

目 录

第一章 总論	1
1-1. 硫酸工业在国民經济中的地位与发展史	1
1-2. 硫酸的性质	2
1-3. 工业用硫酸的品种	6
1-4. 制造硫酸的原料	7
第二章 二氧化硫的制造	9
2-1. 用硫铁矿制取二氧化硫	9
1. 硫铁矿燃烧反应及其速度	9
2. 炉气組成与矿渣产量	11
2-2. 焙燒炉的構造及其操作	12
1. 机械炉	12
2. 沸騰炉	15
2-3. 其他原料制取二氧化硫	16
1. 用单体硫制取二氧化硫	16
2. 用石膏制取二氧化硫	18
3. 自廢气中濃縮制取二氧化硫	19
2-4. 二氧化硫的淨化	20
1. 机械除尘	20
2. 电除尘	20
第三章 硝化法制造硫酸	21
3-1. 鉛室法制取硫酸	22

3-2. 鉛室法制酸的操作.....	24
3-3. 塔式法制造硫酸.....	27
3-4. 硫酸的濃縮.....	32
第四章 接触法制造硫酸	34
4-1. 二氧化硫的接触氧化.....	35
4-2. 三氧化硫的吸收.....	38
4-3. 廢气的利用.....	39

第一章 总論

1-1. 硫酸工业在国民經济中的地位与发展史

硫酸是化学工业重要产品之一,它应用范围之广,居化学产品第一位。因此一个国家硫酸的产量,往往可以反映整个国家工业发展的程度。諸如制造炸药、肥料、塑料、酸类、染料、人造纖維、酯类、精炼石油、提炼金属、鞣革、漂染等都需要大量硫酸。随着国民經济的发展,科学技术的不断提高,硫酸工业的日益扩大,全世界硫酸的产量就与日俱增,1900年为420万吨,1937年为1800万吨,1953年为3000万吨,1957年为4000万吨左右。

硫酸最初是干餾綠矾(硫酸铁)而制得,故至今商品硫酸仍沿用矾油的名称。硫酸制造方法有硝化法与接触法二种。硝化法始創于1666年,当时系加硝石于燃着硫黄中而制得。1746年第一个鉛室法制酸工厂建立,1827年給呂薩克氏(Gay Lussac)建議于鉛室后加一吸硝塔吸收廢气中的氧化氮,1859年古老华氏(Glover)又建議于鉛室前添一脫硝塔,以除去由吸硝塔送来的含硝硫酸中的氧化氮,至此鉛室系的典型流程始告完成。后来,由于发现脫硝塔不仅具有脫硝作用,同时还有生酸作用,而且其生酸作用远較鉛室迅速,因此由鉛室法制酸,发展为塔式法制酸。接触法制酸始創于1898年。十九世紀末,由于人造染料之兴起,发烟硫酸的需要量急增,于是促使接触法制酸之迅速发展。

展。廿世紀三十年代, 钒触媒的采用, 更奠定了接触法制硫酸的发展基础。

俄国鉛室法制硫酸始于 1805 年, 接触法制酸始于腓铁卢化学工厂。十月革命后, 苏联的硫酸工业得到了空前发展, 苏联科学家在含硫原料的焙燒, 触媒的制造等研究, 都有卓越成就。

我国硫酸的制造始創于清末上海制造局及汉阳兵工厂的硫酸工厂, 繼之为上海江苏葯水厂, 随后有梧州硫酸厂 (1928 年)、上海开成制酸公司 (1931 年)、唐山得利 (1930 年) 及天津利中公司 (1933 年) 等。以上均采用鉛室法制酸。至于采用接触法制酸有广东省营硫酸厂 (1933 年)、巩县兵工厂附属硫酸厂 (1934 年)、永利化学公司永利宁厂 (1935 年)。日本侵占东北时期在大連、本溪、鞍山、撫順、葫芦島等也設有硫酸厂。但在解放前, 我国的硫酸工业, 正如其他工业一样, 因受帝国主义与官僚的压迫, 無論在产量上或生产技术上都很落后。在解放后, 硫酸工业才有了广闊的前途。在第一个五年計劃期間, 1957 年硫酸产量为 1952 年的 2.7 倍。第二个五年計劃期間, 硫酸产量由遍地开花, 增长将更快。在生产技术方面在第一个五年計劃期間, 我国科学家, 工程师及先进工作者, 在党与政府的正确领导下, 在苏联专家无私帮助下, 对提高設備生产能力、原料的利用以及钒触媒的制备, 都取得了一定的成績。到目前为止, 許多新的技术措施, 如: 沸騰焙燒、文氏管除尘、泡沫吸收、干燥等均相繼試驗成功, 并已广泛推广。因此对加速国家社会主义建設, 已作出了重大的貢獻。

1-2. 硫酸的性質

1. 比重: 硫酸的比重是以一定容积之硫酸与同容积蒸餾

水(溫度 4°C) 的重量之比來確定的。在工業上常用波美(Baumé) 比重計測定

$$\text{比重} = \frac{144.3}{144.3 - ^{\circ}\text{Bé}}$$

當濃度大於 98% 時，一般採用分析方法測定。至於發煙硫酸比重，是以 35°C 時重量與 4°C 時同容積蒸餾水的重量之比。一般在生產控制中，為了簡化分析手續，測定濃硫酸與發煙硫酸的濃度時，也可採用導電度與混合熱等方法。

2. 沸點與蒸汽組成：硫酸水溶液之沸點隨濃度增加而上升，至 98.3% 時達最大值(在標準壓力下為 336.6°C)，過此則反而隨濃度增加而降低。濃度為 100% 的硫酸沸點為 296.2°C 。至於發煙硫酸沸點，則隨游离三氧化硫含量增加而降低。硫酸蒸汽的組成取決於液相中硫酸的濃度，在濃度低於 70% 時，硫酸溶液液面上的蒸汽中並不含硫酸。當濃度大於 70% 時，則蒸汽中除水蒸汽外，還含有硫酸蒸汽。氣相中硫酸蒸汽含量隨濃度增加而增大，當液相濃度達到 98.3% 時，氣相中硫酸蒸汽含量也為 98.3%。由此可見，用加熱法濃縮稀硫酸時，產品的濃度最高達 98.3%。

3. 硫酸的稀釋熱與混和熱：用水稀釋 100% 硫酸時，所放出熱量可按下列式計算：

$$Q = \frac{n \times 17.86}{n \times 1.7983}$$

式中 Q ——稀釋熱(仟卡/克分子硫酸)

n ——克分子硫酸/水克分子數

二種不同濃度硫酸混和時所生熱量可按下列式計算：

$$Q_{\text{混}} = (n_1 + n_2)Q_3 - n_1Q_1 - n_2Q_2$$

式中 n_1, n_2 ——混和时二种硫酸克分子数

Q_3, Q_2, Q_1 ——最终和起始稀释热(可按上式计算)

发烟硫酸稀释热可由发烟硫酸无限稀释热与稀释后所得硫酸的无限稀释热的差求得之。

下列为发烟硫酸在水中无限稀释热的数据:

游离 SO_3 (%)	无限稀释热(仟卡/克分子)
0	22
10	23.95
20	25.90
30	27.90
40	29.90
50	31.95
60	34.05
70	36.2
80	38.4
90	40.7
100	43.23

4. 结晶温度: 三氧化硫和水混合物的结晶温度, 决定于混合物中三氧化硫的含量。

由图 1-1 可知在每二个相邻的最低共熔点间, 曲线都通过一个最高温度。这表示三氧化硫与水的混合物在结晶时能生成六种化合物:

	H_2SO_4	总 SO_3 %	游离 SO_3 %	结晶温度 $^{\circ}\text{C}$
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	57.6	46.9	—	-24.4
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	73.2	59.8	—	-39.6
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84.5	69	—	+ 8.1
H_2SO_4	100	81.6	—	+10.45
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$	110.1	89.9	44.95	+35.85
$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$	113.9	93	60	+ 1.2

为了避免产品在运输中冻结起见，所有产品浓度尽可能有較低的結晶溫度。如鉛室酸含 65% 硫酸，塔酸含 75% 硫酸，濃硫酸含 92% 硫酸，普通发煙硫酸含 20% 游离三氧化硫，高濃度发煙硫酸含 60% 三氧化硫。

5. 耐酸材料：

鑄鉄（生鉄）：在常溫下，对濃度 80%

以上的硫酸來說，生鉄是一种相当优良的耐酸材料。当溫度升高，对稀酸生鉄抗腐蝕性差，对濃酸抗腐蝕性强。98% 濃硫酸在生鉄器內蒸发时，不起腐蝕作用。对发煙硫酸由于三氧化硫能滲透入生鉄內部，与生鉄中所含的矽起作用而生成二氧化矽，同时由于二氧化矽的体积比矽大，結果使生鉄內部产生一种应力，致使生鉄产生破裂現象。因此生鉄常用来制造酸管。

鍛鉄（熟鉄）：在常溫下，对濃度 80% 以上的硫酸，熟鉄是一种优良耐酸材料，故熟鉄常用作制造貯藏 80% 以上硫酸的容器。在高溫下，熟鉄与濃硫酸腐蝕作用比生鉄剧烈。27% 以上发煙硫酸对熟鉄不起腐蝕作用，但 27% 以下，則腐蝕性显著。

矽鉄：含矽 10% 以上的鉄俗称耐酸鉄，不論热的或冷的，都具有极高的耐腐蝕性。惟矽鉄的机械性能不良，硬度高而性脆，

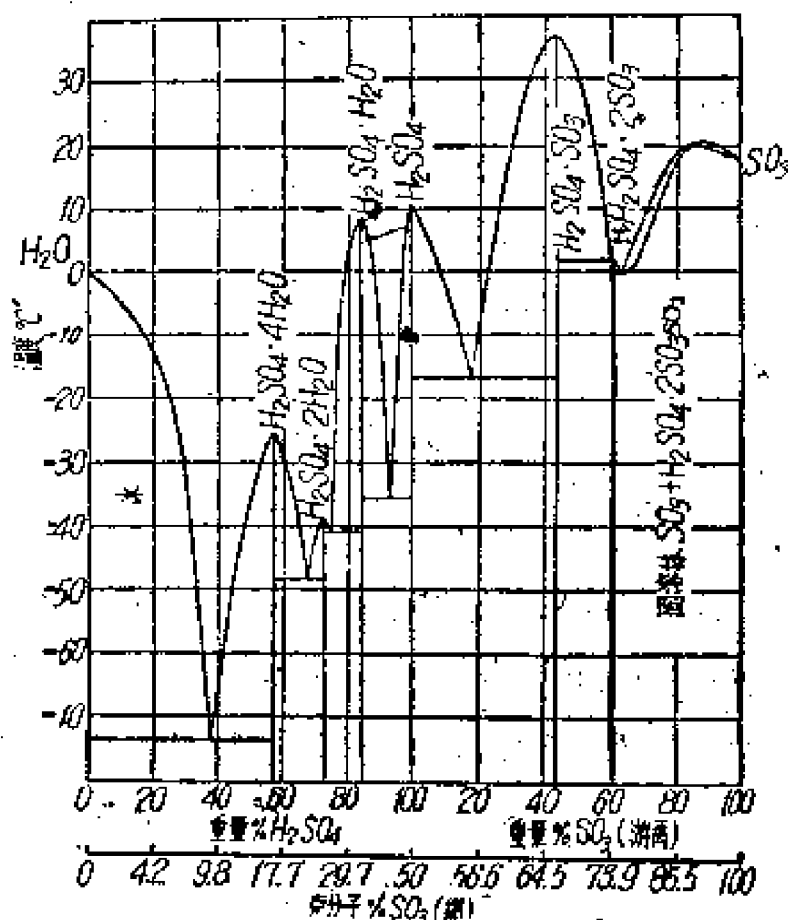


图 1-1. H_2O-SO_3 系結晶图解

当温度骤变,易于破裂。

铅:铅在硫酸工业用应用极广。对 80% 以下稀硫酸具有优良的耐腐蝕性。这是由于铅对稀硫酸接触后,在表面上生成一层坚固难溶硫酸铅的薄膜所致。当硫酸浓度与温度升高时,硫酸铅溶解度增大,于是铅耐腐蝕性降低。如铅中含有杂质如锌、锡等,耐腐蝕性大大降低。当铅中混有铋和碲等,能使机械强度增加,这种含有铋或碲等元素的铅叫做硬铅。硬铅可用来制造铅管、酸阀、酸泵等。

