

高级 技工规划教材

无机物工艺

第二版

● 马 瑛 主编



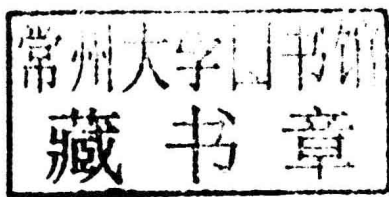
化学工业出版社

高级技工规划教材

无机物工艺

第二版

马 瑛 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《无机物工艺》第二版重点突出了在工业化大生产中应用广泛的无机产品生产过程，主要包括基本原理、影响工艺的因素、操作指标的确定、工艺流程、主要设备构造及操作要点、开停车和不正常过程的调节与一般事故的分析处理。介绍无机物生产过程的工艺计算，近年来的新工艺、新技术和新方法、工艺过程的发展趋势。

第二版对稀硝酸生产工艺流程进行了简化，重点介绍了综合法稀硝酸生产工艺流程；尿素产品生产，以气提法为主线，重点介绍高压分解、中压分解、低压分解以及吸收过程，以突出新工艺的特点。

本书从便于自学实际应用出发，以必需够用为度，加强基础理论和操作训练，提高分析解决无机工艺中实际问题的能力为目的。

本教材可供高级技工学校化工工艺和相关专业学生使用，亦可供化工企业职工培训和化工操作人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机物工艺/马瑛主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2011. 11

高级技工规划教材

ISBN 978-7-122-12316-9

I. 无… II. 马… III. 无机物-生产工艺-技工学校-教材 IV. TQ110.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 188640 号

责任编辑: 于 卉
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 林 丹
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 13 字数 310 千字 2012 年 6 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

目 录

第一章 硫酸	1
第一节 概述	1
一、硫酸的性质	1
二、硫酸的用途	2
三、硫酸的生产方法	2
第二节 硫铁矿制取二氧化硫炉气	3
一、硫铁矿焙烧的基本原理	3
二、沸腾焙烧的工艺条件	4
三、沸腾焙烧工艺流程及沸腾焙烧炉	4
第三节 炉气的净化与干燥	6
一、炉气的净化	6
二、炉气的干燥	10
第四节 二氧化硫的催化氧化	11
一、二氧化硫催化氧化的基本原理	11
二、二氧化硫氧化的工艺条件	13
三、二氧化硫催化氧化的工艺流程	15
四、二氧化硫转化器	16
五、二氧化硫氧化不正常现象产生的原因及处理方法	17
第五节 三氧化硫的吸收及尾气的处理	18
一、吸收的工艺条件	18
二、吸收工艺流程	19
三、尾气的处理	21
四、干燥吸收过程操作要点和不正常现象处理	22
思考与练习题	22
第二章 硝酸	24
第一节 概述	24
一、硝酸的性质	24
二、硝酸的用途	24
三、硝酸的生产方法	24
第二节 稀硝酸的生产	25
一、氨的接触氧化	25
二、一氧化氮的氧化	34

三、氮氧化物的吸收	35
四、硝酸尾气的处理	38
五、稀硝酸生产的工艺流程	39
第三节 浓硝酸的生产	40
一、从稀硝酸制造浓硝酸	40
二、直接合成法制浓硝酸	41
三、超共沸酸精馏制取浓硝酸	42
思考与练习题	43
第三章 尿素	44
第一节 概述	44
一、尿素的性质	44
二、尿素的用途	44
三、尿素发展简史	45
四、尿素的生产方法	45
第二节 尿素的合成	47
一、尿素合成的化学平衡	47
二、尿素合成工艺条件的确定	49
三、合成塔异常现象产生的原因及处理方法	50
第三节 未反应物的分离与回收	51
一、分离与回收未反应物的基本原理	52
二、中压分解和回收	53
三、低压分解与回收	54
四、汽提法	55
五、主要设备	57
六、中压吸收塔异常现象处理	57
第四节 尿素溶液的蒸发与造粒	57
一、尿素溶液的蒸发	57
二、尿素造粒	59
三、异常现象处理	61
四、尿素生产中废液、废气的处理	61
思考与练习题	63
第四章 硝酸铵的生产	64
第一节 概述	64
一、硝酸铵的物理化学性质	64
二、硝酸铵的用途	65
三、硝酸铵的生产方法	65
第二节 氨与硝酸中和制造硝酸铵	66
一、基本原理	66
二、中和反应工艺条件的选择	66
三、中和操作要点及不正常现象处理	67

