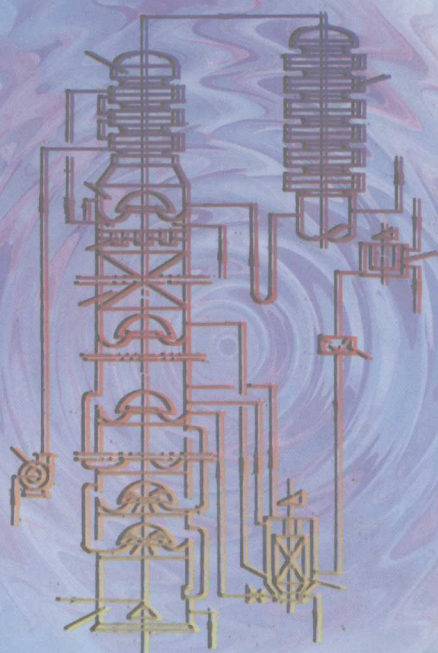


实用

无机化工工艺学

主编 符德学



西安交通大学出版社

实用无机化工工艺学

主 编 符德学

副主编 刘长春 田京城 王龙道 成战胜
编委(按姓氏笔划) 石香玉 行春丽 李存红
刘 咏 苏永祥 祝天林
徐绍红 黄艳芹 霍 丽

西安交通大学出版社

内容提要

本书本着具备基本理论、突出实用性、全面性和易操作性的原则进行编写。内容涉及硫酸工业、氯碱工业、纯碱工业、合成氨、硝酸工业、化肥工业等基础化学工业、及氟化盐、铬盐、磷酸盐、铝盐、亚铵、过碳酸钠、双氧水、泡花碱等无机盐工业,着重对产品的性能、生产原料、工艺流程及生产设备和后续产品等进行了详细介绍。本书适合职业大学无机化工专业作教材使用,也可供科研人员、工厂技术人员参考。

(陕)新登字 007

图书在版编目(CIP)数据

实用无机化工工艺学 / 符德学主编;刘长春等编. —西安:西安交通大学出版社,1999.8
ISBN 7-5605-1169-4

I. 实… II. ①符… ②刘… III. ~~无机化学工艺学~~ IV. TQ11

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 39825 号

*

西安交通大学出版社出版发行

(西安市咸宁西路 28 号 邮政编码:710049 电话:(029)2668316)

西安向阳印刷厂印装

各地新华书店经销

*

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:27.25 字数:668千字

1999年9月第1版 1999年9月第1次印刷

印数:0001~1000 定价:30.00元

若发现本社图书有倒页、白页、少页及影响阅读的质量问题,请去当地销售部门调换或与我社发行科联系调换。发行科电话:(029)2668357,2667874

前 言

职业性大学作为另一种高等教育形式已受到国务院及教育部的重视和大力提倡,旨在建立一种和普通高等教育并举的高教体系,是对我国普通高校重理论轻实践,教学和生产实践脱节的教育体系的一项重大改革。目前,教育部重点扶持4所全国示范性职业大学,并提出职业大学应进行相应的教材改革、教学方式改革、实验改革及考试方式改革,目的在于加强学生的实践能力培养,以弥补普通高等教育的不足。其中,教材改革是职业高等教育教学改革的核心,原来使用的普通高校教材已远不能适应职业大学教学改革的要求。为此,我们决定编写《实用无机化工工艺学》。本教材具有理论够用、着重实际、突出工艺、便于操作以及内容覆盖面加大等特点,以突出能力培养和工艺训练;缩短书本知识与生产实际的差距,对一些不必要的理论推导作了删除,增加了最新发展起来的新产品、新工艺。对职业大学、成人教育、科研人员及工厂技术人员都有较高的参考价值。

全书共分九章。河南焦作大学符德学参加其中第1、4、5、9章的编写,刘长春参加第2章的编写,田京城参加第5、6章的编写,王龙道参加第9章的编写,成战胜参加第6章的编写,石香玉参加第3、7章的编写,行春丽参加第6、7章的编写,李存红参加第5、8章的编写,祝天林参加第3、8章的编写,刘咏参加第3、4章的编写,霍丽参加第2、8章的编写,苏永祥参加第2、5章的编写,河南平原大学黄艳芹参加第6、7章的编写,徐绍红参加第2、8章的编写,全书由符德学审定。

由于编者水平有限,肯定还存在不足之处,敬请读者批评指正。

《实用无机化工工艺学》编写组

1997.10

目 录

第 1 章 绪 论

1.1 无机化工的形成与发展	(1)
1.2 无机化工的特点	(3)
1.3 无机化工工艺学所包括的内容	(4)
1.4 学习无机化工工艺学的方法	(4)

第 2 章 硫酸及其系列产品

2.1 硫酸概述	(5)
2.2 从硫铁矿制二氧化硫	(8)
2.3 二氧化硫的催化氧化	(25)
2.4 三氧化硫的吸收	(35)
2.5 其它含硫原料制造硫酸	(40)
2.6 三废处理与综合利用	(45)
2.7 硫酸铝的制造	(52)
复习题	(55)

