

# 《硝酸工业污染物排放标准》

(征求意见稿)

## 编制说明

《硝酸工业污染物排放标准》编制组

二〇〇八年十二月

# 目 录

1	项目背景	1
1.1	任务来源	1
1.2	工作过程	1
2	行业概况	3
2.1	行业在我国的发展概况	3
2.2	行业在其他国家和地区发展概况	7
3	标准制订的必要性分析	8
3.1	国家及环保主管部门的相关要求	8
3.2	国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求	8
3.3	行业发展带来的主要环境问题	9
3.4	行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展	9
3.5	现行环保标准存在的主要问题	10
4	行业产排污情况及污染控制技术分析	11
4.1	行业主要生产工艺及产污分析	11
4.2	行业排污现状	13
4.3	污染防治技术分析	16
5	行业排放有毒有害污染物环境影响分析	18
5.1	大气环境影响	18
5.2	水环境影响	19
6	标准主要技术内容	20
6.1	标准适用范围	20
6.2	标准结构框架	20
6.3	术语和定义	20
6.4	污染物项目的选择	21
6.5	污染物排放限值的确定及制定依据	22
6.6	其他污染控制指标的确定及制定依据	25
6.7	监测要求	27
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究	28
7.1	主要国家、地区及国际组织相关标准	28
7.2	本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比	30
8	实施本标准的环境效益及经济技术分析	32
8.1	实施本标准的环境（减排）效益	32
8.2	实施本标准的经济技术分析	33
9	对实施本标准的建议	34

附件 1.....	35
附件 2.....	39

# 《硝酸工业污染物排放标准》编制说明

## 1 项目背景

### 1.1 任务来源

近年来,随着我国硝酸需求量的不断增加和发达国家硝酸产业政策的转移,促使我国硝酸工业迅速发展。然而,该行业的污染治理和环境管理却没有得到同步发展和应有的重视。基于适应新形势下环境管理的需求,国家环保部《关于下达2006年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》(环办函〔2006〕371号),将《硝酸工业污染物排放标准》列入国家标准制修订项目计划,由青岛科技大学承担该标准的编制工作。参编单位有全国化工合成氨设计技术中心站、济南化肥厂有限责任公司和天脊煤化工集团股份有限公司。

### 1.2 工作过程

2006年8月成立了《硝酸工业污染物排放标准》编制组,编制组首先收集了有关硝酸工业污染控制技术文献,美国、日本和欧盟的相关标准及国内外硝酸工业环保法规和标准等资料,进而开展了污染源调查和开题论证等工作。

#### (1) 初步现场考察

编制组在2006年11月~2007年4月,针对山东、广西、四川、云南省的5个代表性企业进行了现场调查,初步了解了硝酸工业污染排放情况。

#### (2) 开题论证会

2007年6月8日国家环保总局科技标准司在北京主持召开了开题论证会。参加会议的有国家环保总局科技标准司、污控司、环评司、中国环境科学研究院标准所、北京市环科院、中国无机盐协会、山东省环保局、全国化工合成氨设计技术中心站、山东省化工规划设计院、山东大学和济南化肥厂有限责任公司代表,并组成了专家组。经专家论证确定了标准编制主导思想、基本原则、技术路线、主要工作内容等,并建议标准制订时应考虑污染物减排要求,进一步了解相关的产业政策,加强污染物排污环节和排污因子分析,考虑单位产品的污染物排放量。

#### (3) 问卷调查

编制组于2007年7月对硝酸行业50余家企业发放了污染源调查表(见附件1),收到36封回函,并于2007年9月~10月对调查表进行汇总。掌握了硝酸生产工艺、污染物排放特点及治理技术。

#### (4) 现场考察

2007年10月~12月,标准编制组根据问卷调查情况,深入山东联合化工股份有限公司和山东华阳迪尔化工有限公司等代表性企业进行核实污染物排放和治理情况。(现场考察照片见附件2)

#### (5) 参加行业技术交流会议

2007年11月16~18日,在山东省泰安市,召开了全国硝酸行业工作会议。会议期间与会人员针对《硝酸工业污染物排放标准》工作进行了讨论,编制组征求了参会企业对该标准制订的意见。企业建议标准制订要考虑我国国情,并给现有企业留出技术改造和污染控制设施建设时间。

#### (6) 参加国家环境保护标准制修订项目工作会议

2008年2月28日,参加了在北京市九华山庄召开的国家环境保护标准制修订项目工作会议,学习了《国家环保标准制修订工作管理办法》(国家环境保护总局公告2006年第41号)

及国家环境保护标准技术管理相关事项。

**(7) 预征求意见**

为了使本标准的技术内容更加科学、合理、可行，2008年7月25日~8月25日针对氮氧化物浓度排放限值，通过电子邮件和电话向主要企业进行了预征求意见。

**(8) 召开行业会议**

2008年11月22日召开了行业交流会议，会上探讨了本标准的制定原则和实施等问题。

**(9) 现场核实排污情况**

2008年11月23日深入代表性大型企业中国石化集团南京化学工业公司，考察新建成投产的硝酸生产装置（10.5万t/a和27万t/a双加压生产装置）及建于1936年的老硝酸装置，进一步确认硝酸生产工艺排污点及排污状况。

**(10) 上交征求意见稿及其编制说明**

在上述工作基础上，综合考虑生产工艺、排放因子及污染控制技术等因素，并参考发达国家相关排放标准和最佳可行技术，确定本标准排放限值，起草《硝酸工业污染物排放标准》及其编制说明（征求意见稿）。

## 2 行业概况

### 2.1 行业在我国的发展概况

硝酸是用途极广的重要化工原料之一，在酸类生产中产量仅次于硫酸，可广泛应用于国防、冶金、化工、制药等多个工业行业。随着我国经济的快速发展，对硝酸的需求也迅猛增加，同时发达国家硝酸工业产业政策也不断发生转移，这促使我国近 10 年来硝酸工业得以快速发展。硝酸工业包括浓硝酸、稀硝酸、硝酸盐的生产工业，本标准的硝酸盐是仅指硝酸钠、亚硝酸钠，不包括硝酸钾、硝酸铵等其它以硝酸为原料生产的硝酸盐。

我国现有硝酸生产厂 70 余家，其中浓硝酸生产厂 35 家，硝酸盐生产厂 23 家。在硝酸盐生产厂家中，7 家采用直接法，16 家采用尾气法。

#### 2.1.1 生产速度加快、下游消费领域广泛

我国是硝酸生产大国，目前硝酸行业正处于超常高速发展状态，正向硝酸生产强国迈进。1970 年、1975 年、1980 年、1990 年、1995 年、2000 年、2005 年和 2010 年硝酸生产能力分别 210.2 万 t/a、223.8 万 t/a、275.5 万 t/a、370.6 万 t/a、397.7 万 t/a、430.0 万 t/a、544.7 万 t/a、854.7 万 t/a（计划）（见图 1）。

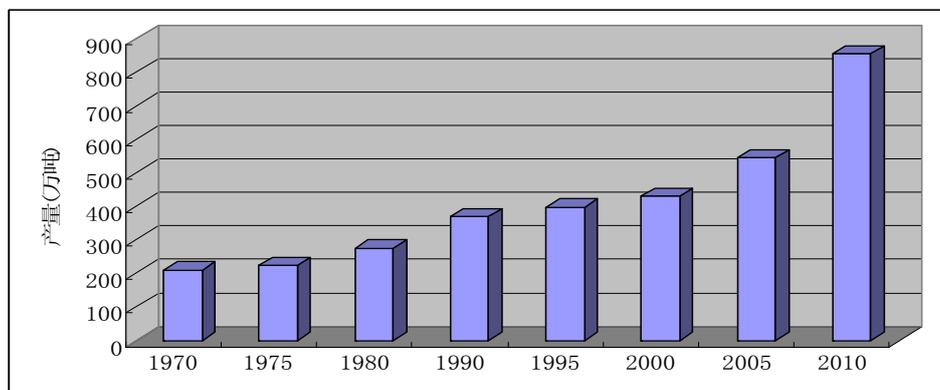


图1 我国硝酸工业发展情况

目前，我国稀硝酸生产能力达 760 万 t，浓硝酸生产能力为 300 万 t，硝酸盐生产能力为 80 万 t。工业硝酸因  $\text{HNO}_3$  含量不同，分为稀硝酸（50%~70% $\text{HNO}_3$ ）和浓硝酸（96%~98% $\text{HNO}_3$ ）。从浓硝酸产量来看，2006 年为 181.8 万 t，2007 年达 195 万 t，在 1996~2007 年期间年均增长 11.1%，见表 1。在国内硝酸盐行业超常规发展、冶金和医药等下游需求快速增长的推动下，我国硝酸行业的发展步伐大大加快（图 2），且硝酸产品的替代程度不大。

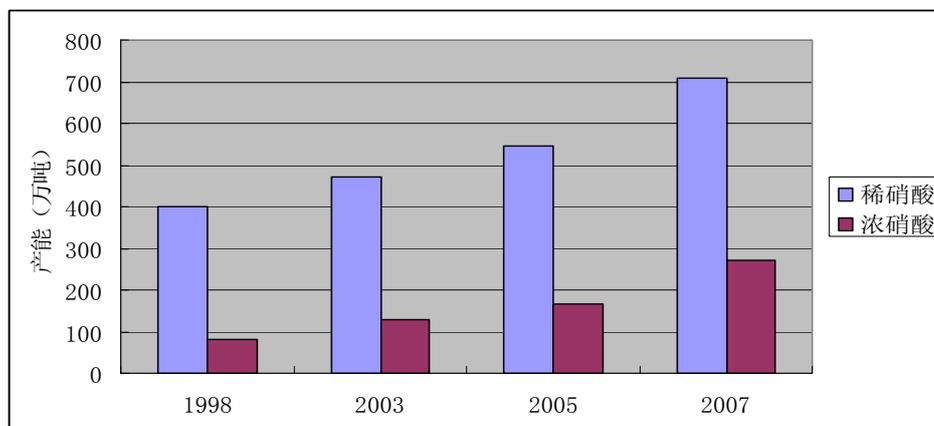


图2 1998~2007 年我国硝酸产能对比

表1 1996~2007年我国浓硝酸产量

年份	产量 (万t/a)	产量增长量 (万t/a)	产量增长量 (%)
1996	61.9	-	-
1997	66.2	4.3	6.9
1998	71.5	5.3	8.0
1999	75.0	3.5	4.9
2000	82.5	7.4	9.9
2001	90.4	7.9	9.6
2002	99.2	8.7	9.6
2003	120.5	21.3	21.5
2004	130.2	9.7	8.1
2005	157.0	26.8	20.6
2006	181.8	24.8	15.8
2007	195.0	13.2	7.3
年均增长			11.1

我国稀硝酸大部分在本厂用于制造硝酸铵(含硝基复合肥)、浓硝酸和硝酸盐等(图3)。在硝酸的众多下游消费领域中,硝酸铵也是主要的用户,其消费量占硝酸总产量的56%,2007年硝酸铵生产能力为390万t,生产企业约30家。

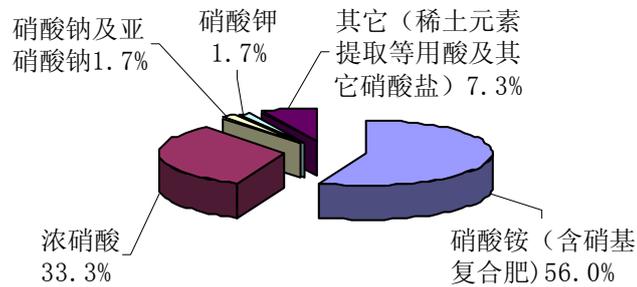


图3 我国稀硝酸下游产品分配

浓硝酸分别将甲苯、苯、苯酚和乌洛托品硝化制成TNT、苦味酸、黑索今等烈性炸药,也用于制造硝基苯、硝化甘油、硝酸纤维素和雷汞等;生产浓硝酸的中间物液体四氧化二氮是发射火箭、导弹的高能燃料;此外,在冶金、医药等工业中也使用浓硝酸(图4)。

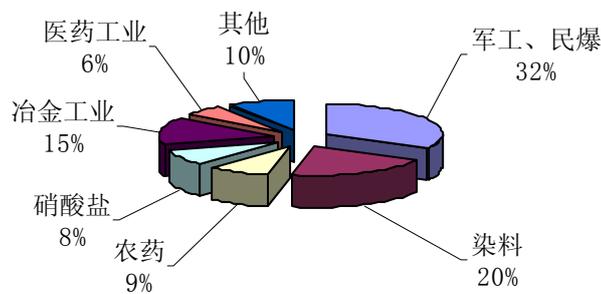


图4 我国浓硝酸消费结构

### 2.1.2 工艺技术有所改善、生产结构进一步优化

在工业硝酸生产中,根据氨氧化和酸吸收两部分的压力不同,生产工艺可划分为常压法、综合法、中压法、高压法、双加压法等。1980年以前我国硝酸工业以常压法、综合法为主,中压法数量十分有限。1980年以后,随着国家对外改革开放逐步深入,引进双加压法技术和高压法二手设备,同时国内双加压法用的“四合一”机组国产化成功,加速了国产双加压法的发展。先进双加压法工艺逐年增加,到2009~2010年,可超过50%,达到52.1%,双加压法和高压法的比例67.7%,标志中国硝酸工业完成了结构性的变化,先进的生产工艺起主导地位(表2)。

表2 2005~2010年我国硝酸各种生产工艺产能表(产能:万吨/年,比例:%)

生产方法	2005		2006		2007~2008		2009~2010(计划)	
	产能	比例	产能	比例	产能	比例	产能	比例
常压法	87.5	16.1	87.5	13.9	87.5	11.3	87.5	10.2
综合法	91.5	16.8	91.5	14.5	91.5	11.7	91.5	10.7
中压法	81.0	14.9	94.0	14.9	97.0	12.5	97.0	11.4
高压法	93.7	17	123.7	19.7	128.7	16.5	133.7	15.6
双加压	191.0	35.2	232.5	37.0	373.0	48.0	445.0	52.1
合计	544.7	100	629.2	100	777.7	100	854.7	100

从吸收率、环保、设备布局、装置安全稳定运行等方面比较,单高压法和双加压法两种工艺较传统工艺略胜一筹,尤其是双加压法集中了氨耗低、铂耗低、成品酸浓度高和尾气中氮氧化物含量低的优点,体现了工艺技术先进、节能环保、生产成本低、综合技术经济指标最佳的特点,因此近年来其产能及其在总产能中所占比例持续增长,预计2009年~2010年分别达到445.0万吨和52.1%。

### 2.1.3 企业重组力度加大、产业集中度有所提高

2006年硝酸产能为629.2万t,年产量15万吨以上的重点硝酸企业12家(表3),其产能371.5万t,产量315.55万t,产能占当年全国硝酸行业总量的59.04%,2006年重点硝酸企业产量全国分布见图5。2006年浓硝酸产能为240万t,产量为181.8万t。

表3 2006年重点企业稀硝酸生产情况统计表(折100%HNO<sub>3</sub>,按产量排序,万t/a)

序号	企业名称	生产能力	产量	所在省市
1	天脊煤化工集团有限公司	81	72.96	山西省潞城市
2	柳州化工股份有限公司	45	42.18	广西省柳州市
3	中石化集团南京化学工业有限公司	30.5	29.60	江苏省南京市
4	陕西兴化化学股份有限公司	26	26.45	陕西省兴平市
5	云南解化集团有限公司	34	21.42	云南省开远市
6	内蒙古乌拉山化肥有限责任公司	20	20.37	内蒙古乌拉特前旗
7	安徽淮化集团有限公司	33.5	19.69	安徽省淮南市
8	川化股份有限公司	20	17.97	四川省成都市
9	石家庄金石化肥有限责任公司	22	16.54	河北省石家庄市
10	开封晋开化工有限责任公司	20	16.55	河南省开封市
11	四川金象化工股份有限公司	19	16.10	四川省眉山市
12	济南化肥厂有限公司	20.5	15.72	山东省济南市
合计		371.5	315.55	

