

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号



[12] 发明专利说明书

CN 1022310C

[21] 专利号 ZL 89103840

[51]Int.Cl<sup>3</sup>

C01B 17/69

[45]授权公告日 1993年10月6日

[24]颁证日 93.7.24

[21]申请号 89103840.X

[22]申请日 89.6.6

[30]优先权

[32]88.6.9 [33]DK [31]3125/88

[73]专利权人 赫多特普索化工设备公司

地 址 丹麦灵比

[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 齐普度

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 硫酸蒸汽冷凝制取硫酸的方法

[57]摘要

将含硫酸蒸汽和过量水蒸汽的气体(例如来自发电站的废气)冷凝,可使逸出至周围环境中的硫酸小液滴(即酸雾)量大大减少,在硫酸装置配备气溶胶过滤器亦为如是,办法是向气体中加入小的成核核心,加入量为气体中每0.1% $H_2SO_4$ 蒸汽每标准立方米 $10^9-10^{12}$ 个固体颗粒,这些核心例如可来自燃烧 $>C_2$ 烃或硅氧烷,或来自电弧或电焊的烟气。

# 权 利 要 求 书

1. 一种制取硫酸的方法，该方法是将含有0.01-10% (体积)  $H_2SO_4$  蒸汽(按假设全部 $SO_3$ 均已水合计算)和0-50% (体积)水蒸汽的混合气体在一种硫酸塔中直接或间接冷却，其特征在于该混合气体进入该硫酸塔之前，使该气体中每0.1%  $H_2SO_4$  蒸汽(按假设全部 $SO_3$ 均已水合成为 $H_2SO_4$ 计算)含有 $10^9$ - $10^{12}$ 个固体颗粒，

2. 权利要求1的方法，其特征在于该混合气体的冷却是在一种有填料的硫酸塔中进行，并且与作为冷却介质的循环硫酸成逆流方向。

3. 权利要求1的方法，其特征在于该混合气体的冷却是一种基本上竖向、外冷却的管中进行，在该管中，混合气体是从管底向上流动，与管外的冷却介质成逆流方向。

4. 权利要求3的方法，其特征在于使用气态冷却介质。

5. 权利要求3的方法，其特征在于当冷凝该硫酸蒸汽时，冷凝之后是以液态高浓度硫酸形式通过该管向下流，所述硫酸蒸汽是来自含有0.01-10% (体积)硫酸蒸汽(按权利要求1所作假设计算)和0-50% (体积)  $H_2O$  蒸汽的进料气体，该进料气体是从管的底部通入，其温度至低为在该管内主要温度和压力条件下硫酸的露点，该进料气体在向上流动过程中被冷却，其出口温度为 $T_2$ ， $T_2$ 温度是低于与在管子顶部正常的水蒸汽分压成平衡的硫酸蒸汽压是约 $2 \times 10^{-6}$ 巴时的对应温度，管外有气态冷却介质流过，其流向基本上与该含硫酸气体成逆流，从而所述介质被加热，从入口温度 $TA_1$ ，为0-50℃加热至出口温度 $TA_2$ ， $TA_2$ 满足下式的条件：

$$TA_2 > T_d - 30 - 10\alpha, \quad ^\circ C$$

其中 $T_d$ 是通过管子的气体中硫酸的露点， $^\circ C$ ， $\alpha$ 是硫酸蒸汽含量% (体

积)，是按假设气体中的 $SO_3$ 完全水合成为 $H_2SO_4$ 计算而得。

6. 权利要求5的方法，其特征在于所使用的每条管子的顶部或管内靠近顶部以气密连接方式装设有分离气体中存在的硫酸小液滴的装置，所述小液滴从所述装置流回，并通过管子向下流。

7. 权利要求1-6中任一项的方法，其特征在于加入粒径小于1微米的固体颗粒。

8. 权利要求7的方法，其特征在于加入粒径为0.002-0.1微米的固体颗粒。

9. 权利要求1的方法，其特征在于在向进料气体加入固体颗粒之前将气体原来含有的固体颗粒净化除掉。

10. 权利要求1的方法，其特征在于向含有 $SO_2$ 和过量于化学计量的 $H_2O$ 的进料气流中加入固体颗粒，然后将所述气流于360-500℃通过硫酸催化剂床层，将 $SO_2$ 氧化成 $SO_3$ ， $SO_3$ 又在水蒸汽作用下进行水合。

11. 权利要求10的方法，其特征在于该气流进入硫酸塔之前冷却到高于其中硫酸露点0-200℃的温度。

12. 权利要求1的方法，其特征在于通过向进料气中加入来自烃燃烧的烟气来提供颗粒，在该燃烧器中的空气/燃料比率是利用一个自动调整回路进行不停顿的调节，该回路中包括一台分析仪，用于测定离开硫酸塔或分离硫酸小液滴装置的气体中硫酸小液滴含量，来自该分析仪的信号不停顿地调整和校正空气/燃料比率 $\lambda$ ，以保证气体中硫酸小液滴含量尽可能最低。

13. 权利要求1的方法，其特征在于通过向进料气中加入来自烃燃烧的烟气来提供颗粒，所加入的来自烃燃烧的烟气量是利用一个自动调整回路进行不停顿的调节，该回路中包括一台分析仪，用于测定离开硫酸塔或分离酸小液滴装置的气体中硫酸小液滴含量，来自该分析仪的信号不停顿地调整和校正所通入的烟气量，以保证气体中硫酸小液滴含量

尽可能最低。

14. 权利要求12的方法，其特征在于使用来自至少为 $C_2$ 烃燃烧的烟气。

15. 权利要求1的方法，其特征在于加入烟气形式的由电弧所产生的金属或金属氧化物颗粒，并采取一种方式来调节单位时间所加入的颗粒量，使得离开该管子或分离硫酸小液滴装置的气体中，硫酸小液滴含量最低。

16. 权利要求12的方法，其特征在于将该自动调整回路调定在能保证排出气体中硫酸小液滴含量低于 $10\text{ppm H}_2\text{SO}_4$ 的状况。

