

附件三：

《磷肥工业水污染物排放标准》

编 制 说 明

（征求意见稿）

《磷肥工业水污染物排放标准》编制组

2008年4月

目 录

1 任务来源	1
2 制订标准的必要性	1
2.1 国民经济“十一五”规划纲要提出了污染物减排的具体要求	1
2.2 磷肥工业快速发展，污染物减排的压力增加	2
2.3 执行现行排放标准存在的问题	5
2.4 磷肥工业水污染物控制技术得到发展	6
3 标准制定的原则、方法和技术路线	7
3.1 标准制定原则	7
3.2 标准制订的方法	7
3.3 标准制定的技术路线	9
4 磷肥工业生产工艺、产生的污染物及控制技术	10
4.1 磷肥生产工艺及污染物产生和排放	10
4.2 水污染控制技术和现状	23
5 标准限值及制订依据	28
5.1 控制类别的划分	28
5.2 污染物控制指标的选择	28
5.3 标准值的确定	29
5.4 环境监测要求	32
6 标准实施的技术经济分析	33
6.1 技术可行性分析	33
6.2 经济可行性分析	34
6.3 管理可行性分析	35
7 达标可行性分析	35
8 其他国家和地区排放标准研究	36
8.1 美国	36
8.2 欧洲国家	36
8.3 亚洲国家	36
8.4 香港地区	36
8.5 国内外标准对比分析	36
8.6 与国外及其他地区的标准比较	37
9 实施本标准的环境效益分析	38
10 成本-效益分析	38
10.1 投资及运行费用分析	38
10.2 效益分析	39

《磷肥工业水污染物排放标准》编制说明

1 任务来源

《磷肥工业水污染物排放标准》GB15580—1995的实施，对控制磷肥工业水污染物的排放、保护环境和推动磷肥工业的技术进步发挥了重要作用。GB15580—1995颁布实施之后，国家制订出台了一系列的法律法规、规划、技术政策，对“十一五”期间的环境保护工作提出了更高的要求，在此期间，我国磷肥工业污染防治技术也有了进展，GB15580—1995已难以适应新形势下环境保护工作的要求。

2007年7月，国家环保总局以《关于下达2007年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2007]544号）下达了修订《磷肥工业污染物排放标准》的计划，由中国环境科学研究院牵头，中石化集团南京设计院参加标准的编制工作。

2 制订标准的必要性

2.1 国民经济“十一五”规划纲要提出了污染物减排的具体要求

2006年，国务院发布了《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》，其中提出主要污染物排放总量减少10%的约束性指标。

《国家环境保护“十一五”规划》中提出要加强工业废水治理，加快淘汰小造纸、小化工、小制革、小印染、小酿造等不符合产业政策的重污染企业。以造纸、酿造、化工、纺织、印染行业为重点，加大污染治理和技术改造力度。

“十一五”期间，我国磷肥行业将站在一个新的历史起点上，贯彻科学发展观，提升行业技术和管理水平。坚持发展与环保并重，实行清洁生产，减少“三废”排放，实现废物减量化和资源化，延伸产业链。重点搞好磷石膏综合利用；湿法磷酸净化技术国产化，生产中高档磷酸盐产品；增强氟的回收利用、生产无水氟化氢及高附加值的氟化物，构建资源节约型、环境友好型行业，使磷肥工业健康和谐发展。

2.2 磷肥工业快速发展，污染物减排的压力增加

2.2.1 磷肥工业迅速发展

(1) 产量大幅提高

“十五”期间我国磷肥工业通过技术创新、改革创新、体制创新，取得了举世瞩目的成绩。近十年来，我国磷肥产量迅速提高，1991年磷肥（ P_2O_5 ，下同）产量为455.5万吨，到2000年磷肥产量突破1000万吨大关，达到1017.5万吨。2007年达到1351万吨，已超过美国跃居世界第一位，约占世界磷肥总产量的28%。2000~2006年年均增长率10.8%，2006年我国磷肥自给率为99.8%，实现完全自给。产品结构大为改善，技术、装备接近或达到世界先进水平。

(2) 磷肥产品结构调整取得显著成绩

磷肥的产品主要有：普通过磷酸钙（简称普钙SSP）、钙镁磷肥(FMP)、磷铵（包括磷酸一铵MAP、磷酸二铵DAP）、重过磷酸钙（简称重钙TSP）、硝酸磷肥（NP）、复合肥（包括硫基NPK复肥、尿基NPK复肥、硝基NPK复肥、有机无机复合肥等）。

1990年代初，高浓度磷肥仅占磷肥总产量的7.6%，到2000年，磷酸二铵、磷酸一铵、三元复合肥、重钙、硝酸磷肥等高浓度磷复肥产量为235.2万吨，占磷肥总产量的35.4%。高浓度磷复肥所占比例几乎每年递增5个百分点，提前3年完成了“十五”规划发展目标（45%）。到2006年，其中高浓度复肥比例达到67.8%。我国磷肥产品产量及产品结构见表1。

表1 2006年我国磷肥产量及产品结构（万吨 P_2O_5 ）

	总产量	高浓度磷肥	磷酸一铵	磷酸二铵	NPK复肥	重钙	硝酸磷肥	普钙和钙镁磷肥
产量	1210	820	276	320	166	49	8.0	390
比例%	100	67.8	22.8	26.5	13.7	4.1	0.7	32.2

(3) 产业集中度不断提高，大型化、国产化取得了突破性进展

截止2007年，全行业共有磷肥与复混肥生产企业1301家，其中磷肥394个，复混肥907个。云南、贵州、湖北、四川依托磷资源优势，高浓度磷复肥发展很快。产量居全国前列，磷肥工业目前已建成一批大型企业，其中包括：云南天化国际、贵州宏福、贵州开磷、湖北洋风、安徽铜化、湖北宜化、重庆涪陵等一批实现资源优化配置并具有国际竞争能力的大型企业集团，产业集中度不断提高，

国产磷肥竞争力不断增强。2006年磷肥产量排序见表2和表3。

表2 2006年我国磷肥产量前5位省市排序（万吨 P_2O_5 ）

排序	磷肥总产量		高浓度磷肥产量		低浓度磷肥产量	
	省	产量	省	产量	省	产量
1	云南	251.0	云南	194.3	湖北	74.9
2	湖北	209.3	湖北	134.4	云南	56.7
3	贵州	148.5	贵州	119.6	四川	47.4
4	四川	94.9	山东	92.3	贵州	28.9
5	山东	94.6	重庆	50.8	河南	28.2

表3 2006年我国磷肥产量前10名企业排序（万吨 P_2O_5 ）

排序	企业名称	产量	排序	企业名称	产量
1	云天化国际	161.9	6	中化重庆涪陵	32.6
2	贵州宏福	66.3	7	山东鲁北	32.0
3	湖北洋丰	39.1	8	西洋集团	29.8
4	安徽铜化	34.0	9	贵州开磷	26.2
5	湖北宜化	32.6	10	鲁西化工	22.4

磷肥生产企业和科研、设计、设备制造等单位密切合作，协同攻关，坚持走自主研发、消化吸收引进技术与创新相结合的道路，使我国高浓度磷复肥、硫酸工业技术装备大型化、国产化取得了突破性进展。目前，单系列8~30万吨 P_2O_5 磷酸装置，20~60万吨DAP/NPK装置，20~30万吨料浆法MAP装置，40~80万吨硫酸装置都已实现了国产化。投资费用大幅度下降，技术装备水平显著提高。不仅缩短了与国际先进水平的差距，在不少方面已接近或达到世界先进水平。

(4) 磷肥工业“十一五”发展目标

根据磷肥工业“十一五”规划，到2010年磷肥产量将达14.5万吨，其中高浓度磷复肥10.15万吨，占磷肥总产量70.0%。“十一五”期间磷肥发展的主要品种是DAP、MAP等基础肥料和NPK复合肥，TSP、NP暂不发展，SSP、FMP保持现有生产能力，不再扩大规模。

2.2.2 污染物排放增加

根据《2006年环境统计年报》，2006年，在统计的39个工业行业中，废水排放量位于前4位的行业依次为造纸业、化学原料及制品业、电力业、纺织业。这4个行业排放的废水占重点统计企业废水排放量的53.9%，见图1。2006年，

COD 排放量位于前 4 位的行业依次为造纸业、农副食品加工业、化学原料及制品业、纺织业。4 个行业的 COD 排放量占全国重点统计企业 COD 排放量的 64.9 %，见图 2。

化工行业位于废水排放量的第二位，工业废水排放总量达到 33.5956 亿吨，而作为化工行业的重要组成的磷肥工业的废水排放占有相当的比重，随着磷肥工业近年的快速发展，水污染物的排放也逐年增加，据推算，2007 年磷肥工业排放污水量约为 500 万吨，磷肥工业排放的废水为酸性废水，其特征污染物为氟化物和总磷，对水体危害较大，其中总磷为水体富营养化的主要指标，因此为保护水环境，控制磷肥工业水污染物的排放是非常必要的。

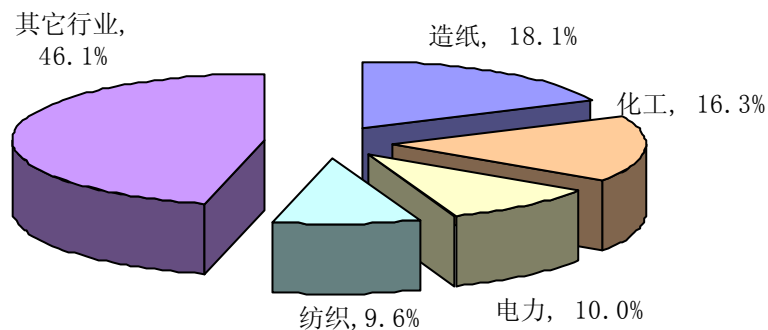


图 1 2006 年我国工业行业废水排放情况

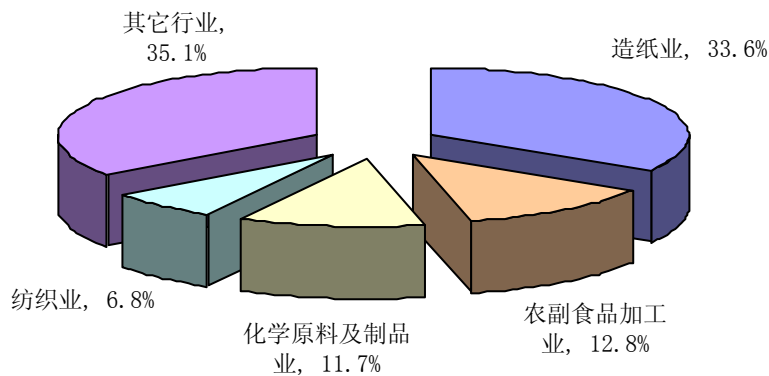


图 2 2006 年我国工业行业化学需氧量排放情况

在《磷肥工业水污染物排放标准》GB15580—1995 颁布的十年中，磷肥工业迅速发展，产量翻了一番，产品结构从以低浓度普钙、钙镁磷肥为主发展为以高浓度磷复肥为主，同时企业的规模也逐步大型化，已形成了一批大规模的骨干企业，其技术装备水平、工艺水平、管理水平都有很大提高。因此排放标准应按目前磷肥工业的现状及时修订，才能保护生态环境、促进磷肥工业的可持续发展。

2.3 执行现行排放标准存在的问题

我国磷肥工业目前正在实施的标准为《磷肥工业水污染物排放标准》（GB15580—1995），该标准于 1995 年颁布，1996 年实施，按磷肥产品构成分为 5 类，规模按大、中、小分为三种，按地面环境质量标准中的水域功能和污水排放去向划分为三个标准级别。同时考虑当时的磷肥工业生产现状，对普钙和钙镁磷肥是以 1998 年为界划分两个阶段。对高浓度复合肥（磷铵等）以 1989 年前后，1996 年 7 月 1 日后，划分为三个时间段。继续执行该标准主要存在以下几个方面的问题。

(1) 标准的分级管理不利于保护水环境

现有标准按地面环境质量标准中的水域功能和污水排放去向划分标准级别，共划分为三级。按地面水环境质量标准分级执行排放标准，按地域水资源条件规定排水量，不利于改善环境质量，不利于公平竞争。

(2) 规模划分不适应磷肥工业的发展

现有标准磷肥企业规模是按大、中、小分为三种。如前所述，近年磷肥工业发展迅速，尤其是以磷铵为代表，其他种类虽仍然存在，但比例构成变化很大，且各品种的规模差异也很大，按照“十一五”规划，磷肥工业发展以大型为主，老品种和小规模的企业将限制发展，落后工艺要逐步淘汰。因此，标准应起到推动行业可持续发展，促进节能减排，鼓励工艺技术进步的作用。

(3) 时间段的划分已不适当当前的环境保护要求

由于现有标准为 1995 年颁布，时间段划分是考虑当时的磷肥工业生产状况，对普钙和钙镁磷肥是以 1998 年为界划分两个阶段，主要是为促进老企业的工艺水平的提高，又兼顾了老企业的实际水平和经济能力。对高浓度复合肥（磷铵等）以 1989 年前后，1996 年 7 月 1 日后，划分为三个时间段，主要是当时此类新企业较多，且增加趋势明显，标准是体现对建设项目的环保要求和生产工艺、治理水平的逐步提高而划分的时间段。

磷肥工业经过了标准颁布后十年的发展，产品结构、工艺水平、经济能力发生了巨大的变化，今后的发展方向也与当时有了很大差别，当时的时间段划分已不能适应目前的要求，也不能对今后磷肥工业水污染排放实施有效的控制。