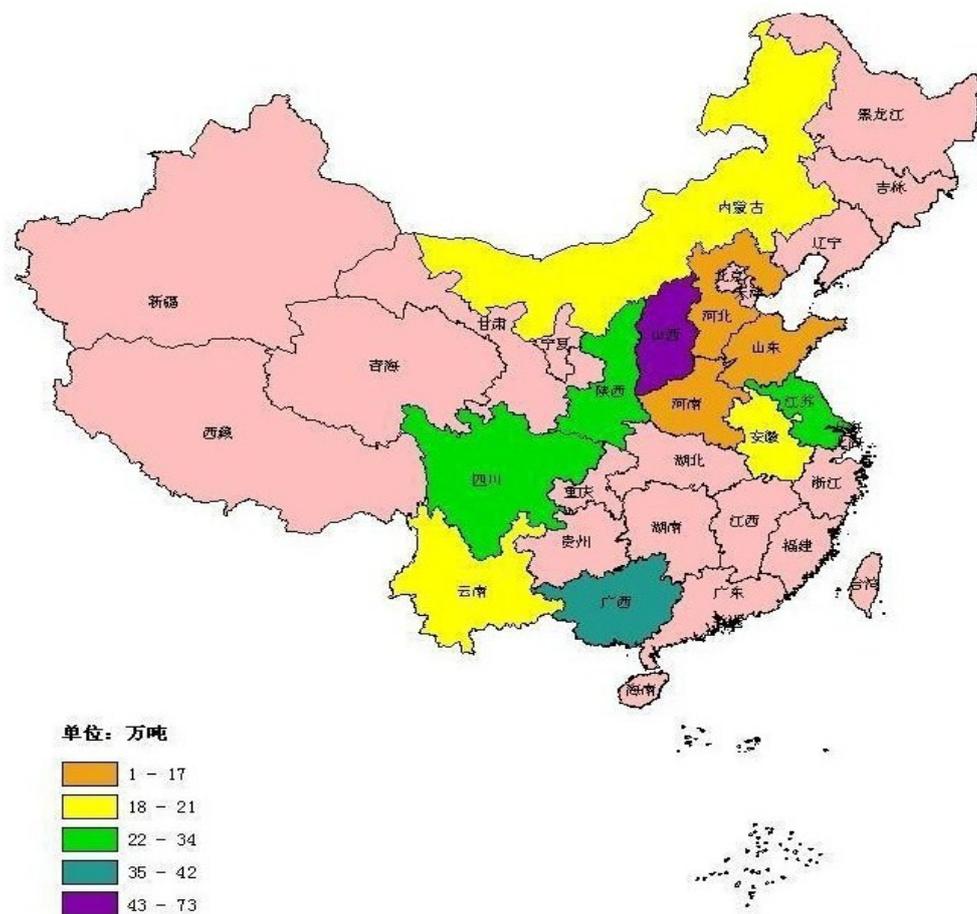


图5 2006年重点硝酸企业产量全国分布

浓硝酸行业企业集中度较高，安徽淮化集团、柳州化工股份等产量前五家企业产能为115.5万t，产量为92.4万t，分别占总产量的48.12%和50.82%。年产量5万吨以上的浓硝酸企业有12家，其产能176万t，产量142.95万t，分别占全国总量的73.33%和78.63%，见表4。

表4 2006年重点企业浓硝酸生产情况统计表（折100% $\text{HNO}_3$ ，按产量排序，万t/a）

序号	企业名称	生产能力	产量	所在省市
1	安徽淮化集团有限公司	45	31.23	安徽省淮南市
2	柳州化工股份有限公司	20	18.45	广西省柳州市
3	济南化肥厂有限公司	20.5	15.72	山东省济南市
4	山东华阳迪尔化工有限公司	15	15.00	山东宁阳县
5	安徽华泰化学工业有限公司	15	12.00	安徽省东至县
6	中石化集团南京化学工业有限公司	12.5	9.00	江苏省南京市
7	江苏戴梦特化工有限公司	10	8.99	江苏省洪泽县
8	中国石油吉林石化公司化肥厂	10	4.92	吉林省吉林市
9	青岛恒源化工有限公司	9	8.52	山东省青岛市
10	河南省新乡市永昌化工有限责任公	7	7.05	河南省辉县
11	山东联合化工有限公司	7	6.69	山东省沂源县
12	湖北省金源化工股份有限公司	5	5.38	湖北省襄樊市
合计		176	142.95	

目前，我国浓硝酸企业主要分布在华东地区、华北地区，在西南、华南地区则较少，而华南浓硝酸需求量较大（图6）。

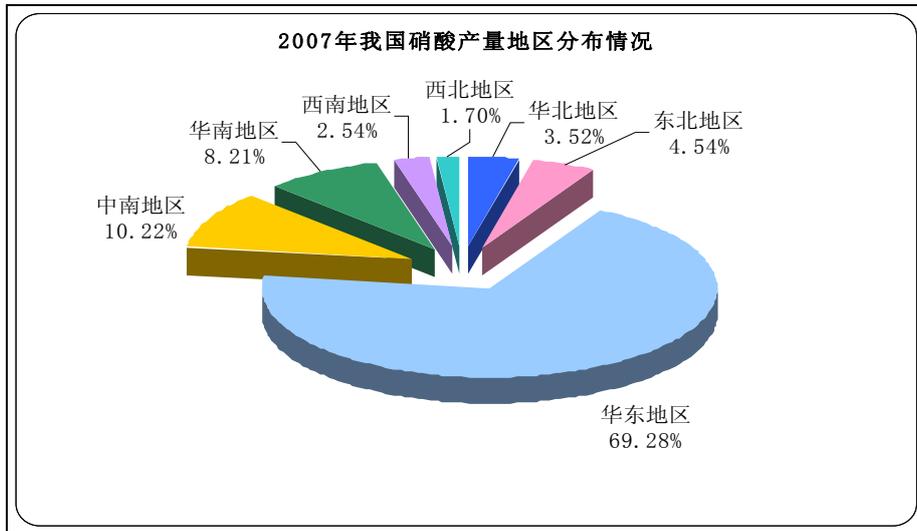


图6 2007年我国浓硝酸产量地区分布情况

#### 2.1.4 行业产品市场供应、进出口状况

2007年由于原计划停产的硝酸装置没有如期停产，加上新开车的装置产能释放比预期的大，我国硝酸市场呈现出供略大于需的局面。但硝酸产品的替代程度不大，因此硝酸产品相对于下游企业具有一定程度的优先定价权。

稀硝酸为中间产品，不进行贸易。2006年全国浓硝酸进口量3.12万t，出口量1.20万t，浓硝酸表观消费量为183.7万t，同比增长14.3%，表明下游需求旺盛。进入2007年，在硝酸下游消费稳中有增的利好因素下，截止到10月我国浓硝酸进口数量为3683t，同比减少76.20%；出口数量4624t，同比减少54.60%。随着中国双加压法生产硝酸装置的全部国产化，我国硝酸出口仍将增势平稳，但进口量将会下降。

总之，在国内硝酸盐行业超常规发展、冶金和医药等下游需求快速增长的推动下，我国硝酸行业的发展步伐大大加快。在未来的几年内，我国硝酸的供给将会以每年超过10%的速度递增。

## 2.2 行业在其他国家和地区发展概况

目前，全球硝酸生产厂家约有340家之多，总生产能力为5510~5560万t。中国、美国、法国、德国、英国等国家是世界上硝酸生产和消费量都比较大的国家。但由于硝酸产品的自身特性及贮运方面的特殊要求，硝酸的进出口量均很少，因此，我国硝酸市场几乎不受进出口的影响。

2007~2008年全球硝酸生产能力排列为：中国777.7万t，美国700~750万t，法国393万t，德国386.6万t，英国318.7万t，荷兰246.5万t。全球最大生产厂排序：

- (1) 英国帝国化学工业公司总能力220.5万t，最大1个硝酸厂比村厄137.5万t；
- (2) 荷兰氮素公司斯勒伊斯基尔110万t；
- (3) 德国巴斯夫（在路德维港）95万t；
- (4) 挪威波尔斯格伦95万t；
- (5) 中国山西天脊81万t。

我国2006年硝酸生产能力达630万t，居全球第二位，目前产能已超过美国，跃居世界第一位（图7）。

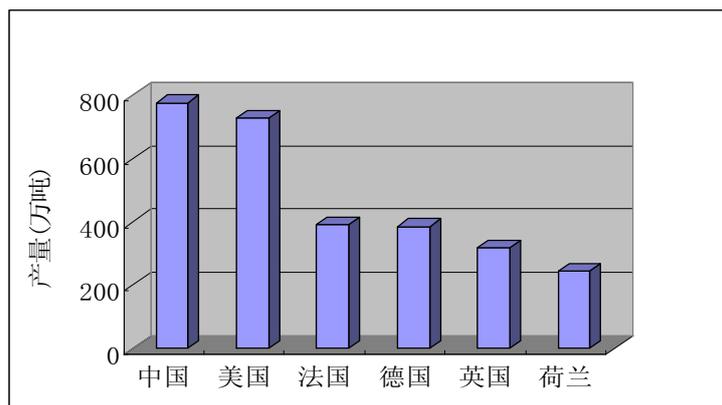


图7 2007~2008 年全球主要国家硝酸产能对比

全球硝酸的需求很大程度上取决于硝酸铵的需求，硝酸铵占硝酸需求量的四分之三。在以后几年里，估计增长率不到 0.5%，用于生产己二酸的硝酸消费略有增长，年增长率也不到 0.5%。染料及中间体产业由发达国家向发展中国家的转移方兴未艾，由此带动发展中国家的浓硝酸强劲需求。2007~2010 年世界硝酸需求的增长主要集中在发展中国家，并呈稳定的增长趋势。

总之，硝酸是十大重要工业化学品之一，硝酸工业在我国国民经济发展中起着非常重要作用。通常硝酸价格在 1500~2500 元/吨范围内，但今年价格波动较大，最高达到 4000 元/吨。硝酸产量以 700 万 t/a 计，价格取其平均值 2000 元/吨，则硝酸工业总产值为 140 亿元/年。

### 3 标准制订的必要性分析

#### 3.1 国家及环保主管部门的相关要求

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，并对化学工业布局进行了调整，要求“优化发展基础化工原料，积极发展精细化工，淘汰高污染化工企业”。《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。

#### 3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

在国民经济和社会发展第十一个五年总体规划纲要的指导下，国家在投资、出口等方面出台了一系列宏观调控措施，逐步完善化工行业的产业政策，调整产业布局、优化产业结构，提倡“节能减排”，鼓励发展循环经济和自主创新。

2005 年国家发改委发布的《产业结构调整指导目录》（2005 年本），将“常压法及综合法硝酸装置”列为限制类。2007 年《国家发展改革委关于加快推进产业结构调整遏制高耗能行业再度盲目扩张的紧急通知》（发改运行〔2007〕933 号）提出：认真贯彻国家产业政策和有关法律法规，积极推进产业结构调整，进一步提高行业准入门槛，淘汰能耗高、污染严重的落后生产能力。《化学工业“十五”规划》要求推广新技术、新工艺，淘汰高消耗、高能耗的落后工艺和技术；加强节能、环保与节约资源。在“淘汰、削减或限制落后的产品和生产工艺”中将常压法及综合法硝酸工艺列为淘汰的生产工艺。根据我国化学工业“十一

五”发展思路，也将常压法及综合法硝酸装置列为淘汰的生产工艺<sup>1</sup>。

### 3.3 行业发展带来的主要环境问题

目前，我国 NO<sub>x</sub> 污染呈现总量逐年增加的趋势，其主要来源为化石燃料的直接燃烧，占 70%，固定源是 NO<sub>x</sub> 排放的主要来源；其余主要来自机动车辆，近年来，流动源增加造成的氮氧化物污染问题日益突出；此外，一些工业生产过程也有 NO<sub>x</sub> 的排放。2006 年达 1524 万 t，如不严加控制，2010 年以后的 5~10 年，NO<sub>x</sub> 排放总量将会超过 SO<sub>2</sub>，成为第一大酸性气体污染排放物，并且随着总量的增加，NO<sub>x</sub> 已成为酸雨的主要影响因素，2007 年监测的 500 个城市中，出现酸雨的城市 281 个，占 56.2%。城市大气中 NO<sub>x</sub> 污染也十分严重，并存在着发生光化学烟雾的危险。我国对 NO<sub>x</sub> 排放和污染的控制已开始提到议事日程。硝酸行业属于化工产业，因此具有化工产业的高污染性。中国在 2008 年将成为全球硝酸生产第一大国。第一大国的称号，要求中国在国际和国内承担一定的责任。然而，该行业的污染治理和环境管理情况却没有得到同步发展和应有的重视，硝酸工业排放的主要污染物是 NO<sub>x</sub>，年排放总量约 3~4 万吨，虽然仅占全国排放总量的 0.2%，但却是工业生产过程的 NO<sub>x</sub> 较大排放行业。

2007 年全国 COD 排放量 1381.8 万 t，比上年下降 3.2%。硝酸工业的废水排放量占化工行业废水排放量的 0.3%，COD 排放量占化工行业 COD 排放量的 0.2%。虽然比例较小，但硝酸行业排放的特征污染指标总氮是富营养化的主要因素之一，而且随着硝酸产量的持续增加，COD 排放总量也将持续增长。

总之，不同形式的氮循环会产生土壤、地下水及地表水的酸化和富营养化等环境问题。

### 3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

生产工艺方法决定排污情况，在 5 种硝酸方法中双加压法为先进的清洁生产技术。

我国硝酸装置以常压法、综合法工艺为多，生产时间长，设备陈旧，单套能力小，生产成本较高，许多厂面临扩产改造问题。因此，硝酸企业发展创新技术可以提高生产能力，降低生产成本，减少污染，增强企业竞争力。双加压法吸收了其它方法的优点，采用较高的吸收压力，对工艺过程更为适用。有利于降低吨酸的铂耗、氨耗。国内现有双加压硝酸生产装置的生产主机“四合一”机组有引进的，亦有国产的。国产机组价格远低于引进机组，但 NO<sub>x</sub> 排放浓度偏高。引进的代表硝酸工业先进生产技术，可确保酸尾气排放的 NO<sub>x</sub> 含量低于 400mg/m<sup>3</sup>，肉眼不见黄烟。

在硝酸生产中，实践证明双加压法是目前国内外公认最佳的工艺流程，集各种方法的优点，扬长避短；既保证了较高的氧化率和优良的吸收率，又满足了生产规模的大型化；实现了技术经济指标的合理化。特别是随着我国节能减排工作力度的加大，采用双加压法生产硝酸，“节能减排”的优点也日渐突出，已成为国内众多化工企业新建或扩建硝酸装置的首选工艺（表 5）。目前双加压硝酸生产装置为先进的清洁生产技术，不仅可以减排氮氧化物，也可以回收能源。

2007 年 11 月 25 日由陕鼓自主研发制造的首批双加压法硝酸装置的核心设备“四合一”机组成功投运。我国硝酸行业骨干企业的主体生产工艺技术已接近或达到发达国家的水平，但整体生产工艺技术仍与发达国家有差距，尚需进一步创造条件。

2007 年国家发改委发布的《产业结构调整指导目录》鼓励资源节约和环保型氮肥装置建设以及原料本地化、经济化改造。2005 年在《当前国家重点鼓励发展的产业、产品和技术目录》中，明确指出化工行业重点鼓励“用清洁生产技术和改造无机化工生产装置”。

硝酸行业的大气污染防治技术是氮氧化物脱硝技术，最有效的方法是选择性催化还原（SCR）法；水污染防治技术主要是浓硝酸生产的酸性工艺废水的治理技术，目前，最经济

<sup>1</sup> 化学工业“十一五”发展思路，石油和化学工业规划院院长，顾宗勤

可行的治理技术是高真空蒸馏技术。

表5 我国已投产和在建的双加压法硝酸生产装置（不含二手装置） 万 t/a

序号	企业名称	现有产能	拟新增产能	工艺	备注
1	天脊集团	81	27	GP+MAN	计划
2	济南化肥厂	10		GP+MAN	
3	云南云峰	10		GP+陕鼓	
4	辽阳石化	10		GP+陕鼓	
5	南化公司	10+27		GP+陕鼓GP+MAN	
6	兰化公司	15		GP+MAN	
7	石家庄金石化肥	10		GP+陕鼓	
8	安徽华泰	10		GP+陕鼓	
9	山东联化	10		GP+陕鼓	
10	山东海化	10		GP+陕鼓	
11	河南永昌	10		GP+陕鼓	
12	上海巴斯夫	26		西班牙+MAN	
13	山东海力		10	GP+陕鼓	
14	上海拜尔		35	GP+MAN	
15	宁波万华		27	GP+陕鼓	设计阶段
16	河南晋开化工		27	GP+陕鼓	
17	云南解化	9	27	GP+MAN	
18	陕西兴化	10	27	GP+陕鼓	
19	新疆天利高新		10	GP+陕鼓	
20	大连化工公司		10	GP+陕鼓	
21	四川金象		15	GP+陕鼓	
22	河南神马		10	GP+陕鼓	
23	泸天化		15	GP+MAN	
合计		258	240	总计	498

