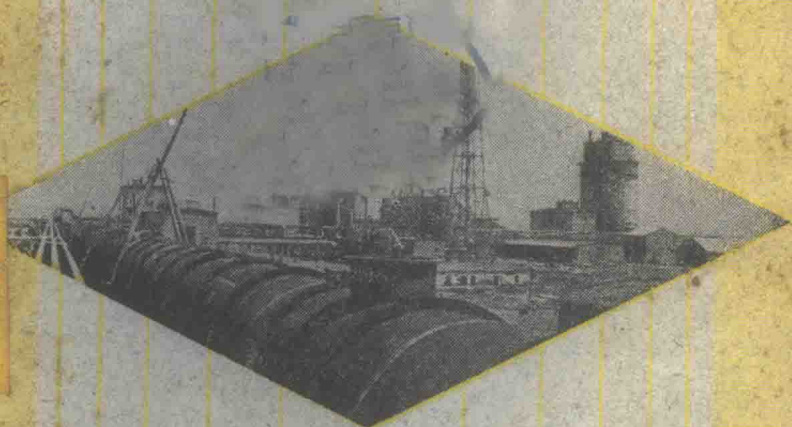


化工技工学校教材

(試用本)

接触法制造硫酸

大連化学工業公司技工学校 南京化学工業公司技工学校 合編



中国工业出版社

本书是化工部教育司組織有关化工技工学校部分教师选編而成的；作为全国化工系統三年制（招收高小毕业生）技工学校的专业教材；也可供职工工业余学校选用。

本书的内容包括緒論、原料、焙燒、气体淨制、轉化、吸收、尾气回收等部分及有关硫酸的輸送儲存和生产中的安全等方面的基本知識。

本书敘述了現代接触法利用硫铁矿为原料来制造硫酸的生产过程及主要設備，同时对生产过程的物理、化学基本原理作了簡明而又淺近的闡述。

参加选編工作的有：南京化学工业公司的金甌，大連化学工业公司的呂菊华等同志。最后由金甌同志整理定稿。

化 工 技 工 学 校 教 材

（試 用 本）

接 触 法 制 造 硫 酸

大連化学工业公司技工学校
南京化学工业公司技工学校 合編

*

化学工业部图书編輯室編輯（北京安定門外和平北路四号樓）

中国工业出版社出版（北京修鵬閣路丙10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第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·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ ·印張 $4^9/16$ ·插頁1·字数98,000

1963年6月北京第一版·1963年6月北京第一次印刷

印数0001—2,160·定价（8-3）0.44元

*

統一书号：K15165·1557（化工-105）

編 者 的 序

本书是在化工部教育司的組織下选編成的。供全国三年制（招收高小毕业生）化工技工学校硫酸专业作专业课程教材。

本书是根据学生在开始学习本课程时已学完相当于初中程度的数、理、化等基础课程，以及学生在通过本课程的学习和一定的实际訓練后能达到中等技工水平的要求下选編的。

因此，本书在內容的安排上，既不同于一般生产車間結合自己特点而写成的生产讲义；又不同于适用于一般中等专业学校而偏重于理論方面的教本；而是力求在理論方面以通俗浅近易为同学所接受的文字，簡明扼要地闡述有关各单元的基本原理和基本概念，避免較深的理論探討和数学計算。在实际操作方面，使同学在对各单元的設備及流程有初步認識后，有重点而又概括地介紹生产操作上的控制要点及某些比較重要的开工技术。使学生对各单元的操作有比較完整的概念，以便在实际生产中运用。因而，对学生來說过于詳細具体的操作手續，則不介紹。

