

硫磺的製造

姚振彭



近年來，化學工業不斷地進步，硫磺之需用亦日廣，幾有供不應求之勢，由於硫磺品質漸差，開採費用增加，價格上漲甚速，因此不得不另闢來源，期能抑低成本，從石油中回收硫磺，遂成爲最有希望的新興工業。

一般油井所產之天然氣及煉油廢氣中含有大量之硫化氫，極易回製成硫磺，根據倫倫(Jundy)氏在一九四六年的估計，那一年從礦油及天然氣中所逸失的硫就達六百萬噸之多，這是多麼大的一筆資源損失，就另一方面說來，硫化氫氣體幾乎毒如氰氣，許多人習慣於這種氣味，往往忽視其危險性，不知它能麻痺嗅覺神經，導致嚴重的傷害，因此，爲了經濟和安全的觀點，我們都有使硫化氫回製硫磺的必要。

油氣中的硫化氫

天然氣或煉油廢氣中所含的硫化氫多寡不定，爲適應用戶的需要及不使設備遭受腐蝕起見，通常

均須經過一個吸收裝置，以便使硫化氫分開或再製硫磺，常用的有氧化鐵淨化法(Iron Oxide Process)，其法是将氧化鐵或其水化物混浮在碱液裡，使其逆流洗滌酸性氣體，這樣由吸收塔流來之濁液，再用空氣激拌之，三硫化二鐵變回爲氧化鐵，硫磺遂浮呈於表面。

又有所謂柴洛克法(Thylox process)，原理相同，不過其中的吸收劑是改用亞砷酞溶在碱液中製成，當回收時，通以空氣，硫即成爲黃白色浮渣分離出來，過濾後，糊狀物中即含有百分之五十的硫磺，其他則爲水分，鹽類及一些雜質。

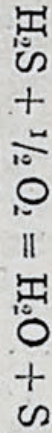
酚鹽法(Phenolate process)是用酚加入苛性碱液中爲吸收劑，此法大大地減少了溶液回收時之蒸汽用量，在室溫時，酚的酸度是低於硫化氫，但如溫度增高則酸度也突然變高，因此，祇要使酚液加熱，硫化氫就可很快地除去。

但在分離硫化氫以便回製硫磺的過程中，最常用的是裘布托法(Girdbol process)，此法異於他法之處是吸收劑改用了有機化合物，同時油氣中的水分也可利用乙二醇(Glycol)加至二氨基乙醇

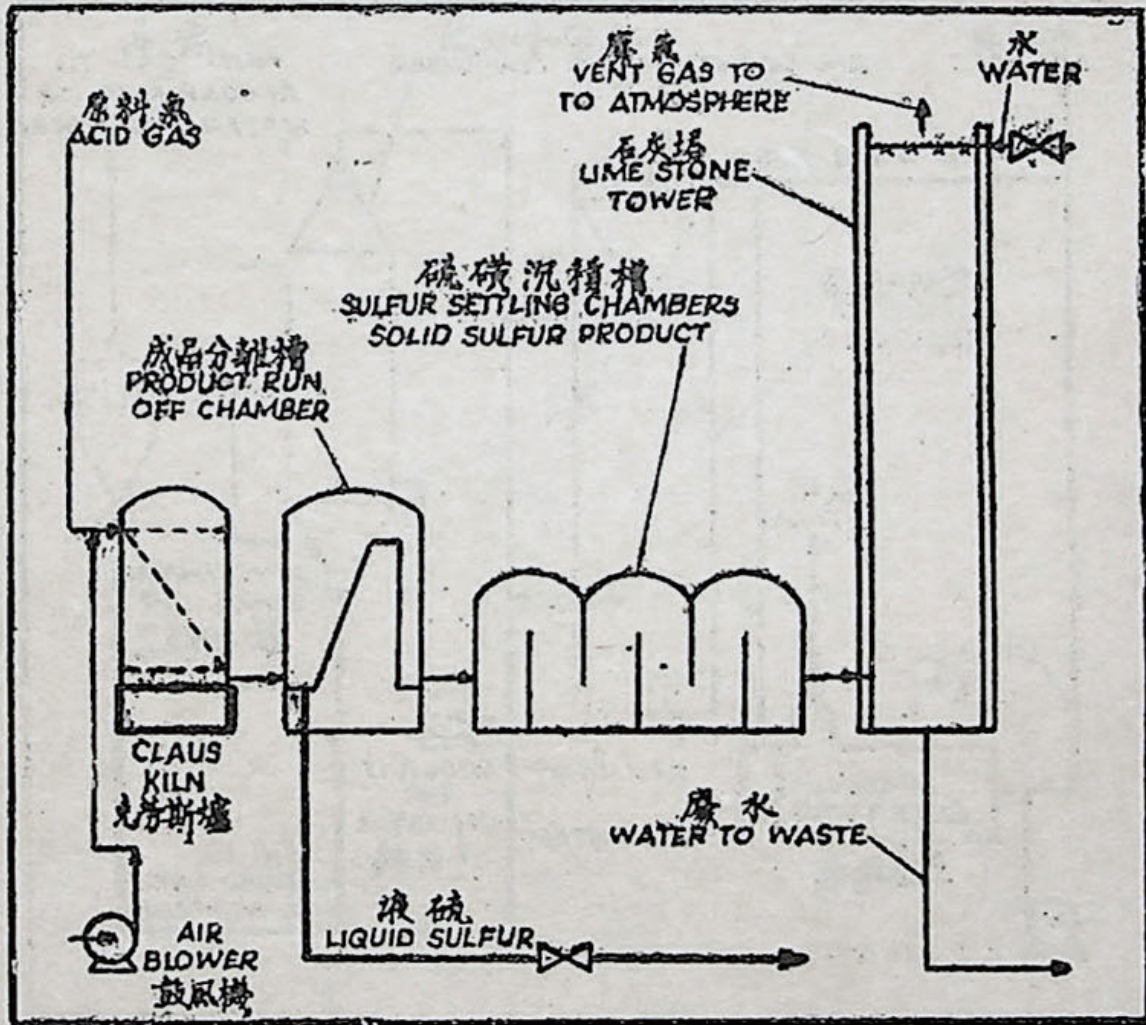
(Ethanolanime) 中，減低至所需要的程度，通常如用乙二醇混入二乙醇甲胺 (Methyldiethanolamine) 為吸收劑時，可以使一百立方呎的油氣淨化至僅含 0.01 哩的硫化氫。

