

Emission and comprehensive utilization of spent sulfuric acid in China

Chong LI¹, Jun ZHOU², Yao LIU¹, Zhimao ZHOU^{3*}

1. China Sulphuric Acid Industry Association, Beijing 100013, China

2. Beijing Aerospace Petrochemical Technology and Equipment Engineering Corporation Limited, Beijing 100166, China

3. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Sulfuric acid as the basic hazardous chemicals is applied in various fields of the national economy. But in the meantime, a lot of waste sulfuric acid becomes the inevitable byproduct. According to the incomplete statistics, the annual discharge of used acid in China has exceeded 100 million tons, of which more than 70 million tons were waste sulfuric acid. Along with the increase of industrial acid, the amount of used sulfuric acid will grow in the future. Especially, the frequent accidents of illegal dumping and burying of waste sulfuric acid have become an important cause leading to environmental emergencies. Large amount of spent sulfuric acid not only means the waste of resources but also results in tremendous potential hazard of safety and environment. Nevertheless, China is deficient in sulfur resources and imports a lot of sulfur, so it is of great significance to promote and improve the comprehensive utilization of waste sulfuric acid. This paper summarizes the applied industries of sulfuric acid and the characteristics of waste acid. And it introduces the current treatment situation and regeneration methods of waste sulfuric acid. This paper puts forward some comments on the resources utilization, supervision and future development trend of waste sulfuric acid. It is hoped to play a certain reference value of application, disposal and management of sulfuric acid.

Key learning points:

- (1) Sulfuric acid is as the basic hazardous chemicals.
- (2) Spent sulfuric acid is sulfur resources.
- (3) Spent sulfuric acid has potential hazard of safety and environment.
- (4) The resources utilization of spent sulfuric acid.

Key words: spent sulfuric acid; pollution; disposal; comprehensive utilization

收稿: 2018-04-03, 修回: 2018-09-04, 网络发表: 2018-10-18, Received: 2018-04-03, Revised: 2018-09-04, Published online: 2018-10-18

作者简介: 李崇(1984-), 男, 辽宁省营口市人, 硕士, 工程师, 化学工程与工艺专业, E-mail: lichong2802227@sina.com; 周志茂, 通讯联系人, E-mail: zmzhou@ipe.ac.cn.

引用格式: 李崇, 周俊, 刘瑶, 等. 我国废硫酸产生及综合利用现状. 过程工程学报, 2018, 18(增刊 1): 24-34.

Li C, Zhou Z, Liu Y, et al. Emission and comprehensive utilization of spent sulfuric acid in China (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(S1): 24-34, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.20180116.

我国废硫酸产生及综合利用现状

李崇¹, 周俊², 刘瑶¹, 周志茂^{3*}

1. 中国硫酸工业协会, 北京 100013

2. 北京航天石化技术装备工程有限公司, 北京 100116

3. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

摘要: 硫酸作为基础的危险化学品, 应用领域涉及到国民经济的各个方面, 同时也产生大量的废硫酸。我国每年废酸产生量超过 1 亿吨, 其中超过 7000 万吨是废硫酸。随着工业用酸量增长, 未来我国废硫酸产生量还将进一步增长。频发的废硫酸危险废物非法倾倒和掩埋事故已成为突发环境事件的重要诱因。废酸不仅污染环境、浪费硫资源, 还会造成极大的安全隐患。我国又是硫资源的匮乏国, 大量进口硫磺, 提高废硫酸的资源化利用率具有重要意义。本工作综述了废硫酸产生的行业及产生废酸的特点, 介绍了废硫酸处理的现状及常用的再生方法, 对废硫酸的资源化利用、监管及未来的发展方向提出了建议, 对硫酸使用、处置、管理有一定的借鉴作用。

要 点:

- (1) 硫酸是应用广泛的基础危险化学品。
- (2) 废硫酸是重要的硫资源。
- (3) 废硫酸污染环境, 还具有极大的安全隐患。
- (4) 废硫酸资源化的重要意义。

关键词: 废硫酸; 污染; 处置; 综合利用

中图分类号: TQ111.1

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2018)S1-0024-11

1 前 言

硫酸作为基础化学品, 应用领域涉及到国民经济的各个方面。改革开放以来, 我国硫酸产业高速发展, 目前是世界第一大硫酸生产大国。截止 2016 年底, 我国硫酸产能 1.25 亿吨, 2016 年我国硫酸产量 9 563 万吨, 同比下降 1.1%。2011~2016 年硫酸产量及制酸原料结构见图 1, 我国硫酸生产方法主要包括冶炼制酸、硫磺制酸和硫铁矿制酸, 主要分布在云南、湖北、贵州、四川、安徽等地。据中国硫酸工业协会的调研预测, 2018 年我国硫酸产量将趋于稳定, 保持在 9500 万吨左右^[1]。国内硫酸产量和进口硫酸量之和为国内硫酸的消费量。硫酸

的消费主要分为化肥用酸和工业用酸, 其中化肥用酸占比 60%, 工业用酸占比 40%。据海关统计, 2016 年我国累计进口硫酸 1.433 Mt, 同比上升 22.4%; 平均进口价格 28.0 美元/t, 同比下降 40.0%; 剔除高价酸后, 平均进口价格 18.7 美元/t, 同比下降 52.7%。74.6%的进口硫酸来自韩国, 14.7%来自日本, 7.5%来自菲律宾^[1]。2011~2016 年我国硫酸表观消费量及走势见图 2。据调查和推算, 2016 年我国表观消费量约为 9700 万吨, 同比下降 0.7%, 这是 2000 年后首次出现消费量负增长。在冶炼酸装置不断投产的情况下, 落后产能的淘汰速度将加快, 表明我国硫酸消费量随产业结构调整的深入正式进入一个平台期。