(4) 标准值与现有的环境要求和污染治理水平不匹配

现有标准的标准值是依据当时不同产品企业的生产工艺情况、污水治理技术和国内排污及治理状况确定的。经过十年的发展，上述几个依据都发生了变化：

——普钙和钙镁磷肥当时企业多、产量大，是磷肥的主要品种，其企业多为老企业，规模小、技术水平落后、污染严重。目前，经过市场竞争和政府干预，淘汰了一批规模小、技术落后、效益差、污染严重的设备，其产量所占的比例已有当时的 90% 降至 40%。“十一五”将保持现有生产能力，不再扩大规模。

——高浓度复合肥标准制定时正是发展时期，经过十年的发展，引进了世界上最先进的工艺和技术，现已建成了一批具备一定规模大中型磷复肥装置。这些装置的建成使我国磷复肥行业不论在产量、还是技术水平、装备水平方面、污染防治水平，都大大缩短了与国外先进水平的差距。“十一五”磷肥工业的发展方向是磷酸铵等复合肥，重钙和硝酸磷肥暂不发展。

(5) 标准的适用范围需要扩大

由于目前复混肥生产量和品种增加，而复混肥的生产主要是磷复肥，大多数是在磷肥生产装置的基础上稍加改造即生产磷复肥，或既生产磷肥又生产复混肥。鉴于以上分析，需要增加对复混肥的排放控制。

2.4 磷肥工业水污染物控制技术得到发展

磷肥是我国化工行业的主要行业之一，其污水特征是氟化物及磷酸盐排放浓度高，且废水酸性大。《磷肥工业水污染物排放标准》（GB15580—1995）自颁布实施以来，已经有10多年了，在这期间磷肥工业迅速发展，产量翻了一番，产品结构从以低浓度普钙、钙镁磷肥为主发展为以高浓度磷复肥为主，同时企业的规模也逐步大型化，已形成了一批大规模的骨干企业，其技术装备水平、工艺水平、管理水平和企业的污染防治水平、环保意识均得到了较大提高，有些企业已开展了清洁生产，并开发出了一批综合利用和污染治理技术。目前企业努力提高产品质量、降低消耗节能、努力搞好余热利用和三废治理，从提高企业核心竞争力入手，进而提高全行业的国际竞争力。“十一五”期间，我国要加大能源和资源的节约力度，建立节约型社会。按照目前我国磷肥工业污染防治的现状和今后的发展对《磷肥工业水污染物排放标准》进行修订，体现鼓励新技术，促进清洁生产，将能使标准起到更有效的控制污染的作用。

3 标准制定的原则、方法和技术路线

3.1 标准制定原则

- (1) 保护生态环境和人体健康；
- (2) 以科学发展观为指导，促进磷肥工业的经济、社会的可持续发展；
- (3) 与我国现行有关的环境法律法规、标准协调配套，与环境保护的方针、政策相一致；
- (4) 力求使标准做到科学合理、技术上可行、经济上合理、具有可操作性；
- (5) 促进磷肥工业产业和产品结构调整。

3.2 标准制订的方法

(1) 行业背景调查

- 1) 在国内磷肥企业中筛选出各类产品和规模具有代表性的企业；
- 2) 进行行业背景情况问卷调查，摸清污染规律及特性，获得基础数据；
- 3) 再从中挑选典型企业进行现场调研，对生产工艺描述与污染源特性分析、污染物排放系数、浓度与强度；污染控制措施（包括清洁生产等预防措施、污染治理措施、管理措施）、减污效果与实施成本等的调查，获得更详细的技术资料。

(2) 水污染控制技术评估

从技术有效性、经济合理性（投资、运行成本）、操作和维护的简便性考虑对磷肥工业清洁生产技术、污水治理技术等污染控制技术进行评估，筛选出合理可行的污染控制技术，为标准制订提供有力的技术支撑。

(3) 控制因子筛选与确定

磷肥工业排放的废水中的污染物主要包括氟化物、磷、悬浮物等。在对污染物排放和工艺设备进行分析的基础上，筛选确定出标准控制因子。控制因子的确定需考虑：设备和工艺的特点、污染物排放量、污染物危害程度、污染控制技术、污染物采样与分析方法的配套等诸多因素。同时还应借鉴其他国家的经验。

(4) 排放限值确定

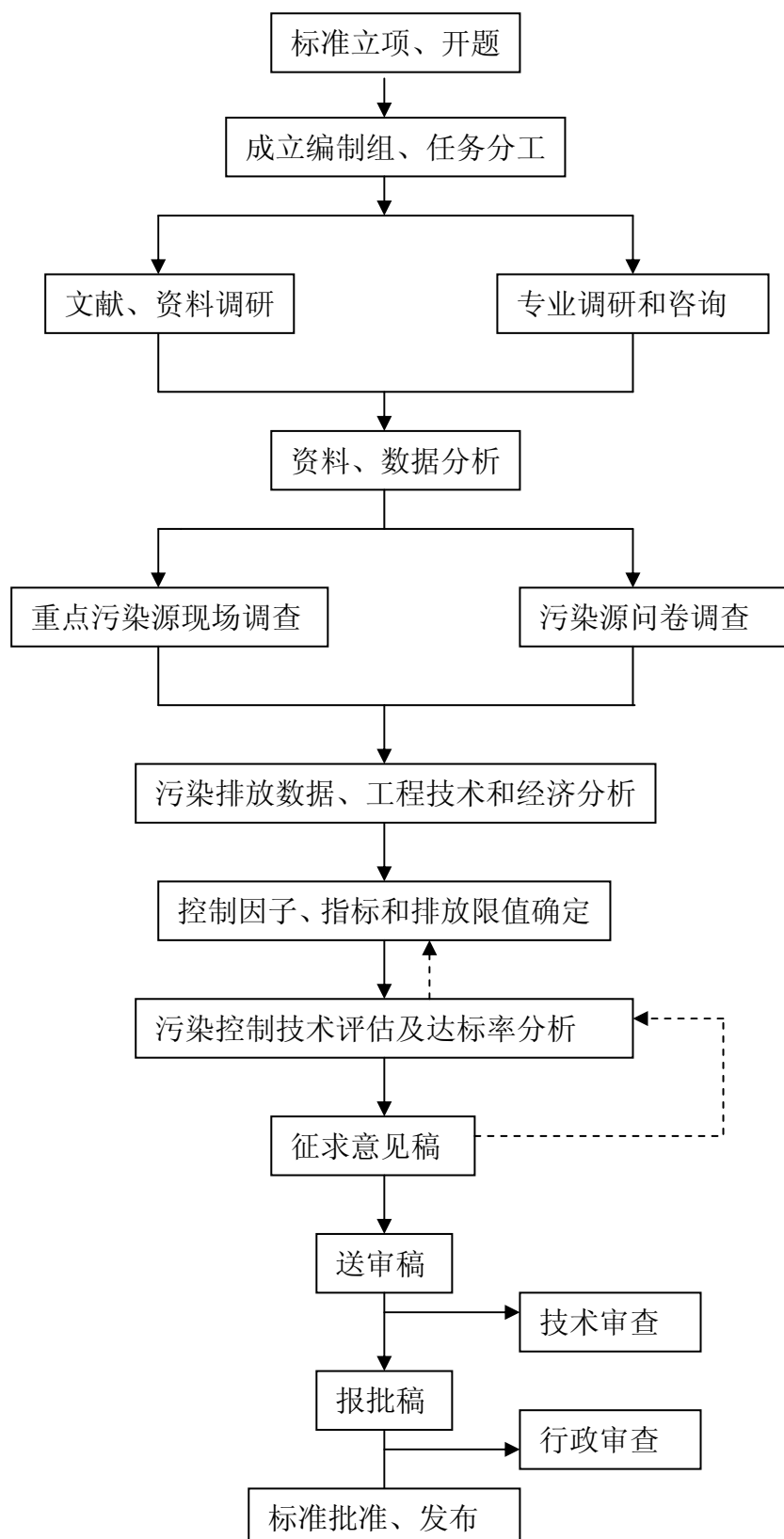
依据磷肥和复肥工业的污染物排放特点，依据有效的污染控制技术确定标准的限值。通过污染物排放限值能保证必要的污染削减水平，以达到控制污染物排

放，引导行业发展的目的。

(5) 国外标准调研分析

对国外磷肥和复混肥的污染排放标准进行调研，研究、借鉴国外污染控制思路 and 标准实施环境监督管理的经验，作为制定本标准的参考。

3.3 标准制定的技术路线



4 磷肥生产工艺、产生的污染物及控制技术

4.1 磷肥生产工艺及污染物产生和排放

4.1.1 普通过磷酸钙（SSP）

(1) 生产工艺

普通过磷酸钙生产方法有两种：稀酸矿粉法和浓酸矿浆法。前者用浓度为60~78%的稀硫酸与磷矿粉混合反应，再经化成熟化制得粉状 SSP，后者用浓硫酸与矿浆混合反应，再经化成熟化制得粉状 SSP。由混合和化成工序排出的废气用水吸收后排放，吸收液为副产品氟硅酸回收利用，见图 3。

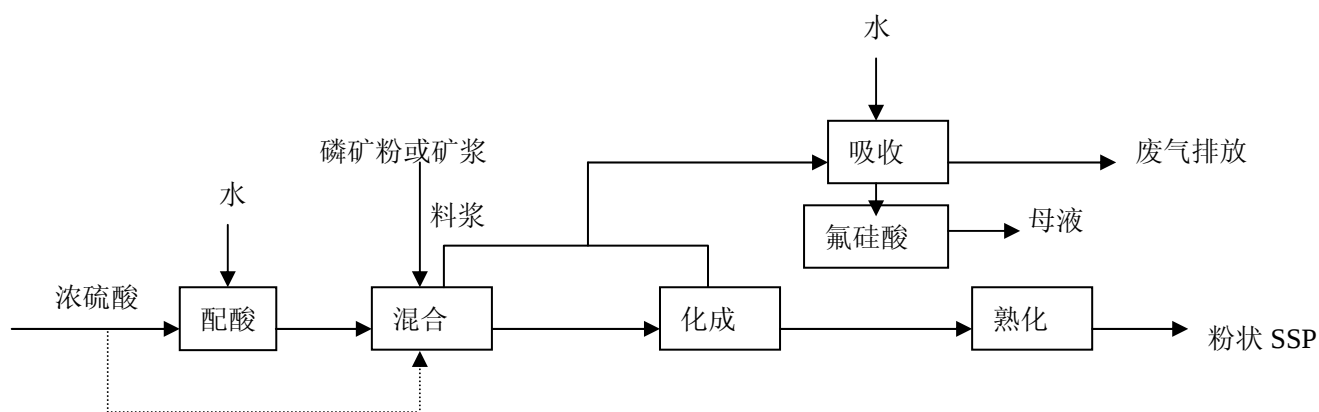


图 3 普通过磷酸钙工艺流程及产排污节点图

(2) 废水产生和排放

近年来我国几乎没有新建普钙企业，现有企业多建于上个世纪50~70年代，设备比较老旧、简陋，因此污染比较严重。废水来源主要有三类：

- ① 含氟尾气洗涤液，含F量2.4~4.5g/l，排水量约0.05~0.5t/t肥；
- ② 生产氟硅酸钠产生的母液、含F量为2~8g/l，排水量为0.2~0.4t/t肥；

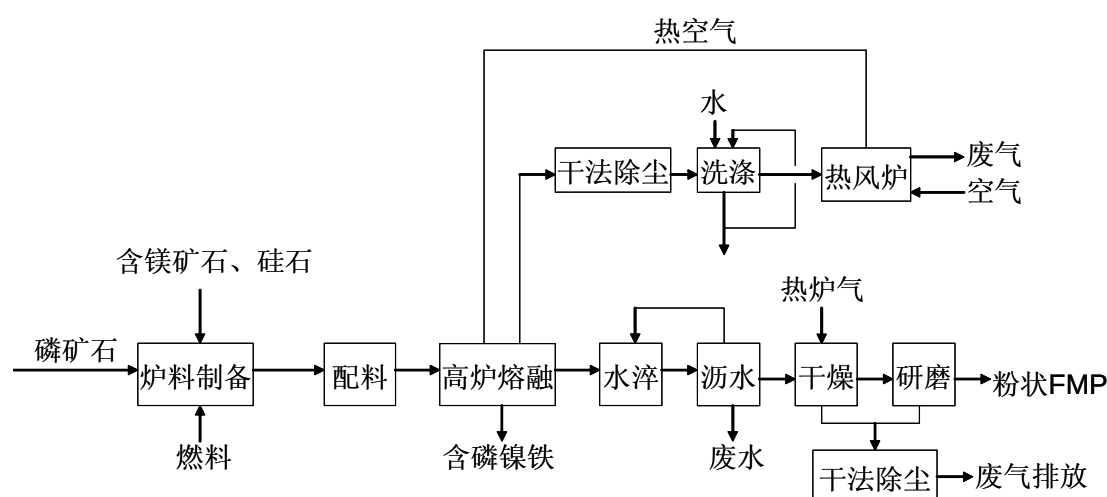
③ 冲洗设备和地坪水，这部分水量和水质变化较大，与企业的管理水平密切相关。由于普钙生产中产生的F吸收液，含F浓度高，直接排放污染物量大，国内绝大多数企业回收生产 Na_2SiF_6 ，所以普钙废水来源主要是 Na_2SiF_6 母液和洗液。

