

世界硫酸工业

化学工业部科学技术情报研究所

一九八〇年九月

目 录

一、硫酸发展史.....	(1)
二、硫酸产量与能力.....	(2)
三、硫酸用途及消费.....	(2)
四、硫酸进出口量.....	(6)
五、生产技术水平.....	(7)
1. 原料结构	(7)
2. 生产方法	(10)
3. 主要生产工艺和设备	(11)
(1) 工艺路线	(11)
① 硫磺制酸	(11)
② 硫铁矿制酸	(11)
i 焙烧.....	(12)
ii 净化系统.....	(12)
iii 制酸系统.....	(12)
③ 磷石膏制酸	(13)
(2) 主要设备	(13)
① 硫磺喷咀	(13)
② BASF沸腾炉.....	(13)
③ 电除尘器	(14)
④ 稀酸冷却器	(14)
⑤ 间接冷凝器	(14)
⑥ 电除雾器	(14)
⑦ 干吸塔	(14)
⑧ 雾沫分离器	(14)
⑨ 浓酸冷却器	(14)
⑩ 转化器	(14)
⑪ 热交换器	(14)
⑫ 鼓风机	(14)
4. 技术经济指标	(15)
5. 产品质量	(16)
6. 三废治理及综合利用	(17)
(1) 尾气处理	(17)
① 石灰-石膏法.....	(17)
② 碱性硫酸铝-石膏法.....	(18)

③ 过硫酸法	(18)
④ 活性炭法——(Sulfacid法)	(18)
⑤ 亚硫酸钠法	(18)
⑥ 氨-酸法	(18)
(2) 污水处理	(18)
① 石灰法	(18)
② 石灰-铁盐法	(18)
③ 硫化法	(18)
(3) 废渣利用	(19)
(4) 废热回收	(19)
六、附录：主要生产硫酸公司与工厂	(19)

世界硫酸工业

一、硫酸发展史

硫酸是应用最广泛的基本化工产品之一，它的生产和消费数字，通常被看成是衡量一个国家的工业发展的一个标志。

关于硫酸最早是什么时候发现和怎样制造的，这方面资料记载的不多。但有书可考的是公元900年，在加尔各答，有一著名的炼丹家Al-Razi，在他的百科全书中阐述了硫酸是怎样从绿矾蒸馏出来的。

最早制造硫酸的方法一种是加热绿矾，分解出 SO_2 ，再与水结合生成硫酸。另一种是把纯硫放在一玻璃球中燃烧，生成 SO_2 ，再与空气中的水结合形成硫酸。

1690年Nicholas, Lemery发展了更有效的方法，硫加进硝石（硝酸钾）一起燃烧，此法的改进导致硫酸工业的发展。

1746年英国人娄巴克（Roebuck）进一步研究，在铅室内燃烧硫磺和硝石、间断地制酸，从而开始了硫酸的工业生产。并在英国伯明翰建立第一座工业化的硫酸厂。

1793年又将燃烧硫从铅室中分出来，并连续通入空气，加速 NO_2 的催化作用。这是硫酸工业连续生产的开端。

早期的铅室法， NO_2 释放到空气中，一直到1822年吕萨克（Gay-Lussac）发明一个塔吸收从铅室出来的 NO_2 ，此塔称吸硝塔（又称吕萨克塔），但是吸收后所得的含氮氧化物的硫酸尚无处理方法。只是在1859年 John, Glover 设计一塔，放在铅室前能使硫酸中氮氧化物分离的脱吸塔（又称格洛佛塔）这样成功地使氮氧化物得到循环利用。

硫酸工业生产实际上获得很大发展是从十九世纪开始，而整个世纪工业生产硫酸的方法基本上还只是铅室法一种，到了二十世纪初出现了塔室法。

二十世纪初，化学工业和石油工业有很大发展，特别是第一次世界大战前后，染料、炸药及石油工业的发展，需要大量浓硫酸。硝化法不能直接生产浓硫酸，接触法生产硫酸也就在这个时期发展的。

接触法硫酸始于1831年，弗利甫采用白金为触媒， SO_2 在触媒的存在下被氧化成 SO_3 ，然后再直接溶解于事先制备的酸中。接触法工业化是1900年以后，1926年美国孟山都公司首先研制成功钒触媒，到1928年才在工业上开始使用钒触媒。接触法生产硫酸虽然投资与成本略高于硝化法，但生产酸浓度高，纯度亦高，运输方便。

硫酸工业发展的初期，制造硫酸只是以天然硫磺为原料。十九世纪三十年代成功地利用硫铁矿制酸，大约1855年又开始出现冶炼气制酸，第一次世界大战，德国缪勒-阔纳研究利用硬石膏制酸获得成功。并于1929年在英国比林厄姆建立第一座工业规模石膏制酸厂。