第 3 章 合成氨

3.1 概述	(56)
3.2 煤气化	(58)
3.3 一氧化碳变换	(65)
3.4 原料气的脱硫	(70)
3.5 二氧化碳的脱除	(73)
3.6 少量一氧化碳的脱除	(78)
3.7 氨的合成	(87)
3.8 合成氨生产综述	(93)
复习题	(94)

第 4 章 硝 酸

4.1 稀硝酸的生产	(97)
------------------	------

4.2 浓硝酸的制造	(121)
复习题	(130)

第 5 章 化学肥料

5.1 尿素	(131)
5.2 尿素的生产原理	(132)
5.3 水溶液全循环法	(141)
5.4 气提原理与气提法尿素生产	(146)
5.5 尿素生产中的防腐与安全问题	(154)
5.6 尿素生产中的能量回收和废液、废气的处理	(156)
5.7 硝酸铵	(158)
5.8 碳酸氢铵	(168)
5.9 复合肥	(173)
复习题	(182)

第 6 章 氯碱工业

6.1 概述	(183)
6.2 苛化法制造烧碱	(185)
6.3 盐水制备	(187)
6.4 电解解法制造烧碱和氢气、氯气	(191)
6.5 电解碱液蒸发	(222)
6.6 氯氢处理及液氯	(228)
6.7 固碱生产	(236)
6.8 安全技术和工业卫生	(240)
6.9 氯化氢及盐酸	(246)
复习题	(249)

第 7 章 纯碱工业

7.1 概述	(251)
7.2 氨碱法制纯碱	(254)
7.3 泡花碱的生产	(287)
7.4 联合法制取纯碱和氯化铵	(290)
复习题	(306)

第 8 章 无机盐

8.1 冰晶石	(308)
8.2 氟化钠	(328)
8.3 聚合氯化铝	(333)
8.4 硝酸钾	(341)
8.5 重铬酸钠	(346)
8.6 硫酸钾	(375)
8.7 双氧水	(379)
8.8 过碳酸钠	(385)
复习题	(387)

第 9 章 磷酸及磷酸盐

9.1 概述	(388)
9.2 磷酸	(388)
9.3 缩聚磷酸盐的生产	(402)
9.4 缩聚磷酸盐的生产	(417)
复习题	(428)

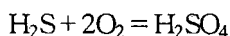
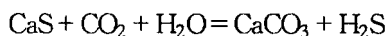
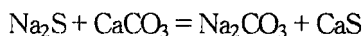
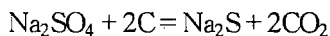
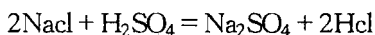
第 1 章 绪 论

《无机化工工艺学》是大学化工专业的一门专业课。它是专门研究无机物生产工艺的学科,与无机化学、物理化学、分析化学、化工原理、化工设备等学科有着密切的联系。无机化工在国民经济中占有重要的地位,其主要产品有:硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱、合成氨及化学肥料等。硫酸、烧碱的产量是一个国家无机化工发展的标志。

1.1 无机化工的形成与发展

随着科学技术的进步,现代化工工业的高度发展,无机化工工业的发达与否是衡量一个国家化工行业的重要指标。

公元 8 世纪,当时的炼金学者蒸馏绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)时制得了硫酸,这就是最早的无机化工产品。也代表了无机化工工业的开始。1740 年有人将硝石与硫磺在玻璃瓶中混合燃烧生产出了硫酸,并建成世界上第一座硫酸厂。1746 年“铅室法”制硫酸代替了玻璃瓶。随着社会的进步,工业的发展,人类对碱的需求增加,天然碱的取用远远不能满足人类发展的需要。1791 年,在巴黎附近的圣德尼建立了第一个日产 300 kg 的“路布兰法”(N. Leblanc)制碱工厂。其后,采用此法的碱厂遍布整个欧洲,1880 年最高产量已达 0.6 Mt。路布兰法纯碱是化学工业兴起的重要标志之一,不仅为生产纯碱提供了工业方法,而且也促进了硫酸、盐酸等工业的发展。路布兰制碱法反应过程如下:



化肥工业是从 1842 年英国人 J·B·劳斯(Lawes)在英国建立第一个过磷酸钙厂开始的。钾肥工业始于 19 世纪中叶,氮肥工业从 1913 年氨合成法研究成功后,得到迅速地发展。

19 世纪后半期开始,人们经过改进和发明以填料塔代替铅室生产硫酸的多种塔式法装置相继问世,1911 年建成了世界上第一个塔式硫酸装置。

1909 年,哈伯(Haber)用钨作催化剂在 $175 \times 10^5 \sim 200 \times 10^5$ Pa 和 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 条件下合成了氨。1910 年,哈伯在机械工程师伯希(Bosch)的协助下,建成了 80 克/小时的氨试验装置。由于工业生产需要硝酸,而硝酸可从氨氧化制得,所以德国就在哈伯试验的技术数据基础上,于 1912 年在奥堡建成一个日产 30 t 的合成氨装置。合成氨法的研究成功,不仅为获取合成氮肥开辟了广阔的道路,而且也促进了许多科学技术部门(例如高压技术、低温技术、催化、特殊金属材料、固体燃料、气化烃类燃料的合理利用等)的发展。

