

硫酸技术资料汇编

化学工业出版社

图书编辑部 编



化学工业出版社

81.22/
149.3

硫酸技术資料汇编

化学工业出版社图书编辑部 編

化学工业出版社

本书系依据当前硫酸厂的生产需要，同时考虑到我部自1954年以来发行的“化工技术通讯”及“化工技术”又为内部刊物发行数量很小，而“化学工业”虽公开发行，但数量也不大，因之我社编辑部征得有关方面的意见后进行编辑此书，以便生产、研究及设计等单位应用。

本书内容均属54—58年的一些技术资料，在现时大跃进时期，生产技术的发展一日千里，虽如此，但对新建的厂、以及生产技术经验较少的厂，与从事硫酸生产的人员来讲，此书仍有很大的参考价值。

硫酸技术资料汇编

化学工业出版社图书编辑部 编

化学工业出版社出版 北京安定门外和平北路

北京市书刊出版业营业许可证出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168

1959年12月第1版

印张：9

1959年12月第1版第1次印刷

字数：143千字

印数：1—3000

定价：(10) 1.40元

书号：15003·0590

目 录

在现代基本化学工业中硫酸生产的发展情况	
..... 苏联专家B.П.安德罗諾夫 (3)	
关于硫酸生产中的几个問題	苏联专家齐連西科夫 (23)
提高硫酸車間生产能力的經驗	B. T. 华西里也夫 (37)
接触法硫酸車間塔噴洒裝置的改进	B. B. 西尼亚夫斯基 (39)
接触法硫酸生产过程强化的理論基础	Г. К. 波列斯科夫教授 (43)
接触法硫酸的尾气回收	余心士整理 (58)
提高塔式硫酸生产强度和降低硝酸消耗量的經驗	費家法 (67)
塔式硫酸生产中降低硝酸消耗量的主要措施	K. M. 馬林 (82)
大連化工厂五塔式硫酸系統測定总结报告	
..... 基本化学工业設計院硫酸科 (88)	
塔式硫酸系統尾气的净化	H. III. 沙費烏林、M. И. 奥列溫斯基 (134)
塔式硫酸制造中鋼管淋洒式冷却器的使用情况	某厂第七車間 (144)
塔式硫酸生产条件下鋼鉄的腐蝕现象	E. И. 李特溫諾娃等 (152)
鋼制設備在塔式硫酸蒸气及冷凝液中的腐蝕	E. И. 李特溫諾娃等 (159)
塔式硫酸制造中鉄冷却器的鈍化工作	严务本、林庆元 (162)
浮选磁硫鉄矿的沸騰焙烧	永利宁厂中央試驗室 (168)
砷黄鉄矿的焙烧	彭望振摘譯 (188)
部分硫鉄矿呈悬浮状态而燃烧的BX3型焙烧炉	B. T. 华西里耶夫 (189)
苏联硫鉄矿焙烧炉的先进操作經驗	
..... 克里沃雪依金原作 张壮飞改写 (193)	
硫鉄矿焙烧炉的先进操作方法介紹	謝为杰整理 (197)
硫酸工厂提高机械炉强度的新的可能性	K. M. 馬林 (199)
提高焙烧炉强度的經驗	И. 克里沃雪依金 (204)
提高硫鉄矿机械焙烧炉的生产强度和降低矿渣含硫量	赵增泰整理 (206)
学习苏联先进經驗降低机械炉的矿渣含硫量	永利宁厂硫酸車間 (210)
硫鉄矿焙烧炉試烧尾砂总结	刘学明整理 (214)
硫酸自动装坛設備	吕学敏 (228)
硫酸廢泥提砷試驗	永利宁厂中央試驗室 (232)

硫酸濃縮鍋修補經驗	大連化工厂硫酸車間 (236)
濃縮硫酸大鍋材質成分的腐蝕試驗	大連化学厂中央試驗室 (238)
接触法硫酸中砷含量降低試驗	鍾倫姜整理 (255)
防止硫精砂氧化自燃的初步試驗	吳云楚 (259)
触媒操作期限的快速測定法	虞和錫譯 (265)
介紹苏联的硫鉄矿标准分析法	楊立民 (266)
硫磺中砷的容量測定法	王明璇、林希文 (271)
关于废钒触媒的复活利用問題	李敦化、曾宪富、李璇琚 (273)
硫酸浓度的自动調節	A. B. 斯米尔諾娃 (283)
往焙烧炉中加浮选硫鉄矿的自动調節法	A. Φ. 安德烈夫等 (284)

