

近三十年来 硫酸生产的发展

〔法〕P. 柏基埃 著

化学工业出版社

近三十年来硫酸生产的發展

〔法〕P. 柏基埃 著

苏 裕 光
江 礼 科 合譯

化学工业出版社

本書共包括六篇文章。原文先后刊載于法国“工業化学”杂志內。本書系根据苏联“化学与化学工艺”杂志譯文轉譯而成。

在本書中，叙述了二氧化硫的制造，廢酸和酸洗液的回收，近代濃縮廢气的方法，焙燒气体热量的利用，矿渣、沉降下的灰尘及生产廢物的利用，鉛室法的發展。

本書可供硫酸工作者及高等和中等化工学校有关專業的师生参考之用。

近三十年来硫酸生产的發展

苏 裕 光 合譯
江 礼 科

化学工業出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市書刊出版業營業許可証出字第092号

化学工業出版社印刷厂印刷 新华書店發行

开本：850×1168毫米 1/32 1959年10月第1版

印張：3 $\frac{1}{2}$

1959年10月第1版第1次印刷

字数：81千字

印数：1—2,500

定价：(10)0.56元

書号：15063·0574

目 录

二氧化硫的制造	4
廢酸和酸洗液的回收	9
廢气的近代濃縮方法	16
焙燒气体热量的利用	24
矿渣、沉降灰尘及生产廢物的利用	35
鉛室法的發展	45

二氧化硫的制造

本文所探討的內容是矿物焙燒技術的發展。

元素硫的燃燒方法有二：

1. 燃燒含大量灰份或瀝青物質的未經處理的硫，到現在為止，仍然採用舊式的燃燒爐，如：1)容易除灰的磚爐（這種爐子的類型很多）；2)Glens Falls 或 Lurgi 式旋轉爐，這類爐子用於燃燒含灰份少但有機物多的硫。實際上這類爐子用在生產能力不小於 16 噸/晝夜的地方，它們能製出含 14% SO_2 的氣體，而且沒有硫磺的昇華現象；3)硫鐵礦焙燒爐。目前，有時仍採用舊式焙燒爐，但改變其分配系統。

2. 燃燒含少量灰份和瀝青的高純度硫；此時，主要應採用帶噴撒器的爐子。

這個燃燒方法可以在高生產能力的爐子中進行，這類爐子可以很好地調節加料過程和製得含 17~18% SO_2 的氣體，而沒有昇華現象發生。可以利用廢熱鍋爐來回收爐子中產生的高溫而發生大量廉價的蒸汽。用這類爐子時，應預先用 4 個壓力的蒸汽將硫熔融。硫在約 130~140°C 下熔融，在這個溫度下，硫的粘度可以達到加工的要求。大家知道，超過 160°C 時，硫呈漿糊狀，用泵來輸送已不可能。只有加熱到 300°C 以上時，硫才又具備正常的粘度。

一般都在磚砌的爐子的各室中熔融硫，磚爐中設有鋼質的蒸汽蛇管，圖 1 為其配置流程。硫磺熔融室的計算，以保證傾析灰份所需的不大的循環速度為度。瀝青物質會浮起來，所以一般都要經常地清理表面，除去大部份瀝青。當製得的二氧化硫用於接觸法制硫酸的過程時，硫在燃燒之前必須過濾。

帶噴撒器的爐子可以是臥式的（此式爐子應用最廣，見圖 2），也可以是立式的。爐體是由 6~12 毫米的鋼板製成的圓筒，內部襯有 220 毫米的耐火材料；在外層鋼板和襯里之間，裝有 60~100 毫米厚的硅藻土層。爐末端的柵格式拱牆的作用，是使氣體充分混合。上述耐火材料的襯里要求爐內溫度最高為 1200°C。爐的加料

方法如下：1) 或者用浸在熔融爐最后一室中的泵直接加料，用改变速度的方法来调节泵的生产能力；在这种情况下用喷嘴来喷撒硫；改变出口直径来调节喷撒量；在将硫输送至喷嘴的导管上，装有蒸汽套管（4个压力的蒸汽）；为了开动燃烧爐及通常与燃烧爐共同使用的廢热鍋爐，用燃烧喷嘴来代替硫的喷嘴；2) 或者可利用在燃烧爐上部設置的中間槽，槽內維持一定的液面且設有蒸汽夾套；在这种情况下，利用預热到 140°C 的压缩空气（4公斤的压力）来喷撒。