二、硫酸产量与能力

世界硫酸产量，1979年为13524万吨，其中美国3618万吨，苏联2240万吨，日本658万吨，这三个国家占世界总产量的一半。

世界硫酸产量平均增长率，50年代和60年代是6%，70年代（70—78）平均增长率5%。1975年因石油危机下降为4%，但近几年，因磷肥的发展，又恢复到7%。

据美国硫磺公司估计，世界新增能力，从1978年到1980年底，予期每年增加1700万吨。但70%是在亚洲、非洲和拉丁美洲发展中国家，西欧仅7%，北美洲21%。

1977年美国设备能力为4332.8万吨，设备利用率72%。1978年设备能力增至4557.2万吨，设备利用率为75%左右。

日本硫酸设备能力为1000万吨/年，开工率65%左右。

表 1 1970—1979年主要国家硫酸产量

万吨

	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1970—1978	增长率 %
世界硫酸总产量	8592	8751	9343	9892	10400	10118	10574	11960	12816	13524			
美 国	2678	2634	2829	2861	3100	2936	2994	3119	3268	3618		2.6	
苏 联	1206	1278	1369	1486	1666	1864	2000	2110	2240	2240		8	
日 本	693	666	671	712	713	600	610	634	643.5	658		<0	
西 德	444	439	474	507	513	418	468	462	468	445.8		0.7	
法 国	368	392	411	438	468	376	400	450	459	495.7		2.8	
英 国	335	346	345	389	386	316	318	341	345	349.8		0.3	
意 大 利	333				322	301	290	320	316	295.0		<0	
加 拿 大	248				282	272	284	343	353	303.0		4.5	
波 兰	190				333	341	329	329	330	350.0		7.1	
印 度	119	100	113	132	129	129	169	202	231	257.4		8.6	

三、硫酸用途及消费

硫酸的用途非常广泛，它是许多工业的原料，故有“工业之母”之称。由于它在各个工业部门的广泛用途，决定了它在国民经济中的重要地位。

硫酸用途主要分为两类——化肥用酸和工业用酸。化肥用酸比例：美国55%，日本34%，英国30%，法国50%，西德13%。但不发达的国家，化肥用酸比例大，如非洲国家平均75%。

工业用酸主要用于二氧化钛制造、钢铁酸洗、石油精炼、造纸、洗涤剂、纤维、塑料等。

二氧化钛（钛白）的生产需要用大量硫酸来处理钛铁矿。这几年由于污染的原因，生产二氧化钛工艺路线的改变，即由硫酸法改为氯化法，因此二氧化钛用量有所下降，特别是工业发达国家一如日本、西德。

在冶金工业中，有些钢材需要酸洗，洗去钢铁表面的氧化铁。钢铁酸洗用酸比例一般都在2~4%左右。

在炼油工业，主要是活性白土的制造，需要大量硫酸，油页岩生产石油过程需用硫酸回收氨，副产硫酸铵。

氢氟酸是用萤石与浓硫酸作用而制得的，氢氟酸不仅作为玻璃的腐蚀剂，也是尖端工业的重要原料。现代氟工业与原子能的利用和火箭技术密切相关。美国氢氟酸比例占2%左右。

在日用品生产中，硫酸的使用范围更广，如纺织印染、造纸、搪瓷等，就我们常用的合成洗涤剂生产来说，消费酸量就很大，如英国洗涤剂消费酸量占12%。

据不完全统计，在化学产品中大约有上千种产品需要硫酸。

硫酸消费量按人口平均，西方国家平均为29公斤，世界按人口平均最多的是比利时，为207公斤，其次美国为149公斤，最低是印度为3公斤。

表 2 西方主要国家硫酸消费量

万吨

	1970		1973		1975		1976		1977		1978		按人口平均消费量 (公斤)
	消费量	化肥用酸%	消费量	化肥用酸%	消费量	化肥用酸%	消费量	化肥用酸%	消费量	化肥用酸%	消费量	化肥用酸%	
美 国	2846.2	47.6	2992.0	55.5	3132.8	56.2	3214	54.8					149
日 本	689.3	36.3	706.9	34.8	603.5	35.4	611.0	30.7	654.7	33	692.6	34	53
西 德	449.9	27.7	456.9	32.6	477.5	33.5	407.0	16	407.0	13	412	13	61
法 国	375.8	58.4	460.5	58.9	387		402.0	44	454.5	50	475.0	50	76
英 国	377.1	31.2	428.4	31.7	337.0	36.5	361.0	30.0	359.0	29	360.0	30	64
意大利	326.2	46.6	365.7	37.2	299.1	33.9	304.0	26.0	323.0	29	325.0	28	50
比利时	182.7	61.9	258.7	55.3	217.4	58.2	203.0	39	215.0	45	224.0	48	207
加拿大													108
印 度													3

硫酸用途:

消费部门	有 关 制 品
磷 肥	硫酸，副产硫酸
磷 肥	过磷酸钙、高效磷肥、重钙
钾 肥	硫酸钾
纤维工业	化学纤维、合成纤维（己内酰胺，丙烯腈等），纺织、织物染色
无机产品	氧化钛、硫酸铝、氯磺酸、铬酸盐、氢氟酸、氧化铝、硫酸亚铁、三聚磷酸钠、磷酸（肥料除外）

