

高等学校試用教科書

无机物工学

硫酸

华东化工学院等校編



科学出版社

81.22/
235

高等学校試用教科书



无机物工学

硫酸

华东化工学院等校編

中国工业出版社

本书是“无机物工学”课程中“硫酸”部分，供高等学校五年制的无机物工学专业学生使用，四年制也可使用。篇幅和内容与一九五九年的指导性教学计划所规定的时数（讲课 24—28 学时）相适应。

本书系统叙述以硫铁矿焙烧制备二氧化硫炉气和接触法制造硫酸为主。对硝化法制造硫酸只作扼要介绍，目的仅在于帮助学生了解生产方法演变的情况和最基本的生产过程原理。

本书系根据华东化工学院、华南化工学院等院校的自编讲义选编而成。参加选编工作的有华东化工学院、华南化工学院、天津大学、山西化工学院、大连工学院、成都工学院、北京化工学院、乌溪江化工学院、上海市化工专科学校、大连工业专科学校等十个院校。

无 机 物 工 学

硫 酸

华东化工学院等校编

中国工业出版社出版（北京德胜门内大街10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

化工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $7^{1/8}$ ·字数180,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—5,033·定价(10—6)1.05元

统一书号：15165·976(化工—75)

目 录

第一章 总論	7
1-1 緒言	7
(一) 硫酸的用途及其在国民經济中的作用	7
(二) 硫酸的生产方法及其产品品种、規格	9
(三) 我国硫酸工业面貌及其成就	11
1-2 二氧化硫、三氧化硫和硫酸的性质	13
(一) 二氧化硫的性质	13
(二) 三氧化硫的性质	13
(三) 硫酸和发烟硫酸的性质	14
1-3 耐酸材料	25
(一) 金属与合金	26
(二) 耐酸的无机材料	31
(三) 耐酸的有机材料	33
第二章 二氧化硫炉气的制造	36
2-1 制造二氧化硫的原料及其处理	36
(一) 制造二氧化硫的原料种类	36
(二) 硫铁矿在焙烧前的預处理	44
2-2 硫铁矿的焙烧过程	46
(一) 焙烧反应	46
(二) 焙烧过程的物料衡算	48
(三) 焙烧过程的热化学数据	52
(四) 硫铁矿的燃烧速度	55
2-3 硫铁矿的焙烧炉	59
(一) 机械焙烧炉	60
(二) 沸騰焙烧炉	63
(三) 硫铁矿焙烧过程的强化	69
2-4 焙烧工段的流程及附属設備	70
(一) 焙烧工段的流程	70
(二) 炉气的除尘、矿渣的排除和利用	73
(三) 炉气中热量的利用	74

05134

第三章 接触法制造硫酸	77
3-1 概說	77
(一) 接触法制造硫酸的发展过程	77
(二) 接触法制造硫酸生产过程介绍	78
3-2 用硫铁矿为原料的炉气精制和干燥	80
(一) 精制过程的物理化学基础	80
(二) 精制工段的流程及设备	83
(三) 洗涤酸的回收, 砷、硒的提取及污水的处理	91
(四) 无酸雾生成的炉气精制法	92
(五) 干燥过程的物理化学基础	94
(六) 干燥过程的操作条件及设备配置	96
3-3 二氧化硫的接触氧化	99
(一) 二氧化硫接触氧化的物理化学基础	99
(二) 二氧化硫接触氧化的装置	131
3-4 三氧化硫的吸收	156
(一) 发烟硫酸的性质	156
(二) 吸收过程的物理化学基础	159
(三) 三氧化硫吸收的流程和设备	164
(四) 干燥-吸收工段的物料平衡	169
3-5 100% 三氧化硫及高浓度发烟硫酸的制造	174
3-6 稀二氧化硫气的浓缩	176
(一) 氨法	176
(二) 碱性硫酸铝法	170
(三) 其他的浓缩方法	189
(四) 液态二氧化硫的制造	182
3-7 小型接触法制造硫酸	182
3-8 其他含硫原料制造硫酸	184
(一) 用硫磺制造硫酸	184
(二) 用硫化氢制造硫酸	186
(三) 石膏法制造硫酸和水泥	195
第四章 硝化法制造硫酸	199
4-1 概說	199
4-2 硝化法制造硫酸的物理化学基础	200
(一) 用硫酸吸收氮氧化物	201
(二) 二氧化硫与氮氧化物的反应	207

