

高效浓硫酸管式分酸器的研发与生产

昆明市宜良化工设备铸造厂(化铸科技) 李家荣 芮争家 陶俊法 代金生

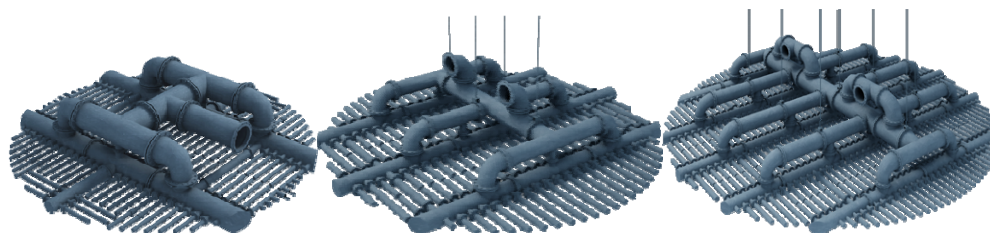
[摘要] 分酸器是浓硫酸生产设备中干吸塔的重要组件，其分酸效果直接影响到气液的接触效率，要求具有在苛刻工况条件下耐腐蚀冲刷的作用和耐一定的温度及压力。以往使用的传统管式和一些不锈钢槽管式分酸器由于材质、设计、结构、制造等方面的不足，已造成对生产功效的制约和影响。本着高效、节能、耐用、适配、增产减排的原则，研制开发了铁素体单相耐蚀合金材质，并进行了产品结构的精细化研发设计。其结构先进合理，使用寿命长，运行安全可靠，具有独立的知识产权，经相关制酸企业多年运用，取得了良好的效果和好评。

[关键词] 分酸器 铁素体单相耐蚀合金 结构精准设计 工艺技术创新和制造 高效 增产减排 性价比高

一、前言

1、浓硫酸分酸器的工况剖析

产品图及专利号



专利号：201420171711.0 专利号：201420171713.X 专利号：201420171732.2

分酸器在制酸过程中的作用，是把配制好浓度为 93% 的热浓硫酸均匀分布到干燥塔内，吸收 SO_2 炉气中的水分（要求：出口处气体含水量 $< 0.09\text{g/m}^3$ ），然后再将 SO_2 经换热输送至转化器，经多次触媒反应转化生成 SO_3 气体；再从下部进入吸收塔，和从塔上部由分酸器分布到填料中的 98% 浓硫酸接触吸收，从而增加酸的浓度。 SO_3 吸收率应达 99.99% 以上。酸温 $40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ ，压力小于 1.6MPa，分酸口流速 $1.15 \sim 1.30\text{m/s}$ ，分酸器内外均受腐蚀、内冲刷和温度变化时的热胀冷缩等影响，工作条件较为恶劣。分酸器的质量要求：使用寿命一般达 20 年以上。

2、一些制酸企业中使用的分酸器存在的问题

- 1) 材质选用不合理，耐腐蚀、抗冲刷磨蚀性能较差，达不到要求的使用寿命。
- 2) 通气截面小，造价昂贵，增加了投资，性价比低。
- 3) 设计不合理，导致分酸不均，造成酸沫夹带严重，生产效率低。
- 4) 制造工艺不先进，造成质量缺陷，致使影响制酸生产。

5) 尾气排放超标, 造成环境污染。

3、高效分酸器的研发

根据对分酸器的研发设计、制造存在问题的分析, 遵循高效、高耐蚀、高性价比及减排增产的原则, 化铸科技多年来在材质、结构研发、制造技术和工艺水平提高等方面不断创新, 研制出了高效、节能、耐用、低成本的分酸器。

二、材质的创新

经大量理论研究及多种材质对比实验和多年生产实践证明, 对于当前在热浓硫酸制酸用分酸器中较好、较适合的耐蚀、耐热材料, 希望有: 1) 基体最好是单相组织; 2) 石墨呈球状; 3) 较好的焊接性能。

