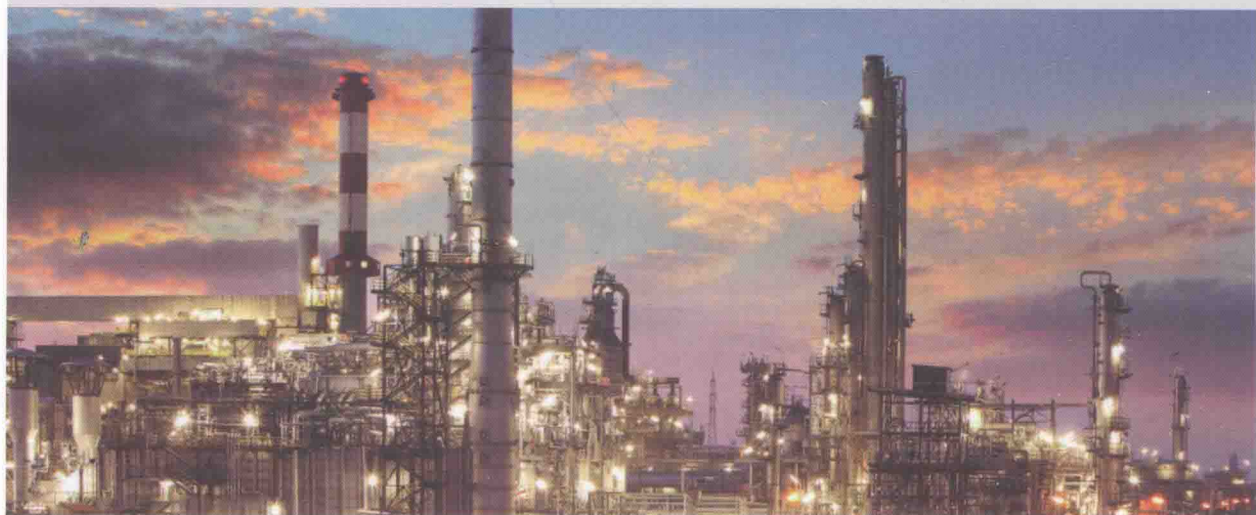


高等学校理工科化学化工类规划教材

INORGANIC CHEMICAL TECHNOLOGY



无机化工工艺学

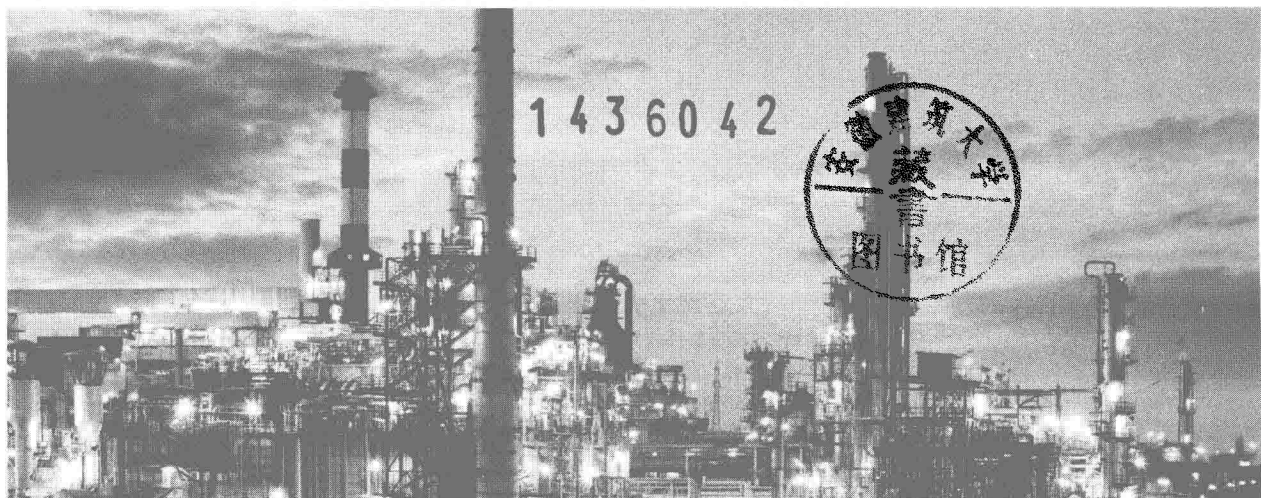
仲剑初 主编



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

高等学校理工科化学化工类规划教材

INORGANIC CHEMICAL TECHNOLOGY



无机化工工艺学

仲剑初 主编



大连理工大学出版社
Dalian University of Technology Press

图书在版编目(CIP)数据

无机化工工艺学 / 仲剑初主编. — 大连 : 大连理工大学出版社, 2016. 2

ISBN 978-7-5685-0247-4

I. ①无… II. ①仲… III. ①无机化工—工艺学—高等学校—教材 IV. ①TQ110.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 321828 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 传真:0411-84701466 邮购:0411-84708943

E-mail:dutp@dutp.cn URL:<http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷

大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:185mm×260mm 印张:13.75 字数:312千字
2016年2月第1版 2016年2月第1次印刷

责任编辑:于建辉

责任校对:许 蕾

封面设计:冀贵收

ISBN 978-7-5685-0247-4

定价:30.00元

前 言

化学工业按其产品的组成和性质可分为无机化学工业和有机化学工业。无机化学工业简称无机化工,是一个十分庞大的工业体系,其产品可分为三大类:基础无机化工产品,一般无机化工产品,精细无机化学品。产量大的氨、尿素、纯碱、烧碱、硫酸、硝酸、盐酸以及化学肥料等属于基础无机化工产品;品种繁多的无机盐、无机化合物、工业气体和单质元素等属于一般无机化工产品;其他一些产量小、附加值高的专用无机化学品及无机功能材料等归属于精细无机化学品。无机化工工艺学是研究由天然资源、化工原料、其他工业副产品及废弃物加工制备各种无机化工产品的生产过程中涉及的生产原理、生产方法、工艺流程及设备的一门综合性工程科学。无机化工产品广泛用于各个领域,在国民经济中占有重要的地位。因此,无机化工工艺学的不断创新与发展,对提高无机化工的技术水平和促进国民经济的发展具有重要作用。

