

ERLIUHUATAN SHENGCHAN

二硫化碳生产

周之江 编著



纺织工业出版社

二 硫 化 碳 生 产

周之江 编著

纺织工业出版社

内 容 简 介

二硫化碳是广泛用于化纤、化工、冶金、农药等生产领域的化工材料。本书比较全面系统地介绍了二硫化碳的性质、用途、各种生产方法的设备和工艺控制，对各生产工序的投产、停车、周期性清理及故障处理等，也作了较详细的叙述；同时还具体介绍了生产分析检验及安全技术；书中对甲烷法生产二硫化碳也作了介绍。本书可供二硫化碳专业的生产、设计、科研、教学的技术人员、工人和师生参考。

责任编辑：胡永禔

纺织工业出版社出版

（北京东长安街12号）

保定地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

•

787×1092毫米 1/32 印张：6 12/32 字数：140 千字

1982年12月 第一版第一次印刷

印数：1—5,000 定价：0.80元

统一书号：15041·1216

目 录

第一章 二硫化碳的性质、用途和生产方法	(1)
第一节 二硫化碳的性质和用途	(1)
一、二硫化碳的性质.....	(1)
二、二硫化碳的用途.....	(1)
第二节 二硫化碳的生产方法	(2)
一、木炭硫磺法.....	(3)
二、甲烷硫磺法.....	(5)
第二章 木炭硫磺法生产二硫化碳	(7)
第一节 煤气加热外烧炉甑法	(7)
一、生产组成.....	(8)
二、流程.....	(8)
三、煤气制造.....	(10)
四、硫磺熔融.....	(23)
五、二硫化碳反应工序.....	(31)
六、二硫化碳的储存.....	(57)
七、粗品二硫化碳的精馏.....	(59)
八、尾气回收.....	(68)
第二节 简易外烧炉甑法	(86)
第三节 内热式电炉法	(89)
一、主要设备.....	(90)
二、电炉电极质量及电炉工艺条件.....	(96)
第四节 沸腾炉法	(97)
第三章 甲烷硫磺法生产二硫化碳	(100)
第一节 生产方法与工艺流程	(103)

一、生产方法·····	(103)
二、工艺流程·····	(106)
第二节 甲烷法的生产组成·····	(107)
一、原料净化装置·····	(107)
二、加热炉反应器及加压分硫装置·····	(109)
三、尾气回收·····	(111)
四、二硫化碳的精制与储存·····	(112)
第四章 二硫化碳生产中的周期性工作·····	(113)
第一节 煤气制造工序·····	(114)
一、风室·····	(114)
二、水夹套及集汽锅·····	(115)
三、大水封器·····	(115)
四、煤气输气总管·····	(115)
第二节 熔硫工序·····	(116)
一、熔硫锅·····	(116)
二、过滤器·····	(117)
三、高位槽、沉淀槽及硫磺管路·····	(118)
第三节 反应工序·····	(119)
一、反应甑·····	(120)
二、电炉·····	(122)
三、煤气支管和外烧炉喷嘴·····	(123)
四、粗品二硫化碳储槽·····	(124)
第四节 精馏工序·····	(124)
第五节 尾气回收工序·····	(126)
一、克劳斯燃烧炉混合管·····	(127)
二、凝花室·····	(127)
第五章 设备的维护与检修·····	(129)

第一节	容器	(130)
第二节	换热器	(136)
第三节	塔类	(140)
第四节	炉类	(142)
第五节	管道及管件	(145)
第六节	泵类	(149)
第六章	生产分析检验	(153)
第一节	原料分析	(153)
一、	煤和木炭的分析	(153)
二、	硫磺的分析	(157)
三、	天然气的分析	(158)
第二节	工艺控制及监测	(163)
一、	煤气组分	(163)
二、	煤气发生炉汽锅用水硬度的测定	(165)
三、	煤渣分析	(166)
四、	外烧炉烟道气二氧化硫含量的测定	(166)
五、	反应气组分的测定	(167)
六、	粗品二硫化碳含硫量的测定	(172)
七、	克劳斯炉转化后尾气中二氧化硫及硫化氢 的测定	(172)
第三节	精品二硫化碳的分析	(175)
一、	测定方法	(175)
二、	试剂的制备	(177)
第七章	二硫化碳生产中的安全技术	(178)
第一节	防毒	(178)
一、	二硫化碳生产中的有毒物质	(178)
二、	常用的防毒面具	(183)

