



普通高等教育“九五”国家级重点教材

无机化工工艺学

第三版

中册 硫酸、磷肥、钾肥

■ 陈五平 主编

■ 张 鎏 主审



化学工业出版社
教材出版中心



普通高等教育“九五”国家级重点教材

无机化工工艺学

第 三 版

中册 硫酸、磷肥、钾肥

陈五平 主编

张 鎏 主审

化 学 工 业 出 版 社

教 材 出 版 中 心

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

无机化工工艺学. 中册/陈五平主编. —3版. —北京: 化学工业出版社, 2001.8

普通高等教育“九五”国家级重点教材

ISBN 7-5025-3306-0

I. 无… II. 陈… III. 无机化工-生产工艺-高等学校-教材 IV. TQ110.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 045750 号

普通高等教育“九五”国家级重点教材

无机化工工艺学

第三版

中册 硫酸、磷肥、钾肥

陈五平 主编

张 鑫 主审

责任编辑: 骆文敏

责任校对: 陈 静

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 22 3/4 字数 563 千字

2001 年 11 月第 3 版 2001 年 11 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3000

ISBN 7-5025-3306-0/G·868

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

内 容 提 要

《无机化工工艺学》是国家教育部“九五”国家级重点教材。作为高等学校化学工程与工艺专业的选修课教材。本教材于1980年和1989年分别出版第一版和第二版。现为该教材第三版。为适应教学改革、拓宽专业的需要，本次修订，对教材内容重新组合，由第一、二版的四个分册改为上、中、下三个分册，并补充了新工艺、新设备，充分反映世界先进技术水平。贯彻了启发式教育和培养创新精神，更加适合学生自学。

本教材为中册，包括：硫酸、磷肥、钾肥。主要介绍硫酸、磷酸、磷肥、复合肥料、复混肥料、液体肥料和钾肥的生产原理、生产方法、工艺流程、主要设备、工艺计算，以及三废治理和综合利用等。

第三版 前 言

本书第一、二版四个分册分别于1980年、1989年由化学工业出版社出版以来,受到广大读者好评,第一版获1987年化学工业部高等学校优秀教材奖,第二版获1998年部级化工优秀教材一等奖。各分册连续多次共印刷29万多册。

无机化学工业是与国民经济建设密切相关的重要行业,随着新世纪的来临,为跟上科学技术和教学改革的需要,要求修订编写第三版新教材。本教材经国家教育部批准为普通高等教育“九五”国家级重点教材。本次修订在教材内容上力求反映世界先进水平以及新工艺、新设备、新进展。同时,对中国在该领域的科技成果有所反映。

全书由原来四个分册调整为三个分册:上册合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵;中册硫酸、磷肥、钾肥;下册纯碱、烧碱。

全书由大连理工大学陈五平主编,天津大学张鑒主审(并担任上册合成氨审稿)。各篇、章的执笔人和审稿人如下。

各篇执笔人:陈五平修订上册合成氨篇(绪论,原料气制取和最终净化,氨的合成,生产综述)以及上册硝酸铵;方文骥修订上册合成氨篇(固体燃料气化,原料气脱硫)以及上册硝酸;俞裕国修订上册合成氨篇(原料气脱碳);袁一修订上册尿素;孙彦平、刘世斌修订中册硫酸;张允湘修订中册磷肥;吕秉玲修订中册钾肥,下册纯碱;钟本和修订下册烧碱。

各分册审稿人:上海化工研究院研究员沈华民审尿素,原化工部第一设计院教授级高工于秋蓉审硝酸,大连化学工业公司教授级高工程义镜审直接合成浓硝酸和硝酸铵,南京化学工业公司设计院教授级高工汤桂华审硫酸,郑州工业大学教授许秀成审磷肥,中国科学院盐湖研究所研究员宋彭生审钾肥,原化工部第一设计院教授级高工王楚审纯碱,中国化工信息中心教授级高工吕彦杰审烧碱。

为了适应拓宽专业、加强基础,培养素质高,有创新能力的优秀化工人才,本书作为化学工程及工艺专业的选修课教材,因此存在学时少、教材内容多的矛盾,建议富有经验的任课教师,根据自己的教学实践,妥善利用本教材安排授课和学生自学。本书也可供科研、设计、生产管理及有关部门的科技人员参考。

在本书修订过程中得到原化工部人事教育司的大力支持,在书稿完成之后,各位审稿人精心审阅,提出了许多中肯的修改意见和建议,有力地提高了书稿质量,编者深表感谢。此外,也得到许多友人各方面的帮助。特此一并致谢。