化学工业按其产品的组成可分为两大类:无机化学工业和有机化学工业。其中,无机化学工业是一个十分庞杂的体系,大宗无机化工产品主要包括氨、纯碱、烧碱、硫酸、硝酸、尿素以及化学肥料等,还有其他产量小、品种多的无机盐和无机化合物。编者曾参与编写《化工工艺学》(大连理工大学出版社,2004年,第1版;2012年,第2版)中的“无机化工单元”部分。为适应现行化学工程与工艺专业对化工工艺学课程的需求,在“无机化工单元”基础上,进行了适当筛选和扩充,将一些主要的、具有行业特性的无机化工产品的生产工艺作为本书的主要内容。

本书共分为7章。从矿物原料出发,将主要的无机化工产品氨、硫酸与硝酸、纯碱与烧碱、尿素与硝酸铵、磷肥与钾肥等作为主线,将涉及无机化工行业诸多领域的盐水体系相图的应用以及化学矿物的加工利用作为补充。通过对一些典型无机化工产品的生产工艺原理、流程和主要设备的学习,使学生了解基础无机化工产品生产的特性和共性,掌握基本的化工工艺学知识和解决化学工程实际问题的能力,为其今后从事化工过程研究、开发、设计、建设和管理工作奠定坚实的基础。

在本书的编写过程中,作者深感囿于知识水平的局限,书中错误和不足之处在所难免,恳请读者不吝批评和斧正。

您有任何意见或建议,请通过以下方式与大连理工大学出版社联系:

电话 0411-84708947

邮箱 jcjf@dutp.cn

编 者
2015年12月

目 录

第1章 绪 论 /1

- 1.1 无机化学工业的分类和特点 /1
- 1.2 从原料到无机化工产品 /2
- 1.3 无机化学工业发展的历史与趋势 /3
- 1.4 无机化工工艺学的任务 /4
- 参考文献 /5

第2章 无机化学工业原料 /7

- 2.1 化学矿物 /7
 - 2.1.1 磷 矿 /7
 - 2.1.2 硫铁矿 /8
 - 2.1.3 镁 矿 /8
 - 2.1.4 硼 矿 /8
- 2.2 天然气 /9
 - 2.2.1 天然气制合成氨的原料气 /9
 - 2.2.2 天然气制合成甲醇的合成气 /9
 - 2.2.3 天然气制羰基合成的合成气 /10
 - 2.2.4 天然气热裂解制有机化工原料 /11
- 2.3 煤 /11
- 参考文献 /12

第3章 盐水体系相图及应用 /13

- 3.1 概 述 /13
 - 3.1.1 相 律 /13
 - 3.1.2 溶解度的表示方法及单位换算 /15

- 3.2 二元盐水体系相图及应用 /15
 - 3.2.1 二元盐水体系相图的绘制及杠杆规则 /15
 - 3.2.2 各种化工过程在相图上的表示 /17
 - 3.2.3 二元盐水体系相图应用 /18
- 3.3 三元盐水体系相图及应用 /19
 - 3.3.1 三元盐水体系相图通论 /19
 - 3.3.2 简单三元盐水体系相图及应用 /25
 - 3.3.3 复杂三元盐水体系相图及应用 /29
 - 3.3.4 生成固溶体的三元盐水体系相图及应用 /33
 - 3.3.5 酸性化合物-碱性化合物-水三元体系相图及应用 /35
- 3.4 四元盐水体系相图及应用 /38
 - 3.4.1 具有共同离子的三种盐和水组成的四元盐水体系相图及应用 /38
 - 3.4.2 四元相互盐水体系相图及应用 /42
 - 3.4.3 复杂四元盐水体系相图及应用 /50
- 参考文献 /57

第4章 合成氨 /58

- 4.1 概 述 /58
- 4.2 原料气的制备 /60
 - 4.2.1 烃类蒸汽转化法 /60
 - 4.2.2 重油部分氧化法 /64

- 4.2.3 固体燃料气化法 /65
 - 4.3 原料气的净化 /71
 - 4.3.1 脱硫 /71
 - 4.3.2 一氧化碳变换 /73
 - 4.3.3 二氧化碳脱除 /77
 - 4.3.4 少量一氧化碳脱除 /82
 - 4.4 氨的合成 /85
 - 4.4.1 氨合成的基本原理 /85
 - 4.4.2 氨合成的工艺与设备 /89
- 参考文献 /95

第5章 无机化学矿物加工利用 /96

- 5.1 概述 /96
- 5.2 无机化学矿物加工的方法和原理 /96
 - 5.2.1 矿石的精选 /96
 - 5.2.2 矿石的热化学加工 /98
 - 5.2.3 矿石的湿法加工 /99
- 5.3 无机化学矿物加工利用 /101
 - 5.3.1 钾石盐矿浮选制氯化钾 /101
 - 5.3.2 酸浸取磷矿制磷酸 /103
 - 5.3.3 硫铁矿焙烧制硫酸原料气 /109
 - 5.3.4 氨浸取明矾石制氮钾混肥 /114
 - 5.3.5 硼镁矿碳碱法制硼砂 /117

参考文献 /121

第6章 无机酸和碱 /122

- 6.1 硫酸与硝酸 /122
 - 6.1.1 硫酸 /122
 - 6.1.2 硝酸 /134
 - 6.2 纯碱与烧碱 /149
 - 6.2.1 纯碱 /149
 - 6.2.2 烧碱 /172
- 参考文献 /181

