

北京大學對外交流講義

化學工藝

下冊

編者 蔣家俊

北京大學

第九章 硫酸工業

一 一般介紹

硫酸的國民經濟意義

硫酸生產方法的發展

硫酸的種類

硫酸的性質

二 炉氣的製備

硫的原料

1. 黄鉄礦焙燒的物理化學基礎

黄鉄礦焙燒時的反應平衡

黄鉄礦焙燒的反應速度

2. 黄鉄礦焙燒的最宜條件

3. 焙燒炉

4. 硫的燃燒

5. 炉氣的淨化

三 接觸法製硫酸

1. 二氧化硫氧化的物理化學基礎

二氧化硫氧化的反應

氧化的歷程

二氧化硫氧化的催化劑

二氧化硫的氧化速度

溫度對速度的影響

2. 催化系統的最宜條件

3. 接觸流程

4. 三氧化硫吸收的根據

5. 吸收流程

四 亞硝基法製硫酸

1. 塔式法的流程

2. 亞硝基法的物理化學基礎

3. 塔式法製酸的生產條件

4. 鉛室法流程

五 三種製酸方法的比較

附錄 對亞硝基法原理的不正確見解

六 硫酸的濃縮

1. 濃縮過程的物理化學基礎

2. 工業流程及設備

 盤式濃縮裝置

 階盤式濃裝置

附錄： 實際廠況參考資料

化學工藝生產過程計算

硫酸工業思考題目

第九章 硫酸工業

一 一般介紹

硫酸的國民經濟意義：在所有化學工業發展的階段中，硫酸總是各種生產的基本的原料。

現代的國民經濟中，硫酸的作用是很大的，其消費量最大的是用在製備磷肥和氮肥，特別在農作物提高單位面積產量時更顯得重要，製造肥料所用的酸是 75% 的。

其次是用在精製石油產品方面，此外還大量用在金屬處理，硝化和磺化有機物以製備爆炸品、染料，藥物，製造人造纖維，和其他酸類。這種條件下用的酸是 92% 或發烟酸。

最近二三十年來各種酸都用人工合成，石油精製也採用物理化學的方法，但這些並沒有降低硫酸的年產量、特別是發烟硫酸的年產量卻日益增加。

硫酸生產方法的發展：硫酸工業是最有歷史性的化學工業之一，從硫酸生產方法的發展中、可以看到物理化學規律的成長和它怎樣的逐步與工業結合。

在第十世紀，硫酸是已經知道的；當時是從含礬的頁岩或鉄礬礦（硫酸鉄）製造——所以到現在為止，92% 的硫酸在工業上還採用“礬油”這個名辭。從現代的化學知識知道，氧化鉄本身是硫酸製造的催化劑，這也是所以能從鉄礬礦製得硫酸的原因。

十五世紀時開始將硫和硝石同時燃燒製得硫酸，這是鉛室法的萌芽。當時，氮化合物是不回收的。

十九世紀開始，純鹼工業的發展（當時，製純鹼採用拉布蘭法），刺激着硫酸工業的擴展。這時由於工業的需要而推動實驗研究，其結果使操作逐漸由間歇的改成連續的，而氮化合物循環回收的方法也在這時發現，硫酸工業就漸成正規的鉛室法的操作。再之後過程強化的結果，根據反應歷程的原理，鉛

室法逐漸為塔式法所取代。

十九世紀末接觸法開始在工業上採用。接觸法的採用是硫酸工業中最大的革新。由於接觸法所具有的優良，和十九世紀二三十年時鈦催化劑的應用，使接觸法迅速的展開。

在今天，雖然鉛室法和塔式法是較古老的方法，但在工業上還不少採用，用來製造純度不高於75%的稀酸。

催化反應的過程的研究、蘇聯的成就和技術佔世界第一位。根據中國具體情況，從硫鐵礦製造硫酸，在這方面學習蘇聯具有突出的意義。

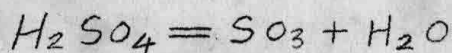
關於物理化學的一般規律怎樣應用到化學工業上去，在固定氮工業中已作較全面的討論。因之本章的講授重點的分配，將不是在這方面的過份的考察，而是在於說明這些基本的反應怎樣決定流程的安排，以及怎樣根據反應的性質來強化生產過程。在綜合製備硫酸的三種方法的討論中，尤其是反應較多的鉛室法和塔式法，需要着重的提示對生產起影響的因素。

硫酸的種類：硫酸主要有工業的和試劑用的。工業硫酸中有：鉛室酸及塔酸（75%），濃硫酸（鑛油，92.5%以上），發煙硫酸（含 SO_3 ，18.5%和60-65%），蓄電池酸（92-94%）。