第三节 稀硝酸铵溶液的蒸发、结晶和干燥	68
一、稀硝酸铵溶液的蒸发及工艺条件的选择	68
二、硝酸铵的结晶和干燥	68
第四节 硝酸铵生产工艺流程	69
一、常压中和三段蒸发造粒法流程	69
二、常压中和二段真空蒸发结晶法流程	70
三、加压中和无蒸发法流程	70
思考与练习题	71
第五章 磷肥的生产	72
第一节 概述	72
一、磷肥的作用	72
二、磷肥的品种及加工方法分类	72
三、生产磷肥的主要原料	73
第二节 湿法磷酸	74
一、湿法磷酸生产的基本原理	74
二、二水物法制湿法磷酸	75
三、主要技术经济指标核算	79
四、湿法磷酸的浓缩	80
第三节 酸法磷肥	82
一、普通过磷酸钙的生产	82
二、重过磷酸钙的生产	88
第四节 热法磷酸和热法磷肥	90
一、热法磷酸	90
二、热法磷肥	93
思考与练习题	95
第六章 复合肥及液体肥料	96
第一节 磷酸铵	96
一、磷酸铵的性质	96
二、生产磷酸铵的基本化学反应	97
三、转鼓氨化流程及主要设备	97
四、磷酸铵生产的操作要点	99
第二节 硝酸磷肥	100
一、硝酸磷肥生产的基本原理	100
二、硝酸磷肥生产的工艺条件	100
三、硝酸磷肥的生产方法	101
四、间接冷冻法生产硝酸磷肥的工艺流程	102
五、主要岗位操作要点	103
第三节 复混肥料	104
一、混配过程的主要化学反应	104
二、复混肥料的原料配料量计算	107

三、造粒·····	109
四、复混肥生产的工艺流程·····	110
第四节 液体肥料·····	112
一、液体氮肥·····	112
二、液体复合肥·····	113
思考与练习题·····	114
第七章 氨碱法生产纯碱 ·····	115
第一节 概述·····	115
一、纯碱的性质·····	115
二、纯碱的生产方法·····	115
三、纯碱生产品质及消耗定额·····	116
第二节 石灰石煅烧与石灰乳的制备·····	116
一、石灰石煅烧原理·····	116
二、石灰窑·····	117
三、主要操作指标·····	118
四、窑气中的二氧化碳浓度及窑气的净化·····	118
五、石灰窑物料和热量衡算·····	119
六、石灰乳的制备·····	120
七、安全操作要点·····	121
第三节 盐水的制备·····	121
一、饱和盐水的制备·····	121
二、盐水精制·····	121
三、安全操作要点·····	122
第四节 精制盐水的氨化·····	122
一、盐水氨化的基本原理·····	122
二、氨化工艺流程和工艺条件选择·····	124
三、安全操作要点·····	125
第五节 氨盐水的碳酸化·····	125
一、碳酸化过程的基本原理·····	125
二、氨盐水碳酸化过程的工艺条件分析·····	126
三、氨盐水碳酸化工艺流程及设备·····	129
四、结疤及清洗·····	130
五、碳化岗位操作要点·····	130
六、不正常现象、原因及处理办法·····	132
第六节 重碱过滤·····	132
一、操作原理·····	132
二、工艺流程·····	132
三、重碱过滤操作要点及不正常现象处理·····	133
第七节 重碱煅烧·····	134
一、重碱煅烧过程原理·····	135

二、重碱煅烧工艺流程及设备	135
三、工艺条件	137
四、湿法分解	138
五、重质纯碱的制造	138
六、蒸汽煅烧炉物料和热量衡算实例	139
七、安全操作要点	144
第八节 氨回收	144
一、母液蒸馏原理	144
二、母液蒸馏工艺流程	145
三、母液蒸馏工艺条件	145
四、淡液蒸馏	146
五、蒸氨塔物料和热量衡算实例	146
六、安全操作要点	149
第九节 氨碱法生产纯碱综述	150
一、氨碱法生产纯碱优缺点	150
二、氨碱法生产纯碱总流程	150
思考与练习题	151
第八章 联合法生产纯碱和氯化铵	152
第一节 概述	152
一、联合法发展史	152
二、联合制碱法原理	152
三、氯化铵质量标准	153
第二节 联合法工艺流程	153
一、I 过程流程	153
二、II 过程流程	154
第三节 制碱与制铵过程工艺条件	155
一、压力	155
二、温度	155
三、母液浓度	155
第四节 氯化铵结晶	156
一、冷析结晶原理	156
二、盐析结晶原理	157
三、氯化铵结晶工艺流程	157
第五节 纯碱工业发展趋势	159
一、氨碱法、联合制碱法比较	159
二、新旭法联碱工艺	159
三、由天然碱直接加工制纯碱	161
思考与练习题	161
第九章 电解法生产烧碱	162
第一节 概述	162