钢:对于高温度的硫酸及发烟硫酸等来说,经钝化处理后的钢(用浓 HNO_3 与 H_2SO_4 混合处理)是一种优良的耐酸的材料。目前钢在硫酸工业上应用日趋广泛,常可用于制造塔壳、酸槽、冷却器等。但易受稀硫酸的侵蚀,不宜用于处理稀硫酸。

非金属材料:硫酸工业中常用的非金属材料有:花岗石、石英、耐酸陶器、耐酸砖、耐酸水泥、石棉等。

1-3. 工业用硫酸的品种

工业用硫酸品种主要分为铅室酸、塔酸、浓硫酸和发烟硫酸等。我国现行工业用硫酸的规格如下:

品 种	H_2SO_4 含量%	N_2O_5 含量%	
稀硫酸	铅室酸	不小于 65	不超过 0.01
	塔酸	不小于 75	不超过 0.03
浓硫酸	浓缩法	不小于 92.5	—
	接触法	不小于 98	—
发烟硫酸	20 (游离 SO_3)	—	

此外还有蓄电池硫酸,它的浓度为 92~93% H_2SO_4 ,含铁量不超过 0.015%,但不可含有机物、金属、氯、砷、氧化氮等

杂质。

1-4. 制造硫酸的原料

硫酸由硫、氢、氧三元素所组成，工业上制造硫酸，系以含硫化合物或硫黄、空气与水三者为主要原料。空气由大自然中取得；水源则由于硫酸工厂耗水量很大，各部分用水，宜按其性质分别决定。水源应丰饶，水质清洁为宜。至于含硫原料一般为三大类：

1. 天然硫：硫黄在自然界中常以游离状态产生。意大利的西西里岛，日本的北海道，美国的脱克斯与路易西阿奈二州出产较多，我国、苏联、希腊、波兰、法国、西班牙、土耳其、埃及等也有出产。天然硫矿的矿床可分为冲积层、火山矿层和盐层上面矿床三种。

开采的方法一般有三种：一种利用硫自身燃烧加热法。这种方法将硫矿堆在砖砌成的熔硫炉中，然后点燃矿石，利用一部分硫的燃烧热，使其熔化流出。采用这种方法矿石中约有 25% 硫被消耗，硫的生成率仅为 75%。另一种方法利用蒸汽加热法。先将硫矿装入压力锅内，通入 4 个大气压的蒸汽，加热到 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右，使硫熔化而分离，采用这种方法硫的生成率较高。第三种方法采用地下熔炼法。将一套三重同心铁管通入矿层内。从外管通入加压的热水 (170°C)，硫被热水熔化，汇集于管子底部，再由内管压入蒸汽，将液体硫带出地面。采用此法只能提取矿中 25% 硫分，且须消耗大量燃料，因此仅适用于储藏量大与含硫量高的矿床。

2. 硫铁矿：我国的硫铁矿产地分布很广，其中以山西、广东、安徽、湖南、山东、河南、浙江、辽宁、甘肃等省储量较大，含硫

量一般在 35~45% 之間。所以我国硫酸工业含硫原料主要采用硫铁矿。硫铁矿种类很多，常見的是普通硫铁矿、含煤硫铁矿、浮选硫铁矿三种。

(一)普通硫铁矿：硫铁矿的矿石呈黄色或青灰色，具有金属光泽，其比重約为 5，其中含有 FeS_2 。硫在自然界中很少化学純的，通常都含有各种不同杂质，如銅、鉛、砷、鎳、鈷、硒、碲等硫化物和各种不同的硫酸盐和碳酸盐、石英等，有时并含有少量金与銀。

(二)含煤硫铁矿：各种煤的含硫量高低不等，高的可达 10~11%，低的只含 0.4~0.5%。硫在煤中是以硫酸盐、黄铁矿、有机硫化物等状态存在，其中以黄铁矿与有机硫状态存在較多。我国含煤硫铁矿的主要产区是辽宁的本溪湖、河北的开滦、山东的博山等地。送往硫酸工厂的含煤硫铁矿一般都未經精选，含硫約 30~35% 和含碳 15~20%。未經精选的含煤硫铁矿，只能与黄铁矿混合使用，其加入量使混合物中煤的含量以不超过 6% 为宜。

(三)浮选硫铁矿：是在貧銅矿浮选銅矿时所得的副产品。在浮选时，矿石分为二部。一部含銅 15~25% 的称为精选矿，另一部分称为浮选硫铁矿。至于精选矿与浮选硫铁矿的产量，主要看原料矿的成分而定。浮选硫铁矿大部是黄铁矿，含硫量約 32~40%，如将浮选硫铁矿再行精选，則可得含硫量 46~50% 的精选硫铁矿。我国浮选硫铁矿产量很大，主要产区是銅官山、青城子、水口山、青沅和招远等地。一般浮选硫铁矿含水約 14~16%。这样高湿度的硫铁矿，非但运输不經濟，且易結块。此外，含水量过高，对焙燒也不利，因此在送往硫酸厂先行干燥至含水 4~5% 为宜。

一般硫鉄矿在焙燒前，先經破碎，以增加焙燒表面。至于破碎程度，須視焙燒炉的型式与矿石的性质而决定。目前如果采用机械炉，一般矿石粒度不大于6毫米；如果采用沸腾炉，矿粉粒度采用1毫米左右。压碎过程先将大块硫鉄矿在顎式压碎机中压至30~40毫米。然后再在滾筒压碎机中压碎成10毫米以下的矿粉。为了节省动力的消耗和提高顎式压碎机和滾筒压碎机的生产能力，經顎式压碎机后硫鉄矿除30~40毫米块矿外，尚含有粒度不超过10毫米的矿粉。这部分无須再經滾筒压碎机处理，故先經旋轉篩将其分离，以达到減輕滾筒压碎机之負荷。經粉碎后的矿粉再行焙燒制造二氧化硫。

第二章 二氧化硫的制造

無論采用硝化法或接触法制造硫酸，都必須从制取二氧化硫开始。我国由于硫鉄矿儲量多、分布广，因此在已建或正在新建硫酸工厂中，极大部分都是用硫鉄矿焙燒制得二氧化硫，但也有少数采用单体硫或含硫廢气作为制取二氧化硫的原料。在制取二氧化硫时，原料气中二氧化硫的含量应符合要求濃度，氧气含量要高，杂质含量要少。

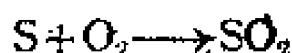
2-1. 用硫鉄矿制取二氧化硫

1. 硫鉄矿燃燒反应及其速度： 硫鉄矿焙燒的机理，到現在尚未全完明确。一般認為溫度达到550°C以上时，硫鉄矿先行分解成一硫化鉄与硫黄蒸汽。



分解生成的硫黄蒸汽立即与氧气燃燒而生成二氧化硫，因此在

焙燒炉內呈淡藍色火焰。



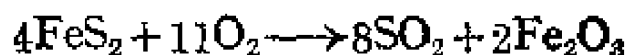
剩下的一硫化鐵呈多孔的物質，繼續与空气中氧气进行燃燒。



或



一硫化鐵燃燒時，也可能有一小部分生成硫酸鹽。在高溫下，又可分解生成二氧化硫与三氧化硫。因此在炉气中除生成二氧化硫外，往往含有少量三氧化硫。因此硫鐵矿燃燒总过程为：



在硫鐵矿燃燒过程中，应尽量使矿中所含硫黃燒出而矿渣含硫量愈低愈好。一般在机械炉的正常操作下，矿渣含硫量为1~1.5%。在沸騰炉的正常操作下，矿渣含硫量为0.5%左右。由于焙燒过程是放热反应，非但不需从外界供应热量，相反地，可以利用反应所生的热量，制造廉价的蒸汽，供給其他部分的需要。

为了提高焙燒炉生产强度，我們必須研究硫鐵矿的焙燒速度。根据苏联馬林等人研究結果，硫鐵矿焙燒过程基本上可分为二硫化鐵分解与一硫化鐵燃燒二个阶段。二硫化鐵的分解速度取决于化学反应的速度，而一硫化鐵的燃燒取决于氧气通过粒子表面氧化层扩散的速度。在普通操作条件下，二硫化鐵的分解速度比一硫化鐵的燃燒速度大。因此，硫鐵矿的焙燒总过程，在很大程度上取决于一硫化鐵的燃燒速度。因此硫鐵矿焙燒总速度取决于矿粉顆粒的大小、焙燒溫度、通风条件及氧气濃度。一般顆粒小，則与气体接触面大，扩散容易，对焙燒有利。

焙燒溫度高，通風條件好，氧氣溫度高，對焙燒均有利。但溫度太高，反而易引起硫鐵礦熔結，破壞焙燒爐操作。

2. 爐氣組成與礦渣產量：倘假定爐氣中沒有三氧化硫，爐渣是三氧化二鐵時：



設 m 為參加反應的氧分子對生成二氧化硫的分子數之比， n 為焙燒用空氣中含氧量（容積%）， C_{SO_2} 為爐氣中二氧化硫的含量（容積%），則每生成 100 容積爐氣所需之空氣容積為：

$$100 - C_{\text{SO}_2} + mC_{\text{SO}_2}$$

上列容積的空氣含氧容積為：

$$\frac{n}{100} [100 + (m-1)C_{\text{SO}_2}]$$

焙燒時消耗了 mC_{SO_2} 容積的氧。因此 100 容積爐氣中氧的容積（也即爐氣中含氧量%）為：

$$C_{\text{O}_2} = \frac{n}{100} [100 + (m-1)C_{\text{SO}_2}] - mC_{\text{SO}_2}$$

爐氣中氧氣的含量，隨二氧化硫的含量、礦的成分與焙燒情況而確定。當礦石成分及焙燒情況固定時，爐氣中氧的含量，隨二氧化硫的增加而降低。

如果用空氣焙燒硫鐵礦時，爐氣中二氧化硫的含量最高可達 16.2%（當爐氣中氧氣含量為零時）。在實際生產中，為了使礦石全完燃燒，爐氣中必須剩餘一部分氧氣。因此，一般爐氣中含有 SO_2 7~9%， O_2 12~9%。除此以外尚含有氮氣、少量的三氧化硫、水蒸氣、碳、砷、硒等氧化物。

焙燒一噸硫鐵礦所得爐氣容積為：

$$V_{\text{爐氣}} = 1000 \times \frac{C_s}{100} \times \frac{1}{32} \times 224 \times \frac{100}{C_{\text{SO}_2}} = \frac{700C_s}{C_{\text{SO}_2}}$$

式中 C_s ——硫铁矿中烧去的硫量(%)

C_{SO_2} ——炉气中二氧化硫的数量(%)

焙烧 1 吨硫铁矿所需空气的容积为:

$$V_{\text{空气}} = \frac{100 + (m-1)C_{SO_2}}{100} \times \frac{700C_s}{C_{SO_2}}$$
$$= \left[\frac{700}{C_{SO_2}} + 7(m-1) \right] C_s$$

