



高等学校教材

无机化工工艺学

第二版

(二)

硫酸与硝酸

陈五平 主编

化学工业出版社



● ● ● ● ● ●
● ● ● ● ● ●

● ● ●

● ●

● ● ● ● ● ●

● ● ● ● ● ●



● ● ● ● ● ● ● ●

21/11
2022(2)
10

高等学校教材

无机化工工艺学

第二版

(二)

硫酸与硝酸

陈五平 主编

215.11.10

化学工业出版社

(京)新登字039号

内 容 提 要

本书为高等学校教材《无机化工工艺学》(二)硫酸与硝酸的修订本。修订本在内容上增加了工艺和设备方面的最新成就,充实了基础理论,补充了一些计算例题,调整了某些内容的章节次序,全书采用中华人民共和国法定计量单位。

书中主要阐述硫酸及硝酸生产的基础理论、流程与主要设备以及工艺条件的选择等方面内容。

本书作为高等学校无机化工专业教材,也可供从事无机化工生产、设计、科研等有关人员参考。

高等学校教材
无机化工工艺学
第二版
(二)
硫酸与硝酸
陈五平 主编

责任编辑:骆文敏

封面设计:许立

*

化学工业出版社 出版

(北京市朝阳区惠新里3号)

北京通县京华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张11字数298千字

1989年6月第1版 1993年6月北京第3次印刷

印 数16,801—25,200

ISBN 7-5025-0472-9/G·128(课)

定 价 6.05 元

第二版 前 言

本书第一版四个分册于1980、1981年先后出版，在使用过程承蒙兄弟院校提出不少宝贵意见。根据近十年来无机化学工业的工艺、设备新进展，参照《无机化工工艺学》第二版编写大纲，现将本书修订再版。

第二版内容更动较大的是增加了工艺、设备方面的最新成就，充实了基础理论，补充了一些计算例题，调整了某些内容的章节次序，并采用中华人民共和国法定计量单位，书中加有*号的章节，是供课外阅读参考的。

第二版仍分《合成氨》、《硫酸与硝酸》、《化学肥料》和《纯碱与烧碱》四个分册出版。初稿完成后，先由审稿人初审，修改后再经审查定稿。

全书仍由大连理工大学陈五平主编。本分册硫酸、硝酸篇分别由太原工业大学韩镇海、吴菊贤，青岛化工学院刘德义，郑州工学院方文骥修订，并由成都科技大学江礼科审稿。

由于我们的水平有限，书中还难免有不足之处，甚至有错误的地方，希望使用本书的师生和读者多加批评和指正。

编 者

一九八八年四月

目 录

第一篇 硫 酸

绪论	1
一、硫酸的性质和用途	1
二、硫酸工业的发展简史	2
三、中国硫酸工业概况	3
四*、生产硫酸用的原料	5
参考文献	10
第一章 从硫铁矿制二氧化硫炉气	11
第一节 硫铁矿的焙烧	11
一、焙烧原理	11
二*、焙烧过程的物料和热量衡算	16
第二节 沸腾焙烧	24
一、沸腾焙烧的实际概况	24
二、沸腾炉的结构	27
三、焙烧工艺流程和条件	29
四、焙烧过程的强化	32
第三节 几种焙烧方法	39
一、常规焙烧	39
二、磁性焙烧	39
三、硫酸化焙烧	41
四、脱砷焙烧	42
第四节 焙烧前原料的处理与炉气除尘	46
一、原料的处理	46
二、炉气中尘的清除	47
参考文献	53
第二章 炉气的净化与干燥	54
第一节 炉气的净化	55

