



四川大學
SICHUAN UNIVERSITY

硫资源循环与绿色利用

吕莉、罗培强、尹华强

四川大学化工学院、国家烟气脱硫中心



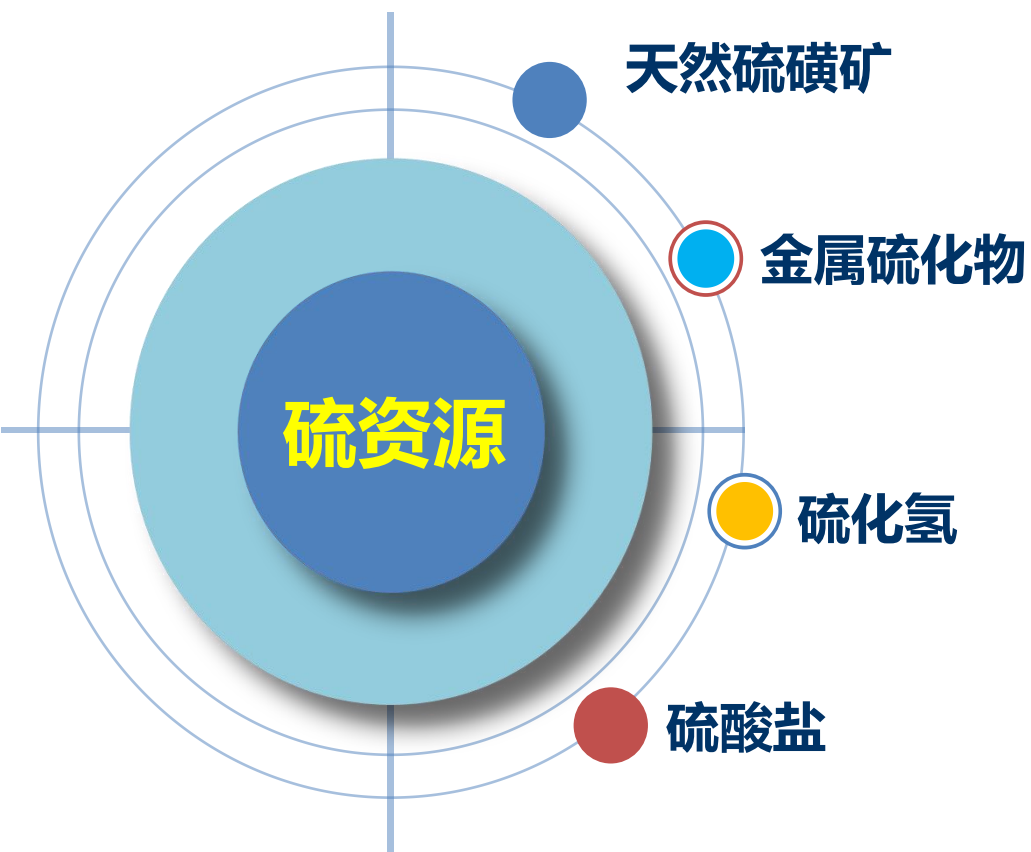
罗培强

报告内容

CONTENTS

- 01 / 中国硫资源特点
- 02 / 硫资源利用途径
- 03 / 硫酸生产现状
- 04 / 硫酸在磷化工中的应用
- 05 / 硫酸在钛白行业的应用
- 06 / 硫资源回收利用技术
- 07 / 展望

