

高等学校教学用书

硫酸工学

下册

K. M. 馬林等著

高等教育出版社

本書系根据苏联國立化学書籍出版社（Госхимиздат）出版的馬林等（К. М. Малин, Н. Л. Аркин, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько）所著“硫酸工学”（Технология серной кислоты）1950年版譯出。原書經苏联高等教育部審定为化工学院的教科書。

本書中譯本分上下兩册出版：上册包括第一編總論和第二編二氧化硫气的制造，已於1953年9月出版；下冊包括第三編借助氧化氮類的硫酸制造法（即廣义的鉛室法，包括塔式制酸法在內，並附硫酸濃縮法）和第四編接觸硫酸制造法。上下兩册各附譯名对照表。

下冊譯作的初稿仍由李傳強同志執筆，稿經李敦化同志負責審校；同時，潘大任同志也参加了譯稿的校對和整理的工作。

本書原由商务印書館出版，自一九五六年四月起改由本社出版。

硫 酸 工 学

下 册

К. М. 馬林等著

李敦化等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

（北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號）

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 705 (課 558) 開本 860×1168 1/32 印張 108.16 字數 271,000

一九五六年四月上海新一版

一九五六年四月上海第一次印刷

印數 1—1,000

定價(10) 洋1.60

下 冊 目 錄

第三編 藉助於氧化氮類的硫酸製造法 253

第十章 亞硝基法的物理化學原理 253

1. 鉛室系和塔系氣體中的氧化氮類 254
 - 氧化氮類的性質 254
 - 一氧化氮氧化反應的平衡及速度 254
 - 四氧化二氮的生成及離解 257
 - 三氧化二氮的生成 258
2. 硫酸對於氧化氮類的吸收作用 259
 - 有關液體吸收氣體的一般理論 259
 - 亞硝基的生成 262
 - 氧化氮類在硫酸中的吸收速度 272
3. 二氧化硫氣和亞硝基的相互作用 280
 - 亞硝基法硫酸生成反應 280
 - 酸生成速度 285
4. 自亞硝基釋出氧化氮類(脫硝) 297

第十一章 塔系和鉛室系的設備 304

1. 塔和鉛室 304
 - 塔 304
 - 塔的填充物和系的阻力 309
 - 鉛室 315
2. 導送液體和氣體的設備 316
 - 滴注和洒佈裝置 316
 - 冷卻器 322
 - 循環酸收集槽和給料箱 327
 - 後方通風機 328
 - 旋風集沫器 330
 - 塔和鉛室的氧化氮類補給設備 331

第十二章 塔系和鉛室系的技術規程 333

1. 塔系的技術規程 333
 - 滴注方式 333
 - 滴注量, 滴注密度和滴注倍數 335
 - 滴注酸的濃度 338
 - 滴注酸的溫度和含硝度 339
 - 導入塔系的爐氣裏二氧化硫的含量 341

氧化氮類在吸收前的預備處理·····	344
塔系的熱量清算和酸的冷卻方式·····	346
塔系的作業管制·····	348
2. 塔系的消費係數·····	349
原料的消費·····	349
動力的消費·····	353
3. 鉛室系的技術規程·····	354
4. 氧化氮類的補充·····	356
由氮氧化法製造氧化氮類·····	256
5. 亞硝基製酸法的強化 and 改進·····	357
第十三章 硫酸濃縮法·····	361
1. 硫酸濃縮過程的物理化學原理·····	362
2. 酸液和載熱體直接相接觸的濃縮法·····	367
裝置方式·····	367
設備·····	370
濃縮裝置的操作規程·····	377
濃縮裝置的操作管制·····	381
3. 外部加熱濃縮法·····	382
依分餾塔原理而操作的裝置·····	382
真空濃縮法·····	384
4. 在塔系製造濃硫酸·····	390
5. 利用塔系來濃縮廢酸·····	395
6. 硫酸的裂解·····	397
7. 硫酸濃縮業今後的任務·····	399
第三編 參考文獻·····	401
第四編 接觸硫酸製造法·····	403
第十四章 二氧化硫氣的精製和乾燥·····	403
1. 氣體的精製·····	403
氣體精製設備·····	405
氣體精製間的技術規程·····	411
氣體精製間的操作管制·····	412
設鐵爐工廠的氣體精製法·····	412
新型的氣體精製法·····	415
2. 從洗滌酸中析出砷和硒·····	416
析出洗滌酸中的砷·····	416
含硒酸泥的利用·····	420
3. 氣體的乾燥·····	421
硫酸對水蒸氣的吸收作用·····	422

