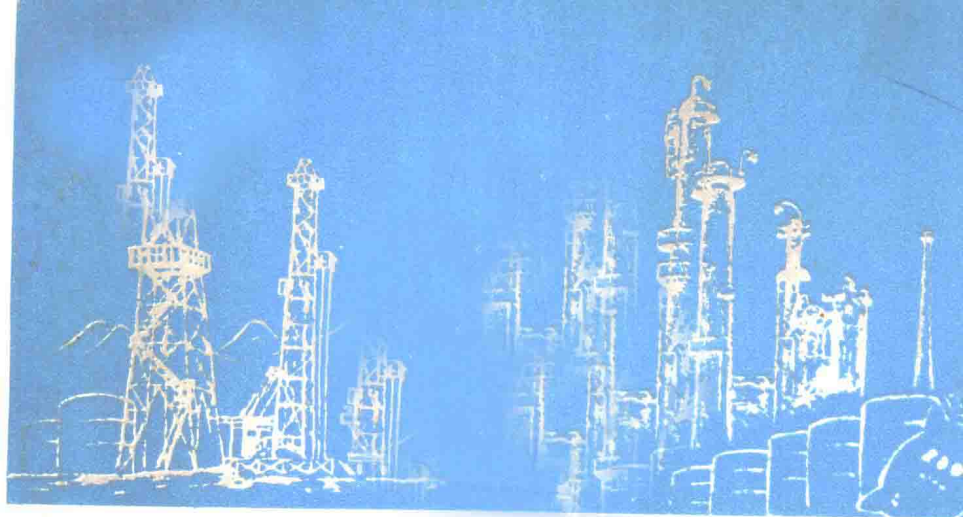
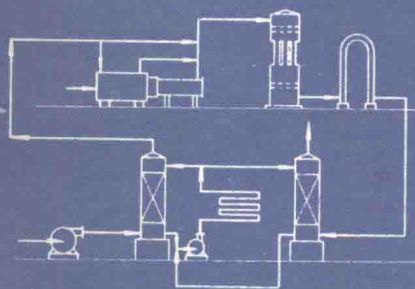




硫酸工业知识



石油化学工业出版社

硫酸工业知识

大连化工厂编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书系化学工业基础知识丛书之一。从有关硫酸的基本知识谈起,叙述了硫酸生产的原理、生产方法。具体叙述了以硫铁矿为原料接触法硫酸生产的整个工艺过程,对硝化法硫酸生产只作简单介绍。

本书主要供从事化学工业的领导干部、管理人员和新工人阅读参考。

硫 酸 工 业 知 识

大连化工厂 编

•

石油化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

•

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^{1/8}$

字数66千字 印数1—21,500

1976年7月第1版 1976年7月第1次印刷

书号15063·化6 定价0.24元

毛主席语录

自然科学是人们争取自由的一种武装。人们为着要在社会上得到自由，就要用社会科学来了解社会，改造社会进行社会革命。人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

出版者的话

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国石油化学工业战线广大革命职工，高举“**鞍钢宪法**”的光辉旗帜，深入开展了“**工业学大庆**”和技术革新的群众运动，掀起了“**抓革命，促生产，促工作，促战备**”的新的跃进高潮。石油化学工业、三大合成材料以及化肥、农药、酸、碱等工业得到了迅速的发展。为适应革命和生产战线上的大好形势，满足广大革命干部和新工人学习化学工业基础知识的要求，我们组织有关单位编写了《基本有机原料知识》、《塑料工业知识》、《合成橡胶工业知识》、《合成纤维工业知识》、《农药工业知识》、《化肥工业知识》、《硫酸工业知识》、《硝酸工业知识》、《纯碱工业知识》、《氯碱工业知识》、《无机盐工业知识》等一套化学工业基础知识丛书。将由我社陆续出版。

这套丛书从最简单的化学原理谈起，联系我国化学工业发展情况，以通俗的语言，简明扼要地介绍了化工产品的性能和用途、原料路线、生产工艺过程等方面的基础知识。可供刚刚从事化学工业的领导干部、管理人员和新进厂的青年工人学习，也可供有关知识青年阅读及有关学校师生参考。

在本丛书的编写过程中，各编写单位领导非常重视，坚持无产阶级政治挂帅，积极组织三结合写作小组，充分发挥工人和技术人员的积极作用，大力支持出版工作。在这里，我们谨表示衷心的感谢。

