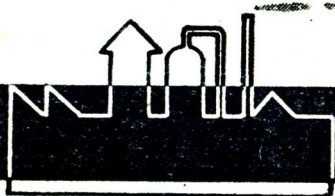


化工普及丛书



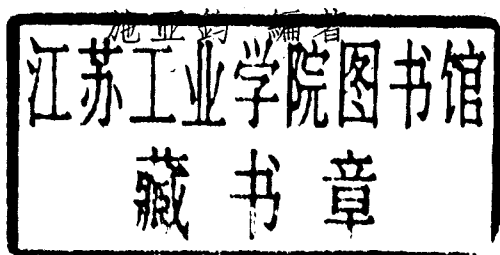
硫酸工业

施亞鈞編著

科技卫生出版社

化工普及叢書

硫 酸 工 业



科技卫生出版社

內 容 提 要

硫酸是工业上最重要药品之一。有广泛的用途，如制造肥料、塑料、染料、人造纖維、酯类、精炼石油、提炼金属等都需大量硫酸。因此有时称硫酸为工业之母。

本书叙述了一般制造硫酸的方法，并在书的前面部分介绍了硫酸的性质，工业用品种，以及制造原料等问题。

本书是化工普及丛书的一种，内容较通俗，适合于硫酸工厂和化工厂的工人及有关人员阅读。

化 工 普 及 丛 书

硫 酸 工 业

編 著 者 施 亚 鈞

*

科技卫生出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可證出093号

上海市印刷五厂印刷 新华书店上海发行所总經售

*

統一书号: 15119·1071

开本 787×1092 1/32 • 印张 1 3/8 • 字数 27,000

1958年12月第1版

1958年12月第1次印刷 • 印数 1--15,000

定价: (7) 0.14 元

目 录

第一章 总論	1
1-1. 硫酸工业在国民經济中的地位与发展史	1
1-2. 硫酸的性质	2
1-3. 工业用硫酸的品种	6
1-4. 制造硫酸的原料	7
第二章 二氧化硫的制造	9
2-1. 用硫铁矿制取二氧化硫	9
1. 硫铁矿燃烧反应及其速度	9
2. 炉气組成与矿渣产量	11
2-2. 焙燒炉的構造及其操作	12
1. 机械炉	12
2. 沸騰炉	15
2-3. 其他原料制取二氧化硫	16
1. 用单体硫制取二氧化硫	16
2. 用石膏制取二氧化硫	18
3. 自廢气中濃縮制取二氧化硫	19
2-4. 二氧化硫的淨化	20
1. 机械除尘	20
2. 电除尘	20
第三章 硝化法制造硫酸	21
3-1. 鉛室法制取硫酸	22

3-2. 鉛室法制酸的操作.....	24
3-3. 塔式法制造硫酸.....	27
3-4. 硫酸的濃縮.....	32
第四章 接触法制造硫酸.....	34
4-1. 二氧化硫的接触氧化.....	35
4-2. 三氧化硫的吸收.....	38
4-3. 廢气的利用.....	39

第一章 总論

1-1. 硫酸工业在国民經济中的地位与发展史

硫酸是化学工业重要产品之一，它应用范围之广，居化学产品第一位。因此一个国家硫酸的产量，往往可以反映整个国家工业发展的程度。諸如制造炸药、肥料、塑料、酸类、染料、人造纖維、醃类、精炼石油、提炼金属、鞣革、漂染等都需要大量硫酸。随着国民經济的发展，科学技术的不断提高，硫酸工业的日益扩大，全世界硫酸的产量就与日俱增，1900年为420万吨，1937年为1800万吨，1953年为3000万吨，1957年为4000万吨左右。

硫酸最初是干餾綠矾（硫酸鉄）而制得，故至今商品硫酸仍沿用矾油的名稱。硫酸制造方法有硝化法与接触法二种。硝化法始創于1666年，当时系加硝石于燃着硫黄中而制得。1746年第一个鉛室法制酸工厂建立，1827年給呂薩克氏（Gay Lussac）建議于鉛室后加一吸硝塔吸收廢气中的氧化氮，1859年古老华氏（Glover）又建議于鉛室前添一脫硝塔，以除去由吸硝塔送来的含硝硫酸中的氧化氮，至此鉛室系的典型流程始告完成。后来，由于发现脫硝塔不仅具有脫硝作用，同时还有生酸作用，而且其生酸作用远較鉛室迅速，因此由鉛室法制酸，发展为塔式法制酸。接触法制酸始創于1898年。十九世紀末，由于人造染料之兴起，发煙硫酸的需要量急增，于是促使接触法制酸之迅速发