17. 权利要求1的方法，其特征在于所加入的颗粒是一种金属盐溶液或颗粒悬浮液的气溶胶形式，气溶胶中的液体在该气溶胶进入硫酸塔之前即已蒸发掉。

18. 权利要求10的方法，其中通入 $\text{SO}_2$ 催化氧化装置的气流是来自化石燃料燃烧的含粉尘燃烧废气，其特征在于：

(i) 该气流在到达催化剂床之前或在催化剂床与硫酸冷凝器之间是分成两个气流，其中一个气流是把基本上全部颗粒除掉，另一个气流是除掉大部分粒径大于约1微米的颗粒，还在于：

(ii) 在送入硫酸冷凝器之前，将两个气流合并。

19. 权利要求1的方法，其特征在于通过一种流体燃料和一种选自自硅油和硅氧烷的含硅组分一起燃烧来提供颗粒，将来自该含硅组分燃烧的烟气混入到含硫的进料气中。

## 硫酸蒸汽冷凝制取硫酸的方法

本发明涉及通过在硫酸塔中直接或间接冷却从气体混合物中冷凝硫酸蒸汽生产硫酸的方法，所述气体混合物中按假定 $\text{SO}_3$ 完全水合计算含有0.01-10% (体积) $\text{H}_2\text{SO}_4$ 蒸汽和0-50% (体积)的水蒸汽。

在硫酸的生产中，有许多情况下所得的酸是 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 蒸汽与水蒸汽的混合物形式。例如在重要的硫酸工艺中，包括通常使用碱作为助催化剂的钒催化剂的催化氧化，将 $\text{SO}_2$ 氧化成 $\text{SO}_3$ ，然后用水蒸汽进行水合，形成硫酸蒸汽，然后必须在冷却过程中进行冷凝。这种硫酸生产方法在烟气除硫净化中是很重要的。

当在各种不同环境中通过冷却来冷凝硫酸蒸汽时，形成所谓的酸雾（硫酸的雾），这是一种在气体混合物中含有极小硫酸液滴的气溶胶，所述气体混合物就是经过硫酸冷凝的混合气，一般还含有水蒸汽，而水蒸汽量大大超过把 $\text{SO}_3$ 完全水合成为 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 所需的量。重要的任务是防止多量酸雾逸出到环境中；从环境保护来讲，硫酸雾的最大允许逸出量规定为40毫克 $\text{H}_2\text{SO}_4$ /标准立方米，这相当于9ppm的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

已知的方法是通过调节冷却介质的温度来控制酸雾的逸出。在丹麦专利145,457(USP 4348373)中描述了从含 $\text{SO}_3$ 和过量 $\text{H}_2\text{O}$ 的气体中制备浓硫酸的方法。将该气体冷却并以两步法在含有填充料的吸收塔中冷凝并提浓。在塔底的一步是通入的气体向上流动与已冷凝的酸逆流接触，从而将这些酸的浓度提高。在后续一步中，用通过了填料层所循环的硫酸吸收气体中硫酸蒸汽。通过对温度的特别调节使硫酸雾的含量保持在低水平；然后把再循环的酸从塔中取出。残余的酸雾通过位于吸收段后边的气溶胶过滤器而除去。该过滤器是一种“低速度”过滤器，操作线速度低于1米/秒，压力降高于20-30毫巴。

由丹麦专利申请案1361/82 (英国专利2117368)得知一种制备硫酸的方法,其中硫酸蒸汽在气体中的含量为0.01-10%  $H_2SO_4$  蒸汽,还有0-30%的水蒸汽,它们在竖向、气体冷却的耐酸管子中冷凝。按照该专利,避免冷凝后在气体中产生大量酸雾的方法是使向上流动的含硫酸气体与向下流动(任选有一部分是交错流)的冷却介质之间的温差保持在某一规定范围。

从上述专利得知的方法又由丹麦专利申请2989/88的方法而得到改进,从而使之特别(而非专门只)适用于从 $H_2SO_4$ 蒸汽含量低的气体中冷凝硫酸。这些气体可以是来自燃烧废气和其他工业废气,并且其中的 $SO_2$ 已通过硫酸催化剂而氧化成 $SO_3$ ,然后与水蒸汽反应。冷凝是在许多管子内进行,在每条管的顶部有一个小的过滤器,过滤器引起的压力降一般为5-10毫巴,含有硫酸的气体向上方流动,并且与管外向下流动的气体冷却介质成逆流。使这种过滤器具有使酸的小液滴/酸雾分离(并且使硫酸通过该管向下流动并与气体成逆流)而使残余含量达上述约40毫克/标准立方米的能力的先决条件是冷却用空气进入和离开该冷凝器的温度 $TA_1$ 和 $TA_2$ 以及该气体离开管子和过滤器的温度 $T_2$ 分别满足以下条件:

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

$$T_2 < T_2^*, \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

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

其中 $T_d$ 是通入管子的进料气体的硫酸露点, $\alpha$ 是在假定 $SO_3$ 完全水合成为 $H_2SO_4$ 的条件下该气体中 $H_2SO_4$ 体积百分含量; $T_2^*$ 是在管子顶部出口处,与该处通常的水蒸汽分压成平衡的 $H_2SO_4$ 蒸汽压是约 $2 \times 10^{-6}$ 巴时对应的温度(相应于约2ppm硫酸蒸汽; $T_2^*$ 通常是在100和125 $^\circ\text{C}$ 之间)。

在后文中“硫酸塔”是指如USP 4348373 (丹麦专利145457)中所述的填料吸收塔,或是如上述一篇文献中所述的有许多管子的塔。

但是，现已意外地发现，在相同操作条件下，酸雾中小液滴的可过滤性在很大程度上取决于在冷凝开始前气体中小颗粒的含量。这些小颗粒就成为核心，硫酸蒸汽围绕这些核心冷凝，就是所谓的成核核芯或成核种子。

按更完全的解釋，若是按本發明使含有要冷凝的硫酸蒸汽的气体中，在气体进入硫酸塔前所含固体颗粒数目是每0.1%硫酸蒸汽是每标准立方米 $10^9$ 至 $10^{12}$ 个（计算时假设其中的 $SO_3$ 完全水合成为 $H_2SO_4$ ），则从该硫酸塔排放到周围环境中的气体中酸雾的含量可以降低。

这种方法具有通用性，既可以应用在以生产硫酸为主要目的的工业生产的过程中，也可以应用在工业废气净化并以生产的硫酸（包括高浓度硫酸）为副产品的情况，例如发电站燃烧废气的净化。

