

高等学校试用教材

无机化工工艺学

(二)

硫酸与硝酸

大连工学院等合编 陈五平 主编

化学工业出版社



中国科学院图书馆

无机化工工艺学

(二)

化学工业出版社

北京·中国大百科全书出版社

中国科学院图书馆

高等学校试用教材

无机化工工艺学

(二)

硫酸与硝酸

大连工学院等合编

陈五平 主编

化学工业出版社

前 言

本书是根据一九七八年二月化学工业部在上海召开的“化工专业教材编写工作会议”所制定的《无机化工工艺学》编写大纲编写的。

《无机化工工艺学》全书分为《合成氨》、《硫酸与硝酸》、《化学肥料》和《纯碱与烧碱》四个分册，作为高等学校无机化工专业的试用教材。讲授全书约需132学时。

全书由大连工学院陈五平主编，上海化工学院施亚钧主审。本分册第一、二章由山东化工学院刘德义执笔，第三、四、五、六章由南京化工学院张荣夫执笔，第七、八章由南京化工学院张荣夫、桑郁文执笔。第一章至第六章由北京化工学院郑冲作了审查修改，第七、第八章由陈五平作了修改。

本书经审、定稿会议反复讨论，作了必要的修改，力求在基本概念、基础理论和工艺计算方面有所加强，质量有所提高。但限于水平，书中还会有错误和不妥之处，希望读者批评指正。

编者

一九八〇年三月

目 录

前言

第一篇 硫 酸

第一章 概论	1
第一节 硫酸的性质和用途	1
一、重要物性	2
二、硫酸的用途	8
第二节 生产硫酸用的原料	9
一、硫铁矿	9
二、其它含硫原料	10
第三节 硫酸生产的基本过程	12
第四节 硫酸工业的发展概况	13
参考文献	15
第二章 硫铁矿制造二氧化硫炉气	16
第一节 硫铁矿的焙烧	16
一、焙烧反应	16
二、焙烧速度	19
三、焙烧过程的物料和热量衡算	22
四、焙烧前的处理	29
第二节 沸腾焙烧	30
一、基本原理	30
二、沸腾炉的结构	33
三、焙烧流程和工艺条件	33
四、几种焙烧方法	36
第三节 焙烧过程的强化和新的进展	44
一、几种新型焙烧炉	45
二、热能回收利用	52

三、矿渣的利用	54
参考文献	57
第三章 炉气的除尘及净化	58
第一节 矿尘的清除	58
一、机械除尘	59
二、电除尘	60
第二节 炉气的净化及干燥	63
一、净化的基本原理	63
二、炉气干燥的工艺条件	70
第三节 净化工艺流程及设备	74
一、净化的典型流程	74
二、其它净化流程	87
三、净化工序的主要设备	92
四、硒的提取及污水处理	96
第四节 新的封闭酸洗净化方法与设备	99
参考文献	102
第四章 二氧化硫的催化氧化	103
第一节 基本原理	103
一、二氧化硫氧化反应的化学平衡	103
二、二氧化硫氧化催化剂和反应动力学	108
第二节 二氧化硫催化氧化的工艺条件	121
一、适宜温度	121
二、二氧化硫初始含量的选择	124
三、最终转化率的选择	128
第三节 二氧化硫催化氧化反应器	129
一、多段间接换热式催化反应器	130
二、多段冷激式催化反应器	135
三、催化氧化过程的生产操作与强化	138
参考文献	140
第五章 三氧化硫的吸收及尾气处理	142
第一节 三氧化硫吸收的基本原理	142
一、吸收三氧化硫的适宜条件	142
二、系统的水平衡与发烟硫酸产量	145

第二节 三氧化硫吸收的工艺流程	146
一、制取浓硫酸时三氧化硫的吸收	146
二、制取发烟硫酸时三氧化硫的吸收	146
三、100%三氧化硫及高浓度发烟硫酸的制造	148
第三节 尾气的处理	150
一、氨-酸法	150
二、碳酸氢铵-亚硫酸铵法	153
三、两次转化两次吸收法	155
参考文献	158
第六章 其它含硫原料制造硫酸	159
第一节 硫磺制酸	160
第二节 冶炼烟气制酸	163
第三节 H_2S 湿法催化氧化制造硫酸	164
第四节 石膏制造硫酸和水泥	167
参考文献	169

