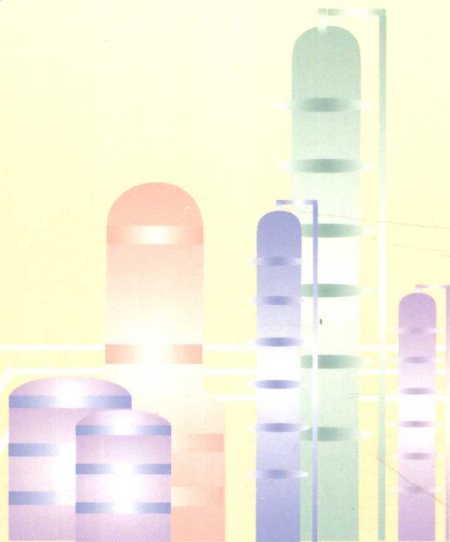




中等专业学校教材



硫酸与硝酸

上海石化工业学校 郑永铭 主编

化学工业出版社

948879

中等专业学校教材

硫酸与硝酸

上海石化工业学校

郑永铭 主编

化学工业出版社

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

硫酸与硝酸 / 郑永铭主编. — 北京: 化学工业出版社,
1998
中等专业学校教材
ISBN 7-5025-2020-1

I. 硫… II. 郑… III. ①硫酸生产-专业学校-教材②
硝酸生产-专业学校-教材 N. TQ111

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 02354 号

中等专业学校教材

硫酸与硝酸

上海石化工业学校

郑永铭 主编

责任编辑: 孙世斌 陈有华

责任校对: 陶燕华

封面设计: 季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

三河市实验小学印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7 1/8 字数 197 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—5000

ISBN 7-5025-2020-1/G · 582

定 价: 12.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

《硫酸与硝酸》是全国化工中专无机化学工艺专业的规划教材。本书是根据化学工业部人事教育司于 1995 年 12 月颁发的《化学工业部中等专业学校教材编审出版任务书》和全国化工中专教学指导委员会颁发的《硫酸与硝酸教学大纲》，由全国化工中专教学指导委员会组织编写的。

本书主要阐述硫酸与硝酸生产的基本原理、工艺条件、工艺流程、工艺计算、主要设备作用及结构等内容，并着重介绍了一些新工艺、新技术、新设备和环境保护、节能利用的发展趋向。

本书由上海石化工业学校郑永铭和兰州化工学校胡久平编写。郑永铭编写绪论、第一章至第六章，胡久平编写第七章、第八章，全书由郑永铭主编。本书由湖南化工学校贺召平主审，本溪化工学校傅新华、河南化工学校蔡庄红参加审稿工作；南宁化工学校施湛青、天津化工学校黄震对编审工作给予了指导和帮助。

本书编写工作得到兰州化工学校和上海石化工业学校领导、有关科室和人员的大力支持，谨致谢意。

编 者

一九九七年八月

目 录

绪论	1
一、硫酸与硝酸在国民经济中的作用	1
二、硫酸与硝酸工业发展概况	1
三、硫酸与硝酸的性质及对材料的要求	2
第一章 硫铁矿制取二氧化硫炉气	10
第一节 硫铁矿的焙烧	10
一、焙烧前原料的处理	10
二、焙烧基本原理	11
第二节 沸腾焙烧	14
一、沸腾焙烧的基本原理	14
二、沸腾焙烧工艺条件	17
三、沸腾焙烧流程和主要设备	18
第三节 焙烧过程的强化和工艺计算	23
一、其他焙烧方法	23
二、焙烧过程的强化	24
三、焙烧的工艺计算	26
习题	33
第二章 炉气的净化与干燥	35
第一节 炉气的净化	35
一、净化的要求和原理	35
二、净化流程和主要设备	40
第二节 炉气的干燥	48
一、炉气干燥的原理	48
二、炉气干燥的工艺条件和流程	50
习题	52
第三章 二氧化硫的催化氧化	53
第一节 二氧化硫氧化的基本原理	53

