

我国废硫酸现状调查及处置利用技术

目 录



一：前言

三：废硫酸特点

五：废硫酸的处置利用现状



二：废硫酸来源

四：硫酸对环境的危害

六废硫酸的处置利用新技术介绍

一.前言

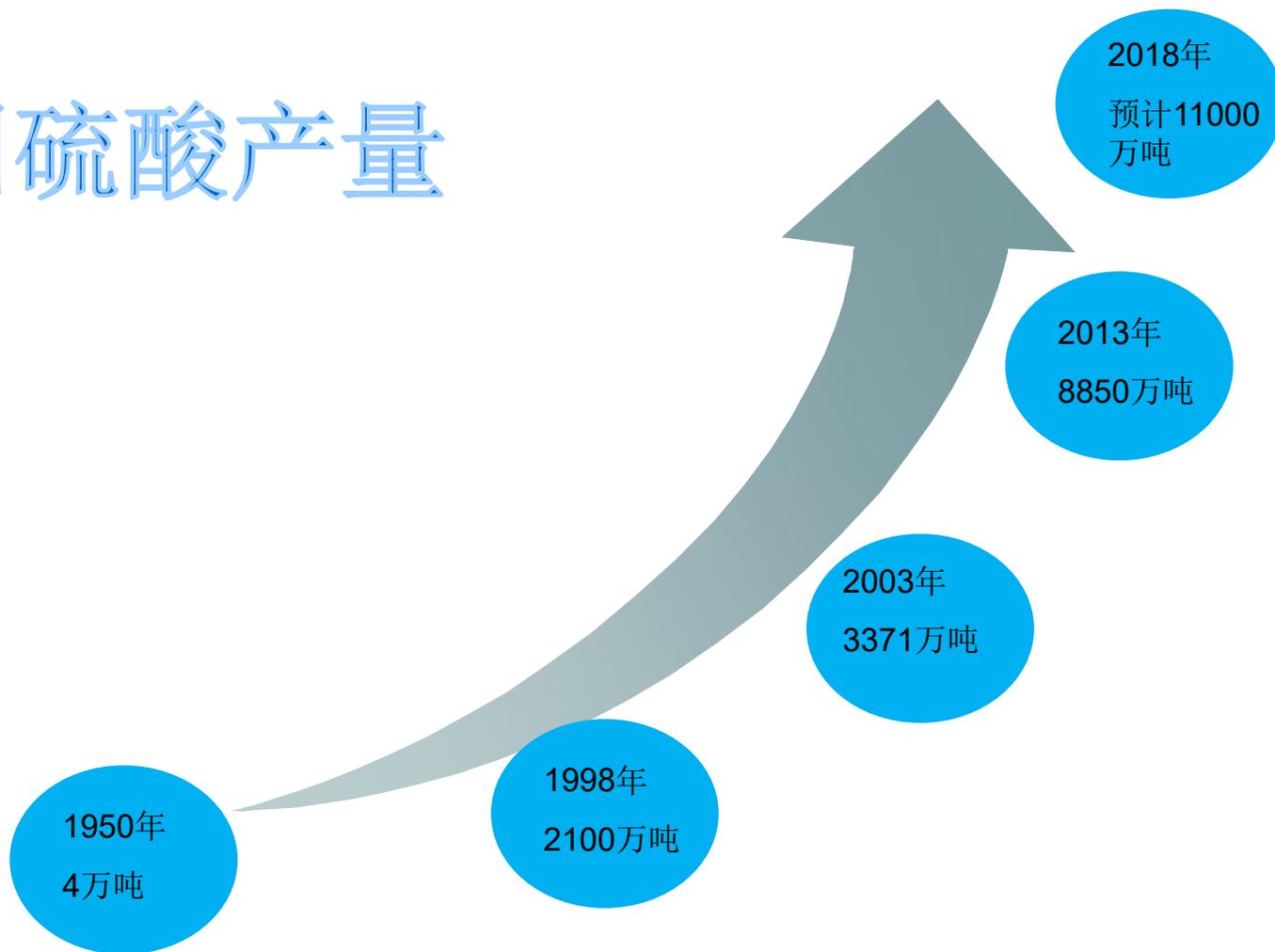


硫酸，一个简单而在工业上不可替代的产品，它的用途非常广泛，它与发展工业生产，满足人民物质文化及巩固国防力量都有着密切关系。20世纪初，全世界硫酸产量只有几百万吨，到1997年，全世界产量达到15516万吨。我国硫酸产量解放初仅有4万吨，到1998年达到2100万吨，位居世界第二，2003年达到3371万吨，产量超过美国，位居世界第一，2013年达到8850万吨，据中国化工信息网的调研预测，2018年我国硫酸产量将要超过11000万吨