硫酸的性質：無水硫酸在一般條件下是液態， 20°C 時密度1.8305克/立方厘米，融點 10.45°C ，760 mm Hg時沸點 296.2°C 。

從硫製成硫酸的生成熱為53160卡/克分子。

硫酸在 200° 以下相當穩定，溫度更高時會分解：



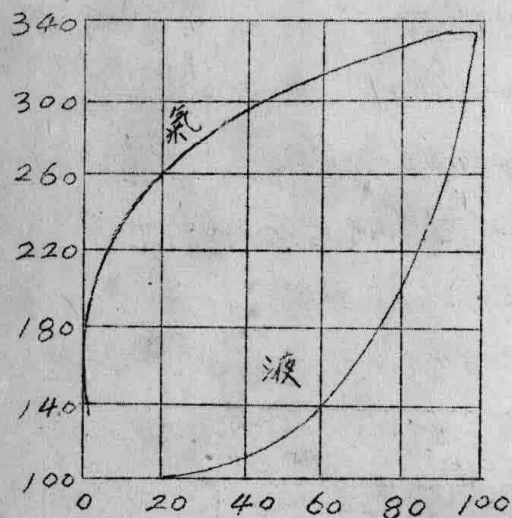
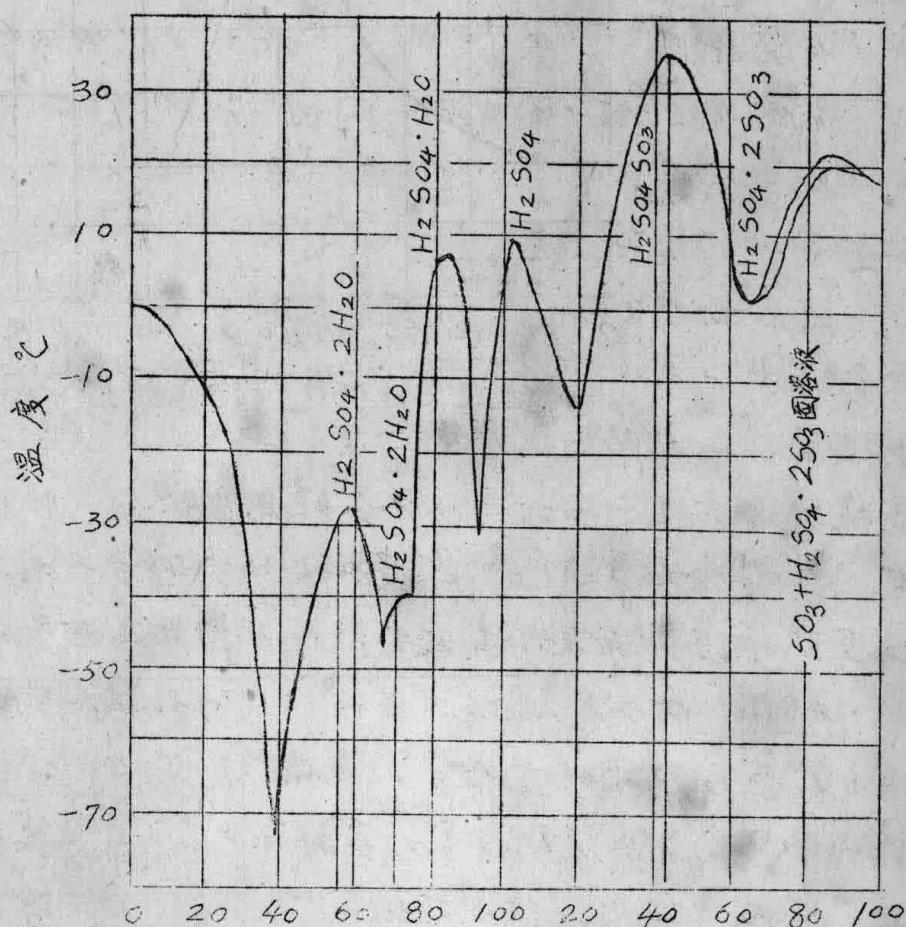
此反應的平衡關係為：

溫度 $^\circ\text{C}$	108	200	300	400
$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{P_{\text{SO}_3} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$	1.3×10^6	1.5×10^3	17	0.72

硫酸在水中的溶解熱為 22000 卡/克分子

硫酸與水生成三種化合物： $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ ， $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ ， $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ，與三氧化硫生成二種化合物： $H_2SO_4 \cdot SO_3$ ，和 $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$ 。

工業上根據硫酸的結晶相圖的關係，製造融點最低的硫酸：
75% (融點 -41.0°)，93.3% (融點 -37.90) 和含游离 SO_3 18.1% 的酸融點 -17.0° ，以避免輸送，儲存和施用時在冬天會有結晶的現象。

