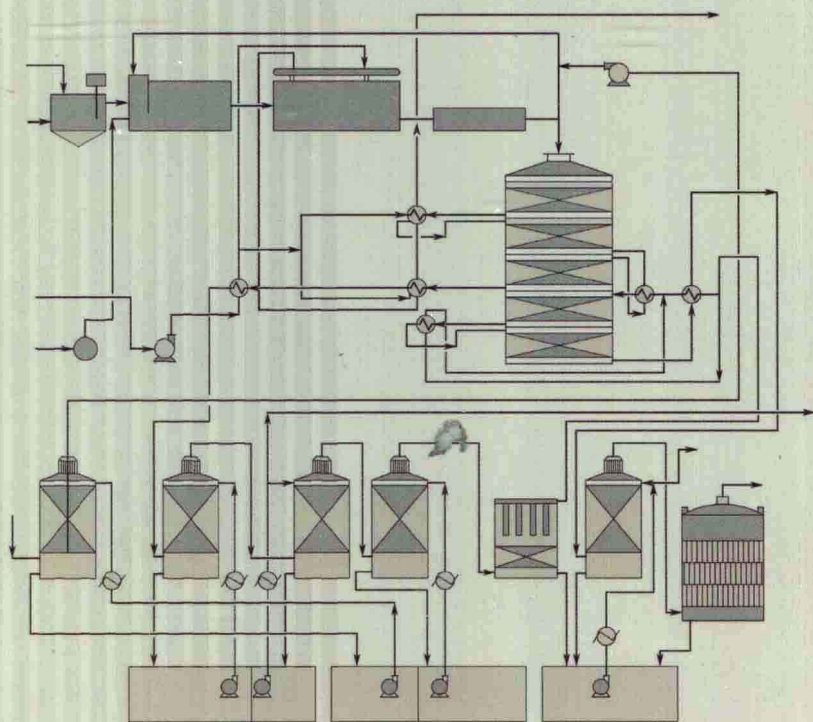


LIUSUAN SHENGCHAN GONGYI

硫酸生产工艺

叶树滋 主编



化学工业出版社

H₂SO₄

硫酸生产工艺

叶树滋 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先简要介绍了硫酸的性质、用途,在此基础上详细介绍了硫酸的各种生产方法,如用硫铁矿生产硫酸、用硫黄生产硫酸、用冶炼烟气生产硫酸、用石膏与磷石膏生产硫酸、用硫化氢气体或脱硫废液生产硫酸、用高浓度二氧化硫生产硫酸,最后介绍了稀硫酸的浓缩技术、硫酸生产中的安全与节能减排、硫酸生产中的延伸产品等内容。

本书可供从事硫酸行业的技术人员、操作工和管理干部参考。

图书在版编目(CIP)数据

硫酸生产工艺/叶树滋主编. —北京:化学工业出版社, 2011. 11

ISBN 978-7-122-12374-9

I. 硫… II. 叶… III. 硫酸生产-生产工艺 IV. TQ111.16

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 195440 号

责任编辑:靳星瑞

文字编辑:林 媛

责任校对:陶燕华

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张18¼ 字数287千字 2012年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00 元

版权所有 违者必究

前 言

硫酸是一种常用的重要化工产品，我国目前硫酸年产量已有五千多万吨，是世界上硫酸产量最大的国家。新中国成立后国内出版过不少有关硫酸生产技术的书籍，但其出版时间多在十年以前，所叙述也只限于当时的技术。笔者自新中国成立初期开始在硫酸厂、设计单位及管理部门从事硫酸方面的技术工作，至今仍未停止，因而在这方面积累了一定的经验，现将这些经验结合理论探讨整理成书，其中特别对近十年来国内硫酸行业自行开发或引进且经过生产实践的新技术着重阐述，并力求内容深入浅出，使本书对硫酸行业的管理干部、技术人员及操作工都有一定的参考价值。