一.前言



中国硫酸产量



一.前言



在硫酸的消费行业中，肥料行业基本不产生废硫酸，其它行业在硫酸应用的同时基本都有废硫酸的产生，由于应用硫酸的行业众多，生产产品不计其数，生产厂家分布在全国各地，产生的废硫酸各不相同，更重要的是，产生废硫酸的企业对废硫酸的去向有极强的保密性，因此，要对废硫酸的量及种类有一个准确的统计几乎是不可能的。根据中国化工信息中心及有关网站中国石油化学工业联合会、中国有色金属协会、中国钢铁协会、中国铅酸蓄电池协会、中国硫酸协会、中国涂料协会的调研及我们对使用硫酸行业的掌握，对废硫酸现状进行一个大概的描述。

二.废硫酸的来源



有机物的硝化、磺化、烷基化及其他精细化工产品

钢铁酸洗、有色金属冶炼、蓄电池废液、氯气干燥

医药、农药、染料及中间体生产
石油炼制

化纤行业

军工领域



二.废硫酸的来源



无机废硫酸约占35%，有机废硫酸约占65%

含量40%以上的废硫酸占废硫酸总量的
46%左右

二.废硫酸的来源



有色金属行业

信息来源：中国有色金属协会及有关网站

有色金属如铜、铅、锌冶炼烟气制酸净化工序一般采用稀酸洗绝热蒸发工艺，这一过程产生大约10%左右的废硫酸，根据技术水平不同，一般新建的20万吨硫酸产能，产生这种废硫酸8-8.8万吨，按全年2813万吨冶炼硫酸计，每年产生10%左右的废硫酸1100-1200万吨。这些废硫酸含有砷及其他重金属，对环境影响极大。

阳极电解炼铜过程中，由于浸出液含铁高，萃取过程中因夹带、包裹和溶解等因素使反萃富铜液中铁离子不断累积升高，大大影响电流效率，因此，为消除因铁离子累积造成的影响，每产1吨阳极铜需定期外排1.2m³电解容液，其中硫酸含量在15%左右，按2016年我国电解铜产量843万吨计，产生电解液废硫酸在1100万吨以上。

二.废硫酸的来源



钛白粉行业

信息来源：中国涂料协会及有关网站

钛白粉废硫酸来源于钛液水解后的滤液和一洗时产生的洗液，生产1吨钛白粉产生浓度约为20%的废硫酸8t。按2016年全年产量259.7吨氯化法产量10.5万吨、硫酸法的产量249.2万吨。全年硫酸法钛白粉计，每年产生废硫酸约1993万吨。

二.废硫酸的来源

芳烃硝化

信息来源：中国化工信息中心

硝基苯、硝基甲苯、二硝基甲苯、硝化甘油、硝基氯苯等生产中需使用硫酸与硝酸组成的混酸作为硝化剂，硫酸最终以废硫酸的形式排出，其主要成份为60-70%硫酸，1-6%的硝酸，1-5%的为芳烃硝化物。2016年，我国芳烃硝化废硫酸约为195万吨。

二.废硫酸的来源



钢铁及金属酸洗行业

信息来源：中国钢铁协会及中国化工信息中心

2014年，需表面清洗的钢材10861万吨，其中采用硫酸方式清洗的钢材约为2492.8万吨，每吨钢材酸洗约消耗98%硫酸30-50kg钢丝绳、金属制品等在生产过程中，一般要用18%左右的稀硫酸对表面进行清洗，产生含硫酸亚铁、硫酸铁的废硫酸（含量6%）根据一般酸中洗工艺。每清洗一吨钢材产生废硫酸约100kg。需硫酸折百100万吨，其中大约50%参与反应，剩余废酸液5%左右，废酸量在500万吨以上。

二.废硫酸的来源

草甘磷

信息来源：中国化工信息中心

草甘磷是目前全球用量最大的除草剂，每吨草甘磷会生产325kg82%的废硫酸。2016年，我国生产草甘磷约47.6万吨，产生废硫酸约15万吨。

二.废硫酸的来源



石化行业

信息来源：中国化工信息中心

石化行业废硫酸主要产生于石油炼制和烷基化油生产。在石油精炼中，要用浓硫酸除去汽油和润滑油中杂质---硫化物和不饱和碳氢化合物。目前，每吨原油精炼平均需要硫酸1.08kg,2016年原油加工量达到5.41亿万吨，约消费硫酸60万吨，形成废硫酸约70万吨。

异丁烯硫酸催化生产异辛烷，用于高标号清洁汽油调和组分，所用硫酸浓度降到90%以下，需排出系统补充新的硫酸，每吨产品要产生含量85%-90%的废硫酸80-90kg，目前，2016年，我国的烷基化油产生625万吨，产生废硫酸60万吨。

二.废硫酸的来源

甲基丙烯酸甲酯

信息来源：中国化工信息中心

甲基丙烯酸甲酯（乙酯，正丁酯等）生产过程中会产生40%左右的废硫酸，每吨产品约产生废硫酸5吨。2016年，我国甲基丙烯酸甲酯的产量56.9万吨，产生这种废硫酸约284万吨，这些废硫酸基本都生产硫酸铵。如吉林大地化工利用吉林石化丙烯腈厂MMA生产装置产生的废硫酸生产硫酸铵约30万吨。

