

# 硫酸生产加工与设备

安装新工艺新技术及生产  
过程分析质量检测新标准

实用手册

主编：王志翔



吉林音像出版社

**文本名称：硫酸生产加工与设备安装新工艺新技术及生产过程分析质量检测新标准实用手册**

---

文本主编：王志翔

出版发行：吉林音像出版社

ISBN 7 - 88833 - 235 - 1

开 本：787 × 1092 16 开 印张：113

印 刷：北京市朝阳区印刷厂 新华书店发行经销

出版时间：2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月北京第 1 次印刷

定 价：998.00 元（四册 + 1CD）

（此手册为光盘配套使用资料）

# 《硫酸生产加工与设备安装新工艺新技术及生产过程分析质量检测新标准实用手册》

## 编 委 会

主 编：王志翔

编委会：（以姓氏笔画为序排名）

丁木耳	马焕东	王一民	王力雄
孙立新	孙桂英	刘和忠	刘湘辉
李剑平	李晨雪	张 鑫	张惠忠
周国兰	赵舒娅	高津源	隋清良

# 前 言

业内人士预计，2005年我国硫酸产品的需求量就达2776.03万吨。

我国是一个农业大国，随着我国农业的发展，特别是磷肥产量的不断增长，硫酸产品的需求量也在不断地增长，90年代以前，虽然表观消费量增长较快，但进口量很小。近年来我国硫酸产品的净进口量和表观消费量逐年增加。

目前我国硫酸产品消费构成为：化肥约占72%，化工产品约占10%，轻工产品约占7%，其他约占11%。化肥是硫酸消费的最大用户。我国是一个农业大国，化肥的用量在逐年增长，特别是高效复合型化肥将是今后化肥工业的发展方向，致使对硫酸产品需求量的增长将有较大的促进。

硫酸作为一种无机强酸产品在我国发展很快，1994年我国硫酸的产量为1530.4万吨，到了1998年我国硫酸产量已达1911.4万吨，平均每年增长95.25万吨，平均年增长率为5.8%。预计2005年我国硫酸产量可达2687.5万吨。

近年来，随着我国化肥工业的飞速发展，硫酸产品的消费量也在不断递增，1994年我国硫酸产品的表观消费量为1530.5万吨，到了1998年我国硫酸表观消费量已达到了1940.6万吨，平均每年表观消费量增长102.5万吨，平均年表观消费增长率为6.15%。

因此，按近年我国硫酸产量和消费量的平均增长率推算，到2005年我国硫酸产量将满足不了需求，约有89万吨的缺口。

目前，我国硫酸工业与国外比较，存在的主要问题是规模小、热利用率不高等。开发大规模、低能耗的硫酸生产装置，前景看好。

国家化工品质量抽查中发现，我国硫酸工业目前主要存在以下三方面问题：

一是产品出厂检验不规范仍然存在。一些小型企业产品出厂检验手段不完善，计量器具校验不定期，标准溶液标定不规范，有个别企业甚至连工业硫酸（GB 534—89）国家标准文本也没有。

二是国内工业硫酸已供大于求，但一些企业仍盲目上马。国内的部分企业缺乏必要的市场预测和论证，依旧建设新的装置和扩大生产规模。同时受进口化肥、硫酸的冲击，硫酸需求量减少，导致供大于求的局面更趋严重。

三是企业竞相将硫铁矿制酸改为硫磺制酸。各企业为了降低成本，纷纷将硫铁矿制酸改为硫磺制酸，但这势必直接影响硫铁矿制酸工业的健康发展，同时，还使我国硫磺制酸行业易受国际市场的控制。