從硫化氫同製硫磺

使硫化氫氧化而成硫磺的方法是英國技師克勞斯 (Claus) 所發明的，反應的過程如下：



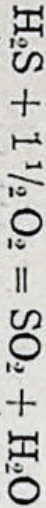
從這個原理遂衍化而成克勞斯硫磺回收法，先將硫化氫混入空氣，使通過裝置紅熱鐵礦苗的反應爐中，即得硫磺，通常在一股情形下，硫磺的產率是理論上的百分之八十五，所生成的大部分硫磺是成液狀而集於反應爐出口，至氣體中所懸浮的硫霧，則經過較長之沉積槽而析出，這時廢氣中尚含有少許之硫化氫及二氧化硫，可使通過一個水洗滌槽，除去其中的二氧化硫，餘下的硫化氫則經由氧化鐵塔中移去。



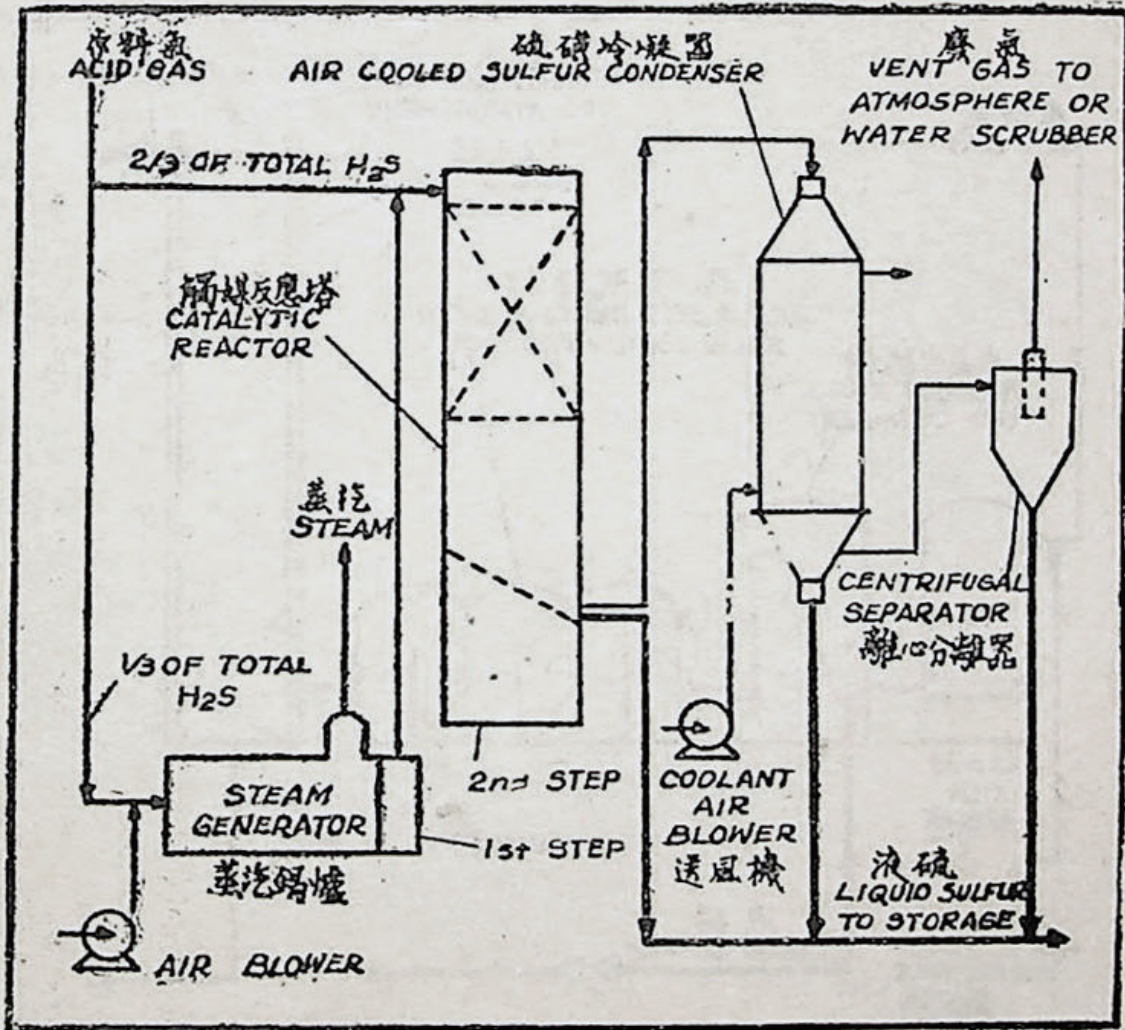
克勞斯製硫裝置

通常調節反應爐的出口溫度至華氏五百度左右，可使反應較易控制，如欲增加溫度則可減少氣體流速和改變空氣的比例，或是用一部分烟道氣循環，這樣可使已製成的硫不致再氧化為二氧化硫，此外，反應爐的容量應該够大，以便消散因反應而產生的熱量，一座每週產硫十五噸的克勞斯裝置，為使熱量緩緩消散，在每小時每立方呎的接觸面上，氣體的流速不能快過於二至三立方呎。

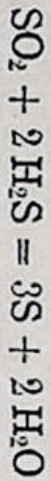
此法後經德國專家加以改良，而將製硫過程分為兩個步驟，首先於總量三分之一的硫化氫中混入足量的空氣，使之燃燒而成二氧化硫。