限于水平,本书仍会有不妥之处,欢迎读者指正。

编 者

2000年10月

目 录

第一篇 硫 酸

第一章 绪 论	1
1.1 硫酸的性质和用途	1
1.2 硫酸工业发展简史	2
1.3 硫酸工业概况及其发展趋势	3
1.4 硫铁矿接触法制酸的基本过程	4
参考文献	6
第二章 硫铁矿焙烧制二氧化硫炉气	7
2.1 硫铁矿及其在焙烧前的处理	7
2.2 硫铁矿的焙烧	9
2.3 沸腾焙烧	16
2.4 炉气中矿尘的清除	22
2.5 废热利用	25
参考文献	27
第三章 炉气的净化与干燥	28
3.1 炉气中有害杂质及净化要求	28
3.2 炉气净化原理和方法	29
3.3 炉气的干燥	40
参考文献	43
第四章 二氧化硫氧化制三氧化硫	44
4.1 基本原理	44
4.2 转化过程及工艺条件	55
4.3 工艺流程及设备	59
4.4 转化系统设备	70
参考文献	72
第五章 三氧化硫的吸收	74
5.1 基本原理	74
5.2 工艺流程及设备	79
5.3 干燥-吸收系统物料衡算	83
5.4 100% SO ₃ 及高浓度发烟硫酸的制造	85
5.5 低温位热能的回收与利用	86
参考文献	88
第六章 其它含硫原料制造硫酸	89
6.1 硫磺制酸	89
6.2 冶炼烟气制酸	90
6.3 H ₂ S 湿法催化氧化制造硫酸	91

6.4 石膏制造硫酸和水泥·····	92
6.5 不同原料制硫酸的评比·····	94
参考文献·····	95
第七章 三废治理与综合利用 ·····	96
7.1 尾气中有害物的处理和利用·····	96
7.2 烧渣的综合利用·····	97
7.3 硫酸厂排放液的处理和回收·····	100
参考文献·····	103

第二篇 磷肥与复混肥

第一章 绪 论 ·····	104
1.1 氮肥、磷肥与钾肥在农业上的重要作用·····	104
1.1.1 概述·····	104
1.1.2 发展磷肥对中国农业增产的重要性·····	104
1.2 磷肥与复混肥工业的发展简述·····	105
1.2.1 世界磷肥与复肥工业发展简况·····	105
1.2.2 中国磷肥与复肥工业的发展和展望·····	108
参考文献·····	113
第二章 磷矿及磷酸 ·····	115
2.1 磷矿及磷矿粉·····	115
2.1.1 磷矿石·····	115
2.1.2 磷矿粉的制备·····	121
2.2 磷酸的性质和用途·····	121
2.2.1 磷酸的性质·····	121
2.2.2 磷酸的用途·····	123
2.3 湿法磷酸生产的理论基础·····	124
2.3.1 湿法磷酸生产的化学反应·····	124
2.3.2 硫酸钙在 $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 与 $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的相平衡 及转化动力学·····	125
2.3.3 磷矿的酸分解过程及硫酸钙结晶过程·····	128
2.3.4 磷酸与磷石膏的过滤分离·····	140
2.4 湿法磷酸生产工艺流程和主要设备·····	143
2.4.1 二水物法湿法磷酸生产工艺流程·····	143
2.4.2 湿法磷酸生产的其它流程·····	145
2.5 二水物法湿法磷酸生产工艺条件的选择及操作控制·····	147
2.5.1 酸解过程工艺条件的选择·····	147
2.5.2 过滤过程工艺条件的选择及强化途径·····	151
2.5.3 关于 P_2O_5 损失·····	152
2.6 湿法磷酸主要工艺技术指标的计算·····	153
2.6.1 石膏值的计算·····	153