焙烧纯硫铁矿时,若焙烧后硫铁矿全部转变为三氧化二铁,矿渣的产量等于:

$$\frac{2Fe_2O_3}{4FeS_2} = \frac{2 \times 160}{4 \times 120} = \frac{2}{3} \text{ 起始硫铁矿的重量}$$

实际上,硫铁矿中除 FeS_2 外,还含有其他杂质。同时 FeS_2 在焙烧过程中,并非全部转变为 Fe_2O_3 ,其中有一部分硫分仍残留在矿渣中。因此计算矿渣产量的过程,远较上述情况复杂。

2-2. 焙烧炉的构造及其操作

制造二氧化硫,是在特别构造的炉中焙烧含硫原料而得。硫酸工业上采用的硫铁矿焙烧炉常为机械炉与沸腾炉。

1. 机械炉: 我国硫酸工厂所采用的机械炉多为八层和十二层二种。

图 2-1 机械炉是一个高 6.1 米,直径 6 米的钢筒。炉内用耐火砖衬里,整个炉是安装在钢柱 10 上。全炉共分八层,最上一层为干燥拱,下面七层为焙烧拱。焙烧拱总面积为 140 米²。炉的中央有一根中空钢质主轴 1 穿过全炉,这个主轴的内部用空气冷却,而空气则用鼓风机压入于主轴的底部,从其顶部排出;主轴的转动借助于电动机和齿轮 2 和 3。装有宽齿 5 的橢状耙 4 跟主轴联装在一起,在每一层炉拱上慢慢地运动。当其

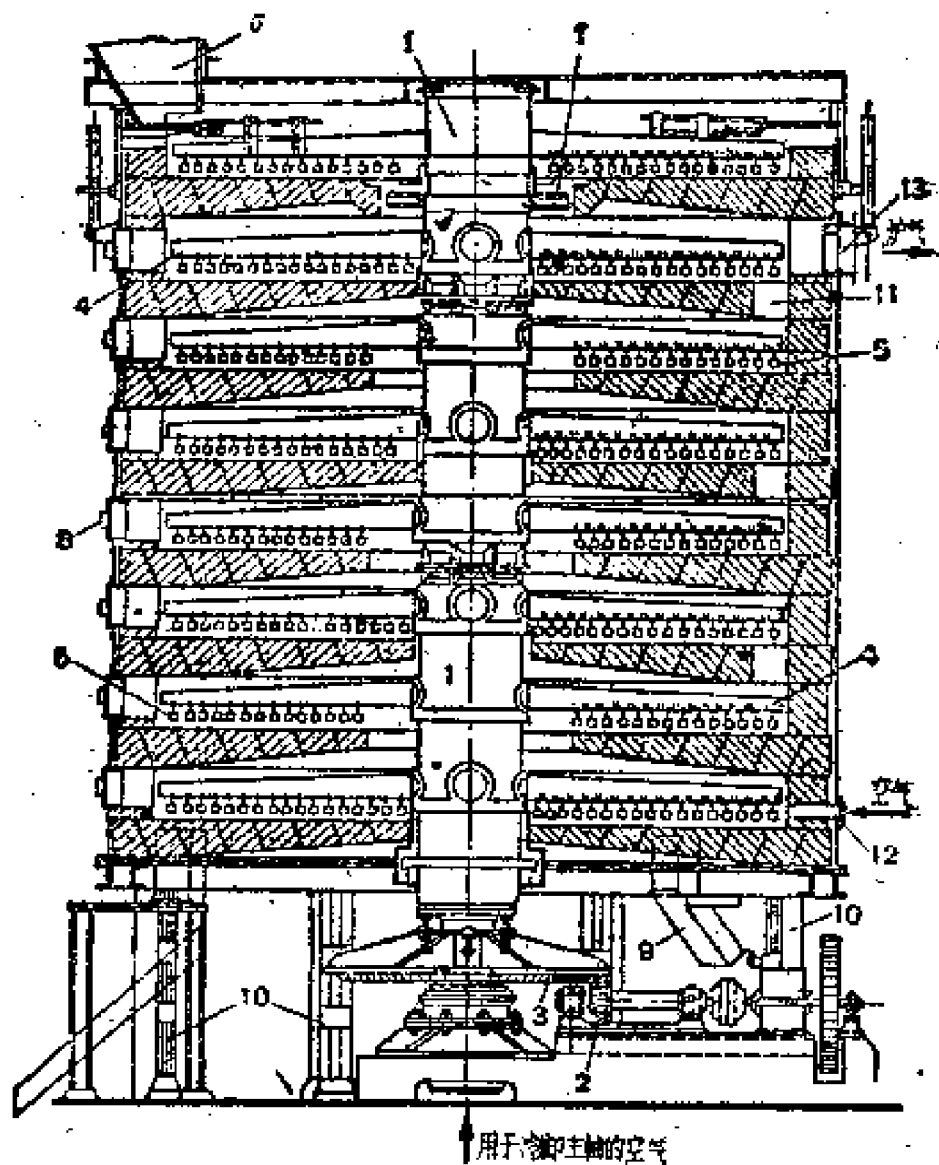
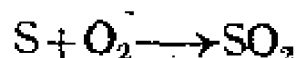


图 2-1. 机械化的硫铁矿焚矿炉

运动时, 耙齿把硫铁矿由一炉层推向另一层。将已研细至直径小于 6~8 毫米之硫铁矿块粒, 经过进料斗 6 卸到炉的顶拱上。炉拱上的耙齿向中心倾斜, 使硫铁矿能由炉顶边缘移向中心。在顶拱上面, 硫铁矿并不燃烧, 它只受到干燥, 而经过靠近中心的孔 (给料器 7) 落入下一层工作拱, 进行燃烧。在这层炉拱上的耙齿, 其倾斜方向恰好相反, 所以燃着的硫铁矿在这里便从炉的中心移向边缘, 再经过边缘上的孔 11 送入于下一层工作拱, 依次类推。为了替换损坏的耙和磨损的齿, 每一个室各有二个对

徑排列的門 8。硫鉄矿燃燒后的产物——主要为含有 Fe_2O_3 的矿渣——經過孔 9 落入于炉拱下面的灰車中。硫鉄矿在通过炉的期間，硫的燃燒差不多已經完全。在矿渣中只殘留有 1.5~2% 的硫，硫鉄矿被空气中的氧气氧化后所生的气体，迎对着硫鉄矿移动的方向运动，其中含有二氧化硫(7~9%)、未反应的氧气 12~9% 和空气中的氮气。燃燒硫鉄矿所需的空气，从炉底八个孔 12 进入，而含有二氧化硫的气体則經過管 13 排出。上述尺寸的机械炉，每昼夜可处理 30 吨硫鉄矿。按目前焙燒强度計算，每 1 平方米炉拱面积每昼夜能燃燒 200 公斤以上的硫鉄矿。硫鉄矿在机械炉中的燃燒，其真相值得玩味。在頂部数层炉拱上，所有火焰都呈藍色——这是硫黃燃燒的表示，而硫黃則系硫鉄矿分解而得出的。



在以下几层上，其中燃料的物料已很少有 FeS_2 ，主要是 FeS ，紧跟着耙齿扒过以后，尚有藍色火焰出現。这是因为耙齿翻动硫鉄矿而把未燃燒的 FeS_2 暴露到表面上来了。最后几层炉拱上不呈藍色火焰，因为燃着物料中已經沒有 FeS_2 。

至于机械炉操作的好坏，一般以下列指标来衡量。对焙燒一定品質的硫鉄矿，炉子要具有高的生产能力，也就是具有高的焙燒强度；而且炉气成分須平稳，也就是二氧化硫濃度波动幅度要小，一般应維持在 8.5~9.0% 範圍內。矿渣的含硫量要低，一般矿渣含硫量要低于 1.5~2%。为了保証炉子的連續操作，硫鉄矿含硫应不低于 35%。因为含硫量太低，不足以維持焙燒炉的溫度与炉气的二氧化硫濃度。虽然也可采用增加投矿量的方法加以补救，但会使焙燒情况恶化。硫鉄矿的含碳也不宜过

高, 因为如果含碳量过高, 则在燃烧过程中, 将放出大量热量, 破坏了炉子正常操作; 同时在燃烧过程中消耗大量氧气, 使炉气中氧气含量降低, 不利于二氧化硫的转化。对矿石湿度一般含水量应小于 6%。如果太潮, 对运输, 压碎, 加料均不利。如果太干, 在压碎过程, 灰尘易于飞扬, 并且使炉气带灰现象增加。对矿石的颗粒, 一般应小于 6~8 mm, 因为倘矿石颗粒过大, 燃烧表面减小, 会使矿渣含硫量增加。

2. 沸腾炉: 沸腾焙烧是一个新兴的技术措施, 我国部分硫酸工厂已采用沸腾焙烧。它主要优点焙烧强度大。沸腾炉的炉身为用钢板焊成的圆筒, 内衬耐火砖 (见图 2-2)。筒内具有空气分布板, 将炉分为上下二部。上部为硫铁矿焙烧炉膛, 下部为空气室。空气分布板上有很多小孔, 每个孔上装有一个风帽, 风帽上也有许多小孔。加料口与炉壁成 45° 倾斜, 矿石经自动, 并借压缩空气的作用进入炉内焙烧, 矿渣由溢流管流出, 炉之四壁有水冷却箱, 加料口的二侧有套管各一, 内管通煤气, 外管通空气作为开炉升温之用, 下部有一空气入口管。

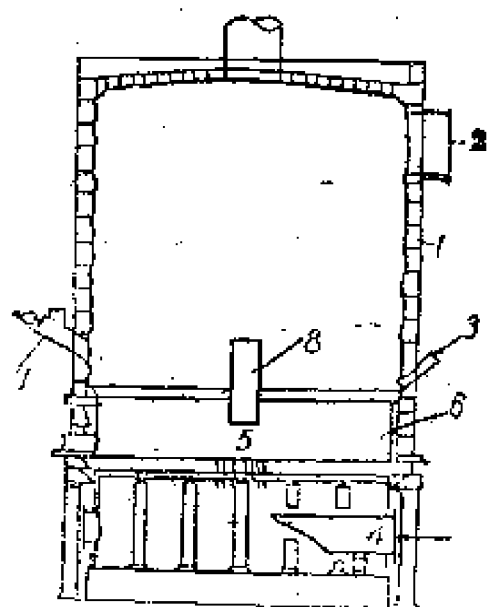


图 2-2. 沸腾炉

- 1. 炉身; 2. 炉气出口管; 3. 加料口;
- 4. 空气入口管; 5. 喷嘴;
- 6. 冷却夹套层; 7. 煤气燃器;
- 8. 矿渣出口。

沸腾操作的好坏, 主要在于控制炉内气体流速, 温度与压力。在开炉时, 先将矿粉投入炉内铺平, 然后将空气由空气入口管通入, 并将空气流速渐渐开大, 于是矿床开始疏松而终至呈沸腾状。再将煤气通入进行点火, 当炉内温度达 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 时,

将煤气熄灭, 然后进行加料。在正常操作时, 一般維持空气在炉内气体流速为 0.65 米/秒以下。如果风量过大, 对焙烧强度并无显著提高, 但給操作上却带来了不良影响。首先使炉气带出的灰尘增多, 灰尘中含硫量增高, 于是除尘效率降低。其次由于风量过大, 炉气出口温度增加使一部未燃烧的硫铁矿在冷却夹套内, 旋风除尘器内繼續燃燒, 影响了设备的使用寿命。沸腾层温度一般控制在 850°C 左右。过高时則使矿渣熔化而結块, 妨碍炉的正常操作。沸腾炉的頂底压力差應該經常保持稳定, 一般大約維持在 1000 毫米水柱上下。倘压力上升, 說明沸腾层操作轉入不正常, 應該及时加以檢查, 如风帽阻塞炉渣結块等。

