

# 化工行业废盐处理及资源化 利用思考

中国石油和化学工业联合会

中国化工环保协会

周献慧

2018年10月

# 目录

- ◆ 化工行业发展情况
- ◆ 行业副产工业盐产生及处置现状
- ◆ 对策建议
- ◆ 下一步重点工作

## 一、化工行业发展情况

根据国家统计局数据显示，截至2017年末，石油和化工行业规模以上企业29307家，累计主营业务收入**13.78万亿元**，比上年增长**15.7%**。利润总额达到**8462亿元**，同比增长**51.9%**。

2017年全行业进出口贸易总额**5833.7亿美元**，增长**22.1%**，其中出口1929.8亿美元，增幅12.9%；逆差1974.2亿美元，同比扩大45.1%。



◆ **传统产业的产能过剩局面有效遏制。** 2017年，炼油行业累计淘汰落后装置119套，合计淘汰落后产能8980万吨；合成氨产能减少165万吨，尿素退出280万吨；磷肥退出7.5万吨；电石转产、淘汰的产能达到350万吨；PVC退出28万吨，烧碱退出27万吨；涂料退出小企业约3000家。



◆ **战略性新兴产业的培育不断加快。**2017年，在化工产业收入的增幅中，合成材料占23.5%，基础化学原料占16.1%，专用化学品占12.4%。在收入贡献率中，合成材料占20.9%。基础化学原料、专用化学品分别占32%和21.7%。化工行业收入增长的83.4%来自上述三大领域。从生产企业来看，涌现出一批以万华化学、鲁西化工为代表的战略性新兴产业的领军企业。



## ◆ 化工园区集约发展成效显著。

截至2017年底，全国重点石化园区，或以石油和化工为主导产业的工业园区共有601家。其中，国家级（包括经济技术开发区、高新区）61家，省级315家，地市级225家。产值达千亿级的园区除已有的上海、大亚湾、宁波、南京四大园区外，又涌现出了齐鲁、东营等十余家，500亿以上的大型园区达42家，100亿—500亿的中型园区有155家。这些大型园区，不仅在经济总量上大幅提升，更是在发展质量上取得了跨越式的发展。它们普遍在配置资源、原料多元化，拉伸产业链，发展循环经济等方面取得了长足的进步，园区的土地利用率、产出回报率、劳动生产率都有了明显提升，集聚集约效应显著增强。



## ◆ 绿色发展水平有了全新跨越。

发布了化工行业绿色发展行动计划和废水治理、废气治理、固废处理处置、节能低碳、安全管理提升和化工园区绿色发展等六大专项行动计划，同时配合发改委和工信部起草了《石化产业绿色发展指导意见》，引起全行业高度重视。一大批节能减排和清洁生产技术被广泛应用，行业能效“领跑者”发布已涵盖17种化工产品、29个品种，绿色工厂、绿色产品的认定工作有了新的进展。石化行业责任关怀年度报告和路线图以及三年行动计划正式发布，对推进行业的供给侧结构性改革，引导行业健康、可持续发展具有重要意义。



## 节能减排取得积极进展

- 全行业万元工业增加值能耗累计下降**12.2%**
- **SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、COD、NH<sub>3</sub>-N**主要污染物排放量持续下降
- 固体废物综合利用率达**65%**
- 危险废物处置利用率达**97%**

## 突出环境问题得到遏制

- 聚氯乙烯行业低汞触媒应用率达到**100%**，汞使用量大幅度削减
- 历史遗留铬渣全部得到规范处置，铬盐清洁生产工艺达到**80%**以上
- 磷石膏综合利用率达到**33.3%**，副产工业盐、废酸等突出问题逐步解决

## 安全管理水平稳步提升

- **2016年**，化工危化品较大以上事故、死亡人数同比分别下降**25%、38%**
- 未发生重大事故，较大以上事故死亡人数首次降至**50人**以下
- 一大批大型企业和化工园区承诺实施责任关怀

## 技术支撑能力不断增强

- 催化加氢、低氮燃烧、烟气除尘脱硫脱硝等技术在炼油石化行业广泛应用
- 水煤浆加压气化、粉煤加压气化等先进煤气化技术得到快速推广
- 农药、染料及中间体高效催化、定向合成、加氢还原等清洁生产技术得到推广
- 水泥窑、煤气化等生产装置协同处置固体废物成为亮点