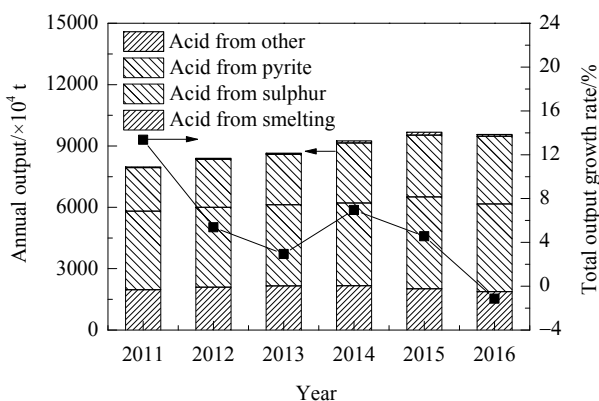


图 1 2011~2016 年硫酸产量及原料结构

Fig.1 Sulfuric acid production and raw material structure in year 2011~2016

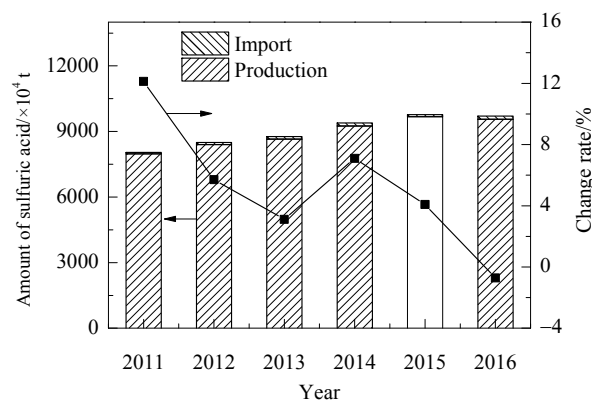


图 2 2011~2016 年硫酸表观消费量走势

Fig.2 Trend of apparent consumption of sulfuric acid in year 2011~2016

硫磺制酸约占我国硫酸产量的 30%。我国硫磺资源短缺, 为主要的硫磺进口国, 2010~2016 年硫磺进口量及消费量见图 3。由图可知, 我国每年需要进口千万吨的硫磺, 但 2016 年硫磺实际产量仅 500 万吨, 硫磺的对外依存度提高。硫酸使用中产生大量废酸对环境造成了很大的污染。如能将工业废硫酸和含硫废液中的硫进行回收利用, 不仅解决了废酸污染问题, 还将产生巨大的经济效益。重视我国硫资源短缺的问题, 加大国家科研创新的投入, 使用企业的废硫酸, 鼓励各种途径回收硫资源, 提高硫资源的利用率, 成为硫酸工业可持续发展的迫切要求^[2-4]。

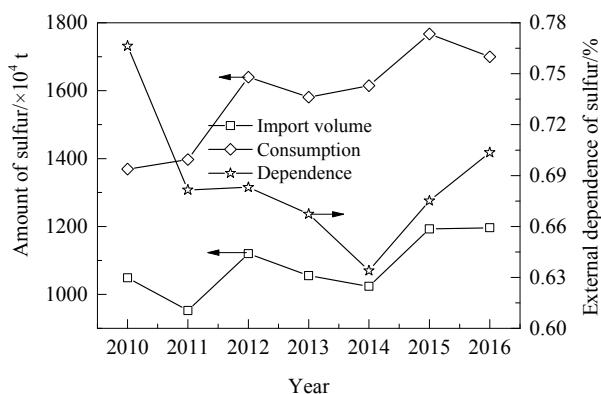


图 3 2010~2016 年硫磺进口量及消费量

Fig.3 Sulfur imports and consumption in year 2010-2016

硫酸在工业过程中广泛使用, 废硫酸排放总量巨大, 据估算每年排放的废硫酸超过 1 亿吨, 除钛白粉、石油加工、钢铁酸洗企业废硫酸量较大外, 其它企业产生的废硫酸量不大, 许多企业每年的废硫酸量在几千吨, 甚至几百吨到几十吨。废硫酸具有处理成本高、行业分散、成分复杂和总量巨大的特点, 给资源化处理带来了很大的困难。了解各行业废硫酸产生的过程与特点, 分析国内外常见处理方法, 能为废硫酸污染治理和资源化回收利用提供借鉴。

2 废硫酸的来源

硫酸的应用主要有: 作为产品的组成部分, 如硫酸镁、硫酸钾等; 固定在副产物中, 如硫酸亚铁、亚硫酸镁等; 存在于硫酸废液中, 如烷基化废酸、钢铁酸洗废酸等^[5]。

硫酸消费结构中化肥行业虽然用酸量最大, 但生产过程中基本不产生废酸。每年产生废酸量超过 1000 万吨的行业主要有硫酸法钛白粉行业、硫酸行业、有色金属冶炼行业和钢铁酸洗行业等^[6]。其它产生废酸量较大的行业还包括染料中间体行业、硝化行业、蓄电池行业、

氯碱行业、氟化氢行业、烷基化行业、离子交换树脂行业和农药行业等^[7]。

2.1 钛白粉行业

钛白粉是主要成分为 TiO_2 的无机产品, 由于其性能佳、呈白色, 可作为白色颜料使用, 广泛地应用于涂料、造纸和油墨等行业。根据钛白粉行业协会统计, 2016 年我国 39 家钛白粉企业共生产钛白粉 259.72 万吨, 同比增长 11.8%, 创历史新高。硫酸法钛白粉产量 246.55 万吨, 产生了约 1900 万吨废硫酸。

水解偏钛酸过滤的滤液是钛白粉生产过程(图 4)中废硫酸的主要来源, 其产量除与生产工艺有关外, 还受过滤设备的影响, 不同过滤装置差别不会太大, 一般 H_2SO_4 浓度为 19%~23%。每生产 1 t 钛白粉产生 5~8 t 废酸溶液, 占废硫酸总量的 60%~70%。

目前硫酸法生产钛白粉产生的废硫酸主要有以下几种综合利用途径: 直接利用废硫酸生产聚合硫酸铁净水剂; 将废硫酸(H_2SO_4 20%)用煅烧窑尾气增浓至 H_2SO_4 (28%), 再用 H_2SO_4 (98%)混配成 H_2SO_4 (55%), 分离大部分硫酸铁盐, 直接用于湿法磷化工产品生产; 废硫酸经分离除铁后用液氨中和, 浓缩硫酸铵溶液, 结晶生产硫酸铵产品^[8,9]。

2.2 制酸行业

硫酸按照原料主要可分为硫磺制酸、硫铁矿制酸和有色金属冶炼烟气制酸。硫磺制酸由于没有气体净化的流程, 无废硫酸产生。只有硫铁矿制酸和有色金属冶炼烟气制酸有废硫酸产生^[10,11]。

近年来, 我国硫酸生产的原料结构虽进行了一定程度的调整, 但短期内硫铁矿制酸仍占较大比重。硫铁矿制酸采用的主要工艺流程为: 氧化焙烧、酸洗净化、工艺气干燥、两次转化、两次吸收、废热回收等。废酸主要产生在酸洗净化工段。该稀硫酸酸度大, 砷及其它重金属元素含量较高, 且污染物成分较复杂, 但其中 H_2SO_4 浓度为 10%~30%, 仍具有较大的利用价值。2016 年硫铁矿制酸产量 1875 万吨, 产生废酸量按 0.25 t/t 计, 我国硫铁矿制酸装置年产废硫酸 470 万吨。

有色金属冶炼主要包括铜、铅、锌等有色金属的提纯, 冶炼烟气制酸与硫铁矿制酸工艺类似, 烟气制酸的烟气成分随有色金属不同而有差别。铜冶炼烟气制酸产生的废酸中主要组分包括 As, Cu, Zn, Fe, Bi, F 和 Cl 等, 废酸量根据其中受控组分浓度确定, 一般铜冶炼烟气制酸产出废酸量为 0.2~0.3 m³/t, 废酸硫酸浓度一般为 10%~15%。铅锌冶炼烟气制酸产生的废酸组分主要有 Pb, Zn, Hg, Cd, Cu, As, F 和 Cl 等, 废酸量应根据其中的受控组分浓度确定, 一般锌冶炼烟气制酸产出废酸量为

0.20~0.5 m³/t, 铅冶炼烟气制酸产出废酸量为 0.6~1.0 m³/t. 废酸硫酸浓度一般为 2.5%~10%.