注：GP 是指法国 GP 公司的工艺流程；MAN 是指德国 MANTURBO 压缩机主机厂生产的压缩机；陕鼓是指西安陕鼓动力股份有限公司生产的压缩机。

### 3.5 现行环保标准存在的主要问题

目前，我国没有专门的硝酸行业污染物排放标准。硝酸工业废气排放执行《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996），GB16297-1996 规定现有硝酸生产装置氮氧化物排放限值 1700mg/m<sup>3</sup>，新硝酸生产装置排放限值 1400mg/m<sup>3</sup>。

由于我国以前氮氧化物污染源较少，总量较小，因此在氮氧化物控制标准上，排放限值偏高。近年来国家硝酸工业的迅猛发展，污染物排放量持续增加，原有排放标准控制力明显减弱，过宽的排放标准因无法满足实际生产和经济活动产生应有的控制效果。与发达国家相比，我国硝酸工业执行的标准较为宽松，远落后于发达国家或地区的控制水平。可以看出我国的 NO<sub>x</sub> 控制标准是不科学的，脱离当前实际情况的 NO<sub>x</sub> 污染控制的需要，将使国家污染控制制度和法律得不到有效实施，不能产生和达到预期的效果。

硝酸工业水污染物排放执行《污水综合排放标准》（GB8978-1996）中其他排污单位对

应的指标。该标准既没有提到硝酸工业的污染物排放要求，没有对其吨产品最高允许排水量进行任何约束，也没有总氮控制指标。这就无法有效控制该行业的特征污染物排放和促进污染控制技术水平提高。

在我国环境保护由末端治理向全过程控制转移，由浓度控制逐步向总量控制转变的今天，应当引起对现有执行标准可操作性和针对性的重新审视。现有的各类综合排放标准已不能满足新的历史条件下环境管理的需要。根据国家环境标准改革和调整的总体思路，国家污染物排放标准要逐步分行业制订，增强排放标准的行业针对性，制订《硝酸工业污染物排放标准》已经成为社会经济发展的需要。完善固定污染源NO<sub>x</sub>排放标准，可促进和刺激固定污染源治理控制技术的开发，从根本上控制固定污染源的排放量，减小和延缓NO<sub>x</sub>总量增加的趋势。

总之，在当前严峻的环保形势下，现行标准已不能有效控制硝酸工业企业污染排放行为，更不能适应新时期国家环境保护与管理的需要，因此也就不能有效促进我国硝酸工业产业结构调整及经济增长。为了促进硝酸工业的技术升级，优化产业结构，有效控制企业污染物排放行为，增强企业的核心竞争力，有必要制订国家《硝酸工业污染物排放标准》。

## 4 行业产排污情况及污染控制技术分析

### 4.1 行业主要生产工艺及产污分析

目前，我国硝酸企业的排污状况相差较大，有的企业生产工艺相对落后，仍然采用常压法、综合法，其排污量较大，甚至有些企业出现超标排放的情况；而有的企业采用了先进的清洁生产工艺，并在企业设置了处理设施，有效削减了氮氧化物的排放。

#### 4.1.1 稀硝酸

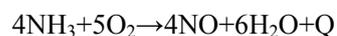
稀硝酸生产的主要原料是液氨和空气（包括纯氧气），将氨和空气（或纯氧气）经高温催化制备成氧化氮气体，通常氧化温度为850~950℃，氧化氮气体经水吸收制成稀硝酸。

稀硝酸生产工艺有常压法、综合法、中压法、高压法、双加压法。常压法是早期采用的硝酸生产工艺，氨的氧化与NO<sub>x</sub>的吸收均在常压下实现；综合法是指氨的氧化在常压下进行，氮氧化物吸收在0.3~0.35 MPa下进行；中压法氨的氧化和NO<sub>x</sub>的吸收均在0.35~0.6 MPa压力下进行，能量可以部分回收；高压法的氨氧化和NO<sub>x</sub>吸收均在0.71~1.2 MPa的压力下进行；双加压法氨的氧化采用中压（0.35~0.6 MPa），NO<sub>x</sub>的吸收采用高压（1.0~1.5 MPa）。根据2007年国家环保总局组织的行业产排污系数调查结果，上述生产工艺基本上可代表我国硝酸的各种流程。其生产原理：

(1) 氨—空气混合气的制备

(2) 氨的氧化

氨—空气混合气在氨氧化炉内均匀分布于铂网上，进行氧化反应：



(3) 一氧化氮的氧化及吸收

混合气中的一氧化氮氧化为二氧化氮： $2\text{NO}+\text{O}_2\rightarrow 2\text{NO}_2+\text{Q}$

在吸收塔塔板上氧化氮气被水吸收生成稀硝酸，尾气经排气筒排入大气；

总反应如下： $3\text{NO}_2+\text{H}_2\text{O}\rightarrow 2\text{HNO}_3+\text{NO}+142\text{kcal/kg}$

稀硝酸生产工序主要包括混合、氨氧化、热回收、吸收、漂白，对于双加压法吸收塔前还要有压缩工序，见图 8。

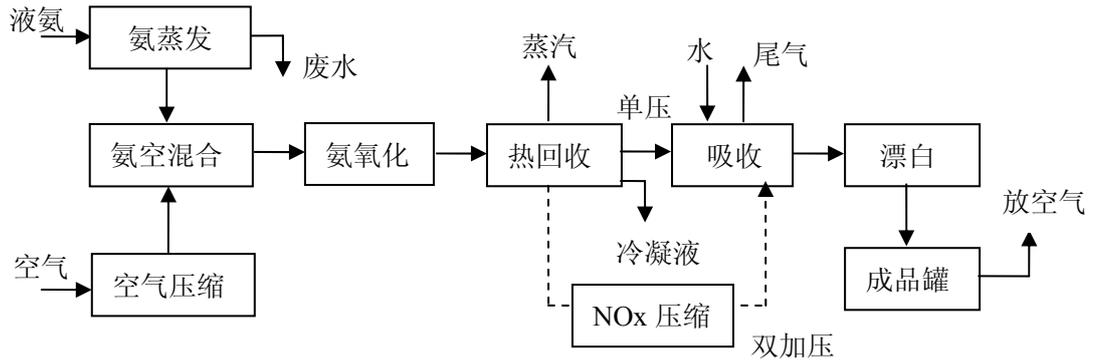


图8 稀硝酸生产工艺流程

从生产工艺流程图可见，在稀硝酸生产过程中，工艺废水有氨蒸发工序外排的少量废水及热回收工序产生的冷凝液。冷凝液可全部回用，氨蒸发工序由氨助蒸发器的排油罐排放少量废水（1次/天），其主要污染物是氨氮和石油类。

稀硝酸工业产生的废气主要是由吸收塔顶部或经进一步脱硝后排放的尾气，即硝酸工业尾气，主要污染物为NO和NO<sub>2</sub>，统称氮氧化物（NO<sub>x</sub>）；稀硝酸储罐放空气含有NO<sub>x</sub>，许多企业将其引入硝酸工业尾气排气筒排放。

#### 4.1.2 浓硝酸

浓硝酸的生产方法又分为直硝法和间硝法。直硝法生产浓硝酸是通过液态N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>在高压釜内直接合成浓硝酸，见图9。直硝法投资高，能耗高，占地面积大，现逐渐被间硝法所代替。间硝法生产浓硝酸是先制得稀硝酸，然后再将稀硝酸在脱水剂硝酸镁的作用下进行蒸馏后得到浓硝酸，90%的浓硝酸生产装置采用该生产工艺，见图10。

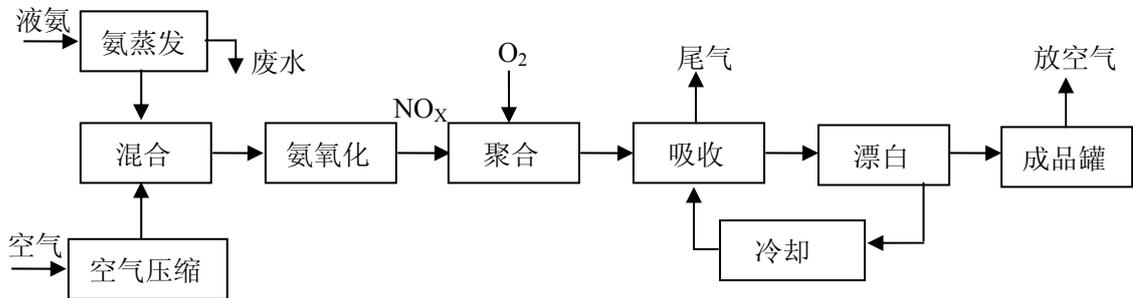


图9 直硝法浓硝酸生产工艺流程

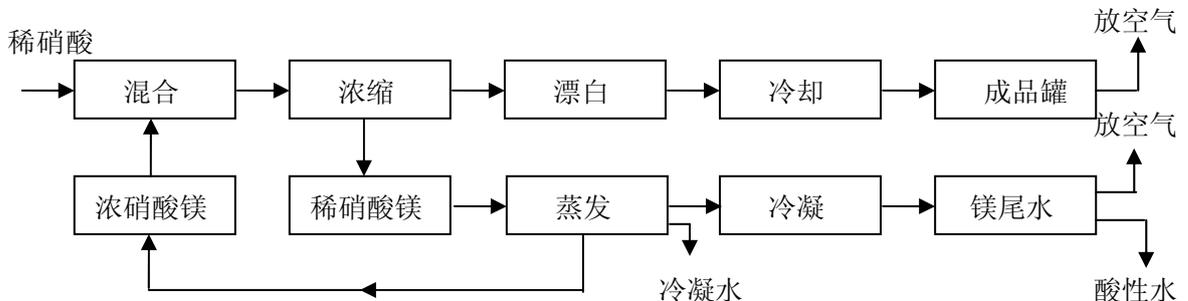


图10 间硝法浓硝酸生产工艺流程

从图9可见，直硝法浓硝酸生产工艺的排污情况类似稀硝酸生产工艺，但通常其尾气排放的氮氧化物浓度较高。

间硝法浓硝酸生产工艺中产生酸性废水，包括镁尾酸性废水和冷凝液。稀硝酸通过浓缩制得 98%浓硝酸，通常，每生产 1 吨浓硝酸排放 0.55~0.57 吨酸性废水，其主要污染物为硝酸（约 2%）。浓硝酸装置镁尾循环槽和浓硝酸储罐放空气含有少量  $\text{NO}_x$  及硝酸雾（图 10）。

### 4.1.3 硝酸盐

硝酸盐的生产方法有直接法和尾气法。直接法生产硝酸盐是指由氨气和空气（纯氧气）在催化剂作用下制备成氧化氮气体，用碱吸收氮氧化物直接生产硝酸盐，见图 11；尾气法生产硝酸盐是用碱吸收常压法（部分综合法）生产硝酸所产生的的尾气而得到硝酸盐。

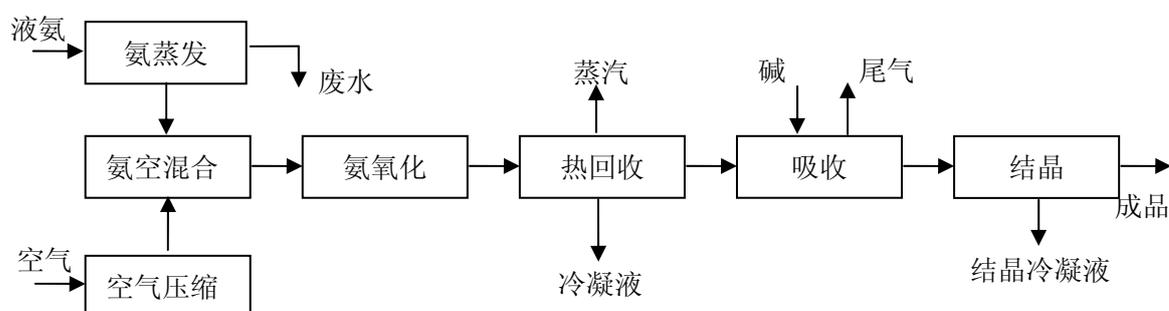


图11 直接法硝酸盐生产工艺流程

一些老硝酸生产装置（常压法）采用碱液吸收法处理硝酸尾气，碱液吸收尾气产生含硝酸盐的废水，每吨硝酸盐排放废水 0.2~0.3 吨。

直接法硝酸盐生产过程中，产生的废水有氨蒸发器的排油罐外排少量废水、热回收工序产生的冷凝液和结晶工序产生的冷凝液，热回收工序产生的冷凝液可回用于吸收塔。硝酸盐生产过程中会产生部分含硝酸钠及亚硝酸钠（ $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$ ）的冷凝液，即结晶冷凝液。由于亚硝酸钠为有毒污染物， $\text{NO}_2^-$  具有还原性，会使排水 COD 超标，所以其蒸发冷凝液全部回用，用于溶化氢氧化钠。硝酸盐生产废水主要是指硝酸钠溶液蒸发产生的结晶冷凝液和氨蒸发器的排油罐外排的少量废水，其主要污染物是硝酸钠、氨氮和石油类。

直接法硝酸盐生产过程中，吸收工序有氮氧化物尾气排放，其生产工艺决定氮氧化物排放浓度较高。

总之，硝酸工业产生的废水有氨蒸发器排放的少量废水（含有石油和氨）及酸性废水、硝酸盐生产过程中产生含  $\text{NO}_3^-$  冷凝液、循环排污水、生活污水及地面冲洗水。浓硝酸生产工艺中产生酸性废水，包括镁尾循环槽酸性废水和冷凝液，是主要废水污染源。机油的泄漏会使废水含有石油类，洗涤剂的使用会导致总磷排放，浓硝酸生产中采用硝酸镁作脱水剂会使废水中含有少量的  $\text{Mg}^{2+}$ 。

硝酸工业排放的废气有硝酸工业尾气，稀硝酸储罐放空气，以及浓硝酸装置镁尾循环槽和浓硝酸储罐放空气，主要污染物为  $\text{NO}_x$ ，同时含有少量的硝酸雾。另外，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  $\text{NO}_x$  和硝酸雾的无组织排放；生产装置开车时会排放少量的氨气（ $\text{NH}_3$ ），氨蒸发器定期排放浓缩液释放少量的氨气和液氨储罐释放少量  $\text{NH}_3$ 。

根据 2007 年国家环保部组织的行业产排污系数调查结果，视生产工艺不同，吨硝酸废水排放量为 0.9~5.5t；吨硝酸废气排放量为 3100~4500 $\text{m}^3$ 。

## 4.2 行业排污现状

硝酸生产过程排放的废水为酸性废水，排放的废气主要是硝酸工业尾气，废气为硝酸工业的主要污染源。

### 4.2.1 水污染物排放现状

硝酸工业废水是指生产过程产生的酸性水、氨蒸发器排水、地面冲洗水、循环排污、少

量的锅炉排水及生活污水等，主要污染物是悬浮物、石油类及氨氮等。代表性企业调研情况如表6所示。

表6 主要硝酸工业企业污水总排口排污现状

工厂	规模及产品	pH值	COD (mg/L)	悬浮物 (mg/L)	石油类 (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	排水量 (m <sup>3</sup> /t <sup>产品</sup> )
1-山西某厂	81万t/a稀硝酸	7~9	80	70	5.2	40	60	1.3
2-安徽某厂	45万t/a浓硝酸	6~9	120	92	5.5	8.9	—	1.7
3-福建某厂	12万t/a稀硝酸	8.5	73	51	1.2	59	—	1.4
4-辽宁某厂	11万t/a稀硝酸 4万t/a浓硝酸	6~9	76	34	3.8	8.4	—	2.7
5-山东某厂	10万t/a稀硝酸	7~9	160	120	8.0	50	—	0.4
6-山东某厂	20.5万t/a浓硝	6~9	60	50	5.0	30	60	2.0
7-吉林某厂	8万t/a浓硝酸	6~9	100	60	5.0	20	50	2.0
8-四川某厂	20万t/a稀硝酸	6~9	120	91	5.5	48	—	0.9
9-陕西某厂	26万t/a稀硝酸	6~9	100	—	0.3	70	—	0.5
10-浙江某厂	7万t/a稀硝酸	7.1	61	—	—	—	—	1.6
均值		6~9	95	71	4.4	37	57	1.5