展。廿世紀三十年代，钒触媒的采用，更奠定了接触法制硫酸的发展基础。

俄国铅室法制硫酸始于 1805 年，接触法制酸始于設鉄卢化学工厂。十月革命后，苏联的硫酸工业得到了空前发展，苏联科学家在含硫原料的焙燒，触媒的制造等研究，都有卓越成就。

我国硫酸的制造始創于清末上海制造局及汉阳兵工厂的硫酸工厂，繼之为上海江苏葯水厂，随后有梧州硫酸厂（1928 年）、上海开成制酸公司（1931 年）、唐山得利（1930 年）及天津利中公司（1933 年）等。以上均采用鉛室法制酸。至于采用接触法制酸有广东省营硫酸厂（1933 年）、巩县兵工厂附属硫酸厂（1934 年）、永利化学公司永利宁厂（1935 年）。日本侵占东北时期在大連、本溪、鞍山、撫順、葫芦島等也設有硫酸厂。但在解放前，我国的硫酸工业，正如其他工业一样，因受帝国主义与官僚的压迫，无论在产量上或生产技术上都很落后。在解放后，硫酸工业才有了广闊的前途。在第一个五年計劃期間，1957 年硫酸产量为 1952 年的 2.7 倍。第二个五年計劃期間，硫酸产量由遍地开花，增长将更快。在生产技术方面在第一个五年計劃期間，我国科学家，工程师及先进工作者，在党与政府的正确领导下，在苏联专家无私帮助下，对提高設備生产能力、原料的利用以及钒触媒的制备，都取得了一定的成績。到目前为止，許多新的技术措施，如：沸騰焙燒、文氏管除尘、泡沫吸收、干燥等均相繼試驗成功，并已广泛推广。因此对加速国家社会主义建設，已作出了重大的貢獻。

1-2. 硫酸的性質

1. 比重： 硫酸的比重是以一定容积之硫酸与同容积蒸餾

水(溫度4°C)的重量之比來確定的。在工業上常用波美(Baumé)比重計測定

$$\text{比重} = \frac{144.3}{144.3 - ^\circ\text{Bé}}$$

當濃度大於93%時，一般採用分析方法測定。至於發煙硫酸比重，是以35°C時重量與4°C時同容積蒸餾水的重量之比。一般在生產控制中，為了簡化分析手續，測定濃硫酸與發煙硫酸的濃度時，也可採用導電度與混合熱等方法。

2. 沸點與蒸汽組成：硫酸水溶液之沸點隨濃度增加而上升，至98.3%時達最大值(在標準壓力下為336.6°C)，過此則反而隨濃度增加而降低。濃度為100%的硫酸沸點為296.2°C。至於發煙硫酸沸點，則隨游離三氧化硫含量增加而降低。硫酸蒸汽的組成取決於液相中硫酸的濃度，在濃度低於70%時，硫酸溶液液面上的蒸汽中並不含硫酸。當濃度大於70%時，則蒸汽中除水蒸汽外，還含有硫酸蒸汽。氣相中硫酸蒸汽含量隨濃度增加而增大，當液相濃度達到98.3%時，氣相中硫酸蒸汽含量也為98.3%。由此可見，用加熱法濃縮稀硫酸時，產品的濃度最高達98.3%。

3. 硫酸的稀釋熱與混和熱：用水稀釋100%硫酸時，所放出熱量可按下列式計算：

$$Q = \frac{n \times 17.86}{n \times 1.7983}$$

式中 Q ——稀釋熱(仟卡/克分子硫酸)

n ——克分子硫酸/水克分子數

二種不同濃度硫酸混和時所生熱量可按下列式計算：

$$Q_{\text{混}} = (n_1 + n_2)Q_3 - n_1Q_1 - n_2Q_2$$

式中 n_1, n_2 ——混和时二种硫酸克分子数

Q_3, Q_2, Q_1 ——最終和起始稀釋热(可按上式計算)