2.6.2 三大技术指标的计算	153
2.7 湿法磷酸的浓缩	154
2.7.1 真空浓缩磷酸的工艺原理	155
2.7.2 磷酸浓缩的物理化学基础及含氟气体处理	157
2.7.3 生产流程与主要设备	160
2.7.4 工艺指标与操作条件的选择	162
2.8 湿法磷酸的净化	163
2.8.1 湿法磷酸中的淤渣及处理方法	163
2.8.2 湿法磷酸中杂质离子的除去	164
2.9 湿法磷酸的物料及热量衡算	167
2.9.1 二水湿法磷酸的物料衡算	167
2.9.2 湿法磷酸的热量衡算	174
2.10 湿法磷酸生产中的三废处理和利用	178
2.10.1 磷酸生产中的污染问题	178
2.10.2 污水及废气处理和利用	179
2.10.3 磷石膏的处理和利用	181
2.11 湿法磷酸生产新工艺	186
2.11.1 比利时普莱昂(Prayon)第四代多格多槽湿法磷酸工艺	187
2.11.2 法国罗纳-普朗克(Rhoue-Poullnc)单桨单槽湿法磷酸工艺	188
2.11.3 美国巴吉尔(Badger)等温反应器磷酸工艺	189
2.11.4 美国多尔-杰克布斯(Dorr-Jacbos)改进型同心圆单槽多桨工艺	189
2.11.5 其它湿法磷酸新工艺	190
2.12 元素磷与电炉法制黄磷	190
2.12.1 元素磷的性质和用途	190
2.12.2 电炉法制黄磷	191
2.13 热法磷酸	195
2.13.1 热法磷酸生产基本原理	195
2.13.2 热法磷酸生产工艺流程及操作控制	196
参考文献	198
第三章 磷肥	199
3.1 酸法磷肥	199
3.1.1 普通过磷酸钙	199
3.1.2 重过磷酸钙	209
3.1.3 富过磷酸钙	213
3.1.4 沉淀磷酸钙	213
3.2 热法磷肥	214
3.2.1 钙镁磷肥	215
3.2.2 钙钠磷肥	219
3.2.3 脱氟磷肥	220
3.2.4 钢渣磷肥	222

3.2.5 偏磷酸盐	222
参考文献	224
第四章 复合肥料	225
4.1 磷酸铵类肥料	225
4.1.1 磷铵工业发展简述	225
4.1.2 磷铵的性质	227
4.1.3 生产磷铵所需原料	229
4.1.4 磷酸的氨化	230
4.1.5 磷铵肥料的生产工艺	250
4.1.6 磷铵肥料的标准	271
4.2 硝酸磷肥与磷酸二氢钾	274
4.2.1 硝酸磷肥	274
4.2.2 磷酸二氢钾	286
参考文献	288
第五章 复混肥料	290
5.1 复混肥料生产中原料的相配性	290
5.2 复混肥料的物化性质	293
5.3 复混肥料的质量要求	295
5.4 复混肥料的生产工艺及操作控制	296
5.5 掺混肥料	301
参考文献	302
第六章 液体肥料	303
6.1 清液肥料	303
6.2 悬浮液肥料	307
参考文献	311
附表	312
附表 1 磷酸、硫酸及氢氟酸溶液的标准摩尔生成焓	312
附表 2 磷酸、硫酸溶液的比热容	312
附表 3 一些物质的标准生成热和比热容(25℃)	313

第三篇 钾 肥

第一章 绪 论	314
1.1 钾肥的作用	314
1.2 钾肥原料	315
1.3 钾肥品种	317
第二章 氯化钾的生产	319
2.1 氯化钾的性质	319
2.2 钾石盐制取氯化钾	319
2.2.1 钾石盐的开采和预加工	319
2.2.2 溶解结晶法制取氯化钾	320

2.2.3 浮选法制取氯化钾	324
2.2.4 重介质选矿法制取氯化钾	326
2.2.5 静电分离法制取氯化钾	327
2.3 光卤石生产氯化钾	327
2.3.1 光卤石的赋存情况	327
2.3.2 完全溶解法	328
2.3.3 冷分解法	329
2.4 由含钾盐湖提取氯化钾	331
2.4.1 从察尔汉盐湖卤水中提取光卤石	332
2.4.2 由光卤石加工制取氯化钾	333
第三章 硫酸钾的生产	334
3.1 曼海姆法生产硫酸钾	334
3.2 含硫酸镁的复盐和氯化钾复分解法生产硫酸钾	336
3.2.1 硫酸镁水合盐与氯化钾复分解生产硫酸钾	336
3.2.2 利用海水制盐生产中的混合盐制取硫酸钾	337
3.2.3 由无水钾镁矾制取硫酸钾	338
3.2.4 由钾盐镁矾制硫酸钾	338
3.2.5 无水钾镁矾热法生产硫酸钾	338
3.3 芒硝和氯化钾生产硫酸钾	338
3.4 硫酸铵和氯化钾复分解生产硫酸钾	339
3.5 石膏和氯化钾生产硫酸钾	340
3.6 从明矾石生产硫酸钾或钾氮混肥	344
3.6.1 明矾石的焙烧机理	344
3.6.2 明矾石氨浸法加工制钾氮混肥	345
第四章 硝酸钾的生产	350
4.1 硝酸钠和氯化钾复分解制造硝酸钾	350
4.2 自罗布泊杂硝矿中提取硝酸钾	352
参考文献	353