本书共分十章，其中第二章（用硫铁矿生产硫酸）由肖保正工程师编写，并经本人校核及补充，这一章包括对原料的处理及加工为硫酸的各个工序的阐述，虽内容较多但可使以后各章省略相似部分的叙述；第四章（用冶炼烟气生产硫酸）中只叙述低浓度及中浓度烟气而将高浓度烟气制酸列入第七章（用高浓度二氧化硫生产硫酸）中以便统一阐述相关问题；第六章（用硫化氢气体或脱硫废液生产硫酸）由本人编写后，并经国务院政府特殊津贴专家、宝钢二期及三期煤气精制部分工艺设计负责人叶树桓教授级高级工程师进行校核，其余各章则由本人编写及校核。由于近些年来国内外硫酸生产技术均进展较快，因而本书中内容难免有不足之处，欢迎读者批评指正！此外，本书的全文及插图皆由郭华锋工程师录入及制图，谨此致谢！

叶树滋

国务院政府特殊津贴专家

教授级高级工程师

2011年6月

目 录

第一章 概述 /1

第一节 中国硫酸工业发展的主要历程	3
第二节 硫酸的主要性质	5
一、密度	6
二、结晶温度	7
三、沸点与蒸气压	8
四、稀释热	9
五、黏度	9
六、硫酸对金属的腐蚀性	10
第三节 硫酸的主要用途	11
第四节 硫酸的生产方法	12
参考文献	13

第二章 用硫铁矿生产硫酸 /15

第一节 原料矿的预处理	17
一、原料矿的贮存与管理	17
二、原料工段的工艺流程	18
三、破碎和筛分设备	21
四、物料输送设备	28
五、原料工序的操作	28
第二节 硫铁矿的焙烧	29
一、硫铁矿焙烧的化学反应	29

二、焙烧工序的设备	30
三、沸腾炉的开车方法	35
四、沸腾炉正常操作的要点	36
第三节 炉气的净化	53
一、干法净化流程及主要设备	54
二、湿法净化的主要流程	59
三、湿法净化的主要设备	68
四、净化设备操作中的不正常现象及处理方法	80
五、对选定净化流程与设备的意见	81
第四节 二氧化硫的转化	82
一、转化的基本原理	82
二、我国转化技术的发展历程	84
三、对转化系统保持高转化率的措施	87
四、转化系统主要设备	90
五、硫酸生产用的催化剂	102
六、转化系统的升温设备与保温要求	106
七、我国环保新标准对转化的影响	107
第五节 二氧化硫的干燥与三氧化硫的吸收	108
一、二氧化硫干燥与三氧化硫吸收的基本理论	108
二、干吸工序的主要设备	110
三、干燥指标对系统产生的影响及其超标的原因分析	116
四、三氧化硫的吸收	120
五、发烟硫酸的生产	124
六、65%发烟硫酸的生产	128
参考文献	129

第三章 用硫黄生产硫酸 /131

一、硫黄制酸装置的原料净化	134
二、硫黄制酸装置工艺流程	134
三、硫黄制酸装置的低温热回收技术	136

四、利用硫黄制酸转化反应热生产热空气	136
五、利用焦化厂回收的含杂质硫黄粉生产硫酸	137
参考文献	138

第四章 用冶炼烟气生产硫酸 /139

第一节 用低浓度冶炼烟气生产硫酸	141
一、如何解决一转一吸流程中的转化热平衡问题	141
二、如何解决低浓度冶炼烟气在两转两吸流程中的转化热平衡问题	142
三、如何解决用低浓度冶炼烟气生产 98% 硫酸的问题	142
四、低浓度冶炼烟气在产量不适应时的尾气冒烟问题	143
第二节 用中浓度冶炼烟气生产硫酸	143
第三节 非稳态转化技术对低浓度冶炼烟气制酸的应用	144
一、非稳态转化技术的起源及初期的应用	144
二、非稳态转化技术在我国的发展与应用	147
参考文献	151