乾燥塔·····	423
乾燥塔的操作管制·····	427
氣體的過濾·····	428
第十五章 二氧化硫氣接觸氧化的物理化學原理·····	430
1. 二氧化硫氣的氧化反應·····	430
反應的平衡·····	430
平衡接觸率·····	433
氧化速度·····	436
2. 二氧化硫氣氧化用觸媒·····	440
觸媒和活化劑·····	440
鉑觸媒·····	443
鈳觸媒·····	444
觸媒的接觸活性的測定·····	445
3. 二氧化硫氣接觸氧化的動力學理論和機構·····	449
鉑觸媒·····	449
鈳觸媒·····	455
燃起溫度和熄滅溫度·····	460
氧化鐵·····	463
4. 觸媒的中毒·····	465
爐氣裏的混雜物質對於觸媒的影響·····	466
觸媒的復活·····	471
5. 二氧化硫氣接觸氧化過程進行的條件·····	471
最適溫度狀況·····	471
計算為達到一定接觸率所需的鈳觸媒容積·····	476
轉遞過程對反應速度的影響·····	485
流體阻力·····	489
二氧化硫氣的最適濃度·····	491
應用純氧於二氧化硫氣的接觸氧化·····	496
在加壓狀態下的接觸氧化·····	496
第十六章 接觸器和接觸單位·····	500
1. 中間換熱式接觸單位·····	501
設備·····	501
接觸單位的配置·····	503
接觸裝置適合性的評價·····	506
中間換熱式接觸器計算法·····	510
2. 內部換熱式接觸器·····	514
理論上必需去除的熱量·····	514
觸媒放在管內的列管式接觸器·····	518
具雙重換熱管, 觸媒放在管間空隙的接觸器·····	526
各式接觸器的比較·····	530

3. 使用濃厚氣體的接觸單位.....	530
接觸單位的操作管制.....	532
第十七章 三氧化硫的吸收.....	533
1. 吸收過程的物理化學原理.....	533
發烟硫酸可能達到的濃度.....	533
三氧化硫在吸收裝置內的分佈.....	534
硫酸和發烟硫酸吸收三氧化硫的機構和速度.....	535
從系外導入硫酸時,發烟硫酸產量的計算方法.....	538
2. 吸收間的配置和設備.....	541
配置.....	541
氣體冷却器.....	544
吸收塔.....	546
酸冷却器.....	548
酸收集槽.....	550
濾酸器.....	550
3. 吸收間的技術規程和熱量清算.....	550
標準技術規程.....	550
熱量清算.....	552
吸收間的操作管制.....	553
第十八章 接觸法硫酸製造的配置圖.....	554
1. 用硫鐵礦為原料的接觸製造配置圖.....	554
標準配置圖.....	554
廠鐵爐工廠配置圖.....	554
接觸法製造硫酸的消費係數.....	557
2. 用硫磺為原料的接觸製造配置圖.....	558
3. 高度發烟硫酸和三氧化硫的製造.....	560
發烟硫酸的蒸餾.....	561
三氧化硫的接觸製造.....	564
4. 蓄電池硫酸和試劑硫酸的製造.....	565
蓄電池酸的製造.....	565
試劑硫酸的製造.....	567
5. 濕式接觸製酸法.....	569
第四編參考文獻.....	573
譯名對照表.....	575

第三編 藉助於氧化氮類的硫酸製造法

第十章 亞硝基法的物理化學原理

二氧化硫的氧化是硫酸製造上最重要的過程。二氧化硫不能直接爲氧所氧化，但易爲高級氧化氮類(NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4)所氧化，同時氧化氮類即被還原爲 NO ；而一氧化氮則可直接爲氧所氧化而再變成爲 NO_2 。