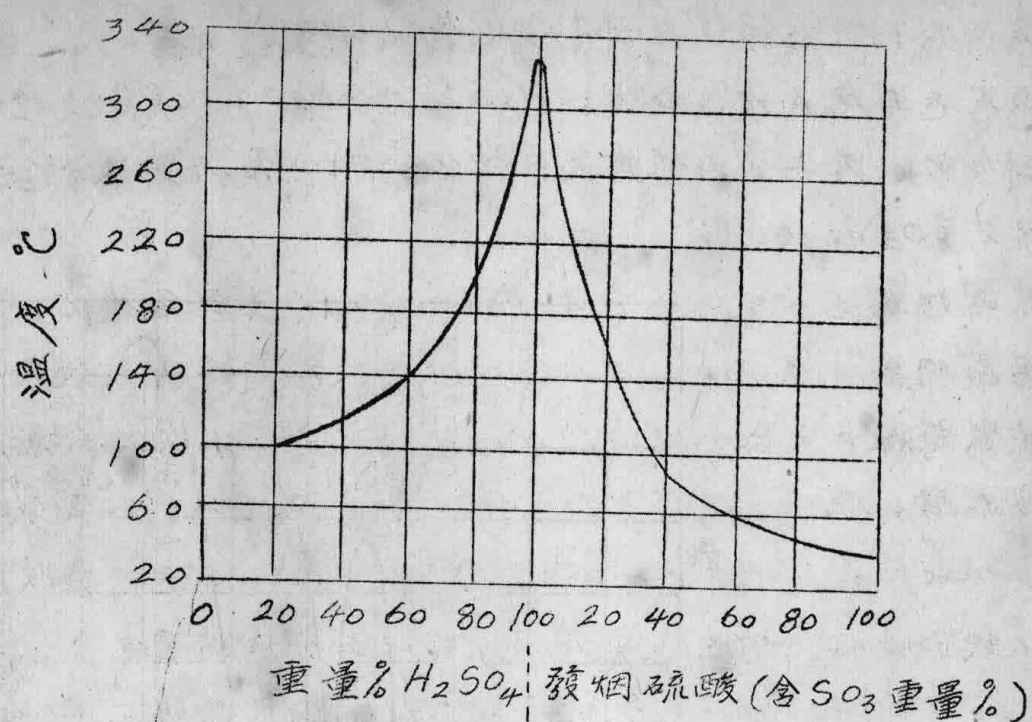


H_2SO_4 重量%

硫酸水溶液沸點圖。

重量% H_2SO_4 發煙硫酸 (含游离 SO_3 重量%)

結晶相圖。



硫酸沸点图

硫酸的水溶液在含 98.3% H_2SO_4 時生成共沸点混合物。

硫酸的沸點為：

75% 硫酸	187.8°C
92% 硫酸	283.2°C
含 20% 游离 SO_3 的酸	166.6°C

二、二氧化硫氣(炉氣)的製備

硫的原料：含硫的原料在自然界分佈很廣。有天然硫黃，黃鐵礦，金屬(銅，鋅)黃鐵礦，硫化物礦，硫酸鹽，(石膏)和礦質燃料中的硫化物。

我國用來製硫酸的原料主要是黃鐵礦(硫鐵礦)。

純的黃鐵礦的成分為 FeS_2 ，含硫 53.45%。但一般總含有其他雜質，如鈷、鎳、砷、硒、銅、鋅，少量的金銀，鈣、鎂、碳酸鹽，氧化矽等。黃鐵礦平均的含硫量為 40-50% 硫含量若低於 35% 時在利用時因反應放熱太少而較有困難。硫

鐵礦所含的雜質中，以砷和硒對硫酸生產最有影響。

有色金屬的硫化物在浮選後冶煉金屬。冶煉的過程中除了得到主要的產品（有色金屬）外，煙囪出來的氣體中含有二氧化硫，應當加以利用。

煤中往往含有硫分。洗煤時含硫物（主要是硫化鐵）大部分留在洗出的煤渣中，可以以焙燒黃鐵礦同樣的方法來處理。在煉焦時煤中大部分有機硫（含硫的大分子有機化合物，分解後成硫醇，噻吩，硫化氫等）和一部分無機硫（如黃鐵礦）分解，以硫化氫等形式存在於煉焦爐氣中，可以用選擇吸收劑（如氧化鐵）吸收。吸收後經過處理可以再分出硫磺來。