4-3 塔式法制造硫酸的生产	211
(一) 塔式法制造硫酸的工艺流程	211
(二) 塔式法制造硫酸的工艺条件	213
(三) 废气中有害杂质的清除	216
(四) 塔系设备	217
(五) 硝化法制酸的强化	219
(六) 稀硫酸的浓缩	220
附录	225
硫酸制造中的安全技术	225

81.22/
235

高等学校試用教科书



无机物工学

硫酸

华东化工学院等校編



中国工业出版社

本书是“无机物工学”课程中“硫酸”部分，供高等学校五年制的无机物工学专业学生使用，四年制也可使用。篇幅和内容与一九五九年的指导性教学计划所规定的时数（讲课 24—28 学时）相适应。

本书系统叙述以硫铁矿焙烧制备二氧化硫炉气和接触法制造硫酸为主。对硝化法制造硫酸只作扼要介绍，目的仅在于帮助学生了解生产方法演变的情况和最基本的生产过程原理。

本书系根据华东化工学院、华南化工学院等院校的自编讲义选编而成。参加选编工作的有华东化工学院、华南化工学院、天津大学、山西化工学院、大连工学院、成都工学院、北京化工学院、乌溪江化工学院、上海市化工专科学校、大连工业专科学校等十个院校。

无 机 物 工 学

硫 酸

华东化工学院等校编

中国工业出版社出版（北京德胜门内大街10号）

（北京市书刊出版事业许可证出字第110号）

化工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $7^{1/8}$ ·字数180,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—5,033·定价(10—6)1.05元

统一书号：15165·976(化工—75)

目 录

第一章 总論	7
1-1 緒言	7
(一) 硫酸的用途及其在国民經济中的作用	7
(二) 硫酸的生产方法及其产品品种、規格	9
(三) 我国硫酸工业面貌及其成就	11
1-2 二氧化硫、三氧化硫和硫酸的性质	13
(一) 二氧化硫的性质	13
(二) 三氧化硫的性质	13
(三) 硫酸和发烟硫酸的性质	14
1-3 耐酸材料	25
(一) 金属与合金	26
(二) 耐酸的无机材料	31
(三) 耐酸的有机材料	33
第二章 二氧化硫炉气的制造	36
2-1 制造二氧化硫的原料及其处理	36
(一) 制造二氧化硫的原料种类	36
(二) 硫铁矿在焙燒前的預处理	44
2-2 硫铁矿的焙燒过程	46
(一) 焙燒反应	46
(二) 焙燒过程的物料衡算	48
(三) 焙燒过程的热化学数据	52
(四) 硫铁矿的燃燒速度	55
2-3 硫铁矿的焙燒炉	59
(一) 机械焙燒炉	60
(二) 沸騰焙燒炉	63
(三) 硫铁矿焙燒过程的强化	69
2-4 焙燒工段的流程及附属設備	70
(一) 焙燒工段的流程	70
(二) 炉气的除尘、矿渣的排除和利用	73
(三) 炉气中热量的利用	74

05134

第三章 接触法制造硫酸	77
3-1 概說	77
(一) 接触法制造硫酸的发展过程	77
(二) 接触法制造硫酸生产过程介绍	78
3-2 用硫铁矿为原料的炉气精制和干燥	80
(一) 精制过程的物理化学基础	80
(二) 精制工段的流程及设备	83
(三) 洗涤酸的回收, 砷、硒的提取及污水的处理	91
(四) 无酸雾生成的炉气精制法	92
(五) 干燥过程的物理化学基础	94
(六) 干燥过程的操作条件及设备配置	96
3-3 二氧化硫的接触氧化	99
(一) 二氧化硫接触氧化的物理化学基础	99
(二) 二氧化硫接触氧化的装置	131
3-4 三氧化硫的吸收	156
(一) 发烟硫酸的性质	156
(二) 吸收过程的物理化学基础	159
(三) 三氧化硫吸收的流程和设备	164
(四) 干燥-吸收工段的物料平衡	169
3-5 100% 三氧化硫及高浓度发烟硫酸的制造	174
3-6 稀二氧化硫气的浓缩	176
(一) 氨法	176
(二) 碱性硫酸铝法	170
(三) 其他的浓缩方法	189
(四) 液态二氧化硫的制造	182
3-7 小型接触法制造硫酸	182
3-8 其他含硫原料制造硫酸	184
(一) 用硫磺制造硫酸	184
(二) 用硫化氢制造硫酸	186
(三) 石膏法制造硫酸和水泥	195
第四章 硝化法制造硫酸	199
4-1 概說	199
4-2 硝化法制造硫酸的物理化学基础	200
(一) 用硫酸吸收氮氧化物	201
(二) 二氧化硫与氮氧化物的反应	207

