

# 硫酸生产加工与设备

## 安装新工艺新技术及生产 过程分析质量检测新标准

### 实用手册

主编：王志翔



吉林音像出版社

# 第十一章 蓄电池硫酸和试剂硫酸的制造新工艺新技术

蓄电池硫酸和试剂硫酸都是具有专门用途的硫酸,多是将工业硫酸进行再加工而成。其中蓄电池硫酸用量较大,且与硫酸生产的关系较密切,一般在硫酸厂中生产;而试剂硫酸则用量相对较小,通常多是在专业性工厂或独立的生产系统中,用工业硫酸为原料进行提纯。下面分别介绍其制造方法。

## 第一节 蓄电池硫酸的制造

各类机动车、船舶和矿山常用的铅蓄电池中需用稀硫酸作为电解质,稀硫酸的浓度为25%~35%。但根据硫酸生产和运输的要求,蓄电池硫酸浓度按国家标准(GB 4554—84)分为 $\geq 92\%$ 或 $\geq 60\%$ 两种,使用时再由用户用蒸馏水稀释至所需浓度。为了运输及贮存方便,国内目前生产的蓄电池硫酸主要是浓度不低于92%的产品。蓄电池硫酸的通常生产方法有工业硫酸精制法和三氧化硫吸收法两种。

### 一、工业硫酸精制法

工业硫酸精制法是一种间歇式生产方法。采用这种方法生产蓄电池硫酸时首先要求原料酸(98% $\text{H}_2\text{SO}_4$ )达到或优于工业硫酸国家标准(GB 534—89)一等品的要求。为此,对于采用两转两吸流程的硫酸厂,应采用第二吸收塔的成品酸作原料酸,对于一转一吸流程生产的硫酸,则可取经过澄清一段时间后的贮罐成品酸作为原料酸。原料硫酸一般通过以下步骤进行净化。

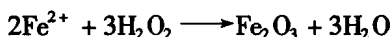
#### (一)脱除二氧化硫

将浓度为98%的工业硫酸送入一反应槽中,以罗茨鼓风机或空气压缩机通入经过干式过滤器净化的清洁空气。在过滤器内填充玻璃纤维或合成纤维等过滤层以清除空气中可能存在的微尘和自鼓风机或压缩机带出的润滑油雾沫;或将空气通过液下水洗后再经干式过滤。净化的空气流以鼓泡形式均匀地通过反应槽内的硫酸液层,以脱除酸中溶解的 $\text{SO}_2$ 。通空气的时间则根据原料酸量及酸中 $\text{SO}_2$ 的溶解量而定。提高酸温,可降低 $\text{SO}_2$ 的溶解度。因此,冬季时可在酸中加入蒸馏水或经过离子交换树脂处理的纯水,借硫酸稀释热将其温度提高,以缩短空气通入时间,但加水时必须利用压缩空气的搅拌作用使与硫酸混和均匀,注意水的加入量不得超过产品的浓度规定。空气的通入量与原料酸的 $\text{SO}_2$ 含量有关,有的厂用第二吸收塔酸为

原料酸,在常温下通气量为  $6\text{m}^3(\text{空气})/\text{m}^3(\text{H}_2\text{SO}_4)$  时,酸中的  $\text{SO}_2$  含量不超过  $0.0021\%$ ,优于蓄电池硫酸一级品标准的要求 ( $\leq 0.004\%$ )。

## (二)降低铁及还原物质的含量

在一级品工业硫酸中,按国家标准铁含量极限为  $0.01\%$ ,这主要是设备和管线腐蚀而产生的铁化合物,生产蓄电池硫酸时必须将它净化至符合产品规格。通常采用过氧化氢为氧化剂,使  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成氧化铁而沉淀下来,其反应为

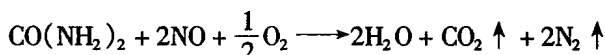
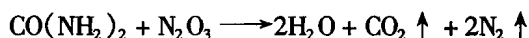


当采用含  $\text{Fe}^{2+}$  量为  $0.0052\%$  的二吸塔酸为原料酸,加入  $30\text{mg}/\text{kg}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  进行反应并经过滤后,滤液中的  $\text{Fe}^{2+}$  含量为  $0.0034\%$ ,优于蓄电池硫酸一级品的要求 ( $\leq 0.005\%$ )。

用过氧化氢净化工业硫酸的另一目的,是将酸中所含的可使高锰酸钾还原的各种物质氧化,故其用量需超过使  $\text{Fe}^{2+}$  氧化的理论量。用  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂的优点是,它将杂质氧化后本身还原为  $\text{H}_2\text{O}$ ,对产品不产生污染。

## (三)降低氮氧化物含量

工业硫酸中的氮氧化物主要来自硫磺制酸的焚硫炉,当炉温高于  $1000^\circ\text{C}$  时,炉气中的氮和氧反应而成氮氧化物。使用含硝态氮过高的水作为工艺水时,也使成品酸中氮氧化物超标。如原料硫酸中氮氧化物含量超过一定值时,则需加入尿素(溶液)净化,尿素与氮氧化物发生以下反应:



为了避免干扰,一般在硫酸中先加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,反应一段时间后再加尿素溶液。由于有压力的空气流通入原料硫酸时能起到搅拌作用,也有一定的氧化效果,因而可以在加净化剂的同时通入空气以促进混合,强化反应,并脱除由于净化剂作用所生产成的各种气体。亦可先吹净  $\text{SO}_2$  再加入净化剂,但空气过量会因带入水分而使酸稀释,并浪费动力。

## (四)过滤或澄清

将工业硫酸通过以上处理后,除  $\text{SO}_2$  及分解为  $\text{CO}_2$  与  $\text{N}_2$  的气体杂质自硫酸中逸出外,一部分杂质成为酸不溶物而沉淀,必须通过过滤或澄清除去。过滤浓硫酸可用耐腐蚀的微孔素烧瓷管或玻璃纤维毡为过滤材料进行真空抽滤;亦可用细度为  $60 \sim 80$  目的粒状滤料进行恒压过滤,此时当过滤速度为  $0.5\text{L}/\text{min}$  时,滤出的硫酸透明度为  $190\text{mm}$ 。

除过滤外,尚可用澄清的方法将硫酸与固体杂质分离,即将经过净化处理的工业硫酸静置一段时间后,待其中悬浮物充分沉淀,留在上部的则为清净硫酸。

将过滤或澄清得到的硫酸取样分析,如符合标准时则将其放入有耐酸砖衬里的槽内,加蒸馏水稀释至较标准稍高的浓度 ( $92.3\% \sim 92.5\% \text{H}_2\text{SO}_4$ ),即为蓄电池硫酸产品。

