

工业硫酸行业绿色化发展关键技术研究与经济分析

李玉猛¹ 张占举² 张丽¹

(1. 山东鲁北企业集团总公司, 山东 滨州 251900)

(2. 山东源海新材料科技有限公司, 山东 滨州 251900)

摘要:近年来,随着化工企业创新能力的不断增强及国家“双碳”战略的大力推行,行业硫酸行业的绿色化发展已经成为行业发展焦点。本文从工业硫酸行业发展现状及发展趋势、工业硫酸绿色化发展关键技术研究与应用、工业硫酸绿色化发展典型案例及经济性分析等方面进行了论述,可供工业硫酸行业的企业提高绿色化水平、降低生产运营成本、提高企业经济效益提供参考和借鉴。

关键词:工业硫酸;绿色化发展;关键技术;经济性

0 引言

工业硫酸是一种无机化合物,是化工行业重要的原料之一,广泛应用于磷磷酸一铵、磷酸二铵、钛白粉、磷酸钙盐、己内酰胺、氢氟酸等领域。我国硫酸产能主要集中在云南、贵州、四川、湖北、山东、江苏、内蒙古、广西、安徽等地。近年来,随着化工企业创新能力的不断增强及国家“双碳”战略的大力推行,行业硫酸行业的绿色化发展已经成为行业发展焦点,通过大力开展工业硫酸行业绿色化发展关键技术研究,不仅能够推动工业硫酸行业集上下游绿色化发展,还能够为企业创造巨大的经济效益。

1 工业硫酸行业发展现状及发展趋势

2023年我国硫酸行业产能、产量和需求量创下了历史新高。根据中国硫酸工业协会统计,截止2023年年底,中国硫酸总产能达13470万吨/年,其中,硫酸制酸5834万吨/年、冶炼烟气制硫酸4933万吨/年、硫铁矿制硫酸2370万吨/年、其他制硫酸333万吨。2018-2023年我国硫酸产能及产能结构图(如图1所示)。云天化集团有限责任公司、江西铜业集团有限公司、铜陵有色金属集团控股有限公司等多家工业硫酸生产骨干企业为行业发展作出了巨大贡献。随着新能源汽车对镍钴锂的需求不断增大及湿法镍冶炼项目的快速建设,未来硫酸的国内外需求会出现新的增长。据有关机构预测,未来2-3年内我国将在湖北、广西、山东、贵州、安徽等地新建、拟建硫酸产能约3000万吨。伴随着工业硫酸行业的快速发展,工业硫酸及上下游的一些骨干企业纷纷意识到绿色化能给企业带来经济效益和社会消息,积极开始绿色化发展关键技术研究与应用,并取得了较为显著的成效。在“双碳”政策

的指导和企业创新能力驱动下,未来五到十年,中国的工业硫酸行业绿色化水平将会大幅提升,并涌现多家“绿色工厂”、“零碳工厂”和“无废工厂”。

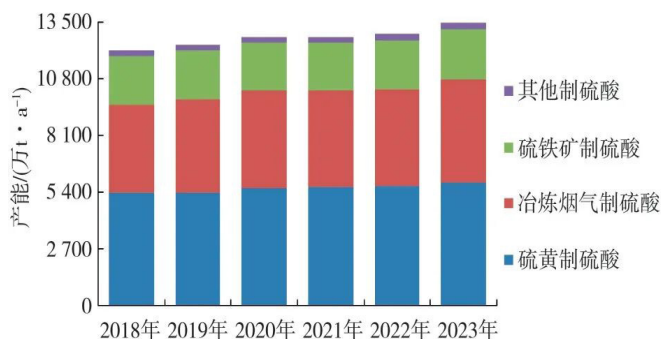


图1 2018-2023年我国硫酸产能及产能结构图
(来源: 中国硫酸工业协会)

2 工业硫酸绿色化发展关键技术研究与应用

2.1 含硫含钙废弃物协同处理与资源化关键技术

近年来,鲁北集团和鲁北化工针对石化、化工、电力等传统行业持有的工业石膏、电石渣、废硫酸、蒸馏残液等废物,依据其废物含硫的共性,依托企业现有石膏制硫酸联产水泥装置,联合研发了多种含钙类固废大规模协同处理新工艺和节能技术、石膏制酸系统协同处理废硫酸和含硫废液,通过关键技术的自主开发和耦合集成,解决含钙含硫固废资源化利用难题,创建石膏制酸装置协同处置含硫含钙类固废新工艺,并实现了清洁化工业生产(如图2所示)。该项目技术实现了多个指标的突破:燃煤裂解炉内建立了均匀稳定的温度场,炉内平均温度不低于1150℃,满足了废硫酸裂解的需要,废硫酸裂解率 $\geq 99.95\%$;燃料由天然气改为高硫煤后,废硫酸资源化利用成本大幅降低,为低成本处置废硫酸开辟了新途径;石膏