第二节 防火及防爆.....	(184)
一、防火及防爆.....	(187)
二、消防与防护.....	(189)
第三节 设备维修中的安全要点.....	(190)
第四节 二硫化碳运输中的安全知识.....	(195)

第一章 二硫化碳的性质、用途和生产方法

第一节 二硫化碳的性质和用途

一、二硫化碳的性质

二硫化碳是一种易于挥发的可燃性液体，分子式为 CS_2 。带有剧毒，对人畜有毒害；二硫化碳蒸气与空气混和后易于着火及爆炸。

纯净的二硫化碳是无色透明液体，带有芳香味，比重大于水；粗制二硫化碳因含有硫磺及其它杂质而呈浅黄色，并带有萝卜气味，其比重随着硫磺含量的多少而增减。二硫化碳微溶于水，是一些有机物质的优良溶剂。

二硫化碳的物理、化学性质：

液体比重	1.263 (20°C, 760毫米汞柱)
蒸气密度	2.620 (20°C, 760毫米汞柱)
沸点	46°C (760毫米汞柱)
挥发点	1.8 (以乙醚为1)
熔点	-112°C (760毫米汞柱)
溶解度	0.2%
折光率	n_D^{19} 1.629
爆炸范围	0.8~52.8% (体积%) 25克/标准米 ³ ~1670克/标准米 ³
极限浓度	30毫克/标准米 ³

二硫化碳蒸气压力与温度的关系如表1所示。

二、二硫化碳的用途

表1

二硫化碳蒸气压力与温度的关系

温 度 (°C)	蒸气压力 (毫米汞柱)	温 度 (°C)	蒸气压力 (公斤/厘米 ²)
-60	3.5	60	1.54
-40	14.0	80	2.69
-20	46.5	100	4.42
-10	78.8	150	12.40
0	127.3	200	28.30
10	198.1	250	56.50
20	297.5	273	75.0
40	616.5		
46	760.0		

目前，二硫化碳的世界年产量为二百万吨左右，大都作为制造粘胶纤维、玻璃纸的原材料。用二硫化碳生产的黄酸

○

||

盐 ($\text{C}-\text{OC}-\text{Na}$) 供作冶金工业的矿石浮选剂。用二硫化碳制造氯甲硫醇 ($\text{Cl}_3\text{S}-\text{SCl}$) 中间体，再用以生产农业用的杀虫剂。橡胶工业硫化时，二硫化碳可作为氯化硫的溶剂。由二硫化碳制造的硫氰胺酸 ($\text{NH}_4-\text{S}-\text{CN}$)，是氨处理系统中设备和管路的优良防腐蚀剂。二硫化碳还具有良好的溶溶性能，因而也用于从亚麻仁、橄榄果实、兽骨、皮革和羊毛中提取油脂。

第二节 二硫化碳的生产方法

采用木炭、硫磺为原料，制造二硫化碳的方法，已经有

二百多年的历史，并一直沿用到现在。

五十年代初期，当采用甲烷代替木炭生产二硫化碳的试验取得成功，及天然气-硫磺法进入工业性生产后，二硫化碳生产已逐渐走向以甲烷、天然气与硫磺为原料的制备方法。但是，天然气的资源并不是在任何地区都有，因此，这种方法的发展也受到了一定限制。近年来，虽然许多国家都在寻求新的原料资源，例如采用燃料油代替木炭生产二硫化碳，但尚处于中间试验阶段，还未能应用在工业上。目前二硫化碳的生产方法仍以木炭硫磺法为主，其产量占总产量的70%左右。这种方法也适合我国的具体情况，因而我国至今还是采用木炭硫磺法生产二硫化碳。

一、木炭硫磺法

以木炭、硫磺为原料，在高温下反应生成二硫化碳的方法，生产历史悠久，工艺及设备成熟，安全比较可靠，原料资源也较广泛，不受产区限制，因此，仍是目前工业上应用较多的一种方法。