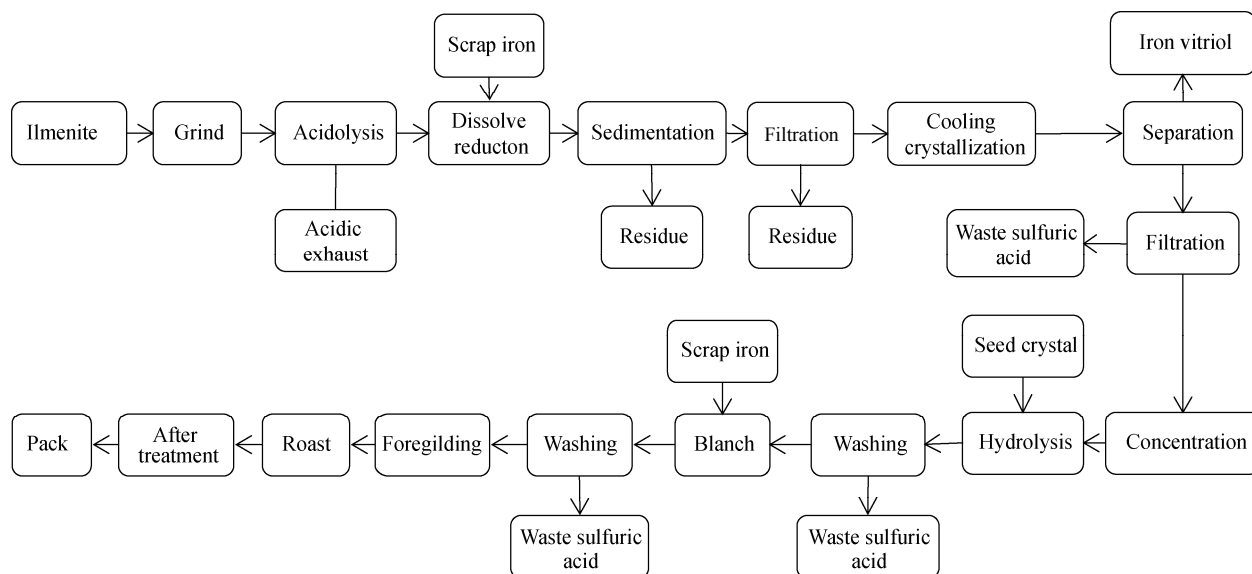


图 4 钛白粉典型生产工艺

Fig.4 Typical production process of titanium dioxide

据统计,2016年全国冶炼酸产量达到3313万吨. 每年产生浓度2.5%~15%的废硫酸约1350万吨. 这些废硫酸主要含重金属及氟、氯等杂质.

2.3 有色金属冶炼行业

有色金属的冶炼方法主要有火法冶金、湿法冶金和电冶金,其中湿法冶金过程中用硫酸对金属矿物原料进行化学处理.

电解法精炼铜、锌、镉、镍时,电解液需使用硫酸,电解液中杂质积聚到一定程度需排出电解系统产生废硫酸. 阳极电解炼铜过程中,每产1t阳极铜定期外排1.2 m³电解溶液,其中硫酸含量约为15%^[12].

2016年我国精炼铜产量844万吨,铅产量467万

吨,锌产量627万吨,有色金属冶炼电解液废硫酸产生量在1000万吨以上,其主要杂质包括铜、铅、锌和铁等.

2.4 钢铁行业

我国是全世界第一钢铁生产大国,在钢铁制品生产过程(图5)中,为使钢材表面光滑无锈蚀物,需用硫酸或盐酸对其表面进行清洗过程中溶液中氢离子浓度逐渐降低,金属离子浓度逐渐升高,最终成为酸洗废液^[13]. 酸洗废液在钢铁行业中产生量大^[14],其中除含一定浓度的硫酸(硫酸酸洗时)或盐酸(盐酸酸洗时)外,还含大量亚铁离子,少量锰离子,微量铅、镉、汞、铜、钴和镍等重金属离子及砷等非金属有毒有害物质^[15].

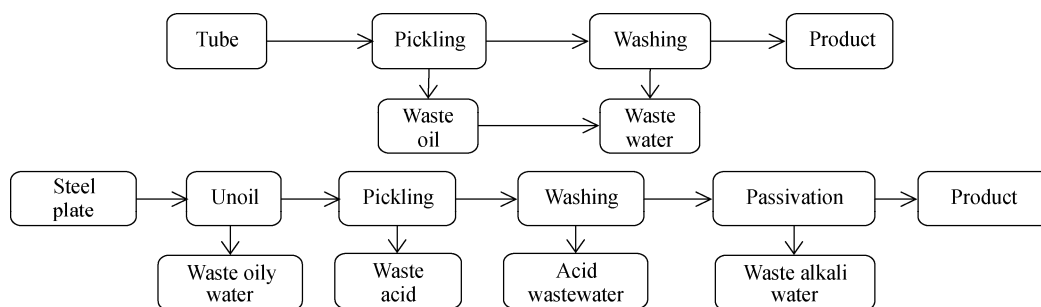


图 5 钢铁行业酸处理典型工艺流程

Fig.5 Typical process flow chart of acid treatment in steel industry

用硫酸清洗时,废酸主要组成为 H₂SO₄ (15%~20%) 和 FeSO₄ (17%~23%)、少量油污和铬、镍等杂质. 酸洗钢铁1吨,约需消耗98%硫酸30~50 kg. 2016年,用硫酸清洗的钢材约为2500万吨,废酸量约1000万吨.

2.5 铅酸蓄电池行业

铅酸蓄电池生产过程中废酸产生于极板化成过程,每单格2伏安时需硫酸溶液10 mL(比重1.27 g/cm³,浓度35.6wt%). 所用硫酸的纯度对电池性能有关键影响.

为保证生产过程中硫酸的浓度,在化成过程中需定时检测溶液中亚铁离子含量,当亚铁离子浓度高于 15 mg/L 时,硫酸溶液纯度已不符合生产要求,需排掉,再加入新鲜的硫酸溶液,该过程产生大量的硫酸废液^[16]。

化成过程中排放的废硫酸的硫酸浓度一般在 10%~15%,亚铁离子浓度约 15 mg/L,铅离子浓度约 3 mg/L。2016 年我国铅蓄电池产量 20568 万千伏安,以此推算蓄电池行业每年的废硫酸产生量大致在 370 万吨左右,主要含铅和铁等杂质。

2.6 氯碱行业

氯碱工业对饱和 NaCl 溶液进行电解后得到 NaOH、Cl₂ 和 H₂, 并以其为原料生产下游化工产品。氯碱企业对离子膜电解槽产生的湿氯气进行脱水干燥过程中使用 98% 浓硫酸,吸水后硫酸浓度降至 75%,成为硫酸废液,其中含一定杂质,溶解有可挥发性的氯气,对环境危害很大^[17-19]。

由于氯碱装置氯气和烧碱联产,以烧碱产量可大致估算氯气产量,进而估算氯碱行业的废硫酸产生量。2016 年我国烧碱产量 3 283.7 万吨,推算废硫酸产生量约为 40~60 万吨。

2.7 氟化氢行业

目前中国 HF 主要应用于有机氟工业,约占 63%~65%,无机氟化盐和出口各占 12% 左右,其它部分主要消耗于石油烷烃催化、金属酸洗、军工特种产品等行业。常温常压下,萤石粉(CaF₂)与浓硫酸(H₂SO₄)混合反应生成 HF 气体。工业上需加热混和料至 260℃,以满足较高的转化率^[20]。