第7章 无机化学肥料 /183

- 7.1 尿素 /183
 - 7.1.1 尿素合成的基本原理 /183
 - 7.1.2 尿素合成的工艺条件 /184
 - 7.1.3 尿素合成的工艺流程 /186
 - 7.2 硝酸铵 /188
 - 7.2.1 中和法制硝酸铵 /188
 - 7.2.2 转化法制硝酸铵 /189
 - 7.3 磷肥 /190
 - 7.3.1 酸法磷肥 /190
 - 7.3.2 热法磷肥 /197
 - 7.4 钾肥 /200
 - 7.4.1 氯化钾 /201
 - 7.4.2 硫酸钾 /208
- 参考文献 /211

绪 论

1.1 无机化学工业的分类和特点

无机化学工业(Inorganic chemical industry)简称无机化工,是指主要采用化学方法,由天然资源、化工原料、其他工业部门副产品及废弃物制造无机化工产品的制造业,在国民经济中占有重要地位。无机化工产品不仅广泛用作农业、轻工业、重工业和国防工业等的生产资料,同时也与人们的日常生活密切相关。因此,无机化工的发展状况可以反映一个国家化学工业和科技的发展水平。

无机化工既是一门古老的传统工业,也是一门新兴的工业。说其古老是因为古代人们的生产活动就涉及无机化工的一些原理和过程,如烧陶、制盐、颜料、炼丹、火药等,再如公元8世纪阿拉伯人通过干馏绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)得到硫酸等。17世纪末,近代工业革命的发生促进了近现代化学工业的诞生。18世纪后半叶,英、法两国开始了无机酸、无机碱的生产,这不仅是近代无机化工诞生的标志,也是近代化学工业的开端。至20世纪初叶,高压合成氨技术的工业化成功,极大地促进了现代化学工业的发展。如今无机化工进入了快速发展的时代,新技术、新工艺、新领域不断涌现,成为渗透到国民经济各个领域的举足轻重的重要行业。

无机化工是一个范围十分广的行业,但由于行业管理体系和生产性质的特殊性,有些本属于无机化工的部门已分离出来归属于其他行业,如硅酸盐、玻璃、陶瓷归属于轻工业,湿法冶金归属于有色金属冶炼业。目前,现代无机化工的产品可分为三大类:基础无机化工产品、一般无机化工产品和精细无机化工产品。基础无机化工产品主要包括产量大的氨、纯碱、烧碱、硫酸、硝酸、盐酸及尿素等化学肥料;品种多的无机盐、无机化合物、工业气体和单质元素等属于一般无机化工产品;其他一些产量小、附加值高的专用无机化学品及无机功能材料等属于精细无机化工产品。与有机化工产品的合成具有一定共同性和规律性(如裂解、催化氧化、加氢与脱氢、烷基化、羰基化、氯化、芳烃转化等)不同,每种无机化工产品的合成有其自身特性,一般自成体系,如合成氨工业、硫酸工业、纯碱工业、氯碱工业、化肥工业、无机盐工业等,其中无机盐工业的生产工艺更是十分庞杂,每一种无机盐的生产都有其特殊性。

无机化工的特点是:

(1)在化学工业中是发展较早的部门,为单元操作的形成和发展奠定了基础。例如:合成氨生产过程需在高压、高温以及有催化剂存在的条件下进行,它不仅促进了这些领域

的技术发展,也推动了原料气制造、气体净化、催化剂研制等方面的技术进步,而且对于催化技术在其他领域的发展也起了推动作用。

(2)主要产品多为用途广泛的基本化工原料。除无机盐品种繁多外,其他基础无机化工产品的品种不多。例如:硫酸工业仅有工业硫酸、蓄电池用硫酸、试剂用硫酸、发烟硫酸、液体二氧化硫、液体三氧化硫等产品;氯碱工业只有烧碱、氯气、盐酸等产品;合成氨工业只有合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵等产品;纯碱工业只有纯碱、石灰和氯化铵等产品。但硫酸、烧碱、合成氨和纯碱等主要产品都与国民经济有着密切的关系,其中硫酸曾有“化学工业之母”之称,它的产量在一定程度上标志着一个国家工业的发达程度。

(3)与其他化工产品比较,无机化工产品的产量较大。如,2015年世界硫酸产量超过2.5亿吨,我国硫酸产量为9000万吨;2015年世界尿素产量超过2亿吨,我国尿素产量为3446万吨;2015年世界合成氨的产量超过1.7亿吨,我国合成氨产量为5791万吨;2015年世界纯碱产量超过7000万吨,我国纯碱产量超过3000万吨;2015年世界钾肥产量超过8000万吨,我国钾肥产量为630万吨。

1.2 从原料到无机化工产品

无机化工工艺(Inorganic chemical technology)是指利用适宜的方法将原料物质经过化学反应转变为无机化工产品的过程,即由原料到无机化工产品的转变工艺,包括实现这种转变的全部化学的和物理的措施以及相应的设备。