根据不同的加热方式，木炭硫磺法可分为外热式反应甑法（简称反应甑法）和内热式电炉法（简称电炉法），此外，还有利用炭粉为原料的沸腾炉法。

（一）外热式反应甑法 反应甑是采用铸铁或铸钢铸成的立式狭长椭圆形容器，内部放置灼红的木炭，外部用煤气加热，硫磺与木炭在反应甑内接触，反应生成二硫化碳。

反应甑法生产装置由煤气制造、硫磺熔融、木炭干燥、二硫化碳反应、冷凝、精制、尾气回收以及二硫化碳储存等部分组成。其生产特点是：

1. 反应甑采用煤气加热，能够严格地控制炉膛温度和烟气组成，可以延长反应甑使用年限，

2. 利用分馏法精制二硫化碳，可以自动分出粗制二硫化碳中含有的硫磺和硫化氢，使生产操作连续化；

3. 尾气中的硫化氢，采用克劳斯法使之转化为硫磺回收使用，并减少尾气对环境的污染。

外热式反应甑法的缺点是：

1. 木炭的机械强度低，储运及预加工过程中易于碎裂，损耗大，单耗高，影响成本；

2. 木炭与硫磺反应温度高达 800°C 以上，加速了硫磺蒸气对反应甑的腐蚀速度，一台铸铁反应甑仅能使用一年；

3. 生产废水中含有二硫化碳和硫化氢而污染环境；

4. 生产过程中补炭、出渣频繁，操作时有大量有害气体外逸，劳动强度大、条件差。

煤气加热反应甑法生产装置的年生产规模，一般在3000~6000吨左右，国外也有年产3万吨的大型装置，但考虑到生产管理和技术经济上的合理性，年产量以不超过1万吨为宜。

此外，国内有些粘胶纤维工厂也采用了生产流程短、设备简单、建设快、投资小年产1000吨左右的小型装置，以适应中小型粘胶纤维厂的需要。由于这种小型二硫化碳生产装置采用煤火直接加热反应甑，又没有尾气回收系统，因而存在着反应甑寿命较短，燃料利用率较低，原材料消耗较大，劳动条件较差及劳动生产率较低等有待进一步研究解决的问题。

(二) 内热式电炉法 电炉法采用电能，在电炉内部加热。电炉为金属柱形筒体，炉壁和底部砌有耐火砖，炉膛内放置灼红木炭，液体硫磺由电炉下部送入炉内，气化后与灼红木炭接触反应生成二硫化碳。电炉底部设有三根电极，

电流由此导入，经灼红炭层产生热量供反应用。

电炉法的工艺流程、装置组成以及生产规模与反应甑法大致相同，它们的优缺点也基本相似。但电炉法采用电能能在电炉炉体内部加热，炉膛温度比较高，因而有可能把炉膛设计得比较大，使单台电炉产量比反应甑法提高4~8倍；电炉改用金属外壳衬以耐火砖，省去了原来用作铸造反应甑的铸铁或铸钢，可节省大量钢材。然而，加大了炉膛直径和增高了炭层高度后，也给操作上带来不便。例如电炉的升温操作就比较困难，特别是木炭灼红的质量较差，湿度较大时，炉膛上部的温度就很难控制在规定的范围内。此外，还因增加了电炉的补炭和出渣的频率，而恶化了劳动条件。

(三) 沸腾炉法 以炭粉为原料，利用惰性气体或硫磺蒸气的压力翻动炭粉，使呈沸腾状，与硫磺蒸气在高温下接触反应生成二硫化碳。沸腾法利用炭粉表面面积比木炭块大的特点，增加了与硫磺的接触机会，使单台反应器的产量比反应甑大得多。这种方法不仅产量大，还可以利用原来不能应用的木炭粉末，节约了大量木炭。

二、甲烷硫磺法

利用甲烷或天然气与硫磺蒸气反应生成二硫化碳。此法在反应中每生成一吨二硫化碳还同时生成约900公斤硫化氢。这部分硫化氢量很大，必须回收利用，否则，不仅浪费大量硫磺，还要污染大气。为此，这类生产装置都设有规模比反应甑法和电炉法大得多的尾气回收系统，以回收硫磺及其能量。

甲烷硫磺法应用于工业生产已二十多年，生产技术日趋完善，生产规模可达年产3万吨以上，国外已有年产10万吨以上的生产装置。

上述几种二硫化碳工业生产方法中，甲烷硫磺法具有比

其它几种方法更多的优点，主要是：

1. 采用天然气、甲烷为原料代替木炭后，可省去大量木炭，减少了木材的耗用量，保护了森林资源；

2. 天然气、甲烷硫磺法系气相反应，反应速度快，反应完全，同容量反应器的产量比反应甌法或电炉法高50~60倍；

3. 反应温度低，仅600℃左右，降低了硫磺对反应器的腐蚀程度，反应器寿命可以比反应甌法延长一倍，寿命产量提高100多倍；

4. 采用气相反应后，天然气和硫磺蒸气可由管路连续加入，减去了原来繁重的补炭出渣操作，改善了劳动条件；

5. 生产过程全部连续化，劳动生产率高。一座年产7.5万吨二硫化碳的生产装置，仅配备30名生产操作工人，劳动生产率比其它工业法高达50倍以上。

甲烷、天然气硫磺法虽然具有上述优点，但却受到天然气资源不广泛的限制，目前只能在天然气资源比较丰富的地区发展，在天然气资源缺乏的地区，却仍然采用木炭硫磺法生产二硫化碳。这一问题已引起各方面的重视，近年来，许多国家正在采用资源比较丰富、储运比较容易的燃料油，代替木炭生产二硫化碳的试验研究工作，并已取得较好的效果，它具有比天然气法更优越的特点，这将为二硫化碳工业的发展，开辟一条更为广阔的原料途径。