因此，按本发明的成核作用，可以在有填料的硫酸塔中与作为冷却介质的循环硫酸成逆流冷却条件下进行，换言之，或应用从丹麦专利145457(USP 4248373)已知的方法。

实施本发明的方法也可使用基本上竖向的外冷式管中冷却含硫酸的气体混合物，在管内是气体混合物从底部向上流动，与管外气体冷却介质成逆流为优选，亦即按英国专利2117368的已知方法。

本发明特别适用于与丹麦专利申请号2989/88的已知方法结合实施，因此有一种具优越性的实施方案，应用此方案的特征在于，当冷凝该硫酸蒸汽时，在冷凝后以液态高浓度硫酸向下流过该管子，所述 $H_2SO_4$ 蒸汽是来自含有0.01-10%（体积）硫酸蒸汽（按前述假设计算）和0-50%（体积）水蒸汽的气体，该气体是以至低是在该管内压力和温度条件下的硫酸露点的温度由管底部进入，并在向上流动过程中被冷却，到达出口的温度是 $T_2$ ， $T_2$ 是低于与管顶部通常的水蒸汽分压成平衡的硫酸蒸汽压约为 $2 \times 10^{-6}$ 巴的对应温度，管子外部由一种气体介质冷却，该介质与含硫酸气体基本上成逆流流动，从而所述气体介质从入口温度

$T_{A_1}$ 为0-50℃加热至出口温度 $T_{A_2}$  并满足以下条件:

$$T_{A_2} > T_d - 30 - 10 \alpha, \text{ } ^\circ\text{C}$$

其中 $T_d$ 和 $\alpha$ 的定义如前。

下面参照附图对本发明方法加以详述:

图1 是适于实施本发明方法的示意图, 101 是空气, 102 是油。

图2 是排出气体经过气溶胶过滤器后和加入不同量的固体颗粒后的酸雾含量曲线, 103 是过滤器后, 104 是来自油燃烧器的烟气%。

图3 是实验装置示意图, 105 是 $\text{H}_2\text{O}$  蒸汽, 106 是过滤器, 107 是硫酸。

图4 是用于此装置的过滤器。

图3 和4 与丹麦专利申请号2989/88 的图2 和3 全同。

用图1 所示的装置可以方便地实施本发明方法, 该装置是用于净化一个电站锅炉的燃烧废气, 锅炉所烧的是含硫的煤或油。来自锅炉1 的废气在空气预热器2 中冷却, 然后在最后废热锅炉3 中冷却至约200℃, 进入粉尘过滤器4, 在此中利用袋式过滤器将废气中的飞灰及尘粒分离, 含量降至20毫克/标准立方米, 最好是低于5 毫克/标准立方米。在各种袋式过滤器中, 特别优选的是使用一种Teflon<sup>®</sup> (聚四氟乙烯) 膜片, 它把较大颗粒全部留下, 使得余下的粒径小于0.01微米。然后将此烟气在热交换器5 中加热至约 390℃, 再在反应器中利用油燃烧直接加热至 420℃, 在此反应器中, 气体中所含 $\text{SO}_2$  的约96% 转化为 $\text{SO}_3$ , 所用催化剂为用碱作助催化剂的钒催化剂。这种催化剂还有一项性能, 就是能在操作中把气体中仍含有的粉尘捕集其95% 左右, 因为在催化剂表面被一层熔融的碱式焦硫酸盐所润湿。然后将含 $\text{SO}_3$  的气体在热交换5 中冷却至约 250℃, 从而使气体中大部分 $\text{SO}_3$  水合成为 $\text{H}_2\text{SO}_4$  蒸汽, 然后在硫酸冷凝器8 (玻璃管塔) 的竖向、空气冷却的玻璃管中冷凝成为液体硫酸, 在此, 气体被冷却至 100℃, 同时冷却用空气被加热, 一般是从20

℃加热至 190℃。这些玻璃管的尺寸和操作条件与图所示实验设备所模拟的相同，不同之处是空气以交错流方式的6个行程与管内的气体成逆流。在每一条管子的顶部安装一个液滴过滤器，用于分离硫酸的小液滴，如丹麦专利申请2989/88所述。过滤器4和SO<sub>2</sub>反应器7一般能保证在气体中的颗粒数目是少于硫酸在该液滴过滤器中分离硫酸所要求的最佳含量，这当然是借助于向气流中加入颗粒使之达到小液滴酸分离的最佳条件的先决条件。

20是一台鼓风机，多数情况下放在装置中的此一位置是有利的，在其他情况下可以预料是安装在整个装置的其他地方，例如作为向锅炉送新鲜空气的鼓风机。

在图1所示的装置中，加入成核颗粒的办法是借助于一个燃油的辅助燃烧器6，它有两方面功能并借助于工艺过程计算机9来自动控制，一个是保持气体通过SO<sub>2</sub>转化器的温度为恒定(420℃)，这是由调节燃烧器的供油量来保持的，另一个是产生最适宜量的成核颗粒，这是借助于同时调节通过该燃烧器的空气/油比率，使得设在硫酸冷凝器之后的自动操作的气体中酸雾含量计10馈送到该工艺过程计算机的信号显示出气体中酸雾含量是处于最低值，或至少是酸雾含量低于规定的10ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的最高值。该工艺过程计算机是按公知的原理起到调整作用。若是在SO<sub>2</sub>反应器前将气体加热是选用直接加热式燃油或燃丙烷气的燃烧器，则加入颗粒的方式可以方便地来自电弧或烃燃烧的烟气，或来自一种溶液例如硫酸铁的气溶胶。颗粒的加入比率是借助一个调整回路来调整，这个回路中包括一个对硫酸冷凝器之后的气体中酸雾含量进行连续计量的仪表。作为粉尘过滤器，优选采用的是袋式过滤器，因为这样能保证使颗粒含量最少。