化工行业废水排放量和COD排放量分别为39.2亿m<sup>3</sup>和63.5万t，均列全国工业前四位，已成为我国污染防治的重点行业之一。以我国目前硝酸年产量700万t、吨硝酸排水量1.5 m<sup>3</sup>计算，执行GB8978-1996标准，COD为150mg/L。则硝酸工业的废水排放量约为1050 m<sup>3</sup>，占化工行业废水排放量的0.3%；COD排放量约为1580t，占化工行业COD排放量的0.2%。虽然我国硝酸工业的排水量和COD排放量不是化工行业中的主要行业，但硝酸行业排放的特征污染指标总氮，是水体污染的主要因素，应严格控制。

#### 4.2.2 大气污染物排放现状

硝酸工业排放的主要大气污染物为氮氧化物（NO<sub>x</sub>），氮氧化物指一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO<sub>2</sub>）总称，本标准以NO<sub>2</sub>计。调查了60个硝酸企业排气筒，排气筒高度为20~108m，只有1个小于30m，30m~100m的占95%。排气量为3100~4400m<sup>3</sup>/t产品。氮氧化物排放浓度在96~3700mg/m<sup>3</sup>范围内，31个排气筒的污染物排放浓度不高于600mg/m<sup>3</sup>，占52%；24个不高于400mg/m<sup>3</sup>，占40%；17个不高于350mg/m<sup>3</sup>，占28%；4个不高于200mg/m<sup>3</sup>，占7%。多数双加压法排放浓度不高于600mg/m<sup>3</sup>。调研情况如表7所示。

2006年全国氮氧化物排放量为1524万t。目前，硝酸工业年排放的废气量为23730亿m<sup>3</sup>，NO<sub>x</sub>排放总量约3~4万t，虽然仅占全国NO<sub>x</sub>排放总量的0.2%。但在工业生产工艺中，硝酸工业却是较大的NO<sub>x</sub>排放源。

表7 主要硝酸工业企业尾气排气筒排污现状

序号	工厂	生产工艺	治理方法	生产规模 (万 t/a)	排气量 (m <sup>3</sup> /t 产品)	排气筒高度 (m)	NO <sub>x</sub> 浓度 (mg/m <sup>3</sup> )
1	安徽某厂	双加压	加压低温吸收	12	3200	45	267
2	安徽某厂	双加压	加压低温吸收	13	3200	72	369
3	安徽某厂	双加压	加压低温吸收	10	3200	44.5	369
4	安徽某厂	综合法	加压低温吸收	15	3360	100	964
5	山西某厂	双加压(浓)	无	27	3300	70	203
6	山西某厂	双加压(浓)	无	27	3300	70	203

序号	工厂	生产工艺	治理方法	生产规模 (万 t/a)	排气量 (m <sup>3</sup> /t 产品)	排气筒 高度 (m)	NOx 浓度 (mg/m <sup>3</sup> )
7	山西某厂	双加压(浓)	无	27	3300	70	203
8	四川某厂	双加压(稀)	加压深度冷冻	15	3200	64	650
9	四川某厂	高压法(稀)	冷冻和延长吸收	4	3270	40	1200
10	重庆某厂	常压法(浓)	SCR	1	4400	60	1190
11	江苏某厂	高压法(浓)	SCR	5	3300	60	1290
12	江苏某厂	常压法(浓)	碱吸收	5	3750	60	1450
13	安徽某厂	高压法(浓)	-	10	3300	50	420
14	吉林某厂	常压法 直浓	SCR	8	3200	100	308
15	山东某厂	双加压	无	10.5	3200	68	600
16	河南某厂	高压、常压法	碱吸收	7	3450	50	1400
17	云南某厂	综合法	钙吸收	18	3560	105	1600
18	云南某厂	高压法	-	9	3340	40	600
19	云南某厂	双加压	无	9	3370	20	492
20	山东某厂	双加压	低温吸收	10.5	3300	60	300
21	山东某厂	高压法	SCR	10	3200	60	250
22	福建某厂	综合法(5套)	碱洗	12	3700	98	1293
23	河北某厂	常压法	SCR	8	3500	108	1654
24	河北某厂	双加压	无	10	3200	64	400
25	山西某厂	中压法	SCR	3	3200	46	1115
26	山西某厂	常压法	碱吸收	1	3440	60	1095
27	山西某厂	高压法	深度冷冻	4	3370	37	1112
28	山东某厂	常压法	碱吸收	9.5	3300	80	1131
29	山东某厂	中压法	加压碱吸收	4	3300	60	940
30	山东某厂	双加压	无	10.5	3300	66	600
31	重庆某厂	常压法	碱吸收产两钠	3	3340	80	1750
32	重庆某厂	常压法	碱吸收产两钠	2	3100	80	1750
33	重庆某厂	高压法	-	5	3340	35	500
34	河北某厂	常压法	碱吸收	1.8	4200	50	3700
35	四川某厂	综合法	SCR	12	3200	100	234
36	四川某厂	常加压	SCR	8	3300	80	449
37	福建某厂	高压法	SCR	5	3400	40	140
38	辽宁某厂	双加压	SCR	11.7	3200	64	205
39	河南某厂	高压法	SCR	3.3	3500	35	96
40	内蒙某厂	中压法	SCR	10	3380	75	1400
41	内蒙某厂	中压法	SCR	10	3380	75	1400
42	河南某厂	综合法	碱吸收	12	3600	96	1312
43	河南某厂	中压法	SCR	12	3600	96	1469
44	山西某厂	中压法(2套)	SCR	7	3360	60	400
45	陕西某厂	中压法	SCR	8	3300	45	300
46	陕西某厂	中压法	SCR	8	3300	45	300
47	陕西某厂	高压法	SCR	10	3400	45	300
48	安徽某厂	常压法	-	6	3760	72	1500
49	安徽某厂	双加压	无	11	3370	60	400
50	辽宁某厂	高压法	-	6	3400	70	400
51	四川某厂	综合法直硝	-	5.7	3260	85	200

序号	工厂	生产工艺	治理方法	生产规模 (万 t/a)	排气量 (m <sup>3</sup> /t 产品)	排气筒 高度 (m)	NOx 浓度 (mg/m <sup>3</sup> )
52	四川某厂	高压法	-	3.4	3500	88	1000
53	浙江某厂	常压法	碱吸收	8	3750	45	1100
54	浙江某厂	常压法	碱吸收	4.5	3700	45	1100
55	浙江某厂	常压法	碱吸收	7	3750	45	1100
56	湖北某厂	中压法	-	3	3300	65	1640
57	湖北某厂	综合法	-	12=4×3	3600	82	3034
58	新疆某厂	常压法	冷冻吸收	8=4×2	3100	56	300
59	广西某厂	高压法	深冷吸收 + SCR	20	3100	100	200
60	广西某厂	综合法	深冷吸收 + SCR	24	3100	100	400
均值	3390		862				

### 4.3 污染防治技术分析

#### 4.3.1 水污染防治技术

硝酸生产过程中排放的废水有氨蒸发器排放的少量废水、浓硝酸生产酸性废水、硝酸盐生产过程中产生含NO<sub>3</sub><sup>-</sup>冷凝液、循环排污水、生活污水及地面冲洗水。主要污染物有氨氮、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、石油类、悬浮物、Mg<sup>2+</sup>和总磷。浓硝酸生产酸性废水是硝酸工业废水的主要污染源，含2%左右硝酸。氨蒸发器排放的含氨废水和废机油回收利用，可以控制氨氮和石油类达到排放标准。浓硝酸装置产生酸性废水的治理和冲洗地面用水严格管理可减少总氮排放。

##### (1) 浓硝酸生产酸性废水精馏技术

目前该酸性废水除少部分用作稀硝酸吸收塔的吸收用水及锅炉水处理中使用，大部分都是采用加石灰石或液碱进行中和的方法处理。仅采用简单的中和法处理，pH可以达标，但总氮却无法达标。以国内平均水平计算，全国浓硝酸生产一年外排酸性水总量122万t，折合硝酸3.05万t，每年经济损失5000万元以上，同时造成水体污染。

该酸性废水可以采取离子交换和反渗透法处理。离子交换技术简单、耐久、有效，而且成本相对较低，但离子交换柱存在再生问题；反渗透工艺能耗较大，运行费用高。

与上述处理方法相比，高真空蒸馏是一种经济可行的处理浓硝酸生产酸性废水的方法，该技术利用装置本身的热能，运行费极低。此技术是国内浓硝酸酸性水处理的最佳可行技术，也是浓硝酸清洁生产技术。处理后水质好，便于回用，可使浓硝酸生产工艺酸性水达到零排放，进而使硝酸工业排放的废水总氮指标显著降低。

山东华阳迪尔化工有限公司，采用该处理技术，实现了浓硝酸生产的酸性水零排放，折合每万吨硝酸一次性投资10万元，年收益19.8万元，投资回收期6.2个月。该技术利用水和硝酸不同的沸点，采用精馏塔进行精馏的原理，达到酸汽分离。塔底10%~12%的硝酸回用于稀硝酸吸收塔，回收硝酸；塔顶气体冷凝后的0.03%的酸性水，进一步处理达到脱盐水质量标准，可用于吸收塔工艺水，多余部分可用于循环水补充水。

##### (2) 末端污水治理技术

部分硝酸企业废水可达标直排，但多数硝酸企业同时含有合成氨和硝酸后续产品生产装置，其排放的含氮废水可以采取生物脱氮技术处理，生物脱氮技术在国内外已得到广泛应用。一些硝酸生产企业采用两级厌氧/好氧的末端污水治理工艺，取得了良好的污染治理效果，如图12所示。

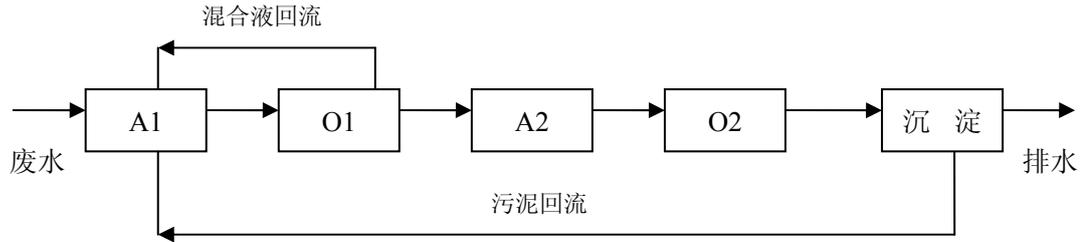


图12 两级厌氧/好氧的末端污水处理工艺流程图

#### 4.3.2 大气污染防治技术

硝酸工业废气污染源主要是硝酸工业尾气，其主要污染物为氮氧化物。因生产工艺不同氮氧化物排放浓度有着明显的差别，所以必须根据生产工艺采取适当的控制措施。

硝酸工业尾气治理方法较多，归纳起来主要有两类：一是将尾气中 $\text{NO}_x$ 直接转化为 $\text{NO}_3^-$ 或 $\text{NO}_2^-$ 而加以回收，如延长吸收法、化学吸收法及物理化学吸附法；二是通过添加还原剂，使 $\text{NO}_x$ 转化为可排放的氮气，其典型代表是催化还原法。

化学吸收法稍差，只有在副产物有一定经济效益时可取，尾气不能达标；综合考虑各尾气处理方法的固定投资和操作费用，延长吸收法是投资效益最优的，延长吸收法脱除效果较好，吸收液可直接返回生产系统，但尾气不能达标；选择性催化还原（SCR）法虽然投资最省，但需消耗氨，因此只有在尾气量小、 $\text{NO}_x$ 浓度低时才有一定优势，催化还原法在国外已是成熟技术；吸附法在国外虽早有工业化报道，但近年来进展不显著，尚处于实验研究阶段；实践证明低温吸收或冷冻吸收也是较好的方法，可达到较好的吸收效果。主要尾气处理方法优缺点比较见表8。

表8 主要硝酸工业尾气处理方法比较

项目	延长吸收法	化学吸收法	催化还原法		物理化学吸附法	
			选择性（SCR）	非选择性（NSCR）	干式吸附	湿式吸附
主要介质	水或硝酸	碱液、石灰乳、 $\text{H}_2\text{O}_2$	氨	天然气、石油气、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$	减湿剂、分子筛	活性炭、水或硝酸
操作条件	增加吸收体积，降低吸收温度	$\text{NO}/\text{NO}_2=1$	严格控制氨与尾气中 $\text{NO}_x$ 的化学配比	严格控制氨与尾气中 $\text{NO}_x$ 的化学配比	水对吸附有影响，分子筛需再生	需游离氧含量达一定浓度
优点	吸收液直接返回硝酸系统，不存在后处理	吸收剂易得，成本较低	$\text{NO}_x$ 脱除率高，还原剂耗量少	还原剂易得， $\text{NO}_x$ 脱除率较高，可回收余热	$\text{NO}_x$ 脱除率高，回收 $\text{NO}_x$ 返回系统	$\text{NO}_2$ 脱除率较高
缺点	老装置改造难度大，投资大	尾气氧化度低时效率差，副产物难处理	需耗氨， $\text{NO}_x$ 不能回收利用	还原剂耗量大， $\text{NO}_x$ 不能回收利用	尾气需除湿，分子筛需再生	$\text{NO}$ 脱除效率差

综上所述，延长吸收法和SCR法 $\text{NO}_x$ 脱除效果最为理想，但考虑到延长吸收法吸收塔体积太大，可以采用延长吸收和SCR串联组合处理硝酸尾气，也可以采用加压、低温吸收或冷冻吸收法。 $\text{NO}_x$ 排放浓度低时可直接采用SCR技术。

SCR法脱硝技术是颇具潜力的先进实用技术，是利用 $\text{NH}_3$ 通过催化剂有选择性的把氮氧化物转化成无害的氮气和水。其脱硝效率高达85%~95%，可以保证废气中 $\text{NO}_x$ 浓度降到 $200\text{mg}/\text{m}^3$ 以下；二次污染小，净化效率高，技术成熟；但设备投资较高。SCR装置可以安装在硝酸尾气降压装置的前面或后面（图13）。目前，SCR控制技术已在欧洲、日本的硝酸行业得到广泛应用。SCR技术是硝酸尾气治理的首选技术，在我国硝酸企业也得到广泛应用，其工程实例见表7。

