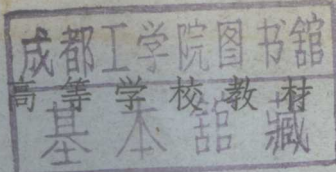


332102



无机物工学

(一)

硫酸、合成氨、硝酸

施亚钧 陈五平 編



中国工业出版社



无机物工学

第二卷

无机物工学部

无机物工学部



无机物工学部

高等学 校 教 材



无 机 物 工 学

(一)

硫酸、合成氨、硝酸

施亚钧 陈五平 编

吴志高 审阅

中国工业出版社

本书可作为高等学校无机物工学专业的试用教科书。

本书的硫酸及合成氨部分由华东化工学院施亚钧同志负责编写，参加这部分编写工作的尚有朱炳辰、朱逢申、张成芳同志。硝酸部分由大连工学院陈五平同志编写。

无 机 物 工 学

(一)

硫酸、合成氨、硝酸

施亚钧 陈五平 编

吴志高 审阅

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $9^{9/16}$ ·插页1·字数242,000

1965年8月北京第一版·1965年8月北京第一次印刷

印数0001—4090·定价(科五)1.20元

*

统一书号: K15165·4045 (化工-404)

目 录

緒 論	1
-----------	---

硫 酸

緒 言	4
-----------	---

第一章 硫鉄矿的焙烧和炉气的淨化及干燥	8
---------------------------	---

1-1 硫鉄矿的品种及其預处理	8
-----------------------	---

1-2 硫鉄矿焙烧的理論基础	9
----------------------	---

1-3 硫鉄矿焙烧炉	19
------------------	----

1-4 焙烧工序的流程	25
-------------------	----

1-5 炉气的淨化及干燥	27
--------------------	----

1-6 淨化工序的流程	32
-------------------	----

第二章 二氧化硫的催化氧化和三氧化硫的吸收	37
-----------------------------	----

2-1 二氧化硫催化氧化的理論基础	37
-------------------------	----

2-2 二氧化硫催化氧化过程的流程及设备	50
----------------------------	----

2-3 最終轉化率及炉气中二氧化硫起始含量的选择	59
--------------------------------	----

2-4 三氧化硫的吸收	61
-------------------	----

2-5 尾气中二氧化硫的回收	68
----------------------	----

2-6 接触法硫酸生产的总流程	71
-----------------------	----

第三章 用其它原料接触法制硫酸	71
-----------------------	----

3-1 其它含硫原料接触法制硫酸	71
------------------------	----

3-2 接触法硫酸生产的技术經濟指标	74
--------------------------	----

参考資料	76
------------	----

合 成 氨

緒 言	78
-----------	----

第四章 固体燃料气化制取半水煤气	81
------------------------	----

4-1 气化过程的理論基础	81
---------------------	----

4-2 合成氨用半水煤气(水煤气)的工业生产方法	93
--------------------------------	----

IV

4-3 半水煤气生产的工艺流程与主要设备	102
4-4 气化生产强度的提高与新的气化方法	106
参考资料	111
第五章 从液体和气体燃料制取合成氨原料气	112
5-1 从含甲烷气制氢	113
5-2 液体燃料气化制氢	126
参考资料	132
第六章 原料气中一氧化碳的变换	132
6-1 变换反应的理论基础	133
6-2 变换过程的工业生产	143
参考资料	147
第七章 原料气的净化	148
7-1 原料气中硫化物的脱除	149
7-2 原料气中二氧化碳的清除	155
7-3 原料气中一氧化碳的除净	167
参考资料	182
第八章 用深度冷冻法制取氮、氢法	183
8-1 深度冷冻分凝法分离焦炉气制氢气	183
8-2 空气分离制取氮与氧	195
参考资料	221
第九章 氨的合成	222
9-1 热力学基础	222
9-2 合成氨用铁催化剂	226
9-3 反应动力学	230
9-4 工艺流程	237
9-5 生产条件的选择	243
9-6 合成设备	247
参考资料	254