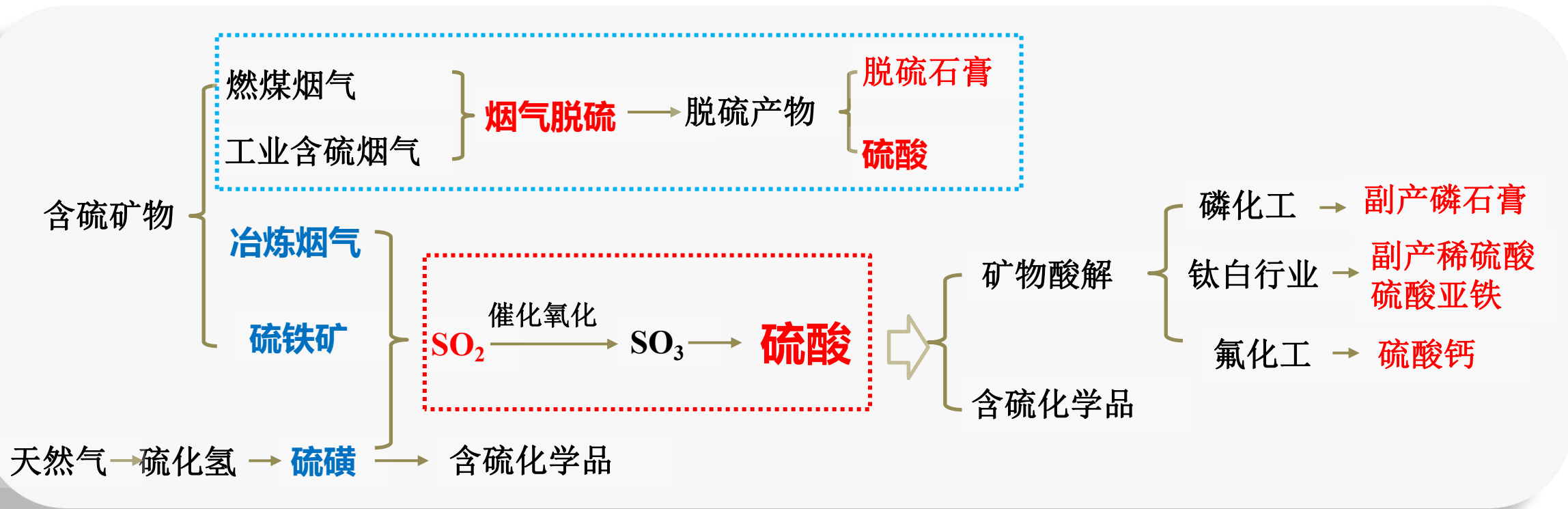
中国硫资源状况



中国硫资源特点

- 硫资源短缺
- 以硫铁矿为主，总储量约为63亿吨，品位低
- 天然硫磺短缺，回收硫磺产量不高
- 硫资源回收利用不足

0 2 硫资源利用用途

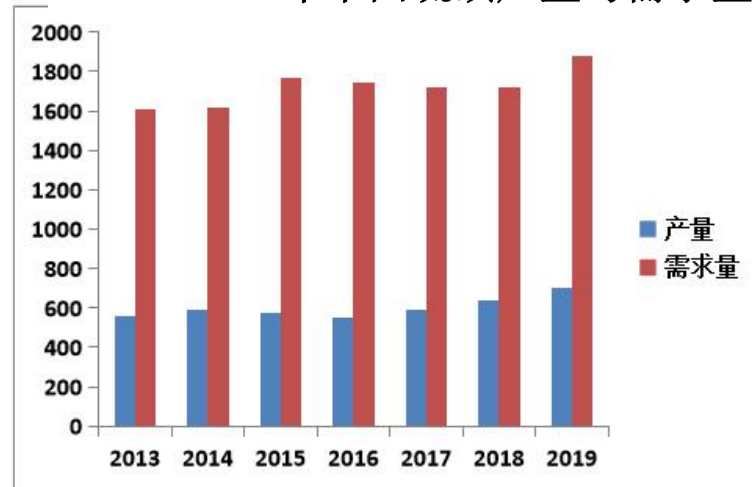


- **硫酸**是硫资源利用与循环途径中最基础、最重要的中间产品
- **硫酸钙**是硫酸下游产业链中占比最大的化学形态

