附件三：

《硫酸工业污染防治技术政策》编制说明

（征求意见稿）

《硫酸工业污染防治技术政策》编制组

二〇一二年四月

项目名称：硫酸工业污染防治技术政策

体系代码：15.1.5

承担单位：青岛科技大学

编制组主要成员：杨波，张彦军，李玲玲，褚衍洋，冯利东

项目管理负责单位及负责人：清华大学环境学院　张国臣

技术处项目负责人：吕奔　刘睿倩

目　　录

1　项目背景 2

1.1　任务由来 2
1.2　工作过程 2

2　硫酸行业概况 3

2.1　我国硫酸行业现状和发展趋势 3
2.2　其他国家和地区硫酸行业发展概况 6

3　技术政策制订的必要性 6

3.1　国家及环保主管部门的相关要求 7
3.2　行业发展带来的主要环境问题 7
3.3　行业污染防治技术的最新进展 8

4　国内外相关技术政策研究 8

4.1　国内技术政策 8
4.2　国外相关技术政策 9

5　行业产排污情况及污染控制技术分析 9

5.1　主要生产工艺及产污分析 10
5.2　行业排污现状 12
5.3　污染防治技术 13

6　技术政策制订的基本原则和技术路线 18

6.1　基本原则 18
6.2　技术路线 18

7　主要技术内容的说明 19

7.1　总则 20
7.2　清洁生产 21
7.3　水污染防治 23
7.4　大气污染防治 24
7.5　固体废物处置与综合利用 26
7.6　鼓励研发的新技术 27
7.7　运行管理 28

《硫酸工业污染防治技术政策》编制说明

1 项目背景

1.1 任务由来

为了有效控制硫酸工业污染物排放、防止其对环境造成污染和危害、促进硫酸工业生产技术装备和污染控制技术的进步，环境保护部发布了《关于开展2010年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》（环办函【2010】486号），将《硫酸工业污染防治技术政策》列入2010年项目计划，由青岛科技大学编制《硫酸工业污染防治技术政策》。

1.2 工作过程

2010 年 3 月成立了《硫酸工业污染防治技术政策》编制组。编制组在《硫酸工业污染物排放标准》编制工作基础上，进一步收集了国家相关产业政策、行业发展规划及国内外有关硫酸工业清洁生产技术和污染控制技术等资料，并开展了大量调研工作。

（1）现场考察

编制组深入山东、江苏、浙江、安徽等地的硫酸企业进行实地调研，并收集了相关数据。

（2）技术政策编制培训

为了贯彻落实《国家环保技术管理体系建设规划》，规范污染防治技术政策的制修订工作，确保技术政策科学严谨，并具有可操作性，以推动我国污染防治技术的发展，环保部科技标准司制定了《污染防治技术政策编制要求》。为了指导和帮助技术政策编制人员更好地理解和把握该要求精神，科技标准司于2010年7月15日在北京召开技术政策编制培训会。编制组指派主要编制人员参加了培训，从而领会了会议精神，并掌握了技术政策框架及其编制的指导思想。

（3）完成开题报告

在上述工作基础上，综合考虑生产工艺、污染预防技术等因素，并参考国外相关污染预防技术，初步确定《硫酸工业污染防治技术政策》体系框架，编制了《硫酸工业污染防治技术政策》初稿及其开题报告。2010年9月2日，环境保护部科技标准司在北京组织召开了《硫酸工业污染防治技术政策》开题论证会，参加会议的有青岛科技大学、中国环保产业协会、北京市劳动保护研究所、南化集团研究院、清华大学、北京市环境保护科学研究院、中国无机盐工业协会的专家和代表。会议期间，与会专家提出了许多具体修改意见，编制组对此给予了充分重视，并逐一进行了修改。

（4）征求部分单位意见

2010年12月10日向硫酸工业协会和部分代表性企业通过电子邮件针对《硫酸工业污染防治技术政策》初稿向部分硫酸生产企业定向征求意见，6家企业反馈意见。

（5）硫酸工业污染物排放标准应对及清洁生产高峰论坛

2011年1月11日由中国化工报社在北京组织召开了“硫酸工业污染物排放标准应对及清洁生产高峰论坛”会，编制组在会上介绍了《硫酸工业污染防治技术政策》初稿，征求与会

代表意见。

（6）完成《硫酸工业污染防治技术政策》征求意见稿及其编制说明

按照开题论证会要求进行深入调查研究，综合考虑生产工艺及污染控制技术、行业发展状况以及国家相关产业政策和行业发展规划，斟酌研究各部门的反馈意见，完成《硫酸工业污染防治技术政策》征求意见稿及其编制说明。

（7）召开《硫酸工业污染防治技术政策》征求意见稿研讨会

2011年3月25日环境保护部科技标准司在北京组织召开了《硫酸工业污染防治技术政策》征求意见稿研讨会，参加会议的有中国硫酸工业协会、南化集团研究院、中国恩菲工程技术有限公司(设计研究院)、清华大学、天津市勤发化工有限公司的专家和代表。与会专家进行了热烈的讨论，并提出了许多修改意见。会后编制组经过认真研究，进行了修改完善，完成了征求意见稿及其编制说明。

（8）参加第 31 届全国硫酸工业技术交流会

2011年9月21~25日参加了在广西南宁召开的“第31届全国硫酸工业技术交流会”。会议期间与硫酸工业技术专家认真探讨了《硫酸工业污染防治技术政策》征求意见稿，对其进一步修改完善。

2 硫酸行业概况

2.1 我国硫酸行业现状和发展趋势

2.1.1 我国硫酸行业现状

硫酸是十大重要工业化学品之一，广泛应用于各个工业部门，与磷肥工业息息相关。硫酸生产原料有硫铁矿、硫磺、冶炼烟气以及石膏和硫化氢。

（1）产能与装置能力

2010 年，全国硫酸生产能力约 8400 万吨/年。其中，硫磺制酸约 4000 万吨/年，最大单系列装置能力 100 万吨/年；冶炼烟气制酸约 2200 万吨/年，最大装置能力 70 万吨/年；硫铁矿制酸约 2150 万吨/年，最大单装置能力 40 万吨/年，形成了硫磺、硫铁矿、冶炼烟气三大原料制酸的格局，具有国际先进水平的大型装置占总能力的 68%以上。另有 2 家石膏制酸及十几套小型硫化氢制酸。

（2）产量与分布

2000~2010 年是我国硫酸工业发展最快的阶段，产量年均递增 11.1%。2010 年产量创历史新高达到 7033 万吨。其中，硫磺制酸发展最快，年均递增 18.2%，在总量中的比例由 25%提高到 47%；随着有色金属工业的发展，冶炼烟气制酸年均递增 11.1%，从 2005 年到 2010 年增长率达到 14.4%，2010 年在总量中的比重已占到 27.4%；近年受进口硫磺的替代和有色金属发展的影响，硫铁矿制酸发展较为平缓，10 年来矿制酸产量年均递增 4.7%，在总量中的比重由 2000 年的 45.7%下降到 2010 年的 25.2%。近三年我国硫酸产量对比情况见图 1（数据来源：硫酸工业“十二五”发展规划）。

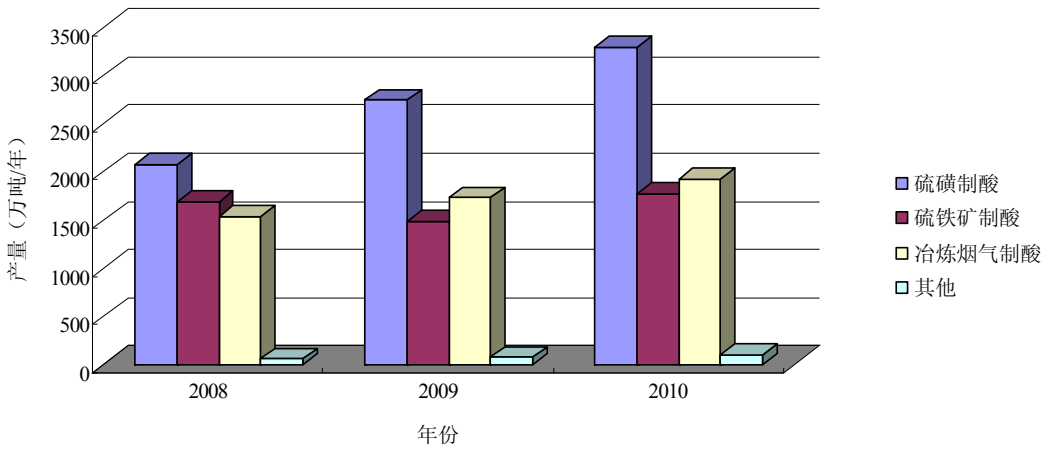

图1　2008~2010 年不同生产方式的硫酸产量

2010 年我国硫酸产量比 2009 年净增 1064 万吨，达到 7033 万吨。其中硫磺制酸产量 3298 万吨，冶炼烟气制酸产量 1929 万吨，硫铁矿制酸产量 1772 万吨。2010 年全国规模以上硫酸生产企业共有 464 家。产量在 20 万吨以上的企业有 85 家，占企业总数 18.3%，产量占硫酸总产量的 70.1%; 产量在 10 万吨以下的企业有 303 家，产量仅占硫酸总产量的 15.9%（数据来源：中国硫酸工业协会）。

我国硫酸生产主要集中在湖北、云南、山东、贵州、江苏、安徽和四川 7 省，产量之和占全国总量的 62.6%。其中产磷四省（云、贵、鄂、川）的硫酸产量占全国总量的 42%; 磷复肥加工量较大、工业发达的华东地区产量占 27.6%; 硫铁矿、硫精砂、有色金属冶炼业较集中的华南及重庆地区产量占 17.1%; 华北、东北、西北三大地区仅占 13.3%，2010 年硫酸产量分布情况见图 2（数据来源：中国硫酸工业协会）。

