

近年来世界化学 工业进展

化工部科技情报研究所

70-1
2
5

目 录

一、近期世界化学工业发展动向·····	(1)
二、硫酸工业·····	(7)
三、纯碱工业·····	(30)
四、氯碱工业·····	(37)
五、无机盐工业·····	(51)
六、化肥工业·····	(80)
七、石油化学工业·····	(127)
八、天然气化学工业·····	(151)
九、稀有气体技术·····	(163)
十、塑料工业·····	(173)
十一、合成纤维工业·····	(192)
十二、合成橡胶工业·····	(211)
十三、橡胶制品(轮胎)工业·····	(234)
十四、涂料工业·····	(254)
十五、染料工业·····	(267)
十六、农药工业·····	(291)
十七、化学试剂工业·····	(304)
编后·····	(308)

CP-1



A815719

近期世界化学工业发展动向

世界化学工业的发展，1973年以后发生了巨大的转折，从此，世界化工生产由高速度发展转入稳步增长时期；几个国家垄断世界化工产品市场的局面有了突破，世界化工经济格局出现了重大的变化；丰富而廉价的石油供应已成过去，化工生产正面临着原料、燃料供应短缺、价格猛涨的时代。

一、世界化工生产转入稳定增长时期

化学工业生产一直以高速度发展，如美国，从1955年到1973年，化工生产的年平均增长率为8%，比国民经济和整个工业的增长率高一倍^[1]；在西欧，化工生产年平均增长率为9%，比国民经济增长率高二倍，比整个工业增长率高一倍^[2]；日本和苏联的化学工业发展速度更快，六十年代的年平均增长率分别为14.6%和12.7%^[3]。

但是，1973年发生“石油危机”，1975年资本主义国家又发生普遍的经济衰退，一些国家的化工生产受到了沉重的打击；出现了第二次世界大战以后历史上第一次减产，1975年与1974年比较，美国化工生产下降了7.7%，日本为10.7%，西德为11%。虽然这些国家的化工生产在1976年就已恢复到1974年的水平，以后几年又获得较大的发展，但以前推动化学工业高速度发展的一些因素已发生了根本的变化，例如：

1. 五、六十年代，化工科学技术曾蓬勃发展，而现在技术进步的速度已显著减慢；
2. 丰富和廉价的石油是以前化工生产能够高速度发展的基础，现在石油供应紧张，价格比1973年上涨了八倍；
3. 化工建设投资费用昂贵，固定资本投资的增长速度放慢；
4. 经济繁荣和对化工产品需求增加是化工生产自然增长的主要因素，而现在世界政治、经济都很不稳定；

因此，化学工业的发展速度减慢，如1971年到1978年的年平均增长率，美国为5.7%，苏联为9.5%，日本为5.1%，西德为3.9%。估计这种缓慢增长趋势，将一直延续到八十年代，1980年到1990年，化学工业的年平均增长率，美国为5~7%，西欧国家为4~5%。化工生产增长速度将与国民经济和整个工业增长速度相接近，如美国，这三者之间的比例，1973年2:1:1；1973年以后到1990年为1.5 : 1:1^[1]。从此，世界化学工业发展转入稳步增长时期。

[1] 《Chemistry and Industry》，2.June 1979。

[2] 《Chemische Industrie》，Nr. 10. 1979。为1960—1973年的年平均增长率。

[3] 《化工情况反映》，1979年第16期。

表 1. 主要国家的化学工业发展速度 (年平均增长率%)

	1961—1970年		1971—1978年		1979年		1980—1990年	
	化学工业	整个工业	化学工业	整个工业	化学工业	整个工业	化学工业	整个工业
美国	8.6	4.8	5.7	3.8	11.7	6.4	5~7	4.1
苏联	12.7	8.5	9.5	7.2	3.0	3.4	9	6.3
日本	14.6	13.5	5.1	3.8	10.5	7.2	5~7	3~5
西德	10.4	5.7	3.9	2.2	6.0	4.9	4~5	3~4

资料来源: [1] 《化工情况反映》, 1979年第16期。

[2] 《参考资料》, 1980年3月2日(下)。

[3] 《Europa Chemie》, 1979年第36期。

[4] 《Wirtschaftskonjunktur》, 1980年第1期。

二、化工生产建设仍然有较大的增长

近期世界化工生产建设的主要情况为:

1. 化学工业产值增长较大。世界化工总产值, 1970年为1620亿美元, 1978年已达4175亿美元, 1985年预计将达到6859亿美元。目前, 在世界化工总产值中, 美国占29.7%, 苏联占13.2%, 西德占11.6%, 日本占10.6%, 英国占6.9%, 法国占6%。这些国家的化工产值增长的幅度也比较大, 如1979年, 美国化工产值已达1453.4亿美元, 比上一年增长17%; 日本为548.4亿美元, 比上一年增长10.5%; 西德为556.7亿美元, 比上一年增长15%。

2. 投资增加, 有大量的新建厂投入生产。

近年来, 除日本化工投资稍为下降以外, 各主要工业国家都有所增加, 如美国化工投资, 1970年为34.4亿美元, 1979年已达78亿美元; 西德化工投资, 1970年为55亿马克, 1979年已达60亿马克。八十年代, 各国化工投资估计继续增加。经济合作发展组织的成员国仅石油化学工业投资, 1980~1985年计划为215.8亿美元, 其中美国占一半^[1]。

世界新化工厂的建设, 以苏联的情况比较突出。近十多年间, 苏联主要利用补偿贸易, 从国外引进化工装置共180套, 其中化肥69套、硫酸36套、乙烯6套, 合成树脂和塑料32套, 合成纤维26套、合成橡胶9套。苏联引进化肥装置的生产能力已占全国化肥总生产能力的40%, 化肥产量因而猛增, 已超过了美国而居世界第一位。引进的乙烯装置生产能力共240万吨, 使苏联改变了石油化工长期落后的面貌。

苏联引进化工技术和成套设备支付的费用, 1971~1975年为36亿美元, 相当于同时期的化工投资的17%。1976—1980年的第十一个五年计划期间, 计划进口化工设备70亿美元, 仅1976年和1977年, 苏联从国外定购的化工设备即达30亿美元。

西欧新化工厂的建设在七十年代末又形成一个高潮, 1977年新建和在建化工厂共513

[1] 《Chemische Industrie》, 1979年第4期。

个, 1978年为562个, 1979年为132个; 而1978年和1979年两年建成投产的共301个。新建工厂主要是石油化工厂, 其中1979年新建和在建的乙烯装置共23套, 年生产能力共835万吨。

世界其他地区新建乙烯装置也有很大的增加, 世界乙烯总生产能力, 1977年为3484万吨, 1979年已达4318万吨。1978年到1985年, 世界计划新建乙烯装置共67套, 将新增生产能力2290万吨。

表 2. 1978~1985年计划新建乙烯装置地区分布

	套数(个)	生产能力 (万吨/年)	所占比率(%)
北美	11	548	23.9
西欧	18	712	31.1
日本	2	80	3.5
东欧	8	181	7.9
拉丁美洲	8	223	9.7
中东、非洲	9	247	10.8
亚洲(不包括日本) ^[1]	11	299	13.1
合 计	67	2290	100.0

