

# 硫黄回收技术与工程

李菁菁 闫振乾 编著



LIUHUANG HUI SHOU JI SHU  
YU GONG CHENG

石油工业出版社

## 内 容 提 要

本书从硫黄回收技术原理、尾气处理、相关设备、催化剂、自动控制、平面布置、节能降耗、安全环保、职业卫生、硫黄下游产品、计算程序及流程模拟、胺法脱硫和酸性水汽提等方面对硫黄回收工程工艺进行了全面阐述。有助于工程技术人员和设计人员解决相关技术问题。

本书适合硫黄回收工程技术人员、设计人员、相关专业师生和研究人员阅读。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

硫黄回收技术与工程 / 李菁菁, 闫振乾编著.  
北京: 石油工业出版社, 2010.12

ISBN 978-7-5021-7989-2

I. 硫…

II. ① 李… ② 闫…

III. 硫黄回收

IV. TE644

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 168039 号

---

出版发行: 石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: [www.petropub.com.cn](http://www.petropub.com.cn)

编辑部: (010) 64523735 发行部: (010) 64523620

经 销: 全国新华书店

印 刷: 石油工业出版社印刷厂

---

2010 年 12 月第 1 版 2010 年 12 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本: 1/16 印张: 24.75

字数: 596 千字

---

定价: 98.00 元

(如出现印装质量问题, 我社发行部负责调换)

版权所有, 翻印必究

## 序 一

伴随着我国国民经济的快速发展，作为生产运输燃料和石油化工原料的石油需求也相应增长。我国自产低硫原油远远不能满足需求，目前进口原油约占供应量一半以上，其中大部分进口原油来自中东地区。加工原油中进口含硫原油所占比例有上升趋势。国内炼油厂加工进口含硫原油的数量将逐年增大。

然而通过石油加工所生产的运输燃料与石油化工原料均为低硫、超低硫甚至无硫产品，以满足日益严格的环保要求。过程中产生的以含硫化合物为主的酸性气和酸性水的处理和排放也是环境保护的关注点，必须将其转化为硫黄或无机硫化合物加以脱除，这使得酸性气、酸性水的处理和硫黄回收具有突出的现实意义。

《硫黄回收技术与工程》一书正是在这样背景下诞生的。作者基于多年从事硫黄回收装置设计的经验，结合我国炼油工业形势发展的需求，旨在为我国石油行业的生产、科研和设计人员提供一本较为详尽的系统的工程技术和生产技术资料。该书内容涵盖炼油工程技术、节能、安全与环境保护领域，既有理论知识，又紧密联系生产实践，应是一本完整和系统的工具书。相信专著的出版将对炼油工业技术工作者业务水平的提高起到积极作用。

中国科学院院士

陈俊武

2010年1月

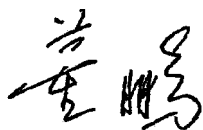
## 序 二

石油加工过程中产生的以含硫化物为主的酸性气和酸性水的处理和排放一向是环境保护的关注点。当前，环保立法纷纷出台，人们的环保意识普遍加强，特别是我国炼油厂加工含硫原油比例不断提高，致使酸性气、酸性水的处理和硫黄回收具有突出的现实意义。此外，硫黄是重要的化工原料。当前国内硫黄供应存在较大缺口，中国已成为世界上最大的硫黄进口国。发展石油加工过程的硫黄回收，无疑对于缓解我国硫黄的对外依存度具有重要意义。

我国经过几十年的发展，在依靠自身力量开发酸性气、酸性水的处理和硫黄回收工艺的同时还引进了国外先进技术。经过消化吸收，已经形成配套的酸性气、酸性水的处理和硫黄回收工艺技术，正在与国外先进水平靠拢。然而国内发展尚不平衡，当前除了设计建设新的处理和回收装置的需求之外，现在装置数量与日俱增，如何解决伴随产生的脱硫与硫黄回收技术问题同样不容忽视。

在国内尚空缺相关专著的情况下，李菁菁、闫振乾两位教授撰写的《硫黄回收技术与工程》一书，顺应了炼油形势发展的需求，非常及时和必要。该书内容翔实，涉及炼厂酸性气、酸性水处理和硫黄回收工艺及流程、主要设备、平面布置、催化剂、控制及联锁、节能、安全、环保及职业卫生等方方面面；难能可贵的是书中还汇聚了国内该领域生产现场的最新统计数据，是一部比较系统的工具书。现任中国石油华东设计院副总工程师的两位作者，长期从事石油炼制工程设计和石油产品精制、脱硫、酸性水汽提、硫黄回收等工艺环保装置设计及研究工作，其丰富的现场经验和精深的学术造诣使这一专著颇具权威性。该书不仅是从事炼油生产与设计、研究工程技术人员有价值的工具书，同时也是石油院校师生不可多得的教学参考书。谨此，热情向广大读者推荐。