由于工业硫酸中的杂质含量根据硫酸厂所用原料、水质及操作条件而不同,因此,在生产蓄电池硫酸前应将准备用作原料的工业硫酸进行分析,并参照上述方法先在试验室内进行净

化试验,待试验得出的产品合格后,再放大为工业生产。

## 二、三氧化硫吸收法

三氧化硫吸收法是一种连续式生产方法,适用于三氧化硫和吸收酸都比较纯净,而蓄电池硫酸生产规模又较大的情况。根据三氧化硫和吸收酸的纯度不同,又可分为三氧化硫吸收酸净化法与二氧化硫直接吸收法。

### (一)三氧化硫吸收酸净化法

三氧化硫吸收酸净化法的流程如图 11-1 所示。比较纯净的  $\text{SO}_3$  气体进入吸收塔(1),用比较纯净的 98% 硫酸进行吸收,出塔酸经冷却器(2)、循环槽(3)及酸泵(4)而构成酸的循环系统。在循环槽中加入蒸馏水或纯水以保持循环酸的浓度不变,不可加入干燥塔的酸来调节浓度。

根据蓄电池硫酸的产量要求,将一部分循环酸连续导入蓄电池硫酸精制槽(5),在此处通入经过净化的空气以脱除微量  $\text{SO}_2$  并加入蒸馏水或纯水将浓硫酸稀释至蓄电池硫酸浓度,再用泵(6)送往贮槽或供应用户。在平时多出的部分吸收酸或在蓄电池硫酸减产或停产时,均可由塔的循环酸泵输出优级品 98% 硫酸作为产品。连续法生产蓄电池硫酸装置的所有设备及管线均由不影响产品纯度的材料制造。如果按此流程得不到合格的蓄电池硫酸产品时,则可根据杂质情况在精制槽中注入净化剂如  $\text{H}_2\text{O}_2$  或尿素溶液进行净化。

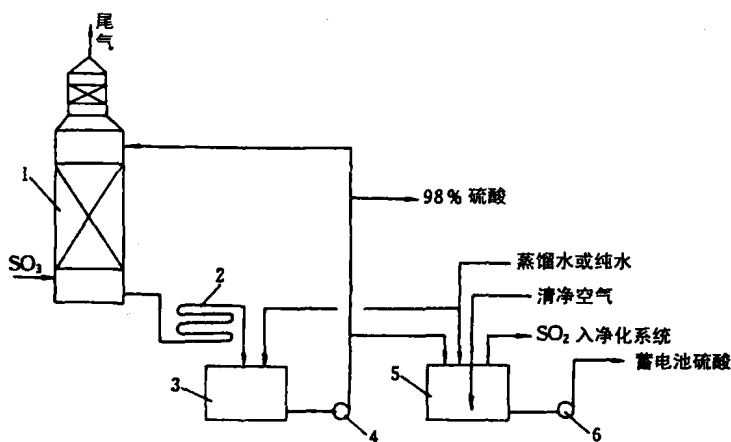


图 11-1 蓄电池硫酸连续式生产流程图

- 1—吸收塔;2—酸冷却塔;3—循环酸槽;4—循环酸泵;  
5—蓄电池硫酸精制槽;6—蓄电池硫酸泵

### (二)三氧化硫直接吸收法

这种方法是用杂质含量符合蓄电池标准的 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  直接吸收纯净的  $\text{SO}_3$ ,产物用蒸馏水或纯水稀释至规定浓度时则为蓄电池硫酸。 $\text{SO}_3$  直接吸收法生产蓄电池硫酸的流程如图 11

-2 所示。

纯净的  $\text{SO}_3$  气体进入吸收塔(1), 出塔的硫酸经酸冷却器(2)而入循环酸槽(3), 再用泵(4)打至塔顶循环吸收。根据吸收的  $\text{SO}_3$  量将循环酸中一部分送入蓄电池硫酸槽(5), 再用泵(6)送往贮槽或供应用户。采用这一方法时, 需设置一套单独的吸收系统, 将经过两次转化或纯净的  $\text{SO}_3$  气体由旁路引出一部分通入吸收塔, 并需先制备符合蓄电池硫酸标准的 98% 硫酸作为吸收用的循环酸。此外, 设备及管线均需用耐酸陶瓷、搪瓷、硬质玻璃等制作或用聚四氟乙烯衬里, 以防腐蚀而影响产品酸质量。如果  $\text{SO}_3$  和吸收酸都非常纯净, 采用这种方法除能生产蓄电池硫酸外, 还能生产纯度要求更高的医药或食品工业用的精制硫酸甚至试剂硫酸。

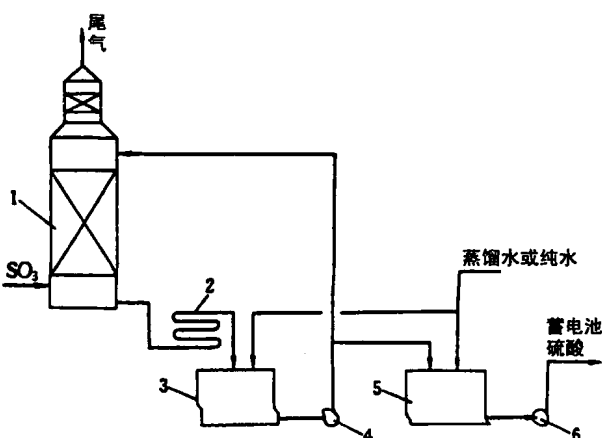


图 11-2 三氧化硫直接吸收法生产蓄电池硫酸流程图

1—吸收塔; 2—酸冷却器; 3—循环酸槽;

4—循环酸泵; 5—蓄电池硫酸槽; 6—蓄电池硫酸泵

## 第二节 试剂硫酸的制造

试剂硫酸对杂质含量的要求非常严格, 一般用工业硫酸蒸馏法或三氧化硫直接吸收法来制取。

### 一、工业硫酸蒸馏法

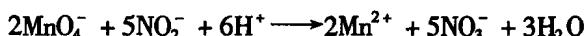
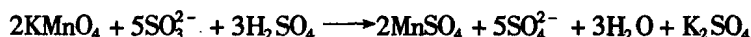
用蒸馏法可将硫酸净化。工业硫酸中大部分杂质如铁、砷(五价)、重金属的硫酸盐等在硫酸加热蒸馏过程中形成沉淀留在蒸馏残液中, 而氯化物、硝酸盐、铵盐分解放出的气体, 在蒸馏液温度达到硫酸沸点之前就逸出。因此, 当蒸发到硫酸沸点温度时, 所获取的冷凝液就为纯度较高的硫酸, 但是, 这种硫酸往往达不到试剂硫酸的质量标准, 因在蒸馏过程中还有少量杂质成气态伴随硫酸蒸气逸出, 也随着它冷凝而留在冷凝酸中。所以, 即使用一级品工业硫酸作原料, 一次全馏程蒸出的冷凝酸也很少都合格, 通常只有中间馏分的冷凝酸合格。因而如果单纯用蒸馏法来制取试剂硫酸, 就要切除头尾馏分或将初馏得出的冷酸自再进行第二次蒸馏, 这样, 就延长作业时间, 影响得率和产量, 增加成本。因此一般情况下都要先将原料酸中加入净化剂。使溶于硫酸中的杂质或成固体沉淀或成气体逸出, 然后将这种处理过的硫酸进行蒸馏, 其冷凝液即为合格的试剂硫酸。因此, 这一方法可分为原料酸净化和蒸馏两个步骤。