第二篇 硝 酸

第七章 稀硝酸的生产	172
第一节 氨的催化氧化	172
一、氨氧化反应	172
二、氨氧化催化剂	173
三、氨催化氧化的反应动力学	175
四、氨氧化的物料和热量平衡	178
五、工艺条件的选择	180
六、氨催化氧化的流程	186
第二节 一氧化氮的氧化	189
一、一氧化氮氧化反应的化学平衡	189
二、一氧化氮氧化的反应速度	191
三、一氧化氮氧化的工艺过程	195
第三节 氮氧化物气体的吸收	196
一、吸收反应的化学平衡	197
二、氮氧化物吸收速度问题	202
三、氮氧化物吸收条件的选择	203

四、吸收流程	208
第四节 尾气中氮氧化物的处理	212
一、溶液吸收法	212
二、固体吸附法	213
三、催化还原法	214
第五节 稀硝酸生产总流程与主要设备	216
一、生产总流程	217
二、稀硝酸生产技术发展的动向	222
三、主要设备	228
参考文献	233
第八章 浓硝酸的制造	234
第一节 从稀硝酸制造浓硝酸	234
一、稀硝酸的浓缩	234
二、硝酸镁法浓缩稀硝酸	235
三、硫酸法浓缩稀硝酸	240
四、工艺流程及主要设备	243
五、硝酸镁法与硫酸法的比较	249
第二节 直接合成浓硝酸	250
一、从氨制造浓硝酸的生产过程	250
二、四氧化二氮合成硝酸	255
三、直接合成浓硝酸的工艺流程	259
参考文献	262
附录 本书所用单位制的说明	263

第一篇 硫 酸

第一章 概 论

第一节 硫酸的性质和用途^[1,2,3,4,5]

纯硫酸是一种无色透明的油状粘稠液体，几乎比水重一倍。

工业上的硫酸，系指三氧化硫和水以任意比例溶合的溶液。如果 SO_3 和 H_2O 的分子比小于1，就是硫酸的水溶液；分子比大于1，称为发烟硫酸，这种硫酸的 SO_3 蒸气压较大，暴露在空气中能释放出三氧化硫，三氧化硫和空气中的水蒸汽迅速化合成硫酸，并凝聚成酸雾。

生产上，硫酸浓度的表示法，是以其中所含 H_2SO_4 重量百分数来表示的。发烟硫酸的浓度，是以其中所含游离 SO_3 或者以所含总的 SO_3 的百分数来表示。

设A%为发烟硫酸中所含游离三氧化硫的量，即100分重量的发烟硫酸中，含有A分重量的游离 SO_3 和 $(100 - A)$ 分重量的纯硫酸。而在 $(100 - A)$ 分重量的 H_2SO_4 中又含有 $\frac{(100 - A)}{98.08}$

$\times 80.07$ 分重量的 SO_3 。因此，发烟硫酸中 SO_3 的总含量 $A_{\text{总}}$ 应为：

$$A_{\text{总}} = A + (100 - A) \times \frac{80.07}{98.08}$$

$$\text{或 } A_{\text{总}} = 81.6 + 0.184A$$

若将100分重量的发烟硫酸稀释成100%的硫酸。

$$\text{则： } \text{H}_2\text{SO}_{4\text{总}} = (100 - A) + \frac{A \times 98.08}{80.07}$$

$$\text{即 } \text{H}_2\text{SO}_{4\text{总}} = 100 + 0.225A$$

对于含游离 SO_3 20%及65%的发烟硫酸，用100%的硫酸表示时，游离 SO_3 为20%的发烟硫酸：

$$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{总}} = 100 + 0.225 \times A$$

$$= 100 + 0.225 \times 20 = 104.5, \text{ 一般称为105酸;}$$

游离 SO_3 为65%的发烟硫酸：

$$\text{H}_2\text{SO}_{4\text{总}} = 100 + 0.225 \times 65 = 114.625, \text{ 也简称为115酸。}$$