业内专家认为，资源利用和技术改进仍是硫酸工业生存和发展面临的两大挑战。

硫磺资源有限影响硫酸工业发展。近年来，各企业为了降低成本，竞相将硫铁矿制酸改为硫磺制酸，国际间硫磺需求量的短缺也促使国内硫磺制酸装置纷纷上马。按2010年远景规划，我国将在云南和贵州兴建两个大型磷肥基地，自然增大了国内市场对硫酸的需求量。据估计，届时我国对硫磺的年进口将达4万万吨，我国也将成为世界最大的硫磺进口国，同

时面对的风险也相应增大。国内大部分硫磺制酸装置以进口硫磺为原料，影响硫磺市场价格的因素不仅是世界硫磺的供需平衡，还包括国内商家对硫磺资源的需求，据估计，随我国硫磺进口量的不断增长，至2000年底之前，全球硫磺供求关系将呈现新局面，甚至在年初硫磺价格就会开始上涨。大量进口硫磺制酸势必影响硫铁矿制酸工业的健康发展，同时也使我国硫磺制酸行业易受国际市场的控制。

业内专家认为，为防止国内行业过分依赖进口资源而再度出现此类现象，进口硫磺的数量必须适度控制，力求使世界过剩量维持足够水平，防止硫磺价格的上涨，我国已严格了硫磺进口审批手续，并要求现有硫铁矿制酸装置要审慎，严禁轻易将硫铁矿制酸改为硫磺制酸，力求每年必须进口的硫磺数量保持较低水平，便于应对国际市场的变化。我国硫铁矿制酸仍占硫酸产量的大部分，近年贵州省发现的储量逾百亿吨的特大型硫铁矿，该矿具有矿质好、易开采、成本低的特点，显然，这一新矿的发现与开发，不仅能为西南地区的硫酸工业提供大量质优价廉的原料，同时，随我国加工外油能力的增大，石油中可回收大量硫酸，也为我国硫资源供应开辟了令人乐观的前景。为使硫酸行业具备回避进口、减少国际市场冲击的能力，我国应合理调整资源利用结构，立足于本国资源，加速开发现有资源，如贵州新矿，同时保护现有矿山的生产能力，使国内在硫资源供应上保持足够的实力，当然，这需要政策的倾斜和各级主管部门给予经济上的扶持，而且，应利用有色冶炼工业迅速发展的有利形势，发展烟气制酸技术，而对于进口原料合理调节，价廉多进、价高少进，既可以充分利用，又不能过分依赖。

硫酸生产污染严重。相比而言，以硫磺为原料则可使净化污水中不含砷、氟重金属等杂质，易达到排放标准。但硫铁矿制酸毕竟是我国硫酸生产的重头戏，我国必须对硫铁矿制酸加大科技投入，依托科技创新改进生产工艺，降低成本，有效利用我国资源优势，尽量减少进口，降低对国际市场的依赖。

针对我国目前硫酸工业的现状，我们特组织编写了本书，主要以介绍硫酸生产工艺流程和质量检验检测技术为主，希望为我国硫酸生产行业提供一些国际上的先进生产经验，提升我国硫酸工业的竞争能力，本书全部内容包括：

第一部分：硫酸工业与硫酸生产总论

第二部分：硫酸生产加工工艺流程

第三部分：硫酸生产设备

第四部分：硫酸设备和系统装置施工、验收、试车新工艺新技术

第五部分：硫酸生产过程分析

第六部分：硫酸原材料与成品质量检验检测标准

最后，由于硫酸生产技术的日益发展和提高，加之编者水平所限，在本书的编写过程中，难免会有错误和不足之处，请读者朋友见谅！

本书编委会  
2005年8月

# 目 录

## 第一编 硫酸工业与硫酸生产总论

第一章 硫酸工业生产发展简史 .....	(3)
第一节 硫酸工业生产早期发展史 .....	(3)
第二节 近代生产技术发展概况 .....	(4)
第三节 当代硫酸生产发展的特点 .....	(8)
第二章 硫酸的性质、用途和品种规格 .....	(12)
第一节 硫酸的性质 .....	(12)
第二节 三氧化硫性质 .....	(23)
第三节 硫酸的用途 .....	(26)
第四节 硫酸的品种、规格 .....	(34)
第三章 硫酸的贮运 .....	(38)
第一节 硫酸的危害性和预防措施 .....	(38)
第二节 硫酸的贮存和装卸运输 .....	(40)
第四章 硫酸的生产环境和劳动保护 .....	(46)
第一节 车间的环境标准和检测 .....	(46)
第二节 中毒和烧伤的现场处理 .....	(50)
第三节 硫酸车间的防尘、防毒和防噪音 .....	(54)