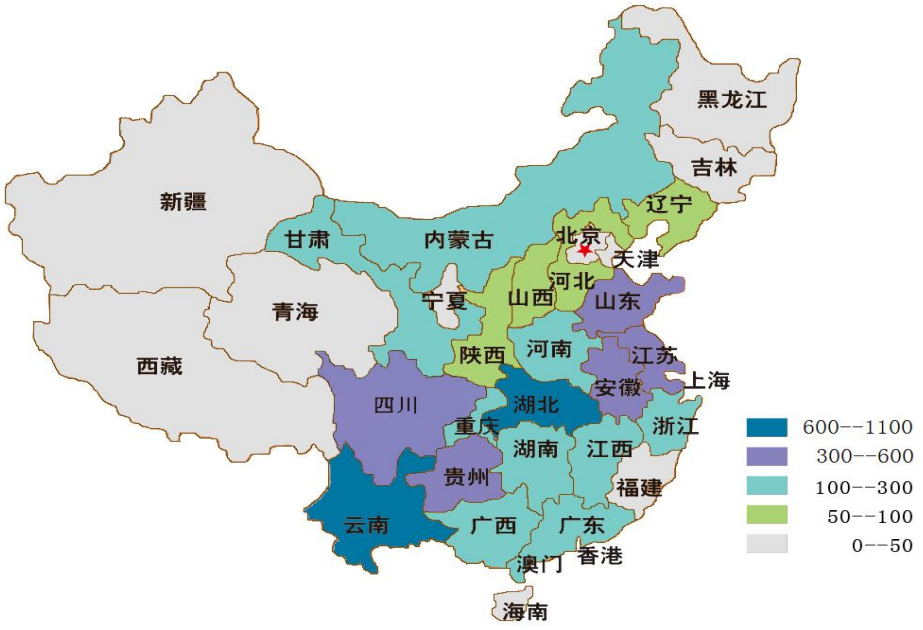

图2　我国硫酸产量分布图（万吨）

（3）市场需求

通常，我国硫酸工业的硫酸产品包括 93%、98%浓硫酸和 105%的发烟硫酸。

硫酸主要用于生产化学肥料、合成纤维、涂料、洗涤剂、制冷剂、饲料添加剂和石油的精炼、有色金属的冶炼以及钢铁、医药和化学工业（图 3）。

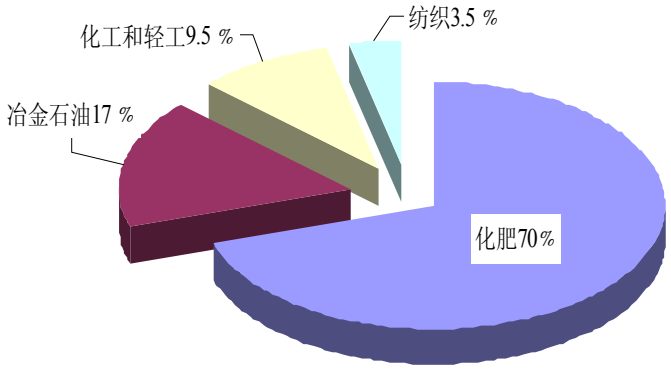

图3 我国硫酸主要用途

磷复肥是硫酸的最大用户。近年化肥用酸量占总消费量的比例一直稳定在 70%左右，2010 年磷肥用酸量占总消费量 65.7%左右。

硫酸工业总产值虽然在 GDP 中所占比重不大，但是影响面很大，硫酸工业的稳定健康发展对于我国的农业和整个国民经济具有重要意义。

（4）硫资源对外依存度

我国是硫资源短缺国家。2010 年我国总硫消费量 2661 万吨，同比增长 12.9%。其中，硫磺消费量 1370 万吨，同比增长 15.4%，占总消费量 51.5%；进口硫磺占硫磺总消费量的 76.6%，有色金属矿 50%以上依靠进口，加上进口硫酸，2010 年我国进口硫资源占总硫消费量的 56%。硫资源对外依存度较高（数据来源：硫酸工业“十二五”发展规划）。

（5）能源综合利用水平

硫酸生产过程是放热反应。硫酸生产中的高、中温位废热利用技术日臻完善；硫磺制酸低温位废热利用技术获得重大突破，硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸低温位废热利用技术正在积极开拓。我国硫酸工业的废热回收利用效率正在稳步提高。

2.1.2 我国硫酸行业发展趋势

预计到“十二五”末期硫酸产能将超过 1 亿吨/年，产能过剩已成定局。根据国民经济对硫酸需求的预测，到 2015 年，硫酸产量将达到 9000 万吨/年左右。其中，硫磺制酸约 4200 万吨/年，约占 47%；硫铁矿制酸约 1800~2000 万吨/年，约占 20%；冶炼烟气制酸将达到 2800~3000 万吨/年，约占 31%；其他原料制酸约 100~200 万吨/年。从 2005 年至 2015 年硫酸产量将增加一倍（图 4）。

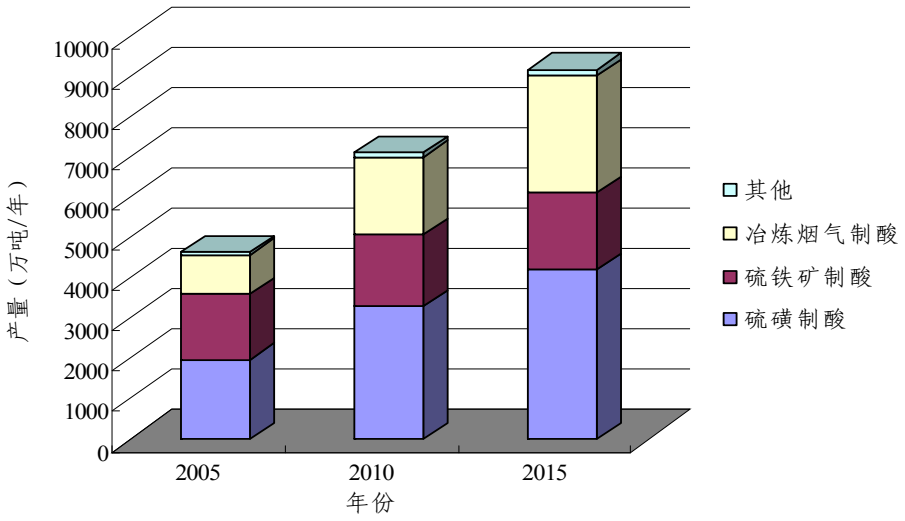

图4　2005~2015 年中国硫酸产量趋势

2.2 其他国家和地区硫酸行业发展概况

2008年世界硫酸产量2.12亿吨，同比增长6%；其中硫磺制酸1.35亿吨，同比增长6.3%，占总量64%；冶炼气制酸5970万吨，硫铁矿制酸1724万吨。

预测2012年世界硫酸总需求量2.43亿吨，产量达到2.46亿吨，其中硫磺制酸1.61亿吨，冶炼气制酸6680万吨，硫铁矿制酸1800万吨，见图5。

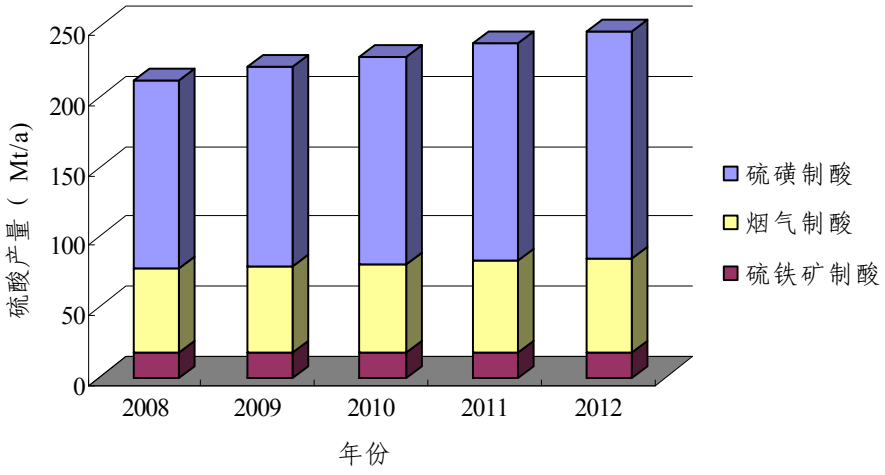

图5　2008~2012 年全球硫酸产量

随着化肥工业的发展，我国硫酸工业得到了很大的发展。我国硫酸工业在全球产能最高，产量最大。2010年我国硫进口161.0万吨，占硫酸产量的2.3%，出口23.5万吨（数据来源：中国硫酸工业协会）。

3　技术政策制订的必要性

3.1 国家及环保主管部门的相关要求

《中华人民共和国国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》提出：实施主要污染物排放总量控制；加强造纸、印染、化工、制革、规模化畜禽养殖等行业污染治理，继续推进重点流域和区域水污染防治，加强重点湖库及河流环境保护和生态治理，加大重点跨界河流环境管理和污染防治力度，加强地下水污染防治；推进火电、钢铁、有色、化工、建材等行业二氧化硫和氮氧化物治理，强化脱硫脱硝设施稳定运行，加大机动车尾气治理力度；深化颗粒物污染防治。

《重金属污染综合防治“十二五”规划》要求对5大重点防控行业和4452家重点防控企业实行多方面的有效监控。到2015年，重点区域重点重金属污染物排放量比2007年减少15%，非重点区域的重点重金属污染物排放量不超过2007年的水平。重点防控的重金属污染物是铅（Pb）、汞（Hg）、镉（Cd）、铬（Cr）和类金属砷（As）等。

《产业结构调整指导目录》（2011年版）对各行业均规定了鼓励类、限制类和淘汰类项目的目录。将“30万吨/年以下硫磺制酸装置、20万吨/年以下硫铁矿制酸装置”列为限制类；“10万吨/年以下的硫铁矿制酸和硫磺制酸（边远地区除外）”列为淘汰类及“烟气制酸干法净化和热浓酸洗涤技术”列为淘汰类。

在2007年7月20日发布的《硫酸行业清洁生产评价指标体系（试行）》（国家发改委公告2007年第41号）中，选取资源与能源消耗、污染物产生、资源综合利用等作为硫酸行业的清洁生产定量评价指标。

2009年国务院发布的《中国工业产业调整和振兴规划》（2009—2011）指出：硫酸工业淘汰水洗净化装置，大力加强行业节能减排、“三废”治理工作；磷肥行业重点推广硫酸生产余热回收技术。

2010年10月13日，中华人民共和国工业和信息化部发布的公告（工产业〔2010〕第122号），“部分工业行业淘汰落后生产工艺装备和产品指导目录（2010年本）”包括：10万吨/年以下的硫铁矿制酸和硫磺制酸生产装置（边远地区除外）；烟气制酸干法净化和热浓酸洗涤工艺。

3.2 行业发展带来的主要环境问题

硫酸行业面临的主要问题：硫酸工业产能过剩，国内市场将长期处于严重供大于求状态；矿制酸、冶炼制酸产业集中度偏低；中小企业“三废”治理有待加强，硫铁矿资源综合利用率有待提高。

硫酸工业尾气和废水排放是该行业较为突出的环境问题。按照《硫酸工业污染物排放标准》，大多数企业排放尾气中SO_2达不到400mg/m^3；矿制酸中仍有部分装置采用水洗净化工艺，耗水量大，污水排放量大；部分中小型冶炼制酸装置排放污水中重金属超标。硫铁矿制酸的矿含硫品位低，矿渣中的铁资源不能得到充分利用，而只能作为水泥添加剂。

硫酸工业排放的主要大气污染物为二氧化硫、硫酸雾、颗粒物。

2009年硫酸工业年SO_2排放量约10万吨，占全国工业SO_2排放量的0.54%，约占化工

行业 SO_2 排放总量的 9.0%，是化工行业中较大的 SO_2 排放源。SO_2 是大气中数量最大的有害成分，也是造成我国“酸雨”的主要原因，对区域环境会产生严重影响。硫酸雾通常指空气中直径在 3μm 以下的硫酸微粒所形成的雾，硫酸企业一吸塔和二吸塔酸雾平均粒度为 1.5μm，氨洗涤器酸雾平均粒度为 0.3μm。它的毒性比 SO_2 约高 10 倍，对生态环境、人体健康及建筑材料有较大的危害。颗粒物的危害是多方面的，它在空气中在伴有 SO_2 和水蒸汽的条件下会腐蚀金属，玷污建筑物、雕塑及电子设备等。

硫酸工业排放的主要水污染物为氟化物以及砷、铅、镉、汞等重金属。

氟过量则会引起中毒，氟中毒主要表现为氟骨症和氟斑牙。砷进入人体内被吸收后，破坏了细胞的氧化还原能力，影响细胞正常代谢，引起组织损害和机体障碍，可直接引起中毒死亡。铅一直被列为强污染物范围，急性铅中毒症状为胃疼、头痛、神经性烦躁，可能人事不醒，直至死亡；长期在很低的浓度下，铅的慢性健康效应表现为影响大脑和神经系统。镉通过食物链进入人体而慢慢累积在肾脏和骨骼中，镉会取代骨骼中的钙，使骨骼严重软化；镉会引起胃脏功能失调，导致高血压症上升。所有的铬化合物都有毒性，六价铬的毒性比三价铬几乎大 100 倍，铬对人体的毒害为全身性的，引起皮炎、湿疹、气管炎和鼻炎，引起变态反应并有致癌作用。汞是五毒之首，其毒性非常剧烈，除具有明显的神经毒性外，对内分泌系统和免疫系统也有不良影响。汞在水体中由生物吸收，转变为毒性剧烈的甲基汞。

