

附件三：

《锑盐工业污染物排放标准》编制说明

（征求意见稿）

《锑盐工业污染物排放标准》编制组

二〇〇九年十二月

项 目 名 称：锗盐工业污染物排放标准

项目统一编号：494.14

承 担 单 位：重庆市环境科学研究院

编制组主要成员：李崇明、陈守福、郭 平、阚 平、张晓钟、封 丽、
张 韵

标准所技术管理负责人：王宗爽

标准所技术管理承办人：王 晟

标准处项目负责人：司 蔚

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.....	2
2.1	锶盐行业特点.....	2
2.2	锶盐行业在我国的发展概况.....	2
2.3	国内锶盐生产企业情况.....	2
2.4	行业在其他国家和地区发展概况.....	4
3	标准制订的必要性分析.....	6
3.1	国家及环保主管部门的相关要求.....	6
3.2	国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求.....	7
3.3	行业发展带来的主要环境问题.....	8
3.4	行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展.....	8
3.5	现行环保标准存在的主要问题.....	8
4	锶盐行业产排污情况及污染控制技术分析.....	9
4.1	锶盐行业主要生产工艺及产污分析.....	9
4.2	行业排污现状.....	12
4.3	污染防治技术分析.....	17
5	锶盐工业排放有毒有害污染物环境影响分析.....	20
5.1	硫化氢.....	20
5.2	钡（Ba）.....	21
5.3	锶（Sr）.....	21
6	标准主要技术内容.....	21
6.1	标准适用范围.....	21
6.2	标准结构框架.....	21
6.3	术语和定义.....	21
6.4	污染物项目的选择.....	22
6.5	污染物排放限值的确定及制定依据.....	23
6.6	其他污染控制指标的确定及制定依据.....	29
6.7	监测要求.....	31
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	31
7.1	主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	31
7.2	本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比.....	33
8	实施本标准的环境效益及经济技术分析.....	37
8.1	实施本标准的环境（减排）效益.....	37
8.2	实施本标准的经济技术分析.....	39
9	对实施本标准的建议.....	41

《锑盐工业污染物排放标准》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2008 年,原国家环境保护总局以《关于开展 2008 年度国家环境保护标准制修订项目工作的通知》(环办函[2008]44 号)下达了《锑盐工业污染物排放标准》编制任务,项目统一编号为 494.14。

项目承担单位为重庆市环境科学研究院,主要协作单位为中国无机盐工业协会。重庆红蝶锑业化工有限公司、重庆庆龙精细锑盐化工有限公司、南京金焰锑业有限公司提供了有关资料。

1.2 工作过程

1.2.1 调查、研究工作

在成立《锑盐工业污染物排放标准》制订工作编制组(以下简称“编制组”)的基础上,收集了国内外锑盐工业污染控制技术文献、环保法规和标准等资料,并开展了以下调查、研究工作。

(1) 为掌握锑盐工业企业生产工艺、污染物排放特点及治理技术,2008 年 4 月向河北、江苏、甘肃、青海、四川、云南、山东、重庆 8 省(市)14 家锑盐生产企业发送锑盐工业基本情况调查表,至 2009 年 4 月,收回调查表 11 份。

(2) 2008 年 7 月~8 月,根据重庆市领导对中华环保联合会《关于商请妥善解决重庆市铜梁县、大足县有关地区碳酸锑生产企业环境污染投诉的函》(中环联函[2008]093 号)的批示,配合重庆市环境保护部门在铜梁县、大足县锑盐工业展开了全面的污染调查。对 5 家企业(6 个厂)和 14 家关闭企业周边环境、渣场堆放、渗漏液处理及地下土壤、河流断面水质等进行全面调查,采样监测分析数据 2480 个,监测土壤 40 份,走访周边群众 88 户。

(3) 2008 年 10 月 15 日~27 日,参加中国化工学会无机酸碱盐专业委员会全国钡锑盐协作组在湖北省宜昌市召开的“2008 年全国钡锑盐行业技术与信息交流会”,了解全国锑盐行业相关技术与信息。

(4) 2008 年 11 月 19 日~22 日,参加中国无机盐工业协会钡锑盐分会在海南省海口市召开的“2008 年度工作会议”。编制组介绍了国家标准编制的指导思想和标准框架,与会代表讨论了锑盐工业污染物排放情况,针对标准制定中的一些问题提出意见和建议。

(5) 2009 年 5 月 19 日~20 日,中国无机盐工业协会、中国无机盐工业协会钡锑盐分会、重庆环境科学研究院在南京市溧水县召开锑盐工业污染物排放标准编制及锑盐行业发展专题研讨会。国内主要锑盐生产企业的领导、专家、技术人员参加了研讨会。编制组介绍了锑盐工业污染物排放标准起草情况,与有关人员就污染物控制指标、标准的经济技术可行性、当前锑盐行业存在的问题及应对措施进行了技术交流。

(6) 2008 年 7 月~2009 年 8 月,编制组先后现场调查了重庆市大足红蝶锑业有限公司龙水分厂、重庆市大足红蝶锑业有限公司雍溪分厂、重庆庆龙精细锑盐化工有限公司、四川省自贡张家坝锑盐化工厂、云南省祥云县平南化工厂、江苏省南京金焰锑业有限公司、河北正定县金石化工有限公司、河北辛集化工集团、甘肃民乐富源化工有限责任公司、青海金瑞矿业发展股份有限公司、山东枣庄永利化工厂和新疆乌恰县兴渝碳酸锑厂 12 家锑盐生产企业。深入了解企业的生产工艺、生产设备、产品产量、三废治理及排放情况;了解企业的技术改造落实情况;部分污染严重锑盐生产企业停产情况等。

1.2.2 标准开题论证会情况

2008 年 11 月 28 日,环保部科技司主持召开标准开题论证会,来自环境保护部环评司、环境保护部环境标准研究所、清华大学、中国无机盐工业协会、中国环境科学研究院、中国水利水电科学研究院、重庆市大足红蝶锑盐有限公司的专家和代表组成论证委员会。会议听取了编制单位对《锑盐工业污染物排放标准》的开题报告及标准文本草案的介绍,经质询、

讨论,论证委员会一致认为有针对地制定锑盐行业的污染物排放标准对节能减排、改善环境具有重要意义,本标准开题报告内容全面、标准编制的技术路线正确、编制方案可行,同意通过开题论证。同时提出以下意见和建议:明确界定本标准的适用范围;与矿山和有色冶金排放标准相衔接;深入调研生产工艺过程中污染物排放情况,确定标准控制项目。

2 行业概况

2.1 锑盐行业特点

锑盐产品是无机盐行业的主要产品,其主要产品有碳酸锑、硝酸锑等。碳酸锑由于其很强的屏蔽 X 射线的功能和独特的物理、化学性质而被广泛用于电子、军工、冶金、轻工、医药和光学等各个领域,是当今世界发展较快的无机化工材料。

锑盐行业的特点是产品的生产大多以天然矿物为原料,生产工艺流程较长,化学物料吞吐量较大且多为固体粉状物料;在生产过程中大量废气、废水、废渣给环境造成污染,使得环境治理费用较大。在发达国家,环保费用的增加大大提高了产品的生产成本,加之人工费用相对较高等原因,使得发达国家在生产大宗锑盐产品方面渐渐失去了优势。近年来,大宗锑盐产品的生产有从发达国家向第三世界国家转移的趋势,而国外锑盐则逐步转向了对新产品、新技术的开发和研究。

2.2 锑盐行业在我国的发展概况

我国从 20 世纪 50 年代开始生产锑盐,受应用的限制,发展速度较慢。六十年代初,生产能力不足 1 千吨。70 年代以后,由于碳酸锑被大量用于彩色显像管玻壳和磁性材料等行业,发展开始加快,80 年代初具规模,90 年代获得了迅猛的发展。进入 21 世纪生产规模快速扩增,逐渐向大型化、规模化、专业化、精细化、现代化方向发展。据不完全统计,生产高峰的 2005 年世界锑盐总产量为 50 万吨左右,其中我国为 30 多万吨,占世界总产量的 60%。2008 年全球生产锑盐总量约 37 万吨左右,我国生产量约 26 万吨,比 2005 年下降 26%,但仍占世界总产量的 70%。2009 年我国生产量继续以较大幅度下降,但占世界总产量的百分比将上升。

我国生产的锑盐,约 30%用于彩色显像管玻壳;20%用于磁性材料;40%出口亚、欧、美洲等国家和地区;10%用于其他行业。我国是世界上彩色电视机玻壳生产规模最大的国家,从 2003 年开始,美国、韩国、日本、德国的玻壳厂相继移至中国。因此中国已成为世界上锑盐生产、消费和出口规模最大的国家。

2.3 国内锑盐生产企业情况

2005 年前后我国锑盐生产厂约 30 多家,其中规模最大的是重庆红碛锑业集团,年生产能力约 10 万吨。河北正定县金石化工有限公司、河北辛集化工集团、中化河北公司、江苏南京金焰锑业有限公司、青海金瑞矿业发展股份有限公司生产规模也较大。

2007 年前,国内锑盐主要生产企业分布及生产能力见表 1。

2008 年,我国锑盐工业生产能力有所提高,但受世界金融风暴影响,实际产量有所下降,见表 2。

2009 年,重庆市由于部分锑盐生产企业污染治理不能达到地方排放标准被关闭,部分省小企业也相继停产。全国现有锑盐生产企业只有 10 多家,其中年生产能力超过 10 万吨的只有 1 家;年生产能力超过 5 万吨的有 2 家;年生产能力超过 1.5 万吨的有 5 家;其余厂家的生产能力均在 1 万吨以下。这些企业实际产量在 2008 年基础上进一步下降。主要企业碳酸锑生产能力见表 3。

我国锑盐工业主要分布情况见图 1,其中重庆市、河北省年生产能力大于 10 万吨;江苏省、青海省年生产能力大于 3 万吨;甘肃省、山东省年生产能力 1.5~2.0 万吨,云南省、四川省、新疆(已停产)年生产能力 0.6~1 万吨。

国内锑盐产品质量基本满足国内外用户的要求,除粉品外,还能生产干法粒状、湿法粒状、金属锑冶炼用低钡低钙粒状及特殊用户要求的产品。

表1 2007 年以前国内锑盐主要生产企业分布及生产能力表

省 市	企 业 名 称	地 址	生产能力（万吨年）
重庆市	铜梁县弘源精细锑业有限公司（安彩）	铜梁县蒲吕镇	2.0
重庆市	重庆庆龙精细锑盐化工有限公司	铜梁县华兴镇	2.0
重庆市	铜梁红蝶锑业有限公司	铜梁县安居镇	3.0
重庆市	重庆中昊集龙锑业有限公司	铜梁县土桥镇	1.5
重庆市	大足红蝶锑业有限公司龙水分厂	铜梁县龙水镇	4.0
重庆市	大足红蝶锑业有限公司雍溪分厂	铜梁县雍溪镇	2.0
河北省	河北正定县金石化工有限公司	石家庄市正定县北关	5.0
河北省	中化河北公司	石家庄市联盟路 707 号	2.0
河北省	河北辛集化工集团	河北辛集市	2.0
江苏省	南京金焰锑业有限公司	江苏省溧水县	3.5
青海省	青海金瑞矿业发展股份有限公司	青海省西宁市	3.5
甘肃省	甘肃民乐富源化工有限责任公司	民乐县六坝工业园区	2.0
四川省	自贡张家坝锑盐化工厂	四川省自贡市	1.0
云南省	云南省祥云县平南化工厂	云南省祥云县	1.0
	其他	新疆、河北、山东等地	2.5
合 计			37.0

表2 2008 年国内锑盐主要生产企业生产情况表

省 市	企 业 名 称	设计能力（万吨年）	实际产量（万吨年）
重庆市	重庆红蝶锑业化工有限公司	10	6
重庆市	重庆庆龙精细锑盐化工有限公司	2	1
河北省	河北正定县金石化工有限公司	5.5	4
河北省	中化河北公司	2	1
河北省	河北辛集化工集团	6	4
江苏省	南京金焰业有限公司	2.5	1.5
甘肃省	甘肃民乐富源化工有限责任公司	2	1.5
青海省	青海金瑞矿业发展股份有限公司	3.5	1.5
山东省	山东枣庄永利化工有限公司	1.5	1
云南省	云南省祥云县平南化工厂	1.5	1
四川省	重庆开来实业有限公司	0.6	0.5
新疆	乌恰县兴渝碳酸锑厂	0.6	0.5
	其他小企业	5	2
合 计		42.7	25.5

表3 2009 年国内锑盐主要生产企业生产情况表

序号	企 业 名 称	生产能力（万吨年）	生产工艺	备 注
1	重庆红蝶锑业化工有限公司	10	碳还原法	
2	河北辛集化工集团有限责任公司	6	碳还原法	
3	河北正定县金石化工有限公司	6	碳还原法	
4	重庆庆龙锑盐化工有限公司	2	碳还原法	
5	南京金焰锑业有限公司	3.5	碳还原法	
6	青海金瑞矿业发展股份有限公司	3	碳还原法	
7	甘肃民乐富源化工有限公司	2	碳还原法	
8	重庆开来实业有限公司	0.6	碳还原法	四川自贡张家坝锑盐化工厂
9	山东枣庄永利化工有限公司	1.5	碳还原法	
10	云南河西碳酸锑厂	1	碳还原法	云南祥云县平南化工厂
11	其余小企业	3	碳还原法	
合 计		38.6		



图1 国内锑盐主要生产企业分布图

2.4 行业在其他国家和地区发展概况

现已探明的世界天青石资源的储量至少有 2000 万吨，年开采能力约 60 万吨。锑属于稀有金属元素，锑矿是世界具有战略意义的矿产资源，被国际技术战略中心——巴黎统筹委员会（COCOM）列为战略物资，因此，各国对锑业的开发都十分重视。世界上约有 15 个国家生产锑化合物，其中中国、日本、美国、墨西哥、德国、西班牙、前苏联、英国、依次列居前八位，其他国家如加拿大、意大利等国产量较少。目前国内外厂家生产碳酸锑的方法主要有三种：碳还原法、转化法和复分解法。但采用碳还原法的厂家最为普遍(见表 4)。

上世纪 70 年代末，世界锑盐总生产能力每年约 5 万吨，进入 80 年代，随着电子通讯工业（特别是彩色电视机和磁性材料）的飞跃发展，锑盐产品的产量迅速增长，德国、墨西哥、韩国、日本和美国虽然具有较大的生产能力，但由于资源、人力、环保等因素，均开工率较低或停产。

表4 世界碳酸锑生产现状

国别	公司名称	厂址	生产能力 (万吨/年)	生产方法
德国	Solvay 钡锑公司	Bad Honningen	15	碳还原
美国	化学产品公司	Cartersville,GA	2.2	碳还原
		Reinosa,Tamp	2.2	碳还原
墨西哥	Sales y Oxidos SA de CV	Monterray,NL	1.5	复分解
	Minera La Valenciana SA de CV	Torreon,Coah	5	碳还原
	Quimica Dinamica SA de CV	Monterray,NL	0.8	
日本	Honjo Chemical Corp	Neyegaya,Osaka	1.1	天青石直接转化
		Okayama	1.1	天青石直接转化
	Sakni Chemical Lndustry Co	Osaka	1.4	复分解
韩国	Daehan Speciality Chemicals Co	Onsan	4	碳还原

(说明：此表所列厂家生产情况变化较大，仅供参考)

(1) 墨西哥

墨西哥有丰富的天青石资源，除可满足本国锑盐生产外，还向其他国家出口，墨西哥自1987年起开始生产碳酸锑，且其生产能力不断扩大，占世界总生产能力的40%左右。

美国FMC公司于1984年关闭了其在加利福尼亚生产碳酸锑和硝酸锑的工厂之后，墨西哥的“Cia Minera La Valenciana SA”(CMV)公司购买了该公司生产碳酸锑的设备，CMV公司开始在其所属的科阿韦拉州的矿山生产碳酸锑，1989年该厂碳酸锑的生产能力扩大到5万吨/年。1991年底CMV公司建在与美国毗邻的塔毛利帕斯州雷诺斯城的碳酸锑厂投产。该厂生产能力约为2.2万吨/年。

“Sales y Oxidos”公司(SYOSA)也产碳酸锑。公司86%的股份属“Kali—Chemie”公司，工厂设在蒙特列伊附近，年产碳酸锑1.5万吨。“Quimica Dinamica SA de CV”公司也在蒙特列伊市办厂生产碳酸锑和硝酸锑，年生成能力8000吨，该公司是世界上硝酸锑的最大供应厂家。

(2) 德国

该国从国外进口天青石，加工成锑化合物后又出口其它国家，在国际市场上占有一定地位。

德国闻名世界的“Kali—Chemie”公司为了增强对市场的迅速应变能力，在竞争中控制美国市场，于1985年投资2千万马克将其在德国和意大利下属工厂的碳酸锑和碳酸钡生产能力提高33%，同时将生产重点从低级别的粉末产品转移到高级别的粒状产品，以满足彩色电视机、电子产品和磁铁生产的需求。

(3) 韩国

由苏尔威(Solvay)和“三星集团”合资，在釜山建设大韩精细化学制品厂，1988年投产，总投资500亿韩元，年产碳酸锑4万吨、碳酸钡3万吨，所用天青石从西班牙、土耳其、墨西哥进口，产品一部分供“三星集团”使用，一部分外销。

(4) 美国

美国自1959年以来，一直依靠从墨西哥、伊朗、土耳其、西班牙进口天青石生产碳酸锑，主要生产厂家是FMC公司(食品机械化学公司)，1984年碳酸锑生产能力已达到2.5万吨。由于美国大量进口电视机，对碳酸锑需要量锐减，加上天青石涨价等因素，被迫于1984年关闭了它唯一设在加利福尼亚州莫德斯托的锑钡厂。而另一家锑化合物生产厂商——化学制品公司(位于佐治亚州卡特斯维尔)，虽然年生产能力1.5万吨，但由于市场因素，开工不足，年产量仅几千吨。目前美国主要从意大利、德国进口锑化合物。

(5) 日本

日本国内无锑矿资源，主要从西班牙、土耳其和伊朗进口天青石，从德国和中国进口锑化合物。

日本碳酸锑主要由界化学、本城化学两公司生产。1981年界化学生产能力即达到2.2万吨，本城化学生产能力1.0~1.2万吨。1985年以后，随着市场的变化，两公司致力于将生产线向东南亚国家转移。本土碳酸锑产量逐年减少，界化学仅生产少量高纯碳酸锑。

