

从焦爐煤气中 製取硫氰化鉍

И. Г. 安提普柯 Н. А. 普羅柯边柯 著

王 永 年 譯

重工業出版社

И. Г. Аятышко Н. А. Прокопенко
ПРОИЗВОДСТВО РОДАНИСТОГО АММОНИЯ
ИЗ КОКСОВОГО ГАЗА
Металлургиздат (Москва 1949)

* * *

从焦爐煤气中製取硫氰化銨

王永年 譯

重工業出版社 (北京市燈市口甲45號) 出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第〇一五號

* * *

重工業出版社印刷廠印

一九五六年一月第一版

一九五六年二月北京第一次印刷 (1—1,040)

850×1168 • $\frac{1}{32}$ • 72,000字 • 2 $\frac{20}{32}$ 印張 • 定價 (9) 0.72元

書號 0383

* * *

發行者 新華書店

从焦爐煤气中製取硫氰化鉍

И. Г. 安提普柯 Н. А. 普羅柯边柯 著

王永年 譯

重工業出版社

書中簡要敘述將焦爐煤氣中的氰化氫製成硫氰化銨的生產技術、設備的主要結構及其計算例題。

本書資料取材於蘇聯煉焦化學工廠生產硫氰化銨的實際經驗記錄。

附錄中敘述了硫氰化銨的生產規程。

本書可供煉焦化學工廠工程技術人員參考。

目 錄

著者的話

I	焦爐煤氣是生產氰化合物的原料	5
II	回收焦爐煤氣中的氰化物製成硫氰化銨的基本原理和程序 ...	7
III	設備的技術計算	14
	每小時回收的物料平衡	16
	每小時分解的物料平衡	16
	每小時過濾的物料平衡	17
	每小時蒸發及結晶的平衡	18
	分解器的熱平衡及加熱面積的計算	20
	分解器的冷凝器的計算	22
	蒸發設備的計算及熱平衡	22
	蒸發器的真空裝置的計算	24
	結晶器和離心機的計算	24
IV	設備的結構	27
	懸浮硫的製備	27
	回收氰化物的洗滌塔	30
	分解器和蒸發器	35
	冷凝器	39
	過濾器	40
	結晶器和離心機	43
V	美國生產硫氰化銨的裝置	46
VI	蘇聯在建設時期中，硫氰化銨生產系統的變遷和第二次 工業化裝置的掌握	49
VII	第二次工業化裝置的操作效果	56
VIII	第二次工業化裝置的操作記錄	60
IX	車間操作記錄及試驗室的檢驗	62
X	結論	70
	附 錄	73

著者的話

本書企圖總結以焦爐煤氣中的氰化物為基礎製造硫氰化鉍的設計經驗和生產操作經驗。書中所取資料，係由與此工作有關的煉焦化學工作者所積累的。其中一部分是蘇聯煤化學研究所 (УХИН) 及蘇聯煉焦化學設計院 (Гипрококс) 的工作者 (С. И. 庫庫什金, И. М. 諾薩列維奇, В. П. 沃爾弗松, Н. И. 西蒙年柯及其他)，一部分是工廠工作者 (В. С. 葉菲莫夫, Э. М. 塔瓦哲, П. И. 德林費爾德, Г. Б. 加夫利洛娃及其他)，因此，這些同志也可以說是參加了本書的寫作。特別要指出的是 Л. А. 圖馬爾金校閱了全書並商討了總的結論。

向為本書累積資料的所有同志們表示感謝，同時我們也將要向為本書增加新資料的同志或指出本書錯誤的同志表示感謝。

И. Г. 安提普柯

Н. А. 普羅柯達柯

I. 焦爐煤氣是生產氰化化合物的原料

焦爐煤氣中氰化物（氰化氫）的含量，如與其他成分比較，是很少的。但氰化物的存在，會使煉焦化學生產技術增加困難。

這些困難主要是由於它對設備的高度腐蝕性，在焦爐煤氣中，雖然只含有極微量的氰化物，也能引起腐蝕；根據現有資料，煤氣中氰化物含量在 0.007%（容量）以下時，對設備的腐蝕作用才不顯著。