第二章 木炭硫磺法生产二硫化碳

以含炭物质为原料，在高温下与硫磺反应生成二硫化碳的方法为木炭硫磺法。采用的含炭物质有木炭、褐煤半焦、焦炭等。目前，工业上比较广泛应用的仍然是木炭，这是因为木炭具有反应性能好、灰分少等特点，因而它的单产高，出渣间隔期也长。国外也有采用压制成块的褐煤半焦制造煤气或生产二硫化碳。但褐煤半焦的反应性能差，灰分也多，出渣间隔期短，产量只有木炭法的70%。60年代初期，我国曾进行了以焦炭为原料生产二硫化碳的试验，但是因反应性能差，二硫化碳产量仅为木炭法的一半，因而未能得到进一步发展。

根据不同的加热方式，木炭硫磺法可分为外热式甑法和内热式电炉法两类。外热式甑法采用固体或气体燃料，在反应甑外部加热。国内应用得较普遍的有煤火加热简易甑法和煤气加热外烧炉甑法两种。国外也有以炭末为原料采用煤气加热的沸腾炉法。内热式电炉法采用电能可在炉体内加热，有单相电炉与三相电炉两种，国内一般都采用三相电炉。

第一节 煤气加热外烧炉甑法

煤气加热外烧炉甑法采用煤气为燃料，在反应甑外部加热至高温，使甑内的木炭与硫磺接触反应生成二硫化碳。该生产方法采用煤气加热，精馏提纯以及尾气回收等工艺，因

而具有甑温稳定,产量高,寿命长,产品质量好,单耗低以及劳动条件较好等优点,因而是我国比较广泛采用的一种工业生产方法。

一、生产组成

煤气外烧炉甑法由以下主要工序组成。

(1) 煤气制造: 制备煤气, 供外烧炉加热反应甑用。

(2) 硫磺熔融: 熔融固体硫磺并去除其中的杂质。

(3) 二硫化碳反应: 将灼红木炭使之与硫磺在反应甑内受热反应制得二硫化碳。

(4) 二硫化碳储存及精馏: 粗品与精品二硫化碳的储存及粗品二硫化碳的精馏。

(5) 尾气回收: 回收尾气中的二硫化碳及硫化氢。

二、流程

煤气外烧炉甑法生产二硫化碳的流程如图1所示。

经挑选后的纯净固体硫磺由皮带输送机送往熔硫间, 经硫磺螺旋输送机连续加入置于烟道中的熔硫锅, 利用外烧炉废烟气的高温余热熔融硫磺。熔融的硫磺被设于锅内的液硫泵送入硫磺过滤器, 压滤至硫磺沉淀槽储存, 最后由硫磺高位槽经投硫器送反应甑使用。

经破碎并筛选后的木炭在干燥炉烘燃, 以去除其中的水分和有机挥发物, 燃后用吊车送往反应甑。

反应甑置于外烧炉中, 采用煤气加热。甑体由气化室和反应室组成, 液体硫磺在气化室气化预热, 由底部进入反应室与置于反应室内的灼红木炭接触, 反应生成二硫化碳。二硫化碳随硫化氢及未反应的硫磺由导管送入直接冷凝器。受冷后凝结为液状二硫化碳及固体硫磺, 沉于直接冷凝器底部。二硫化碳排至粗品二硫化碳储罐储存, 而硫磺则可送硫