[1] 包括中国已签订合同的五套30万吨的乙烯装置

资料来源:《世界乙烯厂分布》, 化工部情报所, 1979年

世界化工建设的另一个特点是, 新建合成氨装置大量增加, 1977年到1982年, 世界在建和设划建设的成氨厂116套, 生产能力共4255万吨。其中苏联30套, 生产能力1500万吨; 印度13套, 生产能力367万吨。

由于新建化工厂陆续投入生产, 而且开工率提高, 如美国化工设备开工率, 1978年为80%, 1979年已提高为89.6%, 因此主要化工产品的产量有很大的增加。现将美、苏、日、西德化学工业生产发展水平对比如下表:

表 3. 几个国家化工生产发展水平对比

	美 国		苏 联		日 本		西 德	
	1970年	1979年	1970年	1979年	1970年	1979年	1970年	1979年
国民生产总值(亿美元)	9824	23680	5160		1978		1880	
化学工业产值(亿美元)	485	1453.4	232		153	548.4	139	556.7
化学工业职工(万人)	104.9		164.7		54.2		59.6	
化学工业投资(亿美元)	34.4	78.0	26.8		23.3		18.5	
主要工业产品产量(万吨)								
煤	55580	70380	57747	71900	3989	1764	22478	21690
石油	47529	41950	35304	58500	77		754	480
发电量(亿度)	16398	22472	7409	12390	3595	5121	2426	3728

续表

	美 国		苏 联		日 本		西 德	
	1970年	1979年	1970年	1979年	1970年	1979年	1970年	1979年
钢	11931	12339	11589	14950	9332	11175	4504	4549
化肥	1579	2064	1201	2322	277	216	486	451
乙烯	820.4	1288.0	98.3	150	309.7	477.5	202.0	354.7
塑料	871.2		167.3	350.0	515.4	810.5	417.0	723.5
合成纤维	150.9	409	16.7		97.0		49.2	78
合成橡胶	227.7	2525	84~110	185	78.0	108	30.6	41

资料来源：1.《国外化学工业统计资料，1950—1976》

2.《参考资料》，1980年3月2日

三、世界化学工业经济格局出现了重要的变化

现在和过去十年一样，北美、西欧、东欧和日本的化工生产约占世界的85~90%。但更重要的是：这些地区的相对地位已发生了重要变化，原来占比率很低的发展中国家的化学工业，在八十年代将有很大的发展。

过去十年，西欧的化学工业产值已超过了北美；东欧和日本以较高发展速度赶上来，估计八十年代的十年间，西方国家的化学工业发展速度减慢，而东欧国家将继续以较高的速度发展，结果到八十年代中期，东欧国家的化工生产将超过北美，达到西欧的水平；到八十年代末，西欧、东欧和北美将成为并驾齐驱的重要化工生产地区，各占世界化工总产值的25%^[1]。

世界化学工业经济格局的另一个发展特点是，新建化工厂的分布，由原来集中在几个化学工业发达的国家，逐渐转移到发展中国家，特别是石油生产国家。

发展中国家为了促进农业的发展，在进行化学工业建设中，着重发展化肥的生产。从1970年到1978年，世界新建成投入生产的年产30万吨以上的大型合成氨装置共167套，其中发展中国家即占60套。1979年到1985年，世界新建化肥生产能力投入生产的将有1700万吨，其中40%建在中东和亚洲天然气供应丰富的地区，32%建在苏联；而这时期，北美几乎没有新建化肥厂，西欧即使有也很少，日本由于能源费用上涨，现已削减化肥的生产。

七十年代以来，一些发展中国家大力发展石油化学工业。1977年，发展中国家的乙烯总生产能力约300万吨，占世界乙烯总生产能力的7.5%；1980年生产能力将增长到800万吨左右，占世界乙烯总生产能力的12.8%。从1978年到1985年，世界在建和计划建设的67套乙烯装置中，发展中国家占28套，生产能力共769万吨，因而到1985年，发展中国家的乙烯生产能力将达到1500万吨，约占世界乙烯总生产能力的21%，接近于当时西欧和北美的水平（请参看表2）。

[1] 《European Chemical News》，1979年6月9日。

世界化工经济格局发展的第三个特点是：世界化工产品贸易的地区结构将发生重要的变化。过去十年，世界化工产品出口贸易地区分布结构比较稳定，在世界化工产品出口总额中，大致西欧占62.8%、北美占16%、东欧占6.7%，日本占6.4%。但近年来有两支异军突起，即东欧和发展中国家的化工产品愈来愈多地进入国际市场。

东欧国家利用补偿贸易建立的化工厂，近年陆续投产，因而一些化工产品自给率提高，减少了进口；另一方面却根据补偿贸易合同，大量向有关国家出口回销化工产品，这特别使西欧国家受到了很大的影响。例如，1975年东欧从西欧进口化工产品35亿美元，出口为19亿元，逆差为16亿美元。但从这一年后出现了一个转折，东欧进口化工产品减少，出口增加，使西欧国家出口到东欧的化工产品每年减少3.6亿美元。若按照这种情况发展，则到1985年，东欧对西欧化工产品贸易将完全改变，由逆差转变为有18亿美元顺差。但更重要的是，西欧一些化工产品无法同东欧国家竞争，使生产将受到严重的影响，如现在根据补偿贸易合同，苏联开始每年向一些国家回销合成氨，其中美国西方石油公司210万吨，日本三井物产10万吨，意大利蒙特爱迪逊公司25万吨，法国克勒索、卢瓦尔公司23.5万吨，美国田纳科公司向西方石油公司购买较便宜的合成氨而将自己年产18万吨的装置关闭。西欧国家主要用石脑油生产合成氨，更无法同苏联以廉价天然气为原料的合成氨竞争；这将使西欧化肥工业受到双重的打击。据估计，西欧吸收量最多每年100万吨氨，若达到300万吨，就会使西德、法国、比利时等一些国家以石脑油为原料的合成氨厂倒闭。因此，东欧国家回销化工产品及市场竞争问题，已引起美国、西欧国家的严重注意。

另外，发展中国家的产品也越来越多地进入国际市场，如印度尼西亚化肥已自足有余，已向巴基斯坦、印度等国家出口。香港、台湾省、南朝鲜等地区的化工产品，特别是塑料，在国际市场上一直是日本的劲敌。由于这些原因，日本调整它的化工产品出口贸易政策，加强化工技术和成套设备输出，1979年仅向中东产油国家出口石油化工设备即达57.5亿美元，比上一年增长60.3%^[1]。

四、石油问题仍然是化学工业发展的关键

现代世界化工生产的80%直接或间接同石油有关，可以说化学工业是建在石油上的楼阁。

石油对化工生产发展的影响是十分显著的，如1973~1974年的石油危机，就使美国有机化学工业减产15%；对国民经济影响更大，仅消费品产业部门就增加失业人数160~180万人，国内产值减少650~700亿美元。目前石油进一步涨价，直接影响化工生产成本和产品价格。国外化工生产中，原料费用一般占20~30%，西德则高达50%^[2]。由于能源涨价，美国1980年化工生产的原料费用将增加15%，燃料和电力成本提高20%^[3]。在西欧，1980年一季度，化工原料石脑油的价格又将提高20%（由每吨300~310美元上升到370美元），化工产品因此要提价25~30%^[2]。

