

LCA 数据库专题竞赛

参赛报告

参赛小组信息：

LCA 数据集名称：曼海姆法制硫酸钾肥的 LCA 数据集

小组成员：杨 佳 吕梓秦 程嘉莉 王 琳 张祎旋

指导老师：陈源泉

大学/学院：中国农业大学

一、 技术代表性分类和目标代表性定义

钾肥是以钾元素为主要养分的肥料，植物体内的含钾量一般占干物质重的 0.2%~4.1%，仅次于氮。钾在植物生长发育过程中发挥着重要的作用，参与 60 种以上酶系统的活化，光合作用，同化产物的运输，碳水化合物的代谢和蛋白质的合成等过程。

本小组选择作物生产中的钾肥为 LCA 研究的目标产品。

通过查阅资料，对“钾肥 LCA”的技术代表性进行了分类分析，并最终明确定义了本研究的目标代表性。

1、钾肥产品的技术代表性分类分析

(1) 技术代表性的基本分类与单元过程划分

表 1 钾肥的技术代表性基本分类与单元过程划分

分类方法	分类结果与解释
1、按肥料有效成分分类	主要钾肥品种有： 氯化钾、硫酸钾、磷酸二氢钾、钾石盐、钾镁盐、光卤石、硝酸钾、窑灰钾肥。 本表以下分类基于大田生产中实际应用的硫酸钾肥
2、按基本工艺技术分类	硫酸钾生产方法很多，但能形成规模效益的最终可以归纳为两大类： - 一是利用卤盐或矿石进行提取，该法生产比重在不断下降； - 另一种方法是以氯化钾（KCl）为基本原料，采用多种方法转化而来。世界生产的硫酸钾中 70%由转化法生产。 本表以下分类均基于转化法工艺技术

3、按转化方法分类	转化法又可分曼海姆法、硫酸盐复分解法、缩置法等。 本表以下分类均基于曼海姆法
4、在数据调查范围中划分单元过程	硫酸钾肥料生产企业生产通常从矿石开采开始到硫酸钾肥料装袋出厂为止。 从各种资料中分生产过程的数据可得性考虑，LCA 模型中可以划分 4 个单元过程： 盐矿开采、氯化钾制备、转化、氯化氢气体回收。

(2) 单元过程的技术代表性细分

表 2 曼海姆法生产钾肥单元过程的技术代表性细分

单元过程 技术 代表性细分	盐矿开采	氯化钾制备	转化	氯化氢气体回收
(1) 产品规格型号	缺乏资料/未区分	缺乏资料/未区分	硫酸钾肥成品包装： 40%颗粒 1000kg/袋、50kg/袋、40kg/袋、25kg/袋 50%粉状 50kg/袋	- 生产 31% ~ 35% 的盐酸 - 生产氯磺酸 - 生产二氯乙烷
(2) 原辅料类型	- 富钾卤水 - 沉积矿床	主要是沉积矿床中的钾石盐	氯化钾粒粉质量比： 2: 1 2: 1.5 2: 2	氯化氢尾气，未区分
(3) 能耗类型	缺乏资料/未区分	缺乏资料/未区分	- 重油 - 气体燃料	缺乏资料/未区分
(4) 工艺设备类型	- 固体矿开采 - 地下卤水开采 - 现代盐湖开采	两种溶解结晶法： - 全溶法 - 半溶法 设备： - 螺旋溶解器 - 真空结晶器	曼海姆炉	- 盐酸尾气吸收塔 - 氯磺酸合成塔 - 乙烯氧化法
(5) 生产规模类型	- 人工开采 - 机械化开采	缺乏资料/未区分	缺乏资料/未区分	缺乏资料/未区分
(6) 辅助工艺设备类型	运输	缺乏资料/未区分	缺乏资料/未区分	缺乏资料/未区分