无机化工生产的原料可以是自然资源,也可以是无机化工生产的阶段性产品,还可以是其他工业部门的副产物和废弃物。自然资源包括石油、天然气、煤、空气、水、盐、无机非金属矿物和金属矿物等;阶段性产品包括氨、纯碱、烧碱、硫酸、硝酸、硫黄、溴及各种工业气体等;其他工业部门的副产物和废弃物如钢铁工业中炼焦生产过程的焦炉煤气,黄铜矿、方铅矿、闪锌矿的冶炼废气中的二氧化硫等。利用这些原料可以生产各种无机化工产品,例如,由煤(或天然气、渣油)、水和空气等合成氨和二氧化碳;由氨和二氧化碳生产尿素;由氨和氧气生产硝酸;由氨和硝酸生产硝酸铵;由食盐、石灰石和氨生产纯碱;由食盐电解生产烧碱、氯气和盐酸;由硫铁矿或硫黄生产硫酸;由硼矿生产硼酸和硼砂;由磷矿和硫酸生产磷酸。利用硫酸、盐酸、硝酸、硼酸、烧碱、纯碱、硼砂、氨、工业气体(如氧、氯、氮、氢、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫等)等无机物,经各种反应途径,可衍生出其他无机化工产品,故又将它们称为基础无机化工原料。因此,基础无机化工原料既可直接作为商品出售,也可作为其他无机化工产品的生产原料。由基础无机化工原料制得的其他无机化工产品称作一般无机化工原料,例如各种无机盐、无机酸、无机碱、无机气体和无机化学肥料等。基础无机化工原料和一般无机化工原料统称为基本无机化工产品。

到目前为止,常用的无机化合物品种在2000种以上,作为商品出售的有近千种。其中有的产品产量(吨位)极大,年产亿吨以上的有硫酸、尿素和氨等。有的产品产量则很小,每年仅产几百吨甚至几吨,例如,硼、硼10酸等。

重要的基本无机化工产品可用空气、焦炭(或者其他含碳产品)、水、硫黄、盐、石灰石、磷石灰和黄铁矿等原料制取,如图1-1所示。图中无机化工的重要原料硫酸是最重要的基本无机化工产品,其次为氧和氨。重要的工业原料钢和石灰石(CaO +助熔剂)也一起

列入图 1-1 中。重要的无机化工最终产品种类有:化肥、金属材料、无机非金属材料、无机颜料、催化剂、无机聚合物等。

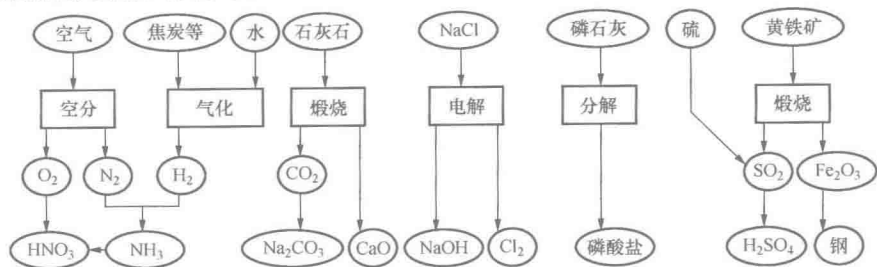


图 1-1 无机化工的重要原料

1.3 无机化学工业发展的历史与趋势

化学工业是随着人类生活和生产的需要而发展起来的,同时化学工业的发展也推动了社会的进步。18 世纪以前,化工生产为作坊式手工工艺,如早期的制陶、酿造、冶炼等,是古代化学工艺的代表。18 世纪初,无机酸、无机碱、无机盐、煤化工以及以此为基础的合成染料、医药、涂料工业的兴起,标志着近代化学工业的诞生,首先建立起来的是无机化学工业。

18 世纪中叶,由于纺织、印染工业的发展,硫酸用量迅速增加,1746 年英国人 J. 罗巴克采用铅室代替玻璃瓶,在伯明翰建成世界上第一座间歇式铅室法硫酸厂,1810 年英国人金·赫尔克采用连续方式焚硫开始了连续法硫酸生产,至 1859 年铅室法脱销技术实现,标志着铅室法生产硫酸工艺基本成熟。

18 世纪末叶,随着玻璃、肥皂和皮革等工业用碱的需要,天然碱的产量已不能满足要求,因此提出人工制碱的问题。1775 年法国科学院征求制碱方法,1787 年法国人 N. 路布兰提出以食盐为原料与硫酸作用生产纯碱的方法,1791 年获得成功,工业上称为路布兰法。此法除了可制取纯碱外,还能生产硫酸钠、盐酸等产品。硫酸工业和纯碱工业成为无机化工生产最早的两个行业。

至 19 世纪,人们认识到由土壤和天然有机肥料提供作物的养分已经不能满足需要。1842 年,英国人默雷和劳斯申请了生产过磷酸钙的专利,于 1854 年建成了生产过磷酸钙的工厂,这是世界上最早的磷肥工厂。由于路布兰法制碱原料消耗多、劳动条件差、成本高,1861 年比利时人 E. 索尔维开发了索尔维法,又称氨碱法。随着造纸、染料和印染等工业的发展,对烧碱和氯气的需要不断增加,由苛化法制得的烧碱已不能满足要求。在直流发电机制造成功之后,1893 年开始用饱和食盐水溶液以电解法生产烧碱和氯气。到 19 世纪末叶,形成了以硫酸、纯碱、烧碱、盐酸为主要产品的无机化学工业。

20 世纪初,由于农业发展和军工生产的需要,以天然有机肥料及天然硝石作为氮肥的要来源已不能满足需要,迫切要求解决利用空气中的氮气的问题。因此,很多化学家积极从事合成氨的基础理论研究和工艺条件试验,德国物理化学家 F. 哈伯和工程师 C. 博施于高压、高温和有催化剂存在的条件下,成功地利用氮气和氢气直接合成了氨。1913 年,世界上第一座日产 30 t 氨的装置在德国建成投产,从而在工业上第一次实现了利用

高压,由元素直接合成无机产品的生产过程。1922年,氨和二氧化碳合成尿素在德国实现了工业化。由于两次世界大战的军火生产需要大量硝酸、硫酸和硝酸铵等,促使这些相关工业迅速发展。

20世纪50年代以来,各企业间竞争激烈,为了降低成本、减少消耗,力求在技术上取得进步。20世纪60年代,对于硫酸生产,开发了二次转化、二次吸收的接触法新流程,提高了原料利用率,并降低了尾气中的 SO_2 浓度;对于尿素生产,开发了二氧化碳气提法和氨气提法等工艺方法;对于合成氨生产,开发了低能耗新流程等对于氯碱生产;20世纪70年代,开发了离子膜电解法等。