## 第二编 硫酸生产加工工艺流程

第一章 硫酸生产原料 .....	(75)
第一节 硫磺 .....	(75)
第二节 硫铁矿 .....	(91)
第三节 其它含硫原料 .....	(100)
第二章 硫酸生产原料预处理新工艺新技术 .....	(103)
第一节 硫铁矿粉碎新工艺新技术 .....	(103)
第二节 浮选硫精砂的干燥新工艺新技术 .....	(118)
第三节 硫磺的熔化和精制新工艺新技术 .....	(135)
第三章 硫酸的生产方法 .....	(143)
第一节 亚硝基法 .....	(143)
第二节 接触法 .....	(146)
第四章 二氧化硫气体的制取新工艺新技术 .....	(152)

第一节	二氧化硫的性质和用途	(152)
第二节	含硫原料的焙烧原理	(154)
第三节	硫铁矿的沸腾焙烧	(208)
第四节	硫磺的焚烧和硫磺制酸的特点	(328)
第五节	石膏的煅烧和石膏制酸的特点	(335)
<b>第五章</b>	<b>炉气净化新工艺新技术</b>	<b>(357)</b>
第一节	炉气净化原理和基本方法	(357)
第二节	炉气净化的工艺流程	(410)
第三节	净化工序的操作工艺	(430)
第四节	污水处理和稀酸利用	(446)
第五节	炉气净化的计算	(447)
<b>第六章</b>	<b>二氧化硫气体的转化新工艺新技术</b>	<b>(496)</b>
第一节	二氧化硫气体转化的物化原理	(496)
第二节	二氧化硫气体转化用的触媒	(512)
第三节	转化工艺操作条件和选定的理由	(527)
第四节	转化工艺流程	(551)
第五节	转化的操作调节	(568)
第六节	转化不正常情况的原因分析和处理	(582)
第七节	二氧化硫气体转化的工艺计算	(597)
<b>第七章</b>	<b>原料气的干燥和三氧化硫的吸收新工艺新技术</b>	<b>(638)</b>
第一节	系统的水平衡和干吸工序的串酸	(638)
第二节	原料气的干燥	(646)
第三节	三氧化硫的吸收	(667)
第四节	干燥-吸收工序工艺流程	(671)
第五节	气体干燥和三氧化硫吸收的设备与辅助设备	(676)
第六节	65%SO <sub>3</sub> (游离)发烟硫酸的制造	(684)
第七节	液体三氧化硫的制造	(692)
<b>第八章</b>	<b>硫酸生产过程自动化</b>	<b>(703)</b>
第一节	硫酸生产过程特性	(703)
第二节	硫酸生产过程控制	(705)
第三节	硫酸生产工艺参数自动测量	(706)
第四节	硫酸生产过程自动调节	(711)
第五节	硫酸生产过程自动联锁	(717)
第六节	集散控制系统(DCS)	(720)
<b>第九章</b>	<b>硫酸生产过程的数学模拟和优化</b>	<b>(722)</b>
第一节	过程系统研究的内容和意义	(722)
第二节	过程系统的数学模型和数学模拟——硫酸生产流程模拟系统	(723)
第三节	流程模拟系统的实例	(735)
第四节	过程评价和优化	(736)