4-3 塔式法制造硫酸的生产	211
(一) 塔式法制造硫酸的工艺流程	211
(二) 塔式法制造硫酸的工艺条件	213
(三) 废气中有害杂质的清除	216
(四) 塔系设备	217
(五) 硝化法制酸的强化	219
(六) 稀硫酸的浓缩	220
附录	225
硫酸制造中的安全技术	225

第一章 总 論

1-1 緒 言

(一) 硫酸的用途及其在国民經济中的作用

硫酸是化学工业中最重要的产品之一。它在各个生产部門的广泛用途,决定了它在国民經济中的作用。长时期来,它被列入国家的主要重工业产品。

农业是国民經济的基础,而化学肥料对于农业的发展起着极其重要的作用。众所周知,某些磷肥和氮肥的制造需要大量的硫酸。制造农药也需要硫酸,例如制造某些杀虫剂、除草剂和脫叶剂等等。

硫酸对工业的关系更为密切。在炼焦时需大量硫酸来回收焦炉气中的氮。此外,鋼材加工及其制成品的酸洗亦需要硫酸。有色冶金工业,如炼鋁、炼銅、炼鋅所用的硫酸也是不少的。

硫酸被誉为化学工业产品之母。这說明了它对化学工业的巨大意义。对于基本化学工业,它是生产各种酸类(如硝酸、盐酸)和盐类的原料。在有机工业中許多有机物的合成,如塑料、人造纖維、有机染料等等,都必需使用大量硫酸。在其他化学工业生产中,硫酸还被用于磺化、脫水以及中和等各方面。

在石油工业中,需用大量濃硫酸作为洗滌剂,以除去石油产品中的硫化物和不飽和碳氢化合物。在制革工业、制药工业、油漆工业、电解工业等部門也需要硫酸。硫酸亦被作为重要的化学試剂。

濃硫酸与濃硝酸的混合物用于制取硝化甘油、火棉、三硝基甲苯等炸药。

新兴的原子能工业中,硫酸也用于从鈾矿中提炼鈾。在原子能工业发达的国家中,硫酸在这方面的消耗量占有相当的比重。

此外,制造火箭用的高能燃料等方面亦都用到硫酸。

高浓度的气态二氧化硫和液态二氧化硫,在工业上用来制造亚硫酸盐类,同时作为防腐剂、漂白剂、或其它许多有机产品的原料。二氧化硫用于制造去垢剂和合成纤维(后者如制取卡普隆),在农业方面用来熏蒸农作物、灭除病虫害。液体二氧化硫还用于染料工业和作为制取保险粉原料。二氧化硫也是重要的冷冻介质之一。

总之,各种工业和农业生产部门都与硫酸有直接或间接的关系。没有强大的硫酸工业,工农业经济的发展肯定会受到很大的影响。因此硫酸工业不仅是化学工业的重要部门,亦是整个国民经济组成中的重要环节。