目 录

在现代基本化学工业中硫酸生产的发展情况	
..... 苏联专家B.Π.安德罗諾夫 (3)	
关于硫酸生产中的几个問題	苏联专家齐連西科夫 (23)
提高硫酸車間生产能力的經驗	B. T. 华西里也夫 (37)
接触法硫酸車間塔噴洒裝置的改进	B. B. 西尼亚夫斯基 (39)
接触法硫酸生产过程强化的理論基础	Г. К. 波列斯科夫教授 (43)
接触法硫酸的尾气回收	余心士整理 (58)
提高塔式硫酸生产强度和降低硝酸消耗量的經驗	費家法 (67)
塔式硫酸生产中降低硝酸消耗量的主要措施	K. M. 馬林 (82)
大連化工厂五塔式硫酸系統測定总结报告	
..... 基本化学工业設計院硫酸科 (88)	
塔式硫酸系統尾气的净化	H. III. 沙費烏林、M. И. 奥列溫斯基 (134)
塔式硫酸制造中鋼管淋洒式冷却器的使用情况	某厂第七車間 (144)
塔式硫酸生产条件下鋼鉄的腐蝕现象	E. И. 李特溫諾娃等 (152)
鋼制設備在塔式硫酸蒸气及冷凝液中的腐蝕	E. И. 李特溫諾娃等 (159)
塔式硫酸制造中鉄冷却器的鈍化工作	严务本、林庆元 (162)
浮选磁硫鉄矿的沸騰焙烧	永利宁厂中央試驗室 (168)
砷黄鉄矿的焙烧	彭望振摘譯 (188)
部分硫鉄矿呈悬浮状态而燃烧的BX3型焙烧炉	B. T. 华西里耶夫 (189)
苏联硫鉄矿焙烧炉的先进操作經驗	
..... 克里沃雪依金原作 张壮飞改写 (193)	
硫鉄矿焙烧炉的先进操作方法介紹	謝为杰整理 (197)
硫酸工厂提高机械炉强度的新的可能性	K. M. 馬林 (199)
提高焙烧炉强度的經驗	И. 克里沃雪依金 (204)
提高硫鉄矿机械焙烧炉的生产强度和降低矿渣含硫量	赵增泰整理 (206)
学习苏联先进經驗降低机械炉的矿渣含硫量	永利宁厂硫酸車間 (210)
硫鉄矿焙烧炉試烧尾砂总结	刘学明整理 (214)
硫酸自动装坛設備	吕学敏 (228)
硫酸廢泥提碲試驗	永利宁厂中央試驗室 (232)

硫酸濃縮鍋修補經驗	大連化工厂硫酸車間 (236)
濃縮硫酸大鍋材質成分的腐蝕試驗	大連化学厂中央試驗室 (238)
接触法硫酸中砷含量降低試驗	鍾倫姜整理 (255)
防止硫精砂氧化自燃的初步試驗	吳云楚 (259)
触媒操作期限的快速測定法	虞和錫譯 (265)
介紹苏联的硫鉄矿标准分析法	楊立民 (266)
硫磺中砷的容量測定法	王明璇、林希文 (271)
关于废钒触媒的复活利用問題	李敦化、曾宪富、李璇琚 (273)
硫酸浓度的自动調節	A. B. 斯米尔諾娃 (283)
往焙烧炉中加浮选硫鉄矿的自动調節法	A. Ф. 安德烈夫等 (284)