二.废硫酸的来源

氯碱行业

信息来源：中国化工信息中心及有关网站

氯碱企业氯气干燥工段利用98%浓硫酸的脱水性对电解槽产生湿氯气进行干燥脱水，以保证产品氯气有足够低的含水率。98%的硫酸吸水后降到73%左右，需排出干燥塔而形成废硫酸。每吨氯碱产生废硫酸13-21kg,2016年我国氯产量2687万吨，产生废硫酸40-60万吨。

二.废硫酸的来源

己内酰胺

信息来源：中国化工信息中心

我国己内酰胺生产技术普遍采用荷兰DSM公司的HPO工艺以及在此基础上创新集成的国产化技术，在环己酮肟液相贝克曼重排过程中，副产60%-70%浓度的废硫酸，每吨产品产生这种废硫酸1.7吨。这些废硫酸都用来生产硫酸铵。2016年，我国己内酰胺产量180万吨，生产废硫酸306万吨。

二.废硫酸的来源



铅蓄电池行业

信息来源：中国铅酸蓄电池协会及有关网站

2014年，我国铅蓄电池产量22070万千伏安时，每单格2伏安时需硫酸溶液10ml（比重1.27，质量浓度35.6%），以此来推算，全年需35.6%含量的浓硫酸约140万吨。这些硫酸在蓄电池报废后会产生含铅的废硫酸。

二.废硫酸的来源

染料及中间体

信息来源：青岛奥盖克化工股份有限公司及有关生产企业的生产数据
国内其染料生产企业的环评报告

大部分染料中间体及分散染料在生产过程中都要用到硫酸，而且产生大量废硫酸。表1为几个有代表的染料中间体产生废硫酸的情况。

表一 染料中间体生产废硫酸情况

中间体名称	每吨中间体生产量 (t)	废硫酸浓度	中间体量 (万t)	硫酸量 (万t)
2, 4-二氨基苯磺酸	8	50%	0.6	4.8
溴氨酸	7	35%	1	7
对位酯	10	18-20%	10	100
磺化对位酯	6	30%	3	18
G酸	6	30%	1	6
K酸	7	40%	1	7
氨基G酸	4	3-5%	1	4
J酸	12	50%	3	36
1, 4-二羟基蒽醌	35	30%	1	35
1-氨基蒽醌	15	32%	1.5	22.5
间苯二酚	20	5%	3	60
总计			29.1	300.3

二.废硫酸的来源



染料及中间体

以上仅是11个染料中间体生产过程中产生的废硫酸，常用的染料中间体大大小小的有上百个品种，几乎所有染料中间体都有废硫酸产生，因此，保守估计，每年染料中间体产生废硫酸在500万吨以上。

二.废硫酸的来源



染料及中间体

表2 国内某染料厂生产10万吨分散染料产生废硫酸情况

废水来源	硫酸	水	有机杂质	其他	合计
B79#偶合母液	7730.3	61154.0	240.4	7098.8	76223
B79#洗涤液	1732.5	58316.7	53.9	1591.0	61694
B291:1#偶合母液	20565.4	144744.7	1211.5	17946.6	184468
B291:1#洗涤液	4140.4	125690.0	243.9	3640.7	133715
O30#偶合母液	12211.7	65294.7	189.3	5994.3	83690
O30#洗涤液	2504.0	50920.4	38.8	1238.5	54702
O73:1#偶合母液	27642.3	214675.5	292.1	16477.3	259087
O73:1#洗涤液	3699.5	113360.9	39.1	2205.2	119305
V93#偶合母液	14677.9	167846.2	484.0	15512.1	198520
V93#洗涤液	1640.7	79066.7	55.6	1867.5	82630
R153#偶合母液	4745.5	18682.6	50.7		23479
R153#滤饼前期洗涤液	1145.1	4716.2	14.6		5876
O61#偶合母液	3577.2	18059.7	58.1		21695
O61#滤饼前期洗涤液	1414.3	13496.9	17.6		14929
ANT 偶合母液	1866.8	42006.4	120.8		43994

二.废硫酸的来源

ANT 滤饼前期洗涤液	432.3	20399.7	61.9		20894
BNT 偶合母液	1877.3	21052.6	37.6		22967
BNT 滤饼前期洗涤液	374.5	2291.7	8.2		2674
CNT 偶合母液	3274.7	72069.9	269.0		75614
CNT 滤饼前期洗涤液	1943.6	31250.0	56.4		33250
Y114# 偶合母液	112.0	3572.0	23.4	90.7	3798
Y114# 滤饼前期洗涤液	24.9	1208.3	3.7	20.1	1257
Y211# 偶合母液	1050.2	7076.7	22.0		8149
Y211# 滤饼前期洗涤液	218.1	4520.7	7.1		4746
BDP 偶合母液	1050.2	7076.7	22.0		8149
BDP 滤饼前期洗涤液	218.1	4520.7	7.1		4745.9
R60#-氨基-2-溴-4-羟基蒽醌溴化水解母液	5711.8	3969.2	323.9		10005.0
R92#氯磺化废水 W1	665.5	2608.0	8.2	284.0	3566
R146#溴化水解母液	1019.2	708.3	10.4		1738
B56#二次硝化废水 W5	1572.4	4060.2	59.5	14.9	5707
B56#溴化过滤母液	14663.1	32103.9	40.1	478.9	47286
B60#水解废液	3498.5	1697.3	55.9	223.0	5475
B73#A 组分转位母液	1623.3	2409.7	56.7	260.4	4350
B73#A 组分废水 W1	307.1	2775.8	5.7	83.0	3172
B73#B 组分转位母液	1638.4	1671.0	68.3	266.8	3645
B73#B 组分废水 W3	292.3	2775.8	3.0	77.1	3148
2, 6-二溴-4-硝基苯胺溴化母液	5492.24	18379.48	154.73	12.1	24039
不扩产的燃料酸性废水	9288.2	52388.1	481		62158
合计	165641.6	1478617.1	4896.4	75383.2	1724538