硫酸,二氧化硫及三氧化硫的主要用途见图 1-1。

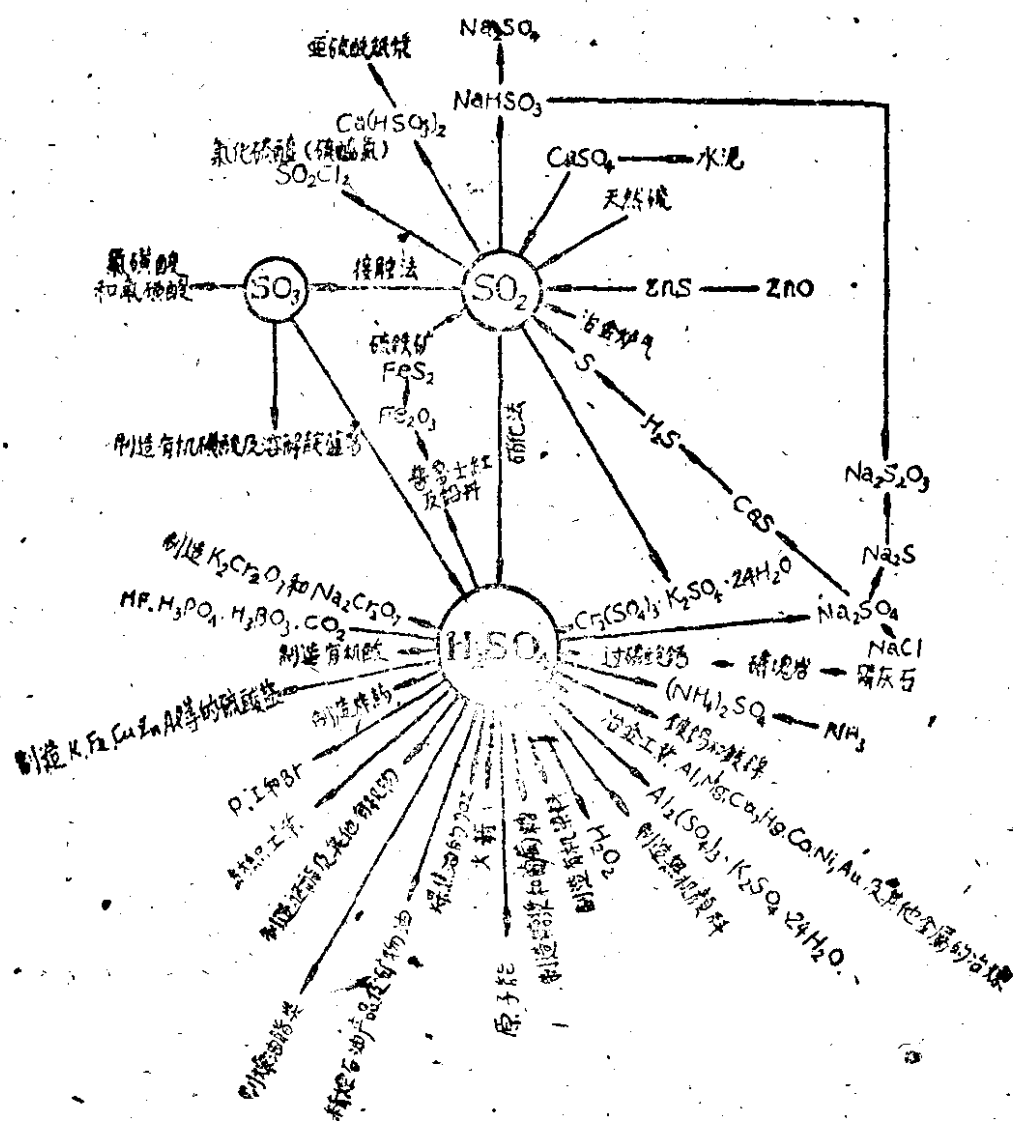


图 1-1 硫酸的主要用途

隨著工农业技术的发展,硫酸的应用范围日益广泛,而产量和设备能力逐年增加。表 1-1 所列数据为世界硫酸增长情况。

表 1-1 世界硫酸增长情况

年 分	1900	1937	1953	1959
产量,万吨	420	1,830	3,000	5,520

* 1959 年的 5,520 系按设备能力计。

根据工农业各部门对硫酸需求量看来,无机肥料工业(包括硫酸铵和酸法制造磷肥)一直是硫酸的最大消费者。但是随着新品种肥料(如尿素、液态氨、氨水)和其他非硫酸根氮肥以及热法制造磷肥在产量方面的增长,近年来硫酸在无机肥料生产中消费的比例略有下降趋势。尽管如此,由于石油加工、有机合成以及其他新兴工业部门的发展,世界各国硫酸的总产量仍在不断的增长。

(二) 硫酸的生产方法及其产品品种、规格

硫酸生产最古老的方法是采用绿矾(FeSO_4)为原料,在蒸馏釜中煅烧而得。煅烧过程中,绿矾在高温下分解析出二氧化硫和三氧化硫,三氧化硫与水蒸汽同时冷凝后便可得到硫酸。这种方法,在十八世纪四十年代以前为不少地方所采用。

借助于氮氧化物的作用使二氧化硫氧化成硫酸的硝化法,创始于 1786 年。其中的铅室法则在 1746 年开始采用,它的特点是二氧化硫与氮氧化物在庞大的铅室中进行缓慢的氧化反应。而生成的产品则为稀硫酸。铅室法由于本身存在着重大的缺点,故而渐次被淘汰了。

