

地方化学工厂工人、工長培訓用書
(試用本)

土法制硫酸

化学工业部四川工作組
四川省化工厅大邑試驗田 編
四川省大邑县化工总厂

化学工业出版社

地方化学工厂工人工長培訓用書

(試用本)

土法制硫酸

化学工业部四川工作組
四川省化工厅大邑試驗田 編
四川省大邑县化工总厂

化学工业出版社

本书結合各地土法硫酸生产的情况，詳細地叙述了土法塔式硫酸及土法接触硫酸生产的一般基本知識、生产流程、设备結構及施工安装、生产操作、事故的預防及处理办法、分析測定及計算等，同时对硫酸的性質用途，原材料的种类、性質及加工，二氧化硫及三氧化硫的性質等亦有所闡述。

本书主要供土法塔式硫酸及土法接触硫酸的生产工人及工长培訓之用，也可作土法生产硫酸的从业人員参考之用。

地方化学工厂工人工长培訓用书

(試用本)

土法制硫酸

化学工业部四川工作組

四川省化工厅大邑試驗田 編

四川省大邑县化工总厂

化学工业出版社 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168公厘1/32 1959年7月第1版

印张：2¹⁵/₃₂ 插頁：3 1959年7月第1版第1次印刷

字数：59千字

印数：1—3680

定价：(9)0.29元

书号：15063·0514

目 录

前 言

第一篇 总 论

第一章 硫酸工业的概况	5
第二章 硫酸的种类、性质及用途	7
第一节 硫酸的种类	7
第二节 硫酸的性质	7
第三节 硫酸的用途	7
第三章 硫酸的制造方法	8
第一节 接触法的生产方法	8
第二节 塔式法的生产方法	9
第三节 接触法与塔式法的比较	10
第四章 耐酸材料	10
第一节 金属及合金	10
第二节 非金属材料	11

第二篇 原 料

第一章 原料的种类、组成及性质	12
第二章 原料破碎的目的与要求	13
第一节 破碎的目的	13
第二节 破碎的要求及注意事项	14
第三章 原料的堆放	14
第四章 矿石用量的计算	14

第三篇 焙 烧

第一章 二氧化硫气体制取的基本知识	16
第一节 二氧化硫的性质	16
第二节 硫铁矿焙烧的一般知识及炉气的组成	16
第三节 焙烧中对原料的一些要求	18
第二章 块矿炉的结构及施工	19
第一节 块矿炉的结构	19
第二节 块矿炉的施工	20

第三章 块矿炉的操作	21
第一节 开车与停車	21
第二节 正常生产中的控制要点	23
第三节 操作制度及其它	24
第四节 故障的原因分析及处理办法	25

第四篇 塔式法(亚硝基法)制造硫酸

第一章 塔式法制造硫酸的基本知識	27
第一节 氧化氮类的一些基本性質及其来源	27
第二节 硫酸对于氧化氮类的吸收	28
第三节 二氧化硫和含硝硫酸的相互作用	29
第二章 塔的施工及安装	31
第一节 塔体的安装	31
第二节 第一生成塔的衬套	32
第三节 填料	32
第四节 分酸盘的作用及安装	33
第五节 耐酸胶泥的种类、配制及使用	34
第三章 塔式硫酸的生产操作	35
第一节 生产流程	35
第二节 塔硫生产的开工	36
第三节 正常生产中的控制要点	38
第四节 操作制度及其它	41
第五节 故障的原因分析及处理办法	42
第六节 分析測定	43
第七节 土法塔式硫酸生产操作记录表	46
第四章 如何提高现有土法塔式硫酸的生产能力	46

第五篇 接触法硫酸的制造

第一章 生产流程	48
第二章 气体的除尘	48
第一节 除尘的意义与方法	49
第二节 除尘的操作要点	50
第三章 二氧化硫的接触轉化	50
第一节 轉化的一般知識	50