[1] 《国际贸易消息》，1980年第13期

[2] 《Chemische Industrie》，1979年第9期

[3] 《国际贸易消息》，1980年第17期。

为了缓和石油短缺和涨价问题，化学工业不得不将大量的人力和物力用于研究煤的气化和液化以及节能技术。目前，西德研究煤的气化和液化技术共有49个项目，每年经费约10亿马克。他们认为，研究煤的气化和液化技术，必须突破原来的框框，应该有新的设想。要考虑所生产的化工产品的碳氢比，适当地选择煤或石油为原料，如生产芳烃以煤为原料，生产烯烃以石油为原料，以便更好地利用资源。

对于节能技术，国外已取得很多重要的成就，如修改能量利用系统、增设热交换器、加强管线保温措施，一般能把能耗下降10~35%。美国1972~1977年间，化学工业采取各种办法节约的能量，换算成石油，达9400万桶。

石油短缺和价格上涨也影响一些国家的化学工业生产结构。日本由于国内所需石油全部依赖进口，石油涨价使生产成本增加，在国际市场上缺乏竞争能力，因此准备改变化学工业生产结构，主要在石油生产国投资和输出技术以建立生产原料和初级产品的化工厂；国内则仿照瑞士的情况，进行二次或三次加工，主要生产价值高和利润大的产品，特别是精细化工产品。西德化工界也在议论这种设想，但有一部分人认为：化学工业是高度综合性的工业，如果自己不生产大吨位的初级产品和二级产品，就会失去原来拥有的高度综合性和产品广泛性的优点，反而增加了依赖性，后果是难以设想的。

尽管如此，但化工生产所消耗的石油和天然气，在石油和天然气总消耗量中还不很大，如资本主义国家化工生产所消耗的石油、天然气占总消耗量的比重，1971年为4.2%，1990年只增到8.2%，绝对消费量，1970年为一亿吨石油当量，1990年为4.9亿石油当量。因此，化工生产还不会发生原料匮乏的问题。另一方面，最近将来也没有别的原料可以代替石油，化工原料结构不会有多大的变化，石油化学工业将继续有重要的发展。

化工部科技情报研究所

硫酸工业

一、概况

世界硫酸产量，1978年为12816万吨，其中美国3268万吨，苏联2240万吨，中国661万吨，日本644万吨。硫酸产量的年平均增长率，五、六十年代是6%，1974年以前，年平均增长率为4%。1975年发生石油危机，硫酸产量比1974年减少约7%，但1976年即恢复到原来的生产水平。

国外硫酸生产以硫磺为原料的比重过了一半，由于硫磺来源不断扩大，价格便宜；而且硫磺制酸方法简单，污染少，今后将进一步上升。

硫铁矿制酸所占的比重正不断下降，就拥有硫铁矿资源的国家，如西班牙、意大利、日本，苏联等仍有发展。当然这种发展必须和矿渣、废热的综合利用相结合。这样，对原料硫铁矿的质量要求不断提高，含硫品位一般要求大于45%，以外，对砷、氟等有害杂质也应限制。

冶炼烟气制酸具有回收硫资源和消除公害的双重目的。日本在五十年代，硫酸生产以硫铁矿为主，六十年代开始，他们从改革冶金工艺着手，稳定气量、提高气浓，采用闪速熔炼等技术，使冶炼烟气制酸技术发展很快，目前约有60%硫酸产量来自冶炼厂。

利用天然石膏制取硫酸，经济性差，正趋没落，只有波兰和东德有生产，而磷石膏制酸，从环境保护观点出发，其重要性往往超过它的经济性，故有所发展。奥地利林芝公司1971年就为南非新建一座年产硫酸、水泥各10万吨工厂，美、苏、巴西和印度也在筹建。

从钛白涂料和钢铁厂酸洗生成的硫酸亚铁生产硫酸，虽然建厂费用贵，但为了保护环境，美国、英国均设有工厂。

为了降低大气污染，设法回收各种废气中的硫份，除冶炼烟气制酸之外，也从城市煤气、火力发电、钢铁、石油精制等方面的废气制酸。

对硫酸供需量影响最大的是磷肥、有机化学工业和二氧化钛的用酸量。美国1978年硫酸消耗量3340万吨^[1]，68%（2284万吨）用于生产肥料。西德1976年的硫酸消费中，绝大部分用于有机化学工业，占46%；其次是TiO₂占22%；磷肥用酸占13%。日本1977年磷肥用酸占总耗量20.4%、氮肥11%，化纤工业13.5%，TiO₂8.06%，其他47.04%。

硫酸生产规模向大型化发展。苏联第九个五年计划期间，以硫铁矿为原料的新建系统生产能力为36万吨/年，以硫磺为原料的生产能力为45万吨/年。至1980年，苏联的硫酸厂，日产为1000吨/日以上的大型厂将占60%以上。日本七十年代以来，将小厂合并建立了几个硫铁矿制酸中心，并进行矿渣的综合利用，日产规模均超过1000吨以上。美国七十年代新建的硫磺制酸系统，日产规模也在1000吨以上。奥地利林芝公司为国外设计的磷石膏制酸工厂规模为500~2000吨/天。

七十年代以来，国外在制酸技术上最突出的是劳动生产率大幅度提高，据1979年二月来

华的日本硫酸技术交流访华团提供的资料, 每吨硫酸耗用的人力为 0.07 工日/吨, 耗电 128 度/吨。日本同和矿业公司冈山冶炼厂 (以硫铁矿为原料的制酸工厂), 日产硫酸 2569 吨/日, 各岗位操作人员总计 21 人, 劳动生产率为 122 吨/人、日。另外, 国外普遍推广双转化流程或增设尾气处理装置, 硫的利用率提高到 96~97%, 尾气放空 SO_2 一般为 300ppm (设计指标不超过 500ppm), 个别双转化系统后加尾气处理装置的工厂, 使排空尾气降低到 5~50ppm, 进一步有可能接近无污染的尾气排放。制酸原料由于硫铁矿品位高, 沸腾炉不仅副产蒸汽 1~1.2 吨蒸汽/吨硫酸, 同时还可直接生产含铁 60% 以上的矿渣, 降低了成本。

二、新工艺

硫磺制酸技术，在法国首创加压法流程之后，加拿大最近又开发了CIL (Chemetic International Ltd) 加压新流程。石膏法制酸虽有被淘汰之势，但副产磷石膏制酸，却由于有利环境保护而得到发展，奥地利林芝公司最近开发了磷石膏制酸的新流程。硫铁矿制酸有鲁奇焙烧流程、孟山都净化流程、帕逊斯制酸流程等等。

1. 硫磺制酸新流程^{〔2〕}

七十年代初期，法国里昂Ugine Kuhlmann化工厂采用加压法结合二转二吸，使转化率达到99.85%，超过了硫磺制酸常规双吸收工艺的标准。

CIL加压法仅用一个单吸收过程,也能达到双吸工艺的要求,但它比 Kuhlmann 流程又进了一步,藉一简单的酸循环系统回收未转化的 SO_2 ,故流程更加精简。新流程设备缩小,投资省,转化率达99.7%。

CIL法流程如图1所示。此法目前已进入中间试验阶段。此法将进入吸收塔的气体中未转化的 SO_2 在吸收塔淋酸过程中吸收下来，以后再将吸收塔出口溶有微量 SO_2 的酸串入干燥塔内，在进行空气干燥的同时将酸中溶解的 SO_2 脱出，并随干空气进入燃硫炉、锅炉，最