鉴于化工生产的連續性，本书特別強調了各章节之間的連貫和銜接，使学生对硫酸生产有一个比較全面和系統的認識。

根据当前的需要，本书仅敘述用硫鉄矿为原料的接触法硫酸制造，对用其它原料和方法生产硫酸的內容，一概从略。

考虑到气体和酸的輸送在硫酸生产中有普遍意义，并照顾到章节编排的系统性，本书将这一部分放在第八章中专门讲述，教师在讲授时，可根据具体情况的需要，酌量提前讲授。

对具有实用意义的硫酸儲存和运输方面的基本知识及硫酸生产中的安全问题，书中有专门章节叙述。

由于編者的水平有限，加之时间仓促，因此错误和欠妥之处一定不少，希望使用本书的教师和同学们随时提出宝贵意见，以便再版时修正。

1961年10月

目 录

編者的話	1
緒論	6
一、硫酸在国民經济中的重要性	6
二、硫酸工业发展概况	7
三、硫酸的性質	7
四、硫酸的品种	10
五、硫酸的制造方法	11
六、接触法制造硫酸的生产流程	12
第一章 制造硫酸用的原料及其焙燒前的處理	16
第一节 原料的种类	16
第二节 硫鉄矿的成份和性質	16
第三节 配矿比例的选择	18
第四节 硫鉄矿粉碎的目的及流程	18
第五节 粉碎硫鉄矿的設備	20
第六节 浮选硫鉄矿(尾砂)的焙燒前預处理	23
第七节 碎矿工段的操作和管理要点	24
第二章 二氧化硫气体的制造	25
第一节 二氧化硫的性質	25
第二节 硫鉄矿的焙燒原理	26
第三节 炉气和矿渣的成份和数量	29
第四节 硫鉄矿的机械炉焙燒	30
第五节 硫鉄矿的沸騰炉焙燒	38
第六节 炉气的冷却和除尘	49
第三章 二氧化硫气体的精制	55
第一节 一氧化硫气体精制的目的	55

第二节	二氧化硫气体精制的流程	57
第三节	气体在塔中的洗涤	60
第四节	气体中酸雾的清除	65
第五节	气体在塔中的干燥	68
第六节	气体精制正常操作中的控制要点	70
第四章	二氧化硫气体的接触氧化	72
第一节	二氧化硫接触氧化的基本原理	72
第二节	二氧化硫氧化用触媒	74
第三节	二氧化硫转化的流程	78
第四节	转化设备的构造	81
第五节	转化系统正常操作的控制要点	85
第六节	转化系统的开工与停工	89
第五章	三氧化硫的吸收	92
第一节	三氧化硫吸收的基本原理	92
第二节	三氧化硫吸收的流程	95
第三节	吸收设备的构造	97
第四节	填充物的特性及其排列方法	103
第五节	吸收正常操作的控制要点	106
第六章	尾气的净化和回收	109
第一节	尾气回收的基本原理	106
第二节	尾气回收的流程	111
第三节	尾气回收设备的构造	113
第四节	尾气回收正常操作的控制要点	115
第七章	气体和酸的输送	117
第一节	气体的输送	117
第二节	酸的输送	121
第八章	硫酸的储存和运输	123
第一节	硫酸的储存和灌装	123
第二节	硫酸的运输	125

第九章 接觸法硫酸制造設備所用的材料..... 126

第一节 金属材料 127

第二节 非金属材料 128

第十章 硫酸生產的安全問題 129

附 录

气体中 SO_2 含量的控制分析和硫酸的浓度和比重的測定 ... 132附表 1 进气 SO_2 含量表 134附表 2 尾气中 SO_2 含量表 135附表 3 SO_2 轉化率对照表 136

附表 4 硫酸的性質 140

附表 5 发烟硫酸的性質 143

附表 6 測定硫酸比重的溫度校正値 145

緒 論

一、硫酸在国民經济中的重要性

硫酸是最重要的化学产品中的一种。它大量地应用在肥料的制造、石油产品的精制、焦油产品的处理、有色金属的精炼、染料、炸药和有机药物的合成以及金属材料的加工（酸洗）等重要工业方面，其中特别是制造各种肥料（磷肥和氮肥）的硫酸用量最多。

它还大量地用在人造纖維、漂白、印染和制革，合成橡胶和塑料的制造，淀粉糖浆和葡萄糖的制造，各种无机酸类和盐类的制造，蓄电池的制造，电镀，油脂的精制，油漆的制造，工业用液体干燥剂和脱水剂等方面。