随着硫酸、纯碱、氨、硝酸、磷酸钙等无机化工产品的相继问世与投产,化工领域中无机化工工业已初具规模。

第一次世界大战中,因对炸药的需求,各种接触法制硫酸装置在欧美大批兴建。

第一次世界大战结束,德国因战败而被迫把合成氨技术公开,有些国家在此基础上作了改进,从而出现了在不同压力下的合成方法:低压法、中压法和高压法。从此无机化工工业走向了高速发展的道路。

第二次世界大战以后,无机化工工业得到了突飞猛进地发展。随着合成氨需求量的增长以及石油工业的迅速发展,从 50 年代开始,合成氨工业在原料构成上,在生产技术上都发生了重大的变化。制碱工业也得到了迅速发展。1943 年“侯氏制碱法”的诞生,使生产纯碱的原料利用率达到 98%。二战后,硫酸工业也发展较快,在生产技术上也多创新,20 世纪 50 年代初,联邦德国和美国同时开发成功硫铁矿沸腾焙烧技术。联邦德国拜耳公司于 1964 年实现两次转化工艺的应用。1972 年,法国的于吉纳-库尔曼(Ugine-Kuhlmann)公司建造的第一座以硫磺为原料的加压法装置投产,操作压力 0.5MPa 日产 55t(100% H_2SO_4)。其他技术,例如热能的回收利用,低浓度 SO_2 烟气回收,生产控制自动化等都标志着硫酸生产技术新的进展。

1890 年,德国在哥里斯海姆建成世界第一个工业规模的隔膜电解槽制烧碱装置投入生产。到 19 世纪末,大型直流发电机制造成功,提供了大功率直流电源,电解法得以发展。第二次世界大战结束,随着氯碱产品从军用生产转人民用生产,特别是石油工业迅速发展,为氯产品提供了丰富而廉价的原料,氯的需要量大幅度增加,促进了氯碱工业的发展。从而用解法取代苛化法成为烧碱的主要生产方法。

20 世纪 60 年代开始以后,各国化肥施用水平有所提高,氨在工业中的用途也日益增多,于是合成氨生产又有迅速发展,主要表现在:如生产规模的大型化、高度的自动化水平、热能的综合利用等方面,合成氨厂大型化是其发展史上的一次飞跃。

以硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、合成氨,烧碱、化学肥料等为代表的无机化工产品生产经过多年的改进和发展,原料的利用率逐步提高,能量消耗、劳动力支付等成本不断降低,能量的综合利用能力不断加大,发展成了现代的大型化、自动化生产装置,无机化工工业走上了一个日新月异的时代。

我国硫酸工业是化学工业中建立较早的一个门类。1874 年天津机器制造局三分厂建成中国最早的铅室法装置,1876 年投产,日产硫酸约 2t,用于制造无烟火药。1934 年第一座接触法装置在河南巩县兵工厂分厂投产。解放前,全国仅在天津塘沽、大连有两家氨碱法制纯碱工厂,在大连、南京有两座氨厂,氯碱工厂有上海天原化工厂,同时太原、青岛、天津等地也建立了一些氯碱厂。

新中国成立后,为了满足工业发展需要,我国的无机化工工业有了较大发展,纯碱产量由 1949 年的 88 kt 发展到 1995 年的 5 891.7 kt(不包括台湾省),居世界第二位;到 1995 年,烧碱产量为 5 066.8 kt(不包括台湾省),居世界第二位;硫酸产量由 1942 年的 180 kt 增加到 1995 年的 17 767.4 kt,居世界第二位;建国以后,经过 30 年的艰苦努力,我国才真正有了合成氨工业,但其发展迅速,到 1995 年产量即达到 27 636.7 kt,居世界第一位。全国化肥产量由 1949 年的 6 kt 发展到 1995 年的 24 970.7 kt,居世界第二位。

经过几十年的发展,我国的无机化工工业虽然有了很大进步,但同国外相比还有很大差距,如 1995 年我国生产的纯碱人均中有 3.9 kg,离世界人均纯碱 6 kg 的水平仍有很大差距。

氯碱工业需要解决的课题是降低能耗和维持氯碱平衡。我国化肥工业虽已发展成为具有多种类型、比较完整的工业体系,但面向迅速发展的农业还不能满足需要,一是数量不足、二是产品比例失调:多氮少磷缺钾、三是品种单一,低浓度化肥多、四是国产化大型装备差。

国内无机盐发展趋势,在原料工业方面是尽量改变过去过于分散的局面,形成经济规模以便加强管理,综合利用和治理污染,为了提高产品质量,减少污染、节能、综合利用等方在一些新技术、新设备在不断涌现,有些已达到或接近国际水平,有些产品很受外商欢迎。在精细化工方面发展较快,围绕引进技术配套出现了不少高纯超细和具有特殊功能的新产品、新技术、新设备。

1.2 无机化工的特点

1. 生产量大

无机化工产品,一般用量很大,以1985年为例,世界硫酸产量达到146Mt(以100% H_2SO_4 计);硝酸产量达到30Mt(以100% HNO_3 计);纯碱产量达到30Mt;烧碱产量达到34Mt(以100% NaOH 计);合成氨产量1976年达到7.25kt;1986~1987年度化肥总产量为141Mt($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$)。据联合国工业发展组织预测,到2000年,世界化肥产量将达到250~260Mt($\text{N} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{O}$)。