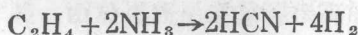
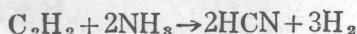
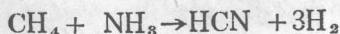
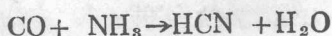
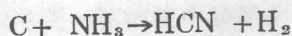
單只這一種情況已足夠說明：從煤氣中清除氰化物必需給予重視。除此之外，由於氰化物的存在，使清除焦爐煤氣中硫化氫的操作複雜化，因為它能組成一系列不能再生的化合物，因此增加反應劑的消耗量。

可惜的是：在焦爐煤氣工廠中。對氰化物的生產技術，雖然近年來已有顯著的成就，但這種產品的生產組織，尚不能與現在可能達到的成就完全相適應；同時從焦爐煤氣中提取氰化物以得到商業產品的設備數量還是不多。

在煤的乾餾時，氰化物不是直接產品，在煉焦過程開始溫度較低時，焦爐煤氣中沒有氰化物。只是在煉焦過程的中段時間，當煉焦煤的溫度達到很高的時候，焦爐煤氣中才發現有氰化物存在。

多數研究資料指出：氰化物的存在於焦爐煤氣中，是由於在炭化室中（在煉焦過程中）氮與灼熱的焦炭中的炭素、一氧化碳和最簡單的碳氫化合物互相作用的結果。

根據一系列的研究資料，炭化室中氰化氫的生成反應可以下列形式表示之：



我們認為生成氰化氫的反應，以氮和碳素及氮和乙炔之間的互相

作用最有可能。

焦爐煤氣中氰化物含量決定於：

1) 煉焦配合煤的濕份——配合煤的濕份愈大，焦爐煤氣中含氰化物量愈低。

2) 煉焦的溫度——粘土磚煉焦爐的煤氣中含氰化物的數量較低，矽磚煉焦爐的煤氣中含氰化物的數量較高。

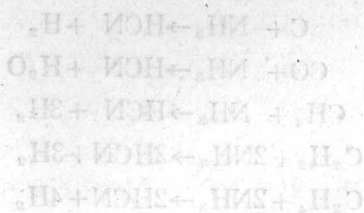
3) 煉焦爐炭化室爐頂空間的溫度——煉焦爐炭化室爐頂空間的溫度愈低，煤氣中含氰量亦愈低。

根據哈爾科夫煤化學科學研究院的資料，蘇聯煉焦化學工廠的焦爐煤氣中，在氨被清除之前，含氰化物量為 0.5—1.62 克/立方公尺。

在蘇聯，或在其他國家，從焦爐煤氣中清除氰的現行各種方法中，採用最多的是將氰化物製成硫氰化銨。

到現在為止，已經建設的工業設備，對於硫氰化銨車間操作的穩定性，已累積了足夠的經驗資料，而硫氰化銨在工業方面進一步被利用的遠景，亦足證明組織硫氰化銨的生產是有必要的。

本書即將敘述以焦爐煤氣中氰化物為基礎，組織硫氰化銨生產的經驗。

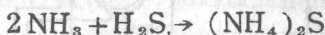


II. 回收焦爐煤氣中的氰化物製成硫氰化銨

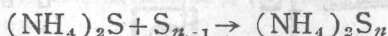
的基本原理和程序

從焦爐煤氣回收氰化物製成硫氰化銨的化學過程，如下所示：

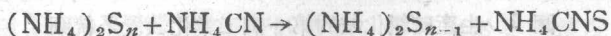
1. 開始時用氨水噴洒焦爐煤氣製成飽和溶液，硫化氫及氰化物同時被化學吸離。



2. 然後將懸浮狀的元素硫加於溶液中，進行溶液中硫化銨的飽和。此時溶液中形成了多硫化銨：



3. 最後，已經形成的多硫化銨和氰化銨反應而得硫氰化銨。



反應 1 和 3 是放熱反應，在低溫下進行較好；反應 2 是吸熱反應，在加熱下進行較好。但是，從焦爐煤氣中回收氰化物的過程中，這種個別反應條件不相適合的情況，在設計時常會不加以注意的。

回收氰化物製成硫氰化銨的第一種裝置，是按照圖 1 所示的系統操作的。

在混合器Ⅳ中，用弱氨水製備懸浮狀磨碎的或糊狀的硫。用泵Ⅺ將此懸浮物送往洗滌塔中，此塔為普通的帶木格填充物的洗滌塔。回收溶液的循環也用泵Ⅺ輸送，它使溶液經過洗滌塔Ⅰ，水封槽Ⅱ，及滿流槽Ⅲ。