工业上使用的硫酸，由于浓度的不同而分为下列几种：

1) 浓度在78%以下的稀硫酸，它的主要用途是在肥料、各种酸类或盐类、蓄电池、淀粉糖、脂肪酸、染色、制革以及有色冶金等方面；2) 浓度約93%的浓硫酸，主要应用在硝基苯及其它硝基化合物的制造，苯、石油及其它矿物油等的精炼，以及干燥剂和脱水剂等方面；3) 98%的硫酸，应用在金、銀的精炼，銅中分离銀，硝化甘油及硝化棉的制造等方面；4) 发烟硫酸，应用在染料及氯磺酸等的制造方面。

可見硫酸几乎同所有化学工业及其它許多工业生产都直接或间接地密切关联着。因此把硫酸的生产列在基本化学工业之中。

由于硫酸的用途广泛，一个国家化学工业的发展水平，通常都以硫酸的产量来衡量。

二、硫酸工业发展概况

当八世紀时，就开始有硫酸的制造。当时的炼金学者用綠矾蒸馏制得了硫酸。1740年，在英国开始用硫磺与硝石混合燃烧，在玻璃瓶中进行間歇生产。1746年采用鉛室代替玻璃瓶。1827年給呂薩克提出在鉛室之后增設吸硝塔。1860年古老华建議在鉛室之前增加脫硝塔，以致发展成为塔式法。1878年开始用硫鉄矿代替硫磺作原料。接触法制造硫酸早在1831年就已經提出来。但因为一系列的原因，长期未得到发展。一直到了廿世紀三十年代，由于采用了不易引起中毒的鈦触媒，以及当时对浓硫酸及发烟硫酸的需要迫切，才促进了接触硫酸生产的大大发展。

我国由于长期处在封建統治之下，特别是近百年来处于半封建半殖民地的地位，硫酸工业是相当落后的。解放后，由于党的正确领导和苏联专家的帮助，我国的硫酸工业，已得到了迅速的发展，并取得了很大的成就。

三、硫酸的性质

硫酸的分子式是 H_2SO_4 ，分子量为98。

硫酸的性质 百分之百的硫酸几乎比水重一倍。它是一种无色透明油状的粘稠性液体，在不純淨的状况下，硫酸一般是浅褐色，酸中夹有硒时就发紅。发烟硫酸是三氧化硫溶解在100%硫酸中的溶液。从外表看来，发烟硫酸是粘稠状发烟的液体，哪怕在常温下，也能放出白色的游离三氧化硫气体。硫酸与水可以用任何不同比例相混合，并放出大量的热。硫酸有吸水能力，通常用来做干燥剂。硫酸可使木、布、紙等焦化。落在皮肤上会造成严重的灼伤。

硫酸的比重和浓度 100%硫酸为水的1.84倍重。硫酸水溶液的密度，是随着温度的降低及硫酸含量（98.3%以下时）的增加而增加的。98.3%时密度最大。当继续提高浓度时，其密度又重新下降。发烟硫酸的密度，随着游离三氧化硫含量的增加，起初是上升的（含62%游离 SO_3 的发烟硫酸密度最大），然后又再下降，如图1所示。

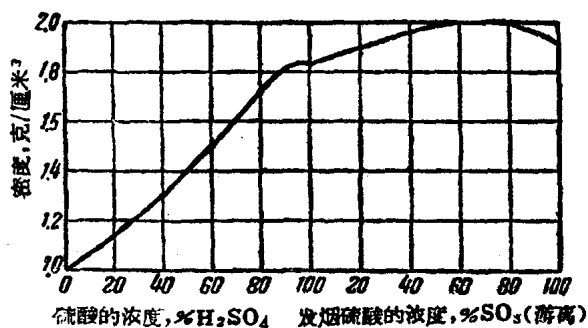


图1 硫酸和发烟硫酸的密度(20°C时)

硫酸的结晶温度 冬季，某些浓度的硫酸和发烟硫酸可能在管道和储藏容器中冻结，特别象浓度高于95%的硫酸和不同浓度的发烟硫酸，例如高于30% SO_3 (游离)的发烟硫酸就是在夏季也会结晶，因而引起麻烦。所以硫酸厂的工作人员应当熟知硫酸的结晶温度。硫酸与发烟硫酸的浓度和结晶温度的关系如图2所示。

