

附件 3

**《磷肥工业水污染物排放标准》  
(GB 15580-2011) 修改单 (征求意见稿)  
编制说明**

**《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2011) 修改单**

**编制组**

**2020 年 4 月**

# 目 录

<b>1 项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1 任务来源 .....	1
1.2 工作过程 .....	1
<b>2 标准修改的必要性分析</b> .....	<b>1</b>
2.1 防范涉铊环境风险 .....	1
2.2 保护长江流域水生态环境 .....	2
2.3 完善国家水污染物排放标准体系 .....	2
<b>3 我国磷肥工业概况</b> .....	<b>2</b>
3.1 磷肥行业发展现状 .....	2
3.2 磷肥工业产品结构 .....	3
3.3 磷肥生产工艺 .....	3
3.4 磷肥工业废水产生及排放情况 .....	4
3.5 磷肥工业废水铊污染物产生情况 .....	4
3.6 含铊废水处理技术与工艺 .....	6
<b>4 标准限值确定原则、技术路线</b> .....	<b>8</b>
4.1 限值确定原则 .....	8
4.2 限值确定技术路线 .....	9
<b>5 标准主要技术内容的说明</b> .....	<b>9</b>
5.1 总铊排放监控位置确定 .....	9
5.2 总铊排放限值确定 .....	10
5.3 总铊监测方法 .....	11
<b>6 国内外相关标准情况</b> .....	<b>12</b>
6.1 国外相关涉铊标准 .....	12
6.2 国内相关涉铊标准 .....	12
6.3 与国内外相关标准对比分析 .....	13
<b>7 实施本标准修改单的环境效益及技术经济分析</b> .....	<b>13</b>
7.1 实施本标准修改单的环境效益分析 .....	13
7.2 实施本标准修改单的技术经济分析 .....	13

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

铊(Tl)及其化合物毒性较强,对人体健康危害较大。为加强工业废水中铊污染的防控,根据2017年8月原环境保护部水环境管理司制定的《涉铊重点行业排放标准修改工作方案》要求,拟以标准修改单的形式,分批修改涉铊重点行业的污染物排放标准,纳入铊排放限值和相应管理要求。继首批《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466-2010)修改单制定了铊排放限值后,2019年6月27日生态环境部发布了《关于征集2020年度国家生态环境标准计划项目承担单位的通知》(环办法规函〔2019〕589号),其中《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2011)修改单被列入2020年度国家生态环境标准计划项目(编号21),要求制定磷肥工业废水中总铊的排放限值。

该标准修改单由生态环境部水生态环境司和法规与标准司组织制定,中国环境科学研究院作为项目承担单位,中国磷复肥工业协会作为协作单位,负责完成本标准修改单的编制任务。

## 1.2 工作过程

按照2020年度国家生态环境标准计划项目任务和工作要求,项目承担单位组成编制组,并开展了以下工作:

**(1) 文献调研与资料收集** 广泛搜集查阅国内外铊污染防治相关文献资料,包括:①铊污染防治相关法律、法规、水质标准和污染物排放标准;②涉及磷肥工业发展情况、典型工艺技术、污染物产排特征、污染物控制技术等方面的行业资料和技术文件;③涉及铊的理化性质、环境影响、治理技术、处理成本等方面的文献资料和技术文件;④已出台涉铊相关地方标准的湖南、广东、江西、江苏等省份的涉铊标准制定、实施的文件资料;⑤磷肥工业企业铊污染治理方案、工程设计方案、设施运行及监测报告等。

**(2) 国内典型磷肥工业企业调研与采样分析** 对国内典型磷肥工业企业的生产工艺,废水产生、排放情况,废水中铊的浓度及现有治理措施等进行了调研;同时对典型企业各生产工段排水中的总铊含量进行了监测。

**(3) 标准征求意见稿技术审查** 通过对文献资料、企业调研情况及实测数据的总结分析,起草了修改单及编制说明征求意见稿。2020年3月13日,生态环境部水生态环境司在北京组织召开了《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2011)修改单(征求意见稿)技术审查会,并通过审查。根据专家意见,进一步修改完善,形成《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2011)修改单(征求意见稿)及编制说明。

# 2 标准修改的必要性分析

## 2.1 防范涉铊环境风险

铊及其化合物具有毒性,含铊废水未经有效处理排入环境对生态环境安全及公众健康具有潜在威胁。

近年来涉铊环境污染事件和地表水铊浓度异常事件多发,对生态环境以及人体健康造成了较大影响。2010年广东韶关北江、2013年广西贺江和2017年四川嘉陵江(广元段)相继发生涉铊突发水污染事件。这些事件中铊污染物基本来源于含铊矿石的采选和冶炼,以及使用含铊原辅料行业的生产活动。

磷肥生产所用原料硫铁矿、磷矿石中均含有一定量的铊元素,铊在磷肥生产有关工序进入废水,但现行《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2011)未对铊排放进行控制,缺少相应的管控要求,导致磷肥工业铊排放的监测、环境监管和污染防治缺乏依据。因此,亟

需对《磷肥工业污染物排放标准》(GB 15580-2011)进行修改,增加总铊排放控制要求,控制磷肥工业废水铊排放。

## 2.2 保护长江流域水生态环境

2016年3月,中共中央政治局审议通过《长江经济带发展规划纲要》,长江生态保护上升到国家战略高度。2018年4月,在武汉召开的深入推动长江经济带发展座谈会上,习近平总书记系统阐述了共抓大保护、不搞大开发和生态优先、绿色发展的丰富内涵。2019年1月,生态环境部、发展改革委联合印发《长江保护修复攻坚战行动计划》。

我国磷肥工业主要集中在云南、贵州、四川、湖北、湖南、江苏、安徽等省份,尤其是长江经济带范围内,湖北、贵州、云南、四川、湖南、重庆、江苏等7省市聚集了全国60%以上的涉磷企业。为控制磷肥行业铊排放对长江流域水体的污染,亟需从保护人体健康和生态环境安全的要求出发制定铊的排放限值。