## 园区成为绿色发展载体

- 石化企业入园率达**51%**，产值占行业总产值的**56%**
- “一体化”发展理念成为石化园区开发建设的主要指导思想



## 二、化工行业副产工业盐产生及处置现状

化工行业副产工业盐主要涉及煤化工、农药、染料、环氧树脂、橡胶助剂、烟气脱硫等行业，全行业每年产生副产工业盐数百万吨，大量高浓度含盐有机废水或高含盐母液通过蒸发结晶产生的含有机物的副产工业盐没有出路，造成了较大的环境风险。



## ◆ 煤化工副产工业盐

“十一五”以来，我国现代煤化工技术创新和产业化均走在了世界前列，据我们统计，截至2017年底，我国煤制油产能达到921万吨/年，产量360万吨；煤（甲醇）制烯烃产能达到1242万吨/年，产量530万吨；煤制乙二醇产能达到270万吨/年，产量70万吨；煤制天然气产能达到51亿立方米/年，产量26亿立方米。

据不完全统计，现代煤化工行业投产项目如果满负荷运行一年的副产工业盐排放量约为60-70万吨。

## ◆ 农药副产工业盐

据统计，涉及副产工业盐的农药品种约有40多个品种，总产量占农药总产量的80%以上。其中，农药大宗品种如草甘膦、2,4-D、吡虫啉、毒死蜱和多菌灵及其中间产物等都涉及农药副产工业盐问题。据初步统计，每年农药行业副产工业盐产生量在60万吨以上。



## ◆ 染料副产工业盐

我国近几年染料年产量近100万吨，其中采用硫酸法工艺合成的占50%左右，据估算，若将采用硫酸法工艺合成染料的母液废水经处理制备副产硫酸铵，年产硫酸铵高达20万吨。



## ◆ 环氧树脂副产工业盐

我国环氧树脂年产量近160万吨，据估算产生含盐废水200多万吨，若全部回收将产生副产工业盐20多万吨。



## ◆ 副产工业盐处理

- 蒸发结晶，将高浓盐水转化为固态的结晶盐。
- 混盐通过分步结晶的方式分离出氯化钠、硫酸钠。
- 焚烧精制



## ◆ 副产工业盐利用

1. 进离子膜碱装置作为原料盐（聚碳、MDI等）；
2. 隔膜碱装置处理环氧树脂含盐废水；
3. 纯碱生产作为原料盐；
4. 盐业部门统一销售；
5. 副产工业盐集中处置装置为氯碱装置配套；
6. 融雪剂、水泥助磨剂、印染助剂等。

## ◆ 问题与障碍

### 1、副产工业盐成分复杂，环境安全风险高

副产工业盐主要来源于化工生产过程的废液。如果仅仅采用蒸发结晶等方式回收副产工业盐，蒸发回收得到的副产工业盐必将含有微量有毒有害物质，如果利用处置不当会给周边环境带来较大的环境安全风险。

## 2、缺乏经济有效的利用处置途径，副产工业盐大量堆存

化工副产工业盐成分复杂，多为含有NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、KCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>等一种或多种无机盐的混盐，且含有一些有毒有害有机物，往往需要进行多道无害化处理工序，处置成本相对较高。

副产工业盐可利用的经济价值低、海盐产品的低价格进一步限制了农药副产工业盐的利用处置。例如，蒸发结晶-焚烧处理副产工业盐，成本高达 2000 元/吨以上，而海盐产品市场价格才 200-300 元/吨左右。

### **3、法规体系不完善，缺乏配套标准规范**

副产工业盐来源于化工生产过程母液，其中往往含有微量有毒有害物质，显然不能执行国家工业盐产品标准，但目前缺乏相关针对特征污染物控制的产品标准，加之副产工业盐鉴别渠道不畅，企业找不到好的渠道解决副产工业盐危险废物的鉴别属性问题，一些企业花费高昂代价采用结晶-高温熔融技术无害化处置后的副产工业盐（经检测其中的有机物残留几乎检不出，氯化钠盐浓度高达 99.9%以上），不少地方监管部门出于规避监管风险考虑，仍然只能按照危险废物进行管理，影响企业回收处置副产工业盐的积极性。

## 4、副产工业盐利用处置技术研究基础薄弱

副产工业盐的利用必须根据副产工业盐的来源不同，副产工业盐中含有的有毒有害物质种类及含量不同确定合理的利用处置方法。副产工业盐长期以来缺乏经济合理的利用处置方式。焚烧法作为副产工业盐无害化处理最彻底的一种方式，但装备良莠不齐、水平不高、运行费用高昂，同时还存在着设备腐蚀、结垢等问题；离子膜法氯碱装置是消纳副产工业盐的最佳途径，但对原料盐杂质含量和盐的品质要求较高，需要对副产工业盐净化开展进一步研究示范；隔膜法氯碱装置对盐的品质要求较低，但已经列入产业政策淘汰范围。

