

全民办化学工业参考資料

土法塔式硫酸生产

趙國華 俞通武 編

化学工业出版社

目 录

序言	2
1. 生产原理	3
(1) 硫酸的生产方法	3
(2) 亚硝基法生产的原理	3
2. 硫酸的性质及其用途	13
(1) 性质	13
(2) 用途	14
3. 施工中应注意的问题	14
(1) 炉子部分	14
(2) 塔系统部分	16
(3) 开工生产时应注意的问题	25
4. 土法硫酸生产的优点及改进意见	26
5. 生产中的不正常现象及事故的处理	27
(1) 炉子部分	28
(2) 塔系部分	34
(3) 属于反应理论方面的不正常现象	36
6. 生产过程的化验及成品分析	39
(1) 原料分析	39
(2) 炉渣分析	41
(3) 炉气分析	41
(4) 尾气分析	43
(5) 塔气分析	46
(6) 流出酸分析	46
(7) 成品酸分析	48
7. 分析用标准溶液及辅助溶液的配制	48
8. 附录	52
(一) 硫酸的比重和温度及百分浓度间关系表	52
(二) 耐酸水泥的配制	54
(三) 耐酸砂浆的配制	54

序 言

随着全国工农业生产大跃进，土法硫酸在各地遍地开花，自化工部土法塔式法硫酸设计第二版发出后，土法硫酸厂象雨后春笋般地发展起来，许多先进硫酸厂不但已能正常生产，而且放出了高产卫星。

我校(浙江化工专科学校)硫酸厂兴建于一九五八年七月三日，经过九个月的试车，生产已能正常进行，目前日产量平均已达到300公斤，出酸浓度为76.32%，最高日产量达到630公斤。为了使各地新建硫酸厂能更快的进行正常生产，我们总结了几个月来成功的经验与失败的教训，同时也参考了其他硫酸厂的先进经验，一起编入这本小册子，以供各地搞土法硫酸同志参考。

由于我们水平有限，错误所在，一定难免，我们希望各地同志多多提出宝贵意见，共同商讨，为共同搞好土法硫酸而努力。

编者

1959.1.14.

1. 生产原理

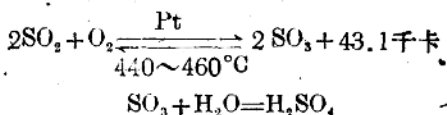
(1) 硫酸的生产方法:

可分为接触法和亚硝基法二种。

亚硝基法又可分为塔式法及铅室法二种，目前各地土法硫酸生产大都采用亚硝基法中的塔式法。

为了使大家对接触法生产硫酸有所了解，因此，在这里我们也简略叙述一下：

接触法生产和亚硝基法生产的第一步都是制取 SO_2 气体，除尘。与亚硝基法不同点在于接触法中把 SO_2 转化为 SO_3 是借助了 Pt 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 等触媒的作用在高温下被空气氧化为 SO_3 ，其反应式表示如下：



接触法生产出来的酸浓度可达98.3%，甚至更高（即发烟硫酸）。亚硝基法是借助氮的氧化物在塔中把 SO_2 氧化为 SO_3 而生成硫酸，因此在生成塔中必须经常加硝：（实际上当正常生产后只要补充硝），硝一般是加 HNO_3 也有用 KNO_3 、 NaNO_3 、 NH_4NO_3 等。这种方法所制造出来的硫酸浓度只能达到74~76%（目前先进的几个硫酸厂浓度有达到78%的）。

(2) 亚硝基法生产的原理:

SO_2 在一般情况下不易被空气氧化而成为 SO_3 ，除非在特定条件下才可能，利用氮的氧化物可以将 SO_2 氧化成 SO_3 ，同时一定浓度的硫酸能够吸收氮的氧化物，这就是我们采用亚硝基法生产的理论根据。