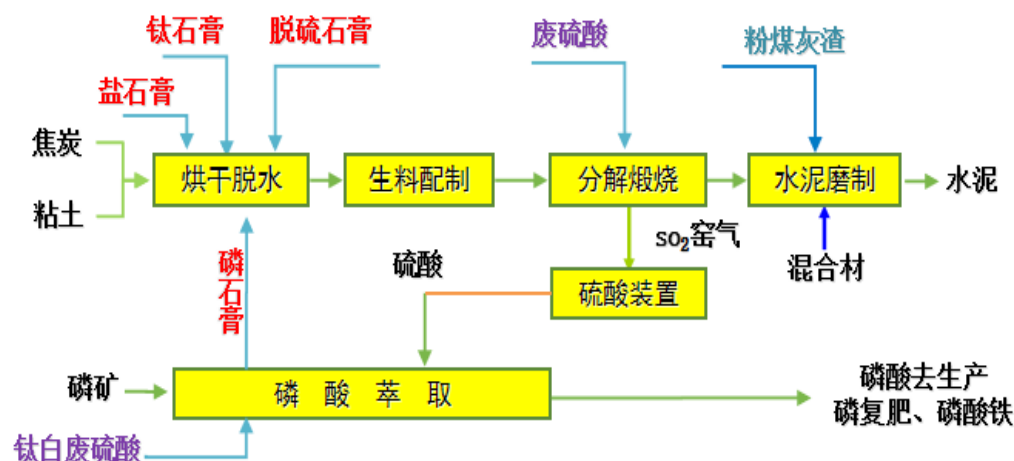


图2 磷铵-硫酸-水泥联产及废酸资源化利用产业链

制酸装置协同处置电石渣、废氧化钙等多种类含钙固废，形成了新的资源共享的生态工业模式，分解率>98.5%；以石膏、电石渣、废氧化钙等非碳酸钙原料，构建低排放的低碳水泥体系，与传统石灰石制水泥法相比，吨水泥碳排放量减少0.36吨。该项目2017年入选“山东省泰山产业领军人才项目”，通过泰山产业领军人才项目的示范带动作用，2021年后实现销售收入9.67亿元，利税1.33亿元。2022年9月，中国石油和化工联合会组织院士（鉴定委员会主任委员：中国工程院院士郝吉明）团队评审，该项目“整体技术水平达到国际先进水平”。该项目的研发建设，大幅提高了滨州市含硫类废弃物资源化利用率。

2.2 废硫酸利用处置污染控制技术

随着我国经济的不断发展，硫酸需求量、生产量和消费量在不断增长，废硫酸的产生量也在不断的增加。一方面，废硫酸不合理处置会对土壤、水源等造成较大危害；另一方面，企业通过合理的处理处置技术对废硫酸进行再生利用，可实现废硫酸的高附加值利用，还能够保护了生态环境。目前，企业对废硫酸的综合利用利用或处置方式主要有高温裂解、浓缩再生、资源化利用成各种硫酸盐产品、中和处置等方式。在处理处置过程中，如何确保不再产生二次污染成为近年来行业关注的焦点。为了指导广大硫酸行业能够合理处理处置废硫酸，2023年12月5日，生态环境部发布了行业标准《废硫酸利用处置污染控制技术规范》（HJ1335-2023）。该标准规定了废硫酸在入厂、贮存、转移、利用、处置过程中的污染控制要求，废硫酸利用产物污染控制要求，以及环境监测和环境管理要求。其中，该标准在废硫酸利用过程污染控制要

求章节中，对高温裂解制酸污染控制要求、浓缩再生污染控制要求、炭化还原污染控制要求、制备硫酸盐污染控制要求、制备工业用水和污水水处理剂污染控制要求等作了详细规定，针对性的对废硫酸利用过程给出了具体的污染控制指导，这对指导深入研究和应用废硫酸利用处置污染控制技术具有重要指导意义，弥补了废硫酸利用处置标准上的空缺，对推动废硫酸利用处置的规范化和标准化管理具有重要的指导作用。

2.3 硫铁矿生产硫酸余热全面高效回收利用技术

某化工企业自主研发的硫铁矿生产硫酸余热全面高效回收利用关键技术。该技术主要是根据生产过程中不同部位的余热特点，运用不同的工艺技术，实现余热高效回收利用，将生产过程的余热利用提高到新的高度、上升到新的概念，开辟了全面、充分、高效回收利用硫铁矿制酸过程余热生产中压或高压过热蒸汽的先河。该技术采用三室蓄热式换热器，实现低温余热回收利用，开发了吸收冷却工艺，采用低温水冷塔对二氧化硫气体进一步冷却处理，开发了自发绝热真空蒸发制冷的工艺技术，实现了在不需额外冷冻功的条件下实现自动制冷过程，最大可能地提高了能源、资源利用率。

3 工业硫酸绿色化发展典型案例及经济性分析

3.1 鲁北化工：打造废酸综合利用新样板

据统计，在石油加工烷基化过程中，每生产1吨轻烃化油要产生大约约0.1吨废硫酸，该废硫酸的成分中含 $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 80%~95%、 $\omega(\text{C}_n\text{H}_n)$ 3%~8%、 $\omega(\text{H}_2\text{O})$ 2%~8%。山东鲁北化工股份有限公司自主研发的石膏制硫酸分解系统协同处理有机废