一、烧碱的性质和用途·····	162
二、烧碱生产方法简介·····	162
三、烧碱工业概况·····	163
第二节 电解食盐水溶液的基本原理·····	164
一、法拉第 (Faraday) 电解定律 ·····	164
二、电极反应·····	165
三、理论分解电压与槽电压·····	166
四、电能效率·····	167
第三节 隔膜法电解·····	167
一、电极与隔膜材料·····	168
二、隔膜电解槽的构造·····	171
三、隔膜法电解工艺流程·····	172
四、隔膜法电解的操作条件·····	173
第四节 离子交换膜法电解·····	175
一、电解原理 ·····	175
二、离子交换膜·····	176
三、流程及工艺条件 ·····	178
四、离子交换膜电解槽 ·····	180
第五节 固碱及氯化氢的制造·····	183
一、电解液的蒸发·····	183
二、固碱的制造 ·····	183
三、氯化氢的制备·····	185
第六节 操作技术·····	188
一、化盐操作要点·····	188
二、电解操作要点·····	188
三、蒸发操作要点·····	189
四、不正常现象处理·····	190
五、岗位安全操作注意事项·····	192
思考与练习题·····	192
参考文献 ·····	194

第一章 硫 酸

学习目标

1. 了解硫酸的性质、用途和生产方法；了解炉气净化和干燥的原理及工艺流程。
2. 掌握硫铁矿焙烧、二氧化硫催化氧化、三氧化硫吸收的基本原理、工艺条件的选择及工艺流程。
3. 理解沸腾焙烧炉、炉气洗涤器、二氧化硫转化器、吸收塔的基本结构；各工序的操作要点及不正常现象处理。

第一节 概 述

一、硫酸的性质

纯硫酸 (H_2SO_4) 是一种无色透明的油状液体，相对密度为 1.8269。工业生产的硫酸系指 SO_3 和 H_2O 以一定比例混合的溶液，而发烟硫酸则是 SO_3 和 H_2O 摩尔比大于 1 的溶液。 SO_3 蒸气压较大，暴露在空气中释放出的 SO_3 和空气中的水蒸气迅速结合凝聚成酸雾，发烟硫酸因而得名。硫酸浓度是以所含 H_2SO_4 的质量分数表示的，而发烟硫酸浓度是以所含游离 SO_3 （或总 SO_3 ）的质量分数表示的。

硫酸是最活泼的无机酸之一，具有强酸的通性，浓硫酸还具有脱水性、吸水性和氧化、磺化等性质。下面主要介绍硫酸的结晶温度、密度、沸点等性质。

1. 结晶温度

浓硫酸中结晶温度最低的是 93.3% 硫酸，结晶温度为 -38°C 。高于或低于这个浓度，结晶温度都要提高。特别应当注意，98% 硫酸结晶温度是 0.1°C ，99% 硫酸结晶温度是 5.5°C ，所以，冬季生产时要注意保温防冻，以防浓硫酸结晶，必要时调整产品浓度。

2. 硫酸的密度

硫酸水溶液的密度随着硫酸含量的增加而增大，于 98.3% 时达到最大值，过后则递减；发烟硫酸的密度也随其中游离 SO_3 的含量的增加而增大，达 62% SO_3 （游离）时为最大值，继续增加游离 SO_3 含量，则发烟硫酸的密度减小。在生产中，可以通过测定硫酸的结晶温度和密度来测定硫酸的浓度。

在常压下，硫酸水溶液的沸点是随着浓度的升高而增加的。浓度为 98.3% 的硫酸沸点最高 (338.8°C)，浓度再增加沸点反而下降，100% 时的硫酸沸点为 296.2°C 。发烟硫酸的沸点则随着游离 SO_3 的增加而下降，直到 44.7°C （液体 SO_3 的沸点）为止。

当硫酸溶液蒸发时，它的浓度不断增高，直到 98.3% 后保持恒定。此时，气、液两相组成相同，浓度不再继续升高，即 98.3% 的硫酸是一个恒沸混合物。由此可知，稀硫酸浓缩浓度最高只能达到 98.3%，不可能达到 100%。

二、硫酸的用途

硫酸的性质决定了它的用途极其广泛，在国民经济中占重要地位。

某些磷肥、氮肥和其他多元复合肥料的制造都需要大量的硫酸，如生产 1t 普通过磷酸钙就要消耗约 310kg 的硫酸。在冶金工业中，如钢材加工及其成品的酸洗，有色冶金工业中炼铝、炼铜、炼锌也需要大量的硫酸。对于基本化学工业来说，硫酸是生产各种酸类和盐类的原料；在有机化学工业方面，它是塑料、人造纤维、有机染料生产中不可缺少的原料之一。在国防工业中，浓硫酸和浓硝酸的混合物用于制取硝化甘油、硝化纤维、三硝基甲苯等炸药。原子能工业及火箭工业也大量使用硫酸。此外，农药、除草剂、石油炼制、制革、制药、印染等工业都使用大量的硫酸。