2. 原料易得

无机化工产品所用原料由于直接取自矿石,所以原料易得是无机化工产品的一大特点。如硫酸的原料取自硫化物矿:硫磺、硫酸盐、含硫化氢的工业废气以及冶炼烟气。硝酸的原料最早取于硝石,后发展成为氮、氢直接合成的氨。制碱的主要原料为海盐、岩盐和天然气。

3. 设备庞大

由于无机化工产品的生产原料直接取自矿石,因此在生产过程中所用设备庞大,耗能也大。

4. 附加价值低

附加价值是指在产品的产值中扣除原材料费用、税金及设备和厂房的折旧费后,剩余部分的价值。它包括利润、工人劳务支出、动力消耗以及技术开发等费用。附加价值不等于利润,因为某种产品若加工深度大,则工人劳动量及动力消耗也大,技术开发的费用也会增加。而利润则有各种因素的影响,例如是否是一种垄断技术,市场的需求量如何等等。附加价值高低可以反映出产品加工中所需的劳动、技术利用情况以及利润高低等。

5. 用途广泛

无机化工产品大多用途广泛,涉及国民经济的各个部门。如硫酸的最大用途是生产化学肥料,主要是用于生产磷铵、重过磷酸钙、硫酸铵等,也是塑料、人造纤维、染料、油漆、制药等生产中不可缺少的化工原料。也用于制取农药、除草剂、杀鼠剂、炼铝、炼铁、炼铜及制取硝化甘油、硝化纤维、三硝基甲苯等。炸药、原子能工业、火箭工业等也需要用到硫酸。硝酸大部分用于制造硝酸铵、硝酸磷肥和各种硝酸盐,同时用于制取炸药。有机合成工业、制药、塑料、有色金属、冶炼等方面都需要用到硝酸。纯碱主要用于生产各种玻璃,制取各种钠盐和金属磷酸盐等化学药品。其次用于造纸、肥皂和洗涤剂、染料、陶瓷、冶金、食品工业及日常生活中。烧碱广泛用于造纸、纺织、肥皂、炼铝、石油、合成纤维、橡胶等工业部门。氨主要用于农业,氮肥、复合

肥料都离不开氨,同时还广泛用于制药、炼油、合成纤维、合成树脂等工业部门,也是常用的冷冻剂。

1.3 无机化工工艺学所包括的内容

无机化工工艺学包括的主要内容为制造硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱、合成氨、化学肥料、无机盐等的生产原理、工艺计算、主要生产方法、工艺流程、主要设备及产品的性能和用途等。

1.4 学习无机化工工艺学的方法

无机化工工艺学是一门综合性的学科。它涉及的知识面比较广,内容较多,它是化学基础理论知识在实际生产中的应用,因此在学习这门课程时要掌握好学习方法。

学习这门课程和学习其它课程一样,在学到某一问题时,首先要注意问题是怎样提出的?解决这个问题靠什么办法?有什么实际意义?

化工工艺学作为一门综合性的课程。它的主要任务是学习和掌握解决实际化工生产中有关问题的方法。因此,在学习这门课程时,必须弄清楚每个产品的生产原理、生产工艺、工艺操作条件、生产设备及产品标准和用途等。同时,由于这门课程涉及的面很广。涉及的因素也很多,对这些因素不能等量齐观,而应当通过分析来分清主次,搞清主次间的相互关系,只有这样,所获得的知识才不是零碎和孤立的,而是较系统和较完整的。

学习这门课程时,要注意和其它基础课的配合,要切实学好无机化学、物理化学、化工原理、工艺设计等课程,随时注意实践-理论-实践的公式,要多下工厂实习参观,多进行设计,在实践中不断地学习和创新。

第 2 章 硫酸及其系列产品

本章主要讲解硫酸的生产工艺,简单介绍硫酸铝、亚硫酸铵生产工艺和有关问题。

2.1 硫酸概述

2.1.1 硫酸的性质和用途

纯硫酸是无色透明油状液体,相对密度为 1.82~1.84,冰点 10.4℃,工业生产的硫酸是指 SO_3 和 H_2O 以一定比例混合的溶液,而发烟硫酸是其中 SO_3 和 H_2O 摩尔比大于 1 的溶液。由于发烟硫酸的 SO_3 蒸气压较大,暴露在空气中能释放出 SO_3 气体,当它和空气中的水蒸气接触时能迅速结合并凝聚成酸雾而得名。

硫酸是三大强酸之一,几乎能与所有的金属及其氧化物和氢氧化物反应生成硫酸盐,还能和其它无机酸的盐类作用。浓硫酸(98%)有极强的吸水性和脱水性,能使棉布、纸张、木材等碳水化合物脱水碳化,接触人体能引起严重灼伤。硫酸能以任何比例溶解于水,放出大量的溶解热,因此在操作时只能将酸缓慢地加入水中,并不断搅拌,切不可把水加入酸中,以防止酸液表面局部过热而引起喷酸事故。浓度低于 76% 的硫酸与金属反应会放出氢气,当氢气在空气中的体积含量达 4%~75% 时有爆炸性。

