

工业中化学

021

天津科学技术出版社

内 容 简 介

本书结合硫酸、化学肥料、氯碱、钢铁和水泥等重要化工生产实例，在扼要介绍其生产过程和主要设备的基础上，重点阐述了生产过程的化学原理。叙述力求深入浅出，通俗易懂，便于自学。

本书可作为中学生的化学辅导读物，也可供具有中等化学知识水平的读者阅读参考。

工 业 中 化 学

王泽庭 编

责任编辑：袁 洁

*

天津科学技术出版社出版

（天津市津南区130号）

天津新华印刷二厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本 787×1092毫米 1/32 印张6.126 字数129 000

1988年1月第1版

1988年1月第1次印刷

印数：1—2800

ISBN 7-5208-0111-2/J·。 定价·1.50元

前 言

化学是一门和生产（特别是化工生产）密切联系的学科。学习化学不仅要掌握有关的概念、原理和计算的方法，还应对这些理论知识在生产中的应用获得一定的认识，才能使掌握的化学知识更完善，理解得更深刻。

本书的目的，在于帮助具有中等化学知识的读者将化学理论知识与生产实际联系起来。内容结合一些重要的化工产品，扼要介绍有关的生产过程和主要设备，并把讨论的重点放在分析生产过程的化学原理方面。叙述力求深入浅出，通俗易懂，便于自学。在每章后附有适量的练习题。通过对练习题的思考或演算，可以激发学习化学的兴趣，并能运用化学知识分析和解决一些简单的实际问题。

在编写本书的过程中，得到宁潜济老师的热情支持和帮助，谨致以衷心谢意。

由于作者水平所限，书中错误在所难免，敬希读者批评指正。

编 者

一九八六年

目 录

绪言	(1)
第一章 硫酸工业	(3)
第一节 硫酸工业简史	(4)
第二节 硫酸的工业品种和用途	(5)
第三节 接触法制硫酸	(7)
第二章 合成氨与肥料工业	(25)
第一节 化学工业为农作物制造养料	(25)
第二节 氮肥的基础——合成氨工业	(27)
第三节 硝酸和硝酸铵的生产	(45)
第四节 硫酸铵和尿素的制造	(56)
第五节 磷肥和钾肥的生产	(59)
第三章 制碱和盐化工业	(66)
第一节 海洋是化学资源宝库	(67)
第二节 氯碱工业	(68)
第三节 纯碱的生产	(73)
第四节 苦卤的综合利用	(78)
第四章 金属的冶炼	(84)
第一节 钢铁的冶炼	(84)
第二节 炼铜和炼铝	(96)
第五章 电能与化学能的相互转化	(106)
第一节 原电池	(107)

第二节	电解	(116)
第三节	电镀	(120)
第六章	水泥和玻璃	(128)
第一节	水泥	(128)
第二节	玻璃	(132)
第七章	有机化学工业	(139)
第一节	概述	(140)
第二节	煤和石油的化学加工	(142)
第三节	基本有机合成工业	(155)
第四节	油脂氢化与合成洗涤剂	(162)
第五节	塑料、合成纤维与合成橡胶	(168)
结束语——	概括的总结	(185)

绪 言

矿山的开采需要炸药，房屋的建筑需要水泥和玻璃，提高农作物的单产量需要施用适量的化肥和喷洒各种农药。水泥、玻璃、化肥、农药和炸药等都是化学工业产品。今天，化学工业产品已渗透到工业、农业、国防、科研及人民日常生活等各个方面，成为国民经济中一个重要的工业部门。

整个工业体系包括采矿业、加工业、动力和交通运输业等各个部门，其中加工业，又称加工制造业，包括冶金、机器制造、化学工业、纺织工业、食品工业和硅酸盐材料工业等几大类。根据加工过程的工艺特点，又可把所有加工工业分为两大类：物理加工和化学加工。机械制造与加工，作为原料的金属，经过加工，变成了具有一定形状和大小的零部件，然后再组装成完整的机器，但是，从原料到成品，并没经过化学变化，它属于物理加工。用硫铁矿为原料制造硫酸，在生产过程中除了使原料经过粉碎、混和、加热和冷却等物理过程外，还要经过焙烧、氧化和吸收等化学过程，才能得到硫酸。这些化学过程对把原料变成产品具有决定性的作用，产品硫酸和原料硫铁矿相比，在化学组成上完全不同。可见，化学工业是将原料经过物理的和化学的加工，变成新产品的加工工业。

