

土 法 生 产 硫 磺

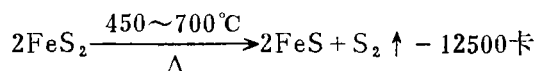
山西省阳城县工业局

一、土法炼磺的生产原理

土法炼磺大部以硫铁矿为原料，无烟块煤作为还原剂和热源。硫在硫铁矿石中以二硫化铁（ FeS_2 ）的形式存在。硫铁矿在炉中有下列反应：一为分解，二为氧化，三为还原。

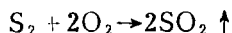
1. 分解反应

二硫化铁加热到 450°C 就开始分解出来而成为硫蒸气，当升温到 700°C 时，第一个硫几乎被全部分解，另一个硫仍与铁结合而成为一硫化铁或磁硫化铁存在于炉中，其化学反应如下：



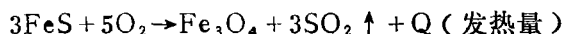
或写成： $7\text{FeS}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}_7\text{S}_8 + 3\text{S}_2$

从上述反应式可知，要使第一个硫分解完全，就得保证分解时所需的温度不低于 700°C ，第二要求在分解反应区域内要保持中性或还原性气氛，因为当有氧存在时，分解反应产生的硫蒸气即与氧燃烧而生成二氧化硫，影响硫的回收率。



2. 氧化反应

硫铁矿经过分解以后，在分子的结构上发生了变化，在炉中的一硫化铁（或磁硫化铁）成了疏松多孔物质，它和空气接触起氧化反应，生成二氧化硫和氧化铁而放出热量，这种热能又正好用来蒸馏出第一个硫并加热料层。其反应式：

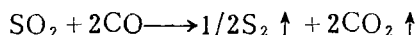
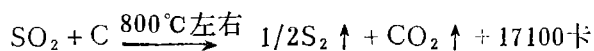


或： $3\text{Fe}_7\text{S}_8 + 38\text{O}_2 \rightarrow 7\text{Fe}_3\text{O}_4 + 24\text{SO}_2 \uparrow + Q$

从反应式可以看出，首先要适当控制氧化反应所需要的氧气量，空气不足，氧化不完全，硫的烧出率低；空气量过大，温度过高，则造成一硫化铁烧结成瘤，氧化仍然不完全。一般在空气量控制适当的情况下，氧化区的温度保持在 900°C 至 1100°C ，氧化反应就比较好。第二要求加入的矿石粒度不能过大，而且要粒度均匀，以使一硫化铁有着良好的接触面。第三要求有足够的氧化时间，也就是说要控制空气缓慢地通过一硫化铁，尽量充分地矿料接触。

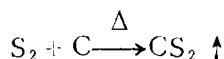
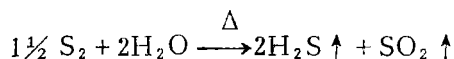
3. 还原反应

由氧化反应而得的二氧化硫需进一步还原为单体硫，碳素和一氧化碳都可作为二氧化硫的还原剂，也就是使二氧化硫通过煤层，用灼热的碳与二氧化硫起燃烧反应，生成二氧化碳和硫。其化学反应如下：



从以上反应式可以看出，为了使二氧化硫充分还原成硫，第一要求加入煤块恰当，最好按二氧化硫还原理论需要量高一些；第二要求二氧化硫通过块煤层时速度不要太快；第三要求还原区内不要有氧存在，因为有氧存在，会使已被还原的硫蒸气又被氧化为二氧化硫。

另外炉内还可能存在以下几个副反应，从而降低硫的回收率。



由以上几个副反应可知，产生的硫蒸气在一定温度下会被转化为其它化合物。为了避免这类副反应产生，尽量使原料矿、煤含水量少，温度不宜过高，最好使炉内温度在开炉过程中，自始至终炉温的最高点分布是由下而上慢慢移动。为了做到这一点，要求在装炉配料过程中必须严格控制进入炉内的空气量。

土法炼磺的分解、氧化、还原三个反应都是在一个炉中进行的，这三个反应各自要求的特定条件不能截然分开，而且互相矛盾。例如分解、还原两个反应均要求无氧存在，而氧化反应则要求提供大量的氧。氧化反应所过剩的氧必然要上升到还原区和分解区，与碳、硫化合生成不利于回收硫的副反应。因此严格控制好空气的进入量，对于提高炼磺回收率是一个关键问题。

土法炼磺的分解、氧化、还原反应是随时间的不同在炉内所处的区域亦不同，生产中，随着时间的增长，三个反应过程也逐渐地有规律地作自下而上移动。在炉内每一矿层首先借下层氧化反应之热量进行分解反应，使 FeS_2 脱一个硫，当温度继续升高，分解结束，开始进行氧化反应，此反应产生的 SO_2 上升到煤层与灼热的碳进行还原反应，使有一定量的 SO_2 与 C 及 CO 反应生成 S_2 和 CO_2 。与此同时，这些热量又随气体带至上一矿层，使上一矿层开始作分解反应。炉内就是这样作自下而上的有规律移动，直至顶上一层通过此三个过程为止，这样全炉炼磺即告结束。

二、土法炼磺的工艺流程

工艺流程如图 1 所示。将选好的硫铁矿和煤块分层装入炼磺炉内，从炉底用木柴点火，燃着后根据经验将炉底点火孔封好留一风眼让其自然进风。待炉内水份蒸发得差不多时将炉口封好，炉气进入冷却室，炉气中的气相硫被冷凝在冷却室中，副反应生成的

H_2S 、 CS_2 、 COS 和 SO_2 等气体进入磺烟治理及综合利用系统除去，然后经尾气回收塔放空。系统经过一个周期（根据炉子的大小周期长短不一）后停炉。从炉底清除炉渣。打开冷却室取出毛磺，将其熔化沉淀除去磺中杂质，铸模成型即为成品磺。磺渣进行浸泡加热后的清液，经过蒸发得到土硫铵。脚渣用小炼磺炉生产得到毛磺。