工业上硫酸的组成如表1-1所示，表中用三氧化硫和水的百分数表示。

表 1-1 工业硫酸的组成

名 称	H_2SO_4 重量%	$\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 分子比	组成, %		名 称	H_2SO_4 重量%	$\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 分子比	组成, %	
			SO_3	H_2O				SO_3	H_2O
93%硫酸	93.00	0.713	75.92	24.08	20%发烟硫酸	104.50	1.300	85.30	14.70
98%硫酸	98.00	0.903	80.00	20.00	65%发烟硫酸	114.62	3.290	93.57	6.43
无水硫酸	100.00	1.000	81.63	18.37					

硫酸是最活泼的无机酸之一，它不仅具有强酸的通性，还具有自己的特性，如浓硫酸有脱水、氧化、磺化等性质。

了解硫酸和发烟硫酸的性质，特别是某些物化性质，对选定工艺条件 and 生产控制、进行硫酸的设计、科学研究等方面都具有重要意义。

一、重要物性

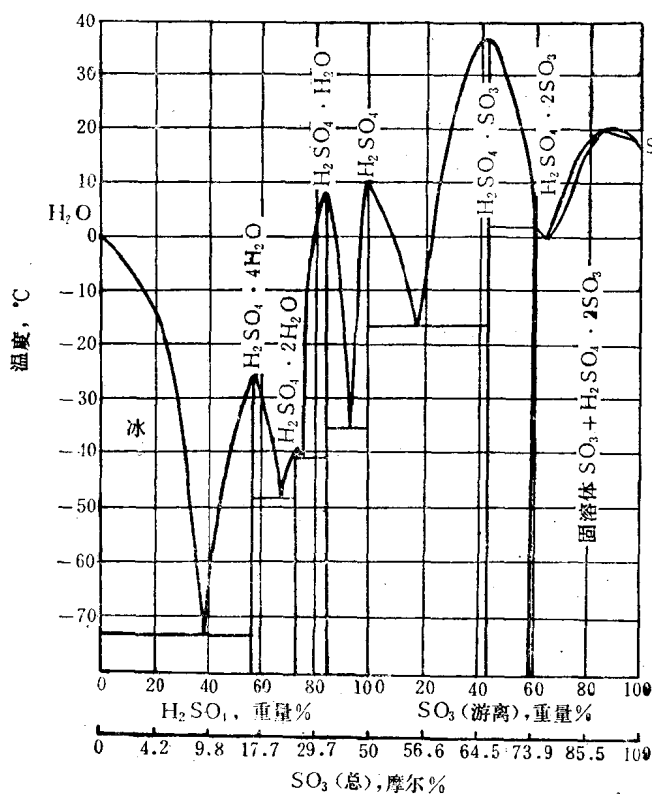
1. 结晶温度

硫酸水溶液或发烟硫酸，能生成六种结晶状态的化合物。这些化合物的成分如表1-2所示。

由表1-2可知，硫酸和水生成三种化合物，而和三氧化硫则生成两种化合物。这些化合物在 $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ 体系的结晶图中组成七种最低共熔物，见图1-1。

表 1-2 三氧化硫和水形成的结晶状态化合物

	% H_2SO_4	% SO_3 总	% SO_3 游	结晶温度, $^{\circ}\text{C}$
$\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57.6	46.9	—	-24.4
$\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73.2	59.8	—	-39.6
$\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84.5	69.0	—	+8.1
$\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 H_2SO_4	100.0	81.6	0.0	+10.45
$2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$	110.1	89.9	44.95	+35.85
$3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$	113.9	93.0	62.0	+1.2

图 1-1 $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ 系结晶图

在图1-1中的七个最低共熔点中间，有六段是三氧化硫和水的化合物的结晶曲线，每一段结晶曲线都达到一个温度最高点，各点位置分别和一定成分的化合物相当。

为了减少硫酸和发烟硫酸在冬季或严寒地区的运输和储藏过程中结晶的可能性，商品硫酸的品种应该具有较低的结晶温度，例如93%的商品硫酸的结晶温度为 -35°C 。

图1-1只能表示固相分子组成，而不能用来判别液相中分子的组成。在液相中部分 H_2SO_4 分子与水或三氧化硫是以化合物状态存在的，关于三氧化硫和水的各种化合物及其组分在液相中的存在条件，目前尚未完全确定。