(6) 西班牙

1981年，西班牙布鲁诺公司(Bruno SA)的碳酸锑厂投产，年产碳酸锑1653~2205吨。此外Promociones Industriales de Sur公司利用本地丰富的天青石资源在Motril Grande兴建了一座锑化合物工厂。

由于受到成本、环保、资源等诸多因素的影响，特别是受全球CRT行业急剧下滑，对碳酸锑需求持续减少的影响，从2005年下半年开始，国际碳酸锑的生产格局发生了巨大变化，多数国家的碳酸锑工厂纷纷转产、停产。目前，仅有墨西哥、德国和西班牙等少数几个国家的工厂还在生产。多数关掉的工厂今后将不再生产碳酸锑，个别企业转为向外购买碳酸锑进行无污染、高附加值的精细化产品的加工。

国外高附加值精细锑盐产品，特别是高纯产品质量比我国的产品质量高，而且还能生产出超高纯锑盐产品，已基本垄断国际市场。

值得指出的是，世界碳酸锑总产量一半以上由中国生产，而另一半几乎全由本部设在比利时的苏尔威公司(Solvay)生产，“苏尔威”是世界上最大的化工生产集团之一。墨西哥、德国、韩国的锑厂几乎全由该公司控股，欧洲的部分天青石矿山也有该公司的股份。因此，目前世界碳酸锑生产基本由中国和“苏尔威”公司控制。

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

3.1.1 《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》中有关本行业的要求

加强水污染防治：加大“三河三湖”等重点流域和区域水污染防治力度。科学划定饮用水源保护区，强化对主要河流和湖泊排污的管制，坚决取缔饮用水源地的直接排污口，严禁向江河湖海排放超标污水。加强城市污水处理设施建设，全面开征污水处理费，到 2010 年城市污水处理率不低于 70%。

加强大气污染防治：加大重点城市大气污染防治力度。加快现有燃煤电厂脱硫设施建设，新建燃煤电厂必须根据排放标准安装脱硫装置，推进钢铁、有色、化工、建材等行业二氧化硫综合治理。在大中城市及其近郊，严格控制新(扩)建除热电联产外的燃煤电厂，禁止新(扩)建钢铁、冶炼等高耗能企业。加大城市烟尘、粉尘、细颗粒物和汽车尾气治理力度。

经济社会发展的主要指标：单位国内生产总值能源消耗降低 20%(约束性指标)；单位工业增加值用水量降低 30%(约束性指标)；工业固体废物综合利用率 2005 年 55.8%，2010 年 60%，年均增长 4.2%(预期性指标)；主要污染物排放总量减少 10%(约束性指标)；

建设资源节约型、环境友好型社会：强化促进节约的政策措施，加快循环经济立法。实行单位能耗目标责任和考核制度。完善重点行业能耗和水耗准入标准、主要用能产品和建筑物能效标准、重点行业节能设计规范和取水定额标准。严格执行设计、施工、生产等技术标准和材料消耗核算制度。实行强制淘汰高耗能高耗水落后工艺、技术和设备的制度。推行强制性能效标识制度和节能产品认证制度。加强电力需求侧管理、政府节能采购、合同能源管理。实行有利于资源节约、综合利用和石油替代产品开发的财税、价格、投资政策。增强全社会的资源忧患意识和节约意识

推进工业结构优化升级：发展新材料产业，围绕信息、生物、航空航天、重大装备、新能源等产业发展的需求，重点发展特种功能材料、高性能结构材料、纳米材料、复合材料、环保节能材料等产业群，建立和完善新材料创新体系。

调整化学工业布局：淘汰高污染化工企业。

3.1.2 《国家环境保护“十一五”规划》中有关本行业的要求

《规划》要求围绕实现主要污染物排放控制目标，把污染防治作为重中之重，把保障城乡人民饮水安全作为首要任务，全面推进、重点突破，切实解决危害人民群众健康和影响经济社会可持续发展的突出环境问题。

(1) 削减化学需氧量排放量，改善水环境质量。以实现化学需氧量减排 10%为突破口，优先保护饮用水水源地，加快治理重点流域污染，全面推进水污染防治和水资源保护工作。

①确保实现化学需氧量减排目标。加强工业废水治理。严格执行水污染物排放标准和总量控制制度，加快推行排污许可证制度。重点抓好占工业化学需氧量排放量 65%的国控重点企业的废水达标排放和总量削减。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。进一步强化工业节水工作，制定高耗水行业废水排放限额标准，提高工业用水重复利用率。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。在钢铁、电力、化工、煤炭等重点行业推广废水循环利用，努力实现废水少排放或零排放。严格按照有关标准监测排入城镇排水系统的工业废水水质和水量，保证污水处理厂安全运行。

②全力保障饮用水水源安全。取缔饮用水水源一级保护区内的直接排污口。完成地表水饮用水水源保护区划定和调整工作，确定保护区等级和界限，设立警示标志，关闭二级保护区内的直接排污口。开展饮用水水源地环境状况普查，编制饮水安全保障规划和管理办法及饮用水水源地环境保护规划。加强饮用水水源保护区水土保持、水源涵养，控制面源污染。严格限制在饮用水水源保护区上游建设水污染严重的化工、造纸、印染等类企业。开展地下水污染状况调查，编制地下饮用水水源地保护规划，防治地下水污染。重视对水体中持久性有机污染物的研究和防范。

③推进重点流域水污染防治。以沿江沿河的化工企业为重点，全面排查排放有毒有害物质的工业污染源，并建立水质监测定期报告制度，督促其完善治污设施和事故防范措施，杜绝污染隐患。

(2) 削减二氧化硫排放量，防治大气污染

以火电厂建设脱硫设施为重点，确保完成二氧化硫排放量减少 10% 的目标，遏制酸雨发展。以 113 个环保重点城市和城市群地区的大气污染综合防治为重点，努力改善城市 and 区域空气环境质量。

113 个环保重点城市中与本标准有关城市有：重庆、石家庄、南京等大城市。

①确保实现二氧化硫减排目标。实施燃煤电厂脱硫工程。实施酸雨和二氧化硫污染防治规划，重点控制高架源的二氧化硫和氮氧化物排放。

②综合改善城市空气环境质量。以颗粒物特别是可吸入颗粒物作为城市大气污染防治的重点，加快城区工业污染源调整搬迁，集中整治低矮排放污染源，重视解决油烟污染。加强建筑施工及道路运输环境管理，有效抑制扬尘。提高城市清洁能源比例和能源利用效率，大力开展节能活动。因地制宜地发展以热定电的热电联产和集中供热。在城区内划定高污染燃料禁燃区。

③加强工业废气污染防治。以占工业二氧化硫排放量 65% 以上的国控重点污染源为重点，严格执行大气污染物排放标准和总量控制制度，加快推行排污许可证制度。促使工业废气污染源全面、稳定达标排放，实现增产不增污。工业炉窑要使用清洁燃烧技术，以细颗粒物为重点，严格控制烟（粉）尘和二氧化硫的排放。开展新一轮的除尘改造，推广使用高效的布袋除尘设施。继续抓好煤炭、钢铁、有色、石油化工和建材等行业的废气污染源控制，对重点工业废气污染源实行自动监控。大力推进煤炭洗选工程建设，推广煤炭清洁燃烧技术。继续开展氮氧化物控制研究，加快氮氧化物控制技术开发与示范，将氮氧化物纳入污染源监测和统计范围，为实施总量控制创造条件。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

工业和信息化部在“关于在当前形势下进一步做好产业政策工作的通知（工信部产业[2009]64 号）”要求：大力推进企业技术改造。抓住当前原材料和设备价格下跌的机会，把推进企业技术改造作为促进工业平稳较快增长的重要抓手。引导企业把技术改造同结构调整、产业升级和兼并重组结合起来，围绕增加品种、改进质量、节能降耗、保护环境、提高效益，鼓励企业广泛应用新技术、新工艺、新材料、新设备。充分利用国家技术改造贴息政策，根据产业政策要求明确支持重点，加强组织管理，提高资金使用效益，增强工业发展后劲。

2009 年 7 月 22 日，工业和信息化部、环境保护部在《关于认真开展 2009 年整治违法排污企业保障群众健康环保专项行动的通知》（工信部联节[2009]363 号）中要求：

切实发挥在淘汰落后产能工作中的职能作用。坚决遏制高耗能、高排放行业低水平重复建设。结合实施重点产业调整和振兴规划，采取综合措施，淘汰一批行业产能过剩、技术落后、污染环境的生产能力，优化产业结构，增强可持续发展能力。要按照规划、产业政策、准入标准严格审查项目，加强对重点项目前期工作条件、实施进度和效果的监管。

加强对“两高一资”行业重污染企业监督检查。重点查处不符合产业政策、准入条件、未经审批擅自开工或建成投产的企业；拒不执行国家产业政策，使用国家明令淘汰的落后工艺、设备的企业。严厉打击已被取缔关闭后死灰复燃的企业。

加快推行清洁生产，切实加强工业“三废”污染防治。一是对污染物排放超过国家和地方排放标准，或者污染物排放总量超过地方人民政府核定的排放总量控制指标的污染严重企业、使用有毒有害原料进行生产或者在生产中排放有毒有害物质的企业和没有完成节能减排任务的企业，实施强制性清洁生产审核。二是加大对工业企业违法排污行为的整治力度，加大产业结构调整力度，加快实施清洁生产技术改造。三是对工业园区（开发区）要进一步加强监管，加大清洁生产的推行力度，开展清洁生产审核，积极实施清洁生产方案，减少污染物排放。

碳酸锶行业准入条件按照“优化布局、控制总量、节约资源、降低能耗、保护环境、技术进步、持续发展”原则制定。在生产企业布局，工艺与装备，环境保护和资源节约综合利用，安全、消防和工业卫生，经济技术指标，监督与管理六方面提出了具体要求。待工业和信息化部公布后实施。

碳酸锶行业准入条件明确规定：现有碳酸锶生产线没有达到国家颁布的各项标准的，必须在本准入条件实施之日起，按照当地环保部门所规定的期限内，完成环保设施改造，取得

有关许可后方可继续生产。准入条件实施前,连续三年达不到当地环保部门要求的碳酸锶生产装置,污染比较严重,群众反映强烈的落后企业,予以强制淘汰。

3.3 行业发展带来的主要环境问题

锶盐行业中环境问题最严重的是碳酸锶生产,其他锶盐往往是以碳酸锶为母体进行深加工,其污染程度比较小、易处理、三废排放量小。

我国锶盐行业在国内众多工业行业中是较小行业。生产高峰时(2005年)年产碳酸锶30多万吨。根据锶盐企业废气、废水实际监测结果估算行业SO₂、化学需氧量年排放量如下:

SO₂排放量为132~2150kg/h,取最大排放量2150kg/h计算(按每天24h,一年300天计),以年产碳酸锶30万吨计,SO₂年排放量为7.74万吨。与全国工业SO₂排放量2168万吨(2005年)相比,碳酸锶行业SO₂年排放量占全国工业SO₂排放量的0.357%。

化学需氧量浓度为17.8~375mg/L,按最大浓度375mg/L,平均吨产品排水现状2.6m³/t-SrCO₃,年产碳酸锶30万吨计算,碳酸锶行业化学需氧量年排放量为292.5吨,占全国工业化学需氧量排放量555万吨(2005年)的0.05%。

由此可见,锶盐行业化学需氧量、SO₂年排放量占全国工业化学需氧量、SO₂年排放量的比例较小。

但是近十年来,我国锶盐行业由于盲目重复建设,付出了不少资源和环境的代价,行业发展与资源、环境的矛盾日趋尖锐。碳酸锶生产过程中污染较重,能源消耗高,先进企业综合煤耗在1.3t/t碳酸锶以下,一般企业1.5t/t碳酸锶,小型企业煤耗高达3.5t/t碳酸锶。部分企业,特别是小型企业在“三废”治理方面重视程度不够,基本无投入或投入较少,严重破坏企业周边环境,与群众时有冲突。重庆、山东、河北、青海等省市碳酸锶生产厂所在地区均出现过因硫化氢污染厂区周边环境,引起居民投诉的事件,其中以重庆铜梁县红蝶锶业有限公司环境污染事故最为突出。

3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

近几年来,许多企业投入大量资金,积极采用新技术、新工艺、新设备,改造碳酸锶生产线存在的三废污染问题,取得了非常好的成果。部分企业已完全达到或超过现行国家排放标准。

工艺废水基本情况及处理方法:工业碳酸锶生产中产生的废水主要来自于工艺水、雨水、固体废物渗出水、冲洗水、窑气净化用水等。由于进行了技术改造,现在工艺水实现了闭路循环,每天只需少量补给水。雨季时,采取清污分流技术,可以减少由于大量雨水进入循环水池,导致部分工艺水外溢及渗入地下,对周边水系及地下水产生的污染。气水分离器中的水、气柜中的冷凝水、冲地水及硫磺装置中冷凝水中均含有一定量的硫化物,可直接排至循环水池,作为工艺用水。石灰窑窑气净化系统排放的含油废水有的企业进行处理,回收废油。

废气基本情况及处理方法:在焙烧转窑会产生二氧化硫和氮氧化物,且处理难度特别大,目前比较成熟的方法是双钠法处理工艺,但产生大量的脱硫石膏,处理成本比较高。在合成工序生产过程中会产生大量的H₂S,大部分企业回收工业硫磺或食品级硫磺,硫磺回收技术主要采用一燃二催三捕工艺,部分企业为提高硫磺的收率,增加了一级催化,硫磺回收率90%~95%,也有采用其它硫磺回收工艺,硫磺回收率在70%~90%之间。回收硫磺后的尾气含有一定量的H₂S和SO₂,为达到排放要求,少数企业采用水煤气焚烧,碳酸钠吸收生成副产物亚硫酸钠,实现完全达标排放。部分企业用H₂S生产硫脲、硫化化钠等产品。

利用碳化尾气中的H₂S生产硫磺、硫脲、硫化化钠、硫代硫酸钠等产品,生产工艺简单,产品质量稳定,成本低,具有一定的经济效益,同时消除了H₂S气体对环境的污染,社会效益显著。

对于除钡工序、沉清脱硫工序、脱水工序、工艺水循环处理等工序的无组织排放点,产生的少量硫化氢,采用送往焙烧转窑作为配入空气,使少量的硫化氢燃烧,然后与二氧化硫装置合并处理。也有企业采用碱吸收法。

3.5 现行环保标准存在的主要问题

目前,我国锶盐工业污染物排放分别执行《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《大

气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)、《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)、《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-1993)中相应的限值。

随着我国锶盐工业的发展,现行排放标准限值已不能有效控制锶盐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工作的需要。为促进锶盐工业技术改造,优化产业结构,加强污染综合治理,提高资源利用率,降低能源消耗,进行高附加值产品的深度加工,发展循环经济,有必要制定国家《锶盐工业污染物排放标准》。

4 锶盐行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 锶盐行业主要生产工艺及产污分析

4.1.1 锶盐行业的主要生产工艺

工业碳酸锶是锶盐系列产品中最大的品种,是其他锶盐产品的母体原料,约占锶盐系列产品的 90%,其他产品还有硝酸锶、硫酸锶、氯化锶、氧化锶、氢氧化锶、硫化锶等。

碳酸锶生产主要有以下方法:

复分解法:根据碳酸锶溶度积比硫酸锶小的原理,用碳化剂将硫酸锶转化为碳酸锶从溶液中析出。常用的碳化剂有纯碱、碳铵等。

碳还原法:在高温下,用碳将硫酸锶还原成硫化锶,再用碳化剂将其碳化成碳酸锶。一般采用碳酸钠、碳铵或二氧化碳作碳化剂。

菱锶矿热解法:利用碳酸锶热稳定性差的原理,用煅烧的方法将菱锶矿中的粗碳酸锶分解成氧化锶,再将氧化锶浸取得到氢氧化锶溶液,分离 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 杂质,再经碳铵或二氧化碳碳化,制得碳酸锶成品。

盐卤综合利用法:将提溴后的含锶盐卤用中和、蒸发浓缩、冷却,除去氯化钠、钙等杂质,碳化生成碳酸锶。

在上述几种方法中,复分解法因反应速度慢、生产流程长、产量低、废水中的钠盐或铵盐难于处理,基本无企业再采用。菱锶矿热解法和盐卤综合利用法因缺乏原料,应用很受局限。碳还原法对矿石的品级适应广泛,所用原料少、流程短,近年来,通过工艺设备改进后,实现了大规模、机械化、流水线作业。目前碳还原法是世界各国生产碳酸锶的主要方法,我国现有企业均采用碳还原法。本标准编制以碳还原法作为研究基础。

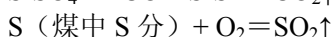
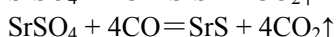
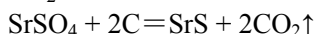
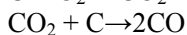
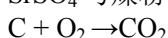
碳还原法生产碳酸锶主要工艺及化学反应如下:

(1) 焙烧

将天青石和煤分别粉碎、过筛后,按矿煤比 100: 25~30 的比例,用电子皮带秤配料后,进入回转窑,在 1000~1200℃ 的条件下进行焙烧还原,生成硫化锶。

热源由窑头燃煤粉系统供给,由喷煤装置将煤粉送入回转窑进行燃烧。

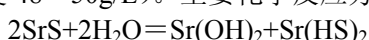
SrSO_4 与煤粉反应生成 SrS 的转化率约为 85%,生产中的主要化学反应方程式为:



窑尾高温烟气由二级重力惯性沉降室、水膜除尘器等设备净化后排空,另设空气热管换热器,将烟气冷却,热空气由风机送入燃煤系统参加燃烧。

(2) 浸取

回转窑出来的熟料主要成分为硫化锶,在浸取槽内,用热水浸取,钙、镁、铁等杂质在水中生成氢氧化物沉淀而除去。可溶性硫化锶溶于水,并发生水解反应,得到浸取黄水(SrS 浓度 48~50g/L)。主要化学反应方程式为:

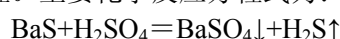


浸取得到黄水由泵送至料液沉降罐沉降,清液送至脱钡罐内。未反应的矿石及煤的固体杂质沉降后,由沉降罐底部排除。

(3) 除钡净化

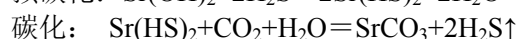
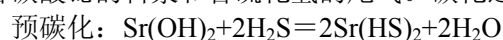
沉降罐沉降后的清液送至脱钡罐内,加入适量硫酸除去黄水中的钡离子,同时有硫化氢