在現代基本化学工业中硫酸生产的發展情况

苏联專家 B.П. 安德羅諾夫

硫酸在国民經济中的意义

硫酸在現今国民經济中的作用非常重要。硫酸主要用于制造无机肥料(其中主要的是生产磷肥)。制造肥料所用硫酸的浓度多半为76%。大量的硫酸还用于石油工业、金属加工工业,用以制造炸藥、染料和葯剂;此外巨量硫酸尚用于人造纖維和浓硝酸的生产,为此,还需要生产浓硫酸(砒油、发烟硫酸及三氧化硫)。

国民經济中所使用的76%的稀硫酸,主要是用塔式法制造的,而浓硫酸則用接触法制造。最近几年来研究出一种方法:即在接触法制酸設備中利用洗滌酸直接获得76%的硫酸。由于硫酸用途不同,因此有数种产品,即:工业用硫酸、蓄電池用硫酸和試剂用硫酸。

工业用硫酸可分为:塔式酸(硫酸含量不应低于75%),砒油(硫酸含量約92.5%),发烟硫酸(含18.5~65.0%游离三氧化硫)及蓄電池用硫酸(含92~94%硫酸)。

用接触法制备的各种硫酸是最純的酸。而塔式酸由于含有氮的氧化物和矿渣,純度較差。

在純度方面,要求最严格的是蓄電池用和試剂用硫酸。蓄電池用硫酸不应含有錳、鉄、砷、氯以及氮氧化物。試剂用硫酸通常分为三类:純硫酸、分析用硫酸及化学純硫酸,它們含硫酸一水化物92~94%。而在白金或石英設備中可制得特別純的試剂硫酸。

在苏联,已建立了强大的硫酸工业,它完全能滿足苏联国民經济逐年增长的需要。为了滿足这些需要,不仅依靠建立新的工厂,并且还要以不断改进生产方法来保証。

在技术方面,苏联的硫酸工业在世界上是居首位的。

原料資源及其对硫酸工业发展的影响

现有含硫原料的来源(见图1), 不仅决定着现阶段硫酸工业的发展能力, 甚至也决定着将采用哪一种方法作为发展硫酸生产的方向。另一方面, 国民經济要求一定品种的硫酸, 所以我們就必须发展一定的生产硫酸的方法。

天然硫鉄矿

含硫原料的主要来源, 是块状或粉状的天然硫鉄矿。

其次, 天然含硫銅矿、含硫鋅矿、含硫鎳矿也是很有价值的原料。焙烧这些含硫矿石所得的二氧化硫气体, 可用以生产硫酸。

属于天然含硫原料的还有采煤过程中选出来的含硫煤和磁硫鉄矿。

上述所有天然含硫矿石, 在机械炉中焙烧(制取二氧化硫)之前, 均需进行粉碎(天然細散状磁硫鉄矿除外)。

浮选硫鉄矿

随着有色金属工业和貧矿浮选作业的发展, 硫酸工业可以得到大量的浮选尾砂或精选矿。这些物料是細分散度的含硫原料, 可以用于硫酸工业的生产。

浮选尾砂和精选矿是原料的主要来源。因其极为細小, 所以較硫鉄矿燃烧得更快, 借此可以提高炉中焙烧的强度。焙烧浮选含硫原料的最好方法, 就是在特制的粉矿炉中使成悬浮状态而燃烧, 以求尽量利用該原料中所含的硫磺。浮选原料也可以在机械炉中以任何比例同粉碎的天然矿石混合燃烧, 甚至于在机械炉中亦能燃烧百分之百的尾砂。由于浮选原料較粉碎的原料更易燃烧, 因而当燃烧浮选原料时, 就有可能提高机械炉的燃烧强度。