对于图1所示的装置而言，其中要有极多的管子，例如，容量为300兆瓦的电站，管子数量为60000这样的数目，图3所示的实验装置

只有一条管。它的能力是每小时处理含硫酸气体20标准立方米，借助于鼓风机20从室内吸入空气，在电热器22中加热空气并与水蒸汽和SO<sub>2</sub>气混合，得到所要的气体组成。该混合气再在电加热器24中加热至约420℃然后通过催化反应器26，在其中利用公知的含钒和钾活性组分的硫酸催化剂将气体中所含SO<sub>2</sub>的约96%氧化成为SO<sub>3</sub>，然后该气体于热交换器28中冷却至约250℃(T<sub>1</sub>)然后进入硫酸冷凝器。这是单条玻璃管30，长度为6米，内径36毫米，外径40毫米。在该玻璃管总长的上部5.4米是套在较大管32之内，在32之内由鼓风机34送过冷却用空气，使管30内的气体与外管中空气流成逆流，并被冷却。外管用100毫米矿棉保温。冷却用空气可以通过一排阀门36、38、40和42而送入，从而可将冷却段长度调节为5.4、4.95、4.55或4.05米。冷却用空气的流动条件应达到管外壁的传热系数(hv)相当于工业装置中的管的传热系数。

图4示出用于实验装置的数种过滤器之一。图4与丹麦专利申请2989/88的图3全同，称之为A型过滤器。它有一个筒形玻璃管，称之为过滤器外壳50，其内径为46毫米，长为200毫米。在50的底部有一个缩颈52，其外径为40毫米，借助于Teflon<sup>®</sup>制的气密外套54与外径相同的玻璃管30相连接。借助于穿过54的支管56来测量通过该过滤器的压力降。在外壳50中放置过滤介质58，它是由厚度为0.3毫米的氟碳聚合物单丝所制成，该单丝经针织成为幅宽约150毫米的幅料，并将之卷成与该外壳相适配的形状，其外径与外壳的内径相等。该单丝材料构成该卷状物体积的约7%。当气体中的硫酸小液滴通过该卷状物向上流动时就被捕集，并集聚成为大的液滴而与气体成逆流流下，进一步流过该玻璃管。

在丹麦专利申请2989/88中报告了许多实验结果，其中一部分是以表格形式列出。该申请案的表I即后文中所重复列出的表I，其中T<sub>1</sub>是气体在管入口处的温度，m/s是通过过滤器时的气体速度，米/秒，Δp是通过过滤器的压力降，毫巴。T<sub>1</sub>、T<sub>A1</sub>和T<sub>A2</sub>按前述定义。

当重复这些实验时，意外地发现，当操作条件不变时，向鼓风机20（图3）的供入空气中加入卷烟的烟、磨石的火花或电弧焊接的烟等等，或是加入由C<sub>2</sub>以上烃燃烧的烟并且调节空气/燃料比率使火焰微有光亮，则使该过滤器之后的酸雾含量明显下降。当加入的烟更多时，则过滤器之后的酸雾含量又急剧增多。在表1中所列的过滤器后酸雾含量也可以由单只改变本实验所用鼓风机20的进气量而发生很大改变，所用鼓风机是Nilfisk<sup>®</sup>牌普通家用吸尘器，其中有一个整流式马达，并由所经过的空气加以冷却。在鼓风机之前或之后的空气流中装上阀门，通过阀门的节流作用而增大马达负荷时，气体经过过滤器后的硫酸小液滴含量大大下降。在负荷较大时，整流子发出更多火花，于是在电马达的转子与定子电接触点处进入空气中的炭和金属颗粒量增多。下面对此进一步详述。

对于酸雾的测量是使用连续操作式光度计式气溶胶测量仪，该仪器由化学测定气体中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量法定时进行标定，测定方法是按EPA directive EPA-600/3-84-056(1984年4月)所述方法。关于流量、温度、冷却段长度和压力降方面，是选自表1中的条件，这时是以不同的成核颗粒含量进行重复实验。

通过对实验1-1号的重复，经过过滤器A后气体中H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>含量测定结果如下：

- a)应用纯净进料空气并与原实验的马达负荷相同，为6-10ppm；
- b)增大马达负荷至接近马达的负荷极限时，酸雾含量下降至约1ppm，其后当马达超负荷时，含量又开始增多；
- c)使用一个鼓风机代替上述吸尘器，这时空气不再与马达接触，这时送入纯净空气时所得值为50-100ppm。使用袋式过滤器净化入口空气，酸雾含量变化不大。

在下述实验中使用空气不与马达接触的鼓风机。

- d) 向14标准立方米/小时的进料气中，加入每秒数个立方厘米的电弧焊烟雾（例如来自铁电焊条电弧焊），使得过滤器之后的酸雾含量下降至0-1ppm。但是，加入更多量的电焊烟雾，使酸雾量急剧增多。当电焊烟雾加入量为约100立方厘米/秒时，酸雾含量增高至近于100ppm，这就是说，玻璃管进料气中几乎全部 $H_2SO_4$ 含量都通过了气溶胶过滤器A。另一种过滤器实施方案称之为 $B_1$ 型，其压力降和A型相同，其效能不比A型更高，而 $B_2$ 型过滤器（A、 $B_1$ 、 $B_2$ 是指丹麦专利申请2989/88所用过滤器）当电焊烟雾加入量为过量时，使除酸雾后的含量下降至50-100ppm。
- e) 向进料气体加入硫酸铁颗粒气溶胶之后，也使酸雾含量下降至低于1ppm  $H_2SO_4$ ，该气溶胶的制备是由20%硫酸亚铁溶液用压缩空气雾化成为空气中的气溶胶，然后将小液滴中的水在300℃蒸发，成为残余固体物的空气中气溶胶，再加入到气体中。为达到除酸雾的最佳结果，硫酸铁溶液的雾化量应为5-10立方厘米/分钟。
- f) 在 $SO_2$ 反应器之前加入柴油在油燃烧器中燃烧后的烟气，对于经气溶胶过滤器后酸雾含量的降低效果示于图2。向经过冷凝管的气体中加入约5%的油烟气，使酸雾含量下降至0-1ppm，而加入大量的油烟气使经过过滤器后的酸雾含量上升至数百ppm  $H_2SO_4$ 。将火焰中的过量空气减少，即使得火焰色更黄但还不致大量发黑烟，如图2所示（虚线），使酸雾减少到最低量即0-1ppm所需用的油烟气量减少。这说明了在烟中的极小的炭颗粒作为成核颗粒，而这些颗粒全部或部分通过 $SO_2$ 催化氧化用的反应器，并没有被烧掉。
- g) 燃烧丙烷或丁烷所得的烟气对于除酸雾的效果与燃烧油的烟气基本相同。燃烧乙烷的烟气效果要更小，只有在缺乏空气时才有作

