

# 硫酸装置危险化学品重大危险源辨识

张玉杰, 王 姣, 谢 谦

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

**[摘要]** 本文概要介绍了硫酸的重要性、国内硫酸历年产量和硫酸生产工艺, 讲述了危险化学品的定义、分类、相关标准与法律法规规定, 描述了重大危险源、危险源辨识和分级, 对硫酸系统危险化学品重大危险源进行了分析辨识。

**[关键词]** 硫酸; 安全; 危险化学品; 重大危险源; 辨识; 安全仪表系统

**[中图分类号]** TQ111.16 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2021)03-0084-05

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2021.03.017

硫酸是重要的化工原料, 也是产量最大的无机化工原料。硫酸装置数量多, 单套装置规模大。硫酸生产过程中涉及多种危险化学品。

目前国家对安全生产日益重视, 国家明确要求危险化学品建设项目前期或可研阶段要进行初步的危险源辨识, 涉及一级、二级重大危险源的装置需配备独立的安全仪表系统(SIS)。安全仪表系统的设计、安装、操作与维护等需满足 GB/T 21109—2007《过程工业领域安全仪表系统的功能安全》、GB/T 50770—2013《石油化工安全仪表系统设计规范》等规范要求。

## 1 概述

### 1.1 硫酸重要性

硫酸是重要的基本化工原料之一, 广泛应用于国民经济各个工业部门, 如化肥、钛白粉、胶粘纤维、氢氟酸、钢铁酸洗、印染、己内酰胺、石油炼制、氯碱等。化肥行业消耗硫酸最多, 占硫酸总消耗量的接近三分之二; 化肥中的磷复肥消耗硫酸最多, 约占化

肥行业硫酸消耗的90%, 普钙、硫酸钾、硫酸铵及其他化肥共占化肥行业硫酸消耗的约10%。<sup>[1-2]</sup>

硫酸是最重要的无机酸, 硫酸产量位居“三酸两碱”之首。五十多年的统计数据表明, 硫酸年产量是盐酸和硝酸年产量之和的4~8倍, 硫酸年产量比盐酸、硝酸、纯碱、烧碱的年产量之和还要多。

### 1.2 硫酸产量

随着国民经济及工业的发展, 中国硫酸产量逐年递增(部分年份略有下降), 至2016年达到顶峰。1965年, 中国硫酸产量约为230万吨 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$  100%, 2016年, 中国硫酸产量超过9000万吨 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$  100%。

2004年, 中国硫酸产量首次超过美国, 产量位居世界第一, 之后每年中国均为世界上硫酸产量最大的国家。2008年以后, 中国硫酸产量约占世界硫酸产量的三分之一。1965~2020年中国硫酸年产量如图1所示, 1970~2011年世界硫酸产量如图2所示。

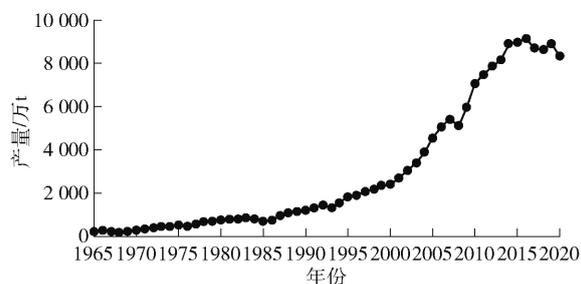


图1 中国硫酸产量(1965~2020年)