因此, 所使用的原料如果主要为浮选含硫原料时, 則可完全用粉矿炉来生产硫酸。

在机械炉和粉矿炉內焙烧硫鉄矿时, 可以肯定的說: 硫鉄矿焙烧的完全程度是由顆粒的大小来决定的。随着硫鉄矿顆粒的增大, 焙

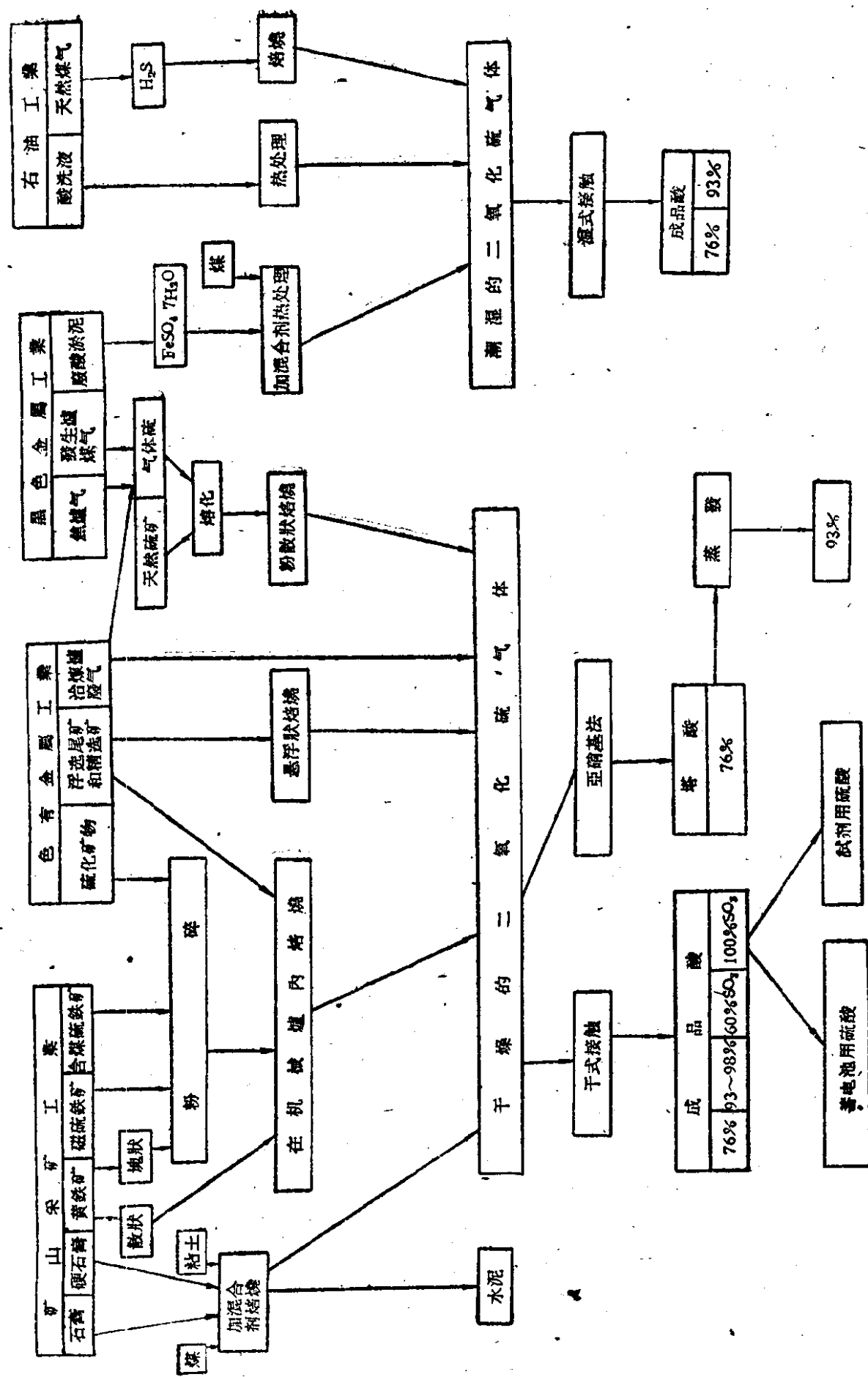


图 1 硫酸工业中原料的来源

烧后矿渣中硫的含量亦随之提高。

根据这种关系，如果将矿渣按其粒度进行分类来加以研究时，则可发现下表的情形。

粒 度 (毫米)	矿渣中硫磺含量(%)
小于 3	0.9
3—5	1.7
5—7	4.1
7—10	6.2
大于 10	15.1

研究硫铁矿氧化速度的结果证明，矿石的氧化速度与其粒度成反比。随着矿石氧化表面氧气浓度的增高，则反应速度显著加快；但氧化层温度的提高，反应速度增长得并不显著。

最适宜的燃烧温度为 900° ，如果高于 900° ，则由于原料颗粒的熔化，氧化速度将急剧下降。

随着粒度的减小，氧气更易接触颗粒，因而就保证了缩短燃烧时间。根据工业上在悬浮焙烧炉内燃烧浮选硫铁矿的经验，燃烧时间为 $4\sim 6$ 秒钟，然而与此同时，在机械炉烘上燃烧块状硫铁矿时，却需十小时左右。