3.3 行业污染防治技术的最新进展

3.3.1 清洁生产技术

酸洗净化工艺、余热回收利用技术、高效率转化吸收工艺、催化剂的开发和应用，有效地促进了硫酸工业的生产技术水平的提升，削减了污染物的产生和排放量。

3.3.2 末端治理技术

（1）水污染防治技术

硫酸工业水污染防治技术主要是针对酸性废水中的氟及重金属离子采取的有效措施，具体方法有石灰中和法、石灰-铁盐法、三段逆流石灰法、硫化法、氧化法、膜分离法以及电凝聚法和生物吸附等新技术。目前对于硫铁矿制酸废水常用的处理方法有石灰中和法、石灰-铁盐法、三段逆流石灰法；冶炼烟气制酸废水采用硫化法，再组合石灰-铁盐等方法进行处理。对含有重金属的硫酸工业废水，国外一般采用氧化-铁盐-石灰法多级处理方法。

（2）大气污染防治技术

硫酸生产企业针对硫酸尾气中二氧化硫的处理方法有很多种，包括氨法、钠碱法、石灰/石灰石-石膏法、柠檬酸钠法、金属氧化物吸收法、有机溶液循环吸收法、活性焦吸附法、DS-低浓度二氧化硫治理技术等，其中应用最广泛的为氨法。此外，还有催化法和生物脱硫等新技术。

4 国内外相关技术政策研究

4.1 国内技术政策

目前我国已制定发布23项污染防治技术政策，其中15项为产品、废弃物、环境敏感区域等污染防治技术政策，另有6项行业污染防治技术政策、1项农村生活污染防治技术政策和1项生活垃圾处理技术指南。行业技术政策覆盖行业生产过程的各个环节，以发展实现清洁生产为重点，有力地推动行业污染防治技术水平的整体提高。

在《2010 年度国家鼓励发展的环境保护技术目录》中，将硫酸工业的“酸洗净化技术”列为国家鼓励发展的环保技术。

《硫酸工业污染物排放标准》（26132—2010）于 2010 年 12 月 30 日发布，2011 年 3 月 1 日开始实施，该标准要求 2013 年 10 月 1 日起所有的硫磺制酸、硫铁矿制酸及石膏制酸装置 SO_2 排放不得超过 400mg/m^3 限值；2010 年先后颁布实施的《铜、镍、钴污染物排放标准》（GB25467—2010）和《铅、锌污染物排放标准》（GB25466—2010）要求 2012 年 1 月 1 日起所有的冶炼烟气制酸装置 SO_2 排放不得超过 400mg/m^3 限值。上述标准对硫酸工业废水中砷、铅等重金属污染物排放提出了严格的控制要求。

《硫酸工业“十二五”发展规划》思路：“十二五”期间继续发展循环经济，对各种硫资源进行综合与循环利用；加快技术进步，促进节能减排；提高硫酸生产中的余热回收利用率，将硫酸企业变成副产或回收能源的工厂。

4.2 国外相关技术政策

环境污染防治技术政策制定工作在国外已经发展了多年，美国、欧盟等国家和地区均制定了相关的政策法规。

在美国《清洁水法》中技术政策分为两类：一类是针对常规污染物，分别给出现行最佳实用技术（BPT）和最佳控制技术（BCT）；另一类针对毒性污染物，分别给出污染防治最佳可行技术（BAT）和最佳示范技术（BADT）。

欧盟的工业污染防治技术文件主要是BAT。欧盟在“1979年关于降低酸化、富营养化和地面臭氧的远程超越边界的空气污染的协议”中要求SO_2从1990年的1643.6万吨降到2010年的405.9万吨，削减75%。因国土狭窄，SO_2的污染严重，故制定严厉的环保政策。欧盟对污染源的污染控制则以BAT为依据，实施全面、综合污染预防与控制。

2000年欧洲硫酸协会（ESA）和欧洲化肥制造协会（EFMA）应对综合污染防治指令（IPPC）提出了硫酸生产BAT，即硫酸工业新建企业采用二转二吸工艺，现有企业尽可能采用二转二吸工艺，无法改造的企业可采用氨法吸收SO_2。

在 2007 年 8 月欧盟发布了《大型无机化合物-氨、酸和肥料》（Large Volume Inorganic Chemicals-Ammonia, Acids and Fertilisers），其最佳可行技术参考文件中给出了硫酸工业 BAT 技术：（1）二转二吸工艺；（2）增加第五层催化床；（3）在第四或第五层催化床采用 Ce 催化剂；（4）一转一吸工艺转化为二转二吸工艺；（5）尾气氨法吸收。此外，欧盟要求连续监测 SO_2，以便确定 SO_2 转化率和排放浓度。

5 行业产排污情况及污染控制技术分析

5.1 主要生产工艺及产污分析

硫酸生产通常采用接触法，其总体工艺流程包括原料预处理、SO_2炉气制取、炉气净化、SO_2转化、SO_3吸收、尾气处理等六大工序。不同的生产原料有着不同的预处理方式，而产生的SO_2则按相同的反应原理制得硫酸。

硫酸工业企业因采用的原料和生产工艺不同，其排污情况也各不相同。硫酸工业按原料主要分为硫磺制酸、硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸。硫铁矿制酸炉气和冶炼烟气必须净化，净化分水洗工艺和酸洗工艺。生产工艺主要分为一转一吸和二转二吸，一转一吸生产工艺转化和吸收率较低，目前大多数企业采用二转二吸工艺。

5.1.1 硫磺制酸

当原料为液态硫磺时，可直接用液硫泵将其输入焚硫炉；若原料为固态硫磺，则需在熔硫槽中以蒸汽间接加热熔融，滤除杂质后，用泵送入焚硫炉。硫磺制酸包括焚硫、转化和吸收，其工艺流程如图6所示。

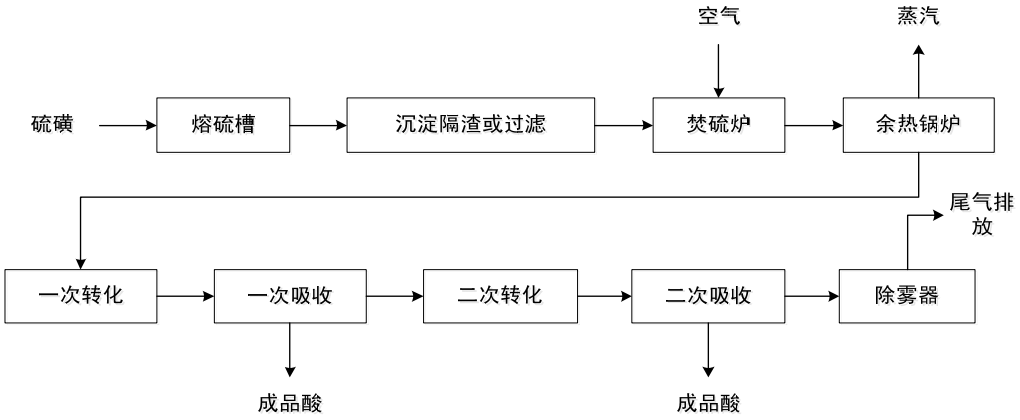

图6 硫磺制酸工艺流程

硫磺燃烧时的反应为：$S + O_2 \rightarrow SO_2 + 297kJ$

SO_2经“转化”和“吸收”可得硫酸，一般用98.3%的浓硫酸吸收SO_3制硫酸，其反应为：

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 + Q$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + Q$$

在硫磺制酸生产过程中排放的废水有脱盐废水、设备冷却水、锅炉排污水及循环冷却排污水。废气主要是由吸收塔顶部或经进一步脱硫后排放的尾气，即硫酸工业尾气，主要污染物为SO_2和硫酸雾。

5.1.2 硫铁矿制酸

硫铁矿是硫化铁矿物的总称，它包括黄铁矿与白铁矿（分子式均为FeS_2），以及成分相当于Fe_nS_{n+1}的磁硫铁矿，三者中以黄铁矿为主。硫铁矿经焙烧后制得含二氧化硫的气体。

硫铁矿焙烧时的反应为：

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2 + 3415.7kJ$$

当过剩氧量较少时，反应按下式进行：

$$3FeS_2 + 8O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6SO_2 + 2438.2kJ$$

控制沸腾层焙烧温度在850~950℃，设置废热锅炉，以回收多余的反应热。

硫铁矿制酸按原料物理状态又分为硫铁矿石制酸和硫精砂制酸。硫铁矿石制酸时原料要经过破碎工序以利于在焚硫炉内充分焙烧，其主要工序为：硫铁矿焙烧、炉气净化、二氧化硫转化及三氧化硫吸收，见图7。

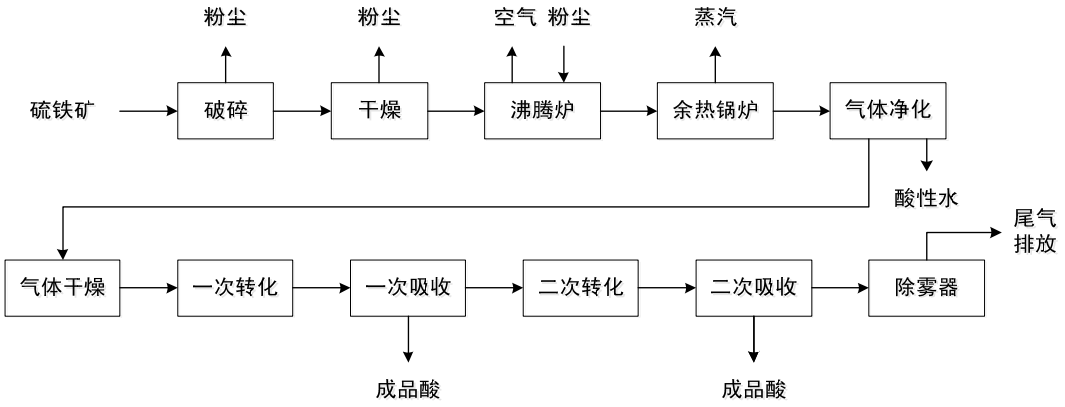

图7 硫铁矿制酸工艺流程

硫铁矿制酸生产过程中，净化工序产生的酸性工艺废水为主要废水污染源，此外，硫铁矿制酸过程还排放脱盐废水、设备冷却水、锅炉排污水及循环冷却排污水。废水中主要污染物为 H_2SO_4、H_2SO_3、矿尘（Fe_2O_3）、硫化物、砷、氟、铅等有害杂质。废气有硫酸工业尾气，主要污染物为 SO_2 和硫酸雾；原料破碎、干燥及沸腾炉排渣产生含尘废气，主要污染物为颗粒物。固体废物主要包括硫铁矿烧渣及中和渣。

