

第 3 輯

硫酸译丛

南京化学工业公司設計研究院編



硫 酸 譯 丛

第 三 輯

南京化学工业公司設計研究院編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

中华书局上海印刷厂印刷

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印張 4 28/32 字数 154,000

1965 年 4 月第 1 版 1965 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—2,500

編 号： 1 5 · 2 6 1

定 价：(科七) 0.70 元

TQ 11.1

11/3

編 者 說 明

本輯从制酸的原料磷石膏和硫酸鈣談起,具体叙述了矿物的焙燒,二氧化硫的性质与吸收,廢硫酸的处理与再生,有关設備的設計与应用。本輯还介紹了钒触媒的活性,脫砷过程的机理,反应速度常数的計算等理論文献。

本譯丛由本院組織譯校。第一、第二輯由中国工业出版社出版,本輯由上海市科学技术編譯館出版。

南京化学工业公司設計研究院

目 录

由磷石膏制取二氧化硫和波特兰水泥的技术经济指标	(1)
磷石膏及其在硫酸和波特兰水泥生产中的应用	(25)
由硫酸钙生产二氧化硫的化学反应	(41)
关于使用还原剂再生废硫酸	(49)
含砷硫铁矿的沸腾焙烧——脱砷过程的机理	(58)
低品位硫铁矿的焙烧	(78)
用螺旋运输机和皮带运输机排除黄铁矿渣	(88)
在钒触媒上 SO_2 氧化成 SO_3 反应速度常数的计算	(96)
沸腾层中水蒸汽和铁化物对钒触媒活性的影响	(102)
接触反应器的设计	(112)
在泡沫状态下吸收二氧化硫	(139)
浓缩二氧化硫同时制取氮肥	(145)

由磷石膏制取二氧化硫和波特兰水泥的技术经济指标

Р. Э. Симаховская, А. М. Левин, Э. И. Цыпина

一、引言

国外早就在大工业规模内采用天然硫酸钙制造硫酸和波特兰水泥。

但是,这种原料有某些缺点,如:过程要吸热、要专门开采、原料中含硫量较低等等,这就限制了该种原料的应用。天然硬石膏或者石膏是制造硫酸和水泥的最有利的原料来源,这主要是指应用这种原料后,有助于减少硫黄或高品位硫化矿石进口,或显著减少国内转运的那些国家。

与天然硫酸钙相比较,磷石膏在经济方面具有重大优点。磷石膏是硫酸法萃取磷酸的副产品,不需要制造和运输的专门基本投资以及经营费用。磷石膏之所以有必要加工成有价值的产品,是因为有任务要从大堆废料中制取高效肥料,以及有需要改善高效磷肥生产,并且降低其价格。

萃取工段得到的料浆状磷石膏,应该补充脱水,然而分散磷石膏不需要象天然石膏或天然硬石膏一定需要的那种预先磨碎。利用磷石膏料浆的湿度,可采取湿法制备炉料,改善车间内部原料运送情况,以及建立良好的劳动卫生条件等等。

大大地增加高效磷肥生产,是我们所面临的重要任务之一。在用其他方法的同时,硫酸萃取法也将占有重要的地位。这个方法在保证我国获得工业用磷酸盐方面,也要起重大作用。在这些条件下,废磷石膏量将是巨大的,而它的合理利用就成为重要的国民经济任务。在利用废磷石膏的各种方法中,可获得最广泛意义的是在热处理废磷石膏的基础上回收硫酸,同时制得波特兰水泥。