第五节 系统压降设计优化·····	(738)
第十章 液化二氧化硫的制造新工艺新技术·····	(740)
第一节 液化二氧化硫生产原理·····	(740)
第二节 吸收法生产液体二氧化硫·····	(761)
第三节 纯氧燃硫法生产液体二氧化硫·····	(769)
第四节 三氧化硫-硫磺法生产液体二氧化硫·····	(771)
第五节 部分冷凝法生产液体二氧化硫·····	(772)
第十一章 蓄电池硫酸和试剂硫酸的制造新工艺新技术·····	(775)
第一节 蓄电池硫酸的制造·····	(775)
第二节 试剂硫酸的制造·····	(778)
第十二章 冶金烟气及其他含硫原料制造硫酸新工艺新技术·····	(782)
第一节 冶金烟气制硫酸·····	(782)
第二节 硫磺制硫酸·····	(792)
第三节 硫化氢制硫酸·····	(794)
第四节 石膏制硫酸·····	(800)
第五节 废酸裂解·····	(804)
第六节 烟气脱硫·····	(807)
第十三章 硫酸的浓缩新工艺新技术·····	(808)
第一节 硫酸浓缩的机理及热计算·····	(808)
第二节 直接加热浓缩法·····	(811)
第三节 间接加热浓缩法·····	(819)
第四节 各种硫酸浓缩方法的适应性比较·····	(828)

### 第三编 硫酸生产设备

第一章 一般硫酸装置的设备规格与材质·····	(833)
第一节 硫铁矿制酸·····	(833)
第二节 硫磺制酸·····	(861)
第三节 冶炼烟气制酸·····	(878)
第四节 石膏制酸·····	(891)
第二章 矿、渣、酸的储运设备·····	(893)
第一节 矿、渣的储运设备·····	(893)
第二节 硫酸的储运设备·····	(915)
第三章 矿石破碎、筛分、干燥设备·····	(918)
第一节 矿石破碎机械·····	(918)
第二节 筛分机械·····	(932)
第三节 干燥机、浓缩器·····	(935)
第四章 矿石焙烧设备和除尘、除热设备·····	(941)
第一节 矿石焙烧炉·····	(941)



第二节	除尘设备	.....	(966)
第三节	除热设备	.....	(1005)
附录	国外废热锅炉情况概述(供参考)	.....	(1025)
第五章	洗涤、干燥、吸收设备	.....	(1034)
第一节	塔和循环槽、沉淀槽	.....	(1034)
第二节	文氏管和动力波洗涤器	.....	(1097)
第三节	除雾沫设备	.....	(1106)
第六章	转化器	.....	(1130)
第一节	轴向固定床转化器	.....	(1130)
第二节	径向固定床转化器	.....	(1137)
第三节	沸腾床转化器	.....	(1140)
第四节	非稳态转化器	.....	(1143)
第五节	转化保温材料、保温方法	.....	(1146)
第七章	换热器	.....	(1150)
第一节	气-气换热器(高效型)	.....	(1150)
第二节	气-液换热器	.....	(1158)
第三节	液-液换热器	.....	(1164)
第四节	电炉	.....	(1185)
第八章	泵、鼓风机	.....	(1189)
第一节	泵、鼓风机的选择	.....	(1189)
第二节	浓酸泵	.....	(1209)
第三节	稀酸泵	.....	(1229)
第四节	锅炉给水泵、循环泵	.....	(1235)
第五节	鼓风机	.....	(1239)
第九章	硫酸生产用管道、管件、阀门	.....	(1246)
第一节	金属管道与管件	.....	(1246)
第二节	非金属管道与管件、阀门	.....	(1263)