帶噴霧器的燃燒爐的規格大致如下：外徑 2~4 米，外表高度 4~7 米。

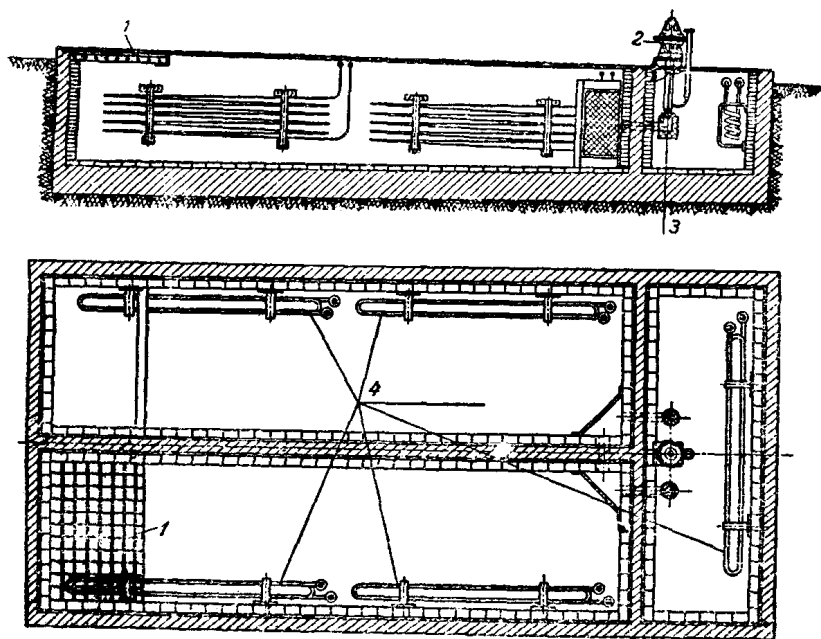


圖 1 硫磺熔融爐

1—柵格式拱牆；2—硫磺輸送泵；3—吸入管上的濾網；4—加熱蛇管。

燃燒能力在 10~60 吨/晝夜之間，生产能力基本上是要求的二氧化硫含量的函数；二氧化硫含量降低时，生产能力便提高。事实上，爐內所能达到的溫度条件可限定燃燒爐的生产能力。每燃燒 1 公斤硫放出 2150 卡的热量；如果 SO_2 的含量維持在 21% 左右，又

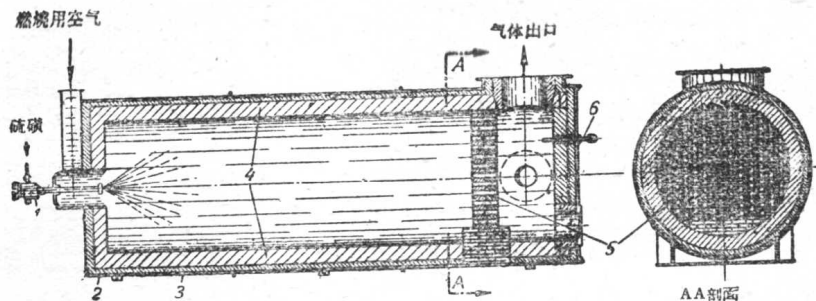


圖 2 帶硫磺噴撒器的爐子

1—硫磺噴嘴；2—爐子外壳；3—硅藻土；4—耐火材料襯里；
5—柵格式拱牆；6—高溫計。

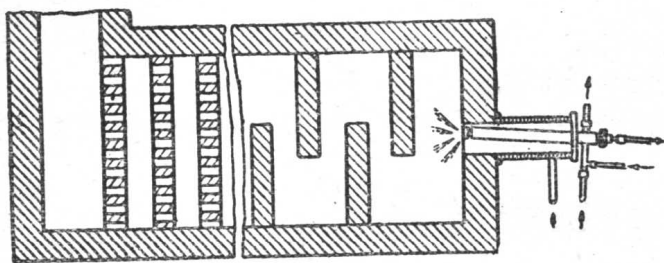


圖 3 Texas Gulf 型硫磺燃燒爐

不計輻射及傳導的熱損失時，則氣體溫度可達約 2000°C 。由於採用的耐火材料所能承受的溫度不高于 1200°C ，所以實際上爐溫是控制在 $1050\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 之間。