用。燃烧甲烷的烟气对于除酸雾无效果，即使在缺乏空气时亦无效，可能是因为在此实验中甲烷的火焰不能产生炭粒。

h) 在 $\text{SO}_2$  反应器之前加上一个使用Teflon<sup>®</sup>膜片的高效袋式过滤器，它可以留下一切大于0.01微米粒径的颗粒，使得经过气溶胶过滤器的 $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量为50-100ppm，而与在袋滤器之前加入多少来自整流式马达火花的空气、电焊烟气或f)和g)所述燃烧烃的烟气量没有关系。这表明在所报告的实验中，只有颗粒而不是其他参数是影响到气溶胶过滤器后气体中 $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量的。

在丹麦专利申请2989/88 的表1、2、3 中列出了重复这些操作条件的其他实验结果，业已发现在这些条件下必须符合前述方程(1)、(2)、(3) 所规定的条件，而这些条件并不能直接移用到例如丹麦专利145457的已知方法中，该方法所用冷却介质是冷凝的硫酸。

向气体中加入颗粒只是改变温度范围的宽度和气溶胶过滤器后可得到的最低 $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量。这是由于在进料气体中所含颗粒量过少或过多都会使该范围变窄，并且增大经过滤器后所能达到的 $\text{H}_2\text{SO}_4$  最低含量和/或增大为达到某一 $\text{H}_2\text{SO}_4$  最低含量在过滤器两端所必须出现的压力降。还有，业已肯定当在进料气中 $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量低于约0.5%时，酸雾的去除效果对于气体中颗粒含量变化是十分敏感的，还肯定了当进料气中 $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量不超过约0.5%时最佳的颗粒含量几乎随 $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量成正比例增大。当 $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量较高时，为使酸雾含量减至最少所必需的固体颗粒含量增加似乎趋近于零。当进料气中 $\text{H}_2\text{SO}_4$  为6%时，仍然可以看到颗粒含量的效应，并且当其含量是 $\text{H}_2\text{SO}_4$  为0.5%的最佳颗粒含量2-10倍时，达到最佳值。业已观察到，当 $\text{H}_2\text{SO}_4$  为6%并且进料气流量低于每根管子(直径36毫米) 11标准立方米/小时，并且在最佳温度条件和颗粒最佳含量，可使管子出口处 $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量低于10ppm，这时并不需在管子内或出管后将气体过滤。

在迄今所进行的实验中，未曾作到对上述实验所加入的颗粒量或其粒径作出绝对值测定。借助烃燃烧所产生的最佳烟气的颗粒使得烟气中不能看到或只能看到微微可见的雾浊，而采用电焊或卷烟的烟气则微带蓝色，这表明这些颗粒必定是小于约0.6微米。在h)中所述的Teflon膜片过滤器据制造者讲除净到只剩下小于0.01微米的颗粒，但对于在此种过滤器上所捕集油烟雾和电焊烟雾的颗粒研究之后，发现并不是这样，可能是它们已穿入到该过滤介质之中。但是，可以根据以下对颗粒的操作模式的考虑估算出颗粒的最佳含量：

硫酸在管内冷凝过程中，管壁上气膜中的 $H_2SO_4$ 蒸汽是过冷的。在真正的膜式冷凝情况下，硫酸蒸汽是扩散穿过这个过冷的气膜而冷凝在管壁上。可以推断，在这个过冷的膜中发生自发的硫酸小液滴成核作用之前，硫酸蒸汽不能被冷却到比其露点更低 $10-30^{\circ}C$ 以上（因为硫酸的表面张力很低）。这些过冷的酸蒸汽继续冷凝在这些小液滴上，并且当向上通过管内时，液滴的体积增大，使得它们或是被抛在管壁上，或是很容易由该管顶部的粗液滴过滤器所除掉，其结果是，因为是液滴的增大而不是形成相对于酸蒸汽量是数目过多的小液滴。当管内气体与管壁另一面的冷却介质之间温差增大时，使得该膜的过冷程度加大，结果使小液滴数目增多，这样的使进料气中 $H_2SO_4$ 含量减少，而使那些小液体的粒径达不到至少2微米，而这是使之能在液滴过滤器中被分出并且使压力降小于10毫巴所必需的大小。控制气相中的自发成核作用是很困难的，这里涉及到对工艺操作的很大局限性，通过向进料气中加入受控量的颗粒并作为成核作用的核心以便精确地形成最佳数目的硫酸小液滴，就可以避开这些局限性。若存在的颗粒数目过多，则形成的小液滴过多，于是形成难于过滤掉的酸雾；另一方面若存在的颗粒数目太少，则过饱和/过冷程度将会太高，而引起自发成核作用。

关于这些固体颗粒的化学组成或是它们的粒度大小，对于它们作为

成核作用的核心，似乎并没有什么局限。然而，它们应当尽可能地小，以便能够穿过例如SO<sub>2</sub>氧化用的催化反应器，同时也要对所生成的硫酸没有明显的污染作用。

基于每一个颗粒形成一个小液滴的假设，根据下列公式很容易计算出：例如为冷凝进料气中的0.1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，使之形成粒度为3 微米的硫酸小液滴，并且小液滴从过滤器中分出后是75% 的硫酸（密度 1.6克/立方厘米），要求的颗粒数目为 $2.6 \times 10^{11}$  个颗粒/标准立方米。关于数量级方面，是按照上面报告的实验d)并使用电焊烟气而得。所用电焊烟气中大约每标准立方米含有1 克氧化铁，最好粒径是0.1 微米。因此，所含颗粒数目约为 $6 \times 10^{14}$  个/标准立方米，这相当于在管子进料气14 标准立方米/小时之中，每秒加入1.6 立方厘米电焊烟气来达到 $2.6 \times 10^{11}$  个颗粒/标准立方米。尽管在这些计算中有很大的不准确性，但与实验所确定的是一致的，至少可以得出这样的结论，对于进入管子的进料气中，每0.1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>要求每标准立方米中需加入的颗粒数目在 $10^9 - 10^{12}$ 之间是得到最佳分出硫酸小液滴效果的确定的适宜范围。对于冷凝下来的硫酸纯度而言，使成核颗粒极小是很重要的。例如，在气体中每含0.1% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>用 $2.6 \times 10^{11}$  个粒径为0.1 微米的颗粒，使冷凝的硫酸中“氧化铁”含量为80ppm（重量），而用粒径0.05微米的颗粒则酸中含10ppm。