## 2.3 完善国家水污染物排放标准体系

党的十九大报告明确要求,应“着力解决突出环境问题”,“提高污染排放标准,强化排污者责任”。2018年《政府工作报告》中再次明确提出“提高污染排放标准,实行限期达标”。因此,进一步完善污染物排放标准体系,是加强环境保护工作的重要措施与手段之一。

2016年,《最高人民法院 最高人民检察院关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》(法释〔2016〕29号)规定“排放、倾倒、处置含铅、汞、镉、铬、砷、铊、铍的污染物,超过国家或者地方污染物排放标准三倍以上的,应当认定为严重污染环境”。

国家污染物排放标准中,仅《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)对废水中的总铊规定了排放浓度限值,为0.005 mg/L,其他涉铊行业的污染物排放标准缺少铊排放控制要求。地方污染物排放标准中,湖南省地方标准《工业废水铊污染物排放标准》(DB 43/968-2014)、广东省地方标准《工业废水铊污染物排放标准》(DB 44/1989-2017)、江苏省地方标准《钢铁工业废水中铊污染物排放标准》(DB 32/3431-2018)、江西省《工业废水铊污染物排放标准》(DB 36/1149-2019)、上海地方标准《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018)等5个地方标准规定了总铊的排放限值。磷肥生产也是重要的涉铊行业,推进制订《磷肥工业污染物排放标准》(GB 15580-2011)修改单,增加总铊排放控制要求,对完善国家水污染物排放标准体系,具有重要意义。

# 3 我国磷肥工业概况

## 3.1 磷肥行业发展现状

化肥工业是化学工业和国民经济的重要产业之一,关系国家粮食安全、农业发展、农民利益以及资源、环境可持续发展,历来受到国家的高度重视。磷肥是三大化肥之一,对化肥工业的稳定和发展具有举足轻重的作用。

我国蕴藏着丰富的磷矿资源,约占世界磷矿远景资源总储量的8.3%,仅次于摩洛哥和西撒哈拉地区。我国磷矿以沉淀型矿床为主,基本特点是“丰而不富”,即资源储量大,低品位矿多,富矿资源少,胶磷矿多,采选难度大。我国磷矿资源的地域分布相对集中,主要分布于云南、贵州、四川、湖北、湖南、江苏、安徽、河北等省,其中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>品位大于30%的富矿主要集中在云南、贵州、湖北三省。

我国磷肥工业始于20世纪40年代,20世纪80年代末开始大规模现代化发展。自2005年起,我国磷肥产量超过美国,居世界第一位,成为世界第一磷肥生产和消费大国。近十年来,磷肥产能平均增速约5%。2018年,我国磷肥总产能2353万吨(以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计,下同),其中包括闲置产能88万吨,退出产能107万吨,产量1696万吨。据国家统计局数据,2018年,全国规模以上(产值2000万元)生产企业200余家,前十家企业的产量约占总产量的

63.3%，产业集中度较高；磷肥生产装置基本集中在磷资源产地，磷肥产量前5位省份为湖北、云南、贵州、四川和安徽，其中，湖北、云南、贵州、四川四省产量占全国总产量的81.0%。

### 3.2 磷肥工业产品结构

磷肥产品主要分为高浓度磷肥和低浓度磷肥，其中高浓度磷肥包括：磷酸铵（磷酸一铵、磷酸二铵）、重过磷酸钙、硝酸磷肥、磷酸基复合肥；低浓度磷肥包括：钙镁磷肥、过磷酸钙。2018年，我国高浓度磷肥产量为1610.1万吨 $P_2O_5$ ，占磷肥总产量的95%。磷酸是磷肥工业的中间产品，约有90%的磷酸作为原料转化为磷肥产品。

### 3.3 磷肥生产工艺

#### 3.3.1 硫酸生产工序

硫酸是磷肥生产的主要原料。据统计，90%磷肥企业的硫酸均为自制，仅10%的企业采用外购成品硫酸的形式。硫酸的生产通常包括硫磺制酸、硫铁矿制酸、及其他制酸方法。硫铁矿制酸典型生产工艺流程见图1。

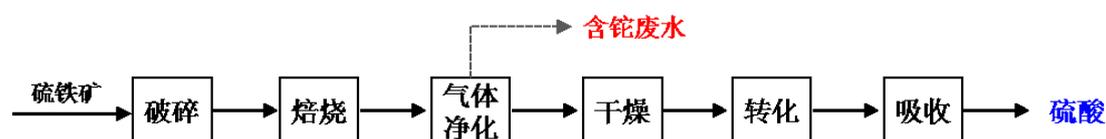


图1 硫铁矿制酸典型生产工艺流程图

#### 3.3.2 磷酸生产工序

磷酸是生产各种高浓度磷复肥的基础原料，生产方法分为热法和湿法两种。热法使用电炉、高炉或其它窑炉通过加热方法先还原制得元素磷再氧化制得磷酸，湿法则用各种无机酸分解磷矿得到磷酸。现在我国磷酸产量绝大部分来自湿法。而湿法磷酸生产工艺中，绝大多数采用二水法。

二水法工艺：磷矿石磨成粉或加水磨成矿浆和硫酸一起加入反应槽，在设定的温度、硫酸浓度、磷酸浓度等条件下，磷矿被分解生成含有磷酸和二水硫酸钙结晶的料浆，过滤后得到稀磷酸和磷石膏。稀磷酸再用蒸汽加热浓缩制得浓磷酸。二水法典型生产工艺流程见图2。

