

中等职业学校教材

# 无机物工艺

第二版

► 赵师琦 主编



化学工业出版社

教材出版中心

中等职业学校教材

# 无机物工艺

第二版

赵师琦 主编



化学工业出版社  
教材出版中心

· 北京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

无机物工艺/赵师琦主编. —2版. —北京: 化学工业出版社, 2005.5  
中等职业学校教材  
ISBN 7-5025-7166-3

I. 无… II. 赵… III. 无机物-生产工艺 IV. TQ11

中国版本图书馆CIP数据核字 (2005) 第 054065 号

---

中等职业学校教材

无机物工艺

第二版

赵师琦 主编

责任编辑: 张双进 陈有华

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 于 兵

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 19 1/4 字数 472 千字

2005 年 8 月第 2 版 2005 年 8 月北京第 15 次印刷

ISBN 7-5025-7166-3

定 价: 29.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

## 第二版前言

本书用于以合成氨为主的三年制中职学校无机化工专业，约讲授 130 学时。《无机物工艺》自 1985 年由化学工业出版社出版以来，累计重印 14 次，约计近 30 万册，深受广大读者好评。

为适应中职学校教学和化工企业职工自学、适应科学技术发展的需要，对本书进行修订。

本次修订仍维持原版章节，保持原书特点，只在一些反映先进生产技术及新工艺、新设备、新进展方面增减一些内容。

全书由原陕西兴平化工技工学校赵师琦主编，西安化工技工学校杨锋主审。参加审阅的有：北京工业大学桑洪勋、山东鲁南化工技工学校于凤霞、天津大沽化工厂技工学校秦德成。

本书在修订过程中，根据主审、参审人员意见，做了必要的修改，力求在基本概念、基础理论、主要工艺操作要点及有关工艺指标方面更适合于化工中职学校人才培养的需要。

在本书的修订过程中得到了化学工业出版社教材出版中心的大力支持，各位审稿人员精心审阅。提出许多中肯的修改意见和建议，编者深表感谢。限于水平，本书仍会有许多不足之处。热忱希望广大教师和读者在使用过程中批评指正，以利进一步修改完善。

编者

2005 年 6 月

## 第一版前言

本书是根据 1982 年上海会议复议的化工部“无机物工艺”教学大纲编写的，适用于以合成氨为主的三年制化工技工学校无机化工工艺专业，约讲授 130 学时。亦可供中等化工专科学校无机化工工艺专业学生和广大工人自学参考。

《无机物工艺》分三篇：酸（硫酸、硝酸）、碱（纯碱、烧碱）、化学肥料（尿素、硝酸铵、碳铵、磷肥、钾肥、复合肥料、液体肥料）。介绍了十多种化工产品的工艺原理、工艺流程、工艺条件、主要设备及操作要点。

化学肥料篇系本书重点，其中尿素由于近年来发展快，肥效高，是一种重要的化肥产品，对其生产工艺过程介绍较多。今后中国将大力发展磷肥，对磷肥也用了较多的笔墨。对带有发展方向性的复合肥料也作了适当的介绍。另外中国小氮肥厂星罗棋布，因此还介绍了碳酸氢铵的生产工艺过程，并对其改进产品性能，强化生产，采用新工艺等也作了适当的介绍。

全书由陕西兴平化工技工学校赵师琦编，贵州平坝化工厂技工学校冉启幼、河南安阳化工技工学校牛海生主审。参加审阅的有：兰州化工技工学校王秀臣、山东鲁南化工技工学校于风霞、牡丹江化工局技工学校庄万有、上海吴泾化工厂技工学校林石勇。

本书根据审稿、定稿会议的讨论意见，作了必要的修改，力求在基本概念、基础理论、主要工艺操作要点及有关工艺指标计算等方面有所加强，使教材的内容在深度及广度上基本符合化工部颁发的“教学计划”和“教学大纲”的要求。但由于时间匆促，编者水平有限，书中肯定存在不少缺点和错误，热忱希望广大教师和读者在使用中批评指正，以便进一步修改完善。

编者

一九八三年十二月

## 内 容 提 要

本书是在 1985 年第一版的基础上进行修订后的第二版。注重了新标准和新的内容的修改，本次修订仍维持原版特色。

全书共分三篇，分别介绍了硫酸、硝酸、纯碱、烧碱、尿素、硝酸铵、磷肥、钾肥、复合肥料及液体肥料等多种无机化工产品的生产工艺，工艺流程、工艺条件选择、主要设备及操作要点等。