发煙硫酸稀釋热可由发煙硫酸无限稀釋热与稀釋后所得硫酸的无限稀釋热的差求得之。

下列为发煙硫酸在水中无限稀釋热的数据:

游离 SO_3 (%)	无限稀釋热(仟卡/克分子)
0	22
10	23.95
20	25.90
30	27.90
40	29.90
50	31.95
60	34.05
70	36.2
80	38.4
90	40.7
100	43.23

4. 結晶温度: 三氧化硫和水混合物的結晶温度, 决定于混合物中三氧化硫的含量。

由图 1-1 可知在每二个相邻的最低共熔点間, 曲綫都通过一个最高温度。这表示三氧化硫与水的混合物在結晶时能生成六种化合物:

	H_2SO_4	总 SO_3 %	游离 SO_3 %	結晶温度 $^{\circ}\text{C}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57.6	46.9	—	-24.4
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73.2	59.8	—	-39.6
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84.5	69	—	+ 8.1
H_2SO_4	100	81.6	—	+10.45
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$	110.1	89.9	44.95	+35.85
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$	113.3	93	60	+ 1.2

为了避免产品在运输中冻结起见，所有产品浓度尽可能有較低的结晶温度。如鉛室酸含 65% 硫酸，塔酸含 75% 硫酸，濃硫酸含 92% 硫酸，普通发煙硫酸含 20% 游离三氧化硫，高浓度发煙硫酸含 60% 三氧化硫。

5. 耐酸材料:

鑄鉄 (生鉄): 在常温下，对浓度 80%

以上的硫酸来说，生鉄是一种相当优良的耐酸材料。当温度升高，对稀酸生鉄抗腐蚀性差，对濃酸抗腐蚀性强。98% 濃硫酸在生鉄器內蒸发时，不起腐蚀作用。对发煙硫酸由于三氧化硫能渗透入生鉄内部，与生鉄中所含的矽起作用而生成二氧化矽，同时由于二氧化矽的体积比矽大，結果使生鉄内部产生一种应力，致使生鉄产生破裂现象。因此生鉄常用来制造酸管。

鍛鉄 (熟鉄): 在常温下，对浓度 80% 以上的硫酸，熟鉄是一种优良耐酸材料，故熟鉄常用作制造貯藏 80% 以上硫酸的容器。在高温下，熟鉄与濃硫酸腐蚀作用比生鉄剧烈。27% 以上发煙硫酸对熟鉄不起腐蚀作用，但 27% 以下，則腐蚀性显著。

矽鉄: 含矽 10% 以上的鉄俗称耐酸鉄，不論热的或冷的，都具有极高的耐腐蚀性。惟矽鉄的机械性能不良，硬度高而性脆，

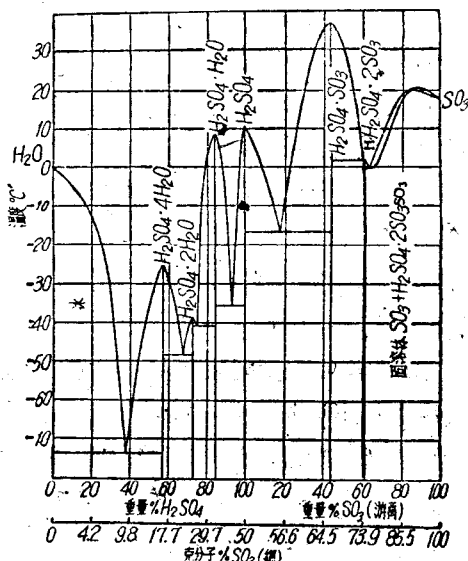


图 1-1. $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ 系结晶图解

当温度骤变,易于破裂。

铅:铅在硫酸工业应用极广。对 80% 以下稀硫酸具有优良的耐腐蚀性。这是由于铅对稀硫酸接触后,在表面上生成一层坚固难溶硫酸铅的薄膜所致。当硫酸浓度与温度升高时,硫酸铅溶解度增大,于是铅耐腐蚀性降低。如铅中含有杂质如锌、锡等,耐腐蚀性大大降低。当铅中混有锑和碲等,能使机械强度增加,这种含有锑或碲等元素的铅叫做硬铅。硬铅可用来制造铅管、酸阀、酸泵等。