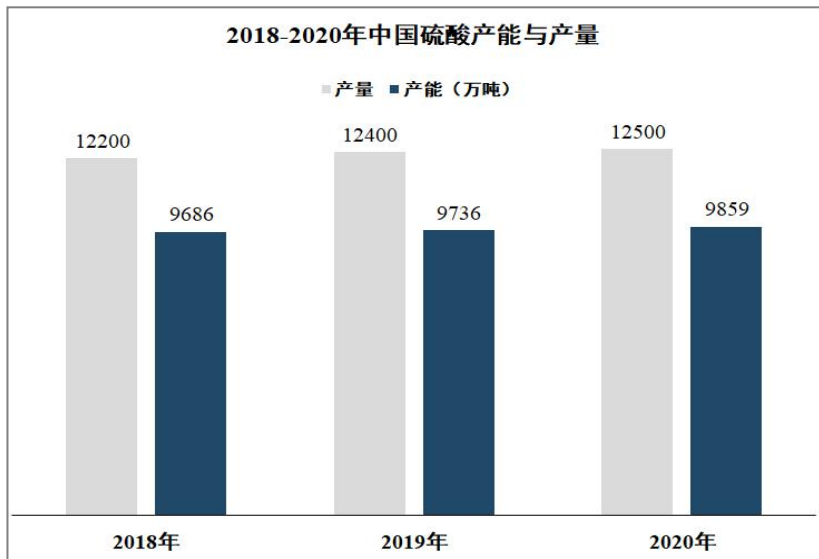
硫酸生产现状

- 中国大约45%硫酸产量为硫磺制酸
- 中国硫磺产量仅能满足国内硫磺需求量的40%，
60%以上的硫磺依赖于进口

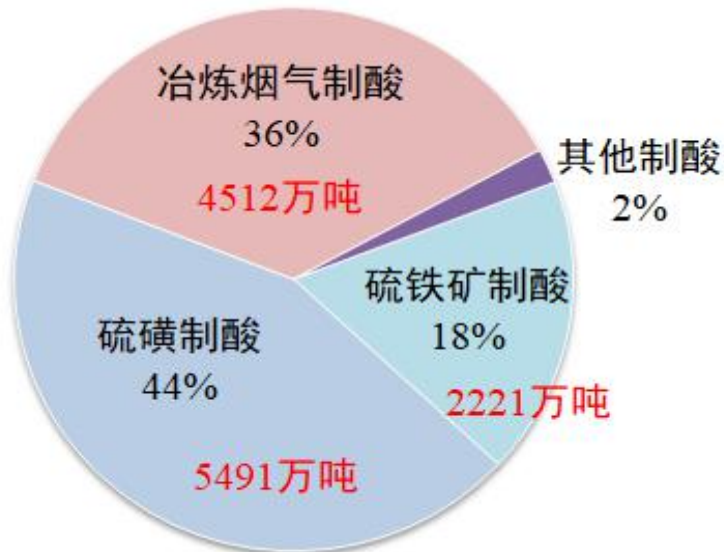
2013—2019年中国硫磺产量与需求量



2018-2020年中国硫酸产能与产量



2020年

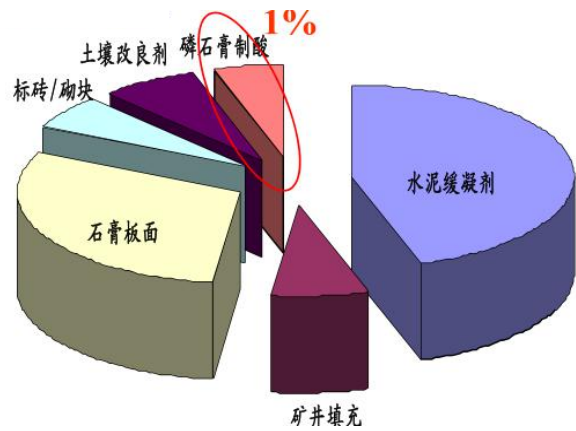


2013—2019年中国硫磺对外依存度