2、目标代表性定义

(1) 选定技术代表性

从资料调研中知道，硫酸钾生产方法很多，但能形成规模效益的最终可以归纳为两大类：一是利用卤盐或矿石进行提取，该法生产比重在不断下降；另一种方法是以氯化钾为基本原料，采用多种方法转化而来。该法又可分曼海姆法、硫酸盐复分解法、缔置法等，其中曼海姆法产量约占世界产量的 46%，硫酸盐复分解法及缔置法占 40%左右，而矿石及卤盐提取占 13%左右，其它方法占制取仅为 1%左右。目前国内大多数企业均采用曼海姆法，该法提供的硫酸钾占 50%以上。因此曼海姆法是硫酸钾肥 LCA 数据集开发的首选基本技术代表。

在曼海姆法中所需的原材料氯化钾主要来源于钾石盐矿，一种氯化物型矿床，并且是已知钾盐矿中最主要的类型。目前已开采利用的钾盐矿床多为钾石盐矿。而根据我国的钾盐矿划分情况来看，我国钾盐矿以现代盐湖钾盐矿为主，另有少量古代沉积矿床、地下卤水钾盐矿。

通过钾石盐制备氯化钾主要采用溶解结晶的方法，其中包括半溶法和全溶法，目前工业生产中两种方法均有。

在利用曼海姆法转化制硫酸钾的过程中，以重油为燃料加热曼海姆炉使得硫酸和氯化钾反应。曼海姆炉的性能是该工艺的技术关键，它的结构、尺寸、驱动系统及操作运转情况直接影响产品质量、物料及产量，但因缺乏资料没有细致区分。

曼海姆法生产硫酸钾过程中将产生大量副产物盐酸，若直接排放会造成严重的工业污染（国家排放标准为 150 mg/m^3 ）。因此生产企业必须要有尾气处理环节，所以在单元过程划分中也考虑了尾气回收环节。根据副产物种类不同，其生产环节的投入和排放不同，会对 LCA 结果产生影响。青上化工是目前国内装置能力最大的曼海姆硫酸钾企业，他们处理氯化氢尾气的方法是通过吸收塔用水吸收氯化氢气体生产 31%~35%的盐酸，因此把这种尾气处理方式作为本数据集的代表性技术。

综上，以为氯化钾为主要原料、以重油为主要能源、采用曼海姆法生产的硫酸钾肥料，占到中国市场份额 50%以上，代表了多数硫酸钾肥的生产过程，在 LCA 研究中具有一定的代表性。

除上述基本技术代表性外，氯化钾粒粉质量比也是影响 LCA 结果的因素（颗粒状氯化钾与硫酸的反应配比，要求硫酸使用量要大于理论硫酸用量。这样在反应炉内会形成酸区，腐蚀金属件并且造成粘耙齿现象。而粉末状氯化钾与硫酸反应配比只须理论用酸即可，但这样生产出来的硫酸钾中氧化钾含量较低，产品优级品率达不到 100%。），需要细分。

考虑到生产不同包装规格的硫酸钾肥料也可能对 LCA 结果有所影响，在此也进行了总结，如表 3。通过统计，市场上的硫酸钾肥料销售规格主要为 K₂O 含量 40%颗粒型，50kg/袋的包装。

表 3 硫酸钾肥料规格分类表

形态	规格	特性	标准	企业统计数量
40%颗粒	1000kg/袋	曼海姆工艺	GB20406-2006	1
40%颗粒	50kg/袋	曼海姆工艺	GB20406-2006	32
40%颗粒	40kg/袋	曼海姆工艺	GB20406-2006	2
40%颗粒	25kg/袋	曼海姆工艺	GB20406-2006	4
50%粉状	50kg/袋	曼海姆工艺	GB20406-2006	2

说明：数据来源“中国化肥网”，共统计 41 种在售硫酸钾化肥，产地涉及 17 省份，较为完整有代表性。

(2) 选定目标代表性：

本 LCA 研究的目标代表性定义为：以氯化钾为主要原料、以重油为主要能源、采用曼海姆法曼海姆炉生产的硫酸钾肥料，各种规格包装见表 3。数据应代表中国 2013 年行业（技术）平均水平。