## 第四编 硫酸设备和系统装置 施工、验收、试车新工艺新技术

第一章	焙烧炉工程施工新工艺新技术	.....	(1333)
第一节	炉(窑)壳装配	.....	(1333)
第二节	沸腾炉部件安装	.....	(1334)
第三节	矿渣熄灭器(增湿器)、滚筒冷却器和输送机安装与试车	.....	(1334)
第二章	气体净化设备安装施工新工艺新技术	.....	(1336)
第一节	机械除尘器制造安装	.....	(1336)
第二节	热电除尘器制造安装	.....	(1336)
第三节	电除雾器制造、安装	.....	(1338)

第四节	整流机组安装 .....	(1341)
第五节	文式管安装 .....	(1341)
第三章	硫酸塔工程施工新工艺新技术 .....	(1343)
第一节	壳体制作及安装 .....	(1343)
第二节	铺铅(或软塑料)工程 .....	(1344)
第三节	填料及附件安装 .....	(1344)
第四章	二氧化硫鼓风机及酸泵安装工程施工新工艺新技术 .....	(1346)
第一节	鼓风机检验及安装 .....	(1346)
第二节	鼓风机试车 .....	(1348)
第三节	酸泵安装与试车 .....	(1349)
第五章	热交换器、转化器工程施工新工艺新技术 .....	(1351)
第一节	热交换器制作安装 .....	(1351)
第二节	转化器制作安装 .....	(1352)
第三节	触媒填装 .....	(1352)
第六章	管道、酸冷却器工程施工新工艺新技术 .....	(1353)
第一节	铅制气体管道 .....	(1353)
第二节	铅制酸管道 .....	(1353)
第三节	钢板管道及管体内衬 .....	(1354)
第四节	硬聚氯乙烯管及玻璃钢管 .....	(1355)
第五节	浓酸管道及喷淋冷却器 .....	(1355)
第六节	管壳冷却器、板式冷却器、螺旋冷却器与稀酸冷却器 .....	(1356)
第七章	大型储酸罐工程施工新工艺新技术 .....	(1357)
第八章	筑炉工程施工新工艺新技术 .....	(1358)
第九章	耐酸防腐工程施工新工艺新技术 .....	(1360)
第一节	一般规定 .....	(1360)
第二节	水玻璃胶结料的耐酸工程 .....	(1361)
第三节	沥青胶结料的耐酸工程 .....	(1362)
第四节	衬砌耐酸砖、板 .....	(1363)
第五节	手糊玻璃钢设备和衬里 .....	(1365)
第六节	橡胶衬里设备 .....	(1369)
第七节	软塑料衬里设备 .....	(1374)
第八节	基础与地坪防腐工程 .....	(1374)
第九节	耐酸涂料和喷铝 .....	(1375)
第十章	硫酸设备试车 .....	(1376)
第一节	一般规定和单体设备试车 .....	(1376)
第二节	联动试车与烘炉 .....	(1377)
第三节	化工试车 .....	(1379)
第十一章	硫酸设备安装工程验收 .....	(1381)
第十二章	硫酸工程常用主要材料的技术条件 .....	(1383)

第一节	常用主要金属材料、非金属材料的技术指标	(1383)
第二节	防腐砖板衬里主要原材料的质量要求	(1386)
第三节	常用耐酸胶泥配方及技术指标	(1391)
第四节	常用耐火材料的技术指标	(1391)
第五节	常用耐酸涂料和垫片的技术指标	(1392)
第六节	玻璃钢原材料要求	(1393)
第七节	玻璃钢胶液施工参考配合比	(1398)
第八节	橡胶板、橡胶溶剂油规格和使用范围	(1399)
第九节	填料环允许偏差及特性指标	(1401)
第十节	塑料管与焊条技术指标	(1407)
第十一节	喷镀的铝材和试漏酚酞液	(1408)