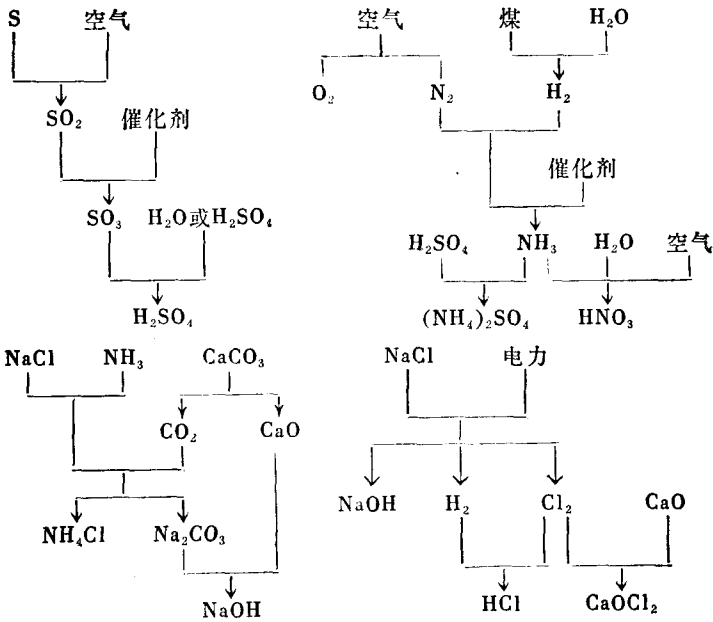
硝 酸

绪言	255
第十章 硝酸的生产	256
10-1 氨的接触氧化	256

10-2 一氧化氮的氧化.....	269
10-3 氮氧化物的吸收.....	273
10-4 稀硝酸生产的总流程.....	288
10-5 浓硝酸的制造.....	292
参考資料.....	298

緒 論

无机物主要包括硫酸、合成氨、硝酸、碱（純碱、烧碱及氯气）、无机肥料与无机盐。无机物工业产品对国民經济与国防具有重大意义。它的产品是化学工业的重要原料，所以称为化学工业之母，人們通常称为基本无机化学工业。一个国家化学工业的发展程度，常以无机物工业主要产品的生产数量来衡量。本工业的特色是原料种类少而藏量丰富，产量大与产品可交錯利用。例如：



本书主要論述硫酸、合成氨与硝酸生产的基本原理、工艺流程及有关主要設備。

硫酸是基本化学工业重要产品之一。它广泛应用于各工业部門。

世界上硫酸产量約一半以上用于生产硫酸銨、磷肥等化学肥料。其他如人造纖維、染料及中間体、合成洗滌剂、硝化甘油、三硝基甲苯、二氧化鈦、油漆、造紙、制革、有色冶金与石油炼制工业等均需使用大量硫酸。

氮也是基本无机化学工业重要产品之一，它广泛应用于各工业部門。

世界上合成氮产量中，极大部分用作氮肥或經加工后作为氮肥。其他如制造硝酸、銨盐、氰化物等无机化合物，各种胺与磺胺等有机化合物也以氮为原料。此外，氮可用作冷冻剂，并且其他很多化工生产中，氮也是不可缺少的原料。

对大气中氮的固定工业发展来說，在整个十九世紀中，人类仅能利用天然硝石与从煤气中回收氮。二十世紀初，由于对氮的化合物需要日益增长，才促使人們努力寻求直接利用空气中的氮制取氮化物的方法。在1902~1913年間，先后发明了三种固定大气中氮的方法：电弧法，氰氨基鈣法与合成氮法；并先后在工业上实现。

电弧法（1902年）是模仿自然界中放电过程，在工业生产条件下，将空气在放电的高溫下，使空气中的氧与氮直接化合而生成一氧化氮，再經空气氧化成二氧化氮，用水吸收二氧化氮而制得硝酸。欲使空气中氧与氮化合，溫度需3000~4000℃。每固定1公斤氮需消耗50~80仟瓦小时电能，即相当于每固定1吨氮需60~70吨煤。由于消耗这样巨大能量，大大地限制了这种方法在工业上的应用。