二、 LCA 数据集文档

数据集名称：硫酸钾肥（40%颗粒型）-曼海姆法-中国-2013

1、系统功能与系统边界

系统功能与基准流：硫酸钾生产，1 吨

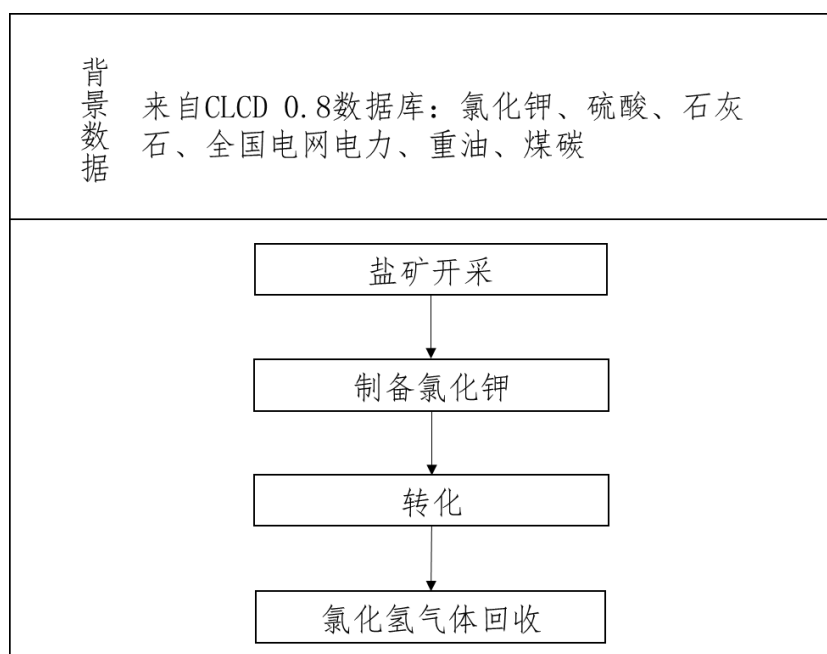
LCA 研究类型：行业 LCA-代表市场或技术平均水平

产地：中国

基准年：2013 年

系统边界：从主要资源钾石盐矿开采到硫酸钾出厂为止

- **实景过程**：划分为盐矿开采、氯化钾制备、转化、氯化氢气体回收四个单元过程。
- **背景过程**：采用背景数据库（CLCD 0.8），追溯了硫酸钾生产过程中所需原料和能源的上游生产过程。



2、实景过程数据代表性

产品种类与规格：硫酸钾肥（40%颗粒型）

主要技术代表性：曼海姆法、常规原料（氯化钾、硫酸）、常规能耗（煤炭、电力、重油）。

表 4 硫酸钾肥料生产实景过程表

单元过程	工艺设备与规模	主要消耗	主要排放
盐矿开采	露天开采	缺乏资料	缺乏资料
制备氯化钾	钾石盐溶解结晶法	缺乏资料	缺乏资料
转化	曼海姆法	氯化钾、硫酸、石粉、冷却水、电力、重油、煤	二氧化硫、硫酸雾、颗粒物、CO ₂ 、NO _x
氯化氢气体回收	直接用水吸收	缺乏资料	缺乏资料

主要数据来源：化肥生产核心技术、工艺流程与质量检测标准实施手册、钾盐矿开采方式及研究进展、曼海姆法生产硫酸钾概述、硫酸工业污染物排放标准（GB26132-2010）、企业生产数据。（最后附参考文献）