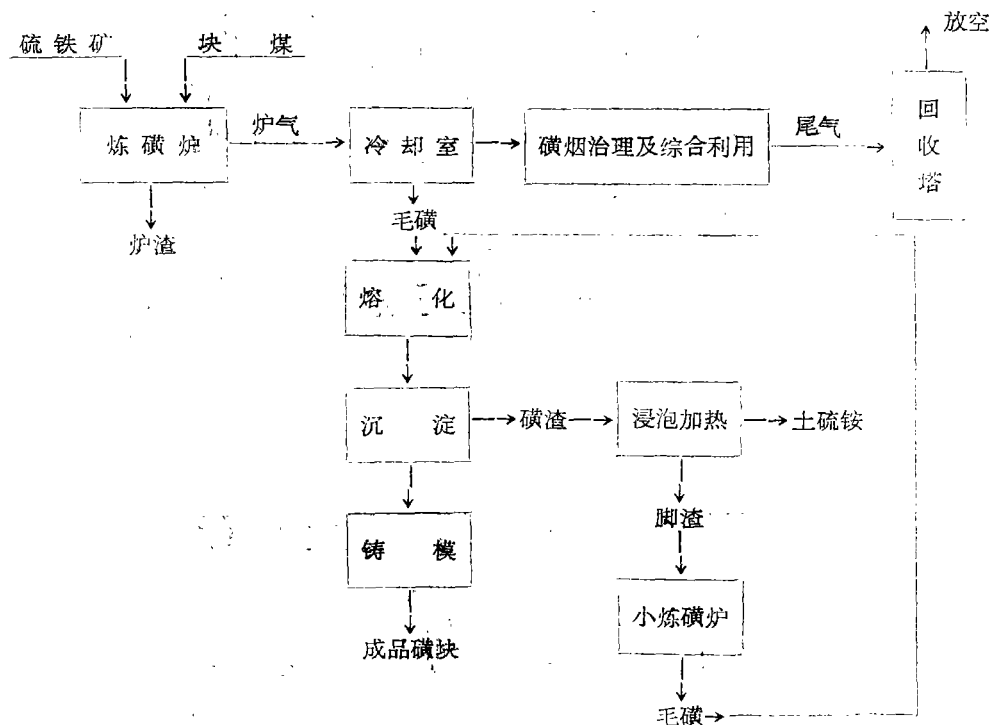


图1 土法炼磺生产工艺流程图示意图

在土法炼磺中，一般分二类：一类是上述的称为冷装冷卸；另一类是热装热卸。所谓热装热卸就是在生产过程中不停炉，每天打开炉顶加一些矿和煤，同时从炉底卸一些渣。有二套冷却室定期轮换出磺，其他过程与上述相同。这二类各有其优缺点：前者烟害小，炉利用率低；后者工人的劳动条件差，对周围污染严重，炉利用率高。

三、磺炉的建设和维修

炼磺炉的炉型结构和施工质量，是直接关系到回收率能否提高的重要一环，必须适应硫铁矿在炉内的反应过程。阳城县的炼磺工人，经过多年的实践摸索，每改建一步炉型，回收率就提高一成到几成。这里重点介绍阳城革新炉的结构和维修的几点要求。

1. 阳城革新炉的炉型介绍

阳城革新炉是目前阳城县比较好的一种新型炉，见图2、图3。它是在阳城土大炉的基础上，加以改进革新成功的，除冷却室的位置不同外，其余大体相同。此系冷装冷卸的炉子，适于烧贫矿或一定比例的富矿。它由炉膛、冷却室、磺烟道、小冷却室四个部分组成。

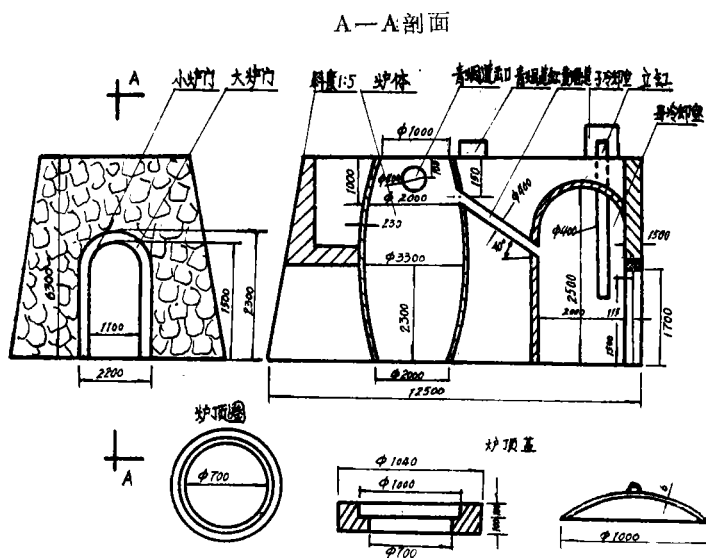


图2 山西省阳城县(35吨)革新炉立面图

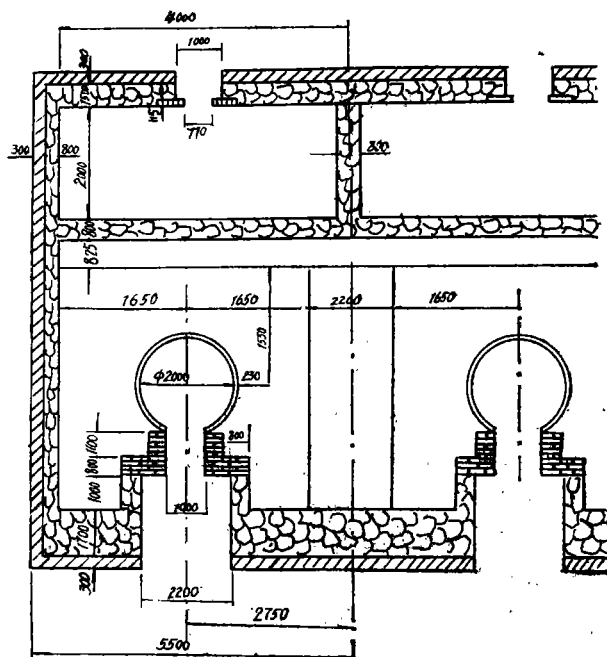


图3 山西省阳城县35吨革新炉平面图

(1) 炉膛:

炉膛是横炉的心脏,它的结构是否合理,建造质量高低,直接关系到回收率的高低,因此,在建炉时,一定要认真掌握规格尺寸把好质量关。

炉膛的结构,和正鸡蛋形相仿。以35吨的横炉为例,其高5.3米,底直径2米,炉口直径1米,炉肚(即炉膛的最粗处)3.3米。炉肚建在炉身全高的40%处,炉顶向下

约300毫米处,安置 $\phi 300$ 毫米的青烟道一个,500毫米处安置 $\phi 400$ 毫米磺烟道口一个,炉口和炉盖由一铁密封圈加以密封。

建炉前先将根基夯实,避免沉陷破裂。

炉膛由土坯或砖坯砌成。炉顶向下1米,用耐火砖砌成。砌炉时一定要密实坚固。炉前墙根基根据情况和地基软硬而定,一般深1米、宽2米。炉前墙向内稍有倾斜,倾斜率为1:5。炉墙与炉壁之间用细土夯实。炉膛砌成后,内壁抹一层10~20毫米厚的麦秸泥。炉膛内壁的这层麦秸泥,是要求很严格的一道工序,涂抹时要求挤净空隙中的空气,使麦秸泥和炉壁粘结牢固,不得开裂或脱落。麦秸泥抹好后,再用三合泥(红土占40%、河砂或炉渣粉占40%、石灰占20%)薄薄地抹1~2毫米厚(相当于瓷器上釉),使整个炉膛内壁平整光滑,坚固耐用。

