

9106/57
21164



化学工业知识丛书

硫酸工业

湯桂华 郑 冲 編著

化学工业出版社

化学工业知识丛书

硫酸工业

湯桂华 郑 冲 編著

化学工业出版社

根据化学工业部高揚部长的指示，为了适应化学工业的迅速发展，給从事化学工业的各级领导干部和一般工作人员提供必要的化学工业生产技术知識，特組織有关单位(或个人)編写了这套“化学工业知識丛书”。

本书是这套丛书中的一冊。书中主要介紹硫酸生产的基本知識。全书共分四章。第一章扼要叙述硫酸的特性、发展历史、生产方法及其品种和用途等。第二章較詳細的介紹了接触法用硫铁矿生产硫酸的原料、焙烧、炉气淨化、轉化、吸收等工序的生产基本原理、生产流程、設備和操作条件等。对利用有色金属冶炼烟气、石膏、硫磺、硫化氢、废酸及酸洗液等原料制酸也作了簡要介紹。第三章和第四章介紹硫酸生产技术管理和技术经济指标，我国硫酸工业发展概况和技术成就，国外硫酸工业发展趋势和新技术、新技术发展概况等。

本书編写工作曾获得化学工业部第七設計院和北京化工学院领导的支持及有关同志提供資料与繪图。第一、三、四章，第二章七、八、九节由湯桂华同志执笔編写；第二章一至六节由郑冲同志执笔編写。在編写过程中两位同志相互校閱了原稿和补充。

本书主要供化学工业部門的领导干部和一般工作人员閱讀，也可供化工厂职工和化工专业院校师生参考。

化学工业知識丛书

硫 酸 工 业

湯桂华 郑 冲 編著

*

化学工业出版社出版(北京安定門外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业許可证出字第120号

北京市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本: 787×1092毫米 1/32	1966年2月北京第1版
印张: 8 3/4	1966年2月北京第1版第1次印刷
字数: 177,000	印数: 1—4,738
定价: (科二) 0.75 元	书号: 15063·1050

序

目前化学工业部門有些工作人員和領導干部由于缺乏必要的化工生产技术知識，而感到工作困难。“化学工业知識丛书”就是为帮助这些同志取得化工专业基本知識而編写的。

这部丛书已經着手編輯一年多的時間了。編輯同志們在拟制編輯方案、邀請专家編写和联系出版方面，做了不少的工作。丛书作者在工作余暇，为搜集参考資料和执笔写作，付出了辛勤的劳动。这样，才使丛书有可能按計劃陸續出版。在这里，我謹以編写本丛书的倡議人和本丛书最早讀者的身份向各位作者和参与編輯出版工作的同志們表示热誠的感謝。

我学习化工生产技术常識，“如渴思飲”，但是过去沒有找到适当的書籍，化学工业部門許多同志当与我有同感。本丛书內容的繁簡和深淺对有些同志也許算是适当的；但是有些同志可能还看不懂。我希望目前还看不懂这部丛书的同志，先下功夫，从化学常識学起，并且参加生产实践，爭取短期內在別人的帮助下能看懂其中的两三冊。对参加化工生产較久，又注意学习的同志來說，讀讀本丛书的“化学工业概論”和与自己业务相近的几个专冊，无疑也会增加一些知識。因此，我希望化学工业部門沒有化工技术知識或者知識还不丰富的同志們，把本丛书中的两三冊或者三

IV

五冊当做必讀的書籍。

本丛书編审工作稍嫌仓促，內容不妥之处，在所难免，切望丛书讀者 和有机会翻閱本丛书的专家同志們批評指正。

高 楊 一九六四年二月廿一日

目 录

序

第一章 硫酸概述	1
第一节 硫酸的特性	1
一、硫酸的組成	1
二、硫酸的性质	3
第二节 硫酸在国民經济中的作用	8
一、为农业生产服务	8
二、为工业生产服务	9
三、对解决人民“穿”与“用”等問題所起的作用	11
四、对巩固国防方面所起的作用	13
五、与原子能工业及火箭技术的关系	13
第三节 硫酸的品种与規格	16
一、工业生产方法	16
二、硫酸浓度的表示方法	17
三、硫酸工业产品的品种和規格	18
第四节 硫酸工业簡史	21
一、硫酸工业是怎样形成和发展起来的	22
二、硫酸工业技术的改进	23
三、制造硫酸原料的变迁	25
四、硫酸工业处于不断发展之中	25
第二章 接触法硫酸的生产过程	27
第一节 接触法硫酸生产的总过程	27
一、接触法硫酸生产的基本环节	27
二、生产的具体步骤和車間的組成	29
三、原料对制酸流程的影响	31
四、具有代表性的制酸流程	32
第二节 硫鉄矿及其在焙烧前的处置	34