此外, 考虑到抗冲刷腐蚀及焊接性能, 是与材质的力学性能, 特别是抗拉强度、伸长率等有相当大的关系。普通合金化铸铁的抗拉强度仅为 250—300MPa, 伸长率约为零。而铁素体单相耐蚀合金的抗拉强度大于 400MPa, 伸长率为 15%以上。

因此, 根据上述分析, 决定研发专用于热浓硫酸布酸用分酸器的更耐蚀、更适配的材质——铁素体单相耐蚀合金 (即 FD 材料)。

(一) 各种化学元素的作用

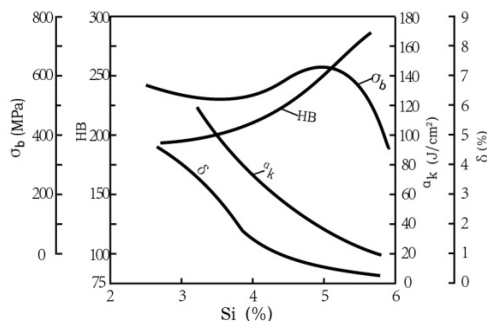
下面讨论铁素体单相组织合金中选用的各元素作用

1、碳

铁素体单相耐蚀合金的碳含量一般是 3.2%~3.5%。碳量高则凝固结晶区间小, 对提高铁液流动性、降低应力、增加材质的致密度有利, 可预防缩松渗漏的倾向。此外, 石墨呈球状, 且有较高比例的铁素体组织, 焊接性能也较好, 这些对提高产品的高耐腐蚀性能都是有利的。

2、硅

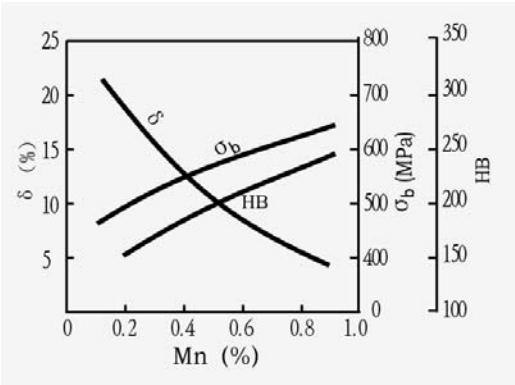
硅的含量在 2.80%~3.20%范围内。硅是促进石墨化元素, 硅量高则铁素体量增多, 石墨数量增加, 对耐腐蚀有较好的作用; 硅量低会使其碳当量降低, 扩大凝固区间, 增大缩松倾向。硅对其力学性能的影响见下图。



3、锰

锰是阻碍石墨化的元素, 能中和硫的有害作用, 适量的锰对提高强度有利。对耐蚀分酸器用的铁素体单相合金材质, $Mn < 2.0\%$ 时, 会降低材料的耐腐蚀性能, 但由于锰能促进珠光体形成,

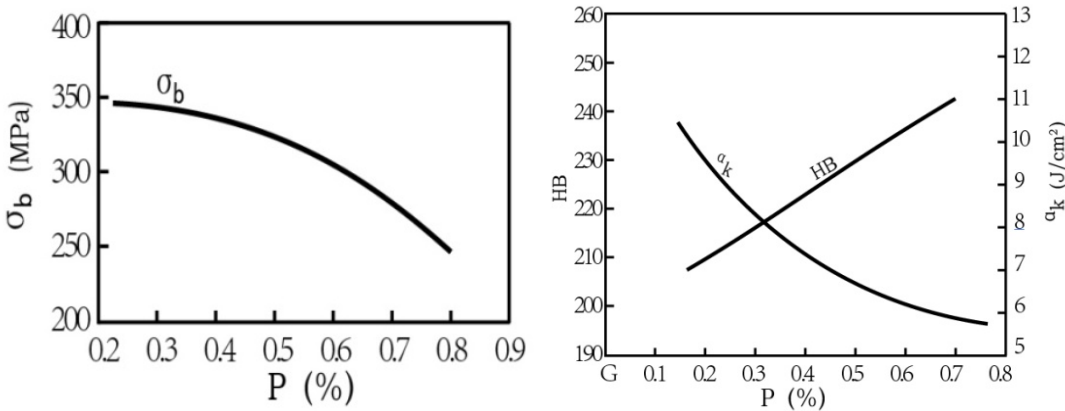
容易偏析及粗化晶粒，所以应尽量偏低为宜，故选用 $Mn \leq 0.20\%$ 。锰其对力学性能影响见下图。