氰氨基鈣法乃将氧化鈣与碳在高溫下作用，使生成碳化鈣，再与氮气作用而制得氰氨基鈣。用这种方法，每固定1公斤氮，需消耗16~18仟瓦小时电能，与电弧法相比，电能降低很多。氰氨基鈣除可作氮肥外，还可制氰化物，作为制取許多含氮有机化合物的原料。因此在第一次世界大战前，此法为固定空气氮的主要

方法。

氨的直接合成，由哈柏等研究成功。1913年在德国奥堡建立了世界上第一个合成氨工厂。到1934年这方法已成为固定氮工业的最主要的方法。由于合成氨在国民经济中，特别对农业有着重大的作用，促使合成氨生产技术日臻完善。

硝酸在各种酸类中，产量仅次于硫酸而居第二位。硝酸在国民经济中也具有很重大的意义。极大部分用于制造化学肥料与炸药工业。其他如染料、医药、有机合成等均需大量硝酸。自1913年氨的直接合成在工业上实现后，现在硝酸生产主要依靠氨的接触氧化法来实现。

旧中国是一个半殖民地半封建的国家，所有硫酸、合成氨与硝酸工业均极落后。仅有规模不大的少数工厂，且都是国外设计与制造的。解放后，在党的正确领导，广大职工的努力下，首先对硫酸、合成氨、硝酸旧厂进行了恢复、改造与扩建，获得了很大成绩。相继建了很多新工厂，不但产量有大幅度的增长，生产技术也有了很大的提高。到目前为止，我国已能利用本国材料，自己设计、自己制造、自己安装与开工。同时也培养了大批技术人员。在工艺流程的改进与设备的制造等各方面都获得了巨大的成就。

解放后十几年来，我国的硫酸、合成氨与硝酸工业无论在产量、技术水平等各方面都得到了迅速的提高与发展；但由于原有基础薄弱，尚远远不能满足国民经济发展的迫切需要，所以大力发展硫酸、合成氨与硝酸工业，综合利用各种原料，进一步提高技术水平，支援农业与工业的高速发展，是无机物专业工作者当前的一项光荣而又艰巨的任务。

硫 酸

緒 言

硫酸是化学工业重要产品之一。它广泛应用于各工业部門，如化学肥料、有机合成、国防工业、石油炼制及有色冶金等部門，是国家的主要的重工业产品之一。

(一) 硫酸的生产方法及产品品种、規格

十八世紀四十年代以前，采用綠矾 (FeSO_4) 作为生产硫酸的原料。綠矾在蒸餾釜中煨烧，能分解出二氧化硫和三氧化硫。三氧化硫和水蒸汽同时冷凝后，便可得到硫酸。

借助于氮氧化物的作用，使二氧化硫氧化成硫酸的方法称为硝化法，此法創始于1736年。1746年开始采用庞大的鉛室作为氮氧化物氧化二氧化硫的设备，此时称为鉛室法。1860年形成了鉛室法的典型流程：鉛室中反应后气体中的氮氧化物用冷的硫酸来吸收，生成的含硝硫酸又用热的二氧化硫炉气来解吸，逐出其中的氮氧化物，形成了氮氧化物的循环。鉛室法由于生产强度低，耗用大量的鉛材，逐渐被更为完善的塔式法所代替。

塔式法是在鉛室法基础上发展起来的硝化法，始于本世紀初期。其制酸过程同样是借助于氮氧化物所起传递氧的作用，使二氧化硫氧化。不同于鉛室法的地方是：氧化过程主要在填充塔中进行，其生产强度和产品酸的浓度，都較鉛室法为高。

接触法生产硫酸創始于1831年，1930年开始以工业規模进行生产。接触法制酸过程是借助固相催化剂使二氧化硫为空气中的氧气所氧化，生成的三氧化硫再用浓硫酸来吸收。由于二氧化硫原料气中含有杂质对催化剂有毒害作用，并对生产有碍，因此必

須淨化。接触法的成品酸浓度較塔式法高（可制成发烟硫酸及浓硫酸），质量也純（不含氮氧化物），生产强度大；但原料气的淨化較塔式法复杂。

按现代发展趋势看来，目前世界上70%以上的硫酸是由接触法生产的。由于許多新兴的工业部門对于浓硫酸及发烟硫酸的需要量逐年剧增，估計今后接触法制硫酸的比重会繼續增长。