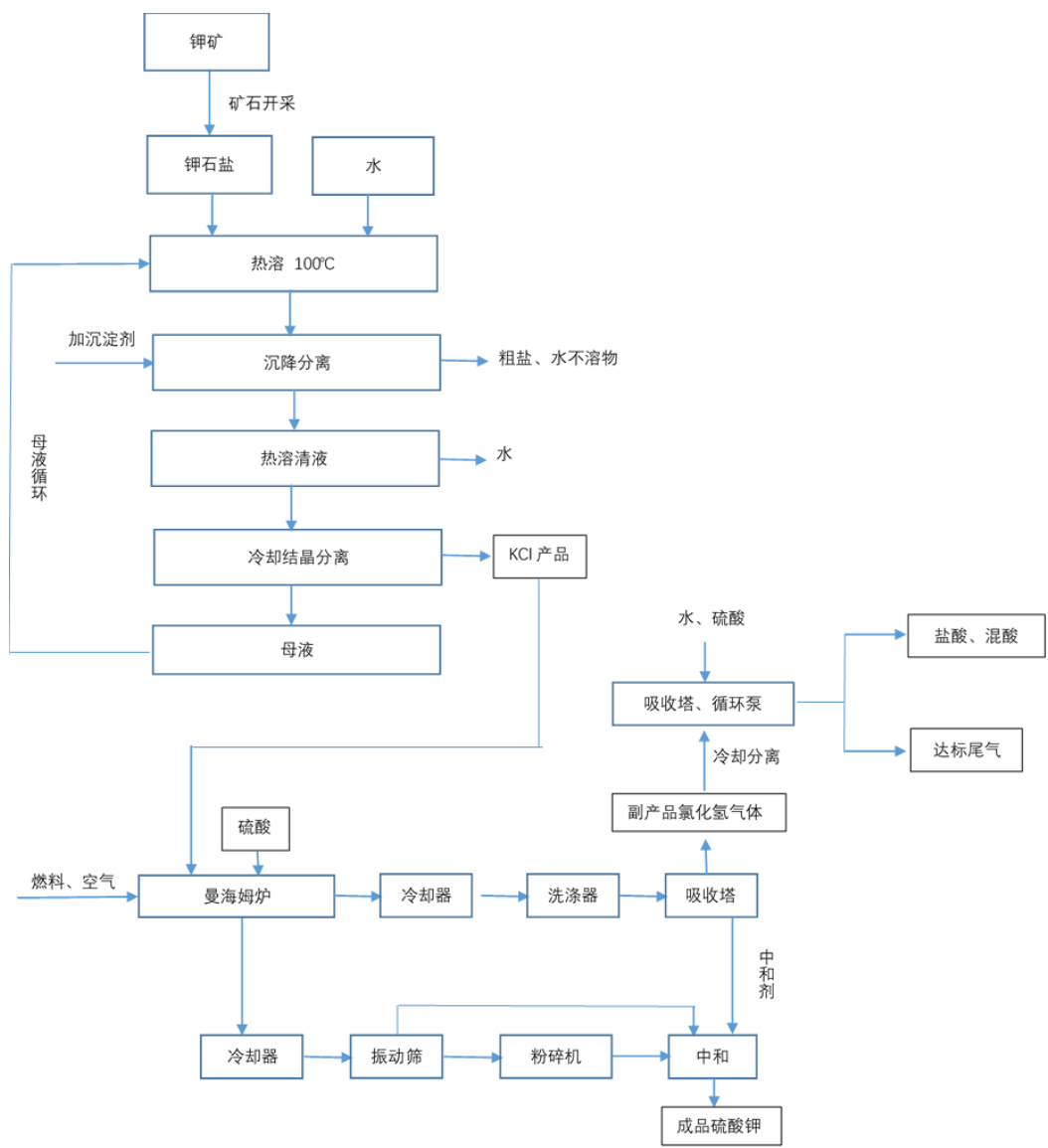


图 1 实景过程工艺流程图

3、建模方法

副产品：盐酸，氯化氢尾气吸收后制得。氯化氢气体，冷却后经硫酸洗涤塔后气液分离，液体形成盐酸及混酸，气体与水经吸收塔、循环泵形成稀盐酸，剩余尾气达标后排放。

再生循环：无再生原料消耗，无废弃再生过程。

取舍规则：由于资料限制，舍去无法取得信息的原料（尽管有比较主要的原料）。

缺失过程：钾石盐矿开采、制备氯化钾、氯化氢尾气回收过程的能耗、投入以及污染物排放因无法查阅到相关资料，没有在模型中体现。

背景过程数据库：主要原料均采用 CLCD 0.8。

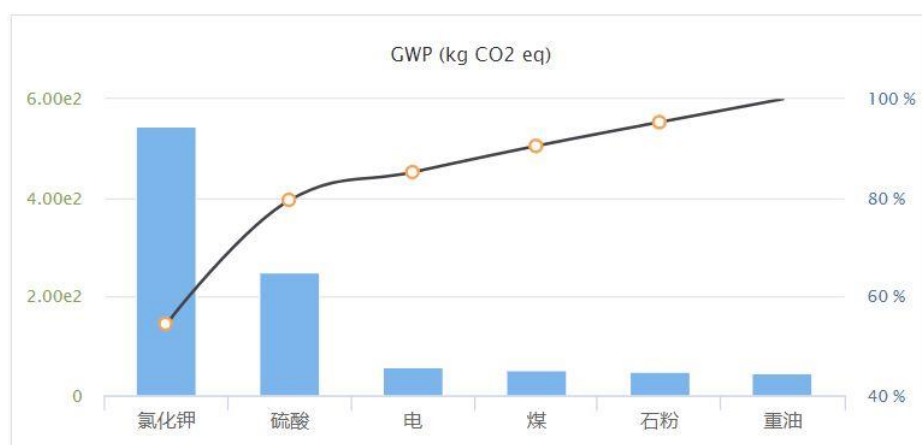
软件工具：采用亿科 eFootprint 系统，在线完成全部 LCA 工作，包括建模、计算分析、数据质量评估。

4、LCA 结果分析