(2) 大冷却室(母冷却室):

冷却室位于炉子后部,是炼磺中用于将硫蒸气冷却变成固体的空间,为了使其充分冷却,其体积一般应为炉膛体积的2~3倍。阳城炉的冷却室一般都比较小,这一点还有待改进。冷却室成窑洞,长4米、宽2米、高2.5米,全部用石料砌成。冷却室墙厚一般为0.8米,地面用黄土夯实,上铺耐火砖或青砖。

(3) 小冷却室(子冷却室):

如果冷却室冷却空间不足时,可在母冷却室之上建一小冷却室,将母冷却室出来的未冷却的气态硫进一步加以冷却成固态硫。小冷却室有用8~10口陶瓷缸做成,有用石头砌成,其规格大小不一,可根据情况而定。

(4) 磺烟道:

磺烟道是联系炉膛和冷却室的通道,用 $\phi 400$ 毫米的陶瓷联接而成,有条件的,用同样直径的铸铁管更好。

阳城革新炉和土大炉比较有以下特点:

- (1) 炉距缩短,炉体集中,操作方便;
- (2) 冷却室位于炉膛后面,温度低,冷却效果好;
- (3) 由于烟道畅通,气流阻力小,周期较快(比土大炉缩短3~5天),设备利用率高;
- (4) 燃烧均衡,易掌握,回收率高1~3%;
- (5) 每台炉子造价约2000~2500元。

2. 两阳炉

阳城广大炼磺工人,发扬了继续革命的精神,在参观学习阳泉市百吨大炉炼磺经验后,深受启发,结合当地的情况,总结了阳泉、阳城两地磺炉经验的优点,在阳泉百吨大炉的基础上,进一步加以完善,创造出一种新的炉型,称之为“两阳炉”,见图4~6。

两阳炉的炉膛呈窑洞式,四周炉壁成弧形,无死角,长6米、宽4米、高5.7米,下部有炉条。炉顶有三个加料孔,三个磺烟道,三个青烟道(点火时用),两个通风炉门。炉膛用耐火砖砌成,外墙用大块料石砌成,详见图4。

两阳炉的优点:

- (1) 炉膛容积100吨,体积大,和同体积革新炉比较,其占地面积小;

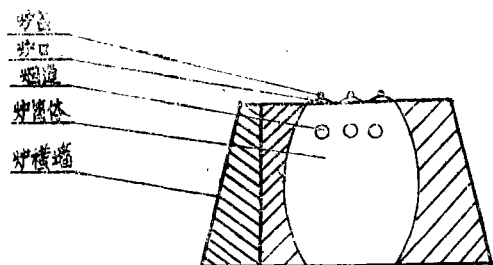


图4 两阳炉立式剖面图

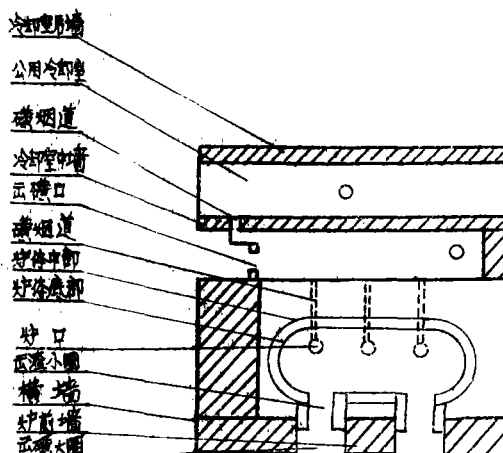


图5 两阳炉平面剖面图

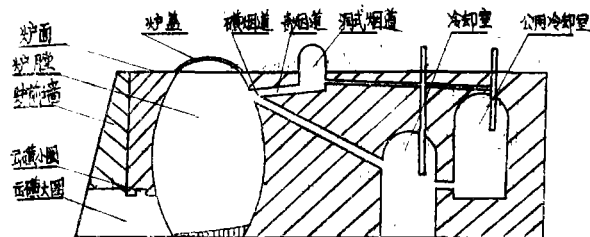


图6 两阳炉立式剖面图

(2) 燃烧量大, 周期短, 每炉仅燃18~19天, 日燃烧量可达5吨多, 较革新炉多4倍;

(3) 烟道集中, 便于治理磺烟;

(4) 适合尾气制酸, 这是其它炉型所比不上的一个特点;

(5) 建炉成本约20000元/台。

但是, 由于这种炉膛容积大, 周期短, 加之这种炉型实践时间还很短, 对其性能掌握还不够, 因此, 回收率还不太理想, 仅能达到50%左右。要使这种炉型更加完善, 还需要进一步摸索。

3. 磺炉的维修

磺炉在燃烧过程中容易被腐蚀气体侵蚀, 在出炉渣时, 要用“水灌红炉炮打渣”, 对炉子有损坏, 如果炉本身建得不好, 更易出现陷沉、裂缝、片落, 造成跑、冒、滴、漏, 不仅减产, 而且二氧化硫和硫化氢等气体大量外逸, 会损坏农作物生长, 影响人体健康。所以建炉是基础, 勤维修也很重要。

一般情况, 每出一炉都要过细检查, 如遇炉膛裂缝、片落, 要及时修补, 先用石灰水洗去酸性盐类结晶物, 再抹一层麦秸泥。如炉口鼓起来、裂缝时, 就要把口周围一米以内的旧酸土挖出, 换上新土, 重砌夯实。如果炉膛破裂较大或凹凸不平, 可将其内壁扒去重新夯土砌起, 不能怕误工算小帐而不维修, 造成大的损失。根据阳城经验, 维修过的和不维修的炉, 产磺量大不一样。要经常保持炉内和烟道严、实、紧、密。

四、硫磺的冶炼

1. 选矿

(1) 选矿的目的和任务:

从矿山开采出来的矿石,一般品位都比较低,为了满足冶炼的要求,对于品位低的贫矿在冶炼前就需要用选矿的方法将矿石中的脉石和有用的矿石分开,使矿石品位提高,得出适合冶炼要求的矿石。

从矿山的储藏量来说,富矿较少,贫矿较多,因此大量的矿石需要选矿处理。经过选矿后把矿石分为富矿、贫矿、次贫矿,使冶炼时按含硫量的不同合理配料。

(2) 选矿的方法:

阳城县的硫铁矿以手选为主,手选是一种简单的选矿方法,它是根据矿物颜色和光泽的不同,而将它们分开。

2. 破碎

从矿山开采出来的矿石,块度很大,必须经过破碎,才能适合生产的要求。从炼磺生产的角度出发,希望矿石的粒度小一些,使气体和固体的接触面大一些,反应进行才能比较完全。但粒度过小,矿石在炉内装填过紧,气体通过炉内的阻力增加。对于土法炼硫来讲,全靠自然通风,炉内阻力过大,进炉的空气量就会减少,也会使反应不完全。所以破碎的粒度须适中。