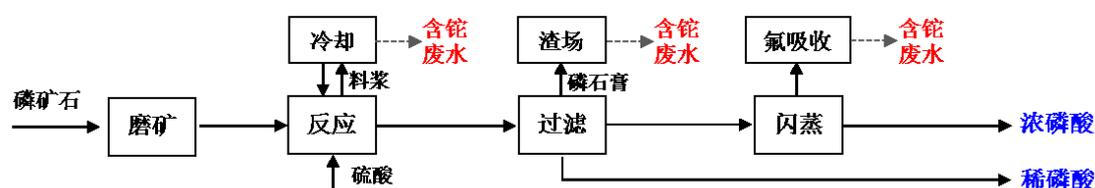


图2 二水法磷酸典型生产工艺流程图

#### 3.3.3 磷肥生产工序

磷肥生产工艺分为湿法和干法两类。湿法又称酸法，是以硫酸、磷酸、硝酸等分解磷矿，并把磷矿中的钙以钙盐的形式分离或固定，再经造粒、干燥等制成不同类型的磷肥产品，湿法磷肥典型生产工艺见图3。干法又称热法，即利用高温分解磷矿，进一步制成可被农作物吸收的磷酸盐，热法磷肥典型生产工艺流程见图4。

热法工艺主要用于钙镁磷肥生产，产能约80万吨 $P_2O_5$ ；其他产品都采用湿法工艺生产，产能约2270万吨 $P_2O_5$ 。

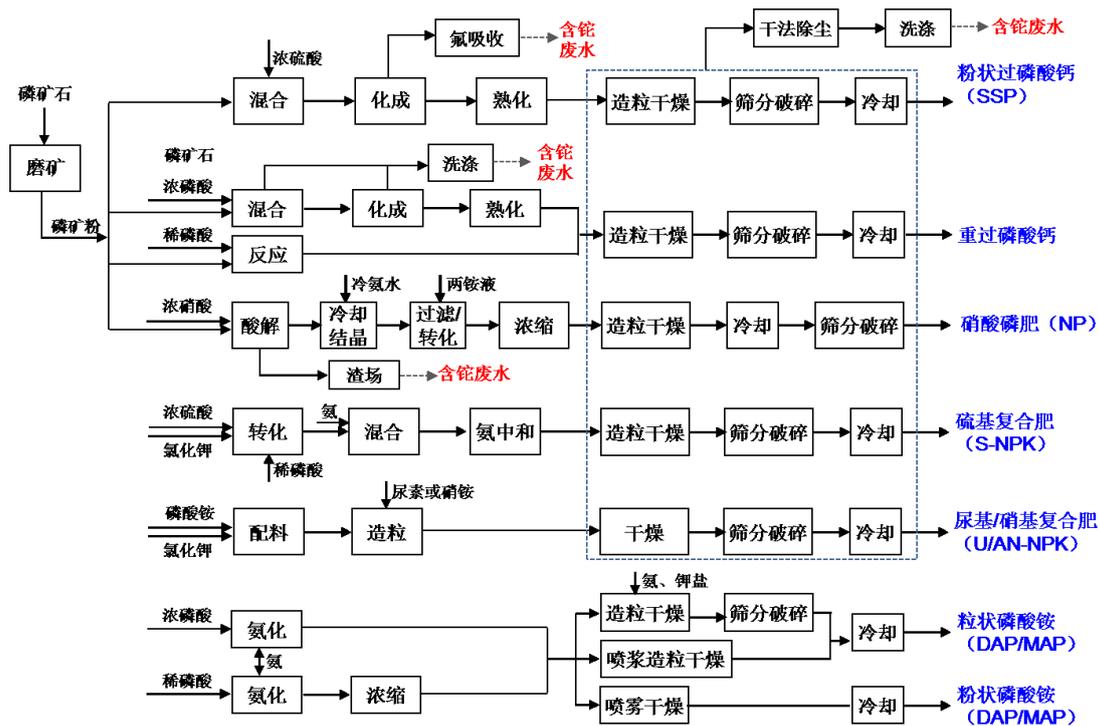


图3 湿法磷肥典型生产工艺流程图

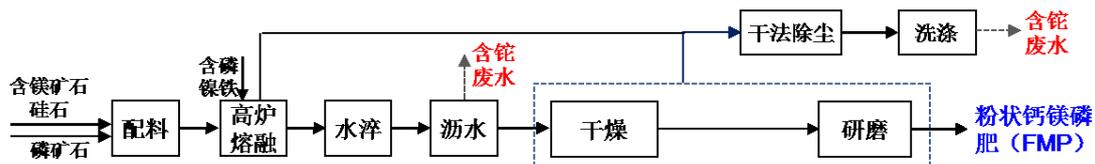


图4 热法磷肥典型生产工艺流程图

### 3.4 磷肥工业废水产生及排放情况

磷肥工业是典型的无机化学工业，尽管磷肥工业所涵盖的产品较多，每种产品的生产工艺也不同，但其生产所涉及的原料基本相同，包括磷矿、硫酸、氨（硝酸、尿素）以及钾盐（肥），因此磷肥产品生产过程产生的主要水污染物基本相同。磷肥工业排放废水的主要特点是水量及水质波动大，废水 pH 值较低，水中氟化物、磷、氨浓度高，共存离子复杂。

### 3.5 磷肥工业废水铈污染物产生情况

文献资料显示，磷肥工业所用原料硫铁矿、磷矿石中均含有铈，但硫铁矿中铈的浓度远高于磷矿石，约为磷矿石中铈浓度的 20 倍；此外，中间产品磷酸及磷肥产品中也含有铈，但浓度差别不大，详见表 1。

表 1 硫铁矿、磷矿石原料以及部分磷肥产品中铈的含量

序号	原料或产品	铈含量 (mg/kg)
1	硫铁矿	2.57~10
2	磷矿石	0.133~0.498
3	湿法磷酸	0.21~0.68
4	磷酸一铵、磷酸二铵	0.19~0.65
5	复合肥	0.019~0.678