但是,采用这个方法是否经济的问题,要求在每一种单独情况下仔细审查和谨慎对待。产品成本及其他技术经济指标,视工厂生产能力、原料和燃

料运输条件、地区价格以及电能价格和其他因素,可有很大变化。

对于由磷石膏制造再生硫酸来说,生产能力越大,别种硫酸原料供应地越远,燃料基地越近,以及地方越急需水泥,则其经济条件越好。

本文举例研究了加工卡拉塔烏磷石膏来制取二氧化硫(或者硫酸)和波特兰水泥的资料。

二、原 料

用高效磷肥生产中的废料制造硫酸和波特兰水泥时,炉料的主要组分是磷石膏。炉料中的磷石膏组成为 90~92%。

卡拉塔烏磷石膏含 7.6%二氧化硅(为磷灰石磷石膏的十倍)。根据显微分析资料,二氧化硅主要以无定形存在,这就大大促进磷石膏分解和烧结物生成的过程。

可以用天然石膏来补偿磷石膏的损失。

选择哈萨克斯坦黄土型砂质粘土,作为含二氧化硅和氧化物的组分。

为了进一步确定砂质粘土的化学组成和粒度组成,以及测定有用矿物的储量,补充进行过地质勘探工作,同时开出新探井,以开采和取样砂质粘土。

探井的说明,有用矿石和剥离层的厚度,列于表 1;粒度组成和化学成分,列于表 2 及表 3。化学分析和粒度分析结果表明,黄土型砂质粘土是细散的,其成分是均匀的。勘测区是个平原;矿床可易用挖土机进行露天开采;开采区的储量,能保证工厂的多年需要。

表 1 砂质粘土的特性

探井号	探井的组成, 米		有用矿埋藏层厚度, 米	砂砾沉积层(砂砾大小为 1~10毫米), 米
	腐植土层	致密的浅棕色砂质粘土		
1	0.00~0.15	0.15~2.15	2.0	—
2	0.00~0.15	0.15~2.05	1.90	2.05~2.20
3	0.00~0.15	0.15~1.85	1.70	1.85~2.10
4	0.00~0.15	0.15~1.50	1.35	1.50~1.70
5	0.00~0.15	0.15~1.90	1.75	1.90~2.10

表 2 砂质粘土篩分析結果(%)

探井号	試样号	粒 度, 毫米							
		-5+3	-3+1	-1+0.25	-0.25+0.05	-0.05+0.01	-0.01+0.005	-0.005+0.001	-0.001
1	1	无	—	1.05	8.90	37.00	39.70	4.35	8.20
2	3	无	0.25	1.70	9.40	40.25	44.30	2.15	1.50
3	8	无	0.40	1.85	10.25	38.80	45.20	0.50	1.70
5	10	无	0.30	5.20	15.10	29.35	46.20	0.70	2.35

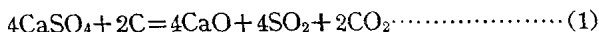
表 3 砂质粘土化学分析結果

灼 燒 損 失, %	組 分 含 量, %								n	p
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	TiO ₂		
11.82	53.06	11.89	3.89	11.49	3.45	3.99	0.27	0.33	3.36	3.05

还可以利用工业鍋炉灰渣作为含二氧化硅和氧化物的組分。为了調整原料混合物,打算利用本地的黄铁矿炉渣,必要时輸入高鋁廢渣。选用卡拉干达的焦炭作为分解磷石膏的还原剂,而利用卡拉干达煤(牌号 ПС),作为工艺燃料。原料的化学成分列于表 4。

三、本地物料組成的炉料及其試驗

实驗室条件下确定,有还原剂存在时,卡拉塔烏磷石膏的分解过程比磷灰石磷石膏要剧烈;估計这和卡拉塔烏磷石膏中含有大量无定形二氧化硅有关。因此,为了完全分解卡拉塔烏磷石膏,向炉料加入数量按总方程式为化学計算量定額 120% 的碳就足够了。总方程式为:



加上上述数量碳的炉料在弱酸性气氛中焙燒时,磷硬石膏在 1200°C 温度下的分解过程,于 10~15 分钟内結束。

选用的本地材料为黄土型砂质粘土、褐煤灰和調整附加剂、焙燒渣及炉渣,它們都非常适合于制备标准原料混合物。

表 5 和表 6 列举了实驗室研究的混合物組分和給定的熟料特性。

炉料在含 0.5% 氧的氮气流管式炉中焙燒,并在 1200°C 保溫 60 分钟,

表 4 原 料 特 性

物 料 名 称	灼烧损失	组 分 含 量, %										n	p
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	R ₂ O	TiO ₂	其他		
磷石膏	18.11	6.65	0.40	0.13	31.45	微量	1.10	42.34	—	—	+0.18	12.6	3.1
砂质粘土, #1 试样	11.73	51.64	13.06	5.09	11.43	3.11	无	0.08	—	—	3.86	2.8	2.6
砂质粘土, #2 试样	12.05	52.05	11.95	3.95	11.85	3.45	无	0.39	3.98	0.40	+0.07	3.3	3.0
褐煤灰	11.03	29.04	11.93	32.80	9.81	2.12	无	2.02	1.15	—	0.10	0.6	0.4
焙烧渣	1.56	12.23	2.08	78.50	1.73	0.47	无	2.68	—	—	0.75	0.1	0.02
高铝渣	—	4.70	69.20	0.55	7.74	3.80	无	微量	0.63	13.80	+0.42	0.06	125.2
焦炭灰	—	32.00	18.20	35.90	8.87	1.31	1.07	1.98	—	—	0.67	0.6	0.5

表 5 原料混合物的組成和化學特性

原料混合		炉 料 的 化 学 组 成, %											
物 编 号	组 物 料	分											
		含 量, %	灼烧损失	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	TiO ₂	R ₂ O	其他
1	磷 硬 石 膏	88.01	} 4.61	11.61	2.64	1.47	34.34	0.19	1.02	43.32	0.18	0.18	0.44
	炭	4.40											
	砂 质 粘 土	5.48											
	渣	0.60											
	高 铝 烧 渣	1.51											
	熔 CaF ₂ *	0.75											
2	磷 硬 石 膏	88.22	} 4.55	11.64	2.49	1.55	34.21	0.18	1.02	43.38	0.18	0.18	0.62
	炭	4.41											
	砂 质 粘 土	5.30											
	渣	0.59											
	高 铝 烧 渣	1.47											
	熔 CaF ₂ *	0.75											
3	磷 硬 石 膏	87.14	} 3.91	10.71	3.46	2.79	34.06	0.22	1.00	43.00	0.23	0.09	0.53
	炭	4.41											
	鱼 褐 煤	6.76											
	灰	1.69											
	高 铝 渣	0.79											
	熔 CaF ₂ *	0.79											

*氟化鈣添加量為爐料重量的 0.75%

表 6 熟料的規定特性

原料混合物 編 号	KH	n	p	熟 料 的 矿 物 組 成, %					
				C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ P	其 他 (按差数)
1	0.87	2.82	1.60	51.7	24.9	8.6	8.6	4.2	2.0
2	0.87	2.88	1.50	51.8	25.0	7.6	9.0	4.2	2.4
3	0.87	1.71	1.24	46.8	22.5	8.4	16.0	4.1	2.2

表 7 原料混合物焙燒条件和結果

原料混合 物 編 号	焙 燒 制 度				分解率, %	游 离 CaO, %	熟料矿物組成, %		
	保 溫		焙 燒				C ₃ S	C ₂ S	中間物
	溫度, ℃	時間, 分	溫度, ℃	時間, 分					
1	1200	60	1300	20	100	0.07	50	25	25
2	1200	60	1300	20	100	微量	50	25	25
3	1200	60	1300	20	100	0.07	45	20	35

再在規定溫度下繼續加熱 20 分鐘。

磷硬石膏的分解率可根據二氧化硫析出量計算。確定了焙燒產物中的灼燒損失及游离氧化鈣含量。表 7 列舉了爐料的焙燒結果。由表可見，在所有制得的焙燒產物中，磷硬石膏全分解，而游离氧化鈣轉變成新生物。熟料的矿物組成，用显微分析粉末來確定。

根據显微分析資料，所有試樣中的矿物結晶都很清楚。試樣具有不均勻的粒狀結構。阿里特結晶是无色的，略呈長形，大小為 15~130 微米。貝里特結晶的大小在 15~80 微米之間，為圓形，淺褐色。阿里特結晶中，發現有大小 30 微米的貝里特晶粒包體。中間物是鋁亞鐵酸鹽和褐色細顆粒。中間物成分中發現有 7~8 % 鋁酸三鈣。微量化學反應也沒有發現游离氧化鈣。

因此，1300°C 下由卡拉塔烏磷石膏和其他本地材料所組成爐料中得到的焙燒產物，乃是質量良好的熟料。熟料中沒有硫，全部氧化鈣處於結合態，而硅酸三鈣含量，根據显微分析資料超過 50 %。薩莫伊洛夫肥料和除

表 8 熟料的组分和矿物成分

(国立水泥工业科研设计院 7 米炉中的试验)