噴撒硫的泵的种类如下：1，用齒輪傳動及機械調節速度的泵；2，通常採用的浸沒式離心泵，離心泵用蒸汽透平或帶變速器的電動機來控制；3，當用保持固定液面的高位槽來加料時，則採用活塞泵。

最後介紹在某些專利文獻中所提到的幾種類型爐子：

Texas Gulf 硫磺燃燒爐，Benkowitz 系（美國專利 2031403）。這個帶噴撒器的燃燒爐，是由帶一組柵格式拱牆的燃燒室組成的（柵格為無孔的或多孔的），這些柵格迫使氣體彎曲地前進（圖 3）。

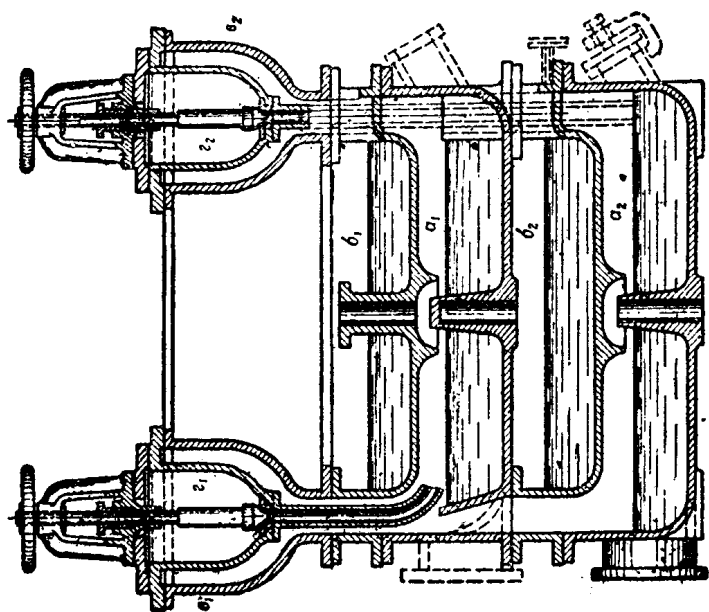


圖 5 Teatini 爐
 B_1 和 B_2 — 盛熔融物的內部儲器的位置

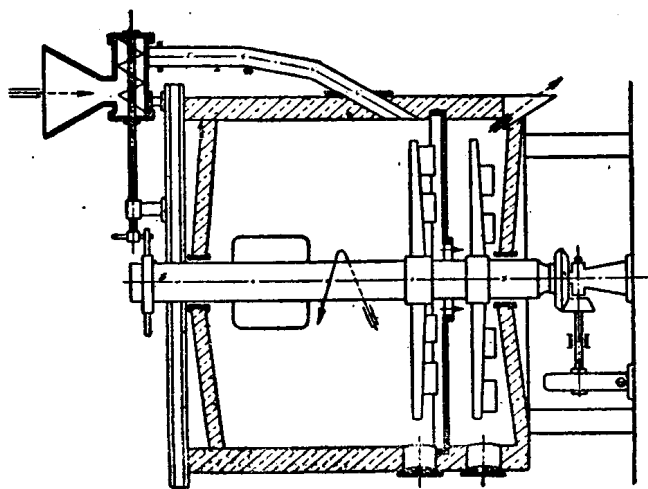


圖 4 Montecatini 爐

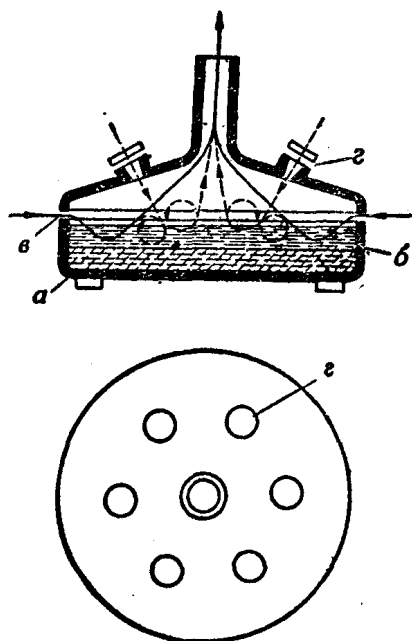


圖 6 D'Ans et Riboli 爐

爐子包括有兩個或數個燃燒用的循環式塔板 a_1 和 a_2 ，燃燒用的循環塔板 a_1 和 a_2 與用循環水冷卻的塔板 b_1 和 b_2 交錯放置。在環形室中設有兩個或數個承受被燃燒氣體加热的熔化物的儲槽 c_1 和 c_2 。調節閘門 v_1 和 v_2 系控制加在燃燒塔板上的物料量。