中国石油大学（北京）化学科学与工程学院  
重质油国家重点实验室教授、博士生导师



2010年1月

# 前 言

中国国民经济的快速发展，对能源的需求也在相应的高速增长。作为中国能源结构中占有很大比重的石油和天然气资源，近年来已经出现严重的短缺。中国低硫原油产量正在下降，大庆油田低硫原油连续 27 年年产保持在 5000 万吨以上，2003 年首次下调至 4830 万吨，2007 年产量 4017 万吨，2008 年产量 4020 万吨，2009 年产量 4000 万吨，大庆油田提出 2020 年以前稳产 4000 万吨的目标。继 1993 年中国成为油品净进口国之后，每年进口原油数量呈逐年增长趋势，目前进口原油约占中国原油供应的一半以上，其中大部分进口原油来自中东地区。加工原油中进口含硫原油所占的比例逐年上升，这种趋势在相当长的时间内不可逆转。中国经济持续保持增长态势，促进国内油品需求持续强劲增长，但由于国内石油产量增加跟不上需求的增长，中国油气资源瓶颈制约越加明显。中国炼油工业面临着巨大的挑战，主要表现是原油质量劣质化。国内炼油厂加工进口含硫原油的比例将逐年增大。

石油加工过程中产生的以含硫化合物为主的酸性气和酸性水的处理和排放一向是环境保护的关注点。当前，环保立法纷纷出台，为了满足日益严格的环保要求，发达国家都非常重视燃油质量的提高，许多国家政府和环保部门都对汽油和柴油中的硫含量，汽油中的烯烃和芳烃含量，柴油中的芳烃（包括多环芳烃）含量、柴油的十六烷值和密度等提出了更加严格的要求。中国近年来也相应的提出对石油产品的质量标准，人们的环保意识普遍加强，特别是中国炼油厂加工含硫原油比例不断提高，致使酸性气、酸性水的处理和硫黄回收具有突出的现实意义。在国内尚空缺相关专著的情况下，我们编写出版《硫黄回收技术与工程》一书，希望能够配合中国炼油工业形势发展的需求，为中国的石油、石化行业的生产、科研和设计单位提供一些可供参考的经验和资料。本书涉及炼厂酸性气、酸性水处理和硫黄回收工艺及尾气处理的工艺流程、主要设备、平面布置、催化剂、控制及联锁、节能、安全、环保及职业卫生等方面，我们希望本书能够成为比较系统的向读者介绍这方面知识的工具书。

# 目 录

<b>第一章 概述</b> .....	1
第一节 硫黄回收装置的作用.....	1
第二节 硫黄回收技术发展概况.....	1
第三节 中国炼厂硫黄回收装置概况.....	2
第四节 硫黄生产、消费及进出口情况.....	6
<b>第二章 硫黄回收技术</b> .....	11
第一节 硫黄回收装置的原料与产品.....	11
第二节 硫黄回收工艺原理及主要反应.....	20
第三节 工艺方法及工艺流程.....	23
第四节 操作要点及主要操作参数.....	57
<b>第三章 尾气处理技术</b> .....	63
第一节 尾气排放标准.....	63
第二节 尾气处理工艺.....	70
第三节 尾气处理工艺方法选择原则.....	127
第四节 操作条件和影响操作的因素.....	129
<b>第四章 硫黄回收与尾气处理的主要设备</b> .....	134
第一节 工业炉类.....	134
第二节 废热锅炉类.....	143
第三节 反应器类.....	148
第四节 换热器类.....	155
第五节 塔器类.....	161
第六节 硫封及硫池.....	162
第七节 硫黄成型设备.....	164
第八节 压缩机.....	165
第九节 其他设备.....	165
<b>第五章 催化剂</b> .....	168
第一节 催化剂的种类及性能.....	168
第二节 影响催化剂性能的各项因素.....	182
第三节 活性评价方法.....	185

<b>第六章 自动控制</b>	190
第一节 控制方案	190
第二节 安全仪表系统	202
第三节 主要联锁值	206
第四节 环境安全仪表	210
<b>第七章 平面布置与管道</b>	212
第一节 平面布置	212
第二节 管道设计	214
第三节 管道材质	217
<b>第八章 硫黄回收装置的能耗分析和节能措施</b>	220
第一节 装置的设计能耗	220
第二节 能耗分析	223
<b>第九章 安全、环保及职业卫生</b>	230
第一节 安全	230
第二节 环境保护	236
第三节 职业卫生	238
<b>第十章 硫黄的用途及下游产品的开发</b>	240
第一节 精细硫化工产品	240
第二节 不溶性硫黄	241
第三节 硫肥	242
第四节 农药	242
第五节 建筑材料	243
第六节 Na-S 电池	244
<b>第十一章 设计基础数据、硫回收率计算、计算程序和工业装置技术经济指标</b>	246
第一节 设计基础数据	246
第二节 硫回收率计算	250
第三节 计算程序	253
第四节 工业装置的主要技术经济指标	268
<b>第十二章 醇胺法脱硫</b>	271
第一节 概述	271
第二节 醇胺法脱硫的工艺原理及溶剂	273
第三节 影响脱硫效果因素分析	286
第四节 工艺流程及设备	296
第五节 减少溶剂损失和降低设备腐蚀	318
第六节 能耗分析及节能措施	324