4.1.2 钙镁磷肥（FMP）

(1) 生产工艺

钙镁磷肥有多种生产方法，此处专指高炉法：磷矿石、含镁矿石（白云石、蛇纹石）、燃料（焦炭、无烟煤）破碎成小块，按一定比例配料，装入高炉。在高温下，炉料熔融成为 FMP，放出用水淬迅速冷却，成为颗粒状玻璃体，再经沥水，干燥和研磨即为粉状 FMP 成品，见图 4。

由高炉排出的废气经干法除尘和水洗涤净化后作为燃料，在热风炉内燃烧用来预热进入高炉的燃烧用空气。另一部分燃烧产生热炉气作为干燥工序的热源。从干燥、研磨工序排出的废气经干法除尘后排放。高炉底部定期排出镍铁，作为副产品回收利用。



使用。

4.1.3 湿法磷酸

(1) 生产工艺

磷酸是生产各种高浓度磷复肥的中间产品，生产方法分为两类——热法和湿法。前者包括使用电炉、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，后者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。

而湿法生产中几乎全部又是硫酸法，其余硝酸法、盐酸法并未形成规模。硫酸法中以反应生成的硫酸钙结晶来区别有：二水法、半水法、半水—二水法和二水一半水法等。我国现有生产装置绝大多数都是采用二水法。

二水法工艺：磷矿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。磷石膏用水再浆后经管道输往渣场，沉淀后就地堆存，渣场水返回利用。

反应产生的热量由真空冷却系统移除，即借助循环料浆在真空下蒸发水份降低温度。反应槽逸出的废气用水洗涤后放空。

浓缩部分流程：由磷酸加热器、闪蒸室和循环泵组成一个循环回路。稀磷酸与加热后的循环酸一起进入闪蒸室，在真空下蒸发去部分水份，从而提高了酸的浓度，得到浓磷酸。蒸发气体中含有氟化物，用水吸收得到副产品氟硅酸，尾气再用循环冷却水冷却冷凝后由蒸汽喷射泵抽出，随循环水排放。

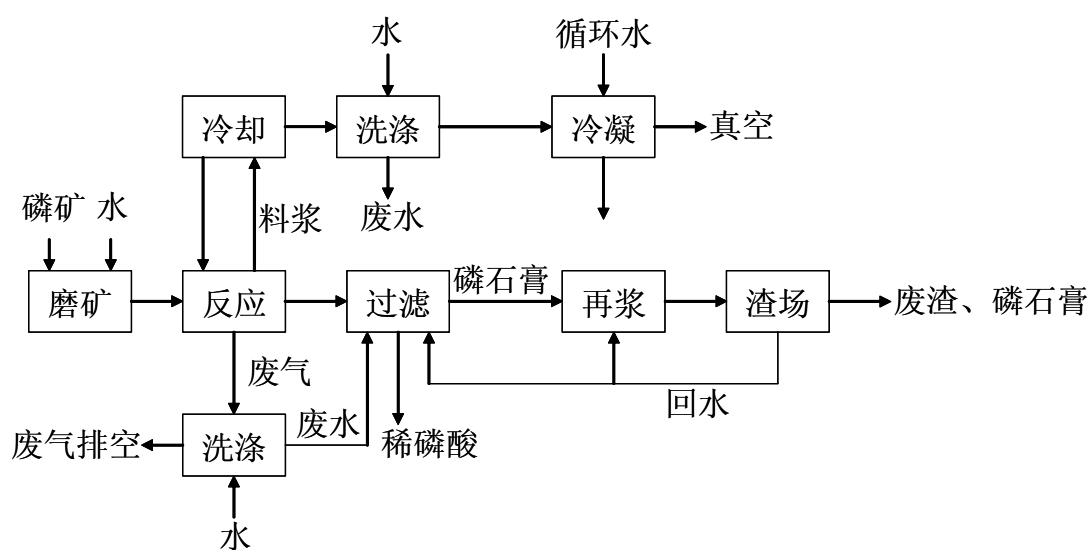


图 5 湿法磷酸反应过滤部分工艺流程及产排污节点图

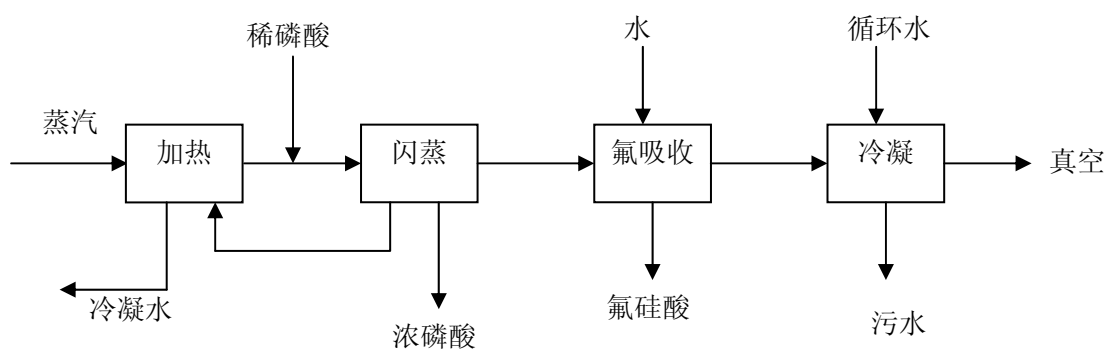


图 6 磷酸浓缩部分工艺流程及产排污节点图

(2) 废水排放

湿法磷酸是高浓度磷复肥的主要原料，也是生产废水排放的主要来源，其不同的生产方法产生的废水主要为以下几个环节（见表 4）。

表4 湿法磷酸生产的主要污染物产生和排放

生产方法	产污及排污	污染物排放点
二水物磷酸浓缩流程	① 萃取反应器 → 含氟气体 → 卧式横流尾气洗涤器 → 洗涤液循环 ② 料液闪蒸冷却器 → 氟气 → 氟洗涤器 → 冷凝器 → 真空泵 ③ 磷酸浓缩 → 含氟、水 → 氟洗涤器 → 冷凝器 → 真空泵 冷凝器 → 18%H_2SiF_6 → 冷却塔 → 排污 冷凝器 → 污水 → 冷却塔 → 排污	水：尾气洗涤塔循环 水：F洗涤器 18%H_2SiF_6溶液去F加工 水：冷却塔封闭循环少量排污
二水物磷酸稀酸流程	① 萃取反应器 → 氟气 → 喷淋塔或文丘里洗涤器 → 洗涤液送过滤机冲洗滤布 ② 过滤机抽气 → 冷凝器 → 真空泵 冷凝器 → 污水 → 循环水站 → 排污	水：喷淋塔洗涤液送过滤机系统 水：冷却塔少量排污入污水处理站
半水物流程	① 预混槽、溶解槽 → 氟气 → 喷射吸收塔 → 吸收液送污水处理站 ② 结晶槽 → 氟气 → 二级喷淋塔 → 吸收液送污水处理站 ③ 过滤机真空抽气 → 氟气 → 大气冷凝器 → 真空泵 大气冷凝器 → 污水 → 循环水站 → 排污	水：污水处理站 水：吸收液入污水处理站 水：循环水站少量排污污水处理站

从表中可看出主要有以下几部分废水：

- ① 尾气洗涤吸收液、作为过滤系统的冲洗水，主要含F和P。

② 酸性循环水站产生少量排污水，含F3~5g/l。

③ 另外还有一个重要来源为磷石膏渣场回水池的废水。磷酸装置过滤器排出含水30%的磷石膏与由渣场返回的池水在再浆槽混合，配成含固20%的磷石膏料浆，由渣浆泵输送至渣场，在渣场内磷石膏自然沉积于底部，澄清池水流至渣场回水池，通过回水泵送至工厂，一部分送至磷酸再浆槽及尾气洗涤器循环使用，剩余池水排至污水处理站。以下是部分磷石膏渣场池水水质，见表5。

表5 磷石膏渣场池水水质

名称	pH	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ （以P计） (mg/L)
湖北黄麦岭	1.5~2	2600~5000	5000~10000
湖北大峪口	1.7	2300	5900
巴西某磷肥厂	1.2~1.6	2500~3600	6000~8000

4.1.5 磷酸铵（DAP/MAP）

(1) 生产工艺

磷酸铵主要有磷酸一铵和磷酸二铵，生产方法主要有传统法和料浆法，二铵的产生大多采用传统法，而一铵的生产大多采用料浆法，这是两种典型的磷铵生产工艺。二铵装置同时也可生产一铵，称之为传统法工艺。

①传统法工艺：

以浓磷酸和氨为原料，在氨化反应器中反应生成料浆，再经造粒、干燥、筛分破碎、冷却、包裹等工序制成粒状产品。调整氨化反应的中和度（NH₃/H₃PO₄分子比）可制得 DAP 或 MAP，在返料中加入钾盐（KCl 或 K₂SO₄）可制得 NPK 复肥。从氨化、造粒、干燥工序排出的废气经过干法除尘和湿法两级洗涤后达标排放，洗涤液回收利用。

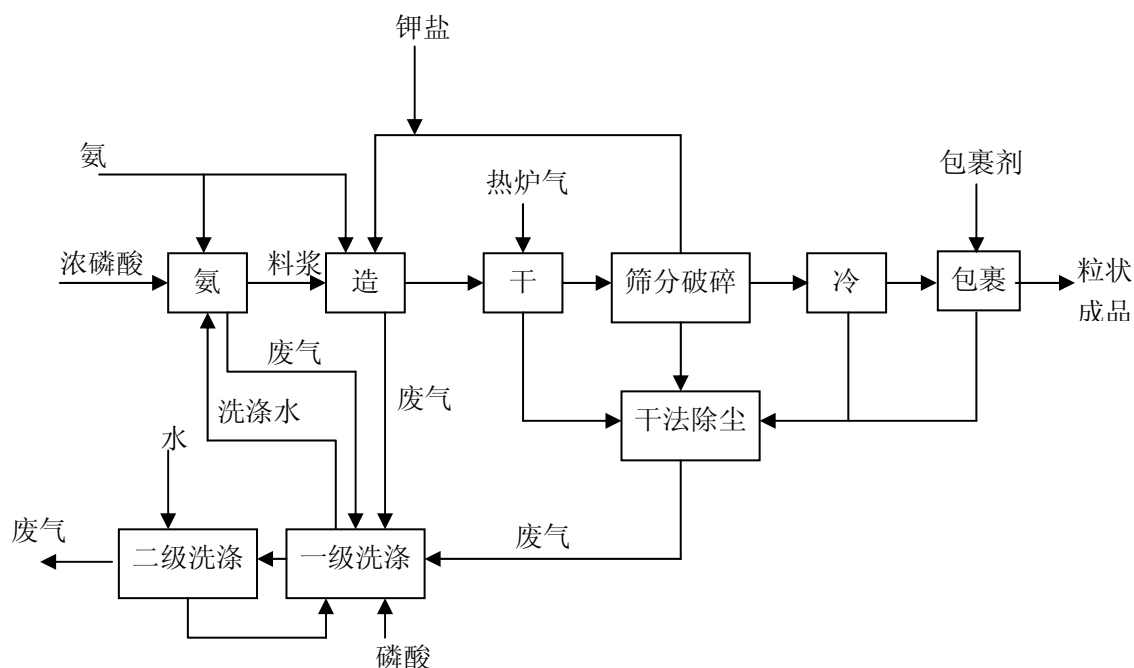


图 6 粒状 DAP/MAP/NPK 工艺流程及产排污节点图

②料浆法磷酸一铵（MAP）

以稀磷酸和氨为原料，在氨化反应器中反应生成稀料浆，用蒸汽加热浓缩成浓料浆，然后送去喷雾干燥塔或喷浆造粒干燥机制成粉状或粒状产品，经冷却后即成品。从氨化、干燥、冷却工序排出的废气经过干燥法除尘和湿法洗涤后达标排放，洗涤液回收利用。

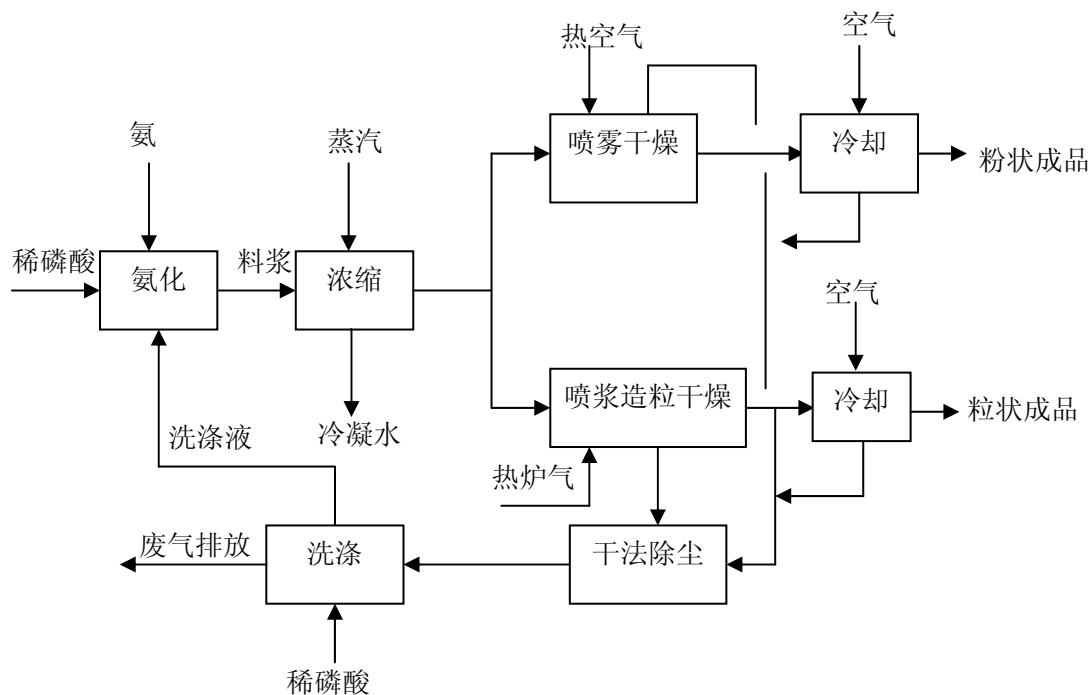


图 7 料浆法磷酸一铵工艺流程及产排污节点图

③传统法粉状磷酸一铵（MAP）

以浓磷酸和氨为原料在氨化反应器中反应生成浓料浆，送入喷雾干燥塔内喷头雾化，用冷空气进行冷却和干燥。由塔下排出的干粉进行第二次干燥再经冷却机用冷空气冷却后即为成品。从喷雾干燥塔、干燥机和冷却机排出的废气经过干法除尘和湿法洗涤后达标排放。洗涤液回收利用。

