

2015年云南省硫酸工业简要回顾及一些想法

云南省磷化工协会 尹伟

云南省硫酸工业经过十五以来的快速发展,在产品规模总量和技术水平上都取得了斐然成就。至今已建成硫酸生产规模总量 1660 万吨/年, 2015 年产品产量 1531 万吨。制酸原料种类包括了硫铁矿、硫磺、冶炼烟气、煤化工脱硫硫化氢气体等若干品种。各企业硫酸生产技术及装置水平大幅提高,基本实现了装置规模大型化、现代化。以低温位热能利用为代表的各项节能技术得到广泛应用,硫酸生产能耗不断降低,充分发挥了硫酸装置的热电输出功能;各种高效尾气硫回收技术使硫排放指标有效控制在国家规定的指标以内。实现了预期的发展目标,为在云南建设国家级磷复肥基地发挥了积极作用。

“十三五”期间,云南省硫酸工业面临的任务是,控制规模,优化结构,提升技术,尤其是在节能、环保、高效等方面更上一层楼。不断提升全省硫酸工业整体水平。

1 云南硫酸工业取得长足进展

1.1 明确了制酸原料路线、规模满足了磷复肥等产业的需求

从“九五”开始,为在建设国家高浓度磷复肥基地,云南省硫酸工业界认真研究硫资源来源问题,在原省化工厅、中国硫酸工业协会的领导下,积极探索大型硫铁矿制酸和硫磺制酸等原料路线。在原云南云峰公司建设了 40 万吨/年大型硫铁矿制酸装置,又在原云南磷肥厂率先建设现代硫磺制酸装置,在生产企业、国内外相关工程公司、设备制造企业的通力协作下,单系列装置年生产能力从 8 万吨开始,到 20 万吨,到 80 万吨,然后站稳在 80 万吨规模上,应用硫磺制酸清洁生产工艺,开创了一条在富磷缺硫地区发展我国高浓度磷复肥的硫酸生产道路。随着云南有色金属冶炼工业的发展,全省冶炼烟气制酸在产能和技术上也不断取得进展。目前我省硫酸生产已形成硫磺制酸与湿法磷酸配套为主,冶炼烟气制酸就地消化,因地制宜使用硫铁矿制酸和零星硫化矿脱硫烟气制酸的基本格局。

至 2015 年云南省硫酸生产能力达到 1660 万吨, 2015 年按原料品种分类的产量分别为:

硫磺制酸 1037 万吨/年

冶炼烟气制酸 363 万吨/年,

硫铁矿制酸 131 万吨,其中包括零星硫化矿脱硫烟气制酸。

另外还有 10 万吨煤化工脱硫硫化氢气体湿法制酸

1.2 产业能力不断向大型企业集中

进入新世纪以来,云南省政府对我省的国有企业进行了产业整合,随着我省磷复肥产业的整

合，我省硫酸产业集中度也得到提高。产业生产能力不断向大型企业集中。至‘十二五末期，云天化已成为我国最大的高浓度磷复肥生产企业，其麾下的硫磺制酸装置能力达到 832 万吨，2015 年产量 800 万吨，占比 52.3%。冶炼烟气制酸主要集中在云南冶金集团的铜冶炼企业。一些省外的大型磷复肥企业也参与了云南的磷复肥和硫酸产业的产业整合，提高了我省硫酸的产业集中度。

1.3 技术水平持续提高

① 云南地处高海拔地区，大气压力相对较低，就硫酸生产而言，除了使设备生产强度较低，产品能耗相对较高外，气体密度相对较低对于 SO_2 转化率有着极为不利的影 响，近 20 年来，国家对于硫酸尾气 SO_2 含量的要求不断提高，对于云南的硫酸企业是一个严格的考验，针对这个问题，在国内外相关各界的帮助下，先后经过了一转一吸改两转两吸，两转两吸加尾吸，选用含钨触媒等技术措施，克服了高海拔制酸的问题，使排放指标控制在国家要求的范围内。

② 2003 年原云南三环化工公司开始着手研究在已建成装置上进行低位热能利用技术改造，于 2006 年应用低位热能利技术改造取得成功。至今，云南绝大多数的大型硫磺制酸装置都已经完成了低位热能利用的改造，或是在新建装置时就一次配套建设。