D'Ans et Riboli (法國 842920 專利)。圖 6 所示的爐子為一內有一層液體硫 δ 的循環槽 a 。空氣調節孔 e 處用壓力將空氣送到液體的表面上；同時有硫蒸氣被帶走。強烈的渦流使硫蒸氣最後燃燒，燃燒是由循環槽處加進一次空氣 v 開始的。

(譯自蘇聯“化學與化學工藝”雜誌 1955 年第 7 期)

Montecatini (比利時 494125 專利，法國 828014 專利)。在這個內有豎軸的爐中(圖 4)，用螺旋推進器加料，螺旋推進器的速度用軸來控制。硫加在拱的周邊處，深度為數個厘米。硫在拱上熔化并沸騰。耙子耙動硫磺并使灰渣落在下面拱的中心處，在下面的拱上結束燃燒過程。這結構與前面提到的硫鐵礦焙燒爐的結構相似。

Teatini (法國 06295 專利)。圖 5 所示的燃燒爐能產生高濃度 SO_2 氣體。這個

廢酸和酸洗液的回收

本文所討論的內容，是从生产廢物中回收硫的問題，所謂生产廢物，即指那些不允許排入溝渠和在排棄前需要消耗大量物資處理者。

这些生产廢物主要是：1，用硫酸加工石油和淨化矿物油以及烷基化碳氢化合物时获得的酸渣（酸泥）和廢酸；2，用硫酸洗滌鋼材时所获得的酸溶液（除含有大量稀硫酸外，尚含有硫酸鉄溶液）和生产鈦时的廢酸。

I、淨化石油所得的酸泥 在用硫酸处理原油分餾所得的各餾分时，能从其中分离出含有游离硫酸、水、碳氢化合物、硫酸与油的化合物以及树脂等的混合物，这种混合物即所謂酸泥。

在最近三十年內，从碳氢化合物和其他化合物中分离游离硫酸，是用水解方法进行的。

用这种方法一般获得約 40~60% 稀硫酸，經過濃縮再供淨化之用。分离酸后的殘渣进行高溫分解以回收冷凝下来的碳氢化合物，以及分解殘留的硫酸和亞硫酸化合物；此时放出 SO_2 。

从 1920 年到 1930 年，运用了制取裂煉餾出物的裂煉法，所得裂煉餾出物需以濃度較高的硫酸来处理。所获得的酸泥的再生具有很大的困难。当將硫酸稀釋到 40~60% 时，使酸和有机物質的分离变坏，有机物質含量高，能使硫酸大量損失。

將酸稀釋到 30~35% 时，曾获得較好的結果，但在这样的情况下，濃縮酸时需蒸發大量的水，故此法是不經濟的。

关于这个問題曾提出很多專利，下面是其中的一部分：

法国專利 737876 10/X 1932。这个方法是將酸稀釋到 45~60%；濃縮时，加硫酸重量 1~5% 的硝酸或氮氧化物，借以防止碳粒和 SO_2 的生成。將酸濃縮至 92~98%。在酸的濃縮过程中，放出氮氧化物和水蒸汽。將水蒸汽冷凝后，氮氧化物可以回收成硝酸，或用濃縮前的或已濃縮的酸吸收。

法国專利 740083 12/XI 1932。用硝酸处理廢酸（酸泥）

以破坏有机物质。亞硝基产物的蒸气在吸收装置内回收。

法国專利 765639 26/Ⅲ 1934 为上一个專利的变体，即利用高溫下高濃度硫酸混合物完全而快速的作用。为此，往反应器内加入一定量的已經濃縮过的硫酸。

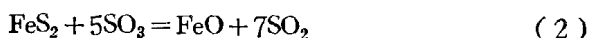
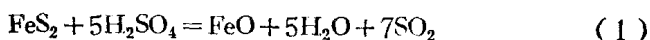
法国專利 887959 23/Ⅶ 1953。將酸泥稀釋至硫酸濃度达 60~65%，然后加热所获得的混合物。除去分离出的沉淀并加氧化剂以破坏有机物质，然后濃縮稀酸。

法国專利 922519 3/Ⅹ 1947。加入酸重量的 60~90% 的水，使酸进行水解。將稀酸在 25~125 毫米汞柱的压力下分撒到容器中，容器的溫度維持在 37~95°C（随着水份的蒸發而提高）之間。濃縮的酸在容器中停留 5~30 分鐘。