4、磷、硫

磷为有害元素，易偏析，形成二元或三元磷共晶，降低性能，增加脆性。虽然磷在 $<0.6\%$ 时会增加其耐蚀性，但分酸装置要求有较好的致密性，不允许疏松、脆裂。所以，磷应越低越好。磷对力学性能的影响见下图。

硫是有害元素，在生产中应严格控制，含量高易造成夹渣缺陷。故磷、硫须控制在： $P < 0.06\%$ ； $S \leq 0.02\%$ 。



5、镁

镁是球化元素，其要求的残留含量为 $0.03\%-0.06\%$ 。若镁量太低则会造成球化不良使产品报废，太高易产生气孔、夹渣、白口、缩松等缺陷。

6、稀土

稀土 (RE) 在单相合金中有如下作用：1) 细化晶粒，改善组织的均匀性。2) 脱氧、脱硫、除气，减少缩松，适宜的残留量为： $0.02\% \sim 0.05\%$ 。

7、强化孕育元素

在铁素体单相合金生产中，采用由 Bi、Ba、Ce、Ca 等组成的高效强化孕育剂，有下列显著的作用：1) 增加铁素体量的比例，提高耐蚀、耐磨性。2) 提高断面均匀性，改善力学性能，

特别是塑性、韧性。3).细化石墨球和共晶团，消除白口。

(二)化学成份选定

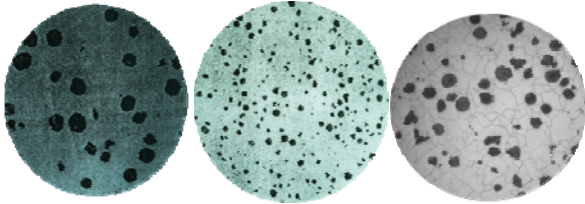
通过对上述材料常规元素和球化、强化孕育元素的作用分析，并结合多年应用工况的总结及长期的生产控制实践，最终确定了全新第四代高效新型管式分酸器的化学成份（见表一）。

表一 FD 材质分酸器成份表

牌号	化学成分（%）				
	C	Si	Mn	P	S
F D	3.20-3.50	2.80-3.20	≤0.20	≤0.04	≤0.02
	Mg 残	RE 残	强化孕育元素 Bi、Ba、Ce、Ca 等		
	0.03-0.06	0.02-0.05			
组织与性能	基体	伸长率（%）	硬度（HBW）	σb（MPa）	
	F+G 球	≥15	>150	>400	

(三) FD 材质分酸器的金相组织

(1)球化级别 (2)石墨大小 (3)基体组织



2~3 级（100X） 6~7 级（100X） F≥98%（100X）

(四) FD 材质在热浓硫酸中单独及和其他材质的耐腐蚀性能比较

化铸科技技术中心针对研发的铁素体单相耐蚀合金，进行了重复、多次、长期的不同温度、不同酸浓、不同工况酸的耐腐蚀性能测试（挂片试验），根据测出的单位失重（g）计算出的 FD 材料年腐蚀率见表二；其次，将其和多种不锈钢、多元合金、低铬铸铁等材质进行同一条件下的耐腐蚀性能试验比较，见表三。

表二 FD 材料的腐蚀率（mm/a）数据表

序号	试验温度℃	93%H ₂ SO ₄ （腐蚀率mm/a）	98%H ₂ SO ₄ （腐蚀率mm/a）
1	60	0.00089	0.00043
2	80	0.0037	0.00061
3	100	0.0079	0.0054
4	120	0.0092	0.0058
5	150	0.035	0.0070
6	200	0.060	0.035