在七层机械炉上焙烧硫铁矿、浮选尾砂和精选矿时，气体在各层的温度应保持下述水平：

第一层—— 750° ；第二层—— 850° ；第三层—— 870° ；

第四层—— 850° ；第五层—— 730° ；第六层—— 710° ；

第七层—— 590° 。

调节各层燃烧强度时，通常是将一次空气通往第七层，并根据需要，可往第四层送二次空气，这样送入空气的方法，对任何一种原料都是合适的，在燃烧浮选原料时，还须提高炉轴的转速。

在机械炉内焙烧硫铁矿或在粉矿炉内焙烧浮选尾砂时，要随气体带出大量的热，这些热必须从气体中去掉。自从用废热锅炉作冷却器来冷却炉气的办法被人们掌握之后，已可能得到大量的蒸气。用此方法得到的蒸气，可供邻近的生产部门使用，因为硫酸生产本身除了卫生工程方面需用少量蒸气以外，没有什么其他用途。

有色金属冶炼废气

有色金属冶炼中，除了含硫矿石在预先焙烧时所得的二氧化硫

气体以外，还可得到二氧化硫含量較低的鼓风炉气体及迴轉炉气体，这些气体(主要和浓度条件有关)也可应用于硫酸生产。

在这种情况下，有可能提高二氧化硫浓度(将3.5~4%的稀气体增浓至7~8%)，其方法是将稀气体与燃烧元素硫磺所得的气体或其他浓缩了的二氧化硫气体相混合。

硫 磺

硫磺亦可用以生产硫酸，但使用硫磺要看国家的硫磺儲量如何而定。

硫磺与硫铁矿相較，前者有不可比拟的优越性；因为使用硫磺时能减少輸送原料及矿渣的笨重工作，不需要粉碎矿石，减少仓库的管理工作，簡化气体的淨制；总之可大大簡化生产手續，并因而降低了产品成本。

除天然硫磺之外，还可利用从工业气体中所得的硫磺来制造二氧化硫气体。所謂气体硫是用两种方法得到的：第一，在还原性介质中从含硫矿石內熔炼銅时伴随而得；第二，从冶炼厂的焦炉气和发生炉气体內所含的硫化氢里得到。

从上述所有作生产硫酸用的含硫原料，均能得到干燥的二氧化硫气，其方法是在炉层上使原料呈悬浮状和飞散状进行焙烧，都不需要外加热量。

含煤硫铁矿

含煤硫铁矿在这类原料中占有特殊地位，含煤量大于5~6%时，要想100%的利用这种原料甚为困难。如果有廉价的氧气时，用来燃烧含煤硫铁矿則极为合宜，而不需要添加不含煤的硫铁矿。在这种场合，除了能得到二氧化硫气体以外，还可获得100%的二氧化碳气和一氧化碳。

石膏和硬石膏

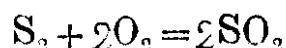
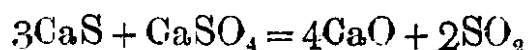
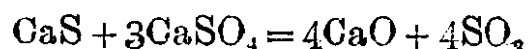
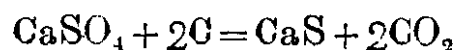
硫酸工业亦采用以石膏和硬石膏的形式而存在的硫酸鈣盐。制造硫酸可以同制造水泥联合，这是利用这种含硫原料的特点。焙烧