第五章 用石膏与磷石膏生产硫酸 /153

一、生产原理	155
二、国外用石膏生产硫酸的装置	155
三、国外用磷石膏生产硫酸的装置	156
四、我国用含石膏原料生产硫酸的技术	158
参考文献	164

第六章 用硫化氢气体或脱硫废液生产硫酸 /165

第一节 湿接触法生产硫酸	167
一、鲁奇低温冷凝法	168
二、鲁奇高温冷凝法	171

三、托普索 WSA II 湿接触法	171
四、硫化氢和硫黄联合制酸	178
五、WSA-DC 的高浓度高转化率 WSA 工艺	181
第二节 干接触法生产硫酸	184
参考文献	185

第七章 用高浓度二氧化硫生产硫酸 /187

第一节 用硫铁矿生产高浓度二氧化硫	189
第二节 用冶炼烟气生产高浓度二氧化硫	192
一、山东阳谷祥光铜业公司冶炼烟气制酸工艺	193
二、德国拜耳技术服务公司的 BAYQIK® 高浓度二氧化硫制酸 工艺	195
第三节 用活性焦脱硫技术生产高浓度二氧化硫	198
一、活性焦脱硫的技术原理	198
二、活性焦脱硫的工艺流程	198
三、活性焦的生产流程与脱硫工艺的主要技术经济指标	199
参考文献	200

第八章 稀硫酸的浓缩 /201

第一节 产品为中浓度的硫酸浓缩	203
第二节 产品为高浓度的硫酸浓缩	205
一、锅式浓缩法	205
二、鼓式浓缩法	207
三、塔式浓缩法	208
第三节 钛白废酸的浓缩	209
一、国外钛白废酸浓缩技术	209
二、我国钛白废酸浓缩技术	212
三、一种钛白废酸浓缩试验的专利技术	213
参考文献	216

第九章 硫酸生产中的安全与节能减排 /217

第一节 硫酸原料贮运中的安全	219
一、固体硫黄	219
二、液体硫黄（液硫）	219
第二节 硫酸装置操作中的安全	220
一、沸腾炉的开车升温	220
二、沸腾炉顶部的挂料处理	222
三、干吸酸管的安全措施	222
四、硫酸贮运的安全	223
第三节 硫酸生产中的节能减排	224
一、低浓度二氧化硫制酸装置	224
二、硫铁矿焙烧后灰渣的磁选	225
参考文献	226

第十章 硫酸生产中的延伸产品 /227

第一节 二氧化硫加工的产品	229
一、液体二氧化硫	229
二、亚硫酸铵	233
三、亚硫酸钠	235
四、焦亚硫酸钠	237
五、硫酸锰	240
六、碳酸锰	243
七、硫代硫酸钠（大苏打、海波）	244
第二节 三氧化硫和发烟硫酸加工的产品	245
一、液体三氧化硫	245
二、氨基磺酸	249
三、氯磺酸	254
四、烷基苯磺酸	256

第三节 硫酸加工的产品	262
一、硫酸铝	262
二、硫酸钾	264
三、硫酸铵	269
四、氧化铁红	275
五、硫基三元复合肥	275
参考文献	279

第一章

概 述

硫酸是一种普通的化工产品，也是一种古老的化学品，据了解，早在 17 世纪就有化学家利用“铅室法”将燃烧硫黄所得的二氧化硫和空气进行反应而生产出约 70% 左右的稀硫酸，到 18 世纪又有化学家利用铂催化剂（今用钒催化剂）与较高浓度的二氧化硫和空气中的氧反应而生产出浓度达 98% 的硫酸。由于硫酸在工业上有广泛的用途，因此它被号称为“工业之母”，硫酸的产量也常用来作为评定一个国家工业经济发展水平的重要指标。