第二节	二氧化硫轉化用触媒.....	52
第三节	钒触媒的使用和保养.....	54
第四节	轉化器的結構与施工.....	54
第五节	轉化系統的开工与停工.....	55
第六节	正常生产中的操作控制要点.....	57
第七节	操作制度及其它.....	58
第八节	故障的原因分析及处理办法.....	59
第四章	三氧化硫的吸收.....	59
第一节	三氧化硫的性質.....	59
第二节	三氧化硫吸收的一般知識.....	60
第三节	吸收設備的結構与施工.....	61
第四节	气液的輸送及硫酸的冷却.....	61
第五节	吸收系統的開車与停車.....	63
第六节	正常生产中的操作控制要点.....	64
第七节	操作制度及其它.....	65
第八节	故障的原因分析及处理办法.....	66
第九节	整个系統的開車与停車.....	67
第十节	土法接触生产操作記錄表.....	68
第五章	分析測定及計算.....	71
第一节	矿石中硫的測定.....	71
第二节	轉化率的計算.....	73
第三节	硫酸浓度的測定.....	73
第四节	吸收率的計算.....	73
第五节	其它(溶液的配制).....	74

前 言

以鋼为綱的基本工业飞跃发展，对化学工业提出了紧迫的任务，要求大量供应三酸二碱及其它重要化工产品。根据中央“两条腿走路”的方针，及“人民公社必须大办工业”的指示。中央化工部编制了土法硫酸的生产资料。目前土法硫酸正象雨后春笋般的在各地兴建，有的产量已大大地超过了设计指标，然而从施工、生产等各方面的分析，还存在着若干问题，从而影响了生产的正常进行。为了配合各地能尽快地掌握起土法硫酸的生产技术，根据各地情况编制了本书，内容包括有：生产的一般知识、工艺流程、设备结构及施工安装、生产操作、事故的预防及处理办法等等。主要学习对象为土法硫酸的生产人员。

由于编者的知识肤浅、经验有限，编写时间仓促，因此尚存在着许多缺点和错误，望各地读者指正。

编者 1959年3月

第一篇 总 論

第一章 硫酸工业的概况

酸的种类很多，人們最常見的和用途最广泛的无机酸有硫酸、盐酸和硝酸，这三种酸是最基本的化工原料。化工部提出的号召，“要求加倍努力发展三酸二碱及其它重要化工原料，坚决扭轉化学工业的被动落后局面”。其中所指的三酸即硫酸、硝酸和盐酸，而又以硫酸的用途最广，因此硫酸被称为工业之母，一个国家的硫酸工业发展的水平，可以代表这个国家工业发展的情况。

在八世紀，有人就用綠矾（硫酸鉄）蒸餾制得硫酸；1746年采用了鉛室法；1927年在苏联出現了第一个塔式系統；1831年采用了白金作触媒将二氧化硫氧化为三氧化硫以制取硫酸，即所謂接触法。但因为白金太貴且容易中毒，降低效率，因此在1930年采用了钒触媒。至此接触硫酸的生产有了大大的发展。

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的地位，硫酸工业是相当落后的，規模較大的只有南京永利宁厂及大連化学厂，而其它一些工厂产量甚小，部分原料需要进口。据資料載，我国解放前全国硫酸最高年产量不到6万吨，解放后由于党的正确领导和苏联专家的帮助，硫酸工业和其它工业一样得到了迅速的发展。特别是党中央提出了社会主义的建設总路綫，“要在15年內在重要产品上赶上和超过英国”和“全党全民大办工业”“用两条腿走路”的方针。硫酸工业象雨后春笋迅速地在各地建立起来。除了中央和省兴办的年产8万吨、16万吨、24万吨，甚至36万吨的大型厂外，各专区、县、市还大办了許多2万吨、4千吨、2千吨、400吨以至地方和公社办的80吨土洋結合的硫酸厂。据估計我国今年硫酸的产量可以达到1400万吨左右，这个伟大惊人的数字，远远的把美国抛在后面（1955年英国产量是825万吨、美国是1279万吨），而跃居世界第一。