生成。除钡后的黄水经充分沉降后，上部清液由入塔泵送至碳化工序，底部污泥送入沉降池处理。主要化学反应方程式为：



(4) 碳化

由石灰窑或 CO_2 液体贮罐来的 CO_2 经过加热、减压后进入碳化塔，控制碳化过程，得到含碳酸锶的料浆和含硫化氢的尾气。碳化过程的化学反应方程式如下：

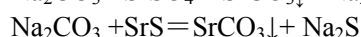
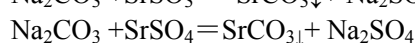
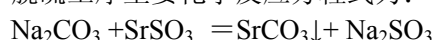


(5) 脱硫、脱水、烘干及包装

碳化得到的料浆压入脱硫计量罐中，在脱硫计量罐进行脱硫操作，即采用纯碱+蒸汽加热沸腾反应方法，将 SrCO_3 溶液中残存的硫化锶等析出，然后将脱硫完毕的料浆放至脱水机内进行固液分离，固体经烘干，成为产品，或经造粒设备制成粒状产品。

滤液经沉降池沉降后，泵至沉降器内，上部清液去浸取，底泥去脱硫桶。

脱硫工序主要化学反应方程式为：

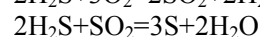
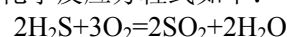


(6) H_2S 回收

碳化工段产生的含有高浓度硫化氢的气体，是剧毒性物质，同时也是生产硫磺、硫酸等化工原料的宝贵资源。目前国内外多数企业采用克劳斯炉将硫化氢转化为硫磺，再用碱吸收转化为海波（硫代硫酸钠），最后将尾气通过焚烧炉焚烧，使硫化氢气体降低到安全值。硫化氢回收既是降低硫化氢污染的方法，也是现代锶盐企业一道重要的生产工序，硫磺既是锶盐工业的副产物，也是锶盐工业重要的获利产品。

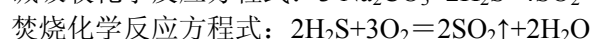
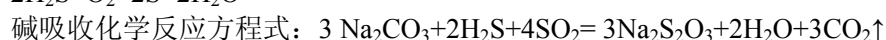
克劳斯反应有传统克劳斯法和多种改良克劳斯。其中，直接氧化法则是目前用得较多的改良方法。

①传统克劳斯法。将 $1/3$ 的 H_2S 气体燃烧生成 SO_2 ，然后在 $2\sim 3$ 个催化床中进行反应。主要化学反应方程式如下：



传统克劳斯法转化过程的操作一是要保持 $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ （摩尔比）=2:1，如果大于这个比值，废气中剩余的硫化氢的量就会大，反之二氧化硫的量就会大；二是要控制适当的温度，以防系统中有液相凝结；三是要安装除雾器，脱出气流中的硫蒸汽，提高硫的回收率。目前，保持 $\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2$ （摩尔比）=2:1 还主要靠操作人员掌握，因此尾气中硫化氢和二氧化硫含量的波动很大。

②直接氧化（选择氧化法）。在催化剂作用下，用空气中的氧把硫化氢直接氧化成硫磺。如： $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

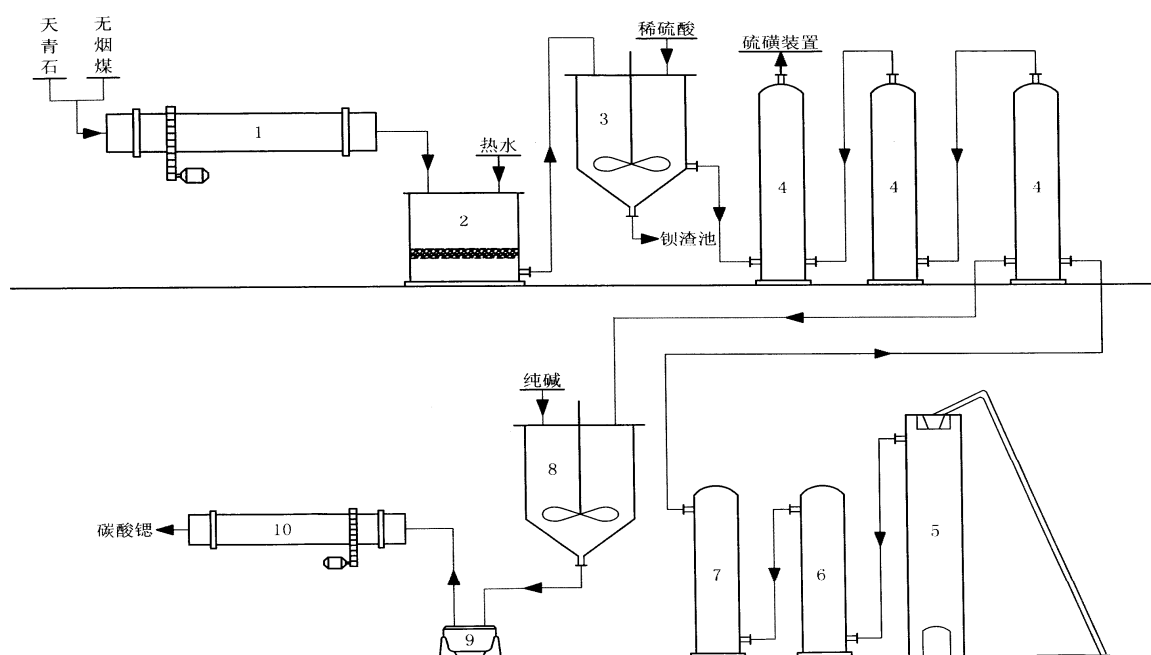


碳还原法生产碳酸锶工艺流程见图 2。

4.1.2 大气污染物的产污环节和处理措施

焙烧工序：焙烧工序是碳还原工艺主要产污环节之一，主要污染物是烟气中的颗粒物和二氧化硫。治理方法是将窑尾高温烟气通过一级或二级重力惯性沉降室，再经过石灰液水膜脱硫除尘器净化后排空。现有部分企业通常仅用清水淋洗，这是造成焙烧炉烟气二氧化硫严重超标的主要原因。

碳化尾气处理系统：碳化尾气中的硫化氢大部分经克劳斯炉转化为硫磺，剩余废气中硫化氢和二氧化硫的浓度还相当高，若将其直接排放，必会给环境安全造成威胁，因此完整的克劳斯系统在克劳斯炉后配置了硫化氢尾气焚烧炉。尾气中剩余的硫化氢在焚烧炉焚烧，全部转化为二氧化硫，将环境安全威胁降到最低。部分现有锶盐企业未在克劳斯系统中设置焚烧炉，而是将含硫化氢和二氧化硫浓度相当高的废气直接排放，这是锶盐工业最危险的大气污染源。



1 焙烧转窑 2 静态浸取桶 3 除钡桶 4 碳化塔 5 石灰窑 6 洗涤塔 7 干燥塔
8 脱硫沉清桶 9 离心机 10 烘干转窑

图2 碳还原法生产碳酸铈工艺流程图

无组织排放大气污染物：铈盐工业无组织排放的大气污染物主要有硫化氢和颗粒物。除钡、碳酸铈料浆脱硫、脱水等工艺环节有硫化氢气体泄漏，通常采用集气罩收集，送入碱吸收装置处理。但由于收集不完全、管理或设备等方面的原因，有部分硫化氢无组织排放。原料堆放及破碎工序是颗粒物无组织排放污染源，一般采取湿式作业，减少颗粒物污染。

4.1.3 水污染物产生环节和处理措施

水膜除尘废水：铈盐企业的水膜除尘废水含有大量悬浮物、亚硫酸盐、硫酸盐等。现有企业采用沉淀、捞渣处理后循环使用，不外排。

工艺废水：碳酸铈料浆经脱硫、脱水后的滤液是铈盐生产主要的工艺废水。工艺废水含硫化物、铈、钡等，目前碳酸铈生产流程中，将工艺废水重复用作灰料浸取水，实现了闭路循环。对非正常情况下不能循环的废水，设有事故储水池临时储存。

固体废物渗滤液：铈盐固体废物堆放过程中经雨水淋浸，产生渗滤液。这部分渗滤液化学需氧量、硫化物、铈及钡等污染物浓度很高，处理难度很大。管理涣散的企业，工艺废渣往往随意倾倒，无固定的堆放场，造成固体废物渗滤液直接排入环境，危害农田、地表水，甚至地下水，是铈盐工业主要的水污染源。按照国家固体废物管理规定，建立有防渗处理的固体废物堆放场或处置场，并设渗滤液收集设施，将收集到的渗滤液送回工厂作浸取液或处理后达标排放，这是处理渗滤液较好的方法。

辅助生产工段废水：铈盐企业排放的废水主要是辅助生产工段废水，包括石灰窑洗涤水、锅炉软化废水、化验室废水、车间地面冲洗水、汽车冲洗废水等。废水中主要污染物为硫化物、悬浮物、铈、钡和化学需氧量、石油类等。

4.1.4 固体废物产生环节和处理措施

铈盐工业固体废物主要来源于浸取工段产生的废渣。这些废渣废弃占用大量土地，其渗滤液污染物浓度高，处理处置难度大，对地表水、地下水、土壤均可能产生污染。近年来，常将铈盐工艺废渣作水泥辅助原料和铺路材料，但目前还没形成固定的综合利用途径，不能做到全部消化，只能设置固定的处置场堆放。

碳酸铈生产“三废”排放位置示意图见图3。

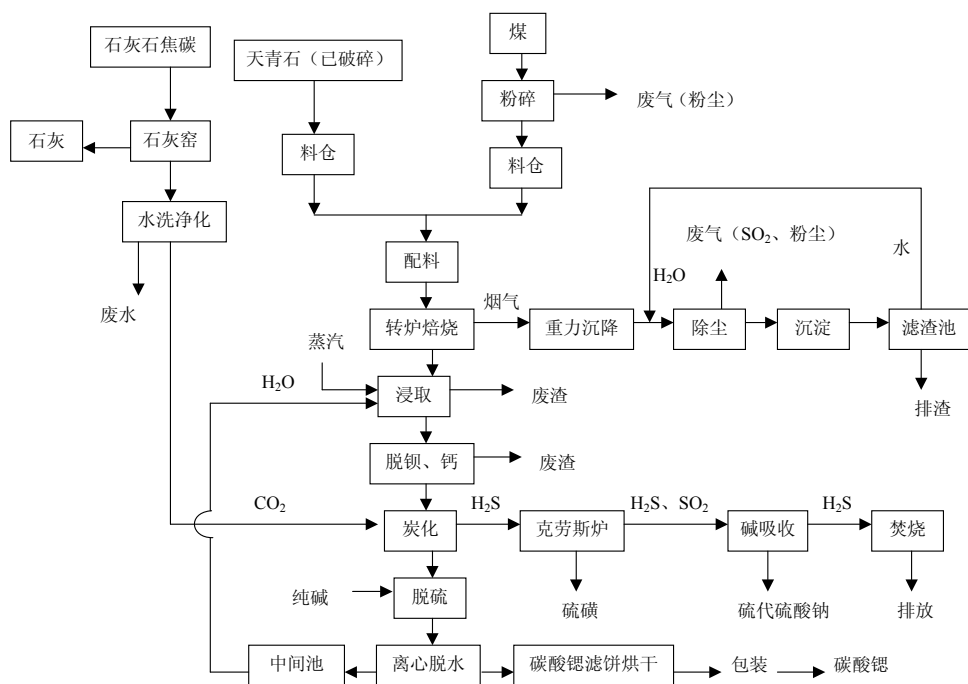


图3 碳还原法生产碳酸铈“三废”排放位置示意图

4.2 行业排污现状

编制组对全国铈盐企业排污现状及其环境影响进行了全面调查，重庆市环境监测中心对重庆地区的重庆大足红蝶铈业有限公司（龙水分厂）、重庆大足红蝶铈业有限公司（雍溪分厂）、重庆庆龙精细铈盐化工有限公司的水、气、渣污染物排放情况以及周边环境空气质量和地表水水质进行了全面监测。现将重庆地区3家企业的监测结果和现场调查河北辛集化工集团、河北正定县金石化工有限公司、甘肃民乐富源化工有限责任公司、云南省祥云县平南化工厂、南京金焰铈业有限公司、青海金瑞矿业发展股份有限公司、四川省自贡张家坝铈盐化工厂等铈盐企业废气及废水排放情况汇总于下。

4.2.1 大气污染物排放现状

现有企业焙烧炉和硫化氢回收系统的废气排放形式分为两种情况：一是焙烧炉烟气与硫化氢回收系统的废气分别排放；二是前两者合并排放。监测结果及评价见表5。

(1) 焙烧炉烟气和碳化尾气硫化氢转化系统废气

① 烟气颗粒物（烟尘）排放浓度及排放速率

烟尘主要来源于焙烧炉。焙烧炉烟气和硫化氢转化系统废气分别排放时，烟尘排放浓度为 $297\sim1180\text{mg/m}^3$ ，排放速率为 $3.33\sim12\text{kg/h}$ ；合并排放时烟尘排放浓度为 $232\sim1200\text{mg/m}^3$ ，排放速率为 $10.8\sim65.1\text{kg/h}$ 。由于硫化氢回收系统尾气排放量较焙烧炉烟气排放量小得多，因此，两者分别排放和合并排放时烟尘浓度变化不大。

监测和调查结果表明：企业的烟尘排放浓度以《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB9078-1996）中其他炉窑新污染源二类标准（允许值 $\leq 200\text{mg/m}^3$ ）评价，超标率100%，超标0.2~5倍；烟尘排放量（排放速率）为 $3.34\sim65.1\text{kg/h}$ 。

② 二氧化硫排放浓度及排放速率

铈盐工业二氧化硫的来源于两部分，一是焙烧炉中煤燃烧时，煤中的硫燃烧生成；二是硫化氢转化系统中由硫化氢转化生成。

监测和调查结果表明，两种排放形式的排放情况分别为：焙烧炉烟气中的二氧化硫排放浓度为 $1110\sim2600\text{mg/m}^3$ ，以《工业炉窑大气污染物排放标准》评价，超标率100%；排放速率为 $10.9\sim139\text{kg/h}$ 。硫化氢转化系统废气中二氧化硫排放浓度为 $3120\sim5000\text{mg/m}^3$ ，以《大气污染物综合排放标准》评价，100%超标；排放速率为 $12.8\sim44.7\text{kg/h}$ 。焙烧炉烟气与硫化氢转化系统废气合并排放时，二氧化硫排放浓度达到 $5610\sim11400\text{mg/m}^3$ ，排放速率达 $132\sim2150\text{kg/h}$ 。

表5 锑盐行业废气监测、调查结果分析汇总表

排放形式	污染源	项目	监测及调查值	限值	限值来源	超标率 %	超标倍数	烟囱高度, m
分别排放	焙烧炉烟气	烟尘浓度	297~1180mg/m ³	≤200	《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)表 2 其他炉窑二级标准	100	0.5~4.9	40~80
		烟尘排放量	3.33~12kg/h	—	—	—	—	
		SO ₂ 浓度	1110~2600mg/m ³	≤850	《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)表 4 “燃煤（油）炉窑”二级标准（1997 年 1 月 1 日后）	100	0.3~2.1	
		SO ₂ 排放量	10.9~139kg/h	—	—	—	—	
	H ₂ S 转化系统尾气	H ₂ S 浓度	562~572mg/m ³	—	—	—	—	
		H ₂ S 排放量	5.89~7.90kg/h	≤9.3	《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93)	0	0	
		SO ₂ 浓度	3120~5000mg/m ³	≤960	《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 表 2	100	2.2~2.3	
		SO ₂ 排放量	12.8~44.7 kg/h	≤110	《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 表 2	0	0	
合并排放	焙烧炉烟气合并硫化氢转化尾气	烟尘浓度	232~1200 mg/m ³	≤200	《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)其他炉窑二类标准, 表 2	100	0.2~5	
		烟尘排放量	10.8~65.1 kg/h	—	—	—	—	
		SO ₂ 浓度	5610~11400 mg/m ³	≤850	《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)表 4 “燃煤（油）炉窑”二级标准（1997 年 1 月 1 日后）	100	5.6~12.4	
		SO ₂ 排放量	132~2150kg/h	—	—	—	—	
		H ₂ S 浓度	165~173mg/m ³	—	—	—	—	
		H ₂ S 排放量	6.8~47.8kg/h	≤5.2	《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93)	100	0.3~8.2	

注：

①表中所列数据是重庆地区 3 家企业的监测结果和河北辛集化工集团、河北正定县金石化工有限公司、甘肃民乐富源化工有限责任公司、云南省祥云县平南化工厂、南京金焰锑业有限公司、青海金瑞矿业发展股份有限公司、四川省自贡张家坝锑盐化工厂等锑盐企业废气排放情况现场调查结果的汇总数据。

②H₂S 排放量限值是依据《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93)按烟囱高度 60m、80m 推算。

③重庆地区监测数据以 2008 年来历年监测结果汇总。部分早期监测数据与全国其他企业调查结果接近。

④鉴于污染源排放情况变化较大，超标率、超标倍数只能说明某一时间段的现状。

从表 5 可见焙烧炉烟气和硫化氢转化系统废气分别排放与合并排放烟尘排放浓度变化不大。

③硫化氢排放浓度及排放速率

硫化氢主要来自于硫化氢转化炉处理后的残余废气。硫化氢转化系统尾气单独（以 80 米烟囱）排放时，硫化氢浓度为 562~572mg/m³，排放速率为 5.89~7.90 kg/h；硫化氢转化炉尾气合并焙烧炉烟气经 60m 焙烧炉烟筒排放时，硫化氢排放浓度为 165~173mg/m³，排放速率为 6.8~47.8kg/h。

(2) 无组织排放

为调查锑盐企业周边环境现状，重庆环境监测中心在 2008 年采用空气自动监测车对雍溪厂、龙水厂和铜梁庆龙公司厂界外 10~20 米范围内空气中二氧化硫、硫化氢和总悬浮颗粒物（TSP）进行连续监测，结果见表 6。

结果表明，几家企业无组织排放硫化氢超标率达到 23.9%，最大超标倍数达 44 倍；二氧化硫、TSP 不超标。

表6 无组织排放大气污染物监测结果分析汇总表

监测项目	测值范围	限值	限值来源	样本数	超标率%	超标倍数
H ₂ S	0.011~2.713mg/m ³	≤0.06	GB14554-93	213	23.9	0~44
SO ₂	0.029~0.094mg/m ³	≤0.40	GB16297-1996	164	0	0
TSP	0.036~0.303*	≤1.0	GB16297-1996	16	0	0

注：*为日均值。

为进一步强化碳酸锑行业管理，在国家尚无锑盐工业污染物排放标准的情况下，2007年4月12日，重庆市颁布了地方污染物排放强制性标准—《重庆市锑盐工业污染物排放标准》（DB50/247-2007）。