#### (一) 原料酸净化

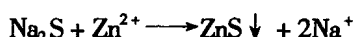
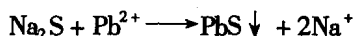
常用的原料硫酸净化剂有两类, 一类是强氧化剂如高锰酸钾或重铬酸钾等, 目的是除去一

些还原性杂质,如  $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$  等;另一类是硫化物如硫化钠或硫化钡等,目的是除去重金属和砷。今以高锰酸钾及硫化钠为例,将其主要反应式列下:

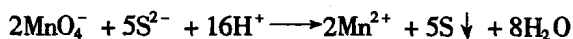
### 1. 与 $\text{KMnO}_4$ 反应



### 2. 与 $\text{Na}_2\text{S}$ 反应



在用硫化钠与高锰酸钾类净化剂处理原料酸时,应注意两种药剂不能同时加入原料酸中,否则它们之间会发生以下反应而使药剂失效。



生产试剂硫酸的原料酸(98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )应为工业硫酸优等品或一级品,进行净化操作时先将原料酸加入一带锥底的反应槽,然后在搅拌条件下慢慢加入适量的试剂级硫化钠,溶解后继续搅拌 1h,再静置 24h,使杂质充分沉淀,将沉积在锥底部的污酸放入地下酸槽至剩下外观清静酸为止,再加入适量的高锰酸钾,亦按以上程序操作:搅拌 1h,静置 24h,并排放底部污酸,再将槽内的全部清静酸液放入大玻璃甑或衬聚四氟乙烯的罐中临时贮存,放完后可加入新原料酸进行下一批净化作业。地下酸槽的污酸积存一定量后可用立式泵打出作为次品浓硫酸外销。反应槽内壁及搅拌浆与出口酸管均需搪瓷或衬聚四氟乙烯,阀门则用衬 F46 的截止阀,以防腐蚀而影响产品质量。

## (二) 蒸馏

将经过净化处理后的清静硫酸注入容量为 1500 ~ 3000ml 的玻璃曲颈甑中,每次注入量约为 2/3 容积,在甑底部放适量的玻璃珠或碎瓷环,可以防止出现暴沸现象。甑的长颈与长玻璃管相连,当采用 1500ml 曲颈甑作蒸馏器时,可用  $\phi 70/\phi 30\text{mm} \times \phi 4500\text{mm}$  长玻璃管借空气冷却进行冷凝。甑下面用调温电炉通过圆底砂浴加热,开始时升温不宜过快,待温度达 100℃ 后,在 100 ~ 200℃ 范围内保持一段时间,此时冷凝的浓度较低的清静硫酸,可收集后按一定比例掺入蒸馏前的原料酸中重复蒸馏,亦可与蒸馏前的清静硫酸混和至浓度在 92% 以上,再按蓄电池硫酸标准检验,合格后则可作为蓄电池硫酸出售(一般都合格)。

将分离出低温馏分后的酸液继续加热至沸腾(约 320℃ 以上),使蒸发出的硫酸蒸气冷凝后流入收集甑,即为试剂硫酸产品,为防止曲颈甑底部因过热而炸裂,当蒸馏至甑中残液量约为甑容积 20% 左右时应停止蒸馏,残液可作为原料酸返入净化反应槽再行处理。由于采用长玻璃管进行空气冷却,使硫酸蒸气沿管内表面缓慢冷凝,因而较少生成酸雾。在产品收集甑的出口可接一稀碱液洗涤瓶,将不冷凝的尾气通过稀碱液中和洗涤后,再由一水流喷射器抽走。为了降低蒸馏温度,有的蒸馏装置在尾部改接真空泵抽真空,当真空度为 740mmHg(绝对压力 2.67kPa)时,硫酸沸点可降至 200℃ 左右。这样,就能缩短蒸馏时间,但蒸馏设备应能耐较高压力。

因蒸馏装置由玻璃器皿组成,且在原料注入与产品导出及各设备连接时均系人工操作,当蒸馏过程进行时还需有人在现场观察,因此,在全部作业过程中要十分注意安全。首先,曲颈甑必须是用硼硅系硬质玻璃制作的优质耐热玻璃器皿,用于蒸馏以前先用细石棉绳在它的圆底以上部分缠绕,这样除了保温以外,还防止万一甑受热炸裂时热浓硫酸飞溅伤人。

由于受玻璃器皿规格的限制,单系列蒸馏装置的能力都较小,如试剂硫酸产量较大时,可设置一定量的反应槽,每槽配套几个系列的蒸馏装置,使生产基本连续化。用工业硫酸蒸馏法生产的试剂硫酸纯度较高,通常可达到或优于分析纯级试剂硫酸的质量标准,因而这种方法已流传多年,至今仍被世界上一些国家采用。

## 二、三氧化硫直接吸收法

如上所述,在硫酸厂中直接用硫酸吸收转化后的  $\text{SO}_3$  气体亦可生产试剂硫酸,但此时必须满足以下条件:

- ①  $\text{SO}_3$  气体要非常纯,即要有净化和转化指标都良好的两次转化后气体;
- ② 用完全耐腐蚀材料制造的吸收设备、管线和配件;
- ③ 用浓度为 98% 的试剂硫酸为吸收母酸;
- ④ 用蒸馏水或纯水调节酸浓度。

这些要求中除第 3 条外,其他均与三氧化硫直接吸收法生产蓄电池硫酸的要求相同,但对原料含杂质的要求更严格。用这种方法生产试剂硫酸的优点是:第一,生产可以连续化,因而规模较大;第二,生产成本较低。

下面以一个产量为 1100kg/h 的生产试剂硫酸装置实例予以说明。

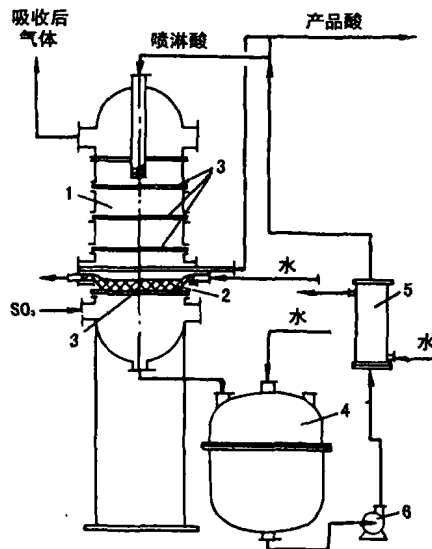


图 11-3 试剂硫酸装置工艺流程图

- 1—泡沫吸收塔;2—内部冷却器;3—氟塑料筛板;  
4—贮酸罐;5—酸冷却器;6—氟塑料泵

图 11-3 是该试剂硫酸装置工艺流程图。主要设备吸收塔、贮酸罐都是搪瓷设备。塔内部冷却器和外部的酸冷却器都采用氟塑料，酸泵也是用氟塑料泵，因而保证生产过程中酸的纯净。循环酸回路中冷却过的吸收酸，有 20% ~ 25% 直接送入第一块筛板上，其余的喷淋于最上面一块筛板。

