

高等学校教学用书

硫酸工学

上册

K. M. 馬林等著

高等教育出版社

81.221

064

171

高等学校教学用书

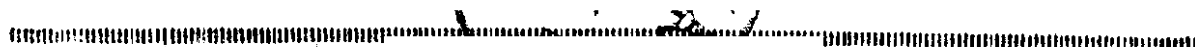


硫酸工学

上册

K. M. 馬林等著
李敦化 李偉強譯

高等教育出版社



本書系根据苏联化学書籍出版社(Госхимиздат)出版的馬林等(К. М. Малин, Н. Л. Аркин, Г. К. Боресков, М. Г. Слинько)所著“硫酸工學”(Технология серной кислоты) 1950年版譯出。原書經苏联高等教育部審定為化工學院的教本。

本書中譯本分上下兩冊出版:上冊包括第一編總論和第二編二氧化硫氣的製造;下冊包括第三編亞硝基法(即鉛室法)和第四編接觸法。附表因和上冊關係較多,故特附在上冊之後。上下兩冊各附譯名對照表。

本書原由李偉強同志譯出初稿,經李敦化同志負責整理和校訂;同時,潘大任和唐國俊同志也參加了譯稿的校對和圖表復制的工作。

本書原由商務印書館出版,自1956年7月起,改由本社出版。

硫 酸 工 學

上 冊

К. М. 馬林等著

李敦化 李偉強譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內順恩寺7號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第054號)

上海大東集成聯合印刷廠印刷 新華書店發行

統一書號 15010·158 開本 850×1168 1/32 印張 8 2/16 字數 232,000 印數 2,701—5,700

1953年9月商務初版(共印6,000冊)

1956年7月新1版 1958年9月上海第3次印刷 定價(10) 1.20

原 序

這本教科書是把 1941 年出版的“硫酸及硫工學”一書修改和增訂而成的。

在修改的時候已把大部份有關硫磺方面的敘述刪去，而僅闡明在製造硫酸過程當中，有關由硫磺直接製成二氧化硫氣體的各种問題。至於硫酸的性質和製造過程中間的物理化學原理各章，則已補充了很多新材料，這些材料都是從過去十年來登載在各種雜誌上面的文獻中摘引出來的。在敘述製造過程的各种設備和作業方法時，已把由於科學研究的進展和斯達哈諾夫工作法運用在硫酸工業生產的強力化方面所獲得的成就估計在內。

書中提供了一個概念，即硫酸的製造在作業的進一步強力化和裝置構造的改進方面，還有着其很大的可能性。有好幾章敘述了製造過程和器械設備可能改進的方向。

十五和十六兩章係由 Г. К. 波列斯可夫和 М. Г. 斯林尼科執筆。七章的第 4 和第 6 節係由 Н. Л. 阿爾金執筆。十八章的第 4 節的材料由 А. Г. 阿米林供給。四章的第 3 節(酸泵)由 В. М. 拉姆所供給，而一章的第 2 節以及附表 I—VII, X—XV 和圖 1, 2, 4, 5, 則是 Г. И. 魯欽斯基所供給。

書中所引用的資料計有：Т. И. 庫寧——亞硝基的性質；С. А. 安德列耶夫——亞硝基的結晶；А. Ф. 安德列耶夫——浮選硫鐵礦的性質及其焙燒方法；Е. М. 里亞普斯齊娜——礦渣性質，以及 С. И. 羅津克諾普關於二氧化硫濃縮的一些數據。

書中所有缺點，希望各方讀者加以批評和指正！

К. М. 馬林

1468826

上册目錄

原序

導言	1
----------	---

第一編 總論	3
--------------	---

第一章 硫酸的性質	3
-----------------	---

1. 有關硫酸及其用途的基本知識	3
2. 三氧化硫的性質	7
3. 硫酸與水及硫酸與三氧化硫溶合物的性質	10
結晶溫度	10
密度	12
比熱	13
蒸氣壓和沸點	13
生成熱、溶解熱和蒸發熱	16
粘度	19
導電率	19
4. 工業用硫酸的種類	20