本书可作为中职学校无机化工专业的专业课教材，也可供化工企业职工自学，或作为职工培训教材。

# 目 录

## 第一篇 硫酸与硝酸

|                      |    |
|----------------------|----|
| 第一章 硫酸               | 1  |
| 第一节 概述               | 1  |
| 一、硫酸的组成              | 1  |
| 二、硫酸的性质              | 1  |
| 三、硫酸的用途              | 3  |
| 四、硫酸的生产方法及规格         | 4  |
| 五、耐酸材料的选择            | 4  |
| 六、国内外硫酸工业发展概况        | 6  |
| 第二节 二氧化硫炉气的制造        | 7  |
| 一、原料及预处理             | 8  |
| 二、硫铁矿焙烧的理论基础         | 8  |
| 三、硫铁矿的沸腾焙烧           | 12 |
| 四、焙烧操作要点及有关技术经济指标的计算 | 16 |
| 五、焙烧过程热能的回收和烧渣的利用    | 17 |
| 第三节 炉气的净化与干燥         | 18 |
| 一、炉气的净化              | 18 |
| 二、炉气的干燥              | 23 |
| 第四节 二氧化硫的催化氧化        | 23 |
| 一、二氧化硫催化氧化的理论基础      | 24 |
| 二、二氧化硫催化氧化工艺条件的选择    | 28 |
| 三、二氧化硫催化氧化的主要设备和工艺流程 | 31 |
| 四、催化氧化操作要点及技术经济指标的计算 | 36 |
| 第五节 三氧化硫的吸收          | 38 |
| 一、三氧化硫的吸收及工艺条件选择     | 38 |
| 二、干燥吸收过程操作要点         | 42 |
| 第六节 用其他含硫原料制硫酸       | 42 |
| 一、利用硫磺制硫酸            | 42 |
| 二、用有色金属冶炼烟气制硫酸       | 43 |
| 三、用石膏制硫酸             | 46 |
| 第七节 硫酸生产中的三废治理       | 46 |
| 一、污水处理               | 46 |
| 二、从酸泥中提取硒            | 48 |
| 三、尾气的处理              | 48 |

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 第八节 硫酸生产中的安全技术和劳动保护 ..... | 50 |
| 一、原料、焙烧工序 .....           | 50 |
| 二、净化工序 .....              | 50 |
| 三、干燥吸收工序 .....            | 50 |
| 四、转化工序 .....              | 50 |
| 复习思考题 .....               | 50 |
| 第二章 硝酸 .....              | 52 |
| 第一节 概述 .....              | 52 |
| 第二节 稀硝酸的制造 .....          | 52 |
| 一、硝酸和氮氧化物的性质 .....        | 52 |
| 二、氨接触氧化的理论基础 .....        | 54 |
| 三、一氧化氮的氧化 .....           | 65 |
| 四、氮氧化物的吸收 .....           | 69 |
| 五、稀硝酸生产流程综述 .....         | 78 |
| 六、氮氧化物尾气处理 .....          | 82 |
| 第三节 浓硝酸的制造 .....          | 84 |
| 一、从稀硝酸浓缩制造浓硝酸 .....       | 84 |
| 二、由氨直接合成浓硝酸 .....         | 87 |
| 复习思考题 .....               | 93 |