第一篇 硫 酸

第一章 绪 论

1.1 硫酸的性质和用途

硫酸, H_2SO_4 , 相对分子质量 98.078, 是指 SO_3 与 H_2O 摩尔比等于 1 的化合物, 或指 100% H_2SO_4 , 外观为无色透明油状液体, 密度 (20℃) 为 $1.8305\text{g}/\text{cm}^3$ 。工业上使用的硫酸是硫酸的水溶液, 即 SO_3 与 H_2O 摩尔比 ≤ 1 的物质。发烟硫酸是 SO_3 的 H_2SO_4 溶液, SO_3 与 H_2O 的摩尔比 > 1 , 亦为无色油状液体, 因其暴露于空气中, 逸出的 SO_3 与空气中的水分结合形成白色酸雾, 故称之为发烟硫酸。

硫酸或发烟硫酸的浓度均可用 H_2SO_4 质量分数表示。但发烟硫酸的浓度常用其中所含游离 SO_3 (即除 H_2SO_4 以外的 SO_3) 或全部 SO_3 质量分数表示。不同表达方式的硫酸浓度可以用下列公式相互换算:

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1.225 C_{\text{SO}_3(\text{t})} = 100 + 0.225 C_{\text{SO}_3(\text{f})} \quad (1-1-1)$$

式中 $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ —— H_2SO_4 的质量分数, %;

$C_{\text{SO}_3(\text{t})}$ —— SO_3 总含量质量分数, %;

$C_{\text{SO}_3(\text{f})}$ —— 游离 SO_3 质量分数, %。

几种典型浓度硫酸的组成如表 1-1-1 所示。

表 1-1-1 硫酸的组成

名 称	$\frac{\text{SO}_3}{\text{H}_2\text{O}}$ 摩尔比	H_2SO_4 质量分数/%	SO_3 质量分数/%	
			游 离	总 和
92% 硫酸	0.680	92.00	—	75.10
98% 硫酸	0.903	98.00	—	80.00
100% 硫酸	1	100.00	—	81.63
20% 发烟酸	1.30	104.50	20	85.30
65% 发烟酸	3.29	114.62	65	93.57

硫酸是强酸之一, 具有酸的通性。但浓硫酸有其特殊的性质。物理性质方面, 有相对密度大、沸点高、液面上水蒸气的平衡分压极低等特性; 化学性质方面, 有氧化、脱水和磺化的特性, 有关物理、化学性质及有关数据可查阅文献。

硫酸用途非常广泛, 无论在工业部门, 还是在发展农业生产、满足人民物质生活需要、加强国防力量, 都起着重要作用。硫酸在大宗生产的化学品中产量居于前列, 是最重要的化工原料之一。

硫酸的最主要用途是生产化学肥料, 用于生产磷铵、重过磷酸钙、硫铵等。在中国, 硫

酸产量的 60% 以上用于生产磷肥和复肥。

在化学工业中，硫酸是生产各种硫酸盐的主要原料，是塑料、人造纤维、染料、油漆、药物等生产中不可缺少的原料。在农药、除草剂、杀鼠剂的生产中亦需要硫酸。

在石油工业中，石油精炼需使用大量硫酸作为洗涤剂，以除去石油产品中的不饱和烃和硫化物等杂质。

在冶金工业中，钢材加工及成品的酸洗要用硫酸；电解法精炼铜、锌、镉、镍时，电解液需使用硫酸；某些贵金属的精炼亦需用硫酸溶去夹杂的其它金属。

在火炸药及国防工业中，浓硫酸用于制取硝化甘油、硝化纤维、三硝基甲苯等炸药。原子能工业中用于浓缩铀。运载火箭所用燃料亦离不开硫酸。

1.2 硫酸工业发展简史^[1,2]

8 世纪左右，阿拉伯人干馏绿矾 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 得到一种腐蚀性液体，该液体即为硫酸。15 世纪后半叶，有人将硫磺与硝石一起在潮湿的空气中焚烧，制得稀硫酸。16 世纪初，在波西米亚 (Bohemia) 开始以硫酸铁干馏法制造发烟硫酸。

1570 年，G. 窦纳阿斯 (Donaeus) 阐明了硫酸的多种性质，此后人们才真正认识了硫酸。1740 年前后，英国人 J. 沃德 (Ward) 在玻璃器皿中燃烧硫磺和硝石混合物，并将产生的含二氧化硫、氮氧化物及氧气的混合气体与水反应制成了硫酸。1746 年，英国人 J. 罗巴克 (Roebuck) 依照以上方法，在伯明翰建成一座 6 英尺见方的铅室，以间歇方式制造硫酸。成为世界上最早的铅室法制酸工厂。1810 年，英国人金·赫尔克开始采用连续方式焚硫，这是连续法生产硫酸的开端。此后，铅室法在发展中不断得到完善。其中，法国著名科学家盖·吕萨克 (Gay · Lussac) 于 1827 年提出在铅室后设置吸硝塔；英国人 J. 格洛弗 (Glover) 于 1859 年提出在铅室前设置脱硝塔。这两项技术的结合使用实现了氮氧化物的循环，至此铅室法工艺基本成熟。