在某些情况下，稀釋酸泥所获得的稀硫酸，如果其中不含有大量有机物质，則可直接用来回收 SO_2 。

法国專利 880103 18/Ⅹ 1942。为了解酸泥，建議使酸泥呈粒狀或蒸气状态加入焙燒硫鉄矿（或其他含硫矿）的焙燒爐內。实验确定酸泥必須引入溫度高于硫酸鉄分解溫度的区域内。

在 650~900°C 的溫度範圍內，硫鉄矿与硫酸按下式反应：



第一个反应在較低的溫度下进行。上述酸泥的分解作用，是一个强烈的吸热反应；由于酸泥在焙燒爐的高溫区内霧化的結果，使溫度显著地下降。为了补偿上述热損失，必須大大地增加硫鉄矿的供給量，直到能够維持热平衡为止。

已經确定，焙燒 35 吨硫鉄矿的焙燒爐，可以加入 10 吨濃度为 59°Be（約 77%）的硫酸。此时，矿渣中硫含量并未显著降低，而硫酸鹽的硫的相对含量却有某些提高。利用焙燒硫鉄矿所需空气的一部分来分撒硫酸。

关于酸泥的回收問題，几乎所有的方法都是采用使其放出 SO_2 的热裂法。加热酸泥是在存在最少氧量下进行的，而最少氧量是指获得 SO_2 、最大限度地回收碳氢化合物及防止其燃燒所必需的氧量。

酸泥中游离酸含量的波动範圍很大；去掉煤油和輕油后的酸泥

含 40~60%，而除去潤滑油后的酸泥中則含 25~45%。后一种酸泥中有机物的含量比前者要高許多倍。

緩慢加热这些酸泥，能促進硫酸还原为 SO_2 。如果能够准确地調节溫度，反应实际上是完全的。此时，分离出二氧化硫、水蒸汽、輕質碳氢化合物和油类，后者可借冷却的方法冷凝并加以洗滌。从膏狀物分离出的沉淀，逐漸聚集成体积很大、多孔性的沉淀，在某些情況下，得到松軟的或者相反地是很粘稠的瀝青狀物質。分解速度在 200°C 时最大。在这样的溫度下，大部份 SO_2 呈气体狀態逸出。气体混合物中 SO_2 的含量为 15~20%。实际上將酸泥加热到 $282\sim 289^\circ\text{C}$ 。在旋轉爐中进行处理。冷却分解出的气体以冷凝水蒸汽和油类，然后与吸收液接触进行吸收，未凝縮的碳氢化合物在燃燒室中燒掉。

旋轉爐的主要缺点是焦炭的消耗定額高，以及將溫度維持在狹窄的范围內的复杂性。

关于酸泥处理問題的專利是相当多的，“Кемикл констрaншн”的專利便是主要的一个專利，也是首先討論这个問題的專利。

美国專利 2066562 5/XII 1935 和 2066774 10/XII 1933。在旋轉爐中加热酸泥。酸泥中的碳氢化合物將硫酸鹽、磺酸鹽和游离硫酸还原成 SO_2 ，放出的气体混合物中約含 20% SO_2 。殘留物呈干燥的焦炭从爐中取出，此法能够回收約 85% 的硫。

这个方法在 1932 年为工業上所采用，在沙尔洛特建立有日产 50 吨生产能力的工厂。所获得的 SO_2 用接触法氧化成 SO_3 。用燃燒硫磺的方法来补偿 15% 的損失。制得的硫酸再送去淨制石油。

如果要避免氧量 ($< 6\% \text{O}_2$) 过剩，則可用气体或其他燃料加热酸泥。溫度为 1200°C 的燃燒气体通过分解酸泥的旋轉爐。在爐子的出口处，能获得含 48~50% 的易揮發物質及热值为 22000 卡/公斤的干燥粒狀殘留物。可以用此殘留物作为分解酸泥的燃料。出气溫度达 $120\sim 160^\circ\text{C}$ 。用控制供給爐子的酸泥量以及空气和燃料的量的方法来調节溫度。出来的气体中含 15~20% 的 SO_2 。