续表

消费部门	有 关 制 品
染料和中间体	苯胺、间苯二酚、 α -萘胺
有机产品	颜料、照相药剂、草酸、甲酸、葡萄糖等有机药品、合成洗涤剂、离子交换树脂
石油化学	合成酒精、异丙醇、丙酮、聚乙烯、聚丙烯、合成橡胶等
塑料增塑剂	酞醛、氯乙烯、有机玻璃
铜 铁	普通钢材、特殊钢材、白铁皮等酸洗
石油精制	煤油、润滑油、挥发油等
焦油制品	苯、甲苯、甲酚
矿山和精炼	铜、铅、锌等精炼（包括电解精制）
纸和纸浆	纸浆、造纸、玻璃纸
火 药	做炸药和雷管等，硝化棉、三硝基甲苯（TNT）
油脂制品	硬化油、其它油脂制品
氯 碱	氯气干燥
蓄 电 池	蓄电池制造
农 药	杀虫剂、除草剂、滴滴涕、2,4-滴
国 防	铀矿提炼
其 它	

表 3 日本硫酸消费结构

	1977 万吨	1978 万吨	1979 万吨		1977 万吨	1978 万吨	1979 万吨
氮 肥	71.8	58.9		金属冶炼	15.3	15.8	
磷 肥	130.1	127.7		造 纸	12.1	12.1	
钾 肥	0.7	0.8		炸 药	0.3	0.3	
合 纤	86.8	79.9			0.3	0.3	
无机化学	136.8	144.2			2.4	2.4	
有机化学	9.6	9.5		纯碱工业	0.6	0.6	
染料及中间体	4.2	3.8		医 药	0.1	0.1	
石油化学	1.4	1.9		机 械	0.1	0.1	
塑 料	4.3	7.1		农业化学	0.4	0.2	
钢铁酸洗	11.6	10.4		蓄 电 池	1.2	1.2	
石油精炼	10.0			活 性 土	2.7	2.6	
冶 金	4.6	3.7		其 它	114.2	127.9	
焦化产品	1.2	0.8		总 计	615.2	614.1	