VI

一、硫铁矿的性质和来源	34
二、硫铁矿的卸车和贮存	39
三、硫铁矿的破碎、筛分和运输	44
四、原料工序的流程	53
第三节 硫铁矿焙烧制取二氧化硫气体	55
一、硫铁矿焙烧的原理	55
二、硫铁矿焙烧炉	60
三、焙烧工序的流程和其它设备	80
第四节 炉气的净化	89
一、炉气净化的目的、内容和要求	89
二、炉气的净化方法和原理	93
三、炉气净化的流程、设备和操作条件	98
四、炉气的干燥	121
第五节 二氧化硫转化为三氧化硫	131
一、二氧化硫接触转化为三氧化硫的原理	131
二、二氧化硫转化的流程、设备和操作条件	141
三、转化系统的几个技术问题	158
第六节 三氧化硫的吸收及尾气的处理	168
一、用硫酸吸收三氧化硫的原理	168
二、三氧化硫吸收的流程、设备和操作条件	173
三、尾气的处理	179
四、65%发烟硫酸和稳定三氧化硫的制造	183
五、蓄电池硫酸的制造	186
第七节 利用其他含硫原料制酸的特点	187
一、利用有色金属冶炼烟气制酸	188
二、利用石膏制酸	194
三、利用硫磺制酸	198
四、利用硫化氢气体制酸	201
五、利用废酸及酸洗液制酸	204
六、国外对用不同原料制酸的经济比较	207
第八节 硫酸的贮存和装卸运输	208

一、硫酸的貯存	209
二、硫酸的裝卸和運輸	210
第九節 硫酸工業的綜合利用	212
一、從酸泥中提取硫	213
二、礦渣的綜合利用	214
三、熱能的綜合利用	218
四、其他方面的綜合利用	220
第三章 硫酸生產技術管理和技術經濟指標	222
第一節 生產效率和生產控制	222
一、生產效率	223
二、生產控制	232
第二節 硫酸生產的消耗定額與成本核算	235
一、接觸法硫酸單位產品消耗定額	235
二、產品成本及其分析	239
第三節 安全技術和勞動保護	242
一、原料、焙燒工序	242
二、淨化工序	243
三、干燥吸收工序	245
四、轉化工序	246
第四章 國內外硫酸工業發展概況	248
第一節 我國硫酸工業發展概況	248
第二節 國外硫酸工業發展趨勢	250
一、硫酸生產的發展速度	250
二、接觸法和硝化法生產的比例	253
三、各種含硫原料制酸所占的比重	254
四、硫酸消費的組成	256
五、生產規模的趨勢	258
六、技術指標的提高和綜合利用等方面的進展	260
第三節 國外硫酸工業新工藝新技術發展概況	263
一、流程和設備的進展	263
二、新合金和新合成材料的採用	272

第一章 硫酸概述

硫酸在工业上生产已有两百二十多年的历史。在近代化学工业中，硫酸是一門很老的行业，但它一直处于不断革新和不断发展之中。硫酸具有許多重要的独特的化学性能，許多化学制造过程都少不了硫酸，甚至可以說，几乎没有一个工业部門不使用硫酸，沒有一种工业产品的生产过程不直接或間接地和硫酸有关。所以硫酸的产量常常被引用为一个国家工业經濟情况的重要指标之一。

在本章里首先对硫酸及硫酸工业作一概括的介紹。

第一节 硫酸的特性

一、硫酸的組成

硫酸是三氧化硫和水的化合物，純硫酸可用化学式 H_2SO_4 来表示，分子量为 98.08。

工业上“硫酸”則泛指三氧化硫(SO_3) 和水 (H_2O) 以任意比例結合的物质。如果只是說“硫酸”(或 H_2SO_4) 而沒有指名是什么硫酸时，一般就是指其中 SO_3 对 H_2O 的分子比率等于 1 的化合物。这种化合物称为“一水化合物”(亦有用化学式 $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 来表示的)，也就是指 100% 浓度的硫酸，习惯上也有称它为无水硫酸的(表示它是純粹的硫酸，沒有多余的水分)。如果其中 SO_3 对 H_2O 的分子比率