20世纪60年代后期,生产装置的规模进一步扩大,降低了基建投资费用和产品成本,建成了日产1000~1500t氨的单系列装置;20世纪80年代初期,建成了日产2800t硫酸的大型装置。随着装置规模大型化,热能综合利用有了较大发展,工艺与热力、动力系统的结合,降低了单位产品的能耗,也推动了化工系统工程的发展。

无机化工生产技术比较先进的国家和地区主要在西欧、北美、东欧、俄国、中国、日本等。第一次世界大战前,美国主要生产硫酸、纯碱、烧碱等,从20世纪20年代开始生产氮肥。长期以来,美国在世界无机化工的生产量和技术上均处于领先地位。第二次世界大战后,苏联实行优先发展化学工业的政策,无机化工产品产量大幅度上升,合成氨和化肥的产量均居世界首位,其他很多无机化工产品产量仅次于美国而居世界第二位。日本天然资源不丰富,原料多依靠进口,在第二次世界大战后,为了解决国内衣食问题,大力恢复化肥生产,由此推动了硫酸、纯碱和氯碱等工业的发展。过去,我国无机化工基础十分薄弱,1949年后通过自主创新和引进吸收,主要无机化工产品的产量和生产技术都取得了很大的提高;21世纪后,我国合成氨、硫酸、纯碱、尿素的产量已居世界第一位。

在无机化工产品生产过程中,原料和能源消耗占有较大比重,如合成氨工业、氯碱工业等均耗能较大,技术改造的重点将趋向采用低能耗工艺和原料的综合利用。化肥工业、无机盐工业均是产品数量发展较快的工业,它们将进一步淘汰落后产品,发展新产品;化肥工业今后将向高浓度复合肥料方向发展,无机盐工业将向高附加值专用和精细化学品方向发展。在“十三五”期间倡导工业绿色环保可持续发展的大趋势下,硫酸、纯碱、合成氨、磷肥、无机盐等生产所排放的废渣、废液、废气给环境带来的危害已引起人们重视,今后将继续采取有效措施,解决“三废”问题。进一步发展新的高效化工分离技术,将会减少设备投资、降低能耗和实现高效分离。无机化工生产除了采用先进工艺、高效设备、新型检测仪表外,还将更多地借助信息技术进行化工开发与设计,计算分子科学、计算流体力学、过程模拟与优化、操作最佳化控制等科学与技术均会对无机化学工业产生重要作用和影响。

进入21世纪,以产品批量小、品种多、功能优良、附加值高为特征的精细无机化工产品逐渐引起人们的关注,其中先进陶瓷材料、纳米无机材料、功能无机材料、专用无机化学品等方面是今后无机化工发展的重点领域之一。

1.4 无机化工工艺学的任务

无机化工工艺学是研究将化工原料加工成无机化工产品的化工生产过程的一门工程

科学,涉及的内容有生产方法、生产原理、工艺流程和设备。无机化工工艺具有个别生产的特殊性,即生产不同的无机化工产品要采用不同的工艺,即使生产相同产品但原料路线不同时,也要采用不同的工艺。

无机化工工艺学研究的具体内容包括:原料的选择和预处理,生产方法的选择及方法原理,设备(反应器和其他)的作用、结构和操作,催化剂的选择和使用,其他物料的影响,操作条件的影响和选定,流程组织,生产控制,产品规格和副产物的分离与利用,能量的回收和利用,对不同工艺路线和流程的技术经济评比和环境评价等问题。

无机化工工艺学与无机化工的发展紧密联系在一起,相互依存,相互促进。早期化工生产仅处于感性认识的水平。随着生产规模的发展,各种经验的积累,特别是许多化学定律的发现和各种科学原理的提出,使人们从感性认识提升到理性认识的水平。利用这些定律和原理来研究和指导无机化工生产,从而产生了无机化工工艺学这门学科。无机化工的发展不断赋予无机化工工艺学新的内涵,例如伴随路布兰法制碱产生的洗涤、结晶、过滤、干燥、煅烧等化工单元过程的原理和设备;又如,合成氨工艺是工业上实现高压催化反应的一个里程碑,在原料气制造及其精制方法、催化剂研制和开发应用、工艺流程组织、高压设备设计、耐高温高强度材料的制造、能量合理利用等方面均创造了新的知识,积累了丰富的资料和经验,有力地促进了无机和有机化工的发展。热力学的发展日臻完善,化学反应动力学的蓬勃发展,各种高效反应器相继开发出来,使各种反应单元工艺得到进一步的改良,提高了生产效率,改进了产品质量,取得了明显的经济效益。所有这些成果都大大推动了无机化工的发展。原料路线的改变,也大大促进了无机化工工艺学的发展。进入21世纪,随着科技和化学工业的发展,无机化工工艺学也迎来了新的发展机遇,并具有了一些新的特征,这些特征体现在无机化工产品的精细化、个性化、原料路线的转变以及发展绿色化工工艺等。无机化工产品的精细化和个性化对无机化工工艺也提出了相应的要求,表现在必须根据用户要求、资源、设备、技术和管理等条件,开发经济、有效的新的化工工艺。绿色化工的发展必须以新工艺和新技术为依托,通过高收率、零排放、低成本、废物再生利用和循环利用为特征的绿色化工工艺来实现。

21世纪无机化工工艺学研究也将因学科的交叉和融合得到扩展,特别是能源科学、信息科学、催化科学、纳米科学、材料科学和生命科学的发展将为无机化学工业的升级换代提供巨大的动力和强有力的技术支持,也将大大推动无机化工工艺学的发展。纳米尺度上的研究将为化工工艺学提供更广阔的空间。理论和计算方法的应用将大大加强,理论和实践结合将更加密切。无机化工工艺学从无机化工实践中不断获取养分,同时无机化工工艺学在无机化工生产中的指导作用也日益重要。

参考文献

- [1] 北京化工学院化工史编写组. 化学工业发展简史 [M]. 北京:科学技术文献出版社, 1985.
- [2] 徐绍平,殷德宏,仲剑初. 化工工艺学 [M]. 2版. 大连:大连理工大学出版社,2012.
- [3] 廖巧丽,米镇涛. 化学工艺学 [M]. 北京:化学工业出版社,2001.