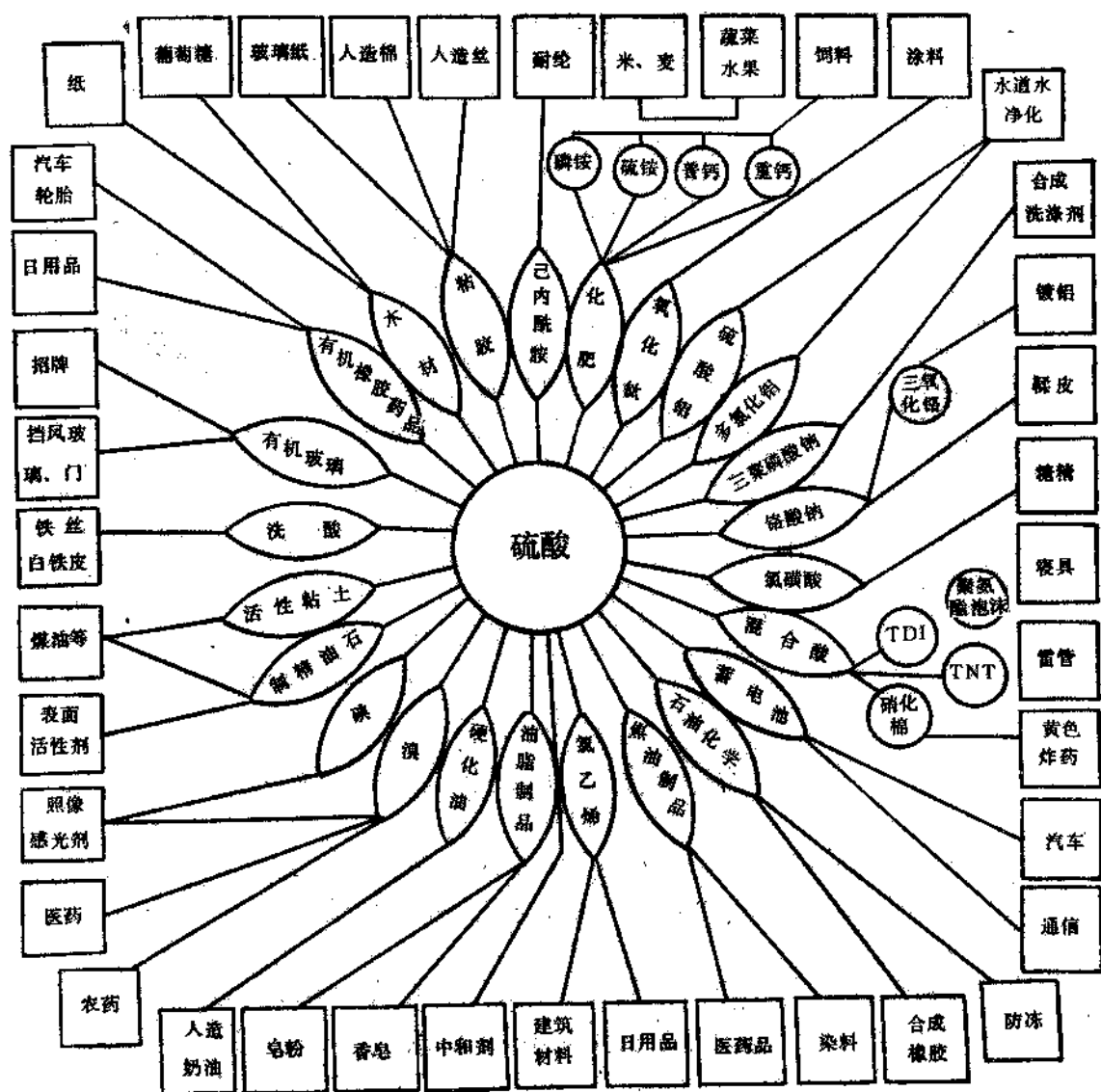


表 4 英国硫酸消费结构

万吨

	1976	1977		1978	1979		1976	1977		1978	1979
			%						%		
化肥用酸	106.6	105.7	29			冶 金	7.4	7.9	2.2		
工业用酸	235.4	247.9	69			颜 料	7.3	8.7	2.4		
其中:						炼 油	3.1	3.2	0.89		
涂料与染料中间体	53.7	59.2	16.5			其 它	30.8	30.7	8.6		
化 纤	32	31.3	8.7			进 口	5.7	11.8	3.3		
化 学	60.8	62.7	17.5			出 口	15.1	5.6			
洗 涤 剂	40.4	44.3	12.3								

表 5 美国硫酸消费结构

万吨

	1977	1978		1977	1978
铜 矿	180.2	191.5	其它农业化学	28.1	38.5
铀和钼矿	28.3	31.4	炸 药	6.2	5.6
其 它 矿	1.5	3.2	水 处 理	27.0	50.3
造 纸	54.2	48	其它化学产品	90.0	117.1
其它纸品	6.5	9.2	石油精炼	235.1	235.1
无机颜料	67.0	48.2	橡 胶	1.2	4.8
其它无机化学产品	196.6	114.7	皮 革	0.1	1.5
合成橡胶和其它塑料及合成材料	65.7	58.2	钢铁酸洗	39.8	93.2
化纤与人造丝	53.8	40.0	有色金属冶炼		
医 药	12.8	28.7	其它:		
肥皂和洗涤剂	45.3	41.8	蓄电池酸	13.5	17.7
有机化学	80.8	59.5	未 查 明	95.1	122.8
氮 肥	70.7	125.2	总 消 费	3437.0	3605.1
磷 肥	2027.8	2096.8	出		12
农 药	5.1	10.3	总 计	3437.0	3606.3

四、硫 酸 进 出 口 量

随着世界硫酸贸易量增加,装卸费和容器将必定增加,根据美国第七次磷—硫专题讨论预测,不久将来硫酸需要将有很大增加,特别今后,严格的环境保护控制,必将导致冶炼酸的增加。

目前世界硫酸国际贸易量达200万吨以上,目前新的装货量达到25000吨,60年代初最大

表 6 1975-1979 硫酸进出口量

万吨

	1975		1976		1977		1978		1979	
	进 口	出 口	进 口	出 口	进 口	出 口	进 口	出 口	进 口	出 口
美 国	27.5	12.9	40.6	3.6	35	2.4	27.2	8.2		
苏 联	—	12.1	—	6.5		—				
西 德	3.4	71.0	6.1	58.8	5.4	61.1				
日 本	—	6.0	—	11.7		29.0		32.5		
法 国	18.0	7.3	16.3	10.0		13.6				
意 大 利	4.8	15.2	0.5	7.9		9.0				
比 利 时	16.2	10.6	17.4	7.3		11.7				
荷 兰	14.2	8.2	14.0	7.9		15.6				
瑞 士	0.2	1.7	0.2	1.5		1.8				
波 兰	—	30.6	—	17.8						
加 拿 大	15.4	22.5	4.0	35.0	0.66	28.8	4.5	21.8		

是6000吨。

世界硫酸贸易主要发生在西欧,1977年出口量178万吨,进口量187万吨,其中西德出口量最大,80万吨,主要是冶炼酸。北美地区美国进口量35万吨,主要从加拿大进口,通过CIL公司,该公司铜崖(Copper Cliff Ont)是最大的冶炼酸生产者,日本78年出口量32.5万吨,主要向菲律宾、纳米比亚、秘鲁等国家出口硫酸。

五、生产技术水平

1. 原料结构

世界上硫的资源很丰富,有硫磺、硫铁矿、 H_2S 等。1979年世界各种硫的产量为5618万吨,其中美国1273.9万吨,占世界总产量的22.6%,苏联1095万吨,占19.5%,加拿大693.2万吨,17%,波兰519.2万吨,9%(见表)这四个国家的产量约占世界总产量的62.5%。

七十年代世界上硫酸原料结构发生很大变化,这种变化的根本原因在于硫磺来源扩大。五十年代以来,在美国、墨西哥、波兰、苏联和伊拉克相继发现和开发天然硫磺矿。而在加拿大、法国、西德等从天然气中回收大量硫磺,所以硫磺产量急剧增加。

硫酸原料结构发生变化的第二个原因是大气污染控制日益严格,而硫磺制酸无废水、废渣的污染问题。因此各国都大力发展硫磺制酸。据统计,1978~1980间新增能力约1723万吨,其中硫磺制酸占89.9%,硫铁矿制酸仅占8%。