2-3. 其他原料制取二氧化硫

1. 用單体硫制取二氧化硫: 当硫燃燒时, 其反应式为



由上式可知, 制取一容积的二氧化硫所需的氧气也为一容积。故利用空气燃燒硫磺时, 炉气中二氧化硫的含量最高可达 21%。但在硫酸制造过程中, 为使二氧化硫氧化生成硫酸, 炉气中必須含有足够的氧气。因此燃燒硫磺的炉气濃度一般維持为 7~9%, 而且硫磺燃燒时会放出大量的热, 每燃燒一公斤硫磺放出热量为

$$\frac{7096}{32} = 221.8 \text{ 千卡}$$

因此自炉内导出的炉气温度很高, 一般可达 $800 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。燃燒硫磺的炉子型式很多, 不管那种型式, 首先应注意下列几点: 所加入硫磺是否能完全燃燒; 有无硫质遺留于炉内; 随时注意有无升华硫磺和气体夹杂而出; 二氧化硫之濃度是否适宜; 其分量能

否与制酸部分之工作互相适应。为了稳定炉气成分，燃硫炉必须数个相連建筑。各炉操作，宜按序輪值，使能繼續不断地生成气体，而濃度維持均匀不变。炉內通风也須适当調节，其风力宜稍强，使硫磺能充分燃燒。但风力太猛，会使升华硫磺随炉气溢出，造成聚积于烟道中，阻塞炉气流出。燃硫炉通常有下列三种：

(一)噴射式燃硫炉：此种燃硫炉常用于燃燒純淨的硫磺，硫磺先在熔硫池內用蒸汽加热熔化，然后再加压缩空气經噴霧器噴入炉內，由于炉內溫度很高，噴入炉內的硫霧立即气化与燃燒。为了要使气体混合得更好些，在炉內装有隔板，借以促进空气和硫磺蒸气混和。同时加入补充空气，使硫磺燃燒完全。这种炉子生产能力也很高，每昼夜每立方米能燃燒一吨硫磺。倘硫的純度不高时，則不能采用噴射炉燃燒。因硫磺內所含杂质沉降在熔硫炉的加热器上，将阻碍热量的傳导，同时也容易使噴霧器堵塞。

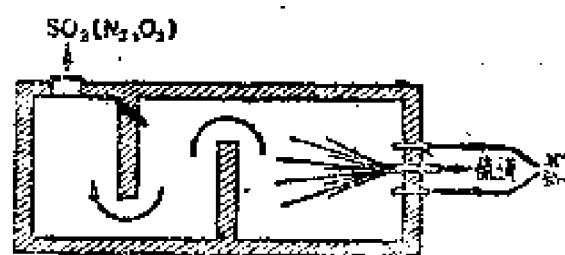


图 2-3. 燃燒硫磺的圓筒形炉

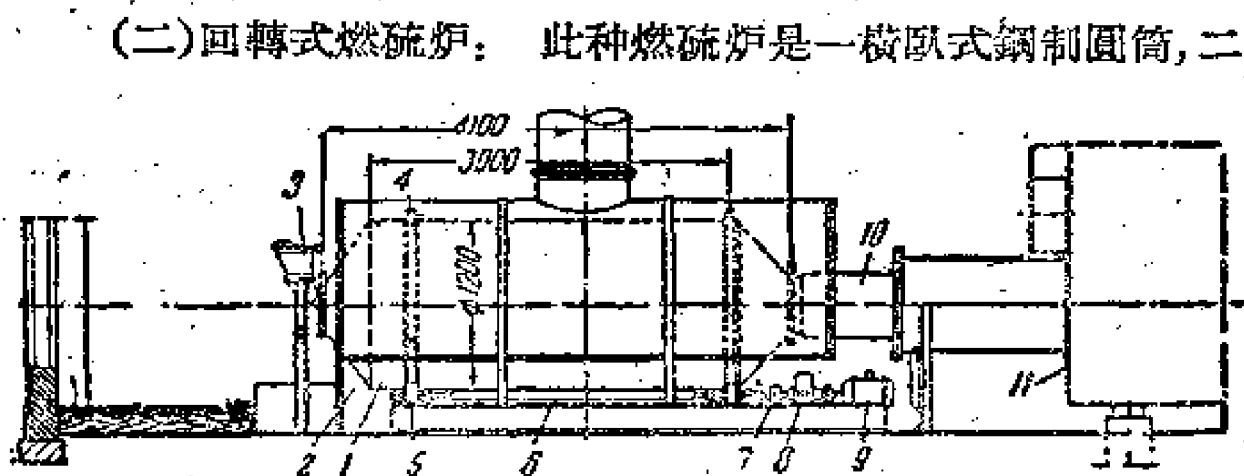


图 2-4. 回轉式燃硫炉(摩擦轉动)

1. 炉身; 2. 外壳; 3. 加料管; 4. 支輪; 5. 支撑滾子; 6. 主动軸; 7. 减速器接头; 8. 减速器; 9. 电动机; 10. 炉頸; 11. 燃燒室, 容积为 6 立方公尺。

端作圓錐狀，圓筒長 3 米，直徑 1.2 米，筒身裝配有二個鐵輪，輪的下端具有 4 個支輪，圓筒借電動機帶動。硫磺用螺旋輸送器送入燃硫爐前面部分，所產生的爐氣進入燃燒室，燃燒所需的空氣一部分送入燃硫爐，另一部送入燃燒室，這種爐子生產能力為 10 噸/日。

(三) 燃燒硫磺的反射爐：這種爐子用磚砌成，呈長方形，在爐層上裝有耐火磚砌成的格牆。硫由爐頂加入，爐底即為熔硫聚集池。爐底產生的硫磺蒸氣上升到第一層與第二層的拱形爐層空間，與補充空氣混合。在通過熾熱的格子牆時，一部分硫磺被氧化生成二氧化硫。燃燒的產物以及未氧化的硫磺蒸氣進入第二層，爐層與爐頂蓋間的空氣，在此處經過格子牆時，最後被氧化，生成的爐氣經導管送入制酸部。沿着焚硫爐縱向筑有隔牆，將進料與液態硫磺池分成二半，在二側，沿着爐壁開有孔洞，以便清除未燒掉的雜質，這樣就可能使爐子連續生產。

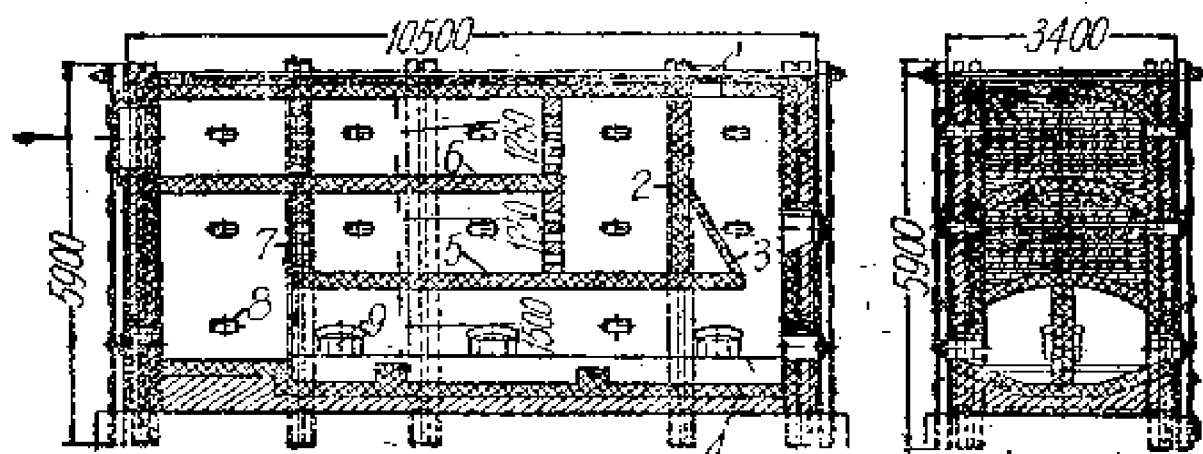


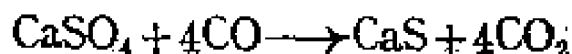
圖 2-5. 阿尔庚结构的反射炉(可燃燒任何硫磺)

1. 硫磺加料管； 2. 連續的隔牆，用以把進料室與爐子隔開； 3. 擋板；
4. 熔硫池，被縱向的牆分成二部分； 5 及 6. 拱形爐層； 7. 格子牆；
8. 空氣孔； 9. 清除用的孔；圖中箭頭表示 SO_2 的出口。

2. 用石膏制取二氧化硫：我國石膏蘊藏量很豐富，因此利用石膏制取二氧化硫有很大意義。但石膏分解需消耗大量燃料，

使用这种原料来生产二氧化硫，只有在同时利用熔块的情况下，经济上方为合算。因此在现代工业上往往用石膏制取二氧化硫与生产水泥进行联合生产。

先把石膏、粘土、和砂分别磨碎，并按适当比例混和加入回轉炉一端，另一端加入空气与煤粉，使在高温下进行煅烧，此时所进行的主要反应为：

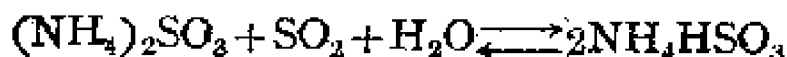


氧化钙则与粘土中的氧化铁、氧化铝与二氧化硅起反应，生产固态的焙烧产物，再将磨细，其组分为：



的波特兰水泥，其中 B_2O_3 是氧化铝与氧化铁的总和。由石膏分解所得的炉气含 SO_2 7~8%， CO_2 18~20%， O_2 1~1.5%，和 N_2 70% 左右。

3. 自废气中浓缩制取二氧化硫：硫铁矿可用来进行焙烧以制取二氧化硫。至于有色金属——锌、铜、铅等的硫化物，在冶金工厂中加工炼制金属，进行焙烧时所放出的稀的二氧化硫，能将空气污染，会影响人类的健康，并妨碍厂区附近的植物生长。因此倘能将稀的二氧化硫加以浓缩，制取硫酸很有经济意义。关于二氧化硫的浓缩方法，曾进行了许多研究工作。其中最常用的是氨循环法。一般将烟道气先经过冷却与洗涤，进入吸收塔，用亚硫酸铵吸收二氧化硫。处理后的废气含 SO_2 0.03~0.04%，自塔顶排至空中。亚硫酸铵溶液吸收 SO_2 后，变为重亚硫酸铵：



上列反应是可逆反应，倘将溶液加热煮沸，则重亚硫酸铵分解放

出二氧化硫，溶液可循环使用。

2-4. 二氧化硫的净化

自焙烧炉导出的炉气中，通常每立方米含有 5~50 克的矿尘。在进入制酸系统之前，气体必须经过除尘，否则矿尘能遮盖接触表面和使之中毒；并阻塞塔的填料与冷却器，使制酸系统操作恶化，造成二氧化硫转化率降低，塔的阻力增加，气体分布与塔的喷酸不均，冷却器的冷却效力降低。按照现行标准，送入制酸系统的气体，其含尘量不应超过每立方米 0.2 克。

1. 机械除尘：为了要分离矿尘，以前用的是除尘室，其操作原理是使气体运动速度减小。由于这种除尘室并不完善，现在已不采用。较为完善的方法，是以离心力作用为工作原理的旋风除尘器。见图 2-6。