小于1时，就是100%硫酸的水溶液。而 SO_3 对 H_2O 的分子比率大于1时，就是三氧化硫在100%硫酸中的溶液，这种硫酸能放出三氧化硫蒸气，与空气中的水分结合而形成白色的酸雾，故称之为发烟硫酸。

硫酸的成分通常是以其中所含 H_2SO_4 的重量百分数来表示。发烟硫酸的成分通常是以其中所含游离 SO_3 （即超过100% H_2SO_4 以外的 SO_3 ）的重量对全部发烟硫酸重量的比率以百分数来表示。

硫酸的组成举例见表1。

表1 硫酸的组成

名 称	$\text{H}_2\text{SO}_4\%$	$\frac{\text{SO}_3}{\text{H}_2\text{O}}$ 分子比	组 成	
			$\text{SO}_3\%$	$\text{H}_2\text{O}\%$
92% 硫酸	92.0	0.820	75.10	24.90
98% 硫酸	98.0	0.903	80.00	20.00
无水硫酸	100.0	1.00	81.63	18.37
20%发烟硫酸	104.5	1.30	85.30	14.70
65%发烟硫酸	114.62	3.29	93.57	6.43

表1中用三氧化硫和水的百分数来表示硫酸的组成只是在工艺计算上使用。

生产上习惯地把浓度为98%左右的硫酸简称为“98酸”。同样，把20%发烟硫酸称为“104.5%酸”，甚或简称为“105酸”，其意即含有20%游离 SO_3 的发烟硫酸每百公斤可折算为100%硫酸104.5公斤，亦即每百公斤20%发烟硫酸，加入4.5公斤水后可以获得104.5公斤100%的硫酸。

二、硫酸的性质

純粹的硫酸是一种无色无臭透明的油状液体。它在20°C时比重1.8305，結晶溫度10.45°C，沸点279.6°C。它在沸騰时放出三氧化硫，当浓度由100%降低至98.3%时，沸点升高达到338.8°C，在此溫度下即使繼續蒸发，浓度也不再改变。

浓硫酸的腐蝕性非常强烈，能同許多金属或非金属物质发生化学作用。棉麻織物及紙張等有机物都是碳和水的化合物，当与浓硫酸接触时，浓硫酸便夺去这些物质中的水分而只剩下了碳，所以立即变黑而被破坏。人的皮肤組織触及浓硫酸也会被損伤，因有如灼伤一样感觉，故亦称硫酸烧伤。浓硫酸能与水按任何比例互相混合，混合时放出大量的热。

硫酸之所以具有广泛的用途，是因为它具有多样的化学性能。这些化学性质可分为两个方面：

(一) 一般性的性质 象一切强酸^①所具有的通性一样，能与金属、金属氧化物、金属氢氧化物作用而生成該金属的硫酸盐。

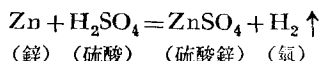
(二) 特殊性的性质 如具有磺化、脫水、水化等作用。

茲根据硫酸所具有的主要化学特性，举出它在工业生产上应用的重要例子于下：

① 强酸——一般在水溶液中几乎能全部离解为离子的酸类，例如盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)、硫酸(H₂SO₄)、高氯酸(HClO₄)等。强酸大都具有强烈的腐蝕作用。

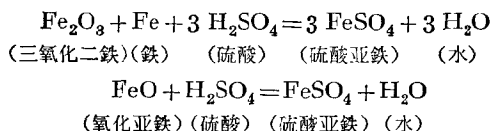
(一) 强酸特性的应用

1. 与金属作用——例如以稀硫酸作用于金属 鋅 制取硫酸鋅:



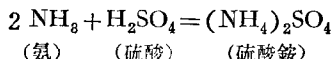
也可利用这个反应来制取少量的氢气。用于化学实验室中或灌注节日的氢气球。

2. 与金属氧化物作用——例如用在軋鋼时,用硫酸洗去鋼鉄表面的氧化鉄皮:



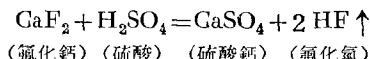
所以在鋼鉄酸洗的废液中可获得硫酸亚鉄 (綠矾)。

3. 与碱性物质中和——例如硫酸同氨或氨水作用,生成硫酸銨 (肥田粉) 的反应:



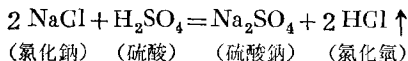
4. 与盐类作用——生成硫酸盐与另一种酸。例如:

(1) 硫酸作用于螢石 (氟化鈣) 制取氢氟酸:



用水来吸收氟化氢 (气体) 即得氢氟酸。无水氢氟酸是当代化学工业尖端技术的重要原料之一。

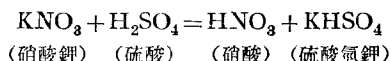
(2) 硫酸作用于食盐 (氯化鈉) 制取硫酸鈉及盐酸:



路布兰法純碱在当初生产时系根据上式反应来取得制

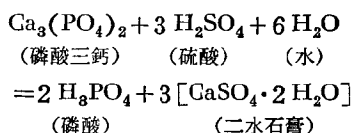
碱的原料硫酸钠。同时把得到的氯化氢气体用水吸收以制取盐酸。

(3) 硫酸作用于硝石（硝酸钾）制取硝酸。



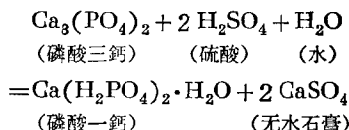
在未用氨氧化法制硝酸之前，就是采用上述方法将硫酸与硝酸钾或硝酸钠起作用以制成硝酸。

(4) 高效磷肥的制造必先得制磷酸，而磷酸的制造就是用硫酸作用于磷矿而得到〔氟磷灰石可用化学式 $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ 表示，为简便计也可以把 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 看作是磷矿的主要成分〕：



这个制造方法和过程称为“湿法磷酸”。在这里固体的磷矿与液体的硫酸起作用，成为不溶解的石膏与液体的磷酸。

如果目的在于制造普通磷酸钙（磷肥的一种，主要成分是磷酸一钙），则处理磷矿用硫酸用量减少，硫酸的浓度和处理方法亦改变，进行下式反应：

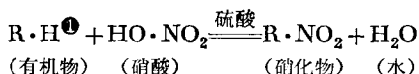


这样一来，磷矿中几乎不溶于水的磷酸三钙便转变为容易被植物所吸收的磷酸一钙。也就是过磷酸钙的有效成分。

(二) 特殊性质的应用

1. 吸水作用——浓硫酸有强烈的吸水作用,故可以利用这一性质来干燥很多种气体。又在浓缩硝酸和硝化某些有机物的过程中(例如硝化棉、苯胺染料中间体的生产等)也都利用浓硫酸的这种吸水作用。

有机化合物的氢原子按下列反应式为亚硝基团所取代时称为“硝化”:



此时硫酸和反应中生成的水相结合,从而使硝化作用不因硝酸的被消耗和水分的增加而迅速减弱。所以硝化过程所用的混酸(硝酸与硫酸的混合物)只能使用浓硫酸或发烟硫酸。

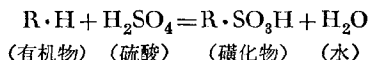
凡利用浓硫酸与水结合这一特性的制造过程,硫酸只是被稀释而损耗甚少,最后可以作为稀硫酸使用,或浓缩后重复使用。

2. 磺化作用——例如用在萘磺酸和萘酚磺酸(均为染料中间体)的制备,烷基苯磺酸钠(一种合成洗涤剂的主要成分)的制造,以及磺化煤(一种水的软化剂)的制造等。在磺化过程时,有机化合物中的氢原子系按下列反应式为磺酸根所取代^②,

① R 代表有机物的烃基。

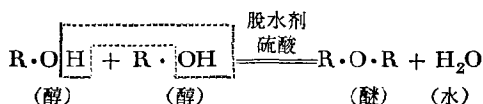
② 硫酸的分子结构为 $\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{S}}-\text{OH}$ 。如其中 HO 与 H 结合为 H_2O , 剩余的

$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{S}}-\text{OH}$ 称为磺酸根 ($-\text{SO}_3\text{H}$); 如其中 H 为金属或其他基团所取代, 剩余的 $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{S}}-\text{O}-$ 称为硫酸根 ($\text{SO}_4^{=}$)。