泡沫吸收塔(见图 11-4)内径 1000mm，每个塔圈高 500 ~ 700mm，塔圈之间用活套法兰联接。塔内有四块筛板。筛板用厚 12 ~ 15mm 的四氟塑料制成。下面一块筛板上设有埋入式氟塑料内部冷却器，用以冷却该泡沫层。该冷却器的四氟塑料管全部浸没在泡沫层中，因而有很高的传热系数，能极大地强化吸收过程。内部冷却器的特性如下：换热面积  $10\text{m}^2$ ，操作温度  $70 \sim 80^\circ\text{C}$ ，管数 151 根，管长 8m，高 100mm。

外部酸冷却器换热面积为  $20\text{m}^2$ ，冷却管用 380 根  $\phi 6.2\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  氟塑料管，外形尺寸为  $\phi 350\text{mm} \times 2350\text{mm}$ ，其中氟塑料重 42kg。

总共使用 2 台吸收塔和 8 台管壳式外部酸冷却器。

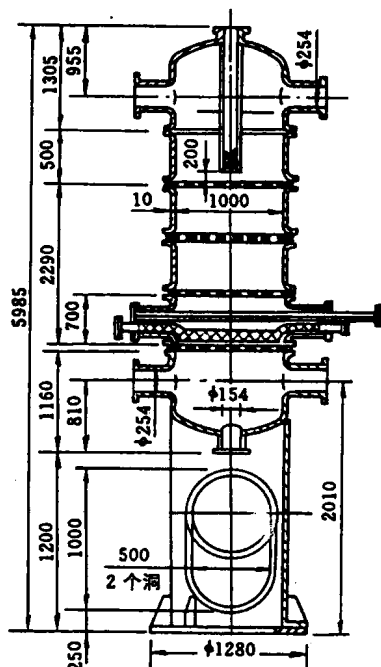


图 11-4 泡沫吸收塔



# 第十二章 冶金烟气及其他含硫原料 制造硫酸新工艺新技术

我国主要以硫铁矿为生产硫酸的原料,大多数其他国家则主要用硫磺为原料生产硫酸。有色金属冶炼烟气也是生产硫酸的一种重要原料。此外,石膏、硫化氢等也可用来生产硫酸。随着环境保护的要求日益严格,利用含有各种杂质的废硫酸为原料,重新分解制硫酸的技术得到了发展。

我国和世界各国硫酸工业原料构成情况列于表 12-1 和表 12-2。

表 12-1 我国硫酸工业原料构成情况(%)

年 份	1957	1979	1982	1990	1995
硫铁矿	93.8	71.8	70.9	82.3	81.62
硫磺	1.8	15.1	16.0	1.5	1.43
冶金烟气	4.4	13.1	13.1	15.9	16.20
石膏及其他	—	—	—	0.2	0.75

表 12-2 1996 年各国硫酸工业原料构成情况(%)

国 别	美 国	英 国	德 国	法 国	意大利	日 本
硫磺 产量,kt	35558	991	1529	1608	1089	2472
所占比率,%	82.0	82.9	38.4	71.1	68.6	36.1
硫铁矿 产量,kt	—	—	71	—	—	68
所占比率,%	—	—	1.8	—	—	1.0
其他 产量,kt	7779	205	2378	655	499	4312
所占比率,%	18.0	17.1	59.8	28.9	31.4	62.9
合计产量,kt	43337	1196	3978	2263	1588	6852

注:本表资料由英国硫公司 Mike Kitto 先生提供。

## 第一节 冶金烟气制硫酸

铜、铅、锌、镍等有色金属矿石多以硫化物的形态存在。钴、金等矿石也大多与硫化铁共生。在冶炼这些有色金属和贵金属时,矿石中的硫转化为二氧化硫,随烟气从冶炼炉中排出。含二氧化硫的烟气通常用于生产硫酸。不同的金属,冶炼工艺不同,同一种金属的冶炼方法也由于原料品位、杂质成分和含量,以及生产规模的不同而不一样,因而选用的硫酸生产工艺也有很大差别。为了便于了解,下面按不同种类的金属分别讨论。

## 一、炼铜烟气制硫酸

大多数铜矿主要以硫化铜矿的形态存在,称为硫化矿。少数铜矿主要以氧化物的形态存在,称为氧化矿。自然界中铜的矿石实际上是一种成分极为复杂的矿物,有代表性的是硫化铜矿,或含铜硫铁矿,其成分可包括辉铜矿( $\text{Cu}_2\text{S}$ )、铜蓝( $\text{CuS}$ )、斑铜矿( $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ )、黄铜矿( $\text{CuFe}_2$ )等。硫化铜矿中最常见的其他金属矿物是黄铁矿。此外,还含有闪锌矿和方铅矿,有时有镍黄铁矿等。铜矿一般含铜量在2%以下,需经过选矿富集。经过富集的精矿称为铜精矿。在用硫化矿为原料时,冶炼烟气中含有大量二氧化硫,通常用于生产硫酸。

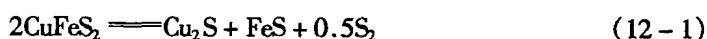
在冶炼厂的生产过程中,金属的冶炼是主要生产目的,硫酸是副产品。硫酸装置的生产工艺必须配合冶炼工艺过程的要求,依烟气条件的不同而改变。

铜的冶炼分为火法冶炼和湿法冶炼。全世界的铜约有85%以上是用火法冶炼的。

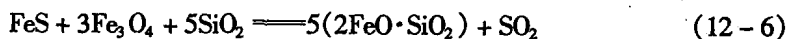
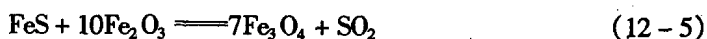
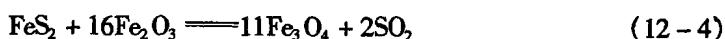
大部分火法粗炼的基本过程分为两步:熔炼和转炉吹炼。熔炼是使铜精矿与熔剂一起在高温下进行熔化,得到冰铜和炉渣。

冰铜是铜铁硫的共熔物,主要由 $\text{Cu}_2\text{S}$ 和 $\text{FeS}$ 组成。一般含铜20%~40%,含硫约25%。根据所用原料的不同,冰铜中可能含有相当数量的锌、铅、镍等金属的硫化物。炉渣是由各种金属氧化物组成的,这些氧化物形成了化合物、固溶体,以及共晶混合物等,构成了复杂的系统。炉渣的主要成分是 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ,又称橄榄石。