2008年7月开始对重庆市对锑盐工业企业进行全面整改，大足红蝶龙水工厂、大足红蝶雍溪工厂和铜梁庆龙精细锑盐公司三厂完成整改并通过验收，其余企业均停产。现将三厂废气和无组织排放验收监测汇总，结果见表7、表8

表7 重庆锑盐行业技术整改后转窑及克劳斯尾气混合废气排放监测结果表

项目	烟气		烟尘	硫化氢	二氧化硫		备注
	烟气流量 (标.干)	单位产品排 气量(标.干)	排放浓度 (标.干)	排放浓度 (标.干)	排放浓度 (标.干)	单位产品排 气量(标.干)	
	m ³ /h	m ³ /t	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	m ³ /t	
大足红蝶龙水工厂	10600~13200	3440~4800	19.8~31.4	0.025~0.238	634~707	3440~4862	监测时间： 2009.3.23~29
大足红蝶雍溪工厂	5990~10300	2576~4527	7.56~13.8	0.11~0.577	118~265	4152~4527	监测时间： 2009.3.23~29
庆龙精细锑盐公司	13000~16200	6000~7337	129~148	未检出	2.32~9.97	5888~7337	监测时间： 2008.12.24~30
标准限值	—	8000	100	8000	850	8000	2012.6.30前
	—	6000	50	6000	400	6000	2012.7.1起

表8 重庆锑盐行业技术整改后无组织排放监测结果表

单位：mg/m³

项目		颗粒物	二氧化硫	硫化氢	备注
大足红蝶龙水工厂	监测值	0.495~0.938	0.011~0.87	0.0017~0.015	二氧化硫为例行监测数据
	超标率%	99	25	——	
	最大超标倍数	0.87	0.74	——	
大足红蝶雍溪工厂	监测值	0.118~0.517	0.052~0.219	0.0016~0.0048	同上
	超标率%	0.1	——	——	
	最大超标倍数	0.03	——	——	
庆龙精细锑盐公司	监测值	0.249~0.589	0.057~0.123	0.0163~0.0867	同上
	超标率%	0.1	——	5.7	
	最大超标倍数	0.18	——	1.89	
标准限值		0.50	0.3	0.03	

4.2.2 废水排放现状

锑盐工业的废水来源分为两类，一类是工厂直接排放的废水，另一类是固体废物的渗滤液。

工艺废水实现闭路循环后，锑盐工业企业废水排放量大大减少，排放废水主要为辅助工段如化验室、保洁等废水。废水排放基本为间歇排放。

重庆地区四家企业进行监测，其中 1 家无废水排放，其余 3 家有废水排放；现场调查河北辛集化工集团、河北正定县金石化工有限公司、甘肃民乐富源化工有限责任公司、云南省祥云县平南化工厂、南京金焰锶业有限公司、青海金瑞矿业发展股份有限公司等锶盐企业工艺废水均实现闭路循环，并设置应急蓄水池，基本无废水排放。调查及监测结果汇总见表 9。

表9 锶盐企业废水监测、调查及评价

污染物	监测值 (mg/L)	限值 (GB8978-1996)	超标率%
化学需氧量	17.8~375	≤100	40~55
悬浮物	16.4~129	≤70	40~50
硫化物	0.01~1.2	≤1.0	5~12.5
氨氮	0.6~7.64	≤15	0
pH	7.12~9.67	6~9	<10
锶	3.90~52.4	—	—
钡	0.069~0.705	—	—

注：重庆地区监测数据以 2008 年来历次监测结果汇总。

企业废水中化学需氧量超标率 40~55%，最大超标倍数 2.75 倍；悬浮物超标率 40~50%，最大超标倍数 0.84 倍；硫化物超标率 5~12.5%，最大超标倍数 0.2 倍；氨氮未超标。锶、钡浓度范围分别为 3.9~52.4mg/L 和 0.069~0.705mg/L。

2008 年 7~12 月大足红蝶龙水工厂、大足红蝶雍溪工厂和铜梁庆龙精细锶盐公司三厂完成整改并通过验收，废水监测结果见表 10。

表10 重庆锶盐行业技术整改后废水监测结果分析汇总表

监测时间：2008.12~2009.3

项目		pH	COD	悬浮物	硫化物	石油类	锶	钡	单位产品排水量
		/	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	m ³ /t
龙水分厂	监测值	7.50~8.67	12.7~32.4	3.06~7.24	未检出	0.17~0.32	28.4~59.3	0.010~0.049	0.524~0.466
	超标率%						100		
	最大超标倍数						4.93		
雍溪工厂	监测值	7.65~8.87	11.6~305	12.0	0.11~0.03	0.22~0.35	2.81~24.1	0.06~0.115	0.74~1.24
	超标率%		57.1				42.9		
	最大超标倍数		59.5				1.41		
庆龙公司	监测值	6.38~7.13	15.8~418	2.38~8.24	未检出	0.064~0.1	17.9~86.7	0.027~0.142	2.73
	超标率%		28.6				100		
	最大超标倍数		3.18				7.67		
参考评价标准		6~9	100	70	1.0	1.0	10.0	2.0	2.0

三家企业全面整改后废水中化学需氧量、锶超标。铜梁庆龙精细锶盐公司因生产精细锶盐产品出现单位产品排水量超标。

为了解固体废物的渗出液对环境的影响，重庆市环境监测中心对锶盐工业排放的工艺废渣和废渣渗出液分别进行了监测，并对锶盐企业（庆龙公司、雍溪厂、龙水厂等）的当日矿渣和堆存约 1 年以上的矿渣进行了分析比较，见表 11 和表 12。

分析结果表明，新出炉的锶盐工艺废渣硫化物、锶、钡含量高，其 24 小时浸出液中硫化物最高达 5.67mg/L、锶最高达 753 mg/L、钡浓度最高达 2.04mg/L。渣样经放置一段时间后，可溶性物质受雨水淋洗溶出，硫化物等还原性物质被空气氧化，含量有明显降低，放置约 1 年以上的渣样其硫化物几乎丧失殆尽，锶、钡均下降 2 个数量级。

表11 锑盐企业废渣渗出液监测及评价结果（单位：mg/L）

项目	监测值	限值（GB8978-1996）	超标率%	超标倍数范围
化学需氧量	896~9030	≤100	100	8.0~89.3
悬浮物	19.6~180	≤70	50	0~1.6
硫化物	38.9~486	≤1.0	100	37.9~485
氨氮	3.77~473	≤15	66.7	0~2.2
锑	1400~2290	—	—	—
钡	1.21~1.28	—	—	—

表12 工艺废渣浸出试验结果（单位：mg/L）

污染物采样点	硫化物	锑	钡
当日渣	*3.41~4.7, 1.32~5.67	338~753	0.826~2.04
一年以上堆渣	0.002	2.82~8.60	0.02~0.05

注：*为测定的渣中硫化物的含量，单位为 mg/g；其余为测定固液比 1：10、浸出时间 24 小时的浸出液中的含量。

资料表明，锑盐工业工艺废渣放射性核素比活度符合 GB6763-86“限制标准”要求。出炉矿渣、堆渣浸出液、渣场河边水中 Cu、Zn、Cd、Ba、Ni 相差不大，Sr 含量变化较大，但对环境影响不大。出炉矿渣、堆渣浸出液中 Cu、Zn、Cd、Ba、Ni 浓度值都低于 GB-5085.3-1996 和危险废物填埋控制限值，属一般工业固体废物。

4.2.3 区域环境质量现状

以重庆地区锑盐工业企业所在区域环境质量现状为例，说明锑盐工业企业排放的主要污染物对区域环境质量的影响。

(1) 主要纳污河流水质状况

小安溪、濑溪河流域是重庆市锑盐工业最集中的区域，也是锑盐工业主要的纳污河流。2003 年小安溪的 8 个监测断面 24 项监测指标中有 11 项指标出现超标；化学需氧量超标断面高达 7 个，最大值为 62.4mg/L，超标 2 倍；高锰酸盐指数、生化需氧量超标断面达 6 个，最大超标倍数分别为 0.9、2.7；氨氮、石油类超标断面 5 个，最大超标倍数分别为 11.2、19.9；双河口断面硫化物超标，最大超标倍数达到 24 倍；锑盐企业密集的铜梁司马、虎峰、旧县地区硫化物高于其他河段近 1 个数量级；全年平均水质为劣 V 类的断面达 5 个。2004 年全年水质为劣 V 类的断面有 4 个，化学需氧量、氨氮、石油类等污染非常严重。濑溪河化学需氧量、氨氮等污染也十分严重。

(2) 企业周边空气质量现状

铜梁县城所在地龙岗镇周边是重庆市锑盐企业主要聚集地。2003 年前，二氧化硫年均值高达 0.09mg/m³，超过《环境空气质量标准》二级标准 0.5 倍；总悬浮颗粒物达 0.19mg/m³，接近二级标准。2004 年，通过整顿，关闭了不符合产业政策的小锑盐企业，该地区空气质量有所好转，二氧化硫年均值满足二级标准，总悬浮颗粒物也有所降低。

2004 年对庆龙公司、雍溪厂、龙水厂所在地的环境空气质量监测结果见表 13。结果表明：4 家锑盐企业周边环境空气中硫化氢浓度均超标，最大超标倍数高达 280；部分地区的二氧化硫浓度超标。

表13 锑盐企业所在地环境空气质量

企业名称	铜梁红蝶锑业公司*	铜梁庆龙锑化	红蝶锑业雍溪厂	红蝶锑业龙水厂
地点	铜梁安居镇	铜梁华兴镇	大足雍溪镇	大足龙水镇
SO ₂ 浓度	0.01~0.44mg/m ³	0.044~0.123mg/m ³	0.037~0.102mg/m ³	0.018~0.870mg/m ³
超标率%	25	0	0	16.7
超标倍数	0~2			0~4.8
H ₂ S 浓度	0.38~1.46mg/m ³	0.054~2.806mg/m ³	0.011~0.071mg/m ³	0.006~1.11mg/m ³
超标率%	100	100	100	87.7
超标倍数	37~145	35.4~280	0.3~2.6	0~110
评价标准	SO ₂ ≤0.15		H ₂ S≤0.01	
标准来源	GB3095-96		TJ36-79	

*铜梁安居镇铜梁红蝶锑业公司现已停产。

经调查，其他省区锶盐企业排污现状与重庆市锶盐企业相似，有的企业还要严重一些。

4.3 污染防治技术分析

4.3.1 行业清洁生产技术

(1) 工艺先进性分析

以天青石为原料的碳还原法生产碳酸锶工艺直接用 CO_2 碳化，能回收硫磺、海波等副产品，对环境的污染相对较轻，且流程短、成本低、生产稳定、质量好，适于较大规模企业生产，是国内普遍采用的方法。

碳化工序产生含 H_2S 的碳化尾气：设计中考虑了含 H_2S 碳化尾气的治理，减轻了 H_2S 对环境的污染。同时，正常生产情况下，无生产工艺废水、除尘废水排放，最大限度地减少了污染物排放，真正体现了“节流减污”。

(2) 产品的清洁性分析

① 碳酸锶的理化性质

碳酸锶英文名：Strontium Carbonate。

化学式： SrCO_3

分子量：147.63

理化性质：白色无定形白色粉末或无色斜方晶系，密度 3.70g/cm^3 ，熔点为 1497°C (CO_2 气氛下)。在高温下晶型由斜方晶系转变为六方晶系，转变温度为 $920\sim 927^\circ\text{C}$ 。加热至 900°C 以上时，开始分解成氧化锶和二氧化碳，分解是逐渐进行的，一般达到 1300°C 以上才分解完全。常压下分解温度为 1250.5°C ，如果有碳还原剂存在分解温度可下降至 $1150\sim 1250^\circ\text{C}$ 。易溶于氯化铵、硝酸铵溶液，微溶于氨水、铵盐溶液。几乎不溶于水， 18°C 时在水中的溶解度为 $1.1\text{mg}/100\text{g}$ ， 100°C 时为 $65\text{mg}/100\text{g}$ 。不溶于乙醇。可与酸反应生成相应的锶盐和二氧化碳，与铵盐反应生成碳酸铵。在二氧化碳的水溶液中可溶解为碳酸氢锶。

在 1000°C 以上的高温下与二氧化钛、三氧化二铁下反应分别生成钛酸锶、铁酸锶。

碳酸锶包装及贮运：用内衬聚乙烯塑料袋的塑料编织袋或乳胶袋包装，每袋净重 25Kg 或 50Kg 。贮存于阴凉、通风、干燥处。应防止受潮结块。装卸时应轻拿轻放，防止包装破裂，运输时要防雨淋。

毒性及防护：吸入锶化合物粉尘，能引起两肺中等度弥漫性间质改变。最高容许浓度为 $6\text{mg}/\text{m}^3$ 。工作时应戴口罩以保护呼吸器官。如同时有氨和无机酸排入空气时，宜用 B 型过滤防毒面具，以防止吸入锶化合物的粉尘。

② 副产物硫磺理化性质

工业硫磺为粉状淡黄色粉末，无毒；块状硫磺为淡黄色晶体，有三种晶形，市售的硫磺一般都是斜方晶形；易燃烧生成二氧化硫，燃烧温度一般为 $248\sim 261^\circ\text{C}$ ，粉状硫磺燃烧温度只有 190°C 左右，属二级易燃固体。粉末在空气中或与氧化剂混合易发生燃烧，甚至爆炸。

硫磺包装及贮运。粉状、片状硫磺用内衬牛皮纸、防潮纸或塑料薄膜袋的塑料编织袋或木箱包装，每袋（箱）净重 25Kg 或 50Kg 。块状、粒状硫磺用麻袋包装，每袋净重 50Kg 。根据用户要求，可以散装，但应遮盖。包装有明显的“易燃物品”标志。粉状硫磺贮存在通风、干燥的库房内。块状、粒状和片状硫磺可贮存于露天或室内仓库中。硫磺粉切忌受潮。失火时，可用雾状水、砂土和二氧化碳灭火器扑救，消防人员要戴防护用品。

③ 副产物海波

无色单斜晶系结晶，无臭，有清凉带苦的味道，具有还原性。

海波包装及贮运。用内衬聚乙烯塑料袋的塑料编织袋或木桶包装，每袋（桶）净重 25Kg 或 50Kg ，容器必须密封。贮存于阴凉、干燥的库房中，运输中要防曝晒、防雨淋。不可贮存于露天，对受潮包装要抓紧处理；不可与酸类、氧化剂共贮混运。防止受潮溶化，失火时，可用水、砂土扑救。

只要按照要求办理，产品及副产品在运输、贮存和销售到用户的过程中，给环境造成的影响小，同时包装材料可回收再利用。

(3) 原辅材料理化性质及毒性分析

项目使用的主要原材料天青石，是最主要含锶矿物，无放射性，汽车运输；反应煤，散装，火车运输；因此，从原辅材料的包装、贮运方式来看，安全可靠性强，对环境造成的

影响较小。

(4) 燃料结构的清洁性分析

生产使用蒸汽量较大，耗汽量 6t/h，用煤为燃料。按清洁能源工程要求，将使用含硫量 <1% 的燃煤。如使用含硫量 0.8% 的燃煤，属于低硫煤，符合《燃煤二氧化硫排放污染防治技术政策》的要求。按环评要求，上减排烟尘、二氧化硫的措施后，能满足“两控区”及“一控双达标”环保政策要求。烘干采用天然气，属清洁能源。

4.3.2 行业污染末端处理技术

(1) 大气污染物末端处理技术

锑盐工业大气污染物产生工段（序）及末端处理技术见表 14。

表14 大气污染物产生工段（序）及末端处理技术

污染物产生工段	污染物	处理技术
煤粉磨	粉尘	布袋除尘器
焙烧	烟尘、二氧化硫	重力惯性沉降室、水膜脱硫除尘器
碳化尾气	硫化氢、二氧化硫	克劳斯炉后配置硫化氢尾气焚烧炉或直接氧化
碳化尾气*	硫化氢	集气罩收集，送入碱吸收装置处理
原料堆放、破碎*	粉尘	湿式作业

*为无组织排放污染源

(2) 水污染物末端处理技术

锑盐工业废水污染物产生工段（序）及末端处理技术见表 15。

表15 水污染物产生工段（序）及末端处理技术

污染物产生工段	污染物	处理技术
水膜除尘废水	悬浮物、亚硫酸盐、硫酸盐	沉淀、捞渣处理后循环使用
工艺废水（碳酸锑料浆经脱硫、脱水后的滤液）	硫化物、锑、钡等	闭路循环
固体废物渗出液	化学需氧量、硫化物、锑及钡等	收集设施，收集到的渗出液送回工厂作浸取液或处理达标排放
辅助生产工段	硫化物、悬浮物、锑、钡和化学需氧量、石油类等	收集设施

