

# 化工行业中废硫酸处理方法概述

刘生,张端峰,刘振锋,任保增\*

(郑州大学化工与能源学院,河南郑州450001)

**摘要:**主要介绍了近年来国内外对废硫酸的净化处理方法及废硫酸的回收再利用的现状,并简要分析了应用微流体技术处理废硫酸的可行性。

**关键词:**废硫酸;净化处理;回收利用;微流体技术

**中图分类号:**TQ09

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2014)05-0001-03

## Purification methods for waste sulfuric acid in chemical industry

LIU Sheng, ZHANG Duan-feng, LIU Zhen-feng, REN Bao-zeng\*

(College of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Large quantities of sulfuric acid are needed in many chemical industries. However, only a small part of sulfuric acid takes part in reactions, while a large part is discharged as waste solution. If the waste sulfuric acid is not recycled, it would cause significant harm to the environment. The purification method of waste sulfuric acid at home and abroad in recent years and the recycling of waste sulfuric acid are introduced. The feasibility of treating waste sulfuric acid by micro fluidic technology is analyzed.

**Key words:** waste sulfuric acid; purification treatment; recycling; micro fluidic technology

硫酸是应用最广的基本化学制品之一,广泛应用于许多工业部门,往往把它的产量与消费量作为总的工业发展水平的一项重要指标<sup>[1]</sup>。硫酸在使用过程中大体可以分为3种情况:作为产品的组成部分被固定在产品内;转变成为不希望的副产品,如芒硝、石膏、硫酸亚铁等;以废硫酸形态从产品系统中排出<sup>[2]</sup>。

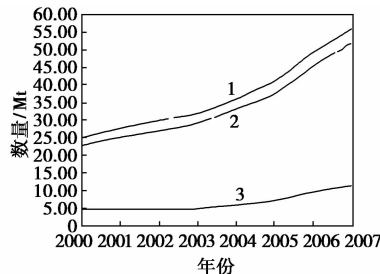
硫酸的一大用户是有机化工工业(包括原油处理工业、印染工业等),其中大约有1/3的硫酸转变成废酸<sup>[3]</sup>;另一个硫酸大用户是TiO<sub>2</sub>工业,所生成的废酸仅限于较窄的质量分数:20%~23%的硫酸和7%~18%的金属硫酸盐;用于冶金工业的酸洗液也一样。另外,在磷酸制造中同样有废酸生成。只有在生产过磷酸盐和硫酸的肥料工业中,才能见到硫酸进入有用的最终产品。但这些均为销路日衰的产品,在硫酸总消费量中仅占很小的比例<sup>[1]</sup>。尽管目前从废酸中回收硫酸仅取代很少的一部分常用制酸原料,但可以设想随着实施更加严厉的污染限制,回收硫酸最终将占有很大的比例。

废硫酸作为生产废液,其对环境有着重大的危害,随着我国硫酸需求量日益增加,在大力倡导循环经济可持续发展的今天,废硫酸的处理及回收利用将成为一项具有重要实际意义的研究课题。本文中概述了近年来国内外处理废硫酸的常用方法,提出了用

微流体技术处理废硫酸的新方法并简要分析其可行性。

## 1 废硫酸的主要来源

在工业生产中,废硫酸主要有以下来源:农药、硫酸铵和过磷酸钙、钛白粉、石油工业汽油、润滑油的生产过程;有机物的硝化、磺化、酯化、烷基化、催化和干燥等过程;钢铁酸洗和气体干燥等过程。废硫酸按其所含杂质的不同主要分为有机废硫酸和无机废硫酸。据估算,目前我国废硫酸中无机废硫酸约占35%,有机废硫酸占65%;硫酸质量分数在40%以上的废硫酸占到废硫酸总量的46%左右<sup>[4]</sup>。随着我国硫酸产量和表观消耗量的日益增加,废硫酸的产出量也在逐年上升<sup>[5]</sup>(如图1所示)。本着