三、硫酸的生产方法

硫酸的工业生产基本上有两种方法，即亚硝基法和接触法。亚硝基法中又可分为铅室法和塔式法。因亚硝基法存在诸多不足，已全部被接触法所取代。

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。但从化学途径看，不同原料的制酸过程基本上是相同的。

硫酸是三氧化硫和水化合后的产物，即：



水很容易获得，而获得 SO_3 较难，因此制取 SO_3 是制酸的关键。

硫黄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，接触法制造硫酸的过程由式(1-1)、式(1-2)、式(1-3)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，故称之为焙烧工序。

第二，将含二氧化硫和氧的气体催化转化为三氧化硫，称之为转化工序。

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，称之为吸收工序。

不论采用何种原料、何种工艺和设备，以上三个工序是必不可少的。除此之外工业上实现硫酸生产还需要其他辅助工序。

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。最初得到的二氧化硫气体包含有矿尘和气体杂质等，为避免堵塞管道设备和引起催化剂中毒，要求在转化前对二氧化硫原料气进行净化处理。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，生产中排出的含有害物的废水、废气、废渣等需要处理后才能排放，因而还需要相应的处理装置。总之，除三个基本工序之外，再加上原料的贮存与加工、二氧化硫原料气的净化、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。

生产硫酸的原料种类不同决定了生产工序和辅助工序的多少不同。

硫化氢制酸，是一典型的无辅助工序的生产过程，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。

硫黄制酸，如使用高纯度硫黄作为原料，整个制酸过程可以简化到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、气体杂质等，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。前述的原料加工、焙烧、净化、催化转化、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，可举一反三了解其他原料的制酸过程。而且，由于我国硫酸工业原料以硫铁矿为主，故本教材着重阐述硫铁矿制酸。

第二节 硫铁矿制取二氧化硫炉气

一、硫铁矿焙烧的基本原理

1. 焙烧反应

硫铁矿的焙烧反应过程可分为两步进行。

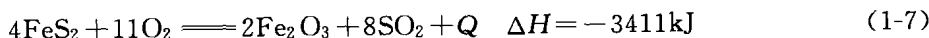
首先，在大约 900℃ 的高温下，硫铁矿受热分解为硫化亚铁 (FeS) 和单质硫：



其次，分解物中的硫燃烧，生产二氧化硫；硫化亚铁氧化为三氧化二铁和二氧化硫。



综合反应式(1-4)~式(1-6)，硫铁矿焙烧过程的总反应方程式为：



在硫铁矿焙烧过程中，除上述反应外，当空气量不足，氧浓度低时，还有生产 Fe_3O_4 的反应：



此外，在 Fe_2O_3 催化剂作用下还有下述反应。

- ① 少量 SO_2 氧化为 SO_3 。
- ② 硫铁矿中钙、镁碳酸盐分解生成的氧化物再与 SO_3 反应生成相应的硫酸盐。
- ③ 砷、硒氧化成气态氧化物，氟生成氟化物。

2. 焙烧速率

硫铁矿的焙烧是气-固相非催化反应，反应在两相的接触面上进行。焙烧炉的生产能力由硫铁矿的焙烧速度决定。焙烧速率不仅和化学反应速率有关，还与传热和传质有关。

硫铁矿的焙烧反应过程由一系列依次进行和并列进行的步骤组成。首先是 FeS_2 的分解，然后是氧向硫铁矿表面的扩散。氧与硫化铁反应产生二氧化硫，由表面向气体中扩散。表面上除了 FeS 与 O_2 的反应，还进行着硫黄蒸气向外扩散和氧与硫的反应。