由此所產生的熱量，每克分子可達 191—138 大卡路里。這時在鍋爐裡經燃燒後的生成物約在 900°F 左右，再與其餘三分之一的硫化氫混合，使在 100—1500°F 間通過觸媒反應塔，硫化氫遂與二氧化硫作用而生成硫磺，每克分子放熱達 21—35 大卡路里。



改良克勞斯裝置流程圖



在原来的克勞斯製裝置中，一克分子硫化氫因反應而生的53大卡路里熱量完全是由輻射散去，但在改良方法中，約有41—46大卡路里的熱量為廢熱鍋爐所吸去，祇散出了7—12大卡路里的熱量，這種操作的改變，使每小時中每立方呎接觸面的流速可增至200—300立方呎，產量因此可達92—94%，同時留在廢氣中的硫，還可以經由水或鹽液而收回，此法如再添裝一套反應塔，硫磺的回收率可達99%。

新近改良過的克勞斯製硫法，是將硫化氫氧化時所需要的空氣加到整個原料氣中，使混合氣體流經廢熱鍋爐，在那裡約有60—65%的硫化氫變成硫磺，從鍋爐中部分冷卻的烟氣再流經觸媒反應塔，以便使其餘的硫化氫完成轉化作用。

當氣體中的硫化氫含量太低，不能在蒸汽鍋爐中維持燃燒時，原料氣或混入之空氣均須預熱，以使反應劑到達操作的溫度，這種方法可以用在天然氣脫硫方面，無須經過提取硫化氫的中間步驟，但氣體的熱值却因導入空氣中所含的氮氣而降低。