硫酸浓度以所含 H_2SO_4 重量的百分数表示,发烟硫酸浓度以所含游离的 SO_3 或总的 SO_3 重量的百分数表示。各种硫酸的组成如表 2-1 所示。

表 2-1 硫酸的组成

名 称	$\frac{\text{SO}_3}{\text{H}_2\text{O}}$ (mol)	H_2SO_4 (重量%)	SO_3 (重量%)	
			游 离	总 量
92% 硫酸	0.680	92.00	/	75.10
98% 硫酸	0.903	98.00	/	80.00
无水硫酸	1	100.00	/	81.63
20% 发烟硫酸	1.30	104.50	20	85.30
65% 发烟硫酸	3.29	114.62	65	93.57

硫酸用途极其广泛,无论是在国民经济各个部门;还是从发展生产,满足人民物质文化需要,加强国防力量等方面都有重要意义。因此,硫酸是十分重要的基本化工原料,曾被誉称为“工业之母”,1985 年世界硫酸产量高达 146Mt(以纯 H_2SO_4 计)。

硫酸的最大用途是生产化学肥料。在磷铵、重磷酸钙,硫酸等的生产中,约消耗硫酸产量的一半。在化学工业中,硫酸是生产各种硫酸盐的原料,是塑料、人造纤维、染料、油漆、医药、农药等行业的原材料。在有色金属的冶炼、钢铁酸洗、石油精炼、轻纺、国防等行业中也有广泛的应用。

2.1.2 硫酸工业发展简史

早在公元 8 世纪,炼金学者蒸馏绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot \text{TH}_2\text{O}$)时就制得硫酸。1740 年有人将硝石与硫磺在玻璃容器中混合燃烧,建成了世界上第一座硫酸厂,但玻璃容器的使用周期短、产量低,成为制酸的主要难题。1746 年改用铅室代替玻璃容器制备硫酸,这就是所谓的“铅室法”制酸工艺,该工艺主要问题是投资高、生产效率低、耗铅量大。从 19 世纪后半期开始,不少科学家对制硫酸工艺进行改进和发明,终于导致以填料塔代替铅室的多种塔式制酸法的相继问世,并于 1911 年建成了世界上第一座塔式法制硫酸的化工厂。

铅室法和塔式法硫酸的浓度分别为 65% 和 76~78%。两法的特点都是以氮的氧化物为媒介,使 SO_2 在有氧和水的情况下转变为硫酸,因此也可通称为硝化法或亚硝基法。该法生产的硫酸浓度低、杂质多,同时消耗大量硝酸或硝酸盐。随着诸多行业对浓硫酸和发烟硫酸需求量的急增和质量要求的提高,接触法生产硫酸装置于 1831 年问世,并于 1875 年建成世界上第一座发烟硫酸生产装置。

接触法制硫酸工艺中, SO_2 转化为 SO_3 阶段最初采用铂催化剂,由于金属铂价格昂贵,容易中毒失活等原因,整体说来发展不快。1899 年, R 迈耶尔斯(R·Meyers)提出用钒酸作催化剂。1901 年,德哈恩(Dehaen)发明将钒酸或可溶的钒化合物沉集于石棉、浮石等多孔性载体的技术。此后,有不少有关钒催化剂制造技术的发明,但这种单一地使用钒化合物制得的催化剂活性较差,缺乏工业应用价值。直到 1913 年,巴登(Baden)苯胺碱公司发明了添加碱金属盐的钒催化剂。与铂催化剂相比,其活性相近但成本降低且不易中毒。随后,性能较好的钒催化剂得到了快速发展,到 20 世纪 60 年代,钒催化剂完全代替了铂催化剂和其它催化剂。

第二次世界大战后,硫酸工业发展迅速,生产技术不断创新。20 世纪 50 年代初,联邦德国和美国同时发展成功硫铁矿沸腾焙烧技术。联邦德国的拜耳(Bayer)公司于 1964 年实现两次转化工艺,于 1971 年建成一座直径 4m 的沸腾转化器。1972 年,法国的于吉纳-库尔曼(Ugine-Kuhlman)公司建造了第一座以硫磺为原料的加压法制硫酸装置投产,日产 550t 纯硫酸。在热能回收利用、低浓度烟气回收利用、三废治理、生产自动化控制方面都得到了快速发展,标志着硫酸生产技术已经达到了新的水平。

2.1.3 我国硫酸工业概况

我国硫酸工业是化学工业中建立较早的一个部门。1874 年天津机器制造局三分厂建成中国最早的铅室法制硫酸装置,1876 年投产,日产硫酸约 2 t,主要用于制造无烟火药。1934 年在河南巩县兵工厂建成第一座接触法制硫酸装置。

解放前,中国硫酸最高年产量为 180 kt(1942 年)。近 40 年来,硫酸工业依靠自己的力量,在恢复、扩建和改造的基础上又新建了不少中小型硫酸厂,使全国硫酸厂总数达 400 余家。1979 年硫酸产量为 6 998 kt(以 100% H_2SO_4 计,不包括台湾省),超过了日本,仅次于美国和前苏联,近年我国硫酸产量见表 2-2。