所以，按本发明是在基本上竖向、外冷却的管子之中冷却气体混合物，其中进料气是从底部向上流动，与管外的冷却介质成逆流，该介质最好是气体。

在每条管的顶部或管内靠近顶部以简易方式安装一种气体中硫酸小液滴分离装置，该装置与管子以气密方式连接。该装置的配置应能保证小液滴流回，向下流动通过该管子。

有以下的关系式：

$$n = 6c / (\sigma \pi d^3), \text{个/标准立方米} \quad (4)$$

其中 $n$ =每标准立方米气体中颗粒或小液滴数目， $c$ = 气体中颗粒或小液含量，克/标准立方米， $\sigma$ = 颗粒或小液滴的密度，克/立方厘米， $d$ = 颗粒或小液滴直径，厘米。

气体中硫酸小液滴含量 $c$  是按下式计算。

$$c(\text{硫酸小液滴})=4380 \times \alpha / \beta, \text{ 克小液滴/标准立方米。} \quad (5)$$

其中 $\alpha$ 是对应于 $c$ 的 $H_2SO_4$ 蒸汽体积百分含量，并假设小液滴已完全汽化， $\beta$ 是小液滴中 $H_2SO_4$ % (重量)，通常 $\beta=75\% H_2SO_4$  (重量)。

为避免在冷凝时气体中所含颗粒数目过多，可以在如上述加入固体颗粒之前将气体净化以调整其固体颗粒含量，最好是使用袋式过滤器。

按本发明的实施中，方便的方式是将固体颗粒加入到含 $SO_2$ 和含过量于化学计量的 $H_2O$ 的气流中，然后将混入颗粒的气流于 $360-500^\circ C$ 温度通过硫酸催化剂床层，将 $SO_2$ 氧化成为 $SO_3$ ，并由于水蒸汽作用发生水合。若需要可将气流冷却至 $10-200^\circ C$ 并且高于硫酸露点的温度，然后送入硫酸塔。

加入颗粒的方便方式是加入烃（最好至少是 $C_2$ 烃）燃烧的烟气，借助于自动调整回路来调节燃烧器处的空气/燃料比率 $\lambda$ ，或是调节所加入烃的量，该调整回路中包含一台分析仪，用于测定离开硫酸塔或离开分离硫酸小液滴装置的气体中硫酸小液滴含量，由来自分析仪的信号不间断地调整并校正 $\lambda$ 或所加入的烟气体量，用以保证气体中硫酸小液滴含量尽可能低，最好在排放气中含量低于 $10\text{ppm } H_2SO_4$ 。

当来自锅炉的燃烧废气含较多量粒径小于1微米的颗粒时（在燃烧煤粉时常为此情况），按本发明甚至还可以通过受控地加入如下法所得烟气中的小颗粒，使通向硫酸冷凝器的气体含所希望含量的成核颗粒：将来自锅炉的含飞灰烟气再分成为一大一小两个气流，将主气流中的颗粒利用高效袋式过滤器（例如装有Teflon<sup>®</sup>膜片的袋式过滤器）全部或近于全部除掉，而另一个较小气流按上述方式调节并与所述过滤器旁路，

然后在进入硫酸冷却器之前混入主气流中。特别方便的方式是将所述第二气流在 $\text{SO}_2$ 反应器之前混入第一气流中，从而能将其中所含的 $\text{SO}_2$ 变成 $\text{SO}_3$ ，然后将较小量气流中的大颗粒（大约1微米）除掉，例如可用旋风分离器或小型静电除尘器，因为大的颗粒在 $\text{SO}_2$ 反应器中会沉降，并且会污染已冷凝的硫酸，而它们对成核作用无显著作用。

然而，还有一种有利方式是加入电弧中产生的金属或金属氧化物所成烟气中的颗粒，并采取措施调节单位时间加入的颗粒量，使得离开管子或离开硫酸小液滴分离装置后，硫酸小液滴含量达到最低。

一种特别方便的方式已得到证明，就是在一个燃烧器中燃烧硅油与流体烃燃料的混合物（此处“流体”表示是气体或是液体），从而将颗粒加入，其目的是使来自燃烧器的烟气中含有 $\text{SiO}_2$ 颗粒。这种烟气是在进入硫酸塔之前与燃烧废气混合，最好是在图1中的滤尘器4与鼓风机20之间混入。在燃烧混有0.05-0.5%（重量）硅油的柴油，或在燃烧用空气中混入蒸汽压为0.01毫巴的聚硅氧烷之后再通过燃烧器的情况下，对含0.1%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 蒸汽的燃烧废气每标准立方米只需加入约 $4 \times 10^{-8}$ 克的 $\text{SiO}_2$ ，就可使酸雾分离达到最优化；这相当于 $\text{SiO}_2$ 颗粒的直径约为50埃。

本发明的工业应用：

预料本发明将有重要工业用途，特别是用于从焙烧过程或发电站，主要是大中型电站的燃烧废气中除掉二氧化硫。本发明可达很高效率，能达到几乎没有酸雾排放到大气中，因此能够使工业区的空气污染大大减轻。

表1.应用含1000ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 7% H<sub>2</sub>O的气体的实验结果. T<sub>d</sub>=185℃

,TA<sub>2</sub>>155℃, 2ppm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和7% H<sub>2</sub>O的露点为 109℃