第二章 硫酸的製造方法	22
-------------------	----

1. 亞硝基法	22
鉛室法	23
塔式法	24
鉛室酸和塔酸的濃縮	25
歷史的敘述	25
2. 接觸法	27

第三章 硫酸製造用原料	31
-------------------	----

1. 單體硫磺	32
性質	32
天然硫磺	34
採硫方法	34
用途	38
2. 硫鐵礦	39
普通硫鐵礦	39
浮選硫鐵礦	40
含煤硫鐵礦	42

硫鐵礦的貯藏·····	45
3. 硫酸鹽·····	48
4. 含硫工業廢物·····	50
冶金爐廢氣·····	50
煙囪發氣·····	51
硫化氫·····	51
廢酸淤泥·····	53
酸洗液·····	53
第四章 硫酸的貯藏和運輸·····	56
1. 硫酸的貯藏·····	56
2. 硫酸的運載·····	60
3. 硫酸的輸送·····	62
泵·····	62
輸酸管道·····	67
第一編參考文獻·····	69
第二編 二氧化硫氣的製造·····	71
第五章 含硫原料的預備處理·····	71
1. 硫鐵礦的毀碎·····	71
顎式壓碎機·····	72
輥筒壓碎機·····	74
旋轉篩·····	76
碎礦間的輔助設備·····	77
粒度的測定·····	80
2. 浮選硫鐵礦的乾燥·····	81
第六章 含硫原料焙燒的物理化學原理·····	88
1. 含硫原料的燃燒反應·····	88
硫鐵礦的燃燒·····	88
爐氣的成份·····	90
爐氣的容積和燃燒所需的空氣·····	95
礦渣的產量和硫的燒去率·····	95
礦渣的成份和性質·····	98
2. 含硫原料的燃燒熱和燃燒溫度·····	100
燃燒熱·····	100
硫鐵礦的着火點·····	101
硫鐵礦的理論燃燒溫度·····	102
硫鐵礦的實際燃燒溫度·····	104
3. 含硫原料的燃燒速度·····	105
硫鐵礦的熔結性·····	117
4. 硫酸鈣的分解作用·····	118

第七章 焙燒爐及其作業	120
1. 焙燒硫鐵礦用的機械爐	120
機械爐的構造	120
機械爐的作業法	129
浮選硫鐵礦和含煤硫鐵礦的焙燒特性	135
機械爐強力化的可能性	136
2. 硫鐵礦懸浮焙燒爐	139
爐的構造	139
硫鐵礦懸浮焙燒爐的作業法	143
3. 橫臥式迴轉爐	144
4. 硫鐵礦的送入和礦渣的卸出	149
硫鐵礦送入燒礦間	149
礦渣的卸下和運出	150
5. 礦渣的利用	156
有色金屬的提取	157
礦渣的燒結	158
6. 焚硫爐	161
筒式迴轉爐	161
反射爐	163
霧狀硫焚燒爐	164
用焚硫爐來焚燒硫磺	167
7. 硫酸鈣分解爐	168
8. 焙燒爐熱的利用	172
由爐軸放出熱空氣的利用	172
爐氣餘熱的利用	173
第八章 焙燒爐氣所含礦塵的清除	174
1. 焙燒爐氣中的礦塵	174
2. 爐氣的機械除塵法	175
礦塵因重力作用的沉降	176
礦塵因離心力作用的沉降	179
3. 氣體的電除塵法	184
基礎理論	184
電濾器	188
升壓整流裝置	190
第九章 二氧化硫氣的濃縮和液化	193
1. 使用液體吸收劑的循環法	195
水吸法	198
氨循環法	199
二甲苯胺法	202
2. 碱—酸法	204