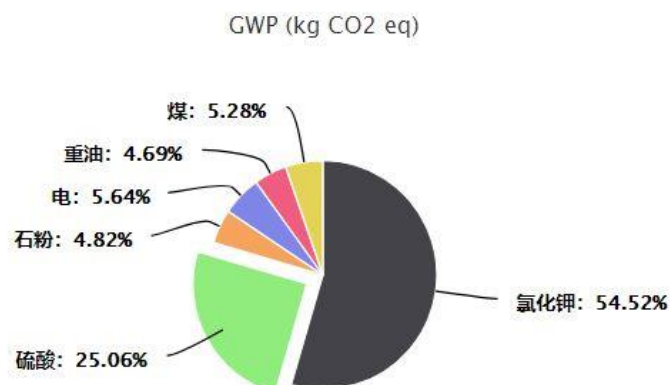
- **过程累积贡献分析：**由于仅有转化过程的数据，仅以转化过程的 GWP（全球暖化/碳足迹）、WU（水资源消耗）、EP（水体富营养化）三个指标为例。由结果可见，由氯化钾生产造成的全球变暖、水体富营养化潜势最高，消耗的水资源最多。

过程名称	GWP (kg CO2 eq)	WU (kg)	EP (kg PO43-eq)
硫酸钾的生产	1.00e3	1.27e4	1.00e0
直接贡献	0	0	0
转化过程	1.00e3	1.27e4	1.00e0
直接贡献	0	0	0
氯化钾	5.46e2	7.28e3	8.01e-1
硫酸	2.51e2	3.49e3	1.12e-1
石粉	4.82e1	2.69e2	1.05e-2
电	5.64e1	1.87e2	1.94e-2
重油	4.69e1	5.51e2	1.02e-2
煤	2.9e1	1.66e2	1.80e-2