熔炼过程中发生的化学反应,一类是在高温作用下,各种化合物发生单独的热分解:



$\text{Cu}_2\text{S}$ 与 $\text{FeS}$ 形成冰铜。另一类是在高温作用下,各化合物相互作用:



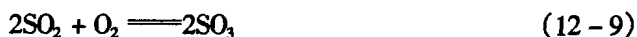
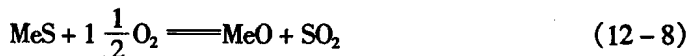
铜的熔炼设备种类很多,例如反射炉、鼓风机、连续熔炼炉、电炉、闪速熔炼炉等。熔炼过程中产生的冰铜在转炉中进一步吹炼,使冰铜中的硫氧化为二氧化硫,铜进入转炉渣,并生成金属铜,称为粗铜。有时,在熔炼前要将铜精矿在焙烧炉内预先部分脱硫。焙烧过程中产生的二氧化硫气体也用于生产硫酸。在熔炼和转炉吹炼过程中产生的二氧化硫气体,其浓度和变化情况依所用工艺和设备的不同而有很大区别,从而对硫酸生产工艺也提出了不同的要求。在本节中将分别介绍各种冶炼设备的特点和对硫酸装置的工艺要求。

湿法冶炼是用溶剂浸出矿石中的铜化合物,然后用化学的方法或电积法使铜从溶液中沉积析出。在湿法冶炼氧化矿的过程中是不产生二氧化硫气体的。但是,在用湿法冶炼硫化铜矿时,由于硫化铜不易被溶剂所溶解,在湿法冶炼前需要对矿石预先进行硫酸化焙烧,使硫化铜转化成易于浸出的硫酸铜。从焙烧炉出来的二氧化硫气体,通常用于生产硫酸。

### (一) 焙烧炉

通常用沸腾焙烧炉进行铜精矿的酸化焙烧。酸化焙烧,又称硫酸化焙烧,是湿法冶炼的准备过程,使矿石中的硫化物转化为易于被溶剂浸出的硫酸铜。

金属硫化物氧化时,可按下式生成金属氧化物或硫酸盐:



铜精矿的焙烧炉与硫铁矿沸腾炉的结构相似。氧化焙烧的温度控制在 750℃ 以上。酸化焙烧的温度较低。一般保持在 720℃ 左右。与硫铁矿的焙烧不同,首先要保证焙烧矿满足冶炼的要求,因而,空气过剩系数较大,炉气中二氧化硫浓度较低。

### (二) 反射炉

反射炉是用优质耐火材料筑成的长方形熔炼室,经过预先干燥的炉料由炉顶装入,在炉内形成料坡。炉子的一端设有燃烧喷嘴,生成的高温气体从中通过,将炉料加热到 1400 ~ 1500℃,使炉料熔化并发生化学变化。在炉中形成炉渣和冰铜熔池,冰铜与炉渣在流动的过程中分层,并流向炉子的末端。含有二氧化硫的炉气由反射炉的另一端排出。

反射炉的热效率低,而且密闭性能差,炉气中的二氧化硫浓度通常在 1% 以下,难于利用,对环境造成严重污染。因此,反射炉已基本上被淘汰。

### (三) 鼓风炉

鼓风炉是一个具有垂直作业空间的炉子。炉料(经过制团成型的精矿或烧结块和熔剂)与焦炭从炉的上部加入,空气则从炉体下部的风口鼓入。空气与燃料和炉料在炉内进行反应。生成的气体沿料块之间的空隙上升,受热熔化的物料向下流入炉底的前床。冰铜与炉渣在这里分离。

具有敞开式加料装置的鼓风炉,由于密闭性能差,炉气的二氧化硫浓度低,通常只有 1% 左右,难于利用。现在主要采用密闭鼓风炉,炉气中二氧化硫浓度一般可以达到 3% ~ 5%,与转炉烟气一起用于生产硫酸。

### (四) 电炉

电炉为一长方形或圆形熔炼室,装有三个或六个电极。炉料由顶部加入,熔炼产物分别由炉下部的出渣口和冰铜放出口排出。产生的气体由上部的排烟口排出。熔炼所需要的热量由电热提供,不需要使用燃料,也不需要送入空气(只考虑自然漏入的空气),因而炉气浓度较高,可以达到 4% ~ 6%,能够直接用于制造硫酸。然而,由于电炉需要消耗大量电力,只有在电力供应充分和价格低廉的条件下才能采用电炉熔炼。

### (五) 熔池熔炼炉

为了改善熔炼工艺,各国开发了多种密闭的熔池连续熔炼炉。加拿大诺兰达(Noranda)冶

炼厂的诺兰达炉就是一种有代表性的熔池熔炼炉。它的基本形式是卧式圆筒形设备,通过设在下部的风嘴吹入空气或富氧空气。全部物料用抛料机抛入炉内,各种原料在炉内熔化后分成两层,上层为炉渣,下层为冰铜。出炉气体的二氧化硫浓度 4.0% ~ 11.0%。当使用富氧空气吹炼并使用含硫量较高的原料时,可达到上限浓度。该炉的炉体可以旋转成 45°倾角,以便排渣和出冰铜。这种炉的特点是可以使用各种不同成分的原料,适应原料来源的变化。同时,在加入精矿的同时,还可以加入炉渣等粒状物料。这种炉的冰铜品位高,Cu 含量可达 75%,减轻了转炉吹炼的负荷。它的投资也不算太高。由于诺兰达炉渣容量小,前后设备发生故障时,它必须随之停止吹炼,因此,它的作业率较低,设计年操作日为 300 天。此外,熔池熔炼炉的炉渣含铜量都较高,需要进行脱铜处理。

### (六) 闪速炉

闪速炉由立式反应塔、卧式熔池和一个上升烟道组成。干燥的炉料与富氧空气一起从反应塔的顶部送入炉内。铜精矿在反应塔内于悬浮状态下迅速与空气进行反应。反应产生的热量使物料熔融并在反应塔内与气体分离。熔融物收集于熔池,炉渣与冰铜在此处分离,分别从炉中排出。气体自上升烟道排出,经废热锅炉冷却和电除尘器除尘后,送去生产硫酸。