在铅室法基础上发展起来的塔式法制造硫酸,起始于本世纪初期,其制酸过程同样是借助于氮氧化物起氧的传递作用,使二氧化硫氧化,最后被水吸收成酸。不同者是该过程在液相中进行。因此,其生产强度和产品质量都大大优于铅室法。苏联和许多国家都广泛采用塔式法生产硫酸,特别是在苏联,这一方法目前已达

到很完善的地步。接触法制酸始于1831年,但它作为真正的工业体系是在1900年以后的事。接触制酸过程是基于固体触媒(铂或钒)的作用;二氧化硫与氧在其表面反应结合成三氧化硫,然后与用来吸收的硫酸中的水分结合成为硫酸。这种方法优于塔式法之处,是成品硫酸浓度高、质量纯(不含硝),接触装置的生产强度大,而逊于塔式法者,则为产品成本较高(二氧化硫炉气的精制过程比较复杂)。按现代发展趋势看来,世界各国硫酸生产发展多以接触法为主。估计今后这一优势仍然会继续增长。这种情况说明浓硫酸、发烟硫酸、100%三氧化硫等产品的需要量是逐年剧增的,这是有机合成工业、石油工业、原子能工业以及许多新兴工业部门需求这些产品的结果,因它们所需要的硫酸只能由接触法来制造。

各种硫酸产品,它们之间的区别是由一水化物(100%硫酸)或三氧化硫和杂质含量的多寡来确定的。由于硫酸生产方法不同,杂质的成分和含量也有很大变化。例如用硝化法制得的硫酸不仅硫酸浓度低而且含有一定数量的氮氧化物。

表1-2 所列为硫酸的品种、规格。

表1-2 硫酸的品种、规格

指标名称	稀硫酸		浓硫酸		发烟硫酸	
	铅室酸	塔酸	浓缩法和接触法	接触法	硝化用	其他用
(1) 硫酸(H_2SO_4)含量, % $\geq$	65.0	75.0	92.5	98.0		
(2) 游离硫酸酐(SO_3) 含量,% $\geq$					20.0	18.5
(3) 氮的氧化物(N_2O_3) 含量,% $\leq$	0.01	0.03				
(4) 灼烧残渣含量,% $\leq$			0.1	0.1	0.15	0.15
(5) 铁(Fe)含量,% $\leq$					0.04	

此外,还有一种为工业用蓄电池酸,它的浓度为92~94%。对质量要求很严格,外观为无色透明。蓄电池硫酸规格标准见表1-3。

表 1-3 蓄電池硫酸的規格

品 級	雜 質 含 量					
	殘 渣	Mn	Fe	Al	Cl ⁻	N ₂ O ₃
甲 級	0.03	0.00005	0.006	0.00005	0.0005	0.00005
乙 級	0.05	0.00010	0.012	0.00010	0.0010	0.00010

硫酸廠副產的液體二氧化硫和液體三氧化硫(100%),目前沒有規定的品質標準。一般有效含量均在 99% 以上。

(三) 我國硫酸工業面貌及其成就^[1]

我國化學工業中,硫酸工業是建立較早的一個工業。第一個採用鉛室法的硫酸廠上海江南製造局建於 1867 年。

近百年來,舊中國由於長期受帝國主義的侵略和國內反動派的統治壓迫,硫酸工業與其他工業一樣是極其落後的。解放前的六十餘年中,硫酸工業不僅發展緩慢而且技術也極為陳舊,大部分採用鉛室法,至 1934 年雖有河南巩縣的接觸法硫酸廠誕生,而其產量也是極少的。

解放後,在黨的正確領導下,在蘇聯專家的幫助下,在我國硫酸工業工作者的努力下,對硫酸工業進行了恢復以及改造擴建與新建的工作,獲得了很大的成績。就產量來說,在第一個五年計劃中,其增長速度直線上升,平均每年的遞增速度為 27.1%。第二個五年計劃開始,特別是 1958 年下半年以後,我國工農業出現了全面大躍進的局面,硫酸工業在社會主義建設總路綫的光輝照耀下,在黨的一整套“兩條腿走路”方針的指導下,大、中、小結合和土洋並舉的硫酸生產網在全國各地形成,把我國硫酸生產推向史無前例的高峰。到 1959 年為止,硫酸產量達 1957 年的 1.71 倍。

我國硫酸工業面貌的更新,不僅表現在產量的增加,而且表現在生產技術上的提高。