3. 二氧化硫氣的液化	208
4. 濃厚二氧化硫氣和液態二氧化硫的用途	212
第二編參考文獻	213

附錄 215

I. 硫酸溶液和發烟硫酸濃度單位的對照表 (20°C)	215
II. 三氧化硫的物理性質	220
III. 硫酸溶液和發烟硫酸的結晶溫度	221
IV. 硫酸溶液和發烟硫酸的密度 (克/厘米 ³)	224
V. 硫酸溶液和發烟硫酸的比熱和熱函數	230
VI. 硫酸溶液和發烟硫酸上面的總蒸氣壓 (毫米水銀柱) ...	233
VII. 硫酸溶液和發烟硫酸在 760 毫米水銀柱壓力時的沸點	234
VIII. 水的蒸發熱	236
IX. 三氧化硫和水的混合熱	237
X. 硫酸溶液和發烟硫酸的粘度 (厘泊)	240
XI. 硫酸溶液和發烟硫酸在 18° 時的導電率	241
XII. 各種氣體在恆壓下的熱容量	241
XIII. SO ₂ 水溶液上面的 SO ₂ 和 H ₂ O 的蒸氣壓 (毫米水銀柱)	242
XIV. 液態二氧化硫的性質	243
XV. 在等分子混合物 NO+NO ₂ 中三氧化二氮的含量 (%重量)	244
XVI. 亞硝基的結晶溫度 (°C)	244
XVII. 各種填充物的特徵	245
XVIII. 二氧化硫在硫酸溶液和發烟硫酸中的溶解度 (SO ₂ 壓力, 760 毫米水銀柱)	246
譯名對照表	247

導 言

硫酸是化學工業最重要產品之一。就製造的規模言，僅造碱及氮固定工業足以比擬，而硫酸應用範圍之廣，則無疑地是居於第一位了。硫酸不僅被用為許多化學工業的原料，且廣泛地應用於國民經濟的其他部門。例如石油工業（石油的提純），機器製造業（金屬材料的酸洗），有色冶金業（銅、鋅、鈷、鎳、銀的提鍊），輕工業（人造纖維的製造，織物的漂白和印染、鞣革等），食品工業（澱粉、糖漿等製造）和農業（雜草的芟除）等，莫不需要硫酸。

在化學工業方面，硫酸用於肥料、酸類（鹽酸、磷酸、氫氟酸等）、硫酸鹽和塑膠的製造，又用以乾燥各種氣體和濃縮硝酸等等。

硫酸在十九世紀主要是用於路布蘭碱的製造。這法雖被後來發明的氨碱法所替代，但硫酸並未因此而失去其在工業上的重要性。相反地，由於各種新興工業——人造肥料、染料、炸藥等業務的發展，硫酸的需要益形增加，而其製造規模也日趨於擴展的一途。到了二十世紀，硫酸的需求就更加增大了。例如國外硫酸的生產量，在二十五年間已增加了一倍（由 1913 年的 7,253,000 噸增至 1938 年的 15,400,000 噸）之多。

帝俄時代的硫酸工業是非常落後的。在 1913 年，俄國的硫酸產量僅居世界的第十三位。

蘇聯工業化的偉大成就，保證了化學工業特別是硫酸製造業務的迅速發展。第一個五年計劃期間就已經建設了龐大的硫酸工業，任何一個新建成的硫酸工廠所出產的硫酸，都比 1913 年俄國全部硫酸工廠的產量還多。斯大林同志在總結第一個五年計劃時說過：“以前我們沒有重要的現代化學工業，而現在我們是有了”。

蘇聯的硫酸產量在衛國戰爭前已躍居世界的第四位。戰後數年來，硫酸工業繼續在勝利地按照斯大林同志 1946 年 2 月 9 日，在莫斯科市斯大林選區對選民演講詞中所擬定了的整個國民經濟計劃而發展着。

第一編 總論

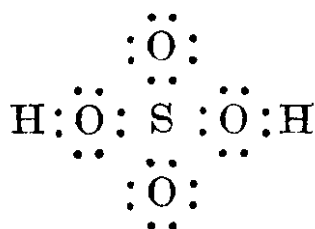
第一章 硫酸的性質

1. 有關硫酸及其用途的基本知識

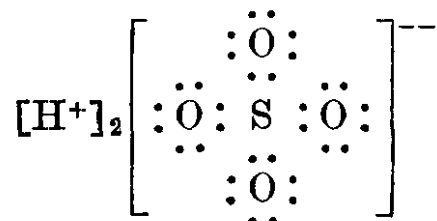
化學上稱三氧化硫和水的化合物為硫酸，它的組成可用化學式： $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 H_2SO_4 來表示。硫酸的分子量是 98.08。