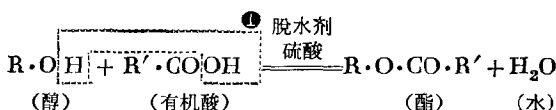


磺化作用需用浓硫酸或发烟硫酸，所用的酸会被反应产生的水所稀释，所以用于磺化的酸量比上述反应式要多，即需要用过量的硫酸。这过量的硫酸最后变为稀酸。

3. 脱水作用——从有机物中按水的组成脱除氢与氧两种元素的过程称为“脱水”。例如从醇类制造醚类时：



制造酯类时：



举其重要的如从乙醇制造乙醚、用乙醇和醋酸制造醋酸乙酯，用丁醇和醋酸制造醋酸丁酯等。这些都是常用的有机溶剂。

4. 触媒作用——在某些有机物制造中硫酸也用作触媒，例如用在卡普纶单体(己内酰胺)的制备过程中，或木材水解糖化的过程中。又如在某些有机合成中需要将氢、氧两种元素按水的组成加到某种物质的分子中去，这个过程称为“水合”。例如以乙烯水合为合成酒精(乙醇)：

① R 和 R' 都是代表烃基，它们可以是相同的，也可以是不相同的。



硫酸在“水合”过程中起触媒的作用。

硫酸具有如此多种的性能，就必然同现代物质生活发生广泛的联系。这就决定了它在国民经济中具有十分重要的地位。

第二节 硫酸在国民经济中的作用

在基本化学工业中硫酸是产量最大而又是最重要的产品。它不仅作为化学工业部门许多产品的原料，而且还广泛地应用于其他的国民经济部门，它的应用范围日益扩大，需要数量日益增加。目前，硫酸最大的消费者是化学肥料工业，此外还广泛地用于冶金工业、石油工业、化学纤维工业、纺织印染业、机械工业，以及化学工业部门中的农药、医药、颜料和其他化工产品的生产中。兹将硫酸在国民经济中的作用分述如下。

一、为农业生产服务

(一) 用于肥料的生产 硫酸铵和过磷酸钙这两种化学肥料的生产都要消耗大量的硫酸，例如每生产一吨硫酸铵就要消耗硫酸^① 760 公斤。每生产一吨过磷酸钙就要消耗硫酸 360 公斤。

据统计，每公斤硫酸铵肥料对粮食作物的增产约 4 公斤，每公斤过磷酸钙对粮食作物的增产约 1.5 公斤。虽然

① 如没有指明它的浓度时，均系指折合成 100% 浓度计算，以下同。

生产化肥使用硫酸，并非因硫酸本身具有肥效，但由于目前硫酸铵与过磷酸钙这两种化肥还占一定的比例，所以在发展化肥生产的同时，不能不重视发展硫酸的生产。

(二) 用于农药的生产 许多农药都要以硫酸为原料。如植物杀菌剂之中的硫酸铜，硫酸锌；杀鼠剂之中的硫酸铈；硫酸、硫酸亚铁、硫酸铜，甚至硫酸铵也都是除莠剂；硫酸本身也是去叶剂之一。

最普通的杀虫剂如 45% 1059 乳剂和 45% 1605 乳剂的生产都需用硫酸。前者每生产一吨需耗 20% 发烟硫酸 1.4 吨；后者每生产一吨需消耗硫酸 36 公斤。为大家所熟悉的滴滴涕每生产一吨需要 20% 发烟硫酸 1.2 吨。作为仓库薰蒸剂的溴代甲烷和氯化苦（后者还可作除莠剂）的生产，也都需要使用硫酸。

一氯醋酸是制造农药的重要原料（植物刺激素萘乙酸，除莠剂 2,4-滴和 2,4,5-涕等的原料）。每生产一吨一氯醋酸就需用 98% 硫酸 640 公斤。

二、为工业生产服务

(一) 用于冶金工业和金属加工 在冶金工业部门，特别是有色金属的生产过程需要使用硫酸。例如用电解法精炼铜、锌、镉、镍时，电解液就需使用硫酸，某些贵金属的精炼就需使用硫酸来溶解去夹杂的其他金属。在钢铁工业中进行冷轧、冷拔及冲压加工之前都必须清除钢铁表面的氧化铁皮，否则在加工过程中氧化铁皮可能压到金属中去而致使制品表面粗糙，甚至使制品报废。并且还可能使轧辊式冲模等工具很快磨损。因此几乎所有金属加工、机