2. 密度

硫酸与水、硫酸和三氧化硫的溶合物的密度变化如图1-2所示。

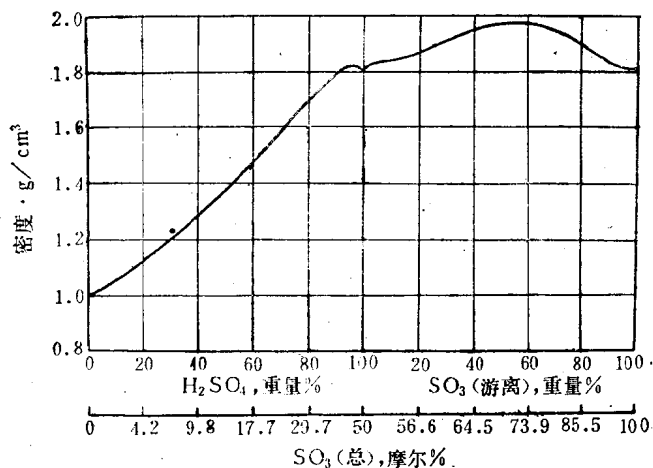


图 1-2 SO_3 水溶液在 40°C 时的密度

从图1-2可以看出，硫酸水溶液的密度随着硫酸含量的增加而增大，于98.3%时达到最大值，过后则递减；发烟硫酸的密度

也随其中游离的 SO_3 含量的增加而增加，达62% SO_3 （游离）时为最大值，过此以后减小。

在实际生产中，往往通过测定酸的温度与比重来计算酸的浓度，从而进行生产操作控制和产量的计算。

3. 沸点及其蒸气组成

$\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ 系的沸点见图1-3。

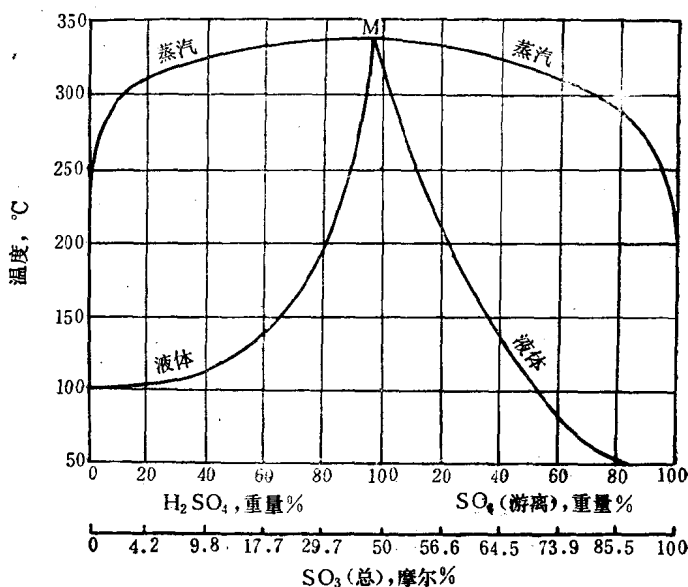


图 1-3 $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ 系的沸点

由图1-3可见，在硫酸的水溶液中，当 H_2SO_4 含量在98.3%以下时，其沸点是随着浓度的增加而增加的， H_2SO_4 含量为98.3%时沸点（336℃）为最高。随后酸的浓度增加，沸点反而降低，100%的硫酸沸点为296.2℃。

稀硫酸（<70% H_2SO_4 ）被加热沸腾时，它只有水蒸汽放出，且酸浓度提高，沸点随之上升。当继续加热蒸发使酸的浓度达到

85%以后, 此时气相中硫酸蒸气压逐渐上升, 水蒸汽分压逐渐下降; 当酸浓度达到98.3%时, 气、液两相组成相同, 为恒沸化合物, 图中两条曲线交于M点, 称恒沸点, 其组成在蒸馏时不改变。因此, 在常压下将硫酸加热浓缩, 最高只能提高其浓度到接近98.3%, 而一般只能达到95~97%左右。