由于我们水平有限，缺点错误在所难免，切望读者批评指正。

目 录

第一章 概述	(1)
一、硫酸的用途及其在国民经济中的作用.....	(1)
二、我国硫酸工业发展简况.....	(5)
三、硫酸的组成、性质.....	(6)
四、硫酸的生产方法.....	(10)
五、硫酸的品种和规格.....	(10)
六、硫酸浓度表示方法.....	(12)
第二章 制造硫酸的原料	(12)
一、硫铁矿.....	(12)
二、硫磺.....	(14)
三、有色金属冶炼烟气.....	(14)
四、石膏.....	(15)
五、石油气、天然气和其它含硫化氢的工业废气.....	(15)
第三章 接触法制造硫酸	(17)
一、接触法制造硫酸的生产过程.....	(17)
二、硫铁矿的预处理.....	(21)
三、硫铁矿的焙烧.....	(23)
四、二氧化硫炉气的精制和干燥.....	(33)
五、二氧化硫的转化.....	(45)
六、三氧化硫的吸收.....	(59)
七、土法制造硫酸.....	(65)
八、其它含硫原料制造硫酸.....	(67)
九、接触法制造硫酸的设备材料.....	(74)

十、硫酸的储存和运输.....	(76)
第四章 硝化法制造硫酸.....	(78)
第五章 硫酸生产中的综合利用	(81)
第六章 硫酸生产的技术管理	(88)

第一章 概 述

硫酸是化学工业中产量大、用途广的重要产品之一。它不仅是化学工业部门许多产品的原料（大致有上千种化工产品需要硫酸为原料），而且还广泛地应用于国民经济其它部门。随着国民经济的发展，它的应用范围日益扩大，需要数量日益增加。

一、硫酸的用途及其在国民经济中的作用

化学肥料工业是硫酸的最大消费者。其用量占硫酸总产量的40%以上。此外还大量用于农药、医药、染料、化学纤维和合成纤维等化工产品的生产，以及冶金工业、石油工业、国防工业、轻工业等工业部门，因此硫酸工业的发展与国防工业、农业生产、人民生活都有着十分密切的关系。现将硫酸在国民经济中的作用分述如下：

（一）与农业生产的关系

1. 用于化学肥料的生产

农业是国民经济的基础，化学肥料对提高农作物的产量起很大作用。当前我国化肥生产中产量比较大的两个品种，硫酸铵和普钙都需要消耗大量的硫酸。每生产一吨硫酸铵需要750公斤硫酸，每生产一吨普钙就要消耗硫酸350~400公斤。磷酸铵是近几年发展起来的一种氮磷复合肥料，而每生产一吨磷酸铵要消耗硫酸1.4吨。

据统计每公斤硫铵可增产粮食 4 公斤，每公斤普钙约可增产粮食 2 ~ 3 公斤。所以在发展化肥生产的同时，不能不重视发展硫酸的生产。

2. 用于化学农药的生产

许多农药都要以硫酸为原料。最普通的杀虫剂，如 45% 1059 乳剂和 45% 1605 乳剂的生产都需要硫酸，每生产一吨 1059 需要 20% 发烟硫酸 1.5 吨。为大家所熟悉的滴滴涕，每生产一吨需要 20% 发烟硫酸 890 公斤；一氯醋酸是制造农药的重要原料（是除莠剂 2·4·D 和 2·4·5·T 的原料）每生产一吨一氯醋酸就需用 98% 硫酸 640 公斤。此外，胂的化合物如水合胂、硫酸胂用作植物生长调节剂和保存鲜花的防老剂，也需用硫酸来制造。

（二）用于冶金、石油等工业

1. 用于冶金工业中

在冶金工业中，特别是有色金属的生产过程，需要使用硫酸。如用电解法精炼铜、锌、镉、镍时，电解液就需用硫酸。某些稀有金属如钛、锆、铪等的精炼需要用硫酸来溶解去掉夹杂的其他金属。据了解，生产一吨氧化铪需硫酸 1300 吨，生产一公斤锆需要 20 吨硫酸。在轧钢中，需要用硫酸清除钢铁表面上的氧化铁皮。金属加工、机械制造的重要部门都要用硫酸来洗去钢铁表面的氧化铁皮。在轧薄钢板、冷拔无缝钢管和其它质量要求较高的钢材时，都必须在每轧一次后用硫酸洗涤一次。这种操作称之为“钢铁酸洗”。在冶金工业中，需要酸洗的钢材一般约占钢总产量的 5~6%，而每吨钢材的酸洗约消耗硫酸 30~50 公斤。据报道，在国外已有用盐酸代替硫酸进行“钢铁酸洗”，如美国 1970 年钢铁工