早期的铅室制酸厂，所用原料为硫磺。19 世纪 30 年代，英国和德国相继开发成功以硫铁矿为原料的制酸技术。之后，利用冶炼烟气制酸亦获成功。

1911 年，奥地利人 C. 奥普尔 (Opl) 以塔替代铅室，在赫鲁绍建成了世界上第一套塔式法制酸装置。自此，硫酸工业的发展进入塔式法时代。1923 年，H. 彼德森 (Peterson) 在匈牙利乌扎罗尔建成 1 塔脱硝、2 塔成酸、4 塔吸硝的七塔式制酸装置，并对酸循环流程和塔内气液接触方式进行了改进，使生产效率有较大提高。

铅室法和塔式法制酸均以氮氧化物为媒介，使 SO_2 在 O_2 及 H_2O 存在的情况下生成硫酸，因此又称之为硝化法。硝化法制得的硫酸， H_2SO_4 含量低 ($< 78\% \text{H}_2\text{SO}_4$)，杂质含量高 (主要含有尘及氮氧化物)，且需耗用大量硝酸或硝酸盐，远远满足不了染料、化纤、有机合成、石油化工等部门的要求。因此，此法的发展受到限制。

1831 年，英国人 P. 菲利普斯 (Philips) 提出在铂丝或铂粉上进行 SO_2 转化制 SO_3 的方法，后人称之为接触法。1875 年开始在工业应用。19 世纪末 20 世纪初，相继建成一些接触法制酸装置。但是，以铂为催化剂的接触法，酸成本较高，尽管酸的需求量日益增大，限于经济原因，该项技术的发展较为缓慢，硝化法仍占优势。

钒化合物作为 SO_2 转化催化剂是由 R. 迈耶尔斯 (Meyers) 于 1899 年提出的。1913 年，德国 BASF 公司开发出添加碱金属盐的钒催化剂，使催化剂活性达到了铂催化剂的水平，而且价格低、不易中毒。此后，在世界范围内，钒催化剂很快取代了铂催化剂的地位。在硝化法和接

触法的竞争中,由于钒催化剂的广泛应用,接触法占明显优势,从此硝化法逐渐被淘汰。

第二次世界大战后,硫酸需求量迅速增加,硫酸工业发展逐渐加快。生产技术的发展主要表现为:生产装置大型化,开发和采用生产强度更高的新型反应技术和新型单元操作设备,生产控制自动化,节能与废热利用,新型材料的采用等。

20 世纪 50 年代初,德国和美国同时开发成功硫铁矿沸腾焙烧技术。

1964 年,德国拜耳公司首先采用两转两吸技术。

1971 年,德国拜耳公司又首先建成一座直径 4m 的沸腾床转化器。

1972 年,法国尤吉纳-库耳曼公司建成第一座以硫磺为原料的加压法装置,装置操作压力为 0.5MPa,日产酸 550t (100% H_2SO_4)。

20 世纪 80 年代初,前苏联学者提出非稳态转化器,1982 年实现工业化。

其它还有:低温位废热利用的发展,环状及含铈低起活温度新型催化剂的应用,三废治理及综合利用等,都标志着硫酸生产技术的进展。

1.3 硫酸工业概况及其发展趋势

1.3.1 国外硫酸工业概况及发展趋势^[3,4,5]

接触法制酸几乎是目前世界上硫酸工业的惟一生产方法。其原料为能够产生二氧化硫的含硫物质,一般有硫磺、硫化物、硫酸盐、含硫化氢的工业废气(包括冶炼烟气)等。在不同国家中,由于本国含硫资源的不同,生产硫酸的原料路线有很大的差异,且所用原料的比重随硫资源的供给情况也有所调整。相对而言,硫磺资源较丰富,制酸过程简单,且经济效益好,以硫磺为原料制酸占总酸量的绝大多数。近年来全世界的硫酸产量中,硫磺制酸约占 65%,硫铁矿制酸约占 16%,其它原料制酸约占 19% (1995 年)。

自从接触法硫酸生产工艺出现两转两吸技术以来,硫铁矿制酸的基本工艺过程没有大的变化,仍为沸腾焙烧、电除尘、酸洗净化、电除雾、塔式干吸、两转两吸。

硫酸工业提高劳动生产率、降低成本、减少污染的进展主要在以下几个方面。

① 装置大型化。装置大型化可显著降低成本和提高劳动生产率。因此,小型工厂正逐渐被大型工厂取代,发达国家新建装置的规模一般为 300~900kt/a。目前,硫酸大部分的产量是由 300kt/a 以上的装置生产。