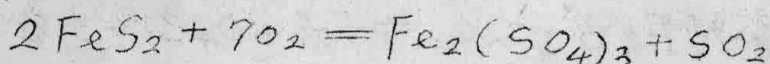
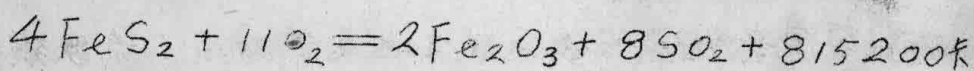
石膏可以和沙一同煅燒來製水泥。煅燒過程中同時產生二氧化硫氣。

二氧化硫氣的製備根據各種原料採用不同方法。現以黃鐵礦和硫為原料製二氧化硫敘述之。

1. 黃鐵礦焙燒的物理化學基礎

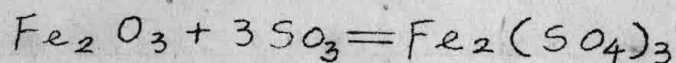
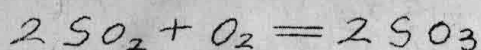
黃鐵礦焙燒時的反應平衡：二硫化鐵 FeS_2 與氧相互作用時，因為過程的條件不同，而有不同的結果。

實驗室中採用較低的焙燒溫度 $400-500^\circ$ ，過量的空氣和用的黃鐵礦顆粒很小時的研究中發現，反應生成二種產品，氧化鐵 Fe_3O_4 和硫酸鐵 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ 。其反應按下列方式進行：



生成的硫酸鐵的量很少，而且是隨溫度提高而減少。硫酸鐵可以認為是氧化鐵和三氧化硫相互作用的結果（氧化鐵本身就是接觸法製硫酸的催化劑的一種，所以對生成的二

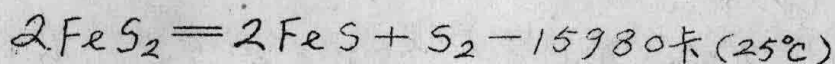
氧化硫具有催化氧化的作用):



硫酸鐵在高度時是不穩定的，容易分解。這性質可從它的平衡數據中可以看到：

溫度 °C	550	580	600	620	650	680	700	720
PSO ₃ 毫米	13.5	24.7	36.6	50.5	79.5	133.5	233	347

不與氧接觸時，二硫化鐵被加熱時分解成一硫化鐵和硫：



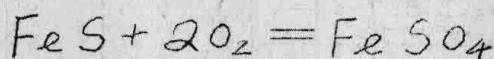
其平衡關係為：

溫度 °C	580	660	620	650	680	700
PS ₂ 毫米	1.25	5.5	21.6	113.5	501	1210

工業上黃鐵礦的機械焙燒爐中，二硫化鐵的分解就是黃鐵礦焙燒的第一步之後再進行硫和一硫化鐵與氧的作用。

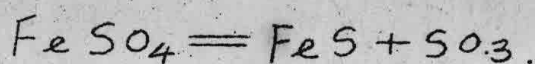
二硫化鐵的分解是和其他的固體物質的分解反應具有相同的性質，二硫化鐵的分解是簡單的吸熱反應，也是可逆反應，反應的平衡常數即由此溫度下的硫的蒸氣壓所決定（因固體相反應物濃度為1）所以二硫化鐵的分解是否完全和分解的程度就由當時的溫度條件所決定。

較低的溫度（250°）時，一硫化鐵焙燒與氧生成硫酸鐵，而不生成二氧化硫和三氧化硫：



生成的硫酸鐵附在礦石的表面，阻止了內部的一硫化鐵與氧作用。

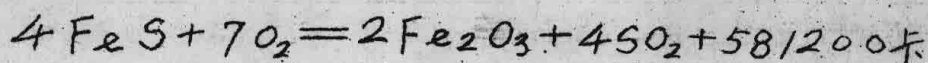
硫酸鐵並不穩定，在600以上分解：



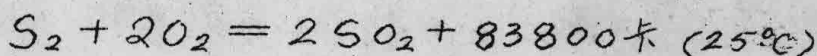
其分解的平衡為：

溫度 °C	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700
P _{SO₃} 毫米汞	0.2	0.8	1.4	2.4	4.6	7.7	13.2	22.6	60.8	129.3

高溫下、進行的反應為：



同時還有硫氧化的反應

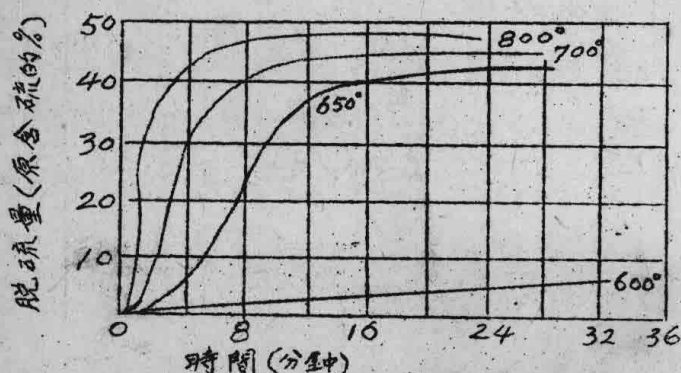


在工業焙燒的條件下，溫度是從 600—1000°，進行的反應就只有二硫化鐵的離解，一氧化鐵的氧化和硫的氧化這三項反應，即在 $\text{FeS}_2 - \text{FeS}_2 - \text{O}_2 - \text{FeO}_3 - \text{SO}_2$ 的平衡中完全趨於氧化產品的生成。