1—硫酸产量;2—表观消费量;3—废硫酸量

图1 我国硫酸产量、表观消费量及废硫酸量情况

收稿日期:2013-12-11

作者简介:刘生(1990-),男,硕士生;任保增(1962-),男,博士,教授,从事化工热力学与节能技术、相平衡与工业结晶、工业废弃物综合利用与清洁生产技术等方向的研究,通讯联系人,0371-67781267,renbz@zzu.edu.cn。

资源化利用和可持续发展的原则,废硫酸的处理及回收利用具有远大的现实意义。

## 2 废硫酸处理方法的现状

废硫酸由于在使用过程中被稀释和污染,一般不宜在原生产系统中再次使用。因此,如何处理和回收这些废硫酸,无论从充分利用自然资源的角度,还是从环境保护的角度,都是引人注目的问题<sup>[4]</sup>。迄今为止,废酸处理方法主要分为 6 类:废硫酸浓缩、废硫酸净化、废硫酸再生、直接出售、中和处理、生产化肥,具体采用什么方法一般根据废硫酸量、废硫酸的浓度、杂质成分及含量、处理后硫酸的用途等方面而定,有时采用几种方法配合处理。下面介绍集中化工生产中常用的废硫酸处理方法。

### 2.1 废硫酸的浓缩

目前废硫酸的浓缩已经具有非常成熟的工艺方法,其主要包括浸没燃烧浓缩、鼓式浓缩、真空浓缩、锅式浓缩等。

#### 2.1.1 浸没燃烧浓缩

浸没燃烧浓缩器是把来自燃烧器的高温气体从液面下喷入酸内直接进行热交换的浓缩设备<sup>[2]</sup>(如图 2 所示)。该浓缩器由于采用直接换热,热效率高,不需要固定的传热面,因而特别适用于浓缩含有金属盐类的稀硫酸。但是它也存在着缺点:在浓缩过程中产生了大量的气泡,气体逸出时不仅带走了大量的热,而且也带走了大量的硫酸。该方法不适合处理浓度较低或含有有机物质过多的废硫酸。

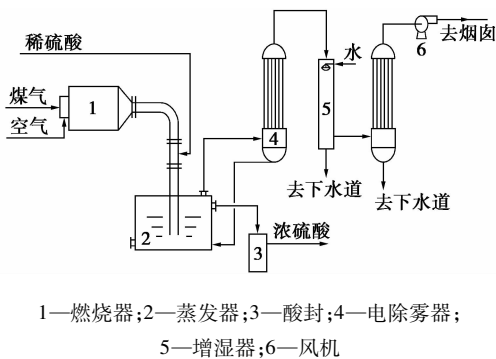


图 2 浸没燃烧浓缩器工艺流程

#### 2.1.2 鼓式浓缩

鼓式浓缩工艺是采用热炉气以逆流的方式与稀硫酸直接接触(如图 3 所示),该工艺的优点是热效率高、生产能力大,但致命的缺点是排出的烟雾难以消除,对环境污染特别严重。另外,由于燃料的不完全燃烧而生成的碳粒也会残留在产品酸中,使产品酸颜色变黑,影响产品质量。该工艺国内已很少有

企业采用,属于落后淘汰型工艺。

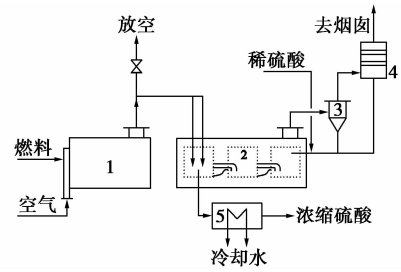


图 3 鼓式浓缩器工艺流程

#### 2.1.3 真空浓缩工艺

真空浓缩是目前世界上先进的废硫酸浓缩工艺<sup>[6]</sup>。该工艺的优点是在真空下运行,降低了操作温度,增加了选材的自由,关键部件采用钽材作为加热元件,硫酸回收率可达到 99.5% 以上,单台处理量大,易于自控。但缺点是设备投资太大,施工时间长。和其他方法比较,真空浓缩工艺可较好地处理废硫酸,较高的硫酸回收率可弥补其高成本的缺点。