一、二氧化硫氧化反应的化学平衡	53
二、二氧化硫氧化催化剂	57
三、二氧化硫氧化的反应速度	59
第二节 二氧化硫催化氧化的工艺条件	65
一、最适宜温度	65
二、二氧化硫起始浓度	69
三、最终转化率	73
第三节 工艺流程和主要设备	74
一、对转化器的要求	74
二、外部换热型转化器	75
三、内部换热型转化器	77
四、沸腾床转化器	82
五、二氧化硫氧化工艺流程	83
习题	91
第四章 三氧化硫的吸收	93
第一节 三氧化硫的吸收	93
一、吸收的工艺条件	93
二、吸收工艺流程和主要设备	96
第二节 干燥-吸收系统物料衡算	101
习题	105
第五章 硫酸生产的综合利用和“三废”治理	106
第一节 烧渣的综合利用	106
一、铁的回收利用	106
二、回收利用有色金属	107
三、回收贵金属	109
第二节 污水及污酸治理	111
一、污水的处理方法	111
二、污酸的处理方法	113
三、从污酸泥中提取硒	113
第三节 尾气的处理和利用	115
一、氨-酸法	115
二、其他回收方法	118
第四节 热能的综合利用	118

一、热管换热的基本原理	119
二、热管换热器在硫酸生产中的应用	120
习题	123
第六章 其他含硫原料制硫酸	124
第一节 硫磺制取硫酸	124
第二节 冶炼烟气制硫酸	128
第三节 用石膏制硫酸	129
习题	131
第七章 稀硝酸生产	133
第一节 氨的催化氧化	133
一、氨催化氧化原理	133
二、氨催化氧化催化剂	135
三、氨催化氧化工艺条件	139
四、氨催化氧化工艺流程和主要设备	145
五、氨催化氧化炉工艺计算	150
第二节 一氧化氮的氧化	154
一、一氧化氮氧化反应的化学平衡	155
二、一氧化氮氧化反应速度	156
三、一氧化氮氧化的工艺条件和流程	160
第三节 氮氧化物的吸收	163
一、吸收反应的化学平衡	164
二、氮氧化物的吸收反应机理	171
三、氮氧化物吸收工艺条件的选择	172
四、吸收工艺流程和主要设备	175
第四节 硝酸尾气的处理	180
一、溶液吸收法	180
二、固体吸附法	181
三、催化还原法	181
第五节 稀硝酸生产的总流程	183
一、常压法稀硝酸生产流程	184
二、全加压法稀硝酸生产流程	185
三、综合法稀硝酸生产流程	187
四、常压法、全加压法和综合法的比较	189

五、稀硝酸生产技术发展动向	191
习题	195
第八章 浓硝酸生产	196
第一节 从稀硝酸浓缩制浓硝酸	196
一、稀硝酸的浓缩	196
二、硝酸镁法与硫酸法的比较	207
第二节 直接合成法制浓硝酸	208
一、制造浓硝酸的生产过程	208
二、直接合成浓硝酸的工艺流程	212
第三节 超共沸酸精馏制取浓硝酸	215
习题	216
参考文献	216

绪 论

一、硫酸与硝酸在国民经济中的作用

硫酸是化学工业中重要的产品之一。它不仅是化学工业许多产品的原料,而且还广泛应用于其他各个工业部门。化肥生产中某些磷肥、氮肥和多元复合肥料,都需用大量的硫酸。硫酸用于生产多种无机盐、无机酸、有机酸、化学纤维、塑料、农药、医药、颜料、染料及中间体等,它还是重要的化学试剂。在石油炼制、冶金工业、国防、能源、材料科学和空间科学中,硫酸用作洗涤剂、制造炸药、提取铀、生产钛合金的原料二氧化钛、合成高能燃料等。1949年以前我国硫酸工业发展很慢。1942年产量为180kt,1949年为300kt。1949年以后,硫酸工业得到迅速发展,1979年为6998kt,居世界第三位。1995年为17410kt,居世界第二位。近年来我国硫酸产量见表0-1。

表 0-1 我国硫酸产量

年份	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1990	1994	1995	1996
产量/kt	8174	8695	8170	6790	7510	9620	11110	11786	14947	17410	17570