③ 对于煤化工脱硫所得的硫化氢气体，以往多使用克劳斯工艺生产硫磺，根据云南磷化工生产需要，有条件将其一次性转化为硫酸，从化学的角度可以减少硫元素的价变化过程，使得生产过程的控制上更为简化和容易，目前在云南已建成两套硫化氢气体湿法工艺制酸装置，运行稳定。并还在新建一套硫化氢燃烧烷基化废酸制硫酸装置，预计今年上半年投产

④ 采用新工艺稳定了冶炼烟气制酸气体的 SO_2 浓度。随着冶金行业生产技术水平的不断提高，冶炼烟气的 SO_2 浓度也得到不断提高和稳定，为冶炼烟气制酸提供了有利条件，有条件的装置改用了两转两吸工艺；冲击波洗涤器的运用有效提高了气固分离效率；为配套特殊的冶炼工艺，提高并稳定进硫酸装置气体 SO_2 浓度，个旧云锡公司于 2005 年成功应用了有机胺吸收解吸制酸工艺，使进硫酸转化 SO_2 气体浓度保持稳定。

⑤ 现代化工过程控制技术在我省硫酸工业上的应用彻底改变了的硫酸装置的操作条件。

⑥ 硫酸装置装备技术的不断完善，提高了装置运行的稳定性，同时降低了产品能耗。

⑦ 以云南省化工设计院有限公司为代表的省内工程公司及其它设计施工单位，长期以来在我省硫酸工业的发展过程中，已经成长为我国硫酸装置建设的一支重要设计施工力量，以工程总承包、工程设计等方式为我省及国内提供工程服务。

⑧ 以嘉和泵业为代表的与硫酸相关的装备制造产业得到发展，该公司所制造的不锈钢硫酸泵在全国的市场占有率大幅提高。

2 对“十三五”工作的一些想法

2.1 生产能力方面

就生产能力而言，我国高浓度磷复肥生产基地已经建成，当前所面临的任务是优化产业结构，

提升产业质量。硫酸作为我国磷复肥工业的一个相关产业，又有一部分联产于冶金工业或其它产业，其任务是配合磷复肥、冶金及煤化工等各相关产业的调整和优化而进行调整和优化。因此云南硫酸工业组织结构上的、资产上的调整必须根据上述产业的调整而进行，进一步提高产业集中度，以此作为在其它方面提高产业质量的基础。

2.2 产量方面

产量上控制总量，根据国家对化肥实施的零增长，提高施用效率等要求，实施总量控制。调控的原则是，根据硫资源供给条件和来源，优先使用冶炼烟气制酸等其它产业联产的硫酸，硫磺制酸与大型磷复肥配套，因地制宜使用硫铁矿制酸。

2.3 技术创新与整体水平提升方面

按照供给侧改革的要求，深入开展技术创新的研究开发和新技术的推广工作。提高装置运行稳定性能力，注重环保，节能，在信息化智能化等方面上下功夫，提高效率，全面提升产业整体水平。

① 研究硫酸生产的智能化改造技术

作为非常传统、非常经典的硫酸工业如何借助当今高速发展的智能化技术得到优化提升，使之与整个社会同步前进，是硫酸工业在已经取得很大成就基础上更上一层楼的一个方向。 SO_2 接触法转化为 SO_3 是现代硫酸生产的核心技术，在反应系统使整个反应过程沿着最适宜温度进行，是硫酸操作运行的理想境界。 SO_2 转化最适宜温度与转化率关系的计算，只能使用冗繁的试算法进行。以往只能在装置建设的工艺设计阶段进行一次设计计算，在装置建成后的操作运行时，装置是否按照适宜温度曲线进行，尤其是使其稳定在设计理想条件下运行，是硫酸工业追求的目标。今天，现代工业领域的各类技术都得到了飞速的发展，利用各种智能过程检测及控制技术，对物料的化学组成、温度和压力进行准确、可靠的在线检测，以稳定进装置的物料为基础控制目标，继而对转化工序的工艺参数按照最适宜温度控制的目标，进行在线实时的数值控优计算，反馈回来自动控制相关工艺指标，使整个系统的运行以全自动的控制操作方式，始终时操作温度逼近接触法 SO_2 转化最适宜温度线。其目的是使转化系统稳定控制在优化的范围内运行，创造整个装置长周期稳定运行的首要工艺条件。

② 加强新装备、新材料的开发应用

硫酸技术的重大进步需要工艺措施、装备、控制及材料等方面技术进步的同时努力，当代新材料、各类化工过程设备和过程控制新技术的开发，为硫酸工业的技术进步创造了新的条件。要广泛吸取其他产业可以借鉴的先进经验，结合硫酸行业特点，采用更加有利于化学反应过程，更加有利于提高过程的传热传质效率，阻力降更低，运行更加稳定可靠的新装备，努力提高装置整体水平；研究开发和推广运用防腐性能更好、实用性更高、更经济的新材料。哪怕是一个填料上的改进，都可能提高装置的运行周期，为生产的安、稳、长、满、优运行作出贡献。