酸关键技术并得到了成果转化,大大解决了石油化工行业大宗有机废硫酸难处理的问题,“变废为宝”成效显著。在石膏制硫酸分解系统协同处理有机废酸关键技术中,废硫酸分解原理为: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}_3 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$; $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。该技术与石膏制硫酸联产水泥装置耦合,把研制的新型废硫酸喷枪成功装备在分解石膏生料系统上。废硫酸从多点喷入系统,在高温下裂解为 SO_2 ,废硫酸中的有机物充分燃烧并热量利用。协同技术为解决有机废酸分解纯化与资源化利用难题提供了新的途径。通过优化烧成指标,窑气中 SO_2 浓度提高 2% 以上,达到 14% ~ 15%,废硫酸分解率 $\geq 99.95\%$,降低成本 50%。石膏制硫酸分解系统协同处理有机废酸关键技术的产业化应用,实现了年处理废硫酸 24 万吨的处理处置规模。目前,该公司已逐步发展成为一家涉及钛白粉、甲烷氯化物、化肥、水泥、盐业等多个业务板块的知名上市公司。据该公司财报显示,2024 年上半年,鲁北化工实现营业收入 28.16 亿元,同比增长 31.28%。其中,归属于上市公司股东的净利润 1.46 亿元,同比增长 1063.27%。

3.2 某硫酸生产企业:绿色发展理念贯穿生产全过程,创造巨大企业效益

某硫酸生产企业在生产过程中,始终坚持以“发展循环经济”的绿色发展理念指导企业生产运营,该企业采用先进的清洁燃烧技术、废热回收技术和资源循环利用技术,对传统的硫酸生产线进行技术改造升级。通过引入低氮燃烧器和高效脱硝装置等先进环保装置,使得二氧化硫、氮氧化物等有害气体的排放量大大降低,确保了废气的达标排放。同时,采用湿法脱硫技术减少酸性气体的逸散,有效降低企业对大气的污染。

在废水处理方面,企业采用膜分离技术和生物处理工艺,实现废水的深度处理和循环利用。经过多级处理后,废水中的重金属离子、硫酸根离子等污染物得到有效去除,出水水质达到工业回用水标准,部分废水回用到冷却系统和洗涤工序,替代了新鲜水的使用,大幅提升了水资源的利用率,每年可使企业节约新鲜水 1500 余吨;在固体废弃物处理方面,企业通过优化提升生产工艺,最大限度的减少副产物的产生,并对产生的固体废弃物进行分类处理。通过建立完善的固废管理系统,确保危险废物的安全储存和合规处置,避免发生二次污染。比如,对废硫酸进行深加工制成下游产品的原料,为企业实现间接经济效益 200

余万元;在节能降耗方面,企业引入高效的余热回收利用系统,将生产过程中产生的高温烟气余热进行回收后再用于预热原料、产生蒸汽及冬季取暖供热,使得企业综合能耗下降 15%+20%、年节约标煤 2000 余吨。

4 结束语

工业和信息化部于 2023 年 5 月 22 日发布《工业领域碳达峰碳中和标准体系建设指南(2023 版)》,明确到 2025 年工业领域碳达峰碳中和标准体系基本建立。目前,中国硫酸工业协会等单位联合起草的《碳排放核算与报告要求 第 X 部分:工业硫酸企业》(计划编号: 20232532-T-606)已进入审查阶段。我们相信,在未来的发展过程中,工业硫酸企业将更加注重节能、减排、降碳,通过多种手段和新技术在工业硫酸行业的应用,能够助力硫酸行业在绿色化发展领域取得较大成就,从而带动化工行业的绿色化发展。

参考文献:

- [1] 李崇,廖康程.2016 年我国硫酸行业生产情况及 2017 年展望[J].磷肥与复肥,2017,32(06):7-10.
- [2] 廖康程.2023 年我国硫酸行业运行情况及展望[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(08):1-7.
- [3] 鲍树涛.硫磷钛钙锂联产技术创新与产业化示范[J].硫酸工业,2024,(02):15-19.
- [4] 佚名.化工企业适应市场需求的全面变革管理[J].化工管理,2019,(04):1-6.
- [5] 李崇,杨曼.国家标准《碳排放核算与报告要求工业硫酸企业》内容介绍和编制思路[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(09):1-5.
- [6] 王永利,刘泽强.基于梯级利用的工业园区综合能源系统双层优化[J].科学技术与工程,2024,24(29).

作者简介:

李玉猛(1978.1-)男,汉族,山东省滨州市人,毕业于青岛黄海学院,本科,高级技师、工程师,山东鲁北企业集团总公司,研究方向:化工工程、化学分析及质量管理等。

张占举(1977.1-)男,汉族,山东省滨州市人,毕业于国家开放大学,大专,工程师,山东源海新材料科技有限公司,研究方向:化工工程、化学分析及质量管理等。

张丽(1978.3-),女,汉族,山东省滨州市人,毕业于西南大学,本科,高级技师、工程师,山东鲁北企业集团总公司,研究方向:化工工程、化学分析及质量管理等。