硫酸与发烟硫酸的沸点 硫酸的水溶液，当其中 H_2SO_4 含量在98.3%以下时，其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%的硫酸却为280°C。发烟硫酸的沸点，随着游离 SO_3 的增加，不断由280°C降至44.7°C为止，如图3所示。

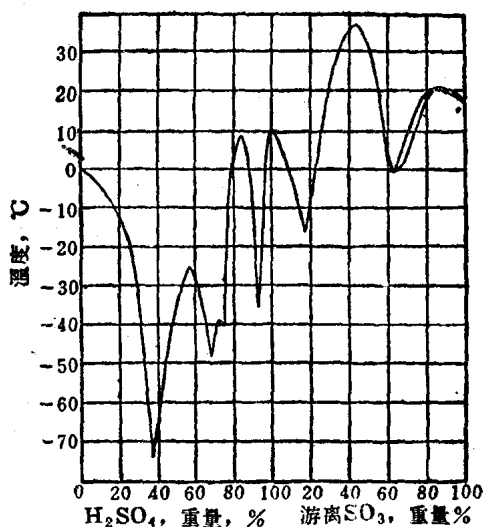


图 2 硫酸和发烟硫酸的浓度与结晶温度的关系

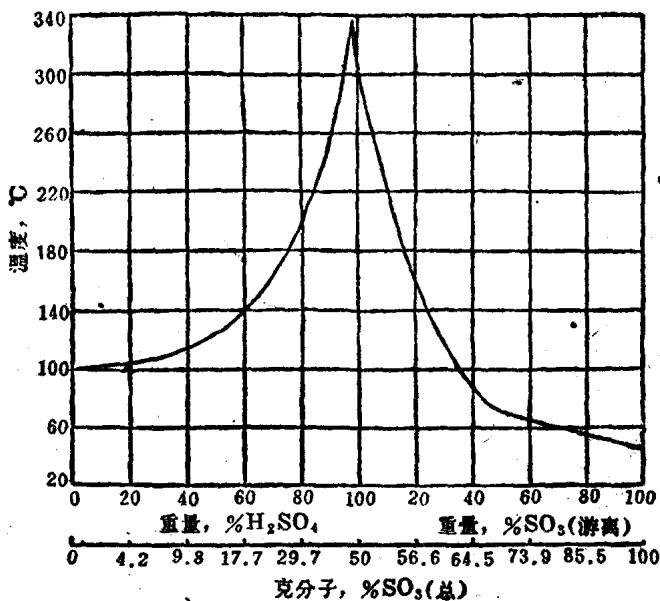


图 3 硫酸和发烟硫酸的沸点

当硫酸溶液蒸发时，随着水分的散失，它的浓度不断增高。直到98.3%后，保持恒定，不再继续升高。因此在常压下用加热 H_2SO_4 水溶液的方法，只能将硫酸的浓度提高至98.3%。在普通的蒸发设备中，硫酸的浓缩可以进行到92~95%。

四、硫酸的品种

硫酸有好几个品种，它们之间的区别就在于百分之百的硫酸或 SO_3 和杂质在硫酸中含量的多少。由于硫酸的生产方法不同，杂质的成分和含量也随着有很大的改变。例如用亚硝基法制得的硫酸中，就含有氮的氧化物。又因为硫酸在生产和运输过程中要腐蚀设备，故酸中就含有因它腐蚀设备材料而生成的物质。表1列出各种硫酸中百分之百硫酸或游离 SO_3 及杂质的含量。

表 1 各种硫酸中一水化物或游离 SO_3 及杂质的含量指标

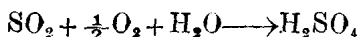
硫酸品种	含 量 %	
	100%硫酸或游离 SO_3	杂 质
鉛室酸 ^①	不小于65	N_2O_3 不大于0.01
塔室酸 ^①	不小于75.5~76	N_2O_3 不大于0.03
浓硫酸	92.5~93(或98)	灼烧残渣不大于0.1
发烟硫酸	18.5~20(游离 SO_3)	灼烧残渣不大于0.15, Fe不大于0.04, As不大于0.03