藉助氧化氮類以製造硫酸的概要圖已見本書上册第二章 (23—24 頁)，由這些圖可見，亞硝基——氧化氮類在硫酸中的溶液，在二氧化硫的氧化過程中是起着極其重要的作用的。

在鉛室系和塔系中進行着的反應，可以歸納成下列三個主要過程：

1. 二氧化硫氣和亞硝基互相作用，結果二氧化硫乃被氧化成爲硫酸，而一氧化氮則自亞硝基中逸出。這個過程發生於生成塔並繼續在鉛室中進行。

2. 一氧化氮被氧氧化而成二氧化氮，這個過程發生於所有的塔和鉛室中。但一氧化氮的氧化過程祇是在二氧化硫的氧化過程基本完結以後，方才明顯地開始的。

3. 氧化氮氣體被硫酸所吸收，因而生成亞硝基。這個過程發生於各個吸收塔中。

上述三個過程中以爲首一個爲最複雜。關於這個過程的機構，現仍未曾建立確切的概念。況且，這一過程又是毫無疑義地可以在各種條件下按照各種方式來進行。因此，本章是在敘述了二、三兩過程之後

才來討論第一過程。

1. 鉛室系和塔系氣體中的氧化氮類

鉛室系和塔系的氣體中含有一氧化氮和二氧化氮，因而也會含有一些未離解的三氧化二氮和四氧化二氮。

氧化氮類的性質 一氧化氮 NO 是無色的氣體，在大氣壓下，於 -151.4° 可液化為無色的液體；臨界溫度 -92.9° ；臨界壓力 64.6 大氣壓；結晶溫度 -163.7° 。在標準狀況下 1 升的一氧化氮重 1.34 克。液態一氧化氮上面的蒸氣壓可以按下式計算：

$$\lg P = 9.56213 - \frac{776}{T} - 0.002364 T$$

式中 P —蒸氣壓，毫米水銀柱；

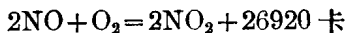
T —絕對溫度。

一氧化氮在水中的溶解度不很大； 20° 時，1 容的水溶解 0.047 容的 NO。一氧化氮在硝酸水溶液中的溶解度比較在水中的溶解度大好幾倍；溶解時，硝酸即被還原為亞硝酸。

二氧化氮 NO₂ 是深褐色的氣體，四氧化二氮 N₂O₄ 則為無色的氣體。由於溫度和壓力的關係，不拘氧化氮類的氧化率如何，NO₂ 和 N₂O₄ 會以種種的比率存在於混合氣體中。

三氧化二氮 N₂O₃，在常溫下為氣體，只在高壓下才穩定。在 25° 及 760 毫米水銀柱時，等分子混合物 NO + NO₂ 中未離解的 N₂O₃ 含量為 10.5% (重)。三氧化二氮在 $+3.5^{\circ}$ 時即液化成淺藍色的液體，但這種液體迅即分解。

一氧化氮氧化反應的平衡及速度 這個反應



的速度和各組份間的平衡濃度都係根據反應進行中的壓力變化來研究的。

平衡常數與溫度的關係用下式表示：

$$\lg K = -\frac{5749}{T} + 1.75 \lg T - 0.0005 T + 2.839 \quad (1)$$

一氧化氮在平衡時的氧化率可以這樣計算：設有一容積的氣體，在氧化前其中有 $2m$ 容的 NO 和 n 容的 O_2 ；則生成 $2mx$ 容的 NO_2 ，須消耗 mx 容的 O_2 。

混合氣體在平衡時的總容積為 $(1-mx)$ ，這時候各組份的分壓（當氣體的總壓力為 P 時）如下：

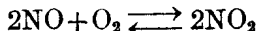
$$p_{\text{NO}} = 2P \cdot \frac{m-mx}{1-mx}; \quad p_{\text{O}_2} = P \cdot \frac{n-mx}{1-mx}; \quad p_{\text{NO}_2} = 2P \cdot \frac{mx}{1-mx}$$