試驗 号	物料名称	每吨熟 料的消 耗量, %	熟料的規定特性			熟 料 的 矿 物 成 分, %							
			KH	n	p	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ P	CaSO ₄	游离CaO	FeO
1	磷硬石膏 砂质粘土 焙燒渣 矿渣 焦炭 CaF ₂	83.8 8.1 1.9 1.4 4.8 1.5	{ 0.87 0.83	{ 2.50 2.56	{ 1.20 1.04	{ 51 40	{ 25 32	{ 6 4	{ 12 13	{ 4.6 4.3	{ — 3.3	{ — 0.27	{ — 0.25
2	磷硬石膏 砂质粘土 焙燒渣 焦炭 CaF ₂	84.5 9.7 1.0 4.8 1.5	{ 0.87 0.85	{ 3.88 3.50	{ 1.21 1.10	{ 55 50	{ 26 31	{ 4 3	{ 8 8	{ 4.7 2.4	{ — 1.6	{ — 0.30	{ 无
3	磷硬石膏 砂质粘土 焙燒渣 焦炭 CaF ₂	84.5 9.7 1.0 4.8 0.5	{ 0.87 0.83	{ 3.88 3.67	{ 1.21 1.18	{ 55 45	{ 26 33	{ 4 5	{ 8 9	{ 4.7 2.3	{ — 1.2	{ — 0.38	{ 无
4	磷硬石膏 砂质粘土 焙燒渣 焦炭	84.0 10.2 1.0 4.8	{ 0.85 0.82	{ 3.83 3.34	{ 1.21 1.27	{ 50 42	{ 31 37	{ 4 5	{ 9 10	{ 4.7 4.1	{ — 0.24	{ — 0.19	{ 0.14

注: 第一横行数字相当于熟料的特性; 第二横行数字是根据焙烧产物化学分析数据的熟料特性

表 9 所制得水泥的試驗結果 (根据 ГОСТ 310-41)

試驗 号	标准 稠度 %	体积 改变 均匀 度	凝固時間, 小时-分		磨細度, 篩网上殘留		强度极限, 公斤/厘米 ²					
			开始	結束	900 孔/厘米 ²	4900 孔/厘米 ²	压 縮 时			拉 伸 时		
							經过 3 天	經过 7 天	經过 28 天	經过 3 天	經过 7 天	經过 28 天
1	20.00	不变	0-50	4-50	0.44	11.4	221	255	349	18.0	20.8	23.2
2	20.75	不变	1-40	8-00	0.60	8.5	329	425	509	24.5	26.2	29.9
3	21.75	不变	2-40	7-20	0.34	3.0	293	387	544	23.5	23.2	26.9
4	19.50	不变	2-45	5-18	—	3.1	279	345	514	22.2	25.7	26.0

虫杀菌剂科学研究所曾在 7 米长的实验工厂炉子中, 进行过程的近似模拟实验。熟料饱和系数很低 ($KH = 0.73$) 时, 得到了机械强度相当于 300 标号的波特兰水泥 (ГОСТ 310-41)。

为了最后判断使用本地材料是否可能, 在薩莫伊洛夫肥料和除虫杀菌剂科学研究所参与下, 全苏国立水泥工业科研设计院, 对具有代表性的本地材料试样进行试验。试验是在国立水泥工业科研设计院的 7 米长迴轉試驗炉中进行的。

表 8 列出炉料组分的数据和配料时规定的炉料焙烧后得到的熟料特性, 而表 9 列出所制得水泥 (根据 ГОСТ310-41) 的試驗結果。在全部試驗中, 采用黄土型砂质粘土作为含二氧化硅和氧化物的组分; 在第 1 号試驗中, 用焙烧渣和矿渣作为調整附加剂; 在第 2、第 3 和第 4 号試驗中, 則用不添加矿渣的原料混合物。第 3 号試驗与第 2 号試驗的区别, 在于第 3 号試驗的原料混合物中, 加入 0.5% CaF_2 (而第 2 号为 1.5%)。

第 4 号試驗与前面所有試驗的区别, 在于它是在规定的饱和系数較低 ($KH = 0.85$) 的情况下进行的, 以确定炉料中不添加氟化鈣而得到优质熟料的可能性。