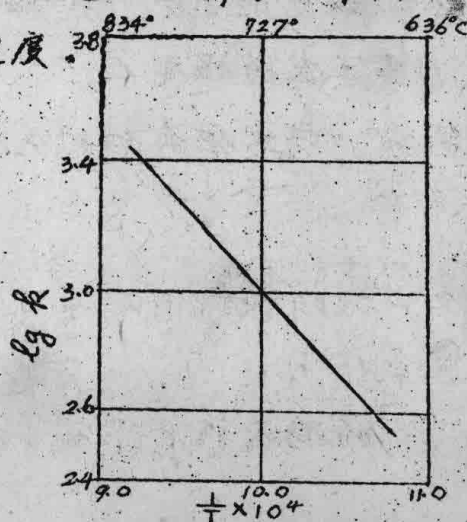
換而言之，黃鐵礦焙燒的反應平衡的討論中指出，应当在 680° 以上的溫度下進行。

焙燒過程中黃鐵礦中所含有的某些雜質也參加化學變化。砷和碲的化合物變為氣態的氧化砷和氧化碲，碳酸鹽分解且與三氧化硫作用生成硫酸鹽。原來含有的鈣、鎂、鋁、和鉍的硫酸鹽在焙燒過程中不起作用。

黃鐵礦焙燒的反應速度：焙燒的過程是一些銜接和平行的反應，所以需要逐個的來討論其反應速度。



FeS₂ 離解時，溫度對脫速度的影響。



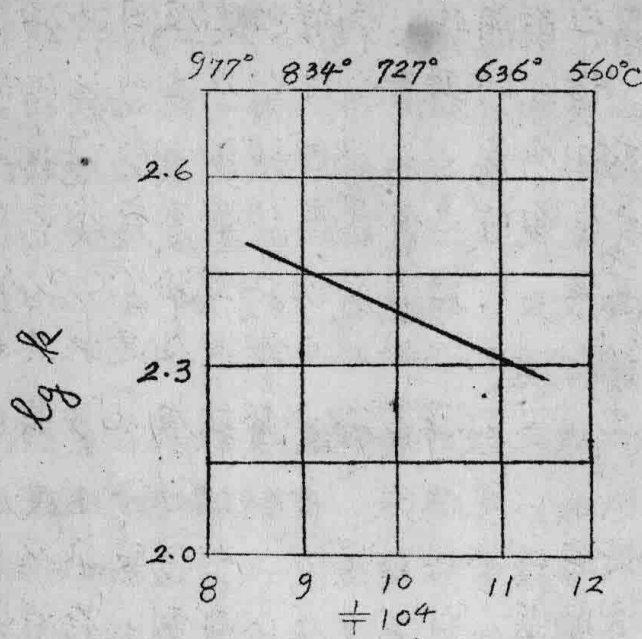
二硫化鐵離解速度常數與溫度的關係

二硫化鐵的分解在 500° 已經開始，分解的速度因為溫度提高而迅速增加，到 $600-650^{\circ}$ 時顯著進行。反應的活化能估計為 $30000-40000$ 卡/克分子。這樣的活化能的意義即是反應应当在高溫進行。而且分解的速度是由化學反應本身的速度決定，不依賴於物理的因素，即分解在惰性氣體 (CO_2, N_2) 或空氣中其速度是共之無關的。二硫化鐵的分解速度是與其結構性質有很大的關係，例如在 525° 單晶的分解速度比多晶慢幾百倍。