4.3.3 行业目前水、气污染治理情况

锑盐行业各企业治理水、气污染物的方法大同小异，现以重庆某锑业有限公司目前治理项目为例具体说明。

(1) 废水处理

①烟气洗涤水循环使用；

②全厂实现雨污分流；原系统工艺废水全部循环使用，渣场渗滤液回收使用；冲地水、高品质碳酸锑部分洗水经曝气+药剂处理合格后排放。

水处理设施投资：废水处理站总投资的 2.8% 左右。

(2) 废气治理

①碳化过程产生 H_2S 的处理工艺

碳化过程产生的 H_2S 采用克劳斯部分燃烧法，经三级转化、冷凝、捕集后生产硫磺，硫磺尾气引入旋窑尾端经焚烧后与旋窑尾气一并处理。

②旋窑尾气处理工艺

旋窑尾气（含硫磺尾气）经余热锅炉、旋风除尘器除尘、降温后进入湍流塔进一步除尘，经过除尘的尾气进入脱硫塔用碳酸钠吸收处理后排放，吸收液用于生产亚硫酸钠。

③烘干烟气处理工艺

烘干烟气经旋窑除尘器、水膜除尘塔加石灰水除尘、脱硫后排放。

④散排硫化氢处理工艺

碳化散排硫化氢以及其他散排硫化氢采用吸附剂吸收处理工艺。

废气治理投资：废气治理投资总投资的 27.3% 左右。

4.3.4 工程实例

(1) 重庆某锑业有限公司废水治理工程

年产 2 万吨碳酸锑，废水处理量 250m³/天，生产工业废水和脱硫废水循环使用；冲地废水和前期雨水，主要污染物为硫化物、COD、锑。

① 工艺废水治理流程见图 4。

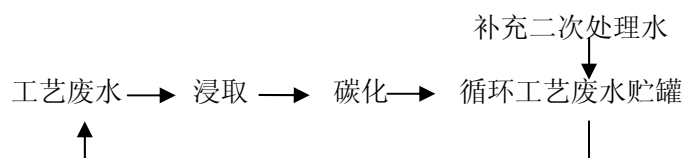


图4 工艺废水治理流程图

② 脱硫除尘水治理流程见图 5。

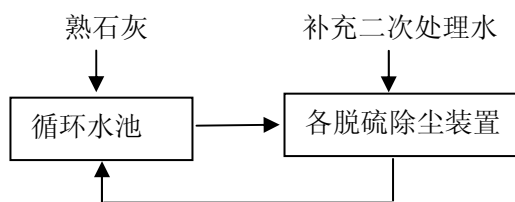


图5 脱硫除尘水治理流程图

③ 冲地废水和前期雨水治理流程见图 6。

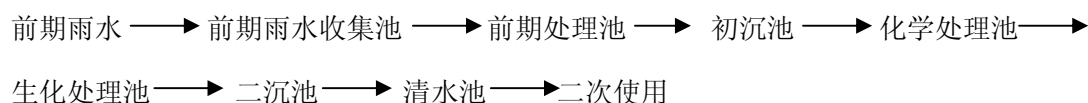


图6 冲地废水和前期雨水治理流程图

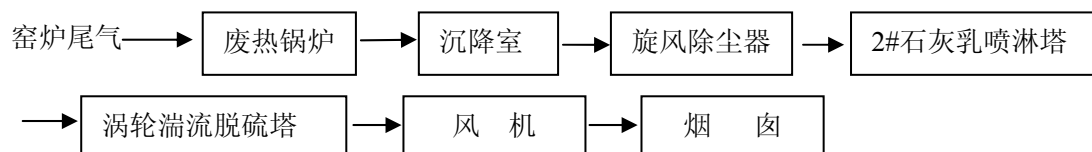
经过上述工艺流程基本达到工艺废水和脱硫废水全循环，冲地废水和前期雨水经化学和生化相结合的处理后，补充用于冲地、脱硫循环水和工艺废水，基本实现废水全利用，治理效果见表 16。此项工程已于 2009 年 4 月通过环保验收。

表16 治理效果表

主要污染物名称	排水量 (t/d)	硫化物 (mg/L)	COD (mg/L)	锑 (mg/L)
进水	20	10~100	100~500	50~200
排放	0~1.5	<1.0	<100	<10

(2) 重庆某锑业有限公司窑炉和克劳斯尾气除尘脱硫治理工程流程见图 7。

年产碳酸锑 2 万吨，烟气量 40000m³/h，烟气温度 400~550℃，烟囱高度 60m，窑炉用煤硫含量 0.5~1.5%。主要污染物为烟尘、SO₂、H₂S。



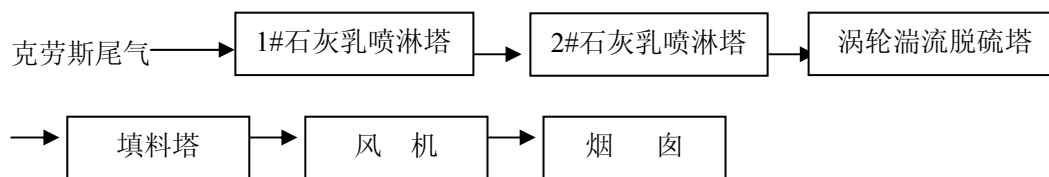


图7 尾气除尘脱硫治理工程流程图

窑炉和克劳斯尾气经三次石灰乳喷淋和湍流高效吸收，克劳斯尾气再经钠基铁系吸收剂的填料塔高效吸收，治理效果见表 17。工程已于 2009 年 4 月通过环保验收。

表17 治理效果表

主要污染物名称	烟尘(mg/m ³)	SO ₂ (mg/m ³)	H ₂ S(mg/m ³)
进气	1500	3000~8000	100~500
排放	≤150	<850	<10

5 锑盐工业排放有毒有害污染物环境影响分析

锑盐工业排放的有毒有害特征污染物包括：硫化氢、钡、锑等。

5.1 硫化氢

硫化氢分子式为 H₂S，分子量 34.1，沸点-60℃；熔点-85℃；自燃温度 260℃；比重 0.8；蒸汽比重 1.2；在 20℃时蒸气压为 13.6mmHg；水溶性为 0.5%；爆炸极限 4.3~46%。

硫化氢是无色可压缩性液化气体，有特殊臭味，比空气重，能沿地面扩散，远距离火种有可能引起自燃。燃烧时产生二氧化硫有毒气体。与氧化剂反应很剧烈，易起火或爆炸。对很多金属有腐蚀作用。可由呼吸道和消化道吸收，刺激眼睛和呼吸道粘膜，影响神经系统，高浓度时形成肺水肿，很快失去知觉或死亡。快速蒸发会引起冻伤。硫化氢对人体的急性毒性作用见表 18。

表18 不同浓度硫化氢对人的影响

浓度 (mg/m ³)	接触时间	毒性反应
1,400	“立即”~30 分钟	昏迷并呼吸麻痹而死亡，除非立即人工呼吸急救。于此浓度时，嗅觉立即疲劳；其毒性与氢氰酸相近。
1,000	“数秒钟”	很快引起急性中毒，出现明显的全身症状。开始呼吸加快，接着呼吸麻痹而死亡。
760	15~60 分钟	可能引起生命危险——发生肺水肿、支气管炎及肺炎。接触时间更长者可引起头痛、头昏、激动、步态不稳、恶心、呕吐、鼻咽喉发干及疼痛、咳嗽、排尿困难等全身症状。
300	1 小时	可引起严重反应——眼及呼吸道粘膜强烈刺激症状，并引起神经系统抑制。6~8 分钟即出现急性眼刺激症状。长期接触可引起肺水肿。
70~150	1~2 小时	出现眼及呼吸道刺激症状。长期接触可引起亚急性或慢性结膜炎。吸入 2~15 分钟即发生嗅沉疲劳而不再嗅出臭味，浓度愈高，嗅觉疲劳发生愈快。
30~40		虽臭味强烈，仍能耐受。这是可能引起局部刺激及全身性症状的阈浓度。
10		车间空气允许浓度
4~7		中等强度难闻臭味
0.4		明显嗅出
0.035		嗅觉阈

从上表可知，当硫化氢气体浓度达到 30mg/m³ 以上，对人体会造成明显的伤害。

人的嗅觉阈亦有报告为 0.01~0.03mg/m³，远低于引起危险的最低浓度。起初臭味的增强与浓度的升高成正比，当硫化氢气体浓度超过 10mg/m³ 左右之后，浓度增高而臭味减弱。在高浓度时因很快引起嗅觉疲劳而不能察觉硫化氢的存在，故不能依靠其臭味强烈与否来判断有无危险浓度出现。因此，在碳还原法生产碳酸锑过程中，硫化氢是对环境和人体危害最

大的污染物。

5.2 钡 (Ba)

单质钡是银白色金属。原子量 137.34；比重 3.5；熔点 850℃；沸点 1140℃；各种钡化合物在水中的溶解度相差很大。

钡盐毒性与溶解度有关，溶解度愈高，毒性愈大。钡盐中氯化钡、硝酸钡、氯酸钡、氢氧化钡、碳酸钡、硫化钡等可溶性钡盐毒性较强。纯硫酸钡因其溶解度低，实际上是无毒的。不溶性钡化合物则能引起钡尘肺。

每人每天吸入钡 100 mg 以下，对人体无明显毒害作用。碳酸钡人经口 TDL_0 （最小中毒剂量或最小中毒浓度）为 29mg/Kg，出现未麻醉的弛缓性麻痹，感觉异常，肌肉轻弱。美国职业安全及卫生监督局标准—空气 时间加权平均值 $500\mu\text{g (Ba)}/\text{m}^3$ 。氯化钡最高允许浓度为 $0.5\text{ mg}/\text{m}^3$ 。氯化钡刺激皮肤，对眼睛和呼吸道有腐蚀性，可经呼吸道和消化道吸入人体内，对胃肠道、肌肉、心脏、肾脏有影响，吸入其粉尘能伤肺，严重者可引起惊厥和死亡。估计成人氯化钡经口中毒量为 0.2~0.5g，致死量为 0.8~0.9 g。

5.3 锶(Sr)

锶可能是人体必需的微量元素，目前尚未被 WHO 和多数国际学术组织认可。比利时列日大学医院 Reginster 等研究表明，锶可以降低椎体及椎体外骨折的发生率。人体日摄入量 0.8~5mg。

6 标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

6.1.1 适用范围

本标准适用于锶盐工业企业生产工艺和装置的水和大气污染物排放管理。不适用于锶矿开采和金属锶冶炼企业。

为贯彻《中华人民共和国水污染防治法》，规范水污染物直接或间接向其法定边界外的排放行为，根据《国家排放标准中水污染物监控方案》（环科函[2009]52 号）（以下简称《监控方案》），本标准规定的水污染物排放控制要求适用于企业直接或间接向其法定边界外排放水污染物的行为。

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 2011 年 1 月 1 日起执行本标准。对于现有企业，根据目前污染物控制水平，设置一个相对合理标准，自 2011 年 1 月 1 日起至 2012 年 6 月 30 日执行表 1 要求，同时给予现有企业一定的改造期限，自 2012 年 7 月 1 日起执行新建企业标准要求。

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。

根据《国家排放标准中水污染物监控方案》，本标准设置了向公共污水处理系统排放一般水污染物的间接排放限值。

6.3 术语和定义

本标准定义了锶盐工业、现有企业、新建企业、排水量、单位产品基准排水量、标准状态、排气量、单位产品基准排气量、企业边界、公共污水处理系统、直接排放、间接排放

12 个术语。

其中，锑盐工业的定义由编制组给出，直接排放、间接排放、公共污水处理系统 3 个术语来源于《监控方案》，其余术语由其它排放标准类推。

6.4 污染物项目的选择

6.4.1 水污染物排放项目选择

随着碳酸锑浆料滤液、滤饼洗涤水以及烟气脱硫除尘废水闭路循环的实现，锑盐工业废水排放量大为减少，化学需氧量、硫化物、悬浮物等主要污染物的排放浓度也基本达到和低于现行排放标准。本标准水污染物排放限值的制定力图以提高水的重复利用率和降低单位产品基准排水量，达到降低污染物排放量的目的。

根据锑盐工业的原料和工艺原理本标准控制的水污染物有 pH、化学需氧量、悬浮物、石油类、氨氮、总氮、总磷、硫化物、锑和钡 10 个项目。其中硫化物、锑和钡是锑盐工业的原料和生产工艺应控制的特征项目，化学需氧量、悬浮物、pH、石油类、氨氮、总氮、总磷是常规项目。

(1) 化学需氧量 (COD)：锑盐工业废水中化学需氧量浓度高由以下三种原因引起。一是矿渣浸出液含有高浓度有机物，矿渣及其渗出液滴漏，使废水 COD 增高；二是黄水中硫化物浓度高达 10g/L，即使有少量滴漏，废水中硫化物浓度就会大大增高，致使化学需氧量增高；三是企业生活污水与生产废水没有分流，使 COD 增高。COD 是我国水污染物总量控制、污染减排的主要控制项目。

(2) 氨氮：采用二氧化碳作碳化剂的工厂生产废水基本没有氨氮排放，设置氨氮指标是针对个别企业可能采用碳铵法工艺，因此本标准限值较现行标准严格。锑盐企业的生活废水是氨氮的主要来源。

(3) pH、悬浮物、石油类：是工业废水的常规项目，主要来自生产工艺及洗车和车间机械滴漏。

(4) 总氮、总磷：是表征水体富营养化的主要指标之一，也是保护区域水环境质量的主要控制项目。原国家环保总局 2006 年 11 月 27 日下发的《主要水污染物总量分配指导意见》（环发[2006]189 号）第十七条指出“国家确定的水污染防治重点流域等专项规划中，还要控制氨氮（总氮）、总磷等污染物的排放总量”。为此，本标准除了考虑氨氮外，将总氮和总磷纳入水污染物控制项目中。锑盐企业生活废水是总氮、总磷的主要来源。

(5) 硫化物：是锑盐工业生产主要特征污染物之一，硫化物包括 S^{2-} 、 HS^- 等强还原性物质，在水中消耗大量的氧，造成水体变黑发臭，严重破坏水质。锑盐工业的硫化物主要产生在黄水、矿渣及其浸出液、碳酸锑浆料滤液（滤液）中。黄水是锑盐生产的中间产品，不排放；滤液和矿渣浸出液等工业废水已采取循环使用，并备有事故收集池。废水中的硫化物主要来源于车间清洗和跑冒滴漏。

(6) 钡和锑：是锑盐工业排放工艺废水的特征污染物。现场调查表明，企业只有采用严格的管理措施，防止原料浆液的跑、冒、滴、漏，做好废水治理，才能控制钡和锑污染周边环境；严格控制钡和锑的排放浓度，还可达到提高稀有资源的利用率，同时达到保护饮用水源地水质的目的。

6.4.2 大气污染物排放项目选择

(1) 颗粒物：现有企业设计规模多为每年 2 万吨，颗粒物实际排放水平在 232~1200mg/m³，均未达到《工业窑炉大气污染物排放标准》（GB9078-96）中表 2 其他炉窑二级标准、《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）、《水泥工业大气污染物排放标准》（GB4915-2004）中水泥窑相应颗粒物浓度标准。

颗粒物排放浓度超标的原因有多种，但各企业共同的原因之一是当市场对碳酸锑需求量增大时，各企业的生产负荷普遍大于设计标准。企业在增产的同时，没有增加治理设施，污染治理设施处理能力不能承受生产负荷增加的压力，致使处理效率下降。

一些企业无组织排放的颗粒物对企业边界环境质量污染较严重。因此，本标准选择颗粒物为控制项目。

(2) 二氧化硫：锑盐工业焙烧炉烟气中的二氧化硫以《工业窑炉大气污染物排放标准》GB9078-96 中燃煤（油）炉窑二类 2 时段标准（即 850mg/m³）控制；对碳化尾气处理系统废气中排放的二氧化硫，以《大气污染物综合排放标准》GB16297-1996 中硫、二氧化硫、

硫酸和其他含硫化合物生产新污染源标准（即 $960\text{mg}/\text{m}^3$ ）控制；合并排放时靠高值，即 $960\text{mg}/\text{m}^3$ 。监测结果表明，现有企业二氧化硫 100% 超标，最大超标倍数达 12 倍。

锑盐工业生产中，二氧化硫由燃料燃烧和碳化尾气处理两道工序产生，焙烧炉燃烧时原煤中的硫燃烧产生二氧化硫；碳化尾气处理中二氧化硫来自克劳斯反应残余和硫化氢焚烧产生，因此，锑盐行业二氧化硫的量较大。

二氧化硫是我国废气污染物总量控制、污染减排的主要控制项目。

(3) 硫化氢：硫化氢是锑盐工业排放的特征污染物之一，具有特殊臭味，对人体有急性毒性作用。现有锑盐企业周边的硫化氢特殊臭味非常明显，它破坏企业周边生态环境，危害人群健康，不少锑盐企业周边群众反映强烈。因此，必须严格控制硫化氢排放浓度。

6.5 污染物排放限值的确定及制定依据

锑盐工业污染物排放限值的确定依据主要有：（1）现有企业近期监测结果及数据分布；（2）现行标准限值；（3）发达国家相关行业控制水平；（4）锑盐工业污染治理技术可行性。

6.5.1 水污染物排放限值的确定及制订依据

（1）pH：我国污水综合排放标准（GB8978-1996）一切排放单位一级标准规定为 6~9。世界各国废水排放的 pH 限值多为 6~9，也有一些国家为 6.5~8.5。

锑盐企业排放的废水 pH 值超标的情况较少。本标准将现有企业、新建企业、特别排放限值 pH 值均定为 6~9。

（2）化学需氧量（COD）：我国污水综合排放标准（GB8978-1996）其他排放单位一级标准规定为 $100\text{mg}/\text{L}$ 。日本污水一般排放标准日平均为 $120\text{mg}/\text{L}$ ；德国工业污水排放标准 $110\text{mg}/\text{L}$ ；新加坡工业废水排放限值 B 级限值为 $100\text{mg}/\text{L}$ ；欧盟城市污水排放标准 B 级标准为 $80\text{mg}/\text{L}$ ；台湾地区放流水标准化工业限值为 $100\text{mg}/\text{L}$ 。

实际调查结果表明：锑盐企业废水中 COD 浓度范围 $17.8\sim 375\text{mg}/\text{L}$ （见表 9），小于或等于 $100\text{mg}/\text{L}$ 占 60%，小于 $80\text{mg}/\text{L}$ 占 46.7%，小于 $60\text{mg}/\text{L}$ 占 33.3%。

本标准规定现有企业标准值为 $100\text{mg}/\text{L}$ ，新建企业为 $70\text{mg}/\text{L}$ ，水污染物特别排放限值为 $50\text{mg}/\text{L}$ 。

（3）悬浮物：我国污水综合排放标准（GB8978-1996）其他排放单位一级标准规定为 $70\text{mg}/\text{L}$ 。日本污水一般排放标准日平均值为 $150\text{mg}/\text{L}$ ；新加坡工业废水排放限值 B 级标准为 $100\text{mg}/\text{L}$ ；台湾地区放流水标准化工业限值为 $30\text{mg}/\text{L}$ ；欧盟城市污水排放标准 B 级标准为 $30\text{mg}/\text{L}$ 。

监测结果表明，锑盐工业企业废水悬浮物排放浓度 $16.4\sim 129\text{mg}/\text{L}$ （见表 9），低于 $70\text{mg}/\text{L}$ 的比例为 50~60%。

本标准规定现有企业限值为 $70\text{mg}/\text{L}$ ，新建企业 $50\text{mg}/\text{L}$ ，水污染物特别排放限值 $20\text{mg}/\text{L}$ 。

（4）石油类：我国污水综合排放标准（GB8978-1996）一切排放单位一级标准规定为 $10\text{mg}/\text{L}$ 。日本《水质污浊防止法》规定为 $5\text{mg}/\text{L}$ ；新加坡工业废水排放限值 C 级限值 $5\text{mg}/\text{L}$ ；台湾地区放流水标准工业限值 $10\text{mg}/\text{L}$ 。

监测结果表明，锑盐工业企业废水石油类排放浓度 $0.06\sim 0.353\text{mg}/\text{L}$ （见表 10），低于 $3\text{mg}/\text{L}$ 。

本标准将现有企业限值定为 $5\text{mg}/\text{L}$ ，新建企业限值为 $3\text{mg}/\text{L}$ ，水污染物特别排放限值直接排放限值为 $3\text{mg}/\text{L}$ 。