③ 进一步推广应用新型节能、节水技术

无论当前国际石油价格如何扑朔迷离，节能始终是降低成本，提高竞争能力的重要环节。可以从几个方面提高装置的节能水平，从工艺上不断改进仍然是首先考虑的问题，例如开发上述使装置按设计指标稳定运行的工艺改进，使装置长周期稳定运行，减低故障停车率、稳定蒸汽输出、继而提高装置发电量和发电品质，即是从工艺的角度达到节能的目的；在装备方面，结合各企业装置的具体情况，优化工艺管道配置，开发或采用适宜的先进装备，尽量降低系统阻力降是硫酸生产节能降耗的重要措施。另外，各种低阻力降换热器、干吸塔（填料）等节能设备、节能机泵的开发和推广使用也都可以引领或跟随硫酸工业的技术进步。促进装置的节能水平。

节水技术的进步主要在冷却循环水的新技术开发和推广运用上，新的循环水处理技术将以减少向循环水加入的化学药剂、适当提高浓缩倍率等为手段，在不影响甚至优化换热器运行的前提下，减少循环水的排污水量，减少新鲜水加入量，达到节水的目的。

SO₂的富氧转化是一项传统的技术，但由于经济上的问题，一直使其得不到运用。膜分离技术等新的富氧制取技术的开发，使SO₂的富氧转化的应用重新提到研究的课题中来，采用何种富氧制取技术实施SO₂的富氧转化可以获得经济效益也将是新的研究课题，这一技术措施要考虑气体组成对转化的影响，系统气量、阻力降、排烟热损失等各方面的影响因素。

④ 结合装置的技术改进，为更加严格的环保要求做好准备，

由昆明理工大化学工程学院等开发的磷矿浆脱硫工艺技术正在进行工业化运用示范开发，它和正在国内推广的有机胺吸收解吸制酸脱硫技术一样，都是从工艺的角度出发，使SO₂转化成为硫酸，没有其他副产品的生成，提高了原料中硫的硫酸转化率，并且都能进一步降低废气SO₂排放量，提高排放控制水平，并达到简化工艺流程，降低生产能耗等效果。现在这一方面的更深入研究还在进行，努力使这些新的技术更趋完善，得以更大的推广应用。

⑤ 在与外系统的技术耦合中进一步加强工业化与信息化融合水平

现代的硫酸装置不是单一的孤立的硫酸生产装置，它还是一个供热、产电的热工装置，它和外部有了很多的联系；又如在采用磷矿浆脱硫的脱硫工艺时，硫酸装置与磷酸装置由产品供应关系上升为工艺过程相互关联的关系；由于硫酸储存的特殊性，冶炼烟气制酸的销售比其它的商品更需要计划和协调，如此等等都需要进一步加强工业化与信息化融合水平，应用现代的信息技术使硫酸生产与相关联的外界进行高速高效联通，在这一方面也要实现新技术改造的升级。

⑥ 大型先进的磷石膏制硫酸技术研究

这已经成为一个很老的话题，上世纪70年代，在建设云南磷肥厂“三个十万吨”（硫酸/水泥/重钙）装置时，化工部就按循环经济的理论指导设计了磷石膏制硫酸联产水泥工艺，经过建设和试生产，云南磷肥厂打通了磷石膏制硫酸/水泥的工艺流程，产出了产品。但由于云南磷矿石SiO₂含量高，不得不采用添加低硅的天然石膏的办法，这样最终导致企业经济效益亏损。这始终成为云南硫酸行业的一个心结。可喜的是近来云天化集团进行的从磷石膏中脱出SiO₂的研究工作已经取得进展。另外，两步法磷石膏制硫酸的研究开发工作也正在积极推进之中。

3 总结

总而言之，进入“十三五”硫酸工业所面临的已经不是提高装置能力和产品产量的问题。提升云南硫酸产业的总体质量，在结构上要进一步提高产业集中度，在布局上要优化资源利用，在技术上要梳理装置内外的工艺流、物料流和能量流，以现代技术为手段，并不断开发硫酸工业自己的新技术，达到节能、高效、环保的目标，持续推行用高新技术改造硫酸工业这一传统产业的实践。