在实际生产中，硫铁矿焙烧属氧扩散控制。反应总速率主要由反应温度、颗粒粒度、气

固相相对运动速率、气固相接触面积等决定。

提高焙烧速率的主要途径为：

- ① 提高焙烧温度；
- ② 减小程度；
- ③ 增加空气与矿粒的相对运动，采用沸腾焙烧；
- ④ 提高入炉空气氧体积分数，通常只用空气焙烧即可。

二、沸腾焙烧的工艺条件

沸腾焙烧工艺条件主要是控制沸腾层温度、炉气中 SO_2 的浓度、炉底压力。控制沸腾层的温度对保证沸腾焙烧正常操作尤其重要。

1. 沸腾层温度

沸腾层温度一般控制在 $850\sim 950^\circ\text{C}$ ，影响温度的主要因素是投矿量、矿料的含硫量以及空气加入量。为使沸腾层温度保持稳定，应使投矿量、矿料的含硫量以及空气加入量尽量固定不变。矿料的含硫量一般变化不大。通过调节空气加入量来改变温度，会影响炉气中 SO_2 的浓度，也会造成沸腾层气体速率的变化，进而影响炉底压力。故常用调节投矿量来控制沸腾层温度，当然投矿量的变化会使炉气中 SO_2 浓度和焙烧强度有相应的变化。另外，沸腾层温度受到烧渣熔点的限制，对于含铅或含二氧化硅杂质多的矿料，沸腾层温度应适当控制低些。

2. 炉气中二氧化硫的浓度

空气加入量一定时，提高炉气中 SO_2 的浓度可以降低 SO_3 的浓度。 SO_3 浓度的降低对净化工序的正常操作和提高设备能力是有利的。而 SO_2 浓度增大，空气过剩量就减少，造成烧渣中残硫量增加，这是不利的。故炉气中 SO_2 浓度一般控制在 $10\%\sim 14\%$ 之间为宜。

实际生产中观察烧渣的颜色有助于判断空气过剩量的大小。当空气过剩量大时，烧渣呈红棕色；反之，因有四氧化三铁生成，烧渣呈棕黑色。控制空气过剩量就可使炉气中 SO_2 浓度保持在一定范围内。

3. 炉底压力

炉底压力（表压）一般在 $8.8\sim 11.8\text{kPa}$ 之间。炉底压力应尽量维持稳定，压力波动会直接影响空气加入量，随后沸腾层温度也会波动，一般用连续均匀排渣来控制炉底压力稳定。影响炉底压力的因素有：沸腾层高度、矿料密度、矿料平均粒度等。矿料平均粒度大时，炉底压力会升高，反之亦然。投矿量较少时也会引起炉底压力的变化，此时应特别注意维持炉底压力的稳定。当炉内负压大时，炉底压力容易升高，会影响正常排渣，此时不宜随便开大风量，而应采用减少系统抽气量的方法降低炉内负压。

三、沸腾焙烧工艺流程及沸腾焙烧炉

1. 工艺流程

沸腾焙烧工艺流程如图 1-1 所示。矿料先由皮带输送机送到加料贮斗，经圆盘加料器连续加料。矿料从加料口均匀地加入沸腾炉，鼓风机将空气鼓入沸腾炉下部的空气室，炉内进行焙烧反应。焙烧生成的炉气出沸腾炉后先到废热锅炉，炉气在废热锅炉内降温（利用炉气的热量产生蒸汽），同时除去一部分矿尘。炉气出废热锅炉再进入旋风除尘器，在此除去大部分矿尘进入电除尘器，经过废热锅炉、旋风除尘器、电除尘器多次除尘，使炉气（标准状态）中矿尘含量降到 $0.2\sim 0.5\text{g}/\text{m}^3$ ，最后送净化工序进行净化。沸腾炉的烧渣和上述除去