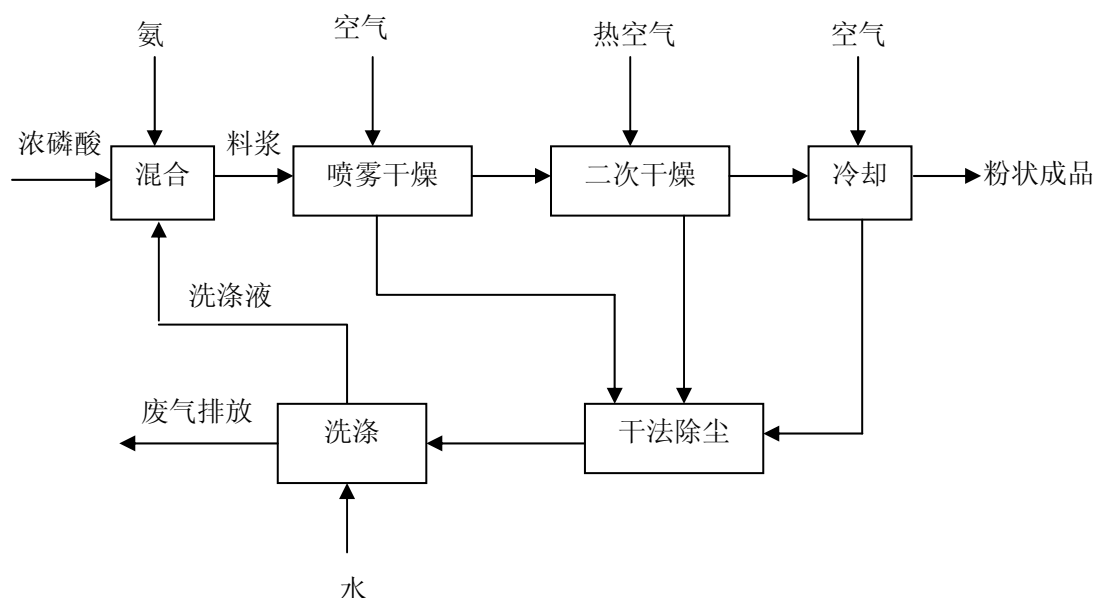


图 8 传统法粉状磷酸一铵工艺流程及产排污节点图

(2) 废水排放

磷铵生产产生的主要废水来自磷酸生产，磷铵正常生产无废水排放，只有在装置运行发生事故时排放少量含磷废水，可设地槽收集，待正常生产时返回工艺系统。

4.1.6 重过磷酸钙

(1) 生产工艺

化成法：

以浓磷酸和磷矿粉为原料，在混合机内混合反应生成料浆，并在化成机内继续反应固化，然后转移到熟化仓库内，经过长时间的缓慢反应陈化，成为粉粒状半成品。

粉状半成品在造粒机喷水（或洗涤液）湿润滚动成粒，再经干燥、筛分破碎、冷却等工序制得粒状成品。由混合化成、干燥、筛分破碎和冷却工序排出的废气分别经过干法除尘和湿法洗涤后达标排放。洗涤液回收利用，多余部分送污水处理站处理后排放。

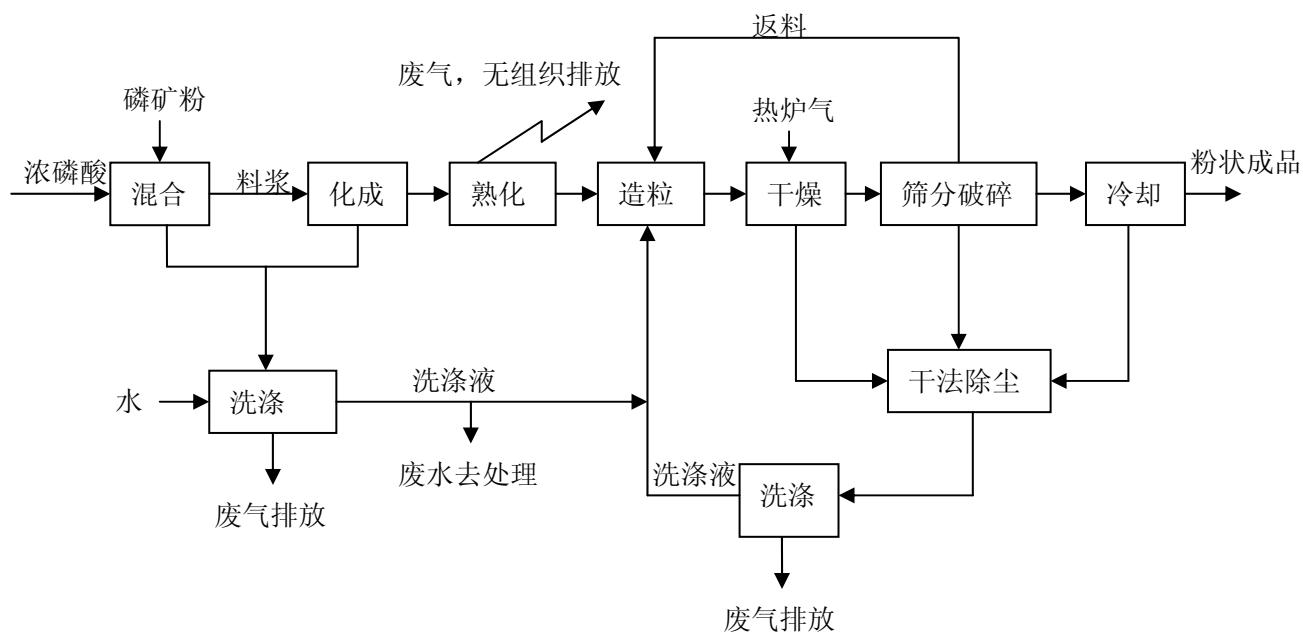


图 9 化成法重过磷酸钙工艺流程及产排污节点图

料浆法:

以稀磷酸和磷矿粉（或磷矿浆）为原料，在反应槽混合反应成料浆，然后送去造粒机内与返料一起掺混滚动成粒，再经干燥、筛分破碎、冷却等工序制得粒状成品。从造粒、干燥、筛分破碎、冷却工序排出的废气分别经过干法除尘和湿法洗涤后达标排放，洗涤液回收利用。

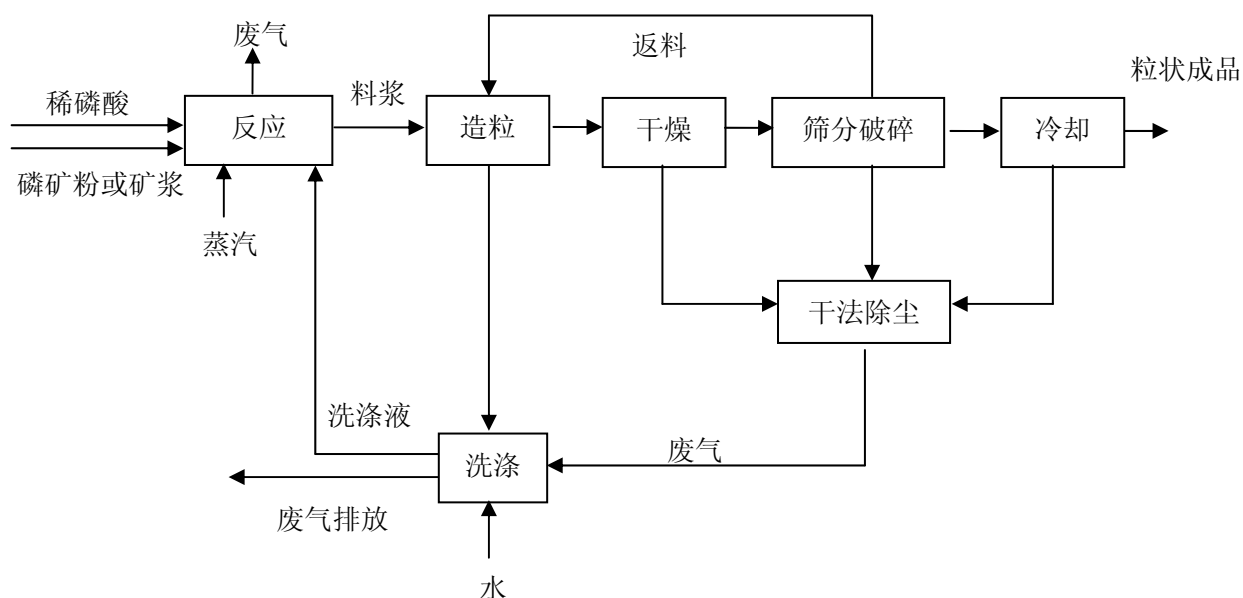


图 10 料浆法重过磷酸钙工艺流程及产排污节点图

(2) 废水排放

重钙生产废水来自混合化成工段氟吸收及过滤系统，废水中的主要污染物为氟及悬浮物。

4.1.7 复合肥（NPK）

(1) 生产工艺

① 硫基复合肥（S-NPK）

硫基复合肥可由几种方法制得，此处专指氯化钾低温转化生产 S-NPK。

浓硫酸与氯化钾在低温下反应生成硫酸氢钾溶液和 HCl 气体，后者经冷却吸收制得副产品盐酸。溶液则和稀磷酸混合，再用氨中和得到料浆，用喷浆造粒干燥机同时进行造粒和干燥，然后再经过筛分破碎、冷却、包裹等工序制得粒状成品。为提高产品中含氮量在冷却机也可以补入少量尿素。由造粒干燥、筛分破碎、冷却、包裹工序排出的废气经过干法除尘和湿法洗涤后达标排放，洗涤液回收利用。

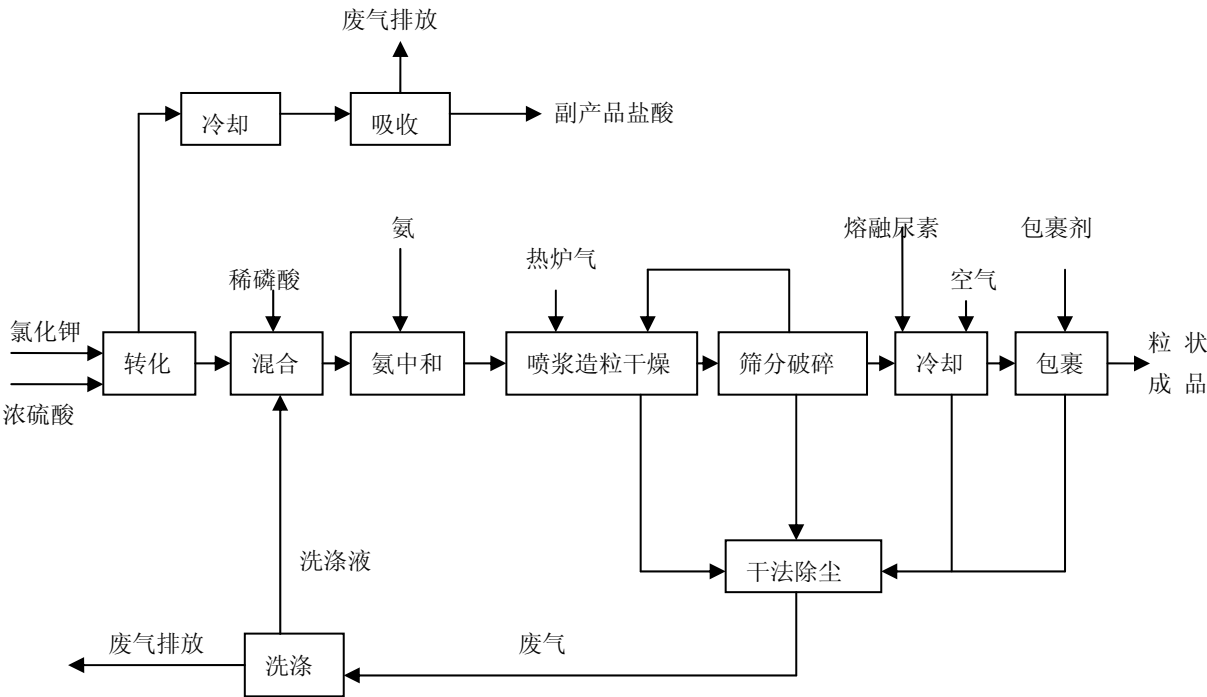


图 11 低温转化法 S-NPK 工艺流程及产排污节点图

② 尿基/硝基复合肥（U/AN-NPK）

尿基/硝基复合肥可由几种方法制得。此处专指采用半料浆法生产过程。

固体磷酸一铵或磷酸二铵，氯化钾或硫酸钾配料后随同返料一起加入造粒机，熔融尿素或硝铵作为粘结剂喷入造粒机，使物料团聚成粒，其后经过两级低温干燥和筛分破碎、冷却、包裹等工序，制得粒状成品。由造粒、干燥、筛分破碎、冷却、包裹各工序排出的废气经干法除尘和湿法洗涤后达标排放，洗涤液回收利用。