操作用的溶液，按照計算製成含有 8—10% 的硫（按重量）。循環溶液進行 4—6 晝夜的時間，至溶液中硫氰化銨的濃度達到 7—8%。最適宜的回收溫度大約在 25—30°C 的範圍內。

為了保護洗滌塔的器壁不受侵蝕，塔的內壁用緊密排列的木板作裡襯，並塗以瀝青塗料。

操作 3—4 年後，由於煤氣通道呈現很高的阻力，洗滌塔就被打開了。當時查明洗滌塔中彎曲的內襯使木格填充物變形，以致正常的

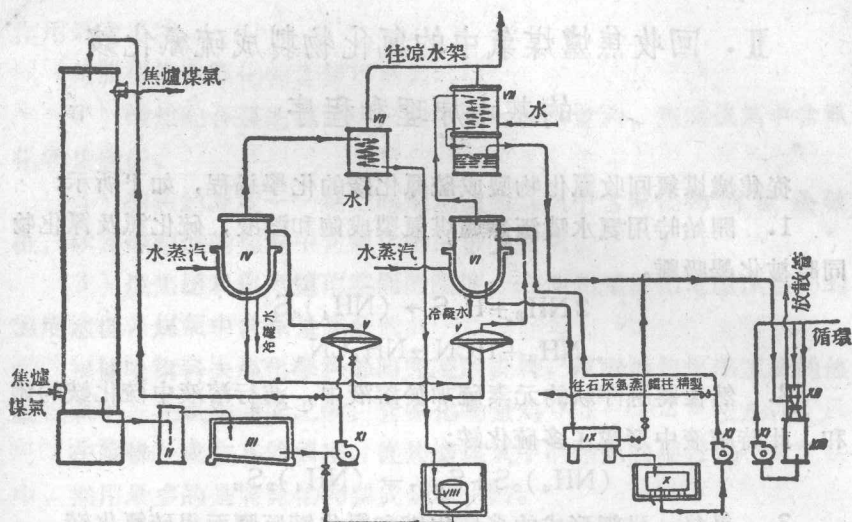


圖 1 生產硫氰化銨的第一個工業化裝置系統圖

I—洗滌塔；II—水封槽；III—滿流槽；IV—分解器；V—過濾器；

VI—真空蒸發器；VII—冷凝器；VIII—攪拌器；IX—真空結晶器；

X—母液接受槽；XI—泵；XII—真空噴射器；XIII—水接受槽

回收作用不能進行。因此修理木格填充物之後，塔中沒有再裝保護的內襯，而在隨後的若干年操作中，洗滌塔並未呈現嚴重的侵蝕現象。

在設備開動之後，攪拌器VIII經短時期操作後，即從操作系統中切斷，因為在實際的操作中，使用搗碎良好的硫或糊狀硫時，以循環溶液用的泵的力量，已足夠使溶液保持懸浮狀態。將硫加入回收系統中是連續地加於滿流箱III。

當循環溶液中硫氰化銨的濃度達到 7—8% 時，將該液放出以作進一步的精製，而在回收系統中加入新的懸浮液。

精製硫氰化銨弱溶液以製成結晶產品的方法如下：

經過濾器V除去懸浮物之後，硫氰化銨的弱溶液進入分解器IV。不穩定的氨鹽（多硫化物，硫化物及碳酸鹽）在此處進行分解而分出硫。當用間接蒸汽加熱使溶液熱至 105—106°C 時，多硫化銨依照下列方程式分解：



在分解器中分出揮發性銨鹽後，該溶液經過第 2 個過濾器 V 以除去分離出來的硫，然後被送至用間接蒸汽加熱的真空蒸發器 VI 中作進一步的蒸發，溶液最後蒸發至濃度為每立升含硫氰化銨 800—900 克，在真空狀態和溫度為 85°C 以下進行，以避免硫氰化銨被分解。

從分解器 IV 及真空蒸發器 VI 出來的蒸汽，在冷凝器 VII 中凝結。冷凝液可用以製備硫的懸浮液，亦可經過接受槽 XII 而放入下水道。

蒸發至 80—90% 後，硫氰化銨溶液從真空蒸發器 VI 放出，被送往真空結晶器 IX，此處生產出結晶的產品。在結晶過程終了時，母液被吸入接受槽 X 中，而結晶則用人工取出並包裝之。