第七节	HSE 风险辨识 .....	328
第八节	环境保护 .....	332
第九节	工业装置的主要技术经济指标 .....	333
<b>第十三章</b>	<b>酸性水汽提</b> .....	<b>337</b>
第一节	酸性水的水量和水质 .....	337
第二节	酸性水汽提的基本原理及工艺流程 .....	339
第三节	操作要点及技术改进 .....	352
第四节	主要设备 .....	365
第五节	能耗分析及节能措施 .....	367
第六节	HSE 风险辨识 .....	372
第七节	环境保护 .....	375
第八节	腐蚀与防腐 .....	376
第九节	工业装置的主要技术经济指标 .....	378
<b>编后语</b>	.....	<b>383</b>



# 第一章 概 述

## 第一节 硫黄回收装置的作用

随着中国国民经济持续、健康、快速发展，能源需求量明显加大，原油进口数量逐年增加，尤其是含硫原油进口量大幅上升。随着原油中硫含量不断增高、加工深度不断深化，产品质量要求不断提高和环保要求日趋严格，硫黄回收装置的套数和规模也迅速上升。

硫在加工过程中存在极大的危害，如不及时将其脱除，将严重腐蚀设备并影响装置的长周期运行。同时，硫的存在也严重影响产品质量，各国对油品中的硫含量均有日趋严格的标准。因此，必须对炼油过程中的硫进行脱除，并加以回收。

硫黄回收装置的作用就是对炼油过程中产生的含有硫化氢的酸性气，采用适当的工艺方法回收硫黄，实现清洁生产，达到化害为利，降低污染，保护环境的目的，并同时满足产品质量要求，降低腐蚀，实现装置长周期安全生产等诸多方面要求。另外，由于硫黄产品应用日益扩大和硫黄市场价格的大幅度变化，当硫黄价格快速提升时，硫黄回收装置不仅仅是环保装置，也是产生巨大经济效益的生产装置。

## 第二节 硫黄回收技术发展概况

1883年，英国科学家克劳斯（C.F. Claus）首先提出从 $H_2S$ 气体回收硫黄的工艺方法，该方法当时是专门用于回收吕布兰（Leblanc）法生产碳酸钠时产生的硫化钙中的硫，吕布兰法生产碳酸钠的化学反应是：



原始的克劳斯法是一个两步过程，第一步是把 $CO_2$ 导入由水和硫化钙（ $CaS$ ）组成的淤浆中，按下列反应产生 $H_2S$ ：



第二步是把硫化氢和空气混合后导入一个装有催化剂的容器，发生反应，控制很低的空速以维持固定的床层温度，反应热不回收利用，主要反应式如下：



原始克劳斯法的工艺示意流程见图 1-1。

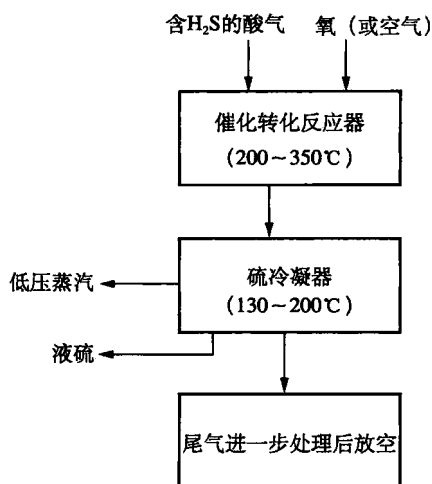


图 1-1 原始克劳斯法工艺流程示意图

1938年，德国法本公司 (I. G. Farbenindustrie AG) 对克劳斯工艺作了重大改革，其要点是把  $H_2S$  的氧化分为两个阶段完成，第一阶段称为热反应阶段，有  $1/3$  体积的  $H_2S$  在反应炉内被氧化为  $SO_2$ ，并放出大量反应热；第二阶段称为催化反应阶段，即剩余的  $2/3$  体积  $H_2S$  在催化剂上与生成的  $SO_2$  继续反应生成元素硫。上述改进解决了反应器温度控制困难问题，显著地扩大了处理量，并回收了反应所释放的绝大部分热量，这种经过改革的克劳斯工艺习惯上称为“改良克劳斯工艺”。工艺示意图见图 1-2。第一套较现代化的改良克劳斯工业装置于 1944 年投产，它奠定了现代硫黄回收工艺的基础。

