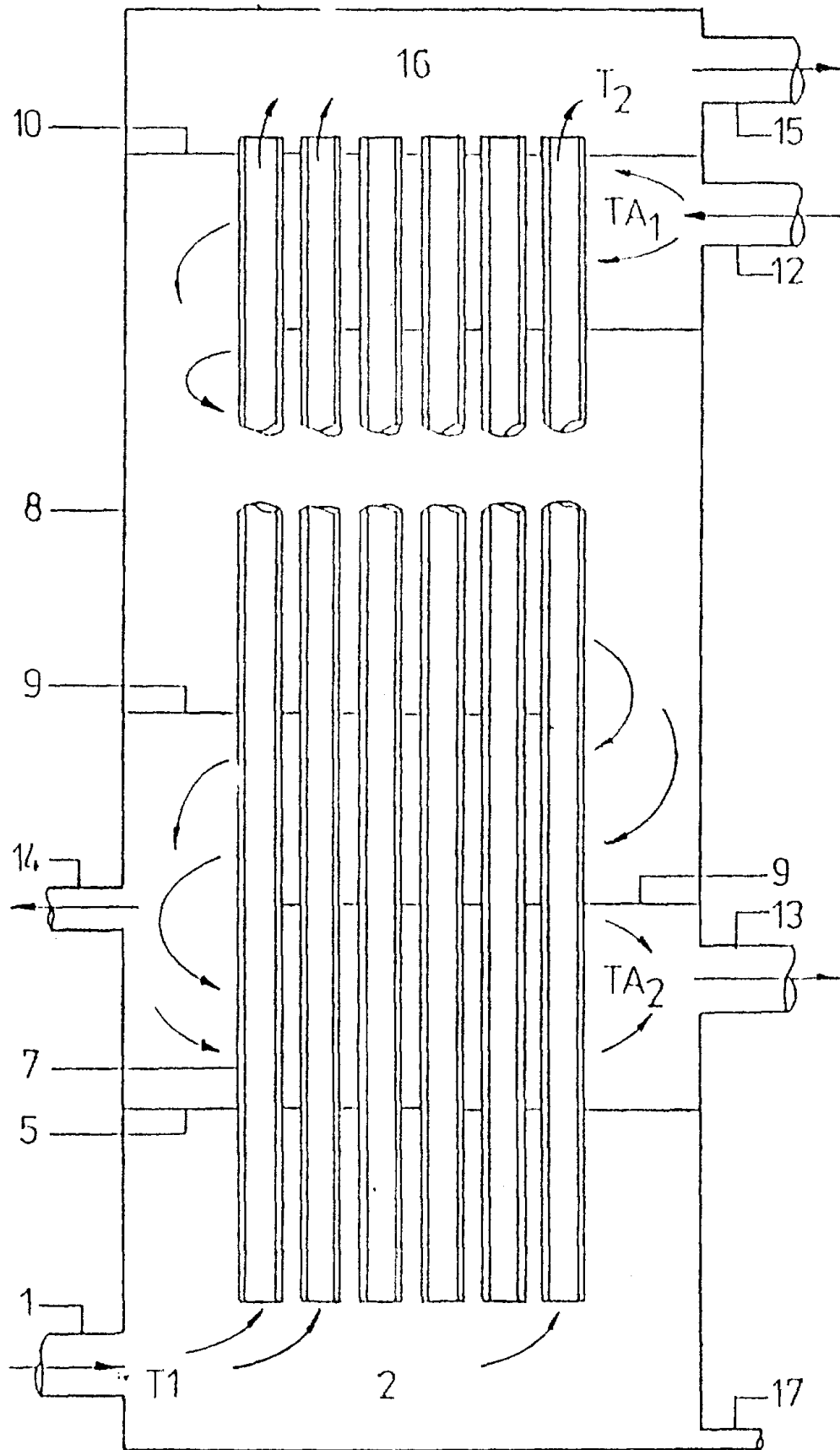