阳城硫铁矿按含硫量的不同,大致分为以下三等:

(1) 富矿 含硫在25%以上,要求粉碎粒度在30毫米左右。

(2) 贫矿 含硫在10~25%,要求粉碎粒度在50毫米左右。

(3) 次贫矿 含硫在10%以下,要求粉碎粒度在70毫米左右。

富矿含硫量比较高,要使里面的硫全部烧出,必须使气体和矿石有充分的接触。粒度小,接触面大,反应完全。相反,贫矿含硫较低,粒度就可以大些。

对于硬度大的矿石,结构比较紧密,必须使粒度小些,气固相反应才能比较完全。

总之,矿石品位和硬度不同,破碎的粒度也不同。

矿石破碎的方法分机械破碎和手工破碎两种:机械破碎多是采用颞式破碎机,颞式破碎机适合于破碎坚硬或中等硬度的矿石。手工破碎用于破碎贫矿和软矿,软矿若用破碎机破碎容易产生大量粉矿,通过手工破碎,可以随时将矿石的无用成份去掉,有利于矿石品位的提高,提高炼磺工效。

在矿石开采和破碎过程中产生的粉矿(俗称矿面),一部分用在炼磺时压边用,另一部分可以制成矿糕,代替块矿使资源充分利用,目前已有部分厂矿加以利用了。

3. 配料

合理的配料,可以减少矿石的浪费,提高矿石的回收率。阳城县通义磺厂的配料比例,一般是:次贫矿占14%,贫矿占51%,富矿占10%,块煤占13%,粉矿占12%(注:在以往的回收率计算中,粉矿用量均未考虑在内),富矿最多不超过30%,如果富矿少时,在炉顶可以多加一些次贫矿。

4. 装炉

回收率的高低,装炉起着很重要的作用,装炉的关键在于使气体分布均匀,保证气固相有充分的接触时间。装填的过程就是正确处理分解、氧化、还原三者矛盾的过

程。

装炉共分垫底、装料、压边等工序，装炉示意图7。

装炉要按季节、通风条件、矿的品位和硬度、炉型的不同，灵活掌握，下面仅就35吨的炼磺炉的装炉方法作一简单介绍。

(1) 垫底：

①在炉底部用大块炉渣以H型和T型搭成气道形成，如米型，以代替炉条。上面再铺一层粒度小些的炉渣。总装填高度为50厘米左右。

②垫好底后，用大块炉渣将炉门堵起，下部仅留一个小洞，备点火及正常生产时通风用。

(2) 分层加块煤及矿石：

①第一层：在炉渣上放一层大块煤，粒度约12厘米左右，互相连接，紧靠炉门处，块煤粒度要小，以便点火时容易起燃。在块煤上铺一层约33厘米厚的次贫矿，要求粒度均匀，松紧适当，周围不压边，见图8（1—1剖面）。

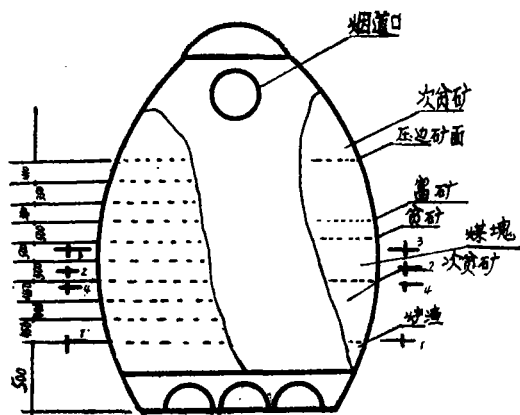


图7 装炉示意图

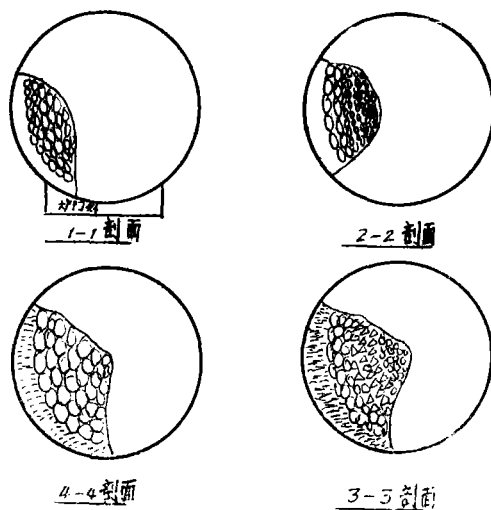


图8 各层煤块和矿面分布示意图

1—1剖面：第一层煤块

2—2剖面：四层以上各层煤块

3—3剖面：四、五、六层矿

4—4剖面：第三层压边矿面

②第二层：首先摆一层块煤，粒度约11厘米左右，摆法是互相连接不留空隙。

在块煤上铺一层约33厘米厚的贫矿，要求粒度均匀，装填松紧适当，不压边。

③第三层：用粒度约10厘米左右的块煤铺一层，摆法是互相连接，不留空隙。

在块煤上铺一层约35厘米厚的贫矿，如果有富矿，可以少加一些，装好耙平后，周围用少量粉矿压边（压边即是用粉矿撒在矿石和炉壁相接的地方），见图8（4—4剖面）。

在第三层煤上或矿石中间靠炉门处，沿直径方向摆一行大块煤（约20厘米，长为炉膛直径的 $1/2 \sim 2/3$ ，做为停炉出渣放炮时的炮眼），这一部分煤俗称“炮眼炭”。

④第四、五、六层：这三层摆法相同，粒度约10厘米左右的块煤按梅花型排列，大块放边上，小块放中间，互相不连接，见图8（2—2剖面）。

用贫矿将块煤间的孔隙填平，周围撒一层粉矿压边。在炉中和边上再装一层贫矿，中间环隙处放富矿，在富矿上面又铺一层贫矿，耙平后用粉矿压边，压成外高内低的斜坡型。压边宽度约30~40厘米。这种压边方法称为双压边，如果有富矿，这三层可以适当多装些，但最多不超过全炉用矿的30%，见图8（3—3剖面）。

⑤第七层：块煤按梅花型排列，粒度约5厘米左右。

在块煤上铺一层贫矿，厚度约33厘米，耙平后用粉矿压边，装填时掌握外实中虚，见图8。

⑥第八层：块煤按梅花型排列，粒度约5厘米左右。在块煤上铺一层贫矿，厚度约30厘米，耙平后用粉矿压边，如果原料中贫矿少，可以装次贫矿。装填时要掌握外实中虚。

⑦第九层：块煤按梅花型排列，粒度约5厘米左右。

在块煤上铺一层次贫矿，厚度约36厘米，少压边。第九层距离炉顶约有1米左右的空间。

底三层用煤占全炉用煤的40%以上，炉子上、下部用品位低的矿，中部用品位高的矿。充分合理地利用资源精装细作的装炉方法，提高了回收率，一般可达60~65%，少数炉达到70%。