① 用鉛室法或塔室法制成的硫酸。

用户对于硫酸品质的要求，是根据不同用途来决定的。因此工厂应当严格遵守工业产品的有关标准。

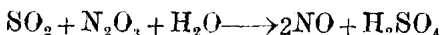
五、硫酸的制造方法

制造硫酸的方法，可分为两大类：一是接触法，一是亚硝基法。亚硝基法又可分为铅室法和塔式法。塔式法是在铅式法的基础上发展而成的。接触法和亚硝基法都是以焙烧硫化金属或硫磺制备二氧化硫气为起点。由二氧化硫制造硫酸的过程，包括二氧化硫氧化为三氧化硫及用水吸收三氧化硫两部分，可用下面总反应式表示：

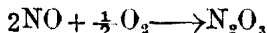


但二氧化硫不能直接与氧气直接化合，必须用触媒（也叫催化剂）起接触作用（也叫催化作用），才能把它氧化，最后吸收成硫酸。

在亚硝基法中，二氧化硫的氧化，是在稀硫酸中借助于溶在酸中的高级氮氧化物（或加入硝酸）来进行的。高级氮氧化物将自己的氧传给二氧化硫而生成硫酸：

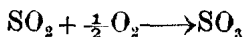


在反应过程中，高级氧化氮本身被还原成低级氧化氮，以后它可以直接与 O_2 化合而又成为高级氧化氮：

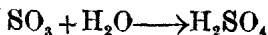


此后用硫酸把它吸收，这样高级氧化氮又回到生产中。因此，高级氧化氮在这里面起了触媒的作用。

在接触法中，气态的二氧化硫直接通过触媒时，被空气中的氧所氧化而生成三氧化硫，其反应式如下：



所生成的 SO_3 溶解于水中，即得硫酸：



塔式法虽有投资少、建设速度快等优点，但由于它的产

品質量差、浓度低，因此使用范围較小；对设备的腐蝕也比較严重；生产不稳定；在生产过程中要消耗大量的硝酸。而接触法則有着产品純度高，种类多；设备腐蝕輕；管理容易，操作平稳等比較显著的优点。因此接触法的发展前途远較塔式法为大，我們所要詳細討論的，也就是这种方法。

六、接触法制造硫酸的生产流程

在現代化的硫酸工厂中，接触法生产硫酸由下列四个工序組成：1)制备二氧化硫气体；2)精制二氧化硫以除去其中的杂质；3)二氧化硫氧化成三氧化硫；4)三氧化硫被吸收而变成硫酸。图4所示为一用硫铁矿为原料的接触法制造硫酸的流程。

在炉1中制得的炉气在干式电滤器2內除尘。然后在 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 温度下进入精制工段，以进一步除掉炉气中能影响触媒效能的那些杂质。

在精制工段，先在第一洗滌塔3，然后在第二洗滌塔4中用硫酸冷却和洗滌炉气。

通过干式电滤器(又称热电除尘器)后残余的炉尘，跑到第一洗滌塔中的噴淋硫酸里，因此在流程中装备有酸沉降器5。此杂质在里面沉降下来。

为了去除酸雾和砷，气体由第二洗滌塔4出来后，引入第一湿式电滤器(又称一级电除雾器)6，增湿塔7和第二湿式电滤器(又称二级电除雾器)6。精制后的气体进入干燥塔8进行干燥，然后到雾沫捕集器9內除去从噴淋酸中帶出来的酸雾和酸沫。