5.1.3 冶炼烟气制酸

冶炼烟气制酸是将冶炼炉中产生的二氧化硫气体通过净化、干吸、转化等工序，回收烟气中的二氧化硫，并制成有经济价值的硫酸产品，见图8。

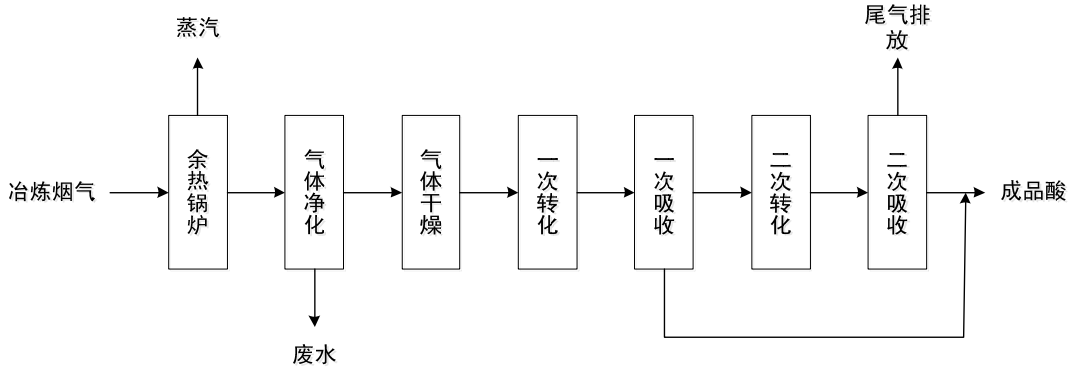

图8 冶炼烟气制酸工艺流程

流程有多种形式，主要差别在净化工艺上，如水洗流程、稀酸洗流程、热浓酸洗流程及干法净化流程等。其中，热浓酸洗流程及干法净化流程已基本淘汰。

冶炼烟气制酸生产过程中排放的废水主要包括净化工艺中产生的酸性废水、设备冷却水、锅炉排污水及循环冷却排污水，主要废水污染源是净化工艺产生的酸性废水，主要水污染物为酸、悬浮物、氟化物以及铜、锌、砷、铅、镉、铬、汞等重金属离子。主要废气污染源是硫酸工业尾气，主要大气污染物为 SO_2、硫酸雾、颗粒物等。固体废物主要是净化工艺和酸性废水处理产生的滤渣、硫化渣及中和渣。

5.2 行业排污现状

硫磺制酸原料清洁、工艺流程简单，主要污染源是含有 SO_2 和硫酸雾的硫酸工业尾气；硫铁矿和冶炼烟气制酸受原料特性的限制，其生产过程中产生废水、废气和废渣。

5.2.1 水污染物排放现状

硫酸工业废水包括生产工艺酸性废水、脱盐废水、设备冷却水、锅炉排污水、循环冷却排污水及生活污水等，其中净化工序产生的酸性废水为主要污染源。

硫酸工业废水水质与生产原料有密切关系。硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸产生的废水含有氟及砷、铅等重金属离子，采用硫化法治理废水需加入硫化剂；磷石膏制酸废水中氟和悬浮物含量较高；硫化氢制酸废水中含有硫化物。因此，硫酸工业排放的水污染物有氟化物、硫化物及重金属（砷、铅、镉、铬、汞等）离子。

2008年8月编制组向全国21个省发放了200份调查表，收到60封回函。调查结果表明：10个硫磺制酸企业，单位产品基准排水量为0.08~0.8t/t产品，其中小于0.2t/t产品的企业占50%；15个硫铁矿制酸酸洗工艺企业，单位产品基准排水量为0~6.5t/t产品，其中小于1.0t/t产品的企业占53%；9个冶炼烟气制酸企业，单位产品基准排水量为0~4t/t产品。

硫酸企业车间排放口调查结果表明：总氟为 0.24~24.4mg/L，均值为 9.76mg/L；总砷为 0.0005~4.83mg/L，均值为 0.773mg/L；总铅为 0.02~3.1mg/L，均值为 0.693mg/L；总镉为 0.001~0.60mg/L，均值为 0.186mg/L；总汞为 0.00006~0.22mg/L，均值为 0.058mg/L。

5.2.2 废气污染物排放现状

硫酸工业的主要废气污染源是硫酸工业尾气，即由吸收塔顶部或经进一步脱硫后排放的制酸尾气，其中污染物为二氧化硫和硫酸雾；此外，硫铁矿制酸过程中原料破碎、干燥等工序产生含尘废气，主要污染物为颗粒物。工艺设备、储罐的不严密性导致的跑、冒、滴、漏，取样和设备检修等过程会产生 SO_2、硫酸雾及颗粒物的无组织排放。

调查了 62 个硫酸企业排气筒（21 个硫磺制酸、29 个硫铁矿制酸、12 个冶炼烟气制酸），硫酸工业尾气排放现状调查结果显示：硫磺制酸排气量为 1531~2765m^3/t 产品，均值为 1946m^3/t；SO_2 排放浓度在 215~960mg/m^3 范围内，均值为 605mg/m^3；硫酸雾排放浓度在 13~119mg/m^3 范围内，均值为 36mg/m^3。硫铁矿制酸排气量为 983~4295m^3/t 产品，均值为 2340m^3/t；SO_2 排放浓度在 152~3439mg/m^3 范围内，均值为 893mg/m^3；硫酸雾排放浓度在 9~130mg/m^3 范围内，均值为 45mg/m^3。冶炼气制酸排气量为 3000~4400m^3/t 产品，均值为 3377m^3/t；SO_2 排放浓度在 286~1200mg/m^3 范围内，均值为 817mg/m^3；硫酸雾排放浓度在 20~68mg/m^3 范围内，均值为 37mg/m^3。

5.2.3 固体废物排放现状

（1）硫铁矿烧渣：硫铁矿制酸在沸腾炉高温焙烧后的产物，烧渣成分一般含 30%~50%的铁及少量的铜、锌等。

（2）化学污泥：净化工序产生的含重金属滤渣；硫酸工业酸性废水采用石灰（电石渣）中和处理产生的污泥（中和渣），主要成分为硫酸钙和少量的氟及砷、铅等重金属；采用硫化法处理产生的硫化渣，含有重金属硫化物。

（3）废催化剂：指失效的五氧化二钒（V_2O_5）催化剂。

5.3 污染防治技术

5.3.1 清洁生产技术

酸洗净化工艺是硫酸工业的清洁生产技术。以往国内制酸净化流程大多数为水洗净化工艺，该工艺的最大缺点是废水产生量大，通常每产 1 吨酸外排废水5~15 吨。酸洗净化工艺的废水量一般可减少到 30~50 升/吨。从开放式水洗净化逐步过渡到污水部分循环、到酸洗净化。减少污水量使中和、沉降问题简化，虽然污水中有毒物质总量不变，处理该废水的中和池、沉淀池容积和其他设备可大大缩小，中和剂用量少，降低了污水处理费用。目前，硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸的净化工序主要采用稀酸洗净化流程，部分企业仍采用落后的水洗净化流程。

硫酸生产工艺主要分为一转一吸和二转二吸。一转一吸工艺转化率较低，排放尾气中SO_2浓度非常高，必须接尾气治理设施；采用二转二吸工艺并使用性能优良的催化剂，或采用三转三吸，可以提高转化吸收效率，使尾气达标排放。

5.3.2 水污染防治技术

硫铁矿制酸废水含酸、氟化物及砷、铅离子；冶炼烟气制酸废水含有酸、氟化物以及砷、铅、镉、铬、汞等离子。硫酸工业废水处理工艺的选择与砷等重金属含量有关，其末端治理技术主要有石灰中和法、石灰-铁盐法、氧化法、硫化法、三段逆流石灰法，以及铁氧体法、膜分离法等方法。如硫酸厂是个联合企业，有废碱液、电石渣可以利用，代替石灰中和酸性污水。污水中砷、氟含量较高时，采用电石渣、铁屑中和沉淀法除砷脱氟，可降低处理成本。

（1）石灰中和法

石灰中和法通常用来处理砷含量较低的酸性废水。石灰中和法处理原理：由化灰工段送来的石灰乳，与酸性废水在中和槽中混合、反应。废水中的氟与石灰反应生成氟化钙沉淀，达到除氟目的。

①中和反应

废水中硫酸与石灰乳反应：$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4\downarrow + 2H_2O$

②脱砷反应

废水中的砷主要以 AsO_3^{3-}和 AsO_4^{3-}的形态存在，与石灰反应生成砷酸钙和亚砷酸钙沉淀。反应式：$3Ca^{2+} + 2AsO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(AsO_4)_2\downarrow$

$3Ca^{2+} + 2AsO_3^{3-} \rightarrow Ca_3(AsO_3)_2\downarrow$

仅使用石灰中和法除砷效果较差，生成的砷酸钙和亚砷酸钙溶解度较大。

③脱氟反应

氟与石灰反应生成氟化钙，反应式：$2HF + CaO \rightarrow CaF_2 + H_2O$

当污水 pH 值提高到 8~9 时，溶于水中的铁盐和亚铁盐水解生成两价和三价氢氧化铁胶体。部分 As_2O_3 又与 $Fe(OH)_3$ 生成难溶的砷酸铁盐。

$$3As_2O_3 + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2Fe(AsO_2)_3\downarrow + 3H_2O$$

石灰与砷的反应在低温下缓慢，所生成的亚砷酸钙晶体十分细小，较难沉降，因此，在废水中铁盐量不足时，还应再补加足够量的铁盐，即石灰-铁盐法。

（2）石灰-铁盐法

石灰-铁盐法是利用废水中的铁盐或外加铁盐，与砷絮凝并进一步反应，生成更难溶的焦亚砷酸铁等盐类，从而达到从废水中去除砷的目的。

废水中的砷通常以三价砷的形态存在，当它与石灰作用时，生成难溶的偏亚砷酸钙 $[Ca(AsO_2)_2]$ 或偏亚砷酸钙的碱式盐 $[Ca(OH)AsO_2]$。石灰过量时，则生成焦亚砷酸钙 $(Ca_2As_2O_5)$：$2Ca(OH)_2+As_2O_3 \rightarrow Ca_2As_2O_5+2H_2O$

三价砷或五价砷与石灰反应生成的难溶盐类的溶解度仍然很大。同时，形成盐类的反应速度很慢，单纯依靠石灰中和法使高砷、氟废水达标排放比较困难。

亚铁盐只有在碱性溶液中方能形成氢氧化铁胶体，石灰可以提高 pH 值。当 pH 增至 8 以上时，废水中原有的 $Fe(OH)_2$ 被氧化成 $Fe(OH)_3$，$Fe(OH)_3$ 胶体为表面活性物质，可将砷、亚砷酸钙、砷酸铁盐及其他杂质吸附呈絮凝沉降，加快沉降速度。

对于砷、氟含量较高的硫酸工业废水，只采用一次石灰中和、一次絮凝沉淀，依靠污水中存在的铁盐除砷，显然难以做到污水达标排放。采用二级石灰-硫酸亚铁混凝沉淀法处理硫酸工业废水，具有酸碱中和、除砷、脱氟的三重效果。

中和法处理系统一般分成三部分，即中和药剂的制备及投加、中和反应及沉降、污泥处置。预先制备的石灰乳与酸性废水在中和槽中混合、反应，经絮凝、沉淀后排放，典型的处理流程见图 9。