試驗中火焰的火苗温度, 在 $1540 \sim 1640^\circ C$ 范围内波动; 废气温度为 $700 \sim 800^\circ C$, 废气中的含氧量为 $0.2 \sim 0.8\%$ 。

焙烧含有 1.5% CaF_2 的炉料时 (硅酸盐系数为 2.5 时), 发现有結圈情形, 而熟料呈凝結物状态。所得水泥的强度相当于 ~ 300 标号。当炉料含 1.5% CaF_2 , 硅酸盐系数为 3.88 时, 焙烧进行得很正常, 沒有形成結圈和凝結物等。由表 9 可見, 所得水泥显示了相当于 500 标号的很高强度。

由于在高于 $1600^\circ C$ 試驗中局部物料发现熔化, 即开始生成小块, 所以

在第三个試驗中，加入 0.5% CaF_2 ，以代替 1.5% CaF_2 。焙燒进行得很正常。但是，衬里上附着物很少。这证实了炉料中必須加入稍多于 0.5% 的氟化鈣。根据所得水泥的强度，也相当于 500 标号。

第四个試驗的結果（沒有添加氟化物）說明，在焙燒过程中，磷石膏达到很高的分解率，实际上石灰完全消化，以及熟料质量很好。水泥强度接近 500 标号。

根据所进行的研究，得出如下几点結論：

1. 卡拉塔烏磷石膏和黃土型砂质粘土代表性試样的工艺研究证实，这些物料适合于制造波特兰水泥熟料，并只用黃铁矿灰渣作調整附加剂（沒有加入高鋁渣）。

2. 在中間試驗条件下，证实了以下几点实验室的研究資料：

1) 硅酸盐系数非常高（3.9 級）时，有可能得到优质水泥。

2) 当确定的碳量等于化学計算量的 120% 时，焙燒过程必須在弱酸性气氛中进行。

3) 有磷酸盐存在时，氟化鈣对熟料的生成过程有良好的影响。

四、由磷石膏制取二氧化硫和波特兰水泥的流程

目前利用硫酸鈣生产硫酸和水泥的工厂，都是用于物料操作的。苏联和国外的波特兰水泥工业，大多数采用湿法制备炉料。它同干法比較，具有許多优点，其中主要是有良好的劳动卫生条件，可能有成分最均匀的炉料，这在用含有磷酸盐的炉料操作时，具有头等重要的意义。

1. 湿法制备炉料

Я. В. 薩莫伊洛夫肥料和除虫杀菌剂科学研究所試驗室和实验工厂，拟制了按湿法（含最少水量）制备波特兰水泥浆的条件。炉料制备用两种方法：

1) 利用起稀釋剂作用的少量表面活性剂来制取流动泥浆的方法（試驗裝置的流程見图 1）。

2) 混合料浆状組分，随后在鼓形真空过滤器內过滤（試驗裝置的流程見图 2）。

除此以外，在实验室条件下檢查了料浆过滤后利用炉料制团的流程。

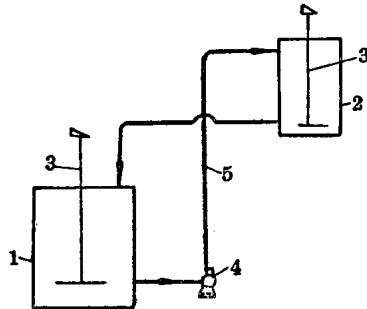


图 1 用表面活性剂制取流动泥浆的试验装置流程
1-接受槽；2-高位槽；3-搅拌机；4-离心泵；5-管道

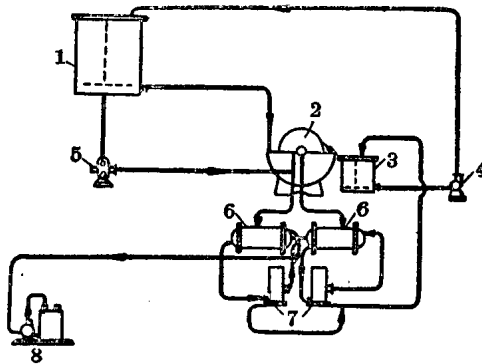


图 2 由磷石膏泥浆所制取波特兰水泥的过滤装置的流程
1-萃取器；2-鼓形真空过滤器；3-泥浆槽；4-泥浆泵；
5-空气鼓风机；6-真空受液器；7-深吸式泵；8-真空泵