## 第二篇 化学肥料

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 第三章 尿素生产工艺 .....       | 96  |
| 第一节 概述 .....           | 96  |
| 一、尿素的性质 .....          | 96  |
| 二、尿素的用途与规格 .....       | 97  |
| 三、尿素的生产方法简介 .....      | 97  |
| 四、尿素生产对原料的要求 .....     | 99  |
| 第二节 尿素的合成 .....        | 99  |
| 一、合成尿素的反应机理 .....      | 99  |
| 二、氨基甲酸铵的性质 .....       | 100 |
| 三、氨基甲酸铵的生成 .....       | 101 |
| 四、尿素的合成 .....          | 103 |
| 五、尿素合成工艺条件的选择 .....    | 108 |
| 六、尿素合成工艺流程 .....       | 110 |
| 七、尿素合成的主要设备 .....      | 112 |
| 八、尿素合成塔状态分析及操作要点 ..... | 114 |
| 第三节 未反应物的分离与回收 .....   | 120 |
| 一、减压加热法 .....          | 120 |
| 二、二氧化碳气提分离法 .....      | 137 |
| 第四节 尿素溶液的蒸发与造粒 .....   | 148 |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 一、尿素溶液的蒸发          | 148 |
| 二、尿素的造粒            | 150 |
| 三、蒸发造粒工艺流程         | 150 |
| 四、尿素溶液蒸发与造粒操作要点    | 152 |
| 第五节 尿素生产中的副反应及其防止  | 152 |
| 一、缩二脲的生成           | 152 |
| 二、尿素的水解            | 154 |
| 第六节 合成尿素生产综述       | 155 |
| 一、尿素生产流程概述         | 155 |
| 二、尿素生产中腐蚀及耐腐蚀材料    | 159 |
| 三、尿素生产的发展动向        | 159 |
| 四、尿素生产安全技术知识       | 161 |
| 复习思考题              | 163 |
| 第四章 硝酸铵的生产         | 165 |
| 第一节 硝酸铵的物理化学性质     | 165 |
| 一、硝酸铵的性质           | 165 |
| 二、硝酸铵的用途           | 168 |
| 第二节 氨与硝酸中和制造硝酸铵    | 168 |
| 一、氨与硝酸的中和          | 168 |
| 二、硝酸铵稀溶液的蒸发及工艺条件选择 | 171 |
| 三、硝酸铵的结晶和干燥        | 172 |
| 第三节 硝酸铵生产工艺流程      | 172 |
| 一、常压中和造粒法          | 172 |
| 二、加压中和无蒸发法制取硝酸铵    | 175 |
| 复习思考题              | 175 |
| 第五章 磷肥的生产          | 176 |
| 第一节 概述             | 176 |
| 一、磷肥的作用            | 176 |
| 二、磷肥的分类            | 176 |
| 三、生产磷肥的主要原料        | 176 |
| 第二节 湿法磷酸           | 177 |
| 一、湿法磷酸生产的理论基础      | 177 |
| 二、二水物法制湿法磷酸        | 178 |
| 三、湿法磷酸的浓缩          | 182 |
| 第三节 酸法磷肥           | 183 |
| 一、普通过磷酸钙的生产        | 183 |
| 二、重过磷酸钙的生产         | 191 |
| 第四节 热法磷酸和热法磷肥      | 193 |
| 一、热法磷酸             | 193 |
| 二、热法磷肥             | 194 |

|                  |     |
|------------------|-----|
| 第五节 磷肥生产中氟的回收利用  | 200 |
| 一、氟的危害性          | 200 |
| 二、过磷酸钙生产中氟的回收    | 200 |
| 三、钙镁磷肥生产中氟的吸收和处理 | 203 |
| 复习思考题            | 204 |
| 第六章 钾肥的生产        | 205 |
| 第一节 氯化钾的生产       | 205 |
| 一、由钾石盐制取氯化钾      | 205 |
| 二、用光卤石制取氯化钾      | 207 |
| 第二节 从明矾石提制硫酸钾    | 210 |
| 一、还原热解法          | 210 |
| 二、氨碱法            | 210 |
| 复习思考题            | 210 |
| 第七章 复合肥料及液体肥料简述  | 211 |
| 第一节 磷酸铵          | 211 |
| 一、磷酸铵的性质         | 211 |
| 二、生产磷酸铵的基本化学反应   | 212 |
| 三、转鼓氨化流程及主要设备    | 212 |
| 第二节 硝酸磷肥         | 214 |
| 一、硝酸分解磷矿的基本原理    | 214 |
| 二、工艺条件的选择        | 214 |
| 三、硝酸磷肥的生产方法      | 215 |
| 第三节 液体肥料         | 217 |
| 一、液体氮肥           | 217 |
| 二、液体复合肥料         | 217 |
| 复习思考题            | 218 |