近代化学工业已有二百余年的历史。化学工业从产品种类到产品数量，其发展速度是极为迅速的。特别是近几十年

来，石油化学工业的高度发展，使有机化学工业，特别是塑料、合成纤维与合成橡胶这三大合成材料工业跃居到很重要的地位。在国民经济的现代化建设中，化学工业正在发挥越来越重要的作用。

本书在中学化学知识的基础上，简明、通俗地介绍化学工业中一些基本产品的生产原理和过程，力求使读者在对化学基础知识和基本原理的理解方面，收到巩固和加深的效果，并初步把化学知识和生产实际相联系。

第一章 硫酸工业

阅读指导：学习本章内容之前，应复习中学化学课本中关于氧、硫这两种元素及其化合物的性质、化学平衡移动原理和化学反应速度几方面的知识。学习过程中注意对下列几个问题的理解：

(1) 硫铁矿的焙烧是固体与气体间的反应，反应本身是不可逆的；二氧化硫在钒催化剂存在下氧化为三氧化硫，则是在固体催化剂表面上进行的气体之间的可逆、放热反应。生产中运用了化学平衡移动和反应速度的理论，结合反应的特点，选择适宜的生产条件。

(2) 从化学反应本身来看，三氧化硫和水作用，即可得到硫酸，但实际上只能用浓硫酸来吸收三氧化硫，达到制酸的目的。

(3) 在对生产原理理解的基础上，掌握以硫铁矿为原料生产硫酸的主要反应过程、反应条件、简单的生产流程和主要设备（沸腾焙烧炉和接触转化器），但不要硬性记忆流程和设备，更不要把书中介绍的流程和设备看成是唯一的，不同的工厂因情况不同，采用的流程和设备不尽相同，但它们所依据的原理却是一致的。

硫酸、盐酸和硝酸，一般总称为“三酸”。“三酸”是化学工业的基本原料，其中又以硫酸的用途最广，用量最

大。在直接合成盐酸和氨氧化法制硝酸出现以前，盐酸和硝酸都是用硫酸作原料来制取的，因此，过去人们曾把硫酸称为“化学工业之母”。今天，大量的盐酸和硝酸生产，虽已不用硫酸为原料，但现代化学工业和其它工业部门的发展，使硫酸的用量仍然有增无减，用途也在不断扩展，所以硫酸仍然是化学工业中最重要的基本产品之一。

第一节 硫酸工业简史

人类很早以前就发现了硫酸。据传八世纪左右，阿拉伯人格伯尔第一次用明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 干馏得到了一种腐蚀性液体，大概就是硫酸。两百年前制药用的少量硫酸多是用绿矾 $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 干馏制取的，故硫酸又有“矾油”之称。

十八世纪后半期，纺织工业出现了两大技术革新：第一个是1750年用硫酸代替酸牛奶对要漂白的亚麻和棉织品进行酸化，使漂白过程由2~3周缩短到12个小时；第二个是1774年用硫酸溶解靛蓝，获得一种比靛蓝更易于染上毛织品的染料。由此对硫酸的需要量迅速增加。纺织工业的发展，需要大量的肥皂和纯碱，促使勒布兰（也有译为路布兰的）制碱法的诞生，而硫酸又是这种制碱法的基本原料。这些迫切的需要形成对硫酸工业发展的推动力，硫酸工业应运而生。

从1746年开始，工业制硫酸采用的是铅室法，到二十世纪初，铅室法发展为塔式法，使硫酸成品的浓度从65%提高到75%。

廿世纪初，染料、炸药和石油工业蓬勃发展，需要大量的浓硫酸和发烟硫酸。由铅室法或塔式法制得的稀硫酸，只有

经过浓缩才能得到浓硫酸和发烟硫酸，消耗的人力和热能都很大，产量也不能满足需要。在这种形势下接触法制硫酸出现了。这种制酸方法在初期采用昂贵的铂作催化剂，它很容易中毒失效，使生产的发展受到限制。1928年人们开始找到了更便宜、耐用的钒催化剂（主要成份是五氧化二钒），接触法制硫酸开始迅速发展。到现在全世界以接触法生产的硫酸占硫酸总产量的70%以上，塔式法所占比重已经很小，铅室法已被淘汰。