硫铁矿制酸由于受硫磺制酸的竞争比例大大下降。一些传统的硫铁矿制酸国家,如日本、西德、苏联、意大利等已转向发展硫磺制酸。目前保持最高比例的国家是西班牙,约占90%。

石膏制酸由于经济上不过关,60年代已经停滞,1975年为止,英国石膏制酸厂已全部关闭,目前仍在生产的一座最大石膏制酸厂—东德考斯维希化工厂,每年生产水泥27万吨,硫酸28万吨。

随着磷肥的发展,付产磷石膏的处理问题,虽已引起各国的重视,但到目前为止用磷石膏制酸建厂不多。

随着大气污染的严格控制,冶炼烟气日益成为硫酸的重要原料,日本60%以上的酸以冶炼气为原料,美国近几年开始发展冶炼气制酸,冶炼酸占10%左右。据估计,西方国家1/6的硫酸以冶炼气为原料。

世界各种硫的来源:(万吨/硫)

	1975年	1976年
弗拉斯硫	1464.1	1387
天然加工硫	260.5	301.9
硫铁矿	952.2	946.1
付产硫:		
煤和煤气化	4.1	4.1
冶炼气回收	652.6	697.6
天然气回收	1058.5	1056.7
石油回收硫	340.6	391.3

油砂	8.5	10.0
石膏	13.4	7.8
其它	175.3	166.4
总计	5018.6	5049.1

表 7 1977-1979 主要产硫国家硫的产量

万吨硫

国 家	1977				1978		1979	
	总 硫	硫 磺	硫铁矿	其 它	总 硫	硫 磺	总 硫	硫 磺
世界总产量	5286.8	3278.1	1094.6	896.3	5471.4	3423.2	5618.1	3505.9
西方国家	3475.3	2240.3	434.6	605	3501.6	2445.4	3578.1	2564.1
苏联与东欧等	1791.3	835.8	660	295.5	1969.8	977.8	2040.0	941.8
美 国	1146.1	951.4	16.9	177.8	1186.3	970.3	1273.9	1044.7
苏 联	977.0	302.0	475.0	200	1080	380	1095.0	380.0
加 拿 大	754.6	677.6	34.0	43.0	738	662.0	693.2	636.4
波 兰	515.0	482.5	—	32.5	566.0	532.5	519.2	485.0
日 本	282.5	110.0	38.9	133.6	272.8	110.4	281.8	118.9
墨 西 哥	197.4	187.5	—	10.1	199.8	189.8	223.0	212.0
法 国	218.0	202.0	—	16.0	221.9	206	216.0	199.2
西 班 牙	133.4	1.2	119.3	12.9	129	1.3	112.0	1.5
西 德	162.7	85.1	26.0	51.6	156.4	85.5	181.1	104.4
意 大 利	67.8	7.5	37.1	23.2	64	7.0	56.8	6.5
伊 拉 克	65.5	65.5	—	—	64.1	64.1	76.2	76.2
伊 朗	52.7	52.7	—	6.1	54.2	54.2	33.5	33.5
挪 威	20.3	0.6	15.2	4.6	19.5	0.6	17.6	2.0
芬 兰	42.7	3.4	20.9	18.4	35.4	0.5	41.1	—

表 8 国内外硫酸工业原料组成 (%)

国 别	年 份	硫 磺	硫 铁 矿	冶炼烟气及其它
美 国	1970	76.9	4.2	18.9
	1973	81.2	1.8	17
	1975	83.4	1.37	15.14
	1976			
	1977			
	1978			
	1979			
苏 联	1970	20	47.0	33.0
	1973	30	45	25
	1975			
	1976			
	1977			
	1978			
	1979			

续表

国 别	年 份	硫 磺	硫 铁 矿	冶炼烟气及其它
日 本	1970		57.9	40.1
	1973	11.7	25.2	
	1975	17.1	21.6	61.3
	1976	16.7	20.4	62.9
	1977	17.0	21.0	62
	1978	16.0	19.0	65
	1979			
西 德	1970	16.8	60	23.2
	1973	35.9	36.9	27.2
	1975	39.0	30.0	31.0
	1976	45.0	22.0	33.0
	1977	42.0	21.0	37.0
	1978	45.0	20.0	35.0
	1979			
法 国	1970	71.8	14.4	13.8
	1973	82.8	4.9	12.3
	1975	100.0		.
	1976	89		11
	1977	89		11
	1978	89		11
	1979			
英 国	1970	59.4	7.5	33.1
	1973	87.7	1.2	11.1
	1975	90.3	—	9.7
	1976	96	—	4
	1977	95	—	5
	1978	94	—	6
	1979			
意 大 利	1970	13.1	80	
	1973	18.0	71.3	
	1975	13.2	73.5	
	1976	42	45	
	1977	43	43	
	1978	43	43	
	1979			
比 利 时	1970	44.4	28.4	
	1973	66.2	12.0	
	1975	62.5	14.2	
	1976	56	15	

续表

国 别	年 份	硫 磺	硫 铁 矿	冶炼烟气及其它
比 利 时	1977	81.0	14.0	
	1978	80.0	14.0	
	1979			
西 班 牙	1970		90.0	
	1973		90.3	
	1975		100.0	
	1976			
	1977			
	1978			
	1979			
荷 兰	1970	86.8	8.6	
	1973	96.6	—	
	1975			
	1976	83.0	—	
	1977	89.0	—	
	1978	88.0	—	
	1979			
澳大利亚	1970	85.3		
	1973	86.7		
	1975			
	1976			
	1977			
	1978			
	1979			