② 设备结构和材质的改进。改进设备结构可增强设备生产强度、减小设备尺寸、降低损耗、延长寿命,降低建设投资和运行费用。其中新材质的应用为设备性能的提高、结构的改进和新技术应用提供了保证。这方面的进展是近 20 年硫酸工业技术发展的主要表现。

③ 节能与废热利用。20 世纪 70 年代广泛利用了含硫原料燃烧热,以及 SO_2 转化的反应热产生蒸汽发电,其电量除满足本身需要外,一半左右的电能向外输送。对于硫磺制酸装置,热利用率可达到 65%~70%。80 年代初开发了 HRS 低温位热量回收系统,使废热利用率达到 90% 以上。为节省系统动力,普遍提高了原料气中 SO_2 浓度,广泛采用了环状催化剂、大开孔率填料支承结构、新型填料等技术。

④ 生产的计算机管理。在新建厂中,普遍采用计算机集散控制系统(DCS)和计算机管理系统,以确保装置运行稳定和达到最优操作状态。

⑤ 减少污染物排放,保护环境。目前,国外除了广泛采用两转两吸工艺提高 SO_2 转化率,以及净化几乎全部为酸洗外,为进一步使转化率达到 99.9% 以上,愈来愈多的装置使用高活性含铈催化剂和“3+2”五段催化床层。据称,该工艺既能降低成本又能达到严格的排放标准。

可以预见,接触法硫酸生产将向增加能量回收、减少排放和降低成本的方向发展,其手段仍然主要依赖以上五个方面。

此外,多年来在 SO_2 沸腾转化、加压转化、非稳态转化等方面的研究成果,为接触法硫酸生产技术的发展提供新的契机。

引人注目的是,新近美国拉尔夫-帕森斯(Ralph-Parsons)公司开发的纯氧非催化法生产工艺和俄罗斯等国开发的利用核能同时生产 H_2SO_4 和 H_2 的工艺为硫酸生产开辟了新天地。

1.3.2 中国硫酸工业概况及发展趋势^[1,3,4]

硫酸工业是中国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。1949年以前,中国硫酸最高年产量为180kt(1942年),硫酸厂20余家。

20世纪50年代至70年代,在恢复、扩建和改造的基础上,新建不少中小型装置,硫酸产量有较大增加。1979年硫酸产量达6998kt(100% H_2SO_4 计),仅次于美国及前苏联,居世界第三位。

中国是硫铁矿资源较为丰富的国家,硫铁矿产量居世界首位。相对而言,天然和再生硫磺要少得多,因此硫铁矿是中国硫酸生产的主要原料。用它生产的硫酸占硫酸总产量的80%以上,其它原料在20%以下,其中冶炼烟气占16%左右^[4]。根据中国硫资源的特点,今后中国的制酸原料仍以硫铁矿为主,同时大力发展冶炼烟气制酸,稳健地发展硫磺制酸、石膏制酸。

80年代以前,中国硫酸工业的装置数多而规模小,工艺陈旧,三废排放严重,所采用工艺基本都是水洗净化、一次转化,设备效率低,开工率低,能耗大。随着改革开放政策的实施,80年代后,引进了一批大型生产装置,使得硫酸产量有进一步增加。目前,中国硫酸企业总生产能力为22Mt/a。1998年产量为20.495Mt(以100% H_2SO_4 计),仅次于美国,居世界第二位。同时,在技术上也有明显提高。主要表现在:

① 装置大型化,相继新建一批200kt/a及280kt/a装置,更大规模的具有世界水平的硫铁矿制酸、冶炼烟气制酸装置正在建设之中。

② 利用新工艺改造旧装置,目前多数水洗净化装置已改为酸洗,仍未改造的装置,其废水基本得到治理,两次转化技术得到推广,装置的能力已超过一次转化装置的能力,一次转化装置的尾气多数得到治理;在提高装置热利用率方面,大中型装置基本做到了利用高、中温位热能发电,在建或新建大型装置还将利用低温位热能,使热回收率接近90%。

③ 广泛采用新结构、新材质的高效设备替代老式设备,很多进口设备,如酸泵、酸冷器、转化器、大型沸腾炉、电除雾器等已基本国产化。

④ 使用环状催化剂,积极引进和开发高活性低温催化剂。

随着设计技术、设备制造及安装技术的不断提高,中国硫酸工业必将在大型化、自动化、低排放、低消耗等方面取得更大进展。

1.4 硫铁矿接触法制酸的基本过程^[3]

接触法硫酸生产的原料有多种,其中每一种原料的制酸工艺亦有多种,因此接触法制酸的工艺过程种类很多。原料本身和不同原料的工艺过程各具特色,但从化学途径看,不同原料的制酸过程却是相同的。