表 2-2 我国硫酸产量(kt,以 100% H_2SO_4 计)

年份	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1994	1995
产量	7 640	7 730	8 174	8 695	8 170	6 790	7 510	9 620	14 947	15 000

硫酸工业的高速发展,不仅表现在产量的增加和品种数目的增多,同时还表现在生产技术水平提高上。例如,在原料品种上,块矿和浮选硫铁矿同时使用;高品位矿和低品位矿同时使用;冶炼烟气制酸在生产中占有相当大的比重;硫磺制酸比重有所增加及以石膏为原料制取硫酸和水泥的化工厂已建成投产。在熔烧技术上,1956年开发硫铁矿沸腾熔烧技术以来,目前用硫铁矿制酸的生产装置已全部使用沸腾熔烧炉,做到了既可烧富矿又可烧贫矿;既可进行氧化熔烧又可进行磁性熔烧和硫酸化熔烧。在工艺流程方面,由过去水洗净化、一转一吸流程,逐渐过渡到酸洗净化、二转二吸流程;同时采用了多种高效率净化设备。在热能回收方面,基本上做到了由大型硫酸厂高温热能利用发电过渡到中、低温热能同时利用。

我国硫酸工业为了适应现代化建设的需要,在产量和技术上都将做到高速发展,首先是利用世界先进技术改造老企业以增加产量,并获得好的经济效益。同时要合理利用高、中、低温位能,变消耗动力工厂为输出动力工厂;降低尾气排放量,提高硫的总利用率;加速对防腐材料的研制,延长设备使用周期。展望未来,我国硫酸工业前途广阔。

2.1.4 生产硫酸原料简介

生产硫酸原料,是指能产生 SO_2 的含硫物质,如硫化物矿、硫磺、硫酸盐、含硫化氢的工业废气以及冶炼烟气等。

(一) 硫铁矿

硫铁矿是硫元素在地壳中存在的主要形态之一,是硫化铁矿的总称,是很多国家制硫酸的主要原料。我国硫铁矿产地主要有英德、向山、张家沟、焦作、阳泉等地。

硫铁矿的主要成分为 FeS_2 ,理论含硫量为53.45%含铁量为46.55%,矿石的品位是按实际含硫量多少而分为富矿和贫矿。

硫铁矿按其来源不同分为:普通硫铁矿(亦称原硫铁矿)、浮选硫铁矿和尾砂及含煤硫铁矿三种。普通硫铁矿是由直接开采,或在开采硫化铜矿时取得。性脆、带暗、黄绿色、有金属光泽,主要成分为 FeS_2 ,还含有铜、铅、锌、锰、钙、砷、硒等杂质,含硫量一般为30%~50%。浮选硫铁矿是将贫矿用浮选法富集,使原料中硫含量达到预定的要求得到的硫铁矿。尾砂是分离出金属硫化物以后的硫化铁和废石的混合物。浮选硫铁矿和尾砂都有水分高、粒度细、易燃烧等特点,含硫量通常为30%~45%。含煤硫铁矿也称为黑矿,这种矿石在云贵地区较多,含硫量一般在30%~40%,其中含煤18%以上。含煤硫铁矿一般不单独使用,因含煤,故耗氧量高、炉温度、炉气中 SO_2 浓度低,因此常需和其它原料配合作用。

硫铁矿按其晶型结构的不同又分为:黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿(磁硫铁矿)三种。黄铁矿属于立方晶系,密度为 $4.95\sim 5.00\text{ g/cm}^3$,自然界中含量较高。白铁矿属于斜方晶系,与黄铁矿化学成分完全一样,是同质异晶体,密度为 4.55 g/cm^3 ,比黄铁矿小得多。磁黄铁矿(又称磁硫铁矿),是一种结构复杂的含硫化合物,分子通式为 $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ($5\leq n\leq 16$),其中 $n=7$ 的最多,所以它的组成过去习惯用 Fe_7S_8 来表示。磁铁矿常和铜、铅、锌、镍等有色金属硫化物共生,颜色为暗黑色,有金属光泽,风化后转化为暗褐色,密度为 $4.58\sim 4.70\text{ g/cm}^3$,具有强磁性,存放时易氧化结块失硫,焙烧过程中耗氧量比一般黄铁矿高,热效应大,炉气中 SO_2 的含量大。

(二) 硫磺

硫磺是制造硫酸使用最早而又最好的原料,硫在通常情况下为固体,有 α (正交)、 β 及 γ (单斜)三种因素异形体,此外还有聚合型(无定形)的硫。 α 、 β 、 γ 硫均是环形的 S_8 分子,聚合

型硫为环状和链状分子聚合而成。正交晶系硫 S_8 在 95.35°C 以下稳定, 95.4°C 转变为单斜晶系硫 S_7 。

硫在熔融时,初时形成黄色流动液体;熔化硫自 155°C 开始变为褐色,粘度增大;在 190°C 达最大值,颜色渐次转变为深褐色;再度提高温度,粘度反而降低;至 400°C 时,深褐色的熔融硫又慢慢变为易流动的液体。这些性质的变化和各種分子变形体间的比率随温度上升而变化有密切关系。液体硫在 444.6°C 时沸腾。不同温度下硫的蒸气压见表 2-3。