幾個開工中的硫磺回收工廠

從發現硫化氫可以回製硫磺以來已有八十年的

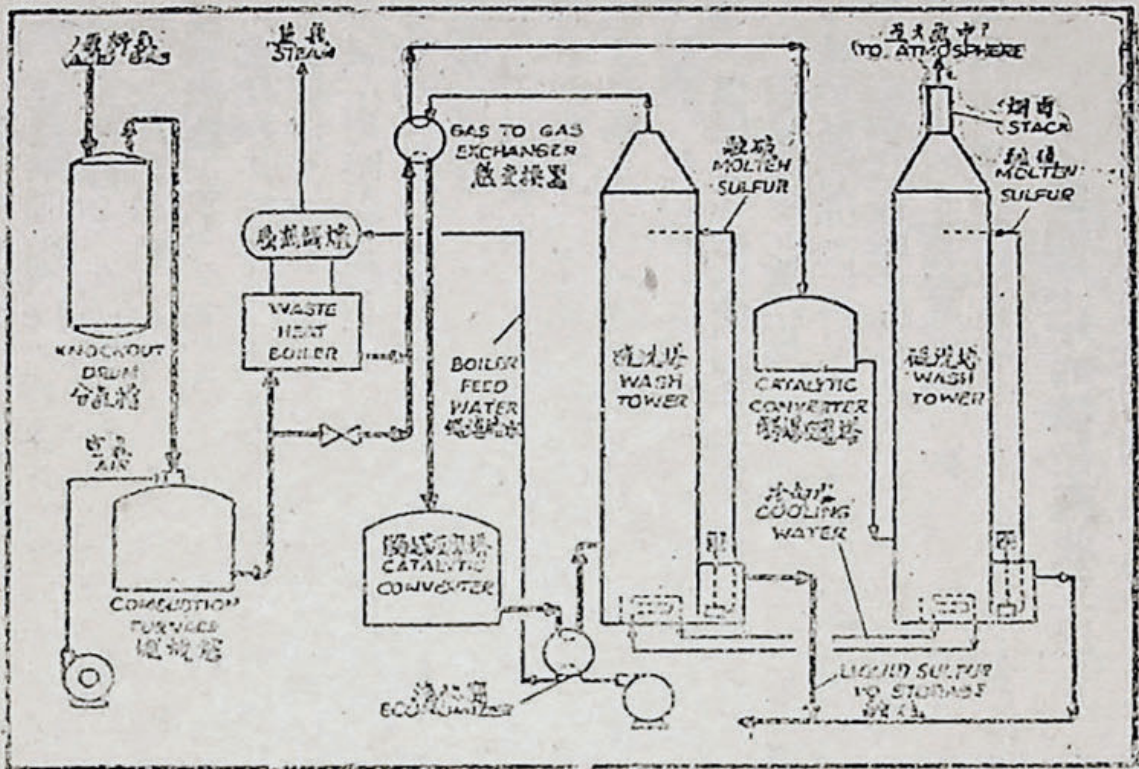
歷史，但因時勢所趨，大規模設廠却還是近年的事，現時所有的硫化氫回製硫磺工廠，都是基於克勞斯最先使用的反應原理，茲略舉幾所美國工廠實況如後。

(1) 麥開米油田區 (McKamie Field)

此油田區共有硫磺回收工廠二座，其中一座是在麥開米，每日計劃產量為110長噸，一九四四年十月間開工；另一座則在曼諾里亞 (Magnolia)，一九四六年開工，每日計劃產量為六〇噸。一九五〇年兩廠的總產量曾達五萬長噸之多。

原料氣是從麥開米的麥布托淨化工場 (Girbortol Plant) 送來，其中包含53—54%的硫化氫35%的二氧化碳以及1—4%的碳氫化合物，兩廠所用的都是麥迪遜製硫裝置 (Mathieson Process)，原料氣在每平方呎五磅的壓力和溫度110—150°F情況下送入分氣槽，使所含水分分開，再將足量的空氣加入原料氣中，以供硫化氫氧化成硫磺及碳氫化合物燃燒之用，數量的多寡可以用手來調節的，其間部分硫磺的生成改在燃燒爐中進行，爐為一座臥式圓槽，直徑九呎，長為廿二呎，隔成三段獨立部分。

當工廠開始操作時，燃燒爐溫度升至1000°F，將混合氣體送入，利用爐中的反應產物來加熱，



硫酸生產流程圖

通常為使反應穩定，燃燒空間均須填以火磚，由此而產生的部分反應中，每小時每立方呎空間可產生一五、〇〇〇英熱單位的熱量。

在進入觸媒轉化塔完成反應前，氣體先在廢熱鍋爐中冷卻，平均每生成一噸硫磺可產生飽和蒸氣（壓力為每平方吋三百磅）達五千磅之多，至 750°F 時，氣體向下流經粒狀的活性鐵礬土，觸媒層的深度自九至廿二吋不等，依照氣體流速和水分含量等操作情況而定，一般說來觸媒本身不會變質，但因氣體中烴化物所導致的碳質物不斷累積的結果，氣流阻力漸漸增加，因為這個緣故，觸媒每隔幾年必須更換一次。

燃燒爐中所生成的硫磺不會影響第一觸媒轉化塔的反应作用，但必須在氣體進入第二轉化塔前將它除去，以便減低該塔氣體的露點。

第一轉化塔的氣體為鍋爐給水所冷卻後，進入第一硫洗塔，利用 200-250°F 的融化硫磺逆流洗滌之，所有氣體中夾帶之硫磺都因此收回，硫洗塔的八呎見方，由無襯軟鋼製成，其中實以參差橫放的角鐵。

自第一硫洗塔析出的氣體，再被熱交換器加熱至 450°F，進入第二轉化器及硫洗塔，完成反應。

在燃燒爐中，因為氣體中含有烴化物之故，也會發生一些別的反應用，其中最關重要的是硫化炭，(Carbonyl Sulfide) 的生成，茲將離爐的氣體組成學例如後：

體積百分比	稱名
0 %	氫 化 硫
6.42	二 氧 化 硫
5.82	二 硫 化 碳
0.24	二 硫 化 碳
3.73	硫 (S ₂)
24.26	水 氣
59.53	