亚硝基法中的铅室法与塔式法， SO_2 的转化都是靠氮的氧化物

来传递氧进行的，但在反应机理、流程、设备、容积强度等等方面也有所区别，表现如下：

1) 塔式法的氧化氮可以回收利用，而铅室法，则氧化氮损失很大。

2) 塔式法是气相与液相之间的反应，而铅室法是气相与气相之间的反应，容积强度，塔式法为70公斤/日·米³以上，铅室法小于20公斤/日·米³。

3) 塔式法生产出的硫酸浓度可达到74~76%，而铅室法只65%左右。

4) 塔式法操作易掌握，而铅室法生产控制较难。

无论是塔式法、铅室法均具有下列过程：

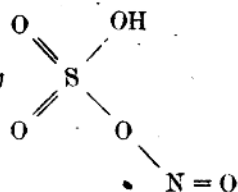
1) 二氧化硫气体与亚硝基相互作用，SO₂被氧化，同时被水吸收生成H₂SO₄，而NO被逸出。

2) 一氧化氮部分氧化为二氧化氮，使之NO:NO₂体积比为1:1(即生成N₂O₃)。

3) 氮的氧化物被硫酸吸收，生成亚硝基硫酸。

所谓亚硝基，就是氮的氧化物溶解在硫酸中，我们就称它为亚

硝基，其分子式为HSNO₃，结构式为



固态

时呈白色结晶，易溶解于100%硫酸中很稳定，但是溶解于有水硫酸中则很不稳定。

下面我们着重谈谈亚硝基法生产原理及其操作条件。

不管是七塔、九塔与五塔都可分为原料气体的制备、酸的生成、NO氧化、氧化氮的吸收四个区域。

工) 二氧化硫气体的制备及其操作条件：

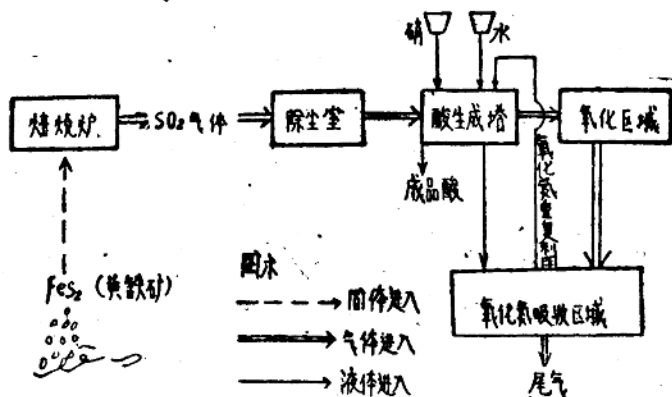


图 1 工艺流程简图

(一) 制取 SO_2 的原料：制取 SO_2 的原料很多，其中以硫磺和硫铁矿为主，前者国内生产很少，后者是目前硫酸生产的主要原料，硫铁矿(即含硫的铁矿)按其结晶类型可分为：

- ① 黄铁矿：分子式为 FeS_2 ，立方晶体，着火点 402°C ；
- ② 赤铁矿：分子式为 FeS_2 ，斜方晶体，着火点 378°C ；
- ③ 磁硫铁矿：分子式为 $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ (这里 $n \geq 5$)，代表式 Fe_5O_8 ，

着火点 420°C 。

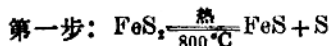
按矿的来源又分成三类：

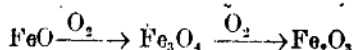
- ① 普通硫铁矿：特为制造硫酸开采。
- ② 浮选硫铁矿：用浮选法精选含铜硫化矿时所得废物。
- ③ 含煤硫铁矿：煤开采和精选时所选出的废物。

目前我校(浙江化工专科学校)硫酸厂所用原料以硫铁矿为主。

(二) 制取 SO_2 反应：

用 FeS_2 制取 SO_2 是在高温及 O_2 的作用下分成如下二步进行：





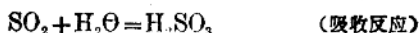
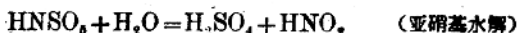
一般情况下, FeS_2 燃烧不完全时炉渣呈灰色, 此物为 FeS , 如燃烧完全时呈紅棕色(生成物为氧化鉄)。

(三) 操作条件:

- 1) 黄鉄矿含硫量30%以上, 否則得加焦炭或无烟煤助燃。
- 2) 硫鉄矿块度在20~40毫米。
- 3) 矿层热点温度在800°C左右, 矿层厚度应为40~45厘米。
- 4) 炉气中 SO_2 含量应在6~9%之間。

II) 生成区域反应及其操作条件:

主要反应如下:



影响生成区 SO_2 轉化的因素如下:

(一) HNSO_3 水解:

水解得愈快, 生成 HNO_2 愈多, 而 SO_2 的轉化是靠此物质, 所以 SO_2 的轉化也愈快; 而亚硝基水解决定如下因素:

- ① 硫酸浓度高, 水解度减低, 所以硫酸浓度不宜过高。
- ② 温度上升, 水解度增大, 所以高温对酸生成有利。
- ③ H_2SO_4 浓度小于73%时生成 HNO_2 会部分分解出氧化氮气体, 这是 HNO_2 的损失。

④ 含硝高, 水解产物 HNO_2 多, 这是有利的, 但各塔应有所不同, 第一塔照顾脱硝所以含硝量可低些。

(二) 亚硝基吸收 SO_2 与 O_2 的速度:

- ① 噴淋密度: (单位: 米³/米²·小时)

由图2可知: 噴淋酸密度增大, 吸收速度亦增大。

② 吸收时温度：温度高吸收速度快。

原因：1) 温度升高，扩散快。

2) HNSO_3 水解速度

增大。

③ 含硝度：如图 2 含硝度高吸收速度快。

(三) 操作条件：

① 温度要高，进第一塔温度最好是 300°C 以上，进第二塔最好在 100°C 左右，高到什么程度则要看设备的抗热性而定。(第一塔除生成外还有浓缩作用)。

② 喷淋酸含硝度要高：第一塔最好含 N_2O_3 2% 左右，第二、三塔最好为 3% 以上。

③ 喷淋酸浓度不超过 76%。

④ 喷淋酸密度越大越好：第一塔 $1 \text{ 米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{小时}$ ，第二塔 $2 \text{ 米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{小时}$ 。

⑤ 喷淋酸要清洁。

III) 氧化、吸收区域的反应及其操作条件：

在气相中氧化反应： $2\text{NO}_2(\text{气}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_3(\text{气})$

并生成 N_2O_3 ： $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_3$ (对土法生产说，几乎所有塔中有此反应)

吸收反应： $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons{\text{低于 } 40^\circ\text{C}} 2\text{HSNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

NO 的氧化是在气相中进行，反应速度一般较慢，因此要使 NO 转化成 NO_2 有足够数量，就必须有充分的氧化空间，或者让气体在塔里停留时间长一些。

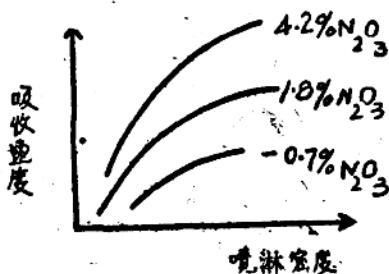


图 2 吸收速度与含硝度、喷淋密度之关系

吸收反应则关系到物理过程的扩散,因此要求有足够的接触面。

非常明显,氧化反应与吸收反应的强化措施是不同的,故一般的生产上,将氧化与吸收加以分开,以便于采用不同措施加以处理。

氧化区域: 喷酸与否,完全根据 NO_2/NO 的比例是否适宜决定之,如果 NO_2/NO 大于1应喷酸, NO_2/NO 小于1不喷酸。

吸收区域:

(一) 喷淋酸温度要低,愈低吸收愈好(低于 40°C)。

(二) 喷淋酸含硝度要低,浓度要高。

(三) 喷淋酸密度要大。

IV) 由于生成、吸收、氧化都是在气液相间作用,因此它们之间有着共同的要求:

(一) 要求气液接触面越大越好,因为生成效率与接触面成正比,所以在塔内填以垫料越小越好,垫料小,以相等体积比较,则其表面积越大,但需要注意:因为填料小,垫得紧;阻力大,所以最好采用 $50\times 50\times 5$ 的陶环,作垫料,其接触面达 $90\sim 110$ 米²/米³。