的矿尘均由埋刮板机送到渣尘贮斗，再由运渣车运走。

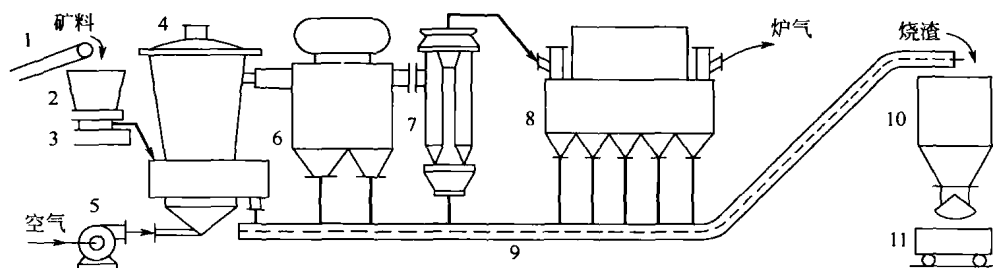


图 1-1 沸腾焙烧工艺流程

1—皮带运输机；2—加料贮斗；3—圆盘加料器；4—沸腾焙烧炉；5—鼓风机；6—废热锅炉；7—旋风除尘器；8—电除尘器；9—埋刮板机；10—渣尘贮斗；11—运渣车

2. 沸腾焙烧炉

沸腾炉的炉体为钢壳，内衬耐火砖，如图 1-2 所示。炉内空间可分为空气室、沸腾层、上部燃烧空间三部分。

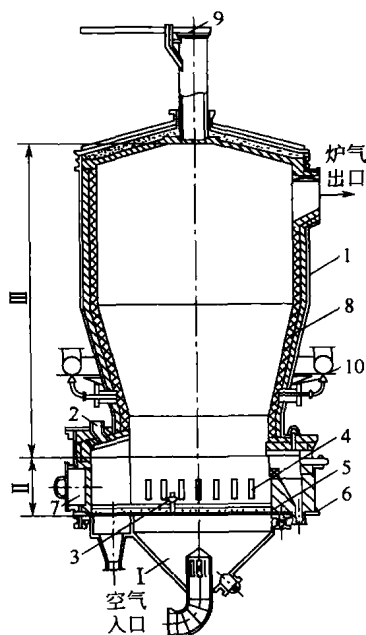


图 1-2 沸腾焙烧炉

1—炉壳；2—加料口；3—风帽；4—冷却器；5—空气分布板；6—卸渣口；7—人门；8—耐热材料；9—放空阀；10—二次空气进口；I—空气室；II—沸腾层；III—上部燃烧空间

空气室也称为风室。鼓风机将空气鼓入炉内先经空气室，为使空气能均匀经过气体分布板进入沸腾层，空气室一般做成锥形。气体分布板为钢制花板（板上圆孔内插入风帽），其作用是使空气均匀分布并有足够的流体阻力，有利于沸腾层的操作稳定。风帽的作用是使空气均匀喷入炉膛，保证炉截面上没有任何“死角”，同时也防止矿粒从板上漏入空气室。

沸腾层是矿料焙烧的主要空间，炉内温度以此处为最高，为防止温度过高而使矿料熔结，在沸腾层设有冷却装置来控制温度和回收热量。沸腾层的高度一般以矿渣溢流口高度为准。上部燃烧空间的直径比沸腾层有所扩大，在此加入二次空气，使被吹起的矿料细粒在此

空间内得到充分燃烧,以确保一定的烧出率,同时降低气体流速,以减少吹出的矿尘量,减少炉气除尘的负荷。

随着流态化技术在硫酸工业中的应用,焙烧炉的发展经历了由固定型块矿炉、机械炉,到现在全部使用沸腾炉。焙烧硫铁矿的沸腾炉有多重形式:直筒型、扩散型和锥床型等,我国主要采用扩散型。

第三节 炉气的净化与干燥

一、炉气的净化

硫铁矿经过焙烧得到的炉气中,除含有转化工序所需要的有用气体 SO_2 和 O_2 以及惰性气体 N_2 之外,还含有三氧化硫、水分、三氧化二砷、二氧化硒、氟化物及矿尘等,它们均为有害物质,在进入转化工序之前必须除去。

炉气中的矿尘不仅会堵塞设备与管道,而且会沉积覆盖在后序工序的催化剂外表面上影响它的活性。砷和硒则是催化剂的毒物;炉气中的水分及三氧化硫极易形成酸雾,不仅对设备产生严重腐蚀,而且很难被吸收除去。因此,在炉气送去转化之前,必须先对炉气进行净化,达到下述净化指标。

砷	$<0.001\text{g}/\text{m}^3$	尘	$<0.005\text{g}/\text{m}^3$
水分	$<0.1\text{g}/\text{m}^3$	氟	$<0.001\text{g}/\text{m}^3$
酸雾	$<0.03\text{g}/\text{m}^3$		

1. 矿尘的清除

工业上对炉气矿尘的清除,依尘粒大小可相应采取不同的净化方法。对于尘粒较大的($10\mu\text{m}$ 以上)可采用自由沉降室或旋风分离器等机械除尘设备;对于尘粒较小的($0.1\sim 10\mu\text{m}$)可采用电除尘器;对于更小颗粒的矿尘($0.05\mu\text{m}$ 以下)可采用液相洗涤法。

(1) 旋风除尘器 利用离心力除尘的设备称为旋风除尘器。旋风除尘器是一种结构简单、操作可靠、造价低廉、管理方便的初级除尘设备。一般可使 $80\%\sim 90\%$ 的矿尘得到分离,但当矿尘的粒度小到一定程度时,它的分离效率就迅速下降。因为旋风除尘是利用离心力的作用而将矿尘与炉气分开的,因此,离心力越大,分离效果越好。即除尘效率是随着进口速率的增加而增大的,但风速过大会增大阻力,同时会造成涡流而使除尘效率下降,生产中风速一般控制在 $16\sim 24\text{m}/\text{s}$ 较为适宜。旋风除尘器的形式见图 1-3。

硫酸工业用的旋风除尘器在负压下操作,因此应注意气密性,防止漏入空气后降低效率。旋风除尘器对 $10\mu\text{m}$ 以下的矿尘脱除效率很低,故多用于炉气的初级除尘。