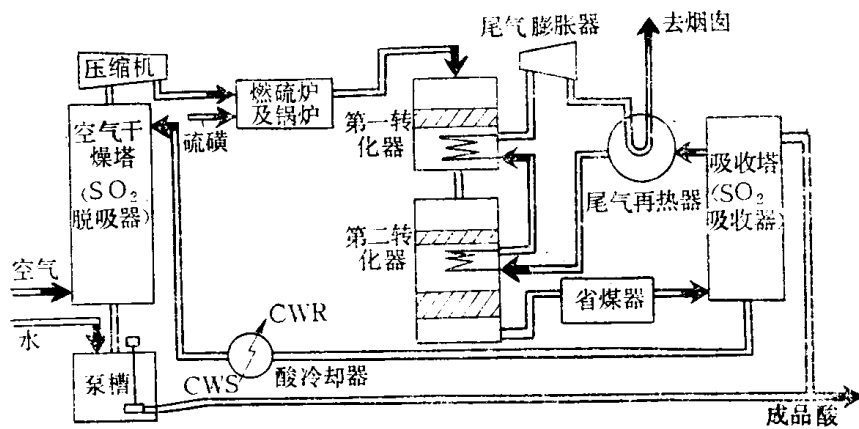


图 1 CIL加压法制酸新流程

后又被循环至转化器。经与空气接触后的干燥塔出口酸，实际上已不含 SO_2 ，故可用泵打入吸收塔，供再次吸收未转化的 SO_2 气体之用。这个流程有以下特点：

(1) 全系统只有进吸收塔酸用酸泵, 这是因为吸收塔在压力条件下操作, 故酸靠压力即可自动循环至干燥塔。

(2) 吸收塔在较低温度下 (50°C) 操作, 溶解 SO_2 的能力为常规 (110°C) 时的三倍。

(3) 吸收塔操作压力为 8 大气压, 它对 SO_2 的溶解能力约为常压时的八倍。

(4) 除干燥塔外, 所有设备均在压力下操作, 不仅改进了 SO_2 的氧化, 同时显著缩小了设备尺寸。

(5) 新流程采用再热尾气带动透平机, 它能使压缩气体所耗能量的 $2/3$ 得到回收, 因而电耗省, 只相当于常规酸厂的 50%

2. 磷石膏制酸新流程^{[3][4]}

用磷石膏代替天然石膏制造硫酸和水泥时, 除需要满足天然石膏制酸所需的一切条件外, 还应对 P_2O_5 、F 和水的含量有所限制。

为了提高工艺过程的热效率, 奥地利林芝公司在转窑的加料端增设了一台 Krupp 逆流式换热器。生料在其向下通过换热器的过程中吸收来自转窑上升的窑气中余热, 热耗可降低 $15\sim 20\%$ 。

林芝公司规定磷石膏含磷酸盐的浓度要低于 $0.5\%\text{P}_2\text{O}_5$, 氟含量要低于 $0.15\%\text{F}$, 水份含量当采用二水磷石膏时总含水为 $30\sim 40\%$, 此时需进行干燥和煅烧使呈半水物, 总含水量约 $20\sim 25\%$ 。 P_2O_5 一般存在于 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之晶格内, 当二水物转变为半水物时可以除去。林芝公司降低磷石膏中 P_2O_5 和氟含量的办法, 乃将湿的磷石膏与硫酸和硅酸混合, 通过煅烧使氟释放出来, 同时由于二水石膏晶格被破坏, 用水洗时 P_2O_5 则溶于水中而除去。

林芝公司 OSW-Krupp 流程如图 2 所示。此法将制备好的生料从换热器顶部加入, 经与窑气换热后进入一定斜度的旋窑。物料在窑内运动过程中于反应带被还原而释出 SO_2 气, 在煅烧带, 物料在 1400°C 下煅烧成熟料, 烧成的熟料再由窑卸入冷却机, 在此为空气冷却。窑气由窑出来后在换热器中与生料逆流换热, 经电除尘器而后入硫酸制造装置。出窑窑气含有 $7\sim 8\%\text{SO}_2$, 为使 SO_2 转化为 SO_3 , 需要一定的 O_2/SO_2 比值, 不足之氧借系统负压自干燥塔进口吸入空气补充。出干燥塔气体浓度 $\text{SO}_2\sim 5\%$, $\text{O}_2\sim 9\%$ 。流程中转化器虽然是单转化。但从环保出发, 林芝公司推荐双转化。产品酸浓度 $94\sim 98\%$, 水泥产品符合 DIN (德国工业标准) 1164 和 B (奥地利标准) 3310 的要求。

3. 硫铁矿焙烧流程

硫铁矿焙烧按加料方法有干法和湿法两种。鲁奇焙烧流程采用 BASF 沸腾炉, 炉型为扩大型结构, 干法加料。美国帕逊斯公司采用道尔型沸腾炉, 炉型为直筒型结构, 一般采用湿法加料 (但现在也应用于干法加料)。

鲁奇焙烧流程^[5]如图 3 所示, 单系列焙烧能力 $50\sim 1000$ 吨/天。一般采用弱氧化焙烧使硫化铁转变为氧化铁, 床层温度 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$, SO_2 浓度 $12\sim 14\%$, 矿渣残硫 (指硫化物) $0.1\sim 1\%$, 焙烧一吨含硫 48% 的硫铁矿约可副产 $1.5\sim 1.8$ 吨饱和蒸汽。

BASF 沸腾炉一向以焙烧粒径较大的块矿著称 (国内把它称之为块矿炉), 但近年来也大量应用于浮选硫精砂的焙烧。精矿焙烧强度比烧块矿时有所降低, 一般为 $6\sim 8$ 吨/米²·日。

道尔型湿法加料焙烧流程^[6]如图 4 所示, 主要应用于粒度很细的浮选精矿的沸腾焙烧。采用矿浆加料, 操作方便, 床层温度均一, 很多冶炼厂常用来进行有色金属硫化矿的选择性焙烧。日本很多硫酸厂在采用硫铁矿氧化焙烧的同时, 结合净化污酸配浆返炉技术, 解决了净化稀酸 (污水) 大量向外排放的问题。