第一节 中国硫酸工业发展的主要历程

据考证，早在 1874 年李鸿章就在天津建成“淋硝厂”开始用铅室法生产稀硫酸，再浓缩为浓硫酸后用于无烟火药原料——硝化棉的生产，但是当时硫酸的生产规模仅为 2t/d。差不多与此同时英商于 1875 年在上海建一个用铅室法生产稀硫酸的“江苏药水厂”，主要生产汽车用的蓄电池硫酸（稀硫酸），直至 20 世纪 50 年代初才拆除^[1]。

在中国近代硫酸史上做出贡献的有两位专家值得一提，一位是钱志道，1935 年毕业于浙江大学化学系，抗战后于 1938 年到延安，参加当时中共中央军委军工局工作并负责建紫芳沟化学厂，在缺乏人才和资料的困难条件下主持建设了用铅室法生产稀硫酸、浓缩稀硫酸及用浓硫酸生产硝化棉无烟火药等生产装置，投产后在抗日战争中起到重要作用，因此他被评为陕甘宁边区特等劳动英雄并受到毛主席的接见。1949 年前后钱志道在东北领导军工部门的技术工作，为解放战争及抗美援朝作出了贡献。

在中国硫酸史上作过贡献的另一位专家是孙师白，1930 年毕业于上海交通大学电机系，1946 年孙师白的亲戚从美国化学建设公司（Chmico）购买一套硫黄制酸的试验装置，产量为 5t/d，委托孙师白负责建厂，定名为新业制酸厂。按美方规定如果请美

方来人安装设备和负责试车，就要付出昂贵的费用，这时孙师白毅然改行挑起重担，他先从图书馆中浏览有关资料，同时也招聘国内曾从事过硫黄制酸生产的技术人员参加此项工程，但过去国内的硫黄制酸多是燃烧块状硫黄产生 SO_2 ，然后用铅室法先生产出稀硫酸再浓缩为浓硫酸供应市场或自用，而购自美国这套装置是将块状硫黄破碎再用蒸汽熔融为液态并通过硫黄喷枪将其喷成雾状后入炉燃烧成气态 SO_2 ，然后在规定温度下通过钒催化剂的转化直接生产出 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 98% 硫酸供应市场，从而达到简化流程和节约投资的目的，因而这套装置的流程与设备在当时的美国也算先进，美国公司目的是通过这套设备取得试验数据后再放大建厂，所以试验成功后就将这套实验设备廉价处理了。孙师白不辱使命，就用这套小设备在上海市郊建厂后一次试车成功，使美国公司也认为是奇迹。1949 年中华人民共和国成立后不久，新业制酸厂实现公私合营，分工由孙师白负责技术工作，1958 年新业制酸厂改为国营的上海硫酸厂后，孙师白将用原进口硫黄制酸改为用国产的硫铁矿制酸，并开发成功适合当时国情的“三文一器”硫酸水洗流程新工艺用于生产，效果良好，并于 1964 年通过了对这一成果的国家级鉴定而受到了奖励。20 世纪 70 年代初，孙师白又开发了具有高效传热、传质功能的“复喷复档”新技术，应用于硫酸净化及尾吸等工艺中，这一技术至今国内仍有厂采用。

此外，在 20 世纪 30 年代初我国著名实业家范旭东在长江边的江苏省六合县建设永利铔厂，于 1937 年在该厂中建成用硫黄生产硫酸的装置，日产硫酸 $112\text{t}^{[2]}$ 。新中国成立后由于进口硫黄供应困难，就改用多层式机械焙烧炉焙烧硫铁矿生产硫酸，至 1956 年该厂黄以恪工程师等根据有关文献试验成功全国第一台用沸腾炉焙烧硫铁矿的先进技术，既节约了建炉投资，又提高硫铁矿的烧出率，使焙烧的技术一举跃到世界先进水平。差不多与此同时该厂余祖熙工程师等，又研究成功 S101 型钒催化剂，解决了我国接触法硫酸生产技术和原料全部国产化的问题。以后该企业生产规模扩大，永利就成为直属化工部的南京化学工业集团公司，除扩大了原有硫酸及相关企业的生产规模外，并成立了以