我们知道，硫酸是三氧化硫和水化合后的产物，即：



水很容易获得， SO_3 相对较难，因此制取 SO_3 是制酸的关键。

在历史上通过干馏绿矾及将硝石、硫磺同时加热的方法获得 SO_3 。硝石、硫磺易于获得又易进行反应，从而发展为硝化法。后来发现硫磺及硫化物在空气中易于燃烧，同时生成 SO_2 ，即：



并在此基础上，使 SO_2 催化氧化，即可获得 SO_3 ，即



这就是说，接触法制造硫酸的化学途径由以上式 (1-1-2)、式 (1-1-3)、式 (1-1-4) 三个化学反应构成。生产过程包含以下三个基本工序：

第一，由含硫原料制取含二氧化硫气体。实现这一过程需将含硫原料焙烧，故工业上称之为“焙烧”。

第二，将含二氧化硫和氧的气体催化转化为三氧化硫，工业上称之为“转化”。

第三，将三氧化硫与水结合成硫酸。实现这一过程需将转化所得三氧化硫气体用硫酸吸收，工业上称之为“吸收”。

不论采用何种原料、何种工艺和设备，以上三个工序必不可少，但工业上具体实现它们还需其它辅助工序。

首先，含硫原料运进工厂后需贮存，在焙烧前需对原料加工处理，以达到一定要求。原料贮存和加工成为必要工序。

如若得到的二氧化硫气体含有矿尘、杂质等，为达到催化剂对二氧化硫气体所含杂质的要求，以及避免矿尘堵塞管道设备等，要求在转化前增设对二氧化硫气体净化的工序。

成品酸在出厂前需要计量贮存，应设有成品酸贮存和计量装置。

另外，在生产中排出含有害物的废水、废气、废渣等，需进行处理后才能排放，因而还需设三废处理装置。

这样，在三个基本工序之外，再加上原料的贮存与加工，含二氧化硫气体的净化，成品酸的贮存与计量，三废处理等工序才构成一个接触法硫酸生产的完整系统。

实现上述这些工序所采用的设备和流程随原料种类、原料特点、建厂具体条件的不同而变化，主要区别在于辅助工序的多少及辅助工序的工作原理。

硫化氢制酸是一典型的无辅助工序的过程，硫化氢燃烧后得到无催化剂毒物的二氧化硫气体，可直接进入后续转化和吸收工序（参见图 1-1-1）。

硫磺制酸，如使用高纯度硫磺作原料，整个制酸过程只设空气干燥一个辅助工序。

冶炼烟气制酸和石膏制酸，焙烧处于有色冶金和水泥制作过程之中，所得二氧化硫气体含有矿尘、杂质等，因而需在转化前设置气体净化工序。

硫铁矿制酸是辅助工序最多且最有代表性的化工过程。前述的原料加工、焙烧、净化、吸收、三废处理，成品酸贮存和计量工序在该过程中均有。通过对硫铁矿制酸过程中各生产环节的深入了解，可举一反三了解其它原料制酸过程。而且，由于中国硫酸原料以硫铁矿为主，故在本教材中着重阐述硫铁矿制酸。

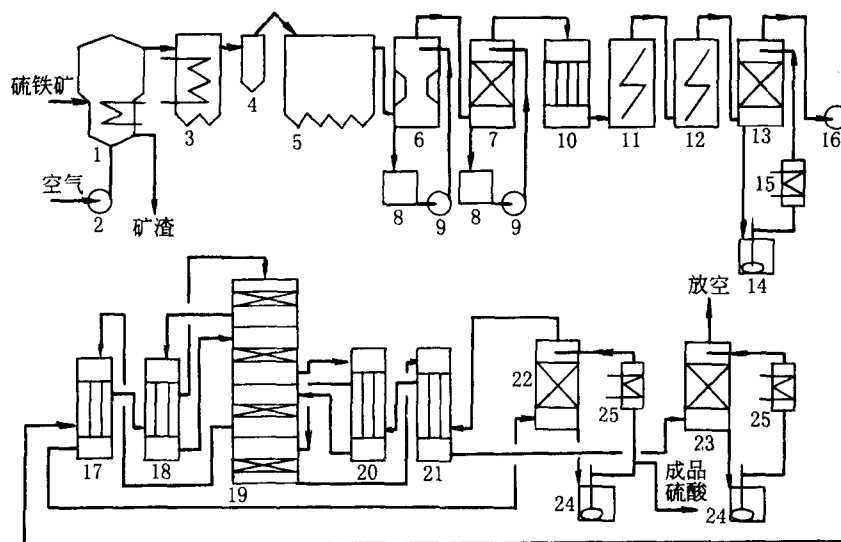


图 1-1-1 硫铁矿为原料的接触法硫酸生产工艺流程简图^[1]