最近, 日本冈山硫酸厂^[7], 认为干法加料比湿法优点多, 对原料矿的粒度要求不严, 可

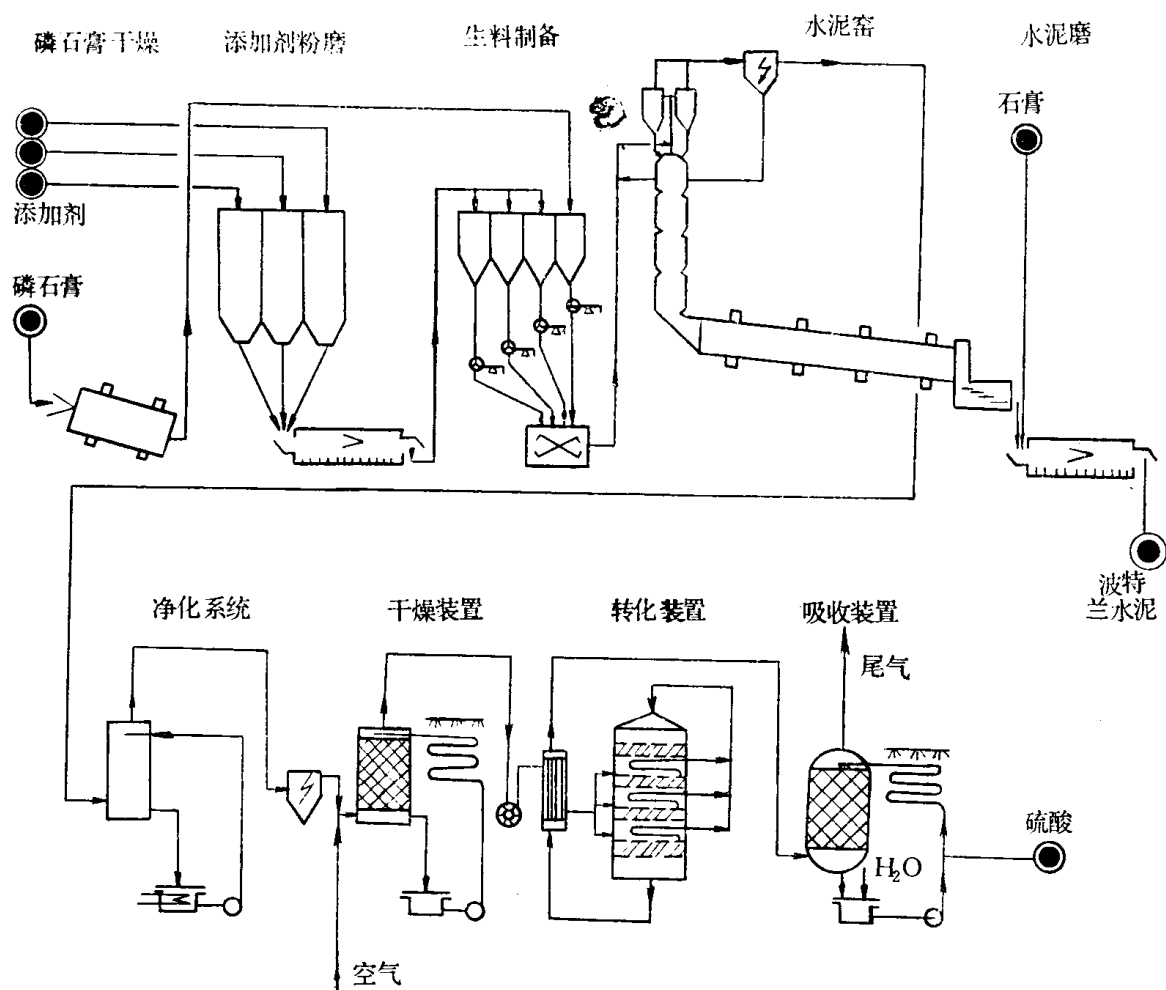


图 2 林芝化学公司OSW-Krupp磷石膏制酸流程

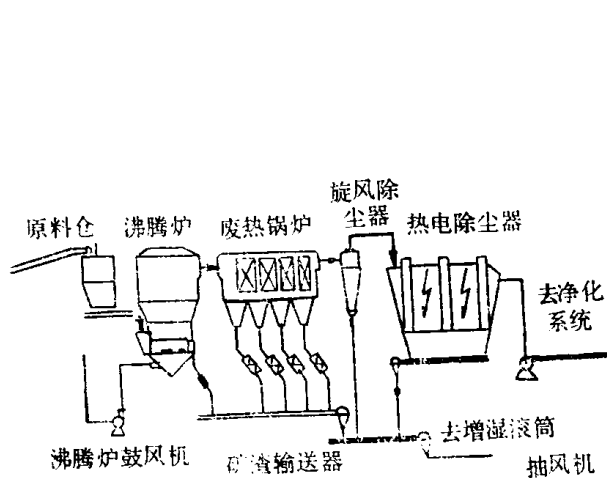


图 3 鲁奇焙烧流程

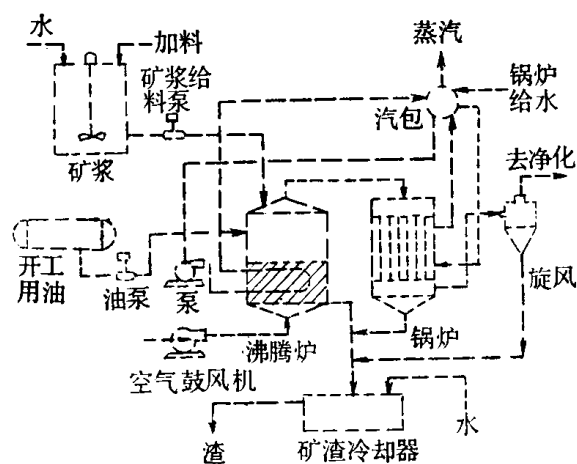


图 4 湿法加料焙烧流程

直接使用3毫米以下的开采矿；废热锅炉（包括炉内冷却管）回收的热量为湿法的1.5倍；焙烧强度高，约为湿法的三倍。例如冈山硫酸厂有二套日产1000吨的装置，其中老的一套为湿法加料流程，使用二台 $\phi 45$ 英尺的炉子，而新建系统改用干法加料，沸腾炉仅用一台 $\phi 38$ 英尺设备即可。

4. 炉气净化流程

新型净化流程均属稀酸洗的封闭操作法，炉气先在第一洗涤设备内进行绝热蒸发洗涤，热量的移走则在其后的设备内进行。新型净化流程一洗设备采用热稀酸洗，不设酸冷却器，循环酸温度高，脱砷效率好，故在其后的设备内砷荷载减轻，从而改善了冷却塔、酸冷却器（或间冷器）电除雾器的操作状况。

新流程根据移热方式的不同，大致可归纳为两类，即炉气间冷器冷却法和炉气稀酸洗冷却法。前者由鲁奇公司开发，采用低压文丘里洗涤器、间接冷凝器、电除雾器的流程^[5]（见图5）。后者如孟山都流程，采用空塔、填充塔、电除雾器流程^[8]（见图6）或帕逊斯公司的皮包得洗涤器、电除雾流程^[6]（见图7）。

酸洗冷却流程与间冷器流程不同还在于它包括一个循环酸的冷却系统。根据稀酸冷却器的冷却方法，各厂在应用上又有所不同，例如有些厂采用管壳式稀酸冷却器进行填充塔循环稀酸的冷却，有的厂以空气为冷却介质直接冷却，日本很多厂则采用真空蒸发制冷装置冷却。

采用帕逊斯流程，一般焙烧采用湿法加料，其后均不设电除尘器。皮包得洗涤器进口含尘15克/标米³以下。日本冈山厂将沉淀槽沉降下来的酸泥返回焙烧工段配浆而后用隔膜泵打入沸腾炉内，从而形成一个酸泥从沉淀槽至沸腾炉的封闭循环系统，简化了硫酸厂的废酸处理设施。污酸循环过程中积累的有害杂质，如砷等的排除，则需定期进行少量循环液的排放处理。

孟山都流程净化含氟炉气时，氟往往会腐蚀塔衬和填料，日本三井公司应用时规定净化工段引出酸中氟含量不得大于2克/升，故循环酸浓度提不高（一般3—6%，最高不超过10%），

酸量大，利用有困难，国外多数厂采用石灰中和处理，尚不是一个好办法。而鲁奇流程由于采用的设备受氟腐蚀影响较轻，故净化引出酸浓可达30—50%，进一步加工处理较方便。

