

高等学校教学用书

硫酸工艺学

И. Н. 庫茲敏內赫著

高等教育出版社

高等学校教学用书



硫酸工艺学

И. Н. 庫茲敏內赫著
李紹芬等譯

高等教育出版社



本書系根据蘇联國立化學科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1955年出版的伊·尼·庫茲敏內赫 (И. Н. Кузьминных) 著“硫酸工艺学” (Технология серной кислоты) 一書譯出。原書經蘇聯高等教育部批准作為高等化工學校的教科書。

本書是一本硫酸工艺学方面的簡明教科書，供化工學院及化工系無機物工學專業學生之用。本書講述由硫鐵礦、硫磺及其他含硫原料制取二氧化硫氣體，硝化法及接觸法硫酸的生產以及硫酸的濃縮等方面的原則性的基本知識。本書內容符合於蘇聯高等化工學校現行的教學計劃。

本書由天津大學無機物工學教研室李紹芬、虞和錫、蘇裕光、方文驥等四人翻譯及校對，並由李紹芬擔任全書的最後審核工作。本書在翻譯過程中得到原書作者——伊·尼·庫茲敏內赫教授——的指導與幫助；此外，趙九生同志對譯稿的某些章節也提出了意見。

硫 酸 工 艺 学

И. Н. 庫茲敏內赫著

李紹芬等譯

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)

上海勞動印製廠印刷 新華書店總經售

統一書號 15010·478 開本 850×1168 1/32 印張 8 2/16 字數 193,000

一九五七年八月第一版

一九五七年八月上海第一次印刷

印數 1—2,500

定價 (10) 洋 1.20

目 錄

序.....	6
第一章 硫酸总論.....	7
§ 1. 硫酸的用途.....	8
§ 2. 硫酸的生產方法及其工業种类.....	10
§ 3. 硫酸的密度.....	13
§ 4. 硫酸的結晶温度.....	14
§ 5. 硫酸的沸点及其蒸气的組成.....	17
§ 6. 热化学数据.....	21
§ 7. 耐酸材料.....	23
§ 8. 使用硫酸的規則.....	25
第二章 制造硫酸所用的原料	27
§ 9. 原料的种类.....	27
§ 10. 普通硫鉄礦.....	28
§ 11. 含煤硫鉄礦.....	29
§ 12. 硫鉄礦的粉碎.....	30
§ 13. 浮选硫鉄礦.....	33
§ 14. 浮选硫鉄礦的干燥.....	35
§ 15. 單体硫.....	37
第三章 二氧化硫气体的生產	44
§ 16. 二氧化硫的性質.....	44
由硫鉄礦制取二氧化硫气体.....	45
§ 17. 硫鉄礦的燃燒反应.....	46
§ 18. 礦渣的產率和組成.....	48
§ 19. 硫鉄礦爐气的組成.....	49
§ 20. 硫鉄礦的燃燒速度.....	52
§ 21. 硫鉄礦在机械焙燒爐中的焙燒.....	53
§ 22. BX3 焙燒爐.....	57
§ 23. 机械焙燒爐的操作条件.....	60
§ 24. 焙燒硫鉄礦的水平迴轉爐.....	63
§ 25. 浮选硫鉄礦的懸浮焙燒.....	64
§ 26. 硫鉄礦的沸騰層焙燒.....	69
§ 27. 硫鉄礦和礦渣的厂內運輸.....	71