二.废硫酸的来源

染料及中间体

以上仅是国内某染料厂年产10万吨分散染料所产生的废硫酸172万吨，2016年，我国生产分散染料43.8万吨，产生废硫酸753万吨。除分散染料外，活性染料、两性染料、中性染料、阳离子染料，生产过程中都有废硫酸产生。因此，保守估计染料生产过程中，每年产生废硫酸在1000万吨以上。

二.废硫酸的来源



有机化工行业

有机化工产品如柠檬酸、氨基磺酸、草酸、硫酸二甲酸、合成甲酚、十二烷基苯磺酸等产品及磺化、硝化、烷基化、酯化等化学反应单元，这些反应广泛用于农药、医药、染料、香料等行业生产，都大量用到硫酸。由于这些行业产品规模相对较小，厂家众多而且分散，要有一个详细统计几乎是不可能的。由于许多反应单元如硝化、烷基化、酯化等反应硫酸仅是催化剂或溶剂作用，反应过程中并不消耗硫酸，最后都是以废硫酸形式排出生产体系。

每年应用于有机化工产品的硫酸在1000-1500万吨，其中有部分参与化学反应，同时产生大量20-60%的废硫酸，保守统计，应该在2000万吨以上。

二.废硫酸的来源



其他行业

化纤工业、轻工业、矿产加工业、军工产品、核材料以及其他行业，在应用硫酸同时，都有废硫酸产生，许多行业无法准确统计，但保守统计也有数千万吨。

二.废硫酸的来源



即使有数据的行业，也仅是各行业规模以上的企业能统计到，还有许多规模较小的企业无法统计到，因此保守统计，我国每年废硫酸在**1亿吨**以上。

钛白粉行业每年还有上亿吨含硫酸洗水。

有色金属及金属酸洗及加工业还各有上亿吨含硫酸洗水。
分散染料每年还有大量含酸洗水

三.废硫酸的特点



单个企业年产废硫酸量不高

浓度高低不一

来源广泛、行业分散

许多化工产品生产时都有废硫酸产生，并且非常分散

除钛白粉、石油加工、钢铁酸洗企业废硫酸量较大之外，其它单个企业产生的废硫酸量不大，年产废硫酸量在10000吨以上的企业较少，许多企业每年的废硫酸量在几百吨到几千吨之间。

废硫酸浓度高低不一，有害杂质含量普遍较高且有的含有重金属难以处理。

废酸有机物含量高

精细化工领域废硫酸中大多含有有机物，直接利用会造成二次污染。



废硫酸对环境的危害

四.废硫酸的危害



废硫酸一直是困扰生产企业的一大难题，由于硫酸货值较低，而且废硫酸处理费用较高，许多企业不加处理二次利用，极易造成二次污染，也有企业利用各种便利条件，偷拍偷放。近几年，有关废硫酸方面的污染事件经常发生。

四.废硫酸对环境的危害



1

2004年5月19日，据中国宁波网，天一不锈钢厂偷排酸洗废硫酸污染河道，致余姚江北两村农户损失严重。

2

2006年1月8号，据中广网，重庆华强化肥厂600吨硫酸废水污染綦江河，造成近3万人断水。

3

2006年4月10日，据深圳新闻网，深圳宝安区两企业偷排废硫酸污染澜河被罚25万。



四.废硫酸对环境的危害



4

2009年10月16日，据中国化工报，磷肥企业呼吁政府管管废硫酸，把控好废硫酸的合理利用。

5

2011年5月17日，据北京晚报，蓄电池废品站成高污染，作坊式拆卸硫酸直接倒地。

6

2011年6月16日，据中安在线报导，铜陵市超彩钛白科技（安徽）有限公司存在环境违法行为，硫酸废水直接排入附近农田，企业责任人受罚。



村民向记者显示高度腐败的死鱼尸体

四.废硫酸对环境的危害



7

2013年8月29日，据中国江苏网，非法倾倒16吨废硫酸致环境污染，淮阴法院开庭审理。

8

2013年10月23日，据中国新闻网，河北河间一化工厂异地倾倒废硫酸，2人以污染环境罪被判拘役5个月。

9

2013年10月25日，据廊坊新闻网，河间市某化工厂违反法律规定排放废硫酸液，对环境造成严重污染。10月23日，大城法院对该起环境污染案作出判决，以污染环境罪分别判处被告人张某、李某拘役五个月，并处罚金5000元。