钢:对于高温度的硫酸及发烟硫酸等来说,经钝化处理后的钢(用浓 HNO_3 与 H_2SO_4 混合处理)是一种优良的耐酸的材料。目前钢在硫酸工业上应用日趋广泛,常可用于制造塔壳、酸槽、冷却器等。但易受稀硫酸的侵蚀,不宜用于处理稀硫酸。

非金属材料:硫酸工业中常用的非金属材料有:花岗石、石英、耐酸陶器、耐酸砖、耐酸水泥、石棉等。

1-3. 工业用硫酸的品种

工业用硫酸品种主要分为铅室酸、塔酸、浓硫酸和发烟硫酸等。我国现行工业用硫酸的规格如下:

品 种	H_2SO_4 含量%	N_2O_5 含量%	
稀硫酸	铅室酸	不小于 65	不超过 0.01
	塔酸	不小于 75	不超过 0.03
浓硫酸	浓缩法	不小于 92.5	—
	接触法	不小于 98	—
发烟硫酸	20 (游离 SO_3)	—	

此外还有蓄电池硫酸,它的浓度为 92~93% H_2SO_4 ,含铁量不超过 0.015%,但不可含有机物、金属、氯、砷、氧化氮等

杂质。

1-4. 制造硫酸的原料

硫酸由硫、氢、氧三元素所组成，工业上制造硫酸，系以含硫化合物或硫黄、空气与水三者为主要原料。空气由大自然中取得；水源则由于硫酸工厂耗水量很大，各部分用水，宜按其性质分别决定。水源应丰饶，水质清洁为宜。至于含硫原料一般为三大类：

1. 天然硫：硫黄在自然界中常以游离状态产生。意大利的西西里岛，日本的北海道，美国的脱克斯与路易西阿奈二州出产较多，我国、苏联、希腊、波兰、法国、西班牙、土耳其、埃及等也有出产。天然硫矿的矿床可分为冲积层、火山矿层和盐层上面矿床三种。

开采的方法一般有三种：一种利用硫自身燃烧加热法。这种方法将硫矿堆在砖砌成的熔硫炉中，然后点燃矿石，利用一部分硫的燃烧热，使其熔化流出。采用这种方法矿石中约有 25% 硫被消耗，硫的生成率仅为 75%。另一种方法利用蒸汽加热法。先将硫矿装入压力锅内，通入 4 个大气压的蒸汽，加热到 140~150°C 左右，使硫熔化而分离，采用这种方法硫的生成率较高。第三种方法采用地下熔炼法。将一套三重同心铁管通入矿层内。从外管通入加压的热水 (170°C)，硫被热水熔化，汇集于管子底部，再由内管压入蒸汽，将液体硫带出地面。采用此法只能提取矿中 25% 硫分，且须消耗大量燃料，因此仅适用于储藏量大与含硫量高的矿床。

2. 硫铁矿：我国的硫铁矿产地分布很广，其中以山西、广东、安徽、湖南、山东、河南、浙江、辽宁、甘肃等省储量较大，含硫

量一般在 35~45% 之間。所以我国硫酸工业含硫原料主要采用硫铁矿。硫铁矿种类很多，常見的是普通硫铁矿、含煤硫铁矿、浮选硫铁矿三种。

(一)普通硫铁矿： 硫铁矿的矿石呈黄色或青灰色，具有金属光泽，其比重約为 5，其中含有 FeS_2 。硫在自然界中很少化学純的，通常都含有各种不同杂质，如銅、鉛、砷、鎳、鈷、硒、碲等硫化物和各种不同的硫酸盐和碳酸盐、石英等，有时并含有少量金与銀。

(二)含煤硫铁矿： 各种煤的含硫量高低不等，高的可达 10~11%，低的只含 0.4~0.5%。硫在煤中是以硫酸盐、黄铁矿、有机硫化物等状态存在，其中以黄铁矿与有机硫状态存在較多。我国含煤硫铁矿的主要产区是辽宁的本溪湖、河北的开滦、山东的博山等地。送往硫酸工厂的含煤硫铁矿一般都未經精选，含硫約 30~35% 和含碳 15~20%。未經精选的含煤硫铁矿，只能与黄铁矿混合使用，其加入量使混合物中煤的含量以不超过 6% 为宜。