（5）氨氮：采用二氧化碳作碳化剂的工厂生产废水，基本没有氨氮排放。锑盐工业企业废水氨氮主要来自生活废水，其排放量较小。

我国污水综合排放标准（GB8978-1996）其他排放单位一级标准规定为 $15\text{mg}/\text{L}$ ，城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）一级标准 B 标准为 $8\text{mg}/\text{L}$ 。新加坡工业废水排放限值 B 级限值为 $10\text{mg}/\text{L}$ ；台湾地区放流水标准为 $10\text{mg}/\text{L}$ ；欧盟城市污水排放标准 B 级标准为 $5\text{mg}/\text{L}$ ；德国工业污水排放标准为 $10\text{mg}/\text{L}$ 。

监测结果表明，锑盐工业企业废水氨氮排放浓度 $0.6\sim 7.64\text{mg}/\text{L}$ （见表 9），低于 $10\text{mg}/\text{L}$ 。

本标准规定现有企业限值为 $15\text{mg}/\text{L}$ ，新建企业为 $10\text{mg}/\text{L}$ ，水污染物特别排放限值为 $8\text{mg}/\text{L}$ （与城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）一级标准 B 标准一致）。

（6）总氮：采用二氧化碳作碳化剂的工厂生产废水，基本没有总氮排放。锑盐工业企

业废水总氮主要来自生活废水和生产硝酸铋的精细化工。

我国综合污水排放标准（GB8978-1996）无总氮标准，城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）总氮一级 B 标准为 20mg/L。国外标准通常是分别规定氨氮、硝酸盐和亚硝酸盐的排放限值。日本污水一般排放标准日平均值为 60 mg/L；新加坡工业废水排放限值 B 级为 60 mg/L；欧盟城市污水排放标准日平均值为 80mg/L；德国工业污水排放标准为 30mg/L。

调查表明，目前生活废水总氮浓度 6.5~80mg/L，经处理的生活废水总氮浓度 2.5~23.0mg/L。

本标准规定现有企业限值为 20 mg/L，新建企业为 15 mg/L，水污染物特别排放限值为 12mg/L。新建企业直接排放限值和水污染物特别排放限值与城镇污水处理厂污染物排放标准（GB18918-2002）一级 A 标准（15mg/L）一致。

（7）总磷：采用二氧化碳作碳化剂的工厂生产废水，基本没有总磷排放。铋盐工业企业废水总磷主要来自生活废水。

我国污水综合排放标准（GB8978-1996）规定磷酸盐（以 P 计）一级标准为 0.5mg/L；城镇污水处理厂污染物排放标准的总磷一级 B 标准为 1mg/L。日本污水一般排放标准日平均值为 8 mg/L；德国工业污水排放标准为 2mg/L；新加坡工业废水排放限值为 6mg/L；欧盟城市污水排放标准 B 级标准为 2 mg/L。

调查表明，目前生活废水总磷浓度 1.78~14mg/L，经处理的生活废水总磷浓度 0.3~2.7mg/L。

本标准规定现有企业和新建企业限值均为 1mg/L，水污染物特别排放限值为 0.5mg/L。

（8）硫化物：硫化物是铋盐生产行业主要的污染物之一，主要产生在黄水、矿渣及其浸出液、碳酸铋料浆脱出水（滤液）中。黄水是铋盐生产的中间产品，不排放；脱出水（滤液）和矿渣浸出液等工业废水已采取循环使用，并备有事故收集池。废水中的硫化物主要来源于车间清洗和跑冒滴漏。从监测结果看，正常情况下，废水中硫化物浓度在 1.0mg/L 左右，甚至低于 0.5mg/L，但管理粗放时，可能达到上百毫克升。

我国污水综合排放标准（GB8978-1996）一切排放单位一级标准规定为 1.0mg/L。德国工业污水排放标准为 1mg/L；新加坡工业废水排放限值 B 级为 0.5mg/L、台湾地区放流水标准工业限值为 1mg/L。

监测结果表明，铋盐工业企业废水氨氮排放浓度 0.01~1.2mg/L（见表 9），超标率为 5~12.5%。

本标准将现有企业、新建企业的直接排放限值均确定为 1.0mg/L，水污染物特别排放限值为 0.5mg/L。

（9）铋：目前国内外污染排放标准和地表水质标准中没有铋的标准值。《饮用天然矿泉水标准》（GB 8537-1995）中规定铋的含量为 $\geq 0.20\text{mg/L}$ ，指出含量在 0.20~0.40mg/L 范围时，水温必须在 25℃ 以上（防止与空气中的 CO_2 生成碳酸铋，而使人体可吸收的铋含量下降），并将铋的限值定为 $<5.0\text{mg/L}$ 。由此可见，饮用水中铋浓度在 0.2~0.4mg/L 之间对人体是有益的，而 $\geq 5.0\text{mg/L}$ ，则无益。忽略受纳水体中的天然背景浓度，以地表水达到 0.4mg/L 为限，按照污净比 1：25 计算，废水中铋的浓度应控制在 $\leq 10\text{mg/L}$ 范围。

监测结果表明，铋盐工业企业废水铋排放浓度 3.90~52.4mg/L（见表 9），经整改重庆铋盐企业废水铋排放浓度 2.81~86.7mg/L（见表 10）。现场调查，铋盐工业企业工艺废水均实现闭路循环废水回用，不外排。

企业要采用严格的管理措施，防止原料浆液的跑、冒、滴、漏，做好废水治理，含铋量高的废水可采取回用、沉淀等方法处理，严格控制铋的排放浓度，提高稀有的铋资源的利用率，同时保护饮用水源地水质。

因此本标准将现有企业铋的排放限值确定为 20mg/L，新建企业为 10mg/L，水污染物特别排放限值为 8mg/L。

（10）钡：目前国内外还没有钡的排放标准。《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）表 3 “集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值” 中规定钡的限值为 0.7mg/L。按照污净比 1：25 计算，忽略受纳水体的天然背景浓度，废水中钡的排放浓度可到 17.5mg/L。

监测结果表明，铋盐工业企业废水钡排放浓度 0.069~0.705mg/L 范围（见表 9），经整改重庆铋盐企业废水钡排放浓度 0.027~0.142mg/L（见表 10）。

考虑钡的毒性和现有企业排放水平、钡盐的沉积效应，矿石中钡的含量变化等因素，本标准规定现有企业、新建企业钡的排放限值均为 2mg/L，水污染物特别排放限值为 1.5mg/L。

6.5.2 水污染物间接排放浓度限值的确定

(1) 间接排放限值的确定原则

①按照《监控方案》的要求，对有毒污染物的间接排放限值，采用与直接排放统一的限值，并在车间或生产设施排放口监控，因此有毒污染物的间接排放控制要求与直接排放控制要求相同。

②为与现行的污水排放管理方式相衔接，间接排放限值不再区分现有企业和新建企业，执行统一的间接排放限值。

《污水排入城市下水道水质标准》(CJ 3082-1999)和《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)均未按现有企业和新建企业对来水进行区分。

考虑到间接与直接排放行为的环境影响不同，以及现有企业污水处理的技术经济合理性，本标准规定现有企业和新建企业执行统一的间接排放限值。

③执行特别排放限值的企业间接排放执行新建企业的直接排放限值。主要目的是执行特别排放限值的企业在环境敏感区，应配套二级甚至三级水污染物处理装置，处理后的废水再进入公共污水处理系统，确保对环境敏感区的危害减至最低。

(2) 间接排放限值的确定依据

一般污染物的间接排放限值根据污染源排放污染物的特点和公共污水处理系统的处理能力，并参考《污水排入城市下水道水质标准》(CJ 3082-1999)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)以及《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中 1998 年以后建设项目执行的第三级标准确定。

公共污水处理系统对悬浮物、BOD、氨氮、总氮、总磷五种污染物的处理技术相对成熟、有效，原则上，其间接排放限值通常为现有企业直接排放限值的 150~200%；COD 和色度根据其可生化性和行业污水特征，间接排放限值通常为现有企业直接排放限值的 130%~180%。

由于 CJ 3082-1999 和 GB 8978-1996 是在 10 年前制定的标准，随着清洁生产工艺技术进步，污染物的产生量应比 10 年前有显著的减少，因此，为反映并促进技术进步，上述几种常规污染物浓度的间接排放限值原则上也应比上述标准中的限值低 20%~40%左右。对于污染物处理达到上述要求确有难度的行业，可适当放宽，但以上污染物排放限值均不得超过 CJ 3082-1999 和《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中 1998 年以后建设项目执行的第三级标准限值的规定。

根据上述思路，本标准水污染物间接排放限值见标准文本表 1~表 3。

6.5.3 大气污染物排放限值的确定及制订依据

(1) 颗粒物：我国《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)为 120 mg/m³，《工业窑炉大气污染物排放标准》(GB9078-1996)中“其他炉窑”烟(粉)尘排放限值为 200 mg/m³，《水泥工业大气污染物排放标准》(GB4915-2004)中“水泥窑及窑磨一体机”、“烘干机、烘干磨、煤磨及冷却机”的现有企业和新建企业颗粒物排放标准分别为 100 mg/m³ 和 50 mg/m³；“破碎机、磨机、包装机及其它通风生产设备”的现有企业和新建企业标准值分别为 50 mg/m³ 和 30 mg/m³。

日本《大气污染防治法》规定颗粒物一般排放为 40~700mg/m³，特别排放为 30~200mg/m³；德国“净化空气指南”《TA Luft》于 2002 年 6 月规定：以含 17% O₂ 的标准干烟气为基准，规定新建窑炉排放标准限值为 40mg/m³；韩国规定了各类作业场所的排放许可标准(2005 年 1 月 1 日以后)为 50mg/m³；英国为 100mg/m³。

调查、监测结果表明，现有企业颗粒物排放浓度 232~1200 mg/m³ (见表 5)，按本标准 100%超标，最大超标倍数达 11 倍。

本标准规定现有企业颗粒物限值为 100mg/m³，新建企业为 50 mg/m³。

(2) 二氧化硫：我国《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)规定二氧化硫排放限值为 960mg/m³；《工业窑炉大气污染物排放标准》(GB9078-1996)中“燃煤(油)炉窑”二级标准为 850mg/m³；《水泥工业大气污染物排放标准》(GB4915-2004)中“水泥窑

及窑磨一体机”现有企业和新建企业限值分别为 400 mg/m^3 和 200 mg/m^3 。

德国新建窑炉排放标准限值为 500 mg/m^3 ；韩国规定了各类作业场所的排放许可标准（2005 年 1 月 1 日以后）为 500 mg/m^3 ；英国为 500 mg/m^3 。

调查、监测结果表明，现有企业二氧化硫排放浓度 $5610 \sim 11400 \text{ mg/m}^3$ （见表 5），按本标准 100% 超标，最大超标倍数达 12.4 倍。

焙烧炉中二氧化硫的排放量主要由生产规模和燃料的含硫量决定，因此，选用低硫煤是降低二氧化硫排放量的关键。碳化尾气处理系统中二氧化硫排放量跟硫化氢的转化率有很大的关系，硫化氢转化率越高，残余二氧化硫以及焚烧产生的二氧化硫就越低，反之则越高。硫化氢转化技术的直接氧化法（Clinsulf-DO）和超级克劳斯（SuperClaus-99 和 SuperClaus-99.5）不仅使硫的回收率得到提高，其反应机理也有很大的改进。直接氧化法（直接氧化克劳斯）和超级克劳斯是利用选择性强、对 H_2S 和过量 O_2 不敏感的高活性催化剂，直接将硫化氢氧化成单质硫，从工艺上大大降低二氧化硫的生成。除了工艺上削减二氧化硫产生外，焙烧炉烟气以及硫化氢转化炉尾气必须进行脱硫处理。企业可将现有的水膜除尘设施加以改造，增加碱液淋洗等脱出酸性气体的措施，真正达到脱硫的目的。目前，工业炉窑的脱硫技术脱效率达到 90%；石灰石—石灰—石膏法烟气脱硫技术、高效水膜旋流脱硫除尘技术脱硫效率均可达到 95% 以上。为保证最大的脱硫效率，焙烧炉尾气和硫化氢转化炉尾气可以分别设置脱硫装置，也可以合并使用一套脱硫设施，但脱硫设施的处理能力应与烟气处理量以及二氧化硫含量匹配。

为严格控制二氧化硫排放，本标准规定现有企业限值为 850 mg/m^3 ，新建企业为 400 mg/m^3 。

（3）硫化氢 我国规定居住区大气中硫化氢最高允许浓度为 0.01 mg/m^3 ，车间空气中最高允许浓度为 10 mg/m^3 （TJ36-79）；《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93）没有硫化氢排放浓度标准，仅规定了硫化氢排放速率限值。硫化氢不仅是毒性污染物，还存在有安全隐患，因此仅用排放速率控制是有缺陷的。事实上，现有镉盐企业周边的硫化氢恶臭非常明显，群众反映强烈。因此严格控制硫化氢排放浓度是十分必要的。

欧盟国家硫化氢排放浓度限值为 $5 \sim 10 \text{ mg/m}^3$ ；保加利亚、匈牙利、罗马尼亚的车间空气卫生标准 10 mg/m^3 ，日本、澳大利亚、瑞士的车间空气卫生标准 15 mg/m^3 。

调查、监测结果表明，现有企业硫化氢排放浓度 $165 \sim 173 \text{ mg/m}^3$ （见表 5），按本标准 100% 超标，最大超标倍数达 16.3 倍。

本标准规定现有企业为 15 mg/m^3 ，新建企业 10 mg/m^3 。这个浓度的硫化氢排放后经大气稀释、氧化，将不会对人群造成毒害，可避免污染事故发生。

企业要达到限值，必须将硫化氢转化系统尾气再处理后排放。从 2009 年重庆三家企业完善治理设施并通过环境保护验收情况看，硫化氢排放限值是可以实现的。

6.5.4 企业边界大气污染物浓度限值

（1）颗粒物：《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）规定颗粒物无组织排放监控浓度限值为 1.0 mg/m^3 。监测结果表明，重庆现有企业经过整改厂界空气中颗粒物浓度为 $0.118 \sim 0.938 \text{ mg/m}^3$ （见表 8），按本标准其中一厂超标率为 99%，另二厂超标率为 0.1%。

本标准规定企业边界颗粒物的排放限值为 0.5 mg/m^3 ，与《环境空气质量标准》（GB3095-1996）TSP 日平均值三级标准一致。

（2）二氧化硫：《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）规定新污染源二氧化硫无组织排放浓度（周边外浓度最高点）限值为 0.40 mg/m^3 。重庆现有企业经过整改企业厂界空气中二氧化硫浓度为 $0.011 \sim 0.87 \text{ mg/m}^3$ （见表 8），按本标准超标率为 10~33%。

本标准规定企业边界二氧化硫浓度限值为 0.3 mg/m^3 ，严于《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）。

（3）硫化氢：硫化氢是恶臭气体，《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93）规定厂界无组织排放限值为 1 级 0.03 mg/m^3 、2 级 0.06 mg/m^3 。日本车间空气卫生标准厂界地表最大允许浓度为 $0.03 \sim 0.3 \text{ mg/m}^3$ ；美国法规（FEREAC 39,235450,74）职业安全及卫生管理局标准规定空气中最高允许浓度为 0.03 mg/m^3 。因人对硫化氢非常敏感，嗅阈值为 0.035。为保证群众身心健康，本标准将企业边界硫化氢无组织排放限值定为 0.03 mg/m^3 ，即略低于嗅阈值。

6.5.5 与国内相关标准的对比及达标分析

(1) 水污染物排放限值与国内相关标准的对比及达标分析

2011 年 1 月 1 日起至 2012 年 6 月 30 日止，现有企业执行本标准表 1 限值。本标准现有企业水污染物直接排放限值与现行标准比较及达标情况分析见表 19。

表19 本标准现有企业水污染物直接排放限值与现行标准比较及达标分析

单位：mg/L

污染物	浓度值 ^①	GB8978-1996 限值	本标准限值	达标率%
单位产品基准排水量（m ³ /t 产品）	2.6~3.2	—	2.0	0
化学需氧量	17.8~375	100	100	60
悬浮物	16.4~129	70	70	60
硫化物	0.01~1.2	1.0	1	87.5
氨氮	0.6~7.64	15	15	100
总氮	—	—	20	—
总磷	—	—	1	—
pH	7.12~9.67	6~9	6~9	91.7
石油类	—	5	5	—
镉	3.90~52.4	—	20	54.2
钡	0.069~0.705	—	2	100

注：①浓度值应为重庆地区 2008 年前历次监测结果汇总与全国锗盐企业调查结果汇总。

从表 19 可以看出，本标准所定水污染物指标中，硫化物、氨氮、pH、钡等 4 项在现有企业达标率超过 80%，化学需氧量、悬浮物、镉的达标率 60%以下，但超标的原因主要是管理上的问题。所有企业都有废水处理设施，只要足够重视，加强管理，减少物料跑冒滴漏，利用现有废水处理设施处理，在不增加企业大量投入的条件下，完全可以实现达标。

2012 年 7 月 1 日起现有企业和新建企业均执行本标准表 2 限值，本标准水污染物直接排放限值与现行标准比较及达标情况分析见表 20。

近几年全国锗盐企业可能无新建企业建设，编制组用重庆地区现有锗盐企业在 2009 年 3 月完成全面整改，并通过市环保局验收的监测数据分析现有企业达标情况。

表20 本标准新建企业水污染物直接排放限值与现行标准比较及达标分析

单位：mg/L

污染物	浓度值 ^①	GB8978-1996 限值	本标准限值	达标率%
单位产品基准排水量（m ³ /t 产品）	1.2~2.73	—	2.0	66~80
化学需氧量	11.6~418	100	70	60~85
悬浮物	2.38~12	70	50	100
硫化物	0.11~0.3	1.0	1	100
氨氮	0.6~7.64	15	10	100
总氮	—	—	15	—
总磷	—	—	1	—
pH	6.38~8.87	6~9	6~9	100
石油类	0.064~0.35	5	3	100
镉	2.81~86.7	—	10	30~60
钡	0.01~0.49	—	2	100

注：①浓度值为重庆地区对完成整改企业在 2009.3 前验收监测数据汇总。

从重庆地区锗盐企业完成整改的验收监测数据分析，在 2012.7.1 起执行本标准时这些数据有可能代表现有锗盐企业达标的一般水平。

(2) 大气污染物排放限值与国内相关标准的对比及达标分析

2011 年 1 月 1 日起至 2012 年 6 月 30 日止, 现有企业执行本标准表 4 限值。本标准现有企业大气污染物直接排放限值与现行标准比较及达标情况分析见表 21。