列成平衡方程式，使得：

$$K = \frac{p_{\text{NO}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}}^2} = P \cdot \frac{(1-x)^2(n-mx)}{x^2(1-mx)} \quad (2)$$

要測定在一定溫度下和在一定起始成份的氣體中一氧化氮的平衡氧化率 x （分數），須先按（1）式計算出在該溫度下的 K 值，再把它代入（2）式，便可求得 x 。

當溫度低於 150° 時，平衡的混合氣體（ NO_2 ， NO ， O_2 ）中 NO 的含量，實際上是微乎其微；反之當溫度達到 800° 以上時，則僅有極小量的 NO_2 存在於平衡混合氣體中。因為鉛室系和塔系氣體的溫度經常都在 200° 以下，故在理論上，這裏是有條件來成立下記平衡的：



但事實上在鉛室系和塔系中從來也沒有達到這樣一種的平衡，因為在那裏同時還有其他各種各樣的過程在進行着（二氧化氮在生成區為二氧化硫所還原，等分子混合物 $\text{NO} + \text{NO}_2$ 在吸收區被吸收）。

由於二氧化氮在溫度 200° 以下的離解速度之無關重要，故在計算 NO 的氧化速度時，逆反應的速度可以當作是零，即寫成：

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}}{d\tau} = k \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}$$

一氧化氮的氧化時間可按下式計算：

$$\tau = \frac{2.303}{2k(b-a)^2} \left[\frac{x(b-a)}{2.303a(1-x)} + \lg \frac{1-x}{1-\frac{ax}{b}} \right] \quad (3)$$

式中 k —反應速度常數；

b —氧的起始含量，克分子/升；

$2a$ —一氧化氮的起始含量，克分子/升；

x —所設的氧化率，分數。

上記(3)式係用氣體的濃度計算反應速度常數的方程式，現在改用大氣壓所表示的氣體分壓值來代替上式中的濃度。設在開始時1容混合氣體中各組份的容積分數為：

NO..... $2m$

O₂..... n ，

而氣體的總壓力為 P 大氣壓。則經 τ 時間後的分壓為：

$$p_{\text{NO}} = 2m(1-x)P; \quad p_{\text{O}_2} = (n-mx)P; \quad p_{\text{NO}_2} = 2mxP$$

將這些分壓代入(3)式中，以代替濃度克分子/升，則得：

$$2k \cdot P^2 \cdot \tau = \frac{2.303}{(n-m)^2} \cdot \left[\frac{x(n-m)}{2.303m(1-x)} + \lg \frac{1-x}{1-\frac{mx}{n}} \right]$$

由此，半量一氧化氮($x=0.5$)氧化所需的時間為：

$$\tau = \frac{2.303}{2(n-m)^2 k \cdot P^2} \cdot \left[\frac{n-m}{2.303m} - \lg \left(2 - \frac{m}{n} \right) \right]$$

一氧化氮氧化反應速度常數依溫度而轉移(各組份的含量用大氣壓表示)：

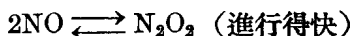
溫度, °C	0	30	60	90	140	200	240	300	340	390
k	34.7	21.45	14.65	10.50	6.76	4.16	3.40	2.53	2.16	1.82

從上面所引用的數據可以知道，一氧化氮的氧化反應速度是隨着溫度的上昇而遞減的；這是和大多數均一系的氣體反應所不同的地方。

一氧化氮氧化反應速度常數隨溫度上昇而遞減的事實有兩種解

釋。第一種解釋的出發點是：這一反應是真正的三分子反應。則隨着溫度的升高，三個分子間（兩個 NO 分子和一個 O₂ 分子）同時互碰的可能性就減少了。

第二種解釋看來是比較正確的，它是把 NO 的氧化過程歸納成兩個順序相連的二分子反應：



過程的總速度取決於第二個進行較慢的二分子反應。

第二個反應式的速度為：

$$v = k[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2] \quad (4)$$

但

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$$

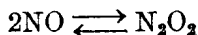
式中 K —第一個反應的平衡常數。

因此，過程的總速度實際上是等於第二個反應的速度，而可用下式來表示：

$$v = k \cdot K[\text{NO}]^2[\text{O}_2] = k'[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

