土库曼斯坦硫黄市场分析和最佳储存方式

祁亚玲[1] 张玉坤[2] 朱 兵[3] 赵海龙[1] 肖春雨[1]

1. 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司，四川 成都 610041；
2. 中国石油土库曼斯坦阿姆河天然气公司，北京 100032；
3. 塔里木油田公司库车勘探开发项目经理部，新疆 库尔勒 841000

摘 要：土库曼斯坦拥有丰富的天然气储量，含硫量比较高，近几年硫黄产量激增，但是销售不畅，产品大量积压，周围硫黄消费最大的区域为中国南部省份，但是跟哈萨克斯坦相比，运输费用过高，不具备优势。硫黄造粒成型具有减少粉尘，改善操作环境，连续作业，提高生产效率，颗粒规整，商品附加值高，产品质量满足市场销售的要求等技术优点。土库曼斯坦硫黄的销路不好，出口运输困难，市场前景黯淡，粒状袋装硫黄长期堆放包装袋易老化，占地面积很大，因此建议采用液硫臂浇注成硫黄山的大片成型工艺。

关键词：硫黄成型；硫黄山；液硫浇注臂；水造粒；钢带造粒

DOI: 10.3969/j.issn.1006-5539.2014.01.004

1 硫黄的性质

硫黄外观为淡黄色脆性结晶或粉末，有特殊臭味。分子量为 32.06，蒸汽压是 0.13 kPa，闪点为 207℃，熔点为 119℃，沸点为 444.6℃，相对密度 (水 =1) 为 2.0。硫黄不溶于水，微溶于乙醇、醚，易溶于二硫化碳。块状硫黄见图 1，粒状硫黄见图 2。

图 1 块状硫黄

图 2 粒状硫黄

硫黄属低毒危险化学品，但其蒸汽及硫黄燃烧后产生的二氧化硫对人体有剧毒，一般经吸入、食入或经皮肤吸收。过量硫黄进入肠内后，大部分会被迅速氧化成无毒的硫代物（硫酸盐或硫代硫酸盐）并经肾和肠道排出体外，但未被氧化的游离硫化氢则对机体产生毒害作用。

硫化氢是一种强烈的神经毒物，对胃肠黏膜、呼吸道有明显的刺激作用，浓度越高，毒性作用越明显。硫化氢和氧化型细胞色素氧化酶中的三价铁结合，抑制了酶的活性，使组织细胞内的氧化还原过程发生障碍，引起组织细胞内窒息，组织缺氧，表现为中枢神经系统症状和窒息症状。当硫黄粉尘在空气中的含量≥ 35 g/m^3 时，接触到火源能引起爆炸。

2 硫黄的应用

化肥、沥青和混凝土工业是硫黄的主要消费领域。硫黄还用于炸药、钢铁酸洗、医药食品工业、安全剥离、水处理、橡胶、电解工业、催化剂、颜料、造纸、化学品、硫黄胶泥、醇类、黏合剂、农药、铁轨锚固、黑色火药、鞭炮等领域。目前，我国硫黄主要用于生产硫酸，其余的直接应用或生产深加工产品。

3 世界硫黄产量

从近几年全球硫黄贸易数据来看，加拿大、俄罗斯、

收稿日期：2013-11-28

基金项目：国家科技重大专项“大型油气田及煤层气开发”（2011ZX05059）；中国石油天然气集团公司重点工程资助项目（E2011-18）

作者简介：祁亚玲（1977-），女，甘肃兰州人，硕士，工程师，主要从事天然气净化工艺设计工作。

沙特为硫黄出口最多的国家，其硫黄出口量占全球硫黄出口总量的 31%、14%、10%，而中国、摩洛哥和美国为全球硫黄进口最大的国家，其中中国硫黄进口总量占全球硫黄进口总量的 1/3，在全球贸易体系中占据绝对重要地位。