因此，磷肥生产过程中，硫酸生产工序、磷酸生产工序、磷肥生产工序排放的废水均可能含铊。调研企业采样监测结果中，采用硫铁矿生产硫酸时，气体净化工段排水（稀酸）中总铊浓度为 6.01~400  $\mu\text{g/L}$ ，采用硫磺或石膏生产硫酸时，排放废水中未检出铊；磷酸生产工序渣场废水中总铊浓度为 7.01~16.4  $\mu\text{g/L}$ ，磷铵装置循环废水中总铊浓度为 65.8  $\mu\text{g/L}$ 。监测数据见表 2。

表 2 典型磷肥企业废水总铊监测结果

企业名称	采样点位置	废水中总铊浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	备注
企业 1	硫酸生产工序气体净化洗涤水	6.01	硫铁矿制酸
企业 2	硫酸生产工序气体净化洗涤水	15.4~400	硫铁矿制酸
企业 3	硫酸生产工序气体净化洗涤水	未检出	硫磺制酸
企业 4	硫酸生产工序气体净化洗涤水	未检出	石膏制酸
企业 5	渣场废水	7.01	
企业 6	渣场废水	16.4	
企业 7	磷酸装置区综合池	0.18	
	磷铵装置循环废水	65.8	
	企业排口出水	0.10	
企业 8	硫酸、磷酸、磷铵排水收集池	0.7	
	厂区地面水	0.36	
企业 9	企业总排口出水	0.005~0.104	

我国磷肥工业主要中间产品及产品的生产原料、生产工艺、废水来源以及含铊废水的去向等情况见表 3。

表 3 我国主要磷肥产品的生产工艺及含铊废水来源

产品/中间产品	主要原料	生产工艺	主要工段	含铊废水来源	废水去向
硫酸	硫铁矿、硫磺	硫磺制酸、硫铁矿制酸、冶炼酸	焚烧、净化、转化、吸收	净化洗涤水	沉淀、中和后回用或排放（单独处理或与磷酸、磷肥工序废水混合处理）
磷酸	硫酸、磷矿	二水法、半水法、半水-二水法	磨矿-酸解-过滤-蒸发浓缩-产品	冷却水排污、氟吸收废水、磷石膏渗滤水	石灰中和法处理后回用或排放
过磷酸钙	硫酸、磷矿	干法、湿法	磨矿-混合-化成-熟化-造粒-干燥-冷却-包装	氟吸收废水、造粒废气洗涤废液	石灰中和法处理后回用或排放
重过磷酸钙	磷酸、磷矿	化成法	浓磷酸与磷矿混合反应-化成-造粒或熟化-包装	混合化成工段氟吸收废水、废气洗涤液	洗涤液回收利用，剩余部分处理后排放
		料浆法	浓度较低的磷酸与磷矿反应-料浆造粒-干燥-筛分-破碎-冷却-包装		洗涤液回收利用，剩余部分处理后排放

产品/中间产品	主要原料	生产工艺	主要工段	含铈废水来源	废水去向
磷铵	磷酸、合成氨	传统法、料浆法	传统法：高浓度磷酸与氨中和-造粒-干燥-包装 料浆法：低浓度磷酸与氨中和-浓缩-造粒-干燥-包装	装置循环水	经石灰沉淀法处理后回用或排放
硝酸磷肥	磷矿、硝酸	冷冻法	酸解-冷冻结晶-分离-中和-浓缩-造粒-筛分-包装	混酸法磷石膏渗滤水	经石灰沉淀法处理后回用或排放
	磷矿、硝酸、磷酸或硫酸	混酸法	酸解-过滤-中和-浓缩-造粒-干燥-包装		
钙镁磷肥	磷矿、硅酸镁矿物	高炉法	熔融-水淬-烘干-磨细-包装	高炉水淬水以及炉气湿法净化洗涤水	洗涤水中和处理后送至半成品沉淀池，与水淬水返回净化
磷酸基复混肥	氮、磷、钾基础肥料（盐）	料浆法	造粒-干燥冷却-筛分-表面调理	尾气洗涤水	处理后循环利用
		团粒法			

除含铈废水外，还产生少量机泵冷却水、地面冲洗水等，经处理后回用或排放。

根据企业调研，企业用硫铁矿生产硫酸时，硫酸生产工序、磷酸生产工序、磷肥生产工序等排放的废水约占磷肥企业总排水量的 85%~90%；采用硫磺、石膏等生产硫酸时（硫磺生产硫酸不排放含铈废水），磷酸生产工序、磷肥生产工序等排放的废水约占企业总排水量的 65%~70%；外购硫酸时，磷酸生产工序、磷肥生产工序等排放的废水约占磷肥企业总排水量的 85%~88%。因此磷肥生产企业含铈废水排放量约占企业总排水量的 65%~90%。

### 3.6 含铈废水处理技术与工艺

#### 3.6.1 含铈废水处理技术

文献调研显示，目前废水中铈处理方法主要有沉淀法、吸附法、离子交换法、液膜法。

(1) **沉淀法** 通过化学反应使废水中呈溶解状态的铈转变为难溶于水的化合物，通过过滤和分离达到去除目的。常见的沉淀法有硫化物沉淀、生物制剂沉淀、电化学沉淀、氧化沉淀等。硫化物沉淀是通过向废水中添加硫化物的方式，使一价铈形成  $Tl_2S$  沉淀，实现铈的去除。常用材料为硫化钠 ( $Na_2S$ )、硫化氢 ( $H_2S$ )、硫化氢钠 ( $NaHS$ )。生物制剂沉淀是在中和反应的基础上，利用生物制剂中含有的  $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SH$ 、 $-NH_2$  等大量功能基因，与废水中铈生成稳定配合物。电化学沉淀是在电流作用下，阴极和电解质溶液在界面处发生反应生成金属沉淀物。同时，铁质的阳极材料发生溶解，形成具有絮凝作用的  $Fe(OH)_3$ ，促使水中的杂质絮凝沉淀，从而实现污染物的去除。氧化沉淀是将废水中一价铈氧化为三价铈后再沉淀去除，常用氧化剂包括有过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾、高铁酸钾等，该方法是美国环保署推荐的含铈废水处理最佳可行技术 (BAT)。