試驗确定，制取波特兰水泥的磷石膏泥浆之固液比 $=1:0.75\sim0.8$ ，約含44%吸着水(总水量約52%)，在加入重量为干泥浆1%的亚硫酸盐酒精廢液(維生素工业的过量廢物)时，它进行强烈地搅拌后，具有可靠的运输性能。不加入附加剂时，此种含水量的泥浆不具有足够的流动性能。

試驗还确定，借过滤可把泥浆的总含水量降到40%(其中27%是吸着水，13%是結晶水)，同时，过滤器的生产能力約为200公斤/米²·小时。如果把过滤出来的泥浆做成团块，那么其总含水量不超过30%。

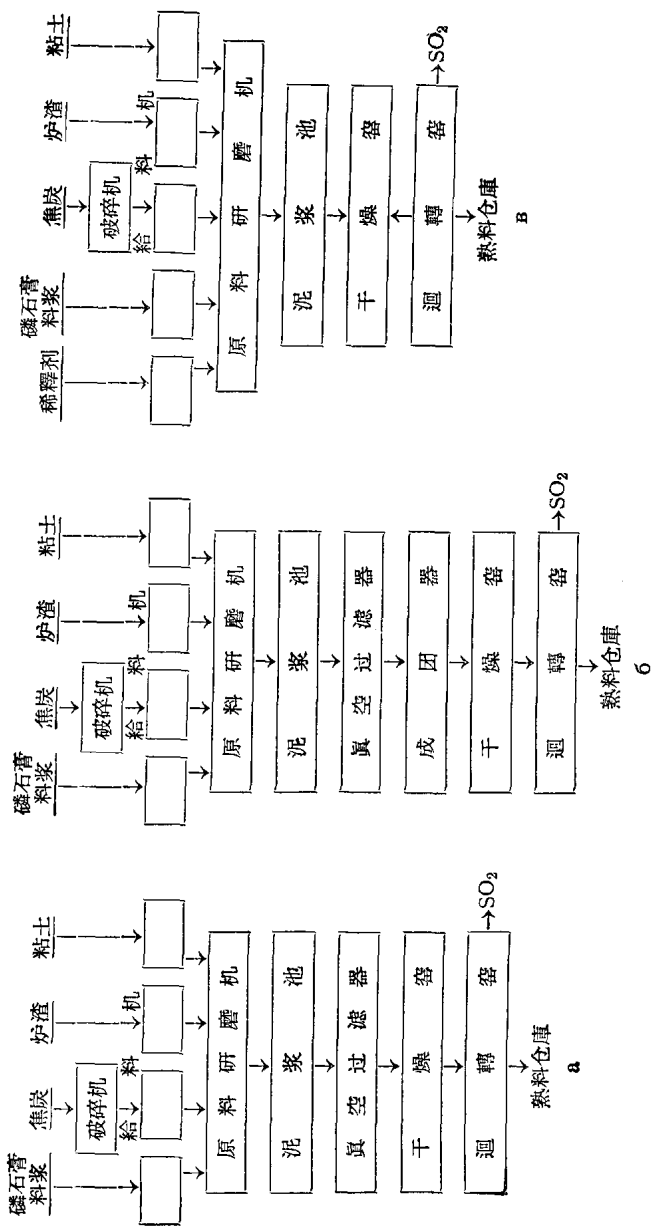


图 3 SO_2 和波特兰水泥生产流程图
a-料浆过滤; 6-料浆过滤, 并进一步使滤饼成团; B-料浆中加入稀释剂

2. 混合法制备炉料

在图 3 所示的由磷石膏生产 SO_2 和波特兰水泥的流程中,最合理的流程是过滤泥浆。展开流程示于图 4,过程的主要环节是:

1) 在管式磨碎机中湿法研磨-混合原料; 2) 在立式泥浆池中调整泥浆; 3) 调整的泥浆贮藏在水平式泥浆池中; 4) 用真空过滤器过滤泥浆; 5) 炉料在两个串联装设的炉子中焙烧。