从式(1)可看出,生成 HF 过程中需过量硫酸参加反应,会产生废硫酸,H₂SO₄ 浓度约为 55%~65%,HF 浓度约为 11%~13%,其余为水^[21,22]。2016 年国内 HF 产量约 120 万吨,产生的废酸约 50 万吨,目前的处理方法主要为浓缩回收硫酸和生产氟化工产品。

2.8 染料行业

染料行业生产工艺较复杂,包括硝化、磺化、卤化、还原、碱溶、氨化、水解、酰化、烷基化、重氮化、偶合、缩合等一系列处理步骤。蒽醌作为重要的染料中间体,最后要经发烟硫酸催化脱水成环,产生大量暗红色废硫酸,有强烈刺激性气味,含芳香族和多环化合物等多种难降解有机物,很难处理^[23,24]。

染料废酸主要产生于硝化和磺化等工序,2 t 硫酸处理 1 t 染料,其中作为有效置换参加反应的硫酸约 10%,剩余的大部分以较低浓度(10%~30%)排出^[25,26]。2016 年染料产量约 90 万吨,按废酸含量 20% 计算,废硫酸量约 800 万吨。

2.9 烷基化行业

目前国内烷基化装置中硫酸法的产能已超过 1 500 万吨/年,并且还有许多厂家在筹建烷基化装置,由于新技术开发缓慢,预计新建装置仍以硫酸法为主。该方法以浓硫酸作为催化剂,异丁烷与丁烯反应合成高辛烷值的工业异辛烷(图 6),1 t 烷基化油可产出烷基化废酸 60~110 kg。反应结束后排出浓度低于 90% 的废酸是一种粘度较大的胶状液体,其色泽呈黑红色,含 6%~7% 酸溶油(也称红油),3%~4% 水^[27],主要杂质为高分子烯烃、二烯烃、烷基磺酸、硫酸酯、硫化物、油、水等,性质不稳定,采用一般方法很难处理^[28]。

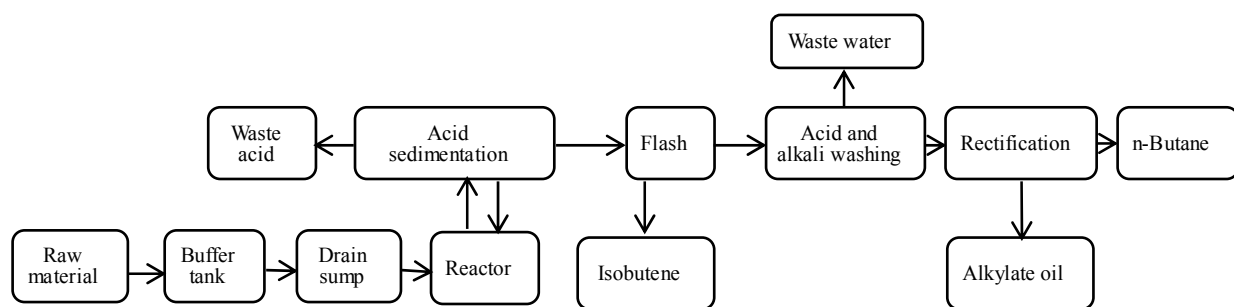


图 6 烷基化典型工艺流程
Fig.6 Typical process flow chart of alkylation

2016 年烷基化油产量 675 万吨,排出废硫酸约 60 万吨。部分生产企业采用废酸裂解再生回用,大部分企业用酸罐储存待处理,存在偷排和污染转移的潜在风险。

2.10 硝化行业

硝化反应为有机化学反应。该反应使用大量硫酸作催化剂,会产生大量废混酸。一般硝化反应产生的废硫酸的主要组成为 H₂SO₄ 65wt%~70wt%, HNO₃ 1wt%~6wt% 和苯硝化物 1wt%~5wt%。由于芳烃硝化有

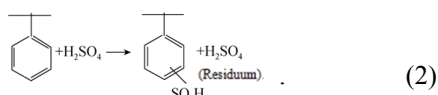
不同的反应过程,产生的废硫酸组成不同,甲苯二异氰酸酯(TDI)生产过程的废酸组成为约 75%硫酸与少量有机物^[29]。

粗略统计,2016 年全国芳烃硝化废酸产生量约 150 万吨。废酸品质较好,几乎可全部回收循环利用。

2.11 离子交换树脂行业

离子交换树脂是一类功能高分子材料,具有多种功能基,适用于多种物质的提取分离及纯化过程。离子交换树脂主要用于纯水制备、污水治理、多种物质的分离纯化,广泛用于核工业、电力工业、医药制备、食品工业等各类生产过程中。

我国是离子交换树脂生产较早的国家,已有 60 多年的生产史,是离子交换树脂生产大国,约占世界总产量的 1/3。2016 年我国产量为 26 万吨,近年来的产量维持在 25 万吨左右。废硫酸主要来自阳离子交换树脂生产过程,反应原理为聚苯乙烯珠体与 93%浓硫酸反应,得到阳离子交换树脂,产品过滤后,反应剩余的硫酸为废硫酸^[30,31]。反应方程如下:



原材料只有聚苯乙烯珠体和硫酸,珠体是离子交换树脂产品,产品进行多级浓度硫酸稀释,稀释后得到废硫酸,浓度为 50%~70%。全行业每年产生废硫酸量约 15 万吨。废硫酸中主要是不同浓度的硫酸及少量二氯乙烷等杂质。目前未见有效的废硫酸后处理技术,也无相关报道。离子交换树脂生产属于连续化生产,每天连续不断地产生浓度约 50%~70%的硫酸,生产厂通过有资质的单位将废硫酸运送到下游企业,进行废硫酸再利用,主要用于磷肥生产、电镀行业清洗及一些矿石的溶解、金属的提取等,以生产磷肥为主。

2.12 气体的净化

浓硫酸具有脱水性和氧化性,广泛用于气体的脱水 and 净化。我国富煤的资源结构决定了电石乙炔法生产乙炔(PVC)的主导地位,电石法生产乙炔气中含较多 H_2S , PH_3 和高级炔烃等杂质气体,必须净化后才能进入氯乙烯合成反应器。次氯酸钠净化工艺产生大量废水,逐渐被浓硫酸净化工艺代替^[32]。

浓硫酸与乙炔气中的 H_2S , PH_3 和高级炔烃反应,使乙炔中的长链不饱和烃脱水碳化,净化乙炔气的同时产生有机废硫酸,废酸中含烃类碳化物、硫单质、亚硫酸、硫酸、磷酸等多种杂质,颜色发黑,提浓和净化非常困难。通常废酸中含硫酸 80%~82%、有机物 8%~14%、水 4.5%~5%,目前可以通过生产磷肥、磷酸、石膏或高温

裂解再生浓硫酸的方法处理^[33]。2017 年国内 PVC 产能为 2282 万吨,产量约为 1500 万吨,生产工艺以电石法为主,乙烯法为辅,青海盐湖化工分公司采用天然气法,估计每年产生废硫酸 30 万吨^[34,35]。

甲醇法氯甲烷生产装置产生的氯甲烷需使用三级硫酸洗涤塔,用浓硫酸干燥除去水分和部分二甲醚,生成 77%~83%的副产稀硫酸。2011 年国内甲烷氯化物产能达 169.5 万吨,产生废酸 22 万吨^[36,37]。