(2) **吸附法** 吸附法利用吸附剂的高比表面积、蓬松结构或者特殊功能基团的特性，通过物理化学作用实现铈的去除。可分为两种情况：其一将水体中一价铈直接吸附在吸附剂表面，以沉淀或颗粒的形式去除，常用材料有活性炭、金属氧化物（水合氧化铁、纳米氧化铝、磁性  $Fe_3O_4$ 、水合氧化锰、氧化钛、钛纳米管等，尤以水合氧化锰和水合氧化铁最有效）、

黄铁矿烧渣、羧甲基壳聚糖-膨润土复合吸附剂、改性沸石、改性多壁碳纳米管和锰矿渣等；其二是通过氧化法将一价铊氧化为三价铊，再经混凝或絮凝从水体中去除，最后再用吸附剂进行深度处理。常用氧化材料有漂白粉、高铁酸钾（ $K_2FeO_4$ ）、高锰酸钾（ $KMnO_4$ ），常用絮凝剂有 PFS、聚丙烯酰胺、氧化钙（CaO）等。经处理后，出水中铊的浓度可稳定控制在  $5 \mu\text{g/L}$  以下，当铊初始浓度  $>5 \text{ mg/L}$  时，含铊重金属废水的处理药剂和能耗成本为  $2.8\sim 6.0$  元/t，处理成本与废水进水浓度有关。

(3) **离子交换法** 离子交换法是美国环保署推荐的含铊废水治理方法之一。该方法借助于离子交换剂中的交换离子同废水中的铊离子进行交换，实现水中铊的去除。离子交换法具有可去除大部分重金属、可回收金属等优势，但该法选择性不高，极易受到废水中其他碱土金属离子的干扰，仅适用于微量铊的去除。

(4) **液膜法** 液膜分离法是一种集萃取与反萃取为一体，用于分离去除溶液中低浓度物质的方法。该方法利用膜状液体将组成不同且完全互溶的原料液和接受液隔开，将原料液中的欲分离组分通过液膜渗透到接受液，从而达到与原料液分离的目的。此法具有节能、无相变、操作方便、去除效率高等优点，但其投资成本较高，易造成膜孔堵塞，且选择性差。

### 3.6.2 含铊废水处理工艺

有关含铊废水处理工艺的相关专利和工程实例较多。

#### (1) 相关专利和文献

我国涉及含铊废水处理工艺的发明专利和文献中，典型除铊技术包括氧化-絮凝沉淀、吸附法和氧化-絮凝沉淀-吸附等，处理后出水浓度低于  $5 \mu\text{g/L}$ ，详见表 4。

表 4 专利、文献中含铊废水处理工艺及处理效果

序号	处理工艺	进水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	出水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	发明专利号或 期刊文献名称
1	磁铁粉吸附	6600	4.5	CN107381926A
2	氧化-絮凝沉淀-活性炭吸附	45	0.01	CN106946311A
3	氧化-絮凝沉淀-树脂吸附	18160	3.2	CN106145451A
4	电化学絮凝沉淀	431	0.06	CN106186460A
5	生物脱铊剂与化学脱铊剂组合 处理	800~1000	0.1	CN103693819A
6	酸性还原、除铊药剂沉淀和过 滤组合处理	$<6000$	5	CN104925988A
7	铁盐或铁氧化物和双氧水催化 氧化剂协同石灰和聚铝混凝沉 淀	$<1700$	2.5	CN15060557A
8	氧化-沉淀和离子交换树脂协 同处理	$(2500\sim 3500) \times 10^3$	0.1	CN104773863A
9	氧化-沉淀-混凝-吸附	$<50$	0.1	CN104528985A
10	中和混凝	$5\sim 70$	0.1	CN104445732A
11	聚合物基纳米氧化锰选择性吸 附	$10\sim 500$	0.1	CN102173517A
12	预氧化-混凝沉淀	$1\sim 5$	0.1	CN102320700A
13	氧化-絮凝沉淀	3.34	$<0.1$	含砷含铊矿坑水处理工 艺及工程应用
14	氧化-絮凝沉淀-电化学沉淀	$101\sim 154$	$0.95\sim 2.5$	含铊废水处理技术在铅 冶炼厂中的应用
15	投加除铊专用药剂	4820	3.27	含铊废水污染及其治理 技术

序号	处理工艺	进水浓度 (μg/L)	出水浓度 (μg/L)	发明专利号或期刊文献名称
16	投加除铊专用药剂-絮凝沉淀	13450	1.5	含铊污染废水处理技术的现状及研究

## (2) 含铊废水处理工程实例

湖南、广东等省份地方标准发布实施后，各地涉铊企业较为关注含铊废水的治理，部分企业已建成废水铊污染治理改造工程。根据调研结果，已建成运行的含铊废水处理工程主要采用氧化-絮凝沉淀工艺，具体实例见表5。

表5 钢铁等行业含铊废水处理工程实例

企业编号	处理技术	进水浓度 (μg/L)	出水浓度 (μg/L)
企业1	氧化-絮凝沉淀	1000	3
企业2	氧化-絮凝沉淀	5~100	0.033~3.81
企业3	氧化-絮凝沉淀	2.6~220	0.2~0.5
企业4	氧化-絮凝沉淀+吸附	2128	0.6
企业5	氧化-絮凝沉淀	1410、1150、820、710	<5
企业6	氧化-絮凝沉淀	228	<5
企业7	氧化-絮凝沉淀	0.413~12	0.0843~3.4
企业8	氧化-絮凝沉淀	1000~3000	2
企业9	絮凝沉淀	1400~6940	83~250