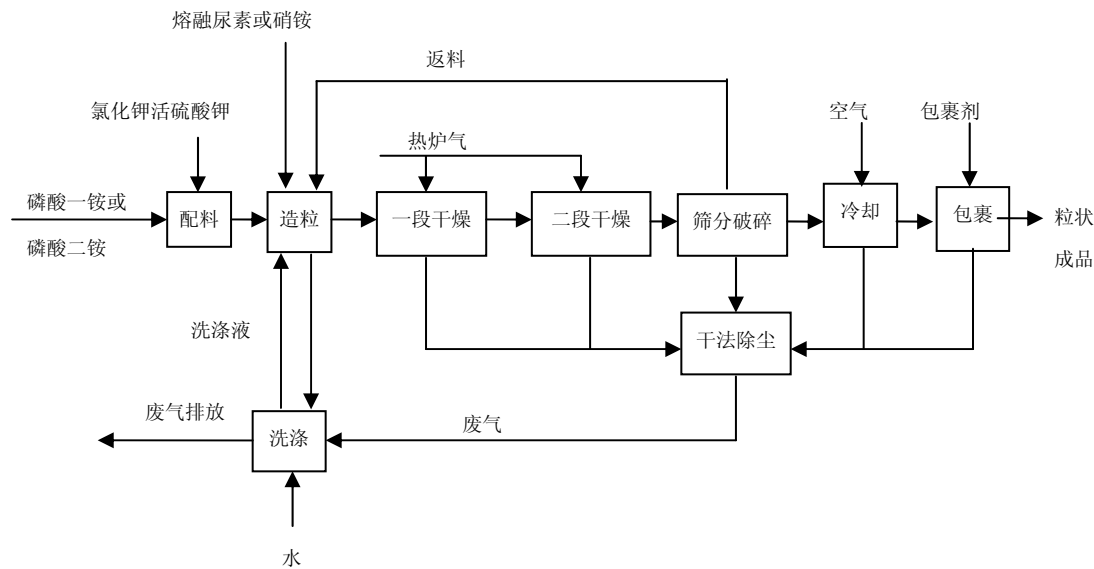


图 12 尿基/硝基复合肥工艺流程及产排污节点图

(2) 废水排放

料浆法复合肥生产在洗涤塔加入洗涤水，洗液回中和反应混酸槽，其过程不产生废水。

硫基复合肥生产废水产生于湿法洗涤及中和洗涤系统，洗涤后又进入混酸槽利用，其产生量为 0.8t/t，排放量在 0.23~0.25t/t 之间，比一般料浆法的废水量稍大，其原因是硫基型生产工艺多属小企业，加上硫酸氢钾的部分地坪冲洗水排放。

4.1.8 冷冻法硝酸磷肥（NP）

(1) 生产工艺

用浓硝酸分解磷矿粉得到酸解料浆，分离除去酸不溶物，清液经冷却析出回水硝酸钙结晶，过滤后得到母液和硝酸钙结晶，母液用氨中和制得 NP 稀料浆。

以稀硝酸铵溶液为载体通氨和 CO₂ 制得含有硝酸铵和碳酸钙结晶，过滤后

得到硝酸铵溶液和废渣碳酸钙。硝酸铵溶液浓缩后并入 NP 料浆中。

NP 料浆再经浓缩、造粒、干燥、冷却、筛分破碎、包裹等工序，最终得到粒状 NP 产品。从酸解、中和、造粒、干燥、冷却、筛分破碎各工序排出的废气分别经过干法除尘和用稀硝酸或水进行洗涤后排放。酸不溶物和碳酸钙作为废渣排放。各处废气洗涤的洗涤液，除了部分返回利用外，多余部分需送污水处理站处理后排放。

目前国内仅一家生产企业。

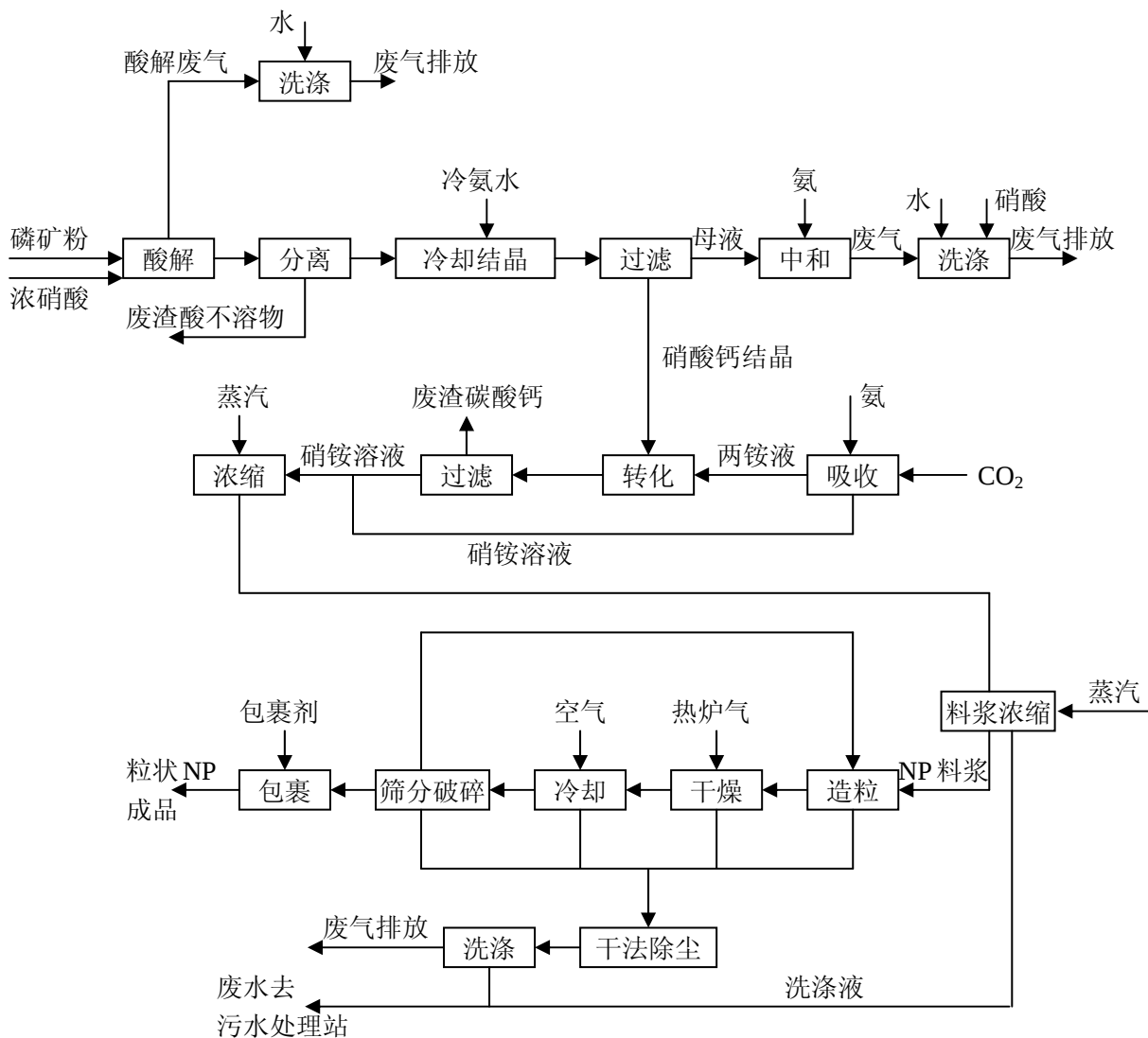


图 13 冷冻法硝酸磷肥工艺流程及产排污节点图

(2) 废水排放

其废水主要来自于各处废气洗涤的洗涤液，主要含磷及氮氧化物，除了部分

返回利用外，多余部分需送污水处理站处理后排放。

4.1.1.9 掺合肥

掺合肥可由几种方法制得，此处专指干粉团粒法，其生产过程为：各种固体原料氮素：碳酸氢铵、氯化铵、硫酸铵，磷素：磷酸一铵、磷酸二铵、重钙、普钙，钾素：氯化钾、硫酸钾等先经破碎制备成粉料，按一定比例配合机混合，送入造粒机，喷入水或洗涤液，蒸汽，润湿滚动团聚成粒，如果需要，微量元素、浓药、激素等亦可加入水中。造粒后湿颗粒经过干燥、筛分破碎、冷却、包裹等工序制得粒状复混肥产品。从干燥、筛分破碎、冷却工序排出的废气经干法除尘和湿法洗涤后达标排放，洗涤液返回造粒工序利用。

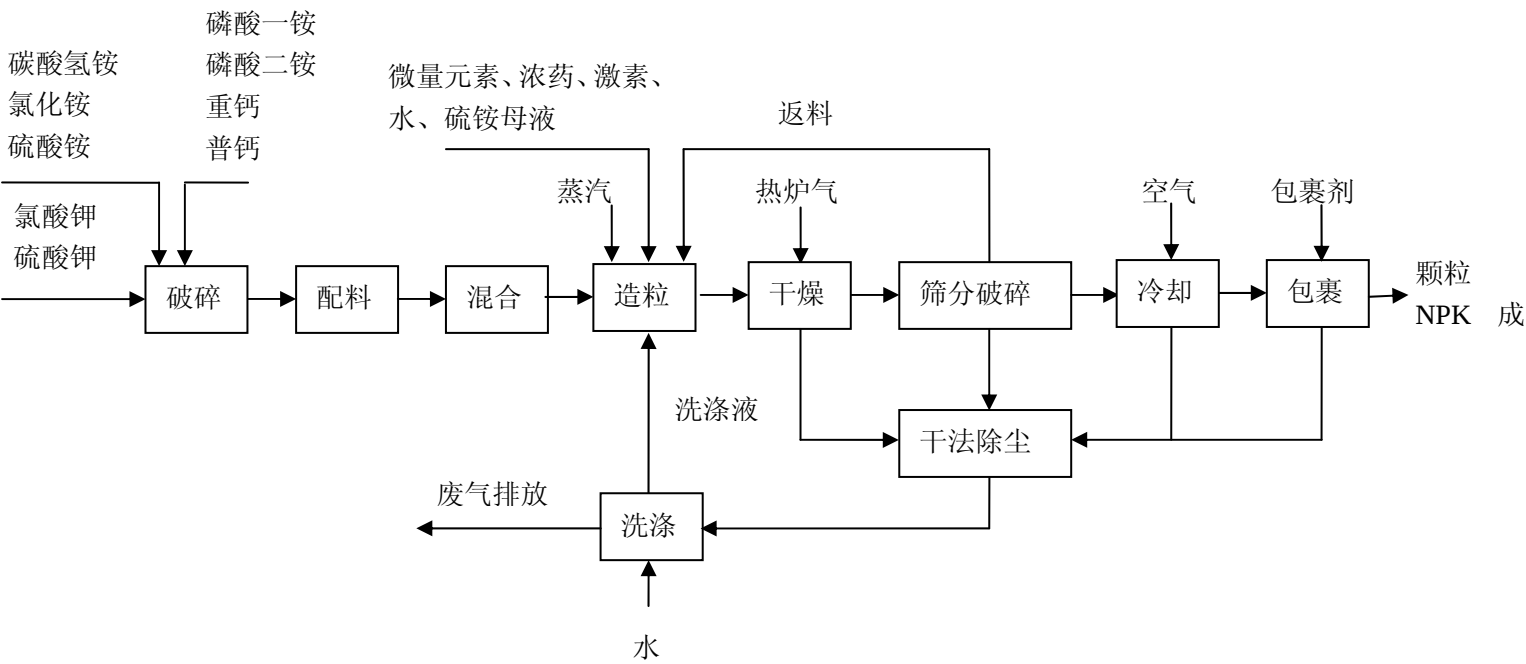


图 14 复混肥料工艺流程及产排污节点图

掺合肥的生产过程一般为物理过程，生产中不产生废水。

4.2 水污染控制技术和现状

4.2.1 综合利用，减排降污染

磷肥工业生产中排放废水的主要来源为普钙和湿法磷酸的生产，在其生产过程中均排放 $8\sim 18\% \text{H}_2\text{SiF}_6$ ，而 H_2SiF_6 可回收进行F加工，生产 Na_2SiF_6 、 AlF_3 及冰晶石产品。经初步核算，副产品产生废水含F量仅为 H_2SiF_6 未被利用的 $1/6\sim 1/8$ ，加工成F产品，既减少了污染及处理费用，又利用了氟资源。

4.2.2 磷酸装置的污水封闭循环

重钙、磷铵生产废水主要来源于中间产品磷酸的生产装置，其排放的污水主要含 $\text{P}_2\text{O}_5 0.22\sim 1.6\%$ ，1990年代初国内中小型磷铵厂有近百套磷酸装置采用旋流分离，絮凝沉淀技术处理磷酸废水，其流程图见图15所示：