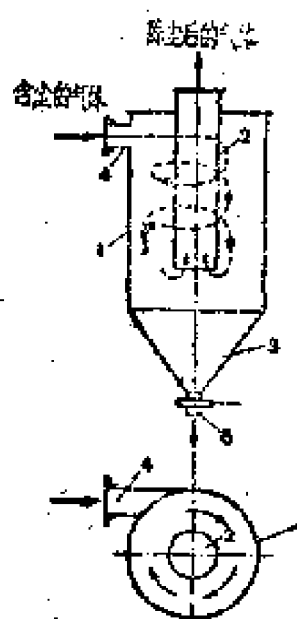


图 2-6.
由气体中除尘
的旋风分离器

这种设备包括二个圆筒 1 和 2，一个插在另一个里面，大圆筒底部连有锥形斗 3。含尘气体经过导管 4 引进，沿着螺旋线切线方向运动，结果便产生离心力。矿尘被离心力摔至外圆筒壁向下沉降，然后落入漏斗中，从这里再经过管 5 间歇地卸出。除尘后的气体，经过内圆筒排出，在这种类型的设备中，可以分离出气体中含尘总量 60~70%。

2. 电除尘：炉气经过旋风除尘器后，尚含有微小矿尘不能完全除尽。须进一步进行净化。在硫酸生产中利用电滤器可以使气体得到高度的除尘。气体的电除尘法是利用电滤器的电晕极和受电极中间所形成的电场不均一性而成的。当带尘的气体通过电场时，气体分子受

到电场作用而离子化。正离子向负极移动,负离子向正极移动。气体离子与尘粒相遇,使尘粒带电。带电的尘粒也向电极移动,等达到电极时,带电尘粒将电荷交与电极,因而尘粒聚集在电极上,随后降落于尘斗中而除去。尘粒移动速度与电场强度的平方及尘粒直径成正比。因此电场强度的改变,能急剧地引起尘粒的沉降速度。由于沉积在电极上的尘粒,能降低电场强度,阻碍尘粒放弃电荷,因而影响脱尘率。为了防止这种弊端,我们必须经常保持电极的清洁。此外气体在电除器的停留时间,对脱尘也有影响,因为气流速度过大,部分尘粒会被气体带走。一般气体含尘量降低至 0.1克/米^3 时,气体通过电滤器的流速为 $0.5\sim 1$ 米/秒左右。气体温度的降低对脱尘也有好处,因气体温度降低,气体容积缩小,延长了在电滤器中停留时间。一般气体在电滤器中温度为 $275\sim 475^{\circ}\text{C}$ 。倘温度过低,硫酸可能凝缩出来,使设备腐蚀。当气体中有水汽存在时,可增加尘粒导电性,这也可使除尘有利。

第三章 硝化法制造硫酸

硝化法生产硫酸起源于十八世纪,在那时将硫磺与硝石放在大玻璃瓶里一起燃烧来制取硫酸。1746年才开始建立铅制的反应室,这就是铅室法的开始。那时的生产过程是周期性的。

1827年给吕萨克建议用冷硫酸在填充塔内吸收气体中的氧化氮。1860年古老华建议用热的二氧化硫在填充塔中逐出硫酸中的氧化氮。由此形成了铅室法的典型流程,这种流程在许多国家中一直保持到现在。

一般铅室法生产强度低,在本世纪有人提出用塔代替铅室,

于是形成了塔式法制酸。第一个塔式法制酸是 1907 年在奥地利建立的，但那时的技术水平还不能与新过程所需的要求相适应。后来经过不断的改进，塔式法制酸在 1923 年才奠定了基础。

利用硝化法制酸最大缺点，是不能制取浓酸，但在化学工业上，很多需用浓硫酸，因此促使接触法制酸之研究。1881 年英国菲利浦曾将二氧化硫与空气混合气体，送入装有白金粉末的灼热陶器管中，使之直接化合而生三氧化硫，这可以说是接触法制酸的开端。但近年来所用触媒，以钒触媒代替了白金触媒。

3-1. 铅室法制取硫酸

铅室法制酸的典型流程示图(3-1)。

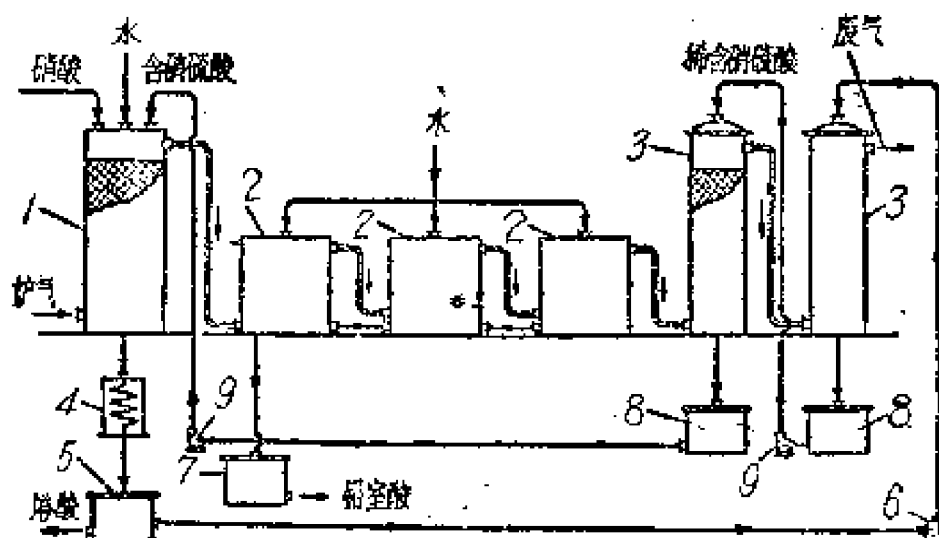


图 3-1. 铅室法制硫酸流程图

1. 脱硝塔； 2. 铅室； 3. 吸收塔； 4. 冷却器； 5, 7 及 8. 收集槽； 6 及 9. 泵。

由焙烧炉出来的气体，通常含有 6~7% SO_2 、9~10% O_2 、82~83% N_2 、0.5% SO_3 。前二者成分，因原料的种类及焙烧装置的构造而异。至于随气体飞出之矿尘，宜先通过除尘设备。经

除尘后炉气温度一般在 $280\sim 400^{\circ}\text{C}$ 左右，进入脱硝塔 1（古老华塔）。在脱硝塔中装有填料，一般都用瓷质环形填料，塔顶迎着气流喷下含硝硫酸（亚硝基硫酸）。这个塔的作用是从含硝硫酸中逐出氧化氮气体。高温的炉气在填料的表面上与含硝硫酸相接触，将它的热量传给液体，使二氧化硫与含硝硫酸起作用生成硫酸，并将三氧化二氮还原成一氧化氮。在脱硝塔中除喷淋含硝硫酸外，常补充冷水，所加水量足够使出塔酸的浓度维持在 $75\%\sim 76\%$ 左右，其中所含的氮的氧化物在 0.03% 以下。这部分的酸就是所谓塔酸。塔酸经冷却器 4 进入收集槽 5，其中一部分作为成品酸，另一部分则用泵 6 送入吸收塔 3（给吕萨克塔）与氮的氧化物化合。在脱硝塔中除了含硝硫酸被分解成硫酸及氮的氧化物以及一部分二氧化硫氧化成硫酸外，还有硫酸浓缩冷却炉气与清除炉气机械杂质之作用。

由脱硝塔中出来的气体混合物中含有二氧化硫、一氧化氮、二氧化氮、氧、氮与水蒸汽，再被引入铅室 2 中。至于铅室个数，则根据产量之大小而不同，最少一个，多则 20 个，一般以 $2\sim 6$ 个为适宜。凡在脱硝塔中没有起反应的二氧化硫应在铅室里完全转变为硫酸。

铅室中需要的氧化氮，大半由吸硝塔含硝硫酸分解而得，至于损失量补充的方法，则有种种不同。从前多在焙烧炉与脱硝塔间，安置硝石锅，并注入硫酸与硝酸钠于其中，当高温炉气通过时，即发生氧化氮而入吸硝塔。现在多改用硝酸为原料，自脱硝塔顶加入，以补偿铅室系中氧化氮之损失。

在铅室底上生成的硫酸，由最后一个铅室慢慢流出经过中间铅室而进入第一个铅室中，从这里将它引入收集槽 7 中作为成品，这是所谓铅室酸。铅室酸所含硫酸不应低于 65% ，氧化

氮不应超过 0.01%。在鉛室中制取更濃的酸是不相宜的，因为濃硫酸要溶解大量的氧化氮，而使硝酸鈉或硝酸消耗增长。硫酸之生成，系一发热反应，其大部热量，由鉛室周壁放散，故鉛室宜設置于空气流通之处，以免热量蕴蓄而不洩。有时在鉛室外用水冷却鉛室四壁，或在鉛室內噴稀酸，以吸收气体热量。加热的酸經過冷却器后又重新回收鉛室。这些措施都是鉛室法的强化措施。

由鉛室引出的气体，实际上已經沒有二氧化硫，主要是氮、氧与氧化氮气体。为了回收氧化氮，将鉛室引出的气体送入吸收塔（給呂薩克塔），塔頂由脫硝塔引出的冷硫酸經酸泵 6 送入。塔中充滿填料，以增大气体与液体接触。使鉛室引出气体中的氧化氮差不多全部与冷硫酸結合生成含硝硫酸，流入收集槽 8，用泵 9 送入吸硝塔，以便循环使用。

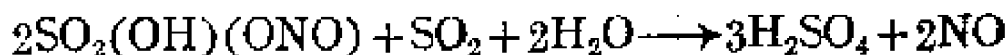
由吸硝塔（給呂薩克塔）引出的气体，約含 94~95% 氮气，与 4~6% 氧气，以及其他微量二氧化硫、三氧化硫、与氧化氮等放入大气。

3-2. 鉛室法制酸的操作

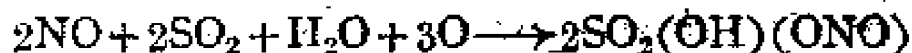
在鉛室制酸操作过程中，对炉气通入量、鉛室的通风、給水量、給硝量、循环酸量、濃度、溫度等的調整均对生硷强度、原料消耗指标产生影响。現将分別加以討論：

1. 脫硝塔的功用与操作：脫硝塔的主要功用，在于含硝硫酸的脫硝作用，使剩下来的硫酸，具有相当濃度。一部分作为产品酸，一部分循环注入吸硝塔，回收氮的氧化物。为了达到这种目的，脫硝塔位于除尘室之后与第一鉛室之前。由除尘室出来的热炉气自脫硝塔的下部导入，吸硝塔送来的含硝硫酸由塔頂噴

下。由于热炉气与含硝硫酸在塔中相遇,即发生下列脱硝反应:



由上式所生的一氧化氮再和塔中二氧化硫、氧、水蒸汽相互作用,生成含硝硫酸:



上二式的化学反应,反复进行,由此生成的酸,数量也不少。同时由于进入塔中炉气温度很高,能使硫酸中的水分,逐渐蒸发,因此脱硝塔引出硫酸的浓度可达 60°Bé 。

通常由吸硝塔底流出的含硝硫酸,全部送入脱硝塔,并有时加入适量的铅室酸于其中,目的在于稀释含硝硫酸,以辅助脱硝作用。但铅室酸加入量过多时,塔内脱硝作用虽较完全,但流出酸的浓度不免因而降低。倘流出酸的浓度不及 60°Bé 时,应立即减少铅室酸注入量。反之,若流出酸的浓度过高,则脱硝不完全,铅室内氮的氧化物渐次缺少,就会影响产酸效能。总之脱硝塔流出酸的浓度,宜经常保持 60°Bé 左右为宜。