硫酸鈣时，須加补充原料，以保証获得水泥熟料，水泥生产中的废气即为二氧化硫气体。

使用石膏和硬石膏制造硫酸和水泥，是在德国最先实现的。工厂的生产能力为每年150,000吨浓硫酸(一水化物)和145,000吨水泥。

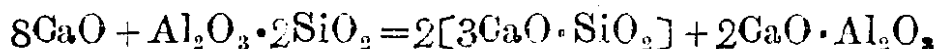
当一个国家没有足够的硫铁矿和硫磺，又没有足够的水泥制造工业时，使用硫酸鈣盐类制造硫酸和水泥是合理的。这种联合生产的組織是由許多补充条件决定的，例如在主要原料——石膏——的产区应当有为制造熟料所需要的燃料、焦炭、粘土、砂子等。除此之外，这种工厂的厂址选择也很困难，因为要考虑到必須利用所产的稀硫酸在当地制造过磷酸盐，而在这些地方磷酸盐常常又是需要从外地运来的。

在迴轉炉中制造熟料时，反应分两个步驟进行：在炉子的前一段內硫酸鈣还原成氧化鈣并放出二氧化硫气。其化学反应如下：



硫酸鈣的还原过程是吸热反应，因此必須在外部燃烧室用煤或煤气加热，使反应部分保持在1000°左右。

在炉子的后一段內于1400°下制得水泥熟料，其化学反应如下：



下一步是用熟料制造水泥，这与普通的操作过程相同。

烟 道 气

在工业上含二氧化硫的各种稀废气中，热电站的烟道气，是有着重要意义的。大都市的卫生监察机关要求清除这些烟道气中所含的二氧化硫气体。不过烟道气中二氧化硫含量很少(不超过0.3%)，直接把这种气体利用于硫酸生产中是不可能的。

从烟道气中提取二氧化硫，不仅是从卫生的观点出发，并且也为了把二氧化硫用在硫酸生产上。当烟道气和稀的气体中二氧化硫能

被利用时，烟道气的处理就会从被迫的和亏本的轉变成有利的生产了。

这样利用二氧化硫就能扩大工业中利用許多含硫煤炭的范围，同时能以当地含硫原料保証硫酸的相应生产。

从稀气体和烟道气中回收硫磺的方法现有下列几种：氨循环法，二甲苯胺法，N-二甲基苯胺法。用这些方法不仅能从稀气体和烟道气中可以得到制造硫酸用的气态二氧化硫，并能得到較硫酸更便于运输的产品——元素硫、液体二氧化硫和盐类。

用氨循环方法从稀气体和烟道气中回收二氧化硫时，所得到的副产品硫酸铵可以用于农业；同时，如果用硫酸直接同氨作用以生产硫酸，是要消耗硫酸的；用了这种方法就可以省下这一些硫酸。

近年来，在所有研究家面前摆着一个任务，就是寻找能够获得100%二氧化硫的經濟方法，以便直接用之于硫酸生产。当找到浓缩二氧化硫的經濟方法和有了廉价的氧气以后，就有可能将硫酸设备的强度提高数倍。

制造潮湿二氧化硫气体的原料

含硫原料的第二类是冶炼工业和石油工业的废物，象含硫酸铁的酸洗液、含硫酸的废酸淤泥及含硫化氢的天然石油气体等。此外，在某些生产中有含各种有机杂质的废硫酸。利用这种酸系一极重要的任务。某些场合，是直接使用这种废酸，但通常多半是将废酸分解，以制取二氧化硫气体。在这种处理方法中，用硫磺代替含碳燃料较为合理。

在对废酸淤泥或者对由酸洗液中回收的硫酸铁进行热处理时，以及燃烧天然气中回收的硫化氢时，得到被水蒸气所饱和的二氧化硫。在利用冶炼工业和石油工业所产生的含硫废物进行热处理时，如果燃烧硫磺代替煤炭以供給热量，則可以收到更好的效果。

上面所举的含硫原料来源之分类（依据所得二氧化硫，原則上分成二类）是按干的和湿的二氧化硫进行接触氧化的现存两种方法来确定的。

各种含硫原料的使用量的比例，并不是一成不变的。因为对各

种原料的掌握程度、国内矿藏的新发现、以及有废料供应制造硫酸的有关工业部门的发展等等，都会使其发生变化。

在多数国家里，迄今仍继续使用硫铁矿为制造硫酸的主要原料。但美国的情形例外，在那里，大部分硫酸都是用硫磺来制造的，这是由于美国具备巨大的硫磺矿藏，而且硫价也比较低廉的缘故。