硫化氫回製硫磺的反應，隨着溫度的升高而減低；當 932°F 時，產率為 73.1%，但至 1200°F 時，則減為 70.0%。一般認為這種現象是由於溫度升高時，已生成的硫重復氧化成二氧化硫的作用也同時發生之故，因此，麥開米工廠裝置了兩套轉化塔，其中一套是在 750°F 時，使硫化炭轉變為硫化氫



另一套轉化塔則維持在 450—500°F 間，使硫化氫與二氧化硫作用而生硫磺，這樣一來，硫磺的回收率可達理論上的 92—97%，烟道廢氣中已無硫化氫存在，而二氧化硫的含量最多亦祇有 0.5%。

建廠時，軟鋼是最合適的建築材料，遇到高溫時，祇須塗上一層火泥即可，熱交換器則由不銹鋼製成，此廠經過六年開工的結果，整個裝置還不曾發現過什麼顯著的腐蝕現象。

(1) 厄爾克盆地油田區 (Elk Basin Field)

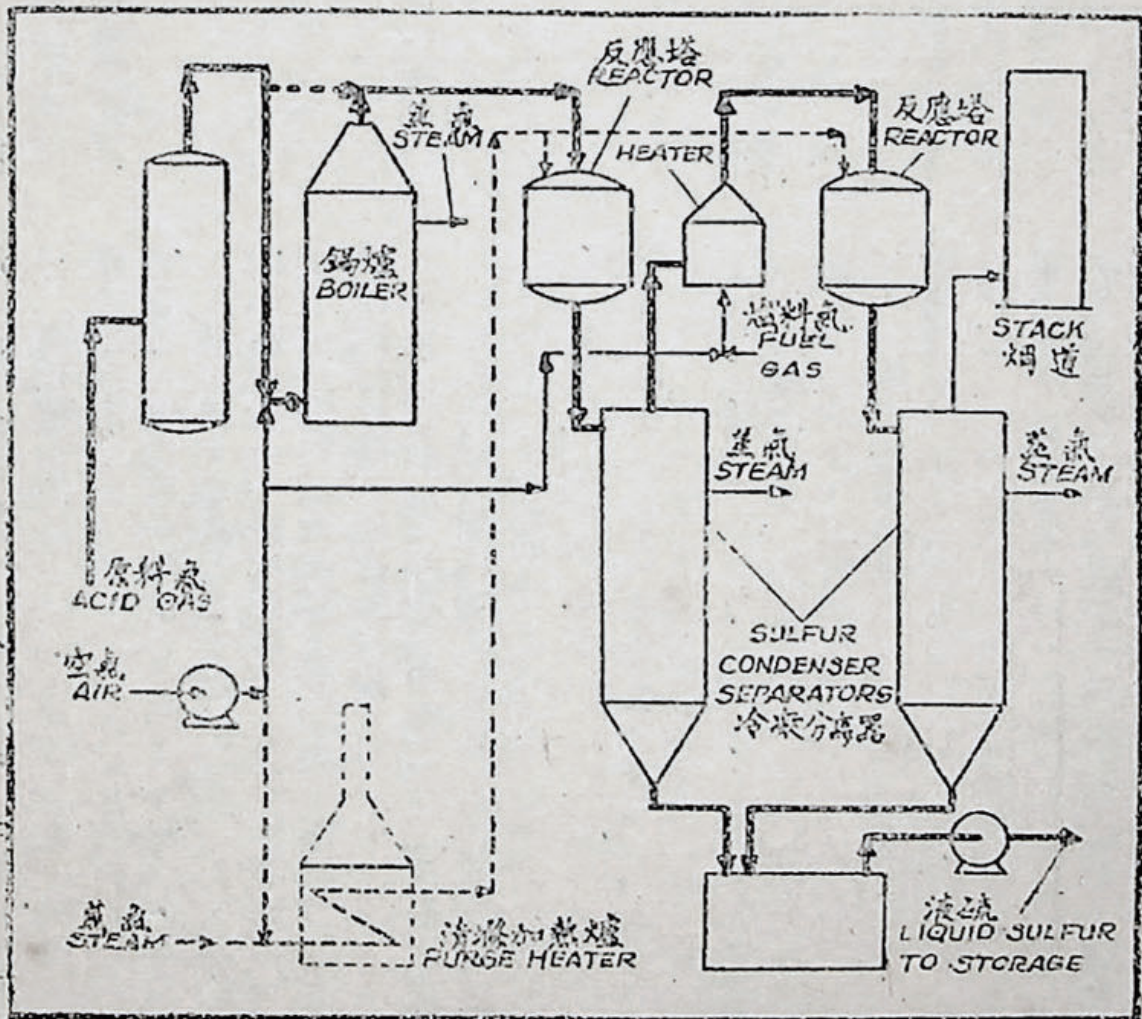
在美國威俄明 (Wyoming) 和蒙他拿 (Montana) 兩州接壤的厄爾克盆地中，斯坦諾林油氣公司 (Stanolind Oil & Gas Co.) 曾建立了一座天然氣回壓工廠 (Repressuring Plant)，每天可以煉製 111,000,000 立方呎的天然氣，其中包含了 18.5% 硫化氫和 6.0% 的二氧化硫，硫化氫先經麥布托淨化裝置，使從油氣中分離出來，再送入日產七十噸的製硫工廠製成硫磺。