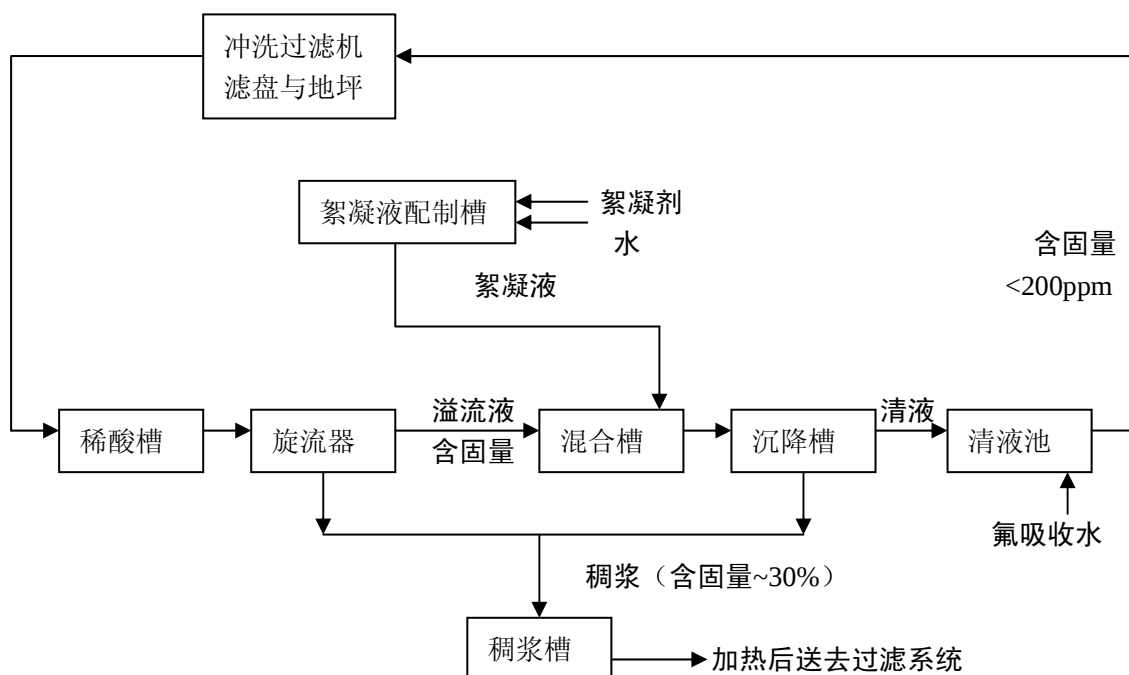


图15 磷酸系统污水封闭循环示意图

通过图示的流程，使污水实行封闭循环，即节约了水资源，又减少了污染，从而实现节能减排。

4.2.3 常用处理技术

(1) 石灰乳中和沉淀法

①一级中和沉淀法

即一次性向废水中加入石灰乳，利用石灰中和废水，此时溶液中的氟和磷酸盐形成沉淀，经混凝沉淀后，一般出水氟浓度30mg/L左右，磷浓度50 ~100 mg/L左右。一级处理在80年代及90年代的老企业中应用较多，但处理效果不理想，达不到现有的排放标准。

②二级中和二级沉淀法

废水与石灰乳依次在一级与二级反应槽进行中和反应，一级中和pH控制在6左右，溶液进行沉淀分离后，再调pH在8~9，进行沉淀分离。经过两次中和反应有氟浓度可降至25mg/L，磷浓度可降至20~50mg/L。

③三级沉淀、三级沉淀法

通过分级中和沉淀，一级控制pH6~7，二级控制pH8~9，三级控制pH10~11，这样有利于CaF₂的沉淀分离及F的去除，但石灰用量及产渣量大。使出水氟化物降至15 mg/L，磷浓度降至20mg/L以下。

(2) 加化学药剂增加去除效果

在以上的石灰乳中和沉淀法的基础上，可加入化学药剂，以提高污染物的去除率，主要添加的药剂如下：

①加入絮凝剂

向反应料液中聚铝（铁），利用铝离子（铁离子）与氟离子的络合作用，以及铝盐（铁盐）水解产生物形成的矾花的配体交换、物理吸附等作用除去水中的氟和磷，使出水中的氟化物、磷酸盐及悬浮物降低。由于该工艺对pH要求过窄、料液悬浮物含量要求过少的缺点，使得生产难以保持持久、稳定运行。该方法运行费用较高。

②加入无机盐

向反应液中加入氯化钙、镁盐等物质，可增加反应液中钙离子的浓度，从而达到良好的去除效果。但在实际生产运行中，对于酸度较高的废水，同离子效应在悬浮物多的物料中对氟的去除作用不是很明显，同时由于氯离子的引入，加重了设备的腐蚀，使运行成本增加。

(3) 增加过滤装置，提高去除率

在中和沉淀反应后，增加过滤设施可有效提高氟和磷的去除率。目前使用的有膜过滤、陶瓷过滤器等，可使出水中的氟化物和磷酸盐进一步降低，不同的

过滤装置的去除效率不同。

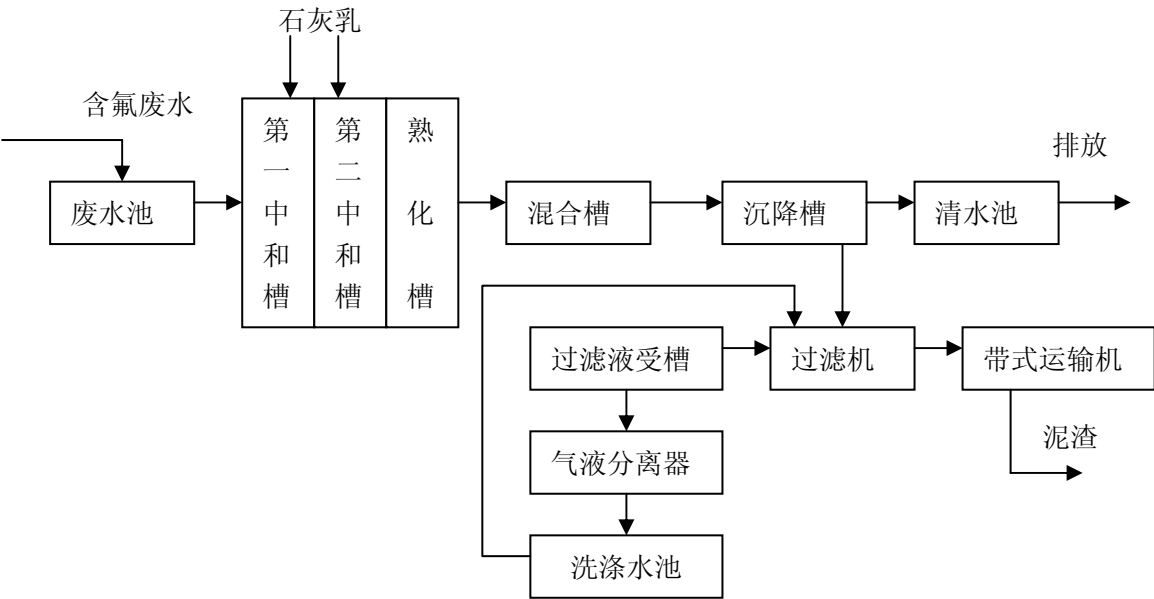
(4) 碱性中和剂过量酸回调法

用碱性中和剂过量酸回调法处理废水时，是用石灰乳中和至强碱性，其澄清液再用洁净硫酸调回中性，此法可使出水氟化物和磷酸盐浓度降低。

4.2.4 废水处理技术典型实例

(1) 一级多槽石灰乳中和熟化沉淀，污泥过滤脱水处理

处理流程见下图。



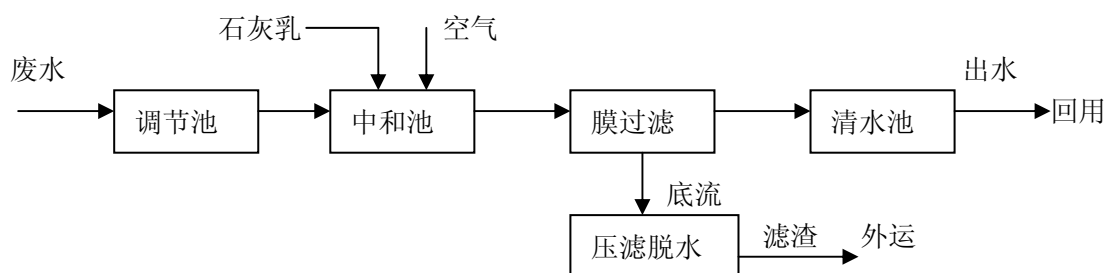
此方法处理效果如下：

	pH	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻⁻ (mg/L)
处理前	1.6~1.8	1126~2200	1360~2095
处理后	6.4~7.2	17.7~25.6	50

此流程可用于磷酸、重钙、磷铵生产排放的高含氟、含磷废水处理。

(2) 一级中和+一级膜过滤处理磷酸废水

含磷酸、氟硅酸及其盐的废水经调节池均质调节后，送至中和池，加石灰乳中和，用空气搅拌反应，中和料浆由泵送至多孔膨体聚四氟乙稀薄膜过滤器（又称戈尔膜）进行固液分离，底流含固量约90%经泥浆槽送至压滤机脱水，滤渣外运，膜过滤器出水进清水池，含SS≤15mg/L，其一般流程见下图。



此方法处理效果:

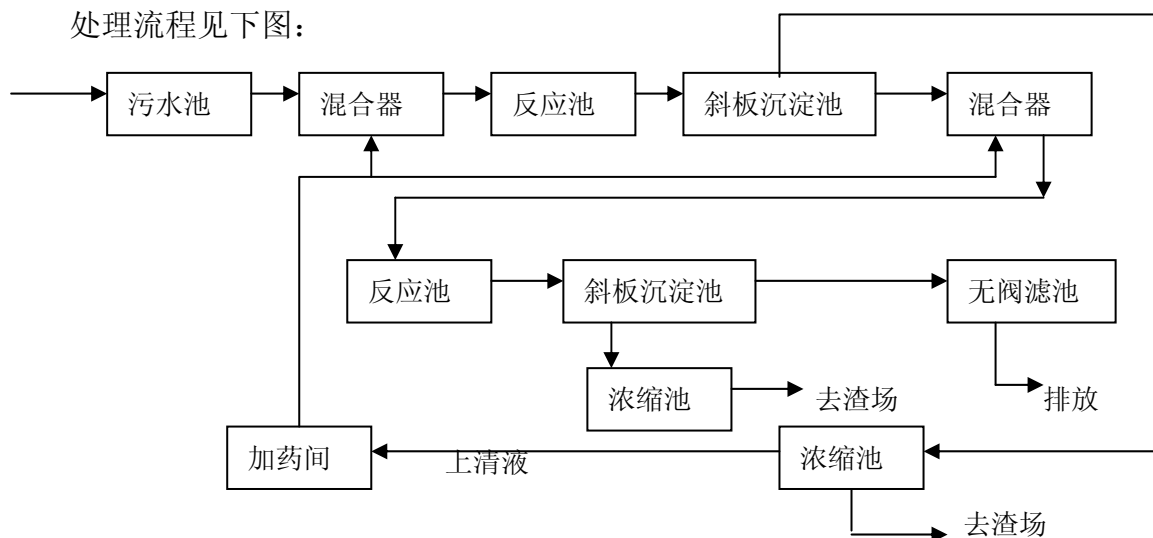
	pH	F ⁻ (mg/L)	SS(mg/L)
处理前	<1	195~1150	3000~4000
处理后	7~8	≤10	5~15
去除率(%)		99.1	99.6

此方法的特点及评价:

中和加膜过滤法, 流程短, 不需要絮凝剂, 运行成本低, 出水水质好。一次性投资较传统的中和沉淀处理工艺稍高。此技术可用于处理中小型企业, 含 $F^{-} < 1200 \text{mg/L}$, 以磷酸、氟硅酸及其盐为主要污染物的磷肥废水, 适合出水水质要求严及对处理水有回用要求的缺水地区。

(3) 二级中和、二级沉淀加无阀过滤池处理渣场废水

处理流程见下图:



此方法特点及评价:

① 污水在一、二级经两次与石灰乳、混凝剂、助凝剂和回流污泥混合、沉淀, 有利于沉淀分离及 F^{-} 、 P 的去除。

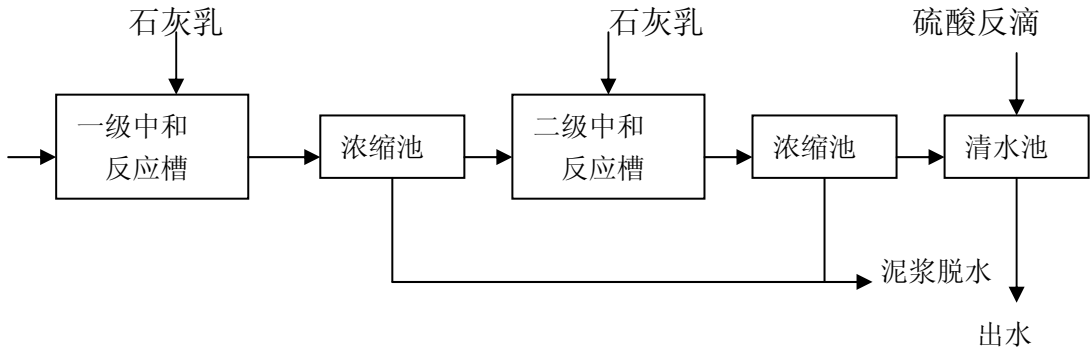
② 通过无阀滤池进行固液分离, 得到了良好的处理效果, 出水 $F^{-} \leq 10 \text{mg/L}$ 。