随着含硫天然气、含硫原油和含硫煤加工量的不断增加，对油品含硫量和空气中  $SO_2$  排放量要求日趋严格，硫黄回收装置的套数和规模也不断扩大，据资料介绍，目前全球回收硫黄已占到硫黄总产量的 96% 以上，今后这一比例仍将继续增加。据统计，2000—2003 年，中国硫黄回收装置从 62 套增至 100 余套。2004 年至今，又有 20 多套大、中型硫黄回收装置建成投产。2008 年，中国硫黄实际产量达到  $350 \times 10^4 t$  以上。

60 多年来，硫黄回收工艺虽经多次变革和改进，并且增加了尾气处理设施，但工艺原理未变，现在使用的硫黄回收方法都是在改良克劳斯法基础上，在基础理论、工艺流程、催化剂研制、设备结构及材质、自控方案及联锁等多方面加以发展及改进。

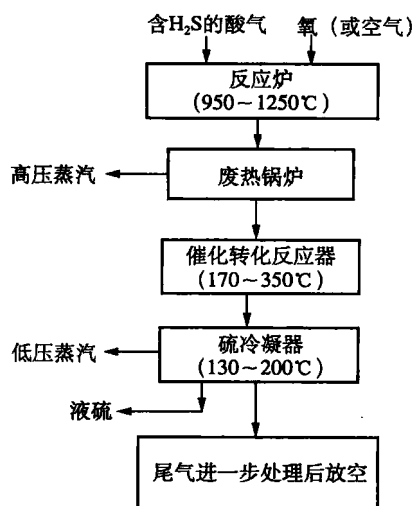


图 1-2 改良克劳斯法工艺流程示意图 (部分燃烧法)

### 第三节 中国炼厂硫黄回收装置概况

#### 一、原油的硫含量

硫是石油中除碳和氢外的第三个主要组分，虽然在含量上远低于前二者，但是其含量仍然是很重要的一个指标。常见的原油含硫量多在 0.2%~5% 之间，但也有极个别含硫量高达 7%。

原油按硫含量可分为低硫原油 (硫含量 < 0.5%)、含硫原油 (0.5% < 硫含量 < 2%) 和高硫原油 (硫含量 > 2%)。目前世界上低硫原油仅占 17%，含硫原油占 30.8%，高硫原油比例高达 50% 以上，并且这种趋势还将进一步扩大。

根据《世界石油工业》杂志报道, 2002年1月1日世界原油探明可采储量约  $1413.09 \times 10^8$ t, 其中 66.46% 分布在中东产油国, 而且集中在沙特阿拉伯、伊拉克、科威特、阿布扎比和伊朗等几个国家, 其储量约占中东地区石油总储量的 94.47%。

由于中国原油产量的增长速度明显低于原油加工量的增长速度, 国内原油的供求关系越来越紧张, 为了满足国民经济发展的需要, 原油进口量逐年增加。预测到 2010 年, 中国进口中东含硫原油将达到  $(6000 \sim 7000) \times 10^4$ t, 其中 95% 以上来自沙特阿拉伯、伊朗、伊拉克、阿联酋、科威特等国, 除科威特外, 这些国家出口的原油均可划分为轻质、中质和重质 3 类。

中东原油的含硫量一般都比较高, 见表 1-1。

表 1-1 中东原油的含硫量

国家或地区	沙 特 阿 拉 伯			伊 拉 克 (巴士拉)				伊 朗	
原油名称或分类	轻质	中质	重质	基尔库克	轻质	中质	重质	轻质	重质
含硫量, %	1.79	2.48	2.85	1.79	1.95	2.58	3.5	1.35	1.65
国家或地区	科威特	中立区	阿曼	迪拜	阿 布 扎 比			卡塔尔	
原油名称或分类	出口	卡夫奇	出口	费佳	扎库姆	阿布布科什	乌姆谢夫	海上	
含硫量, %	2.52	2.85	0.79	2.0	1.05	2.0	1.51	1.42	

中国含硫原油含硫量见表 1-2。

表 1-2 中国含硫原油含硫量

油田名称	胜 利		江 汉	新 疆 塔 河		
原油名称或分类	胜利	孤岛河口	江汉混合	轻质	中质	重质
含硫量, %	0.9	1.9	1.52	0.33 ~ 0.78	1.46	2.47

## 二、炼油过程中硫的分布

硫在原油中的存在形态主要有元素硫、硫醇、硫化氢、脂肪族硫化物、二硫化物、芳香族化合物、杂环硫化物。已确定结构的含硫烃就有 200 余种。

元素硫和硫化氢在原油及其馏分中多以溶解状态存在, 含量一般在 0.01% ~ 0.1% 范围内。

硫醇在原油中通常集中在轻馏分中, 对轻馏分的性质有较大影响。

硫醚是原油中含量较多的一种硫化物。相对集中在轻馏分和中间馏分内。

噻吩类化合物是原油中含量较多的一种硫化物, 集中在高沸点馏分和渣油中, 渣油中噻吩硫一般占其含硫量的 50% 以上。

此外, 还存在不少分子中同时含有两种以上杂原子的含硫化合物, 如胶质、沥青质等就是含有多种杂质(硫, 氮等)的高分子硫化物。

各馏分油含有的硫化物种类非常复杂，主要石油产品中的硫存在形式如下：

- (1) 气体中以  $H_2S$  形式存在；
- (2) 液化石油气中主要以  $H_2S$ 、硫醇形式存在；
- (3) 汽油馏分中主要以硫醇、硫化物和单环噻吩形式存在；
- (4) 柴油馏分中主要以硫醇、硫化物、噻吩、苯并噻吩和二苯并噻吩等形式存在；
- (5) 减压馏分中主要以噻吩形式存在，除包括柴油馏分中的噻吩种类外，还含有四环和五环的噻吩。