註：试验时间：72 小时

表三 不同材质的耐腐蚀性能比较试验

材质	FD	316L	304L	ZeCor* S38815	DS-1*	700Si*	SX-1*	多元合金	低铬铸铁
单位失重 g	1.27	5.1	5.9	/	/	/	/	2.7	4
腐蚀率 mm/a	0.007 9	0.05 4	0.062	0.020 (82℃93 酸)	0.049 (90℃ 93 酸)	0.023 (175℃ 98 酸)	0.025 (130℃ 98 酸)	0.020	0.033
腐蚀率 工件 参考厚度 mm	1 倍	7 倍	8 倍	/	/	/	/	3 倍	4 倍
	12	5	5	5	5	5	5	12	12

实验条件：93 酸、100℃、72 小时；註：有“*”为相关资料报导数据



由试验可知，FD 材质（铁素体单相耐蚀合金）的耐腐蚀率较之不锈钢和多元合金、低铬铸铁要高很多，而其造价仅为不锈钢的 1/3 左右。

三、结构研发设计

（一）原用各类分酸装置存在的问题

1、传统管式

分酸管路过长，分酸点少，仅为 20-32 个/m²，塔内酸分布很不均匀；分酸主、支管混用，未设明显预分布，从而导致管内压力分布不均，中心区与边区点流量差别偏大，长期使用后边区易出现部分弱流速或逐渐减流形成的阻孔，塔体高、填料高。



2、不锈钢槽管式

1)、槽管式占塔截面积 50%左右，管式只占到约 40%左右。由于槽管式比管式占塔截面大，气体向上时受酸槽底宽及形成涡流的阻挡、大量溢流小管外伸阻挡及槽体高度形成的气流加速使：

- ①. 槽与槽之间形成气流加快夹带出酸雾、酸沫,影响气液吸收，降低制酸产量。

②. 溢流口不满流时, 受阻后的气体会加速从小管内向上带出酸雾和向下卷气带出酸沫(气泡); 满流时也在产生漩涡向下带出气泡。

2)、过长的布酸小管使酸液的失重惯性加大造成:

①. 冲撞瓷环的力量比高效管式大得多, 产生更多雾沫随受阻后的槽间加速气体快速带出。

②. 过快的冲刷磨擦、腐蚀, 使下段过早报废(某 300kt/a、硫磺制酸企业, 使用寿命仅 2 年)。

3)、上酸量大时, 冲力使槽内液浪翻滚, 液浪使溢流小管一些满流、一些不满流或液漫现象(某大型铜冶炼企业)。

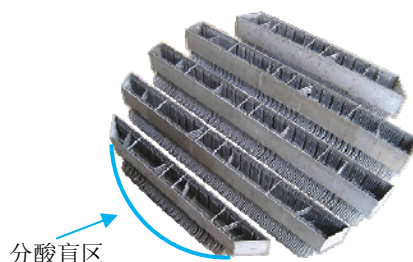
4)、慢溢流的小管入口段易结酸垢阻孔。

这些问题造成了气液吸收不佳, SO_3 气体外泄, 破坏了周边环境。夹带出的酸雾沫、稀酸气泡使管路、泵体寿命减短。

5) 生产中由于酸槽需要大量的存酸来作为下酸缓冲, 加之不锈钢材料的比重较重, 所以槽管式的运行重量一般比 FD 材质的高效管式重。

6)、气体杂质多和循环槽沉淀过滤差时, 循环酸易在酸槽内短时间沉淀酸泥、杂质, 造成清理间隔周期短、清理量大或难清理。

7)、大装置中存在分酸死区(见下图)。



8)、好的不锈钢材料价格昂贵, 造价高出铁素体单相耐蚀合金管式的二倍以上, 寿命只是其一半左右。

9)、带有阳极保护的, 要全部浸蚀在酸中才能得到保护; 由于分酸系统结构和生产工况复杂的原因, 保护电位控制困难, 很难起到全部保护的作用。

(二) 高效新型管式分酸器的特点

针对上述各类分酸器存在的问题, 化铸科技与清华大学、上海材料研究所、昆明理工大学及国内权威设计部门等多家单位合作研制开发了全新第四代高效浓硫酸管式分酸装置。除材质采用专有研发的 FD 材料(高耐蚀铁素体单相合金)外, 在结构上针对现状系列问题进行了最优的解决方案研发设计。

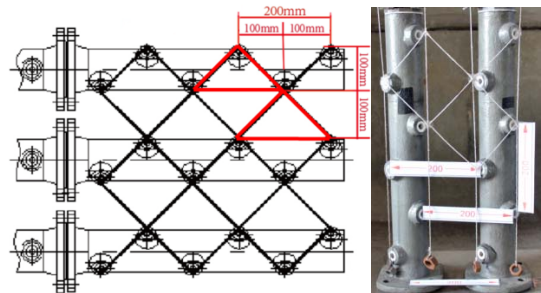
高效管式分酸器是严格针对干吸塔的操作参数, 采用流体力学的实验数据进行的设计, 其预分布系统、分酸主管、预分布与分酸主管上下之间连通的截流管(含截流笼或截流板)、支管的直径、数量和位置、以及分酸点直径和数量等均通过计算和计算机模拟及实验平台的验证, 使其在结构上体现了最优的流动状态, 从而得到了酸液均匀分布的最佳效果。其优点是:

1) 研发了预分布系统和截流管(含截流笼或截流板)、均衡管、边区异形管.....等, 限制了分酸支管的长度, 均衡了点的流速、流量, 解决了边区分酸点的弱流现象和由此原因造成的阻孔。

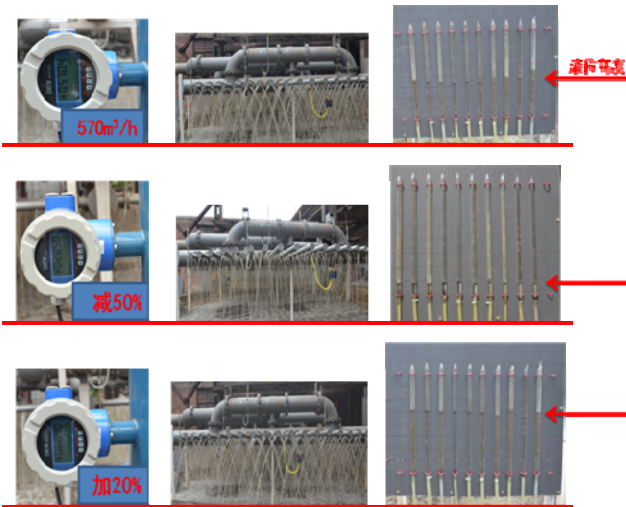
2) 分酸点出口采用非金属材料精细内衬和液流刷带, 不受冲刷腐蚀、不脱落、不结垢、不堵塞; 管内不淤积酸泥酸垢, 免检修清理。

3) 分酸点多, 一般为 40-48 个/ m^2 , 布点向下呈 35° — 55° 喷淋设计, 分酸均匀, 无盲区, 消除了分酸死角和气液接触不良现象, 有效降低了塔体高度、填料高度及工程造价。分酸均匀布点

图示见下：



4) 通过预分布的多个截流管进行分流，多个专用截流笼（或截流板）及主管与支管形成的90°转角等多次缓流，主管间又同时采用了均衡管进行过流均衡，使得上酸量在减、增50%后、分酸平稳均匀，无弱流，分酸孔出口压力误差 $<0.26\text{kPa}$ ，见下测试平台图示和测试数据表：