- 1—沸腾焙烧炉；2—空气鼓风机；3—废热锅炉；4—旋风除尘器；5—电除尘器；6—冷却塔；7—洗涤塔；
8—循环槽；9—稀酸泵；10—气体冷凝器；11—第一级电除雾器；12—第二级电除雾器；13—干燥塔；
14, 24—循环槽及酸泵；15, 25—酸冷却器；16—二氧化硫鼓风机；17, 18, 20, 21—气体换热器；
19—转化器；22—中间吸收塔；23—最终吸收塔

参 考 文 献

- 1 夏定豪. 硫酸工业发展史. 中国大百科全书·化工. 北京:中国大百科全书出版社,1987.422
- 2 《化工百科全书》编辑委员会. 化工百科全书. 第10卷. 北京:化学工业出版社,1996.815
- 3 汤桂华主编. 化肥工学丛书·硫酸. 北京:化学工业出版社,1999.1
- 4 堵盘兴. 硫酸工业. 1995,(1):23
- 5 肖文德等. 硫酸工业. 1995,(1):1

第二章 硫铁矿焙烧制二氧化硫炉气

硫铁矿与氧反应生成二氧化硫是硫铁矿制酸化学反应途径的第一步，亦是第一个基本工序。

2.1 硫铁矿及其在焙烧前的处理

2.1.1 硫铁矿的性质^[1,3]

硫铁矿是硫元素在地壳中存在的主要形态之一，是硫化铁矿物总称。

最常见的硫铁矿主要成分为二硫化铁 (FeS_2)。它有两种结晶形态，一种属于立方晶系称黄铁矿，密度 $4.95 \sim 5.00 \text{g/cm}^3$ ，另一种属于斜方晶系称为白铁矿，密度 4.55g/cm^3 ，比黄铁矿略轻一些，后者与前者为同质异晶。最常见的是黄铁矿，因而人们常把黄铁矿称为硫铁矿。硫铁矿的颜色因纯度和所含杂质的不同而异，有灰色、褐绿色、浅黄色等，纯度高者为闪光的金黄色。

还有一种矿石近似黄铁矿，而构造较为复杂，其分子通式以 $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ($5 \leq n \leq 16$) 表示 (其中 $n=7$ 最多)，由于具有强磁性，这类矿石称为磁黄铁矿或磁硫铁矿。

纯二硫化铁含硫 53.45%，含铁 46.55%。纯磁黄铁矿含硫 39%~40%，含铁 60%~61%。

自然界开采出的硫铁矿一般含硫 30%~48%，有的含硫很低，不足 20%。矿石中除黄铁矿或磁黄铁矿外，其余成分主要是脉石 [多半是石英和硅酸盐，有时含重晶石 (硫酸钡)，其余多为铜、锑、铅、钴、镍、砷和硒的硫化物]，此外，还含少量氟矿物以及钙、镁的碳酸盐和硫酸盐等，有时还含有微量银和金。矿石的品位按实际含硫量划分。

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、含煤硫铁矿三种。

(1) 普通硫铁矿

普通硫铁矿是直接或在开采硫化铜矿时取得的，主要成分为 FeS_2 ，另外还含有铜、铅、锌、锰、钙、砷、硒等杂质。因其一般呈块状，故又称块矿。

(2) 浮选硫铁矿和尾砂

含硫较低的硫铁矿需进行浮选加以富集，使原料中硫含量达到预定要求，浮选所得矿料称浮选硫铁矿。有的硫铁矿与有色金属 (如铜、铅、锌等) 硫化矿共生，共生情况分为两种：一种为有色金属硫化矿与硫铁矿矿脉相隔；另一种为两种矿脉相混。前者可在采掘有色金属矿时直接开采出来，后者在采出有色金属矿后再对两者进行浮选分离。富集有色金属部分称精矿或精砂 (例如铜精砂、锌精砂)，是冶炼有色金属的原料，另一部分为硫铁矿与废石的混合物，称为尾砂。尾砂再经浮选，把废石分出，其精矿称硫精砂 (亦可称浮选硫铁矿)。尾砂中含硫 30%~45%，一般不必经二次浮选，可直接用作制酸原料。浮选硫铁矿和尾砂具有粒度细、水分高和易燃的特点。

(3) 含煤硫铁矿

含煤硫铁矿亦称黑矿，与煤共生。采煤时一并采出，然后分离。矿石的含硫量一般在 30%~40% 左右，其中煤含量有的高达 18% 以上。因含煤，在焙烧时耗氧量高，炉温高，