由于各种原油的硫含量和硫组成不同，各厂的加工工艺不同，致使硫在各个馏分中的分布也不同。一般的规律是：馏分越轻，含硫量越低；馏分越重，含硫量越高，硫化物的结构也越复杂。

各加工装置硫分布的一般规律如下：

(1) 常减压装置：原油经过常压蒸馏后，约 90% 的硫转移到常压渣油中，而常压渣油经减压蒸馏后，约 70% 的硫转移到减压渣油中，20% 的硫转移到减压蜡油中，10% 的硫转移到其他馏分油中。

(2) 催化裂化装置：催化裂化原料中的硫约有 45%~55% 以硫化氢的形式进入气体产品中；约 35%~45% 的硫进入液体产品中；约 5%~10% 的硫进入焦炭中。

(3) 渣油加氢裂化装置：原料中的硫几乎全部以  $H_2S$  的形式进入气相物流中，生成的汽油和柴油馏分硫含量很低。

(4) 延迟焦化装置：原料中的硫约有 20%~27% 以硫化氢的形式进入气体产品中，而原料硫进入焦炭的硫分率不仅与原料的生焦率、焦化原料的物化性质密切相关，还与焦化反应的操作条件和循环比密切相关。

### 三、中国炼厂硫黄回收装置的生产能力

中国第一套从天然气中回收硫黄的装置于 1965 年在四川东溪天然气田建成投产，第一套从炼油厂酸性气中回收硫黄的装置于 1971 年在山东胜利炼油厂建成投产。自 1971 年第一套炼厂硫黄回收装置投产至 1995 年间，中国炼厂原油加工规模不大，加工原油的硫含量也较低，环保要求也不够严格，炼厂硫黄回收装置套数不多，而且规模都偏小，除一套规模为  $20 \times 10^3 t/a$  装置外，其余大部分装置规模为  $(3 \sim 5) \times 10^3 t/a$ ，最小为  $0.3 \times 10^3 t/a$ 。近十几年来，硫黄回收装置的套数和规模迅猛发展。截至 2004 年，中国已建设了 100 多套硫黄回收装置，其中分布在炼厂的有 71 套，约占总套数的 70% 左右。

2007 年，中国石油化工集团公司炼油事业部对所属硫黄回收装置状况进行调研，调研情况表明：截止到 2007 年底，中国石油化工集团公司 26 家企业共拥有 47 套硫回收装置，其中 39 套运行，累计处理酸性气超过了  $1.25 \times 10^6 t$ ，装置负荷率 70.4%，生产硫黄  $987.3 \times 10^3 t$ ，硫回收率 94.21%。

调研的硫黄回收装置全部采用克劳斯工艺，尾气处理除一套采用 MCRC 亚露点工艺外，其余都采用加氢还原吸收工艺。其中有 9 套运行装置无尾气处理设施，这些装置实际处理量大多小于  $10 \times 10^3 t/a$ 。

截至 2009 年，中国石油化工集团公司所属硫黄回收装置又建成或投产的大型硫黄回收装置（包括 2007 年未调查装置）见表 1-3。

表 1-3 建成或投产的大型硫黄回收装置

序号	企业名称	装置设计生产能力, 10 <sup>3</sup> t/a	尾气处理工艺	投产时间	备注
1	中国石化海南炼油化工有限公司	80	SSR	2006年9月	二头一尾
2	中国石油化工股份有限公司天津分公司	60	加氢还原吸收	2008年1月	—
3	中国石油化工股份有限公司洛阳分公司	40	加氢还原吸收	2008年1月	—
4	中国石化青岛炼油化工有限责任公司	220	RAR	2008年5月	二头一尾
5	中国石油化工股份有限公司上海高桥分公司	110	加氢还原吸收	2008	—
6	中国石油化工股份有限公司齐鲁分公司	80	SSR	2008	—
7	福建炼油化工有限公司乙烯项目	200	RAR	2009	二头一尾
8	中国石油化工股份有限公司天津分公司	200	RAR	已建成	二头一尾
9	四川达州天然气净化厂	2400	加氢还原吸收	至2009年底已有两套装置投产	并列12套