硝酸也是化学工业中重要的产品之一,化肥生产中大量使用硝酸来制造硝酸铵、硝酸钾、硝酸钙等,也用于生产硝酸磷肥和氮磷钾复合肥料。浓硝酸则广泛用于有机化学工业,是生产三硝基甲苯(TNT)、苦味酸、硝化甘油、硝化纤维和雷汞的原料。浓硝酸和一些有机化合物反应生成的产品或半成品,则是有机化工重要的原料,如硝酸将苯硝化并经还原可制得苯胺,苯在硝酸作用下可转变为邻苯二甲酸,苯胺、邻苯二甲酸的酸酐在染料生产中都是不可缺少的中间体。此外,医药、塑料、有色金属冶炼、国防和原子能等方面也都需用硝酸。

二、硫酸与硝酸工业发展概况

世界上接触法硫酸生产装置始建于19世纪末和20世纪初,并采

用钒催化剂,到20世纪60年代,钒催化剂得到较广泛应用。50年代初,前联邦德国和美国同时开发了硫铁矿沸腾焙烧技术。1964年前联邦德国的一家公司开始应用两次转化工艺,70年代初又建成年产500kt 硫磺制酸装置和年产360kt 硫铁矿制酸装置。90年代初,加拿大的一家公司采用美国孟山都技术,建成日产2900kt 冶炼烟气大型制酸装置。近年来,国外还出现了三转三吸工艺和加压法转化流程。催化剂开发方面力求活性高、起燃温度低、抗毒性能好、寿命长。在低热能回收利用、低浓度 SO_2 烟气回收等方面也有所探索。

我国于1934年建成第一座接触法硫酸装置,但当时硫酸工业基础相当薄弱。1949年以后,我国硫酸工业发生巨大的变化,不仅产量增加,生产技术也有很大的提高。1966年试验成功两转两吸工艺,1980年又试验成功沸腾转化工艺。1978年在江西建成第一套年产367kt 冶炼烟气制酸大型装置。适合于 SO_2 浓度较低的冶炼烟气非稳态转化工艺也在90年代初应用于工业生产。其他如磷石膏制硫酸联产水泥,新型催化剂开发等均有一定的进展。

最早制造硝酸是用浓硫酸分解硝石(NaNO_3)而得,但因原料来源所限未能广泛采用。20世纪初开始用电弧法固定空气中的氮气和氧气,在电弧的作用下,使氮气和氧气直接化合成一氧化氮,再进一步加工制成硝酸。此法耗电量大,所得硝酸浓度较低,后被氨催化氧化制硝酸方法所代替。目前世界各国稀硝酸生产均采用氨催化氧化法,而且生产规模日趋扩大,国外个别机组生产能力达2000t/d,我国生产规模最大的装置已达1800t/d。目前美国采用全压法流程,而欧洲国家则多采用综合法流程。

三、硫酸与硝酸的性质及对材料的要求

(一) 硫酸的性质

纯硫酸是一种无色透明的油状液体,相对密度为1.8269,几乎比水重一倍。工业上惯称的硫酸是指三氧化硫和水以一定的比例溶合的溶液,而发烟硫酸是其中 SO_3 和 H_2O 摩尔比大于1的溶液。由于发烟硫酸在常温下能放出游离的 SO_3 ,与空气中的水蒸气结合形成白色的烟雾,故称发烟硫酸。

硫酸浓度通常是以所含 H_2SO_4 质量分数表示，发烟硫酸浓度是以所含游离 SO_3 或总的 SO_3 质量分数表示。常见硫酸的组成见表 0-2。

表 0-2 硫酸的组成

名 称	$\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比)	H_2SO_4 % (质量)	SO_3 含量/% (质量)	
			游 离	总 的
92%硫酸	0.680	92.00		75.10
98%硫酸	0.903	98.00		80.00
无水硫酸	1.000	100.00		81.63
20%发烟硫酸	1.300	104.50	20	85.30
65%发烟硫酸	3.290	114.62	65	93.57