吸硝塔身不宜太高,否则将造成塔顶温度太低,致令水蒸汽在此凝缩,而失去塔之蒸发效能。通常出塔气体温度维持 $60 \sim 70^\circ \text{C}$ 左右。

2. 铅室的功用与操作: 铅室的作用,能使混合气体(二氧化硫,氮的氧化物,水等)停留较长时间,使化学反应达到完全。铅室内的化学作用,颇为复杂,但大致先生成含硝硫酸,遇室顶喷下的水即行分解而生成硫酸,并渐次沉积于铅室底部。



铅室四周与空气接触面大,因此铅室内生成的反应热,易于散失,而达到冷却作用。生成的酸雾,在此凝缩而沉降。制酸需要

的水分，也可自室頂供給。

鉛室的通風，直接影響操作。通風過強過弱，不僅對焙燒爐發生不良影響，同時可使鉛室產量減少，氮的氧化物消耗大，二氧化硫利用率低。當通風過大時，焙燒爐溫度升高，一部分硫磺來不及燃燒而升華，同時爐內爐渣熔化，二氧化硫與氮的氧化物損失增加。當通風不足時，生成的爐氣滯留於爐中，也使爐溫升高，造成氣體由爐門噴溢，且由於爐氣中氧氣不足，硫酸生成率降低，氮的氧化物消耗也增大。

鉛室加水量，也宜適當調節。當加水量過多，除鉛室酸稀釋外，還會生成硝酸：



硝酸之生成，不但對鉛室生酸反應沒有益處，而易使鉛板腐蝕。倘發生了鉛室內加水過多的情況，唯一補救的方法是增加氮的氧化物。但在補救期內，硫酸產量減少，氮的氧化物消耗率增加。若鉛室水分缺少，則含硝硫酸將不充分分解，而溶於酸中，於是二氧化硫與氮的氧化物損失增大。

鉛室內氮的氧化物含量多寡，對操作也不利。當系統中氮的氧化物缺少時，則二氧化硫不能全部變成硫酸，必有一部未經氧化而逃失。同時來至後部的氧化氮，因二氧化硫的還原作用變為一氧化氮狀態存在，於是被硫酸吸收效率降低，氧化氮在吸硝塔中回收量降低。反之，當氮的氧化物過多，則二氧化硫未至後部，即完全變成硫酸，當廢氣進入吸硝塔時，氮的氧化物以一氧化氮居多，造成在吸硝酸內生成一部分硝酸，易使鉛料腐蝕。

鉛室的溫度決定於鉛室內反應生成熱的多少與外界氣溫的變化。鉛室內反應發生的熱量，宜迅速散發，使反應速度加快，

酸霧易于沉降。此項熱量之去除，借鉛板的輻射作用。因此鉛室溫度的昇降，實為鉛室內反應狀況進行的示范。至于各鉛室的溫度，究以若干為適宜，可以如下溫度為標準。一般第一鉛室溫度約在 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，第二鉛室 $70\sim 75^{\circ}\text{C}$ ，第三鉛室 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$ 。

3. 吸硝塔的作用與操作：吸硝塔的作用主要回收由鉛室導出氣體中的氧化氮而生成含硝硫酸：



倘氣相中含有低級氧化氮 (N_2O) 時，則不為硫酸所吸收。

吸硝塔塔頂噴入酸量，隨鉛室系中氧化氮含量而予以調節。通常噴酸量，為產品酸的四分之三，有時也用 $2\sim 3$ 倍不等，主要使氧化氮回收完全。加入吸硝塔酸的溫度不宜太高，否則吸收氧化氮的作用減低，造成塔底流出酸含硝度降低，氧化氮損失加大。

吸硝塔效用，與系統中通風也有密切關係。當通風不足時，氧氣缺乏，氣相中氮的氧化物不克完全變成三氧化二氮，于是造成氧化氮回收不完全。倘系統中通風過大，則炉氣中所含二氧化硫濃度過於稀薄，致使鉛室系反應進行不完全，其中部分二氧化硫夾往吸硝塔，使含硝硫酸起脫硝作用：



在吸硝塔順利操作下，塔底流出含硝硫酸，微帶黃色，并略具亞硝酸的臭味，當加水稀釋時，則急劇發生氣泡，而生赤色蒸汽。利用此種性質，可大略窺知其含硝程度。通常吸收于硫酸中之氧化氮，如果全部換算作三氧化二氮約在 $1\sim 2.5\%$ 左右。

3-3. 塔式法製造硫酸

塔式法制酸實際上是鉛室法的改良。塔式系統主要特點，

是力图使气体与液体能最完全的接触。为此，将空心铅室代之以填充瓷环的塔。使由塔顶进入的酸能分成很多细流而与塔底进入气体具有良好的接触。

在通常的铅室系统中，每 24 小时每立方米反应容积的产量不超过 10 吨硫酸。倘每 24 小时生产 1 吨硫酸，就需要反应容积 100 立方米。现代塔系生产强度能达到 200 吨/米³。因此每 24 小时生产 1 吨硫酸，仅需反应容积 5 立方米。所以塔法制酸，有广阔发展前途。

直到最近塔系所用塔的数目还各不相同，最常用的塔数达到六个，现在苏联所用的塔系都是按着由五个塔构成的新流程。

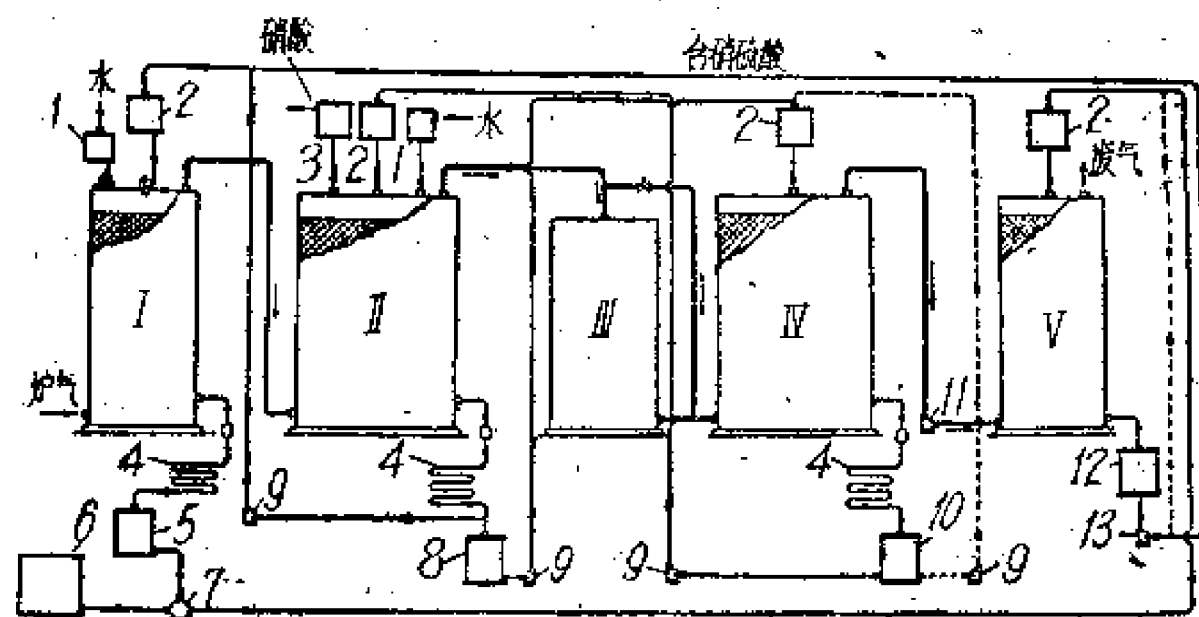


图 3-2. 塔式法制硫酸的流程图

I 和 II. 生成塔； III. 氧化塔； IV 和 V. 吸收塔； 1. 水的量槽； 2. 含硝硫酸的量槽； 3. 硝酸的量槽； 4. 冷却器； 5, 8, 10, 12. 中间收集槽； 6. 成品貯槽； 7. 离心泵； 9, 13. 压送含硝硫酸的泵； 11. 抽风机。

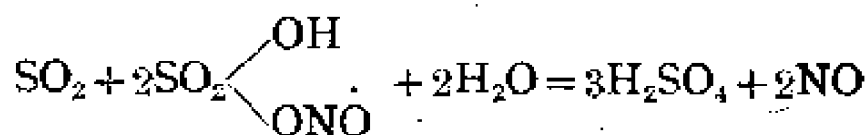
炉气经过除尘由脱硝塔底 I 进入塔中，塔顶有从吸收塔 V 用泵喷入的酸。由生成塔 II 中流出的酸有一部分在冷却器 4 中冷却之后，便由收集槽 8 中出来从上面淋入吸收塔 IV 中，其余的酸都淋入生成塔 I 中。由吸收塔 IV 中出来的酸在冷却器 4

中被冷却之后，由中間收集槽 10 出来，用泵 9 压入生成塔 II 中。因此，在生成塔 II 和吸收塔 IV 之間也形成一个循环。相当于該系統产量的一部分酸由此循环中取出来送入塔 I 中去脱硝。氧化塔 III 的作用是：調节送入吸收塔 IV 之前的含氮的氧化物气体氧化成二氧化氮的氧化程度。根据技术操作規程規定，送去吸收氮的氧化物气体全部或者部分送入氧化塔，而剩余的气体則越过氧化塔直接送去吸收。如果氧化塔不是空的，其中有填充物并从塔頂有濃度的 57~58% 的硫酸淋下，則从塔中流出来的酸又可以送到塔頂再淋入該塔。

在一切塔式系統中，由第一塔中所流出来的含有微量氮氧化物的硫酸，經過冷却器通入最后的一个塔，冷却是必要的，因为酸的溫度越低，它便越容易吸收氮氧化物。酸在后面几个塔中吸收氮的氧化物，并逐塔向系統的起点傳送，它的硝气度也越增越多，最后，便回至第一塔。为了要加大噴淋量，有时后面几个塔也用部分本塔流出的酸噴淋本塔中的填充料。总計，送入系統中用以噴淋全部塔的酸量，比系統在該時間內的产量大 30~100 倍。

現在塔系的生产区占全部系統容积的一半。从炉中出来熾热的二氧化硫經過除尘后，以 300~400°C 的溫度进入第一塔的底部。气体在此处将其热量給予噴淋酸冷却，在第一塔出口处气体溫度約为 120°C 左右。在第一塔中进行脱硝的过程同时进行二氧化硫的部分氧化，在第二塔中完成二氧化硫的氧化过程。第二塔出口处气体中二氧化硫含量不超过 0.2~0.3%。从第一塔中所得到的已脱硝的酸，一部分作为噴淋第五塔吸收氧化氮用，一部分作为产品酸用。一般塔系产品酸不少于 75%，含三氧化二氮不大于 0.03%。若进入第一塔气体中尚含有灰尘，則为噴

淋酸所捕集。在第一塔中，由于含硝硫酸与二氧化硫相互作用的結果，一方面生酸，一方面释出一氧化氮：



另一方面由于塔中温度很高，含硝硫酸液面上氧化氮的平衡分压大于气相中的分压，因而部分进行脱硝作用。

若第一塔喷淋酸含硝愈濃，則二氧化硫氧化愈强，因此可得到更多脱硝酸喷淋第五塔。这是改善吸收氮的氧化物重要条件之一。

第一塔脱硝能力与塔中气液相接触完全程度有关。凡接触面大并且有足够喷淋密度来保证填料表面充分润湿与均匀分布，均能促使强化脱硝能力。从这个观点看来，同样大小容积的塔，直径小的塔比直径大的塔更为有效，因为在直径小的塔中可以达到更大的喷淋密度与更高气流速度。这些都能加强气液传递过程。但是塔径的减少，也有一定限制，不然引起阻力过大。