(三)浮选硫铁矿： 是在貧銅矿浮选銅矿时所得的副产品。在浮选时，矿石分为二部。一部含銅 15~25% 的称为精选矿，另一部分称为浮选硫铁矿。至于精选矿与浮选硫铁矿的产量，主要看原料矿的成分而定。浮选硫铁矿大部是黄铁矿，含硫量約 32~40%，如将浮选硫铁矿再行精选，則可得含硫量 46~50% 的精选硫铁矿。我国浮选硫铁矿产量很大，主要产区是銅官山、青城子、水口山、青沅和招远等地。一般浮选硫铁矿含水量約 14~16%。这样高温度的硫铁矿，非但运输不經濟，且易結块。此外，含水量过高，对焙燒也不利，因此在送往硫酸厂先行干燥至含水 4~5% 为宜。

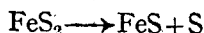
一般硫铁矿在焙燒前，先經破碎，以增加焙燒表面。至于破碎程度，須視焙燒爐的型式与矿石的性質而決定。目前如果采用机械爐，一般矿石粒度不大于 6 毫米；如果采用沸騰爐，矿粉粒度采用 1 毫米左右。压碎过程先将大块硫铁矿在顎式压碎机中压至 30~40 毫米。然后再在滾筒压碎机中压碎成 10 毫米以下的矿粉。为了节省动力的消耗和提高顎式压碎机和滾筒压碎机的生产能力，經顎式压碎机后硫铁矿除 30~40 毫米块矿外，尚含有粒度不超过 10 毫米的矿粉。这部分无須再經滾筒压碎机处理，故先經旋轉篩将其分离，以达到減輕滾筒压碎机之負荷。經粉碎后的矿粉再行焙燒制造二氧化硫。

第二章 二氧化硫的制造

無論采用硝化法或接触法制造硫酸，都必須从制取二氧化硫开始。我国由于硫铁矿儲量多、分布广，因此在已建或正在新建硫酸工厂中，极大部分都是用硫铁矿焙燒制得二氧化硫，但也有少数采用单体硫或含硫廢气作为制取二氧化硫的原料。在制取二氧化硫时，原料气中二氧化硫的含量应符合要求濃度，氧气含量要高，杂质含量要少。

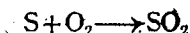
2-1. 用硫铁矿制取二氧化硫

1. 硫铁矿燃燒反应及其速度：硫铁矿焙燒的机理，到現在尚未全完明确。一般認為溫度达到 550°C 以上时，硫铁矿先行分解成一硫化鉄与硫黃蒸汽。

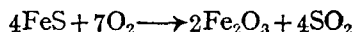


分解生成的硫黃蒸汽立即与氧气燃燒而生成二氧化硫，因此在

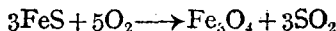
焙燒炉內呈淡藍色火焰。



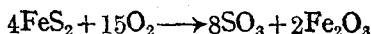
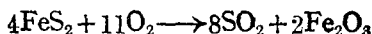
剩下的一硫化鉄呈多孔的物質，繼續与空气中氧气进行燃燒。



或



一硫化鉄燃燒時，也可能有一小部分生成硫酸鹽。在高溫下，又可分解生成二氧化硫与三氧化硫。因此在炉气中除生成二氧化硫外，往往含有少量三氧化硫。因此硫鉄矿燃燒总过程为：



在硫鉄矿燃燒过程中，应尽量使矿中所含硫黃燒出而矿渣含硫量愈低愈好。一般在机械炉的正常操作下，矿渣含硫量为1~1.5%。在沸騰炉的正常操作下，矿渣含硫量为0.5%左右。由于焙燒过程是放热反应，非但不需从外界供应热量，相反地，可以利用反应所生的热量，制造廉价的蒸汽，供給其他部分的需要。

为了提高焙燒炉生产强度，我們必須研究硫鉄矿的焙燒速度。根据苏联馬林等人研究結果，硫鉄矿焙燒过程基本上可分为二硫化鉄分解与一硫化鉄燃燒二个阶段。二硫化鉄的分解速度取决于化学反应的速度，而一硫化鉄的燃燒取决于氧气通过粒子表面氧化层扩散的速度。在普通操作条件下，二硫化鉄的分解速度比一硫化鉄的燃燒速度大。因此，硫鉄矿的焙燒总过程，在很大程度上取决于一硫化鉄的燃燒速度。因此硫鉄矿焙燒总速度取决于矿粉顆粒的大小、焙燒溫度、通风条件及氧气濃度。一般顆粒小，則与气体接触面大，扩散容易，对焙燒有利。