在工業上硫酸是意味着三氧化硫和水的任意溶合物。其中 SO_3 對於 H_2O 的分子比率小於 1 的，就是硫酸的水溶液，而比率大於 1 的溶合物，則是三氧化硫在硫酸中的溶液，後者稱為發烟硫酸。

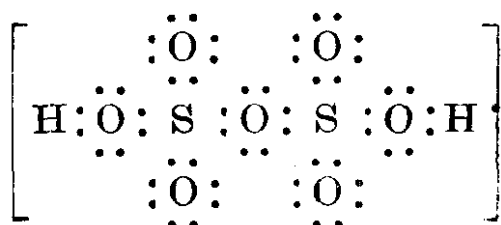
無水硫酸照它的綜合漫射光譜所顯示，係由非極性分子所構成：



硫酸的濃水溶液主要也是含有同樣的非極性分子，但稀水溶液則含極性分子：



發烟硫酸當其中 SO_3 含量不大時，含有如下式所示的分子：



隨着其中 SO_3 含量的增大，在綜合漫射光譜上便呈現 SO_3 和 S_2O_6 分子所特有的譜線。 S_2O_6 分子的含量隨溫度的上昇而遞減，而 SO_3 分子的含量則隨溫度的上昇而遞增。

硫酸水溶液的成份，是以其中所含 H_2SO_4 重量百分數來表示。發烟硫酸的成份是以其中所含游離 SO_3 （即超過 100% H_2SO_4 以外的 SO_3 ），或者是以 SO_3 總含量的百分數表出之。

設若發烟硫酸含有 $A\%$ 的游離 SO_3 ，則 100 份重的發烟硫酸中就含有 A 份重的 SO_3 和 $(100 - A)$ 份重的 H_2SO_4 。又在 $(100 - A)$ 份重的 H_2SO_4 中含有

$$\frac{(100 - A) \times 80.07}{98.08}$$

份重的固定 SO_3 。因此，發烟硫酸中 SO_3 的總含量(%)是：

$$A_{(\text{總})} = A_{(\text{游離})} + [100 - A_{(\text{游離})}] \times \frac{80.07}{98.08}$$

或
$$A_{(\text{總})} = 81.6 + 0.184 A_{(\text{游離})}$$

100 份重的發烟硫酸，加水稀釋至適符 H_2SO_4 成份為止，即得

$$100 - A_{(\text{游離})} + \frac{A_{(\text{游離})} \cdot 98.08}{80.07}$$

份重的 H_2SO_4 。下式的值，表示發烟硫酸中的 H_2SO_4 總含量(%)：

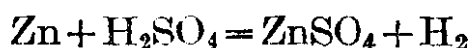
$$A_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100 + 0.225 A_{(\text{游離})}$$

在計算硫酸或發烟硫酸份量的時候，通常是把它換算成 H_2SO_4 的總量，即是把酸的實際重量乘以酸中 H_2SO_4 含量的分數，乃得該酸中 H_2SO_4 的總量。

硫酸用途的多樣性和廣泛性，首先，是和它的化學性質分不開的。硫酸是最具活動性的無機酸之一。硫酸的化學活性表現在它之為強酸所特有的各種性質上，同時也表現在它的氧化、脫水和磺化等作用上面。