（3）在装炉中须掌握的要点：

①垫底时：

a. 通风好的垫底要低，通风条件差的垫底要高，以保证适当的进风量，维持炉内正常反应的进行。

b. 用炉渣摆成的气道要足够多，道路要畅通。因为这种炉子只有一个炉门，即一个进风口，要使整个炉子进风量均匀，必须使气体在炉底有均匀的通道，否则会使炉子发生偏火，局部温度过高，反应不完全，回收率下降。

c. 供点火用的炉门要足够高，以方便点火。在垒炉门时，位置要适中，太高会造成通风困难，太低又会造成燃烧过快，底部冒烟。

②装填块煤时：

a. 底三层用煤占全炉用煤的40%以上，紧密排列，保证了底部有旺盛的底火，俗话说：“炼磺没有巧，全凭底火好”，只要有旺盛的底火，才能保证矿石充分分解。

b. 冬季风大，气候寒冷，要适当多加些煤；夏季要减少。因为冬季炉子散热比较多，要维持炉内正常反应所需要的热量，就必须多补充煤。

c. 三层以上块煤按梅花型排列，加入量比底三层大大减少。三层以上加煤的目

的，一是为了保证 FeS_2 中第一个硫的分解的温度，二是将炉内氧化反应生成的 SO_2 还原为单体硫。因为氧化反应是放热反应，保证了上一层矿石分解的温度，所以加入煤量可以减少。

d. 当矿石品位低时，煤要适当多加些，因为 FeS_2 中第二个硫的氧化反应是放热反应，矿石含硫低，放出的热量就少，不足以维持炉温。欲保证 FeS_2 中第一个硫的分解，就必须多加些煤，将炉温提高。当矿石品位高时，氧化反应放出热量多，煤就可以少加一些。

e. 底部旺盛的底火容易使第三层矿石烧融、结块，出渣困难。摆了“炮眼炭”，利于出渣时放炮。

③装填矿石时：

a. 通风条件好的装填要紧，通风差的装填要松。

b. 矿性硬的装填要紧，矿性软的装填要松。

c. 次贫矿装在炉底和炉顶。因为底部旺盛的底火和充足的氧气会将硫烧成 SO_2 ；炉顶温度太低、氧气量不足，矿石反应不完全；若用好矿，均会造成矿石的浪费。

d. 富矿放在炉子中部即炉膛直径最大处，气流速度最慢，气固相接触时间最长，反应温度最适宜，有利于矿石的充分分解，提高回收率。

e. 底三层矿石装填的松紧程度要一致，普虚普实，使炉火均匀向上升。

f. 三层以上矿石装填要做到中虚外实，大块居中，小块靠边，周围用粉矿压边，防止边火上窜。

因为矿石受热分解后会发生收缩，渐渐向炉中心移动，使得矿石和炉内壁间发生间隙，容易窜火（即气体走短路），所以边缘处必须用粉矿压边。但中间如果装得太松，也容易引起中火上窜，所以必须做到虚实适当。

装填的松紧程度一定要保证空气在炉内有足够的停留时间和均匀的分布，即使矿石氧化反应完全，同时又不使多余的氧窜入还原分解区。由于空气是从炉门经过料层逐步上升的，故在料层孔隙率大的地方阻力小，气流速度较快；在料层孔隙率小的地方阻力大，气流速度慢。为了求得气流在整个料层分布均匀地向上移动，并使空气中的氧在红火层全部消耗掉，不让有过剩氧窜入分解、还原区，除了矿石的粒度要求均匀外，还应根据炉中间气流较慢，边缘气流较快的特点，采取大块居中，小块靠边的办法以调整气流速度。

工人同志们在实际操作中积累了丰富的经验。编成了顺口溜：“招风炉，低支架；背风炉，高支架。冬增炭，要装紧；夏减炭，要装松。”“中虚外实，虚实相应，虚而不窜，实而不闭，炭烧渣（此处“渣”指次贫矿），渣包矿（此处“矿”指富矿），上下边前装次矿（边前即炉壁周围的一圈），好矿装在炉中二路上（二路即指中间环形部分），层层要装平，炭块要摆匀，管火管风用矿面（矿面即指碎矿如瓜子大小），火不偏窜产量增”。

每装一炉都要根据实际情况和条件，进行认真细致的研究，提出精装方案。为了加强炉子的管理，工人同志们还建立了装炉登记卡片，单炉核算，加强责任感，做到高产总结经验，低产接受教训，不断改进，不断提高。

具体装填高度见下表：

层 次 (自下而上)	块煤厚度 厘米	次贫矿厚度 厘米	贫矿厚度 厘米	富矿厚度 厘米	压边矿 宽度 厘米	备 注
1	12	33				矿渣垫底厚度约50厘米
2	11		33			
3	10		33		少量	少压边, 如有富矿可少装些
4	10		20	20	33	如有富矿可多装些
5	10		20	20	40	如有富矿可多装些
6	10		20	20	33	如有富矿可多装些
7	5		33		30	
8	5		30		20	贫矿不多, 可装次贫矿
9	5	38			20	
合 计	78	69	191	60		
说 明	1. 该炉共装35吨左右, 产磺4吨以上, 硫的回收率可达65%以上(矿石含硫13%)。 2. 共装厚度4.4米左右, 其中块煤厚0.78米, 次贫矿0.69米, 贫矿1.91米, 富矿0.6米。 3. 根据原料品位的不同, 可适当调整, 不做硬性规定, 原则是富矿不超过30%, 次贫矿不超过20%。					

5. 开炉

矿石装好后, 用麦秸泥将炉门封刷严密, 防止漏气。检查一下立缸、平缸、烟道是否通畅, 冷却室是否干净, 青烟道、磺烟道是否畅通, 各方面都正常, 可开始点火。

对新建炉首先要用木柴烘干, 将炉内水蒸汽蒸发一下。点火前先将炉顶盖打开, 在最底炉门口放5~6公斤木柴, 木柴上放少量小块煤。先将木柴点着, 火就可利用抽力自然上升将上层煤点燃。