#### 2.1.4 锅式浓缩工艺

该工艺是传统的稀硫酸浓缩工艺。它由特殊材质的铸铁锅和锅上安装的分馏塔组成,浓缩锅直接坐于由重油、煤气或煤加热的炉膛内,稀硫酸经预热器预热后进入分馏塔的上部,与锅内蒸发的酸蒸气逆流相接触进行传质传热(如图 4 所示)。最终质量分数约为 96% 的浓硫酸从锅内溢流流入冷却器后进入产品酸储槽。

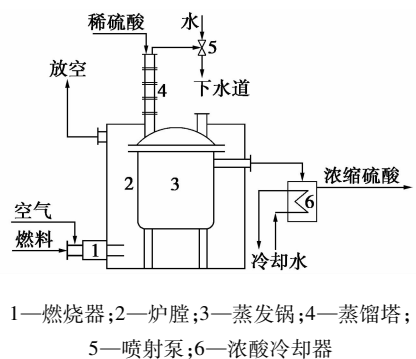


图 4 锅式浓缩器工艺流程

该工艺的优点是产品酸质量分数高,质量好,操作简单,投资少。缺点是浓缩锅的使用寿命在 1 年左右,需要每年进行更新。

## 2.2 废硫酸的净化回收

废硫酸中的杂质由于使用的场合不同而种类很多,成分复杂。这些杂质可分为无机和有机 2 大类。

针对不同体系的废硫酸可以采取不同的净化处理方法。除去无机杂质的方法主要有浓缩结晶、冷冻结晶、渗析和反渗透等方法;除去有机杂质的方法主要有气提、冷冻、水解、电解、萃取、吸附、氧化、热分解和完全燃烧等方法。一般根据不同的情况,浓缩和净化配合使用来处理废硫酸溶液。

### 2.3 废硫酸的其他处理方法

通过再生工艺处理废硫酸可得到任何浓度的商业级硫酸<sup>[7-8]</sup>。该工艺主要包括,将废硫酸分解成二氧化硫和水蒸汽,经适当净化后,在接触法装置中将二氧化硫氧化成三氧化硫,从而制得商业级硫酸。该工艺的缺点是投资成本和操作成本较高,但在废硫酸难以浓缩或净化的情况下可采用再生工艺装置处理废硫酸。

另外由于某些废硫酸中的杂质难以处理或其中的浓度过低,这些废硫酸往往采取直接出售<sup>[9]</sup>、中和<sup>[10-11]</sup>、生产化肥或其他工业产品<sup>[12-13]</sup>等方法来处理。

## 3 微流体技术处理废硫酸的可行性

### 3.1 微流体技术简介

微流体技术是指在微观尺寸下控制、操作和检测复杂流体的技术,是在微电子、微机械、生物工程和纳米技术基础上发展起来的一门全新交叉学科。将其应用在化工行业中又称作微化工技术<sup>[14]</sup>。微流体技术具有微小体积、微小尺寸、低能量消耗、显著的微尺寸效应等特点,其因具有精确地操控、减少副反应、连续操作、通过增加通道数目实现放大生产等优点<sup>[15]</sup>而受到广泛的关注。

微流体技术对流体的操控是通过不同的微流体通道而实现的,下面列举几种简单的微流体通道:液滴流、嵌段流、平行流(如图5所示)。液滴流适合强放热反应、颗粒体系,嵌段流适合多相反应(含固体体系),平行流适合界面反应(萃取)。下面将介绍用微流体技术处理废硫酸的可行性。