进入第一塔气体中二氧化硫的浓度愈大，温度愈高，二氧化硫的氧化与亚硝基脱硝作用就愈强。进入第一塔亚硝基水含量愈大，对生酸与脱硝均有利，但酸的浓度降低了，这对第五塔吸硝不利。一般第一塔产品酸浓度在 76% 左右，对脱硝与吸硝均是适宜。

在第二塔中为了促使二氧化硫完全氧化，必须加过剩氮的氧化物。在第二塔同时进行二种过程：一种二氧化硫与亚硝基互相作用，不断地释出一氧化氮，也即进行脱硝。另一种由于一氧化氮的高含量，在气相中一氧化氮氧化成二氧化氮，使气相中氮的氧化物超过液相亚硝基平衡蒸汽压，使它转入液相，也即进

行吸硝。这些过程相对关系主要决定于气相中二氧化硫含量，亚硝基含硝度与温度。假使脱硝过程大于吸硝过程，则出口酸含硝度比进处低，反之则高。

第三塔为氧化塔，该塔没有填充物。气体由上面进入，下面出来。它的主要功用，可以调节氧化度。第四第五是吸硝塔。氮的氧化物用较浓硫酸来吸收比较好些，所以吸收塔就用成品酸进行喷淋。这种浓度在76%左右。氮的氧化物吸收，跟气体—液体系统中的任何吸收过程一样，最好能在低温下进行。而由成品塔出来的酸是热的，故应先令其冷却。至于塔式法制酸设备，根据铅室法遗留下来的传统，塔壳、气体导管、收集槽及冷却器都用铅制成。但实践证明，铅制塔壳很易腐蚀。因此现代塔壳用普通钢板焊成。一般生产塔底与壁都用耐酸水泥胶合成的耐酸砖作衬里，塔顶用钢筋耐酸混凝土制成。因为气体在生产塔中含有水蒸汽，会有稀酸凝结塔顶而腐蚀钢材。吸收塔由于气体温度低，而且不含有二氧化硫，因之衬里较薄。有些工厂吸收塔不加衬里，顶底也用金属做的。因为铸铁与钢的表面在亚硝基的作用下或不含二氧化硫的含硝气，能生成保护膜可以防止继续腐蚀。

值此全国工农大跃进中，对硫酸的需要特别迫切。因此化工设计院有日产量240公斤(折合100%硫酸)的塔式法定型设计，作为全国满天星推广。所用的设备均采用陶缸陶管，尽量避免采用金属设备。整个车间设备及器材投资仅2500元左右。它的生产过程是：将硫铁矿用人工把打碎至25~40公厘左右，用人工定时定量加入块矿炉内焙烧。出块矿炉的炉气温度约500°C左右，进入除尘室进行除尘与降温，使炉气温度降至300°C左右，然后再进入第一吸收塔。此塔主要的作用为脱硝、

氧化、約有 20% 的二氧化硫氧化生成硫酸。出第一塔的气体依次通过第二塔第三塔第四塔。至此气体中的二氧化硫含量已經少于 0.2%。在二氧化硫氧化的同时，噴淋于塔內含硝硫酸分解出氧化氮气体，依次进入第五塔、第六塔、第七塔、第八塔、鼓风机、第九塔被噴淋于塔中的硫酸所吸收。吸收后剩下的廢气仅含有微量的氧化氮經煙囪排入大气。

由第一塔流出的硫酸，已經脫了硝，經過第一塔冷却器冷却后，部分作为成品，部分用人力提至第九塔塔頂加酸缸。第九塔流出的酸流至第九塔下部貯酸缸，缸中一部分溢流至第八塔下部貯酸缸，再用人力提至第八塔塔頂加酸缸作为噴淋第八塔之用。一部分用人力提至第九塔塔頂加酸缸与第一塔部分酸混和，作为噴淋第九塔之用。其他吸收塔依此类推。至于生成硫酸时所需水分由加水缸連續地加入第一第二塔內。系統在操作中所損失的氧化氮，用土硝与硫酸起作用制取硝酸分別加入第一第二塔內。从块矿炉至煙囪整个系統气体的运轉，是用人力的鼓风机克服系統的阻力。塔式法所制得的硫酸濃度一般为 76%，因此欲得濃硫酸必須进一步濃縮。

3-4. 硫酸的濃縮

稀硫酸可用蒸濃的方法进行濃縮。在稀硫酸开始加热时，起先汽化的是純水，此时酸的濃度不断地增加，直到溶液中的硫酸含量达 70% 为止。倘再繼續加热，硫酸蒸汽与水蒸汽一起放出来。随着被蒸发硫酸濃度的提高，由溶液蒸发出来的蒸汽中，硫酸的含量也相应地提高。最后，在酸的濃度达到 98% 时，蒸汽与液相的組成相等，这时已达恒沸点。因此再要提高硫酸濃度已不可能。在大多数情形下，用濃縮方法所得到的濃度一般

不大于 94%，因为繼續蒸发在經濟上不合算。

濃縮硫酸用的設備一般分为二类：第一类，热气体与被濃縮的酸直接接触。这种設備的工作原理，是使热气体鼓泡通过被濃縮的硫酸。在鼓泡式濃縮設備中，燃燒室中的溫度維持在 $1000\sim 1150^{\circ}\text{C}$ 範圍內。在初步濃縮室中被濃縮至 70%，然后进入最后濃縮室中。成品酸出来的溫度在 $220\sim 230^{\circ}\text{C}$ ，在冷却器中被冷却至 $45\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。由廢气中收回的酸量是全部被濃縮的酸的 10~15%，酸的损失量一般是 2~4%。

第二类，热气体与被濃縮的酸进行間接加热。图 3-3 是依据分餾原理設計的濃縮器。

将稀硫酸在带有攪拌器的蒸发鍋 2 中进行蒸发。被蒸发的气体进入分餾塔 4 第一块塔板上，比較稀的酸在这里沸騰。在这里与沸騰液体平衡的蒸汽中硫酸含量要比由汽化鍋中来的蒸汽中低。因此在第一层塔板上，要有一部分硫酸由蒸汽中进入液体內，这液体回入汽化鍋。因此在分餾塔中起了精餾作用。在某一*层塔板上的酸如果低于 70% 的話，則蒸汽中仅含有水蒸汽。实际上其中有微量夹带的酸，在捕酸器 6 中被回收。这种濃縮

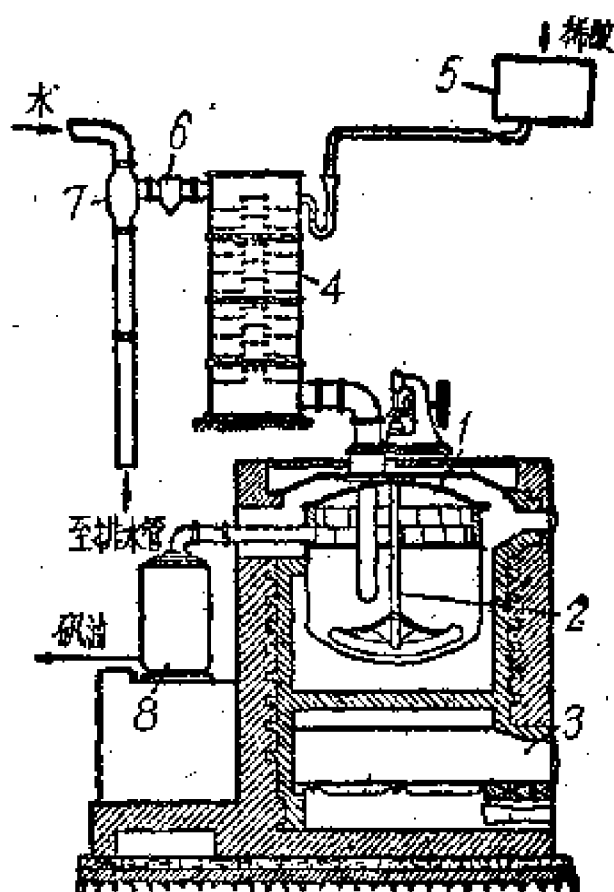


图 3-3. 依分餾塔原理操作的濃縮器

1. 蒸发鍋； 2. 攪拌器； 3. 燃燒室；
4. 分餾塔； 5. 稀硫酸高位槽； 6. 捕
酸器； 7. 冷凝器； 8. 冷却器。

器的优点在于蒸濃时酸損失小,可以得到更濃的酸,缺点是燃料消耗要比直接加的濃縮裝置大,生产力不高。

最近有采用真空濃縮器。这种裝置由于采用非常高的負压,因之能在較低的溫度下濃縮硫酸。例如 95% 的硫酸在压力 760 毫米水銀柱时在 295°C 沸騰,在 4 毫米水銀柱时在 130°C 沸騰。此外这种裝置傳热良好,腐蝕作用小。

第四章 接触法制造硫酸

接触法制取硫酸在 1831 年就已經提出来了,1875 年方在工业上实现。掌握这种接触法,只有确定了二氧化硫氧化成三氧化硫的最适宜条件和找到了触媒中毒的原因之后才成为可能。在上世紀末叶,由于化学工业上急切需要濃硫酸,才促使接触法获得广泛应用。

在俄国用接触法制酸,是在上一世紀末于彼得堡的欽傑列夫斯基工厂开始的,該厂曾独立地研究出制造硫酸的接触法,称为欽傑列夫斯基法,并获得世界声望。

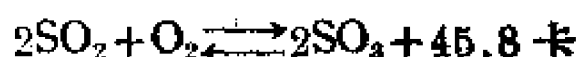
在我国第一个采用接触法制酸是在 1933 年广东硫酸厂首先制造,其后有巩县兵工厂、永利宁厂等。解放前由于受官僚主义与帝国主义的压迫,都沒有得到大規模发展。

現在所有的国家,采用接触法制酸在硫酸生产总量中所占的比重在迅速增长。这是由于用这种方法能得到純硫酸与有很大工业价值的发煙硫酸。在接触法中,为了防止触媒中毒,需要复杂淨化二氧化硫設備,因此消耗了大量电能与水。如果換算成 100% 硫酸計算,用接触法制成硫酸的成本要比鉛室法或塔法制酸貴。但是近年来由于技术革新,如二氧化硫淨化采用文

氏管，吸收塔采用泡沫吸收等，于是非但简化工艺流程及设备，并可得到便宜接触法制酸。因此采用接触法制酸更有它发展前途。

4-1. 二氧化硫的接触氧化

1. 二氧化硫的氧化：



上述反应是可逆放热反应，并且随着正反应的进行，气体体积在减小。所以当温度降低与压力增加，均有利于三氧化硫的生成。

表 4-1. 二氧化硫氧化平衡百分率与温度关系
(气体组成 SO_2 7%， O_2 19.53%， N_2 73.17%)

温度°C	SO_2 氧化%	温度°C	SO_2 氧化%
400	99.1	575	88
450	98.9	600	78.3
465	98.8	650	71.0
475	98.1	700	69.6
500	96.3	800	20.5
525	95.5	900	9.8

由表 4-1 可知在温度低于 400°C 时，几乎全部二氧化硫氧化成三氧化硫，在 1000°C 左右，几乎完全分解成二氧化硫和氧气，因而反应必须仅可能在低温下进行。但是在低温下，二氧化硫的氧化作用进行得很慢，以致于不能在工厂规模下进行。在这种情况下，唯一办法采用触媒能使在较低温度下，加速反应进行。至于采用压力，因为在常压下，二氧化硫氧化已达到 96~98%，不宜采用高压操作。