一、炉气净化的原理与方法	55
二、湿法净化工艺流程与设备	64
三、净化系统水平衡	91
第二节 炉气的干燥	92
一、干燥原理及工艺条件选择	92
二、炉气干燥的工艺流程和设备	96
参考文献	99
第三章 二氧化硫的催化氧化	100
第一节 基本原理	100
一、二氧化硫氧化反应的化学平衡	100
二、二氧化硫氧化用催化剂	104
三、二氧化硫催化氧化的机理	109
四、二氧化硫催化氧化动力学	113
第二节 工艺条件	125
一、温度	125
二、二氧化硫原始浓度	129
三、最终转化率	132
第三节 工艺流程及设备	133
一、绝热操作方程式	133
二、中间冷却方式	134
三、两次转化两次吸收	142
四、沸腾转化	147
五、二氧化硫转化器	150
六、工艺流程	155
参考文献	158
第四章 三氧化硫的吸收	160
第一节 基本原理	160
一、影响发烟硫酸吸收过程的主要因素	160
二、影响浓硫酸吸收过程的主要因素	162
三、干燥—吸收系统水平衡及发烟硫酸产率	167
第二节 工艺流程及设备	169
第三节 干燥—吸收系统的物料衡算	172
第四节 100%SO ₃ 及高浓度发烟硫酸的制造	175

第五节 低温位热能的回收与利用	178
一、回收低温位热能的意义	178
二、回收低温位热能的方法	178
参考文献	182
第五章 其他含硫原料制造硫酸	184
第一节 硫磺制酸	184
第二节 冶炼烟气制酸	187
第三节 H_2S 湿法催化氧化制造硫酸	188
第四节 石膏制造硫酸和水泥	190
第五节 不同原料制造硫酸的评比	193
参考文献	194
第六章 三废治理与综合利用	195
第一节 尾气中有害物的处理和利用	196
一、氨法	196
二、碱法	201
三、金属氧化物法	201
四、活性炭法	204
五、控制 SO_2 排放的其他方法	205
第二节 烧渣的综合利用	207
一、铁资源的回收利用	207
二、铁和有色金属的综合回收	208
三、从烧渣中提取金银	213
第三节 硫酸厂排放液的处理和回收	214
一、排放液的来源及成分	214
二、处理方法	214
三、硒的提取	217
第四节 液体 SO_2 的制造	219
参考文献	219
附录	221
一、硫酸品种和技术要求	221
二、硫酸重要物性	222
三、硫酸的贮存和运输	232
四、耐腐蚀材料	233

参考文献	238
------------	-----

第二篇 硝 酸

绪论	239
第七章 稀硝酸的生产	241
第一节 氨的催化氧化	241
一、氨氧化反应	241
二、氨氧化催化剂	242
三、氨催化氧化的反应动力学	245
四、工艺条件的选择	248
五、氨催化氧化的流程和主要设备	254
第二节 一氧化氮的氧化	259
一、一氧化氮氧化反应的化学平衡	260
二、一氧化氮氧化的反应速度	261
三、一氧化氮氧化的工艺过程	268
第三节 氮氧化物气体的吸收	270
一、吸收反应的化学平衡	271
二、氮氧化物吸收速度问题	277
三、氮氧化物吸收条件的选择	279
四、NO ₂ 吸收的主要设备	283
第四节 硝酸尾气的处理	287
一、溶液吸收法	288
二、固体吸附法	291
三、催化还原法	291
第五节 稀硝酸生产综述	293
一、生产方法与技术经济指标	293
二、生产总流程	295
三、稀硝酸生产技术发展的动向	300
参考文献	305
第八章 浓硝酸的生产	306
第一节 从稀硝酸制造浓硝酸	306
一、稀硝酸的浓缩	306
二、硫酸法浓缩稀硝酸	306

三、硝酸镁法浓缩稀硝酸	312
四、硝酸镁法与硫酸法的比较	324
第二节 直接合成浓硝酸	324
一、制造浓硝酸的生产过程	325
二、直接合成浓硝酸的工艺流程	333
第三节 超共沸酸精馏制取浓硝酸	340
参考文献	342

第一篇 硫 酸

绪 论

一、硫酸的性质和用途

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, 几乎比水重一倍。工业生产的硫酸系指 SO_3 和 H_2O 以一定比例溶合的溶液, 而发烟硫酸是其中 SO_3 和 H_2O 摩尔比大于 1 的溶液。由于发烟硫酸的 SO_3 蒸气压较大、暴露在空气中能释放出 SO_3 、和空气中的水蒸气迅速结合并凝聚成酸雾而得名。