此方法处理效果:

	pH	COD _{cr} (mg/L)	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻⁻ (mg/L)	NH ₃ -N (mg/L)	SS (mg/L)
处理前	<1	34	567	1413	0.25	20.8
处理后	7~8	22.8	5.02	21.0	0.23	19

(4) 二级石灰乳过量—硫酸反滴法

处理流程见下图：



此方法特点及评价：

① 结合了二级石灰乳加入法和石灰乳过量法的优点，优化了各级反应的控制指标，控制一级中和反应pH4~6，第二级反应pH9~11，通过硫酸调至pH6~9，可将酸性高氟废水氟浓度降至5~15mg/L，磷酸盐控制在5~15mg/L。

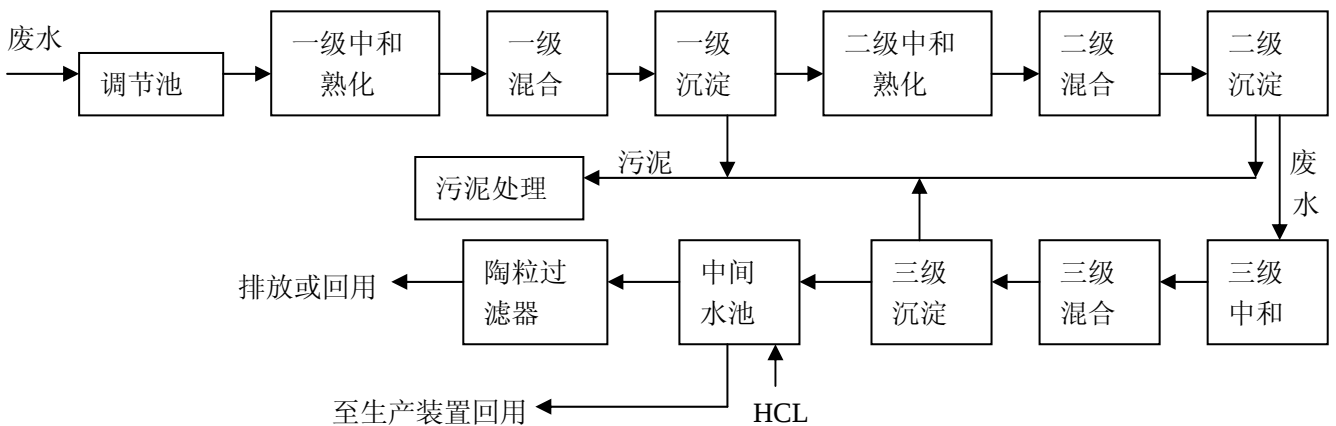
② 该方法工艺简单，运行成本低，可用于高氟酸性废水的处理。

此方法处理效果：

	pH	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻⁻ (mg/L)
处理前	<1	800~4200	1300~2300
处理后	7~8	5~15	2~15

(5) 三级中和、三级沉淀、一级过滤处理

处理流程见下图：



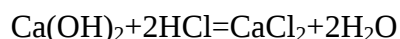
此流程处理效果如下：

	pH	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	SS(mg/L)
处理前	1~2	5000	1300	4500
处理后	7~9	10	1	10

此处理方法特点及评价：

① 通过分级中和沉淀，一级控制pH6~7，二级控制pH8~9，三级控制pH10~11，这样有利于CaF₂的沉淀分离及F⁻的去除，但石灰用量及产渣量大。

② 二级中和后，加HCl反调pH=7~9，发生如下反应：



生成的CaCl₂为强电解质，产生大量Ca²⁺与CaF₂产生同离子效应，降低了CaF₂的浓度，在后续处理中采取有效的固液分离措施，使出水F⁻降至10 mg/L。

此流程用于处理磷酸、重钙、磷铵及渣场回收池高含F、P废水，对废水量大、处理后出水F及P要求严的地区较适宜。

5 标准限值及制订依据

5.1 控制类别的划分

新标准按磷肥工业各产品的生产工艺及废水排放特征划分为5类，分别规定排放限值和基准排水量：

- 过磷酸钙（简称普钙）
- 钙镁磷肥
- 磷酸铵
- 重过磷酸钙
- 复混肥及其他，包括复合肥和掺合肥及硝酸磷肥的生产。

以上5类产品的排放限值均包括磷酸的生产和副产品（氟加工产品等）的生产过程的排污控制。

5.2 污染物控制指标的选择

磷肥工业的废水主要有：废气洗涤器的废水、磷石膏渣场废水、地面和设备冲洗废水、副产品生产排放水和水淬水等，还有部分循环水装置排污水。具有废

水量大、污染物种类较少，污染物排放浓度高的特征，其特征污染物氟化物和磷酸盐排放浓度可高达上万ppm，且废水酸性大，pH为1~2，如不加以控制，对水环境危害很大。其废水中的主要污染因子见表10。

表10 磷肥工业废水的主要污染因子

产品名称	磷铵	重钙	普钙	钙镁磷肥	复混肥
主要污染因子	NH ₃ 、P、F、SS	P、F、SS	F、SS	F、SS	NH ₃ 、P、SS、F

按照磷肥工业污水排放的特点，本标准的污染控制项目定为：COD、pH值、悬浮物、氟化物、总磷、总氮、氨氮。为控制污染物排放总量，防止稀释排放的行为发生，将基准产品排水量定为控制指标。标准中的COD、总氮和氨氮为新增加的指标，目的是为控制复合肥生产中氨氮的排放，防止水体富营养化。

5.3 标准值的确定

5.3.1 氟化物

(1) 普钙、钙镁磷肥

目前，普钙和钙镁磷肥的污水处理均采用石灰乳中和法，一般企业采用一级中和可将氟化物浓度降至30mg/L。生产普钙的治理较好的企业采用二级中和二次沉淀法可降至20mg/L。钙镁磷肥企业由于排水量大，水中原始氟化物浓度较低，因此多采用一级处理后水循环使用。

原标准中一时段氟化物浓度定为25mg/L，二时段即1998年7月31日起要达到20mg/L。

考虑到企业现状和治理技术和与原标准的衔接，要求普钙和钙镁磷肥企业应用目前好的处理技术，即二级中和+二次沉淀+过滤或一级中和+一级膜过滤法。因此，现有企业氟化物排放浓度定为20mg/L。

按照国家的产业政策，未来不扩大普钙和钙镁磷肥的规模，但要实现污染减排，要求现有企业在2010年达到新的更严格的标准，这就要求未来几年老企业要改造更新处理工艺，应用二级中和+二级沉淀+硫酸反调法或二级中和+一级沉淀+一级膜过滤法，或三级中和+三级沉淀+陶粒过滤法可使氟化物浓度降至10mg/L以下，以上是目前最先进的处理技术，因此将新建企业氟化物排放浓度定为

10mg/L。

(2) 磷铵、重钙及复混肥

目前污水处理主要采用石灰乳中和法去除氟化物，一般企业采用二级或三级处理技术，控制和管理好的企业，可将氟化物浓度降至15mg/L。有些磷铵采用污水封闭循环的技术，取得了好的成效。

考虑到鼓励企业技术进步和与现有标准衔接，现有企业氟化物浓度限值定为15mg/L，与原标准的第三时段二级相同。同时要求企业经过两年的改造要达到目前新建企业的标准。

对新建企业，应采用最先进的处理技术，应用前面介绍的二级中和+二级沉淀+硫酸反调法或二级中和+一级沉淀+一级膜过滤法，或三级中和+三级沉淀+陶粒过滤法可使氟化物浓度降至10mg/L以下，因此将氟化物排放浓度限值定为10mg/L。

5.3.2 总磷

磷肥企业污水中磷的去除均采用以石灰中和法为主，配合其他的辅助处理，以提高磷的去除率，用此种方法可同时去除氟化物和磷酸盐。一级中和一级沉淀法可将磷浓度降至50mg/L，二级以上处理可使磷浓度降至20mg/L，后续加过滤等处理，可降至10mg/L以下。

考虑到鼓励企业技术进步和与现有标准衔接，现有企业总磷浓度限值定为20mg/L。与原标准的第三时段二级相同。同时要求企业经过两年的改造要达到目前新建企业的标准。

对新建企业，应采用最先进的处理技术，应用前面介绍的二级中和+二级沉淀+硫酸反调法或二级中和+一级沉淀+一级膜过滤法加膜过滤，或三级中和+三级沉淀+陶粒过滤法可使磷酸盐浓度降至10mg/L以下，因此将总磷排放浓度限值定为10mg/L。

对于特殊地区的特别排放限值，考虑到磷为水体富营养化的重要指标，为了保护水体，因此要严格控制，将总磷的特别排放限值定为0.5mg/L。

5.3.3 悬浮物

磷肥企业生产废水含悬浮物较高，一般一级沉淀处理可使SS降至100~150

mg/L，二次中和二级沉淀可降至100以下，再辅以絮凝和过滤等措施可使出水SS浓度到50mg/L。采用膜过滤技术处理磷肥废水，可使SS降到10mg/L以下。

标准即要有先进性又要与现有标准衔接，因此现有企业SS浓度限值普钙和钙镁磷肥定为80mg/L，磷铵、重钙和复合肥定为 50mg/L，与原标准普钙、钙镁磷肥的二时段和磷铵、重钙的第三时段二级相同。同时要求企业经过两年的改造要达到目前新建企业的标准。

对新建企业，应采用最先进的处理技术，应用前面介绍的中和加膜过滤法可使SS浓度降至20或10mg/L以下，因此将SS排放浓度限值分别定为20mg/L和10mg/L。

5.3.4 总氮和氨氮

为预防水体富营养化，本标准增加了总氮和氨氮的控制指标。磷肥工业生产中，只有磷铵和复混肥生产时产生的废水中含有总氮和氨氮，但浓度不是很高，据调查，氨氮的排放浓度在10~20mg/L之间。但由于原标准中没有总氮和氨氮的控制指标，因此企业的污水处理基本无脱氮的处理设施。

《污水综合排放标准》中现有与新建企业一级标准氨氮最高浓度允许限值均为15mg/L，二级标准限值均为25mg/L。考虑到不同磷肥产品生产过程中产生和排放的氨氮和总氮不同，本标准将磷铵和复混肥现有和新建企业的总氮和氨氮指标定为20mg/L和15mg/L，其他产品现有和新建企业的总氮和氨氮指标定为15mg/L和10mg/L，。

对于特殊地区的特别排放限值，考虑到氨氮为水体富营养化的重要指标，因此要严格控制，本标准将磷铵和复混肥的总氮和氨氮指标定为15mg/L和5mg/L，其他产品的总氮和氨氮指标定为10mg/L和5mg/L。

5.3.5 化学需氧量（COD）

按照国家排放标准的要求，COD为本标准新增项目。磷肥工业废水中COD总量不大、浓度不高，一般在20~80mg/L之间，且磷肥工业废水处理方法对COD没有明显的效果。参照《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918—2002）规定的一级B标准（60mg/L），根据磷肥生产和现有处理技术的特点，本标准将现有和新建企业的COD指标定为60mg/L。

水污染物特别排放限是为了保护特有水体，应有更严格的标准，达到本标准的主要控制技术是在原有常规处理技术（二级标准）和强化二级处理和深度处理（一级A和一级B标准）的基础上，采用更先进的处理技术，其出水可以达到 $\text{COD} < 40 \text{ mg/L}$ ，因此将COD的特别排放限值定为 30 mg/L 。

5.3.6 单位产品基准排水量

单位产品基准排水量指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位产品的废水排放量上限值。基准排水量设定的目的是为了防止企业为了达到浓度标准而无限地稀释排放。该指标限值的确定是根据每种产品物生产时的污水产生量、企业所采用的污水处理技术及处理后的效果来确定的。对磷肥工业来说，单位产品的基准排放量因产品种类不同产生的废水排放量也不同。

近年来，我国磷肥企业污水排放量呈减少的趋势，主要是应用了污水循环的技术，一些工艺先进的企业的工业废水和渣场废水经处理后都返回工艺系统，只有少量污水外排，有些企业还实现了污水的封闭循环，使单位产品的排水量大大降低，因此，本标准根据不同企业排水现状，依据先进的技术，同时考虑了不同产品的污水循环率和生产工艺的可行性，分别确定了现有、新建和特别排放限值的单位产品基准排水量的限值。

5.3.7 pH 值

磷肥生产废水酸性大，pH值一般为 $1 \sim 2$ ，经过几级的中和沉淀处理，废水的pH值可达到 $6 \sim 9$ ，可保证水质的要求。因此将pH限值定为 $6 \sim 9$ 。

5.4 环境监测要求

- (1) 对企业水污染物的采样应根据监测污染物的种类，在规定的污染物排放监控位置进行。在污染物排放监控位置必须设置排污口标志。
- (2) 新建企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与监控中心联网。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。
- (3) 企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

(4) 水污染物项目分析方法见表 11。

表11 本标准污染物项目分析方法

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	pH 值	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB/T 6920-1986
2	化学需氧量	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB/T 11914-1989
3	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB/T 11901-1989
4	氟化物	水质 氟化物的测定 离子选择电极法	GB/T 7484-1987
		水质 氟化物的测定 氟试剂分光光度法	GB/T 7483-1987
		水质 氟化物的测定 离子色谱法	HJ/T 84-2001
5	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 11893-1989
6	总氮	水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解分光光度法	GB/T 11894-1989
		水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 199-2005
7	氨氮	水质 氨的测定 蒸馏和滴定法	GB/T 7478-1987