注: 产量单位为万吨, 硫酸浓度 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$  100%。

**[收稿日期]** 2021-02-26

**[作者简介]** 张玉杰(1984-), 男, 山东滨州人, 高级工程师, 硕士, 主要从事硫磺制酸、冶炼烟气制酸、蒸汽余热发电等的工程技术及建设管理工作。

**[基金项目]** 国家重点研发计划(2018YFC0213400)。

**[引用格式]** 张玉杰, 王姣, 谢谦. 硫酸装置危险化学品重大危险源辨识[J]. 有色设备, 2021, 35(3): 84-88.

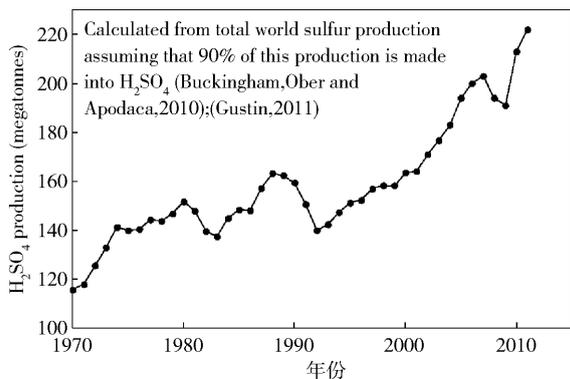


图2 世界硫酸产量(1970~2011年)<sup>[3]</sup>

注:产量单位为百万吨,硫酸浓度 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 100%。

### 1.3 硫酸生产工艺

硫酸生产常用原料为硫铁矿、硫磺、冶炼烟气、废硫酸、硫化氢、石膏等,其中硫铁矿、硫磺、冶炼烟气是主要的硫酸生产原料,三种原料产酸之和约占国内硫酸年总产量的99%。

不同原料的硫酸生产工艺略有差异,硫铁矿制酸系统一般由原料处理、焙烧、净化、干吸、转化等工序/工段组成;硫磺制酸系统一般由硫磺储存、熔硫、焚硫转化、干吸等工序/工段组成;冶炼烟气制酸系统一般由净化、干吸、转化等工序/工段组成;废酸再生制酸系统一般由废酸分解/裂解、气体净化、转化、干吸等工序/工段组成;湿法制酸系统一般由燃烧/焚烧净化、催化氧化/转化、冷凝成酸等工序/工段组成;石膏制酸一般与水泥(制品)联产,石膏制酸系统一般由生料制备、熟料烧成、净化、干吸、转化等工序/工段组成。多数硫酸装置配置脱硫、酸库/硫酸储罐,一些硫酸装置配置废热/余热回收系统,一些硫酸装置配置低温热回收系统。

现代硫酸生产工艺一般采用接触法。进入硫酸系统的烟气二氧化硫浓度(干基)在2%~3.5%时一般采用湿法硫酸工艺;二氧化硫浓度(干基)在3.5%~6%时一般采用单转单吸工艺;二氧化硫浓度(干基)超过6%时一般采用双转双吸工艺;二氧化硫浓度(干基)超过12%~14%时一般采用高浓度转化工艺,如预转化、三氧化硫循环、等温转化等。

## 2 危险化学品重大危险源辨识

### 2.1 危险化学品概述

按国标 GB 18218—2018《危险化学品重大危险源辨识》定义,危险化学品(以下简称“危化品”)是

指具有毒、腐、爆、燃(燃烧及助燃)等特性,对人、设施或装置、环境等具有危害的化学品。危险化学品危害性大,其生产、储存、使用、运输等过程危险性大,如果对危险化学品的安全风险、管理、控制不到位,极易发生严重事故。

按国标 GB 13690—2009《化学品分类和危险性公示 通则》、GB 30000—2013《化学品分类和标签规范》,危险化学品的危险特性分物理危险、健康危害、环境危害共三种;物理危险主要为易燃易爆的气体、液体及固体,分爆炸物等共16类;健康危害主要为毒、腐、刺激等,分急性毒性等共10类;环境危害分2类,对水生环境的危害和对臭氧层的危害。

### 2.2 危化品标准背景

1963年,国标 GB 190—63《危险货物包装标志》对危险货物包装标志的种类、名称、颜色等做了规定。

1986年,国标 GB 6944—86《危险货物分类和品名编号》对危险货物进行了界定,并按其危险特性分为9类,如爆炸品、压缩气体和液化气体、易燃液体等。

1986年,国标 GB/T 7694—87《危险货物命名原则》给出了危险货物的正式名称、别名的命名原则。

1990年,国标 GB 12268—90《危险货物品名表》引用 GB 6944,对危险货物分了9类,并列出了常用危险货物的品名、别名、编号等。

1990年,国标 GB 12463—90《危险货物运输包装通用技术条件》引用 GB 190、GB 191 等标准,对危险货物运输包装的分级、性能试验、检验要求、包装容器等做了规定。