硫酸浓度是以所含 H_2SO_4 重量的百分数表示, 发烟硫酸浓度是以所含游离的 SO_3 或总的 SO_3 重量的百分数表示。

各种硫酸的组成如表 1 所示:

表 1 硫酸的组成

名 称	$\frac{\text{SO}_3}{\text{H}_2\text{O}}$, 摩尔比	H_2SO_4 , 重量%	SO_3 , 重量%	
			游 离	总 的
92%硫酸	0.680	92.00	—	75.10
98%硫酸	0.903	98.00	—	80.00
无水硫酸	1	100.00	—	81.63
20%发烟硫酸	1.30	104.50	20	85.30
65%发烟硫酸	3.29	114.62	65	93.57

硫酸是强酸之一, 不仅具有强酸的通性, 而且还有它的特性, 例如 92%、98% H_2SO_4 等浓硫酸具有脱水、氧化、磺化等性能。了解硫酸性质, 特别是某些物化性质, 对选定工艺条件、进行装置设计和操作控制等方面都具有十分重要意义, 主要的物化性质参见附录。

硫酸用途的广泛性是由它的性质决定的，无论是在国民经济各工业部门，还是从发展农业生产、满足人民物质生活需要、加强国防力量，都有着密切的关系。因此，硫酸是一种十分重要的基本化工原料，曾被誉称为“工业之母”，1985年世界硫酸产量达到146Mt（以100% H_2SO_4 计）。

硫酸的最大用户是生产化学肥料，主要是用于生产磷铵、重过磷酸钙、硫铵等，约消耗硫酸产量的一半。

在化学工业中，硫酸是生产各种硫酸盐的原料，是塑料、人造纤维、染料、油漆、制药等生产中不可缺少的化工原料，在农药、除草剂、杀鼠剂的生产中也都需要硫酸。

在石油的精炼过程中使用大量硫酸作为洗涤剂，以除去石油产品中的不饱和烃和硫化物等杂质。

在冶金工业中，如钢材加工及其成品的酸洗、炼铝、炼铜、炼锌等都需要用到硫酸。

在国防工业中，浓硫酸用于制取硝化甘油、硝化纤维、三硝基甲苯等炸药，原子能工业、火箭工业等也需要用到硫酸。

二、硫酸工业的发展简史

制取硫酸，始于8世纪。当时的炼金学者蒸馏绿矾（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）制得了硫酸。1736年有人用氮的氧化物使 SO_2 催化氧化成 SO_3 。1740年有人将硝石与硫磺在玻璃瓶中混合燃烧来生产硫酸，并建成世界上第一座硫酸厂。1746年采用铅室代替玻璃瓶，这就是所谓的“铅室法”制酸。庞大的铅室生产效率低，耗铅多，投资高。19世纪后半期开始，不断有人提出各种改进的建议和发明，随着实践经验的积累和理论研究的深入，终于导致以填料塔代替铅室的多种塔式法装置的相继问世。世界第一个塔式硫酸装置于1911年建成。

铅室法和塔式法硫酸的浓度分别为65%和76~78% H_2SO_4 。铅室法和塔式法硫酸生产，也可通称为硝化法或亚硝基法。其生产方法的特点，都是以氮的氧化物为媒介，使 SO_2 在有氧及水的情况下生成硫酸。产品浓度低、酸中杂质多（含尘和氮的氧化物），生产中又要耗用大量的硝酸或硝酸盐。由于染料、化纤、有机合成和石

油工业等行业对浓硫酸和发烟硫酸的需要迅速增加，许多工业部门对硫酸产品的纯度也提出了越来越高的要求，因而塔式法硫酸生产比重逐渐减低，最终为接触法硫酸生产装置所代替。