6 标准实施的技术经济分析

6.1 技术可行性分析

6.1.1 现有企业

钙镁磷肥企业采用中和+二级沉淀处理工艺,处理后的出水作水淬水重复利用,实现“零排放”有成熟的技术,可满足本标准表 1 排放限值;普钙企业采用二级中和+二级沉淀,处理后的水质中氟化物(以 F 计)≤20mg/L,SS≤120~150mg/L,尾水再经过滤,预计出水 SS≤50mg/L,也可满足本标准表 1 排放限值;磷铵、重钙及复合肥企业经过技术改造,采用二级中和+二级沉淀+过滤处理技术,或者采用一级中和加一级膜过滤技术也可满足本标准表 1 排放限值要求。

6.1.2 新建企业

钙镁磷肥企业近年无新建企业,普钙目前国内只有极个别(1~2 个)有新建装置,根据行业发展规划,新建装置宜重点发展高浓度磷复肥,并向大型化发展,废水处理技术如采用传统工艺技术(如二级中和+二级沉淀+普通过滤处理技术),处理后的水质中氟化物(以 F 计)≤25mg/L,总磷(以 P 计)≤50mg/L

不能达到本标准表 1 排放限值，其原因是废水成分复杂，除含 F、 P_2O_5 外，还含有 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等其它离子，由于盐效应及生成晶体干扰作用，提高了 F 的溶解度，脱 P 效果差。以国内某大型高浓度复合肥企业为例，主要产品规模为 80 万吨/年磷酸，120 万吨/年硫酸，160 万吨/年磷酸一铵，建设有一座废水 300t/h 处理站，废水处理工艺采用传统的二级中和+二级沉淀工艺，处理后的水质达不到本标准表 2 限值，经过技术改造，改为二级中和+二级沉淀+硫酸反调处理技术，经三年的生产运行，处理后的出水水质为氟化物（以 F 计） $\leq 10\text{mg/L}$ ，总磷（以 P 计） $\leq 10\text{mg/L}$ 。另外，采用二级中和加一级沉淀加一级膜过滤技术或三级中和+三级沉淀+陶粒过滤技术和均可满足本标准表 2 排放限值。

6.2 经济可行性分析

6.2.1 低浓度磷肥企业

对于钙镁磷肥产品生产厂，采用成熟可靠的废水封闭循环技术，对于企业在经济上是容许的。

对于普钙产品生产厂，在采用二级中和二级沉淀的治理技术基础上，新增过滤处理设施，对于年产 10 万吨普钙装置，废水处理量为 15 吨/时，过滤设备投资约 60 万元，设备折旧年限按 10 年计，普钙制造成本按 354 元/吨计，废水处理成本折算成吨产品，增加生产成本为 0.56 元/吨产品，仅占普钙制造成本 0.16%，对企业来说，在经济上是能够承受的。

6.2.2 高浓度磷肥企业

国内高浓度磷肥企业向大型化、高养分、多品种结构发展。对于新建工程项目，以国内某磷肥企业集团为例，重钙 20 万吨/年，磷酸一铵 30 万吨/年，磷酸二铵 150 万吨/年，废水处理采用三级中和三级沉淀+陶粒过滤方法，2003 年 8 月建成投入运行，实际处理废水量 200 吨/小时，经估算，每年废水处理运行费为 620 万元（不计折旧），废水处理成本折算成吨位产品，仅增加制造成本 3.26 元/吨产品，仅占多种产品制造成本的 0.18%。废水处理运行费对企业的经济效益影响较小，因此对于大型高浓度磷肥企业，在经济上也是可行的。

6.3 管理可行性分析

6.3.1 现有企业

国内许多上世纪 70~90 年代建设的磷肥企业，以中小型居多，应推进清污分流技术改造及落实节水减排措施，加强日常管理。钙、镁、磷肥企业，搞好污水处理封闭循环，实现零排放；普钙企业，尽量将高氟废水返回混合化成生产系统；高浓度磷肥企业，优化工艺控制条件，在 H_3PO_4 萃取、过滤系统运行正常情况下，实现装置的封闭循环，提高废水重复利用率。

6.3.2 新建企业

遵循我国磷肥行业产业政策和国家可持续发展的战略要求，化肥产品结构向多养分（N、P、K）和高养分含量（ $\geq 40\%$ ）方向发展，产量向大型化发展。在立项，环境影响评价、工程设计各主要环节，加强监管，严格按照产业政策和环保法规，推行磷肥企业副产 H_2SiF_6 的回收利用；生产装置产生的废水优先在装置内循环使用和经适当处理后多次串级使用；最大限度地进行封闭循环，减少末端治理的废水量。在生产不正常及循环利用废水不平衡时，进废水处理站，采用本标准推荐的技术进行综合治理。

7 达标可行性分析

目前，国内磷肥企业，经过技术改造，副产品 H_2SiF_6 进行综合利用，加工制造 Na_2SiF_6 、 AlF_3 等产品。钙镁磷肥企业采用处理后出水回用技术；普钙生产企业，部分生产废水用于混合化成工序，其余废水经二级中和二级沉淀处理后，再新增膜过滤处理设施，可以达到本标准排放限值。

对于新建高浓度磷肥企业，推进清洁生产工艺，落实节水减排措施，生产废水采取循环回用，多次串级使用，减少排污量。对于含 F 含 P 废水末端治理，近年有三级中和三级沉淀+陶粒过滤技术，也有二级中和二级沉淀+硫酸反调处理技术，有一级中和一级膜过滤技术，已经在生产中使用，有多年运行经验，正常生产条件下，处理后出水能够达到本标准规定排放限值。

8 其他国家和地区排放标准研究

8.1 美国

美国为新建磷肥企业和现有企业分别制订了排放标准，还对间接排放制订了预处理标准。标准限值指标包括总磷、氟化物、TSS。见《联邦法规典》第40卷第418部分（Title 40 CFR § 418）。

8.2 欧洲国家

欧盟仅提出了磷肥工业的最佳适用技术（BAT）相应的要求，给出了吨产品的排放量，但未给出排放浓度的要求。德国等国家都制订了本国的排放法规，这些法规有的是针对化工，而没有针对磷肥工业。

8.3 亚洲国家

日本未针对磷肥工业制订行业排放标准，只是制订了国家的污染物排放标准，但为保护特殊水体，日本针对琵琶湖制订了特殊限值。

印度制订针对磷肥工业制订了污染物排放标准，规定了氟化物、总磷、悬浮物、氨氮的排放限值。

8.4 香港地区

香港按排放水体的不同，分别规定了排放限值，未针对磷肥工业制订行业排放标准。

8.5 国内外标准对比分析

本标准中的现有企业的氟化物的控制限值与现有标准的表2的二时段，表3的三时段的值一致。新建企业加严标准值。磷浓度的限值现有企业与原标准最严的三时段标准相同，新建企业加严，特别排放限值考虑到富营养化问题，制订了更严格的标准。悬浮物现有企业与原标准最严格的限值相同，新建企业更加严格了限值。本标准现有企业限值基本与老标准二级中最严格标准一致，新标准加严

的限值，为目前最佳控制技术可达到的，这是为了使标准既有连续性，又可促进企业技术改造，提高治理技术水平。

本标准与《污水综合排放标准》（以下简称污综）相比，新建企业的排放氟限值与污综一致；总磷的特别排放限值与污综一级相同；总氮和氨氮与污综的一级标准一致；COD和SS均严于污综的限值。

8.6 与国外及其他地区的标准比较

本标准的氟化物限值比美国的标准严格；新建企业的标准与日本国家标准、印度和香港的标准接近。总磷的限值现有企业严于美国磷肥工业的标准，新建企业的限值与香港排水限值和日本国家标准基本相同，略宽于印度标准，特别排放限值与日本琵琶湖的新建企业排水标准一致，严于欧盟的和德国的国家标准。

COD限值现有企业与香港的C类水体标准一致，严于德国、日本、欧盟和香港的B、D类水体标准值，新建企业的限值与日本的琵琶湖标准持平。SS限值现有企业与美国和日本琵琶湖标准基本相同，严于日本和印度磷肥企业的标准值；新建企业的限值严于欧盟和香港B、D类水体标准，但略宽于香港A、C类水体标准值。

表 12 国外标准及与国内外标准比较表 单位：mg/L，pH 值除外

项 目			COD	F		总磷	总氮	NH ₃ -N	SS		pH 值
本标准	新建企业		30	10		10	20	15	20		6~9
	现有企业		60	20	15	20	20	15	80	50	6~9
	特别限值		30	10		0.5	15	5	10		6~9
原标准*	一时段			25	25	70			200	200	6~9
	二时段			20	20	50			150	100	6~9
	三时段				15	35				50	6~9
污水综合	一级		100	10		0.5		15	70		6~9
	二级		150			1.0		25	200		
日本	国家标准		120	8(海水排放 15)		8	60		150		
	琵琶湖	现有企业	30			1	8		70		
		新建企业	20			0.5	8		70		
德国	化工		75			2	50				
欧盟	一般地区		125						35		
	敏感地区		125			1	10		35		
美国	磷肥工业			25		35			50		
香港地区	A 类 (饮用水源)		50	1		0.7		1	10		6.5~8.5

	B 类 (灌溉)	80	10	10		5	30	6.5~8.5
	C 类 (养殖)	60	7	10		2	10	6~9
	D 类 (一般)	80	8	10		20	30	6~9
印度	磷肥工业		10	5		50	100	6.5~9

*：原标准中的排放限值均为二级标准的限值。

9 实施本标准的环境效益分析

2006 年我国磷肥 (P_2O_5) 总产量 1210 万吨, 2007 年产量达到 1351 万吨, 按各种产品产量及吨位排水量估算, 2006 年磷肥行业废水排放总量约为 346.1 万吨/年, 其中排放的氟化物浓度 (以 F 计) 以 30mg/L 计, 总磷 (以 P 计) 浓度以 35mg/L 计, COD 以 60mg/L 计, 则氟化物 (以 F 计) 的排放总量约为 103.8 吨/年, 总磷 (以 P 计) 的排放总量约为 121.14 吨/年, COD 的排放量约为 207.6 吨/年。实施本标准后, 现有企业除要求达到本标准表 1 中的限值外, 二年后通过进一步的技术升级改造, 还需要达到本标准表 2 中的限值, 根据预测我国的磷肥产量将按 6.3% 的速度递增, 预计到 2011 年我国的磷肥总产量将达到 1642 万吨, 废水排放总量约为 328.4 万吨/年, 其中排放的氟化物浓度 (以 F 计) 以 10mg/L 计, 总磷 (以 P 计) 浓度以 10mg/L 计, COD 以 60mg/L 计, 则氟化物 (以 F 计) 和总磷 (以 P 计) 的排放总量均约为 32.8 吨/年, COD 的排放量约为 196.8 吨/年。也就是说, 标准实施以后, 随着总产量的增加, 废水排放总量将下降, 氟化物 (以 F 计) 的排放总量由 103.83 吨/年降为 32.8 吨/年, 总磷 (以 P 计) 的排放总量由 121.14 吨/年降为 32.8 吨/年, 下降幅度分别为 68.4% 和 72.9%, 环境效益非常显著。

10 成本-效益分析

10.1 投资及运行费用分析

根据 2007 年统计, 全国共有磷复肥制造业 1301 家, 其中磷肥制造业 394 家, 复混肥制造业 907 家, 2007 年磷肥总产量约占世界总产量的 27.5%, 超过美国居第一位。表 13 为现有企业满足本标准表 1 限值推荐采用的废水处理技术的投资及运行费用估算。表 14 为新建企业满足本标准表 2 限值推荐采用的废水处

理技术的投资及运行费用估算。

表 13 现有企业废水处理技术的投资及运行费用估算表

类型	推荐处理方法	处理能力 (t/h)	投资 (万元)	处理成本 (元/吨水)	选用条件
氟加工	二级中和+二级沉淀 +过滤	180	1500	6~7	中、低浓度含 F、P ₂ O ₅ 废水
磷铵及 其它	二级中和+二级沉淀 +过滤	180	970	5.0~6.0	中、低浓度含 F、P ₂ O ₅ 废水
	一级中和+一级膜过 滤	180	1850	1.8~2.5	低浓度含 F、 P ₂ O ₅ 废水

表 14 新建企业废水处理技术的投资及运行费用估算表

类型	推荐处理方法	处理能力 (t/h)	投资 (万元)	处理成本 (元/吨水)	选用条件
所有企业	二级中和+二级沉 淀+硫酸反调	450	5000	8~9	中、高浓度含 F、P ₂ O ₅ 废水
	二级中和+一级沉 淀+一级膜过滤	450	6300	3.0~3.5	中、高浓度含 F、P ₂ O ₅ 废水
	三级中和+三级沉 淀+陶粒过滤	450	5800	7~9	中、高浓度含 F、P ₂ O ₅ 废水

10.2 效益分析

本标准推荐的最佳实用废水处理技术处理成本一般在 1.8~9.0 元/吨水，现以我国某大型高浓度复合肥企业为例，主要产品规模为 80 万吨/年磷酸，120 万吨/年硫酸，160 万吨/年磷酸一铵，废水排放量为 450t/h，废水处理工艺采用二级中和+二级沉淀+硫酸反调，处理后的水质可以达到本标准表 2 限值，处理成本为 8 元/吨水，经估算每年的运行费用约为 2851.2 万元，根据磷肥行业 2007 年技术经济信息数据，磷酸一铵的出厂价平均为 2150 元/吨，制造成本 1716 元/吨，污水处理成本折算成吨位产品，仅增加成本 17.82 元/吨，仅占制造成本的 1%，也就是说，污水处理站每年的运行费用对企业的经济效益影响甚微，但对环境效益来说是显著的。