我国不仅在产量上面赶上和超过了世界头号的资本主义国家，

而且在生产强度和新技术方面有的是达到了世界先进水平，有的还在向世界高峰攀登。目前我国正在試驗不用触媒(钒或硝酸)使二氧化硫通过某一种物質而直接制得硫酸。

根据中央“多、快、好、省”及大搞“小、土群”土、洋結合的建設方針，并貫徹各种原材料綜合利用的要求，配合全国工农业大跃进，促进硫酸工业星罗棋布、处处开花。本着投資少、收效大、建設多、进度快的精神，1958年化工部先后編制了三版年产80吨土法塔式硫酸生产的通用設計，这种年产80吨(日产240公斤)的土法硫酸，頗受群众欢迎。据去年11月在武汉召开的全国塔式硫酸現場會議上統計，全国約建有2000余套，其中上海就有600多套(在他們一个区內就建立了100余套)，云南300余套，广东200多套。而且象北京、洛阳、武昌、上海等地的生产超过了原設計的4~5倍，达到了日产1000余公斤。會議还广泛地交流了各地的設計、施工、生产等方面的經驗，會議肯定了土法塔硫的作用及其优越性。

由于塔式硫酸所須用的硝酸不易解决，往往使已建立起来的厂被迫停工。因此化工部在今年年初編制了一套年产400吨土法接触硫酸生产的通用設計，南京永利宁厂試驗已有二月余，广东亦已开始試驗。假如各地对土接硫所需用的触媒，能順利解决的話，則土接硫的发展大有可为，而且还会开出比塔硫更美丽的花，这是由于土接硫不用硝酸且其成品浓度高、杂质少、用途广，在生产上一般較塔硫简单。

我們的前途是非常乐观的，但摆在我們面前的任务亦是艰巨的，困难亦不少，化工部李苏部长助理在去年召开的全国土塔硫現場會議上指出“1959年硫酸全国全年的产量还缺少32%”，另外如塔硫的操作技术，接硫所用的接触剂以及原材料、加工等等。因此我們还应该繼續鼓足干劲，貫徹“两条腿走路”的方針，加倍努力，在尽短时期內，扭轉我国化学工业的落后被动局面。

第三章 硫酸的种类、性質及用途

第一节 硫酸的种类

硫酸有好多种类，它們之間的区别在于其中水分或三氧化硫含量的多少。

一般的有下列几种：

塔式硫酸——其浓度不小于73%

接触硫酸——其浓度不小于90%

发烟硫酸——其浓度不小于105%

第二节 硫酸的性質

純硫酸是无色透明油状的液体，它的重量是水重的1.8倍，它是由三种不同的元素(氢 H_2 、氧 O_2 、硫 S)化合而成，其分子式为 H_2SO_4 ，分子量为98。硫酸与水可以任意比例混合，同时放出大量的热，因此混合时应将硫酸慢慢倒入水中，同时不断搅拌，决不允许将水倒入硫酸内，以免发生爆炸。硫酸有吸收水的能力，因此将硫酸放在空气中它会吸收空气中的水分而使自身浓度降低。硫酸可以使木、布、紙等有机物質焦化，落在皮肤上会造成严重的灼伤。

硫酸的密度是随其温度的降低及硫酸含量的增加而增加。98.3%时其密度最大。

硫酸水溶液的冰点为：58% H_2SO_4 是 $-27^{\circ}C$ ；80% H_2SO_4 是 $-2.5^{\circ}C$ ；98% H_2SO_4 是 $+3^{\circ}C$ 。但是硫酸的冰点并不是随其浓度的增加而逐渐下降的。