2.13 粗苯精制

焦化厂生产的轻苯含脂肪烃、环烷烃、不饱和化合物及少量硫化物、吡啶碱类、酚类和洗油的低沸点馏分,通常净化后才能进一步精馏分离。硫酸洗涤法为主要方法,在浓硫酸催化氧化作用下,焦化轻苯中的不饱和组分和硫化物生成复杂的酸焦油,为黑褐色深度聚合物,比重较大的可从混合物中分离,聚合度小的轻产物可溶于混合物及浓硫酸中,在精馏吹蒸时从苯类产品中分离。

粗苯精制废酸呈紫褐色,有恶臭气味,一般密度为 1.350~1.405 g/cm^3 ,硫酸浓度约 40%~60%,磺化物含量波动较大(通常为 1.5%~5%,有时可达 20%),还含不饱和物和吡啶、喹啉、苯胺及其同系物等,废酸中 COD_{Cr} 值达到 100~300 g/L 。产生的黑褐色酸焦油是一种很复杂的聚合物混合物,含硫酸 15%~25%、苯族烃 10%~25%、聚合物 40%~70%,35℃以上流动性较好,温度低于 25℃时易结成熔融状^[38,39]。

废酸中酸焦油含量尤其是酸焦油形成的乳化物数及磺化物总量影响粗苯精制废酸的再生和利用。2015 年我国粗苯加工能力达 721.5 万吨,粗苯产量约为 412 万吨/年,酸洗苯和加氢苯产能各占 50%,每精制处理 1 t 粗苯能产生废酸约 70 kg,我国每年粗苯精制过程产生的废酸约 14 万吨。

3 废硫酸的处理和再生方法

我国环保要求日益严格,硫资源日渐短缺,开发优化废硫酸和含硫废液的处理技术对提高硫利用率有重大意义^[40]。目前废硫酸及含硫废液的利用主要有以下方法^[41~43]。

3.1 中和法

中和法(图 7)利用碱性物质与废硫酸中和合成硫酸盐,是处理较低浓度废硫酸最简单有效的方法之一,其中石灰石是应用最多的中和剂。中和处理具有投资少、操作简单的优点,但废硫酸中的有机物及金属离子等杂质残留在副产物中,易对环境造成二次污染,该方法应谨慎选用,需配合其它净化工艺使用。废硫酸可作为化肥原料用于普钙、硫酸铵等化肥的生产,但实际上废硫

酸中含很多杂质及有毒有害物质, 有机物超过 2wt% 时, 会造成化肥质量较差; 大多数有机物(如苯类、酚类等)为有毒有害物质, 如进入化肥中会对农作物造成严重危害. 废硫酸直接生产化肥已被禁止. 通过活性炭等吸附其中的有机物和金属离子, 产生大量废弃活性炭, 成本

较高^[44]. 将硫酸盐在 600~1000 °C 煅烧破坏有机物, 但其中的金属离子难以去除. 废硫酸净化后生产硫酸镁技术已经在青岛奥盖克公司成功应用, 废硫酸经净化后生产的硫酸镁各项指标均能达到国家标准, 是染料废硫酸综合利用的典型代表^[45].

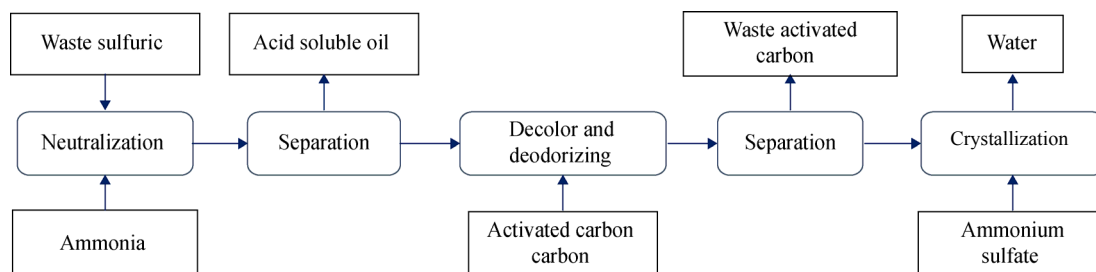


图 7 中和法废硫酸处理工艺流程

Fig.7 Process flow chart of spent sulfuric acid treatment by neutralization method

3.2 浓缩法

浓缩法是一种较为成熟且应用广泛的废硫酸处理方法, 适用于处理排放量较小的废硫酸, 但存在以下缺陷: 硫酸浓缩过程腐蚀性很强, 蒸发器通常采用钛或搪瓷材质, 设备投资较大; 浓缩过程中需消耗大量蒸汽、水和电等能源, 处理成本高; 浓缩过程操作复杂, 设备发生故障后维修困难且费用高; 处理量有限; 无法去除废硫酸中的杂质, 浓缩酸质量低. 浓缩法将逐渐减少使用, 被其它方法代替.

3.3 掺烧工艺

浓度较低的有机废硫酸可采用浓缩后用硫磺还原的工艺再生产硫酸, 含无机盐的废硫酸可先用石灰石粉中和后经过滤、洗涤生产石膏, 石膏再与煤粉在 1100 °C 下发生还原反应生成 SO_2 , 进一步氧化吸收生产硫酸, 同时联产石灰. 高浓度有机废酸直接喷入石膏制酸的炉窑或冶炼酸的沸腾炉中, 利用现有制酸装置处理高浓度有机废酸, 类似高温还原热解处理工艺^[46], 可降低投资和废酸处理成本. 石膏制酸协调处置废硫酸及含硫废液技术已在山东鲁北集团成功应用, 并稳定运行数年. 相比于高温裂解法, 该技术利用石膏分解窑的热量分解废硫酸及含硫废液, 分解后的 SO_2 和石膏分解得到的 SO_2 一起进入制酸系统, 既节约了能源, 也节省了制酸系统的投资, 取得了不错的经济效益和社会效益; 硫铁矿制酸掺烧烷基化废硫酸技术已在四川的示范装置成功应用, 待进一步完善后, 未来具有很好的推广前景.

3.4 化学氧化法

化学氧化法(图 8)以臭氧、过氧化氢、硝酸和高锰酸钾等为氧化剂, 在合适的条件下将废酸中的有机杂质

氧化分解为 CO_2 和水等. 此法普遍存在的问题是氧化效率不高, 且成本高, 需配合其它工艺使用. 目前该工艺在处理蒽醌类废酸、染料废硫酸和含酚废硫酸等方面有工业应用.

3.5 聚合法

聚合法(图 9)利用催化剂使废硫酸中的有机物在硫酸溶液中发生聚合、炭化、磺化等反应生成碳材料, 通过水洗实现废酸中有机物与酸分离^[47]. 聚合法不改变硫酸的结构, 能耗低, 所得到的硫酸中有机物含量低, 有望用于处理烷基化、乙炔净化、氯甲烷净化等工艺产生的高浓度有机废酸. 中科院过程所研究开发的聚合法处理烷基化废酸技术大幅度降低了硫酸中有机物含量, 处理后的硫酸可用于湿法磷酸生产, 目前正在鲁北化工进行中试实验.

3.6 高温裂解法

高温裂解法(图 10)是目前处理废硫酸最成熟可靠、且清洁彻底的处理方法, 废硫酸处理量很大. 随着技术的进步和环保要求的严苛, 高温裂解再生技术除了在现有行业中广泛应用外, 还将推广到更多产生废硫酸的行业中, 以最大限度的回收利用硫. 但对于规模较小的废硫酸产生企业, 建设和运营小的硫酸裂解制酸装置运行成本高、操作风险大.