点炉后24小时左右待炉内煤烟、矿石和煤中的水分蒸发完即可关闭炉顶盖, 用土封好。打开青烟道口, 使烟气经过青烟道由磺烟回收塔放空。

点火后大约6~7天, 看烟气呈黄色, 就可以关闭青烟道, 打开磺烟道, 让烟气进入冷却室, 使烟气中所含硫蒸气冷凝成硫磺, 余气从洞式烟道入回收塔放空。

在点火的最初几天里, 要勤检查青烟道, 防止堵塞。

这种炉子的冶炼周期一般为30天左右, 在此期间, 必须加强管理, 白天由工人负责巡回检查, 晚上派专人值班, 发现问题及时处理。

6. 看炉和故障的排除

“装炉是基础, 看炉是关键, 看炉看不好, 前功全报销”。这是工人们的经验总结。看炉必须做到“勤看, 勤检查, 勤处理”。有主人翁的责任感和明确的岗位责任制。

下面就生产中出现的故障和排除方法做个简单的介绍。

(1) 发现炉顶盖缝发黑, 说明气路不通。要检查立缸、平缸、烟道是否堵塞, 将堵塞处及时疏通。

(2) 发现立缸里烟气发灰, 说明炉中边火或中火上窜, 必须打开炉盖看。如果是边火上窜, 要及时压边, 一炉一般压3~4次。如果是局部小火小窜, 撒些瓜子瓣矿。

当中火上窜时,用水灌,降低炉内燃烧温度。一次不要灌太多,看炉内情况慢慢灌。灌好后在上面撒些瓜子瓣矿。中火上窜一般不多,只有在装炉时,中间装的过松才会发生,故在装炉时应尽量避免。因为用水灌后炉内产生大量的水蒸汽和硫蒸气反应生成 H_2S ,腐蚀炉体和管道。 H_2S 跑到冷却室影响硫磺的质量,同时也造成硫蒸气的损失,影响回收率。

(3) 从立缸中发现挂水珠,这种情况是气路不畅通造成的,一般是在炉子刚点火的最初几天里发生的。这说明炉内矿石和煤中的水分挥发不完全。必须打开炉盖看是否有铁锈和炉口脱落的泥块覆盖在炉内表面上,阻障了气流的畅通,如果有,必须取出。以后在盖炉盖时必须先将炉盖上的锈除掉。

(4) 发现管道堵塞要及时通,大的洞式烟道每一至两年疏通一次。

(5) 从炉渣的颜色可以判断炉内反应完全与否。炉渣发红,说明氧气过多,生成 Fe_2O_3 ,一部分单体硫被氧化成 SO_2 从尾气中跑掉。炉渣发黑,表明是 Fe_3O_4 ,说明炉内氧含量略有不足,炉内呈还原性气氛, SO_2 损失少,硫收率高。炉渣发白,说明矿石含硫很低。“红生蓝透白没硫”就是工人们多年积累的经验。

下面介绍几种特殊故障的处理办法:

(1) 刚装好炉后,突然下了暴雨,矿石全部被水浸泡:先等矿石内的含水自然流净后,下部用木柴烘,待炉内水分烘得差不多了,再按正常炉子的处理办法处理。

(2) 在点火后十天左右,在立缸上发现挂水珠,这种情况说明炉内气路不畅通,炉子没装好,或煤装少了,燃烧不完全。处理方法:把未烧着的部分用木柴重新点火,如果点好后水珠消失,说明炉子转入正常生产;如果仍不消失,说明此炉矿石燃烧不透,回收率将大大降低。

安全注意事项:

在新建炉和开炉刚点火的最初几天里,将产生大量的水蒸汽,通过炽热的炭产生 CO ,在生产过程中要特别注意安全,防止煤气中毒。

7. 停炉

当炼磺冶炼周期快结束时,如发现炉顶盖烟发灰,在顶盖上放一滴水,立即蒸发,顶盖上再没有硫磺析出等现象,说明炉子已经烧透了,就可以停炉准备出磺出渣。

为了使炉内冷却快,加快炉子的周转期,不让 SO_2 再燃烧,一般停炉时采用水灌的办法。先将炉盖揭开,撒上一层黄土,防止烟气外串呛人,同时也可以使水慢慢均匀地渗透到炉中,约灌3~4小时待炉内全部熄火后即可出渣出磺。

在停炉后必须注意防止冷却室内硫磺燃烧。冷却室内硫磺的燃烧一般发生在下述两种情况:

(1) 炉子通到冷却室的管道(磺烟道管)破裂:炉子内的火燃着管道裂缝里的磺,烧着的磺顺裂缝流到冷却室,引起冷却室内磺燃烧。

(2) 炉渣未全部浇灭,放炮出渣时,有火星溅到冷却室,将磺烧着。为避免硫磺燃烧,一般是不出磺不开冷却室门,以防着火。

8. 硫磺的精炼

炉子出来的硫蒸气在冷却室内冷却成为固体硫(俗称毛磺),因磺炉烟气中含有部

分粉尘及其它杂质，在出磺时地面上的泥土也难免带到磺中，所以必须精炼，也称之为化磺，以去掉硫磺中杂质，提高硫磺纯度。

方法是將毛磺经过加热成液体状，除去杂质，澄清的液体磺铸入模内成型。在化磺过程中，要控制液硫温度在130℃左右，保证良好的流动性，炉温高了，会造成硫的挥发损失。

由于矿石性质和炉内副反应的不同，产出的毛磺分酸性和碱性两种。毛磺内含酸性杂质不易除去，必须加石灰或含碱性泥土中和。一般毛磺呈酸性情况较多（各磺厂情况不太相同），这主要是炉气中含有酸性气体，在冷却室内冷却并随渣质带入磺中。毛磺呈碱性是因为夹杂的泥土、冷却室墙壁上的石灰石等腐蚀后脱落的杂质掺入毛磺中形成的。欲除去碱性，就将酸性较大的磺加入一部分中和一下。化磺中产生的磺渣用过滤和沉淀法除去。

五、治理磺烟和综合利用

炼磺尾气内，含有大量有毒气体，如 SO_2 、 H_2S 、 COS 、 CS_2 、 S 蒸气和 CO 等，这些气体如不经处理，排入大气中将严重危害农作物和人民的身体健康，直接影响到工农联盟和硫磺工业的发展。一九七一年在阳城县委“治理磺烟，大搞综合利用”的号召下，阳城县各厂展开了治理磺烟，大搞综合利用的人民战争，把废气、废水、废渣先后制成了十几种产品，直接支援了国家建设。

1. 石灰石法治理磺烟

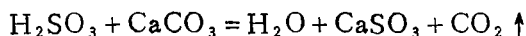
（1）磺烟尾气的吸收过程：

磺烟尾气中含有 SO_2 、 H_2S 、硫蒸气、 SO_3 、 CO 、 CO_2 等气体及氧化铁粉尘，磺烟从炼磺炉出来经冷却室、磺烟道进入以石灰石填料为吸收剂的回收塔内，水从塔顶淋下与上升的烟气接触进行吸收反应。

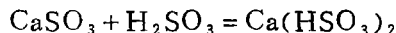
① 二氧化硫与水生成亚硫酸：



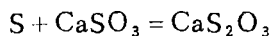
② 亚硫酸与石灰石作用生成亚硫酸钙：



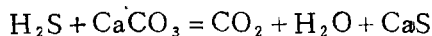
③ 亚硫酸钙与亚硫酸作用生成亚硫酸氢钙：



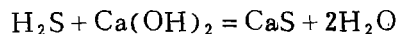
同时磺烟中的单体硫与亚硫酸钙作用生成硫代硫酸钙：



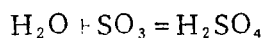
H_2S 溶于水与碳酸钙反应生成硫化钙：



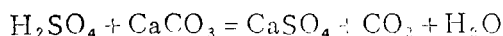
部分未反应的 H_2S 气体随着尾气进入石灰乳缸内与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成硫化钙：