1. 结晶温度 硫酸的结晶温度随着它所含 SO_3 量的不同而有很大的变化，两者之间的关系如图 0-1 所示。

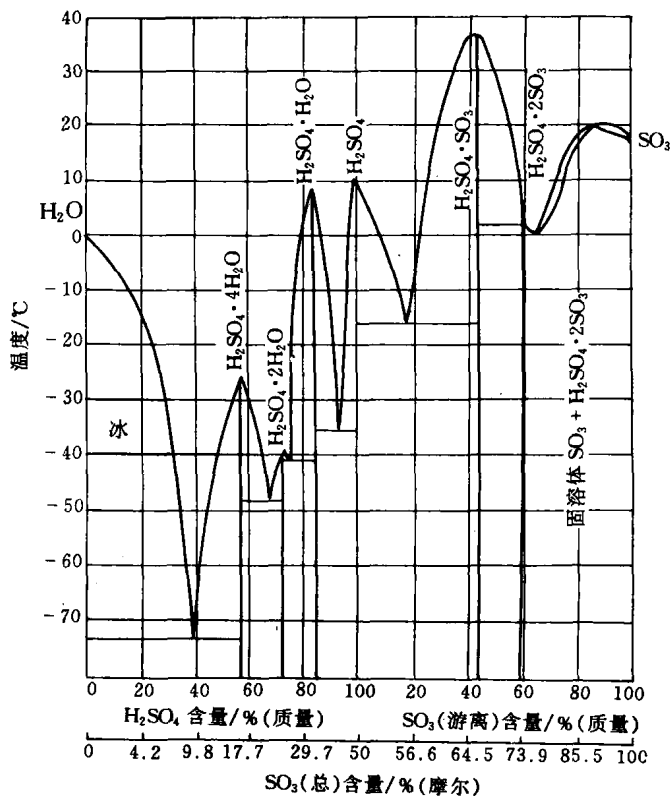


图 0-1 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系结晶图

2. 硫酸的密度 硫酸和发烟硫酸的密度如图 0-2 所示。由图 0-2 可以看出, 硫酸水溶液的密度随硫酸含量增加而增大, 于 98.3% 时达到最大值, 继续增加硫酸含量其密度反而下降。发烟硫酸的密度也随着其中游离 SO_3 含量的增加而增大。

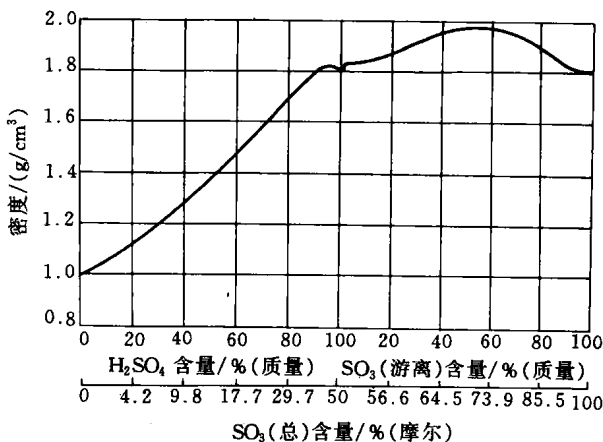


图 0-2 硫酸和发烟硫酸在 40°C 时的密度

3. 沸点及蒸汽组成 硫酸和发烟硫酸的沸点如图 0-3 所示。由图可知, 常压下硫酸水溶液的沸点, 随硫酸浓度的增加而升高, 浓度达到 98.3% 时沸点最高 (336.6°C), 浓度再增加沸点反而下降, 100% 时沸点为 296.2°C。发烟硫酸的沸点则随游离 SO_3 的增加而下降, 直到 44.7°C (液体 SO_3 的沸点) 为止。

硫酸浓度在 70% 以下加热沸腾时, 它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 H_2SO_4 的含量随溶液中 H_2SO_4 的浓度增加而增加。当酸浓度达到 98.3% 时, 气、液两相组成相同, 即 98.3% 硫酸是一个恒沸混合物。图 0-3 中两条曲线交于 M 点, 称恒沸点, 其组成在蒸馏时不改变。稀硫酸浓缩时, 浓度最高只能达到 98.3%。当加热发烟硫酸和 98.3% 以上的硫酸水溶液时, 溶液的最终浓度也是 98.3%, 气相中同时存在 SO_3 和 H_2SO_4 。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