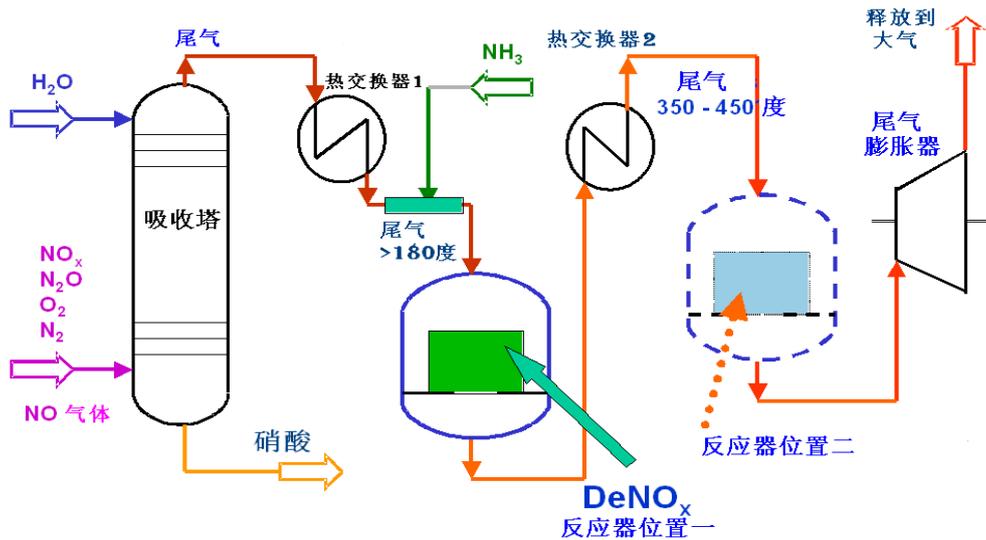


图13 安装在硝酸尾气降压装置前面的 SCR 脱硝系统

## 5 行业排放有毒有害污染物环境影响分析

### 5.1 大气环境影响

硝酸工业企业排放的主要大气污染物是氮的氧化物 ( $\text{NO}_x$ )、氨 ( $\text{NH}_3$ ) 和硝酸雾。

#### 5.1.1 氮的氧化物

氮的氧化物有氧化亚氮 ( $\text{N}_2\text{O}$ )、一氧化氮 ( $\text{NO}$ )、二氧化氮 ( $\text{NO}_2$ )、三氧化二氮 ( $\text{N}_2\text{O}_3$ )、四氧化二氮 ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) 和五氧化二氮 ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) 等，其中污染大气的主要是  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ ，且占有较高比例，所以通常  $\text{NO}_x$  是指  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  的总称。 $\text{NO}$  为无色气体，分子量 30.01，熔点  $-163.6^\circ\text{C}$ ，沸点  $-151.5^\circ\text{C}$ ，蒸气压 101.3kPa ( $-151.7^\circ\text{C}$ )；溶于乙醇、二硫化碳，微溶于水和硫酸，水中溶解度 4.7% ( $20^\circ\text{C}$ )；性质不稳定，在空气中易氧化成二氧化氮。 $\text{NO}_2$  在  $21.1^\circ\text{C}$  温度为红棕色刺鼻气体，在  $21.1^\circ\text{C}$  以下呈暗褐色液体；在  $-11^\circ\text{C}$  以下时为无色固体；加压液体为四氧化二氮；分子量 46.01，熔点  $-11.2^\circ\text{C}$ ，沸点  $21.2^\circ\text{C}$ ，蒸气压 101.3kPa ( $21^\circ\text{C}$ )；溶于碱、二硫化碳和氯仿，微溶于水；性质较稳定。

$\text{NO}$  的毒性表现在能与血液中的血球蛋白结合生成  $\text{HbNO}$ ，使血液输送氧的能力下降； $\text{NO}_2$  的毒性更大，约为  $\text{NO}$  的 4~5 倍。 $\text{NO}_x$  对呼吸系统有极大危害，容易引起支气管炎和肺气肿等疾病，在一定条件下经太阳光照射产生一系列光化学反应， $\text{NO}_x$  会导致光化学烟雾污染，对农作物、人体将产生严重的危害； $\text{NO}_x$  还是造成酸雨的主要因素之一，并因总量的增加成为酸雨的主要影响因素。监测表明，近年来，我国一些大城市的空气氮氧化物浓度超标，氮氧化物的环境容量已基本处于饱和状态，一些地方甚至产生光化学烟雾现象。我国一些地方的酸雨污染性质已开始由单一的硫酸型向硝酸根离子不断增加的复合型转化。我国  $\text{NO}_x$  排放量和大气  $\text{NO}_x$  浓度的快速增加，将使我国大气污染的性质发生根本性的变化，大气氧化性增加，导致一系列的城市和区域环境问题，对人体健康和生态环境构成巨大的威胁。我国  $\text{NO}_2$  环境质量标准有短期（1 小时和 24 小时）标准和长期（年平均）标准。短期标准以  $\text{NO}_2$  对人和动物的阈值为依据，敏感人群最低的  $\text{NO}_2$  短期影响阈值为  $0.19\text{mg}/\text{m}^3$ ，健康人体的影响阈值为  $0.56\text{mg}/\text{m}^3$ ，动物的影响阈值为  $0.38\text{mg}/\text{m}^3$ 。长期标准以动物试验的长期暴露阈值  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  而定。

1943 年 5 月~10 月震惊世界的洛杉矶光化学污染事件，是由于汽车尾气和工业排放的  $\text{NO}_x$  和烃类化合物的大量排放导致的。 $\text{NO}_x$  和烃类化合物在强烈的阳光紫外线照射下，会

吸收太阳光所具有的能量。这些物质的分子在吸收了太阳光的能量后，会变得不稳定，原有的化学链遭到破坏，形成新的物质，这种化学反应被称为光化学反应，其产物为含剧毒的光化学烟雾。美国环保局规定了各州在 2007 年前必须实现的 NO<sub>x</sub> 排放总量限值，并开展了一项排放量交易计划。八十年代以来，世界上许多国家围绕 NO<sub>x</sub> 排放控制问题采取了一系列国家行动和国际性合作方案。早在 1979 年，有 33 个国家签署了联合国经济委员会关于欧洲长距离越境空气污染公约。1988 年 11 月根据该公约制定了一项议定书，要求到 1994 年将 NO<sub>x</sub> 排放冻结在 1987 年的水平上。

### 5.1.2 氨

氨 (NH<sub>3</sub>) 通常以气态形式存在，在标准状况下的密度为 0.7081g/L，氨气极易溶于水，溶解度 1: 700。氨对接触的皮肤组织都有腐蚀和刺激作用，可以吸收皮肤组织中的水分，使组织蛋白变性，并使组织脂肪皂化，破坏细胞膜结构。氨的溶解度极高，所以主要对动物或人体的上呼吸道有刺激和腐蚀作用，常被吸附在皮肤粘膜和眼结膜上，从而产生刺激和炎症。可麻痹呼吸道纤毛和损害粘膜上皮组织，使病原微生物易于侵入，减弱人体对疾病的抵抗力。氨通常以气体形式吸入人体，氨被吸入肺后容易通过肺泡进入血液，与血红蛋白结合，破坏运氧功能。进入肺泡内的氨，少部分为二氧化碳所中和，余下被吸收至血液，少量的氨可随汗液、尿液或呼吸排出体外。短期内吸入大量氨气后可出现流泪、咽痛、声音嘶哑、咳嗽、痰带血丝、胸闷、呼吸困难，可伴有头晕、头痛、恶心、呕吐、乏力等，严重者可发生肺水肿、成人呼吸窘迫综合症，同时可能发生呼吸道刺激症状。若吸入的氨气过多，导致血液中氨浓度过高，就会通过三叉神经末梢的反射作用而引起心脏的停搏和呼吸停止，危及生命。长期接触氨气，部分人可能会出现皮肤色素沉积或手指溃疡等症状。

### 5.1.3 硝酸雾

硝酸雾是空气中硝酸微粒所形成的雾，硝酸雾可直接刺激腐蚀眼和呼吸道，引起急或慢性中毒。硝酸为无色液体，易挥发和有刺激性。比重为 1.5027，熔点为 -42℃，沸点为 86℃。浓硝酸在空气中有“发烟”现象，在空气中与水汽形成硝酸雾，不久即分解，其中最主要的是二氧化氮。化石燃料不完全燃烧会产生氮氧化物，被空气中的雾滴吸收、氧化易生成硝酸雾滴。当空气中相对湿度大于 62%或气温高于 25℃时，常有硝酸蒸汽存在。在城市中汽车排气、居民燃煤以及硝酸和硝化工业、氮肥工业地区常有大量氮氧化物产生，也是硝酸雾的主要来源。硝酸雾比硫酸雾较少出现，这是由于大气中硝酸浓度比硫酸要低得多，且易于挥发转化的缘故。

## 5.2 水环境影响

硝酸工业企业排放的水污染物主要有氨氮、总氮、石油类、镁离子和总磷。

### 5.2.1 氨氮和总氮

总氮 = 有机氮 + 氨氮 + 硝酸氮 + 亚硝酸氮，硝酸生产企业排放废水中的总氮 = 氨氮 + 硝酸氮 + 亚硝酸氮（亚硝酸氮很少）。氨氮对鱼类有毒害作用；NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>可被转化为亚硝酸胺，是一种“三致”物质；饮用水中 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>高，可导致婴儿患变性血色蛋白症；总氮加速水体的“富营养化”过程。硝酸生产过程中产生的酸性废水，主要含有硝酸和少量氨氮，它们是富营养化的主要因素。总之，不同形式的氮循环会产生土壤、地下水及地表水的酸化和富营养化等严重的环境问题。

### 5.2.2 石油类

石油类是低毒性物质，但人体大量吸入，也会引起头疼、恶心等症状。石油类污染物被水生生物吸收，在食物链中不再分解并在某些水生生物（如鱼和贝类）中富集，就可能进入人体，石油污染物中长效的致癌物质在人体中聚集会引起神经系统、呼吸系统、血液系统、皮肤和粘膜的损伤。

### 5.2.3 镁离子

镁是人体内所必需的元素之一，镁离子（ $Mg^{2+}$ ）是细胞中酶的激活剂，缺少  $Mg^{2+}$  就要影响心脏的正常功能，出现肠胃功能紊乱。 $Mg^{2+}$  与水质的硬度有关，但环境影响较小。

#### 5.2.4 总磷

总磷是水样经消解后将各种形态的磷转变成正磷酸盐后测定的结果，水中磷可以元素磷、正磷酸盐、缩合硫酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐和有机团结合的磷酸盐等形式存在。其主要来源为生活污水、化肥、有机磷农药及近代洗涤剂所用的磷酸盐增洁剂等。水体中的磷是藻类生长需要的一种关键元素，过量磷是造成水体污秽异臭，使湖泊发生富营养化和海湾出现赤潮的主要原因。

总磷和总氮是衡量湖泊、水库水体富营养化的两个重要指标。近年来，我国水库湖泊水体富营养化现象相当严重，据统计已有 80% 左右的湖库水体处于中、富营养水平。湖库的富营养化常引起水体中蓝绿藻大量繁殖，浮游植物个体剧增，造成“水华”频发，水质恶化，致使水体丧失应有的水资源功能，制约着当地社会经济的发展。

## 6 标准主要技术内容

### 6.1 标准适用范围

本标准适用于硝酸工业企业的水污染物和大气污染物的排放管理。硝酸工业包括浓硝酸、稀硝酸、硝酸盐的生产工业，本标准的硝酸盐仅指硝酸钠、亚硝酸钠。

我国硝酸盐生产能力80万t/a，其中直接法和尾气法约各占50%。若常压法硝酸装置因排放标准出台而停产，影响硝酸盐产能约30万t/a（37.5%），对硝酸盐冲击较大，会使硝酸盐价格飙升。有可能出现一种情况，原停产的常压法的硝酸装置改产，生产硝酸盐，造成 $NO_x$ 排放量增加（因其生产尾气中 $NO_x$ 含量高于硝酸生产尾气），故硝酸工业应涵盖硝酸盐生产企业。

本标准不适用于硝酸使用工业的污染物排放控制。

硝酸钾、硝酸铵及硝酸钙等其它硝酸盐生产企业属于硝酸使用工业。硝酸钾是由硝酸和氯化钾反应制得，硝酸与氨反应生成硝酸铵，硝酸钙的生产是由硝酸和氧化钙或氢氧化钙生成。

本标准与GB13458-2008标准衔接。

### 6.2 标准结构框架

本标准的主要内容包括前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、污染物排放控制要求、污染物监测要求、标准的实施与监督七个部分，其中污染物排放控制要求是标准的主体部分。

本标准对现有企业和新建企业分别提出控制要求。对于新建企业，制定较严格的标准，自2009年1月1日起执行该标准；对于现有企业，根据目前污染物控制水平，设立一个相对合理标准，自2009年7月1日起至2010年9月30日执行，同时给予现有企业一定时间的改造期限，自2010年10月1日起执行新建企业的标准要求。另外，根据环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染物排放行为，在上述地区的企业执行本标准规定的水污染物特别排放限值。执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间，由国家环境保护行政主管部门或省级人民政府确定。

### 6.3 术语和定义

本标准定义了硝酸工业、现有企业、新建企业、排水量、单位产品基准排水量、硝酸工业尾气、标准状态、排气量、单位产品基准排气量、企业边界 10 个术语。

#### (1) 硝酸工业

指由氨气和空气（包括纯氧气）在催化剂作用下制备成氧化氮气体，经水吸收制成硝酸和经碱吸收生成硝酸盐产品的工业企业，硝酸包括稀硝酸和浓硝酸，硝酸盐指硝酸钠及亚硝酸钠。

#### (2) 现有企业

指本标准实施之日前，已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的硝酸工业企业及生产设施。

#### (3) 新建企业

指本标准实施之日起，环境影响评价文件通过审批的新、改、扩建的硝酸工业建设项目。

#### (4) 排水量

指生产设施或企业向企业法定边界以外排放的废水的量，包括与生产有直接或间接关系的各种外排废水（如厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站废水等）。

#### (5) 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硝酸（100%）或硝酸盐产品的废水排放量上限值。

#### (6) 硝酸工业尾气

指吸收塔顶部或经进一步脱硝后由排气筒连续排放的尾气，主要含有氮氧化物（NO<sub>x</sub>），氮氧化物指一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO<sub>2</sub>）总称，本标准以 NO<sub>2</sub> 计。

#### (7) 标准状态

指气体在温度为273K，压力为101325Pa 时的状态，简称“标态”。本标准规定的大气污染物排放浓度均指标准状态下干气体的数值。

#### (8) 排气量

指生产设施通过排气筒向环境排放的工艺废气的量。

#### (9) 单位产品基准排气量

指用于核定废气污染物排放浓度而规定的生产单位产品的废气排放量上限值。

#### (10) 企业边界

指硝酸工业企业的法定边界。若无法定边界，则指企业的实际边界。

### 6.4 污染物项目的选择

污染物控制项目的选取应该重点考虑控制对人体健康和生态环境有重要影响的有毒物质和国家实行总量控制的污染物，以及本行业特征污染物；此外，控制项目的选取还应满足新形势下环境保护的需要，预防和应对水环境污染事件，增加相应污染物的控制项目。本标准污染物项目的选择从普遍性、代表性和污染危害的严重性三个方面，对我国硝酸工业生产废水和废气的排放情况进行分析，选择污染物控制项目。

#### 6.4.1 水污染物控制项目的选取

硝酸生产过程中排放的废水有氨蒸发器排放的少量废水、浓硝酸生产酸性废水、硝酸盐生产过程中产生含NO<sub>3</sub><sup>-</sup>冷凝液、循环排污水、生活污水及地面冲洗水等。主要污染物有氨氮、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、石油类、悬浮物、Mg<sup>2+</sup>和总磷，氨氮和总氮较高并呈酸性。Mg<sup>2+</sup>含量低且通常排放标准不控制该指标，总氮和总磷是控制水体富营养化的重要指标。因此，选取pH、悬浮物、COD、石油类、氨氮、总氮、总磷和基准排水量作为本行业废水排放的控制项目。

#### 6.4.2 大气污染物控制项目的选取

废气是硝酸生产的主要污染源，废气包括排气筒排放的废气和无组织排放废气，硝酸工业尾气为主要废气污染源。

硝酸工业尾气、稀硝酸储罐放空气、浓硝酸装置循环吸收槽和浓硝酸储罐放空气排放的主要污染物为氮氧化物（NO<sub>x</sub>）和少量硝酸雾，而硝酸雾易分解转化为 NO<sub>x</sub>。硝酸工业生产装置开车时和采用 SCR 技术处理尾气会有少量氨（NH<sub>3</sub>）排放，熟练操作可控制开车时 NH<sub>3</sub> 的排放，为了降低成本企业控制氨耗，通常 SCR 技术排放的氨浓度很低。

欧盟和日本等发达国家的硝酸行业只控制尾气中的氮氧化物这一污染指标，因此本标准只选择氮氧化物作为排气筒大气污染物排放控制项目，并以 NO<sub>2</sub> 计算。

工艺设备、储罐的不严密性导致的跑、冒、滴、漏和设备检修等会排放氮氧化物和氨，因此选择氮氧化物和氨作为无组织排放污染物控制项目。

### 6.4.3 控制指标

目前，污染物排放标准的标准值形式主要有浓度、排放速率、排污系数和总量控制等四种形式。我国污染物排放速率标准值最早出现在《工业“三废”排放试行标准》（GBJ4-73）之中，《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）也提出了最高允许排放速率（kg/h）与排气筒高度有对应关系。而排放速率是根据环境空气质量标准进行理论推导获得的数据，与实际情况出入较大；排污系数被欧美发达国家普遍采用，尚不符合我国国情；不同时期、不同地区、不同企业均有不同的总量控制指标，无法在本标准中予以统一。