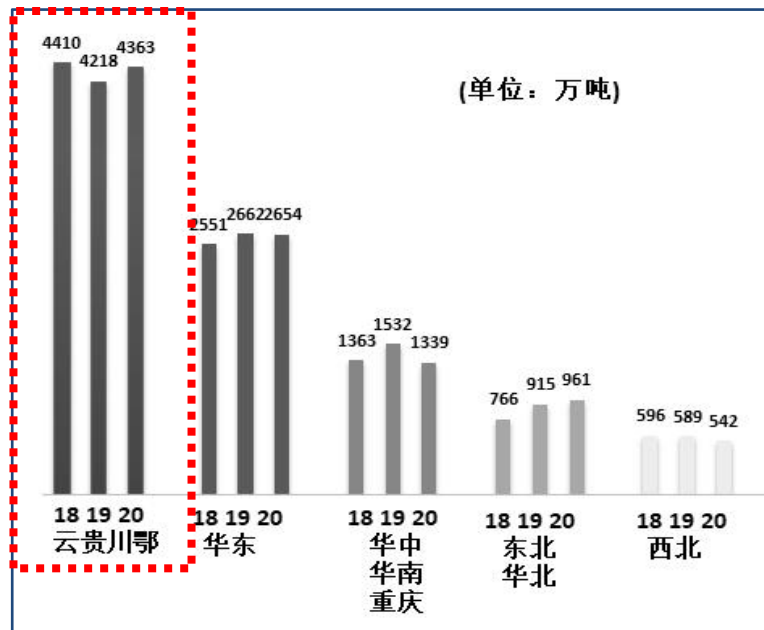
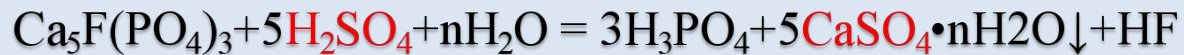
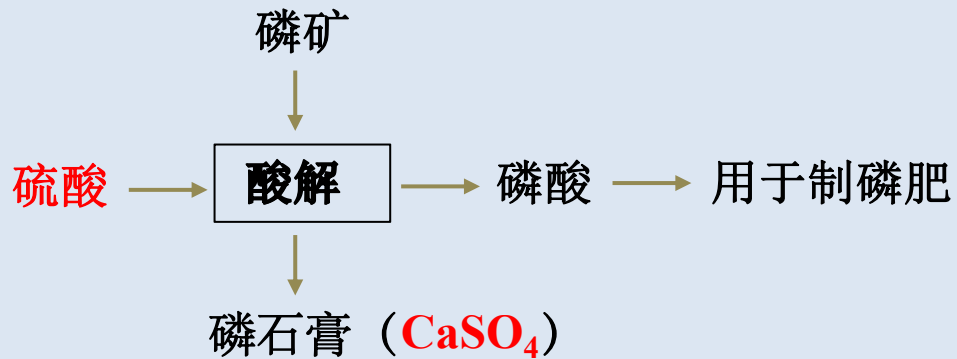
硫酸在磷化工行业的应用

- 50~60%工业硫酸应用于磷化工
- 生产1吨磷酸大约产生4~5吨磷石膏，中国每年大约产生7000万吨磷石膏
- 磷石膏杂质多，难以利用，目前主要用于建筑材料、水泥缓凝剂等，年利用率不足40%。
- 大量硫资源转化为工业固废磷石膏，硫资源未得到高效利用