表四 某铜冶炼企业 $\Phi 6$ 米塔径分酸器测试数据

序号	流量增减百分数	上酸量 m^3/h (智能流量计)	分酸孔压力 及差值 mm (水柱)	分酸孔流速 m/s	结 论
4	+50%	855	420—430 10	1.851	分酸孔压力在微误差范围内，分酸均匀，上酸量在不同的变化时能保证各分酸点平稳布酸。
3	+30%	741	300—320 20	1.604	
2	+20%	684	260—275 15	1.480	
1	+10%	627	220—235 15	1.357	
设计值	100%	570	185—200 15	1.230	
1	-10%	513	155—165 10	1.111	
2	-20%	456	130—145 15	0.987	
3	-30%	399	110—123 13	0.864	
4	-50%	285	50—60 10	0.620	

备注：设计上酸量： $570\text{m}^3/\text{h}$ 、有效面积 27m^2 、分酸孔径 $\Phi 12\text{mm}$ 、孔数 1242 个、46 个点/ m^2 。

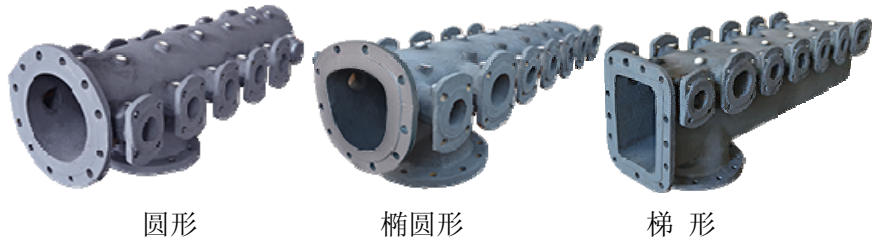
5) 空隙率 60%左右，管底无涡流阻力，主管、支管与支管间烟气增速少，减少了酸雾夹带，分酸点出口压力 200mm(水柱)、即 2.0kPa ($0.02\text{kg}/\text{cm}^2$)，实验又得出了槽管式溢流小管的出口压力 680mm (水柱)、即 6.8kPa ($0.068\text{kg}/\text{cm}^2$)和流量测试计算及两种出口的水柱冲力高度对

比测试，高效管式点出口冲撞力低一倍多，酸雾沫产生较少，使吸收率提得更高，干燥水分降得更低，又一次实现了制酸行业的节能、减排增产。

6) 利用泵体保证上酸量满流，分酸平稳，不泛酸及产生酸沫，杜绝了卷气带出酸沫及稀酸气泡，提高了泵体和管路的使用寿命。

7) FD 材质焊接性能较好，腐蚀率仅为 0.0079mm/a 左右，结合不同位置的主管、支管设计壁厚，使用寿命可达 20 年以上。

8) 主管与支管分酸点形成的液位微差，客户可任意优选其中一种主管形状来消除和匹配支管，有圆形、椭圆、梯形等（见右上图，已申请专利）。



9) 运行重量轻，占位高度低（0.7—1.2m），方便吊挂式或支撑式安装；价格仅为进口不锈钢的 1/3 左右，性价比高。

还需要指出的是，由于在传统、常见分酸器优点的基础上新增了三大类、27 项精准的工艺、材质优化研发设计，干吸塔的吸收率明显较其他结构的分酸器更高，干燥的炉气含水量更低，实现了进一步的节能、增产、减排。

（三）高效新型管式分酸器的应用效果

高效浓硫酸管式分酸器自研发以来，已成功用于云南云天化三环分公司、楚雄滇中有色金属有限责任公司、重庆武陵兴旺化工有限公司、富民宏宇化工有限公司、云南国能化工有限公司、湖南玉叶化工有限公司等国内许多大中型硫酸生产企业，在用时间最长的已超 8 年。现列举某铜冶炼企业制酸系统在使用我厂高效管式分酸器前和用后的干燥塔和吸收塔的工艺参数变化（见表五、表六）。