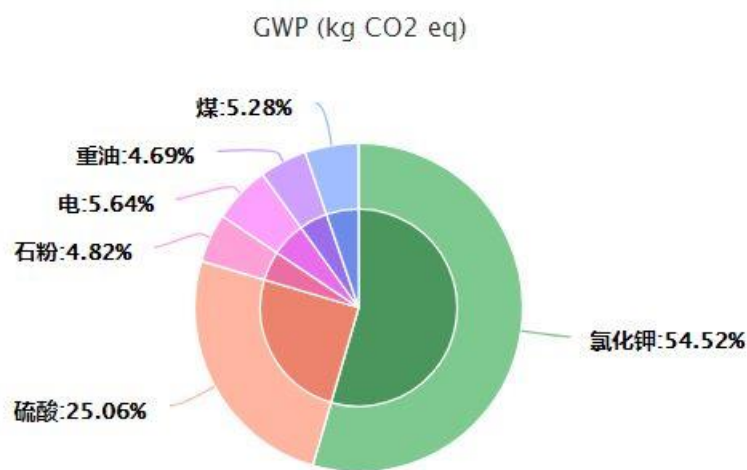
- **单个过程的贡献分析：**以曼海姆法制备硫酸钾过程带来的全球暖化指标的 Pareto 图、饼图和双饼图。



Pareto 图



饼图



双饼图

- **清单数据灵敏度分析：**实景过程的各项消耗与排放对 LCA 结果（下图以全球暖化/碳足迹为例）的贡献率（即灵敏度），由此排序可以识别重要的消耗排放。在硫酸钾制备过程中，氯化钾和硫酸的生产过程是重要的碳排放来源。

过程名称	清单名称	上游数据类型	GWP (kg CO ₂ eq) ^
硫酸钾的生产	转化过程	实景UP	100.00%
转化过程	氯化钾	背景AP	54.52%
转化过程	硫酸	背景AP	25.06%
转化过程	电	背景AP	5.64%
转化过程	煤	背景AP	5.28%
转化过程	石粉	背景AP	4.82%
转化过程	重油	背景AP	4.69%
转化过程	冷却水 [资源]	自然资源	0%

5、CLCD 数据质量评估

- **识别重要数据：**通过 eFootprint 计算可以看出在硫酸钾生产过程中各项原料或能源的消耗或排放对各项 LCA 指标的灵敏度。

过程名称	清单名称	最大灵敏度
硫酸钾的生产	转化过程	RI (kg PM2.5 eq):100.00%
转化过程	硫酸	AP (kg SO2 eq):80.34%
转化过程	氯化钾	EP (kg PO43-eq):80.05%
转化过程	煤	PED (MJ):27.91%
转化过程	重油	ODP (kg CFC-11 eq):24.28%
转化过程	电	RI (kg PM2.5 eq):6.36%
转化过程	石粉	GWP (kg CO2 eq):4.82%

- **LCA 结果的不确定度**

过程名称: 转化过程; 清单名称: 硫酸; 数量单位: 570(kg)

清单数据资料不确定度评估

☐ 关 清单数据基础不确定度 (自定义): %

评估项	实景过程目标代表性	清单数据实际代表性	不确定度(±)
* 主要数据来源	代表行业平均数据	行业普查/统计年... ▾	5.00%
* 样本代表性	代表行业平均数据	行业统计(产能 > ... ▾	5.00%
* 时间代表性	2013	2010	5.00%
* 地理代表性	中国	中国 ▾	0%
* 技术代表性	过程名称:转...	工艺设备或主要... ▾	10.00%

背景数据匹配不确定度评估

评估项	清单数据目标代表性	背景过程实际代表性	不确定度(±)
*主要数据来源	代表行业平均数据	代表行业平均数据	0%
*时间代表性	2013	2013	0%
*地理代表性	中国 ▾	中国	0%
*种类规格代表性	消耗清单:疏...	消耗与原料的种... ▾	0%

评估

清单数据评估结果:± 13.23%

过程名称: 转化过程; 清单名称: 氯化钾; 数量单位: 860(kg)

清单数据资料不确定度评估

☐ 关 清单数据基础不确定度 (自定义): %

评估项	实景过程目标代表性	清单数据实际代表性	不确定度(±)
* 主要数据来源	代表行业平均数据	企业生产统计或... ▾	15.00%
* 样本代表性	代表行业平均数据	行业统计(产能 > ... ▾	0%
* 时间代表性	2013	2010	5.00%
* 地理代表性	中国	中国 ▾	0%
* 技术代表性	过程名称:转...	工艺设备、主要... ▾	0%