磷石膏利用途径

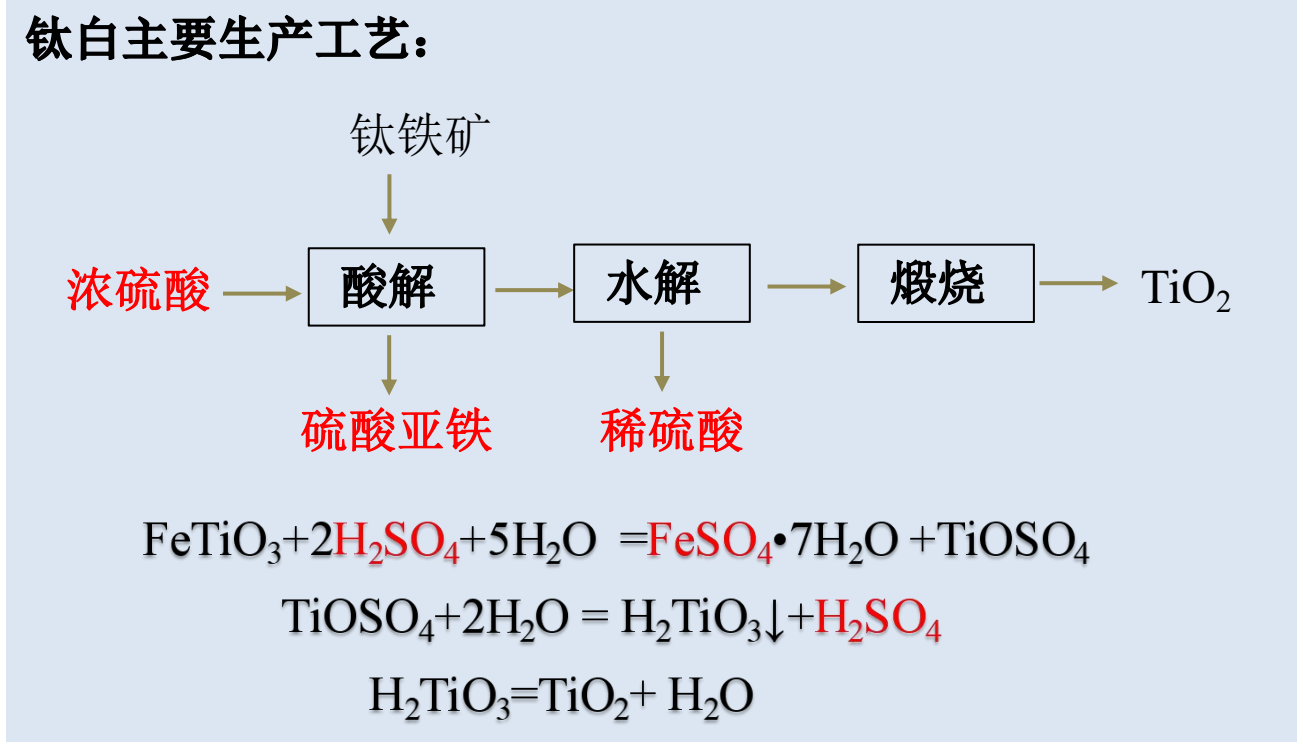
磷肥主要生产工艺:



2018—2020年中国硫酸产量及地区分布

0 5 硫酸在钛白行业的应用

- 钛白行业利用硫酸分解钛铁矿制备钛白粉，副产硫酸亚铁和稀硫酸
- 生产1吨TiO₂大约产生8~10吨稀硫酸（20%H₂SO₄）、4吨七水硫酸亚铁
- 副产硫酸亚铁和稀硫酸杂质多，难以处理和利用，硫资源综合利用率不高



硫资源回收利用技术

磷石膏分解制硫酸联产水泥技术

1 焦炭分解磷石膏

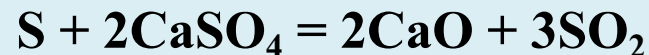


实现工业化，规模从1万~20万吨/年

主要问题：

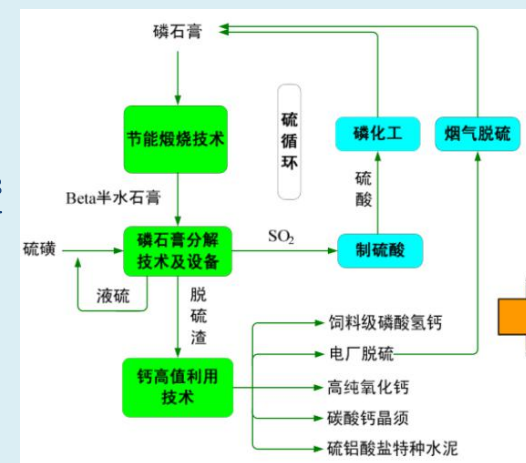
- ①能耗高：分解温度 > 1100°C
- ②SO₂浓度低：~7%
- ③磷石膏杂质高，操作难度大
- ④流程长，成本高，企业无经济效益