接受槽 X 中的母液和新鮮溶液混合再行蒸發。設備操作所用的真空是用噴射式泵造成的。

上述回收氰化物製成硫氰化銨的設備，是裝設的洗氨塔之前，按每小時處理 25000 立方公尺煤氣計算的，但是由於某些情況，主要是與精製設備的結構不完善所引起的停工有關，這套設備只能從現有的原料中，最多回收 25% 的硫氰化銨。

我們先不談精製設備結構不完善的實質，因為關於這個問題在下面還要談到，現在讓我們敘述第一次工業化設備中回收系統的主要的缺點。

前面已經說到，從焦爐煤氣中回收氰化物製成硫氰化銨的方法，是首先使循環溶液被氨、硫化氫及氰化物所飽和，生成多硫化物，最後得到硫氰化銨。所以要達到良好的結果，只有在每一個反應過程分別進行的情況下才能得到，如果反應過程是同時進行時，經常要發生硫的消耗量大，或者是氰的損失量大。在前述生產系統操作中，因為所有回收過程的各種反應，從開始到終了都在一個洗滌塔中進行，無疑的，這種情況顯然影響到溶液循環時間要長（4—6 晝夜）而氰化物的回收率則低。

半工業化試驗設備，按照圖 2 所示系統操作。

氰化物的回收是在氨回收塔之前，通常是在帶木格填充物的洗滌塔 I 中進行。在特製的設備——反應器 IV 中，加入磨碎了的硫或糊狀

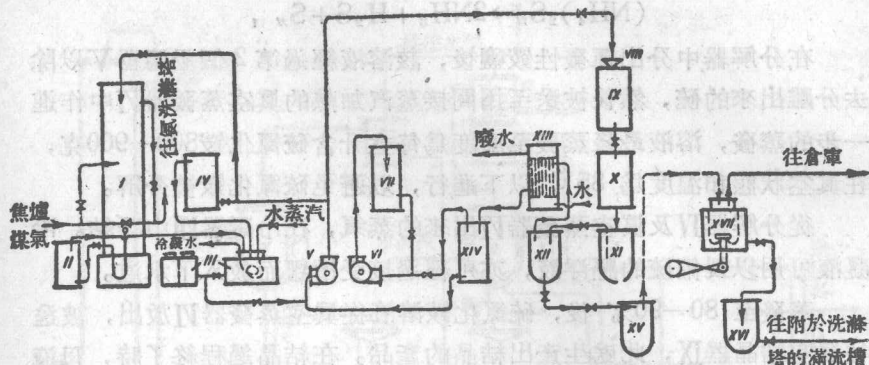


圖 2 生產硫氰化銨的試驗裝置系統圖

I—洗滌塔；II—焦炭過濾器；III—滿流槽；IV—反應器；V—泵；
VI—真空泵；VII—水接受槽；VIII—過濾器；IX—分解器；X—焦炭過
濾器；XI—中間接受槽；XII—蒸發設備；XIII—冷凝器；XIV—真
空接受槽；XV—結晶器；XVI—母液接受槽；XVII—離心機

硫，用直立圓筒形容器作為形成多硫化銨的反應器，為了保持溶液必需的溫度，容器中裝有加熱蛇管，以便通入蒸汽。

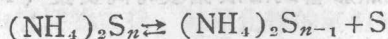
吸收的溶液被泵V打入洗滌塔I，同時將一部分溶液送入反應器IV。從洗滌塔流出的吸收溶液，經過焦炭過濾器II而進入箱式沉澱槽III，由此滿流出同樣多的溶液進入反應器。

按照這個回收系統操作，生成硫氰化銨的反應如下：

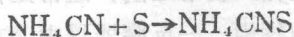
a) 當溶液通過洗滌塔時，其中所含的氨與煤氣中的氰化氫反應而生成氰化銨：



6) 當溶液通過反應器時，首先生成硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 之後，由於硫的存在而生成多硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$ ，由此再分出硫，使所分出的硫成為活性甚強的狀態：