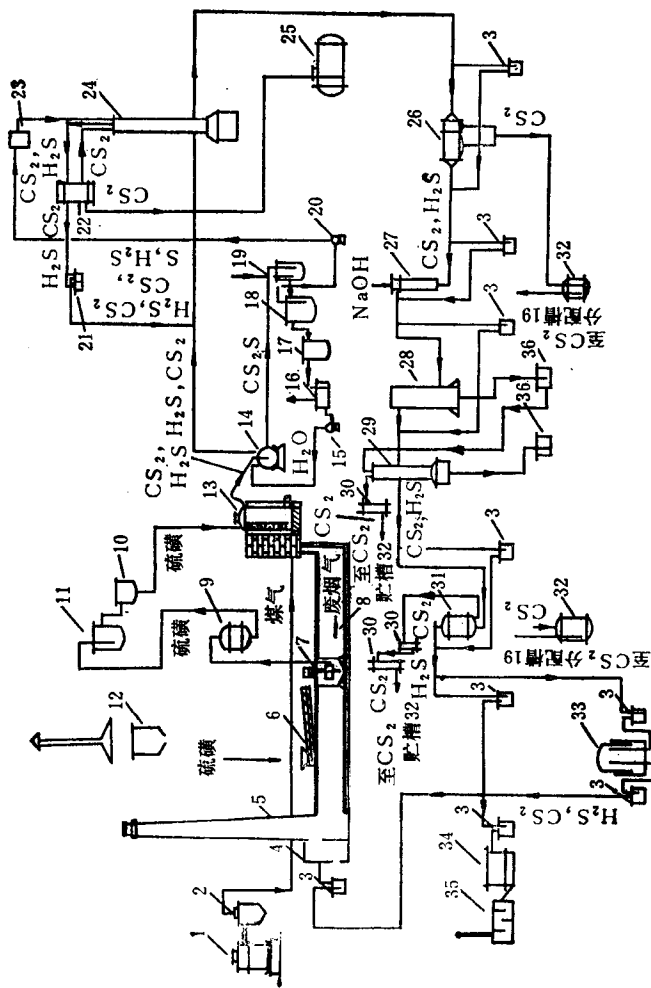


图 1 煤气外烧炉法生产二硫化碳流程图

- 1—煤气发生炉 2—除尘器 3—水封器 4—小燃烧炉 5—烟 6—硫磺螺旋输送机 7—熔硫隔
8—烟道 9—硫磺高位槽 10—废水处理槽 11—硫磺高位槽 12—木炭干煤炉 13—反应瓶 14—二硫化
碳直接冷却器 15—泵 16—废水高位槽 17—贮水槽 18—粗品二硫化碳储罐 19—二硫化碳分配槽 20—泵
21—双效水封器 22—硫化氢分凝器 23—高位槽 24—精馏塔 25—精品二硫化碳储罐 26—气体低温冷凝器
27—氢氧化钠淋洗塔 28—提馏塔 29—吸收塔 30—冷凝器 31—活性炭吸附器 32—二硫化碳储罐
33—贮气柜 34—克劳斯燃烧炉 35—藏花室 36—石蜡油储罐

磺蒸发器，回收出其中的二硫化碳后仍可继续使用。硫化氢与未凝二硫化碳蒸气经直接冷凝器排出管汇入后部尾气回收系统，回收其中的二硫化碳及硫化氢。由直接冷凝器排出的冷却水，经沉淀、过滤、除杂、冷却后，仍可继续循环使用。

粗品二硫化碳带有少量硫化氢与硫磺，不符合质量要求，需经精馏塔使之净化。精制后的二硫化碳送精品储罐储存，精品储罐置于地下，可采用水压或惰性气体压送。由精馏塔分出的硫磺可以送回熔硫工序使用。硫化氢与未凝二硫化碳蒸气则汇入尾气回收系统。

尾气中带有硫化氢、硫氧化碳及二硫化碳。大量的二硫化碳可在气体低温冷凝器凝结回收，而少量的二硫化碳则需经石蜡油吸收塔、活性炭吸附器吸附，解吸后回收。硫化氢和硫氧化碳可采用氢氧化钠淋洗塔制成硫化钠。剩余的硫化氢储存于尾气贮柜，经克劳斯炉燃烧转化为硫磺。尾气中残剩的微量硫磺在凝花室凝结成固体，按期由凝花室清除。微量二氧化硫不再处理而由小烟囱排空。

当贮气柜或克劳斯炉发生故障时，尾气还可以不经贮气柜或克劳斯炉，直接经水封器由小燃烧炉燃烧后经烟囱排空。

三、煤气制造

固体燃料气化是制备煤气的主要方法。它分为：以空气为气化介质的空气煤气；用水蒸气为气化介质的水煤气，以及采用空气水蒸气为气化介质的混合煤气。煤气外烧炉甑法采用混合煤气加热反应甑，它选用混合煤气的原因是：

(1) 采用空气、水蒸气为气化介质制备煤气，水蒸气可以均匀地分布在空气及燃料层，使固体燃料气化得比较均