硫酸溶液加热蒸发时，它的浓度不断提高，直到98.3%以后保持一定，不再繼續提高(在加压时例外)，这种蒸发叫濃縮。

第三节 硫酸的用途

由于硫酸有上述的各种性質，因此它被广泛应用于国民經济的各个部分。下面列举它的一些应用情况：

1. 在钢铁、机器制造、石油工业中，需要用大量硫酸进行洗

溢除锈。

2. 在有色金属中需要大量硫酸用来提炼铜、锌、铬、银等重金属。

3. 在人造纤维中以硫酸配成原液使粘胶丝固化。

4. 在化学肥料中，硫酸铵、过磷酸钙都以硫酸作原料。一份硫酸中有 $\frac{1}{4}$ 是硫酸；制一份过磷酸钙要有 40% 是硫酸。

5. 染料、颜料、医药、有机合成工业、基本化学工业需要大量硫酸作原料。

其它象造纸、炸药、漂白、淀粉、葡萄糖、杀虫药、纺织工业及食品工业，都需要硫酸。可以这样说，几乎没有一个产品不直接或间接地与硫酸的应用有关。硫酸之被称为工业之母，其理由即在于此。

第三章 硫酸的制造方法

硫磺(S) 在空气中燃烧与氧气(O_2) 化合成二氧化硫(SO_2) 即 $S + O_2 \rightarrow SO_2$ 。二氧化硫进一步与氧气化合或与高级氧化氮类变化成三氧化硫(SO_3) 或其他一种物质。 SO_3 被吸收后即成硫酸。因此制造硫酸的基本原料是硫磺或含有硫的化合物，通常所用的是硫铁矿(FeS_2) 亦称黄铁矿，或是含有二氧化硫的其它气体。如冶炼废气。

把二氧化硫转变成成为硫酸有两个不同的途径：一种是把二氧化硫与氧气在触媒的作用下起变化而成三氧化硫，被吸收后即成硫酸，这种方法称为接触法。另一种方法是利用氮的氧化物与二氧化硫作用生成硫酸，这种方法称为塔式法或称亚硝基法。

第一节 接触法的生产方法

现代大规模接触法生产硫酸的方法，基本上分下列四个部分组成：

1. 二氧化硫气体的制造。
2. 除去二氧化硫气体中的矿尘杂质及水分。
3. 二氧化硫转化成三氧化硫。

4. 三氧化硫被吸收而变成硫酸。

其生产流程如图 1 所示。



图 1 接触法硫酸生产流程

现代化接触法硫酸生产流程比较复杂，全部设备都需用金属材料，且耗大量的电，一个年产 8 万吨 100% 的硫酸厂投资需要 350~400 万元左右，虽经各方面的努力与改进，但在目前的情况下，不可能全面推广，遍地开花，为此必须设计一种较小较土的生产流程。如图 2 所示：

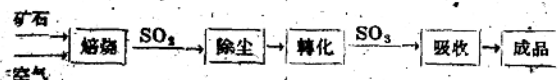


图 2 小型土法接触硫酸生产流程

这不仅在设备方面可以采用简单的、土的，大大节约了投资，估计一个年产 490 吨 100% 的硫酸厂投资约在 10000 元以内。同时即使这种试验成功，亦是硫酸工业的一大革新。

第二节 塔式法的生产方法

塔式法生产基本上分下列四个部分组成：

1. 二氧化硫气体的制造。
2. 亚硝基法硫酸的生成。
3. 氧化氮的氧化。
4. 氧化氮的吸收。

其生产流程如图 3 所示：

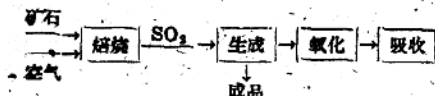


图 3 塔式法硫酸生产流程

塔式法的流程是从铅室法演变而来的。同时由于苏联专家的

不断努力，塔式法生产亦向高强度的方向迈进，由原来的九塔改为五塔，改为目前最先进带有可调节氧化塔的七塔式流程。生产强度每立方公尺的体积内达到日产300公斤100% H_2SO_4 ，而且硝酸的用量逐步降低（每生产1000公斤100% H_2SO_4 耗用100%硝酸10公斤）。