国际肥料财产协会（IFA）近日称，2009–2014 年，世界硫黄生产将坚持 8% 的速度增加，2014 年硫黄供给量将到达 6 710 × 10^4 t，其中新增的 1 900 × 10^4 t，有 60% 来自东亚、西亚、北美以及加勒比地域。预测未来中东地区的硫黄贸易量将增加，硫黄交易量将从目前的每年 1 100 × 10^4 t 增加至 2017 年的 1 800 × 10^4 t，中东地区将替代加拿大成为全球最重要的硫黄出口市场。2017 年全球硫资源净盈余量将达到 1 500 × 10^4 t。

预期，2009–2014 年，全球硫黄消费将以年均 6% 的速度增加，2014 年到达 6 210 × 10^4 t，消费增加源于世界磷肥市场恢复和矿石淋洗对硫酸需求的增加。IFA 估计全球硫酸消费量将占硫黄总需求的 84%，且年均增加率将跨越 5%，肥料用酸将耗费 50% 的硫酸，且需求量将以 4.5% 速度增长[1]。

图 3 为 2005–2010 年世界硫黄产量和贸易量的对照图，由图 3 可以看出 2005–2010 年期间硫黄的产量一直大于需求量。2005–2015 年世界硫黄来源分布见图 4；2007–2015 全球硫黄进口和出口国家分布见图 5~6。