干燥后，气体用鼓风机10送入分油器11，此后即进入热交换器12的管群間的空隙間和接触器13。

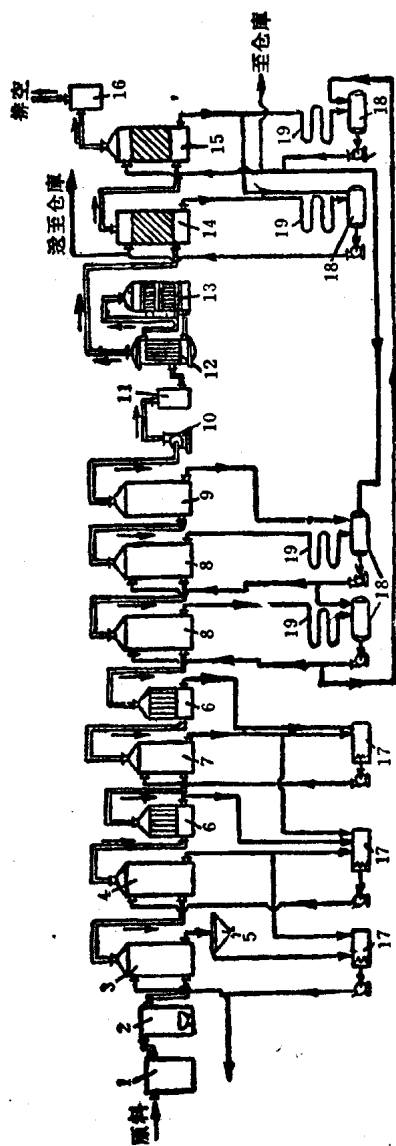


图 4 现代接触法硫酸工厂的流程

1—焙烧炉；2—干式电滤器；3—第一洗滌塔；4—第二洗滌塔；5—沉降器；6—第一和 second 湿式电滤器；7—增湿塔；8—干燥塔；9、16—酸沫捕集器；10—鼓风机；11—分油机；12—热交换器；13—接触器；14—发烟硫酸吸收塔；15—浓硫酸吸收塔；17—浸没式冷却器；18—酸槽；19—喷淋冷却器

在接触器中放出大量的热，所以气体的温度提高了。这部分热用来加热送去进行接触反应的气体。因此，把接触器中出来的热气体送入热交换器12的管中。

在接触器中二氧化硫轉化成三氧化硫，然后将混合气送到吸收工段，以吸收其中的三氧化硫。吸收工段装有发烟硫酸吸收塔14，浓硫酸吸收塔15和酸沫捕集器16。

洗滌塔和增湿塔中的硫酸吸收了炉气中的热量后，自己变热，所以装有浸沒式冷却器17，以便使它冷却，經過冷却的酸由此用泵抽出，重新打入塔中。

干燥塔和吸收塔中的噴淋用硫酸由酸槽18用离心泵打到塔中供应。

用硫酸吸收水蒸汽和三氧化硫时放出热量，噴淋硫酸本身被加热，因此，在送去儲存以前，在噴淋冷却器19中冷却到原来的温度。

发烟硫酸和浓硫酸吸收塔中的噴淋酸，由于吸收了三氧化硫，故浓度增加。用浓度較低的干燥用酸稀释98%的浓硫酸，用98%浓硫酸稀释发烟硫酸。为了达到这一目的，配备有必須的串酸管綫。随时收集的发烟硫酸或浓硫酸連續地打到成品儲槽。

干燥塔由于吸收了水蒸汽而使噴淋酸浓度降低，故必須加入98%浓硫酸以維持原来的浓度。

增湿塔用一定浓度的稀酸或水噴淋，由于此噴淋酸或水在塔中逐漸溶解有少量的三氧化硫，而使其中的硫酸含量增加，为了維持噴淋酸的浓度和滿足第二洗滌塔对稀酸的需要，必須往增湿塔中不断地加水，并不断地由此将噴淋酸的一部分送入第二洗滌塔4，再由第二洗滌塔送入第一洗滌塔3。一部分酸由塔3以稀酸状态打到成品儲槽。这样，接触

法硫酸厂的产品通常是由发烟硫酸吸收塔14制成发烟硫酸，并由第一洗涤塔制出稀的不纯硫酸。也可以用稀酸或水来稀释发烟硫酸而制得浓硫酸。

复 习 题

1. 简述硫酸在国民经济发展中的作用。
2. 简述硫酸工业发展情况。为什么接触法制造硫酸比塔式制造硫酸有着更为广泛的发展前途？
3. 硫酸的比重、沸点、结晶温度是怎样随着它的浓度的变化而跟着变化的？
4. 我们应该根据什么来区别硫酸的品种？硫酸一般分成哪几种品种？
5. 试画出接触法制造硫酸的流程图。并简单地说明它的过程。