目前我們设计的土法塔式硫酸，其流程与上述一样，仅在设备材料方面采用因地制宜就地取材的原料。

〔注〕 本篇义主要解释土法生产的流程与操作方法，因此对洋法生产不作详细介绍。

第三节 接触法与塔式法的比较

1. 接触法

需用钒或三氧化铁作为接触剂，其产品纯度高、浓度高、用途较广，且其生产操作比较平稳，一般来说其产酸率较塔式法为低。

2. 塔式法

需用硝酸或其它含硝化合物，成品酸浓度稀，杂质多，生产不易控制，且环境卫生比较坏。

从上述比较，接触法这些优点是塔式法所不及的，因此世界各国都向接触法生产方向发展。目前我国接触法所占比例约为全年总产量的65~70%。

第四章 耐酸材料

第一节 金属及合金

1. 铅——用于80% H_2SO_4 以下的浓度非常稳定，因为在这种浓度时铅的表面生成一种保护膜，但是应该注意铅的使用温度不要超过150°C。

塔式硫酸特别是在高温的情况下对铅的腐蚀性很强。

2. 铜——适用于75% H_2SO_4 以上的浓硫酸或发烟硫酸。温度应在80°C以下。

3. 铸铁——适用于浓硫酸，但不能用于发烟硫酸。高温时铸铁的耐腐蚀较铜好。

热的塔式硫酸，鋼和鑄鐵是完全稳定的，鑄鐵比鋼还好，但冷的硫酸起初对鋼有相当厉害的腐蝕性，時間一长，腐蝕减弱，因此在使用前可先經 100°C 的塔式硫酸处理。称为鈍化。

4. 高硅鐵——含有14~17%硅的鐵合金，在任何浓度及任何溫度下的硫酸都非常稳定，但这种合金性脆，且很硬，溫度差不能大于 30°C ，否則容易炸裂。

第二节 非金属材料

1. 天然耐酸材料——花崗石、輝綠岩。
2. 耐酸胶泥或耐酸混凝土——石英粉、催固剂、水玻璃。
3. 耐酸材料及制品——耐酸陶缸、瓷磚、瓷环。
4. 熔制的无机材料——玻璃、搪瓷。
5. 塑料——酚醛。
6. 瀝青——天然瀝青、石油瀝青、煤焦油瀝青。
7. 其它——橡胶、硫、炭黑、鋅白、重晶石粉。

第二篇 原 料

第一章 原料的种类、組成及性質

1. 用以制造硫酸(H_2SO_4)的資源很多，主要有以下几种：

(1) 来自采矿工业的：

硫铁矿(黃铁矿 FeS_2)、石膏($CaSO_4$)。

含煤硫铁矿($FeS_2 + C$)、天然硫磺或从含硫原料中提炼出来的硫磺(S)。

(2) 来自有色金属工业的：

硫化矿物(硫化銅、硫化鋅)浮选尾砂。

冶炼废气中的二氧化硫气体。

(3) 来自鋼鐵工业的：

焦煤气(H_2S)、发生炉煤气(H_2S)、酸洗液。

(4) 来自石油工业的：

天然气(H_2S)酸洗液。

我国很少天然的硫磺矿，因此都使用硫铁矿作为原料，但是我国硫铁矿的蘊藏量并不十分丰富，为了綜合利用国家的資源，并使得硫酸工业在发展的过程不致遇到意外的影响，因此大量使用其它原料(尤其是尾砂和石膏)具有重大的意义。

2. 本文限于篇幅，內容仅以硫铁矿为主作較詳細的介紹。最常见的几种硫铁矿如下：

(1) 普通硫铁矿其顏色呈微黃色、性脆，有金属光泽，密度为4.95~5.0公吨/立方公尺，它的主要成份为二硫化铁，是由二种不同的元素組合而成，其分子式为 FeS_2 ，分子量为119.85。它的理論含硫量为53.46%，理論含鉄量为46.54%，然而在开采出来的硫铁矿中含有石英石、銅、鉛、鋅、砷等杂质，所以实际上硫和鉄的含量比理論数值低得很多。我国开采的矿石中硫的含量最高达45~49%，一般均在30%左右。