1992年,国标 GB 13690—92《常用危险化学品的分类及标志》引用 GB 190,将常用危险化学品按其危险特性分了8类(爆炸品、压缩气体和液化气体、易燃液体等),并列出了990余种常用危险化学品,规定了危险品的包装标志。

1993年,GA 57—1993《剧毒物品分级、分类与品名编号》根据剧毒物品的理化性质和其他危险性,将剧毒物品分为A、B两级共四类。

1993年,GA 58—1993《剧毒物品品名表》引用 GB 7694、GB 12268、GA 57,列举了剧毒物品的品名,给出了编号。

1995年,国标 GB 15603—1995《常用危险化学

品贮存通则》引用 GB 190、GB 13690 等标准,将常用危险化学品分了 8 类,并描述了每种危险化学品的特性,给出了包装、贮存、养护等要求。

2000 年,国标 GB 18265—2000《危险化学品经营企业开业条件和技术要求》引用 GB 190、GB 12463、GB 13690、GB 15603、GA 58 等标准,将常用危险化学品分了 8 类,给出了从业人员、经营条件、储运条件、废弃物处理等要求。

以上危险化学品的标准有多版更新,另有不少其他关于危险化学品的标准,本文不再赘述。

### 2.3 危险化学品相关法规

1961 年 1 月发布的《化学危险物品储存管理暂行办法》、《化学易燃物品防火管理规则》、《化学危险物品凭证经营、采购暂行办法》对化学危险品/易燃物品的制造/生产、经营、采购、使用、运输、储存等进行了详细规定。

1980 年 8 月,公安部公布的《仓库防火安全管理规则》,对仓库组织、储存、装卸、电器、火源、消防设施和器材管理等做了详细规定。

1987 年 2 月发布的《化学危险物品安全管理条例》对化学危险品的生产、使用、储存、经营、运输装卸等做了详细规定。

1995 年 1 月,(原)劳动部发布的《爆炸危险场所安全规定》,划分了危险等级,对危险场所技术安全、安全管理及等级划分原则做出了详细规定,并划分了爆炸场所等级。

2000 年 9 月,(原)国家经贸委发布了《危险化学品登记注册管理规定》,规定了危化品的登记注册内容、程序。

2002 年 1 月公布的《危险化学品安全管理条例》,对危险化学品的生产、储存、使用、经营、运输、登记与事故应急救援等做了详细规定。

2002 年 6 月公布的《中华人民共和国安全生产法》,对单位(生产、经营)安全生产保障、人员的权利与义务、安全事故的应急救援与调查处理、安全生产监督管理等进行了详细规定。

2002 年 10 月,(原)国家经贸委发布《危险化学品经营许可证管理办法》、《危险化学品登记管理办法》,对国内危险化学品的经营销售活动以及危化品的登记范围、内容、程序、相关单位的职责与义务等进行了规定。

2002 年,(原)国家安监局、公安部等 8 部门联

合发布了《危险化学品名录(2002 年版)》、《剧毒化学品目录(2002 年版)》,列举了危险化学品/剧毒化学品的编号、化学名、别名、分子式和 UN 号等信息。

2011 年,(原)国家安监局陆续发布/公布了《首批重点监管的危险化学品名录》、《危险化学品重大危险源监督管理暂行规定》、《首批重点监管的危险化学品安全措施和应急处置原则》,指定了首批重点监管的危险化学品,说明了其理化特性、毒害信息、安全措施和应急处置原则,对危化品重大危险源的辨识评估、分类分级、安全管理、监督检查等做了详细规定。