5. 制酸新流程

国外新建厂的制酸流程几乎均采用中间吸收技术，具有代表性的有：孟山都制酸流程^[8]、鲁奇制酸流程^[5]和帕逊斯制酸流程^[6]，可参见图8，图9和图10。开米柯公司，日本住友公司和波兰波立密克斯公司等均采用孟山都流程。

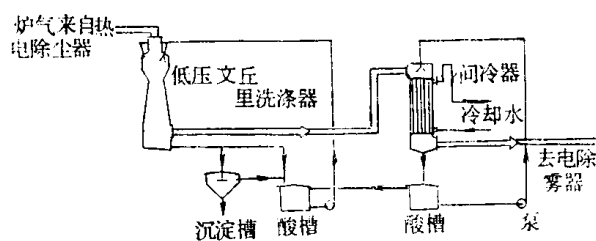


图5 鲁奇净化流程

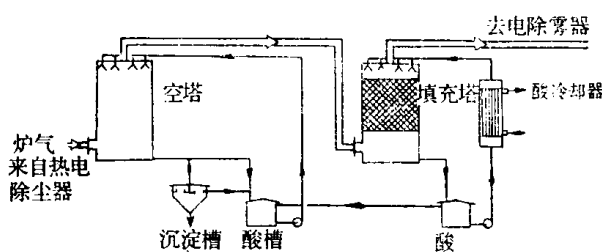


图6 孟山都净化流程

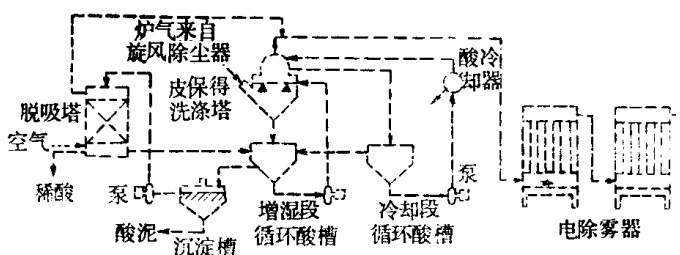
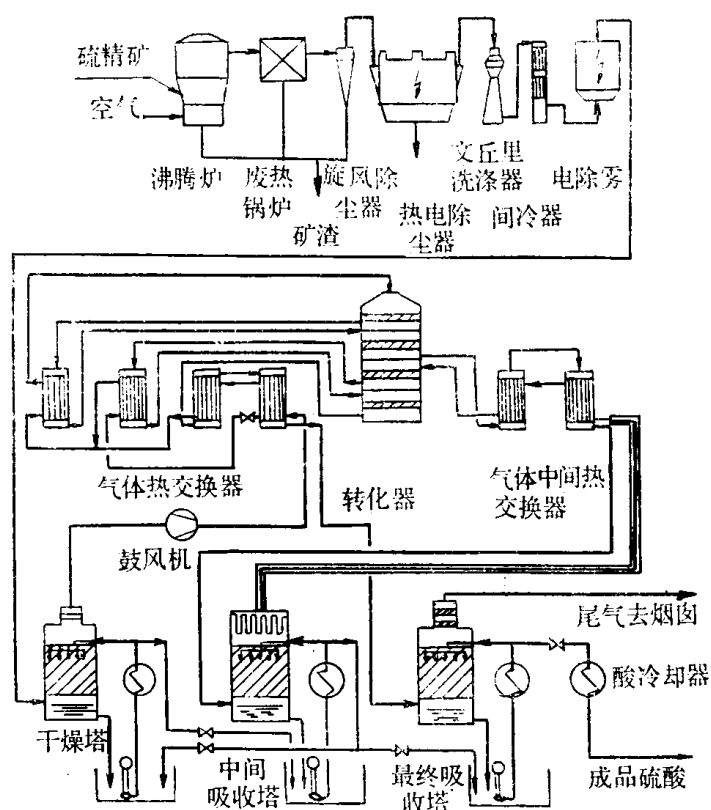
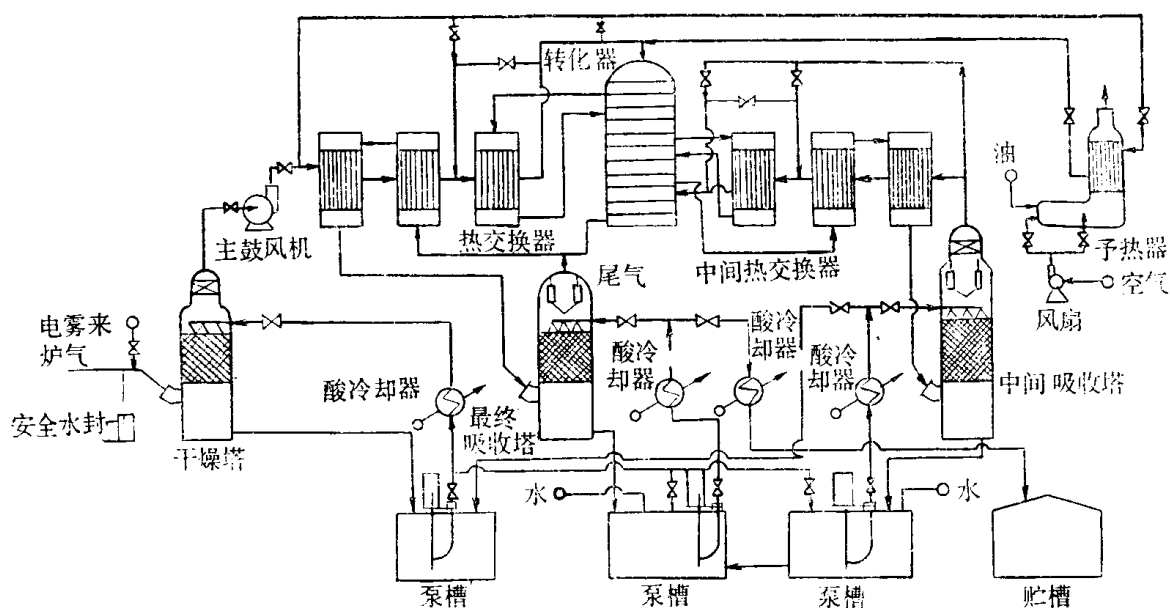


图7 帕逊斯净化流程



关于中间吸收塔在流程中的位置，也即3+1呢还是2+2的问题，有二种看法：一种是鲁奇观点，把中间吸收塔放在第二段之后，由于二段转化气温高，足以提供良好的温度差，用它预热返回转化器的气体，可以最大限度地节省换热面积（2+2流程的 Δt 约100℃，而3+1流程 Δt 仅70℃，按此估算可节省换热面积约1/3）。另一种是以孟山都公司为代表的看法，