此外，在很多国家里，有大量的硫酸是由冶炼炉废气，以及从气体清淨器中来的物质制成的。

在苏联，大部分硫酸是由硫铁矿制造的，并且普通硫铁矿正逐渐被浮选硫铁矿所代替。近年来有若干工厂使用了气体硫。炼铜厂和炼锌厂含二氧化硫较多的气体之利用，有着重大的和日益增长的意义。除了扩大冶炼工业浓气的利用之外，科学技术方面已经从事研究利用迴轉炉和反射炉内稀气的方法。

二氧化硫加工变为硫酸的现代化方法

将干燥的二氧化硫加工变成硫酸，在工业上有两种方法：接触法和亚硝基法。从各种天然硫铁矿中得到的二氧化硫，和燃烧天然硫磺所得的二氧化硫不同，前者通常含有有害的灰尘杂质，必须把这些杂质除去。此外，接触法制硫酸时，送去进行接触反应的气体中不许含有三氧化二砷和二氧化硒，他们易使触媒中毒，因而降低了气体转化为三氧化硫的效率。

接触法制造硫酸

这里所介绍的制造硫酸的接触法的流程(见图2)，是最完善而且是广泛采用的流程，所用的接触反应器的生产力很大，装有外部热交换器。用接触法制硫酸可能采用与此不同的流程，但他们之间并没有很大的原则的区别。