2 硫磺分解磷石膏：



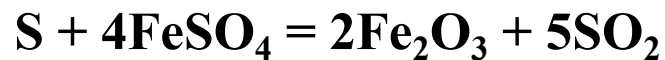
	焦炭还原磷石膏	硫磺还原磷石膏
处理的磷石膏量 万吨/年	100	100
气相组成(%) SO ₂	7.30	14.86
理论硫酸产量 万吨/年	49.54	82.58 (磷石膏转化49.54)
消耗标煤量 万吨/年	30.00	16.00
排放CO ₂ 量 万吨/年	99.00	52.80

- ①分解温度 < 1100°C
- ②SO₂浓度 > 12%，有利于制酸
- ③钙高值利用



硫资源回收利用技术

- 硫磺分解钛白副产硫酸亚铁回收铁、硫



四川大学中试项目

- 钛白废酸处理:

1 中和: 石灰中和转化为钛石膏 (硫酸钙)

2 回收硫酸: 蒸发浓缩、萃取、膜分离、冷却结晶, 其中蒸发浓缩是应用最为广泛的回收方法

蒸发浓缩回收硫酸:

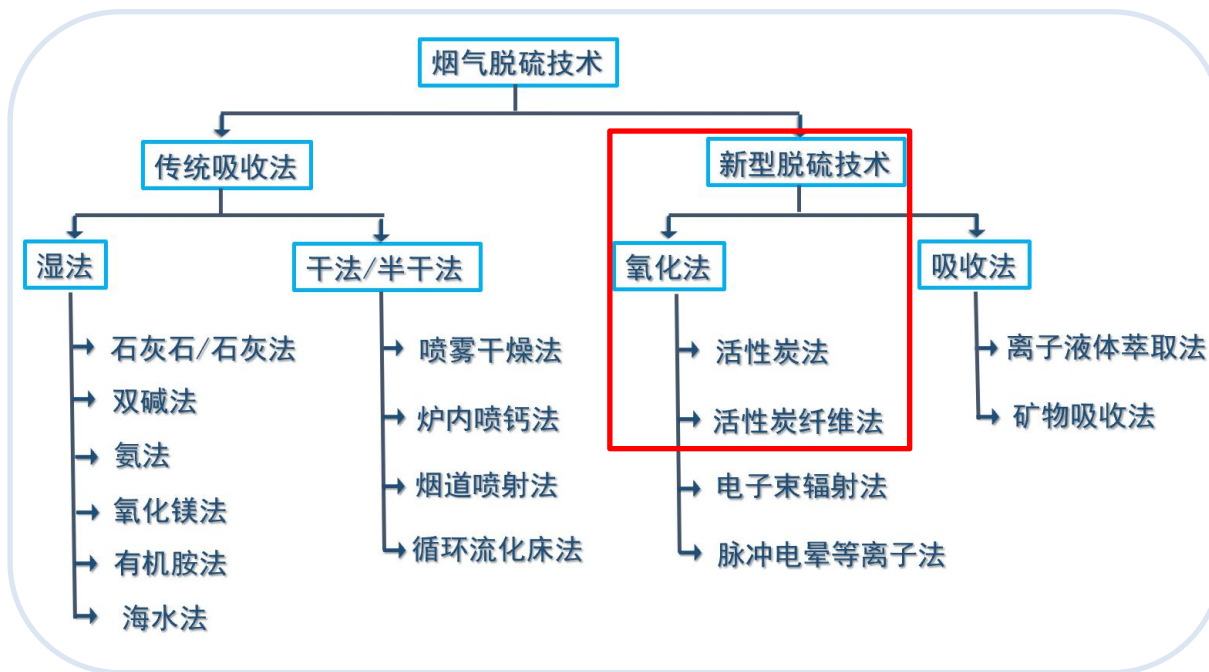
①稀酸腐蚀性强、蒸发浓缩所需温度高, 工艺设备要求高, 投资大

②能耗高

③浓缩过程中稀酸中杂质析出, 导致设备结垢堵塞

硫资源回收利用技术

- 中国烟气脱硫技术90%以上为石灰石/石灰法，脱硫产物主要为硫酸钙，每年大约消耗3000万吨石灰石，同时排放约1000万吨CO₂
- 炭基催化法烟气脱硫制硫酸技术：
 $2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2H_2SO_4$