背景数据匹配不确定度评估

评估项	清单数据目标代表性	背景过程实际代表性	不确定度(±)
*主要数据来源	代表行业平均数据	代表行业平均数据	5.00%
*时间代表性	2013	2013	0%
*地理代表性	中国 ▾	中国	0%
*种类规格代表性	消耗清单:氢...	消耗与原料的种... ▾	0%

评估

清单数据评估结果:± 16.58%

两个主要原料（左：硫酸，右：氯化钾）的不确定性评估

过程名称: 硫酸钾的生产; 清单名称: 转化过程; 数量单位: 1(Item(s))

清单数据资料不确定度评估

关

清单数据基础不确定度 (自定义): ± %

评估项	实景过程目标代表性	清单数据实际代表性	不确定度(±)
* 主要数据来源	代表行业平均数据	企业生产统计或... ▾	15.00%
* 样本代表性	代表行业平均数据	行业统计(产能 > ... ▾	0%
* 时间代表性	2013	2013	0%
* 地理代表性	中国	中国 ▾	0%
* 技术代表性	过程名称: 硫酸钾的生产	工艺设备、主要... ▾	5.00%

评估

清单数据评估结果: ±15.81%

清单不确定性评估

最终得到每项 LCA 指标结果的不确定度，如下图：

指标名称	缩写(单位)	LCA结果	结果不确定度	上下限范围(95%置信区间)
气候变化	GWP(kg CO2 eq)	1.00e3	±9.41%	[9.07e2 , 1.10e3]
初级能源消耗	PED(MJ)	2.26e4	±10.45%	[2.02e4 , 2.49e4]
非生物资源消耗潜值	ADP(kg Sb eq)	5.74e-2	±13.12%	[4.99e-2 , 6.50e-2]
水资源消耗	WU(kg)	1.27e4	±12.21%	[1.12e4 , 1.43e4]
酸化	AP(kg SO2 eq)	1.51e1	±11.62%	[1.33e1 , 1.68e1]
富营养化潜值	EP(kg PO43-eq)	1.00e0	±12.93%	[8.71e-1 , 1.13e0]
可吸入无机物	RI(kg PM2.5 eq)	1.36e0	±9.03%	[1.24e0 , 1.49e0]
臭氧层消耗	ODP(kg CFC-11 eq)	9.52e-5	±13.89%	[8.20e-5 , 1.08e-4]
光化学臭氧合成	POFP(kg NMVOC eq)	3.23e0	±9.47%	[2.92e0 , 3.53e0]

各项 LCA 指标结果的不确定度



各项 LCA 指标结果不确定度柱形图

6、数据集适用范围

- 中国市场 50% (2013 年) 的硫酸钾肥都是采用曼海姆转化法生产的, 因此多数情况下农业生产中使用的硫酸钾肥可参考本数据集所建立的 LCA 模型。
- 在确定单元过程后、实际搜集各单元过程中的能耗数据时, 发现相比较氮肥和磷肥生产过程, 国内钾肥生产的生命周期清单数据比较缺乏, 我们没有搜集到钾盐矿开采、氯化钾制备过程和氯化氢尾气吸收过程的相关数据, 因此在数据集中只包括了曼海姆法生产硫酸钾这一转化单元过程的投入和能源消耗带来的环境污染。所以在下一阶段, 这些将是继续研究的目标。
- 除了以硫酸钾作为有效成分的钾肥, 还有氯化钾、磷酸二氢钾其他类型的钾肥、其生产过程、制备工艺与硫酸钾有所不同, 需要另行开展 LCA 研究。
- 事实上, 这个数据集最终结果并不是完整的从盐矿开采到产品出厂, 我们只是完成了曼海姆法生产硫酸这一个过程的 LCA 核算。很难说完整地代表行业水平。但我们只是尽力搜集、完成这个过程。我们通过协作了解并指出了硫酸钾肥的生命周期, 但是对于填补数据库这一点, 还需要整个行业和研究者一起付出更多的努力。