2. 生产方法

目前生产硫酸仍有两种方法——接触法和硝化法。接触法二氧化硫与氧借助于固体触媒（五氧化二钒），在固体表面上完成。这种方法生产硫酸浓度高，质量纯，生产强度大，硝化法生产硫酸浓度低，而且消耗一定数量的硝酸，因此这种方法已趋于淘汰。

表 9 接触法硫酸生产在总产量中所占比重 (%)

国 别	年 度	1950	1960	1961	1962	1963	1965	1970	1976	1977	1978
美 国		75.5	89.5	90.5	91.6	92.7	95	98			
苏 联			54			67	67	78			
日 本		49.8	67.2	67.8	72.7	76.2	79	86		96	98
英 国		59.6	83.7	85.9	86.7						
法 国		30.2			67.1	71.9					
意 大 利		32					72		93		

3. 主要生产工艺和设备

目前硫酸生产工艺、设备采用比较多的是鲁奇公司和孟山都公司的工艺技术。

西德鲁奇公司是世界最大的公司，历史悠久、技术新颖。冶炼烟气制酸在世界上首屈一指。该公司自1912年建立铅室法硫酸，1926年建立第一座接触法制酸，自从运转以后，为国内外建立600座接触法制酸厂，至1967年，根据拜耳技术搞了两转两吸工艺，共建109座。为美国设计了一套铜冶炼烟气制酸系统 2200 短吨/日，是世界上最大的冶炼气制酸。鲁奇公司工程经验丰富，有实验基地，技术不断革新。

孟山都环境化学保护系统公司 (Monsanto Enviro-Chem Systems Inc) 是孟山都子公司，1969年正式成立。

孟山都环保公司继承母公司的多年来有关硫酸生产工艺及钒催化剂的经验技术，与 Leonard 建设公司 (专门从事设计安装专务) 和孟山都 Biodize 系统 (专门处理三废公司) 共同协作开展业务。据称全世界有 600 个以上的厂采用孟山都硫酸工艺流程，西方国家有 50% 的硫酸厂采用孟山都钒催化剂。

(1). 工艺路线

① 硫磺制酸

硫磺制酸具有流程简单、投资省、无废水、废渣的优点，因此硫磺是最理想的原料。

现代硫酸厂普遍采用液硫为原料，液硫在密闭系统中贮存和运输，以防止硫磺被机械杂质等污染。

欧洲、美洲沿海城市或用户集中的地方均建硫磺处理中心。鲁奇公司为液硫处理中心设计的液硫贮槽容量达1500吨。

以固体硫磺为原料工厂，为提高效率和减少清理池子的次数，采用具有搅拌和过滤的快速熔硫技术。固体硫磺用皮带输送机通过料斗加至熔硫槽，槽内用蒸汽间接加热，并装有高效搅拌器，以加速熔硫，已熔融的硫磺通过以硅藻土做助滤剂的板式过滤器进行过滤。过滤后的精硫纯度可达99.99%，再放入精硫槽式贮存大罐内。

经过熔硫，过滤的精硫送入硫磺燃烧炉。硫磺燃烧炉多采用喷雾燃烧炉，常见用卧式圆筒形，内衬耐火砖，内装折流挡板，炉前端装有喷雾器。喷雾器有两种形式，一为空气、雾化器，一为机械雾化器。目前发展普遍采用空气雾化。

鲁奇公司开发的 Luro 型带转动的喷雾器效率最高。Luro 喷嘴是通过一个高速转杯，使液体硫磺在低压下进入喷嘴与经过干燥的空气混合进行分散雾化，这样短时间内就使硫磺完全燃烧。这种喷嘴单机能力为5~400吨/日，日产1000吨的燃烧炉只要一个喷嘴。

七十年代出现加压法硫磺制酸，在法国、加拿大已建成加压法硫磺制酸厂。加拿大 CIL 加压法流程，采用循环 SO_2 的办法使单吸收的转化率可达双吸收的水平 (99.7%)，吸收塔保持在 8 个大气压条件下操作。

美国 Browder 设计的加压法流程，采用两转两吸流程，设计规定排放气中 SO_2 低于 50ppm。

② 硫铁矿制酸

国外硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸是同一种类型流程，称为 M-Type (冶金式)。硫铁矿制酸净化流程较长，五十年代采用水洗流程，六十年代水洗流程已淘汰，普遍改为封闭净化流程，这种流程的排污量仅为水洗的1/100~1/200，便于处理。

硫铁矿制酸主要工艺过程包括焙烧、净化和制酸系统。

i. 焙烧

硫铁矿按加料方法分类有干法和湿法两种流程。西德鲁奇公司采用BASF炉型干法加料，单系列焙烧能力50~1000吨/天，一般采用弱氧化焙烧使硫化铁转变为氧化铁，床层温度800~900℃，SO₂浓度12~14%，矿渣残硫0.1~1%。焙烧一吨硫铁矿可副产1.5~1.8吨饱和蒸汽。这种可焙烧粒径较大的块矿，近年来大量应用于浮选硫精矿的焙烧。