综上所述，目前含铊废水处理工艺中，使用最广泛的是将一价铊氧化为三价铊，再通过絮凝沉淀、吸附等进行深度处理后达标排放。常用的氧化剂有过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾、高铁酸钾等，常用絮凝剂有聚丙烯酰胺、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝等。常用吸附材料有活性炭、树脂、金属氧化物等。

### 3.6.3 磷肥工业含铊废水处理技术分析

磷肥工业废水一般采用石灰乳中和沉淀法处理，常用的有一级中和沉淀法、二级中和二级沉淀法、三级中和三级沉淀法等，即一次性或分次向废水中投加石灰乳，利用石灰中和废水中的酸性物质，溶液中的氟和磷酸盐形成沉淀，经混凝沉淀去除。为增加氟化物和磷酸盐的去除效果，部分企业在上述石灰乳中和沉淀法的基础上，投加絮凝剂和氯化钙、镁盐等化学药剂，或增加过滤装置，以提高污染物的去除率。

因现行排放标准未对废水中总铊的排放限值做出要求，目前各磷肥企业均未对其排放废水中的铊进行针对性处理。

磷肥工业废水含一价铊和三价铊，因此磷肥工业废水除铊工艺的选择应兼顾两种价态。由于三价铊化合物溶解度较低、较一价铊更易沉淀，磷肥工业含铊废水处理可采用一价铊氧化为三价铊后再絮凝沉淀的两级处理工艺，第二级处理可以协同去除废水中的铅、镉等其他重金属。

目前，氧化-絮凝沉淀工艺已较为成熟，具体工艺为第一级处理加入过氧化氢、高锰酸钾、次氯酸钠等氧化剂氧化一价铊，第二级处理投加碱以及聚丙烯酰胺、聚合硫酸铁、聚合硫酸铝等絮凝剂絮凝沉淀总铊，第二级处理又可采用一段沉淀或两段沉淀。企业可基于氧化-絮凝沉淀工艺，结合企业现有废水处理工艺、铊进水浓度等具体情况，灵活设计废水处理设施改造方案。

## 4 标准限值确定原则、技术路线

### 4.1 限值确定原则

### (1) 保障生态环境安全

磷肥行业总铊排放限值的确定应基于保护公众健康的需求，充分结合铊的水质基准，以企业废水排入水体后不影响水环境质量为底线，从而有效防范与化解磷肥行业涉铊水环境风险，保障水生态环境安全。

### (2) 匹配行业发展形势

结合我国磷肥行业发展现状，根据我国磷肥工业产业密度、分布特点等，参考湖南、广东、江苏、江西等省地方标准的铊排放限值，确定标准限值的宽严程度。

### (3) 落实源头防控要求

重金属污染物通常采用化学沉淀法处理，一旦稀释即难以有效处理，因此应先对含铊废水单独处理，待总铊达标后再与其他废水混合处理。

### (4) 达标技术经济可行

作为国家排放标准，铊排放限值的确定应考虑治理技术及稳定达标的水平，以及企业的经济承受能力。

### (5) 协调法律法规标准

依据《中华人民共和国水污染防治法》《国家水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 945.2-2018）等法律法规、标准规范，在《磷肥工业水污染物排放标准》（GB 15580-2011）适用范围内确定限值。

## 4.2 限值确定技术路线

限值确定技术路线见图 5。

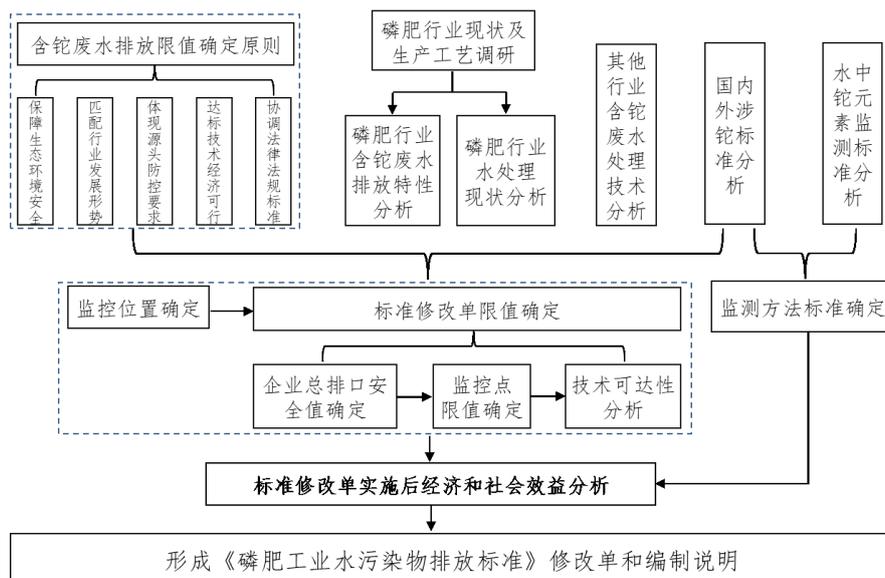


图 5 限值确定技术路线图

## 5 标准主要技术内容的说明

### 5.1 总铊排放监控位置确定

《国家水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 945.2-2018）规定：“对于毒性强、环境危害大、具有持久性和易于生物富集的有毒有害水污染物，排放监控位置设在含有此类水污染物的污水与其他污水混合前的车间或车间预处理设施出水口。”《国家排放标准中水污染物监控方案》（环科函〔2009〕52号）规定：“对企业直接和间接排放有毒污染物的行为，执行统一的排放限值，在源头（车间或生产设施废水排放口）监控”。鉴于铊及其化合物毒性较高，本标准修改单规定废水中总铊的监控位置为“车间或生产设施废水排放口”。