业用盐酸酸洗已占41%。

2. 用于石油工业中

在石油工业中主要用于原油处理，除去其中的硫化物和不饱和碳氢化合物精制。每吨原油需要硫酸约24公斤，精制每吨柴油需要31公斤。制造润滑油过程中所使用的活性白土，在制备时也要消耗不少硫酸。

3. 用于其它化工产品和其它部门

许多化工生产都需要硫酸。例如在浓缩硝酸中，以浓硫酸为脱水剂；无机盐工业中冰晶石，硼砂、铬酸、氢氟酸、氯磺酸、硫酸铝和颜料，防老剂、促进剂、催化剂的制造，以及造纸工业、蓄电池等均需硫酸。每吨冰晶石需用100%硫酸2354公斤，每吨硼酸需用100%硫酸4037公斤，每吨铬酸需用100%硫酸660公斤，每吨氢氟酸需用100%硫酸2500公斤，每吨氯磺酸需用100%硫酸3000公斤，每吨硫酸铝需用76%硫酸520公斤。

在炼焦工业中，用硫酸吸收焦炉气中的氨，副产硫酸铵。

硫酸亦被作为重要的化学试剂。

(三) 与人民生活的关系

1. 用于化学纤维的生产

为人民所熟悉的粘胶纤维，它需要使用硫酸、硫酸锌、硫酸钠的混合液作为粘胶抽丝时的凝固浴。每生产一吨粘胶纤维消耗硫酸1.2~1.5吨。用苯酚法生产卡普纶，每生产一吨需用1.7吨发烟硫酸，同时副产4~5吨硫酸铵。此外聚丙烯腈纤维(人造羊毛)、维尼纤等生产也需要相当数量的硫酸。

2. 在塑料生产中

每生产一吨环氧树脂（俗称万能胶）需用硫酸 2.1 吨；号称“塑料王”的聚四氟乙烯，每生产一吨需用硫酸 1.3 吨；生产一吨有机玻璃需要硫酸 3 吨。

3. 用于日用品生产中

在日用品生产中，硫酸的使用范围也很广，如纺织印染、造纸、搪瓷等。就我们常用的合成洗衣粉生产来说，以烷基苯为原料生产洗衣粉，需要用发烟硫酸进行磺化反应。每生产一吨 30% 洗涤剂需发烟硫酸 260 公斤。

4. 用于染料与医药工业

几乎没有一种染料（或中间体）的制造不需用硫酸，它消耗的硫酸量是相当大的。在制药工业中，大约有上百种药品的制造需要硫酸，如磺胺药物（磺胺嘧啶、磺胺脒）的制造，需要磺化反应。此外，许多抗菌素如青霉素、合霉素、链霉素、四环素、金霉素、土霉素等，常用药物如阿斯匹林、咖啡因、维生素 B₂、维生素 B₁₂ 等及糖精的制造无不需用硫酸。由此可见，对于保障和促进人民健康，硫酸也是不可缺少的。

（四）与国防工业、原子能工业的关系

硫酸用于国防工业方面的数量也比较大，如制造炸药。主要的炸药和发射药有硝化棉、三硝基甲苯（T.N.T.）、硝化甘油、苦味酸等。生产一吨 T. N. T. 消耗硫酸 360 公斤，生产一吨苦味酸消耗硫酸 1300 公斤。

原子堆核燃料的生产、反应堆用钛、铝等合金材料的制造都和硫酸有直接或间接关系。

目前采用硫酸来处理含铀的磷矿制取湿法磷酸，磷矿中

铀的化合物大部分(70~90%)溶于磷酸中,溶解在磷酸中的铀,再用其它方法分离出来。一般认为每吨磷矿含铀的氧化物(U_3O_8)在150克以上即有回收价值(摩洛哥矿含铀0.02%)。据国外报道,年产10万吨 P_2O_5 的湿法磷酸厂每年可回收铀(U_3O_8)40吨,而生产一吨湿法磷酸需消耗1.9~2吨硫酸。近些年来国外湿法磷酸生产所耗用的硫酸量剧增,这和铀的生产有很大关系。

钛合金具有硬度高、比重小、耐高温等特点,它是飞机、火箭、人造卫星等不可缺少的材料。钛合金的主要原料是二氧化钛。二氧化钛是用硫酸处理钛铁矿来生产的。生产一吨二氧化钛需消耗硫酸4.3吨。目前国外用于生产二氧化钛的硫酸量占硫酸总量的10%左右。