§ 28. 二氧化硫气体生产的檢驗与調節	74
由其他原料制取二氧化硫气体	77
§ 29. 燃燒單体硫以制取二氧化硫气体	77
§ 30. 有色冶金的廢气	80
§ 31. 由硫酸鹽制造二氧化硫气体	83
§ 32. 由裂解硫酸以制造二氧化硫气体	84
§ 33. 稀二氧化硫气体的濃縮	86
二氧化硫气体的除塵	88
§ 34. 爐气的机械淨化法	89
§ 35. 爐气的电淨化法	91
§ 36. 礦渣电濾器	93
§ 37. 整流	96
第四章 硝化法制造硫酸	100
§ 38. 歷史概述	100
硝化法的物理-化学原理	102
§ 39. 氮的氧化物的性質	102
§ 40. 一氧化氮的氧化反应	104
§ 41. 二氧化硫和氮的氧化物在气相中的相互作用	109
§ 42. 含硝硫酸的組成及性質	110
§ 43. 气-液系統中傳質过程的动力学	115
§ 44. 用硫酸吸收氮氧化物	120
§ 45. 二氧化硫气体与含硝硫酸的相互作用	123
塔式系統中硫酸的生產	126
§ 46. 鉛室法制造硫酸	126
§ 47. 二氧化硫气体在塔中的轉化	129
§ 48. 產品区中塔的操作	131
§ 49. 塔式系統中氮氧化物的吸收	137
§ 50. 氮氧化物在吸收前的預处理	141
§ 51. 塔式系統的流程	144
§ 52. 塔的構造	148
§ 53. 泵及冷却器工段	153
§ 54. 二氧化硫气体的最宜濃度	155
§ 55. 塔式过程的檢驗	157
§ 56. 塔式系統的操作指标	161
第五章 硫酸的濃縮	165
§ 57. 濃縮过程的物理-化学原理	165
§ 58. 从外部加热酸的濃縮設備	168
§ 59. 在塔式系統中制造鞣油	170

§ 60. 烟道气与酸直接接触的濃縮設備	173
第六章 接触法制造硫酸	179
§ 61. 歷史的敘述	179
接触硫酸过程的物理-化学原理	181
§ 62. SO_2 氧化为 SO_3 的反應的平衡	181
§ 63. SO_2 氧化为 SO_3 所用的触媒	186
§ 64. 接触作用的机理	189
§ 65. SO_2 接触氧化成 SO_3 的动力学	191
§ 66. 温度对接触过程速度的影响	194
§ 67. SO_2 接触氧化成 SO_3 的最宜温度	198
接触系統中硫酸的生產	201
§ 68. 發烟硫酸的性質	201
§ 69. 除去气体中雜質的流程	204
§ 70. 气体在塔中的洗滌	207
§ 71. 气体在湿式电滷器中的淨化	209
§ 72. 气体的干燥	210
§ 73. 接触系統的送風	213
§ 74. 接触器的类型	215
§ 75. 两段接触流程	217
§ 76. 两段接触过程	219
§ 77. 内部換热的接触过程	221
§ 78. 現代的接触机組	224
§ 79. 气体濃度对接触器操作的影响	226
§ 80. 產品为髮油时的 SO_3 吸收操作	229
§ 81. 制取發烟硫酸时的 SO_3 吸收操作	232
§ 82. 發烟硫酸和 98.3% 硫酸的冷却器	235
§ 83. 在过程的進行中除去热量时的 SO_3 吸收操作	236
§ 84. 接触系統產品的組成	237
§ 85. 以單体硫为原料时的接触过程	239
§ 86. 湿式接触过程	242
§ 87. 廢气中 SO_2 的除去	245
§ 88. 接触系統的生產檢驗	246
§ 89. 接触系統的操作指标	249
硫酸工藝学方面的主要参考書刊	251

序

本書系“無機物工藝學”這門講授課程中之一部分的簡明教科書，供高等化工學校學生使用。本書篇幅與現行的教學計劃（在四年級講課 40—50 學時）以及學生的學習時間相適應。

本教科書編寫工作所根據的教學法原則，作者已在“高等學校通報”1954 年第 9 期上所發表的論文[⊖]中詳細闡明。

書中內容只限於學生在聽講及本課程考前溫習時所必需的知識。要使這些知識更深入，以及進行設計（課程設計及畢業設計）時，還應利用在教科書正文中所指出的補充專門讀物。在本書之末列出了硫酸工藝學方面的主要參考資料（書籍及期刊論文）。

本書系編寫簡明教科書的初次嘗試，自然，缺點是難免的。希望教師、學生以及工業工作者在使用本書後提出對本書的意見及批評。

伊·庫茲敏內赫

⊖ 該論文已譯成中文，發表在“高等教育通訊”1955 年第 9 期上——譯者註。

第一章 硫酸总論

硫酸是最重要的化学產品之一，其生產具有重大的國民經濟意义。对提高農作物收穫量起巨大作用的無机肥料（磷肥及硫酸銨），其生產水平就与硫酸的產量有关。

在基本化学工業（用以生產酸类及鹽类）、石油工業及煉焦化学工業中，在許多有机物的合成上，在塑料、人造纖維、电影膠片的生產上，以及其他許多方面都需要大量的硫酸。在冶金及金屬加工工業中，还要使用硫酸來進行金屬的酸洗。同时硫酸的生產还具有國防意义。濃硫酸（特別是發烟硫酸）是制造火藥、炸藥及生烟物所必需的原料。