3.7 萃取工艺

萃取法将有机溶剂与废硫酸充分接触, 使废硫酸中的有机杂质转移到溶剂中, 从而得到净化的硫酸. 与其它方法相比, 萃取法的技术要求较高、对萃取剂的要求苛刻、运行费用较高, 国内工业化应用较少.

以上废硫酸的处理和再生方法虽有一定的缺点和

局限性,但均为经过工业实践、比较成熟的技术和方法。在没有新的技术突破的情况下,中和法和浓缩法仍然是我国低浓度废硫酸处理和再生的主要选择,高浓度废硫酸可选用高温裂解法或掺烧到现有硫酸装置中,聚合法

对高浓度有机废硫酸是不错的选择,具有一定的适用性;如作为化肥生产的原料,需建立健全相关的标准和规范,严格控制废硫酸中有害物质通过化肥进入土壤。

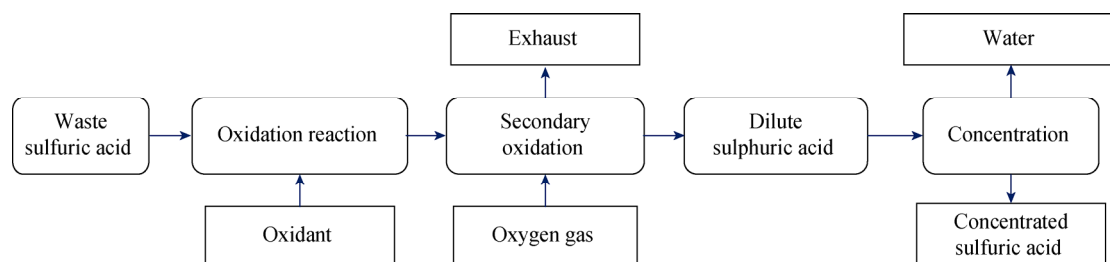


图8 氧化法废硫酸处理工艺流程

Fig.8 Process flow chart of spent sulfuric acid by oxidation process

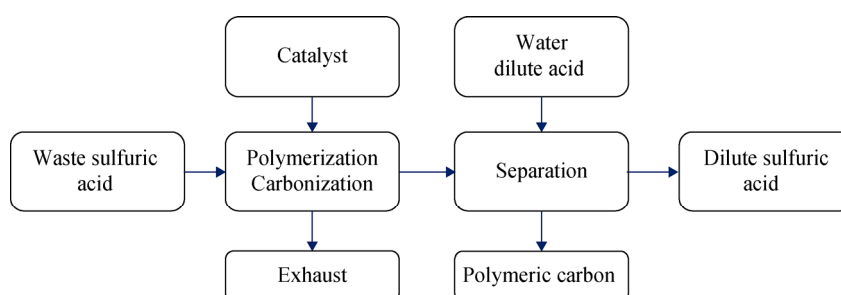


图9 聚合法烷基化废酸处理工艺流程

Fig.9 Process flow chart of spent acid of alkylation by polymerized treatment process

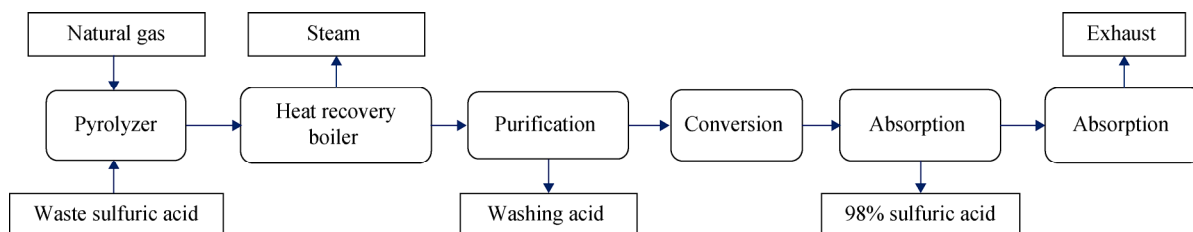


图10 裂解法废硫酸处理工艺流程

Fig.10 Process flow chart of waste sulfuric acid treatment by cracking process

4 关于废酸安全处理的建议

未来我国硫酸需求总量将维持相对稳定,但化肥用酸量将逐步下降,工业用酸量将持续增长。随着工业用酸量的增长,未来我国废硫酸的产生量还将进一步增加。频发的废硫酸危险废物非法倾倒和掩埋事故已成为突发环境事件的重要诱因。废酸不仅污染环境、浪费硫资源,还会造成极大的安全隐患。杜绝废酸安全隐患最好的办法是将废硫酸资源回收再利用。废酸的资源化利用是一个系统工程,必须发展循环经济、促进上下游产业链有机结合、加强石化和化工企业与硫酸企业之间的联合协作,才能有效抑制废酸倾倒的安全隐患,开创我国

废硫酸资源化利用的新局面^[5]。

针对我国目前废硫酸现状,提出以下建议:

(1) 目前我国废硫酸的种类繁多、行业分散,对废硫酸的产生没有系统的调查,许多中小型企业存在乱排乱放现象。政府部门必须加强源头监管控制,调查相关企业产生的废硫酸的酸量、酸浓度、所含杂质及处理情况,明确废硫酸的处理方法及去向,并制定废硫酸环境监管指南,从源头上控制废硫酸的排放和处理。同时政府部门应加大监管力度,建立健全相关的法律法规,打击废硫酸乱排乱放的非法活动,对没有配套废酸处理装置或没有明确废酸处理途径的项目必须要求其停业整改,由相关部门检测通过后才能再次运营。

(2) 废硫酸成分复杂,不同工艺产生的废硫酸中杂质含量差别很大,由于对下游产品缺乏监管,一些不符合行业标准的产品流入市场造成不良的社会影响。政府部门应该完善废酸产品标准,使废硫酸再利用合理化、规范化。废硫酸经无害化处理后生产的磷肥、有机肥、硫酸铵、硫酸镁等化肥品种,应制定严格的产品检验标准,严格把控有害物质的含量。

(3) 由于硫酸生产企业在硫酸再生方面具有技术和人才等优势,且硫酸销售受运距所限,硫酸使用企业都临近硫酸厂家。应借鉴杜邦模式,依托现有硫酸企业,建立废酸处理中心,集中周边废硫酸统一再生,实现硫酸资源的循环利用。

(4) 加大政策扶持力度,对废酸资源化利用给予一定的补贴。政府及相关部门一方面要加大废酸倾倒的打击力度,另一方面要对废酸资源化利用的企业和开展相关研究工作的科研院所给予资金和税收等方面的支持,加快废酸循环利用工艺成熟和技术进步。

(5) 加强科技攻关力度,各级政府应将废硫酸循环利用作为重大科技攻关项目推进,鼓励高校和科研院所开展相关技术研发,同时鼓励相关行业组织牵头组建废硫酸循环利用产业联盟,针对不同废硫酸特性,鼓励高校、科研院所和企业开展协同技术攻关,尽快突破废硫酸资源化利用的技术瓶颈,加快产业化应用。