焙燒溫度高，通風條件好，氧氣濃度高，對焙燒均有利。但溫度太高，反而易引起硫鐵礦熔結，破壞焙燒爐操作。

2. 爐氣組成與礦渣產量：倘假定爐氣中沒有三氧化硫，爐渣是三氧化二鐵時：



設 m 為參加反應的氧分子對生成二氧化硫的分子數之比， n 為焙燒用空氣中含氧量（容積%）， C_{SO_2} 為爐氣中二氧化硫的含量（容積%），則每生成 100 容積爐氣所需之空氣容積為：

$$100 - C_{\text{SO}_2} + mC_{\text{SO}_2}$$

上列容積的空氣含氧容積為：

$$\frac{n}{100} [100 + (m-1)C_{\text{SO}_2}]$$

焙燒時消耗了 mC_{SO_2} 容積的氧。因此 100 容積爐氣中氧的容積（也即爐氣中含氧量%）為：

$$C_{\text{O}_2} = \frac{n}{100} [100 + (m-1)C_{\text{SO}_2}] - mC_{\text{SO}_2}$$

爐氣中氧氣的含量，隨二氧化硫的含量、礦的成分與焙燒情況而確定。當礦石成分及焙燒情況固定時，爐氣中氧的含量，隨二氧化硫的增加而降低。

如果用空氣焙燒硫鐵礦時，爐氣中二氧化硫的含量最高可達 16.2%（當爐氣中氧氣含量為零時）。在實際生產中，為了使礦石全完燃燒，爐氣中必須剩餘一部分氧氣。因此，一般爐氣中含有 SO_2 7~9%， O_2 12~9%。除此以外尚含有氮氣、少量的三氧化硫、水蒸氣、碳、砷、硒等氧化物。

焙燒一噸硫鐵礦所得爐氣容積為：

$$V_{\text{爐氣}} = 1000 \times \frac{C_s}{100} \times \frac{1}{32} \times 224 \times \frac{100}{C_{\text{SO}_2}} = \frac{700C_s}{C_{\text{SO}_2}}$$

式中 C_s ——硫铁矿中燒去的硫量(%)

C_{SO_2} ——炉气中二氧化硫的数量(%)

焙燒 1 吨硫铁矿所需空气的容积为:

$$V_{\text{空气}} = \frac{100 + (m-1)C_{SO_2}}{100} \times \frac{700C_s}{C_{SO_2}} \\ = \left[\frac{700}{C_{SO_2}} + 7(m-1) \right] C_s$$

焙燒純硫铁矿时,若焙燒后硫铁矿全部轉变为三氧化二鉄,矿渣的产量等于:

$$\frac{2Fe_2O_3}{4FeS_2} = \frac{2 \times 160}{4 \times 120} = \frac{2}{3} \text{ 起始硫铁矿的重量}$$

实际上,硫铁矿中除 FeS_2 外,还含有其他杂质。同时 FeS_2 在焙燒过程中,并非全部轉变为 Fe_2O_3 ,其中有一部分硫分仍残留在矿渣中。因此計算矿渣产量的过程,远較上述情况复杂。

2-2. 焙燒炉的構造及其操作

制造二氧化硫,是在特別构造的炉中焙燒含硫原料而得。硫酸工业上采用的硫铁矿焙燒炉常为机械炉与沸騰炉。

1. 机械炉: 我国硫酸工厂所采用的机械炉多为八层和十二层二种。

图 2-1 机械炉是一个高 6.1 米,直徑 6 米的鋼筒。炉內用耐火磚衬里,整个炉是安装在鋼柱 10 上。全炉共分八层,最上一层为干燥拱,下面七层为焙燒拱。焙燒拱总面积为 140 米²。炉的中央有一根中空の鋼質主軸 1 穿过全炉,这个主軸的内部用空气冷却,而空气則用鼓风机压入于主軸的底部,从其頂部排出;主軸的轉动借助于电动机和齿輪 2 和 3。装有寬齿 5 的橢圆狀耙 4 跟主軸联装在一起,在每一层炉拱上慢慢地运动。当其