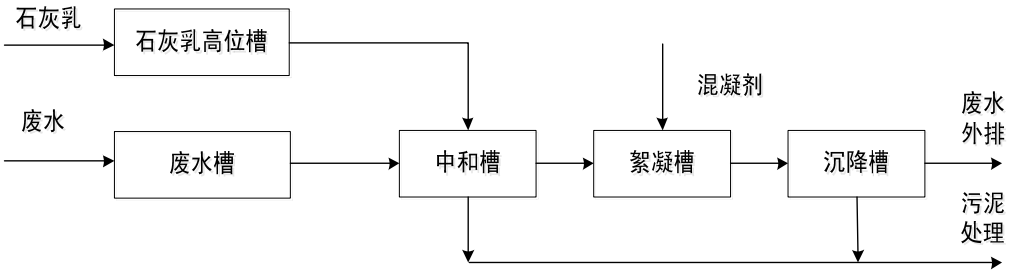

图9 石灰-铁盐法处理酸性废水工艺流程

（3）氧化法

当废水中的砷含量较高，超过 200mg/L，甚至达到 1g/L 以上，且砷在废水中又以三价为主时，采用氧化法处理较理想。氧化法常用的氧化剂为漂白粉，首先将三价砷氧化成五价砷，提高砷的去除率。

（4）三段逆流石灰法

对于砷含量高的废水（5~20g/L），仅用石灰中和法进行一次处理，1L 废水的 CaO 用量增大到 40g 时，废水中砷也只能减少到 2~10mg/L，即使再增加 CaO 用量，废水中的砷含量降低也不明显。但将石灰中和法处理后的滤渣返回处理废水，经二段处理后，废水中砷可减少到 0.2~0.5mg/L；经三段处理后，砷可减少到 0.01~0.03mg/L。该法缺点是处理后的废水 pH 值在 12 以上，石灰消耗量大，且需调整 pH 值后才能外排。该方法可有效去除砷、铅及氟离子。

（5）硫化法

上述 4 种处理方法除砷有效，对其他重金属去除率低，难以使冶炼烟气制酸废水达到环保要求。冶炼烟气制酸废水中不仅含砷高，还含有一些有色金属，为了回收砷等重金属，可采用硫化法处理。在废水中加入硫化剂，如硫化钠、硫氢化钠、硫代硫酸钠及硫化铁等，与砷、铜、锡等进行反应，生成硫化物沉淀将其除去，产生的硫化渣中砷等重金属得到高度富集，可以进一步深加工利用。

（6）铁氧体法

铁氧体法通过铁氧体的包裹、夹带作用，使重金属离子进入铁氧体的晶格中形成复合铁氧体，由于铁氧体不溶于水也不溶于酸、碱、盐溶液，故有害的重金属离子不会浸出，从而达到去除重金属的目的。

（7）膜分离法

膜分离法是利用隔膜使溶剂同溶质或微粒进行分离。主要采用超滤和纳滤组合处理技术。超滤系统作为纳滤系统的预处理，超滤预处理后的水进入纳滤系统，处理后水可回用，同时可以回收有价金属。

5.3.3 大气污染防治技术

硫酸生产过程中产生的废气主要是硫酸工业尾气，其中主要大气污染物是未完全转化或吸收的 SO_2 及硫酸雾。近年来，由于广泛采用二转二吸等先进流程，尾气中的有害组分含量大大减少。但仍有一些中小型硫酸生产企业采用一转一吸工艺流程，SO_2 转化率低，尾气中 SO_2 含量高。硫铁矿制酸的原料破碎、干燥及沸腾炉排渣过程产生含尘废气，主要污染物为颗粒物。硫酸工业主要大气污染物为二氧化硫、硫酸雾及颗粒物。

5.3.3.1 尾气中 SO_2 治理技术

2013 年 10 月 1 日起所有的硫酸生产企业 SO_2 排放执行 400mg/m^3 限值，无法达标的企业必须采取脱硫措施。当前，我国硫酸行业针对尾气处理的方法有很多，包括氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法以及金属氧化物脱硫法、有机溶液循环吸收法、活性焦吸附法等，

其中应用最广泛的是氨法。氨法包括氨-酸法和氨吸收法，氨-酸法回收 SO_2 一般得到的产品为液体 SO_2、硫酸铵；氨吸收法回收 SO_2 一般得到的产品为高浓度亚硫酸氢铵。

（1）氨法（氨-酸法 ）

①吸收:

$$SO_2 + NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4HSO_3$$

$$SO_2 + 2\ NH_3 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_3$$

实际上吸收剂是亚硫酸铵—亚硫酸氢铵溶液。亚硫酸铵对 SO_2 有很好的吸收能力，是主要的有效吸收剂。在吸收塔内吸收尾气中的 SO_2，附带吸收部分 SO_3:

$$SO_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2\ NH_4HSO_3$$

$$SO_3 + 2(NH_4)_2SO_3 + H_2O \rightarrow 2\ NH_4HSO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

②吸收剂再生:

吸收反应使亚硫酸铵-亚硫酸氢铵循环液中 $(NH_4)_2SO_3$ 部分被消耗，NH_4HSO_3 却增多了，吸收能力逐渐下降。为了维持吸收液的吸收能力，需要在循环槽内不断补充氨水或氨气，使部分亚硫酸氢铵按下式转变成亚硫酸铵:

$$NH_4HSO_3 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_3$$

③分解:

氨法吸收 SO_2 得到的中间产物亚硫酸铵—亚硫酸氢铵溶液用途不大，用浓硫酸分解之。

$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2O + SO_2$$

$$2NH_4HSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O + 2SO_2$$

蒸汽加热将微量残留亚硫酸氢铵彻底分解生成硫酸铵、水和二氧化硫。

④中和:

为了使亚盐分解完全，浓硫酸加入量比理论用量大 30%~50%，过量的游离硫酸则在中和槽用氨气或氨水中和。

$$H_2SO_4 + 2\ NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

生成的硫酸铵溶液可作为液体肥料直接用于农业，或蒸发结晶加工成固体硫铵以便于贮存和运输。含饱和水蒸汽的 SO_2 可送回制酸系统干燥塔进口重新用于制酸；大多数企业用浓硫酸将含有水蒸汽的二氧化硫干燥后经压缩机、冷却、冷凝得到附加值更高的液体二氧化硫产品。

氨-酸法脱硫是以一定浓度的氨水作吸收剂，在一结构紧凑的吸收塔内洗涤硫酸工业尾气中的 SO_2，以达到净化尾气的目的，见图 10。

尾气中的 SO_2 与氨水吸收剂逆向接触，SO_2 被氨水吸收，生成亚硫酸氨和亚硫酸氢氨，再与浓硫酸作用生成硫酸氨。

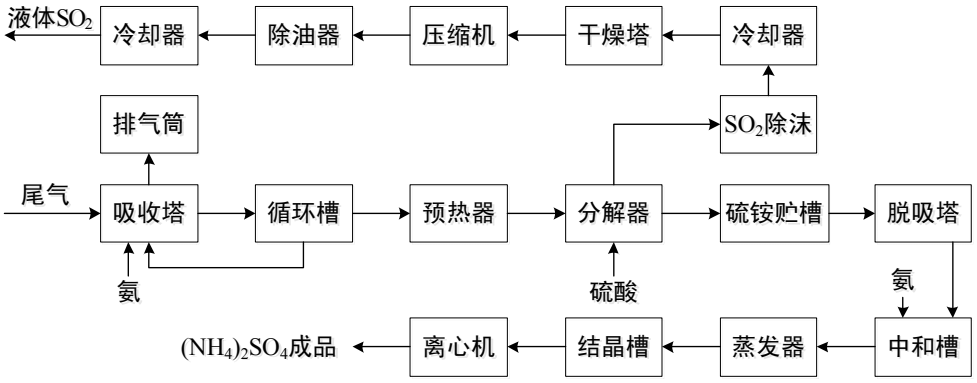

图10 氨-酸法处理硫酸尾气工艺流程

（2）石灰/石灰石-石膏法

石灰或石灰石吸收母液吸收尾气中的 SO_2，反应生成硫酸钙。脱硫吸收塔多采用空塔形式，吸收液与尾气接触过程中，尾气中 SO_2 与浆液中的碳酸钙进行化学反应被脱除，最终产物为石膏，硫石膏经脱水装置脱水后回收。

（3）钠碱法

钠碱法，或称钠钙双碱法，其技术原理为 SO_2 与氢氧化钠发生化学反应，反应生成物亚硫酸钠溶于水，含亚硫酸钠的脱硫循环水与投加的氢氧化钙反应可生成氢氧化钠和亚硫酸钙。通过沉淀分离可将难溶的亚硫酸钙从循环水中清除，氢氧化钠易溶于水，可循环使用，脱硫过程只消耗氢氧化钙。

（4）金属氧化物法

金属氧化物脱硫法将金属氧化物制成浆液洗涤气体，吸收处理低浓度的 SO_2 废气。国内已有工业装置的有氧化锌法、氧化镁法和氧化锰法。

（5）有机溶液吸收法

有机溶液吸收脱硫技术采用的吸收剂是以离子液体或有机胺类为主，添加少量活化剂、抗氧化剂和缓蚀剂组成的水溶液；该吸收剂对 SO_2 气体具有良好的吸收和解吸能力，在低温下吸收 SO_2，高温下将吸收剂中 SO_2 再生出来，得到纯度为 99%以上的 SO_2 气体送制酸工艺。

（6）活性焦吸附法

活性焦吸附污染物时有两种作用机理，一种为物理吸附，一种为化学吸附。活性焦吸附 SO_2 后，在其表面形成硫酸存在于活性焦的微孔中，降低其吸附能力，可采用洗涤法和加热法再生。再生回收的高浓度 SO_2 气体作为生产浓硫酸的原料。

5.3.3.2 尾气中硫酸雾

GB26132—2010 规定：现有硫酸企业在 2011 年 10 月 1 日至 2013 年 9 月 30 日期间执行硫酸雾排放浓度限值为 45 mg/m^3，2013 年 10 月 1 日起执行 30mg/m^3；新建企业 2011 年 3

月 1 日起硫酸雾排放浓度限值是 30mg/m^3。

硫酸工艺 SO_3 总吸收率可达 99.98%，尾气 SO_3 浓度高于 50mg/m^3，硫酸雾高于 60mg/m^3。过滤除雾器或碱液洗涤处理可使尾气中的硫酸雾含量低于 45mg/m^3，性能优良的除雾器可使硫酸雾浓度降至 30mg/m^3 以下。

尾气中硫酸雾多采用过滤除雾器。过滤除雾器是将含酸雾气体通过滤料将酸雾粒捕集的装置，应用较广的有丝网除沫器和纤维除雾器。丝网除沫器靠细丝编织的网垫起过滤除沫作用，丝网的材质是金属或玻璃纤维。目前行之有效的除雾方法是在二吸塔顶安装纤维除雾器。纤维除雾器是根据惯性碰撞、截留、扩散吸附等过滤机制，在纤维上捕集雾粒的高效能气雾分离装置。高效型纤维除雾器对 3μm 以上雾粒除雾效率几乎近 100%，对 3μm 以下雾粒除雾能力为 94%~99%。

5.3.3.3 颗粒物治理技术

GB26132—2010 规定：现有硫酸企业和新建企业 2011 年 3 月 1 日起颗粒物排放浓度限值为 50mg/m^3。

硫铁矿制酸在原料破碎、干燥及排渣工序产生含尘废气，主要为粗粉尘，应收集并经除尘设施处理后由排气筒排放。通常设置旋风除尘器、布袋除尘器净化除尘，除尘效率一般可达 99.5%以上，除尘后颗粒物排放浓度低于 50mg/m^3。

6 技术政策制订的基本原则和技术路线

6.1 基本原则

6.1.1 满足环保标准和环保工作要求

环境保护技术政策是环境污染防治工作的技术指南，是实施环境管理的技术依据。充分调研硫酸工业的生产和污染治理现状，了解污染防治的最新研究和实践成果，使该技术政策具有科学性，为各级环保部门在环境管理和监督执法中提供技术依据，为环境管理和有效削减污染物排放提供有力的技术支撑，从而确保硫酸工业相关的污染物排放标准有效实施。