### 第三篇 纯碱与烧碱

|               |     |
|---------------|-----|
| 第八章 概述        | 219 |
| 第一节 纯碱和烧碱的性质  | 219 |
| 一、纯碱的物理化学性质   | 219 |
| 二、烧碱的物理化学性质   | 220 |
| 第二节 制碱生产方法简介  | 220 |
| 一、纯碱的生产方法     | 220 |
| 二、烧碱的生产方法     | 221 |
| 第三节 国内外制碱工业概况 | 221 |
| 一、纯碱工业概况      | 221 |
| 二、烧碱工业概况      | 221 |
| 第九章 氨碱法生产纯碱   | 222 |
| 第一节 氨碱法生产程序   | 222 |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| 第二节 石灰石的煅烧与石灰乳的制备  | 223 |
| 一、石灰石煅烧的原理         | 223 |
| 二、石灰窑及其操作          | 223 |
| 三、石灰乳的制备           | 225 |
| 第三节 盐水的制备          | 226 |
| 一、饱和食盐水的制备         | 226 |
| 二、盐水的精制            | 226 |
| 第四节 精盐水的氨化         | 227 |
| 一、盐水氨化的理论基础        | 228 |
| 二、氨化工艺流程和工艺条件的选择   | 228 |
| 第五节 氨盐水的碳酸化        | 230 |
| 一、碳酸化过程的基本原理       | 230 |
| 二、氨盐水碳酸化过程的工艺条件分析  | 232 |
| 三、氨盐水碳酸化流程与碳酸化塔    | 235 |
| 第六节 重碱的过滤          | 238 |
| 一、真空过滤和真空过滤机       | 238 |
| 二、真空过滤的流程及控制要点     | 240 |
| 第七节 重碱的煅烧          | 241 |
| 一、重碱煅烧的基本原理        | 241 |
| 二、重碱煅烧设备简介         | 242 |
| 三、重碱煅烧工艺流程及操作要点    | 244 |
| 第八节 氨的回收           | 245 |
| 一、蒸氨的原理            | 245 |
| 二、蒸氨工艺条件的选择        | 246 |
| 三、蒸氨工艺流程及其操作       | 247 |
| 四、淡液蒸馏             | 247 |
| 第九节 重质纯碱生产简介       | 248 |
| 一、固相水合法(水混法)       | 248 |
| 二、液相水合法            | 248 |
| 三、挤压法              | 248 |
| 第十节 氨碱法生产纯碱小结及总流程  | 248 |
| 一、氨碱法生产纯碱小结        | 248 |
| 二、氨碱法生产纯碱总流程       | 249 |
| 第十章 联合法生产纯碱和氯化铵    | 250 |
| 第一节 概述             | 250 |
| 一、联合制碱法简介          | 250 |
| 二、联合制碱法工艺流程        | 250 |
| 三、联合制碱法相图分析        | 252 |
| 第二节 制碱与制铵过程的工艺条件选择 | 253 |
| 一、压力的选择            | 253 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 二、温度的选择                   | 253 |
| 三、母液浓度的选择                 | 253 |
| 第三节 氯化铵的结晶                | 254 |
| 一、氯化铵结晶的原理                | 254 |
| 二、氯化铵结晶的工艺流程              | 257 |
| 三、氯化铵的干燥                  | 261 |
| 第四节 洗涤法精制原盐               | 261 |
| 一、洗涤法精制原盐的原理              | 261 |
| 二、精制流程及设备                 | 261 |
| 第五节 母液喷射吸氨                | 263 |
| 一、工艺流程                    | 263 |
| 二、喷射吸氨器简介                 | 263 |
| 复习思考题 (第八~第十章)            | 264 |
| <b>第十一章 电解法制烧碱</b>        | 265 |
| 第一节 电解食盐水溶液的理论基础          | 265 |
| 一、法拉第定律和电流效率              | 265 |
| 二、电解时的电压和电压效率             | 266 |
| 三、电能效率                    | 268 |
| 第二节 隔膜法电解                 | 269 |
| 一、电极反应与副反应                | 269 |
| 二、电极及隔膜材料                 | 270 |
| 三、隔膜电解槽的构造                | 272 |
| 四、隔膜电解法工艺流程               | 275 |
| 五、隔膜法电解工序操作注意事项           | 280 |
| 第三节 汞阴极法电解                | 281 |
| 一、汞阴极法电极反应及副反应            | 281 |
| 二、汞阴极电解槽的构造               | 282 |
| 三、汞阴极法的工艺流程               | 283 |
| 四、汞阴极法电解工序操作注意事项          | 284 |
| 第四节 离子膜电解法                | 284 |
| 一、离子膜法电解原理                | 285 |
| 二、电极和电解槽                  | 285 |
| 三、工艺流程                    | 287 |
| 四、三种氯碱生产电解方法的比较           | 287 |
| 第五节 液氯的制造和合成盐酸            | 288 |
| 一、液氯的制造                   | 288 |
| 二、合成盐酸和氯化氢气               | 290 |
| 复习思考题                     | 292 |
| <b>参考文献</b>               | 293 |
| <b>附录 书中使用单位与法定单位换算关系</b> | 294 |

# 第一篇 硫酸与硝酸

## 第一章 硫 酸

### 第一节 概 述

#### 一、硫酸的组成

工业上硫酸是指三氧化硫和水以任何比例结合的化学物质。如果其中三氧化硫与水的物质的量( $n$ )之比小于或等于1时称为硫酸;而三氧化硫与水的物质的量之比大于1时称为发烟硫酸。

硫酸的成分通常是以其中所含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量分数( $w$ )来表示。发烟硫酸的成分是以其中所含游离  $\text{SO}_3$  或总  $\text{SO}_3$  的质量分数来表示。