目前, 中国石油化工集团公司拥有 1 套单系列 110 × 10<sup>3</sup>t/a, 3 套单系列 100 × 10<sup>3</sup>t/a 硫回收装置, 12 套单系列 200 × 10<sup>3</sup>t/a 硫回收装置。中国石油天然气集团公司炼厂 4 套大、中型硫黄回收装置的设计规模总计为 450 × 10<sup>3</sup>t/a, 其中中国石油天然气股份有限公司大连石化分公司 (以下简称大连石化) 270 × 10<sup>3</sup>t/a、中国石油天然气股份有限公司大连西太平洋石油化工有限公司 (以下简称大连西太平洋石化) 100 × 10<sup>3</sup>t/a。以上数据表明, 硫回收装置的大型化、规模化已成为发展的主流。

#### 四、硫黄回收装置的技术发展

1995 年前, 中国炼厂硫黄回收装置的设计和操作都处于世界落后水平。1995 年, 中国石油化工股份有限公司安庆分公司 (以下简称安庆分公司) 首次引进国外硫黄回收专利技术、工艺包及关键设备, 使我们在设计理念、工艺流程、设备结构、自控设计及联锁、平面布置等方面都得到大幅度提高。尤其是随着中国尾气排放要求的日益严格, 炼厂陆续引进了众多的尾气处理工艺, 使中国基本拥有了至今世界上各种先进的尾气处理技术。中国炼厂引进的尾气处理技术示于表 1-4。

表 1-4 中国炼厂引进的尾气处理技术

序号	炼厂名称	气源	专利技术	装置规模 10 <sup>3</sup> t/a	回收率 %	装置套数	投产日期
1	安庆分公司	炼厂气	SuperClaus	20	98.9	1	1995 年
2	中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司	炼厂气	MCRC	30	99	1	1996 年
3	中国石油大连西太平洋石油化工有限公司	炼厂气	Clauspol-1500	100	99.5	1	1997 年
4	中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司	炼厂气	SCOT	70	99.8	2	1999 年

续表

序号	炼厂名称	气源	专利技术	装置规模 10 <sup>4</sup> t/a	回收率 %	装置套数	投产日期
5	中国石油化工股份有限公司茂名分公司	炼厂气	RAR	60	99.8	2	1999年
6	中国石油化工股份有限公司广州总分厂	炼厂气	甲级 SCOT	20	99.8	1	1999年
7	中国石油化工股份有限公司金陵分公司	炼厂气	RAR	40、50、 100	99.8	3	2000—2006年
8	中国石油化工股份有限公司青岛石化有限责任公司	炼厂气	甲级 SCOT	10	99.8	1	2001年
9	中国海洋石油总公司惠州炼油项目	炼厂气	HCR	60	99.8	1(二头一尾)	2006年
10	福建炼油乙烯	炼厂气	RAR	200	99.8	1(二头一尾)	2009年
11	中国石油大连石化分公司	炼厂气	RAR	270	99.8	1(三头二尾)	2008年
12	中国石化青岛炼化有限责任公司	炼厂气	RAR	220	99.8	二头一尾	2008年
13	中国石化天津分公司	炼厂气	RAR	200	99.8	二头一尾	已建成
14	四川达州天然气净化厂	天然气	Black & Veatch 公司的加氢还原 吸收工艺	200	99.8	12	至2009年底已 有两套装置建成 投产

通过对引进硫回收技术的消化吸收,借鉴国外先进技术和经验,国内硫回收技术取得了显著的进步,已形成自主开发的专有技术,如山东三维石化工程有限公司的 SSR 技术和镇海石化工程股份有限公司的 ZHSR 技术。前者已在国内 30 多套工业装置上应用,后者是在消化、吸收国外先进技术基础上,开发出来的具有自身特色的国产化大型硫回收技术,已在工艺、设备、仪表、结构等方面拥有 6 项专利技术。

从总体看,中国硫回收装置技术水平和运转情况参差不齐;引进装置和部分规模较大装置的技术先进、管理水平较高、为环境保护发挥了重要作用。数量较多的中、小规模装置技术水平仍较落后,生产管理粗放,有待进一步提高。

## 第四节 硫黄生产、消费及进出口情况

### 一、世界硫黄生产、消费及进出口情况

#### 1. 世界硫黄生产现状及预测

硫黄主要来自天然硫铁矿和回收硫黄。从 20 世纪 90 年代开始,全球天然硫铁矿产量持续下降,而回收硫黄量则大幅增长。目前回收硫黄已占到硫黄总产量的 96% 以上,今后