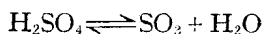
在M点右边的区域内, 随着酸浓度的增加, 沸点降低。沸腾时的特点是: 液体中的硫酸含量不是增加, 而是降低, 一直降到98.3%时为止。这是因为发烟硫酸部分分解, SO_3 与 H_2SO_4 由液相中逸出所致。当加热含游离 SO_3 不超过30%的发烟硫酸并使之沸腾时, 气相中同时会有 SO_3 及 H_2SO_4 。当游离 SO_3 超过30%的发烟硫酸沸腾时, 气相中实际上是单一的 SO_3 成分,³这说明发烟硫酸加热沸腾时, 可以逐出全部游离的 SO_3 , 而最后残存的硫酸浓度仍然是98.3%。

表 1-3 硫酸表面的蒸气压 (mmHg)

H ₂ SO ₄ 浓度, %	20℃			40℃		
	P _{H₂O}	P _{H₂SO₄}	P _{SO₃}	P _{H₂O}	P _{H₂SO₄}	P _{SO₃}
85	0.04			0.19		
90	0.004			0.022		
94	0.00024			0.0016	0.00003	
96	0.00004	0.00001		0.0003	0.00009	
98.3		0.00003		0.00003	0.0002	0.00001
100		0.00022	0.00013		0.0014	0.0011

60℃			80℃			100℃		
P _{H₂O}	P _{H₂SO₄}	P _{SO₃}	P _{H₂O}	P _{H₂SO₄}	P _{SO₃}	P _{H₂O}	P _{H₂SO₄}	P _{SO₃}
0.73			2.43			7.06		
0.10	0.00002		0.39	0.0009		1.28	0.0004	
0.009	0.00017		0.04	0.0008		0.15	0.0035	0.00001
0.0019	0.0005		0.0095	0.0025	0.00003	0.04	0.01	0.00016
0.0002	0.0013	0.00008	0.0012	0.006	0.0005	0.006	0.025	0.003
0.00001	0.007	0.007	0.00008	0.03	0.037	0.0004	0.11	0.16

在气相中, H_2SO_4 、 SO_3 、 H_2O 存在着下列反应:



硫酸表面的蒸气分压与硫酸浓度和温度的关系见表1-3。

从表1-3中可以看出, 硫酸蒸气的分解程度, 随温度的升高而增大, 并随压力的提高而降低。在常压、低温下, 硫酸蒸气的分解实际很少。

在一定温度下, 硫酸溶液液面上的总蒸气压, 随着硫酸浓度的增大而降低, 且在98.3% H_2SO_4 时为最低值。更浓的硫酸溶液, 以及发烟硫酸中 SO_3 (游离)增高时, 总蒸气压随之增大。

浓硫酸的平衡水蒸汽压力很低。例如40℃时, 92%的硫酸液面上的平衡水蒸汽压力小于0.02mmHg。在同一温度下的饱和水

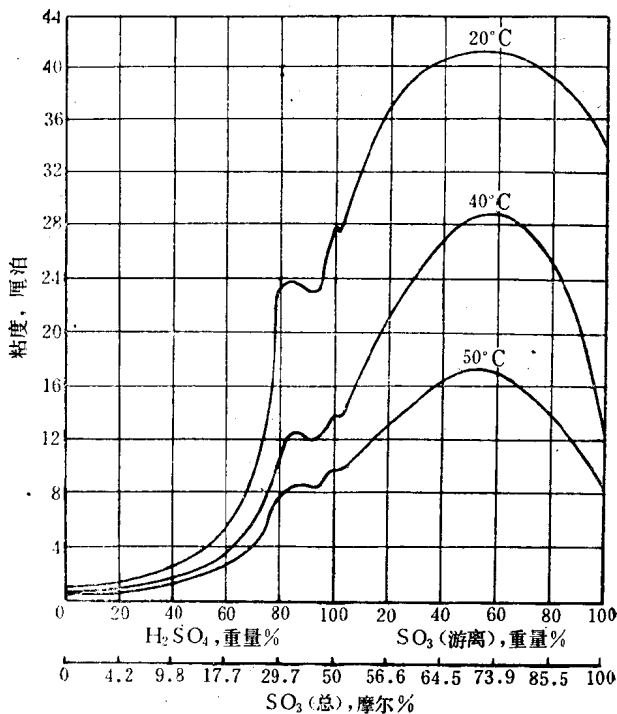


图 1-4 硫酸和发烟硫酸的粘度

蒸汽压力约为此值的3000倍。浓硫酸（90%以上）所以广泛用作干燥剂，其原因即在于它具有很低的平衡水蒸汽压力。

4. 粘度

硫酸和发烟硫酸的粘度见图1-4。

由图1-4可知，一般说来硫酸和发烟硫酸的粘度，随其浓度的增加而加大。与温度的关系，则和一般流体的性质相似，即随温度下降而增加。84.5% H_2SO_4 、100% H_2SO_4 及62% SO_3 （游离）其相应组成为 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_2SO_4 和 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ 的化合物，其粘度具有极大值。