硫铁矿的着火点(即开始起燃的温度)为402°C，但与掺入其中

杂质的特性有很大关系，如硫铁矿中掺有石英其着火点则随石英量的增加而升高；如硫铁矿中掺加煤或锯末时则其着火点即降低，同时矿石的颗粒越大着火点越高，颗粒越小，着火点越低。

(2) 含煤硫铁矿其表层的颜色与煤一样，较硬，它的分子式及分子量与普通硫铁矿一样，不过其中含有煤的成份高者可达45%。这种矿大部分夹杂在煤炭层内部。这种矿很易燃烧，发生大量热，温度过高不易控制，且燃烧时夺取大量的氧气，使硫磺与氧的结合发生困难，这样容易造成硫磺的升华。由于炉气中缺少了氧的成分，致使在接触硫酸的制造过程中，由二氧化硫氧化成三氧化硫发生困难，因此不得不在进转化器以前，掺入大量空气，结果使炉气温度降低。而在塔式法硫酸生产过程中，增加了硝酸的消耗定额。因此在使用含煤硫铁矿时其含量最好不要超过5%。

第二章、原料破碎的目的与要求

第一节 破碎的目的

从矿山开采出来的硫铁矿，大半均属于块状较大，不适宜直接送入炉内焙烧，因此原料须先进行破碎。其目的有二：

1. 加快焙烧速度及降低矿渣的含硫量。

矿石在焙烧过程中的速度及矿渣中的含硫量与矿石的大小有很大的关系。原料经过破碎，颗粒减小，表面积增大，焙烧容易。在大厂机械炉内焙烧原矿颗粒与矿渣含硫量的关系可以由下面表1说明。

表 1

粒度(毫米)	<3	3~5	5~7	7~10	>10
矿渣含硫量%	0.9	1.7	4.1	6.2	15.1

因此原矿的破碎，对于降低硫铁矿的消耗定额，有着很大的意义。

2. 便于操作及保证炉子的正常生产。

由于矿炉炉条間距离一定，若过大的矿块投入炉內致使炉条阻塞，矿渣下不来，以致不得不被迫停車。

第二节 破碎的要求及注意事項

根据原料破碎的目的，要求原料破碎后的顆粒其大小最好差不多，矿粒过大过小，将影响焙烧炉的操作。因为这时小粒矿中硫磺已基本烧完，可是大粒块中仍含有很多硫，若将它们同时作为矿渣排出，则必然增加矿渣中的含硫量，提高了硫铁矿的消耗定额，若繼續进行焙烧，则炉內温度逐渐降低，且二氧化硫的含量逐渐减少，影响后部的生产。同时要求在人工破碎中尽量减少粉末，因为粉末在块矿炉內焙烧不十分容易操作，且提高了炉气內矿尘的含量；致使后部阻力增加或阻塞。

破碎后矿石的顆粒可稍比炉条間的空隙大一些，当矿石焙烧后其体积縮小，炉条一轉动，它們就自然落下了，另外亦須根据矿石中的含硫量而定，一般含硫量低的矿石可稍小些，这是为了便于燃烧。

由于是以人工破碎，因此須注意操作过程中的安全卫生，最好碎矿工人要戴口罩，防护鏡及防护手套。

第三章 原料的堆放

由于制酸要求炉气中水分的含量越小越好，因此运来的矿最好堆放在棚內，有些矿石（特别是尾砂）在堆放过程中，由于天气热、温度高，会发生自燃，應該注意通风。

第四章 矿石用量的計算

例：設一个接触法硫酸工厂，每天生产 $100\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 一吨，它所用的为 30% 含硫量的硫铁矿。在操作中矿渣的含硫量为 3% ，由二氧化硫变成三氧化硫的轉化率为 90% ，由三氧化硫吸收成为硫酸的吸收率为 90% 。試問每天耗用矿石若干？ 35% 含硫量的矿石又若干？

解：1. 先求出硫铁矿的烧出率。

$$\frac{30-3}{30} \times 100 = 90\%$$