接触法硫酸生产，1831年就有人提出，用铂作催化剂，由于种种原因，发展不快。直至1875年才建成世界上第一座生产发烟硫酸的装置。后来又有人经过若干年的研究，在各种工艺条件下系统测试了铂及其它催化剂的性能，并在工艺装置上全面解决了以硫铁矿为原料进行生产的技术关键。19世纪末和20世纪初，相继建设了一些接触法装置。它们都使用铂催化剂，虽其制法及载体各异，但价格昂贵，容易因中毒而丧失活性是它们共有的重大缺点。第一次世界大战中，因对炸药的需求，各种接触法装置在欧美大批兴建。

1899年，R. 迈耶尔斯 (R. Meyers) 指出可用钒酸作催化剂。1901年，德哈恩 (Dehaen) 发明将钒酸或可溶的钒化合物沉积于石棉、浮石等多孔性载体的技术。此后，还有很多关于钒催化剂制造技术的发明，由于单一地使用钒化合物，制成的催化剂活性很差，缺乏工业使用价值。1913年，巴登苯胺碱公司发明了添加碱金属盐的钒催化剂，活性与铂催化剂相近，价格较低且不易中毒。尔后，有不少公司发明了性能较好的钒催化剂，到60年代，钒催化剂就完全取代了铂及其它催化剂。

第二次世界大战以后，硫酸工业发展较快，在生产技术上也多有创新。50年代初，联邦德国和美国同时开发成功硫铁矿沸腾焙烧技术。联邦德国的拜耳 (Bayer) 公司于1964年实现两次转化工艺的应用，1971年又建成一座直径4m的沸腾转化器。1972年，法国的于吉纳-库尔曼 (Ugine Kuhlmann) 公司建造的第一座以硫磺为原料的加压法装置投产，操作压力为0.5MPa，日产550t (100% H_2SO_4)。其他，例如热能的回收利用、低浓度 SO_2 烟气回收、生产控制自动化等，都标志着硫酸生产技术新的进展。

三、中国硫酸工业概况

我国硫酸工业是化学工业中建立较早的一个部门。1874年天津机器制造局三分厂建成中国最早的铅室法装置，1876年投产，日产

硫酸约 2 t，用于制造无烟火药。1934 年，第一座接触法装置在河南巩县兵工厂分厂投产。

1949 年以前，中国硫酸最高年产量为 180kt (1942 年)。近 40 年来，硫酸工业依靠自己的力量，在恢复、扩建和改造的基础上，又新建了不少中小型装置，全国工厂总数有 400 余家。1979 年，硫酸产量为 6998kt (100% H_2SO_4 计，不包括台湾省)，超过日本，仅次于美国和苏联，近年我国硫酸产量见表 2。

表 2 我国硫酸产量(kt,以100% H_2SO_4 计)

年 份	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987
产 量	7640	7730	8174	8695	8170	6790	7510	9620

我国硫酸工业的高速发展，不仅表现在产量的增加和品种数的增多，同时还表现于生产技术的改革提高上。

在原料品种上：块矿和尾砂或浮选硫铁矿同时使用；高品位矿和低品位矿同时使用，以及对含砷，氟矿的利用方面都取得丰富的生产经验。冶炼烟气制酸在生产中也占有相当比重，硫磺制酸比重也有所增加。以石膏为原料制取硫酸和水泥的工厂已建成投产。

焙烧技术：1956 年开发硫铁矿的沸腾焙烧以来，目前凡用硫铁矿制酸装置，已全部使用沸腾焙烧炉。既可烧富矿，又可烧贫矿。既可进行氧化焙烧，又可进行磁性焙烧、硫酸化焙烧，对烧渣进行综合利用。

工艺流程：由过去水洗净化、一转一吸流程，逐步过渡到酸洗净化，二转二吸流程，并使用多种高效率净化设备。

热能回收：基本上做到由大型硫酸厂高温位能利用发电，过渡到中、低温热能同时利用。

其它如沸腾转化、大型化工厂的设计、投产、新型催化剂、塔器、防腐材料的研制使用，都给我国硫酸工业带来新气象。

我国硫酸工业为了适应现代化的需要，在产量和技术上都将做到高速发展，首先是利用世界先进技术，改造老企业，增加产量，

获得好的经济效益。合理的利用高、中、低温位能，变消耗动力工厂为输出动力工厂。降低尾气总酸雾排放量，提高硫的总利用率。加速对防腐蚀材料和设备的研制，延长设备的使用周期。积极开发原料来源，对硫资源的综合利用，结合环境保护，回收利用低浓度SO₂烟气。