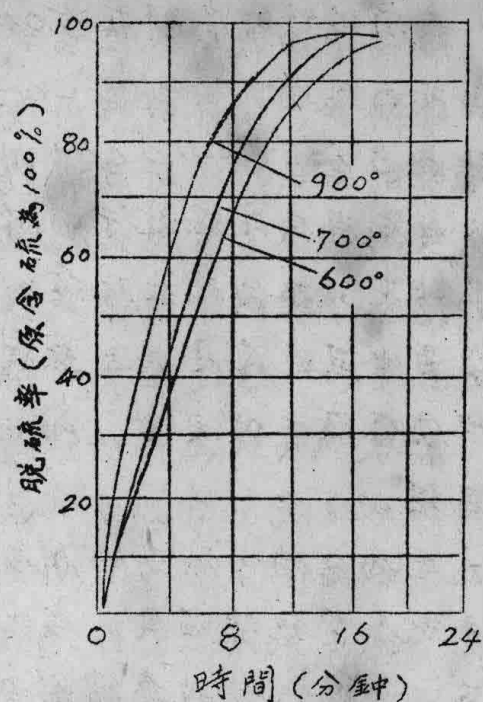
因為二硫化鐵分解反應所需的活化能很大，所以這反應的反應速度常數隨溫度的變化很顯著。從圖中可以看到，在 600° 以下，二硫化鐵的分解需要極長的時間，而二硫化鐵在 700° 分解使脫出其中所含 45% 的硫時所需要的時間要比在 800° 時多四倍以上。因此無論對平衡和反應速度來說，反應都应当在較高溫度進行。

一硫化鐵的燃燒反應速度的性質卻和二硫化鐵的分解相異。根據 Аррениус 公式找出一硫化鐵氧化反應的活化能約為 3000 卡/克分子，從這數目可以得出結論，即氧化的反應速度並不取決於化學反應本身，而決定於氧的滲透速度。氧首先擴散經過氮和二氧化硫（其時氧的擴散速度係數為 0.1 厘米²/秒）再滲透過硫化鐵反應後的表面層而和硫化鐵反應（氧的滲透速度係數為 0.00001 厘米²/秒，即小比擴散速度係數一萬倍），後再擴散至氣相總體中。

在一硫化鐵分解的反應中，反應的活化能很小，所以提高溫度時化學反應速度並不隨之引起顯著增加。提高溫度，固然提高氧的擴散速度和滲透速度，但影響得比較小。從圖中可以看到在 900° 時使一硫化鐵氧化所需的時間可以比在 700° 時節省 $\frac{1}{3}$ 。然而這一與對工業上要求儘快的提高反應速度這原則還是有很大的意義。