炉气中少量 SO_3 与水作用生成硫酸：



硫酸与碳酸钙反应生成硫酸钙：



磺烟中的氧化铁粉尘与亚硫酸反应也会生成少量的亚硫酸亚铁。

综上所述，可以看到吸收液中所含的主要成分是亚硫酸、硫代硫酸钙、亚硫酸亚铁、硫化钙，此外还含有少量硫酸和硫酸钙等。因此，喷淋水量应均匀，以便得到比较完全的吸收。水的用量视吸收塔的大小及烟气中所含的 SO_2 多少而定，一般溶液浓度可达10~20波美度，这样烟气中 SO_2 即可基本吸收；经净化后的尾气放空。

磺烟回收塔可建成正方形或圆锥形，塔的外部用青砖或石头砌成。塔高10米、底宽3.5米、顶宽3米，塔的内壁用耐火砖砌成，内径为1.5米，塔内安装四个带有通气孔的陶瓷管，管周围用碎石灰石填满。每根管上端全架设一个麦秸喷头，管下部建筑一个磺烟吸收液池。塔的底部连接磺烟导管，塔腰三分之一处留一个便门观察孔，塔顶放置石灰乳缸，塔内架设一条水管，从下部伸向顶端水管上部安装阀门，塔的高低粗细可根据炼磺炉的多少酌情而定。但塔高不应小于10米（见图9）。

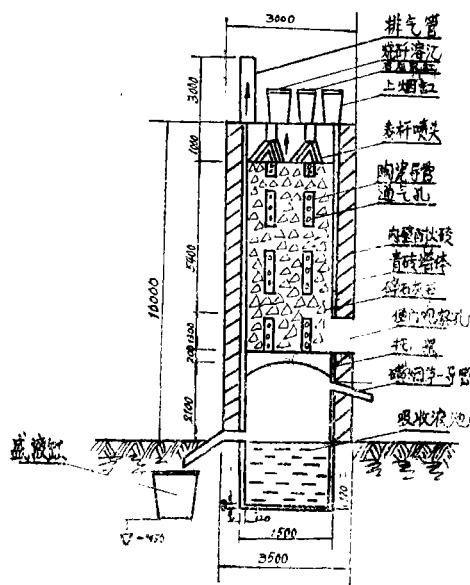


图9 磺烟回收塔示意图

（2）回收液的综合利用：

将治理磺烟过程所得的回收液加以综合利用，可制得硫酸钠、硫代硫酸钠、碳酸钙等产品。其综合利用工艺流程见图10。

①加石灰乳处理回收液：

水同石灰石中含的铁盐，易与酸反应，生成亚铁盐（ FeSO_3 ）的形态转入吸收液，影响产品质量，加适量石灰乳 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 使亚铁盐呈暗绿色氢氧化亚铁沉淀除去。

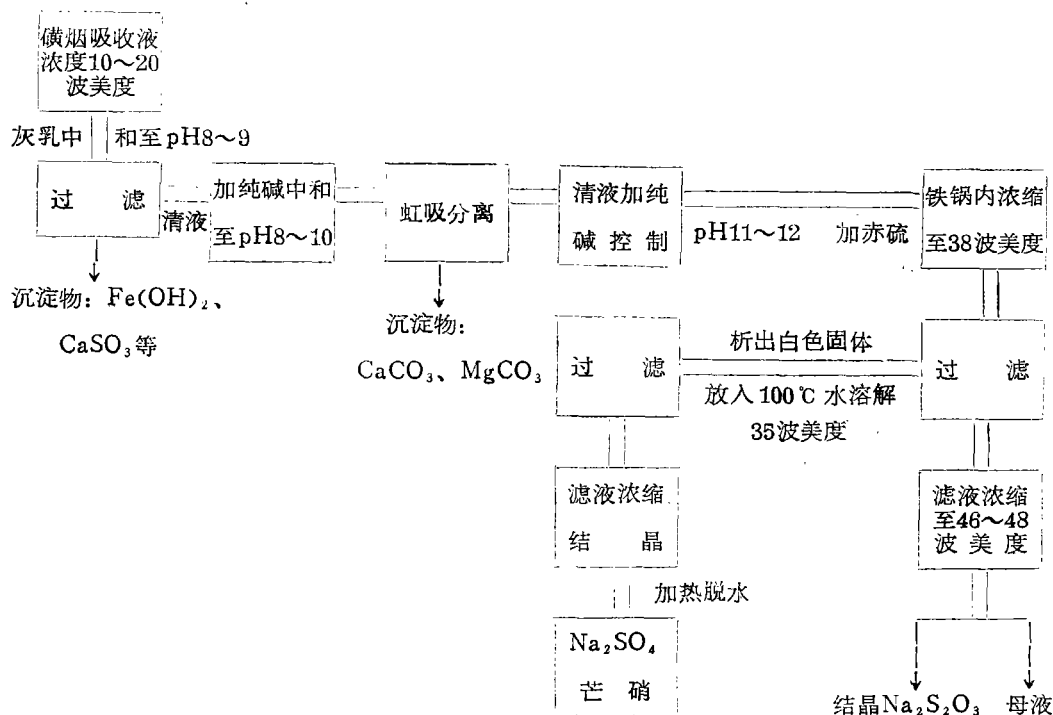
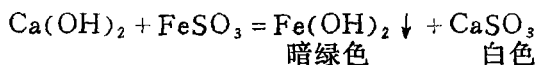


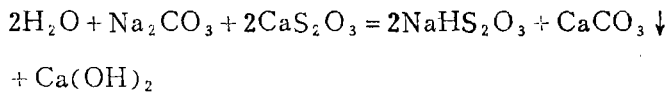
图10 综合利用工艺流程图



以100公斤回收液加入1.5斤到2斤石灰粉制成的石灰乳（四份水一份石灰粉），进行反复搅拌，直至颜色由暗绿色变为白色用刚果红指示剂检查呈红色，此时溶液的pH值约为8.5，将亚铁盐全部沉淀为止。这样即可得氢氧化亚铁和白色亚硫酸钙。

②加纯碱中和制取沉淀碳酸钙：

将用石灰乳处理过的吸收液静置3~4小时后进行过滤，然后再将滤液倒入中和桶，以每100公斤的吸收液加入12公斤的纯碱，进行充分搅拌，直至用酚酞指示剂检查呈红色，pH值达到9.5~10左右为止。这样纯碱同溶液中的硫代硫酸钙作用即可生成硫代硫酸氢钠和碳酸钙。