表五 改造前用槽管式分酸器的干吸塔工艺参数

设备	烟气流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	喷淋酸量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	喷淋酸浓 (%)	分酸点 (个 $\cdot \text{m}^{-2}$)	喷淋酸温 ($^{\circ}\text{C}$)	SO_3 吸收 率(%)	出口气体 含水($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
干燥塔	126000	800	93	38	50	/	0.15
吸收塔	126000	800	98	38	75	99.30	/

表六 改造后用高效新型管式分酸器的干吸塔工艺参数

设备	烟气流量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	喷淋酸量 ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	喷淋酸浓 (%)	分酸点 (个 $\cdot \text{m}^{-2}$)	喷淋酸温 ($^{\circ}\text{C}$)	SO_3 吸收 率(%)	出口气体 含水($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
干燥塔	140000	800	93	46	50	/	<0.06
吸收塔	140000	800	98	46	75	>99.99	/

由上表可知，精准设计的高效新型节能管式分酸器的分酸点由改造前的 38 个/m² 增到 46 个/m²，出口气体的含水量由改造前的 0.15g/m³ 降至了 0.06g/m³，SO₃ 吸收率由改造前的 99.3 %提高到 99.99%以上，烟气量也从原来的 126000m³/h 提高到 140000m³/h。显然，由于进行了分酸器的精细结构设计和点分布的科学改进，生产效率得到了提高。

四、先进的设备制造技术和工艺

除了研发、应用高耐蚀的材质和科学的结构、工艺设计外，先进的制造技术和成型工艺也是不可缺少的。化铸科技技术中心委员会经过二十多年的实践和总结，形成了一整套先进、严格、适用、低成本的制造技术和工艺。

（一）熔炼及控制

熔炼设备：3t、1.5t 感应炉各一套；3.5t/h 熔化炉两套；0.2t/h 实验炉一套。对铁液质量的控制要求：1)出炉温度控制在 1500℃左右；2)光谱和金相的在线测定，确保了铁液化学成分及基体组织的合格且稳定；3)P、S 的含量控制；4)碳、硅、锰及各种合金元素的氧化、烧损控制；5)非金属夹杂物和气体少。



（二）成型工艺设计

除控制好材质的化学成分和显微组织外，要进一步提高稳定的韧性，杜绝产品的脆性破坏，正确的成型工艺设计也是重要环节。为获得没有缩松、气孔、夹渣等缺陷的健全分酸器，必须严格重视成型工艺设计。

（三）成型

一部分分酸器采用消失模成型，一部分采用漏模机成型和树脂砂成型法，优点是：1)成型精准；2)壁厚均匀；3)表面光洁；4)节能环保。



实型真空系统

树脂砂造型

（四）试压

为把分酸器残次品截留在厂内，先用测厚仪、密度分析仪检测后，再根据检验要求逐根（100%）进行水压试验，分别加压至 3.0MPa 或 1.6MPa 后稳定保压 3 分钟，其间用振动方法检测有无渗漏点；一次不能稳压的，加工后经二次振动复压。

成品率：目前经水压检验、成分、金相、硬度、伸长率、韧度及外观检验后，分酸器的成品率保持在 95%以上，检测不合格的产品得到了提前报废。

（五）机械加工车间

完善配套了加工各种类型分酸器的设备，并确保检验时的预组装或试验平台检验的合格，目的在于尽可能减少废品出厂和降低加工成本及总结开发出新的制造工艺。



分酸器加工

（六）分酸器须进行热处理（工艺略）



（七）高效新型管式分酸器的检测

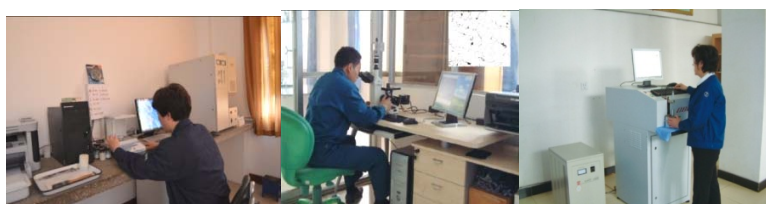
在研制过程中，产生过以下不合格产品：

- 1) 化学成分、金相组织不合格。
- 2) 型体强度、弧度及原料的耐火度等不合格，造成高温铁液浇入后产生缺陷。
- 3) 成型工艺不合理造成缩孔、缩松、壁厚不均等。
- 4) 浇注温度过低造成浇不足。