(二) 喷淋酸不但要大,而且在塔内要分布均匀,只有这样,才能使垫料的表面积得到充分利用,除了塔内填料的松紧外,更主要是塔顶分酸口必须成水平,使每个孔都能流下酸,而且流速一样。

(三) 上升气体要求在塔内分布均匀,气液最好都成逆流,对填料的安装,在塔底可用较大的,上部只能垫到气体管子下口边,以便使气体在塔内进出流畅。

(四) 循环酸要干净。

V) 前面所述生成区所喷淋酸,其含硝度应高,硫酸浓度要低,而吸收区域喷淋酸浓度要高,含硝度要低。根据这个原则,在生产中应很好考虑酸的循环路线。

酸的循环路线:

例如：五塔法(见图3)、九塔法(见图6)、七塔法(见图4、图5)酸的循环路綫可用以下流程,当然真实操作流程还得視当时的具体情况:

五塔法:

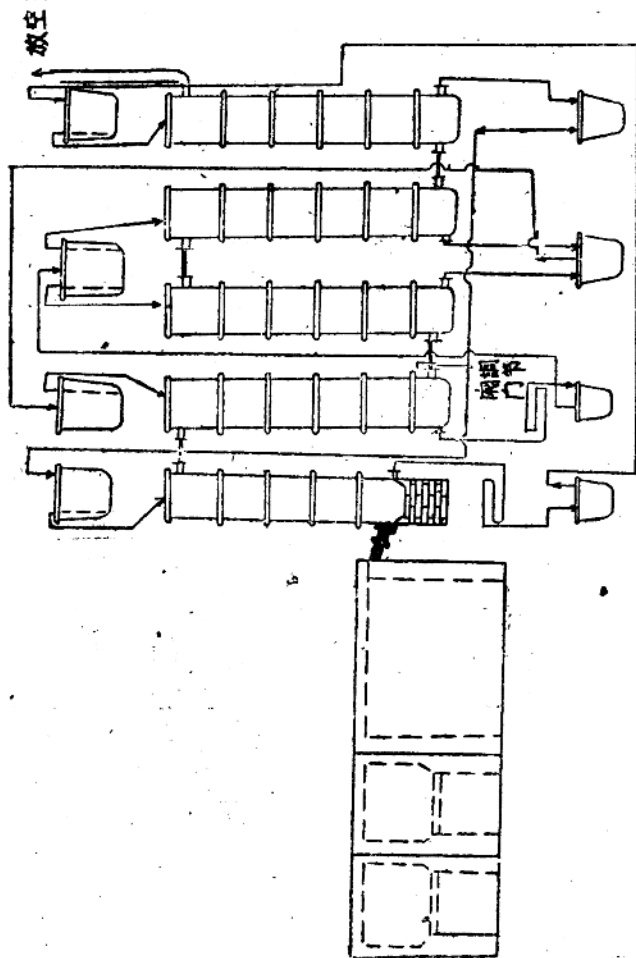


图3 五塔法的生产流程

七塔法:

1) 有氧化塔的:

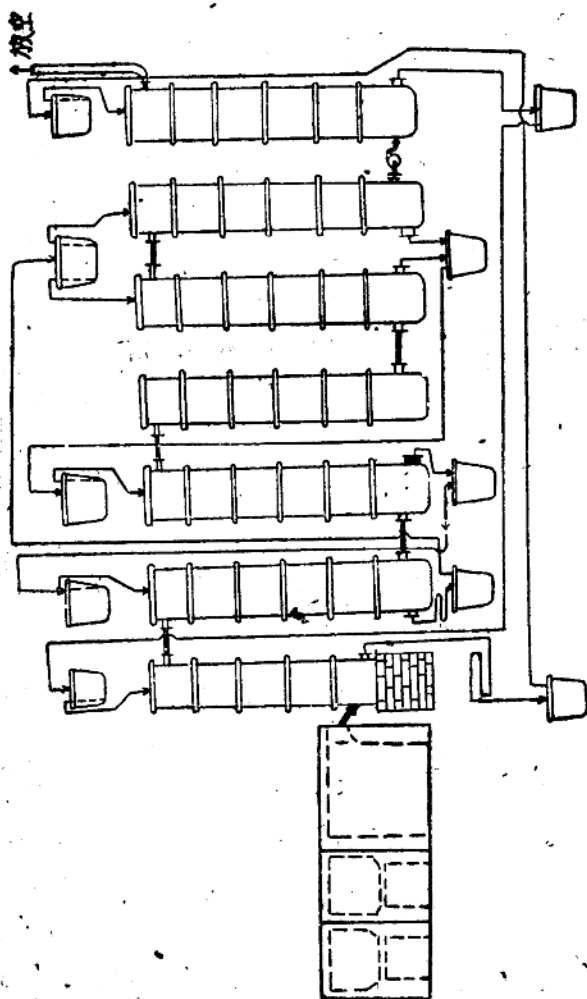


图 4 七塔法有氧化塔的生产流程

2) 无氧化塔的:

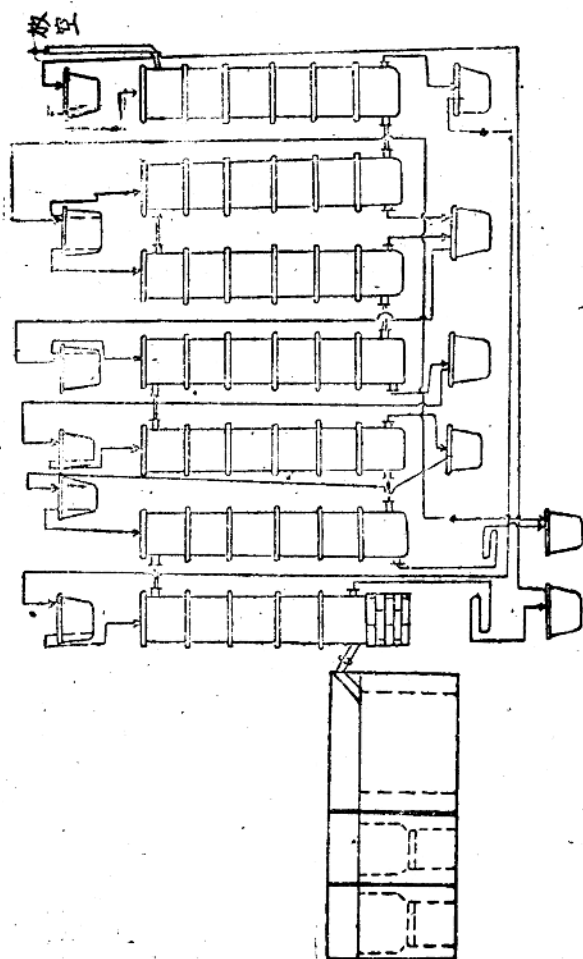


图 5 七塔法无氧化塔的生产流程

九塔法:

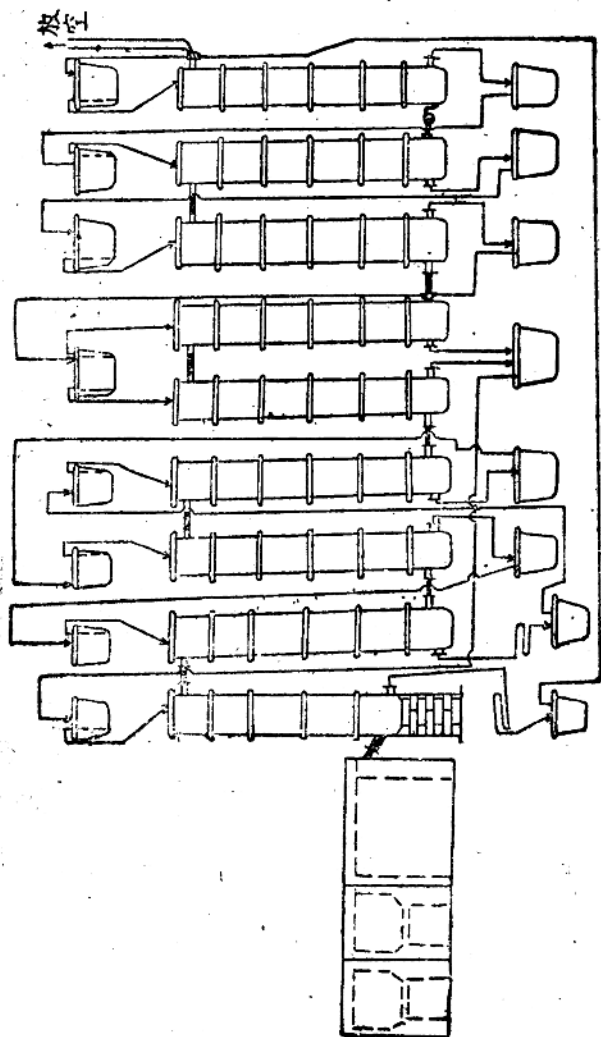


图 6 九塔法生产流程

加硝加水的位置：

加硝每天都要加，加水得根据出酸量及出酸浓度而定。例如：一天出了1000斤酸、浓度为75%，则其加水量为：

硫酸中含水量为 $1000 - 1000 \times 75\% = 250$ 斤

生成硫酸所需之水量为：
$$\frac{1000 \times 0.75}{98} \times 18 = 138 \text{ 斤}$$

共计加水量为 $250 + 138 = 388$ 斤

计算公式：
$$\text{出酸量} \times (1 - n\%) + \frac{\text{出酸量} \times n\%}{98} \times 18 = \text{加水量}$$

式中： $n\%$ ——为出酸之浓度；98—— H_2SO_4 的分子量；18—— H_2O 的分子量。

根据我们的经验加水加硝都必须细水长流。加硝可加在第一、二塔，第一塔加硝量应比第二塔加硝量少。加水位置在第二塔最为适宜。

2. 硫酸的性质及其用途

(1) 性质：分子式 H_2SO_4 (100% 即 SO_3 、 H_2O 各一份)。硫酸水溶液用 $\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 表示 (发烟硫酸以 $n\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表示)。

(一) 塔式法生产出来的硫酸是 H_2SO_4 的水溶液；它的浓度表示法是用纯 H_2SO_4 在水溶液中的重量百分比表示，例如70%的硫酸：即这一批硫酸中100份重量的这种硫酸水溶液中，含有70份重量的100% H_2SO_4 。

(二) 98.3%以下的硫酸，其比重随浓度增高而增高 (98.3%以上则刚刚相反)，随温度升高而降低。

(三) 稀释时放出大量热量若以同样100% H_2SO_4 稀释时，则加水量多放出热量也多。

(四) 硫酸具有腐蚀性，它对皮肤、木材都能腐蚀而碳化，浓硫酸具有氧化性及强烈的吸水性。

(五) 硫酸能与金属、金属氧化物等起作用，亦即它具有酸的共同通性。

(2) 用途：硫酸的应用，几乎遍及任何工业部门，没有硫酸，许多工业的发展将难以想象，它是名符其实的重工业之一，又称它为化学工业之母。

(一) 在黑色金属(钢铁工业中)工业中及有色金属工业中大量使用硫酸用作“酸洗”剂。

(二) 可以制造肥料：如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等。

(三) 炸药工业中大量使用浓硫酸作为硝化物。

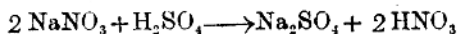
(四) 可作氧化剂，配制清洁剂，碳化有机物。

(五) 各种硫酸盐的制造：如 CuSO_4 ， $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 等。

(六) 可作为脱水剂，有机化学中的磺化剂。

(七) 精炼石油，除去石油中杂质。

(八) 用来制造其他的酸：



3. 施工中应注意的问题

(1) 爐子部分：

1) 炉子的大小：炉子大小包括炉膛面积及炉膛高度，前者决定于生产能力及影响到炉子的操作。炉膛面积大小应与塔系容积互成平衡，按目前我校与其他厂的操作看来，塔系强度可以大大超过原化工部设计，因此炉膛的面积也显得格外的小。因此炉膛面积希望在 1.5米^2 至 2米^2 之间，炉膛高度提高可以减少风阻和升华硫，但要注意炉膛愈高热损失愈大。