10

2013年11月22日，据东方早报，上海机动车和电动车每年产生废蓄电池约8.5万吨，且呈逐年增长趋势，而合法收集只有约10%，每年倾倒含铅废硫酸液约7000吨，近10年已累计倾倒5万吨以上，严重污染了上海的水体和土壤。

四.废硫酸对环境的危害



11

2014年5月21日，据京华时报，韩某是负责处理餐厨垃圾的奥俐易经贸有限公司法人代表。今年4月，韩某带人连夜前往门头沟污水处理厂附近，将几十吨酸液排放至市政污水管道。韩某、窦某因涉嫌污染环境罪被门头沟检察院批准逮捕。

12

2014年7月11日，据江山市电视台报导，60多吨废硫酸倒入河中三人以污染环境罪被逮捕。

13

2014年10月28日，据兰州晨报报道，从2013年5月至11月，兰州助剂厂共非法倾倒22吨废硫酸，2人被判犯污染环境罪，处罚金4万元。

14

2015年6月18号，据人民政协报报道，宁夏明盛染化有限公司累计向腾格里沙漠偷排了150万~225万吨废硫酸；112.5~150万吨硝化母液，非法填埋15~19万吨危险固体废物。

四.废硫酸对环境的危害



15

2013年7月18日，据中国经济网，江苏明盛化工厂厂区排酸性污水致水变红。



厂区内随处可见纵横交错的污水沟，沟内满是红色酸性污水。



四.废硫酸对环境的危害



16

2017年4月19日，据新浪财经网，华北地区发现超级工业污水渗坑，面积约17万平方米



四.废硫酸对环境的危害



产生废硫酸的主要区域



浙江：萧山、绍兴、宁波

江苏：南通、盐城、连云港

山东：日照、潍坊、东营、
滨州

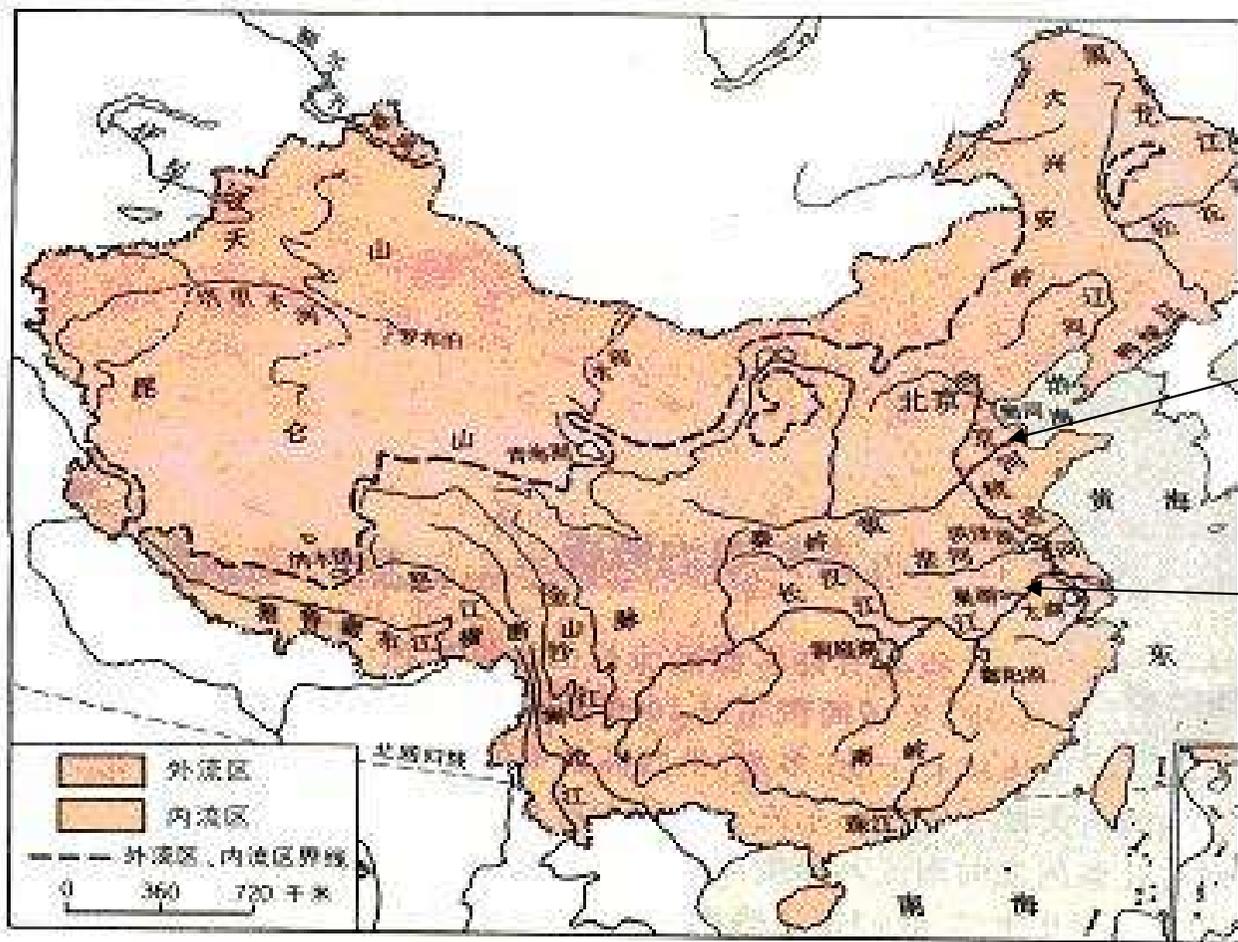
河北：黄骅

天津

四.废硫酸对环境的危害



产生废硫酸的主要区域



黄河流域

长江流域

四.废硫酸对环境的危害



这些被报道出来的废硫酸事件，仅是废硫酸污染的冰山一角。更多因偷排偷放比较隐秘并未被发现，从浙江的萧山、绍兴、宁波，江苏的南通、盐城、连云港，山东的日照、潍坊、东营、滨州，河北的黄骅再到天津等沿海地区，分布着大大小小的几十个化工区，这些化工区都临近大海，许多企业通过暗管将废硫酸排入大海，再加上其它化工废水的排入，对近海造成灾难性的破坏，近海几乎无鱼可捕就是例证。内蒙、宁夏的许多化工企业，将废硫酸排入沙漠，内陆如河南、河北、安徽、山西的许多企业，通过渗坑渗入地下。据统计，长江沿岸分布着大大小小的化工企业数万家，有的企业通过暗管排入长江。中国分布着大大小小数不清的江河，又有多少化工企业的废硫酸排入这些江河。