- [4] 吴指南. 基本有机化工工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [5] 洪仲苓. 有机化工原料深加工 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [6] 威凯姆. 工业化学基础: 产品和过程 [M]. 金子林, 译. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- [7] 黄仲九, 房鼎业. 化学工艺学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.

无机化学工业原料

2.1 化学矿物

化学矿物是化肥工业、硫酸工业、纯碱工业、无机盐工业、湿法冶金工业、耐火材料工业、无机非金属材料工业、化工及其他相关工业的原料,是除石油、天然气和煤以外的一类重要的矿物资源,用途十分广泛。

我国化学矿产资源丰富,现已探明储量的矿产有磷矿、硫铁矿、自然硫、钾盐、钾长石、含钾页岩、明矾石、菱镁矿、硼矿、稀土矿、石灰矿、天然碱、化工灰岩、重晶石、芒硝、钠硝石、蛇纹石、砷矿、锑矿、金红石、镁盐、溴、碘、沸石等 20 多种。在这些矿物中,硫铁矿、硼矿、菱镁矿、重晶石、芒硝及磷矿储量居世界前列,稀土矿的储量居世界首位。下面简要介绍磷矿、硫铁矿、菱镁矿及硼矿的分布情况、资源特点和加工概况。

2.1.1 磷 矿

磷矿是生产磷肥、磷酸、单质磷、磷化物和磷酸盐的原料。磷矿分磷块岩、磷灰石和鸟磷矿三种,其中有工业价值的为磷块岩和磷灰石。世界上磷矿资源较丰富的国家有摩洛哥、南非、美国、俄罗斯及中国。我国磷矿主要分布在西南和中南地区。虽然我国磷矿储量居世界第四位,但高品位矿储量较少,选矿和矿石富集任务繁重,原料成本也因此升高。所以,立足我国磷矿资源的特点,开发适宜的工艺技术对合理有效地利用我国磷资源有重要意义。85%以上的磷矿用于制造磷肥。根据生产方法,磷肥主要分为酸法磷肥和热法磷肥两类。

(1) 酸法磷肥

酸法加工又称湿法工艺,它利用硫酸、硝酸、磷酸或混酸分解磷矿粉,可获得过磷酸钙、重过磷酸钙、富过磷酸钙、半过磷酸钙、沉淀磷酸钙、磷酸铵及硝酸磷肥等。

(2) 热法磷肥

热法加工是指添加某些助剂在高温下分解磷矿石,经过进一步处理,制成可被农作物吸收的磷酸盐。热法加工可获得的磷肥主要有:钙镁磷肥、脱氟磷肥及钢渣磷肥。

2.1.2 硫铁矿

硫铁矿是硫化铁矿物总称,包括黄铁矿(FeS_2)和磁硫铁矿($\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$, $n \geq 5$)。我国硫铁矿主要集中在广东、内蒙古、安徽和四川等地,其储量占全国总储量的85%。硫铁矿主要用于制硫酸。制硫酸用的硫铁矿有普通硫铁矿、浮选尾砂和含煤硫铁矿三种。普通硫铁矿是带有金色光泽的灰色矿石,其有效成分为二硫化铁,此外还含有有色金属(铜、锌、铅、镍等)的硫化物、钙镁的硫酸盐和碳酸盐、石英以及砷化物和硒化物等杂质。浮选尾砂是有色金属工业中精选硫化物矿(铜、锌、铅矿等)的副产品,主要成分是硫化铁;浮选尾砂也称为浮选硫铁矿或硫精矿,含硫量为30%~45%;我国硫精矿的含硫量约为35%,由于是浮选的副产品,矿石粒度小,适宜于沸腾焙烧。含煤硫铁矿也称为黑矿,主要分布在我国云贵地区,这种矿石的含硫量一般为30%~40%,含煤量为6%~12%。由于硫铁矿开采成本较高,且硫铁矿制酸程序又比硫黄制酸程序复杂,因此为提高硫铁矿的竞争能力,很多国家对硫铁矿进行精选,并将焙烧制二氧化硫炉气后的烧渣加以综合利用或作为炼铁原料。

近年来,随着石油和天然气中硫化氢回收制硫黄技术的发展,以硫黄为原料制硫酸的比例显著增大。此外,有色金属冶炼烟气制酸工艺也有长足的发展。我国用硫铁矿制硫酸的比例有所下降,目前约占30%。

2.1.3 镁矿

镁元素在地壳中分布广泛,含量位居世界第八位。由于镁元素的化学活性高,在自然界中它只以化合物形式存在。自然界中的大部分镁化合物以含镁非金属矿物形式存在,只有小部分以氯化物和硫酸盐状态存在于海水和盐湖水中。主要的镁矿有:菱镁矿、白云石、水镁石、滑石、蛇纹石等。菱镁矿是非常重要的一类含镁非金属矿物,根据矿床成因可分为三类:沉积变质型矿床、风化残积型矿床和热液交代型矿床。菱镁矿资源是我国的优势资源之一,主要分布在辽宁和山东,在西藏、新疆、甘肃、河北、四川、安徽和青海等省也有少量分布。我国最大的菱镁矿床,位于辽宁海城-大石桥。