6.1.2 内容全面、满足各项评价指标要求

紧密结合我国硫酸工业的环境管理目标和要求，全面考虑硫酸工业生产与污染治理整个过程，使该技术政策内容全面，从而满足各项评价指标要求。

6.1.3 突出适用性和可操作性

本技术政策体现全过程控制的思想，将污染预防、末端治理与综合利用相结合，从根本上提高硫酸行业污染防治技术水平，实现行业健康可持续发展。

技术政策编制工作在充分调研和征求专家意见的基础上稳步开展，认真分析、研究国内外的硫酸行业现有技术水平和管理水平，使所选择的工业污染防治技术成熟可靠、先进实用、衔接性好。企业可根据实际情况和实时市场状况，选用符合本企业生产实际的污染防治技术。

6.2 技术路线

本技术政策研究路线见图 11。

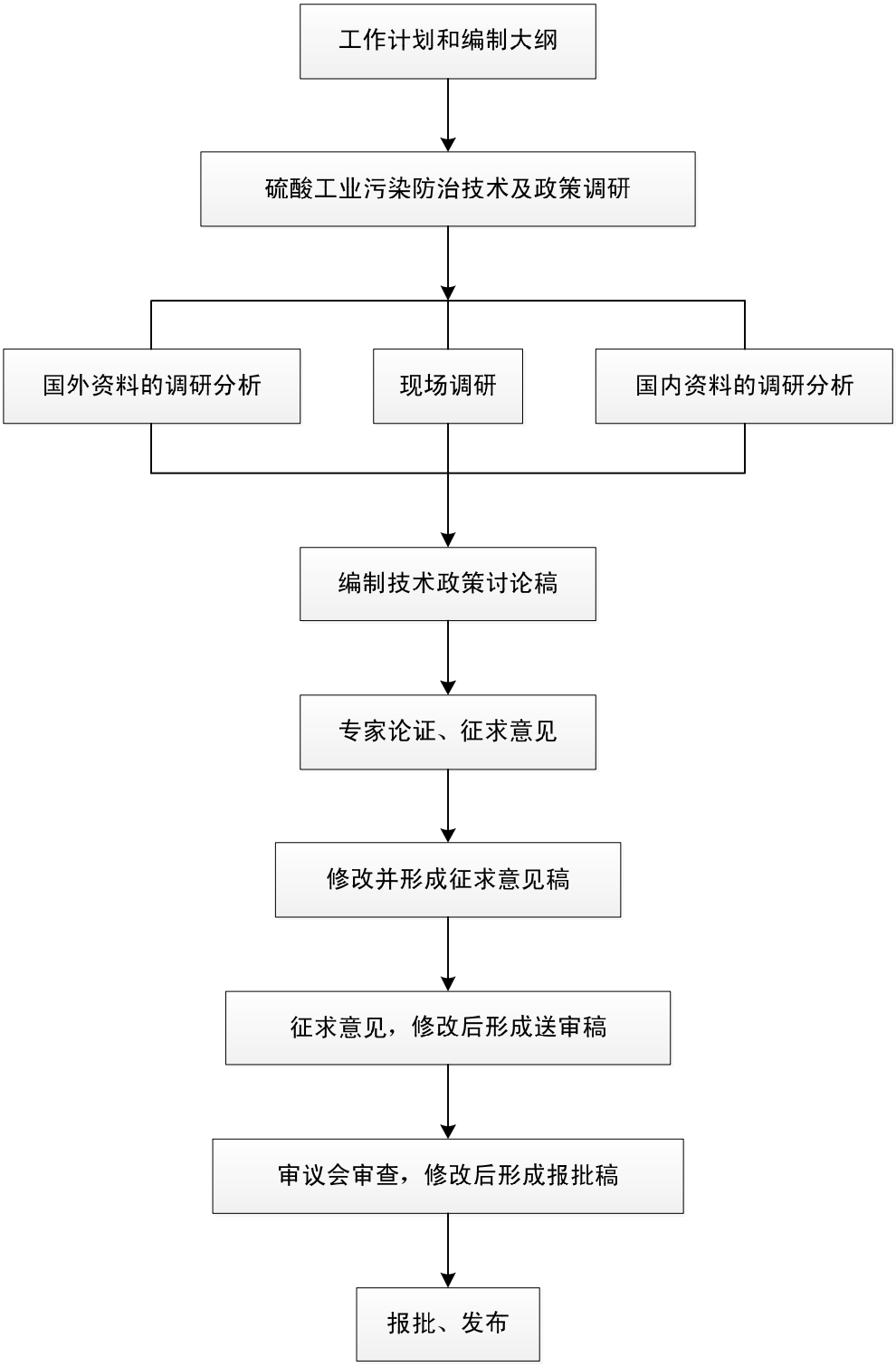

图11 本技术政策研究路线

7 主要技术内容的说明

本技术政策由总则、清洁生产、水污染防治、大气污染防治、固体废物处置和综合利用、

鼓励研发的新技术及运行管理共七部分组成。在水、大气污染防治部分，按制酸原料分别提出污染防治技术路线。

7.1 总则

根据《中华人民共和国环境保护法》、《产业结构调整指导目录》（2011 年本）、《硫酸行业清洁生产评价指标体系（试行）》（国家发改委公告 2007 年第 41 号）、“部分工业行业淘汰落后生产工艺装备和产品指导目录（2010 年本)”、《 中华人民共和国国民经济和社会发展第十二个五年规划纲要》、《重金属污染综合防治“十二五”规划》制定本技术政策总则。

本技术政策的内容适用于全国范围内硫酸工业生产全过程的污染防治、环境监督与管理、相关环境规划和环境影响评价等。

本技术政策的硫酸工业包括硫磺制酸、硫铁矿制酸（含硫精砂）、冶炼烟气制酸、石膏制酸及硫化氢制酸的企业或生产设施。

根据生产工艺及产污情况，硫化氢制酸污染防治技术路线参考硫磺制酸，石膏制酸污染防治技术路线参考硫铁矿制酸。

在总则中提出：鼓励硫酸工业规模化、集约化发展，提高产业集中度，合理控制总规模，提高硫资源自给率；逐步淘汰水洗净化工艺及产能 20 万吨/年以下的硫铁矿制酸、硫磺制酸生产装置。

我国《化学工业“十五”规划》、《中国工业产业调整和振兴规划》（2009—2011）等均要求硫酸工业淘汰水洗净化工艺。

目前，在 464 家硫酸生产企业中。产量在 20 万吨以上的企业有 85 家，占企业总数 18.3%，产量占硫酸总产量的 70.1%。硫酸工业产业集中度低，小型企业占多数。硫铁矿制酸企业约 235 家，产量在 10 万吨/年以下的有 180 家，占矿制酸产量的 36.2%；在 121 家硫磺制酸企业中，产量在 10 万吨/年以下的有 47 家，仅占产量 6.1%。

本条款的制定体现了硫酸行业污染防治技术政策与产业政策的衔接性，以期通过推进硫酸行业结构调整，加快淘汰不符合产业政策的小规模硫酸企业，依靠大企业规模效益保证污染防治设施建设和运行，实现硫酸行业整体污染防治水平的提高，提出行业结构及污染控制要求。

目前，我国硫资源对外依存度高达56%，其中硫磺进口量占76.6%左右，绝大部分靠进口，国内依存度十分有限，因此，提出了应提高硫资源自给率。

除了依托有色金属冶炼的发展增加副产硫酸外，还应鼓励石油、天然气等相关行业以及高硫煤烟气回收硫资源，鼓励我国企业寻求国外发展，提高硫矿资源的掌控力度。

规定新（改、扩）建硫酸生产装置建设应符合当地规划和环境功能区划的要求，通过环境影响评价确定合理的厂址，并远离环境敏感区。应避免在环境敏感区域内新建硫铁矿制酸装置，现有硫铁矿制酸企业应逐步搬迁。

总则中规定了硫酸行业重点控制的污染物。水污染物有酸、氟、重金属（砷、铅、镉、

铬、汞等）；大气污染物有二氧化硫、硫酸雾及颗粒物；固体废物中有砷、铅、镉、汞等。根据国家“十二五”二氧化硫和重金属总量控制等要求，提出重点控制污染物应稳定达标排放，并逐步减少其排放总量。

本技术政策的技术原则：硫酸工业应采用生产原料源头控污、全过程污染控制和末端治理相结合的清洁生产工艺，以污染物减排和污染防治为重点，推行“源头削减、过程控制、余热回收利用、废物资源化利用、防止二次污染”的技术路线。

“源头削减、过程控制”是清洁生产的基本思想；2009年国务院发布的《中国工业产业调整和振兴规划》提出重点推广硫酸生产余热回收技术，余热回收利用技术，鼓励硫酸企业采用先进技术提高余热回收率；“废物资源化利用、防止二次污染”是减少污染、保护环境和可持续发展的前提。

7.2 清洁生产

（1）鼓励以硫磺为原料生产硫酸；鼓励采用高品位硫铁矿作为硫铁矿制酸的原料，硫铁矿含砷量应低于0.1%；鼓励优先利用冶炼烟气生产硫酸。

硫酸制造主要有硫磺制酸、硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸三个途径。以硫磺为原料生产硫酸（即硫磺制酸）工艺简单、环境污染小、热能回收利用率高，且投资小，但对外依存度大。

硫铁矿制酸存在着工艺复杂、投资大、成本高、环境污染严重等诸多弊端。

高品位硫铁矿含硫较高，制酸后的烧渣铁含量较高，可以用作钢铁厂的原料，提高经济效益。

硫铁矿的含砷量直接影响到硫酸生产过程产生的酸性废水水质，硫铁矿床（DZ/T0210—2002）给出了硫铁矿和硫精矿的技术指标（见表1）。

表1　硫铁矿和硫精矿合格技术指标

含量（%）	硫铁矿	硫精矿
砷（As）	≤0.15	≤0.1

因此，鼓励采用高品位硫铁矿作为硫铁矿制酸的原料，以硫铁矿（或硫精砂）制酸时，其含砷量应低于0.1%，从源头削减砷污染。

冶炼烟气制酸则属于综合利用和环境保护项目，一直得到国家和企业的鼓励和重视，且具有规模大、成本低等特点，冶炼烟气制酸主要是为处理铜冶炼烟气、锌冶炼烟气的配套设施。

硫酸工业“十二五”发展规划体现了积极寻找硫资源，鼓励各种硫回收的思想，冶炼烟气制酸正是硫资源回收的重要途径。

（2）鼓励硫酸生产装置采用高、中温位热能回收利用技术，提高行业整体余热回收利用率。

目前矿制酸、硫黄制酸装置均对高、中温位热能进行利用，生产次高压、中压蒸汽用于发电，二次蒸汽利用于其它产品生产。以2010年产量计算257家硫磺制酸、硫铁矿制酸企业回收利用余热，副产蒸汽6200万吨。

（3）硫铁矿制酸在原料运输、筛选、粉碎、干燥、矿渣运输等过程中，应采取密闭或其他

防漏散措施，减少和防止粉尘排放；鼓励使用增湿输送的干法排渣工艺或管式皮带输送工艺装置，减少粉尘外泄。

硫铁矿制酸在原料运输、筛选、粉碎、干燥及矿渣堆存、运输过程中易形成粉尘外泄，硫铁矿烧渣颗粒细小且具有酸性，影响工厂卫生条件和周围环境。硫铁矿制酸生产应完善矿渣的运输机械，采取密闭或其他防漏散措施。鼓励使用增湿输送的干法排渣工艺或管式皮带输送工艺装置，如刮板输送机-冷却滚筒（增湿）-带式输送机流程、冷却滚筒加冷却滚筒（增湿）-带式输送机流程，可以减少粉尘外泄，改善现场环境。