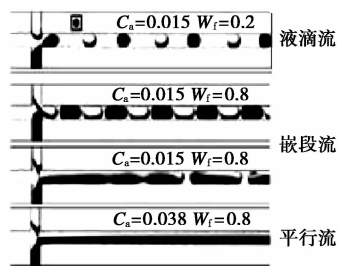


图5 简单的微流体通道

### 3.2 微流体技术处理废硫酸

废硫酸由于含有很多有机或无机的杂质而难以处理,如果将废硫酸通过微流体技术来处理,在微流体通道中其变成微小的液滴,不管是通过萃取净化还是和其他物质反应生产化工产品都会变得相对容易。

在萃取时先过滤掉废硫酸中的固体颗粒,然后将萃取剂和废硫酸在微流体通道中进行混合萃取<sup>[16]</sup>。将萃取剂换成其他物质在微流体混合器中进行反应可将废硫酸制成其他工业产品<sup>[17]</sup>。当然根据废硫酸所含的杂质及物性的不同可采取不同的微流体技术进行处理。由于微流体技术具有精确地操控、减少副反应、连续操作、通过增加通道数目实现放大生产等优点,将其用来处理废硫酸溶液具有现实可操作性,而且可减少处理周期和成本。

## 4 结语

近年来,国内外的废硫酸处理技术日渐成熟,但是仍仅限于在传统的处理方法基础上的改进。传统的处理技术仍存在处理周期长、成本高、处理不彻底等难以弥补的缺点。微流体(微化工)技术因其具有传统化工所不具备的优点,在废硫酸的处理上将具有很好的应用前景<sup>[18]</sup>。

### 参考文献

- [1] 张超林. 我国硫酸工业的发展趋势[J]. 化工进展, 2007, 26(10): 1363 - 1368.
- [2] 单居正, 陈远静. 我国硫酸浓缩技术的现状[J]. 硫酸工业, 1983, (5): 38 - 43.
- [3] Bodenbenner K, Plossenll V, Steiner R. Regeneration of spent sulfuric acid Int[J]. Chem Eng, 1980, 20(3): 343 - 351.
- [4] 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.
- [5] 齐焉, 武雪梅. 我国硫酸工业现状及“十二五”发展规划思路[J]. 2010, (5): 5 - 12.
- [6] 杨永福, 艾建玲, 付维军. 废硫酸回收新工艺[J]. 环境工程, 2009, 27(3): 108 - 109.
- [7] 丹尼雷冬. 废硫酸再生工艺[J]. 硫酸工业, 1995, (4): 32 - 34.
- [8] 《硫酸》编辑部. 废硫酸再生装置与现场服务[J]. 硫酸工业, 2012, (5): 49 - 52.
- [9] 单居正, 陈远静. 我国工业废硫酸的处理情况[J]. 化工环保, 1983, (6): 341 - 346.
- [10] 刘行全, 向云龙. 利用废硫酸中和废水处理站水的pH值[J]. 科技创新导报, 2011, (5): 45.
- [11] 杨鼎文. 石化工业废硫酸的净化处理及回收利用[J]. 化工环保, 1985, 5(2): 11 - 17.

油管道实际运行数据进行比对和验证,总结出减少部分站场下载的批次、切割逻辑优化、停输时混油量的控制、操作优化和优化具有支线管道的混油流向、混油切割处理等一套效果明显的混油量控制和优化切割的应对措施。实例计算、分析得出结论,非计划停输再启输后末站混油量增加 20% 左右;停输引起混油增加的主要诱因在于停输和再启输过程中的层流作用以及紊流脉动造成了混油段的扩散。并认为停输时混油量的控制主要靠减少压力、流量的波动时间,让混油尽快地静止。

陈荣贺<sup>[7]</sup>结合工程实践经验,经过分析研究提出,为减少停输引起的混油,停输时应将 2 种油品的混油段处在较平坦的地段。当混油段在坡度大的地段停输时,要让密度小的油品在上,密度大的油品在下面。

郭玮等<sup>[8]</sup>结合西部成品油管道的生产实际对兰州末站混油切割的关键性问题进行了分析研究,进而提出了改进切割比例、修正密度偏差、改变首站油品切换模式等措施,有效地降低了混油切割量。