下面是接触法制造硫酸的基本步骤：

- (1) 气体的净化(除去矿渣)和冷却，把气体中的三氧化二砷和二氧化硒除去；
- (2) 气体的干燥；

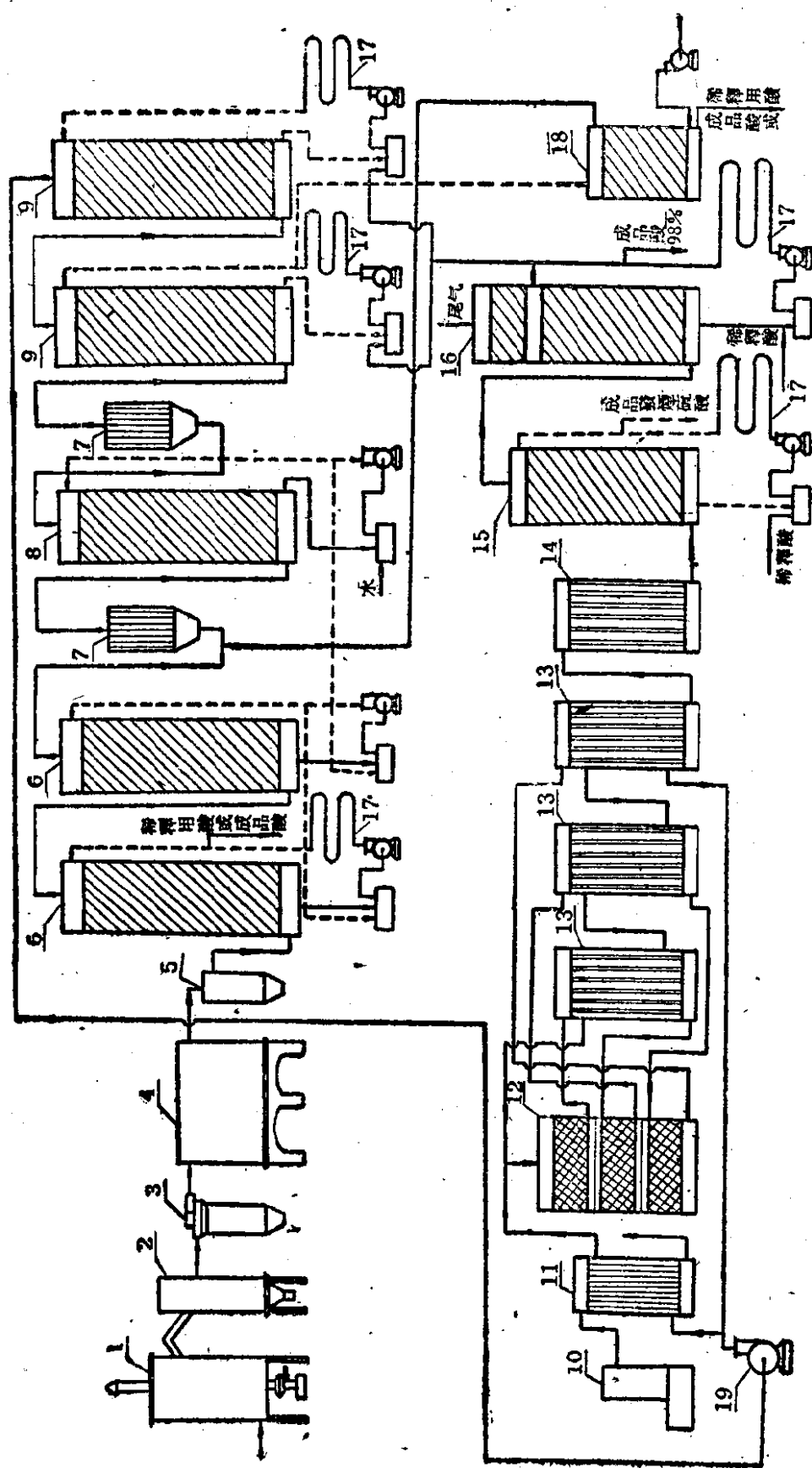


图2 接触法硫酸制造流程图

1—焙烧炉；2—烟道；3—旋风除尘器；4—电除尘器；5—集气器；6—洗涤塔；7—电除尘器；8—增湿塔；9—干燥塔；10—预热器；11—预热器；12—接触器；13—热交换器；14—SO₃冷却器；15—发烟硫酸吸收塔；16—98%硫酸吸收塔；17—成品硫酸；18—成品硫酸；19—SO₂鼓风机

(3) 二氧化硫在触媒表面进行氧化;

(4) 三氧化硫的吸收。

气体的净化和冷却

目前, 气体用两种方法除尘, 首先在各种旋风式机械除尘器内进行气体的初步净化, 然后在电滤器中除尘。

近代化的干式电滤器, 都在其气体入口处装有专门的分配板, 由于气体在沉降电极室的断面上分配良好, 所以能保证完全除去气体中的矿尘。较好的各种干式电滤器, 在操作时气体通过的速度为1.25米/秒, 即可保证净制后的气体的含尘量降低到0.2~0.1克/立方米。

机械炉出来的炉气含尘量最大为10克/立方米, 而在粉矿焙烧炉则为60克/立方米。

由于粉矿焙烧炉出来的气体含尘量较高, 所以电滤器中用干法净制气体时, 须串联二个电滤器使用。

气体的冷却通常是在两个串联的塔中进行的, 塔中有酸喷洒。

塔中喷洒不仅可用稀酸, 亦可用浓度达76%的浓酸。使用浓酸时, 同时从第一洗涤塔的淋洒循环中放出全部或部分的成品。这样作便可以用钢代替铅来制造洗涤塔, 而使设备简化; 又可防止废洗涤酸的生成。此外, 近代较完善的硫酸生产流程中, 第一洗涤塔是空的, 不装填料, 这样可防止矿尘堵塞填料。

洗涤塔中气体冷却到60° (但在特殊情况下还需增设气体冷却器), 此时所含的三氧化硫和水蒸汽生成酸雾, 此外还析出固态的三氧化二砷颗粒。

为了排除操作气体中的这些有害杂质, 须采用湿式电滤器和增湿塔。这一步净制的次数须根据所焚烧的原料中砷的含量而定。

湿式电滤器最好的结构, 是带有六棱管子和星形电极的两段式电滤器。

从洗涤酸中沉淀出来的泥渣以及湿式电滤器出来的酸, 均含有大量的砷。因此, 通常将泥渣收集起来, 分离其中的金属砷, 供给电气工业使用。