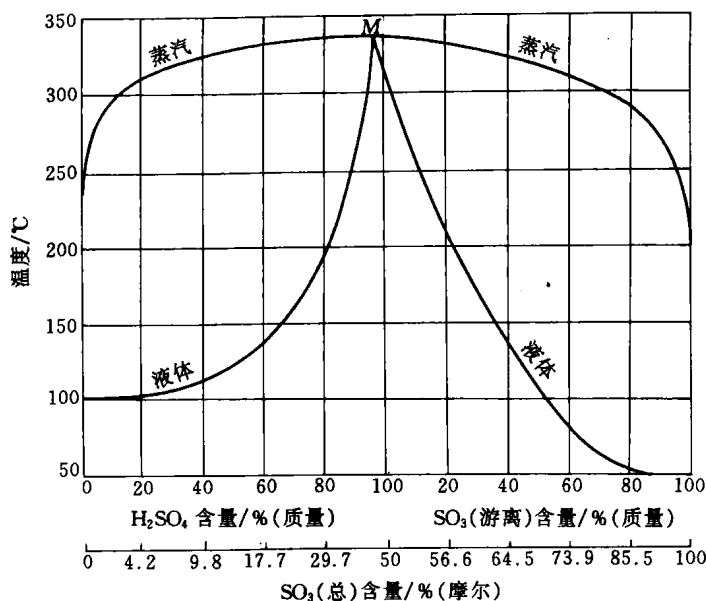


图 0-3 硫酸和发烟硫酸的沸点

H_2SO_4 蒸气的分解随温度的提高而增大。

4. 硫酸的粘度 一般说来硫酸和发烟硫酸的粘度, 随其浓度的增加而增大。与温度的关系则随温度下降而增大。

(二) 硫酸对材料的要求

硫酸具有强烈的腐蚀性, 它对金属的腐蚀与其浓度、温度有关, 故硫酸生产设备的选材十分重要, 要综合考虑材料的耐腐蚀性、机械强度、加工难度, 以及价格等因素。常用的耐酸材料有金属材料和非金属材料两类。

1. 金属材料 常用的耐酸金属材料有钢、铅、铸铁和高硅铁, 以及铬钼镍合金钢等。

(1) 钢和铸铁 一般情况下, 钢和铁容易被稀硫酸腐蚀。而钢和铁与冷浓硫酸、发烟硫酸接触时, 在钢或铸铁表面生成坚固的硫酸盐和氧化铁保护膜, 使金属表面不再受腐蚀。在 40°C 以下, 对于浓度为

72%~78%和90%~100%的硫酸,钢和铸铁的耐腐蚀性都较好。温度较高时,铸铁比钢更耐腐蚀,故可用铸铁制造浓硫酸的冷却器、贮槽、管道、泵和阀门等。当发烟硫酸中游离 SO_3 高于25%时,会引起铸铁脱碳而发生晶间腐蚀作用,所以发烟硫酸的冷却器、管道等不能用铸铁而用钢来制造。

(2) 高硅铁和不锈钢 含硅量为14.5%~16.5%的高硅铁具有很好的耐腐蚀性。它可以耐浓度为10%~100%、温度由常温到沸腾的硫酸腐蚀,其原因是由于金属表面形成 SiO_2 保护膜。故它广泛用于制造酸泵的叶轮、管道和喷酸器等,但其性质特别脆,硬度大,使加工困难。当温度急剧变化时易发生破裂。因此使用高硅铁设备时必须注意维护。另外,炉气中的氟化物溶解于硫酸生成氢氟酸,而氢氟酸则可破坏 SiO_2 保护膜使高硅铁受腐蚀,造成高硅铁的使用范围变小。

18—8 合金钢和 K 合金因耐腐蚀性好为硫酸厂常用。但 18—8 合金钢耐浓硫酸腐蚀性比碳钢差,耐稀硫酸腐蚀性不如铅好。K 合金为高镍铬钼合金钢,它含 Ni 20%、Cr 24%、Mo 29%,对各种浓度硫酸的耐腐蚀性均很强,但价格昂贵,故仅用于制造酸泵和鼓风机的叶轮、轴等。

近年来,国外一些硫酸厂部分设备采用的新型耐腐蚀合金钢含镍、铬、钼量都较多。我国研制成功的铬锰氮合金钢 A4、A7,因其耐腐蚀性强,并具有高强度、高硬度及良好的铸造性能,完全可代替 K 合金。