在我国已颁布和将颁布的污染物排放标准中，无一例外地均将污染物的浓度作为标准值的形式。这种形式由于数据容易获得，并能直接用于控制和管理，因而已被我国广大的环保工作者和管理者所接受并应用。控制排放浓度可促进生产工艺更新和污染治理设施的改进，进而减少污染物的排放总量。为此，本标准的标准值形式如下：

对水污染物排放：采用数据容易获得、便于控制和管理浓度（mg/L）标准值形式。

对大气污染物排放：对于有组织排放控制排放浓度（mg/m<sup>3</sup>），并规定排气筒高度限值；采用浓度（mg/m<sup>3</sup>）标准值形式来控制无组织排放。

## 6.5 污染物排放限值的确定及制定依据

### 6.5.1 水污染物浓度限值的确定

本标准确定水污染物排放限值的原则如下：现有企业的污染物排放浓度限值不得高于现行《污水综合排放标准》（GB8978-1996）中1998年1月1日后建设单位（新源）的一级标准值，其中没有的指标参考国内其它排放标准或发达国家的废水排放标准；新建企业的水污染物排放限值一般不高于发达国家的水污染物排放限值；特别排放限值的确定参考城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）一级限值。同时要兼顾与相关行业标准“合成氨工业水污染物排放标准”的衔接性。

#### (1) pH 值

现行标准《污水综合排放标准》（GB8978-1996）中pH为6~9。硝酸企业生产过程中排放的废水为酸性，按照GB8978-1996《污水综合排放标准》的要求，通常需处理后才能排放。因此，本标准中pH标准值仍沿用现有标准值，确定为6~9。

#### (2) COD

《污水综合排放标准》（GB8978-1996）的一级标准值COD为100mg/L。主要硝酸工业企业污水总排口调查结果是COD平均值为95mg/L（表6）。COD不是硝酸企业特征污染物，其排放限值的确定要考虑与合成氨工业水污染物排放标准衔接。本标准规定现有企业COD排放浓度限值为100mg/L；新建企业标准值则考虑到国家“十一五”规划COD排放总量削减10%的环保目标，将COD排放浓度限值定为70mg/L；COD特别排放限值取GB18918-2002一级A标准限值50mg/L。

硝酸工业废水的COD主要来源于氨蒸发工艺和生活污水。氨蒸发器的机油回收后，可以达到COD <100mg/L的排放水平。氨蒸发器的机油回收并加强管理，可以达到COD <70mg/L

的排放水平。如果进一步加强管理，并进行污水末端生化处理，可以达到COD<50mg/L的特别排放限值。

### (3) 悬浮物

《污水综合排放标准》(GB8978-1996)的一级标准值悬浮物分别为70mg/L。主要硝酸工业企业污水总排口调查结果是悬浮物平均值为71 mg/L (表6)。悬浮物不是硝酸企业特征污染物，其排放限值的确定要考虑与合成氨工业水污染物排放标准衔接。本标准规定现有企业悬浮物排放浓度限值为60mg/L；新建企业悬浮物标准值则定为50mg/L；悬浮物特别排放限值取GB18918-2002一级B标准限值20mg/L。

硝酸工业废水的SS主要来源于生活污水和地面冲洗水。加强生产过程中的环境管理，可以达到SS<60mg/L的排放水平。加强管理并清污分流，可以达到SS<50mg/L的排放水平。如果进一步加强管理，并进行污水末端生化处理，可以达到SS<20mg/L的特别排放限值。

### (4) 石油类

《污水综合排放标准》(GB8978-1996)规定1998年1月1日后建设的单位，石油类一级标准值为5mg/L，二级标准值为10mg/L；合成氨工业水污染物排放标准规定石油类现有企业、新建企业和特别排放限值分别为5mg/L、3mg/L和3mg/L。主要硝酸工业企业污水总排口调查显示石油类为0.3~8mg/L，其平均值为4.4mg/L (表6)。石油类主要来源于机油，含量少，与企业管理水平有关，标准应从严制订。本标准规定现有企业、新建企业和特别排放限值分别为5mg/L、3mg/L和3mg/L。

### (5) 氨氮

《污水综合排放标准》(GB8978-1996)规定氨氮二级标准值为 25mg/L，许多地方水污染物排放标准规定氨氮浓度限值为 15mg/L，《太湖地区城镇地区水处理厂及重点工业行业主要水污染物排放限值》(DB32/1072-2007)规定合成氨工业氨氮限值为 20mg/L。在新加坡、台湾和德国废水排放标准中，氨氮的最高允许排放浓度均为 10mg/L。《合成氨工业水污染物排放标准》规定现有企业氨氮排放限值为 40mg/L，新建企业为 25mg/L。

主要硝酸工业企业污水总排口调查结果氨氮平均值为 37mg/L (表6)。本标准规定现有企业氨氮排放限值为 20mg/L，新建企业为 15mg/L，特别排放限值取 GB18918-2002 一级 B 标准限值为 8mg/L。

硝酸生产过程中氨氮容易控制，氨蒸发器排放的含氨废水回收利用，管理适当可以达到氨氮排放要求。

### (6) 总氮

我国《污水综合排放标准》没有总氮指标，《北京市水污染物排放标准》(DB11307-2005)一级限值规定总氮指标为 20mg/L，DB32/1072-2007 规定合成氨工业总氮排放限值为 25mg/L。在日本和新加坡的废水排放标准中，总氮的最高允许排放浓度均为 60mg/L，德国工业污水排放标准总氮限值为 30mg/L。《合成氨工业水污染物排放标准》规定现有企业总氮排放限值为 50mg/L，新建企业为 30mg/L。

主要硝酸工业企业污水总排口调查结果总氮平均值为 57mg/L (表6)。硝酸工业废水特征污染物为硝酸盐氮，控制总氮也就是控制硝酸盐氮，综合国内外相关废水排放标准和硝酸企业实际情况，硝酸工业废水总氮含量较高。本标准规定现有企业总氮排放限值为 50mg/L，新建企业定位严些，取值 30mg/L，特别排放限值取 GB18918-2002 一级 B 标准限值为 20mg/L。

总氮是该行业的特征污染指标，浓硝酸装置产生酸性废水尽可能用于稀硝酸工艺或经处理后回用，总氮可以达到<50mg/L的排放要求。若浓硝酸装置产生酸性废水全部回用，采用清洁生产工艺，则总氮排放浓度可以达到<30mg/L的排放要求。如浓硝酸装置产生酸性废水全部回用，并采用两级厌氧/好氧等污水末端处理技术，则总氮排放浓度可以达到<20mg/L

的排放水平。

(7) 总磷

新标准中规定现有企业、新建企业以及执行特别排放限值的企业总磷的排放浓度限值均为0.5mg/L。在硝酸的生产过程中基本没有含磷化合物参与反应合成，因此合成氨废水中的磷主要来自生活污水，可通过减少含磷洗涤剂使用，加强管理，达到标准限值。

(8) 与《污水综合排放标准》（GB8978-1996）对比分析

我国硝酸企业废水排放目前执行《污水综合排放标准》（GB8978-1996），现将本标准与GB8978-1996中的新源排放限值进行比较（表9）。与GB8978-1996相比，本标准现有企业排放限值，除特征污染物氨氮外，其它各项污染物排放标准值均已达到GB8978-1996新源的一级排放要求，而本标准的新建企业排放限值严于现有企业排放限值，因此本标准相对于GB8978-1996，其中各项标准限值都更为严格。

表9 本标准排放限值与 GB8978-1996 相应标准排放限值的比较 单位：mg/L（pH 值除外）

序号	控制指标	本标准		GB8978-1996（表2，新源）	
		现有企业	新建企业	一级标准	二级标准
1	pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9
2	化学需氧量	100	70	100	150
3	悬浮物	60	50	70	150
4	石油类	5	3	5	10
5	氨氮	20	15	15	25
6	总氮	50	30	—	—
7	总磷	0.5	0.5	—	—
单位产品基准排水量 (m <sup>3</sup> /t 产品)		1.5	1	—	—

(9) 与《合成氨工业水污染物排放标准》（GB13458-2008）衔接

硝酸生产的主要原料为氨，许多硝酸工业企业含有合成氨生产装置，并且其废水通过同一排放口排入环境。因此，本标准应与《合成氨工业水污染物排放标准》（GB13458-2008）衔接，其中只有氨氮因行业特征污染物排放量差异有所不同，见表 9 和表 10。

表10 合成氨工业水污染物排放标准 单位：mg/L（pH 值除外）

执行标准	污染物项目						
	pH 值	SS	COD <sub>Cr</sub>	石油类	氨氮	总氮	总磷
现有企业	6~9	60	100	5	40	50	0.5
新建企业	6~9	50	70	3	25	30	0.5

6.5.2 大气污染物排放浓度限值的确定

(1) 排气筒氮氧化物排放浓度限值

氮氧化物浓度排放限值确定原则是综合考虑目前污染控制技术水平和我国硝酸工业的技术水平，使污染物排放限值逐渐与国际接轨，有效控制硝酸工业 NO<sub>x</sub> 排放。

硝酸工业现行的《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）规定：现有污染源氮氧化物排放限值为 1700mg/m<sup>3</sup>，新污染源为 1400mg/m<sup>3</sup>。

广东省“大气污染物排放限值（DB44/27-2001）”规定现有污染源和新污染源硝酸尾气氮氧化物浓度排放限值均为 650mg/m<sup>3</sup>；一些地方标准氮氧化物排放限值介于 GB16297-1996 和 DB44/27-2001 之间。

锅炉大气污染物排放标准(GB13271-2001) II时段氮氧化物排放浓度限值为 400mg/m<sup>3</sup>; 火电厂大气污染物排放标准(GB13223-2003) 燃煤锅炉第 2 时段限值为 650mg/m<sup>3</sup>, 第 3 时段限值为 450~650mg/m<sup>3</sup>; 水泥工业大气污染物排放标准(GB4915-2004) 现有企业和新建企业氮氧化物排放浓度限值均为 800mg/m<sup>3</sup>。

美国、日本、欧盟等发达国家现有硝酸企业 NO<sub>x</sub> 排放浓度限值在 410~2000mg/m<sup>3</sup> 之间, 新建企业在 350~700mg/m<sup>3</sup> 之间。有些发达国家硝酸企业已自觉采用污染防治最佳可行技术(BAT) 来控制污染物排放。

在 2007 年 8 月欧盟发布的《大型无机化合物—氨、酸和肥料》(Large Volume Inorganic Chemicals-Ammonia, Acids and Fertilisers) 最佳可行技术参考文件中, 介绍了欧洲硝酸企业污染控制实际情况, 几乎所有的硝酸企业都采用了 SCR 脱硝技术。在 46 个硝酸企业中, 氮氧化物排放浓度在 200mg/m<sup>3</sup> 以下的有 11 个, 占 24%; 200~350mg/m<sup>3</sup> 的有 10 个, 占 22%; 350~410mg/m<sup>3</sup> 的有 21 个, 占 46%; 410~1000mg/m<sup>3</sup> 的有 4 个, 占 8%。可见, 欧洲发达国家硝酸企业的 NO<sub>x</sub> 实际排放浓度基本控制在 200~410mg/m<sup>3</sup> 范围内, 主要集中在 350~410mg/m<sup>3</sup> 之间。

本标准现有企业最终要达到新建企业限值, 通常发达国家标准是现有企业和新建企业一直分别执行 2 个不同的限值。所以, 新建企业限值的确定, 要适当兼顾我国现有企业技术水平和承受能力, 并参考发达国家实际控制水平, 确保标准具有可操作性。

主要硝酸工业企业尾气排气筒排污现状调查结果显示 NO<sub>x</sub> 排放浓度为 96~3700mg/m<sup>3</sup>, 其平均值为 862mg/m<sup>3</sup> (表 7)。本标准根据我国实际情况, 以国内先进生产技术为依据, 规定现有企业 NO<sub>x</sub> 排放浓度限值为 600mg/m<sup>3</sup>, 该限值是国产双加压技术可以努力达到的水平; 新建企业应与国际接轨, 设定严格的排放控制要求, 取欧盟新建企业排放限值 350mg/m<sup>3</sup>, 该限值立足于引进的国外双加压技术(即国际先进清洁生产技术和先进的尾气脱硝技术。而且表 7 中的 27% 主要硝酸企业能够达到 350mg/m<sup>3</sup> 的要求, 基本上适中。

对于现有企业可采用延长吸收或低温吸收技术, 使硝酸工业尾气 NO<sub>x</sub> 排放浓度达到第 1 时段限值 600mg/m<sup>3</sup>, 若在上述治理技术基础上, 再组合 SCR 脱硝技术, 则可以达到第 2 时段限值 350mg/m<sup>3</sup>; 新建企业如不能达标, 可采用 SCR 脱硝技术, 使硝酸工业尾气 NO<sub>x</sub> 排放浓度达到 350mg/m<sup>3</sup>。

## (2) 与《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 对比分析

表 11 本标准氮氧化物浓度限值与 GB16297-1996 标准排气筒排放限值的比较

控制指标	本标准		GB16297-1996	
	现有企业	新建企业	现有污染源	新污染源
排放浓度限值 (mg/m <sup>3</sup> )	600	350	1700	1400
单位产品基准排气量 (m <sup>3</sup> /t 产品)	3400	3400	—	—

## 6.6 其他污染控制指标的确定及制定依据

### 6.6.1 单位产品基准排水量的确定

根据当前我国水环境污染较重, 控制企业废水不经处理而稀释排放的行为, 本标准设置了单位产品基准排水量限值。

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 没有规定硝酸企业最高允许排水量。通过调查和对硝酸工业废水排放情况分析, 并参考《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册》, 确定单位产品基准排水量。

在《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册》中, 常压法、综合法和中压法硝酸生产工艺废水产排污系数均为 1.7~5.5t/t 产品, 高压法为 1~5.5t/t 产品, 双加压法为 0.9~2t/t 产品, 按各生产工艺的生产规模加权平均的排水量为 2.5t/t 产品。

调查表明, 硝酸企业单位产品排水量为0.4~2.7t/t产品(表6)。在10个硝酸企业中, 排水量大于2t/t产品的有3个, 占30%; 排水量在1.5~2t/t产品范围内的有2个, 占20%; 排水量在1~1.5t/t产品范围内的有2个, 占20%; 排水量小于1t/t产品的有3个, 占30%。

根据产排污系数手册, 代表硝酸工业清洁生产技术的双加压法废水产排污系数均值为1.5 t/t产品; 调查的10个硝酸企业, 其平均排水量为1.5t/t产品。因此, 本标准规定现有企业单位产品基准排水量限值分别为1.5t/t产品, 新建企业为1t/t产品, 特别排放限值为0.5t/t产品。

#### 6.6.2 基准水量排放浓度的确定

水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量低于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量, 须按污染物单位产品基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物标准排放浓度(基准水量排放浓度), 并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。

#### 6.6.3 单位产品基准排气量的确定

在《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册》中, 常压法和综合法的单位产品排气量为3100~4500m<sup>3</sup>/t产品, 中压法为3100~3400m<sup>3</sup>/t产品, 高压法为3300~3500m<sup>3</sup>/t产品, 双加压法为3200~3400m<sup>3</sup>/t产品。欧盟硝酸生产尾气排放量为3100~3400m<sup>3</sup>/t产品。硝酸企业调查结果表明, 单位产品排气量在3100~4400m<sup>3</sup>/t产品范围内, 均值为3390m<sup>3</sup>/t, 见表7。尾气排放量由生产工艺决定, 不能任意改变。根据我国硝酸工业实际情况, 确保中压法、高压法和双加压法生产工艺运行, 避免对硝酸工业尾气的稀释, 本标准规定现有企业和新建企业单位产品基准排气量限值为3400m<sup>3</sup>/t产品。基准气量排放浓度的确定参考6.6.2。