這時，後一段的 k' 有着與 (4) 式中的 k 相同的數值。

溫度上昇時，NO 氧化過程總速度常數的減小，是由於下一反應的平衡常數隨溫度上昇而減小的結果：



四氧化二氮的生成及離解 四氧化二氮的生成反應按下式進行：



這反應的平衡常數和溫度的關係由下式表示之：

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} \\ &= -\frac{2692}{T} + 1.75 \lg T + 0.00484 T - 7.144 \times 10^{-6} T^2 + 3.062 \end{aligned}$$

四氧化二氮在平衡時離解度的計算方法如下。

假定在起始混合氣體中僅含 N_2O_4 而完全不含 NO_2 。以 y 表示在平衡時 N_2O_4 的離解

度。則在平衡混合氣體中便含有(克分子):

$$\begin{array}{rcl} \text{N}_2\text{O}_4 & \cdots \cdots \cdots & (1-y) \\ \text{NO}_2 & \cdots \cdots \cdots & 2y \\ \hline \text{合計} & \cdots \cdots \cdots & (1+y) \end{array}$$

以 p 表示在平衡時 NO_2 及 N_2O_4 的分壓, 則平衡時的分壓各為:

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p(1-y)}{1+y} \quad p_{\text{NO}_2} = \frac{2p \cdot y}{1+y}$$

把這些值代入平衡方程式, 得:

$$K = \frac{4p \cdot y^2}{1-y^2}$$

由此,

$$y = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{4p}{K}}}$$

設若 NO_2 的起始含量為 10%, 混合氣體的總壓力為 1 大氣壓。試求在 60° 時混合氣體中的 N_2O_4 含量。按平衡方程式求得 $K = 1.78$; 又 $p = 0.1$ 。因此,

$$y = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{0.4}{1.78}}} = 0.901$$

由此求得平衡時 N_2O_4 的分壓為

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0.1(1-0.901)}{2} = 0.0049 \text{ 大氣壓}$$

而 NO_2 的分壓為

$$p_{\text{NO}_2} = 0.901 \times 0.1 = 0.0901 \text{ 大氣壓。}$$

因為在鉛室系及塔系, 氣體中氧化氮類的總含量通常遠在 10% 以下, 而一氧化氮的氧化率則罕有超過 0.5, 故鉛室系及塔系氣體中 N_2O_4 的可能含量是很小的。

三氧化二氮的生成 三氧化二氮是在含有一氧化氮和二氧化氮的氣體中生成的:



這個反應的平衡隨着溫度的降低和壓力的增加而向右移動, 並且很快建立起來。

這個反應的平衡常數

$$K = \frac{p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{NO}_2}}{p_{\text{N}_2\text{O}_3}}$$

和氧化氮類的總含量間的關係, 如下式所示:

在 25° 時, $K = 2.105 - 45.63 C_{N_2O_3}$,

在 35° 時, $K = 3.673 - 78.11 C_{N_2O_3}$,

在 45° 時, $K = 6.880 - 196.4 C_{N_2O_3}$ 。

$C_{N_2O_3}$ 表示所有的氧化氮類換算為 N_2O_3 的總含量,並以 1 升氣體中的克分子數表示之,其值由下式求得:

$$C_{N_2O_3} = 0.5(p_{NO} + p_{NO_2} + 2p_{N_2O_3}) \frac{1}{RT}$$

式中 $R = 0.082$;

T —絕對溫度。

未離解的三氧化二氮在一氧化氮和二氧化氮的等分子混合物中的含量,係隨氣體的溫度和壓力而轉移,其值見第 XV 表(上册附錄 244 頁)。在塔系的情況下,未離解的三氧化二氮對 $NO + NO_2$ 總和的比率是微乎不足道的。