## 第五编 硫酸生产过程分析

第一章	硫酸生产技术经济指标	(1411)
第一节	大型硫酸厂主要技术经济指标	(1411)
第二节	中、小型硫酸厂主要技术经济指标	(1412)
第三节	主要技术经济指标的测定要求	(1413)
第四节	主要技术经济指标的核算	(1415)
第二章	接触法硫酸生产控制分析	(1419)
第一节	生产控制分析项目	(1419)
第二节	硫铁矿与矿渣分析	(1422)
第三节	炉气中尘的测定	(1427)
第四节	炉气中二氧化硫含量的测定	(1435)
第五节	炉气中三氧化硫含量的测定	(1437)
第六节	炉气中酸雾含量的测定	(1440)
第七节	炉气中水分含量的测定	(1444)
第八节	炉气中砷、氟含量的测定	(1446)
第九节	炉气中硫蒸气含量的测定	(1450)
第十节	尾气中三氧化硫含量的测定	(1453)
第十一节	冷却水酸度的测定	(1454)
第十二节	废水和稀酸的分析	(1455)
第十三节	循环酸浓度的测定	(1459)
第十四节	氨法尾气回收的母液分析	(1460)
第十五节	氨法尾气回收放空废气的分析	(1467)
第三章	硫磺制酸生产控制分析	(1471)
第一节	工业硫磺纯度分析	(1471)
第二节	焚硫炉出口和余热锅炉出口气体中三氧化硫和水分的联合测定	(1471)
第三节	其它分析	(1474)

<b>第四章 塔式法硫酸生产控制分析</b> .....	(1475)
第一节 控制分析项目 .....	(1475)
第二节 循环酸浓度的测定 .....	(1475)
第三节 混酸的分析 .....	(1476)
第四节 气体中氮氧化物含量的测定 .....	(1480)
第五节 气体中氧含量的测定 .....	(1484)
第六节 生酸塔出口气体中二氧化硫及氮氧化物含量的测定 .....	(1485)
第七节 尾气中氮氧化物含量的测定 .....	(1488)
<b>第五章 液化二氧化硫生产控制分析</b> .....	(1493)
第一节 分析项目、地点与方法 .....	(1493)
第二节 气体中高浓度二氧化硫含量的测定 .....	(1493)
第三节 气体中水分含量的测定 .....	(1495)

## 第六编 硫酸原材料与成品质量检验检测标准

<b>第一章 硫铁矿和硫精矿质量检验检测标准</b> .....	
第一节 矿样的采取及制备 .....	(1499)
第二节 矿中水分含量的测定 .....	(1499)
第三节 矿中有效硫的测定 .....	(1499)
第四节 矿中铁含量的测定 .....	(1500)
第五节 矿中砷的测定 .....	(1503)
第六节 矿中氟的测定 .....	(1504)
第七节 矿中铜的测定 .....	(1507)
第八节 矿中铅的测定 .....	(1509)
第九节 矿中锌的测定 .....	(1511)
第十节 矿中碳的测定 .....	(1514)
<b>第二章 工业硫磺质量检验检测标准</b> .....	(1517)
第一节 试样的采取和制备 .....	(1520)
第二节 硫含量的测定 .....	(1520)
第三节 水分的测定 .....	(1520)
第四节 灰分的测定 .....	(1520)
第五节 酸度的测定 .....	(1521)
第六节 有机物的测定 .....	(1522)
第七节 砷的测定 .....	(1523)
第八节 铁的测定 .....	(1525)
第九节 粉状硫磺筛余物的测定 .....	(1528)
<b>第三章 工业硫酸质量检验检测标准</b> .....	(1530)
第一节 取样方法 .....	(1531)
第二节 硫酸含量的测定 .....	(1531)