国内生产利用的菱镁矿石绝大部分是分布于辽宁和山东的沉积变质型矿床的镁矿,主要用于耐火材料、镁化合物的制造。镁矿在工业中的应用主要有四种:原矿经预处理直接粉碎加工制成粉体产品;原矿经煅烧后进行粉碎制成粉体产品;原矿经煅烧、消化、合成等化学加工制成各类镁盐等化工产品;原矿直接粉碎,进行化学加工制取化工产品。

2.1.4 硼矿

硼矿是生产硼酸、硼砂、单质硼及硼酸盐的原料。世界上拥有硼资源的国家不多,目前我国硼资源储量居世界第四位,约有3900万吨(以 B_2O_3 计),排在前三位的为美国、土耳其、俄罗斯。除青海、西藏等地的盐卤型和盐湖固体型硼矿外,目前我国多数硼矿埋藏于地下,主要集中于辽、吉、湘、皖、苏等省区,其中辽宁省拥有2516万吨,占全国总储量的65%。虽然我国硼资源相对较丰富,但绝大多数硼矿品位较低,加工利用难度较大。

以辽东-吉南地区的硼镁铁矿为例,尽管其储量占全国的60%,但由于该类硼矿结构复杂,共生矿物多,硼品位低,自20世纪60年代至今一直作为“待置矿量”。目前用于生产硼酸和硼砂的硼矿主要为硼镁矿。由硼镁矿制硼砂的工艺主要有:碱法加工硼镁矿(又分为常压碱解法和加压碱解法)、碳碱法加工硼镁矿。由于碱法不适宜加工品位低的矿粉,且工艺流程长、设备多,现已逐步被碳碱法取代。由硼镁矿制硼酸的工艺主要有:盐酸分解萃取分离工艺、硫酸分解盐析分离工艺。

化学矿产绝大部分为非金属矿物,在化学工业中主要用于制硫酸、磷肥、钾肥、纯碱及其他无机盐化工、精细化工的原料,还可作为其他工业领域(如冶金、轻工、石油、电子、金属、陶瓷、医药、水泥、玻璃、饲料及食品等)中的基本原料和配料。因此,其加工利用方法众多,工艺过程繁简不一,比较庞杂。但粗略划分,可分为火法工艺和湿法工艺。

2.2 天然气

天然气是埋藏在地下的可燃性气体,其主要成分是甲烷。中国天然气资源较丰富,主要气田产区位于陕甘宁盆地、新疆、四川东部及南海等地区。天然气既可单独存在,又可与石油、煤等伴生(称为油田气和煤层气)。根据组成及性质的差别,天然气可分为干气和湿气。干气中甲烷含量高于90%,还含有 $C_2 \sim C_4$ 的烷烃及少量 C_5 以上重组分,稍加压缩不会有液体析出,所以称为干气;湿气中除含甲烷外,还含有15%~20%(或以上)的 $C_2 \sim C_4$ 的烷烃及少量轻汽油,稍加压缩有汽油析出,故称湿气。天然气中的甲烷等低碳烷烃,燃烧时热值高、污染少,是一种清洁能源,既可作为工业燃料,也可作为民用燃料,如民用液化石油气等;同时,这些低碳烷烃又是石油化工的重要原料资源,如甲烷等是制氢气和合成氨的原料,乙烷等低碳烷烃可作为热裂解原料制乙烯、丙烯、丁烯等, C_5 以上烷烃也是裂解制低级烯烃的原料。由于天然气中含有一些其他杂质,如 H_2O 、 CO_2 、 H_2S 等,须将这些杂质去除后才能作为化工原料使用。硫化氢回收后,可采用克劳斯工艺流程将其转化为硫黄,硫黄目前主要用于制造硫酸。目前天然气主要用于制合成氨的原料气、合成甲醇的合成气、羰基合成的合成气以及热裂解制低碳炔烃、烯烃及甲烷的各种衍生物。下面简要介绍天然气在上述几个方面的加工利用。

2.2.1 天然气制合成氨的原料气

目前国内天然气50%以上用于制合成氨的原料气,即采用烃类水蒸气催化转化工艺将甲烷等低碳烷烃转化为氢气和一氧化碳,再引入空气进行部分燃烧转化,使残余的甲烷浓度降低至0.3%左右,同时引入氮气。这种 $H_2/N_2=3$ 的粗原料气经过变换、脱碳、最终净化后,就成为合成氨的原料气。氨是制造氮肥(如尿素)、硝酸及许多无机和有机化合物的原料。有关合成氨的原理及工艺见本书第4章。

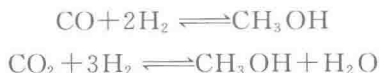
2.2.2 天然气制合成甲醇的合成气

合成气是以氢气和一氧化碳为主要组分供化学合成用的一种原料气。合成气除用于合成氨外,还广泛用于合成甲醇、费托法合成液体燃料、羰基合成法生产脂肪醛和醇等,现

已发展成为 C₁ 化学的重要原料。C₁ 化学是以一个碳原子的化合物为原料,如一氧化碳、甲醇等,来合成各种基本有机化工产品的化学体系。甲醇不仅是 C₁ 化学的重要产品,同时也是重要原料,是合成气化学加工的起点,故称其为 C₁ 化学的重要支柱并不为过。

几十年来合成甲醇的原料构成发生了很大变化。早期主要以煤和焦炭为原料来制合成甲醇的合成气。20 世纪 50 年代以后,由于天然气和石油资源的大量开采,加之天然气易于输送,适合加压操作,降低了装置的投资,因而在性能较好的催化剂及耐高温合金钢管出现后,以天然气为原料的甲醇生产流程被广泛采用。国内既有单一生产甲醇的工艺,也有合成氨联产甲醇(简称联醇)的工艺。联醇与我国的联碱、联尿、联碳(碳酸氢铵)等一样,均是以合成氨工艺为主体的衍生技术,是结合我国实际而开发的技术。