四.废硫酸对环境的危害



废硫酸对环境的危害

偷排地下危害：污染地表水，进一步污染地下水，在渗入地下的同时，还将岩石，土壤中的亚硫酸盐、硫化物反应放出有害气体，碳酸盐反应放出二氧化碳，活化土壤中重金属。

废硫酸不合理利用：生产磷肥、硫酸铵、硫酸镁、有机肥，有害物随肥料进入土壤，引起土壤有机物污染。

用被废硫酸污染的水灌溉，引起土壤酸化，重金属在酸性土壤中活性较高，也易被植物吸收，对食品安全造成重大隐患。

五.废硫酸的应用现状



采用中和方法

采用石灰，电石渣和消石灰进行中和，有些采用碱中和的方法处理，难以达到环保要求

化肥行业

利用废硫酸生产普钙、硫酸铵、硫酸镁等。由于这些废酸不加处理，有机或无机污染物进入土壤，从而涉及粮食安全

石油炼制

许多炼油厂采用废硫酸裂解生产硫酸，该法设备腐蚀严重，生产成本较高。到2013年底，我国投入运行的废硫酸裂解生产硫酸装置仅有8套，能力虽然可达14万吨/年，与石油炼制行业产生折百废硫酸52万吨相差甚远。

化学工业

精细化工企业由于经营分散，单个企业产生废硫酸的量相对较小，成分复杂，应用困难，存在着严重的偷排偷放问题，也有的企业用废硫酸生产硫酸铵、硫酸镁、磷肥等，有害物随硫酸铵、硫酸镁或磷肥又进入土壤，最后有害物质可能进入食物。

金属加工及酸洗行业

通过浓缩结晶的方法回收硫酸亚铁，硫酸再回用，由于硫酸亚铁及硫酸目前价格较低，处理费用远高于产品价格，废硫酸的数量又非常巨大

纤维工业

纤维行业产生废硫酸较少，部分用于生产硫酸铝等，用作水处理剂

其他行业

各企业产生的废硫酸不同，处理方法也不相同

五.废硫酸的应用现状



浓缩法

该法是在加热浓缩废硫酸的过程中，使其中有机物发生氧化、聚合等反应，转变为深色胶状物或悬浮物后过滤除去，从而达到去除杂质、浓缩稀硫酸的双重目的。

存在的问题

- 一、废硫酸浓缩对设备材质要求高，通常采用常压蒸发或搪瓷减压膜蒸发器，设备投资较大。
- 二、蒸汽、水、电消耗量大，运行费用高。

存在的问题

- 三、操作复杂、维修困难且费用高。
- 四、废硫酸处理量少，蒸发管道极易堵塞，运行不太稳定。

五.废硫酸的应用现状



● 高温还原分解工艺 ●

该工艺以重油和天然气为燃料，在分解炉中1000-1100°C温度下将硫酸还原分解为 SO_2 ，废硫酸中有机物则被完全分解为 CO_2 和 H_2O ， SO_2 气体经预处理后送入制酸装置生产硫酸。