（4）鼓励采用二转二吸、三转三吸等转化吸收效率高的硫酸生产工艺，鼓励采用高效催化剂及高效吸收设备。

转化吸收效率高的硫酸生产工艺指“二转二吸”、“三转三吸”等工艺。“二转二吸”是指SO_2烟气先进行一次转化，生成的SO_3在吸收塔（中间吸收塔）被吸收生成硫酸，吸收后烟气中仍然含有未转化的SO_2，返回转化器进行二次转化，二次转化后的SO_3在吸收塔（最终吸收塔）被吸收生成硫酸。一般采用四段转化，根据具体条件可选择五段转化（“3 + 2”五段二次转化）。为了提高硫资源利用率及尾气达标排放，在“二转二吸”的基础上进一步转化吸收，即“三转三吸”工艺。

性能良好的催化剂提高转化效率，超重力场机、动力波等先进设备替代高塔提高脱吸率，从而降低原料消耗，使尾气达标排放或减轻尾气治理负担。

（5）硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸应采用酸洗净化工艺。

酸洗净化工艺是硫酸工业的清洁生产技术，可以显著减少排水量。稀酸洗净化废水量与操作管理水平有很大关系，操作管理不严格很容易使废水排放量增加。由于酸洗净化工艺投资较大，操作要求高，一些小型硫酸厂仍采用水洗净化工艺。早在 1986 年原化学工业部制定的“化工环境保护 41 项技术政策”中，规定硫酸生产要采用封闭净化技术，淘汰水洗净化流程，消除或减少废水排放量。在我国《化学工业“十五”规划》和《化学工业“十一五”发展思路》中，均要求硫酸工业淘汰水洗净化工艺。

2009 年硫酸产业三年振兴规划：淘汰水洗净化装置，对现有中型水洗净化装置以新技术、新设备进行改造。硫酸工业酸洗净化技术被列入“2010 年度国家鼓励发展的环境保护技术目录”中。

因此，硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸应淘汰水洗净化工艺，采用酸洗净化工艺，有效减少污水产生量，从而可减轻污染防治设备的运行压力，实现硫酸生产过程中污染防治的目标。

（6）鼓励酸性废水及冷却水循环利用，水循环利用率应不低于95%。

为节省水资源，减少污水排放，应鼓励酸性废水及冷却水循环利用。净化工序定期排放的酸性废水处理后，也可进一步利用膜分离技术，使处理后水质达到工业循环水的标准，回用于循环水系统的补充水；硫酸生产过程中需要大量的冷却水，冷却水应循环利用。

2007年7月在《硫酸行业清洁生产评价指标体系（试行）》中，给出的硫磺制酸、硫铁矿制酸、冶炼烟气制酸的水循环利用率均为90%。目前，经努力该行业水循环利用率可以达到

95%。水循环利用率是指工业企业循环冷却水的循环利用量和废水利用量之和与外补新鲜水量、循环水利用量和废水利用量之和的比值。

其计算公式为:

$$水循环利用率（%）= \frac{循环水利用量+废水利用量}{补充水量+循环水利用量+废水利用量} \times 100\%$$

7.3 水污染防治

本技术政策针对硫酸工业的不同制酸原料提出废水治理路线。硫酸生产原料不同，使硫酸工业生产废水水质具有很大差异。硫酸工业废水末端治理技术主要有石灰中和法、石灰-铁盐法、氧化法、硫化法及三段逆流石灰法，见表 2。

表2　硫酸工业废水治理技术

序号	废水特征	砷含量（mg/L）	处理方法	防治污染物
1	低 As	＜40	石灰中和法	砷
2	中等 As	40~200	石灰-铁盐法	砷
3	高 As（不含其他重金属）	＞200	氧化法、三段逆流石灰法	砷
4	高 As（含其他重金属）	＞200	硫化法	砷、铅、镉、铬、汞等

此外，还有铁氧体法、膜分离法，以及生物吸附法及电凝聚法新技术。

本技术政策对酸性废水提出明确的控制要求，旨在控制砷和其他重金属（铅、镉、铬、汞等）排放；同时对地面冲洗水、生活污水等也提出相应的控制要求。

（1）含重金属（砷、铅等）的酸性废水应单独处理或回用，不得将含不同类重金属成分或浓度差别大的废水混合稀释；车间排放口重金属应达标排放。

本条款对硫铁矿制酸和冶炼烟气制酸净化工序产生的含重金属酸性废水提出总的控制要求，要求分质处理或回用，防止含不同类重金属成分或浓度差别大的废水混合稀释，冶炼烟气制酸企业除净化工序酸性废水外，还有其他含重金属废水；并要求重金属在车间排放口达标。

（2）硫磺制酸（包括硫化氢制酸）废水应根据企业实际情况选择适当的中和方法处理。

硫磺制酸生产过程中排放的废水包括脱盐废水、设备冷却水、锅炉排污水及循环冷却排污水，不含重金属。企业可根据实际情况选择适当的中和方法处理后达标排放或回用。

（3）硫铁矿制酸（包括石膏制酸）废水可根据其含砷浓度选择处理工艺。含砷浓度较低的可采用石灰中和法、石灰-铁盐法等工艺处理；含砷浓度高的可采用氧化法、三段逆流石灰法等工艺处理。

为防止土壤重金属污染，硫铁矿制酸产生的酸性废水不应直接用于磷肥生产。

含砷浓度较低的硫铁矿制酸（包括石膏制酸）废水采用石灰（或电石渣）中和法处理最为简单，如中和法处理达不到控制要求，可采用石灰-铁盐法处理；含砷浓度高的可采用氧

化法结合石灰-铁盐法或采用三段逆流石灰法处理。硫化法虽然净化效率高，但投资大，流程复杂，运行费用和操作技术要求较高，不建议硫铁矿制酸企业采用。

界区内有磷肥生产的硫铁矿制酸企业，常将酸性废水用于磷肥生产，从而实现酸性废水所谓的“零排放”。其实是将有害杂质转移到化肥中，从而造成土壤污染。

该酸性废水中主要污染物为砷，砷为一类污染物，应控制在车间或生产装置排放口；综合利用的前提必须是环境安全；根据《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册》给出的不同规模硫铁矿制酸企业产污系数，平均每吨酸产生 410 克砷，如全国硫铁矿制酸企业均将酸性废水用于磷肥生产，那么进入土壤中砷的数量将是不可忽视的。因此，为了防止土壤重金属污染，该酸性废水不应直接用于磷肥生产。

（4）冶炼烟气制酸废水可根据其中重金属成分及浓度采用硫化法、石灰中和法、石灰-铁盐法、铁氧体法、膜分离法等单一或组合工艺去除砷、铅、镉、铬、汞等污染物后排放或回用。

硫化法是处理含重金属废水的有效方法，可回收有色金属。冶炼烟气制酸通常规模较大，废水中含砷和多种重金属，且含量高，可以采用硫化法。采用硫化法处理后如不达标，再结合石灰中和法、石灰-铁盐法、铁氧体法，进一步处理后达标排放；膜分离法不仅可以去除重金属，同时可以回收重金属和水资源。

（5）地面冲洗水、脱盐废水、设备冷却水、锅炉排污水、循环排污水及生活污水应收集处理、循环利用或达标排放。

在硫酸生产企业厂区内，除生产工艺废水外的其他废水，如地面冲洗水、脱盐废水等均应收集处理后达标排放或回用。

7.4 大气污染防治

硫酸工业排放的主要大气污染物为二氧化硫、硫酸雾及颗粒物，其主要治理技术见表 3。

二氧化硫污染防治技术有氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法、柠檬酸钠法、金属氧化物吸收法、有机溶液循环吸收法、活性焦吸附法、DS-低浓度二氧化硫治理技术等，以及催化法和生物脱硫等新技术。

氨法脱硫技术适用于液氨供应充足且副产物有一定需求的企业，尾气吸收不仅能去除 SO_2 污染，也能综合利用生产出有经济价值的固体硫酸铵、亚硫酸铵、硫酸氢铵、液态二氧化硫等副产品；石灰/石灰石-石膏法脱硫技术不适合脱硫剂资源短缺、场地有限的企业。

表3　硫酸工业废气治理技术

污染物	生产工艺	治理措施			
		序号	技术方法	去除效率	特点
二氧化硫	所有工艺	1	氨法（氨酸法、氨吸收）	95%	高效，广泛应用
		2	石灰/石灰石-石膏法	85%	成本低，有应用
		3	钠碱法	90%	成本低，有应用
		4	柠檬酸钠法	97%	有应用

		5	金属氧化物吸收法(氧化锌、氧化镁、氧化铜、氧化锰等)	90%	应用局限性
		6	有机溶液吸收法（离子液、有机胺）	99%	吸收剂昂贵
		7	活性焦吸附法	90%	损失大，不经济
		8	DS-低浓度二氧化硫治理技术	95%	可制备肥料
硫酸雾	所有工艺	1	纤维除雾器	99.9%	设备投资较高
		2	碱液洗涤	95%	成本低
颗粒物	硫铁矿制酸	1	旋风除尘	95%	—
		2	湿式除尘	95%	—
		3	布袋除尘	99.99%	—

本技术政策提出硫酸工业尾气二氧化硫、硫酸雾的治理技术路线，并对硫铁矿制酸产生的粉尘、无组织废气排放提出控制要求。

（1）应采取有效措施控制和减少制酸尾气中二氧化硫和硫酸雾的排放，减少含尘废气、酸雾的无组织排放。

本条款概括性地对制酸尾气中的二氧化硫和硫酸雾提出控制要求，未达标的企业首先应采取措施使尾气达标，达标企业应按总量控制要求减少二氧化硫排放量；并要求控制粉尘、酸雾的无组织排放，减轻环境污染。

（2）硫磺制酸（包括硫化氢制酸）和硫铁矿制酸（包括石膏制酸）可采用氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法、柠檬酸钠法、催化法等脱硫技术处理尾气中的二氧化硫。

通常，硫磺制酸和硫铁矿制酸企业采用氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法对制酸尾气脱硫，企业也可根据具体情况采用柠檬酸钠法、催化法等脱硫技术。

（3）冶炼烟气制酸可采用氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法、金属氧化物吸收法、有机溶液循环吸收法、活性焦吸附法、催化法等脱硫技术处理尾气中的二氧化硫。

冶炼烟气制酸企业可采用氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法、催化法等脱硫技术；有机溶液循环吸收法和活性焦吸附法成本高，大中型冶炼烟气制酸企业可以选用；金属氧化物吸收脱硫技术主要用于金属氧化物易得或金属氧化物为副产物的冶炼企业。

（4）制酸尾气应采用纤维除雾器等处理设施去除酸雾后达标排放。

在制酸过程中会有酸雾产生，外排尾气中的酸雾浓度一般达不到现行标准要求，有时甚至超过 100 mg/m^3，因此，企业应采取措施去除酸雾。目前行之有效的方法是在二吸塔顶安装纤维除雾器或采用碱液吸收处理，可确保尾气中酸雾达标。