硫酸为主的设计院及研究院，成为我国主要的硫酸科研与技术开发基地。

为了军工的需要，日本人在东北大连及葫芦岛各建立了硫酸厂，加上我方军工建设的硫酸厂，据统计 1942 年全国硫酸产量约为 180kt，到 1949 年新中国成立时降为 40kt^[2]，但今日我国已成为世界上第一硫酸生产大国，2010 年我国硫酸产量高达 70330kt，比 2009 年净增产 10000kt 以上^[3]，技术上也属世界前列。

第二节 硫酸的主要性质

硫酸是三氧化硫 (SO_3) 和水 (H_2O) 的化合物，一个三氧化硫分子与一个水分子结合而成的就是纯硫酸 (H_2SO_4)。纯硫酸相对分子质量为 98.08，是无色、无气味而透明的油状液体。工业上生产的硫酸都是纯硫酸 (100% 硫酸) 的水溶液，并含有各种杂质。按国家规定，接触法生产的硫酸产品浓度为 98% 或 92.5% (质量分数) 的浓硫酸，或含 20% 游离 SO_3 的发烟硫酸 (也称 104.5% 硫酸或简称 105 酸，意即每 100 份质量这种酸加入 4.5 份质量的水后可以得到 104.5 份质量分数为 100% 的硫酸)。

浓硫酸 (通常指 90% 以上的硫酸) 的腐蚀性非常强，能与某些金属及非金属物质发生化学反应而造成对它们的腐蚀。浓硫酸也具有强烈的吸水性，当它与布、纸、木材等碳水化合物接触时便脱去这些物质中的水分而只剩下了碳的成分，同时这些物质也被破坏。同样人体如接触浓硫酸就会被烧伤，浓硫酸还容易吸收空气中的水分而变稀，所以工业上常用浓硫酸作为空气或气体的干燥剂。

硫酸是一种化学性质活泼的强酸，它具有氧化性。例如在常温下浓硫酸与钢铁接触，就可以在钢的表面生成一层氧化铁薄膜，因而保持内部的钢不再被腐蚀，所以通常可用不衬里的钢制

设备贮存浓硫酸。但浓硫酸贮槽必须密闭以防止酸表面吸收空气中水分后被稀释而造成对钢材的腐蚀。

此外，硫酸的密度、结晶温度、沸点及稀释热等物化性质对硫酸的工业生产有密切的关系，故一般称它们为硫酸的工业性质，了解这些性质对控制硫酸的生产操作有重要的意义，下面重点地对它们逐一介绍。

一、密度

密度是单位体积物质的质量，单位为 g/cm^3 （克/厘米³）。硫酸的密度随其浓度（质量分数，下同）的增加而增加，当浓度达到 97% 时密度达到最大值，过此则逐渐减小。图 1-1 所示为 20℃ 时硫酸和发烟硫酸的密度与浓度的关系曲线。