高温裂解法工艺成熟、可靠，是最清洁、最彻底的废硫酸处理方法。该法可直接生产含量高达98%硫酸或发烟硫酸。

缺点是投资大、能耗高；另外，由于废硫酸中的 F^- 、 Cl^- 及金属离子容易造成设备和管道的腐蚀及堵塞，不太适合处理氟、氯及金属盐含量很高的废硫酸



● 高温非还原裂解工艺 ●

只将废硫酸分解为 SO_3 和 H_2O 而不是还原分解为 SO_2 ，再以冷凝成酸法得到纯净的硫酸。

该法的能耗和费用较低，且适合处理废硫酸盐含量高的钛白粉废硫酸和钢铁酸洗废硫酸

● 废硫酸的掺烧工艺 ●

采用硫酸亚铁、硫磺、煤、硫铁矿及煅烧窑散落料的混合物为原料在静态流化床焙烧炉内焙烧，经过处理得到 H_2SO_4 含量达96%的硫酸。

五.废硫酸的应用现状



化学氧化法

用氧化剂在适当的条件下将废硫酸中有机杂质分解，使其转变为二氧化碳、水、氮的氧化物等从硫酸中分离出去，从而使废硫酸净化回收。

此方法由于硫酸浓度和温度太高，有大量酸雾产生，会造成环境污染，同时还要消耗一定量的硫酸，使硫酸收率降低，生产成本高。

萃取法

使用有机溶剂与废硫酸充分接触，使废硫酸中的杂质转移到溶剂中来，从而得到净化的硫酸。此方法技术要求高，对萃取剂的要求苛刻、运行费用较高。

五.废硫酸的应用现状



结晶法

当废硫酸中含有大量有机或无机杂质时，根据其特点可考虑选择结晶沉淀的方法除去杂质。

生产化肥

无论是有机废酸还是无机废酸都需要先进行净化处理，除去其中有害杂质后才能用来生产化肥。

五.废硫酸的应用现状



中和处理

对于浓度很低的废硫酸采用碱性物质中和处理是一种行之有效的方法，最常用的中和剂是石灰。优点是设备投资小、操作简单、成本较低。缺点是副产品石膏太多不易处理，容易造成二次污染。石膏的质量太差并且石膏产物大多数是粒度小于10的微晶体，导致后续的沉降，过滤和脱水等过程都极为困难，回收和堆放都将产生新的环境问题。



六. 砷石废硫酸处理新技术



硫磺还原废硫酸生产硫酸技术

根据高浓度硫酸具有氧化性的特点，将废硫酸浓缩到含量80%以上，用硫磺在200-250°C进行还原，产生二氧化硫，二氧化硫经过净化可进一步催化、氧化生产硫酸，该法每产生1吨硫酸消耗硫磺110KG，比硫磺氧化法生产硫酸少用三分之二的硫磺。此技术专利申请号：201410754653.9

该技术对有机物含量高，不易处理的废硫酸特别合适。工艺简单，由于还原温度低，克服了废硫酸高温裂解法设备易腐蚀的难题，生产成本也大幅降低，初步预算，成本可节省50%。

六. 砑石废硫酸处理新技术



烷基化油废硫酸综合利用技术

烷基化油生产企业产生的废酸含有**12%-15%**的有机物，经研究发现，此类废硫酸中的有机物具有还原性，通过加热，可以有**40%**左右的硫酸被还原为二氧化硫，剩余硫酸经处理后，再用硫磺还原生成二氧化硫，二氧化硫可以进一步生产亚硫酸钠盐或硫酸。该法生产的硫酸，初步预计生产成本在**400**左右。

此技术专利申请号：201410502736.9

六. 石膏废硫酸处理新技术



含无机盐废硫酸的循环利用

废硫酸中含有无机盐，无疑增加了废硫酸的处理难题，对一些含量低（小于20%）的无机盐废硫酸，可以用石灰粉中和生成硫酸钙，硫酸钙经水洗涤去掉无机盐，压滤脱水，滤渣主要成分是硫酸钙，可以与煤粉在1000-1100°C高温下反应，生成石灰和二氧化硫，生成石灰可做建材，二氧化硫可根据其量大小进一步生产烟硫酸盐或硫酸。压滤出的含盐废水根据含有的盐进一步处理。

六. 砑石废硫酸处理新技术



杂质简单废硫酸的循环利用

对一些含有杂质简单又比较易处理的废硫酸，可根据杂质的特性进行处理，处理后的废硫酸可用于生产硫酸镁、硫酸铵、磷肥及其它化工产品的生产，但需严格控制产品中有害物含量。

如生产2,4-二氨基苯磺酸的废硫酸，用轻烧镁中和后加入甲醛和活性炭处理，再加入尿素破坏掉过量甲醛，经过滤结晶烘干生产硫酸镁。该法得到的硫酸镁几乎没有有机物，COD在60ppm以内，该技术已申请国家发明专利，并获授权，