帕逊斯湿法加料焙烧流程，采用矿浆加料。日本很多酸厂采用此流程，用污酸加入原料矿中配成矿浆加入炉中焙烧，解决了净化污酸大量排放问题。但它的缺点是焙烧强度低，废热锅炉回收的热量少，只有干法的60%。

含砷硫铁矿的焙烧，在强氧化气氛下进行完全焙烧时，大部分砷的FeAsO₄形式残留在矿渣中，平均70~80%的砷残留在渣里，矿渣含砷量超过0.06%，这对回收利用烧渣是不利的，因此鲁奇提供两种方法——Boliden一步法和BASF二步法，这两种方法都是使As挥发出来，同炉气一起冷却后被冷凝出来，然后单独进行处理。Boliden法灰渣主要是以磁性Fe₃O₄形式存在，砷含量很低，便于利用。

含砷硫铁矿的焙烧，到目前为止，鲁奇设计的硫酸厂，处理硫铁矿含砷量一般不超过1%。

ii. 净化系统

新型净化流程均采用稀酸洗的封闭流程。目前采用的流程有鲁奇流程采用“低压文丘里洗涤器——间接冷凝器——电除雾器”，孟山都流程采用“空塔——填料塔——电除雾器”，帕逊斯流程采用“皮保得洗涤器——电除雾器”。这三种流程主要在净化方面各有其特点。

鲁奇流程采用热稀酸洗，循环酸系统不设酸冷却器，酸温高，脱砷效率高。炉气先在文丘里器内进行绝热蒸发洗涤，使气体冷却至饱和温度，同时大量的尘被洗涤，从文丘里出来的气体到气体冷却器。鲁奇采用带翅片的“星型间冷器”，向冷器内通水，可使气体冷却到40℃，最后进入电雾器，除去酸雾及部分尘、砷等杂质。

孟山都流程，气体首先进入空塔（增湿塔）用10%以下硫酸喷淋，使炉气冷却至50℃左右，即绝热饱和温度，然后再到填料塔（即冷却塔）进一步冷却至35~40℃。孟山都流程设有循环酸的冷却系统。冷却方式各厂应用有所不同，例如有管壳式稀酸冷却器，有采用空冷（空气做冷却介质），也有采用真空蒸发制冷等。

孟山都流程处理含氟炉气时，氟在循环酸系统中累积会腐蚀塔衬和填料，因此从净化系统引出的稀酸含氟量不能大于2克/升，故采用此流程，循环酸浓度提不高，付产酸量大，处理较困难。而鲁奇流程由于采用的设备受氟腐蚀影响较轻，故净化引出的酸液可达30~50%，付产酸处理较方便。

采用帕逊斯流程，一般焙烧炉采用湿法加法，其后不设电除尘器，日本冈山厂采用皮保得洗涤器，洗涤酸经过沉淀槽沉降，把酸泥分离出去后，稀酸与原料矿配成矿浆返回沸腾炉。形成了稀酸的循环系统，简化了硫酸厂的废酸处理设备。

iii. 制酸系统

现在国外新建厂，几乎全部采用二转二吸技术，一转一吸在新建厂中已经很少采用了，二转二吸流程，最早是1964西德拜耳首先使用，接着日本在1967年，美国1970年相继推广这种流程。西德鲁奇根据拜耳专利，自1964年以来建立109座双接触法硫酸厂。

根据中间吸收塔在流程中的位置，又分为“3+1”和“2+2”流程，“3+1”流程就是

第一次转化用三层触媒，中间吸收塔放在第三段之后，“2+2”流程，中间吸收塔放在第二段触媒之后。

鲁奇是采用“2+2”，因为二段转化气温高，用它予热返回转化器的气体，可以最大限度地节省换热面积。

孟山都是采用“3+1”流程，他们认为气体进入中间吸收塔前通过三段触媒层，可使第一次转化有更多的 SO_2 从系统中移去。

三氧化硫吸收，现在国外发展高温吸收，中间吸收塔均采用高温吸收。高温吸收就是提高吸收塔进气温度和循环酸温度。吸收温度提高后，经过中间吸收后，气体再加热到二次转化所需的温度差缩小，这样可以节约气体换热面积，也有利于循环酸中废热利用。

③ 磷石膏制酸

石膏制酸，最初的试验是由德国人 W. J. Wüller 和 H. Kühne (缪勒——阔纳) 完成，所以称为缪勒——阔纳法，现今的磷石膏制酸均是在缪勒——阔纳法的基础上发展起来。

磷石膏由于含磷、氟等杂质，湿法磷酸，磷石膏含水份高达40%，因此比一般石膏制酸难度更大些，目前比较成熟工艺，就是奥地利林芝(Linze)公司和西德克虏伯(Krupp-Koppers)公司合作共同开发的ÖWS工艺。