第三节	灼烧残渣的测定 .....	(1531)
第四节	铁的测定 .....	(1532)
第五节	砷的测定 .....	(1533)
第六节	三氧化二氮的测定 .....	(1535)
第七节	二氧化硫的测定 .....	(1537)
第八节	氯化物的测定 .....	(1539)
第九节	透明度的测定 .....	(1540)
第十节	色度的测定 .....	(1543)
<b>第四章</b>	<b>蓄电池用硫酸质量检验检测标准 .....</b>	<b>(1544)</b>
第一节	取样方法 .....	(1545)
第二节	硫酸含量的测定 .....	(1545)
第三节	灼烧残渣含量的测定 .....	(1545)
第四节	锰含量的测定 .....	(1545)
第五节	铁含量的测定 .....	(1545)
第六节	砷含量的测定 .....	(1547)
第七节	氯化物含量的测定 .....	(1547)
第八节	氮氧化物含量的测定 .....	(1547)
第九节	铵含量的测定 .....	(1550)
第十节	二氧化硫含量的测定 .....	(1553)
第十一节	铜含量的测定 .....	(1553)
第十二节	还原性高锰酸钾物质含量的测定 .....	(1554)
第十三节	色度的测定 .....	(1555)
第十四节	透明度的测定 .....	(1556)
<b>第五章</b>	<b>液化二氧化硫质量检验检测标准 .....</b>	<b>(1557)</b>
第一节	取样方法 .....	(1557)
第二节	残渣的测定 .....	(1557)
第三节	水分含量的测定 .....	(1558)
第四节	二氧化硫含量的测定 .....	(1560)
第五节	砷含量的测定 .....	(1561)





# 第一章 硫酸工业生产发展简史

硫酸工业虽已有 200 多年发展史,但较为完整的史料却甚少。我国硫酸工业的发展主要在现代,而经过研究与考证的史料也不多。本章仅就搜集到的有关资料,按简史要求,将硫酸工业发展分为早期、近代和现代,概述如下。

## 第一节 硫酸工业生产早期发展史

世界上最早的硫酸,产生于 15 世纪后半叶,当时的原料为绿矾石 $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ ,通过对其加热分解和吸收制出硫酸。这种最老的制取硫酸的方法距今已有五百多年历史了。

到 1740 年前后,英国人丁·沃德在玻璃器皿中燃烧硫磺和硝石混合物,并将产生的含二氧化硫、氮氧化物及氧气的混合气体与水反应制成了硫酸,并成为后来的亚硝基法制酸的先导。经过的 6 年后,按亚硝基法原理,英国人丁·罗巴克在伯明翰建成一座 6ft(1.829m)见方的铅室,在铅室内进行上述亚硝基制酸反应,成为世界上最早的铅室法制酸工厂。

此后,铅室法在发展中不断得到完善。其中有法国著名科学家 J·L·盖-吕萨克于 1827 年提出在铅室之后设置吸硝塔。英国人 J·格洛弗于 1859 年提出在铅室之前设置脱硝塔。这两项发明的结合,实现了氧氮化物的循环使用,使铅室法制酸工艺基本成熟起来。

早期的铅室制酸厂,所用原料为硫磺。到了 19 世纪 30 年代英国和德国相继开发了以硫铁矿为原料的制酸技术。其后,利用冶炼烟气制酸也获得成功。随着制酸原料来源的扩大和产量的增加,使化肥、化工等工业得到发展;同时又促进了硫酸工业自身的发展。到 1900 年,世界硫酸产量已达 4200kt。

铅室法制酸时期,世界上最大的铅室已达到  $15\,600\text{m}^3$ (该室建于 1916 年美国田纳西炼铜公司,采用四室串联运行,日产硫酸 230~270t)。但是,随着科学技术的发展,人们开始认识到铅室设备庞大而效率较低、耗铅材多而投资大的弊端。

1911 年,奥地利人 C·奥普尔接亚硝基法原理在赫鲁绍建成了世界上第一套塔式法制酸装置,采用 6 个塔运行,日产硫酸(100%)14t。自此之后,硫酸的工业发展转入到塔式法时期。

1923 年,H·彼德森在匈牙利马扎罗瓦尔建成一套由 1 个脱硝塔、2 个成酸塔和 4 个吸硝塔组成的七塔式制酸装置,并在酸循环流程及塔内气液接触方式上进行了改进,使生产效率得到提高。此外,前苏联开发了更为强化的七塔式流程。