然而，化铸科技特种材料研发控制中心建有完善的技术工艺控制体系及系列的质量检验制度，配备了一整套化学、物理及壁厚检测设备，使成分、金相、力学性能和产品缺陷得以有效控制，保证了高标准的产品出厂。



化学分析



碳硫、显微组织快速测定

OBLF 光谱在线检定



韧度、显微硬度测定 布氏、洛氏硬度检测



电镜、能谱测定 O N H 测定 制样

五、高效新型管式分酸器的使用状况及用户反馈

化铸科技多年来研发的 FD 材质（铁素体单相耐蚀合金）的高效新型管式分酸器，是性价比最高、最耐热浓硫酸腐蚀的专用材料，它的高韧性解决了脆性破坏风险，改善了焊接性能；精细的结构设计吸收了传统管式、槽管式的诸多优点，杜绝了原有各种分酸器存在的缺点，形成了规模生产。共有 9 项国家专利保护。（ZL201220114006.8；201220114007.2；201220114005.3；201420171733.7；201420171711.0；201420171713.X；201420171712.5；201420171732.2；201410210788.9）。产品用于云南云天化三环分公司 $\Phi 6.7\text{m}$ 、昆明金水铜冶炼有限公司 $\Phi 7\text{m}$ 、云锡集团创源实业有限公司 $\Phi 4.9\text{m}$ 四川金诺化工 $\Phi 4.2\text{m}$ 、广东英德岳泉化工有限公司 $\Phi 4.5\text{m}$ 、广东云浮金泰化工有限公司 $\Phi 4.5\text{m}$ 江苏双昌化工 $\Phi 3.8\text{m}$ 、福建永祥化工 $\Phi 4.6\text{m}$ 、内蒙古兴安铜锌公司 $\Phi 3.5\text{m}$ 、河南灵宝新凌铅业 $\Phi 3.5\text{m}$ 、云铜锌业 $\Phi 4.6\text{m}$ 、禄丰勤攀化工 $\Phi 4.6\text{m}$ 禄丰金麦化工 $\Phi 5.8\text{m}$ 、湖北潜江远达 $\Phi 4\text{m}$ 等国内大中型硫酸生产企业，计数百套。在对用户进行回访时，获得一致好评。

六、结束语

化铸科技研发的高效、高耐蚀、且超低成本的全新第四代热浓硫酸高效管式分酸器，缓解了我国大量靠高价进口不锈钢板材和用稀缺镍、铬贵重战略资源来制造分酸器的状况。

而精细的结构、材料研发设计和制造技术、工艺的创新完善，不仅延长了高效新型热浓硫酸管式分酸器本身的使用寿命，而且保证了制酸系统的正常运行和维护了车间良好的生产环境。这种高效、适合、低成本的产品应是用户采购的首选。

【参考文献】

- [1] 芮争家 《铸铁合金及其熔炼技术》 化学工业出版社 2009.4
- [2] 杨平安 “耐高温浓硫酸腐蚀合金材料”《磷酸设计》1994
- [3] 程子明 “WSA 制酸装置设备腐蚀原因及改进措施”《硫酸工业》2012, 5
- [4] 化工设备设计全书篇委会 《塔设备设计》 上海科学出版社

- [5] 钟国英 “管槽式分酸器在浓硫酸装置中的应用” 《有色冶金设计与研究》2006
- [6] 李若松 “硫磺制酸装置的大型化” 第 21 届全国硫酸行业年会论文集 2013. 6
- [7] 兰州石油机械研究所 《现代塔器技术》 烃加工出版社 1990