常见硫酸的组成见表 1-1。

表 1-1 硫酸的组成

| 名 称     | $w(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$ | $n(\text{SO}_3)/n(\text{H}_2\text{O})$ | 组 成                 |                            |
|---------|-------------------------------|----------------------------------------|---------------------|----------------------------|
|         |                               |                                        | $w(\text{SO}_3)/\%$ | $w(\text{H}_2\text{O})/\%$ |
| 92%硫酸   | 92.00                         | 0.680                                  | 75.10               | 24.90                      |
| 98%硫酸   | 98.00                         | 0.903                                  | 80.00               | 20.00                      |
| 无水硫酸    | 100.00                        | 1.000                                  | 81.63               | 18.37                      |
| 20%发烟硫酸 | 104.50                        | 1.300                                  | 85.30               | 14.70                      |
| 65%发烟硫酸 | 114.62                        | 3.290                                  | 93.57               | 6.43                       |

生产上习惯于把质量分数为 98%左右的硫酸简称为“98 酸”。同样,把 20%的发烟硫酸称为“104.5%酸”或简称“105 酸”(将 20%游离  $\text{SO}_3$  的发烟硫酸每 100kg 加入 4.5kg 水后可获得 104.5kg100%的硫酸)。

#### 二、硫酸的性质

纯硫酸是一种无色透明的油状液体。发烟硫酸是无色至棕色油状稠厚液体,在常温下,能放出游离的  $\text{SO}_3$  与空气中水蒸气形成白色酸雾,故称发烟硫酸。

浓硫酸的腐蚀性非常强烈,能与许多金属或非金属物质发生化学作用。碳水化合物与浓硫酸接触,浓硫酸便夺去其中的水分只剩下碳,立即变黑而被破坏,人的皮肤触及浓硫酸也会被烧伤。浓硫酸可与水按任何比例混合,混合时放出大量的热。

研究硫酸和发烟硫酸的性质,特别是某些物理性质对掌握生产,决定操作条件,进行硫酸厂设计及科研等方面具有重要意义。下面就其主要物理、化学性质做以介绍。

##### 1. 物理性质

(1) 结晶温度 硫酸中三氧化硫含量不同,它的结晶温度亦有很大变化,硫酸的结晶温度和三氧化硫含量的关系如图 1-1 所示,图中的几个最高或最低点的结晶温度和相应浓度见

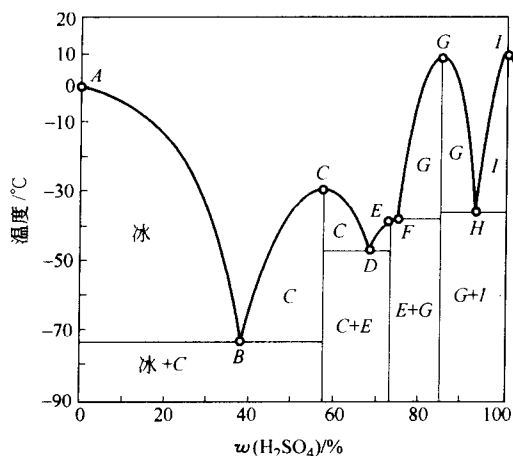
图 1-1  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$  体系结晶图

表 1-2。

为了减小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%的商品浓硫酸的结晶温度为 $-35^\circ\text{C}$ ， $\text{SO}_3$ （游离）含量为18%的发烟硫酸的结晶温度为 $-16.9^\circ\text{C}$ 。

(2) 密度 硫酸和发烟硫酸的密度如图 1-2 所示。

从图 1-2 中看出，硫酸水溶液的密度是随着温度的降低及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  含量增加而增大，当质量分数达到 98.3% 时密度最大，当继续提高质量分数到 100% 时其密度反而下降。

发烟硫酸的密度也随其中游离  $\text{SO}_3$  含量的增加而增大，当游离  $\text{SO}_3$  的质量分数在 62% 时密度最大，过后也减少。

表 1-2 硫酸结晶温度

| $w(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$ | 结晶温度/ $^\circ\text{C}$ | 图中的点 | 组 成                                                                                                              |
|-------------------------------|------------------------|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0                             | 0                      | A    | $\text{H}_2\text{O}$                                                                                             |
| 37.55                         | $-73.10$               | B    | 低共熔物 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (介稳定状态)                              |
| 57.64                         | $-28.36$               | C    | $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (熔点)                                                           |
| 67.80                         | $-47.46$               | D    | 低共熔物 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (介稳定状态) |
| 73.13                         | $-39.51$               | E    | $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (熔点)                                                           |
| 73.68                         | $-39.87$               | F    | 低共熔物 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$              |
| 84.48                         | 8.56                   | G    | $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (熔点)                                                            |
| 93.77                         | $-34.86$               | H    | 低共熔物 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$                                    |
| 100                           | 10.37                  | I    | $\text{H}_2\text{SO}_4$ (熔点)                                                                                     |