认为3+1流程中, 气体进入中间吸收塔前, 通过三段触媒, 将会有更多的SO₃从系统中移去,

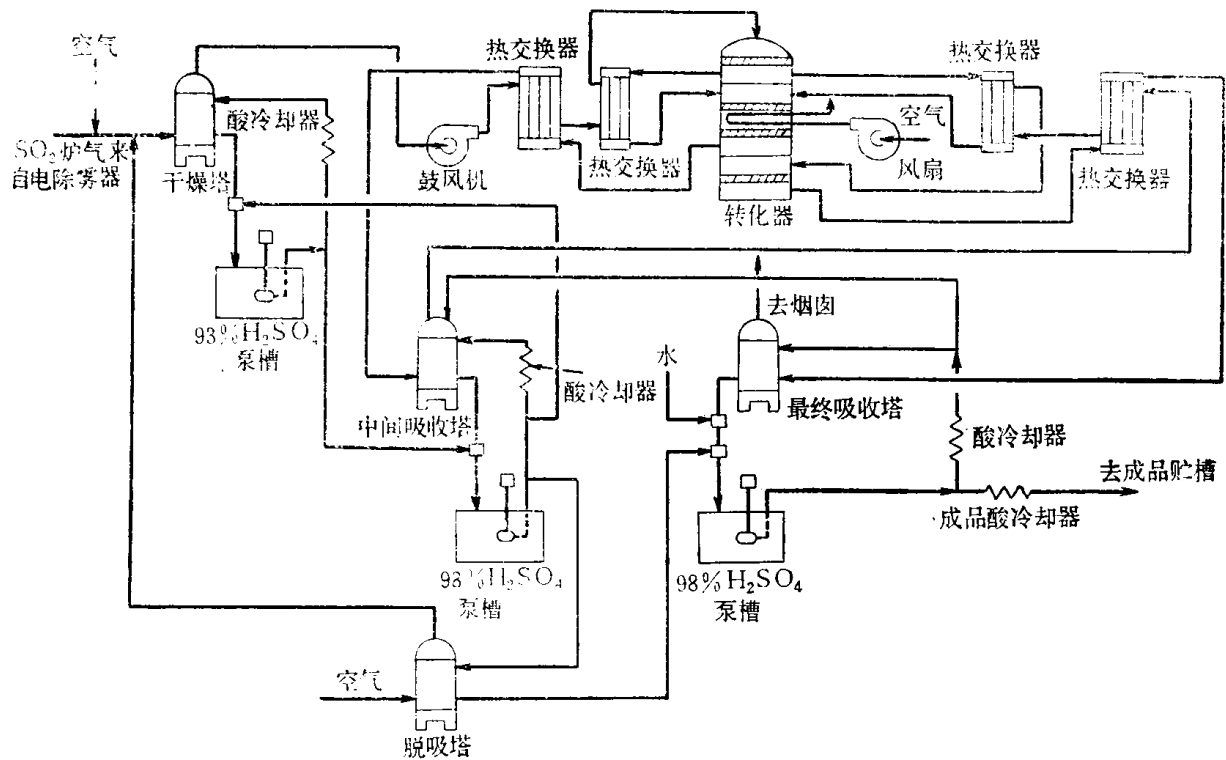


图 10 帕逊斯硫铁矿制酸流程

如果最后一段触媒气体出口温度足够低的话, 那末 3+1 流程就能得到稍高的转化率。

据日本三井公司介绍, 三井孟山都系统所以采用 3+1 式, 主要是从一次转化与二次转化气之间的隔板漏气量来考虑的。他们认为, 当一次转化气泄漏入二次转化气的量低于 5% 时, 最终转化后气体中的 SO₂ 3+1 式比 2+2 式低。故三井孟山都系统过去采取一切措施, 使转化器一转和二转间的隔板漏气量减少至 5% 以下。图 11 表示不同的转化方式其泄漏量与排放气中 SO₂ 浓度的关系。据说, 孟山都系统最近开发了一种新的焊接技术, 可以解决一二次间的隔板漏气问题, 泄漏量几乎等于零, 从而肯定 3+1 比 2+2 好。

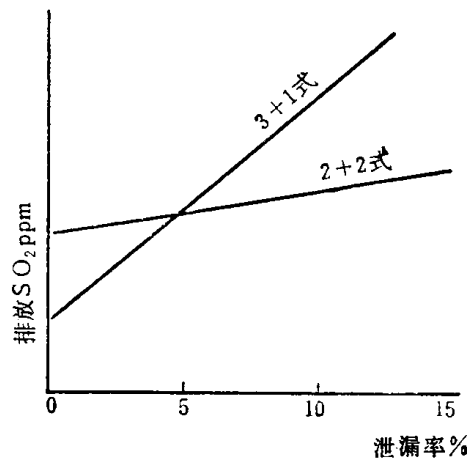


图 11

系统压力降方面, 硫铁矿制酸双吸新流程较老的单转化流程阻力有较大的增高。新流程一般触媒层耗用的压降约 1000 毫米水柱, 热交换器占 2000 毫米水柱, 干吸系统设备 1000 毫米水柱, 再加上净化设备 500 毫米水柱, 这样, 一个双吸新流程日产 1000 吨的硫酸工厂, 系统总压力降约为 4500 毫米水柱, 要求风机压头应为 4.5—5 米。

6. 预干燥一再浓缩水平衡制酸新流程^[5]

对低浓度 SO₂ 气体制酸的水平衡有问题时, 或某些地区冷却水温过高, 使净化后炉气进干燥塔温度降不下来, 破坏了系统的水平衡。鲁奇公司的对策是利用预干燥和再浓缩的水平

衡法，使系统中大量水份在预干燥塔内被吸收下来，再以稀酸形式送至再浓缩器进行蒸发，使系统中多余的水份随着尾气带到系统以外。浓缩以后的稀酸（ $\sim 70\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ）又返回预干燥塔重新吸收气体中水份，从而形成一个稀酸的预干燥一再浓缩封闭串酸循环系统。

预干燥一再浓缩流程在硫酸厂的应用如图12所示，鲁奇公司已将此流程应用于焙烧钼矿时排放出来的低浓度 SO_2 烟气（ $1.5\sim 3.5\%$ ）制酸方面，转化为三段单接触装置。