2013 年,(原)国家安监总局发布了《第二批重点监管的危险化学品名录》、《第二批重点监管的危险化学品安全措施和应急处置原则》,指定了第二批重点监管的危险化学品,说明了其理化特性、危害信息、安全措施和应急处置原则。

2015 年,(原)国家安监总局、工信部等 10 部门联合发布了《危险化学品目录》、《危险化学品分类信息表》,列举了一共 2800 余类危险化学品(其中 140 余种为剧毒危险化学品)的品名、别名、英文名、CAS 号及其危险性类别。

另外,(原)国家安监总局/应急管理部发布了多个技术/安全要求、作业安全规范、标准化实施指南、各类规程/导则/通则,实施了多次安全专项整治方案、安全水平专项提升行动,本文不再赘述。

## 3 硫酸装置危险化学品重大危险源辨识

### 3.1 重大危险源

按照《中华人民共和国安全生产法》对重大危险源的定义,重大危险源需同时满足两个条件,一是长期或临时生产、使用、运输、存储危险物品,二是危险物品的数量大于或等于临界量的单元,单元包括场所、设施等。<sup>[4]</sup>

按国标 GB 18218—2018,危险化学品重大危险源需同时满足两个条件,一是长期或临时生产、使用、运输、存储或经营危险化学品,二是危险化学品的数量大于或等于临界量的单元。单元是指涉及危化品的生产、储存、经营等的装置、设施或场所,单元一般可以分为生产单元和储存单元。应当根据危险化学品的危险特性和数量进行重大危险源辨识,应当按规定确定危险化学品的临界量。如果某种危险化学品具有两种或两种以上危险性,应按其中较低

或最低的临界量确定。<sup>[5]</sup>

### 3.2 危险源辨识<sup>[5]</sup>

如果生产单元或存储单元内的危险化学品数量大于或等于规范规定的临界量,则构成重大危险源。单元(生产或储存)内存在的危险化学品数量应该根据危化品种类的多少分两种进行辨识,详情如下:

(1)单元内仅存在单一一种类的危险化学品,则该危化品的数量即为单元内危化品的总量。如果该危化品的数量大于或等于其临界量,则为重大危险源。

(2)单元内存在两种或两种以上危险化学品,则需按 GB 18218—2018 的公式 1 进行计算。如果满足公式 1 的判定,则为重大危险源;反之不是。

### 3.3 重大危险源分级<sup>[5]</sup>

采用单元内各种危险化学品实际存在/在线量与其在 GB 18218—2018 中规定的临界量比值,经校正系数校正后的比值之和 R 作为分级指标。根据计算的 R 值,按 GB 18218—2018 的表 6 确定危险化学品重大危险源的级别。R 值计算见 GB 18218—2018 的公式 2。

根据重大危险源的厂区边界向外扩展 500 米范围内常住人口数量,设定厂外暴露人员校正系数  $\alpha$

值。根据单元内危险化学品的类别不同,设定不同的校正系数  $\beta$  值。 $\alpha$  取值见 GB 18218—2018 的表 5, $\beta$  取值见 GB 18218—2018 的表 3 和表 4。

### 3.4 硫酸装置危险化学品重大危险源分级

根据以上标准与法律法规规定,硫酸及其涉及的配套装置中可能不属于重大危险源的危险化学品有硫酸、液体三氧化硫(稳定的)、发烟硫酸、硫磺、氢氧化钠、氢氧化钠溶液、盐酸、淤渣硫酸、亚硫酸、电池液、氮、二氧化碳、硫酸氢铵、硫酸氢钠、硒酸、正磷酸等。对单元内的这些危险化学品按公式(1)进行判定,确定是否是重大危险源。