表 1 所列为硫酸的品种和規格。

表 1 硫酸的品种和規格

指 标 名 称	稀 硫 酸		浓 硫 酸		发烟硫酸	
	鉛室法	塔式法	浓缩法 和 接触法	接触法	硝化用	其他用
硫酸含量, 重量%, \geq	65.0	75.0	92.5	98.0		
游离 SO_3 含量, 重量%, \geq					20.0	18.5
氮氧化物(N_2O_3)含量, 重量%, \leq	0.01	0.03				
灼烧残渣含量, %, \leq			0.1	0.1	0.15	0.15
鉄含量, 重量%, \leq					0.04	

此外尚有含游离 SO_3 65% 的发烟硫酸和蓄電池硫酸，后者的浓度为92~94%，对质量要求很严格。

(二) 我国硫酸工业的面貌及其成就

我国化学工业中，硫酸工业是建立較早的一个工业。第一个采用鉛室法的硫酸厂——上海江南制造局建立于1867年。

旧中国由于长期受帝国主义的侵略和国内反动派的統治，硫酸工业与其他工业一样是极其落后的，大部分采用鉛室法。接触法硫酸厂1934年始建于河南巩县。

解放后，在党的正确领导下，对硫酸工业进行了恢复以及改造、扩建和新建的工作，获得了很大的成績，不但产量有大幅度的增加，生产技术上也得到很大的发展^[1]。解放后硫酸工厂全部采用国产原料，在大量使用硫鉄矿和浮选硫鉄矿的同时，还逐步

利用了其他含硫原料（如有色金属冶炼炉气）作为生产硫酸的原料。我国自从1956年采用沸腾焙烧技术以来，旧的焙烧炉正在迅速为沸腾焙烧炉所代替。在炉气净化、催化剂等各方面成就都是很大的。此外，在原料的综合利用方面，近年来也作了不少的工作，许多过去危害环境卫生和农作物的废气、污液、污泥等现在已逐步做到变有害为有利，从其中提取出宝贵的产品，同时也降低了硫酸生产的成本。

(三) 制造硫酸的含硫原料

制造硫酸的原料有硫磺与其他含硫物质——金属硫化矿、硫酸盐、含硫化氢气体及其他含硫工业废气。

硫磺是硫酸工业中使用较早而又较理想的原料。用硫磺制酸，可以简化工艺流程，节约投资，产品纯，成本低。单体硫磺的天然矿床在世界上不甚丰富，主要产地在美国、意大利及墨西哥等地。

硫铁矿是金属硫化物中主要的存在形式，世界上大多数国家均以硫铁矿作为制造硫酸的主要原料。

用来制造硫酸的硫酸盐，有石膏、芒硝、明矾石等。利用这些硫酸盐生产硫酸时，还能获得其他重要的化工产品：如用石膏为原料，可联合生产硫酸和水泥；芒硝可以综合利用，生产硫酸与纯碱或烧碱；明矾石可以生产硫酸及钾肥。

石油气、天然气、焦炉气及煤气中都含有硫化氢。用这种硫化氢可制取单体硫，或将硫化氢燃烧后获得二氧化硫及水蒸汽，用接触法制造硫酸，称为湿式接触法硫酸。利用工业气体中的硫化氢制取硫磺或硫酸，在经济上是极其合理的。

铜、锌、铅等有色金属硫化矿，在冶炼过程中，产生含有二氧化硫的大量气体，回收其中的二氧化硫以制取硫酸，不但在经济上甚为合理，也是改善卫生条件的重要措施。硫铁矿焙烧时，炉气中二氧化硫的含量高而且稳定，可以用来直接制造硫酸。但有些有色金属的冶炼过程所获得炉气中二氧化硫的含量低，并且