2010~2019年我国二氧化硫排放量



四川大学新型炭基催化法烟气脱硫副产硫酸技术特点及其应用：

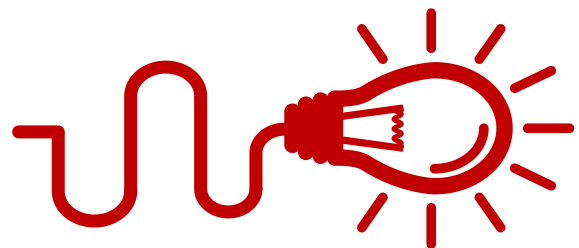
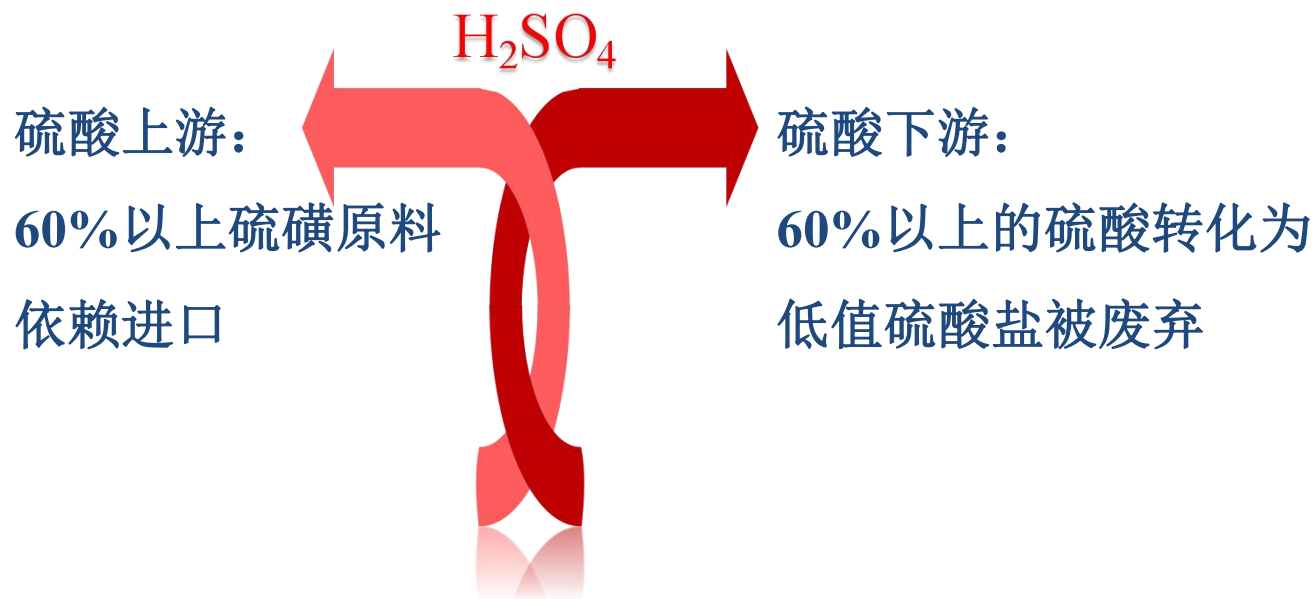
特点

- 1、高效
- 2、资源化
- 3、运行费用低
- 4、能同时脱除酸雾

应用

- 1、硫酸尾气脱硫
- 2、焦炉烟气脱硫

硫资源高效、高值循环利用



展望

促进硫资源高效循环利用



大宗硫酸盐固废回收硫技术开发



烟气脱硫回收硫技术开发



四川大學
SICHUAN UNIVERSITY

感谢聆听

四川大學