林芝公司的林芝化工厂于1954年建立石膏水泥车间。1966年着手磷石膏为原料制取水泥一硫酸的研究工作。1969年开始在该车间上采用磷石膏为原料。

1968年林芝公司与西德克虏伯公司合作为南非费德米斯公司在法拉巴瓦建一座日产350吨硫酸和350吨/日水泥装置，并于1972年交付生产。

使人感兴趣的是它对能量利用的改进。林芝与克虏伯共同搞了一个逆流换热器，装在回转窑的后部，原料由上部加入，与从底部来的窑气进行交换，这样可使每吨熟料的热耗下降15~20%。

磷石膏中含 P_2O_5 、F等杂质，对水泥的质量有很大影响，对生成硅酸三钙有破坏作用，(硅酸三钙是水泥的重要成份)，因此使水泥强度降低。根据林芝公司的经验规定磷石膏含 P_2O_5 不超过0.5%，含氟不超过0.15%。

利用磷石膏制酸虽然引起重视，但建厂很少，主要原因是经济问题、投资高、燃料消耗大。一个规模1000吨/天的装置，总投资估计：包括磷石膏处理及贮存直到水泥包装，需要50000美元投资(按1976年西欧标准)相当硫磺制酸的五倍。

(2) 主要设备

① 硫磺喷咀

喷雾燃烧炉操作的好坏很大程度与喷咀的型式有关，喷雾器有空气喷雾器和机械雾化器，但使用最多的是空气雾化器。

鲁奇公司开发一种Luro型转杯式喷咀，效率是最高。Luro喷咀通过一个高速转杯(3000~5000转/分)使液体硫磺在低压下进入喷咀与空气混合进行高度分散雾化，短时间内就使硫完全燃烧，这种喷咀热负荷高达200万千卡/米²时(一般压力喷咀是30万千卡/米²时)。它的单机能力为5~400吨/日硫磺，日产1000吨的燃烧炉只要一个喷咀。目前采用这种喷咀的很多。

② BASF沸腾炉

新型BASF沸腾炉，一次扩大型，采用钢梁篦子板，用于硫铁矿的炉子能力最大600吨/日，用于锌精矿最大为1000吨/天。炉床面积123米²，600吨/天的炉加料口一般为2个，采用星

型加料器，加料器转速15转/分，沸腾层风速1~1.5米/秒，扩大层的气速约为0.75米/秒。

③ 电除尘器

硫酸生产中电除尘用钢板制外设保温层。电晕极线都采用梭状线或针刺状线，新型沉淀极几乎都带有防风沟，采用C型电极。电晕极和收尘极都是连续振打。电晕振打都在设备顶上，为提升脱钩振打，收尘极是侧向甩锤振打机构。

鲁奇电除尘有两个电场，总效率99%，出口含尘可净化至50毫克/标米³。操作电压5~6万伏，电除尘的操作温度一般为350℃，操作压力出口气体压力不大于-150mm水柱。为防止电极肥大，必须重视漏气问题和严格控制过氧。除尘出口氧含量要低于2%。

④ 稀酸冷却器

列管式稀酸冷却器分石墨材料 and 不锈钢制两种。空气直接冷却稀酸装置，是在冷却塔内使空气直接与稀酸接触，借助气液之间的温差和水份蒸发传热。

⑤ 间接冷凝器

硫酸生产中的间冷器有铅制和石墨制两种。鲁奇公司的专利就是铅制壳管式换热器，列管采用翅片式。

⑥ 电除雾器

日本新型的电除雾采用卧式双电场，主体部分用FRP制作，鲁奇也采用塑料电除雾。

⑦ 干吸塔

干吸塔采用新型填料（矩鞍环和阶梯环），分酸装置采用分酸槽和分酸挂钩，塔顶增设捕沫层。

⑧ 雾沫分离器

孟山都环保公司的玻璃纤维除雾器效率很高（布林克除雾器）已广泛应用。另外也有采用聚四氟乙烯网过滤。鲁奇公司和日本很多硫酸厂采用金属网过滤器。

⑨ 浓酸冷却器

砂铸冷却排管现已被铸铁离心浇铸排管所取代，另外目前采用新型冷却器有杜邦公司的泰氟隆冷却器，螺旋形冷却器，加拿大CIL公司的管壳式列管冷却器。

⑩ 转化器

随着设备的大型化，转化器的直径越来越大。鲁奇公司设计的φ9.5米转化器，采用耐火砖拱结构，未发现一次转化与二次转化中间隔板漏气，该公司还为美国设计的日产2200吨的转化器，直径为11米，采用孟山都型转化器结构隔板整体焊接。

⑪ 热交换器

新的热交换器K值大，一般均在20~35仟卡/米²·℃·时，热交换器采耐腐蚀材料-渗铝钢管。热交换器管子排列采用不排满式，留出一定的空间使气体流动均匀。国外在设计热交换器时充分考虑防止低温腐蚀问题，重视露点温度和腐蚀的关系。管壁温度必须保证在露点温度以上。鲁奇公司为防止中间热交换器腐蚀，从中间吸收塔到中间热交换器的一段气管上外加套管，利用二段出来高温气体通入套管，使进中间热交换器的气体温度保持140℃，可解决中间换热器的腐蚀问题。

⑫ 鼓风机

化硫国外二氧化硫鼓风机选用压头4500~55000毫米水柱，风机的风量，高达2800标米³/分，风机可用电机带动，也可用透平驱动，根据需要而定，如果考虑充分利用热能，采用蒸汽