(2) 电除尘器 硫酸生产中,广泛采用电除尘器清除炉气中的细矿尘。电除尘器的特点是除尘效率高,一般为 $95\%\sim 99\%$,最高可达 99.9% ,炉气(标准状态)矿尘含量可降至 $0.2\text{g}/\text{m}^3$ 以下,能除去粒度在 $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 的矿尘;设备生产能力的范围较大,同时流体阻力较小。

电除尘器的结构如图 1-4 所示。电除尘器主要由两部分组成:一部分是除尘室,主要有阳极板、电晕线、振打机构、外壳和排灰系统;另一部分是高压供电设备,用它将 220V 或 380V 的交流电变为 $50\sim 90\text{kV}$ 的直流电,送到除尘室的电极上。

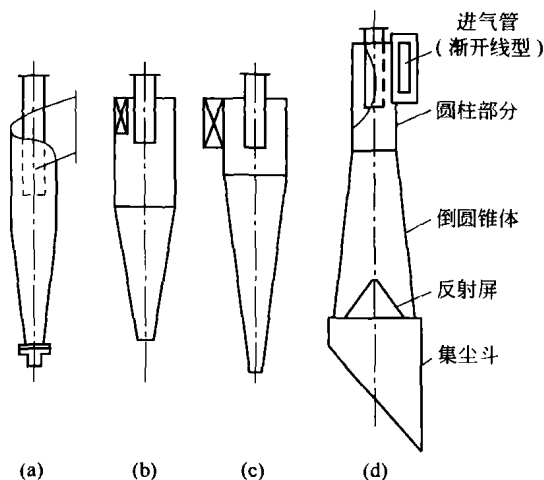


图 1-3 常用的旋风除尘器

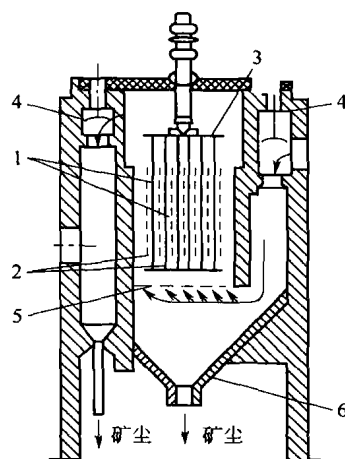


图 1-4 电除尘器

1—沉淀极；2—电晕极；3—悬挂电晕极的架子；4—气体进出口的闸门；5—气体分布板；6—矿尘贮斗

电除尘器是利用不均匀的高压电场将炉气中的微粒除去的。器中的电晕电极接高压直流电成为负极，沉淀电极接地成为正极，两极间距离约为 125~150mm。电晕电极的直径较小，一般为 1.5~2.5mm 的细丝。在两极间通入 50~90kV 的高压直流电，形成不均匀高压电场，在电晕电极上电场强度特别大使导线上产生电晕放电，处在电晕电极线周围的气体在高场强度的作用下发生电离，带负电的离子充满整个电场的有效空间。带负电的离子在电场的作用下，从电晕电极向沉淀电极移动，与粉尘相遇时，粉尘颗粒将其吸附从而带电，带电的粉尘在电场的作用下移向沉淀电极，在沉淀电极放电，使粉尘成为中性并沉积在沉淀电极上，经振动后坠落在收尘斗中而被消除。

2. 砷和硒的清除

焙烧后产生 As_2O_3 和 SeO_2 ，当温度下降时，它们在气体中的饱和含量迅速下降，因此可采用水或稀硫酸来降温洗涤炉气。当温度降至 50℃ 时，气体中的砷、硒氧化物已降至规定指标以下。凝固成固相的砷、硒氧化物一部分被洗涤液带走，其余呈固体微粒悬浮在气相中成为酸雾冷凝中心。

3. 酸雾的形成与清除

炉气净化时，由于采用硫酸溶液或水洗涤炉气，洗涤液中有相当数量的水蒸气进入气相，使炉气中的水蒸气含量增加。当水蒸气与炉气中的三氧化硫接触时，则可生成硫酸蒸气。当温度降到一定程度，硫酸蒸气就会达到饱和，直至过饱和。当过饱和度等于或大于过饱和度的临界值时，硫酸蒸气就会在气相中冷凝，形成在气相中悬浮的微小液滴，称之为酸雾。

实践证明，气体的冷却速率越快，蒸气的过饱和度越高，越易形成酸雾。为防止酸雾形成，必须控制一定的冷却速率，使整个过程硫酸蒸气的过饱和度低于临界值。当用水或稀酸洗涤炉气时，由于炉气温度迅速降低，形成酸雾是不可避免的。