這座工廠也是由克勞斯製硫法改良而成，從麥布托淨化裝置得來的氣體中含有 75% 的硫化氫和 25% 的二氧化硫，一如麥迪遜製硫裝置一般，也是先將所含的水分去掉，然後使總量三分之一的原料氣與足量的空氣燃燒，硫化氫即變為二氧化硫，這步反應是在一座特別設計的鍋爐中完成，同時利

用反應所生成的熱量產生每平方呎二百磅壓力的飽和蒸氣，在這種操作情形下，可以省却別種克勞斯改良製硫法中所需要的燃爐。

從鍋爐中燃燒後的產物，混入原料氣的主流中，在 500°F 時一起進入第一反應塔，離開時的溫度約為 700°F ，溫度增高的原因是由於硫化氫和二氧化硫作用所發出的熱量，然後使氣體冷至 300°F ，反應塔所生成的硫磺即可移出，再經過一具冷凝分離器而入貯槽，這裡是用水做冷卻劑，可以副產每平方呎卅五磅壓力的飽和蒸氣，和麥迪遜裂硫裝置所用的融硫略有不同，這時氣體中尚存有硫化氫及二氧化硫，再加熱到 500°F ，通過第二反應塔，冷卻後送入第二冷凝器，至此廢氣可任其逸入空中了。

這裡的反應塔是圓柱型，直徑十六呎，觸媒層有六呎高，設計時氣體每小時每立方呎的空間速度為二百五十立方呎，向下流經四—八號網篩的鐵礬土觸媒，為減少侵蝕起見，反應



厄爾克製硫工廠流程圖

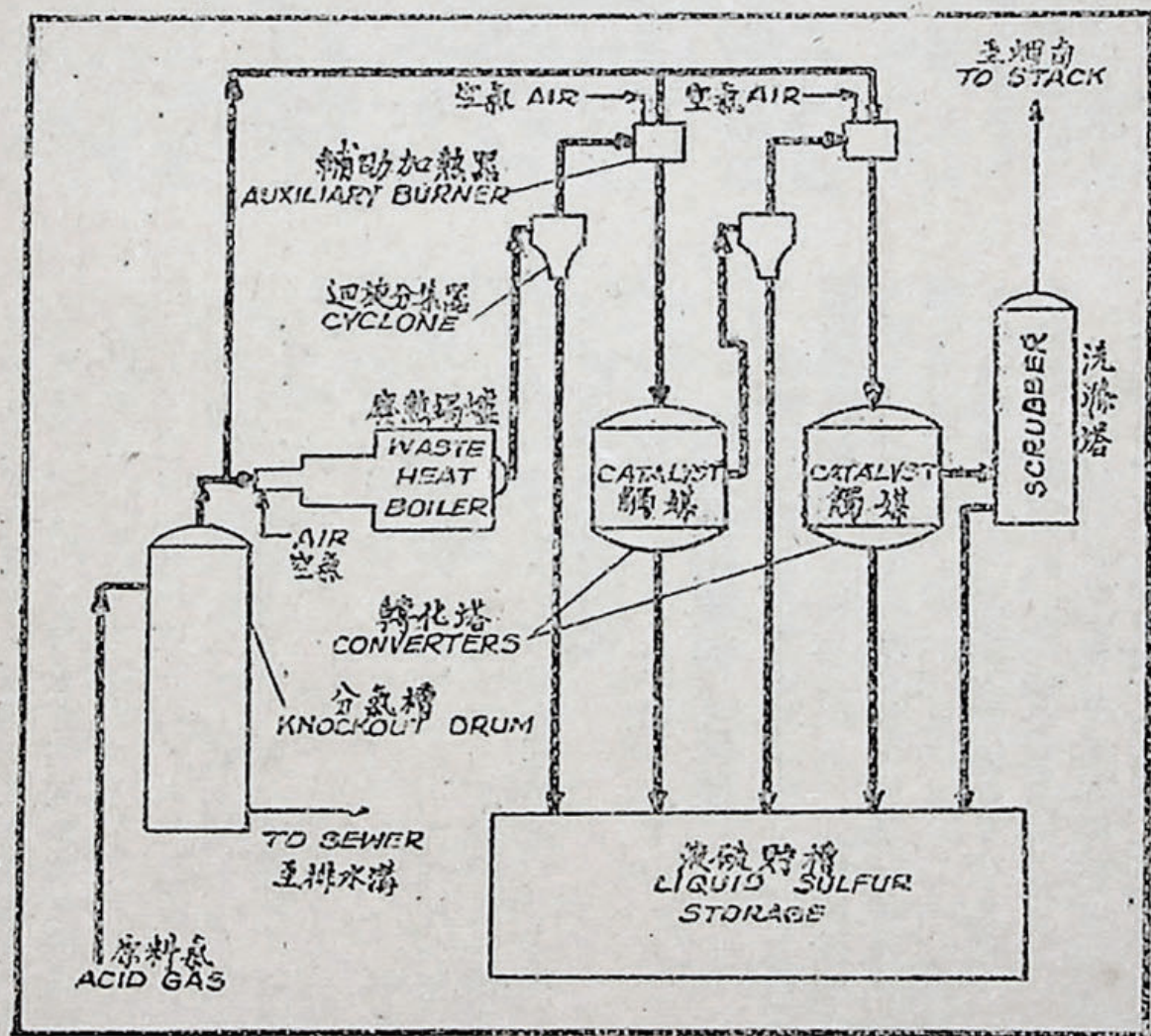
塔的出口管線和冷凝分離器的進口管線都是用一〇八〇不銹鋼製成，至於觸媒上所積存的碳質物，則經常利用一套輔助加熱爐燒掉。