参考文献

- [1] 李崇,廖康程. 2016年硫酸行业生产运行情况及2017年展望 [J]. 硫酸工业, 2017, (5): 1-4.
Li C, Liao K C. The operation of sulphuric acid industry in 2016 and the prospect of 2017 [J]. Sulphuric Acid Industry, 2017, (5): 1-4.
- [2] 刘超. 我国硫资源保障程度分析 [J]. 硫酸工业, 2017, (1): 1-7.
Liu C. Analysis on the guarantee degree of sulphur resource in China [J]. Sulphuric Acid Industry, 2017, (1): 1-7.
- [3] 赵明,陈春琳,高鹏,等. 我国硫资源供需状况及需求预测 [J]. 化工矿产地质, 2017, 36: 173-181.
Zhao M, Chen C L, Gao P, et al. Analysis of supply and demand of sulfur resources and its demand forecast in China [J]. Geology of Chemical Minerals, 2017, 36: 173-181.
- [4] 齐焉. 2014年我国硫酸磷肥行业运行态势分析 [J]. 硫酸工业, 2015, (2): 1-4.
Qi Y. Analysis on production situation of China's sulphuric acid and phosphate fertilizer industries in 2014 [J]. Sulphuric Acid Industry, 2015, (2): 1-4.
- [5] 单居正,陈远静. 我国硫酸浓缩技术的现状 [J]. 硫酸工业, 1983, (5): 40-45, 32.
Shan J Z, Chen Y J. Status of sulphuric acid concentration technology in China [J]. Sulphuric Acid Industry, 1983, (5): 40-45, 32.
- [6] 李崇,廖康程. 2015年中国硫酸行业运行态势分析 [J]. 硫酸工业, 2016, (2): 1-4.
Li C, Liao K C. Analysis on production situation of China's sulphuric acid industry in 2015 [J]. Sulphuric Acid Industry, 2016, (2): 1-4.
- [7] 纪罗军. 我国工业废硫酸资源化利用技术进展 [J]. 硫酸工业, 2017, (3): 4-10.
Ji L J. Technical progress of industrial waste sulphuric acid utilization in China [J]. Sulphuric Acid Industry, 2017, (3): 4-10.
- [8] 龚家竹. 硫酸法钛白粉生产废硫酸循环利用的技术回顾与进展 [J]. 硫酸工业, 2016, (1): 67-72.
Gong J Z. Review and progress of spent acid recycle utilization produced during titanium dioxide production by sulphuric acid method [J]. Sulphuric Acid Industry, 2016, (1): 67-72.
- [9] 黄帅,杨敏. 硫酸法钛白粉生产废水处理工艺研究 [J]. 广东农业科学, 2009, (7): 190-191.
Huang S, Yang M. Study on wastewater treatment technology of titanium dioxide produced by sulfuric acid method [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2009, (7): 190-191.
- [10] 赵传峰. 硫酸工业污染物控制标准研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2010: 58.
Zhao C F. Study on control standard of pollutant from sulfuric acid industry [D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2010: 58.
- [11] 凤世林. 有色冶炼废酸资源化处理技术的试验及应用研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016: 18.
Feng S L. Experiment and application research on the recycling technology of waste acid in nonferrous metallurgy [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016: 18.
- [12] 朱秋华,方荣茂,张玲文,等. 扩散渗析法回收湿法炼铜厂电解贫液中的硫酸 [J]. 膜科学与技术, 2013, (33): 62-65.
Zhu Q H, Fang R M, Zhang L W, et al. Recovery of sulfuric acid from copper smelting waste acid by diffusion dialysis method [J]. Membrane Science and Technology, 2013, (33): 62-65.
- [13] 张孟民,石洁. 钢材盐酸酸洗废液资源化处理的研究 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(7): 72-125.
Zhang M M, Shi J. Comprehensive utilization of steel pickling waste liquor [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(7): 72-125.
- [14] 夏新,隋洁,赵荣志. 钢铁酸洗废液的资源化处理技术 [J]. 工业用水与废水, 2003, 34(6): 36-39.
Xia X, Sui J, Zhao R Z. The technology of resource treatment of steel acid-washing waste liquid [J]. Industrial Water & Wastewater, 2003, 34(6): 36-39.
- [15] 刘志成. 钢铁企业酸洗废液资源化利用技术研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016: 34.
Liu Z C. Study on comprehensive utilization of spent pickling liquors from iron and steel industry [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016: 34.
- [16] 王娟,林晗,汪群慧,等. 电渗析法回收铅酸蓄电池化成工序废硫酸的研究 [J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(6): 1384-1390.
Wang J, Lin H, Wang Q H, et al. Sulfuric acid recovery from the waste acid generated in formation-process of a lead-acid battery plant by electrodialysis [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2014, 28(6): 1384-1390.
- [17] 童新洋. 氯碱生产中干燥氯气的硫酸循环利用新工艺 [C]//第13届“佑利杯”论文交流会文集. 2012: 158-160.
Tong X Y. A new process of sulfuric acid recycling of dry chlorine in chloro-alkali production [C]//Proceedings of the 13th "EULI Cup" paper exchange conference. 2012: 158-160.