（5）对酸槽等设施的无组织逸出气体应采取酸雾抑制、收集、处理等措施。

强调对制酸过程中大气污染物无组织排放的控制。要求抑制酸雾产生，设置收集系统与处理装置，有效控制无组织排放。

（6）硫铁矿制酸的原料破碎、干燥及排渣等工序应将含尘废气收集并采用旋风除尘器、布袋收尘器等处理达标后由排气筒排放。

要求对硫铁矿制酸过程中产生的粉尘收集并净化后排放。常用措施有降尘室、旋风除尘器、布袋收尘器和电除尘器等，可以单独使用，也可以组合使用。

（7）硫化法处理废水过程中产生的硫化氢气体，应收集后采用化学吸收法处理。

采用硫化法处理冶炼烟气制酸的酸性废水过程中，会产生硫化氢气体，硫化氢为有毒有害的恶臭气体，通常有效的处理方法为用碱吸收，即化学吸收。

7.5 固体废物处置与综合利用

（1）含铁量较高的硫铁矿制酸烧渣宜作钢铁企业炼铁原料，普通矿烧渣和除尘设施收集的粉尘可作水泥添加剂、建材原料等。

我国硫酸工业大力发展循环经济，建设节约型企业，资源综合利用更趋合理。目前，不仅矿山进行选矿，将含硫 45%的硫铁矿作为制酸原料；有些硫酸生产企业也进行选矿，既提高了入炉料的品位，又得到了高品质的矿渣，即含铁量较高的烧渣，进而销售给钢铁企业，获得可观的经济效益。这一做法目前已成为硫酸生产企业提高经济效益的一大亮点，也是我国硫铁矿制酸得以不断发展的动力。

因此，高品位硫铁矿含硫量较高，其制酸产生的硫铁矿渣可作为副产品出售给钢铁厂；而普通矿烧渣和除尘设施收集的粉尘，可根据需要用来作为水泥添加剂、建材原料等。

（2）鼓励冶炼烟气制酸企业采用先进技术回收硫化渣中的有价金属。

冶炼烟气制酸的酸性废水处理最有效的方法是硫化法，硫化法处理酸性废水产生的硫化渣主要含有砷、铜、铅等有毒有害污染物。冶炼烟气制酸企业一般经铸渣后送选矿厂回收其中有价值重金属，大型冶炼烟气制酸企业有价值重金属回收率较高，基本没有二次污染问题。

（3）失效催化剂应尽量回收利用，无法回收利用的应按照固体废物管理规定处置。

硫酸工业通常采用钒催化剂将 SO_2 转化为 SO_3。硫酸生产过程中会产生大量的废催化剂，其中活性物质是 V_2O_5。V_2O_5 对呼吸系统和皮肤有损害作用，急性毒性：LD_{50} 为 10mg/kg（大鼠经口）；车间空气中 V_2O_5 最高容许浓度为 0.1mg/m^3[烟]或 0.5mg/m^3[粉尘]。

废钒催化剂中的钒主要以四价钒存在，毒性较低。四价钒易溶于弱酸并生成钒氧基离子 VO^{2+}，而 V_2O_5 具有两性，且以酸性为主，易溶于弱碱性介质溶液中。根据钒的这个特性，可从废钒催化剂中回收钒。因此，失效催化剂应交给催化剂生产企业回收处理，回收又经济价值的钒。

（4）净化工序产生的滤渣、尾气脱硫产生的脱硫渣以及末端水处理设施产生的中和渣、硫化渣，经鉴别为危险废物的应按相关管理要求进行贮存、运输和处理处置；其他应按《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》（GB18599—2001）进行安全处置。

净化工序产生的滤渣含有砷、铅等重金属；尾气脱硫产生的脱硫渣主要成分为石膏；中和渣来源于酸性废水处理系统，主要成分为石膏及少量砷、铅等重金属，主要采用稳定化固化处理和资源化利用，如生产建筑材料、回收有价成分等；硫化渣主要含有重金属硫化物，可以回收重金属。依据《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007），经鉴别为危险废物的应按相关管理要求进行贮存、运输和处理处置，其他应按 GB18599—2001

进行安全处置。

砷渣可以提炼出各种含砷的产品。除了生产传统的白砷外，砷产品的应用范围在不断扩大，对含砷产品的深度加工行业也在不断发展。目前，对于含砷量高的废渣一般采用以下两种方法回收：一种是用氧化还原焙烧等火法处理，使其中的砷以白砷的形式回收；另一种是用酸或碱浸等湿法处理，先把砷从废渣中分离出来，然后再做进一步的处理。

生产建筑材料是真正能够大量消纳有毒有害工业固体废弃物的方法。有害废物经过稳定化/固化后可进行综合利用。固化体的抗压强度达到建筑用砖的行业标准，同时满足其浸出率低于安全标准就可以用做建筑材料。在日本还有将工业废弃物掺入炉渣、煤渣中制造炉渣砖、煤渣砖。我国已广泛应用这些技术，特别是将工业废弃物掺入黏土中烧砖已经研制成功并投入生产。

7.6 鼓励研发的新技术

鼓励研究、开发、推广以下技术：

（1）性能优良的国产催化剂生产技术和装备，建立催化剂评价体系。

应加大对硫酸生产用钒催化剂的科研投入，解决当前国产催化剂制造中的技术难题，加快研制出高品质国产催化剂。

二氧化硫的催化氧化是接触法生产硫酸的核心，提高钒催化剂的性能、优化钒催化剂的使用条件、保证系统的总转化率，一直是硫酸工业研究和生产的目标。

纵观国内外钒催化剂发展历史及我国钒催化剂研究开发的经验，钒催化剂的基本配方比较成熟，但是载体、活性组分加入形态及制备方法尚有较大的研究空间。

现有 SO_2 转化催化剂多是挤条生产的条状钒催化剂，采用散堆的形式填装于 SO_2 反应床层中，催化床层阻力大，在整个生产过程总阻力中占有很大部分。散堆催化剂由于颗粒之间的随机堆积，催化剂颗粒在床层中受到的应力和气流冲击变化很大，催化剂粉化严重，生产过程中的催化剂失效主要是由于催化剂粉化引起阻力增加造成的。

钒催化剂制造技术是决定催化剂性能的重要因素，应打破我国钒催化剂的传统分类和制造工艺。我国传统的钒催化剂的制造工艺存在许多弊端，需改进碾料工序、煅烧工序，研究载体的处理加工技术、催化剂活性组分形态、钒催化剂的配方体系的改进。钒催化剂的研究开发必须与现代硫酸工艺技术的发展相结合，使钒催化剂的性能更好地满足硫酸生产的需要，并在催化剂的制造技术上有所突破，这是目前钒催化剂研究开发的重点。

我国一直没有比较科学的催化剂评价体系，不利于对国产催化剂进行检测。没有客观、科学的产品评价标准，无法准确评价催化剂，也就不能推动催化剂制造技术进步。因此，提出鼓励建立催化剂评价体系。

（2）高硫煤烟气生产硫酸技术。

我国硫资源不能自给自足，硫资源大部分靠进口，国内依存度有限，硫资源国外依存度近 60%。硫酸工业“十二五”发展规划提出探索新技术、新设备回收高硫煤中的硫资源；中国工业产业调整和振兴规划（2009—2011）提出硫资源开发与合作任务。

我国是燃煤大国，随着高品位的煤炭资源的开采，煤含硫量越来越高。可资源化烟气脱硫技术的推广应用可以提高硫资源回收利用率，降低硫资源国外依存度。目前燃煤锅炉烟气脱硫制酸技术在不断研究，并且在贵阳某企业已有应用案例。因此，国家应鼓励开发高硫煤烟气生产硫酸技术。

（3）低温位热能回收利用技术。

在硫酸生产的干吸（冷凝成酸）工段，有大量的低温位热能。低温位热能回收利用的研究起步较晚，近几年随着能源价格的提高及酸冷却器材质的改进，先后研究出了不同类型的酸冷却器，如阳极保护螺旋冷却器、氟塑料冷却器、板式冷却器、阳极保护不锈钢管壳式浓硫酸冷却器和阳极保板式冷却器等，这些新型酸冷却器用来代替老式排管冷却器以回收低位温热能，所产生的热水可供采暖和锅炉给水，可获得较好的经济效益。

低温热能在硫酸生产反应热中占有相当比例，在能源日趋紧张的局面下，低温位热能回收技术的研发应得到高度重视。

（4）废水中重金属污染物的高效、适用治理技术，水处理设施产生的废渣治理技术。

硫酸工业酸性废水含重金属污染物，通常采用石灰中和法、石灰-铁盐法及氧化法不能有效治理含重金属的废水，而硫化法虽然对重金属净化效率高，但投资大，运行费用高。因此，应鼓励研发经济可行的废水中重金属污染物高效治理技术。

对于硫酸生产过程中产生的酸性废水，通常采用石灰（电石渣）中和法、硫化法等方法处理，产生的中和渣、硫化渣中含有砷酸钠、亚砷酸钠及重金属硫化物等剧毒污染物或致癌物质。这些物质如果达到《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》（GB 5085.6—2007）规定的限值，该类废渣便属于危险固体废物，目前针对该类固体废渣尚无十分有效的处理技术。水处理设施产生的含重金属废渣环境危害大，重金属种类及含量不同，其处理方法和难度也有很大差异。因此应鼓励研究有效的该类废渣治理技术。

（5）硫酸工业尾气中二氧化硫和硫酸雾治理新技术。

硫酸工业尾气中主要污染物为二氧化硫和硫酸雾。其中，二氧化硫可采用氨法、石灰/石灰石-石膏法、钠碱法、柠檬酸钠法、金属氧化物吸收法、有机溶液循环吸收法、活性焦吸附法等技术进行脱硫处理；硫酸雾采用除雾器或碱液洗涤处理，除雾效率较高的方法是纤维除雾器，但成本较高。为了确保硫酸工业尾气稳定达标，满足二氧化硫总量控制要求，还应鼓励研发经济实用的脱硫、除雾技术。

7.7 运行管理

加强生产装置和污染防治设施运行管理，并按国家规定开展对硫酸企业的二氧化硫、pH等在线监测，实时监控硫酸企业二氧化硫及重金属排放状况，严防污染物超标排放，是硫酸行业污染防治技术政策实施的有力保障。在线监测有利于污染物在线控制，提高控制水平与环境管理信息化、精细化水平。加强硫酸企业的应急体系和安全机制建设，是环境污染防治的重要一环（包括有应急预案的制定、应急和安全设施的建设等重要内容），可以有效防止环境突发事件的发生。硫酸生产过程中，跑、冒、滴、漏以及无组织排放应引起重视并加以

杜绝。因此对硫酸工业企业运行管理提出如下要求:

（1）企业应按照有关规定，安装二氧化硫、pH 等主要污染物的在线监测装置，并与环保行政主管部门的污染监控系统联网；在车间或处理设施排放口设置监控点，控制砷、铅、镉、铬、汞等重金属排放。

（2）企业应建立生产装置和污染防治设施运行及检修规程和台账等日常管理制度；建立、完善环境污染事故应急体系，建设危险化学品的事故应急处理设施。

（3）企业应加强厂区环境综合整治，厂区的车间、储罐区（包括装卸酸区域）、污水处理设施地面应采取相应的防渗、防漏和防腐措施；优化企业内部管网布局，实现清污分流、雨污分流和管网防渗、防漏。

（4）液体物料、易挥发物料（硫酸、氨等）应采用储罐集中供料和储存，储罐呼吸气收集后处理；应加强输料泵、管道、阀门等设备的经常性检查更换，杜绝生产过程中跑、冒、滴、漏现象。

（5）企业应按照有关规定，开展清洁生产工作，提高污染防治水平，确保环境安全。