二、我国硫酸工业发展简况

我国在解放前只有几个硫酸厂,硫酸产量才几万吨,原料依赖于进口。解放后,在毛主席无产阶级革命路线指引下,由于硫酸工业广大工人群众、干部和技术人员贯彻执行“独立自主,自力更生”和一整套“两条腿走路”的方针,使我国硫酸工业摆脱了极端落后面貌而获得了空前的发展。现在我国不但有了一大批现代化的大型硫酸厂,而且有许多中小型硫酸厂遍布全国各省市。硫酸产量的增长速度亦是非常快的。在大跃进的年代里和文化大革命期间,我国创造了不少新设备,新流程。这些新流程除一般具有投资少、设备效率高、建设周期短等特点外,每一种流程尚具有各自的特点以适应在不同条件下应用各种资源生产硫酸,这对我国今后硫酸工业发展将起重大作用。

我国硫酸工业虽然发展很快,但远远满足不了各工业部

们对硫酸日益增长的需要。工农业生产建设的发展，特别是化学肥料产量的大幅度地增长，要求硫酸产量继续不断地、更高地发展。我们要贯彻执行鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义的总路线，深入开展“工业学大庆”的群众运动，我们要从多年来的实践出发，不断地总结经验，提高生产水平，使我国硫酸工业迅速赶上和超过世界先进水平。

三、硫酸的组成、性质

(一) 硫酸的组成

硫酸是三氧化硫和水的化合物，纯硫酸可用化学式 H_2SO_4 或 $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 来表示，即一个分子的三氧化硫 (SO_3) 和一个分子的水 (H_2O) 组成。其分子量为 98.08。

硫酸有无水硫酸、含水硫酸、发烟硫酸之分。无水硫酸就是指其组成中三氧化硫 (SO_3) 对水 (H_2O) 的分子比率 $\left(\frac{\text{SO}_3}{\text{H}_2\text{O}}\right)$ 等于 1 的化合物 ($\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)，其浓度即为 100%。三氧化硫 (SO_3) 对水 (H_2O) 的分子比率小于 1 时，即为含水硫酸，其浓度 $< 100\%$ 。当三氧化硫 (SO_3) 对水 (H_2O) 的分子比率大于 1 时，就是三氧化硫在无水硫酸 (100% H_2SO_4) 中的溶液，这种硫酸能放出三氧化硫蒸气，并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表示。

表 1 硫酸的组成

名 称	H ₂ SO ₄ %	$\frac{\text{SO}_3}{\text{H}_2\text{O}}$ 分子比	组 成	
			SO ₃ %	H ₂ 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	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

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”或简称为“105酸”，其意即含有20%游离 SO₃ 的发烟硫酸每100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

纯粹的硫酸是一种无色透明的油状液体，它在室温时比重为1.8305，几乎比水重一倍。硫酸与水可以按任何不同比例相混合，并放出大量的热。因此，在稀释浓硫酸时，必须将酸慢慢注入水中，同时不断搅动溶液，在任何情况下都不允许将水注入酸中，以免热量高度集中引起爆炸，硫酸溅出伤人。

浓硫酸有很强的吸水能力，故可以用来做气体的干燥剂。浓硫酸还能使木、布、纸等有机物脱水碳化。例如，木材、棉布及蔗糖等有机物，都是由碳、氢、氧三种元素组成的。浓硫酸能将物质中的氢、氧元素按水的组成比脱去，只留下碳元素，因而使有机物焦化。故在生产时必须严格遵守有关安全规定，防止浓硫酸落在皮肤上造成严重的灼