第二节 硫酸的工业品种和用途

一、硫酸的工业品种

我们在实验室用的硫酸，是工业硫酸经过提纯加工得到的，称为试剂硫酸。硫酸的工业产品有不同的品种，主要按浓度来划分：浓度低于75%的为稀硫酸，浓硫酸则有92.5%和98.3%两个品种，通常简称为“93”酸和“98”酸。发烟硫酸是指100%硫酸中溶有三氧化硫的溶液，它能挥发出三氧化硫气体，并立即和空气中的水蒸汽结合成细小的硫酸雾滴（酸雾），故称为发烟硫酸。发烟硫酸按100%硫酸中所含过剩的三氧化硫的浓度分为20%和65%两个品种。

二、硫酸的用途

稀硫酸是强酸，具有酸的通性。浓硫酸具有强吸水作用和氧化作用，在有机化学中，可参加磺化反应，也可作为脱水剂和催化剂。

【练习1-1】 为什么铜不溶于稀硫酸，却和浓硫酸发生作用？写出铜和浓硫酸反应的化学方程式，标示电子转移情况。

【练习1-2】 举例说明浓硫酸的吸水性。

硫酸不仅是化学工业本身的重要原料，同时在国民经济各个部门也有广泛的用途：

1. 硫酸是生产化肥和农药的原料 硫酸铵和过磷酸钙两种化肥的生产都消耗大量硫酸，生产一吨硫酸铵需要硫酸约760公斤*，生产一吨过磷酸钙消耗硫酸360公斤。目前化学肥料工业是世界上硫酸的最大消费者。

硫酸铜、硫酸锌、硫酸铈和硫酸亚铁都是重要的农药，都是硫酸盐，生产这些产品自然不可缺少硫酸。

2. 硫酸在各工业部门有广泛用途 有色金属的冶炼、大多要用硫酸，例如电解法精炼铜，就是以硫酸铜溶液作电解液的；钢铁锻轧和电镀加工，要用硫酸洗涤金属坯件和制品（酸洗），以除去表面的氧化铁锈皮。

在石油炼制工业中，硫酸被用来除去汽油、润滑油中的硫化物和不饱和烃类。

3. 硫酸是生产人民生活日用品的原料 今天化学纤维已经在相当程度上取代了天然的棉、麻、丝、毛制品，许多化学纤维的生产要用硫酸。例如，生产一吨维尼纶要消耗“98”酸230公斤。

许多塑料品种的生产也要直接或间接地使用硫酸。例如，生产一吨聚四氟乙烯要用1.3吨硫酸。

合成橡胶，如丁苯橡胶、丁腈橡胶的生产也要用硫酸作原料。

在医药工业中，青霉素、链霉素、四环素、土霉素、阿

* 在没指明浓度时，均指折合成100%硫酸计算值，以下同。

斯匹林、红药水等都是我们非常熟悉的常见药物，生产这些药物都要用到硫酸。

4. 国防和尖端技术工业的发展离不开硫酸 硝基化合物是军用和工程炸药的主要成分，如三硝基甲苯(TNT)、硝化甘油等。这些硝基化合物的制造，除了要用浓硝酸之外，还必须用浓的或发烟硫酸。

金属钛的合金，硬度高，密度小，能耐很高的温度，抗腐蚀性很强，是原子反应堆、火箭、超音速喷气飞机的重要材料。原子能工业中，是用氟单质分离铀的两种同位素(U^{235} 和 U^{238})以制取“浓缩铀”，氟还是发射导弹、人造卫星的推进药中理想的氧化剂。然而冶炼金属钛、制取氟单质都要用硫酸为原料。

硫酸具有这样广泛而重要的用途，然而由于硫酸的强腐蚀性和吸水性，却不能大量地贮存和长途运输，更不能作为进出口商品在国际间流通。在各个国家硫酸的产量和消费量总是尽量做到基本平衡，。所以硫酸的产量在一定程度上可以比较迅速地反映出一个国家国民经济发展的状况和水平。

第三节 接触法制硫酸

一、原料

硫酸工业发展的初期，只以天然硫为原料，世界上出产天然硫的地区有限，又为少数国家垄断，后来人们开始采用其它含硫资源，其中主要的一种是硫铁矿。自然界的硫铁矿主要成分是二硫化铁(FeS_2)，另外含有多多种有色金属的化合物，例如铜的硫化物等，形成所谓多种矿物成分共生的现象。硫铁矿中含铜超过2%，就有提炼铜的价值，由于铜的