随着技術的發展，硫酸的应用范围日益廣泛，而其產量則不断增加[1,31]①。1900年，全世界共出產420万噸硫酸；1937年的世界產量为1880万噸；而在1953年則已超过了3000万噸。

革命前，俄國的硫酸生產水平是很低的：在1913年，俄國的硫酸產量为世界的第13位[2]；过磷酸鈣的產量則佔第16位；并且無机肥料的使用量是不大的，而且基本上是由國外輸入。

从1925年开始，苏联的硫酸生產飛快地發展起來。在第一个五年計劃期間，兴建了許多規模巨大的硫酸厂，因此，在1937年，苏联的硫酸產量就已达到世界的第4位（次于美國、德國及日本）。1940年，苏联工厂所生產的硫酸几乎是1913年的10倍[32]。

在战后第一个五年計劃期間，就已經完全恢复了战前的硫酸生產能力，此外，并着手建設新厂。因此，苏联的磷肥生產在1950

① 方括号中的数字表示書末所附參考書刊中的號碼——編者註。

年較 1940 年增長了 0.9 倍(同一时期的工業品產量共增加了 0.73 倍)。第五个五年計劃(1951—1955 年)中規定了進一步將無机肥料的產量增加 88%, 而到 1964 年时, 則預定要提高到 1950 年水平的 5—6 倍[33]。無机肥料生產的这种增長, 以及其他需用硫酸的工業部門的增加, 就需要相应地增加硫酸的產量, 这可由建立新厂以及強化現有企業的生產过程來實現。

§1. 硫酸的用途

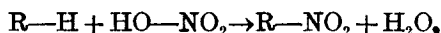
硫酸的物理-化学性質的多样性決定了它在用途上的廣泛性。它是一种強酸; 可用來从相应的鹽类中將其他的酸置換出來, 以及用來溶解金屬氧化物; 在硝化过程中及气体的乾燥过程中則作为脫水剂; 在有机合成中則用作磺化剂; 并可作为催化劑, 例如, 在水解木質时使用。

無机肥料工業是硫酸的最大需要者。在 1929—1937 年間, 世界硫酸產量的 50—60% 用于無机肥料(主要是过磷酸鈣及硫酸銨)的生產。在过磷酸石灰的生產中, 硫酸是用來分解天然磷酸鹽(磷灰石和纖維磷灰石)的。在硫酸的作用下, 天然磷酸鹽中所含的磷酸三鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 就变为易被植物所吸收的磷酸一鈣 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 。对于过磷酸石灰的生產, 是采用濃度为 65—70% 的硫酸。更濃的酸(不低于 92%) 則用以生產濃縮磷肥及混合肥料(双料过磷酸鈣、沉淀过磷酸鈣、安福粉)。由硫酸与氨作用則可得到貴重的氮肥——硫酸銨。

在各种鹽类和酸类的制造中, 需要消費大量的硫酸。硫酸与食鹽作用而制得氯化氢, 用水吸收后即生成鹽酸; 同时还得到硫酸鈉——玻璃工業以及生產硫化鈉等等的原料。用同样的方法可由螢石 CaF_2 制取氟化氢, 然后得到氢氟酸及氟鹽。硫酸(一般是稀酸)也用來制造銅、鋅、鉄、鎳、鋁等的硫酸鹽, 以及油漆工業中所使

用的白色顏料——鋅鋇白 (BaSO_4 和 ZnS 的混合物)、重晶石 (BaSO_4)、鈦白 (TiO_2)。

在許多生產中,要用濃酸混合物(硝酸及硫酸)來進行有機物的硝代作用,在這些生產中就需要廣泛地應用硫酸。苯胺染料工業及電影膠片的製造中要用這種方法來製造半成品,同時,炸藥——硝化甘油、火棉、三硝基甲苯等——也是用這種方法製成的。有機物的硝代過程是按下式進行的:



在這個過程中,硫酸是脫水劑。因此,硫酸並不是不返地被消耗掉了,而僅僅是被稀釋了而已。這種廢酸的濃度一般為 75—80%,並含有少量的 HNO_3 及氮氧化物。一部分廢酸在加入濃硫酸(多用發煙硫酸)後返回系統中再用。其餘的一部分則由系統中取出。為了將廢酸應用於別的地方,首先應將其中的氮氧化物釋出(使其“脫硝”),然後再進行濃縮。

硫酸在硝酸濃縮過程中也用作脫水劑。同時,在硝酸工廠中所生成的濃度為 67—70% 的廢硫酸,經濃縮至 93% 後再送回生產系統中去。

在苯胺染料工業、製藥及其他精細有機合成生產中,使用硫酸來磺化有機化合物。

在石油工業中,需要消耗大量濃硫酸來洗滌石油產品——苯、滑潤油等,以除去其中的硫化物和不飽和化合物。硫酸洗滌過程中所排出的廢物,即所謂酸渣——有機含硫化合物、樹脂化碳氫化合物與硫酸的混合物。用水稀釋酸渣,可得到濃度為 30—50% 的酸。當濃縮這種酸時,其中所含的有機雜質焦化,並且部分 H_2SO_4 還原成 SO_2 。因此,最好採用真空,在低溫下進行濃縮。利用酸渣中所含的硫酸的其他方法是:將它加熱而還原為二氧化硫,然後再加工製成硫酸。也可以用這種方法來再生廢酸。

在煉焦化学工業中,用硫酸固定焦爐气中的氨,并除去煉焦產品中的吡啶鹼及其他雜質——苯、二甲苯、甲苯等。

硫酸溶解金屬氧化物的能力,可利用來除去即將進行鍍錫、鍍鉻或鍍鎳等的軋制的鋼板及金屬制件上的鉄銹。这一操作叫做“酸洗”。在黑色冶金企業及金屬加工工厂中,需用大量不含砷的硫酸來進行金屬的酸洗。酸洗槽中,聚積着由溶液中結晶而析出的硫酸鉄。

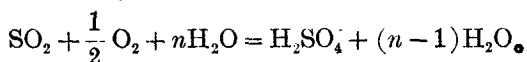
水解工業是硫酸的新的消費者,在將木質加工成为酒精时,采用硫酸作催化劑。近年來,有机合成工業方面对硫酸的需要急剧增長,在这个工業的許多生產过程中,都需要应用濃硫酸。

硫酸的長距离运输会大大地增高其价格。因此,它就很少作为輸出的对象,通常每一个國家都是使用自己制造的硫酸。至于硫酸工業的地区分布,是从运输制酸原料(硫鉄礦、硫磺)較运输成品酸更为簡單与便宜这一点着眼的。因此,硫酸工厂一般都是建設在消費者所在的地区。用有色冶金中的廢二氧化硫气作加工原料的硫酸裝置則为例外,但是,即使在这样的情况下,在硫酸工厂附近也应有消費硫酸的生產部門。由于硫酸具有各式各样的用途,以及其消費者的分布十分平均;因而苏联的硫酸工厂并不集中在某一定地区,而是分布在全國各地。

§ 2. 硫酸的生產方法及其工業种类

在硫酸生產的現代工業方法未被掌握以前,硫酸是在陶制的蒸餾釜中煅燒綠礬制造出來的(礬油这一名称即由此而來)。硫酸亞鉄 FeSO_4 在高温下分解而釋出 SO_2 及 SO_3 , 当將含 SO_3 及水蒸气的氣體冷却后,即可生成硫酸。

在現代的工厂生產中,都是使用二氧化硫气作作为制造硫酸的原料。其加工成为硫酸的过程,可以下述总的化学計算方程式來表示:



在工業上是借助於兩種不同的方法——硝化法和接觸法——來實現這個過程的。硝化法中，二氧化硫的氧化是借氮氧化物來傳遞氧而進行：高級的氮氧化物（ NO_2 、 N_2O_5 ）將 SO_2 氧化，而其本身則被還原為一氧化氮 NO ，一氧化氮則再為空氣中的氧所氧化。接觸法中， SO_2 的氧化則是在固體觸媒表面上進行的。