#### 6.6.4 排气筒高度与控制要求

通过硝酸企业废气排放情况调查及其环境影响分析, 确定硝酸工业控制要求。浓硝酸装置循环吸收槽和硝酸储罐放空气, 应净化达到本标准规定的排放浓度限值后排放。在调查的60个硝酸工业尾气排气筒中, 仅有1个小于30m, 即大于30m的占95%, 因此确定硝酸工业尾气排气筒高度不得低于30m, 并高出周围200m半径范围的建筑3m以上。

#### 6.6.5 无组织排放浓度的确定

##### (1) 无组织排放浓度限值

硝酸生产过程中的无组织排放, 亦即从取样口、硝酸储槽和设备的不严密处等泄漏的大气污染物。控制无组织排放的主要途径是通过加强管理和改进设备来减少大气污染物的无组织排放量。由于无组织排放源的实际情况是多种多样的, 并存在点多面广、分布不规则等特点, 很难对其实施监测。因此, 对硝酸企业来说, 其特征污染物氮氧化物(按NO<sub>2</sub>计)的无组织排放控制, 以企业边界为监控点, 监控点的浓度不超过规定限值来控制无组织排放。

监控点氮氧化物浓度按我国《环境空气质量标准》中规定的二级标准1小时平均浓度限值定值, 我国目前执行的《环境空气质量标准》(GB3095-1996)已取消了氮氧化物(NO<sub>x</sub>)指标, 二氧化氮(NO<sub>2</sub>)二级标准1小时平均浓度限值为0.24mg/m<sup>3</sup>。监控点氨浓度取TJ36-79规定的居住区大气中有害物质的1次最高容许浓度限值0.20mg/m<sup>3</sup>。

据此, 本标准确定现有企业和新建企业单位的企业边界氮氧化物和氨浓度限值分别为0.24mg/m<sup>3</sup>和0.20mg/m<sup>3</sup>。

##### (2) 本标准与GB16297-1996无组织排放限值比较

标准与GB16297-1996无组织排放限值比较, 考虑到氨为硝酸工业生产的主要原料, 增加了氨控制项目, 见表12。

表12 本标准与 GB16297-1996 标准无组织排放浓度限值的比较

序号	污染物项目	本标准		GB16297-1996	
		现有企业	新建企业	现有污染源	新污染源
1	氮氧化物 (mg/m <sup>3</sup> )	0.24	0.24	(监控点与参照点浓度差值)	(监控点与参照点浓度差值)
2	氨 (mg/m <sup>3</sup> )	0.20	0.20	—	—
监控点		企业边界	企业边界	周界外浓度最高点	周界外浓度最高点

### 6.7 监测要求

企业必须在废水和废气排放口设置永久性排污口标志，水污染物排放监控位置设在企业废水总排放口，大气污染物排放监控位置设在污染物净化设施排放口。对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。

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，并与环保部门的监控中心联网，并保证设备正常运行。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。

本标准中污染物的分析均采用标准分析方法，水污染物浓度的测定采用表13所列的分析方法，大气污染物浓度的测定采用表14所列的分析方法。

表13 水污染物浓度测定方法标准

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 (COD)	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	石油类	石油类和动植物油类的测定 红外光度法	GB/T 16488-1996
5	氨氮	水质 铵的测定 纳氏试剂比色法	GB/T 7479-1987
		水质 铵的测定 蒸馏和滴定法	GB/T 7478-1987
		水质 铵的测定 水杨酸分光光度法	GB/T 7481-1987
		水质 氨氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 195-2005
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 1894-1989
		水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T 199-2005
7	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB/T 1893-1989

表14 大气污染物浓度测定方法标准

序号	污染物项目	方法标准名称	方法标准编号
1	氮氧化物	空气质量 氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺比色法	GB/T 8969-1988
		固定污染源排气中氮氧化物的测定 紫外分光光度法	HJ/T 42-1999
		固定污染源排气中氮氧化物的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	HJ/T 43-1999
2	氨	空气质量 氨的测定 纳氏试剂比色法	GB/T 14668-1993
		空气质量 氨的测定 离子选择电极法	GB/T 14669-1993
		空气质量 氨的测定 次氯酸钠-水杨酸分光光度法	GB/T 14679-1993

## 7 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

### 7.1 主要国家、地区及国际组织相关标准

#### 7.1.1 国外相关水污染物排放标准

在此选取了一些发达国家和地区的工业废水排放标准、综合污水排放标准以及国际组织排放要求,见表15。

日本的国家排放标准为综合性排放标准,各工业行业均执行统一的限值。日本为控制琵琶湖的富营养化,制定了严格的地方标准,现有企业和新建企业执行的COD的限值分别为30mg/L和20mg/L, BOD为20mg/L和15mg/L,总氮均为8mg/L,总磷为1mg/L和0.5mg/L, SS均为70mg/L。

世界银行于2007年12月发布的《大型无机化合物制造和煤焦油蒸馏的环境、健康与安全指南》中规定硝酸企业废水排放标准:悬浮物为30mg/L,氨为10mg/L,硝酸盐为25mg/L。

世界银行于2007年4月发布的《氮肥工业环境、健康与安全指南》中规定硝酸企业废水排放标准:悬浮物为30mg/L,氨为3mg/L,硝酸盐为15mg/L。

表15 发达国家、地区与国际组织水污染物排放标准

单位: mg/L (pH 值除外)

执行标准	污染物项目							
	pH值	COD <sub>Cr</sub>	BOD <sub>5</sub>	悬浮物	石油类	氨氮	总氮	总磷
日本污水一般排放标准 <sup>①</sup>	5.8~8.6	120	120	150	—	—	60	8
新加坡工业废水排放限值 <sup>②</sup>	5.5~9	100	50	100	5	10	60	6
台湾地区放流水标准 <sup>③</sup>	6~9	100	30	30	10	10	—	—
欧盟城市污水排放标准 <sup>④</sup>	—	80	20	30	—	5	80	8
德国工业污水排放标准	6.5~8.5	110	25	—	—	10	30	2
世界银行氮肥工业指南	6~9	—	—	30	—	—	15	—

注: ①COD<sub>Cr</sub>、BOD<sub>5</sub>、SS、总氮及总磷为日平均值;  
 ②污染物指标为B级限值,石油类取C级限值;  
 ③SS、COD<sub>Cr</sub>及BOD<sub>5</sub>为化工业限值,硝酸盐为50mg/L,正磷酸盐4mg/L;  
 ④B级标准。

#### 7.1.2 相关大气污染物控制水平分析

20世纪70~80年代,美国、日本、欧盟等发达国家制订了一系列污染物排放标准,采用排放标准控制企业污染物排放。80年代以来,世界上许多国家围绕NO<sub>x</sub>排放控制问题采

取了一系列国家行动和国际性合作方案。欧盟对污染源的污染控制则以最佳可行技术(BAT)为依据,实施全面、综合污染预防与控制。美国和欧盟国家是主要硝酸生产国家,下面分别分析美国、欧盟和日本等国家的硝酸工业 NO<sub>x</sub> 控制标准。

#### (1) 美国标准及要求

美国环境保护署1974年6月首次在CFR40第一章第C分章的第60部分(1975年10月修改)规定新建硝酸装置氮氧化物排放限值为1.5kgNO<sub>2</sub>/t100%HNO<sub>3</sub>产品,烟羽不透明度限值为10%。将尾气排放量按3300m<sup>3</sup>/t100%HNO<sub>3</sub>计算,氮氧化物排放浓度则为450mg/m<sup>3</sup>。这个标准出台的背景是美国硝酸的产量高峰期,该标准目前仍然有效。个别州要求更高,如德克萨斯州NO<sub>x</sub>排放值为1.0kg/t,排放浓度为300mg/m<sup>3</sup>。美国EPA要求生产企业安装NO<sub>x</sub>在线连续监测系统,并定期校定和维护该系统。

#### (2) 欧盟标准及要求

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”中要求从1990年到2010年氮氧化物削减49%。欧盟在1988年提出新建硝酸装置NO<sub>2</sub>排放限值为350mg/m<sup>3</sup>,现有企业为450mg/m<sup>3</sup>,2005年在欧盟重要文件中被引用。

西欧硝酸产能超过2000万t,法、德、英、荷的产能1344.9万t。因国土狭窄,NO<sub>2</sub>的污染严重,故制定严厉的环保政策。

欧洲化肥工业协会2000年发布的欧洲化肥工业污染防治最佳可行技术(BAT)中,介绍了硝酸工业污染物排放水平:新建企业NO<sub>x</sub>排放浓度达到200mg/m<sup>3</sup>,现有企业400mg/m<sup>3</sup>。欧洲化肥工业协会推荐延长吸收和选择性催化还原(SCR)技术为最佳可行技术。

在2007年8月欧盟发布的《大型无机化合物—氨、酸和肥料》(Large Volume Inorganic Chemicals-Ammonia, Acids and Fertilisers)最佳可行技术参考文件中,介绍了硝酸生产的基本情况及其在最佳可行技术(BAT)条件下的污染物排放水平:新建企业NO<sub>x</sub>排放浓度达到10~150mg/m<sup>3</sup>,现有企业10~300mg/m<sup>3</sup>。

其BAT技术包括:

- ①优化吸收(高压吸收、延长吸收法、低温吸收或冷冻吸收);
- ②选择性催化还原(SCR)技术;
- ③非选择性催化还原(NSCR)技术;
- ④H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>化学吸收。

欧盟要求安装NO<sub>x</sub>在线连续监测系统,以便操作人员尽快修正和优化操作条件,地方环保部门可以在线获得信息。

#### (3) 世界银行的相关标准

世界银行在2007年12月发布的《大型无机化合物制造和煤焦油蒸馏的环境、健康与安全指南》中,规定硝酸企业排放浓度为NO<sub>x</sub>为300mg/m<sup>3</sup>;世界银行在2007年4月发布的《氮肥生产的环境、健康与安全指南》中,规定硝酸企业废气排放浓度为NO<sub>x</sub>为200mg/m<sup>3</sup>。指南中的规定不具有强制性,但具有一定的指导意义。

#### (4) 日本标准

日本从20世纪60年代就重视环保,1977年规定硝酸企业NO<sub>x</sub>浓度上限为410mg/m<sup>3</sup>,目前仍然执行该标准。410mg/m<sup>3</sup>的氮氧化物排放标准已得到业内人士的共识,广泛使用此数据,它是引进双加压法能够达到的排放指标。

#### (5) 其他国家标准

欧洲许多国家对硝酸工业NO<sub>x</sub>排放有各自的控制要求:

- ①奥地利共和国现有企业为450mg/m<sup>3</sup>,新建企业为350mg/m<sup>3</sup>;
- ②德国新建、改建硝酸装置为450mg/m<sup>3</sup>;

- ③比利时为450mg/m<sup>3</sup>;
- ④保加利亚为500mg/m<sup>3</sup>;
- ⑤丹麦为500mg/m<sup>3</sup>;
- ⑥意大利现有企业为500mg/m<sup>3</sup>;
- ⑦荷兰现有企业为1200mg/m<sup>3</sup>, 新建企业为450mg/m<sup>3</sup>;
- ⑧英国现有企业为450mg/m<sup>3</sup>, 新建企业为350mg/m<sup>3</sup>。

英国污染整体控制 (IPC) 要求: 现有企业达到300mg/m<sup>3</sup>, 新建企业为200mg/m<sup>3</sup>。

新加坡 1998 年 8 月 24 日制定的“国家大气污染物排放标准”中规定硝酸生产装置 NO<sub>x</sub> 排放限值 2000mg/m<sup>3</sup>, 2001 年修订后的标准规定新建企业排放限值为 700mg/m<sup>3</sup>, 并要求现有企业 3 年后达到新建企业排放限值。

## 7.2 本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比

现将本标准与发达国家硝酸企业氮氧化物排放限值相比较, 如表16所示。其中美国、德国、英国、荷兰硝酸生产量在世界排列前茅。

表16 本标准与国外硝酸工业尾气氮氧化物排放标准比较 (以 NO<sub>2</sub> 计)

国家与国际组织		排放浓度 mg/m <sup>3</sup>		备注
		现有企业	新建企业	
本标准		600	350	
发达国家或地区 排放标准	美国	—	450	1975 年修订
	欧盟	450	350	1988 年制订
	日本	410	410	1977 年制订
	德国	—	450	2004 年引用
	英国	450	350	2002 年引用
	意大利	500	500	2000 年引用
	荷兰	1200	450	1987 年制订
	新加坡	700	700	2001 年修订
英国污染整体控制最佳可行技术		300	200	1999 年制订
污染防治最佳可行 技术 (BAT)	欧洲化肥工业	400	200	2001 年制订
	欧盟硝酸工业	10~300	10~150	2007 年制订
世界银行指南	无机化合物工业	—	300	2007 年制订
	氮肥工业	—	200	2007 年制订

本标准现有企业 NO<sub>x</sub> 排放浓度限值为 600mg/m<sup>3</sup>, 兼顾了我国硝酸行业实际情况, 与多数发达国家对比处于中等水平。与欧盟、日本和英国控制严格的国家相比偏高, 但远低于荷兰和新加坡的排放限值, 见图 17。本标准现有企业经 15 个月过渡, 将执行新建企业排放限值。

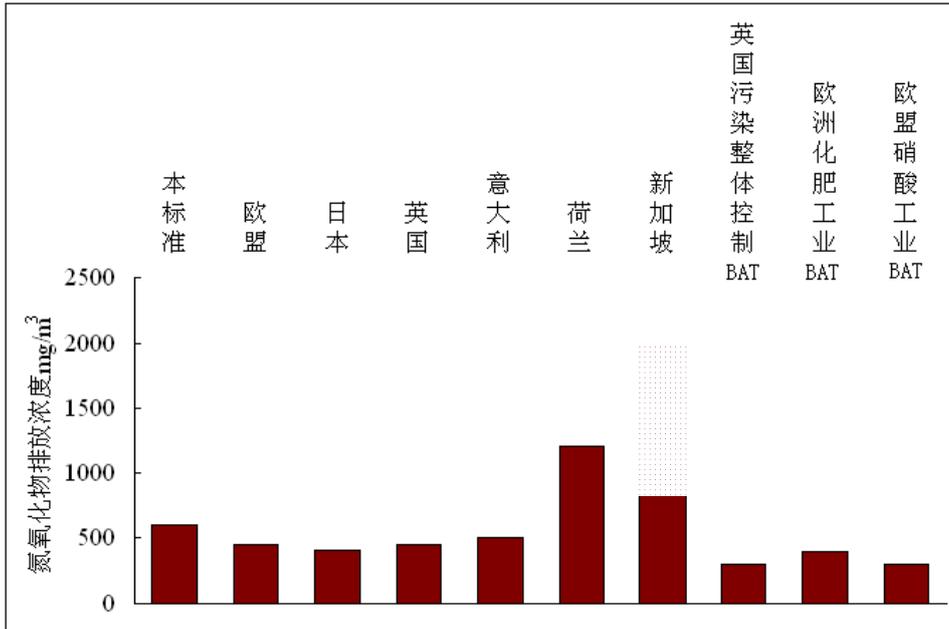


图14 本标准与国外硝酸工业尾气氮氧化物排放标准现有企业的比较

本标准新建企业  $\text{NO}_x$  排放浓度限值为  $350\text{mg/m}^3$ ，虽然与最佳可行技术及世界银行要求还有一定距离，但已与国际接轨，采用发达国家最严格的排放标准，与欧盟和英国处于同等控制水平，见图 15。该限值体现了本标准的先进性，能够进一步促进技术进步、产业升级。