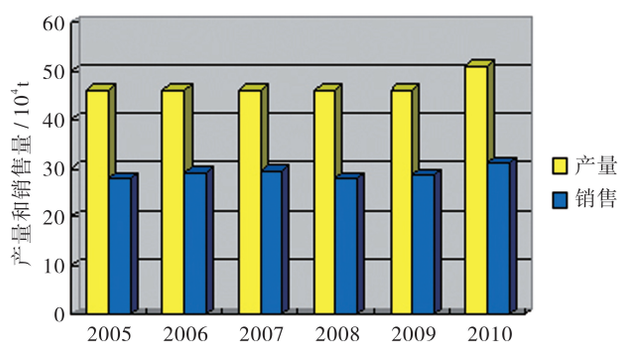

图 3 世界硫黄产量和贸易量的对照

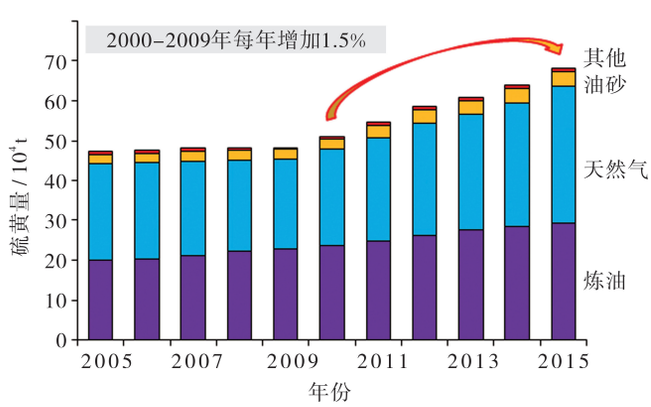

图 4 2005–2015 年世界硫黄来源分布

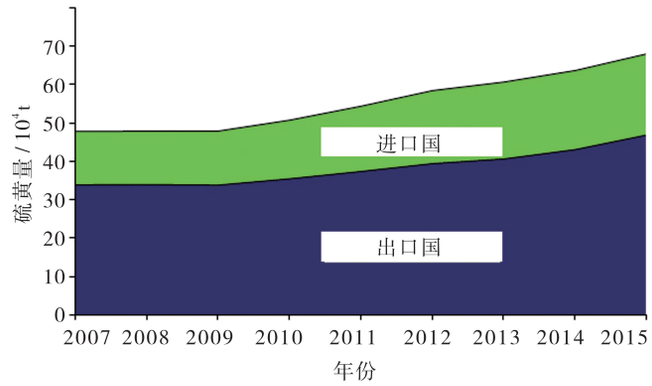

图 5 2007–2015 年世界进口国与出口国比例分布

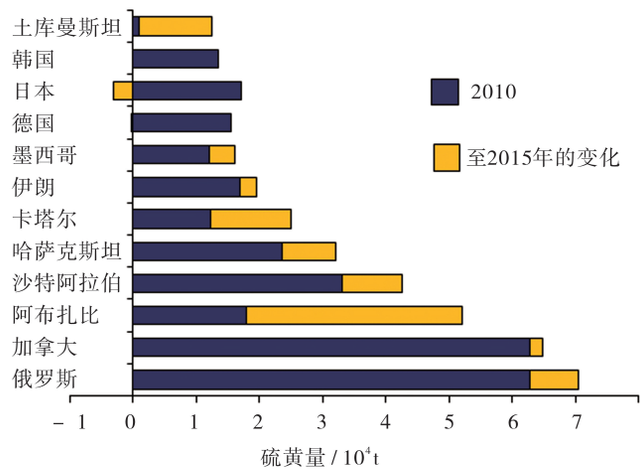

图 6 2010–2015 年世界硫黄出口国比例分布

由以上分析数据可知，世界硫黄主要来源于炼油和天然气处理，土库曼斯坦、卡塔尔、阿布扎比未来几年硫黄产量增速将很快。世界硫黄生产一直处于供大于求的状态，导致硫黄价格一直较低。

4 土库曼斯坦硫黄产量

土库曼斯坦拥有丰富的天然气储量，含硫量比较高，土库曼斯坦近几年硫黄产量激增，但销售不畅，大量硫黄积压。土库曼斯坦周围硫黄消费最大的区域为中国的南部省份，但是跟哈萨克斯坦相比，其运输费用过高，不具备优势；在阿姆河第一天然气处理厂投产前土库曼斯坦是硫黄进口国，主要从哈萨克斯坦进口硫黄和磷矿石生产磷肥，阿姆河第一天然气处理厂投产后硫黄已经能够自给并且开始出口。当地的硫黄用量很少，近几年都没有销路，硫黄出口也没有渠道，所生产的硫黄堆积在处理厂周围，库存量越来越大。土库曼斯坦硫黄产量见表 1。

表 1 土库曼斯坦硫黄产量

项目名称	硫黄产量/(10^4 t · a^{-1})	投产时间
A天然气处理厂	27	2009年
B天然气处理厂	200	2013年
C天然气处理厂	200	2015年（预计）

5 硫黄储存方式

目前，阿姆河第一天然气处理厂 4 套硫黄回收装置的液硫产量较大，硫黄无销售渠道，现场硫黄堆积如山，占地面积庞大，急需找到经济合理的液硫成型和堆放方法。硫黄的储存通常有液体储存和固体储存两种方式[2]，虽然硫黄以液体方式储存占地较小，但以液体方式储存时所消耗的蒸汽用量较大，对全厂的蒸汽系统影响较大，因而硫黄长期储存应主要以固体储存为主。

6 硫黄成型工艺

目前，硫黄成型工艺有结片成型工艺、造粒工艺和大块浇注工艺。

6.1 结片成型工艺

结片成型工艺有带式结片和转鼓结片。带式结片是液硫在旋转的不锈钢带（或橡胶传送带）上冷却结片，冷却水与硫黄不直接接触。转鼓结片将液硫均匀分布到转鼓表面上，用位于鼓内的水间接冷却，硫薄层在转鼓上固化，用刮刀将固体硫黄片剥离转鼓表面。结片工艺生产的硫黄形状、大小不等，片状硫黄非常脆，易产生粉尘，在包装、运输过程中操作环境较差。转鼓结片单台处理能力约为 4 t/h，单台处理能力小，设备腐蚀严重，维修困难，操作费用高，自动化程度较低。

6.2 造粒工艺

造粒工艺具有减少粉尘、改善操作环境、连续作业、提高生产效率、颗粒规整、商品附加值高等技术优点，成型后的固体硫黄经自动称量、装袋、封口、码垛后用叉车运输至硫黄库房贮存，可直接外运销售。通常硫黄产品有固定销售渠道和一定经济效益时都会采用这种成型工艺，这是目前世界上硫黄成型的主流工艺。造粒工艺可分为：空气造粒工艺、滚筒造粒工艺、钢带造粒工艺和水造粒工艺等。