(3) 铅 铅在硫酸生产中是使用较早、较广泛的优质耐腐蚀材料。铅对稀硫酸是很稳定的,因铅和稀硫酸作用生成一层稳定的 PbSO_4 保护膜。但在浓硫酸和发烟硫酸中, PbSO_4 保护膜被溶解,故铅只适用于制造稀硫酸(浓度80%以下)的设备。温度对 PbSO_4 保护膜的稳定性也有影响,在稀硫酸中,如温度超过 85°C 时, PbSO_4 保护膜即被破坏。此外,铅中如含有 Cu、Te 等元素,则铅的耐腐蚀性增强。如铅中含有 Zn、Bi、Sb、Sn 等元素,则铅的耐腐蚀性减弱。

铅的熔点较低(327°C),实际上在 150°C 左右就开始软化,故一般用于 150°C 以下的温度范围。铅比较柔软,机械强度差,加入少量 Sb 则称为硬铅,机械强度可增大,但耐腐蚀性减弱。

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、耐酸陶瓷等。

耐酸胶泥由粘合剂、填充物、凝固和硬化加速剂三种主要组分配制而成。水玻璃为常用的粘合剂；填充物为硅酸盐类材料，一般用含氧化硅较高的石英砂、辉绿岩粉等；凝固和硬化加速剂通常用氟硅酸钠。耐酸胶泥主要用于衬砌设备时作粘接剂。

耐酸混凝土是在耐酸胶泥的配比基础上，加入大颗粒的耐酸填料（如石英块或碎瓷砖等）而成。它主要用于整体捣制作为设备的衬里。耐酸胶泥和耐酸混凝土几乎在任何温度下，对任何浓度的酸性气体和液体都是相当稳定的。

耐酸陶瓷广泛用于制造酸罐、瓷砖、瓷环等，优点是耐腐蚀性好，价格便宜；缺点是性脆，在骤热骤冷时易破碎，故冷凝塔不宜用瓷砖作为衬里。

天然耐腐蚀材料也较广泛应用于硫酸生产中，如花岗岩、中长石、石英石及高岭土等，它们可直接制成耐酸设备或设备衬里，也可用作耐酸地面和耐酸泵基础等。

一种叫氮化硅的新材料，已在国内外得到应用，这种材料耐高温，并能耐大多数酸类的腐蚀。我国用这种材料制作泵的端面密封和阀门等，耐酸腐蚀性能均良好。

(2) 耐酸有机材料 聚氯乙烯、聚氟乙烯、酚醛树脂等均为常用的耐酸有机材料。

聚氯乙烯在硫酸生产中使用较广且用量较大，它对95%以下的硫酸稳定，而且可机械加工，成型方便。可用于制造容器、阀门、管道、管件、泵、鼓风机、贮槽以及设备衬里等。

聚四氟乙烯化学稳定性很高，能长期耐各种浓度的酸、碱或强氧化剂的腐蚀。还具有很好的耐冷、耐热及抗老化性能，它可以在-180~250℃的温度范围内使用较长时间。其缺点是机械强度较低，刚性差，且在加热后不能呈流动状态，粘度大而加工困难。聚三氟乙烯与聚四氟乙烯相似，但化学稳定性不如聚四氟乙烯。

酚醛树脂对稀硫酸十分稳定，但耐高温性差。一种石棉酚醛塑料可代替不锈钢、紫铜、铝等金属，用于制造反应器、贮槽、塔、泵和管件等。

玻璃钢以合成树脂为粘接剂，以玻璃纤维为增强材料制成。它强度高、耐腐蚀性强，可广泛用作防腐蚀材料。

(三) 硝酸的性质

纯硝酸是无色液体，带有刺鼻的窒息性气味，相对密度 1.51。它极不稳定，一旦受热和见光就会分解出二氧化氮（红棕色）而溶于硝酸，所以工业用的硝酸多呈黄色。溶有多量二氧化氮的纯硝酸呈棕红色，称为发烟硝酸。硝酸易溶于任何数量的水，溶于水时放出热量。