## 三、对策建议

### ◆ 加强顶层设计，从源头降低副产工业盐环境风险

副产工业盐品质较差，其中含有微量有机污染物，存在着较大的环境风险，为此应**首先采取技术措施对废母液进行“去毒”**，通过改进生产工艺，提高产品收率、预处理等措施，大幅度削减废母液中的有毒有害物质含量，从源头降低副产工业盐的环境风险，为后续利用处置打下基础。



## ◆ 完善法规标准，推进副产工业盐资源化利用

目前，我国缺乏副产工业盐利用处置的相关**技术规范**，以及处理后的精制**工业盐产品标准**。建议优先制定副产工业盐焚烧处置技术规范，规定焚烧过程的装备要求、技术路线、污染防治以及焚烧后盐的**有害物质控制**要求。同时，根据处理后精制盐的资源化利用途径，开展环境风险评估，制定处理后精制工业盐的产品标准，根据副产工业盐的来源及所含杂质明确处理后产品中**有毒有害物质含量限值**。

**氯碱行业**是工业盐使用用户，每年的用盐量在几千万吨规模。建议大力推进离子膜法烧碱和隔膜法烧碱处理农药副产工业盐工业化应用试点示范，并将隔膜法烧碱装置认定为副产工业盐资源化利用处置装备。

## ◆ 创新监管措施，促进副产工业盐专业化利用处置

副产工业盐不同于一般的危险废物，采取焚烧方式处置无法实现有效减量化，填埋方式处置在占用宝贵填埋资源的同时还存在着安全环境隐患。

为更好地解决副产工业盐问题，建议以园区为单位，鼓励企业建设农药副产工业盐资源化处置利用中心，对副产工业盐进行统一的无害化处置和资源化利用，实现副产工业盐利用处置的专业化和规模化。尤其是在江苏、山东、浙江等农药企业较为集中的地区，根据化工企业数量、分布，副产工业盐产生及处理处置情况进行集中布点，对园区乃至周边区域的副产工业盐统一规划、集中处理。鼓励氯碱企业利用现有离子膜法和隔膜法氯碱装置处理其他企业产生的副产工业盐，促进副产工业盐有效资源化利用。

## ◆ 整合资源，发展产学研用平台

对副产工业盐资源化利用给予政策支持，制定发布副产工业盐利用处置的**先进技术和产品名录**，推动开展副产工业盐循环利用技术**应用示范**，加快推进副产工业盐资源化利用技术的工艺成熟和技术进步。鼓励研发并应用示范能低成本有效去除废母液中有机污染物的技术，开发高效、低能耗的副产**工业盐焚烧装备**。

加强**科技攻关**力度，将副产工业盐资源化利用作为重大科技攻关项目，鼓励高校和科研院所开展产学研协同攻关。针对不同副产工业盐特性，联合高校、科研院所和企业等开展协同创新，突破副产工业盐资源化利用中的技术瓶颈，加快科技进步，促进行业转型升级。

## ◆ 借鉴国外经验，探索推进高盐废水排海

在现有技术经济条件下，要使副产工业盐全部实现资源化利用，并不具备经济可行性。单一类型副产工业盐资源化利用难度相对较小，但实现含有两种以上盐类的**混盐分离**和资源化利用则技术难度大、经济成本很高。

建议参考美国、欧洲、日本等发达国家和地区的做法，在一些地理水文条件较好的沿海地区，利用海洋的大容量和自净能力，对无害化预处理后的**混盐**实施排海工程。例如，在江苏沿海化工园区开展无害化处理后混合副产工业盐**排海示范**，园区企业混盐先集中收集，采用焚烧法或氧化法等对混盐中的有毒有害物质进行彻底的破坏处理，并严格控制副产工业盐中的污染物指标（如重金属、TOC、综合毒性等指标），之后再经由园区废水排放管网集中统一排放。

## 四、下一步重点工作

**工作思路：**以严格的技术规范和产品标准实现副产工业盐的无害化和资源化。

**实施原则：**以先进可行的技术措施保证副产工业盐的无害化，以最佳可行技术保证副产工业盐综合利用过程的污染最小化，以完善的标准体系保障副产工业盐的资源化。