实验 编号	进料气流 标准立方 米/小时	冷却段 米	T <sub>1</sub> °C	T <sub>2</sub> °C	TA <sub>1</sub> °C	TA <sub>2</sub> °C	ppm H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 过滤器前	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 过滤器后	米/秒 m/s	压力降 ΔP
1-1	14	5.4	250	100	20	194	600	8	3.2	8
1-2	14	4.95	250	100	20	184	600	8	3.2	8
1-3	14	4.5	250	100	20	170	700	10	3.2	8
1-4	14	4.05	250	100	20	151	700	40	3.2	8
1-5	14	4.05	250	95	20	138	700	200	3.2	8
1-6	14	4.05	250	90	20	124	800	400	3.1	8
1-7	14	5.4	230	70	20	150	600	30	2.9	7
1-8	14	4.5	250	70	20	145	700	100	2.9	7
1-10	18	5.4	250	100	20	173	900	6	4.1	12
1-11	9	4.5	250	100	20	198	150	10	2.05	4
1-12	9	4.05	250	100	20	193	200	12	2.05	4
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	3.3	9
1-15	14	5.4	250	112	20	205	700	15	3.3	9
1-16	14	5.4	280	100	20	200	700	8	3.2	8
1-17	14	5.4	250	100	10	201	700	10	3.2	8
1-18	14	5.4	250	100	0	205	800	20	3.2	8
1-19	14	5.4	250	80	0	177	700	10	3.0	7
1-21	14	5.4	250	112	50	190	600	5	3.3	6
1-22	14	5.4	270	125	50	200	600	15	3.4	6
1-23	14	5.4	270	112	20	220		10	3.3	6

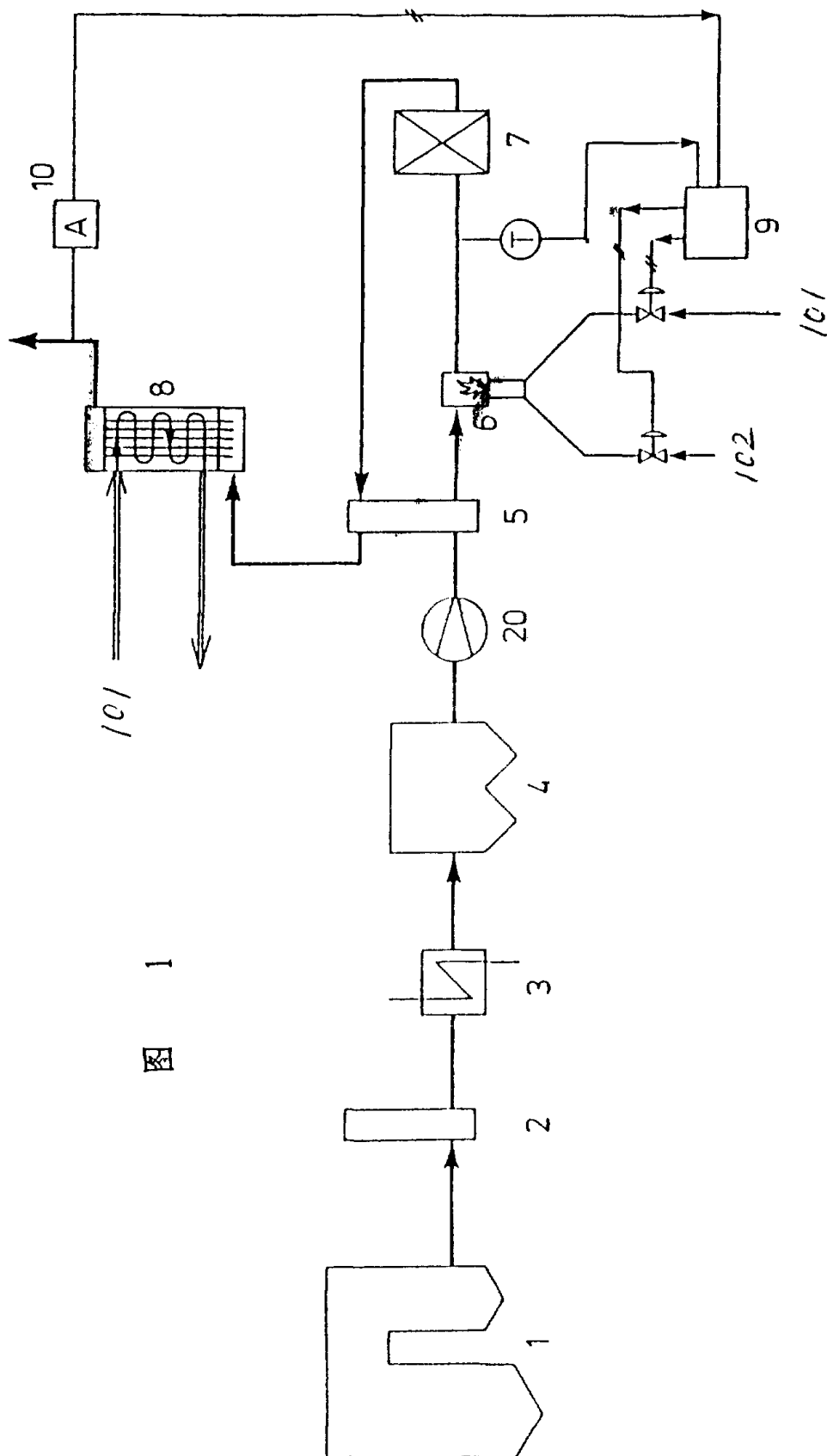
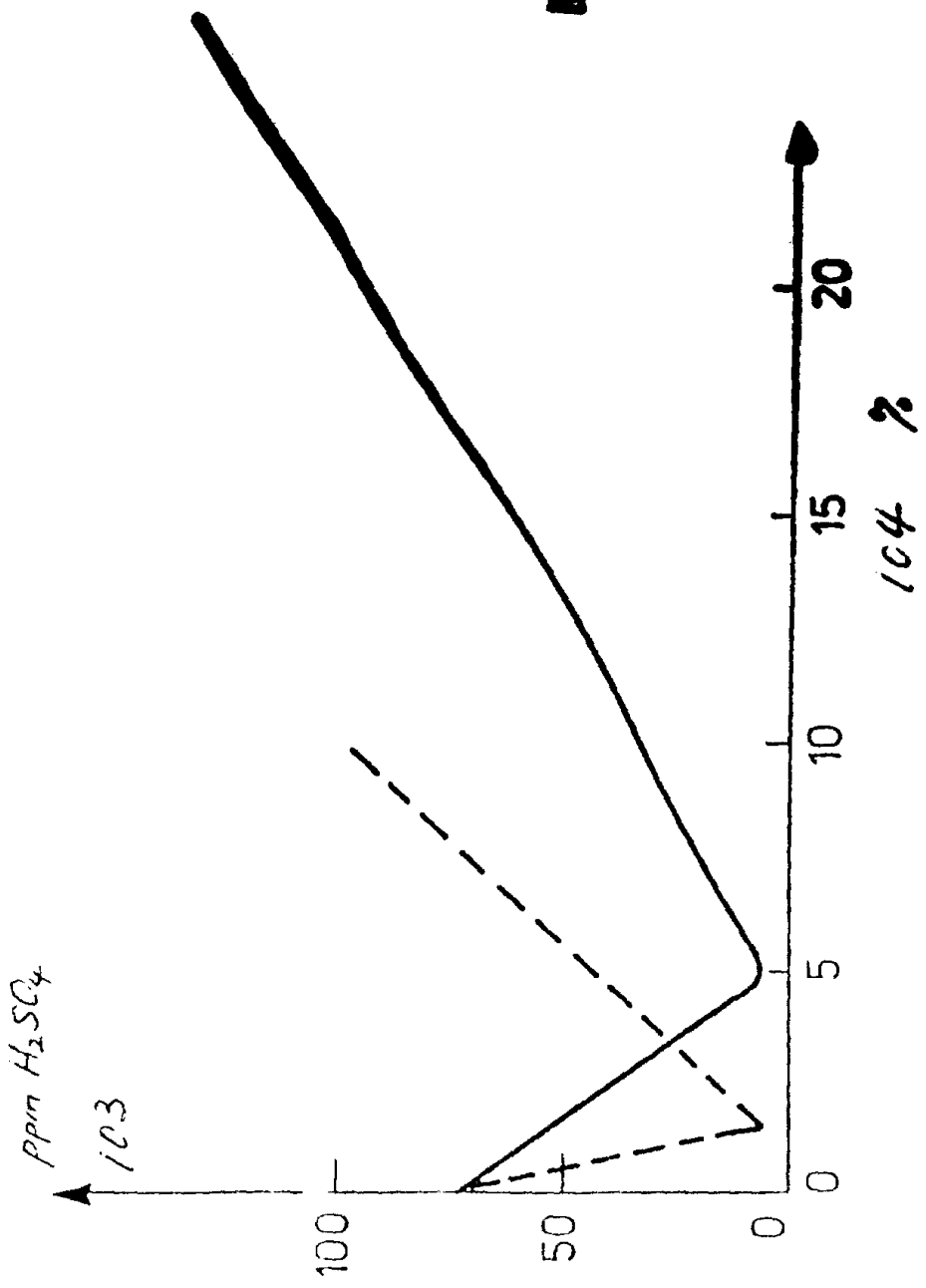