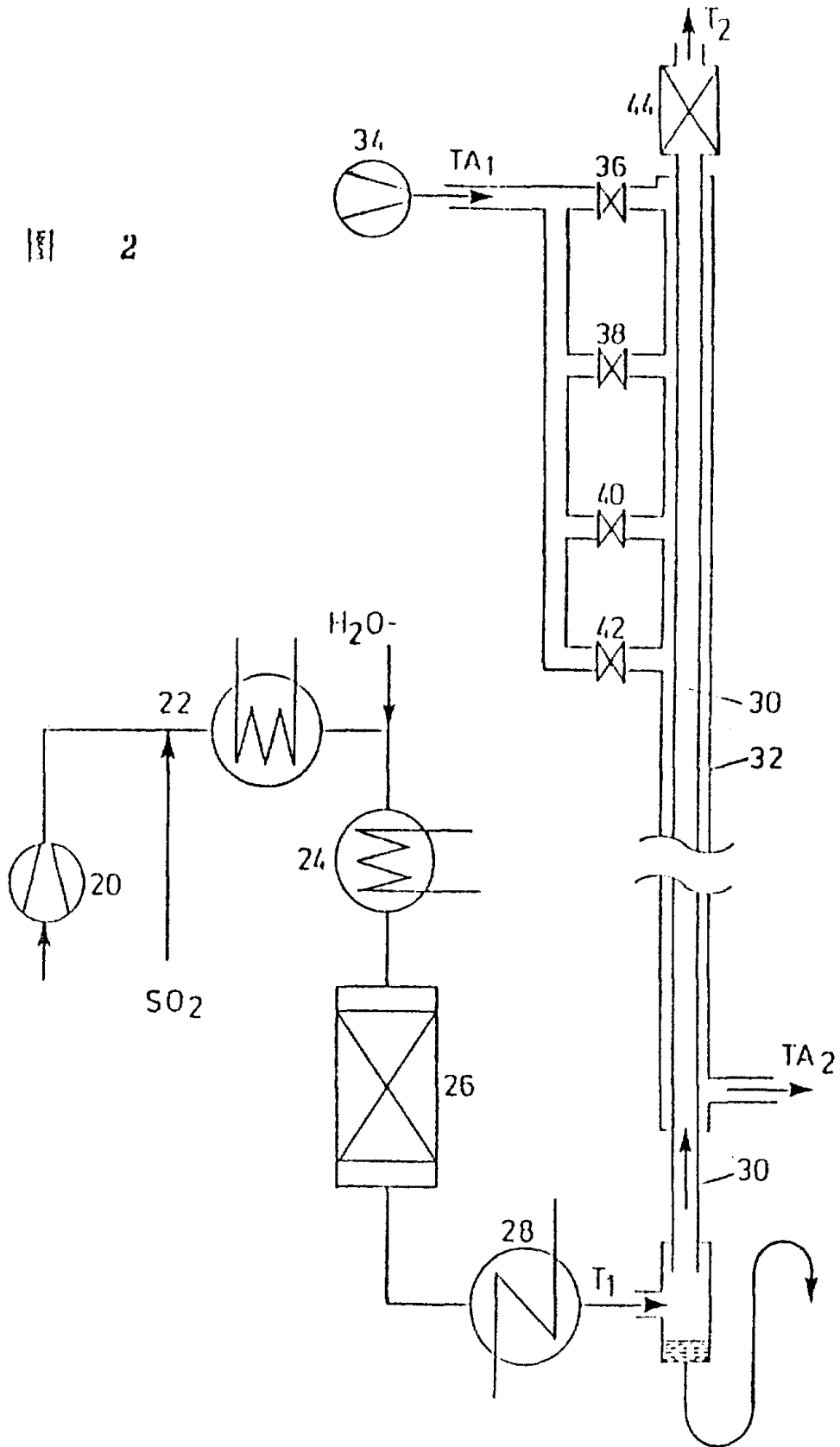