这一比例仍将继续增加。

世界硫黄的主要生产国有美国、加拿大、俄罗斯、哈萨克斯坦、乌兹别克斯坦、沙特、阿联酋和伊朗。表 1-5 是 2006 年世界各地区硫黄产量分布。

表 1-5 2006 年世界各地区硫黄产量分布 单位：%

北美	东欧及中亚地区	西亚（中东地区）	东亚	西欧	拉丁美洲	其他
34	18	17	11	10	5	5

其中加拿大是主要的硫黄出口国，其 2002—2007 年硫黄产量和出口量见表 1-6。

表 1-6 加拿大 2002—2007 年硫黄产量和出口量 单位：10<sup>4</sup>t

年份	2002	2003	2004	2005	2006	2007
产量	7.9	7.7	8.3	7.9	8.0	8.1
出口量	5.2	5.3	6.3	6.1	6.8	5.3

注：其中向中国出口的比例占其出口量的 56%~61%。

2007 年，美国硫黄总产量为  $8.2 \times 10^6$ t，预测 2011 年美国可保持产需平衡。

中东地区的硫黄持续增长，该地区新增的硫黄大部分出口或库存。

全球 2008 年的硫黄产量比比 2007 年增加近  $4.4 \times 10^6$ t，其中  $3.5 \times 10^6$ t 来自北美、中亚和西亚 3 个地区，占增加总量的 79%。2008 年，全球回收硫黄总量为  $52.3 \times 10^6$ t。预计 2011 年硫黄产量将增至  $55 \times 10^6$ t。

### 2. 世界硫黄消费现状及预测

硫黄的主要消费地区是北美、亚洲和非洲。这些硫黄主要用于制酸，2007 年全球硫黄制酸占硫酸总产量的 63.5%，2008 年用于制酸的硫黄占硫黄总消费量的 89.1%。

2008 年 9 月以前，全球硫黄市场供不应求，价格飞涨，国际市场硫黄价格从 2007 年 1 月的 60 美元/t 涨至 2007 年底的 300 美元/t。到 2008 年 7、8 月份，更涨至 800 美元/t。但是从 2008 年 9 月开始，国际硫黄价格出现回调，降至 665 美元/t，11 月初降至 115 美元/t。到 11 月 12 日，价格已是 65 美元/t。硫黄价格的大起大落，极大地影响了下游化肥生产。

### 3. 世界硫黄进出口现状及预测

世界硫黄主要出口国是加拿大、前苏联国家、中东国家以及日本等，进口国有美国、中国、印度、摩洛哥、突尼斯和巴西等国。中国已成为世界最大硫黄进口国。2007 年，中国硫黄进口量接近  $10 \times 10^6$ t，约占全球硫黄产量的 20%。每年仅从加拿大进口硫黄占了进口硫黄总量的 52% 以上。

2007 年，世界硫黄贸易总量约为  $28 \times 10^6$ t，中国、摩洛哥、美国、印度、巴西和突尼斯共 6 个国家的硫黄进口量占世界硫黄贸易总量的 78%。2008 年，世界硫黄贸易总量达到  $30 \times 10^6$ t，上述 6 个国家的硫黄进口量占世界硫黄贸易总量的 83.7%，需求量增加  $3.23 \times 10^6$ t。

从长期来看，硫黄出口量将足以满足全球大部分进口国的需要。展望未来 5 年甚至 10 年，市场将会达到平衡并进而走弱。

## 二、中国硫黄生产、消费及进出口情况

### 1. 中国硫黄生产现状及预测

中国硫产品中有 84% 来自硫铁矿, 14% 来自从天然气、石油和煤中回收的硫, 约 1% 为自然硫。

国内回收硫黄来自三个方面: 即炼制含硫原油回收的硫黄、天然气净化回收的硫黄和煤化工回收的硫黄。

到 2008 年底, 中国石油化工集团公司硫黄回收装置的设计生产能力已超过  $3 \times 10^6$  t。

从天然气净化回收的硫黄目前只有  $0.8 \times 10^6$  t, 随着中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司 3 座大型天然气净化厂和中国石油化工集团公司的普光、南霸天然气净化厂的陆续建成投产, 预计到 2010 年, 仅四川达州地区年产硫黄就将稳定在  $4 \times 10^6$  t, 成为亚洲最大的硫黄生产基地。继普光气田之后, 还有一批大型油气田已探明储量, 届时, 从天然气净化回收的硫黄产量将迅速增加。

目前中国煤炭储量中有 1/3 是高硫煤, 其硫含量高达 2%, 随着高硫煤越来越广泛的应用和日益严格的环保要求, 将促使煤化工企业中的硫黄回收装置也迅速增加。预计到 2010 年煤化工行业回收硫黄量将达到  $0.5 \times 10^6$  t。

受世界金融危机的影响, 2008 年全国硫酸产量  $5379 \times 10^4$  t, 同比下降 5.6%, 其中硫黄制酸  $2081 \times 10^4$  t, 同比下降 20.7%; 冶炼制酸  $1543 \times 10^4$  t, 同比增长 16.8%; 硫铁矿制酸  $1686 \times 10^4$  t, 同比下降 1.1%; 其他原料制酸  $69 \times 10^4$  t。