- [18] 包庆山, 蔡生吉, 陶磊, 等. 浓硫酸干燥及废硫酸综合利用技术的应用 [J]. 中国氯碱, 2016, (10): 37–39.
Bao Q S, Cai S J, Tao L, et al. Sulfuric acid drying and application technology of the comprehensive utilization of waste sulfuric acid [J]. China Chlor-Alkali, 2016, (10): 37–39.
- [19] 魏东. 真空解析-膜过滤组合工艺在回用氯碱废硫酸中的应用 [J]. 天津化工, 2013, (27): 20–23.
Wei D. Application of vacuum analysis-membrane filtration combined process in the reuse of chlorine-alkali waste sulfuric acid [J]. Tianjin Chemical Industry, 2013, (27): 20–23.
- [20] 徐建国, 周贞锋, 应盛荣. 我国氟化氢产品生产技术的现状及发展趋势 [J]. 化工生产与技术, 2010, 17(6): 8–14.
Xu J G, Zhou Z F, Ying S R. The situation and development tendency of hydrogen fluoride in China [J]. Chemical Production and Technology, 2010, 17(6): 8–14.
- [21] 于贺华. 氢氟酸生产废酸制氟硼酸钾工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2007, 39(6): 51–53.
Yu H H. Study on potassium borofluoride production process by waste acid from hydrofluoric acid production [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2007, 39(6): 51–53.
- [22] 王万里, 李维红, 姚石林, 等. 氟化氢副产稀硫酸在湿法磷酸中的应用 [J]. 磷肥与复肥, 2016, (31): 28–29.
Wang W L, Li W H, Yao S L, et al. Application of byproduct dilute sulfuric acid of HF production in WPA production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2016, (31): 28–29.
- [23] 马俊, 王魁, 冯彬, 等. 烷基蒽醌生产过程中废酸处理及利用 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(1): 82–85.
Ma J, Wang K, Feng B, et al. Research on extinction effect of hydrazine-based propellant extinction agents [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2015, 13(1): 82–85.
- [24] 王丽娜. 合成法蒽醌废硫酸的治理 [J]. 江苏环境科技, 1996, (4): 40–42.
Wang L N. Treatment of waste sulfuric acid from anthraquinone synthesis [J]. Jiangsu Environmental Science and Technology, 1996, (4): 40–42.
- [25] 晋冠平, 丁言峰. 酸性分散染料废水的治理及综合利用研究 [J]. 环境污染与防治, 1998, (20): 14–16.
Jin G P, Ding Y F. Study on the treatment and comprehensive utilization of wastewater from acid disperse dyes [J]. Environmental Pollution & Control, 1998, (20): 14–16.
- [26] 陈毓琛, 万显烈, 周集体. 分散染料生产中废酸的利用 [J]. 化工环保, 1993, (13): 130–134.
- [27] Albright L F, Houle L, Sumutka A M, et al. Alkylation of isobutane with butenes: effect of sulfuric acid compositions [J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1972, 11(3): 446–450.
- [28] 张毅. 硫酸烷基化废酸回收技术探讨 [J]. 硫酸工业, 2017, (5): 42–45.
Zhang Y. Discussion on recovery technology of sulphated alkyl spent acid [J]. Sulphuric Acid Industry, 2017, (5): 42–45.
- [29] 刘百. TDI 生产硝化废酸浓缩技术研究 [J]. 化工管理, 2016, (9): 72.
Liu B. Study on concentration technology of nitrifying waste acid in TDI production [J]. Chemical Enterprise Management, 2016, (9): 72.
- [30] 盛兆琪, 张彤, 林喆, 等. 阳离子交换树脂生产中废酸的回收利用及树脂质量控制 [J]. 化工环保, 1996, (16): 222–226.
Sheng Z Q, Zhang T, Lin Z, et al. Recovery of waste acid from manufacture of cation exchange resin and the quality control of resin [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1996, (16): 222–226.
- [31] 季刚, 沈桃泉. 阳离子交换树脂生产中废酸的循环利用 [J]. 上海化工, 1990, (15): 42–44.
Ji G, Shen T Q. Recycling of waste acid in the production of cation exchange resin [J]. Shanghai Chemical Industry, 1990, (15): 42–44.
- [32] 王少杰. PVC 生产原料乙炔净化废硫酸资源化利用技术研究 [D]. 西安: 西北大学, 2017: 26.
Wang S J. Research on resource utilization of the waste sulfuric acid produced from the purification of acetylene in PVC process [D]. Xi'an: Northwest University, 2017: 26.
- [33] 张红星, 谭晓婷, 王少杰, 等. 利用乙炔清净废硫酸制备石膏技术研究 [J]. 聚氯乙烯, 2016, 44(4): 34–36.
Zhang H X, Tan X T, Wang S J, et al. Study on preparation technology of gypsum from waste sulfuric acid formed in purification process of acetylene [J]. Polyvinyl Chloride, 2016, 44(4): 34–36.
- [34] 李群生, 杨婧. 浓硫酸清净乙炔工艺及废硫酸处理技术研究 [J]. 聚氯乙烯, 2016, 44(7): 38–40.
Li Q S, Yang J. Discussion on the process of acetylene purification with concentrated sulfuric acid and the technologies of waste sulfuric acid treatment [J]. Polyvinyl Chloride, 2016, 44(7): 38–40.
- [35] 甘争艳, 阿依木妮沙. 浓硫酸乙炔清净工艺综合分析及废酸利用 [J]. 当代化工, 2016, 45(8): 1910–1912.
Gan Z Y, Ayimunisha. Comprehensive analysis on purification process of acetylene with concentrated sulphuric acid and utilization of waste acid [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(8): 1910–1912.
- [36] 潘利峰. 甲醇法甲烷氯化物装置副产稀硫酸生产饲料级磷酸氢钙装置设计 [D]. 成都: 四川大学, 2004: 53.
Pan L F. The design of 10 kt/a DCP from dilute sulfuric acid produced by the carbinol methane-chlorides project [D]. Chengdu: Sichuan University, 2004: 53.
- [37] 徐桂花. 我国甲烷氯化物产业现状和发展建议 [J]. 有机氟工业, 2012, (2): 52–55.
Xu G H. The status quo and development suggestions of methane chloride industry in China [J]. Organo-Fluorine Industry, 2012, (2): 52–55.
- [38] 王瑞宁, 程正龙, 何敏奇, 等. 精苯生产中废酸、酸焦油的综合处理和利用 [J]. 山东冶金, 2005, (27): 50–53.
Wang R N, Cheng Z L, He M Q, et al. Comprehensive treatment and utilization of waste acid and acid tar in the production of fine benzene [J]. Shandong Metallurgy, 2005, (27): 50–53.
- [39] 李梅花, 苏广武. 精苯再生酸的净化工艺研究 [J]. 河北化工, 2011, 34(9): 50–56.
Li M X, Su G W. Study on purification of waste acid from crude benzol refining process [J]. Hebei Huagong, 2011, 34(9): 50–56.
- [40] 纪罗军. 我国硫资源的工业代谢与循环经济 [J]. 硫酸工业, 2017, (12): 1–8.
Ji L J. Industrial metabolism and circular economy of sulphur resources in China [J]. Sulphuric Acid Industry, 2017, (12): 1–8.
- [41] 刘生, 张端峰, 刘振锋, 等. 化工行业中废硫酸处理方法概述 [J]. 现代化工, 2014, 34(5): 1–3.
Liu S, Zhang D F, Liu Z F, et al. Purification methods for waste sulfuric acid in chemical industry [J]. Modern Chemical Industry,

- 2014, 34(5): 1–3.
- [42] 桑建新. 我国废硫酸的来源、处理方法及利用现状浅析 [J]. 硫酸工业, 2016, (1): 62–66.
- Sang J X. Analysis of sources, disposal and utilization of spent acid in China [J]. Sulphuric Acid Industry, 2016, (1): 62–66.
- [43] 纪罗军, 黄新. 我国废硫酸的资源化利用与循环经济 [J]. 硫酸工业, 2008, (5): 11–17.
- Ji L J, Huang X. Circular economy and resourcable utilization of spent sulphuric acid in china [J]. Sulphuric Acid Industry, 2008, (5): 11–17.
- [44] 王在军, 李宗泉, 梁学通, 等. 一种磺化产品废硫酸的综合利用方法: CN201110161609.3 [P]. 2011–06–16.
- Wang Z J, Li Z Q, Liang X T, et al. A comprehensive utilization method of waste sulfuric acid from sulfonated products: CN201110161609.3 [P]. 2011–06–16.
- [45] 张殿芝. 硫酸烷基化酸渣的综合利用 [J]. 石油化工环境保护, 1993, (1): 40–43.
- Zhang D Z. Comprehensively utilize the acid sludge of sulfuric alkylation [J]. Environment Protection in Petrochemical Industry, 1993, (1): 40–43.
- [46] 吕天宝. 石膏制酸装置处理烷基化废硫酸技术介绍 [J]. 硫酸工业, 2014, (4): 60–61.
- Lv T B. Treatment of spent sulphuric acid from alkylation plant by production of sulphuric acid with gypsum [J]. Sulphuric Acid Industry, 2014, (4): 60–61.
- [47] 周志茂, 杨飞飞, 张锁江, 等. 一种利用含有离子液体的烷基化废酸制备炭基酸性材料的方法: CN201610683222.7 [P]. 2016–08–17.
- Zhou Z M, Yang F F, Zhang S J, et al. A method for preparing carbonyl acid materials by using alkylation waste acid containing ionic liquid: CN201610683222.7 [P]. 2016–08–17.