B) 將洗滌塔流出的溶液與反應器流出的溶液相混合時，以及將這溶液第二次通過洗滌塔時，生成了硫氰化銨：



所得硫氰化銨稀溶液用泵V送往布過濾器Ⅳ，再入分解器Ⅴ，在此處揮發性銨鹽被分解，並從溶液中蒸出氨及硫化氫。之後，溶液經過焦炭過濾器Ⅵ及中間接受槽Ⅶ，被送入蒸發器Ⅷ作最後蒸發。蒸發是在真空下進行，至硫氰化銨溶液達到過飽和狀態後，再放入結晶器Ⅸ，在結晶過程終了時，產品被送入離心機ⅩⅦ，將結晶從母液分出。

結晶從離心機卸出，包裝，而母液則收集於接受槽ⅩⅧ，之後再回到滿流槽Ⅲ。從蒸發器出來的蒸汽則進入冷凝器ⅩⅨ而被冷凝，惰性氣體則經過真空收集器ⅩⅩ而被真空泵Ⅺ吸出。

真空泵是膜式的，操作時從接受槽ⅩⅧ供給所需要的水。

上述試驗裝置所用回收氰化物的系統，其優點是回收過程的各個反應是在分別的設備中進行。從這種裝置的研究指出：在個別情況下，氰化物的回收率達到80%，但是在普通情況下，由於各個設備能力的差別，在試驗裝置中，焦爐煤氣中原有氰化物的回收程度僅只達到10%。

此系統的重大的缺點是要將母液返回滿流槽，在所有其他條件一樣時，這種措施除了使回收情況惡化之外，不會有任何好處。至於對設備的侵蝕及在輸送母液時的損失等方面，這種措施也會帶來害處的。

第二個工業化裝置，從焦爐煤氣中將氰化物製成硫氰化銨，是按照下述回收和精製系統來設計的（圖3）。

氰化物的清除，是在沒有填充物的分為兩層的洗滌塔Ⅰ中進行。用以回收氰化物的溶液是在攪拌器Ⅱ中製備，在此處直接加入磨碎的硫或糊狀硫。在操作中同時開動兩個攪拌器，用泵Ⅲ將攪拌器Ⅱ中的母液分別送往洗滌塔上下兩層，再經過水封Ⅳ回到攪拌器中，完成本身的循環。

在這個操作系統中，由於煤氣被連續兩次洗滌而得到高度飽和的硫氰化銨，所以回收程度更為完善。在煤氣進程的第一部分（即下層），溶液濃度已達每立升含硫氰化銨80—100克，此溶液從循環系統中取出作進一步的精製。煤氣進程的第二部分（即上層）的溶液則送到第一部分去噴洒，而第二部分噴洒用的溶液則為製好的新鮮的懸

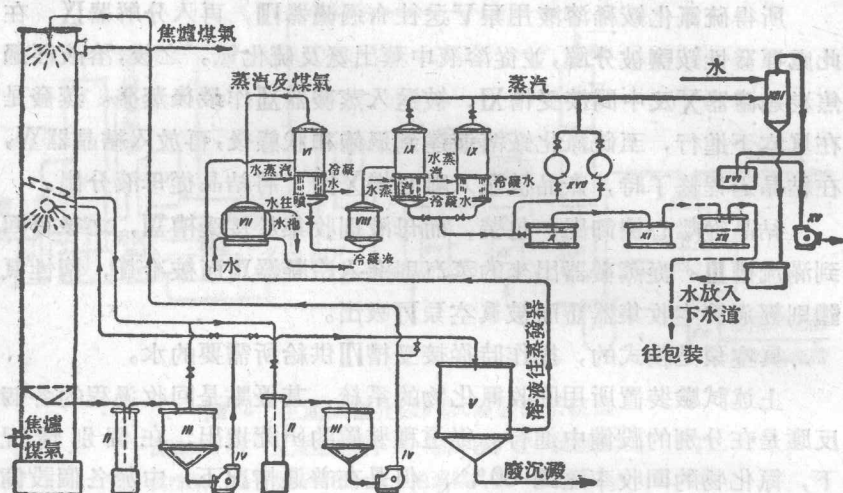


圖 3 為生產硫氰化銨的第二個工業化裝置設計的系統圖

I—洗滌塔；II—水封槽；III—反應器及攪拌設備；IV—循環泵；V—澄清槽；VI—分解器；VII—冷凝器；VIII—焦炭過濾器；IX—蒸發設備；X—熱濾器；XI—結晶器；XII—假底過濾器；XIII—大氣壓冷凝器；XIV—水封槽；XV—真空泵；XVI—真空接受槽；XVII—母液接受槽