美国專利 2467855，法国專利 951302，11/XI 1949。酸泥在沸騰層中与赤热的焦炭接触，在 289°C 下进行分解。用惰性气

体使固体流体化。可以将生成的焦炭烧红送进系统中。酸泥加入焦炭化区域内。

这个方法如图7所示。焦炭颗粒通过筛板2进入内筒3并流至反应室1。酸泥由管4从筛板的下面进入。圆筒3内的温度达 289°C 。降低圆筒3顶部的气流速度，可促使气体与焦炭分离。焦炭进入内

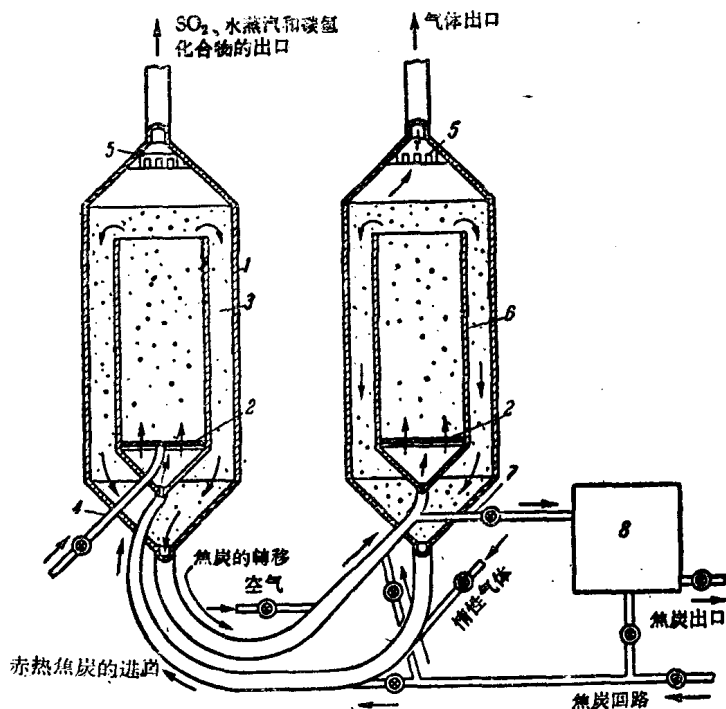


圖 7 “Стандарт” 專利

- 1—反应室；2—筛板；3—酸泥的内筒；4、5—旋风分离器；
6—焦炭的内筒；7—焦炭输送机；8—焦炭贮槽。

筒中部份燃烧，其余部分则被烧红。生成的焦炭的数量超过加热所需的焦炭量。部分焦炭经输送机排除。惰性气体沿导管自下而上地送入，以使焦炭流体化。

美国专利 2406890 3/区 1946。将烷化过程的残留物(酸泥)分撒在具有巨大内表面积的反应室内。在室的末端放有一层浸有接触活性物质的压块，这类接触活性物质能加速炭和氢的燃烧过程。室内温度维持在 815°C 。

这种型式的裝置流程如圖 8 所示。

II. 酸洗液 和 生产鈦所得的廢酸

1) 在用硫酸浸洗鋼材的过程中，酸洗液为硫酸鉄所饱和。將溶液适当地濃縮并冷却到室溫，很容易使硫酸鉄呈 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 結晶出来。將結晶過濾或离心分离，母液再重新利用。采用大量硫酸鉄作为冶金原料，是一个复杂的問題，因为要將其轉变成便于加工的类型必須除去大量水，然后才能將其煅燒成氧化鉄。

解决这个問題的第一步，是使七水硫酸鉄部分脫水成二水或三水的硫酸鉄。为此，每 100 吨七水硫酸鉄需消耗 8500 公斤褐煤，其次，需与 4.5 % 的質量高的炭混合并在旋轉爐中于 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 下焙燒此混合物。用这种方法能使硫酸鉄完全分解，分解时放出的气体