6.2.1 空气造粒工艺

空气造粒工艺的生产过程[3]是将熔融物料——液态硫从塔顶部向下滴落（通常经雾化喷嘴加以分布），空气自塔底吹向塔顶，液态硫在塔内下降过程中被上升的空气冷却而固化，在塔底收集固体颗粒。空气造粒工艺的优点是操作较可靠、适于大批量生产、产品粒度好、含水量小、堆密度大、脆度小、质量好；但缺点是一次性设备投资太大，能耗高，国内尚未有应用空气造粒处理液体硫黄的装置，国外使用实例不多。

6.2.2 滚筒造粒工艺

滚筒造粒工艺是让液硫在固体硫黄颗粒上逐层固化，以增大粒径。这种成型技术是“蕊”材（小颗粒）在造粒器内上下翻滚，逐层粘上熔硫并在冷却介质中凝固，随着这个过程不断重复，颗粒的大小增至所要求的尺寸，此工艺使用水或空气作冷却介质。滚筒造粒工艺成型的产品硫黄为直径 1~6 mm 的球形硫黄，堆密度大于 1 200 kg/m^3，脆度小于 1.0%，休止角为 25°。国内尚未有应用滚筒造粒处理液体硫黄的装置。

6.2.3 钢带造粒工艺

钢带造粒工艺[4]是将热融态物料（液硫）通过转筒布料器均布在其下方匀速移动的钢带上，钢带下方设置有连续喷淋、冷却装置，迫使钢带上的物料在移动过程中得以快速冷却、固化，达到造粒成型的目的。该工艺所生产的半球形产品颗粒边缘是光滑的，其包装密度在所有固体硫黄中是最高的，约为 1 326 kg/m^3。

6.2.4 水造粒工艺

水造粒工艺的生产过程是使液态硫喷入或滴入水槽或水塔内，液硫在水中固化，然后过滤分离出颗粒硫黄，生产 ϕ 2~5 mm 球形颗粒的固体硫黄，固体硫黄经称量、装袋、封口、码垛后用叉车运输至硫黄库房贮存，可直接外运销售。

水造粒的优点[5]：

a）硫黄产品颗粒均匀，产品的堆积角小，可露天生产及储存。

b）在运输、储存过程中不用为防尘、防火、防爆而加水。

c）设备维修量极少，运营成本低；设备占地面积少，不需要为设备建厂房。

d）生产流程简单，设备少，技术易懂，操作者能很快掌握要领并正确操作。

6.3 大块浇注工艺

大块浇注工艺主要是液硫直接浇注，该工艺的缺点是全手工操作，产生的硫黄粉尘较多，对环境影响较大，存在安全和环保隐患，成型过程可能混入杂质，其称重、包装劳动强度大，硫黄质量难以保证，不满足硫黄销售要求。通常适用于硫黄无销售渠道或市场对硫黄质量要求不高的情况。

目前，土库曼斯坦硫黄销路不好，出口运输困难，市场前景黯淡，粒状袋装硫黄长期堆放，容易出现包装袋老化，占地面积很大，建议采用液硫浇注的硫黄成型工艺。

液硫浇注主要有直接浇注和采用具备自动浇注功能的浇注臂浇注两种工艺。

6.3.1 直接浇注工艺

液硫直接浇注属于大块成型工艺，该工艺是将液硫浇在盒子里固化后取出，全手工操作，或是将液硫直接浇灌在有围堰的水泥地面固化成型后，进行二次破碎、人工称量、包装。大块成型工艺的缺点是占地面积巨大，

需要二次破碎，转移堆场，全手工操作，产生的硫黄粉尘较多，对环境影响非常大。

6.3.2 液硫浇注臂工艺

倾注式块状硫黄成型工艺，即采用倾注的方式使熔硫形成固态块状硫黄。倾注塔和倾注臂将液硫均匀地分布在硫黄池，固化形成块状硫黄，固化后的硫黄不会有危险的液硫坑。图 7~8 为 Shell Burnt Timber 净化厂硫黄山照片。