表 2-3 不同温度下硫的蒸气压

温度($^{\circ}\text{C}$)	50	100	200	300	400	444.6
蒸气压(Pa)	0.047	1.13	293.31	6 399.46	50 662.36	101 324.9

用硫磺制硫酸与用硫铁矿制硫酸相比,炉气中 SO_2 和 O_2 的含量都可相应提高,有利于提高主要设备的生产能力。因硫磺杂质少,焙烧前再经纯化去杂,炉气不必再经过复杂的精制阶段,可最大限度地简化工艺过程,节省投资费用。同时不产生烧渣,减少后期处理困难。用硫磺生产的硫酸具有质量好、杂质少等优点,但受到原料来源限制,用硫磺生产硫酸的厂家不多。

(三) 其它含硫原料

1. 硫酸盐

自然界中硫酸盐种类繁多,其中石膏的蕴藏量最大。把硫酸盐先还原制得 SO_2 即可进行硫酸的生产。由于生产中需要大量燃料提供热源,为了降低成本及综合利用资源,工业上常把石膏制硫酸与生产水泥联合作业,烧渣即为水泥熟料。

我国天然石膏和其它硫酸盐资源丰富,分布很广,为发展硫酸水泥工业提供了有利条件,已建成多家生产装置。

2. 冶炼烟气

冶炼有色金属过程中,含有大量 SO_2 的烟气,作为制造硫酸原料,不但回收了资源,而且消除了公害。我国在冶炼烟气制硫酸方面做了大量研究工作,最得了不少成绩。由于冶炼过程中产生的烟气特点不同,选择的制硫酸工艺流程差别也较大。

3. 硫化氢气

在炼焦过程中,煤中的硫化物转变成硫化氢而存在于焦炉气中。此外,发生炉煤气、水煤气和天然气中也含有硫化氢,均可回收这些硫化氢废气作为制硫酸原料。随着回收方法的不同,所得回收产品有单体硫和硫化物滤饼等,焙烧这些回收产物即可制得 SO_2 ,进一步加工即得硫酸。

2.2 从硫铁矿制二氧化硫

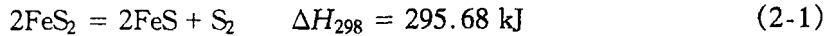
硫铁矿和浮选尾砂是我国制备硫酸的主要原料。

2.2.1 硫铁矿的焙烧原理

(一) 焙烧反应

硫铁矿焙烧反应极其复杂,随反应条件不同而得到不同的反应产物,其过程分为两步:

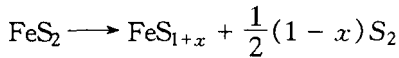
首先是二硫化铁受热分解生成硫化铁和单质硫。



在 $\text{FeS}_2\text{-FeS-S}_2$ 系统中,可用硫磺的蒸气压表示反应的平衡状况,它的平衡压力(P_s)与温度的关系如下:

温度(°C)	580	600	620	650	680	700
P_s (Pa)	166.67	733.33	2 879.97	15 133.19	66 799.33	261 331.7

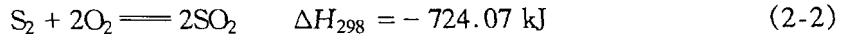
可见,温度增高则对 FeS_2 的分解反应有利。实际上高于 400°C 就开始分解, 500°C 时则较为显著。可将反应看成为:



分解反应与温度的关系如图 2-1。

由图 2-1 可见,参与反应的原料在 600°C 以下是 FeS_2 ,超过 600°C 为 FeS_{1+x} ,达到 900°C 时 $x=0$,加热 FeS_2 只能分解到 FeS 为止。

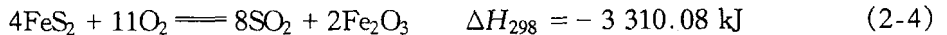
其次,生成的单体硫继续燃烧,硫蒸汽与氧气反应极快,瞬时生成二氧化硫。



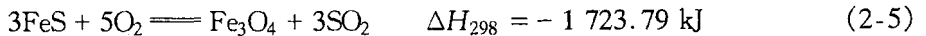
硫铁矿分解出硫单体后,剩下的硫化亚铁在氧分布为 3.04 kPa 以上时,生成棕红色 Fe_2O_3 。



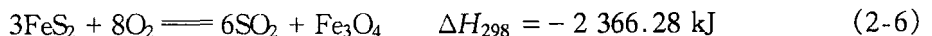
综合以上(2-1)、(2-2)、(2-3)各式,硫铁矿焙烧总的化学反应方程式为



当氧气不足,含氧量为 1% 左右时,则生成棕黑色的 Fe_3O_4 。



综合以上(2-1)、(2-2)、(2-5)各式,得硫铁矿焙烧另一总反应方程式为:

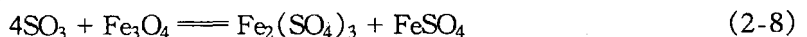


上述反应过程中生成的二氧化硫,过量氧、氮和水蒸气等气体统称为炉气;铁与氧反应生成的氧化物及其它固体物统称为烧渣。

此外,焙烧过程中有副反应发生。若焙烧温度较低($400\sim 450^\circ\text{C}$)和有过量氧存在时,由于 Fe_2O_3 烧渣的催化作用,炉气中的 SO_2 被氧化为 SO_3 :



生成的 SO_3 能与铁的氧化物生成硫酸盐。



当焙烧温度更低时(250°C 以下),生成的一硫化铁与氧作用生成硫酸亚铁:

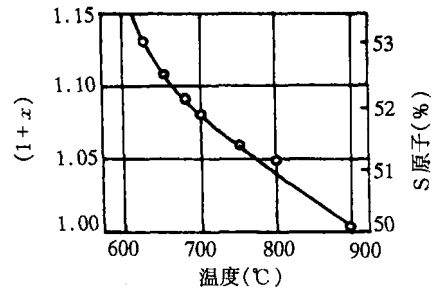


图 2-1 反应温度和生成一硫化铁中硫含量的关系



这些低温下生成的产物,热稳定性差,加热便分解。

应该注意,由于不同原料焙烧时硫化物矿的着火点不同,控制的最低温度也不同,常见的几种矿石的着火点如下:

黄铁矿	402℃	白铁矿	378℃
磁硫铁矿	420℃	黄铜矿	375℃

矿石中含有 SiO_2 等不燃物时,着火点升高。升高的度数随不燃物质含量的增加而增高。相反,当存在易燃物质或助燃物质时,矿石的着火点会降低,例如向黄铁矿中加入 10% 的煤,着火点将降低近 50℃。此外,矿石粒度也影响着火点,粒度越小,则着火点越低。

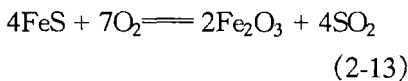
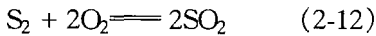
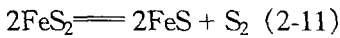
总体说来,工业生产上为了保证原料硫铁矿中的硫尽量转变为 SO_2 ,控制焙烧温度在 600℃ 以上。

(二) 焙烧速度

硫铁矿的焙烧是非均相反应过程,反应在两相的接触面上进行,从热力学角度讲,反应进行得很完全,因而对生产起决定性作用的是焙烧速度问题。硫铁矿的焙烧速度不仅与化学反应速度有关,而且与传热和传质过程有关。

硫铁矿的焙烧过程是由一系列依次进行的阶段组成的。首先是 FeS_2 的分解,氧向硫铁矿表面扩散,氧与一硫化铁反应生成的二氧化硫由表面向气流中扩散。其次是在表面上进行着硫蒸汽向外扩散和氧与硫的反应等。哪个阶段反应速度最慢,阻力最大,则控制着整个过程。

硫铁矿的氧化焙烧过程确认为由以下三个反应组成:



由实验测得数据描绘得到硫铁矿焙烧的 $\lg k - \frac{1}{T}$ 曲线如图 2-2 所示。

由图 2-2 可以看出,曲线大体分为三个阶段:第一阶段温度为 485 ~ 560℃,斜率很大,活化能很大,在 500℃ 时与二硫化铁分解反应的活化能相一致,此时 FeS_2 的分解属化学动力学控制。随温度升高,反应速度迅速加快。第二阶段是转换阶段,温度在 570 ~ 720℃ 间,斜率基本为零。第三阶段是 720 ~ 1 155℃,斜率较小,活化能也较小,与 FeS 和氧反应时的活化能是一致的,活化能只有 12.56 kJ/mol,说明它符合扩散规律,此时属于扩散控制。温度升高,反应速度虽有所增加,但并不明显。

总的说来,随着温度升高,化学反应速度的增长率远远超过扩散速度的增长率。在实际生

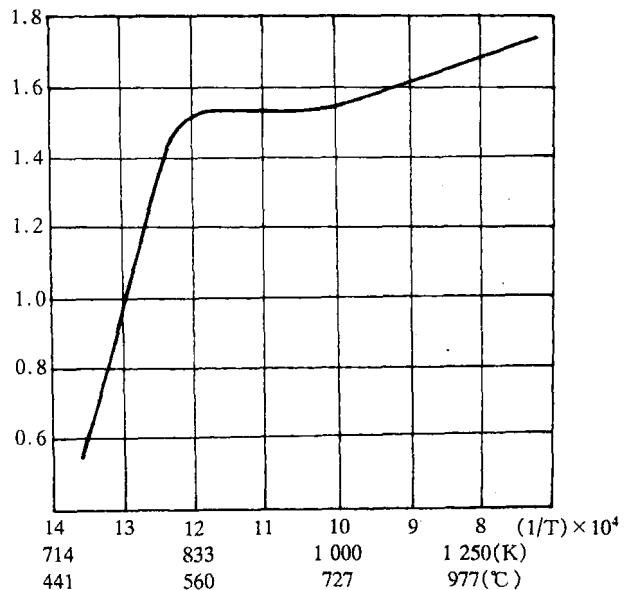


图 2-2 硫铁矿焙烧的 $\lg k - \frac{1}{T}$ 图