硫酸装置、硫酸配套装置以及装置建设中可能涉及的属于重大危险源的有:二氧化硫、三氧化硫、氨、氨水(含氨 > 10%)、过氧化氢( $\geq 8\%$ )、硫化氢、柴油、煤气、水煤气、甲烷、氢、氧、汽油、溶剂油、氯、氯磺酸、氟硅酸钠、汞、氯化汞、三氧化二砷、五氧化二砷、砷、砷酸、五氧化二钒、亚硒酸;酚醛树脂涂料、环氧树脂涂料、聚氨酯树脂涂料、聚酯树脂涂料、沥青涂料等。按 GB 18218—2018 的上述公式和表格对重大危险源进行分级。

硫酸及相关装置常见的危险化学品临界量见表 1。

表 1 硫酸常用危化品临界量

序号	危险化学品名称和说明	危险性类别	临界量/t	备注
1	二氧化硫	—	20	
2	三氧化硫	—	75	
3	硫酸	皮肤腐蚀/刺激,类别 1A;严重眼损伤/眼刺激,类别 1	不限制	不属于 J1 ~ J5 的健康危害
4	发烟硫酸	皮肤腐蚀/刺激,类别 1A;严重眼损伤/眼刺激,类别 1;特异性靶器官毒性—一次接触,类别 3(呼吸道刺激)	不限制	不属于 J1 ~ J5 的健康危害
5	氨	—	10	
6	氨溶液[含氨 > 10%]	皮肤腐蚀/刺激,类别 1B;严重眼损伤/眼刺激,类别 1;特异性靶器官毒性—一次接触,类别 3(呼吸道刺激);危害水生环境—急性危害,类别 1	不限制	不属于 J1 ~ J5 的健康危害
7	过氧化氢溶液[含量 $\geq 60\%$ ]	氧化性液体,类别 1	50	
8	过氧化氢溶液[20% $\leq$ 含量 < 60%]	氧化性液体,类别 2	200	
9	过氧化氢溶液[8% $\leq$ 含量 < 20%]	氧化性液体,类别 3	200	

续表 1

序号	危险化学品名称和说明	危险性类别	临界量/t	备注
10	硫化氢	——	5	
11	煤气(CO, CO 和 H <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub> 的混合物等)	——	20	
12	甲烷,天然气	——	50	
13	液化石油气(含丙烷、丁烷及其混合物)	——	50	
14	硝酸(发红烟的除外,含硝酸 > 70%)	——	100	
15	发烟硝酸	——	20	
16	亚硫酸	皮肤腐蚀/刺激,类别 1;严重眼损伤/眼刺激,类别 1	不限制	不属于 J1 ~ J5 的健康危害

## 4 结语

硫酸生产过程中涉及多种危险化学品,硫酸装置/系统可能属于重大危险源,需要从咨询设计阶段进行重大危险源辨识与分级。如果涉及一级或二级重大危险源,装置/系统需配备独立的安全仪表系统(SIS),确保装置安全生产与运行。

### [参考文献]

[1] 纪罗军. 我国硫资源的工业代谢与循环经济[J]. 硫酸

工业,2017(12):1-8.

[2] 李崇. 2018 年中国硫酸行业生产运行情况[J]. 硫酸工业,2019(5):11-14.

[3] Matthew J. King, William G. Davenport, Michael S. Moats. Sulfuric acid manufacture[M]. Amsterdam:Elsevier,2013:3-16.

[4] 中国劳动社会保障出版社. 中华人民共和国安全生产法[M]. 北京:中国劳动社会保障出版社,2014.

[5] GB 18218—2018, 危险化学品重大危险源辨识[S]. 2018.

## Identification of Major Hazard of Hazardous Chemicals in Sulfuric Acid Plant

ZHANG Yu-jie, WANG Jiao, XIE Qian

**Abstract:** Importance of sulfuric acid, decades of sulfuric acid production capacity in China and sulfuric acid production process are briefly introduced. Definition, classification of hazardous chemicals and its related regulations/ codes and laws/ statue are described. Major hazard, hazard identification and major hazard classification are stated. Identification of major hazard of hazardous chemicals in sulfuric acid plant are analysisist.

**Key words:** sulfuric acid; safety; hazardous chemicals; major hazard; identification; safety instrumented system(SIS)