硫酸在管道中输送时，浓硫酸粘度高，对管道输送时的动力消耗有很大影响，对硫酸和管壁之间的传热速度也有显著的影响。此外，粘度还会影响盐类和金属在硫酸中的溶解速度等等。

二、硫酸的用途

硫酸的性质，决定了它的用途极其广泛，在国民经济中占有重要地位。

众所周知，某些磷肥、氮肥、和其它多元复合肥料的制造，都需要大量的硫酸，如生产一吨普通过磷酸钙就要消耗310公斤左右的硫酸。国外硫酸消费仍以化肥工业用量为最大，大约占硫酸产量的一半。此外，在农药、除草剂、去叶剂、杀鼠剂的生产中也都需要硫酸。

在冶金工业中，如钢材加工及其成品的酸洗，有色冶金工业炼铝、炼铜、炼锌也都需要大量的硫酸。

对于基本化学工业来说，硫酸是生产各种酸类和盐类的原料；在有机化学工业方面，它是塑料、人造纤维、有机染料生产中不可缺少的原料之一。

在石油的炼制过程中，使用大量的硫酸作为洗涤剂，以除去石油产品中的硫化物和不饱和碳氢化合物。

在国防工业中，浓硫酸和浓硝酸的混合物，用于制取硝化甘油、硝化纤维、三硝基甲苯等炸药。原子能工业及火箭工业也大

量使用硫酸。

制革、制药、油漆、染料、食品等工业都使用着大量的硫酸。

第二节 生产硫酸用的原料^{[3][6]}

所谓制酸原料，是指能够产生二氧化硫的含硫物质。譬如：硫化物矿、硫磺等。

一、硫铁矿

硫铁矿是硫元素在地壳中存在的主要形态之一，现在很多国家用它作为制造硫酸的主要原料，储藏量、产量较丰富的有西班牙、苏联、日本、加拿大等。我国硫铁矿产地有云浮、马鞍山、英德等地。

硫铁矿的主要成分为 FeS_2 ，理论含硫量为 53.45%，含铁量为 46.55%。矿石品位就是按照实际含硫量多少而分的。

硫铁矿按其晶形结构的不同又分为：①黄铁矿，属立方晶系，密度为 $4.95 \sim 5.00 \text{g/cm}^3$ ；②白铁矿，属斜方晶系，与黄铁矿化学成分完全一样，是同质异晶。有时也组成各种各样的复晶，密度为 4.55g/cm^3 ，比黄铁矿少得多。因此，习惯上把黄铁矿称为硫铁矿；③磁黄铁矿或称磁硫铁矿，它是近似硫铁矿而构造较为复杂的含硫化合物。其分子通式写为 Fe_7S_8 。实际上它的组成可用式 $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ($5 \leq n \leq 16$) 表示（其中 $n=7$ 最多）。颜色为暗灰色，风化后为暗褐色，条痕为灰黑色，有金属光泽，密度为 $4.58 \sim 4.70 \text{g/cm}^3$ ，具有强磁性，存放时易于氧化结块，并能失硫。焙烧过程中耗氧量较普通黄铁矿高，热效应大，产生的炉气中 SO_2 浓度低。

硫铁矿按其来源不同分为：普通硫铁矿（亦称原硫铁矿）、浮选硫铁矿和尾砂以及含煤硫铁矿三种。

1. 普通硫铁矿

普通硫铁矿是由直接开采，或在开采硫化铜矿时取得。性脆，带暗黄绿色、有金属光泽。主要成分为 FeS_2 ，还含有铜、铅、锌、锰、钙、砷、硒等杂质。其中钙、镁以碳酸盐或硫酸盐形式