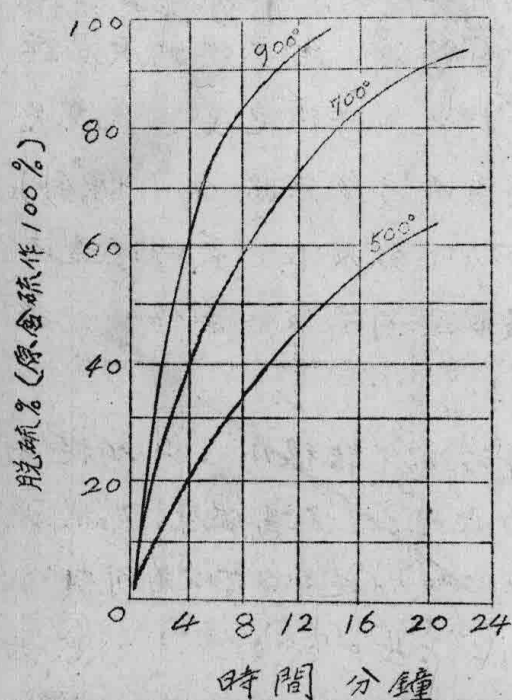


一硫化铁的氧化速度
常数与温度的關係。

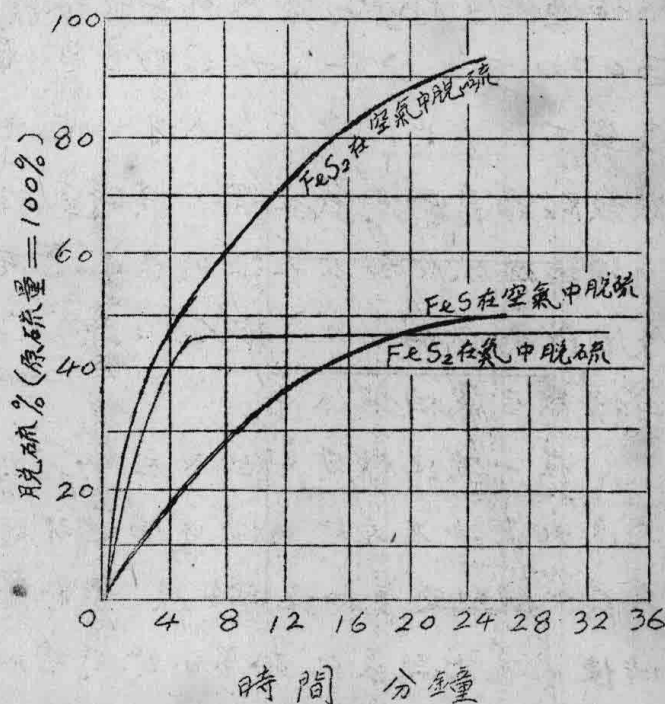


FeS 焙燒時溫度對脫
硫速度的影响。

包括二硫化铁的离解和硫化铁的氧化的總反应中，由於氧的渗透很慢，其總反应速度即由一硫铁的氧化這反应所决定。



二硫化铁燃燒時、溫度
對脫硫速度的影响。



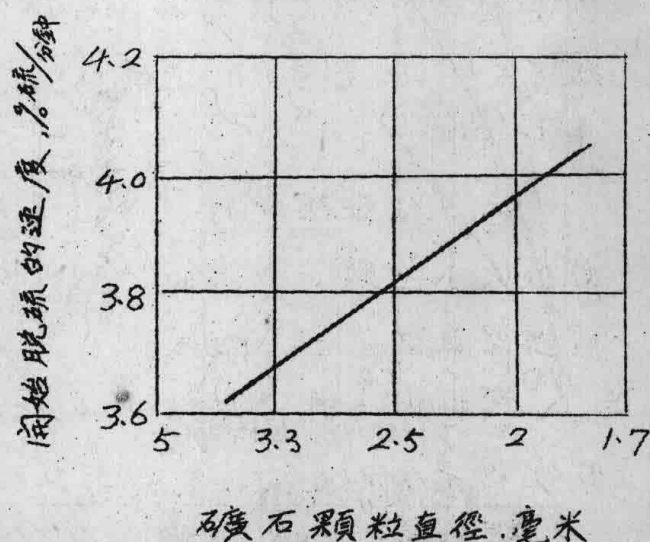
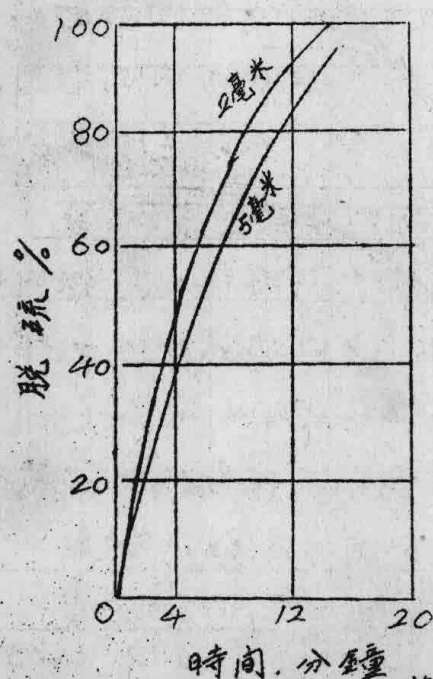
脫硫速度

從圖中也看到，在實際操作的條件下（ 800° 以上），二硫化鐵的離解在5分鐘的時間內已幾乎脫硫完全。而一硫化鐵的氧化脫硫則要20分鐘左右的時間，所以總的脫硫速度在脫硫50%以後變為緩慢（其脫出的硫與氧化成二氧化硫的速度極快）。溫度對總的脫硫的速度還是影響很大，如脫硫90%時在 700° 進行比在 900° 進行要多一倍的時間。

雖然溫度提高可以促進二硫化鐵的離解速度和氧在氣體中的擴散速度，然而在溫度超過一定值後，黃鐵礦焙燒速度卻反而迅速降低。實際上焙燒的溫度不能超過 900° 。這是由於溫度過高，礦石表面會引起熔結，大大的減少了礦石的表面和孔隙，而增厚了惰性的熔結層。實驗的結果指出，32% Fe_2O_3 ，14% FeS 和 26% Fe_3O_4 的混合物在 900° 這個溫度時就熔結，而在礦石中有雜質存在時，更會影響熔結的溫度。此外礦石顆粒愈小，熔結溫度愈低。

因此，礦石的熔結嚴重的影響了設備的生產能力。

焙燒是異相反應、因之接觸表面（顆粒大小）有很大的作用。



黃鐵礦焙燒時速度與顆粒大小的關係。

但应当指出焙燒的速度並不是與硫鐵礦的接觸表面成一次方正比的直線關係，因為過程中速度由氧的滲透速度所決定，而不是由氧的擴散速度所決定（氧的擴散與接觸表面成一次方正比的關係）所以焙燒的速度是幾乎與礦石顆粒大小的倒數成直線的正比的關係。