直到 1940 年,染料、化纤、有机合成及石油、化工等工业已取得蓬勃发展,它们不仅增加了对硫酸的需求量,特别对硫酸浓度提出了更高的要求(需要发酸烟等)。而铅室法(产品酸浓为 65%左右)、塔式法(产品酸浓为 76%左右)成酸浓度都不能满足上述各工业部门的需要。因此,铅室法与塔式法的发展受到了限制。取而代之的是接触法制酸得到了迅速发展。



接触法诞生于 1831 年,英国人 P·菲利普斯首先发明了二氧化硫在空气中通过接触铂粉或铂丝并在炽热条件下制取二氧化硫的方法,后人称此为接触法。

以铂做触媒实现的接触法制酸,虽然为制取高浓度硫酸创造了条件,但由于当时受到德国化学家 K·温克勒的错误影响,认为参加反应的混合气体必须具备  $\text{SO}_2:\text{O}_2 = 2:1$  的关系,以及铂材价格昂贵,在运行中易于中毒而失去活性。因此,这一时期接触法的发展速度是缓慢的。

到了 20 世纪初,接触法技术研究才取得了很大进展。一方面查出了引起铂中毒的原因并找到了防止中毒的办法。另一方面发现了平衡转化率与  $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  气成分、反应温度之间的关系。从而澄清了 K·温克勒错误概念的影响。但是以铂做触媒的接触法制酸成本仍然较高,尽管工业市场对硫酸需求量日益增多,限于经济原因,这项技术的发展仍然较慢。

1913 年,前西德 BASF AG 公司发明了钒触媒。钒触媒不仅活性好,而且不易中毒,特别是价格较低,在工业应用中很快显示出巨大的优越性,迅速得到推广应用,很快取代了铂及其它类型的催化剂,从而大大加快了硫酸工业的发展速度。

我国早期的硫酸生产技术,主要从国外引入,主要厂家有天津机械局、江苏药水厂、江南制造局及汉阳兵工厂。

天津机械局始建于 1867 年,1874 年建成了淋硝装置。该厂产品为硝镪水、磺镪水及硝酸钾。磺镪水即硫酸,是由国外引进的铅室法制酸,生产规模大约为 2t/d,主要用于制造炸药。该厂是我国最早的硫酸厂。

江苏药水厂原为小型的金银提炼厂,硫酸设备从德国购入,花银 23 万两,铅室法制酸。1879 年开工,最高年产量曾达 2000t。

江南制造局位于上海,于 1907 年开始建设所属药厂的磺镪水(硫酸)厂,1909 年开始生产,铅室法制酸,装置能力约为 0.68t/d。

汉阳兵工厂位于湖北省汉阳,该厂所属硫酸也为铅室法制酸,于 1909 年 9 月开工,生产规模约为 400t/a。

根据史料记载,1918 年投产的河南巩县兵工厂,安装了我国第一个接触法制酸装置。

我国早期硫酸厂所用原料均为进口硫磺,直到 1932 年开工的由李敦化教授创建的广西梧州硫酸厂,首次采用国产硫铁矿(英德矿)为原料。到 1949 年,我国已有大小硫酸厂 20 余家。据不完全统计装置总能力约 300kt/a。其中规模最大的是 30 年代中期投产的原南京永利宁厂的硫磺制酸和大连化工厂的硫酸装置,当时单系列设计能力最大为 40kt/a。

## 第二节 近代生产技术发展概况

以硫铁矿制酸为例,工艺技术的发展,主要表现在焙烧、净化、转化和吸收等方面。因此,本节将按工序分别介绍工艺技术的发展概况。

### 一、硫铁矿焙烧技术的发展

硫铁矿焙烧技术的发展,主要体现在焙烧炉的发展上。据查证,焙烧炉的发展历经块矿