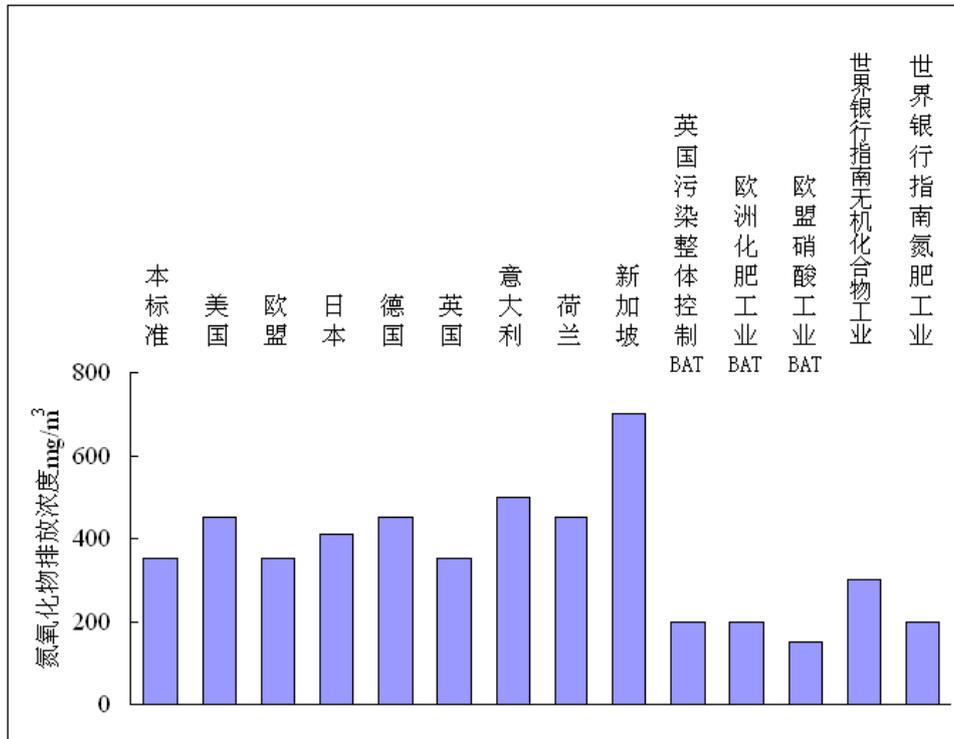


图15 本标准与国外硝酸工业尾气氮氧化物排放标准新建企业的比较

## 8 实施本标准的环境效益及经济技术分析

### 8.1 实施本标准的环境（减排）效益

污染物达标、减排、减量是我国“十一五”期间环境管理工作重点。本标准对涉及“十一五”规划的污染指标（水：COD<sub>Cr</sub>、悬浮物、氨氮；气：NO<sub>x</sub>）进行减排评估。

#### 8.1.1 水污染物减排评估

目前我国硝酸产量以700万t/a计，吨产品排水量为1.5m<sup>3</sup>，执行GB8978-1996标准第Ⅱ时段二级限值，COD150mg/L，悬浮物150mg/L，氨氮25mg/L。本标准实施后，到2009年7月1日执行本标准后，产量以770万t/a，吨产品排水量以1.5m<sup>3</sup>计算，COD排放浓度为100mg/L，悬浮物为60mg/L，氨氮为20mg/L；到2010年10月1日执行本标准后，硝酸产量以850万t/a，吨产品排水量以1m<sup>3</sup>计算，COD排放浓度为70mg/L，悬浮物为50mg/L，氨氮为15mg/L。本标准实施后水污染物减排情况见表17。

表17 本标准实施后全国硝酸工业水污染物减排总量

项 目			污 染 物			排水量 (万t/a)	
			COD <sub>Cr</sub>	悬浮物	氨氮		
GB8978-1996		第Ⅱ时段二级(mg/L)	150	150	25	1050	
		排放量(t/a)	1575	1575	263		
本 标 准	2009年	现有企业	排放限值(mg/L)	100	60	20	1050
			排放量(t/a)	1050	630	210	
		新建企业	排放限值(mg/L)	70	50	15	70
			排放量(t/a)	49	35	11	
	削减情况	减排量(t/a)	476	910	42	+70	
		减排(%)	30	58	16		
	2010年	现有企业	排放限值(mg/L)	70	50	15	700
			排放量(t/a)	490	350	105	
		新建企业	排放限值(mg/L)	70	50	15	150
			排放量(t/a)	105	75	23	
削减情况		减排量(t/a)	980	1150	135	-200	
		减排(%)	62	73	51		

由表17可见，2009年7月1日起，现有企业执行本标准第1时段限值，新建企业执行本标准第2时段限值，水污染物三项指标COD<sub>Cr</sub>、悬浮物和氨氮分别减少476t/a、910t/a和42t/a，削减率分别为30%、58%和16%，但排水量随行业产量增长而增加70万t。2010年10月1日起，新建企业和现有企业均执行本标准第2时段限值，COD<sub>Cr</sub>、悬浮物和氨氮分别减少980t/a、1150t/a和135t/a，削减率分别为62%、73%和51%，排水量减排200万t，效果显著。

#### 8.1.2 大气污染物减排评估

本标准与现行《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）比较，污染物减排情况见表18。

由表18可见，GB16297-1996以新污染源NO<sub>x</sub>浓度限值1400mg/m<sup>3</sup>标准计，2009年7月1日起，现有企业执行本标准第1时段NO<sub>x</sub>浓度限值600mg/m<sup>3</sup>，新建企业执行本标准第2时段NO<sub>x</sub>浓度限值350mg/m<sup>3</sup>，全部废气达标排放的情况下，该行业可削减NO<sub>x</sub>排放量18200t/a，减排55%。2010年10月1日起所有硝酸企业均执行第2时段NO<sub>x</sub>浓度限值350mg/m<sup>3</sup>，全部废气达标排放的情况下，该行业可削减NO<sub>x</sub>排放量23205t/a，减排70%，

环境效益可观。

表18 本标准实施后全国硝酸工业氮氧化物减排总量

项 目			氮氧化物	排气量 (亿 m <sup>3</sup> /a)	备 注
GB16297-1996			排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )	1400	238
			排放量 (t/a)	33320	
本 标 准	2009年	现有企业	排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )	600	238
			排放量 (t/a)	14280	
		新建企业	排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )	350	24
			排放量 (t/a)	840	
		削减情况	减排量 (t/a)	18200	+24
			减排 (%)	55	
	2010年	现有企业	排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )	350	238
			排放量 (t/a)	8330	
		新建企业	排放限值 (mg/m <sup>3</sup> )	350	51
			排放量 (t/a)	1785	
		削减情况	减排量 (t/a)	23205	+51
			减排 (%)	70	

排气量均以 3400m<sup>3</sup>/t 产品计；  
现行标准，对应的硝酸产量以 700 万 t/a 计；  
本标准 2 个时段产量分别以 770 万 t/a 和 850t/a 计。

## 8.2 实施本标准的技术经济分析

技术经济评估是标准制订工作的核心，技术经济评估的前提是进行重点污染源调查。通过对该行业重点污染源调查分析，可以看出硝酸生产工艺决定排污情况，影响企业污染治理投入的主要因素是大幅降低 NO<sub>x</sub> 浓度，即硝酸工业尾气治理措施，而 SCR 法是企业通常采用的有效技术之一。

### 8.2.1 水污染物达标经济技术分析

硝酸工业废水通常是直排或物理法+生化法处理后排入环境。在硝酸工业中除浓硝酸生产酸性废水外，其他废水只要控制适当可以达标。浓硝酸生产过程产生的酸性废水可以回用稀硝酸生产工艺或硝酸的后续产品生产工艺，剩余部分可采取措施治理后回用。

若硝酸企业将大部分浓硝酸生产酸性废水回用，并加强管理，可达到第一阶段限值；若浓硝酸生产酸性废水全部回用，且采用清洁生产工艺，则可达到第二阶段限值。

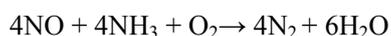
高真空蒸馏是一种经济可行的处理浓硝酸生产酸性废水的方法，生产系统产生的热能可用于精馏，几乎不需运行成本，并且可回收硝酸，带来一定的经济效益。例如，10 万 t/a 浓硝酸生产装置，如果处理全部酸性废水，需 4 个 2.5m<sup>3</sup> 的高真空精馏塔，投资 80 万元，占硝酸装置项目总投资 0.5%。而通常情况下，部分酸性废水不需处理便可回用，因此水治理设施投资费用不会太高，且运行成本非常低。

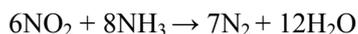
### 8.2.2 大气污染物达标经济技术分析

按目前的排放情况，现有企业达到本标准第 1 时段限值 (600mg/m<sup>3</sup>) 的达标率为 52%，第 2 时段限值 (350mg/m<sup>3</sup>) 的达标率仅为 28%，所以必须采取适当的治理措施。

通常，硝酸工业尾气治理措施是常压法中的低压法采用吸收法，中压法采用吸收法或 SCR 法，综合法、高压法和双加压法采用 SCR 法。

SCR 法去除硝酸尾气中氮氧化物的原理，是尾气中一氧化氮和二氧化氮与还原物氨发生催化还原反应生成氮气和水，反应式如下：





氮氧化物与氨的摩尔比为 1:1.2，每去除 1kg 氮氧化物（以 NO<sub>2</sub> 计）耗氨量为 0.444kg。

不同的硝酸装置，因配置的后续产品不同，加入硝酸吸收塔的水含酸浓度不同，其 SCR 法处理费用也不尽相同，氨耗费用 0.19~15.7 元/吨硝酸，见表 19。

例如，现有企业采用延长吸收和 SCR 串联组合处理硝酸尾气。延长吸收后的尾气再采用 SCR 技术处理，其 SCR 法处理成本为 4~6 元/吨硝酸，占硝酸生产成本的 0.3~0.5%，其中氨耗费用 2~3 元/吨硝酸，催化剂消耗费用 1.8~3 元/吨硝酸。对于年产 27 万吨硝酸装置，催化剂一次投入 100 万元，使用期为 2 年，分摊每年为 50 万元，即催化剂成本为 1.8 元/吨硝酸。

不同方法不同规模的硝酸生产装置，其尾气处理设施投资各不相同。对于中压法硝酸装置，采用 SCR 技术治理硝酸尾气，年产万吨的硝酸装置需投资 14 万元。年产 10 万吨的硝酸装置项目总投资 15000 万元，SCR 技术投资 140 万元，约占 1%。低温吸收和延长吸收法脱硝处理费用远低于 SCR 技术，目前，上述三种治理技术效果好，经济可行。

延长吸收、低温吸收和选择催化还原法为硝酸生产装置的最佳 NO<sub>x</sub> 控制技术。新建硝酸装置如不能达标，采用 SCR 技术，使 NO<sub>x</sub> 排放浓度达到 350 mg/m<sup>3</sup>；现有企业采用延长吸收或低温吸收与 SCR 技术组合并用，可使 NO<sub>x</sub> 排放浓度达到第 1 时段限值 600 mg/m<sup>3</sup> 和第 2 时段限值 350 mg/m<sup>3</sup>。将来变压吸附也是一项可选择的方法，解吸下来的 NO<sub>x</sub> 可以回收利用，真正达到节能减排目的。

表 19 我国硝酸各种生产方法产能、NO<sub>x</sub> 排放量及处理费用

生产方法	配置	产能 (万 t/a)	无治理措施		达标治理成本 (元/t 硝酸)	
			排放浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	年排放量 (t/a)	600 (mg/m <sup>3</sup> )	350 (mg/m <sup>3</sup> )
常压法	低压法	51.8	4000~5000	7045~8806	停产	停产
	高压法	35.7	4000	4855	12.8	13.8
综合法		91.5	4000	12444	12.8	13.8
中压法	配硝酸铵	79.0	3000	8058	9.06	10.0
	配浓硝酸	18.0	4000~5000	2448~3060	14.7	15.7
高压法		128.7	3000~4000	13127~17503	10.9	11.9
双加 压法	国外	106.0	<400	1442	无	0.19
	国内	344.0	<600	8018	无	0.94
合计		854.7		63454~70203		

注：硝酸尾气中的 NO<sub>x</sub> 采用氨催化还原法处理计费，氨价格取 2500 元/吨，尾气排气量以 3400 m<sup>3</sup>/t 计。

## 9 对实施本标准的建议

(1) 对新污染源企业审批应严格按本标准的要求实施，必须着重审核把关；同时，应逐步提高企业违法排污的成本，引导企业增加污染治理设施投资，防止出现新的环境污染问题。

(2) 重视硝酸行业污染防治最佳可行技术及污染减排技术的研究，加快配套出台最佳可行技术导则及污染治理工程技术规范，为硝酸企业工艺改造与污染设施建设提供技术支持，使其突破污染治理技术瓶颈。

(3) 建议政府拨款给现有硝酸企业配备尾气在线连续监测系统，并使之与地方环保部门联网，以便在线获取排放信息。

附件 1

## 硝酸工业污染物排放控制状况调查表

(封面)

单位名称（盖章）：

法定代表人：

联系人：

电 话：

传 真：

电子邮箱：

填报日期：

表一、企业的基本情况

<p>本企业建厂时间，硝酸生产工艺(综合法、中压法、高压法和双加压法)，各工艺设计规模（万吨/年）、本企业各次扩建的情况等。</p>	
<p>本企业硝酸装置规划目标；</p>	

表二、企业大气污染物排放情况

硝酸 装置 尾气 大气 污染物	烟气量(Nm <sup>3</sup> /h)		烟囱高度 m)		生产工艺		生产规模		
	空气量		温度 (°C)	NOx (mg/m <sup>3</sup> )	N <sub>2</sub> O (mg/m <sup>3</sup> )	NO (mg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>2</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	建议标准 NOx(mg/m <sup>3</sup> )	
	氨/空比								
	处理前	最大							
		最小							
		平均							
	处理后	最大							
		最小							
		平均							
	单位产品排放量 (Kg/T, 按 100%硝酸计)								
无 组 织 排 放	排放规律		温度 (°C)	NOx (mg/m <sup>3</sup> )		NH <sub>3</sub> (mg/m <sup>3</sup> )	硝酸雾(mg/m <sup>3</sup> )		
	排放量(Nm <sup>3</sup> /h)								

注：1.有在线检测的注明监测仪型号；2.有监测表的请将监测表复印一份一并返回，含 NOx 分析方法及组成（NO、NO<sub>2</sub>、余氧含量）。

表三 水污染物排放控制情况

硝酸装置废水排放情况	废水排放总量 (t/d)					监测排放口			
	项 目	排放规律	PH	COD (mg/L)	SS (mg/L)	BOD <sub>5</sub> (mg/L)	石油类 (mg/L)	NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
	少量氨蒸发器排水								
	浓硝酸生产工艺水								
	清洗, 跑、冒、滴、漏及地坪冲洗								
	硝酸装置水回用率 (%)								
	检测标准								
	建议标准限值								

## 附件 2

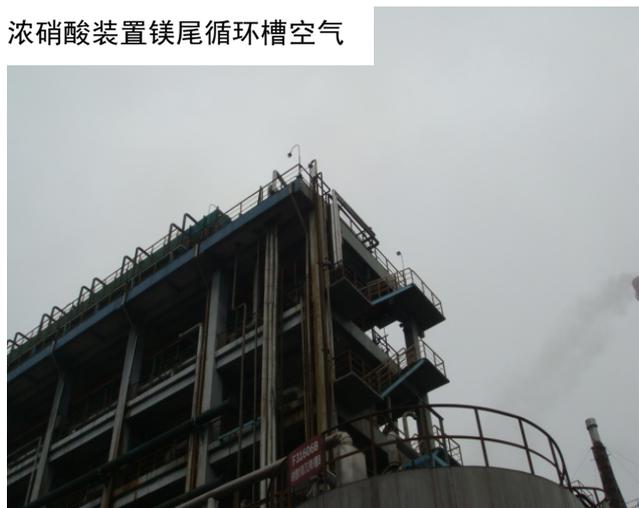
硝酸工业尾气排气



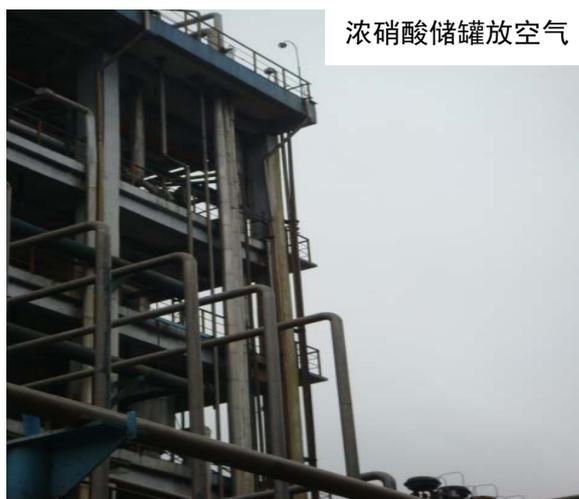
稀硝酸储罐放空



浓硝酸装置镁尾循环槽空气



浓硝酸储罐放空



浓硝酸工艺冷凝液



浓硝酸工艺酸性水回用