現代硝化法的產品，一般是含 $\sim 75\%$ H_2SO_4 （其餘為水）的酸，有時是更濃的 $90-93\%$ 的酸。接觸法的最主要優點是：它不僅能製造 H_2SO_4 含量至 100% 的硫酸，而且還可製造發煙硫酸，在發煙硫酸中，除 H_2SO_4 以外，尚存在有過剩的（游離的）三氧化硫 SO_3 。

在工廠生產中，硝化過程是在鉛室或塔式硫酸系統中進行的。

在鉛室系統中，二氧化硫的氧化和硫酸的生成過程主要是在很大的空鉛室中進行。製造硫酸的鉛室法，已經有二百多年的歷史了。1736 年在英國首先出現了第一個由玻璃容器製成的設備。在俄國，鉛室法製造硫酸開始於 1805 年 [3]。

目前，在許多國家中，鉛室法製造硫酸仍是很普遍的。但在蘇聯，硫酸工業是建築在新的、先進的塔式法的基礎上的，這種方法在蘇聯的工廠中已得到了廣泛的應用，並已在實踐中完全代替了古老的鉛室法。1927 年，蘇聯的第一個塔式系統在烏拉爾開工 [34]。過了十年，在蘇聯，塔式法生產的硫酸已經超過硫酸總產量的一半。

在塔式系統中，二氧化硫氣體通過一系列的以含硝硫酸充分噴淋的填充塔。在這裡，二氧化硫的氧化以及硫酸的生成基本上是在液相中進行的。因此，在塔式系統中，過程的強度（產酸能力） $\ominus$ 要比鉛室大得多。塔式硫酸裝置也較為緊湊，生產能力也較

$\ominus$ 生產強度或產酸能力是以每晝夜自一立方米反應體積（根據塔或鉛室的外表尺寸計算）所得到的產品量（ H_2SO_4 的千克數）來表示。

大。塔式法与出產稀酸($\sim 65\% \text{H}_2\text{SO}_4$)的鉛室法不同,即塔式系統的所有產品都是較濃的酸($75-76\% \text{H}_2\text{SO}_4$)。1939—1940 年間,苏联的先進工作者确定,在塔式系統中还可能制取更濃的酸——礬油($90-93\% \text{H}_2\text{SO}_4$)。

目前,苏联的塔式系統保証產酸能力为每晝夜 200—250 千克 H_2SO_4 /立方米,即較最初实现塔式法过程时提高了 9 倍。

塔式过程的另一优点,就是可以用黑色金屬(鋼、鑄鐵)來建造设备,以代替鉛室过程中所使用的、价格貴而又稀有的鉛。

現在,全世界所生產的硫酸約 70% 是由接觸法制得的,这种方法在半世紀前才开始發展,到現在已达到了很完善的程度。

由接觸法制成的硫酸所佔的百分比与年俱增。这是由于接触过程的高度技術水平,以及要求使用濃硫酸、純硫酸及發烟硫酸的消費者不断地增加的緣故,而發烟濃酸又只有用接觸法才可能制得。所以,除了用塔式系統來保証大量生產不太濃的酸,以供应無机肥料工業的需要以外,接觸法在苏联以及在外國还是獲得廣泛的和逐漸增長的应用。

工業上計算硫酸是將其換算成 H_2SO_4 , 亦即濃度 100% 的酸(有时也叫做“一水硫酸”)。在苏联,國家标准(ГОСТ 2184—43)中規定工業硫酸的商品种类如下:

	含量不低于, %	
	H_2SO_4	SO_3 游离
鉛室酸.....	65	—
塔酸(古老華酸).....	75	—
礬油(决定于生產方法).....	90.5—92.5	—
發烟硫酸.....	—	18.5—20

此外,根据 ГОСТ 667—41, 出產的蓄電池硫酸应含 92—94% H_2SO_4 及嚴格規定的最小的雜質含量。作为化学試劑而生產的硫酸,在純度上还必须滿足更高的要求。

在每一种标准中,都指出了产品中雜質的允許含量,并規定了試样采取方式,限定了分析方法。工厂部門应当嚴格遵守工業產品的現行标准。出產不合規格的產品在法律上是不允許的。