图 1

图 2



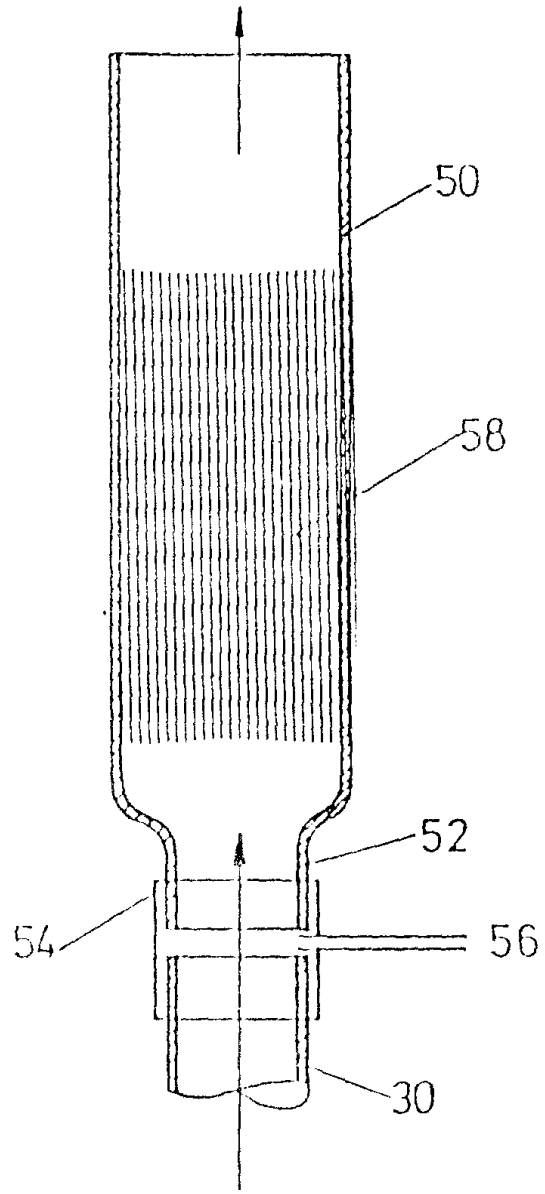


图 3