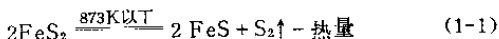
含量低，炼铜前要对矿石进行精选，即把开采的矿石粉碎成砂粒状，用浮选法使铜和铁的硫化物等适当地分离，既得到了富集的铜矿，又得到了富集了的硫铁矿，前者用于炼铜，后者作为工业制硫酸的原料，这样得到的硫铁矿称为“尾矿砂”，通常是黄绿色的粉粒。我国建国30多年来，硫酸原料的70%来自有色金属选矿的尾矿砂。

二、接触法制硫酸的原理及设备

用硫铁矿为原料的接触法制硫酸，主要包括三步工序：矿石的焙烧制二氧化硫、二氧化硫催化氧化变成三氧化硫和三氧化硫与水作用生成硫酸。

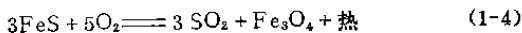
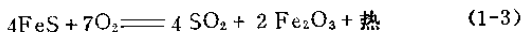
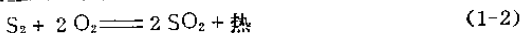
1. 硫铁矿焙烧制取二氧化硫 硫铁矿在高温下于空气中燃烧可生成二氧化硫，其反应过程是比较复杂的，主要的反应是：

(1) 矿石中的二硫化铁首先受热分解，生成硫化亚铁和气态的硫：



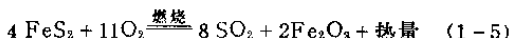
这是个吸热反应。

(2) 分解出的硫与氧作用，生成二氧化硫。硫化亚铁与氧作用生成二氧化硫和三氧化二铁或四氧化三铁：



在生产中，提供的氧是明显过量的，硫化亚铁与氧的反应主要按式1-3进行，矿石焙烧后剩下的矿渣中主要成分是三氧化二铁。

把反应方程式 1-1、1-2、1-3 加合起来，即得到焙烧过程的总反应方程式：



【练习 1-3】 读者自己完成反应 1-1、1-2 和 1-3 的加合，得出反应式 1-5，然后再加合反应式 1-1、1-2 和 1-4，得到生成四氧化三铁的总反应方程式。

由于反应 1-2 和 1-3 放出的热量大于反应 1-1 吸收的热量，整个焙烧反应是放热的。生产中除了开工时要点火升温外，正常情况下反应本身放出的热量完全可以维持反应所要求的温度，甚至还有多余热量可以利用。

研究表明，焙烧反应有以下特点：

首先，在生产条件下，基本上是能进行到底的不可逆反应；

其次，三步反应中，反应 1-3 的速度比反应 1-1、1-2 慢得多，整个焙烧过程的速度自然取决于最慢的一步反应；

最后，硫化亚铁和氧的反应是固体与气体间的反应。反应速度不仅和温度有关，还和气体中氧的浓度、氧分子与固体表面接触的机会，以及氧分子从气体向固体矿粒中扩散的速度等因素有关；温度越高，氧的浓度越高，固体颗粒越小（即表面积越大），以及矿石在空气中运动得越激烈，反应速度也就越快。

焙烧反应速度越快，在有限的焙烧设备及有限的时间内，就能焙烧更多的矿石，产生更多的二氧化硫气体，矿石焙烧得也越彻底，可使残留在矿渣中被带走的硫尽可能地少。采用沸腾炉焙烧就是为了达到这样的效果。

图1-1为硫铁矿沸腾焙烧炉的简图。炉体是用钢板焊接而成的圆形筒体，内衬耐火砖。空气从炉下部吹入炉中，通过分布板经风帽反转向上均匀地吹入炉膛。粉状硫铁矿从加料斗加入后，被前室下部吹入的空气吹起，呈悬浮状态被带入炉膛。炉膛中矿粉在空气吹动下呈悬浮状，并发生激烈的搅动，外观上如同液体沸腾的情形，故称为“沸腾焙烧。”