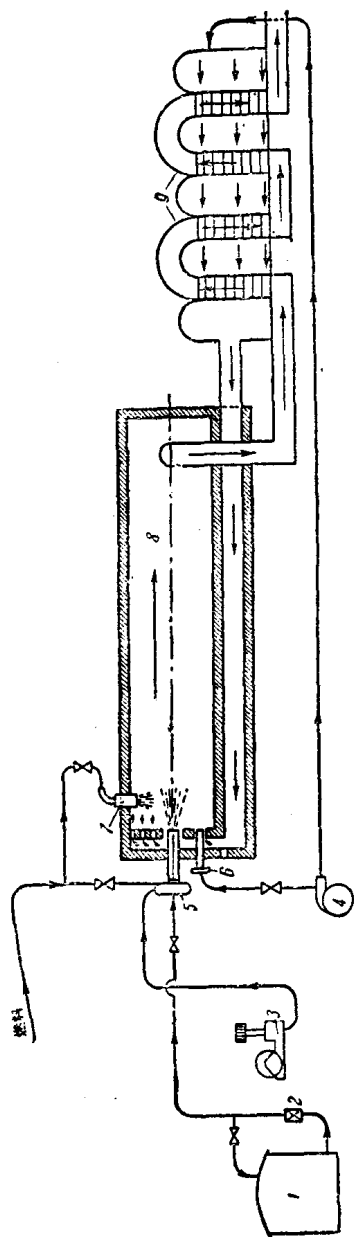
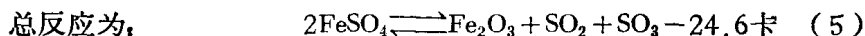
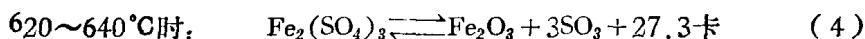
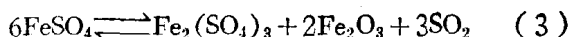


圖 8 “Kemikl konstruktsiya” 硫化酸泥的处理过程

1—酸泥貯桶，2—泵，3—空气压缩机，4—鼓风机，5—喷嘴，6—硫的預备喷嘴，7—辐射型进口的燃料喷嘴，8—分解爐。

中含有 5.6 % SO_2 和 6.9 % O_2 。

硫酸铁的分解过程如下：



2) 法国专利 768686 22/V 1934。利用部分氧化铁中和含硫酸铁的溶液；然后将此混合物在旋转炉中蒸发并在还原剂存在下灼烧。

法国专利 850715 18/区 1939。将硫酸铁的脱水过程分两步进行：第一步是在 $80 \sim 167^\circ\text{C}$ （最适宜温度为 130°C ）的温度下制取一水硫酸铁；第二步是在 $167 \sim 492^\circ\text{C}$ （最适宜温度为 450°C ）的温度下制取无水硫酸铁。然后在空气流中加热，使无水硫酸铁转变成碱性硫酸铁。最后，首先是在还原剂（炭）存在下，然后在氧化的气氛中在 700°C 时灼烧，使其分解成 SO_2 、 SO_3 和 FeO 。

3) “Хемико”新过程。当酸洗液的浓度达到约 60% 时，硫酸铁

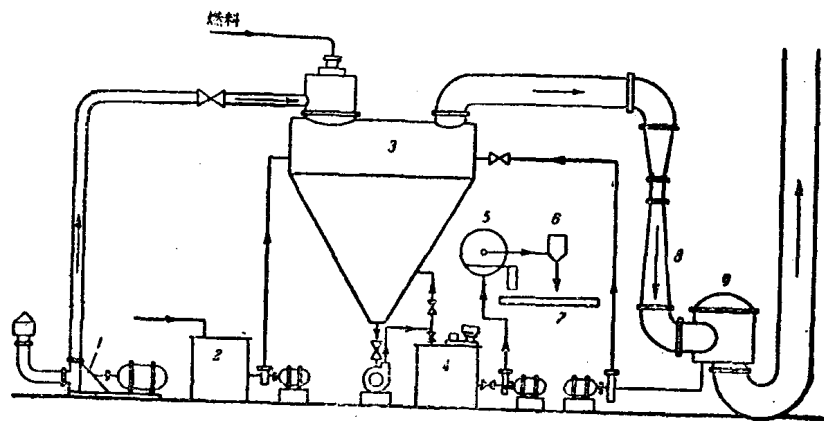


圖 9 “Хемико”过程

1—空气鼓风机；2—稀酸贮槽；3—浓缩器；4—浓硫酸铁贮桶；5—旋转过滤器；6—浓缩酸分离器；7—输送机；8—文氏洗涤器；9—旋风分离器。

就呈很容易过滤和洗涤的结晶析出。由于硫酸铁是在酸性介质中沉出的，所以它含有少量水。获得盐的分子式为 $\text{FeSO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。分

离出的酸含1%的硫酸铁；此酸可重新用于酸洗过程。

利用浸没式喷嘴来浓缩溶液（至60%的浓度），在经济上是有利的。这种喷嘴是一外部用耐酸材料制造的管子，管内部则为耐热材料，管中装有斯文金型喷嘴。浓缩器为内用耐酸板保护的铅制设备（图9）。往浓缩器中不断地加稀酸，为了促使硫酸铁结晶分离，往浓缩器的中心加浓酸，然后将硫酸铁结晶用塑料滤网在真空下过