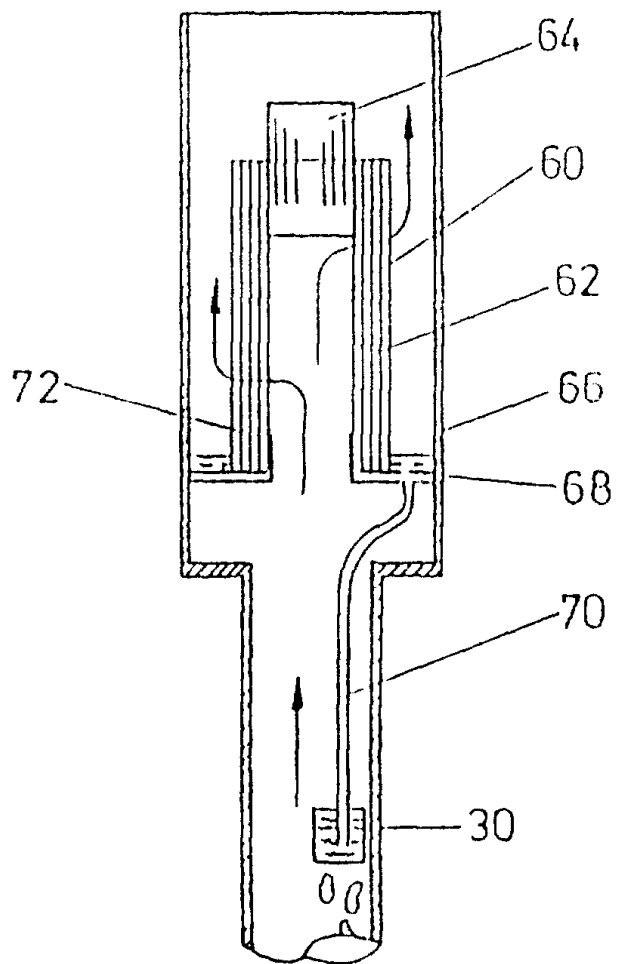


图 4

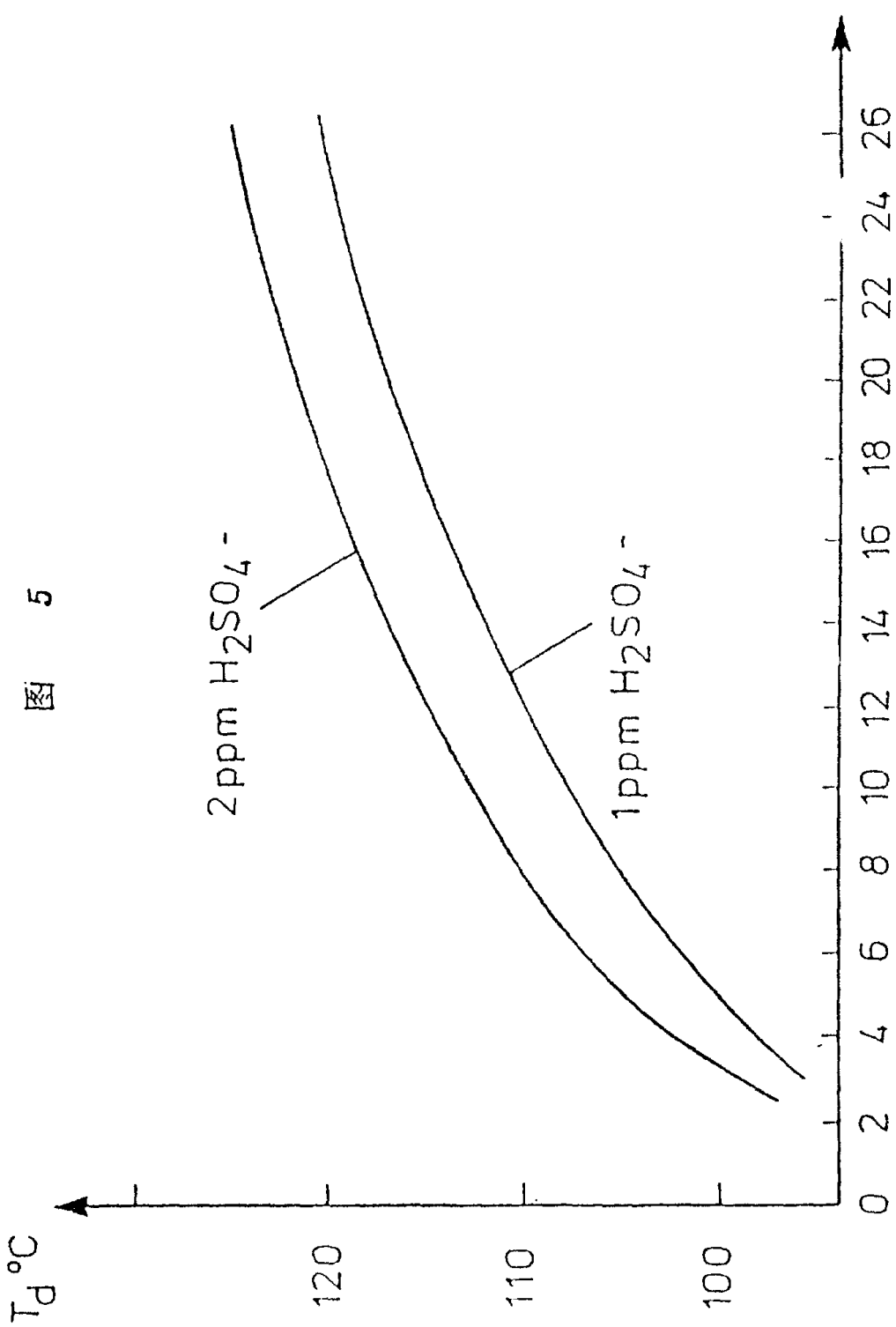


图 5