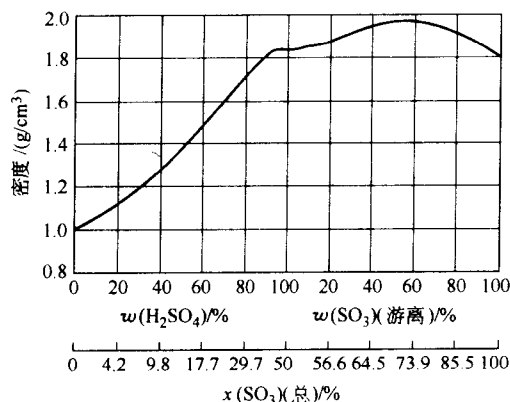
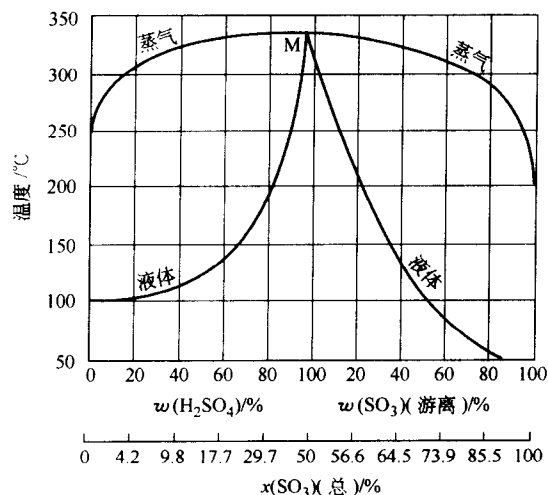
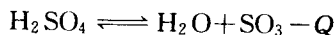
图 1-2 硫酸和发烟硫酸在  $40^\circ\text{C}$  时的密度注： $x$  表示摩尔分数。

图 1-3 硫酸与发烟硫酸的沸点

(3) 沸点及蒸气组成 常压下硫酸的沸点, 随着质量分数的增加而不断升高, 当质量分数为 98.3% 的硫酸时, 沸点为 336.6℃ 达到最大值, 以后则下降, 当质量分数为 100% 的硫酸时, 沸点为 296.2℃。

发烟硫酸的沸点, 随着游离  $\text{SO}_3$  含量的增加而下降, 直至 44.7℃ 为止。图 1-3 为硫酸与发烟硫酸的沸点图。

从图上看, 硫酸质量分数在 70% 以下加热沸腾时, 实际上只有水被蒸发到气相中, 继续提高浓度时, 气相中除水蒸气外, 还有一部分硫酸, 而  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的含量随溶液中  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量分数增加而增加。至质量分数达到 98.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  时, 气相与液相组成相同, 即 98.3%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  为一恒沸混合物。当浓缩稀硫酸时, 质量分数提高只能达到 98.3%。当加热发烟硫酸和 98.3% 以上的硫酸水溶液时, 溶液的最终质量分数也是 98.3% 并非 100%, 而气相中, 同时含  $\text{SO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 当发烟硫酸含游离  $\text{SO}_3$  超过 35% 时, 则气相中主要是  $\text{SO}_3$  蒸气。由此可知, 气相中蒸气的组成不仅与硫酸的浓度有关, 同时也与温度有关, 因为  $\text{H}_2\text{SO}_4$  蒸气的分解随温度的提高而增大, 其反应式如下



(4) 黏度 硫酸和发烟硫酸的黏度一般来说, 随其浓度的增加而增大, 与温度的关系与一般流体性质相似, 即随温度下降而增大。

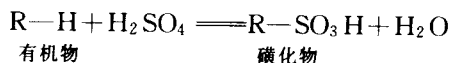
除上述物理性质外, 硫酸还有一些化学性质, 如脱水、碳化、催化等, 广泛应用于各类化工生产中。

## 2. 化学性质

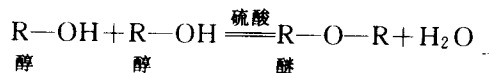
① 具有一切强酸的通性, 能与金属、金属氧化物、金属氢氧化物作用而生成该金属的硫酸盐。