在第一个炉子中进行过滤后泥浆的脱水(脱吸着水和结晶水)*。在第二个炉子内加入第一个炉子中出来的干粒状炉料,磷硬石膏在此进行分解过程,以及进行熟料的生成过程。熟料的磨碎以及水泥的贮藏、包装和出厂的工艺流程,与波特兰水泥生产中的通用流程无大区别。

第一个炉子出来的气体,在除尘室、旋风除尘器、湿法捕尘塔中净化后,放入大气。第二个炉子的气体,含有 12~13% 左右的二氧化硫,它在烟道室和电滤器经过预先除尘以后,去硫酸车间作进一步加工。从两个炉子分离出来的粉尘,返回生产。

这个流程中很重要的环节是泥浆在两个串联装设的炉子中的焙烧。因此,采用设计规定的原料,进行了炉料两段焙烧的一系列试验。研究了在一段中炉料脱硫率与焙烧温度的关系。

从表 10 明显看出,为了干燥和脱水而进行的炉料预焙烧,可在 500°C 温度下实现,但不会使过程的下阶段受到损失。因此,从进行工艺过程的观

表 10 炉料预先脱水温度对分解率的影响

試驗号	炉料預脫水溫度, $^\circ\text{C}$	脫水時間, 小时	脫硫過程的溫度, $^\circ\text{C}$	脫硫時間, 小时	磷硬石膏分解率, %
1	未进行脱水	—	1200	1	99.89
2	300	1	1200	1	99.84
3	400	1	1200	1	99.58
4	500	1	1200	1	99.85
5	700	1	1200	1	63.88

* 目前过滤后泥浆的脱水操作,适用于炉内沸腾层焙烧过程——原作者注

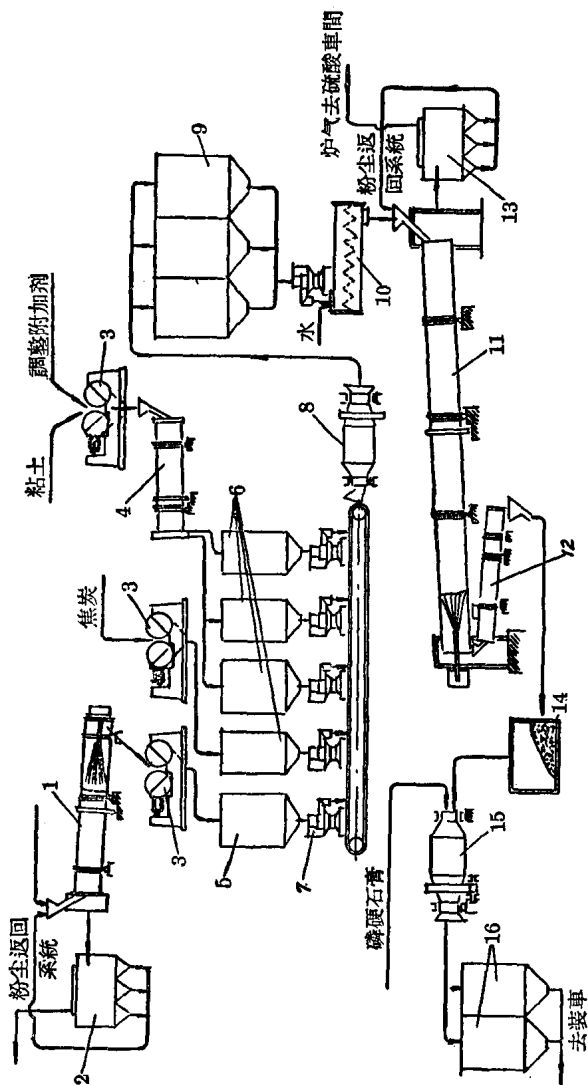


图 5 干法制备炉料由磷石膏生产二氧化硫和波特兰水泥的流程

1-磷石膏煅烧迴轉炉; 2-集尘器; 3-破碎机; 4-干燥炉; 5-磷硬石膏貯斗; 6-焦炭、粘土附加剂貯斗; 7-計量給料
机; 8-原料研磨機; 9-炉料貯斗; 10-炉料增湿装置; 11-制取二氧化硫和熟料的炉料煅燒迴轉炉; 12-冷却器;
13-集尘器; 14-熟料倉庫; 15-水泥研磨機; 16-水泥貯斗