§ 3. 硫酸的密度

硫酸的物理-化学性質,特別是密度,是随着其濃度不同而在一个很廣的範圍內变化的。

硫酸水溶液的密度,是随着溫度的降低及 H_2SO_4 含量(在 98.3% 以下时)的增加而增加的,98.3% 时,密度达到最大值。当繼續提高濃度时,其密度又重新下降(圖 1)。

在工厂的日常生產中,廣泛地利用硫酸的密度与其濃度的关系以确定酸的濃度[⊖]。使用溫度計及比重計很容易地測出酸的溫度及密度,并利用測定的結果及圖 1 上所列的曲線(或表格、算圖),即可定出酸的濃度。这种檢驗方法很簡單,因而为硫酸車間(缺少實驗員的帮助的)的操作工所廣泛采用。

比重計讀数的准确度与其刻度有关,比重計刻度尺上表示單位密度的刻度之間の間隔越短,則讀出的密度也越准确,因此所得的硫酸濃度也就越准确。

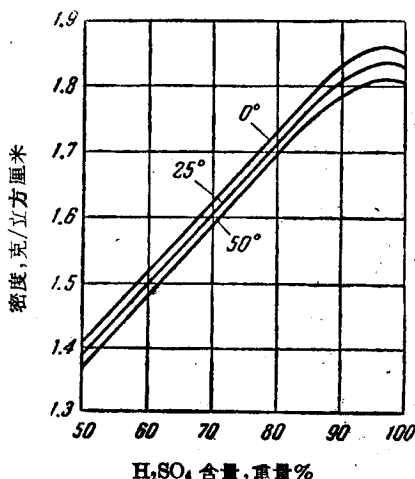


圖 1. 硫酸水溶液的密度。

[⊖] 从前,溶液的濃度是采用假定的經驗标准單位來表示的,即所謂波美度;在苏联,目前已不采用这种标准。

測定硫酸的体积并測定其密度及温度后,即可不經称量而知道酸的重量,用換算法便可求得其中的 H_2SO_4 含量。在車間中,日常就是用这种方法來計算生產过程中的酸量,統計產酸量和送至用戶的酸量。

例如,設儲罐中硫酸的温度为 50° ,密度为 1.65 克/立方厘米。儲罐的直径为 4 米,液層高为 1.5 米。

酸重:

$$3.14 \times 2^2 \times 1.5 \times 1.65 = 31 \text{ 噸。}$$

由圖 1 上的曲綫得:酸中 H_2SO_4 含量为 76%。因此,在 31 噸酸中含 H_2SO_4 :

$$31 \times 0.76 = 23.6 \text{ 噸。}$$

H_2SO_4 含量大于 90% 时,硫酸的密度随濃度升高而發生的变化并不顯著,用比重計來檢驗这样濃度的酸,其結果就不可靠了。

§4. 硫酸的結晶温度

当儲藏和运输硫酸时,其結晶温度有着很大的意义。

由 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 二元系統状态圖(圖 2)可以看出:硫酸水溶液的結晶温度,随着其中 H_2SO_4 含量的不同,而在一極廣的范围内变动[4]。

它与簡單的二元系統不同,后者的結晶曲綫是由交于最低共熔点的两段曲綫所組成,而在这个圖上,并非两段曲綫,而是八段曲綫,不是一个最低共熔点,而是四个,即 B、D、F、H。这是由于随着酸的濃度不同, H_2SO_4 与 H_2O 便生成不同組成的水合物的緣故。由圖 2 可以看出:硫酸水溶液冷却时,有下列的水合物晶体从其中析出:

圖上点	温度, $^\circ\text{C}$	水合物結晶的組成	H_2SO_4 含量, %
C	-25.8	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57.63
E	-39.6	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	78.15
G	+ 8.3	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84.5

因此, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 系統的結晶圖分为与下列硫酸濃度范围相適应的四个区域: 从 0 到 57.63% H_2SO_4 (A—C); 从 57.63 到