② 硫酸具有强烈的吸水作用, 一般多用硫酸做干燥剂和浓缩剂。

③ 硫酸可与有机化合物发生磺化作用, 有机化合物中的氢原子可被磺酸根取代, 反应式如下



④ 硫酸可从有机物中“脱水”, 如从醇类制醚时用硫酸做脱水剂, 反应式为



⑤ 在某些有机物制造中硫酸具有催化作用。

## 三、硫酸的用途

硫酸是基本化学工业中产量最大, 用途最广泛的重要化工产品之一。它不仅是化学工业部门许多产品的原料, 而且还广泛地应用于其他工业部门。

目前, 中国化肥品种中以磷肥生产用硫酸量最大, 约占硫酸总产量的 40%~50% 左右。许多化学农药的生产要用硫酸做原料。

在化学工业中, 硫酸用于生产多种无机盐、无机酸、有机酸、化学纤维、塑料、医药、颜料、染料及中间体等。硫酸还是重要的化学试剂。

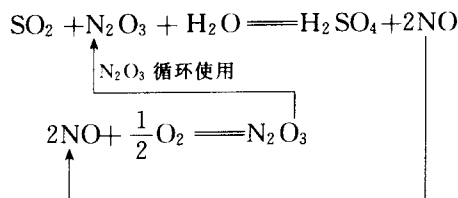
在国防、能源、材料科学和空间科学中, 硫酸用于制造炸药、从铀矿中提铀、还可做生产重要材料钛合金的原料二氧化钛, 合成高能燃料的原料等。

#### 四、硫酸的生产方法及规格

##### 1. 硫酸的生产方法

工业上生产硫酸是以各种含硫物质作为原料,通过焙烧制取二氧化硫气,二氧化硫继续被氧化成三氧化硫,然后再与水结合成硫酸。由于二氧化硫和氧很难直接反应,必须借助于第三物质来完成。根据采用的第三物质的不同,故有硝化法和接触法之分(硝化法又依生产设备不同,分为铅室法和塔式法)。

硝化法制造硫酸,是借助溶解在稀硫酸中的高级氧化氮( $\text{N}_2\text{O}_3$ )来氧化二氧化硫,而高级氧化氮被还原成低级氧化氮,它又与氧直接化合成高级氧化氮,循环使用,硝化反应过程可简单地用下面的化学方程式表示。



接触法制造硫酸,是以二氧化硫气体通过固体催化剂的接触氧化,生成三氧化硫再被水吸收,即得硫酸。接触法具有很多优点,因此,国内外生产硫酸绝大部分是采用接触法。

接触法制造硫酸的生产过程,一般包括下列六个工序。

- ① 原料工序:原料的储存、运输、破碎、配矿等。
- ② 焙烧工序:二氧化硫炉气的制备,炉气冷却除尘,矿渣的运输。
- ③ 净化工序:清除炉气中的有害物质。
- ④ 转化工序:二氧化硫的接触氧化,三氧化硫的生成。
- ⑤ 吸收工序:吸收三氧化硫制取成品酸,产品的储存和计量。
- ⑥ 尾气回收和废渣处理工序。

##### 2. 硫酸的规格

工业硫酸的规格见表 1-3。

表 1-3 工业硫酸 (GB/T 534—2002)

| 项 目                                  | 浓 硫 酸                |                 |                 | 发 烟 硫 酸         |                 |                 |
|--------------------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                      | 优等品                  | 一等品             | 合格品             | 优等品             | 一等品             | 合格品             |
| 硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )的质量分数/% | $\geq 98.0$ 或 $92.5$ | $98.0$ 或 $92.5$ | $98.0$ 或 $92.5$ | —               | —               | —               |
| 游离三氧化硫( $\text{SO}_3$ )的质量分数/%       | $\geq$ —             | —               | —               | $20.0$ 或 $25.0$ | $20.0$ 或 $25.0$ | $20.0$ 或 $25.0$ |
| 灰分的质量分数/%                            | $\leq 0.02$          | $0.03$          | $0.10$          | $0.02$          | $0.03$          | $0.10$          |
| 铁(Fe)的质量分数/%                         | $\leq 0.005$         | $0.010$         | —               | $0.005$         | $0.010$         | $0.030$         |
| 砷(As)的质量分数/%                         | $\leq 0.001$         | $0.005$         | —               | $0.001$         | $0.001$         | —               |
| 汞(Hg)的质量分数/%                         | $\leq 0.001$         | $0.001$         | —               | —               | —               | —               |
| 铅(Pb)的质量分数/%                         | $\leq 0.005$         | $0.02$          | —               | $0.005$         | —               | —               |
| 透明度/mm                               | $\geq 80$            | $50$            | —               | —               | —               | —               |
| 色度/mL                                | $\leq 2.0$           | $2.0$           | —               | —               | —               | —               |