磷酸生产工序、磷肥生产工序均排放含铊废水，各企业含铊废水排放节点因产品种类、生产工艺、废水回用方式与水平等方面的不同而存在较大差异。硫铁矿制酸工序净化洗涤水，磷酸生产工序冷却水排污、氟吸收废水、磷石膏堆场渗滤水，过磷酸钙生产装置氟吸收废水、造粒废气洗涤废液，重过磷酸钙生产装置混合化成工段氟吸收废水、废气洗涤液，硝酸磷肥湿法生产装置磷石膏渗滤水，钙镁磷肥生产装置高炉水淬水以及炉气湿法净化洗涤水，磷铵装置循环水，磷酸基复混肥生产装置尾气洗涤水等废水均执行本修改单。各企业根据自身情况，在上述废水与其它废水混合前设置监测点（可参考砷监测点位）。

## 5.2 总铊排放限值确定

### 5.2.1 企业总排口安全值

考虑与质量标准或基准相衔接，综合中国、美国、加拿大、俄罗斯的水环境质量标准、饮用水卫生标准、水质基准等（见表6），按排放标准取质量标准或基准值的5~20倍，得到企业总排口安全值为2 μg/L（中国饮用水水源地水质限值）、5 μg/L（美国保护人体健康的水质基准）、16 μg/L（加拿大保护水生生物的水质基准）。我国《水污染防治法》明确规定不得在饮用水水源保护区设置排污口，但考虑到水的流动性使得不同水体相互影响，综合分析企业总排口安全值设为5 μg/L。

表6 国内外总铊水质标准或基准

序号	国家或地区	标准名称	标准限值（μg/L）
1	美国	水质基准（保护人体健康）	0.24（摄入水和生物） 0.47（仅摄入生物）
2			2.0（饮用水最高允许值） 0.5（饮用水最安全阈值）
3	加拿大	水生生物基准	0.8
4	俄罗斯	饮用水卫生标准（2002年）	0.1
5	中国	《地表水环境质量标准》 （GB 3838-2002）	0.1（集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值）
6		《地下水质量标准》 （GB/T 14848-2017）	≤0.1（I、II、III类） ≤1（IV类） >1（V类）
7		《生活饮用水卫生标准》 （GB 5749-2006）	0.1
8		上海《生活饮用水水质标准》 （DB 31/T 1091-2018）	0.1

### 5.2.2 修改单排放限值确定

磷肥工业废水中总铊浓度主要受生产工艺及原料矿石中铊含量影响。硫铁矿制酸生产原料硫铁矿中铊含量高，硫酸生产工序烟净化工段排放的净化废水（即污酸）为磷肥生产废水中铊的重要来源。由于磷肥生产中间产品磷酸的生产原料磷矿石中也含有一定浓度的铊，且产品磷酸铵、磷基复合肥中也有铊检出，因此磷酸生产工序及磷肥生产工序也排放一定浓度的含铊废水。

根据调研结果，采用硫铁矿生产硫酸、采用硫磺或石膏等生产硫酸、外购硫酸时，磷肥企业含铊废水排放量分别占总排水量的85%~90%、65%~70%、85%~88%，当总排放口限值为5 μg/L时，车间排放口对应最高允许浓度分别为5.6~5.9 μg/L、7.1~7.7 μg/L、5.6~5.7 μg/L，即车间排放口排放限值应在5.6~7.7 μg/L之间确定，从保护生态环境安全的角度考虑，取较

低值后取整，确定车间排口废水中总铊浓度限值为 6 μg/L。

### 5.2.3 技术可达性分析

磷肥企业多采用物化法（石灰沉淀、石灰-混凝沉淀）对废水进行中和并去除重金属，大型企业将处理后的废水回用到各生产工序，基本实现零排放，小型企业因中水利用能力有限，废水需外排。

目前，各磷肥企业尚未对含铊废水进行针对性处理。其他行业中，含铊废水处理技术主要有氧化-絮凝沉淀法、吸附法等。湖南、广东等省份地方标准发布实施后，部分企业已建成含铊废水处理改造工程，主要采用氧化-絮凝沉淀工艺，处理后总铊浓度可稳定控制在 6 μg/L 以下。磷肥工业废水中一价铊和三价铊均存在，三价铊较一价铊更易沉淀，现有铊处理技术中多采用强氧化剂将一价铊氧化为三价铊后再沉淀。因此磷肥工业含铊废水也可采用氧化-絮凝沉淀的两级处理工艺，具体工艺为第一级处理加入高锰酸钾、次氯酸钠等氧化剂氧化一价铊，第二级处理投加碱以及絮凝剂絮凝沉淀总铊，第二级处理又可采用一段沉淀或两段沉淀，该工艺可同步去除砷及其他重金属。磷肥工业企业多数通过改造现有含重金属废水处理设施即可实现达标排放。

综上，确定磷肥工业废水车间或生产设施排放口总铊排放浓度限值为 6 μg/L。

### 5.3 总铊监测方法

当前我国水中铊的监测方法标准共 3 个，详见表 7。

表 7 我国水中铊的监测方法一览表

序号	标准名称	适用范围	检出限 (μg/L)	测定下限 (μg/L)	干扰因素
1	《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)	适用于生活饮用水及其水源水中铊的测定	0.01 (富集 50 倍进样)	/	2.0 mg/L Pb、Cd、Al; 4.0 mg/L Cu、Zn; 5.0 mg/L PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; 8.0 mg/L SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; 60 mg/L Mg; 400 mg/L Ca; 500 mg/L Cl <sup>-</sup> ; 对测定无明显干扰
2	《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015)	适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中铊的测定	0.03 (沉淀富集法)	0.14 (沉淀富集法)	适用于氯离子浓度低于 1.2 g/L 水样测定
			0.83 (直接测定法)	3.3 (直接测定法)	
3	《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)	适用于地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水中铊的测定	0.02	0.08	Ni、Cu、Zn

《生活饮用水标准检验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006) 适用于生活饮用水及水源水中铊的测定，不适用于工业废水中总铊的测定。