表21 本标准现有企业大气污染物排放限值与现行标准比较及达标分析

控制项目及单位		颗粒物	SO ₂	H ₂ S	单位产品基准排气量
		mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	m ³ /t产品
本 标 准	焙烧炉烟气和硫化氢转化炉	100	850	15	8000 m ³
	企业边界	0.5	0.3	0.03	—
现 行 标 准	GB9078-96 二级标准 (燃煤窑炉)	300 (200)	1430 (850)	—	—
	GB16297-1996	150 (120)	1200 (960)	—	—
	GB14554-93	排放标准, 60m	—	5.2Kg/h	—
		厂界二级新扩改建	—	0.06	—
浓 度 值	焙烧炉废气	232~1200	1110~2600	—	—
	硫化氢转化炉	—	3120~5000	562~572	—
	合并H ₂ S转化炉尾气的焙烧炉废气	232~1200	5610~11400	165~173	—
	无组织排放	0.036~0.303	0.029~1.094	0.011~2.713	—
有组织排放达标率%		0	0	0	—
无组织排放达标率%		30~50	60~80	30~45	—

注: ①浓度值为重庆地区 2008 年前历次监测结果汇总与全国锗盐企业调查结果汇

② () 括号内为新污染源标准

在监测、调查中发现锗盐工业企业焙烧及碳化尾气处理废气中二氧化硫超标严重, 硫化氢排放浓度也高达几十毫克立方米, 其原因主要有: (1) 企业在烟气脱硫除尘过程中, 没有按设计采用碱液洗淋, 而仅用了清水, 因此, 仅使烟尘排放量有所下降, 达不到去除二氧化硫的目的。(2) 经典的克劳斯硫回收系统是由燃烧炉、催化氧化床、碱吸收和尾气焚烧炉组成, 但现有锗盐企业均未按原设计安装焚烧炉, 造成硫化氢排放浓度超标。(3) 按克劳斯工艺的原理, 硫化氢转化过程中, 有大量二氧化硫生成, 在大多数情况下, 废气中二氧化硫浓度非常高, 远远高于燃煤产生的二氧化硫, 但现有企业未对硫化氢转化尾气中的二氧化硫进行脱硫处理, 以致二氧化硫排放浓度高达上千毫克立方米。

2012 年 7 月 1 日起现有企业和新建企业均执行本标准表 2 限值, 本标准大气污染物直接排放限值与现行标准比较及达标情况分析见表 22。

近几年全国锗盐企业可能无新建企业建设, 编制组用重庆地区现有锗盐企业在 2009 年 3 月完成全面整改, 并通过市环保局验收的监测数据分析现有企业达标情况。

表22 本标准新建企业大气污染物排放限值与现行标准比较及达标分析

控制项目及单位		颗粒物	SO ₂	H ₂ S	单位产品基准排气量
		mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	m ³ /t产品
本 标 准	焙烧炉烟气和硫化氢转化炉	50	400	10	6000 m ³
	企业边界	0.5	0.3	0.03	—
现 行 标 准	GB9078-1996 二级标准 (燃煤窑炉)	300 (200)	1430 (850)	—	—
	GB16297-1996	150 (120)	1200 (960)	—	—
	GB14554-93	排放标准, 60m	—	5.2Kg/h	—
		厂界二级新扩改建	—	0.06	—

监测值	焙烧炉废气	—	—	—	—
	硫化氢转化炉	—	—	—	—
	合并H ₂ S转化炉尾气的焙烧炉废气	7.56~148	2.32~707	0.025~0.557	—
	企业边界	0.118~0.938	0.011~0.87	0.0016~0.0867	—
有组织排放达标率%		60~80	60~80	100	
企业边界达标率%		75~85	70~85	94.3	

注：①监测值为重庆地区对完成整改企业在 2009.3 前验收监测数据汇

②（）括号内为新污染源标准

从重庆地区锑盐企业完成整改的验收监测数据分析，在 2012.7.1 起执行本标准时这些数据有可能代表现有锑盐企业达标的一般水平。

从以上原因看，通过完善治理措施，可以使锑盐工业的污染物排放量得到大力削减。标准制定依据的达标技术路线如图 8 所示。

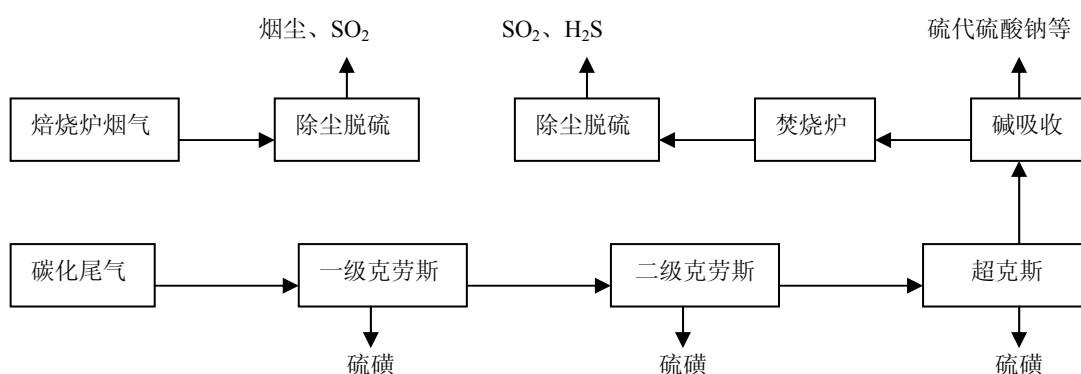


图8 焙烧炉烟气和碳化尾气及硫化氢转化系统污染治理技术路线图

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

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（m³/t 产品）。排水量是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、厂区锅炉和电站排水等）。

锑盐生产工艺的改进为提高工业用水重复利用率和削减单位产品废水排放量奠定了较好的基础。调查资料显示，现有企业主要生产工艺的废水（包括浸取、烟气脱硫除尘废水）都实现了循环使用，水的重复利用率一般在 70% 以上。但是现有企业的废水排放情况差别也较大，单位产品废水排放量在 1.2~6.2 m³/t-SrCO₃ 之间。

综合考虑实际生产工艺和污染物治理排放情况，本标准确定单位产品基准排水量上限值：现有企业为 2.0m³/t-SrCO₃，新建企业为 1.5m³/t-SrCO₃，水污染物特别排放限值为 1.0m³/t-SrCO₃。

若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按公式（1）将实测水污染物浓度换算为水污染物基准排水量排放浓度，并以水污染物基准排水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

在企业的生产设施同时生产两种以上产品、可适用不同排放控制要求或不同行业国家污染物排放标准，且生产设施产生的污水混合处理排放的情况下，应执行排放标准中规定的最严格的浓度限值，并按公式（1）换算水污染物基准排水量排放浓度。

$$C_{\text{基}} = \frac{Q_{\text{总}}}{\sum Y_i Q_{i\text{基}}} \times C_{\text{实}} \quad (1)$$

式中：

$C_{\text{基}}$ ——水污染物基准水量排放浓度，mg/L；

$Q_{\text{总}}$ ——排水总量， m^3 ；

Y_i ——第 i 种产品产量，t；

$Q_{i\text{基}}$ ——单位产品基准排水量， m^3/t ；

$C_{\text{实}}$ ——实测水污染物排放浓度，mg/L。

若 $Q_{\text{总}}$ 与 $\sum Y_i Q_{i\text{基}}$ 的比值小于 1，则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

6.6.2 单位产品基准排气量

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（ m^3/t 产品），既能够反映企业生产技术水平，也可以促进企业在提高原料转化率、实施清洁生产、实现循环经济方面做出改进。

现场调查发现，各企业废气排放情况差别较大，即使是同一企业其废气排放量波动也较大。调查结果，当焙烧炉烟气与硫化氢回收系统的废气合并排放时单位产品废气排放量为 $5200 \sim 8800 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ ；分别排放时，焙烧炉烟气为 $4000 \sim 7000 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ ，硫化氢回收系统的废气为 $1200 \sim 1800 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ 。

综合考虑生产技术和各企业实际情况，本标准规定当焙烧炉烟气与硫化氢回收系统的废气合并排放时现有企业单位产品基准排气量为 $8000 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ （低于调查数据上限的 10% 左右），新建企业为 $6000 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ （高于调查数据下限的 15% 左右）。

当焙烧炉烟气、硫化氢回收系统的废气分别排放时按 0.8、0.2 系数分别计算其单位产品基准排气量，即现有企业焙烧炉单位产品基准排气量为 $6400 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ ，硫化氢回收系统的废气为 $1600 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ ；新建企业焙烧炉烟气单位产品基准排气量为 $4800 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ ，硫化氢回收系统的废气为 $1200 \text{ m}^3/\text{t-SrCO}_3$ 。

若单位产品实际排气量超过单位产品基准排气量，须将实测大气污染物浓度换算为大气污染物基准排气量排放浓度，并以大气污染物基准排气量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。大气污染物基准排气量排放浓度的换算，可参照采用水污染物基准排水量排放浓度的计算公式。

6.6.3 排气筒最低允许高度

为避免低矮排气筒对近地面空气质量的影响，本标准规定了排气筒最低允许高度。焙烧炉及碳化尾气硫化氢转化系统排气筒最低允许高度为 60m。其它原料破碎、干燥等工序废气收集净化后由不低于 15 米的排气筒排放。排气筒应高出周围 200 米半径范围内的建筑物（生产设施除外）5 米以上。不能达到该要求的排气筒，应按排放浓度限值的 50% 执行。

6.6.4 自动监控设备

污染物排放标准制定以后，面临的最大问题是如何有效实施监控。自动监控设备是对污染源排放情况实施全面监控行之有效的手段，这点在美国等其他国家已得到证实。

鉴于目前锑盐工业废水排放量大大减少，锑盐企业自动监控设备主要监控大气污染物。对于焙烧炉尾气，自动监控设备应能监测颗粒物和二氧化硫。对碳化尾气转化系统应能监测二氧化硫和硫化氢。对合并排放的废气应能监测颗粒物、二氧化硫、硫化氢。由于有的测定方法二氧化硫与硫化氢会互相干扰，因此，在选择自动监控仪器时，应避免这种情况发生。

对新建锑盐生产线，按照《污染源自动监控管理办法》的规定，焙烧炉及碳化尾气硫化氢转化系统排气筒必须安装颗粒物、二氧化硫和硫化氢自动监控设备，并与环保部门的监控中心联网，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。

自动监控设备应满足《固定污染源烟气连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ/T76）的要求。

6.7 监测要求

水污染物排放监控位置设在企业废水总排放口，采样点设置、采样方法、监测分析方法等按国家相关标准执行。

大气污染物（固定源和无组织排放）采样点的设置、采样方法、采样时间和频次、监测分析方法等按国家相关标准执行。

需要注意的是：在焙烧炉及碳化尾气硫化氢转化系统烟气合并排放时，由于二氧化硫和硫化氢同时存在，采用碘量法分析可能有干扰，建议谨慎采用。

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研究

国外生产碳酸锶的企业较少，目前尚未查到国外锶盐工业污染物排放标准或锶盐工业类似标准。

1990 年美国新的清洁空气法（CAA）修正案条款 3 中，空气中的有毒有害物质名单共 189 种（类），其中无机物 18 种，有硫化氢、氨；水中重点控制 129 种污染物，其中无机物 15 种多为金属，但无锶、钡。

联邦德国空气清洁技术指南规定限定排放的污染物有二氧化硫、硫化氢、尘等。

工业废水方面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，总氮均为 8mg/L，总磷为 1mg/L 和 0.5mg/L，SS 均为 70mg/L。此外新加坡工业废水排放限值、德国工业污水排放标准、欧盟城市污水排放标准、我国台湾地区放流水标准分别对 pH 值、COD_{Cr}、硫化物、悬浮物、石油类、氨氮、总氮、总磷等制定了相应标准，我国台湾地区放流水标准还对硝酸盐、正磷酸盐制定了标准。

7.1.1 国外相关水污染物排放标准

国外一些发达国家、地区及国际组织的工业废水排放标准、污水综合排放标准见表 23。

表23 主要国家、地区及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	硫化物	悬浮物	石油类	氨氮	总氮	总磷
本标准	现有企业	6~9	100	1	70	5	15	20	1
	新建企业	6~9	70	1	50	3	10	20	1
日本污水一般排放标准 ^①		5.8~8.6	120	—	150	5 ^⑤	—	60	8
新加坡工业废水排放限值 ^②		5.5~9	100	0.5	100	5	10	60	6
台湾地区放流水标准 ^③		6~9	100	1.0	30	10	10	—	—
欧盟城市污水排放标准 ^④		—	80	—	30	—	5	80	8
德国工业污水排放标准		6.5~8.5	110	1.0	—	—	10	30	2
注：①COD _{Cr} 、BOD ₅ 、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 _{Cr} 及 BOD ₅ 为化工业限值，硝酸盐为 50mg/L，正磷酸盐 4mg/L； ④B级标准。 ⑤日本《水质污浊防止法》									

7.1.2 国外相关气污染物排放标准

(1) 颗粒物

比利时、瑞典、奥地利除铅以外的有色金属工业为 $20\text{mg}/\text{m}^3$ ；荷兰除 Zn、Sn 以外的工业为 $25\text{mg}/\text{m}^3$ ；日本 1998 年 4 月 1 日修订的《大气污染防治法》规定：一般排放为 $40\sim 700\text{mg}/\text{m}^3$ ，特别排放为 $30\sim 200\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用织物过滤器、热静电除尘器和旋风除尘器，可使废气中的粉尘含量降至 $1\sim 100\text{mg}/\text{m}^3$ 。

德国“净化空气指南”《TA Luft》于 2002 年 6 月规定：以含 17% O_2 的标准干烟气为基准，规定新建窑炉排放标准限值为 $40\text{mg}/\text{m}^3$ ；韩国规定了各类作业场所的排放许可标准（2005 年 1 月 1 日以后）为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ；英国为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 二氧化硫

比利时有色金属工业为 $800\text{mg}/\text{m}^3$ ；奥地利为 $300\sim 500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

德国新建窑炉排放标准限值为 $500\text{mg}/\text{m}^3$ ；韩国规定了各类作业场所的排放许可标准（2005 年 1 月 1 日以后）为 $500\text{mg}/\text{m}^3$ ；英国为 $500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(3) 硫化氢

主要国家、地区与国际组织硫化氢排放限值见表 24。

表24 主要国家、地区及国际组织硫化氢排放标准

国 家	排放限值 (mg/m^3)	标 准
日 本	15 (TWA) (10PPm)	车间空气卫生标准
保加利亚	10 (CEILING)	车间空气卫生标准
匈牙利	10 (TWA)	职业安全标准
罗马尼亚	10 (TWA) 15 (CEILING)	车间空气卫生标准
澳大利亚 瑞士	15 (TWA) (10PPm)	车间空气卫生标准
欧盟	5~10	
美 国	14 (TWA) (10PPm) (每天 8h, 每周 40h)	美国政府工业卫生专家协会

注：TWA 时间加权平均值；CEILING 阈值（TLV）或容许暴露极限（PEL）的上限。

一些国家空气中硫化氢最大允许浓度见表 25。

表25 主要国家空气中硫化氢最大允许浓度

国 家	空气中最大允许浓度 (mg/m^3)		厂界地表最大允许 浓度 (mg/m^3)	标 准
	24h 均值	30min 均值		
日 本			0.03~0.3 (0.02~0.2 PPm)	车间空气卫生标准
保加利亚	0.008	0.008		车间空气卫生标准
匈牙利	0.15	0.3		职业安全标准
以色列	0.045	0.15		
菲律宾		0.3		
罗马尼亚	0.01	0.03		车间空气卫生标准
美国法规(FEREAC 39,235450,74)	0.03			职业安全及卫生管 理局标准

7.2 本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比

7.2.1 本标准与国外相关水污染物排放标准对比

碳还原法生产碳酸锶排放的水特征污染物锶和钡，本标准制定了锶和钡控制标准，主要国家、地区及国际组织水污染物标准均无这二项指标。

本标准常规污染物控制项目 pH 值、COD、硫化物、悬浮物、石油类、氨氮、总氮、总磷均与主要国家、地区及国际组织水污染物标准接近或更严格，个别项目略宽，见表 23。

(1) 本标准新建企业 COD 排放标准值，严于日本污水一般排放标准日平均 120mg/L、德国工业污水排放标准 110mg/L、新加坡工业废水排放限值 B 级限值 100mg/L、欧盟城市污水排放标准 B 级标准 80mg/L、台湾地区放流水标准化工业限值 100 mg/L。与各国对比见图 9。

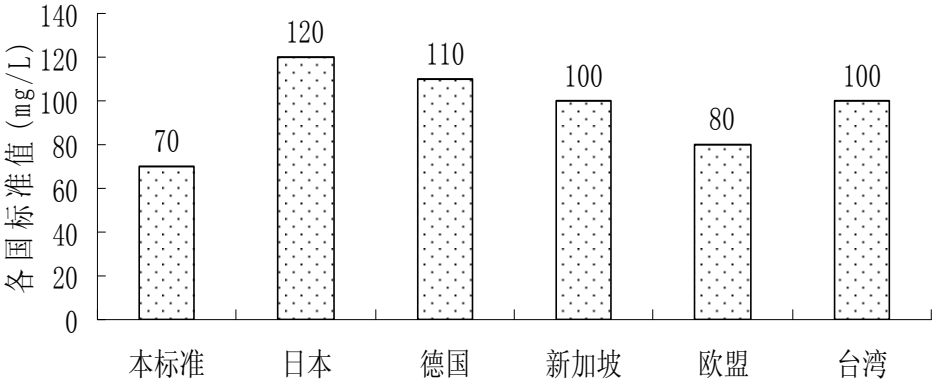


图9 本标准与主要国家、地区及国际组织 COD 排放标准比较图（单位：mg/L）

(2) 本标准新建企业悬浮物排放标准值，严于日本污水一般排放标准日平均值 150 mg/L、新加坡工业废水排放限值 100 mg/L、比台湾地区放流水标准化工业限值 30 mg/L、欧盟城市污水排放标准 B 级标准 30 mg/L 宽。与其它各国的比较见图 10。