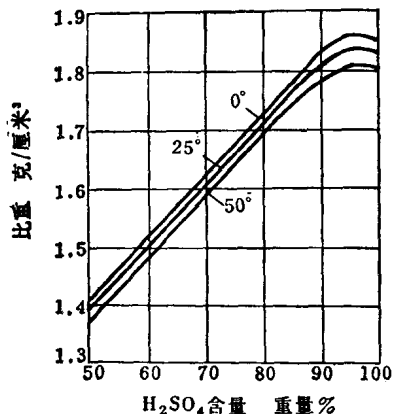


图 1 硫酸水溶液的比重

加, 起初是上升的, 当游离SO₃的含量在62%时, 比重最大, 然后也就下降, 如图 2 所示。

伤。

1. 硫酸的比重和浓度

硫酸水溶液的比重是随着温度的降低及硫酸含量的增加而增加的, 当浓度达到98%时比重最大。当继续提高浓度至100%时, 其比重反而下降, 见图 1。

发烟硫酸的比重随着游离SO₃含量的增

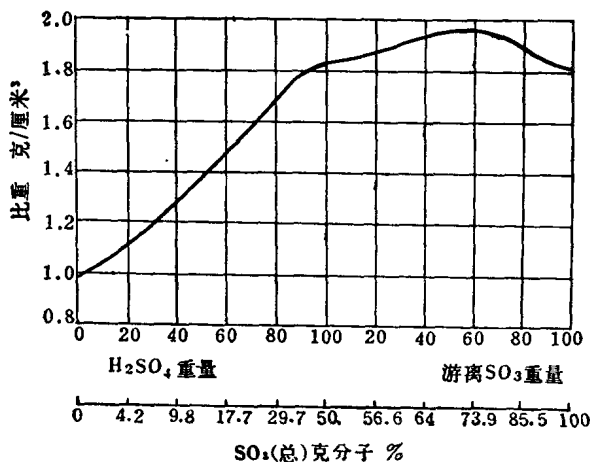


图 2 三氧化硫水溶液在40℃时的比重

在生产中，使用温度计和比重计很容易测出硫酸的温度及比重，利用测定结果再根据有关图表或表格，就可定出硫酸的浓度。但当其浓度大于93%时，因硫酸的比重随浓度升高而发生的变化并不明显，故仍用上述方法来测酸浓度就显得不可靠了。因此98%左右的酸通常采用双倍稀释法来测定。

2. 硫酸的结晶温度

当储藏和运输硫酸时，了解它的结晶温度有着很大意义，在冬季，某些浓度的硫酸和发烟硫酸会在管道或储藏中冻结，因而引起很大的麻烦。

浓硫酸中结晶温度最低的是93.3%酸，结晶温度为 -38°C 。高于或低于这个浓度的结晶温度都要提高。特别应当注意，98%酸结晶温度是 $+0.1^{\circ}\text{C}$ ，99%硫酸结晶温度是 $+5.7^{\circ}\text{C}$ 。所以，冬季生产时要注意保温防冻，必要时调整产品浓度。

3. 硫酸与发烟硫酸的沸点

硫酸含量在98.3%以下时，它的沸点是随着浓度的升高而增加的。浓度为98.3%的硫酸沸点最高（ 338.8°C ），而100%的硫酸反在较低的温度（ 279.6°C ）下沸腾。

发烟硫酸的沸点，随着游离 SO_3 的增加由 279.6°C 逐渐降至 44.7°C 。

当硫酸溶液蒸发时它的浓度不断增

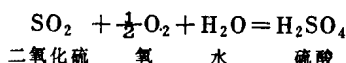
表 2 硫酸和发烟硫酸的结晶温度

硫酸浓度， % H_2SO_4	90	91	92	93	93.3	94	95	96	97	98	99	100
结晶温度 $^{\circ}\text{C}$	-10.2	-17.3	-25.6	-35.05	-37.85	-30.8	-21.8	-13.6	-6.3	+0.1	+5.7	+10.45

高，直到98.3%后保持恒定，不再继续升高。浓硫酸在蒸发过程中会放出大量酸雾。

四、硫酸的生产方法

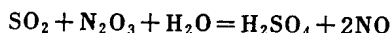
最初的硫酸是干馏绿矾（硫酸铁）而制得。现在，硫酸的制造方法有两种——硝化法和接触法。两种方法所用的原料都是用二氧化硫气体，二氧化硫气是焚烧硫磺或焙烧硫铁矿制成。由二氧化硫制造硫酸的过程包括二氧化硫的氧化与水的化合，可用下面总反应式表示。



由于二氧化硫和氧很难直接反应，必须借助于第三种物质的帮助。根据采用第三种物质的不同，有接触法和硝化法之分。

接触法的原理是：气态二氧化硫通过固体触媒（五氧化二钒）时被氧化，生成三氧化硫，再与水作用，即得硫酸。

硝化法的原理在于：二氧化硫的氧化，是在较稀的硫酸中借助于溶解在酸中的高级氮氧化物（ N_2O_3 ）来进行的。高级氮氧化物将自己的氧传给二氧化硫而使它变成硫酸。



硝化法在生产过程中由于采用的设备不同又分为铅室法和塔式法。在塔式法中，二氧化硫的氧化过程，是在喷淋的塔系中进行的；而铅室法则是在铅室内进行的。后一方法由于生产能力小，强度低，现在已不采用。

五、硫酸的品种和规格

硫酸的品种以所含 100% H_2SO_4 或 SO_3 和杂质的多少来