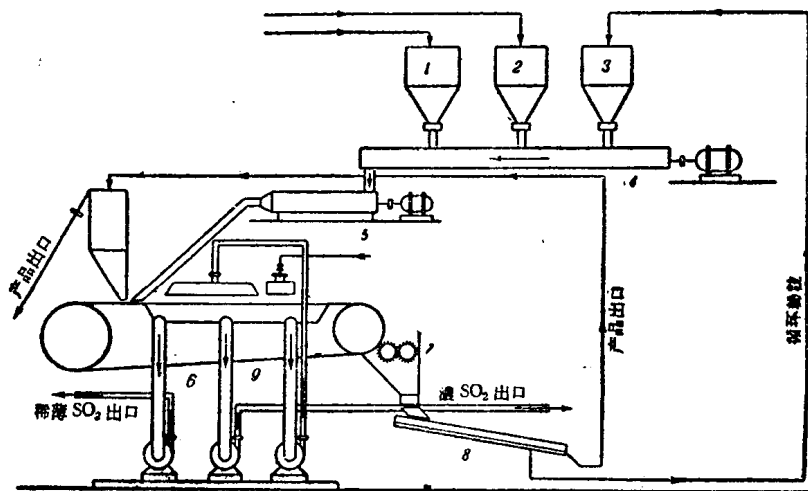


图 10 “Хемико”过程

- 1—炭貯槽；2—硫酸铁貯槽；3—返回系統的粉粒的貯槽；
4—混合器；5—造粒器；6—德外特与耳洛伊德設備；7—粉
碎机；8—篩子；9—空气室。

濾。硫酸铁与少量氧化铁和重量为硫酸铁重量12%的炭混合；混合物通过孔板压出（图10）。制得的顆粒經過干燥并进入德外特和耳洛伊德設備中去灼燒。已濃縮到7.5%SO₂的气体去下一工序进行加工，含SO₂約0.1%的稀薄气体則作为干燥之用。这个方法能回收硫約达85~90%。

4) 可以將硫酸铁与硫铁矿混合在沸騰爐中焙燒。对于以矿漿狀进料的多尔焙燒爐說来，可直接使用七水的硫酸铁，其量取决于分解硫酸铁所需的水平衡和热平衡。

（譯自苏联“化学与化学工艺”雜誌1956年第二期）

廢气的近代濃縮方法

在处理各种矿的各种冶金作業中，放出的气体中 SO_2 的含量是如此的低，以致于用其制造硫酸在經濟上是不合算的。属于这种情况的有銅矿、鉛矿和鎳矿的处理，以及輝鉬矿的焙燒等。

燃燒含有0.75~1.5%硫的煤、重油或其他燃料(約含~2%S)的供热站，有大量 SO_2 排于大气中。

近三十年来，接触法硫酸工厂以很低的产率进行生产，接触率常常仅达90%左右。

防止污染大气、危害居民点和农田的問題，是一个急待解決的問題。为此，以前是將已被空气稀釋的气体 and 煙霧通过高 100 米或更高的排气管排至大气中。

在1942年美国的統計报导中，列举了在鋅、鉛和鎳的冶金工厂的以及燃燒煤和石油产品的廢气中所損失的硫的数据(吨)：

冶鋅厂	1440000
鉛矿的焙燒	273000
銅矿的焙燒	5581000
鎳矿的焙燒	1192000
石油	4186000
煤	28250000

这些数字足以說明，为了净化空气而对消除气体中的 SO_2 和尽可能回收 SO_2 所进行的大量工作是正确的。三十年来，曾經研究和运用了各种不同的物理的、化学的和物理化学的方法。

应当指出，如果气体是净化过的， SO_2 含量也不很高，并且有可能就地利用制造副产品的話，則从接触法硫酸工厂尾气中除去二氧化硫的典型方法，便是用碳酸鈉溶液来吸收尾气中的 SO_2 以制得每升含 300 克 SO_2 的亞硫酸鈉溶液。

采用不同吸收剂的其他方法尚有：水吸收法(格·什烈迭尔法)、有机化合物及蔥油吸收法等。

物理过程的原理是用木炭、活性炭和硅膠吸收 SO_2 。