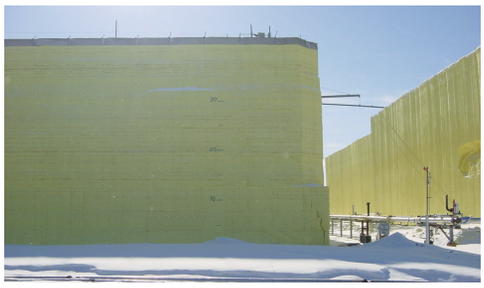

图 7 Shell Burnt Timber 净化厂硫黄山照片 1

图 8 Shell Burnt Timber 净化厂硫黄山照片 2

液硫倾注装置由两个主要部分组成：

a) 蒸汽夹套倾注塔，由法兰和倾注臂、蒸汽夹套液硫软管相连接。

b) 一个机动倾注臂。在倾注塔不动的情况下，可以作 180° 旋转，机动倾注臂随着硫黄块的增长而提升。当硫黄块增长到倾注臂的支点时，倾注臂就向前移动。随着硫黄块的增长，支点定位随即向前移动做相应的改变。这样就提供了既安全又方便的通道到达硫黄块体的顶部，无需操作人员费力地通过熔硫到达顶部。

当倾注臂经过硫黄块体时，以一股股细流方式向硫黄块体的低处分布液硫。建议每天向块体倾注 4~6 cm 厚的熔硫，确保液硫有足够的时间固化。经过容易固化的硫黄块状定时移动分布臂分布薄层。从根本上讲，重力在此过程中起了很大作用。但是，操作人员要监督倾注过程，必要时做一些更正，定时移动装置的支点。旋转倾注装置可以自动操作分布块体的硫黄。

倾注开始时，在倾注臂的末端会有少量的硫黄堆积，高度的上升使液硫流离倾注臂。倾注塔能填充 100 m × 200 m 的硫黄池，堆积高度可达到 12 m。但是从倾注塔到硫黄池的最远端所堆积的液硫高度是不同的，倾注塔位于硫黄池边缘 3 m 的地方。

倾注塔由三部分组成；两个直径递减的蒸汽夹套部分用螺栓与法兰装在一起。倾注塔的两边有 50 mm 的保温层。液硫从塔底进入，塔顶流出。顶部的法兰较大，足以支撑将液硫送到倾注臂的软管。

液硫经过倾注臂束上的不锈钢管，从分布器呈扇状洒出，喷到硫黄池的另一侧。当液硫在倾注臂前堆积时，就开始在倾注臂覆盖的区域内流淌，直到完全填满硫黄池。倾注臂持续移动，不让轮箍陷入硫黄。

7 结论

根据土库曼斯坦以及世界硫黄产量的分析，建设硫黄山浇注装置是十分必要的；通过对硫黄倾注臂技术的分析，采用具备自动旋转功能的浇注臂的技术是可行的。现阶段，在无法找到良好销售渠道的情况下，可采用液硫浇注臂直接将硫黄浇注为硫黄山。

参考文献：

[1] Fertecon. Sulphur Market Report [EB/OL]. http://fertecon.agra-net.com/home/sulphur.

[2] 谢华昆，林　杭，李小霞. 硫黄湿法成型装置技术研究与应用[J]. 中国化工贸易，2013, 14(4): 38-41.
Xie Huakun, Lin Hang, Li Xiaoxia. Technical Research and Application of Wet Sulfar Forming Device [J]. China Chemical Trade, 2013, 14(4): 38-41.

[3] 陆永康，张庆林，王　非. 硫回收装置硫黄成型技术方案的选择[J]. 化工技术经济，2004，22(6): 29-35.
Lu Yongkang, Zhang Qinglin, Wang Fei. Process Scheme Evaluation of Sulfur Forming Process [J]. Chemical Techno-Economics, 2004, 22(6): 29 -35.

[4] 马孟平，吕岳琴. 高含硫天然气净化厂硫黄成型技术方案选择探讨[J]. 石油与天然气化工，2008, 37(3): 202-205.
Ma Mengping, Lv Yueqin. Discussion on Applicatim of New Sulfat Forming Processes in Highly Sour Gas Purification Plant [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2008, 37(3): 202-205.

[5] 游　龙，张　津，郭庆生. 天然气硫资源的深加工与应用[J]. 天然气与石油，2012, 30(6): 31-34.
You Long, Zhang Jin, Guo Qingsheng. Deep Processing and Application of Sulfur in Natural Gas [J]. Natural Gas and Oil, 2012, 30(6): 31-34.