展望未来，我国硫酸工业前途广阔，今后发展，不仅产量迅速增长，而且在生产技术上也会出现具有中国特色的装置路线。

四*、生产硫酸用的原料

制酸原料，是指能够产生二氧化硫的含硫物质。如硫化物矿、硫磺、硫酸盐、含硫化氢的工业废气，以及冶炼烟气等。

(一) 硫铁矿

硫铁矿是硫元素在地壳中存在的主要形态之一，是硫化铁矿物的总称。现在很多国家仍然用它作为制造硫酸的主要原料，储藏量和产量较丰富的有西班牙、苏联、日本、加拿大等。我国硫铁矿产地有英德、向山、张家沟、阳泉等地。

硫铁矿的主要成分为FeS₂，理论含硫量为53.45%，含铁量为46.55%。矿石品位就是按照实际含硫量多少而分的。

硫铁矿按其晶形结构的不同又分为：①黄铁矿，属立方晶系，密度为4.95~5.00g/cm³；②白铁矿，属斜方晶系，与黄铁矿化学成分完全一样，是同质异晶。有时也组成各种各样的复晶，密度为4.55g/cm³，比黄铁矿少得多。因此，习惯上把黄铁矿称为硫铁矿；③磁黄铁矿或称磁硫铁矿，它是近似硫铁矿而构造较为复杂的含硫化合物。其分子通式以Fe_nS_{n+1}(5≤n≤16)表示(其中n=7最多)，所以，它的组成过去习惯用Fe₇S₈式表示，实际上，很多磁黄铁矿都不是这个组成。磁硫铁矿常和铜、铅、锌、镍等有色金属硫化物共生，颜色为暗灰色，风化后为暗褐色，条痕为灰黑色，有金属光泽，密度为4.58~4.70g/cm³，具有强磁性，存放时易于氧化结块，并能失硫，焙烧过程中耗氧量比一般黄铁矿高，热效应大，产生的炉气中SO₂浓度低。

硫铁矿按其来源不同分为：普通硫铁矿(亦称原硫铁矿)、浮

选硫铁矿和尾砂以及含煤硫铁矿三种。

1. 普通硫铁矿 普通硫铁矿是由直接开采，或在开采硫化铜矿时取得。性脆、带暗黄绿色、有金属光泽。主要成分为 FeS_2 ，还含有铜、铅、锌、锰、钙、砷、硒等杂质。其中钙、镁以碳酸盐或硫酸盐形式存在，其它元素多以硫化物存在。硫铁矿中有效组分 FeS_2 及杂质的含量多少，视各地的不同矿石而定，即使同一场地开采的矿，也往往由于地层深广度不同而异，含硫量一般为30~52%。

2. 浮选硫铁矿和尾砂 贫硫铁矿用浮选法富集，使原料中硫含量达到预定的要求，称浮选硫铁矿。在贫铜、铅、锌的化合物矿石中，夹杂有其它硫化物或石块、炼铜、锌时必需把矿石中含铜、锌在1~8%的贫矿加以富集。分离出铜、锌等金属硫化物以后的硫化铁和废石的混合物，称为尾砂。尾砂经过二次浮选，把废石分出，其精矿亦可称浮选硫铁矿（或叫硫精砂）。尾砂中含硫30~45%，一般不必经过二次浮选，即可直接用作制酸原料。浮选硫铁矿和尾砂都具有水分高、粒度细、易燃等特点。

3. 含煤硫铁矿 含煤硫铁矿也有称为黑矿的，我国含煤硫铁矿以云贵地区较多，这种矿石的含硫量一般在30~40%左右，其中煤的含量有的高达18%以上。含煤硫铁矿一般不单独使用，因含煤，故耗氧量高，炉温高，炉气中 SO_2 浓度低，常和其它原料配合使用，或是用在耗热量高的炉型中更为合适。