图 1



**圖 2**

图 7

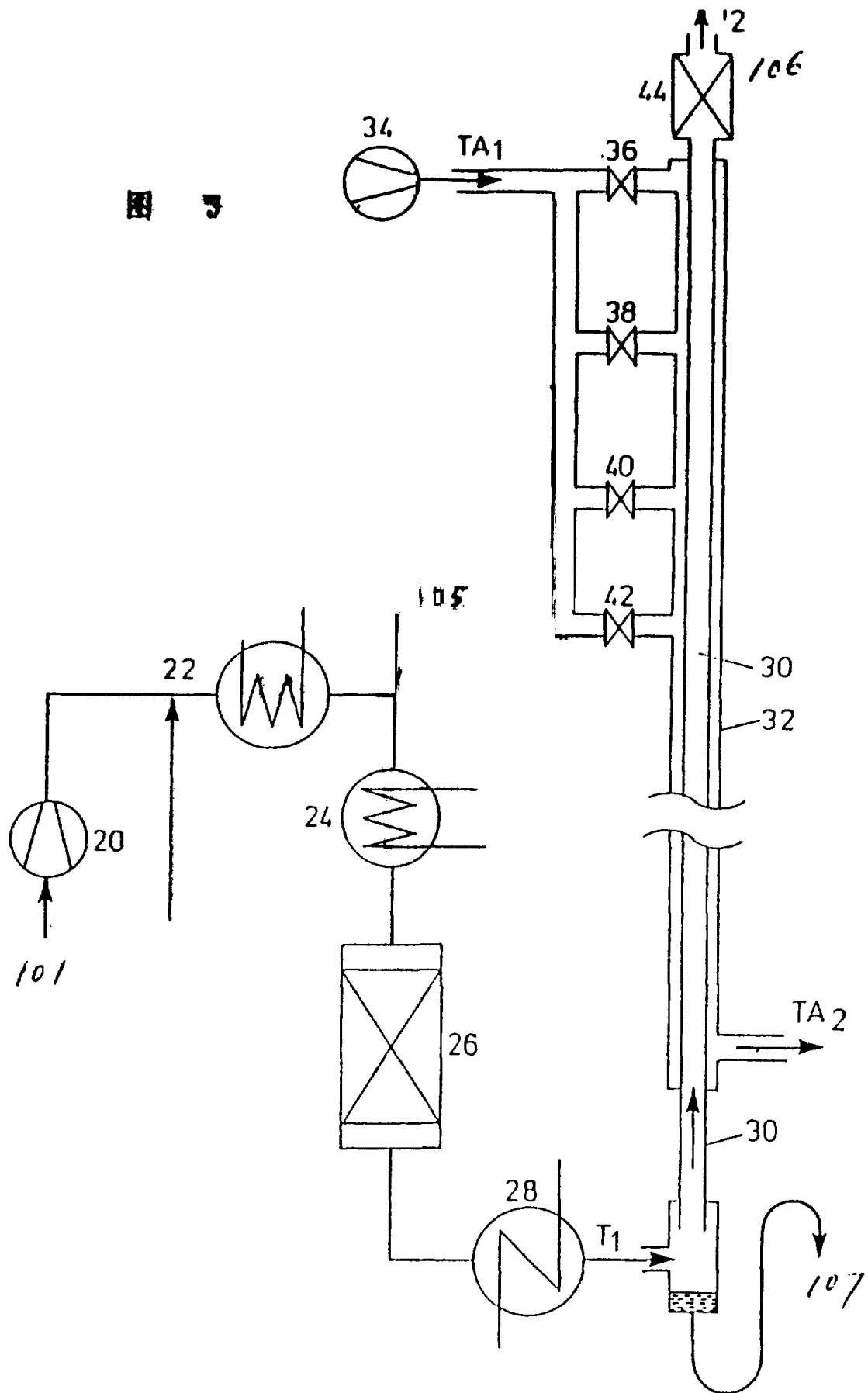


图 4