图 12-1 是闪速炉的配置,图 12-2 是闪速炉的简明结构图。

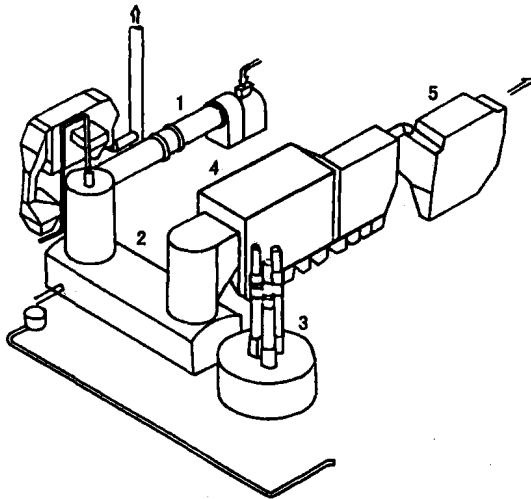


图 12-1 闪速炉的配置

1—干燥转窑;2—闪速炉;3—炉渣净化炉;  
4—废热锅炉;5—电除尘器

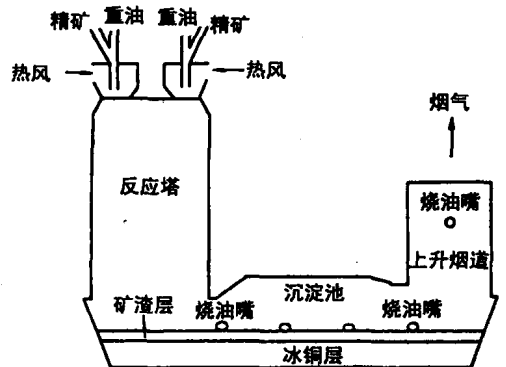


图 12-2 闪速炉的简明结构图

闪速炉是芬兰奥托昆布公司(Outokumpu Oy)开发的。它的特点是操作连续、稳定、可靠,炉气的二氧化硫的浓度高,能耗低,机械化、自动化程度高,宜于大型化。按照文献中的介绍,铜精矿中的硫大约有 50% ~ 70%在闪速炉中转化为二氧化硫,转化成二氧化硫的比率决定于铜精矿的成分和冰铜中铜的含量。用空气鼓风时,在每吨铜的烟气量为 6000 ~ 6500m<sup>3</sup>的条件下,出炉烟气二氧化硫含量 10% ~ 13%,氧 1%和大约 0.05%三氧化硫。使用富氧空气鼓风,

可以提高烟气中二氧化硫浓度并使铜的生产能力提高,烟气数量减少。当铜精矿含 21.9% 铜,30.3% 铁和 32.0% 硫时,烟气数量、浓度和鼓风空气中氧含量的关系如表 12-3 所示。

表 12-3 烟气数量、浓度和鼓风空气中氧含量的关系

鼓风空气中 O <sub>2</sub> 含量, % (容积)	21.0	28.0	31.9	50.0
鼓风空气进口温度, °C	450	200	25	25
每吨铜的烟气数量, m <sup>3</sup> (标)	6016	4593	4087	2363
烟气中 SO <sub>2</sub> 含量, % (容积)	13.4	17.8	19.8	28.5

闪速炉的缺点是建设投资较高,对原料的某些指标要求比较严格,需要使用干燥到含水 1.0% 以下的硫化精矿。

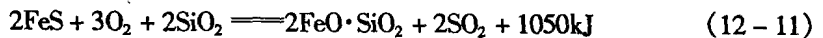
国际镍业公司(INCO)开发了使用纯氧吹炼的闪速炉。这种炉的体积小,生产强度高。熔炼所需要的热量完全由精矿中铁和硫的燃烧反应热供给,不需要添加任何燃料。炉气中二氧化硫浓度可高达 70%,经稀释后送去生产硫酸。这种炉的炉渣含铜量可降低到 0.8%,比奥托昆布公司闪速炉的炉渣含铜量低。

由于闪速炉具有许多优点,特别是它的炉气中二氧化硫浓度高,可以采用两转两吸工艺生产硫酸,消除对环境的污染,已得到日益广泛的应用。

### (七) 转炉

转炉是用于吹炼冰铜使生成粗铜的设备,是一个水平的圆筒形设备,顶部有一个开口。圆筒两端装有滚圈,支承在托轮上。炉的下部装有多个风管,用以向炉内送入空气进行吹炼。炉口的上方设有烟罩,用以收集吹炼排出的烟气。炉体可以转动,使炉口离开烟罩,以便加料、排渣和出铜。

转炉是间断操作的。吹炼分为两个周期。在第一周期,首先是把冰铜中的硫化亚铁氧化为氧化亚铁和二氧化硫。同时,氧化亚铁与加入的石英熔剂造渣,二氧化硫烟气则从炉口排出。造渣的化学反应按下式进行:



炉渣定期从炉内倾倒入去。分多次向炉内加入熔融的冰铜进行吹炼和自炉内倾倒入渣,直到炉内聚集了足够的硫化亚铜为止。从上面介绍的操作过程中可以看出,在第一周期的熔炼过程里,需要多次停炉进行加冰铜、加熔剂和出渣。因而,炉气是间断的,炉气中的二氧化硫浓度是变化的。根据操作经验,第一周期转炉气体中二氧化硫和三氧化硫之和为 15%。由于多次加料、排渣,以及烟罩漏风,烟气中二氧化硫实际浓度要低得多。吹炼的第二周期是在不加熔剂的情况下将硫化亚铜吹炼成粗铜。在这一周期没有或很少生成炉渣。生成的二氧化硫气体从炉口排出。第二周期的吹炼是连续的,炉气中二氧化硫的浓度稳定,而且效高,可达 19%。第二周期的反应可用下式表示:



采用富氧空气进行转炉吹炼,可以提高转炉的生产强度和炉气中二氧化硫浓度。

由于密闭鼓风炉炉气的二氧化硫浓度不高。所以,在国内的大型铜冶炼厂中,少数几家使

用密闭鼓风机厂家的厂家也将逐渐改用较先进的熔炼设备。在新建和改建的大型炼铜厂中,大多采用闪速炉。对于原料来源比较复杂的炼铜厂,可采用熔池连续熔炼炉。为了提高熔炼炉的操作强度和炉气中的二氧化硫浓度,采用富氧空气进行熔炼的日益增多。

大多数炼铜厂将熔炼炉与转炉烟气混合送去生产硫酸。转炉是间断操作的,通常设有多台转炉,交错安排操作程序,使各台炉的加冰铜、加熔剂、排渣、出铜等停车时间相互错开,防止炉气供应的中断。然而,即使这样,炉气的浓度和流量仍然会随时间的改变而发生较大的变化。在采用闪速炉进行熔炼时,由于炉气浓度较高,而且流量稳定,有利于缓和气体流量和浓度的变化。在采用密闭鼓风机进行熔炼时,由于炉气浓度低,需要同时考虑低浓度和气量的变化。

对于低浓度冶炼烟气,一方面要注意加强冶炼设备和管道的密闭,以尽可能提高烟气二氧化硫浓度,另一方面转化工序要有足够的换热器面积,并且加强设备的保温,以维持转化工序的自热平衡。此外,还要装设换热面积较大的预热器,以便在难于维持自热平衡时,使各层催化剂能够保持进行反应所必需的温度对鼓风机进行调节。