硝酸的沸点为 86°C ，硝酸水溶液的沸点随 HNO_3 含量的增加而增加，当 HNO_3 的浓度为 68.4% 时，其沸点达到最高为 121.9°C ，然后又重新降低。含 68.4% HNO_3 的硝酸水溶液为恒沸混合物，即蒸气中 HNO_3 含量与液体中 HNO_3 含量相同。因此如将稀硝酸蒸馏时，所得硝酸浓度最高为 68.4%。工业上只有在用含 42% 以下的硝酸来制得含 59%~63% 的硝酸时，才用直接蒸馏法。

硝酸是强酸之一，能溶解很多金属。硝酸是强氧化剂，除金、铂、铑、钽、铌外，可将所有金属氧化，当硝酸氧化其他物质时，便放出部分氧，硝酸本身即分解放出氮氧化物。硝酸的腐蚀强度与其浓度、温度有关。

(四) 硝酸对材料的要求

硝酸对金属材料有强烈的腐蚀性，硝酸生产中有时需高温高压操作，故对生产中所采用的材料在耐腐蚀性能上应有特殊的要求。常用的耐腐蚀材料有金属材料和非金属材料。

1. 金属材料 硝酸生产中常用的金属材料有碳钢、铸铁、高硅铁、铝和铬镍钢等。

(1) 碳钢和铸铁 硝酸浓度为 30% 时，对碳钢和铸铁的腐蚀速度最快，浓度再高则腐蚀速度逐渐降低，当浓度大于 50% 时，由于金属表面“钝化”，腐蚀速度显著下降。在实际生产中，浓度大于 50% 的硝酸虽能“钝化”，但因金属表面难免不洁，仍可产生腐蚀，故生产浓硝酸一般不用碳钢或铸铁设备。碳钢或铸铁在含有少量硫酸的硝酸中的

稳定性要比在纯硝酸中高，所以在稀硝酸浓缩中广泛采用碳钢和铸铁制造的泵和贮罐。

(2) 高硅铁 它同样可以对任何浓度、任何温度（直到沸点）的硝酸具有极好的耐腐蚀性。硝酸生产中高硅铁制成的脱硝塔、漂白塔、泵等已被广泛使用。

(3) 铝 铝的表面有一层不溶性的氧化铝形成坚牢的保护膜，使之在某些介质中比较稳定。铝适用于 10% 以下的硝酸和 65% 以上的硝酸（均为常温下），浓硝酸一般对铝不发生作用，但沸腾时会发生作用。铝制设备的最高操作温度不得超过 200℃。

直接合成浓硝酸生产中大部分设备可用铝制作，如高压反应器、四氧化二氮冷凝器和浓硝酸贮槽等。铝的纯度愈高，耐腐蚀性愈强。

(4) 铬镍钢 它也称为 18—8 合金钢，是用途最广泛的一种不锈钢，含 Ni 8%~11%、Cr 17%~19%。这种钢在焊接时由于温度的影响，碳化铬易在晶粒边界上析出而造成晶间腐蚀。使用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢则可避免上述现象。

铬镍钢对浓度 $\leq 95\%$ ，温度低于 70℃ 的硝酸是很好的耐腐蚀材料，它是硝酸生产中制造设备、管道、管件等的主要材料。

2. 非金属材料

(1) 无机材料 无机硅酸盐材料，其二氧化硅含量愈高，耐腐蚀性能愈好。硝酸生产中常用辉绿岩铸石、玻璃、陶瓷等，如可用水玻璃辉绿岩胶泥衬耐酸砖、辉绿岩胶泥勾缝制作硝酸吸收塔。硝酸镁法的硝酸浓缩塔则采用碳钢作外壳衬水玻璃辉绿岩粉耐酸混凝土，可节省大量不锈钢（仅塔底、塔顶、管口凸台处用 18—8 合金钢）。化工搪瓷、化工陶瓷可用于硝酸生产中制作某些设备和管道。

(2) 有机材料 硝酸生产中使用较多的有机材料是硬聚氯乙烯塑料，它便于机械加工，焊接性能也很好。这种塑料可代替不锈钢等贵重材料，用于制作硝酸尾气排气筒。常压下的稀硝酸吸收塔，浓度 45%~60% 的硝酸贮槽和管道等。