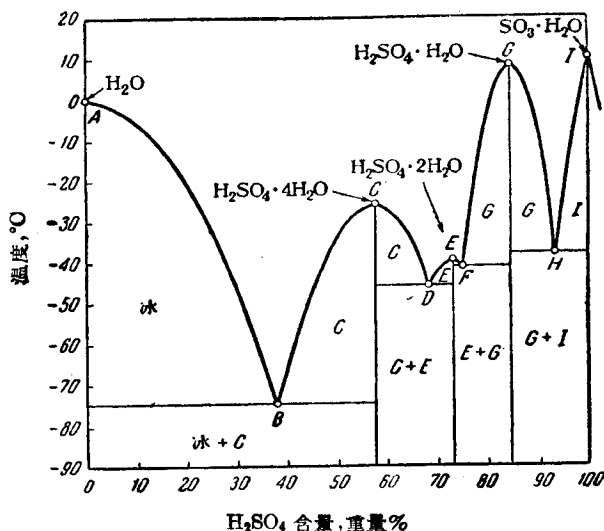


圖 2. $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 系統結晶圖。

73.15% H_2SO_4 (C—E); 从 73.15 到 84.5% H_2SO_4 (E—G); 从 84.5 到 100% H_2SO_4 (G—I)。結晶曲綫的每一个区域,都是由相交于相应的最低共熔点(B、D、F 及 H 点)的两段曲綫所組成。

組成为 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的水合物与圖上所繪的平滑曲綫的極大点 C、E 和 G 相应。極大点的这种形狀証明,这三种水合物晶体熔融时,会有某种程度的分解。極大点 I 与化合物 $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100% 硫酸 H_2SO_4) 相应,是由两段很陡的曲綫相交而成(奇異点)。这便說明了硫酸 H_2SO_4 是穩定的化合物,熔融时并不分解。

这个圖只能繪出关于固相分子組成的詳細情形,而不能用来判断液相的分子組成。毫無疑問,部分 H_2SO_4 分子在溶液中是以水合物状态存在的。但是,关于各种水合物及組分在液相中的存

在条件尚未能准确地知道。

組成与最低共熔点 B 、 D 、 F 及 H 相当的 H_2SO_4 溶液結晶时, 生成两个固相的混合物。溶液濃度与圖上所示的特殊点相应时, 則其特点是析出的固相組成与液相的組成相同。对于所有其他濃度的硫酸, 其开始結晶的温度是与晶体开始熔融的温度不相同的。

如 H_2SO_4 溶液的濃度介于与相邻两最低共熔点相当的濃度之間, 則当它結冻时所析出的晶体組成, 与圖上这一区域内的最高結晶温度相应的水合物晶体的組成相同。因此, 溶液結冻时, 液相中 H_2SO_4 的含量可能增加也可能减少, 这是随着溶液中的 H_2SO_4 含量, 是大于或小于与極大点所相当的水合物晶体中的硫酸含量而定。在最低共熔温度下, 这种酸的結冻即告完畢, 并析出两种固相的混合物。与此相反的过程——晶体混合物的熔融, 亦于相同的最低共熔温度下开始。

以含 89% H_2SO_4 的酸的冷却过程作为例子來討論。由圖 (圖 2) 可知, 这种酸是位于水合物 G 的結晶区内。最初的晶体在温度为 -4° 时出現, 析出的固相組成为 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (84.5% H_2SO_4)。在析出了这种組成的晶体后, 液相中的硫酸也就增多, 而其結晶温度則均匀地下降(向着最低共熔点 H 的方向)。当溶液中 H_2SO_4 的含量达到 93.3% (-38° 时) 以后, 亦即与圖上的 H 点相当时, 晶体混合物 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 和 H_2SO_4 成固相析出, 同时温度保持不变, 直到酸的溶液完全凝固时为止。析出的晶体的解冻, 則以相反的次序進行: 晶体在 -38° 时开始熔融。低熔混合物首先熔融, 生成含 93.3% H_2SO_4 (与 H 点的組成相当) 的液体, 此时, 温度保持不变。当固相中只剩下 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ 結晶之后, 温度即开始从 -38° 均匀地上升。并且, 液相中的 H_2SO_4 含量沿着曲綫(从 H 点向 G 点的方向)均匀地改变。 -4° 时, 全部酸都变为液态。

由圖 2 上的曲綫可以得出結論: 各种标准品种的商品硫酸(鉛