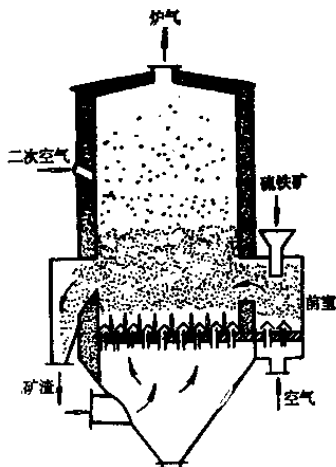


图1-1 硫铁矿沸腾焙烧炉

由于矿粉在空气中不断地激烈运动，使气体与固体表面充分接触，同时矿粒表面反应生成的氧化铁灰壳能够及时地被冲刷掉，保证了很大的反应速度，把矿粉焙烧完全。生成的炉渣连续溢流到排渣室，自排渣口排出。产生的二氧化硫与过剩的氧气、未参加反应的氮气上升到炉顶，从排气口排出。根据反应进行的情况，还可以从炉膛上部通入适量空气，来补充氧气，保证焙烧完全，这部分空气称为“二次空气。”

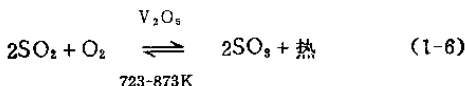
焙烧炉内的反应温度一般控制在 $1023\sim 1273\text{K}$ ，温度过低反应速度慢，温度过高矿渣会熔融结块或在炉壁上结焦，使矿粒不易烧透，又会损坏炉体。正常情况下，反应放出的

热量除能维持要求的反应温度外，还有余额。为了控制反应温度不至过高，同时充分利用热能，在炉外壁安装有夹套冷却水箱，及时移除多余的热量。

自焙烧炉出来的气体称为炉气。炉气中二氧化硫的含量一般可达到12~13.5%。此外，还有氧气、氮气、水蒸汽、三氧化二砷、二氧化硒、氟化氢以及矿尘等*。炉气中的二氧化硫、氧是制取三氧化硫的原料，氮气对生产过程和设备并无影响，可以不管它，但其它成分在进行二氧化硫催化氧化以前，必须加以清除，因为炉气中的矿尘会堵塞气体管道和设备；炉气冷却时，部分二氧化硫、氟化氢会和水蒸气结合，凝结为亚硫酸和氢氟酸，严重腐蚀金属设备，又会使钒催化剂中毒。三氧化二砷和二氧化硒在温度较低时凝为固态，对催化剂也是有毒物质。自焙烧炉出来的炉气，先通过除尘器，除去矿尘，然后冷却降温，使水蒸汽冷凝，同时砷和硒氧化物也凝为固体，再通过进一步的洗涤、除雾（酸雾）、干燥等处理，最后得到只含有二氧化硫、氧和氮的干燥混合气。与此同时，还可从分离出的杂质中回收砷、硒等化合物。

2. 二氧化硫催化氧化成三氧化硫 在没有催化剂的条件下，二氧化硫和氧的反应速度几乎近于零，无法实现工业生产。工业中是在五氧化二钒作催化剂，于适当温度条件下完成这一反应的：

* 硫铁矿中通常含有少量砷、硒和氟的化合物，在焙烧过程中它们分别形成气态三氧化二砷、二氧化硒和氟化氢，混于炉气中。



现在我们根据化学平衡移动原理、反应速度规律，结合这个反应的特点分析工业生产中如何选定最适宜的工艺条件。通俗地讲，所谓最适宜条件，又叫最佳条件，就是指在这样条件下进行反应，可以实现在有限的设备空间、有限的反应时间内，使原料（反应物）尽可能多地转化为需要的产物的效果；或者说，在最佳条件下，反应能以最快的速度达到较完全的转化程度。

(1) 催化剂的性能。任何一种催化剂只有在适当的温度范围内才显示足够的催化活性，这个温度范围称为催化剂的“活性温度”。五氧化二钒催化剂的活性温度在723~873K之间。显然，催化剂的活性温度是确定反应最佳温度条件的大前提。

(2) 二氧化硫氧化成三氧化硫的反应是可逆、放热和体积缩小的气体反应。根据平衡移动原理，提高氧的浓度，降低反应温度和增大反应压力都有利于平衡向生成三氧化硫的方向移动，获得二氧化硫较高的转化率*。

为了提高氧的浓度，焙烧硫铁矿时要通入更多的过量空气，结果会使焙烧反应放出的热量被炉气大量地带走，这就

* 实际的化学反应不一定都达到平衡状态，这时某指定物质的转化率，

$$\begin{aligned} x &= \frac{\text{指定物质的起始浓度} - \text{指定物质反应终止时的浓度}}{\text{指定物质的起始浓度}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{指定物质转变为产物的量 (mol)}}{\text{指定物质起始的量 (mol)}} \times 100\% \end{aligned}$$