李军等<sup>[9]</sup>结合西部成品油管道的具体情况提出为减少混油量,应尽量避免停输;必须停输时,应使 2 种油品的交界处在较平坦的地段。若在交界面处于较大坡度的地段停输,应使密度小的油品在上,密度大的油品在下。如停输时间超过 4 h,应关闭与混油段相邻的两端阀门。

殷炳纲<sup>[10]</sup>在分析了成品油管道混油量影响因素的基础上,以减少混油量为目标,从泄压罐的设置、阀门的位置确定、收发球筒的口径和连接管路的设计、启泵方式的选择、站内工艺管道管径的设计以及管输介质雷诺数参考值的确定等 6 个方面提出了成品油管道的优化设计方案。

## 1.2 计划调度

顺序输送且多点分输的成品油管道的调度管理相当复杂,涉及油源、销售、管道系统的协调与优化问题。制定能够满足上下游需求并确保管道安全、高效运行的调度计划,是调度管理中最为核心的

任务。

张松等<sup>[11]</sup>以全线泵机组消耗费用最小为目标函数,建立了成品油管道调度计划自动编制与优化模型。模型主要采用集中分输方式,考虑管道的水力约束,采用遗传算法对模型进行优化求解并根据所建立的数学模型编制了成品油管道调度计划自动编制与优化程序。

刘静等<sup>[12]</sup>针对中石化西南成品油管道茂名、北海双油源输送油品的新型运行模式,基于适用于多源成品油管道的批次调度算法,融合国内成品油管道调度计划编制时所需要考虑的因素,开发出商用批次编制软件,很好地解决了双油源模式下出现的支干线油品运移协调问题和交汇点转输站点的注入分输操作机制问题。

徐敬波等<sup>[13]</sup>针对新疆成品油管输业务的发展需求和制订管输计划中存在的问题,以线性规划为基础,应用 matlab 软件设计并实现了一种成品油管输计划自动优化调度的方法,建立了疆内成品油管输调运优化模型和约束条件,在合理库存和乌兰管道管输计划的约束下,对新疆区内独乌管道、克乌管道、王化管道的管输计划进行优化,该方法经历史数据仿真测试,能有效提高新疆区内的油品调输效率。

Herrán 等<sup>[14]</sup>针对多管道系统,提出了一种新的离散数学方法来解决石油炼制产品多管道输送系统(如图 1 所示)的短期作业计划问题。该模型基于离散方法,将计划周期划分成若干相等的时间段,并将每个管道分解成容积相同的且只存有单一油品的小管段,并结合数值例子的求解对模型进行了验证。模型考虑了包括泵送费用、启/停输费用、混油处理以及库存费用在内的总费用最小化的问题。在一定条件下降低模型的决策变量和约束条件的数量是有可能的,从而可以使用相对简化的模型来解决相同的问题。使用简化模型的前提条件是油品需求量大且泵送费用相对于启/停输费用很低,否则需要使用未简化的完整模型。

进展,2011,30(8):1637-1642.

(上接第 3 页)

[12] 段付岗. 废硫酸在磷酸铵生产中回收利用的可行性分析[J]. 硫磷设计与粉体工程,2012,(5):36-38.

[13] 童国美,吴涛,陈静,等. 废硫酸在双甘磷生产工艺中的应用[J]. 农药,2011,50(11):808-809.

[14] 赵玉潮,张好翠,沈佳妮,等. 微化工技术在化学反应中的应用进展[J]. 中国科技论文在线,2008,3(3):157-169.

[15] 骆广生,王凯,王玉军,等. 微化工系统的原理和应用[J]. 化工

[16] 王琦安,王洁欣,余文,等. 微通道反应器微观混合效率的实验研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2009,36(3):1-5.

[17] 叶明星,Mansur E H A,王运东,等. 微混合技术研究进展[J]. 化工进展,2007,26(6):755-761.

[18] 孙宏伟,陈建峰. 我国化工过程强化技术理论与应用研究进展[J]. 化工进展,2011,30(1):1-11. ■