接触制酸所用触媒，現今均采用钒触媒。它的主要成分是五氧化二钒并加少量砷金属的氧化物作为助媒剂。触媒不能轉移平衡状态，仅能縮短达到平衡状态所需時間。对于不同的触媒，反应速度随溫度的升高而加快的程度是不同的。对于鉬触媒，例如在 600°C 时的反应速度几乎是在 400°C 的 20 倍。若用鉬触媒在溫度降低时，二氧化硫氧化成三氧化硫的反应速度降低得比較緩慢，若用钒触媒当溫度低于 440°C 时反应速度要急剧減慢。因如果用钒触媒，气体混合物必須至少預热至 440°C 。对鉬触媒来講，这个溫度可稍低些。

二氧化硫氧化成三氧化硫也随气体組分改变而有增減。

表 4-2. SO_2 氧化成 SO_3 的平衡百分率
与气体最初組成关系

气体中 SO_2 含量%	气体中的 O_2 含量%	SO_2 氧化成 SO_3 平衡%
5	13.86	96.75
6	12.43	96.47
7	11.0	95.90
8	9.68	95.53
9	8.15	94.61
10	6.72	92.73

由表 4-2 可知，当气体最初組成中氧含量增加，同时二氧化硫的含量降低时，二氧化硫氧化成三氧化硫的百分率提高。一般参加反应的炉气中二氧化硫含量为 7~7.5%，当送入接触器前已被反应后的气体預热至所需溫度了。在这样情况下，二氧化硫氧化成三氧化硫依靠自給热量，不需外面加热。

在二氧化硫氧化成三氧化硫过程中的最初阶段，距平衡状态尚远，因此比較高的溫度可加速反应进行。随着过程渐渐接

近于平衡状态, 必须相应地降低反应温度, 才能维持高平衡浓度差额, 来不断推动反应正方向进行。因此对氧化过程来讲, 每阶段都有适宜温度。在工业规模接触器, 一般采多段接触氧化。

某些物质, 甚至极少数量混入触媒中, 就能大大地降低触媒活性。此种物质必须防止进入触媒中。如三氧化二砷能被触媒吸附而引起触媒中毒。硫酸亚铁能与钒触媒生成硬壳, 其他油类、灰尘均能遮盖触媒表面。

2. 氧化工段的流程: 经过除去水分及杂质的炉气, 由干燥塔出来进入鼓风机然后经鼓风机压出, 送入冷热交换器。此时气体温度约为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$, 二氧化硫浓度为 $7.0\sim 7.5\%$ 。经冷热交换器后再依次进入中间热交换器和热热交换器, 将二氧化硫混合气温度提高到 $420\sim 440^{\circ}\text{C}$, 再进入钒触媒氧化器顶部第一段触媒层氧化, 出来的氧化气中已有 $70\sim 74\%$ 的二氧化硫氧化为三氧化硫, 温度达 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。该气体经过热热交换器冷却至 $430\sim 460^{\circ}\text{C}$, 再进入第二段触媒层氧化。此时二氧化硫的氧化率可达到 $90\sim 92\%$, 温度上升到 $490\sim 520^{\circ}\text{C}$; 再经过中间热交

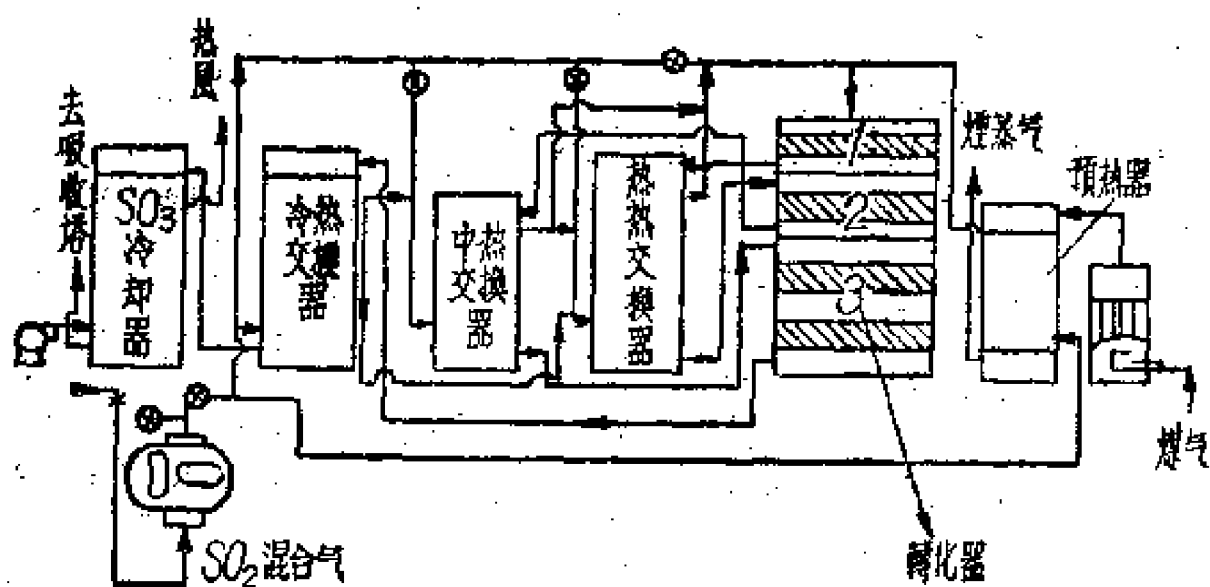


图 4-1. 氧化工段流程图

换热器冷却至 $415\sim 440^{\circ}\text{C}$ ，再回入氧化器第三段触媒层，经二层触媒接触后温度上升至 $435\sim 452^{\circ}\text{C}$ ，转化率可达 96% 以上；然后经冷热交换器冷却至 $180^{\circ}\sim 260^{\circ}\text{C}$ ，再进入三氧化硫冷却器冷却至 130°C ，送到吸收塔。三氧化硫冷却器也为列管式交换器，将空气用风扇送入管群外部进行冷却三氧化硫。

为了在开车升温氧化器用，备有煤气燃烧炉及热交换器各一，以预热炉气用。在正常运转时，预热炉不用。

4-2. 三氧化硫的吸收

1. 三氧化硫吸收的原理：



水能与三氧化硫起剧烈反应，但在此时得到的硫酸是雾状。雾状硫酸很难溶于水中或硫酸中。如果用水吸收三氧化硫，虽然能变成硫酸，但大部分成酸雾而带走。所以，在实际生产中，都用浓酸吸收。在所有接触系流中，三氧化硫的吸收，都分二段进行：在第一吸收塔中用 18~20% 的发烟硫酸来吸收；在第二吸收塔中用 98% 硫酸吸收剩余三氧化硫。这样浓的硫酸对三氧化硫具有最好的吸收能力，这是因为 98% 硫酸上面的三氧化硫蒸汽压和更稀的硫酸一样等于零，因此用 98% 硫酸吸收三氧化硫效果比更浓的酸或发烟硫酸要好。同时 98% 硫酸上面的水蒸汽分压几乎等于零，于是吸收后不为生成酸雾。在吸收三氧化硫时，喷淋酸的温度不能过高或过低。当温度过高时，三氧化硫吸收效果不好并且有酸雾生成。当温度过低时，98% 容易冻结。因为 98% 硫酸的结晶温度在 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ 左右。三氧化硫气流速度增加，能强化生产。但气流过大，酸与气体接触时间过短，吸收可能不完全。

2. 三氧化硫吸收的工艺

流程：示图 4-2，由氧化部分送来气体，先经过冷却器，将气体冷至 80°C 。气体由三氧化硫冷却器出来便进入发烟硫酸吸收塔 1。用 20% 发烟硫酸喷淋，塔内装陶瓷填圈。在发烟硫酸吸收塔中三氧化硫约 70% 被吸收。

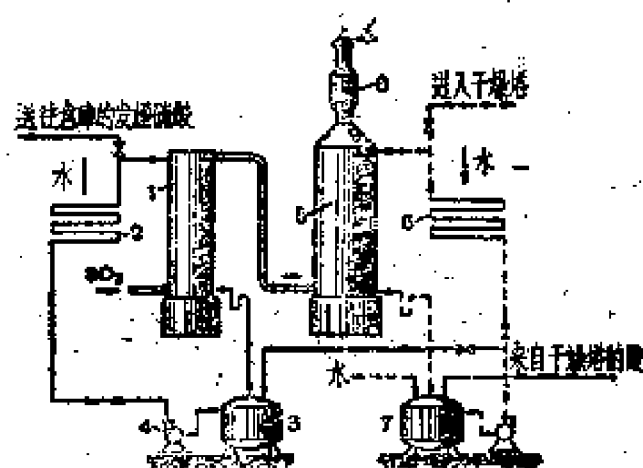


图 4-2. 吸收车间的配置简图

吸收了三氧化硫的发烟硫酸变得更浓和较热。它由吸收塔流出至储槽 3 中，并由此稀酸储槽 7 送来稀酸混和，再用泵 4 使经过冷却器 2 重新送入发烟硫酸吸收塔。剩余的三氧化硫进入 98% 硫酸吸收塔 5，塔内用 98% 硫酸喷淋。由 98% 硫酸吸收塔流下的酸进储槽 7，再用泵 6 施送使经过冷却器 6 重新回入 98% 吸收塔。由储槽 7 出来的一部分酸用来干燥进入氧化器二氧化硫用。干燥过二氧化硫的酸，变成比较稀释，它再流回储槽 7，这就能使 98% 塔喷淋用酸维持恒定。倘干燥塔中吸水不多，要使硫酸浓度增加，则须在储槽 7 中加入水。过量的酸送入储槽 3，将储槽 3 中部分酸抽出作为产品，部分循环使用。

4-3. 废气的利用

接触法制酸吸收塔出来的尾气，由于在氧化器氧化得不完全，往往含有 0.2~0.5% 二氧化硫。这项气体如果直接排入大气中，非但妨碍环境卫生，而使大量的二氧化硫损失，增加了硫酸的成本。一般每制一吨 100% 硫酸，就要损失 40 公斤 100% 的硫酸。因此在制酸工厂中常加废气吸收部回收二氧化硫。

回收廢氣中二氧化硫的方法一般有下列三種。

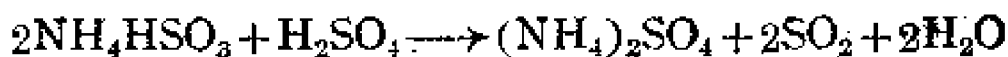
1. 固体吸附： 用矽膠、活性炭等來吸附尾氣中的二氧化硫，再用空氣或蒸汽解吸，吸附劑可重新使用。

2. 亞硫酸鹽煅燒： 將氧化鎂、氧化鈣、氧化鋅等之水溶液懸浮體吸收尾氣中的二氧化硫使成亞硫酸鹽，再加熱分解放出二氧化硫。這方法的優點在於二氧化硫能完全回收，缺點在於亞硫酸鹽分解須加熱很高溫度，燃料消耗多。

3. 液体吸收： 將氨、二甲基苯胺、苛性鈉、碳酸鈉、乳狀氫氧化鈉水溶液等吸收二氧化硫，再用硫酸分解放出二氧化硫。此法也能充分利用二氧化硫，設備簡單，在工業上廣泛採用。今將氨水溶液作為吸收劑為例。則反應為：



再用硫酸處理：



硫酸銨可作為肥料用，二氧化硫可加工成為液態二氧化硫。