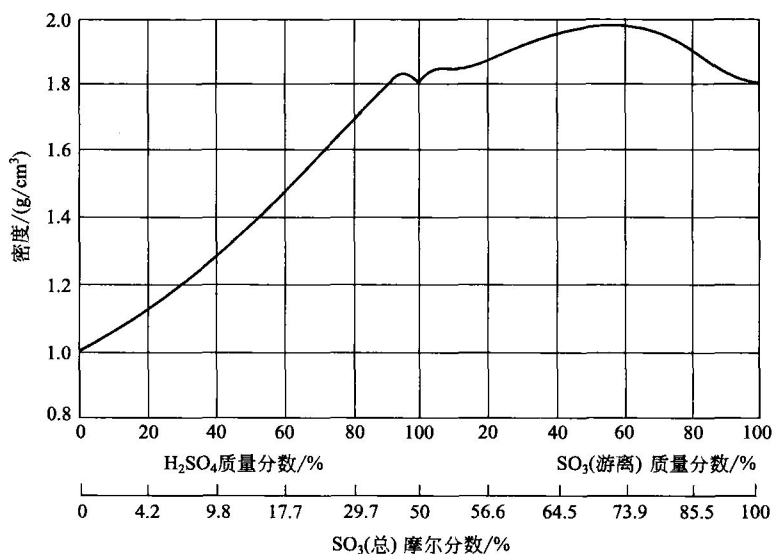


图 1-1 20℃ 时硫酸和发烟硫酸的密度与浓度的关系曲线

同一浓度的硫酸，它的密度随温度的升高而降低，在工厂日常生产控制中可用比重计测定它的密度，按表查出它的浓度。但浓度为 95%~100% 的硫酸，其密度随浓度而变化的幅度很不显著，因此较为准确的方法是用化学分析方法来测定。

二、结晶温度

硫酸的结晶温度，随着硫酸含量的不同而在一个极广阔的范围
内变化，知道硫酸的结晶温度对于搞好生产、贮存和运输等工作有着重要的意义。例如，为了防止硫酸冻结，不少厂在冬季将产品酸浓度由 98%（结晶温度 -0.7℃）改为 93%（结晶温度 -27℃）。图 1-2 所示为硫酸的浓度与结晶温度的关系曲线，图中的几个最高和最低点的结晶温度和相应浓度见表 1-1。

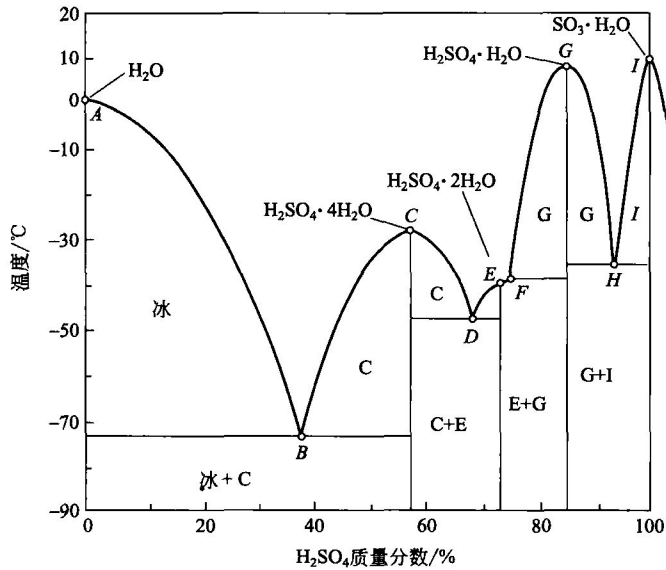


图 1-2 H₂O-H₂SO₄ 系统结晶图

表 1-1 硫酸水溶液的结晶温度

硫酸质量 分数/%	结晶温度 /℃	图 1-2 中的点	固 相 组 成
0	0	A	
37.55	-73.10	B	低共熔物 H ₂ O + H ₂ SO ₄ · 4H ₂ O (介稳定状态)
57.64	-28.36	C	H ₂ SO ₄ · 4H ₂ O (熔化点)
67.80	-47.46	D	低共熔物 H ₂ SO ₄ · 4H ₂ O + H ₂ SO ₄ · 2H ₂ O (介稳定状态)
73.13	-39.51	E	H ₂ SO ₄ · 2H ₂ O (熔化点)
73.68	-39.87	F	低共熔物 H ₂ SO ₄ · 2H ₂ O + H ₂ SO ₄ · H ₂ O
84.48	8.56	G	H ₂ SO ₄ · H ₂ O (熔化点)
93.77	-34.86	H	低共熔物 H ₂ SO ₄ · H ₂ O + H ₂ SO ₄
100	10.37	I	H ₂ SO ₄ (熔化点)