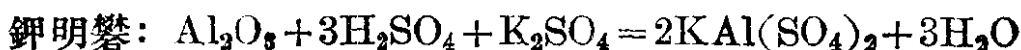
茲將硫酸用途所根據的最重要的化學反應，列舉如下：

1. 硫酸能夠直接和金屬反應，生成該金屬的硫酸鹽。例如硫酸鋅的製造，便是一個很好的例子：



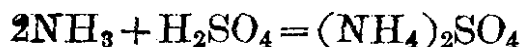
硫酸鋅可用以製造鋅鋅白。

2. 硫酸和金屬的氧化物作用時，即生成該金屬的鹽，利用這法，可製下列各種鹽類：



硫酸鐵和硫酸鋁可用作膠凝劑，硫酸銅在農業上用以防治害蟲，又可用作礦物顏料，明礬的用途是染色、鞣革、假漆的製造，製紙和淨水等。

3. 硫酸和氨或其水溶液反應時，則生成硫酸銨：



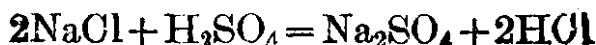
根據此反應式，可自焦爐氣中收集 NH_3 。硫酸銨廣用為肥田料。

4. 硫酸和其他酸類的鹽相作用時，能逐出較弱和較易揮發的酸，由此可以製造很多種類的酸，例如：

(a) 硫酸作用於木粉(醋酸鈣)時，可得醋酸：

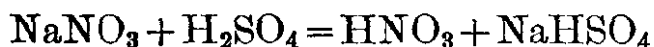


(b) 硫酸可自食鹽逐出氣態的氯化氫，此氣體經水吸收後，便成鹽酸：



從前是根據這個反應來製造純碱和鹽酸的。

(B) 硫酸和硝酸鈉作用，可製得硝酸：



從前當硝酸還未能用氨氧化法或空氮固定法製成時，就是根據這個反應來製造的。

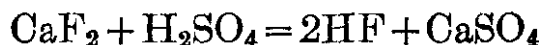
(Г) 用硫酸處理天然的磷酸鈣時可製成磷酸：



或過磷酸石灰：

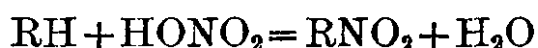


(Д) 硫酸作用於螢石時則逐出氟化氫：



氟化氫的水溶液——氫氟酸——可用以製造氟化鈉和人造冰晶石。

5. 濃硫酸對水有強烈的結合作用。這一性質廣泛應用於工業上或實驗室中，以使氣體脫水。又可用以濃縮硝酸，和硝化某些有機物（炸藥、有機染料和某些塑膠的製造）。硝化作用進行當中，氫原子係按下列方程式為硝基團所取代：



硫酸的作用在吸收硝化生成的水份，因而促使硝酸得到較充分的利用。硝化用混合酸只能使用強力硫酸（濃硫酸和發烟硫酸）。

6. 在有機製造時，係應用硫酸的下列反應：

(а) 脫水——例如製造乙醚以及酯類。就中醋酸酯類可用作假漆的溶劑。

(б) 水化——例如由乙炔製造乙醇。

(Б) 硫酸酯類的製備；這些脂類是用作表面活性物質或烷化劑。

(Г) 磺化——萘磺酸和萘酚磺酸等的製備；這些都是製造染料的中間製品，其他如涅卡爾型和磺酸型去垢劑的製造，以及石油製品的提

純等。

7. 硫酸也可用作觸媒,例如多乙二醇酯類以及已內醯胺的製備時用之。

近年來工業上也在日益廣泛地使用着無水三氧化硫。

關於硫酸在工業上的用途,也有一些漸受排擠的相反方面,主要的是:

1. 鹽酸合成製造法的成功。
2. 磷的熱和電熱昇華法的發展,使磷酸和磷肥的製造無須應用硫酸,以及磷肥可自天產磷酸鹽用熱處理法製得。
3. 使用鹽酸和硝酸於天然磷酸鹽的分解,以及硝酸鹽之用作肥料。
4. 石油製品提純上新方法的運用,這些方法是不必使用硫酸的(用氯化鋅處理汽油,和製造潤滑油時應用提取法等)。
5. 很多有機合成產品的接觸製造的發展(醋酸、酒精等),這些產品以前都是要用硫酸來製造的。

雖然如此,但硫酸的製造和用途,仍在繼續不斷的發展中。

2. 三氧化硫的性質

三氧化硫 SO_3 (或稱硫酐),有數種變型體。三氧化硫在氣態時,具有標準分子量 80.07,而它對於空氣的比重,是等於 2.8。氣態三氧化硫於 44.7° 時可液化成為無色透明的液體(α -型),其分子量仍是 80.07。但是這種液體只在 25° 以上才穩定;當溫度低過 25° 時, α -型三氧化硫就會轉變為 β -型三氧化硫,自液中析出和絲一樣閃光的石棉狀物。 β -型三氧化硫只能藉轉移方法,經由氣態才可以再變成 α -型。