(二) 硫磺

硫磺是制造硫酸使用最早而又最好的原料，硫在通常情况下为固体。有 α （正交）、 β 及 γ （单斜）三种同素异形体，另外，还有聚合型（无定形）的硫。 α 、 β 、 γ 硫是环状的 S_8 分子，聚合型硫为环状和链状分子聚合而成。硫随温度不同状态变化见图1所示。

由图1可知，在一定条件下， S_β 是稳定的，如果温度过低，它就变为 S_α ，过高它就熔化。另外，压力过低它就熔化，过高时则变为 S_α 。

正交晶系硫在95.35℃以下稳定，95.4℃转变为单斜晶系硫，

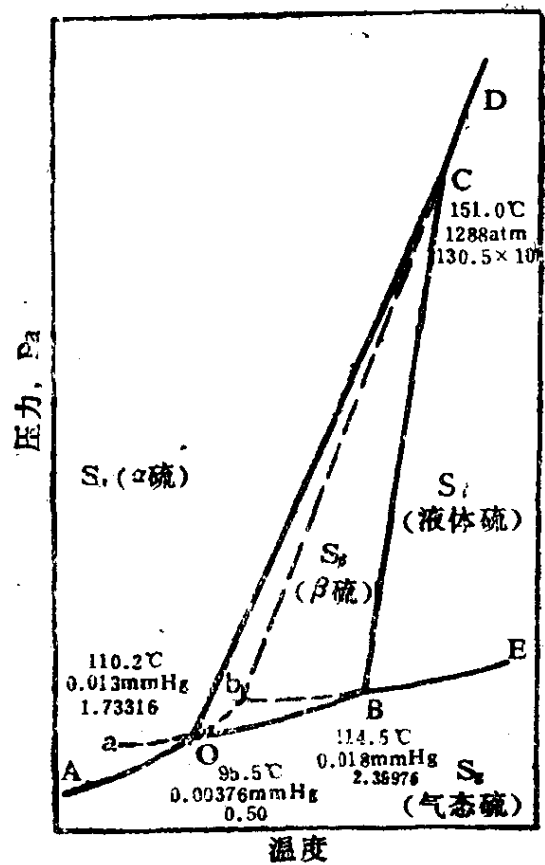


图 1 硫的状态图

- S_α ——正交晶系硫稳定区；
- S_β ——单斜晶系硫稳定区；
- S_l ——液体硫的稳定区；
- S_g ——气态硫的稳定区；
- AO—— S_α 的蒸气压曲线；如果温度迅速上升， S_α 蒸气压曲线可沿着虚线ob向 S_β 区延伸(因为时间不足以使 S_α 向 S_β 变化)。
- oC——从 S_α 向 S_β 晶系转变曲线；
- BC—— S_β 的熔点曲线；如果迅速加热可以不生成 S_β ，而将 S_α 熔化，虚线bc就是在这种条件下的 S_α 的熔点曲线。但此处 S_α 的熔化温度比 S_β 的稍低。
图中bo是作为固体线向D延伸的。CD部分是高压区(这里 S_β 在任何温度下都是不稳定的)中 S_α 的熔点曲线。
- OB—— S_β 的蒸气压曲线；用迅速冷却的方法可使 S_β 在 S_α 区域内暂时存在，因此OB的延伸虚线ao表示 S_β 的亚稳定蒸气压。
- BE——液体硫的沸点曲线；向b点延伸的bB线相当于一严密的亚稳型的液体 S_α 的沸点曲线。
- o—— S_α 与 S_β 及气态硫三相平衡点；
- B—— S_β 与液体硫及气态硫三相平衡点；
- c—— S_α 及 S_β 与液体硫三相平衡点；
- b—— S_α 与液体硫及气态硫三相平衡点(它符合于亚稳定的条件，不是通常意义的实际平衡点)