甲醇是由一氧化碳、二氧化碳加氢合成的:



上述反应是可逆、放热反应。为加速反应,需采用催化剂。采用的催化剂有两类:其一为锌、铬催化剂,操作压力高达 30 MPa,反应温度 350~420 °C,出塔甲醇含量 3%~5%,该类工艺副反应较多,能耗高,产品质量差;其二为铜基催化剂,操作压力 5~10 MPa,反应温度 230~290 °C,出塔甲醇含量 5%~7%,副反应少,能耗低,产品质量好。合成甲醇的催化反应与合成氨的催化反应相似:第一,均是可逆、放热、体积缩小的反应;第二,反应一次转化率不高;第三,系统中有惰气累积。因此,合成甲醇也采用了加压循环合成气、冷却分离甲醇、少量施放部分循环合成气、合成塔内换热等与合成氨类似的工艺和设备。

2.2.3 天然气制羰基合成的合成气

合成气除用于合成氨、合成甲醇外,还作为羰基合成(氢甲酰化反应)工艺的原料用于合成脂肪醛和醇。所谓“羰基合成”是指不饱和化合物与一氧化碳和氢发生催化加成反应生成各种结构的醛,醛再经催化加氢制各种脂肪醇的合成过程。羰基合成反应是一类典型的络合催化反应。工业上采用的催化剂是钴或铑的羰基络合物。它不仅对现代络合催化理论的形成与发展起了重要作用,而且也是工业生产中最早应用的实例。不同羰基合成方法所需的合成气的组成以及合成气的消耗量是不同的。根据氢甲酰化反应方程式,消耗的氢与一氧化碳的摩尔数是相等的。但实际上由于在氢甲酰化过程中会发生醛加氢生成醇等副反应,故氢的消耗要比一氧化碳多 10%~20%。早期合成气的制备方法是高温焦炭和水蒸气转化,现在应用最多的方法是天然气、炼厂气和轻石脑油转化法,以及天然气、炼厂气和重燃料油部分氧化法。其中以天然气为原料制合成气的方法有以下几种。

天然气部分氧化法:



天然气 CO₂ 转化法:



天然气水蒸气转化法:



2.2.4 天然气热裂解制有机化工原料

天然气中的低碳烷烃经热裂解可制乙炔、乙烯、丙烯、丁烯和丁二烯等基本有机化工原料,如甲烷热裂解可得乙炔和炭黑,乙烷、丙烷热裂解得乙烯和丙烯等。虽然以天然气等气态烃为原料热裂解制低碳烯烃工艺简单、收率高,但与液态烃相比其来源有限,往往不能满足工业生产的需要,因此目前主要以液态烃为热裂解原料。

2.3 煤

煤是全世界分布最广、储量最丰富的化石燃料,储量占全部化石燃料的75%。BP公司2011年公布:截至2010年底,世界煤炭可采储量为 860.9×10^9 t。我国煤炭可采储量为 114.5×10^9 t,占世界煤炭可采储量的13.3%,居世界第三位。2010年我国煤炭生产量为 $1\,800.4 \times 10^6$ t,占世界煤炭总产量的48.3%。全球总计的煤炭储产比为118,远高于石油(46.2)和天然气(58.6)。从19世纪到20世纪中叶,煤炭作为能源和化工原料的主导,为人类文明的发展做出了巨大贡献。20世纪50年代后,煤炭被大量廉价石油和天然气所取代。但其后发生的几次石油危机,使人们开始重新认识煤炭在能源结构和化工原料中的重要地位。煤化工研究也在经历了20世纪后半叶的衰落后开始走向复兴。煤炭在化工原料中的地位将随着煤化工研究技术的进步而不断提高。

煤是由远古时代植物残骸在适宜的地质环境下经过漫长岁月的天然煤化作用而形成的生物岩。由于成煤植物和生成条件不同,煤一般可以分为三大类:腐殖煤、残植煤和腐泥煤。由高等植物形成的煤称为腐殖煤;由高等植物中稳定组分(角质、树皮、孢子、树脂等)富集而形成的煤称为残植煤;由低等植物(以藻类为主)和浮游生物经过部分腐败分解形成的煤称为腐泥煤,包括藻煤、胶泥煤和油页岩。腐泥煤中藻煤和胶泥煤的区别是由于藻类在成煤过程中分解的程度不同造成的,藻煤主要由藻类构成,在显微镜下可以清楚地看出;胶泥煤是无结构的藻煤,不含任何可分辨的植物残体;油页岩是带有大量矿物质(矿物质含量大于40%)的藻煤。在自然界中分布最广、最常见的是腐殖煤,如泥炭、褐煤、烟煤、无烟煤就属于这一类。残植煤的分布则非常少,如我国云南省禄劝的角质残植煤,江西乐平、浙江长广的树皮残植煤等。藻煤和胶泥煤在山西浑源等地有少量存在。辽宁抚顺、广东茂名及吉林桦甸等地有丰富的油页岩资源。另外,还有主要由藻类和较多腐殖质所形成的腐殖腐泥煤,如山西大同、山东枣庄等地的烛煤,以及用于雕琢工艺美术品的抚顺的煤精等。

根据煤化程度的不同,腐殖煤又可分为泥炭、褐煤、烟煤及无烟煤四大类,它们的特征简述如下。

(1) 泥炭

泥炭是棕褐色或黑褐色的不均匀物质。含水量高达85%~95%。经自然风干后水分可降至25%~35%,其相对密度可达1.29~1.61。泥炭中含有大量未分解的植物根、茎、叶的残体,有时用肉眼就可以看出,因此泥炭中的木质素和碳水化合物的含量较高。