波动很大，需将稀薄的二氧化硫浓缩后，再制取硫酸。

燃煤烟道气中甚为稀薄的二氧化硫(0.1~0.5%)的回收方法也在研究之中〔2〕，以保障环境卫生，及扩大含硫原料的资源利用。

除了硫磺产量丰富的国家外，世界各国大都以硫铁矿作为制酸的主要原料。但是，随着生产技术的发展，有色金属冶炼炉气、含硫化氢气及硫酸盐、酸渣、废酸在制造硫酸的原料中所占的比重逐年增加，对含硫资源进行了有效的综合利用，并且降低了生产成本〔3〕。

(四) 以硫铁矿为原料的接触法制造 硫酸生产过程概述

接触法制造硫酸的生产过程，往往由于所采用原料的种类不同，而有所差异。本书主要讨论以硫铁矿为原料的接触法制造硫酸的生产过程。

采用硫铁矿作为原料时，各种流程中设备的配置和对生产的要求有许多共同之处，一般说来，应考虑下列原则：

1. 为了保证矿料的正常焙烧。制取合乎规格的二氧化硫炉气，应根据原料的性能进行必要的预处理。预处理一般包括破碎、干燥及配矿等生产准备工作。
2. 根据所使用催化剂对原料气的工艺要求（如炉气中的矿尘、杂质的含量），在二氧化硫催化氧化前，将炉气进行必需的净化处理。
3. 进行二氧化硫的催化氧化反应，同时利用反应热来预热净化后的炉气。
4. 用发烟硫酸及浓硫酸来吸收三氧化硫，制得符合规格的产品。
5. 生产中的废气、废液、废渣和废热的处理及综合利用。为此，硫酸生产过程中一般设置下列工序：
 1. 原料工序：原料的贮存、运输、破碎、配矿等。
 2. 焙烧工序：二氧化硫炉气的制备，炉气的初步冷却和除

尘，矿渣运输等。

3. 净化工序：清除炉气中的有害杂质、矿尘和水份。
4. 转化工序：二氧化硫催化氧化，生成三氧化硫。
5. 吸收工序：吸收三氧化硫，制出成品酸。
6. 贮酸工序：成品酸的贮存。

图1—1表示接触法硫酸生产的原则流程。

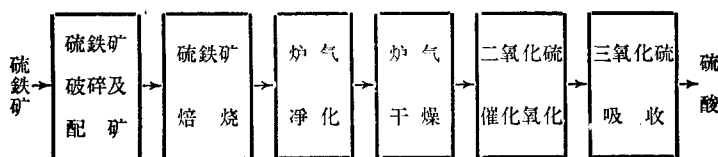


图 1—1 接触法硫酸生产的原则流程

第一章 硫铁矿的焙烧和炉气的净化及干燥

1—1 硫铁矿的品种及其预处理

硫铁矿的主要成分为二硫化铁。二硫化铁的理论含硫量为 53.46%。硫铁矿按晶形结构可分为：(1)黄铁矿，属立方晶系，重度为 4.9~5.1 克/厘米³；(2)白铁矿，属斜方晶形，重度为 4.3~4.9 克/厘米³；(3)磁硫铁矿，一般可用 Fe_nS_{n+1} ($n \geq 5$) 来表示，多半是 Fe_7S_8 。三者中以黄铁矿最为普遍。

硫铁矿按来源可分为：普通硫铁矿、浮选硫铁矿和含煤硫铁矿。普通硫铁矿的主要组份是以黄铁矿形态存在的二硫化铁，矿中的含硫量一般为 40~50%，但也有低到 20% 的贫矿。硫铁矿中所含的脉石大部分是石英和硅酸盐。此外，通常还存在着砷、硒和氟的化合物，铜、锌、铅等有色金属的硫化物，钙、镁、钡的硫酸盐或碳酸盐，以及少量的贵金属——金和银。硫铁矿一般呈金属光泽，硬度大，对金属有强烈的磨损作用。它的堆积重度为