双转化流程主要用于 SO_2 浓度较高的气体，但是在冶炼烟气制酸过程中，经常遇到 SO_2 浓

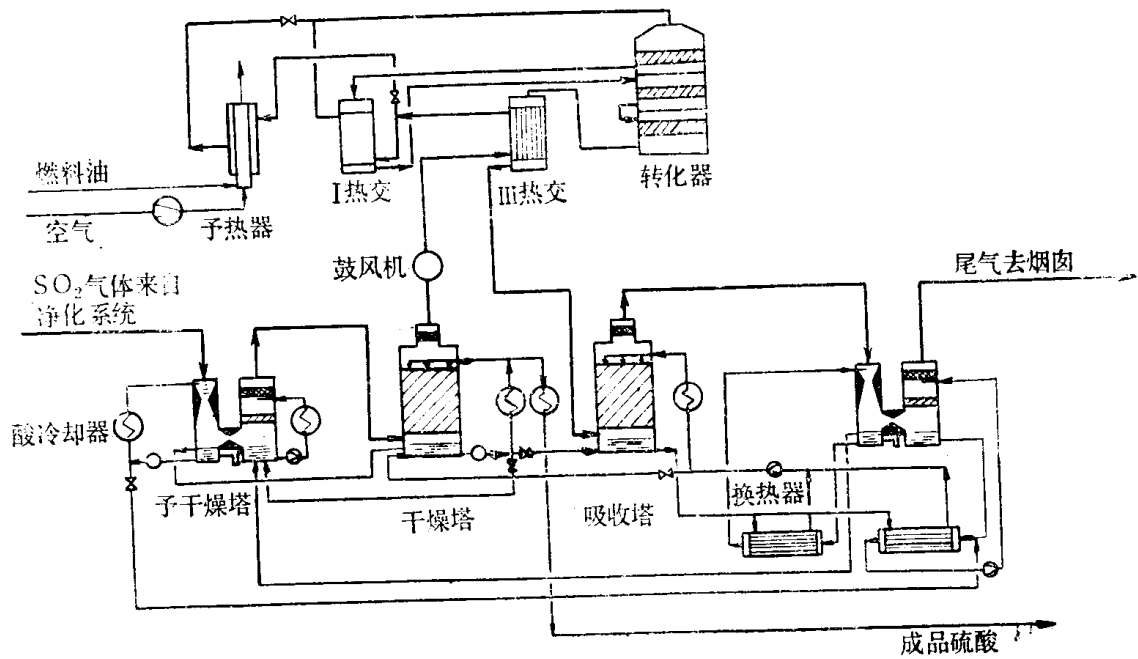


图 12 低浓度气体（钼焙烧炉气 $1.5\sim 3.5\% \text{SO}_2$ ）制酸流程

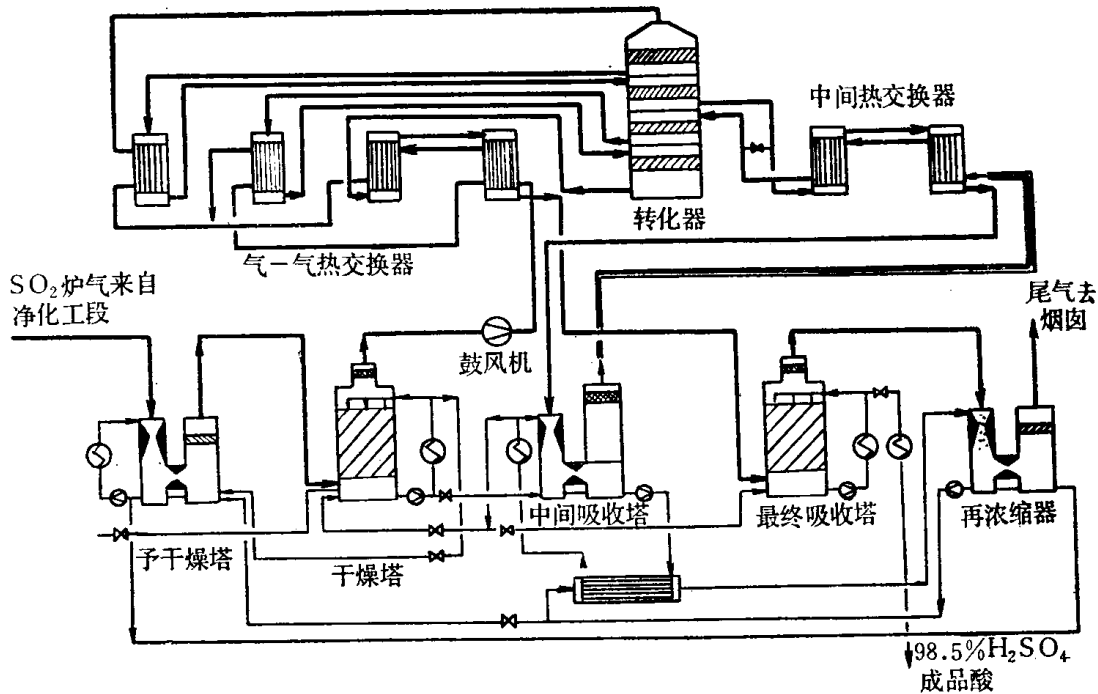


图 13 低浓度冶炼烟气双接触法制酸流程

度低于临界值之下，致使水平衡发生问题，导致酸浓达不到规定的要求，产生酸雾，不仅影响尾气排放，而且腐蚀设备。为此在双转化工厂中，按装预干燥一再浓缩装置能有效地解决这个问题。图13系双转化和预干燥一再浓缩结合在一起的冶炼厂烟气制酸新流程。

三、新技术

1. 硫磺处理技术

现代硫酸厂普遍使用液硫为原料。由于液硫在密闭系统中贮存和运输时无污染、无液损、加之操作管理方便，运输费用低，故使用量不断增加。

国外以固体硫磺为原料的工厂，为了提高焙烧效率和减少清理池子的次数，采用具有搅拌和过滤的快速熔硫技术，使所有的固体杂质呈悬浮状态。近代硫磺熔化系统中还设置了过滤器，将杂质从系统中除去，从而改善了操作环境和提高了熔硫效率。应指出的是：高速熔硫技术尽管效率较高，但只适于纯度较高的固体硫磺的熔化。如果硫磺很脏，而且有水存在时，则易产生酸性物质和表面起泡，造成蒸汽盘管腐蚀。因此国外对固体硫磺的贮存，有严格的规定，一般不宜采用露天堆场贮存。

2. 焚硫炉控制NO含量的方法^[5]

从图14可知，焚硫炉出口NO的含量和炉温、SO₂浓度有密切的关系，一般炉温为~1000℃（SO₂10.5%），NO约20毫克/标米³；当炉温达到~1600℃（SO₂18%）时，NO的含量达到最高点100毫克/标米³；当炉温再继续上升时，NO的含量反而下降；而当炉温升至2000℃（SO₂20%），NO含量等于零。

因此降低NO的方法，一是控制SO₂浓度（温度），一是使炉温高达2000℃。但这在实际生产中没有意义。鲁奇公司声称，他们研究了二段焙烧法，能在SO₂较高浓度下有效地降低NO的含量。鲁奇公司的二段焙烧法，第一段用少量空气，即在缺氧条件下（理论空气量94%），温度1700℃燃烧硫磺，此时出口炉气中硫蒸汽含量20克/标米³，入废热锅炉冷却到657~700℃，接着补充空气再进行二段焙烧，此时SO₂浓度高达18%，而NO含量小于20毫克/标米³。

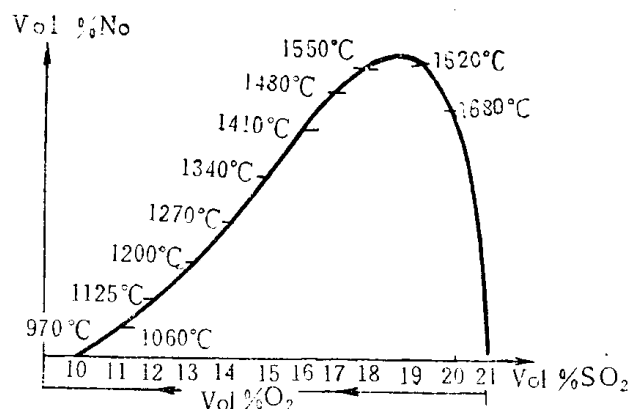


图 14 在硫磺正常燃烧情况下NO生成量与温度和SO₂浓度成比例

3. 含砷硫铁矿的焙烧

含砷硫铁矿的焙烧不能采用常规的死烧法，因为砷呈FeAsO₄形态，含有70~80%的砷残留在矿渣中，当其含量超过0.06%时，矿渣则难以利用。

鲁奇公司设计的硫酸厂，处理硫铁矿的含砷量一般不超过1%。含砷硫铁矿的焙烧方法有两种：波立登一段法和BASF二段法，后者需要两台炉子、两台锅炉、工艺流程复杂、投资大、生成的是Fe₂O₃；前者生成的是Fe₃O₄。这两种方法处理含砷硫铁矿的典型分析数据如表1。

4. 净化循环稀酸中砷、氟含量的控制