磷肥工业中，由于复合肥和掺混肥生产过程中用到氯酸钾、氯化铵等含氯原料，其废水中氯离子浓度较高，对石墨炉原子吸收分光光度法测定总铊产生干扰，因此本标准修改单中，总铊监测方法标准确定为《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)，方法中铊元素的检出限和测定下限均低于本标准修改单确定的 6 μg/L 排放限值，可满足监

测要求。

根据调研情况，采用《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)检测废水中总铊的费用为每份样品 150~300 元。该方法一次进样可同时测定多种金属元素，在同时检测多种金属元素时，单个元素检测费用会降低。

## 6 国内外相关标准情况

### 6.1 国外相关涉铊标准

国外涉及水中铊排放限值的排放标准较少，仅美国、德国制定了铊排放限值。相关标准限值见表 8。

表 8 国外相关标准涉铊限值

序号	国家或地区	标准名称	标准限值 (µg/L)
1	美国	含铊危险废物最佳示范技术 (BDAT) 背景文件 (1990 年)	140
2	德国	污水排放规定条例-有色金属制造废水 (2004 年)	1000
3		污水排放规定条例-废物焚烧废气洗涤废水 (2004 年)	50

在表 8 中，美国的标准针对含铊危险废物制定，是非强制性的技术型标准；德国的两个标准分别针对有色金属行业和废物焚烧废气洗涤废水制定，与本标准涉及的行业有区别。

国外主要依托排污许可实施排放管控，确定排污许可限值时，一方面以排放标准为依据，另一方面以环境质量目标反推排放限值，取两者中的较严值作为排污许可限值。

### 6.2 国内相关涉铊标准

国家层面的标准中仅《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)中制订了铊排放限值。地方层面共有 5 个省市制定了涉铊排放标准：江苏地标针对钢铁行业制定，湖南、广东和江西地标均针对涉铊行业制定，上海地标为综合排放标准，适合辖区内所有无行业排放标准的工业企业，详见表 9。

表 9 国内相关排放标准涉铊限值

序号	地区		标准名称	标准限值 (µg/L)	监控位置
1	国家标准		《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)	5	车间或生产设施废水排放口
2	地方标准	湖南	《工业废水铊污染物排放标准》(DB 43/968-2014)	5	总排放口
3		广东	《工业废水铊污染物排放标准》(DB 44/1989-2017)	2(2020 年 1 月 1 日实施)	车间或生产设施废水排放口和总排放口
4		江苏	《钢铁工业废水中铊污染物排放标准》(DB 32/3431-2018)	2	车间或生产设施废水排放口

序号	地区	标准名称	标准限值 ( $\mu\text{g/L}$ )	监控位置
5	江西	工业废水铊污染物排放标准 (DB 36/1149-2019)	5	车间或生产设施废水排放口
6	上海	《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018)	5 (向敏感水域*直接排放); 300 (向非敏感水域直接排放和间接排放)	总排放口

注：\*上海地标的敏感水域指上海市 GB 3838 中 III 类环境功能及以上水域、GB 3097 中第二类环境功能及以上海域，包括国家和上海市规定的自然保护区范围内水域以及其它重点生态保护和建设区。

### 6.3 与国内外相关标准对比分析

本标准修改单的总铊排放限值严于美国、德国等发达国家的标准，主要原因是为防范环境风险，我国在确定排放标准中的有毒有害水污染物排放限值时需要与环境质量标准充分衔接。与国家及地方相关行业排放标准相比，本标准修改单的总铊排放限值略松于《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015) 及广东、江苏、湖南、江西地标排放限值及上海地标排入敏感水域限值。主要原因是《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015) 以总排口底线值为车间排口浓度限值，本修改单分析了企业全厂废水排放情况，进一步科学设置了车间排口浓度限值，提高了限值的经济技术可行性；而广东等省份涉铊行业较多，基于防范环境风险的需要而制定了更严格的排放限值。

## 7 实施本标准修改单的环境效益及技术经济分析

### 7.1 实施本标准修改单的环境效益分析

本标准修改单实施后，磷肥工业废水的总铊排放量将大幅度减少，可有效防范环境风险，保障公众健康，保护生态环境，有助于推动我国磷肥工业的技术进步和可持续发展。部分磷肥生产企业为降低废水中总铊产排量，将选择使用含铊量较低的硫铁矿或采用其他工艺生产硫酸，从源头控制铊污染物产生。2018 年磷肥行业产量 1696 万吨 ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )，根据磷肥行业产排污系数，产生废水约 3360 万  $\text{m}^3$ ，排放废水约 500 万  $\text{m}^3$ ，据此测算，废水中铊的平均浓度约为 45  $\mu\text{g/L}$ 。若本标准修改单排放限值为 6  $\mu\text{g/L}$ ，整个磷肥行业按排水量 500 万  $\text{m}^3$  计算，则可直接减排总铊 195 kg，减排 87%。

### 7.2 实施本标准修改单的技术经济分析

近年来，湖南、广东等省份其他行业的废水铊污染治理工程实例多采用氧化-絮凝沉淀工艺，可同步去除砷及其他重金属，磷肥企业通过改造现有含重金属废水处理设施即可实现达标排放。

对于规模为 100 万吨  $\text{P}_2\text{O}_5$ /年的磷肥企业，废水产生量约 220  $\text{m}^3/\text{h}$ ，废水处理投资约 2000 万元，年运行费用约 674 万元 (3.5 元/ $\text{m}^3$ )。类比其他行业含铊废水治理经验测算，对磷肥行业现有污水处理设施进行改造，需增加一级 (氧化单元) 处理。改造成本增加约 200~1000 万元，年运行费用增加约 395 万元 (2.05 元/ $\text{m}^3$ )。整个行业增加投资约 0.34~1.70 亿元，年运行费用增加约 6700 万元。新建企业投资和运行成本与现有企业差别不大。