2.2~2.4 吨/米³。浮选硫铁矿是用浮选法精选含铜硫化矿时所得的硫化铁和脉石的混合物，或称为尾砂，其含硫量一般为 30~40%。浮选硫铁矿与一般的普通硫铁矿没有很大差别，其中的硫一般以黄铁矿或磁铁矿的形式存在；但是，由于用浮选法获得，它的含水量高，粒度小。浮选硫铁矿的堆积重度视含水量而定，一般为 1.3~2.1 吨/米³。含煤硫铁矿是开采和精选煤时所得的硫铁矿。一般含硫 35~45%，含碳 10~20%。含煤硫铁矿由于含有碳，燃烧时耗氧多，反应热量大，一般应与普通硫铁矿混合焙烧，混合后矿料中含煤不得超过 1%。

硫铁矿在焙烧前，需经适当的处理：块状的普通硫铁矿和含煤硫铁矿需经破碎和筛分，浮选硫铁矿有时需要干燥，各类硫铁矿需按规定比例进行配矿。

大块硫铁矿一般经颚式破碎机和双滚破碎机破碎成小粒度的矿料，其大小根据各类焙烧炉的需要而定。硫铁矿破碎时，会产生许多矿尘，破碎机械应尽可能采用密闭式。

浮选硫铁矿一般是在迴轉干燥器中用热烟道气来干燥。

各种不同来源的普通硫铁矿、浮选硫铁矿和含煤硫铁矿都要按规定比例进行配矿，以保证混合后矿料中的含硫量及杂质含量在规定的范围内。对于接触法制造硫酸的系统，一般的规定如下：砷 < 0.05%，氟 < 0.05%，铅 < 0.1%，碳 < 1.0%，而硫含量则视焙烧炉的类型而定。此外，混合后矿料的水份含量亦不宜过高。

1—2 硫铁矿焙烧的理论基础

(一) 焙烧反应

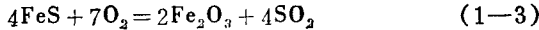
硫铁矿的焙烧过程系经过一系列的中間反应。在焙烧炉中，温度高于 500℃ 时，二硫化铁先分解成为一硫化铁和硫磺蒸气：



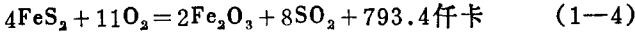
硫磺蒸气随即呈特有的蓝色火焰燃烧，生成二氧化硫，



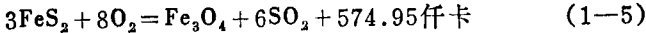
当硫铁矿释出硫磺后，逐渐成为多孔性的一硫化铁，继续焙烧。一硫化铁氧化时，可能部份地生成硫酸亚铁，当温度高于600℃时，硫酸亚铁随即分解成铁的氧化物。在高温下，矿渣可能是一氧化铁FeO，然后再氧化成四氧化三铁Fe₃O₄，当过程終了时，则转变为三氧化二铁Fe₂O₃。一硫化铁焙烧的反应式如下：



如果焙烧炉出口处矿渣的温度很高，并与含有二氧化硫的气体相接触，则矿渣中Fe₃O₄的含量增高。综合上述过程，生成Fe₂O₃时，硫铁矿焙烧的总反应式为：



生成Fe₃O₄时：



炉气中除二氧化硫外，还有少量的三氧化硫，系由二氧化硫被矿渣催化氧化，也可能由于硫酸亚铁的分解所生成。炉气中三氧化硫的含量与焙烧温度、焙烧炉的结构等因素有关。

硫铁矿中所含的铅、镁、钙、银等金属的硫酸盐在焙烧过程中并不分解；它们的碳酸盐则分解为二氧化碳和氧化物，后者再转变为硫酸盐。砷的化合物在焙烧时转变为氧化物，并升华逸入炉气中，矿石中的氟化物也在焙烧过程中转变为气态的氟化物，这些物质都对于接触法制酸过程有害。

硫铁矿焙烧时放出大量的热，18℃及1大气压时，二硫化铁及其焙烧产物的生成热（仟卡/克分子）如下：

FeS ₂	35.6仟卡/克分子
SO ₂	69.3仟卡/克分子
Fe ₂ O ₃	190.7仟卡/克分子
Fe ₃ O ₄	265.95仟卡/克分子

根据这些数据可以计算硫铁矿焙烧时的热效应。例如，每公斤FeS₂完全燃烧生成Fe₂O₃时的热效应，可按下式计算：