2. 黃鐵礦焙燒的最宜條件

黃鐵礦焙燒（實際上就是燃燒）的性質和固體燃燒的情況很相近。黃鐵礦焙燒是啣接和延續的反應同時進行，由於一硫化鐵的氧化和硫的氧化是不可逆反應，同時在系統中二氧化硫不斷的取走，所以在系統中硫的蒸氣壓比當時溫度下二硫化鐵的蒸氣壓要小得多，這些關係，就使二硫化鐵的分解也具有不可逆反應的性質。因此，黃鐵礦焙燒時產品的產率並不被平衡條件所限制，而取決於焙燒過程的速度。最宜的焙燒條件，就是要達到最大的焙燒速度。

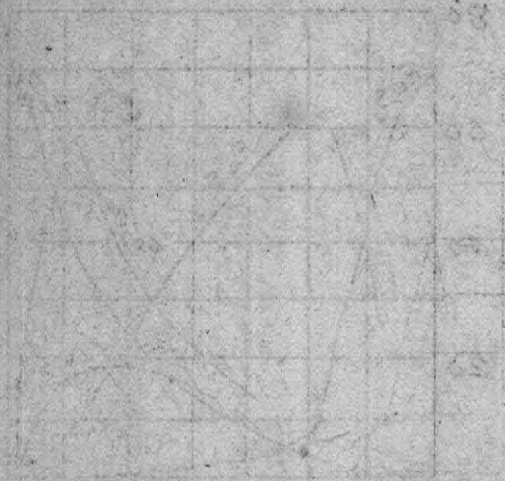
綜合前面所討論的，在總焙燒過程中氧的滲透是最主要的因素。

氧的滲透速度是和很多因素有關係的。首先，黃鐵礦顆粒的減小增加了氧的擴散速度，黃鐵礦若是磨成細粉懸浮焙燒，則其焙燒的時間只要4—6秒，若是在機械爐中放成層狀的塊粒（3.5—4.0厘米）焙燒則需要10小時，也就是增加了幾千倍的時間。

為了保證焙燒的均勻性（空氣流動的均勻性）、礦的塊粒應當大小一致，因為礦石的塊粒不勻，就會堵塞爐中一部份地區的空氣的流通，就使這地方焙燒不能進行。

顆粒大小還對於焙燒的結果有關係，大的顆粒是比較不易於燒得完全的。

顆粒大小 毫米	< 3	3—5	5—7	7—10	> 10
爐渣中含硫量 %	0.9	1.7	4.1	6.2	15.1



各層之間有耙齒轉動，將炉石逐漸推往下層。

大部份的空氣由底部的空氣孔進入，空氣孔用鉄板挡住，調節開口的大小以控制空氣進入的量，另外有一部份空氣通過主軸和耙齒內部（冷却机件用），在第三層和第六層進入，以補助一硫化鉄氧化的需要。

空氣分別通入的優良之一是容易調節各段反應所需要的適宜溫度。

進入爐中空氣量的調節，對爐氣成份有很大的影響。

主軸是由馬達經過減速齒輪帶動，每分鐘約轉二圈。馬力約用4.5匹。鼓風機每小時鼓入空氣5000立方米，爐子的焙燒面積為140米²，每平方米每天可處理200公斤礦石。

空氣在爐中流動是和礦石成逆流方向的。

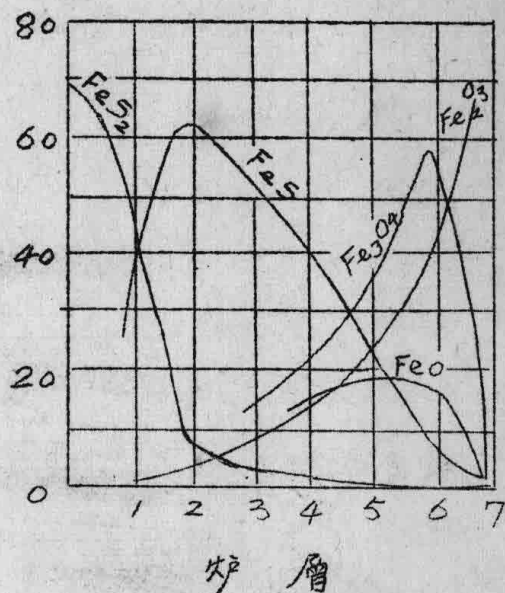
在爐中的反應情況為：

爐層	1	2	3	4	5	6	7
氣體溫度	750	850	870	850	730	710	590
脫硫(佔全部燒去的硫%)	30	15	8	13	11	16	6
礦渣中含硫%(原來為41.40)	29.70	23.2	19.0	14.9	10.0	4.3	1.9

(氣體的溫度比礦石間的溫度低一些，因為硫大部份在熾熱的爐層中燃燒。)

出來的爐氣(約500°)送到沉降室，或旋風分離器和硫酸洗滌塔及電沉器冷却和淨化。

卸出的爐渣以往沒有什麼用處，現在用來製造水泥，鉄石



焙燒時硫鉄礦成份的變化。