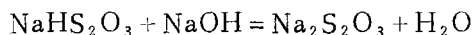


硫代硫酸氢钠保持在溶液中，其固体粒状沉淀物为碳酸钙。溶液静置2~3小时取出碳酸钙洗净、烘干即为碳酸钙成品。碳酸钙可供橡胶、塑料、造纸等工业，用于制作为填料和日用品工业生产之用。

③硫代硫酸钠的加工处理：

提取CaCO₃后的滤液加NaOH或Na₂CO₃（每100公斤溶液加碱4公斤）控制pH值约为11~12（以麝香草酚酞试之显蓝色为止），搅拌后倒入铁锅中煮沸。这时硫代硫酸

氢钠与烧碱作用生成硫代硫酸钠。



当浓度达到38波美度时即有粒状结晶物（硫酸钠和亚硫酸钠）析出（100公斤吸收液约析出4~5公斤），此时浓缩温度为105℃左右。捞尽粒状结晶物，溶液继续浓缩至46~48波美度，取出过滤，去杂质，倒入结晶缸，进行 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的冷却结晶。

硫代硫酸钠结晶速度慢，容易保持过饱和状态。如溶液放冷后仍不析出结晶，需投入少许固体硫代硫酸钠结晶颗粒做为晶核，使溶液中的硫代硫酸钠分子因晶体中的“点阵能”增大而不断进入固体晶粒表面，这一析晶过程一开始，大苏打的结晶就相当快。结晶过粗，容易包存溶液，增加杂质，故应控制不使晶体粒度过大，一般为50毫米左右，结晶时间一般需要放置四天以上，用离心分离器除去母液。

结晶出来的大苏打，含有五个结晶水（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ），如干燥温度高，大苏打易失去自身结晶水，故捞出结晶后，先应风干或在低于40℃的烘箱内干燥，则结晶光洁明亮。

④ 碳酸钙、硫酸钠的加工处理：

a. 由吸收液中和所生成的碳酸钙，用清水洗涤，除去可溶性杂质，用氯化钡检查母液中不含硫酸根离子（ SO_4^{2-} ）为止，用白布滤干，除尽洗水、晒干，再用滚木压碎过筛，即为碳酸钙成品。

b. 除去母液的芒硝，加水溶解，浓缩温度到100℃左右，过滤、冷却结晶，取结晶，用离心分离器除去母液，风干即为成品。这样得到的是十水芒硝，含有水份56%，可将十水芒硝倒进锅内，在150℃以下温度蒸煮，不断翻动，使水分蒸干，制成无水芒硝。

无水芒硝可制硫化碱，更是染料不可缺少的原料，此外，纺织、医药、皮革、颜料等轻工业都需要无水芒硝和硫代硫酸钠。

以上产品质量经太原市手管局化验，产品纯度达到：硫酸钠99.8%、碳酸钙97.68%、硫代硫酸钠98.5%，由于土法操作，缺乏分析控制仪器，产品质量不够稳定，有待于逐步改善。

⑤ 废渣废水的利用：

a. 磺渣、压炉土放在水中加温浸泡24小时，取其液体澄清后放在大锅中蒸煮成稀泥状，加石灰水保持微酸性，结晶干燥，即可得土硫铵。浸泡过的废渣又送去蒸出硫，把磺渣内含的硫充分蒸出（用天地罐炼），每100吨渣可得硫磺30吨。

b. 用矿坑水制得硫酸亚铁。

2. 尾气制酸

从炼磺炉出来的磺烟尾气中，含 SO_2 1%左右，有些厂矿可达3~4%，这样的尾气排入大气中，不仅危害农田和人的健康，而且是对资源的极大浪费。阳城县用土法上马，进行尾气制酸，为尾气回收闯出了一条新路，目前正处于试验阶段，有待于进一步完善，其流程见图11。

从炼磺炉来的尾气经加热炉间接加热，使温度升至600℃进入除尘器，除尘器内装有矿渣，除去烟气中的粉尘，然后进入转化器（2~3层钒触媒）， SO_2 在440~500℃

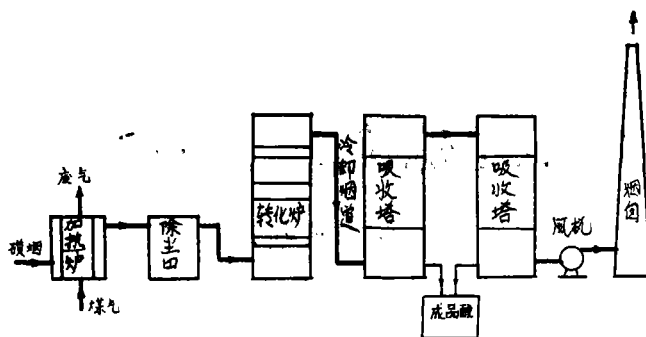


图11 土法制酸工艺流程示意图

下与空气中的氧反应发生转化生成 SO_3 。经转化后的烟气先经过长烟道冷却，而后进入第一吸收塔，气体自下而上进入，使其中的 SO_3 和 H_2O 在被硫酸润湿的填料表面上冷凝变为硫酸，烟气再进入第二吸收塔进行第二次吸收（或多次吸收），最后由抽风机抽出放空。一般烟气中水分较多时，不再需要从系统外补充水，以免产生较多的酸雾而污染大气，加重风机等设备的腐蚀，且使酸的浓度降低。

* * *

今后需改进的工作：

（1）精炼工序的改进：目前阳城各磺厂精制这一工序还停留在人工间断操作阶段。为了提高工效，减轻劳动强度，提高精炼成品质量，对硫磺提纯进行革新，可以改为槽锅化磺自流过滤，自流灌模的自 流 线 提 纯（见图12）。

（2）增加冷却室容积：目前阳城各磺厂冷却室容积普遍太小，根据阳泉经验，冷却室的容积最好为炼磺炉炉膛容积的2~3倍，这样可促使硫蒸气得到充分冷却，提高硫的回收率。

（3）改进冷却室位置：冷却室是要使硫蒸气冷却成固体硫，因此在建冷却室时应考虑：第一，离冶炼炉距离适当考虑远些；第二，冷却室尽量安置在阴凉通风较好的位置，以便收到散热快、冷却效果好的目的。

（4）两阳炉有很多的优点，应在今后实践中不断改进，攻克 难 关，逐 步 推 广 应 用。

（5）在生产实践中，不断提高机械化程度代替笨重的体力劳动，改善工人劳动环境，提高生产率，这是今后必须努力改进提高的方向。

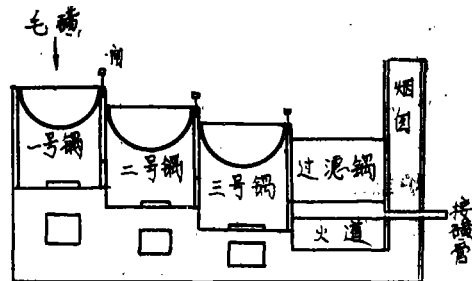


图12 硫磺提纯流程图