云南、贵州、湖北、江苏和浙江等主要硫黄制酸省产量下降, 硫黄制酸在总量中的比例由 2007 年的 46% 下降到 2008 年的 38.7%, 有色金属冶炼新装置投产, 冶炼酸比例明显增加, 由 2007 年的 23.2% 增加到 2008 年的 28.7%, 矿制酸略有增加。

### 2. 中国硫黄消费构成及预测

国内硫黄主要用于生产硫酸, 2007 年硫黄制酸在硫酸总产量中所占比例为 46% (表 1-7)。据预测, 到 2010 年中国硫酸需求量将达到  $61.5 \times 10^6$  t, 扣除硫铁矿制酸、烟气酸、磷石膏制酸和进口硫酸后, 用硫黄制取硫酸量达到  $28.1 \times 10^6$  t, 折合硫黄约  $9.4 \times 10^6$  t。

表 1-7 2007 年中国硫酸制取方式构成比例

单位: %

硫黄制取硫酸	硫铁矿制取硫酸	冶炼烟气制取硫酸	磷石膏及其他制取硫酸
46	29.9	23.2	0.9

### 3. 中国硫黄价格走势分析

2007 年, 由于加拿大硫黄供应量减少和中东天然气产量降低, 国际市场硫黄产量严重短缺, 价格飞涨。硫黄的出口价格 (FOB, 温哥华) 从 2001 年的不到 20 美元/t 涨到 2007 年年中的 120 美元/t。

受上述因素影响, 国内硫黄价格从 2007 年年中也开始增加, 2008 年持续上扬, 最高时攀升到每吨接近 6000 元。2006—2008 年国内硫黄平均价格见表 1-8。

2008 年世界硫黄市场价格经历了大动荡, 从 2007 年底的每吨 270 美元到 2008 年最高涨到 850 美元, 年底又回落到 70 美元, 硫黄价格的大起大落, 直接影响了国内硫酸, 冶炼



酸，硫铁矿价格跟涨跟落。这一“历史性巨变”使各企业库存的高价原材料迅速贬值，化肥等行业面临巨大困境。

表 1-8 2006—2008 年国内硫黄平均价格

单位：元/t

月份 年份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2006	986	945	920	908	900	880	846	835	840	838	836	822
2007	811	804	905	1120	1350	1482	1820	1970	2050	2500	3210	3840
2008	4230	4580	4810	5320	5680	—	—	—	—	—	370	—

#### 4. 中国硫黄进出口现状及预测

中国硫黄的进口量从 20 世纪 90 年代中期的每年  $0.5 \times 10^4 \text{t}$  跃增到 2006 年的  $8.8 \times 10^4 \text{t}$ ，随着中国 2007 年磷复肥产业的迅猛发展，2007 年共进口  $9.65 \times 10^4 \text{t}$  硫黄，接近  $10 \times 10^4 \text{t}$  大关，同比增长了 9.5%。预计 2010 年，国内硫黄产量可达  $9 \times 10^4 \text{t}$ ，硫黄进口量有望减少到  $7 \times 10^4 \text{t}$  左右。

中国进口硫黄主要来自加拿大，其次是沙特、阿联酋、日本和美国等。2007 年，继加拿大后，以沙特、阿联酋和伊朗为代表的中东地区成为中国硫黄进口的重要供应商之一。

表 1-9 是 2000—2008 年 4 月中国硫黄进口量数据。

表 1-9 2000—2008 年中国硫黄进口量数据

年份	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
进口量, $10^4 \text{t}$	2.92	3.37	4.09	4.99	6.76	8.306	8.8125	9.647	3.36
增长率, %	37.7	15.0	21.0	22.0	35.0	22.87	6.10	9.5	—
价格, 美元/t	55.11	40.12	45.71	78.58	89.79	96.05	80.56	132.3	426

注：2008 年只有前 4 个月的数据。

当前，中国硫资源供应存在较大缺口，只能依靠进口硫黄解决，对外依存度较高。预计今后 10 年里，中国硫生产能力的增长速度大于硫消费的增长速度，对外依存度也会逐年下降，预测 2010 年和 2015 年对外依存度分别约为 32% 和 23%。

2008 年，中国进口硫黄  $842 \times 10^4 \text{t}$ ，同比下降 12.8%，约占世界硫黄贸易量的 30%，中东地区替代北美成为中国第一大硫黄进口地，占总进口量 40%，其次为北美占 30%，日本、韩国等东亚地区占 20%，俄罗斯、哈萨克斯坦等硫黄占 8%。

2008 年，中国进口硫黄占硫黄消费量的 84%，比 2007 年下降 5 个百分点，加上有色金属矿带进的硫资源，以及进口硫酸，中国进口硫资源占总硫消费量的 53% 以上。中国硫资源对外依存度仍然很高。

#### 参考文献

- [1] 不详. 国内硫黄市场紧张局面将改变. 无机化工信息, 2006 (3): 24-25  
 [2] 张德义. 含硫原油加工技术. 北京: 中国石化出版社, 2003