酸雾的清除通常采用电除雾器来完成。电除雾器的除雾效率与酸雾微粒的直径有关。直径越大，除雾效率越高。实际生产中采取逐级增大酸雾粒径逐级分离的方法，以提高除雾效

率。增大酸雾粒径，一是逐级降低洗涤酸浓度，使气体中水蒸气含量增大，酸雾吸收水分被稀释，使粒径增大；二是气体被逐级冷却，酸雾同时也被冷却，气体中水蒸气在酸雾微粒表面冷凝而增大粒径。

此外，为了提高除雾效率，还可采取增加电除雾器的段数在两级电除雾器中间设置增湿塔、降低气体在电除雾器的流速等措施。

4. 炉气净化的工艺流程

以硫铁矿为原料的接触法制酸装置的炉气净化流程有许多种。20 世纪 50 年代以前，使用机械炉焙烧制气时，国内外普遍采用鲁奇酸洗流程，为了与后来发展的各种净化流程区别，称其为“标准酸洗流程”。随着沸腾焙烧的应用，入炉矿料粒径小、水分含量大，炉气中三氧化硫含量降低，湿含量及矿尘杂质含量增加，而干式除尘系统的效率未能相应提高，大量矿尘及杂质进入净化系统，使净化系统无法维持原来的工艺条件。20 世纪 50 年代后期和 60 年代初期，国内外采用了水洗净化流程。有些工厂将原塔式酸洗改为塔式水洗。当时，开发采用了一些体积小、效率高的洗涤设备（如文氏管）取代了庞大的塔设备，从而出现了多种水洗净化流程。但由于水洗流程有大量污水排放，造成严重的环境污染，随着 20 世纪 70 年代对环境保护的强调，炉气湿法净化朝着封闭型稀酸洗涤方向转变。水洗流程，特别是一次通过式（即用大量水）的水洗流程已经淘汰。在国外，新兴的高效动力波净化工艺，已在制酸工业中应用。

（1）酸洗流程 比较典型的酸洗流程有标准酸洗流程、“两塔两电”酸洗流程、“两塔一器两电”酸洗流程及“文泡冷电”酸洗流程。此处着重介绍相对先进的“文泡冷电”酸洗流程。

“文泡冷电”酸洗流程是我国自行设计将水洗改为酸洗的净化流程，此流程如图 1-5 所示。

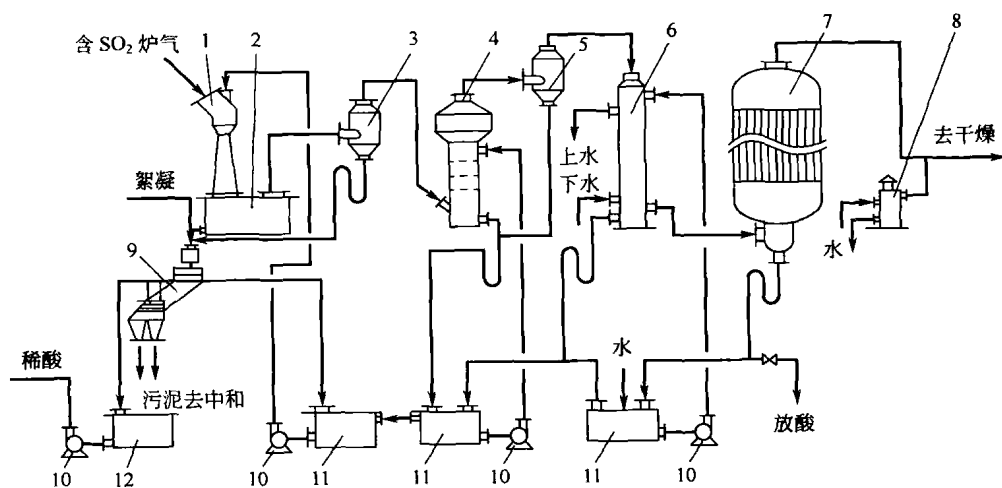


图 1-5 “文泡冷电”酸洗流程

1—文氏管；2—文氏管受槽；3,5—复挡除沫器；4—泡沫塔；6—间接冷却塔；
7—电除雾器；8—安全水封；9—斜板沉降槽；10—泵；11—循环槽；12—稀酸槽

由焙烧工序来的 SO_2 炉气，首先进入文丘里洗涤器 1（文氏管），用 15%~20% 的稀酸进行第一级洗涤，洗涤后的气体经复挡除沫器 3 除沫后进入泡沫塔 4，用 1%~3% 的稀酸进行第二级洗涤。经两级稀酸洗之后，矿尘、杂质被除去，炉气中部分 As_2O_3 、 SeO_2 凝固为