对于流量变化较大的烟气,需要根据冶炼设备操作条件的变化,及时调节制酸系统气体流量。调节气体流量的方法通常有三种:在二氧化硫鼓风机入口装设导向阀或调节阀,采用液力耦合器或装设供电变频调速器。

对离心式鼓风机来说,在一定转速下,风压、风量与所耗功率之间有着固定的关系。使用阀门调节风量最简单,然而损失在阀门上的能量很多,长期使用在经济上很不合算。

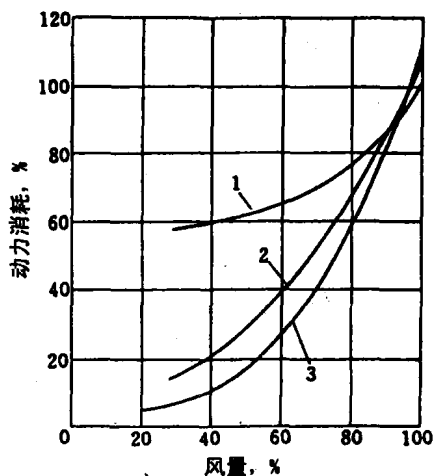
离心式鼓风机的风压和风量随着转速的降低而减小,其功率消耗通常与转速的三次方成比例,所以采用改变转速的办法来调节风量可以节省动力消耗量。在鼓风机与电动机之间装设液力耦合器,可以实现鼓风机的无级变速。液力耦合器主要由一个流体泵和一个流体涡轮组成。调节流体喷嘴喷入的流体数量,可使传输的力矩发生变化,从而改变流体涡轮的转速。

变频调速器是采用改变供电频率的办法平滑地调节电动机转速,从而实现鼓风机的无级变速。变频调速器首先通过整流器将电网的交流电变成直流电。然后,按照给定的频率指令,通过变频器,将直流电变成所需频率的交流电。

图 12-3 是三种气体流量调节设备的对比曲线。曲线 1 是调节阀曲线。从曲线可以看出,如果采用调节阀调节风量,当风量减小时,动力消耗量并不成比例的减小。例如:当风量为额定值的 40% 时,动力消耗量为额定值的 60%,效率很低。曲线 2 是液力耦合器曲线。当风量为额定值的 40% 时,动力消耗量为额定值的 20%。曲线 3 是变频调速器曲线。当风量为额定值的 40% 时,动力消耗量只有额定值的 10% 左右。

然而,供电调频装置的价格通常比液力耦合器高。图 12-3 气体流量调节设备对比曲线  
在选型时,要根据具体操作条件进行经济比较。下面的实例可供参考:

例:鼓风机调速装置的经济比较



鼓风机设计和操作条件

项 目	流量 m <sup>3</sup> (标)/h	使用调速装置时 转速, r/min	时间分布 %	动力消耗, kW		
				调节阀	供电调频	液力偶合器
设 计	130000	3450		8000	8100	8400
最 高	108000	2885	5	6400	6100	6240
正 常	94100	2510	70	5440	4240	4440
最 低	打循环	1200	25	3040	800	1200

名 称	年动力消耗量, MW·h				投资额, US \$	年节约操作费 US \$
	高负荷	正常负荷	低负荷	年合计		0.04US \$ / (kW·h)
调节阀	2560	32640	6080	41280	70000	—
变频调速器	2440	25440	1600	29480	1950000	472000
液力偶合器	2496	26640	2400	31536	1200000	389760

从上例中可以看出,主要影响因素是各种不同负荷下的气体流量和负荷的时间分布。生产规模和电价对调速装置的选择也有影响。

使用单台转炉操作或(和)采用连续熔炼炉时,在一定的操作阶段,转炉、熔炼炉可能同时完全停止供气。在这种情况下,由于停止供气的时间不太长,二氧化硫鼓风机不能停止运转。可利用鼓风机出口至干燥塔入口之间装有的近路管线,使气体在鼓风机与干燥塔之间进行循环,同时关闭进转化系统的气体阀门,防止催化剂温度下降。

提高产品硫酸质量是冶金烟气制酸装置面临的一个重要课题。硫酸是冶炼厂的副产品,主要在市场上作为商品出售。冶炼厂生产的硫酸必须及时售出,避免由于涨库而影响冶炼系统的生产。面临市场的激烈竞争和许多用户对硫酸质量要求的日益提高,冶金烟气制酸装置需要生产质量优良的产品,能够满足不同行业的质量要求。

炼铜烟气中含有许多杂质,特别是一些挥发物质和重金属。例如:砷、氟、氯、铅、锌、铜、硒、镉、汞、铊等。为了除去这些杂质,需要加强对气体的净化。首先,要提高电除尘器的效率,减少随气体进入净化工序的杂质数量。气体在洗涤设备中进行充分、有效的净化,使气溶胶尽可能全部从气体中分离下来。特别要提高除雾效率,使挥发性金属亚微粒子等杂质与酸雾一起从气体中除去。

当气体中汞含量较高时,要采取专门的除汞措施。瑞典Boliden公司开发了四种除汞的方法: Boliden/Norzink法,用于净化含汞量高的气体;硒过滤法,用于净化含汞量较低的潮湿气体;活性炭过滤法,用于含汞量较低的干燥气体;硫代硫酸盐法,用于从硫酸中除汞。

Boliden/Norzink法详见第四章第一节之二。

硒过滤法是把浸了硒的二氧化硅块放在不锈钢过滤筐内,气体中的金属汞与硒反应,生成硒化汞。

活性炭过滤器与硒过滤器的结构相似,维持适当操作温度,使活性炭表面有硫酸冷凝,形成一层浓度适宜的液膜,将气体中的汞脱除。

硫代硫酸盐法是向 80% 硫酸中加入硫代硫酸钠溶液,硫代硫酸钠与硫酸按下式反应生成硫磺:



硫磺在硫酸中与汞反应,生成硫化汞沉淀。向反应后的溶液中加入硅藻土,经混合过滤,使生成的沉淀从溶液中分离出去。

除此之外,还有其他一些除汞方法。如韶关冶炼厂采用碘络合法从气体中除汞,详见第四章第一节之二。硫化钠-碘化钾法是分三个过程除汞:首先在第一洗涤塔中用硫化钠溶液洗涤含汞烟气,除汞效率可达95%~98%;然后用碘化钾脱除进入硫酸中的少量汞;洗涤塔废水经二级中和后排放。三个过程产生的废渣,合并处理。

铝粉法是对98%硫酸加铝粉除汞,同时用硅藻土作助滤剂,以促进沉淀的滤除。这种方法的缺点是沉淀中的汞会与铝以及其他有色金属生成汞齐,须经处理才能回收,而且操作费用高,不经济。