注:指标中的“—”表示该类别产品的技术要求中没有此项目。

#### 五、耐酸材料的选择

由于硫酸性质活泼,具有强烈的腐蚀性和氧化性,因此生产中对管道、设备要选择适宜的耐酸材料,常用的耐酸材料分为金属材料和非金属材料两类。

## 1. 金属材料

常用的金属防腐材料是钢、铅、铸铁和高硅铁，以及铬、钼、镍合金钢等。

(1) 碳钢及铸铁 冷浓硫酸、发烟硫酸与钢、铸铁接触时，在表面上生成硫酸盐和氧化铁的保护膜，使金属表面“钝化”不再腐蚀。但质量分数在 83.0% 左右的硫酸对碳钢的腐蚀性特别显著，如图 1-4 所示。在 40℃ 温度以下，对于质量分数为 72%~78% 和 90%~100% 的硫酸，碳钢和铸铁的耐腐蚀性非常好，当温度较高时铸铁比碳钢更耐腐蚀些。因此冷浓硫酸的储罐和管道，可采用铸铁制造。对于  $\text{SO}_3$  质量分数大于 25% 的发烟硫酸，由于它能引起铸铁中的石墨的氧化，发生晶粒间的破坏，所以发烟硫酸用的冷却器和管道常不用铸铁而用钢制造。

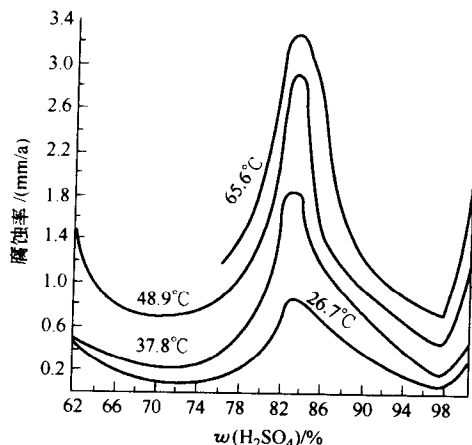


图 1-4 硫酸对碳钢的腐蚀率

(2) 不锈钢及硅铁 不锈钢等高级合金钢（如含镍、铬、钼等的合金钢），具有很高的耐腐蚀性能。这些合金钢价格昂贵，使用并不普遍，只有少数厂的酸泵和一些零件用它来制造。

含有 14.5%~16.0% 硅的高硅铁，具有较好的耐腐蚀性，能耐质量分数从 10%~100% 温度由常温到沸点的硫酸腐蚀，特别是能耐质量分数在 55%~100% 硫酸的腐蚀。但这种材料硬度高而脆，对温度突变非常敏感易发生碎裂，使用时要注意。

(3) 铅 铅对稀硫酸很稳定，这是因为铅和硫酸生成一层稳定的不溶解的  $\text{PbSO}_4$  保护膜的缘故，而对热的浓硫酸及发烟硫酸，铅是不稳定的。因此，铅只能用于制造稀硫酸的设备。

铅的熔点较低（327℃），实际在 150℃ 左右就开始软化，一般使用于 150℃ 以下的温度范围。铅比较柔软，故机械强度差，如果铅中加入少量的锑，它就会变硬，这种铅的耐腐蚀性不如纯铅。

## 2. 耐酸非金属材料

(1) 耐酸无机材料 常用的耐酸无机材料有耐酸胶泥、耐酸混凝土和耐酸陶瓷等。

耐酸胶泥一般是由水玻璃、硅酸盐类材料和氟硅酸钠配制而成，主要用于衬砌设备时做粘接剂。

耐酸混凝土是将耐酸胶泥加入各种不同粒度的大颗粒的填充物如石英块或碎瓷砖等制成，主要用于整体捣制作为设备防腐的衬里。

耐酸陶瓷广泛用于制造酸坛、瓷环、耐酸砖、管道、塔圈及耐酸泵等。

(2) 耐酸有机材料 硫酸工业中常用的有机材料有聚氯乙烯、氟塑料、酚醛塑料和玻璃钢等。

① 聚氯乙烯。聚氯乙烯对 95% 以下的硫酸具有良好的化学稳定性，而且可以机械加工成形方便，可用作制造容器、储槽、管件、阀门、异型管件、泵、鼓风机以及设备的衬里等。

硬聚氯乙烯管道和设备安装在室外时，应采取防止阳光直接照射的措施，一般在设备表