专利号：ZL 201210578167.7

六. 砒石废硫酸处理新技术



杂质简单废硫酸的循环利用

2-氨基-3,6,8-萘三磺酸的废硫酸，先经络合萃取，再用轻烧镁中和、压滤，滤液用芬顿氧化，结晶得到硫酸镁几乎测不到COD。

一些不含有有害物质的废硫酸，可以直接生成硫酸镁或磷肥，如氯碱业干燥氯气和生产氨基磺酸的废硫酸等。

六. 垚石废硫酸处理新技术



硫酸镁残渣及氢氧化镁在治理酸性土壤、重金属土壤中应用

在2.4-二氨基苯磺酸生产硫酸镁过程中产生水不溶性残渣，含有氧化硅、偏硅酸钙及其它轻烧镁中酸不溶物及活性炭，高温炭化，破坏掉有机物（保留活性炭不被破坏），再按一定比例与硫酸镁生产氢氧化镁混合粉碎，再配上一定的钙质硅肥及钾肥，生产治理酸性土壤和重金属土壤的土壤调理剂，山东省农科院和湖南省农科院正在进行有关实验。

六. 砒石废硫酸处理新技术



硫酸镁残渣及氢氧化镁在治理酸性土壤、重金属土壤中应用

三、参展产品资料

- 1、参展产品名称：重金属土壤调理剂
- 2、产品提供单位：青岛红杉树肥料有限公司
- 3、产品施用方法：水稻移栽前 7 天结合稻田翻耕基施，使参展产品与土壤混合均匀，早稻施用量 150 kg/亩，晚稻施用量 150 kg/亩。

四、产品效果

参展产品的稻米降镉效果等指标见表 1，产品的重金属含量见表 2。

表 1 参展产品的稻米降镉效果及稻谷增产效果

	稻米降镉率%	稻谷增产率%	土壤有效态镉含量降幅%	土壤 pH 增量
早稻	63.36	-0.30	20.47	0.02
晚稻	36.61	1.60	49.62	1.00

表 2 参展产品的重金属含量

指标	镉	铅	砷	铬	汞
含量 mg/kg	<0.05	3.8	0.6	6	0.046

五、其他

本报告仅针对该产品 2016 年参加新产品新技术集中展

六. 砒石废硫酸处理新技术



杂质简单废硫酸的循环利用

2-氨基-3,6,8-萘三磺酸的废硫酸，先经络合萃取，再用轻烧镁中和、压滤，滤液用芬顿氧化，结晶得到硫酸镁几乎测不到COD。

一些不含有有害物质的废硫酸，可以直接生成硫酸镁或磷肥，如氯碱业干燥氯气和生产氨基磺酸的废硫酸等。

六. 石膏废硫酸处理新技术



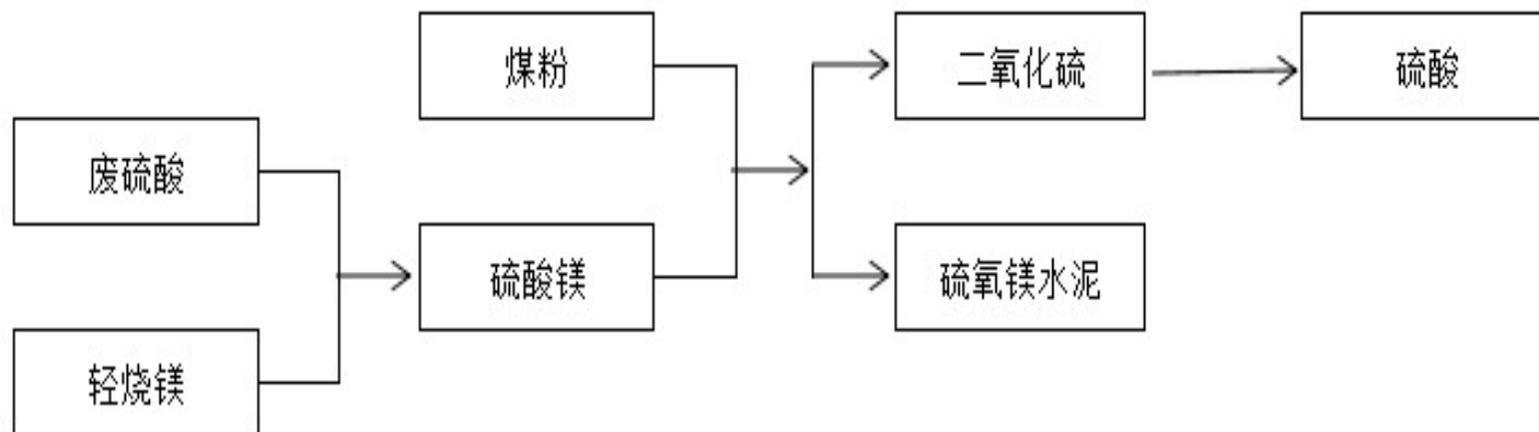
硫氧镁水泥

硫氧镁水泥通过业内有关专家、学者的不懈努力，再加上许多制品企业多年的探索、创造积累开发和沉淀，已一步一步走向完善与成熟，现在已成为我国建材行业的朝阳产业，因其具备防火、保温隔热、防腐、低碳、节能、绿色环保，既具有有机材料的韧性，又有无机材料的力学性能，能与有机、无机材料复合等诸多优点，已越来越成为建材行业的亮点。复合硫氧镁水泥的诞生，无疑会给镁质胶材料的应用提供了广阔的空间，同时为废硫酸的处理开辟了一个新的途径。

六. 石膏废硫酸处理新技术



硫氧镁水泥





Thanks!