## 二、炼锌烟气制硫酸

自然界的锌矿石主要是硫化矿,以硫化锌的形态存在。在锌的冶炼过程中,硫被氧化为二氧化硫,进入烟气。以碳酸锌或硅锌矿形态存在的氧化矿数量很少。

锌的冶炼可分为火法炼锌和湿法炼锌两种。无论是火法还是湿法,都需要先把硫化锌氧化成氧化锌。通常用焙烧的办法来实现这一过程。火法炼锌是将氧化锌与碳质还原剂混合,装入称为竖罐或平罐的密闭器皿,加热到约1100℃,锌被还原成金属锌,以蒸气的形态进入冷凝器,冷凝为液体锌,故又称为蒸馏法。湿法炼锌是用稀硫酸(大部分为废电解液)溶解氧化锌,生成硫酸锌电解液,然后用电解的办法制成很纯的金属锌,这种方法也称为电解法。

现代的炼锌厂广泛采用沸腾焙烧炉进行锌精矿的焙烧。锌精矿焙烧炉的结构与硫铁矿沸腾焙烧炉相似。由于锌精矿的颗粒很小,沸腾床的气流速度较低,因而炉床面积较大。锌精矿的焙烧主要分为氧化焙烧和酸化焙烧。氧化焙烧是把锌精矿中的硫尽可能完全脱除,生成主要由氧化物组成的焙砂,供火法炼锌使用。氧化焙烧能完全脱硫,焙砂大部分由氧化物组成。进行氧化焙烧时,焙烧炉的沸腾床温度为1070~1100℃,焙烧强度为6.5~7.5t(m<sup>2</sup>·d)。酸化焙烧是使硫化锌部分转化为硫酸锌,便于在下一步浸出时使锌金属进入溶液。酸化焙烧的沸腾床温度在870~950℃,焙烧强度大于5.5t(m<sup>2</sup>·d)。过去传统的湿法炼锌采用硫酸化焙烧,尽可能避免铁酸锌的形成,焙砂进行中性浸出。当前大部分采用氧化焙烧,焙砂含硫低,采用高酸浸出。这是因为高酸浸出可以把氧化焙烧时生成的铁酸锌也浸析出来。

锌精矿沸腾焙烧炉,当空气过剩系数为1.2时,炉气浓度可达12.5%,一般为9%~11%,能够采用两转两吸流程生产硫酸。烟气中SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>含量的关系,用下式表示比较更切合实际:

$$C_{\text{O}_2} = 21 - 1.5C_{\text{SO}_2} \quad (12-15)$$

过去,锌冶炼厂以锌为主要产品,往往忽视烟气浓度对硫酸生产的重要影响,通常表现为焙烧工序的除尘、排灰等设备漏气过多,使进入硫酸生产装置的气体浓度降低,影响设备的生产能力。因此,必须加强设备的密闭,减少漏气。

与炼铜厂一样,锌烟气制酸装置也要重视烟气的净化,以提高硫酸产品质量。同时,要选用可靠的设备,防止由于硫酸装置发生故障而影响锌的生产。



有些炼锌厂采用锌与铅同时熔炼的工艺,将含有锌和铅的混合精矿在烧结机上进行烧结焙烧,然后将烧结块送去进一步熔炼。精矿中的硫,主要在烧结机上脱除。这种烧结机与单纯炼铅的烧结机基本相同,将在铅的冶炼一节中介绍。

### 三、炼铅烟气制硫酸

自然界的铅主要呈硫化物和氧化物的形态存在。因而,铅矿可以分为硫化矿和氧化矿两大类。由于氧化矿的数量较少,差不多已被完全采尽,所以,现在铅冶炼工业所处理的原料几乎全部是硫化矿。铅矿石的含铅量不高,而且多为与其他金属共生的多金属矿,因而,通常采用浮选的办法,以得到铅精矿或铅锌混合精矿,用于冶炼。硫化矿的主要形态是方铅矿,即硫化铅  $PbS$ 。在铅的冶炼过程中,铅精矿中的硫转化为二氧化硫,进入烟气,通常用于生产硫酸:



与铜和锌的冶炼不同,铅冶炼基本上不采用湿法,而全部使用火法冶炼。在火法冶炼中,主要是使用还原熔炼。由于硫化铅难于直接被还原为金属铅,因此,在进行还原熔炼之前,硫化铅精矿要与其他熔剂一起在烧结机上进行氧化焙烧,生成易于还原的氧化铝烧结块。然后,氧化铝烧结块在鼓风炉中被还原剂还原为金属铅。

硫化铅精矿里的硫大部在烧结机中脱出。因此,在铅冶炼中只考虑回收铅烧结机烟气。

烧结机是由许多紧密相连的小车组成的环形运输带。小车车面由可以透风的箅子板组成,由齿轮带动,在机架的轨道上循环运动。小车上方的多个固定烟罩,依次排列。小车下面设有相应的鼓风室。炉料从烧结机的前端加入,平铺在小车上。炉料由铅精矿、熔剂和烧结返料组成,通常控制含硫量在6%左右。一般不需加燃料。小车上的炉料随小车一起,从烧结机的前端向后端移动。在烧结机的前端设有点火炉,靠外加热源将炉料点燃。然后,靠炉料自身的反应热维持燃烧。空气从鼓风室进入,通过料层与物料反应。生成的炉气进入烟罩。烧结后的物料从烧结机的末端排出,送往鼓风炉进一步熔炼。

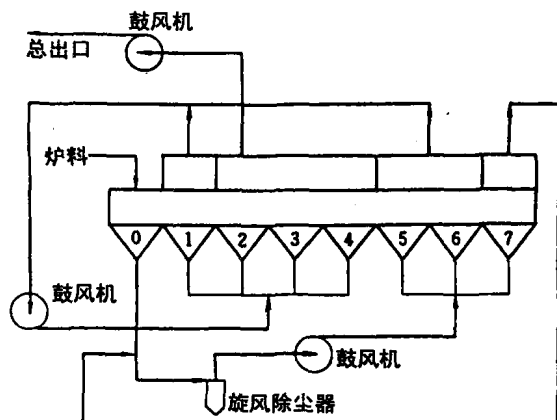


图 12-4 烧结机返烟流程示意图

老式的吸风烧结机的烟气浓度很低,难于利用。为了有效利用烟气和防止污染环境,采取各种措施提高烟气浓度。主要措施有以下几个:

1. 为了减少漏气,烟罩设有钢外壳,与小车两侧接触部位设有滑动密封装置,防止外部空气从接缝处漏入。
2. 烧结机前端和后端两个吸风箱的烟气浓度都很低,中部风箱的烟气浓度高。为了提高烧结机排出烟气的浓度,通常采用返烟流程,即用鼓风机将端部烟罩的烟气送入中部鼓风室,称为返烟。将中部烟罩的浓度较高的烟气送去生产硫酸。典型的返烟烧结流程如图 12-4 所示。
3. 随着烧结机尺寸的增大,其周边长度与吸风箱面积之比减小,因而,从烧结机周边漏入