2) 炉膛的数目：炉子数目多，散热面积大，操作時間化費多，又不易管理，亦即人力費得多。但是炉子数目少，則会使炉气波动大；不易操作，控制难，对生成和吸收有很大影响，因此我們也同意化工部所設計的，即用四只。

3) 炉子与除尘室的地基要砌成一块，否則会使炉子和除尘室間裂开。地基要砌得高而結实，除尘室容积可比原設計小，我們把除尘室高縮短为 0.7 米，这样可以减少气体在除尘室停留的时间，亦即使炉气温度降低也就少了。

4) 炉門的位置可放低一点，这样可以使較矮的同志操作不很費力。炉門的形状要成內大外小的八字形，这样既便于加矿，也便于打通条及检查炉子。

5) 炉子到除尘室，除尘室到第一塔之間的距离越短越好，并且这根道管一定要向塔傾斜(塔的一边低，除尘室这边高)，这样可以防止第一塔的酸漏到除尘室里去。

6) 要預先考慮到生产时的漏气現象：首先要注意炉条之間的縫隙，大了会使炉渣中含硫量增加，这是因为縫大，小块的未燃烧完全的 FeS_2 容易落下。炉条最好向里傾斜点，这样通风面积大又均匀；每根炉条都要能灵活轉动(在轉动 45° 时才能落渣)。

同时，要在砌砖时把砖块尽量砌得齐，砖块之間的縫越小越好，不过对耐火砖应考虑它的热膨胀系数。

6) 炉子外部必須进行保温(除尘室到塔的烟道也要保温)，这是因为炉子小散热面积大。若地面湿，地基就得砌得高，如有地下水、則要筑防水层隔絕水。砖块之間的縫隙小，热量散失也就少，炉壁厚度最好能在 0.5 米左右。

8) 炉子的烟囱最好放在除尘室上面，这样可以回收部分热量，根据我們的經驗：當我們把烟囱放在炉膛上时，只要鼓风机一停，烟道中的炉气温度立即下降到 100°C 以下。但當我們把烟囱搬到除尘室上方时，而鼓风机一停，烟道中炉气温度下降很少、12月17

日，正常情况下炉气温度为 340°C ，但当鼓风机停了时，其温度为 326°C ，只下降 14°C （鼓风机停时，炉子的烟囱是打开的）。

我們考虑到、而且也做到了把炉子的烟囱做成能移动的套管，即在开工生产时，把一个长长的烟囱套套在一个与除尘室頂近于相平的烟囱出口处，让烟順着这个长烟囱套上升于天空，当正常生产后，把套筒拿掉，这样不但容易封住烟囱口，又可减少散热面积。

必須注意，把烟囱砌在除尘室上时，这个烟囱一定要开在它的正中間（即对烟道与集气道的中間），否則会使二边炉子冒烟不均匀而影响炉子的操作。尤其是把四只炉子（一般是把各边二只炉子）的集气道相隔开的情况，更应该注意。

（2）塔系統部分：

塔是亚硝基法硫酸生产中最重要部分，硫酸是在塔內生成的，因此对塔和填料的选择是一項很重要的事，也是采购設備时的一个关键問題，根据我們的經驗，塔的直径最好在 600 公厘以上，第一塔可比其他塔小一些，这样可以保証有較小的散热，以及較大的气流速度。

塔的直径大了。随之塔的数目也可减少了，这样就会使操作带来許多方便，既便于管理，又可节省人力；設備又可少购置。若塔的直径小，就会使生成容积减小，亦即减低生产量，又若为此而增多塔数来增大容积則不断要多买設備，又給操作带来煩忙，而且随着貯酸缸的增多，酸浪費量也更大，人力的花也更多。

1) 作塔陶管、陶缸、分酸盘的准备：作塔用的大陶管或直型陶缸，要求釉彩均匀、各处厚薄一样、既直又圓。能耐硫酸和硝酸，机械强度大，抗冷热激变性好，符合以上要求，就可作为塔。

我們車間在七月份生产时是用陶缸作塔，而且这些陶缸都是一般家用的清水缸，同时我們还換入十只耐酸缸作一比較性的試驗，結果生产了半个月后，清水缸表面的釉彩全部脫落，而且硫酸逐漸向塔