浮硫溶液。

硫氰化銨稀溶液則積聚於澄清槽V中，之後再送去蒸發及結晶。在分解器VI中除去揮發性銨鹽之後的溶液，經過過濾器VIII，被送入蒸發器IX中，在此處蒸發至濃度為80—90%。從分解器VI出來的蒸汽，在冷凝器VIII中被凝縮。從蒸發器出來的產品，經過加熱的過濾器X，再送入結晶器XI。結晶器中的母液則被吸入蒸發器作第二次蒸發，而結晶的硫氰化銨則卸入假底過濾器XII中作最後的乾燥，之後，予以包裝。

蒸發過程是在真空下進行，溫度在85°C以下，以避免硫氰化銨的分解。操作設備所用的真空是用旋轉式真空泵XV來維持的，此泵經由大氣壓冷凝器XIII及真空筒XIV以吸取惰性氣體。冷凝器放出的水，經過水封XIV放入下水道中。

第二套工業化裝置設計系統主要不同處是煤氣被吸收溶液洗滌兩次，以及利用沒有填充物的洗滌塔來回收氰化物。這一系統也未能擺脫第一次工業化設備所發生的主要缺點，即多硫化銨和硫氰化銨是在回收溶液中同時生成。雖然焦爐煤氣被兩次洗滌，但實際操作指出那些缺點迄未能彌補。

III. 設備的技術計算

從焦爐煤氣中回收氰化物並精製成硫氰化銨所需設備的尺寸，爲了便於表示，我們敘述由兩座煉焦爐所組成的工廠中硫氰化銨車間的技術計算及熱計算作爲實例：

計算所用原始資料：

每晝夜乾配合煤的數量.....	2500 噸
每噸乾配合煤產生的煤氣量.....	300 立方公尺
煤氣中氰化氫的含量.....	0.7 克/立方公尺
每小時處理的煤氣量.....	31200 立方公尺
煤氣中含氰化氫量.....	21.8 公斤/小時
氰化氫的回收率.....	85%
每小時回收氰化氫的數量.....	18.6 公斤
每小時回收的氰化氫換算成硫氰化銨的數量.....	52.2 公斤
回收過程中每小時硫的理論消耗量.....	22 公斤
回收過程中每小時硫的實際消耗量（實際記錄 的消耗量約爲每一公斤硫氰化銨用一公斤硫）	52.2 公斤

按照實際記錄，送往蒸發的溶液的組成如下（克/立升）：

硫氰化銨.....	80
硫酸銨.....	1
碳酸銨.....	2
多硫化銨.....	40
水.....	963

總 計.....1086
(溶液比重爲 1,085)

每小時送往蒸發的溶液數量爲 652 立升，或者說，每小時送往蒸發的溶液中含有（公斤）：

硫氰化銨.....	52.2
硫酸銨.....	0.65

碳酸銨.....	1.3
多硫化銨.....	26.1
水.....	627.0
共 計.....	707.25

每小時生成下列各物所需氨的實際消耗量為（公斤）：

生成硫氰化銨.....	11.7
生成多硫化銨，按 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ 計算	4.53
生成硫酸銨.....	0.17
生成碳酸銨.....	0.46
共 計.....	16.86

生產硫氰化銨所需氨的單位消耗量，根據最高記錄，每公斤硫氰化銨需要 0.32 公斤的氨。

根據試驗記錄，每小時送往作吸收用的循環溶液的數量，每小時每 1000 立方公尺煤氣約需 1.5—1.7 立方公尺。根據此數，則用以輸送循環吸收溶液的泵的生產能力應為 53 立方公尺/小時。

作吸收用的硫分配如下（公斤）：

用作生產硫氰化銨.....	22.0
用作生產多硫化銨.....	17.1
用作生產硫化銨.....	0.16
以殘渣形式被排出的.....	12.94
共 計.....	52.2

當沒有用電氣過濾器以淨化煤氣時，硫磺被 20%（對硫磺的重量）的焦油物質所沾污，每小時排出的殘渣數量為 15.6 公斤。

計算生成硫氰化銨溶液中各個成分所消耗的氨和硫的數量，是按照每一成分所需氨和硫的分子量來計算。

按照已有的原始資料，可以編製生成硫氰化銨的各個操作過程的物料平衡。