如將麥迪遜製硫裝置和厄爾克工廠比較一下，很容易看出麥迪遜裝置更完善些，自麥開米工廠逸出之廢氣中，硫化氫簡直可說沒有，而二氧化硫最多亦祇有0.5%，但在厄爾克工廠中，廢氣中的硫化氫含有1%之多，不過其優點是在設計較易，特別是因為不需要相當複雜的燃爐。

(三) 漢考克製硫工廠 (Hancock Chemical Co. Plant)

漢考克化學公司在加州威森 (Wasson) 附近所建立的硫磺回收工廠與上述諸廠略有不同，它是從幾個煉油廠的廢氣中，用二氨基乙醇吸取硫化氫，轉化成硫磺後，再用適當壓力將二氨基乙醇送回煉廠中完成循環，至於對硫化氫含量很低的氣體，則需要另加一套特別配置的設備。

這座製硫工廠的每日計劃產量為



漢考克製硫工廠流程圖

五十噸，設計則基於英伊石油公司的阿巴丹煉廠所蒐集的經驗，由於硫化氫氧化成硫磺所發生的熱量，不足以維持此一反應，因此需要裝上輔助加熱爐，使原料氣及空氣的混合氣能到達反應所需的溫度。

首先，將原料氣中的三分之一硫化氫在燃爐中作用成二氧化硫，所發生的餘熱則經由廢熱鍋爐除去，經過冷凝後可將一部分硫磺析出，至於留在氣體中的硫則成霧狀，經迴旋分集器 (Cyclone) 填聚後而入硫磺貯槽，所分出之氣體則使通過附裝加熱器的室中，進入觸媒轉化塔內。由此再經過另一組迴旋分集器，輔助加熱爐，轉化器和最後的洗滌塔後，反應即告完成，這樣製成的硫磺純度可達99.8%。

新近添建之硫磺回收工廠頗多，惟其設置與操作情形與前述諸廠率皆大同小異，原料均取自天然氣或煉廠含硫廢氣及酸渣。

硫磺回收的新方法

傑佛遜湖製硫公司 (Jefferson Lake Sulfur

Co.) 最近所宣佈的方法與克勞斯製硫法略有不同，反應所需的二氧化硫並不是因氧化體中所含硫化氫的三分之一得來，而是將已生成的硫磺燃燒一部分

，直接通入原料氣中，這樣可以不致有水汽產生。利用一種特別的觸媒，儘量在低溫時操作，以便使原料氣中的烴化物經過製煉步驟時不起變化，自然，這種方法要比克勞斯製硫法需要更多的反應塔，普通至少需要三組，二組在開工時串連使用，第三組則可使觸媒再生，三組自動控制更換的時間。

由於這種改良，含有1%至3%以上硫化氫的天然氣，都可以直接去硫而不需要經過分離硫化氫的手續，另外還有一個優點，此法製成的硫磺經過特別設計的機械後，可以立即變成片狀運出，不需要將硫磺固化後再行擊碎。

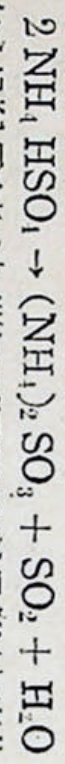
目前這個方法正在大規模試驗中。

從二氧化硫回製硫磺

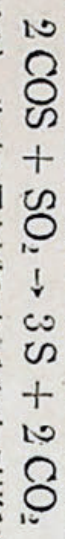
當煉油工業正在對酸渣 (Acid Sludge) 處理問題感覺煩惱時，利用二氧化硫還原製硫的創議，可說是一舉兩得的最好辦法，首先將酸渣在隔絕空氣的情況下加熱，即成焦炭和含有二氧化硫的氣體，一般認為從這種氣體製成硫磺，比較用複雜的方法淨化後還製硫酸要來得合算些。