固態三氧化硫共有 α -, β -, γ -和 δ -四種變型體,它們的熔點各為

16.8°, 31.5°, 62.5°和 95°。上記三氧化硫變型體，彼此的蒸氣壓均不相同，並可在適當的冷凝條件下把它們分離出來。

熔點為 16.8° 的三氧化硫變型體(α -型)於冰凍時，生成冰狀結晶，這種結晶狀態有轉變為其他較高熔點型的傾向。熔點為 31.5° 者(β -型)可為石棉狀或瓷質狀。 α -型轉變為其他各型，乃是 SO_3 聚合作用的結果。例如由於分子量檢查的結果，顯示 β -型的成分為 S_2O_6 ，而 γ -型則為 S_3O_9 。三氧化硫在長期儲藏之際，會變成具有較高熔點的變型體，這是一種脆弱的玻璃質和石蠟狀的變型體。

三氧化硫的熔點隨着它的蒸氣壓的降低而升高。 α - β - γ -各型三氧化硫在各種溫度下的蒸氣壓，見書末附錄第 II 表。液態 α -型的蒸氣壓(毫米水銀柱)和溫度(10—100°)的關係，可以下式表示之：

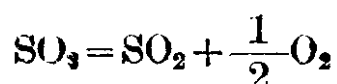
$$\lg P = 10.018 - \frac{2269}{T}$$

液態三氧化硫的沸點是 44.7°；臨界溫度是 218°；臨界壓力是 83.7 大氣壓；臨界密度 0.6335 克/厘米³。液態三氧化硫的密度(克/厘米³)和溫度(15—100°)的關係可以下式表示之：

$$D_t = 1.9862 - 0.003 t - 0.0000147 t^2$$

有關三氧化硫的密度、粘度和其他性質，在各種溫度下的數值，可參看書末附錄第 II 表。

固態三氧化硫的聚合體，於加熱時離解，成為 SO_3 分子。又當它蒸發的時候，常伴生離解作用。 SO_3 氣體受熱則分解為二氧化硫和氧：



三氧化硫的化學性質中最具特徵的，要算是它和水的特別猛烈的

化合能力,此時,除生成硫酸之外,並放出大量的熱:



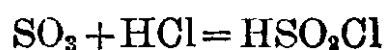
把固態或液態的三氧化硫引入水中,便起很劇烈的反應,同時發出尖銳的噝噝聲音,和濺出液體的細沫。導 SO_3 氣入空氣中,則和水蒸氣反應生成酸霧,這是由懸浮在空中的硫酸微粒子所構成的。因此三氧化硫可用作發烟劑的原料。

由於三氧化硫對水的親和力大,故它能奪去動物和植物組織中的水份,而使之焦灼。三氧化硫的氧化作用,也會促成這種反應。三氧化硫是一種強烈的氧化劑;在很多場合(和硫、磷、碳、碳化氫作用時),它會放棄 O_2 而還原為 SO_2 。各種固態三氧化硫變型體,其熔點愈高,則其化學活性也愈弱。具有最高熔點的變型體,它的特徵是其化學的惰性,和與水反應的活性較小,在空氣中不太發烟,而它的炭化作用也表現得較弱。

液態三氧化硫可和任何比例的液態二氧化硫混合,至於固態三氧化硫則雖易溶於液態二氧化硫,但並不與其化合。三氧化硫可以任何比例和硝酸混合,並生成一定的化合物。三氧化硫和氧化氮類(NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5)作用時,則生成加成物。三氧化硫又可和三氧化砷作用而生成化合物。

三氧化硫強烈地與鹼性氧化物和鹼化合而生成鹽類。

三氧化硫和氯化氫反應,而生成氯磺酸:



三氧化硫的氯磺酸溶液可用作發烟劑。

三氧化硫和氨反應,則生成固態混合物,其中含有氨基磺酸 HSO_3NH_2 和它的銨鹽,以及其他生成物(磺醯胺、亞氨基磺酸)。這些物質可用於織物的浸染、肥皂的製造、鍋垢的清除和其他工業方面。