2. 硫酸對於氧化氮類的吸收作用

有關液體吸收氣體的一般理論 當氣體和液體相接觸的時候,有一些氣體的分子在所考慮的瞬間內走入液體裏面,即是被其溶解或吸收,但有些已經溶於液體中的氣體分子復由液相中返回氣相。當氣液二相經過充分持久地互相作用之後,其間就達到了平衡,即是走入液體中的氣體分子數目與由液體中返回氣相的分子數目彼此相等;換句話說,相的成份至此不再發生變化了。在平衡的時候,所考慮的氣體在氣液兩相中的含量之間的比率,對於這一對氣體和液體來說是完全一定的。平衡時被溶解的氣體在液體中的含量,和它於該溫度下在氣相中的含量,或者,換句話說,和它的分壓的比率是一定的。這個分壓的值以大氣壓或毫米水銀柱表示,而用 p_L 為記號。

如果所考慮的氣體在氣相中的實際含量 p_g (用同樣的壓力單位表示)大過 p_L 的話,那麼氣體就繼續被液體溶解或吸收(吸收作用)。反

之，如果 $p_g < p_L$ ，氣體就會從液體中逸出（解吸作用）。下面這一個比例對於很多對的氣體—液體來說，都是正確的：

$$p_L = H \cdot C_L$$

式中 H —比例係數；

C_L —被溶解的氣體在液相中的含量。

$(p_g - p_L)$ 一直稱為吸收推動力，其值愈大，則液體對氣體的吸收作用進行愈速。

氣體在各該瞬間被液體吸收的速度可用下式表示：

$$\frac{dG}{d\tau} = A \cdot K_g (p_g - p_L)$$

式中 A —相的接觸面積；

K_g —吸收速度係數，視氣體和液體的性質、溫度和作業的實際狀況（氣體和液體相遇與接觸的特徵、氣體和液體的運動速度）而有所不同。

假如在吸收氣體的液體中，該氣體的分壓為零時，則吸收推動力就等於 p_g 。

由上記公式，很容易就推出下列表示氣體的吸收量的公式：

$$G = A \cdot K_g \cdot \Delta p \cdot \tau$$

式中 Δp —在吸收過程開始和終結時的推動力的對數均數（例如當氣體進入和離開塔的時候）；

τ —過程所持續的時間。

Δp 值可按下式計算：

$$\Delta p = \frac{(p'_g - p'_L) - (p''_g - p''_L)}{2.3 \lg \frac{p'_g - p'_L}{p''_g - p''_L}}$$

式中 p'_g 和 p'_L 分別表示在兩相接觸初時的有關數值；而 p''_g 和 p''_L 則係最後的有關數值。

改變前記的吸收速度公式，可得

$$\tau = \frac{\rho}{K_g} \ln \frac{\Delta p^0}{\Delta p^\tau}$$

式中 τ —氣體通過吸收塔的時間；

ρ —填充物的水力半徑；

K_g —用一定液體來吸收一定氣體時的吸收速度係數；

Δp^0 和 Δp^τ —和氣體進塔與離塔當時相適應的吸收推動力。

如果以厘米表 ρ 和以秒表 τ 時， K_g 便是以厘米/秒表出。

假如氣體在液面上的壓力和該氣體在氣相中的分壓比較，顯得很小的時候，則上式便具有如下的形式：

$$\tau = -\frac{\rho}{K_g} \ln \frac{p_g^0}{p_g^\tau}$$

式中 p_g^0 和 p_g^τ —氣體在進塔和離塔時的分壓。

嚴格地說，前記諸公式都只屬於氣體在液體中的單純物理性的溶解作用，即是沒有伴生化學反應的吸收作用。相的接觸表面有一薄層的氣體（氣膜）和一層液體（液膜），氣體分子在這兩膜間通過（轉遞）的遲速是由擴散速度來決定的。

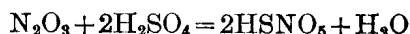
在純物理性吸收作用的情形下，吸收速度係數值 K_g ，首先是取決於在相的界面上氣膜和液膜對氣體通過所呈現的阻力。在氣體和液體的主體中的氣體含量，由於對流而發生齊平的現象。對吸收過程呈現主要阻力的，究竟是氣膜抑或是液膜，就要看這一對氣-液的特性如何來決定了。氣膜和液膜二者在對吸收過程總阻力中的特殊作用，也和氣液相遇時的特徵有關係。例如，當氣體成氣泡而通過液體時，實際上是沒有液膜存在。反之，當液體在氣體中佈散成霧沫時，實際上沒有氣膜的存在。又當氣體和液體在滴注的填充塔中互相作用時，則兩種膜都可能發生作用。