在這方面努力的有加拿大的聯合冶鍊公司 (Consolidated Smelting and Refining Co.)，

擁有三座這樣的製硫工廠，總產量每天可達一百五十長噸，製硫的步驟是先將酸渣加熱，所得的冶爐氣用亞硫酸銨吸收，再使生成的亞硫酸銨加熱分解，即得純粹的二氧化硫，亞硫酸銨溶液經過冷卻後可以重複使用。



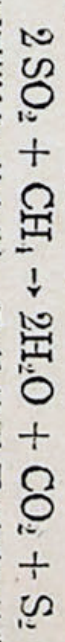
二氧化硫的還原步驟可以利用白熾的焦炭在煤氣發生爐中完成，所用的焦炭是從給料斗上經由滑道行凡而送入爐膛，餘下的爐灰則由轉動爐柵卸出，這時濃縮的二氧化硫氣體從爐底送入，但須再加上一點氧氣以利反應的進行，在爐頂附近逸出的處理氣體中主要的是硫化氫，一氧化碳和一些二氧化碳，夾附在其中的焦炭灰則如普通一樣使其沉積下來，此外，使一部分二氧化硫不經過爐中，直接混入處理氣體中與硫化氫作用，再回製硫磺。



自此以後，所有的設備與克勞斯製硫裝置相同，不過多了一套管網式處理器，用以阻擋廢氣中液體硫磺的逸失；另外還多了一臺蒸汽加熱的許立弗式壓爐機 (Shriver Press)，以便濾掉纖細的炭粒，這樣生成的硫，其純度可達 99.99%。

美國冶鍊公司 (American Smelting and Refining Co.) 另創了一種不同的方法，利用天然

氣來還原二氧化硫，作用如下：



如其他製硫方法一樣，如先燃燒的主要反應產物是硫化氫，在四十五吋水柱壓力之下，溫度略高於通常所用的範疇 (792—812°F)，通過裝滿鐵礬土的轉化塔中，即被還原成硫磺，然後使其冷卻至 260°F，所有生成的硫即與氣體分離，彙集在一具考屈里爾生澱器 (Cottrell Precipitator) 中，剩餘氣體再使熱至 410°F，使入裝滿活性礬土的第二次轉化塔中，冷卻後，生成硫再集於第二生澱器中。

通常利用一套自動分析儀器來控制二氧化硫和天然氣的比例，按照每日出硫五噸的小型工廠試驗的結果，如為一步反應，硫的回收率是理論的 85%；假如將來改由二套轉化塔的大規模工廠實地製作時，可望收回 95% 的硫磺。

此法中，決定經濟的因素是天然氣，冶爐氣中如含 6% 體積比的二氧化硫，則需要 9.5% 的天然氣。一般認為氣體中如含 5—8% 的二氧化硫，用市價的天然氣處理，可說是非常合算，如濃度較高時，維持高溫燃燒的氧氣也嫌不夠，自然，天然氣價格較低的地區是又當別論了。

設廠的成本估計

依照威柯尙 (Wilcoxon) 的計算，年產一噸的設廠費用約合美金七元，韋伯 (Weber) 考據每天每產一噸的費用需要美金五千至七千元，葛萊福 (Graff) 也指出一座日產五十噸硫磺的工廠，總共化費了三五〇、〇〇〇美金。其他的估計差不多都是大同小異，不過這是一九四九年的價格，近年來還略有增加。

在設廠時，必須要顧慮到經濟觀點。假如要專為吸取硫化氫的目的而建裝布托淨化裝置以便製硫時，那麼這座硫磺回收工廠至少須為五十噸以上，因為裝布托裝置差不多相當於全部投資的百分之五十，但如為適應石油產品規範，或是避免侵蝕起見，則五十噸以下的工廠也常考慮附建裝布托裝置。建立日產十五噸以下的小廠時，大都採用一步回收設備，祇求收復 80—85% 的硫磺（如操作得宜時，回收率也可達 90% 如 Sid Richardson Odessa 天然汽油製硫工廠），因為兩部回收設備將使設廠費用增加百分之三十以上，很可能是得不償失的。

結語

由於優良的硫磺礦日益減少，由弗勞許法

(Odessa Process) 製成的硫磺每噸已漲至美金三十至三十五元間，自硫化鐵礦所製得者價亦相若，這樣使小型的硫磺回收工廠的產品也足與之競爭，根據最近的報告，一座日產十五噸的硫磺回收工廠，每噸的成本（包括管理，維持，資本等費用在內）約在美金十四至十六元之間，大廠的成本還可以低至每噸六元左右，且品質較純，遠勝他法，對石油工業本身而言，減除侵蝕和廢物利用亦屬一舉兩得之事，未來的發展正是方興未艾呢！



地震探勘工作情形