在所有液體吸收氣體的具體場合中，吸收過程都會伴生某種化學反應。所以那些具有實際意義的吸收過程速度的方程式，都比前記各公式為複雜。

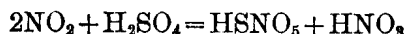
有一些伴生化學反應的吸收過程，已經推導出吸收速度的方程式，但對於氧化氮類被硫酸所吸收以及對二氧化硫氣被亞硝基所吸收的吸收速度方程式的構成，則還沒有足夠的數據。所以由這些過程速度方面所得來的實驗數據，是按照前記純物理吸收過程那些公式來加以修改。氣膜和液膜以及液相中的化學反應，都被得到的 K_f 值的關係特徵所闡明了。

亞硝基的生成 氧化氮氣體溶解入硫酸水溶液所生成的溶液稱為亞硝基。亞硝基係在鉛室系和塔系的吸收塔中生成。進入吸收塔的含氧化氮氣體，其中有一部份的 NO ，也有一部份的 NO_2 ，因此也會含有若干份量的 N_2O_3 和 N_2O_4 。

當氧化率和 N_2O_3 相當的氧化氮類溶解於硫酸溶液（含量不低於 73% H_2SO_4 ）時，僅生成亞硝基硫酸：

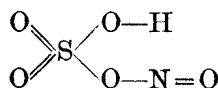


但二氧化氮和四氧化二氮溶解於硫酸時，則除生成亞硝基硫酸外，還生成硝酸：

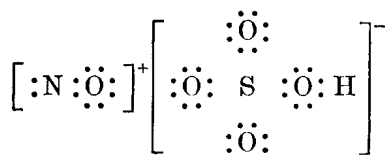


在正常操作下的鉛室系和塔系的氣體中，氧化氮類的氧化率不會超過和 N_2O_3 相當的程度，所以亞硝基裏面不應含有硝酸。

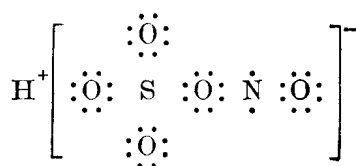
很久以來都認為亞硝基硫酸的結構可用下記化學式來表示：



但現已證實了，亞硝基硫酸應當具有極性的絡鹽結構式：



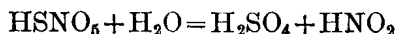
亞硝基硫酸的性質也並沒有和這絡酸（亞硝-硫酸）的結構式



相矛盾。

亞硝基硫酸是白色吸濕性的結晶，在潮濕空氣中潮解，於 73° 時熔化。

亞硝基硫酸只在溶解於無水硫酸的時候，才充分地穩定，當它溶解於含水硫酸時，便起如下的水解作用而生成亞硝酸了：



水解反應是可逆的，它的平衡狀態是決定於下式：

$$K_c = \frac{[\text{HSNO}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{SO}_4][\text{HNO}_2]}$$

當 H_2O 和 H_2SO_4 在該亞硝基中的含量一定，則在恆溫時的 K_c 值為：

$$K_c = \frac{[\text{HSNO}_5]}{[\text{HNO}_2]}$$

如以 N 表示總含硝度^①， α 表水解度，則上式變為：

$$K_c = \frac{N(1-\alpha)}{N \cdot \alpha} = \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

可見，水解度和總含硝度的大小無關，但這一結論只在總含硝度不大時才是正確的。因為當含硝度增大時，在生成亞硝基硫酸時所放出的水會減低硫酸的濃度，這樣就會使水解度增大。

亞硝基硫酸在通常溫度下的水解度，視起始酸中 H_2SO_4 含量而轉移，其值如下：

起始酸中的 H_2SO_4 含量，%	98	95	92	90	87	80	70	57.5
水解度，%	1.1	4.0	7.3	12.4	19.4	27.7	49.8	100

① 氧化氮類在亞硝基中的總含量，稱為含硝度。