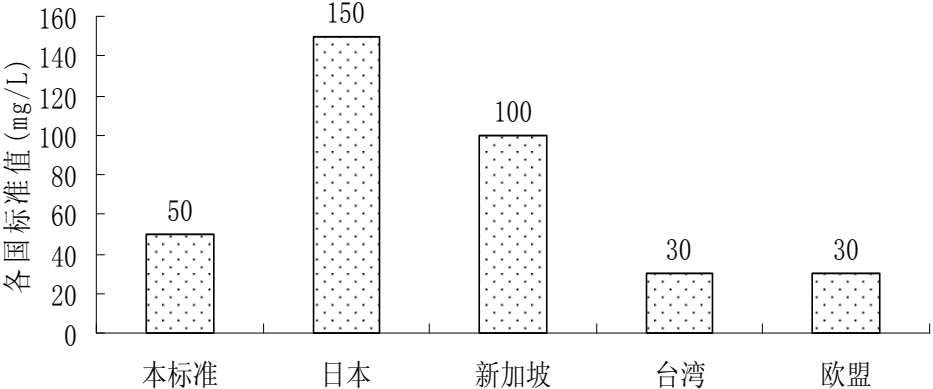


图10 本标准与主要国家、地区及国际组织悬浮物排放标准比较图（单位：mg/L）

(3) 本标准新建企业石油类排放标准值，严于日本《水质污浊防止法》规定 5mg/L、新加坡工业废水排放限值 C 级限值 5mg/L、台湾地区放流水标准工业限值 10mg/L。与其它国家限值比较见图 11。

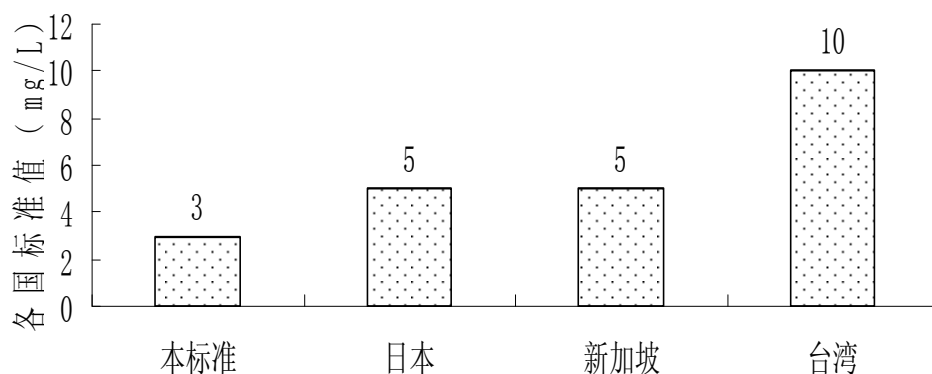


图11 本标准与主要国家、地区及国际组织石油类排放标准比较图（单位：mg/L）

（4）本标准新建企业氨氮排放标准值，与新加坡工业废水排放限值 B 级限值、台湾地区放流水标准、德国工业污水排放标准 10 mg/L 相同，比欧盟城市污水排放标准 B 级标准 5 mg/L 宽。与其它国家相关标准的比较见图 12。

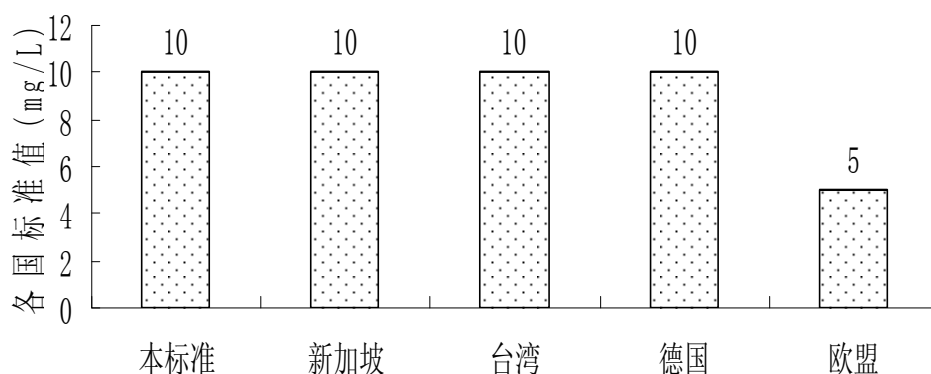


图12 本标准与主要国家、地区及国际组织氨氮排放标准比较图（单位：mg/L）

（5）本标准新建企业总氮排放标准值，与严于日本一般排放标准日平均 60 mg/L、新加坡工业废水排放限值 B 级为 60 mg/L、欧盟城市污水排放标准日平均值 80mg/L、德国工业污水排放标准 30mg/L。与其它国家相关标准的比较见图 13。

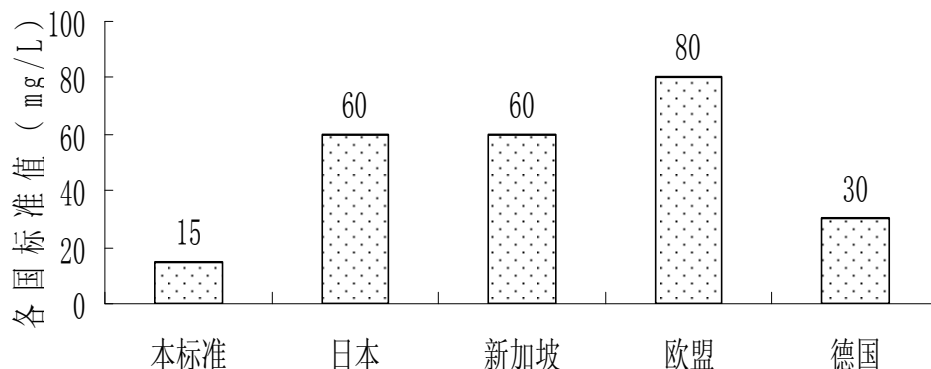


图13 本标准与主要国家、地区及国际组织总氮排放标准比较图（单位：mg/L）

（6）本标准新建企业总磷排放标准值，严于日本污水一般排放标准日平均值 8 mg/L、德国工业污水排放标准 2mg/L、新加坡工业废水排放限值 6mg/L、欧盟城市污水排放标准 B 级标准 2 mg/L。与其它国家有关标准的比较见图 14。

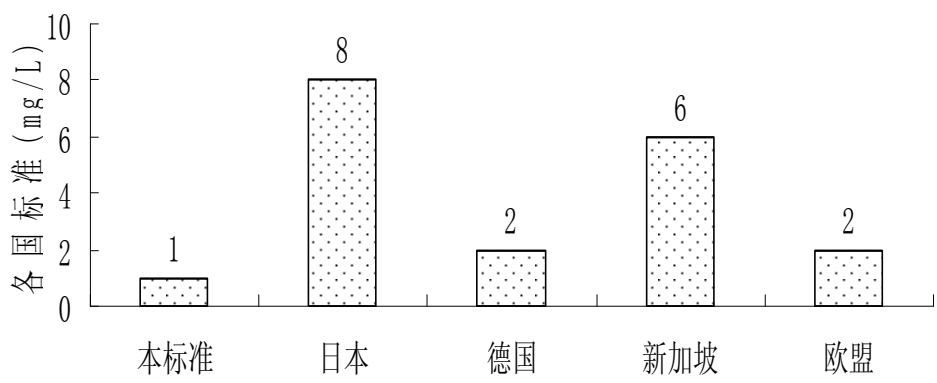


图14 本标准与主要国家、地区及国际组织总磷排放标准比较图（单位：mg/L）

（7）本标准新建企业硫化物排放标准值，与德国工业污水排放标准 1mg/L、台湾地区放流水标准 1mg/L 一致，比新加坡工业废水排放限值 B 级 0.5mg/L 宽。与其他国家有关标准的比较见图 15。

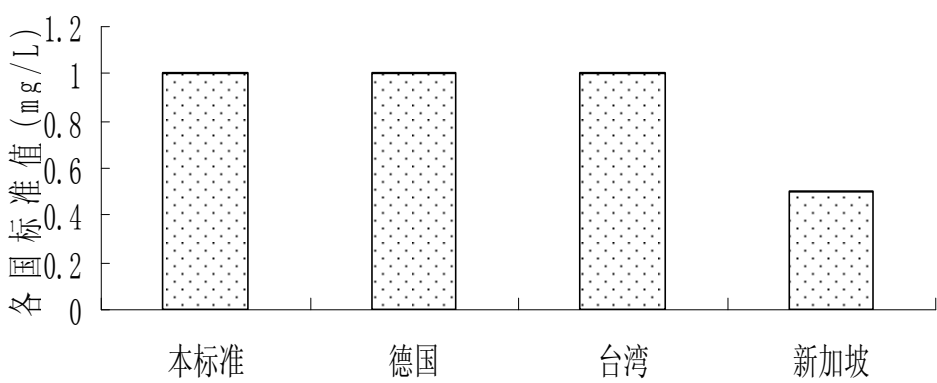


图15 本标准与主要国家、地区及国际组织硫化物排放标准比较图（单位：mg/L）

7.2.2 本标准与国外相关大气污染物排放标准对比

（1）本标准大气常规污染物控制项目颗粒物与主要国家、地区及国际组织相关气污染物标准比较，见表 26、图 16。

表26 本标准与主要国家、地区及国际组织颗粒物排放标准值比较表
单位：mg/m³

国家 指标	本标准	比利时	奥地利	德国	荷兰	日本	韩国	英国	欧盟
颗粒物	50	20	20	40	25	40~700	50	100	1~100

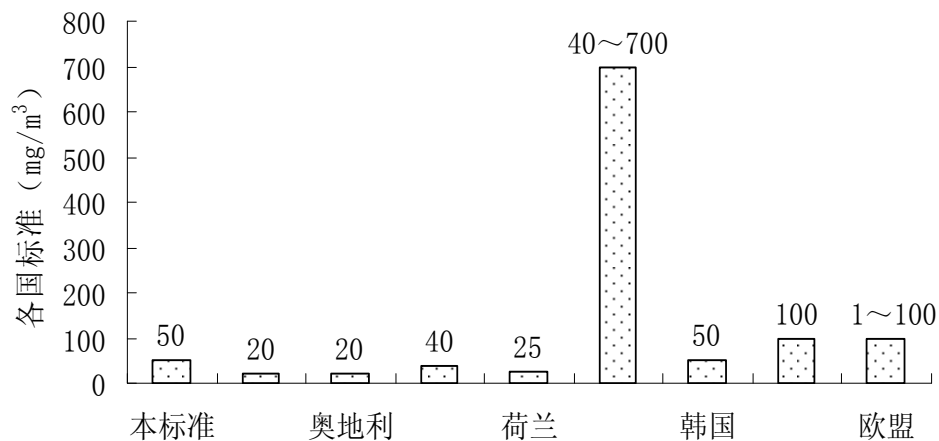


图16 本标准与主要国家、地区及国际组织颗粒物排放标准值比较图

(2) 本标准大气常规污染物控制项目二氧化硫与主要国家相关气污染物标准比较，见表 27、图 17。

表27 本标准与主要国家二氧化硫排放标准值比较表

国家 指标	本标准	比利时	奥地利	德国	韩国	英国
二氧化硫	400	800	300~500	500	500	500

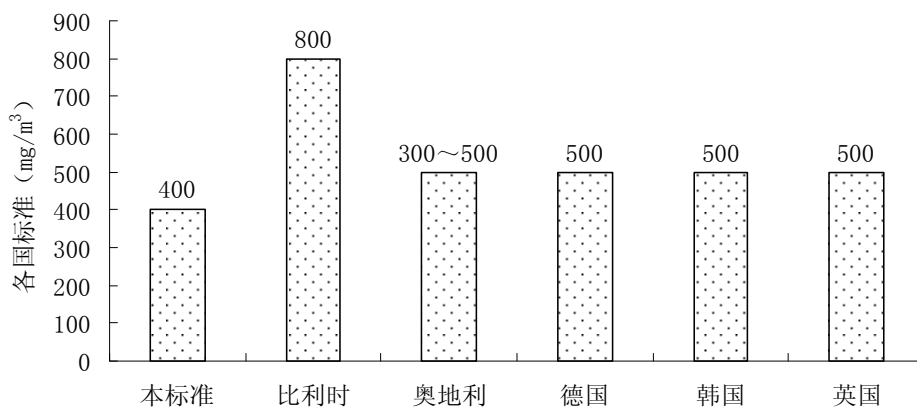


图17 本标准与主要国家二氧化硫排放标准值比较图

(3) 硫化氢

① 本标准企业边界无组织排放限值与日本车间空气卫生标准厂界地表最大允许浓度类同，日本车间空气卫生标准厂界地表最大允许浓度为 $0.03 \sim 0.3 \text{ mg/m}^3$ ；美国法规(FEREAC 39,235450,74)职业安全及卫生管理局标准规定空气中最高允许浓度为 0.03 mg/m^3 。本标准值新建企业与美国和日本车间空气卫生标准厂界地表最大允许浓度下限值 0.03 mg/m^3 一致，见图 18。

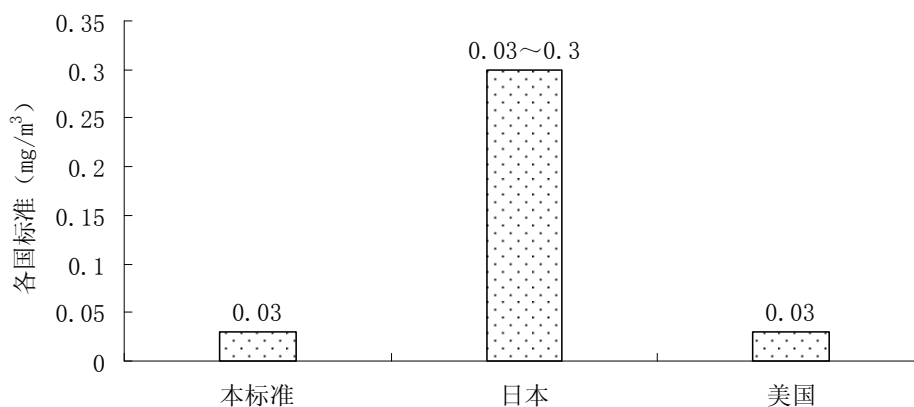


图18 本标准与美国、日本空气中硫化氢最大允许浓度比较图

② 本标准规定焙烧炉和碳化尾气硫化氢转化系统排放的硫化氢最高允许排放限值为 10 mg/m^3 ，与保加利亚、匈牙利、罗马尼亚车间空气卫生标准相同，低于日本、澳大利亚、瑞士的 15 mg/m^3 ，比欧盟标准 $5 \sim 10 \text{ mg/m}^3$ 略宽，见图 19。

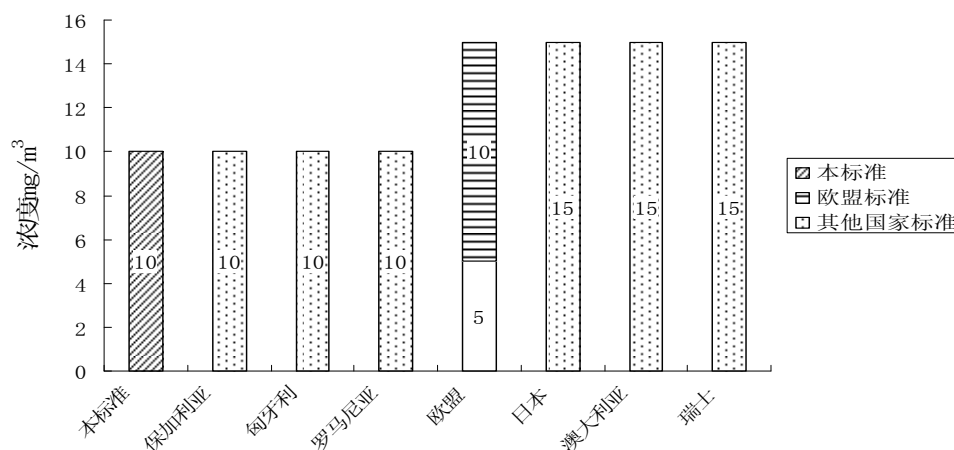


图19 本标准与主要国家、地区及国际组织硫化氢排放标准比较图

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

本标准实施后，将通过实施污染治理，减少污染物排放量，改善企业周边生态环境质量，减少环境投诉和纠纷，为创造和谐社会做出贡献，具有显著社会效益和经济效益。

受世界金融风暴影响，特别是受全球 CRT 行业急剧下滑，对碳酸锑需求持续减少的影响，从 2005 年下半年开始，国际碳酸锑的生产格局发生了巨大变化，多数国家的碳酸锑工厂纷纷转产、停产。我国碳酸锑增产量在 2005 年 30 万吨基础上急剧下滑，近年内现有企业为适应市场经济要求，要立足市场，必须进行综合改造；在此期间可能无新建企业建设。

8.1.1 水污染物减排评估

按 2005 年为基准统计年（以监测数据统计），本标准实施后，2011 年、2012 年水污染物减排评估如下：

2011 年，全国可能无新建企业，企业执行现有企业标准，单位产品基准排水量 $2 \text{ m}^3/\text{t}$ 产品，即吨产品排水量 2 吨。如果全国锑盐企业产量按最多 30 万吨计算，其排水量为 60 万 t/a 。

2012 年，全国可能仍无新建企业建设；世界经济复苏，我国经济上升；估计碳酸锑增产最多能达到 30 万吨水平，锑盐企业均执行新建企业标准，单位产品基准排水量 $1.5\text{m}^3/\text{t}$ 产品，即吨产品排水量 1.5 吨。如果全国锑盐企业产量按最多 30 万吨计算，其排水量为 45 万 t/a 。

本标准实施后与现行标准比较，水污染物排放总量及减排情况见表 28。

表28 本标准实施后水污染物减排总量评估

项 目				污 染 物			排水量* (万 t/a)
				COD	氨氮	硫化物	
现行标准 (GB 8978-1996)		新源一级 (mg/L)		100	15	1.0	78
		排放量* (t/a)		292.5	11.70	0.936	
本 标 准	2011年	现有企业	排放限值 (mg/L)	100	15	1.0	60
			排放量 (t/a)	60	9.0	0.6	
		新建企业	排放限值 (mg/L)	70	10	1.0	—
			排放量 (t/a)	—	—	—	
		削减情况	减排量 (t/a)	232.5	2.7	0.336	18
			减排 (%)	79.5	23.1	35.9	
	2012年	现有企业	排放限值 (mg/L)	70	10	1.0	45
			排放量 (t/a)	31.5	4.5	0.45	
		新建企业	排放限值 (mg/L)	70	10	1.0	—
			排放量 (t/a)	—	—	—	
		削减情况	减排量 (t/a)	261	4.95	0.486	33
			减排 (%)	89.2	42.3	51.9	

*2005 年为基准，按监测数据统计。

由表 28 可知，锑盐企业水污染物减排情况：

2011 年：COD 排放量 60t/a、氨氮排放量 9.0t/a、硫化物排放量 0.6t/a，与 2005 年比减排量分别为 232.5t/a、2.7t/a、0.336t/a，分别减排 79.5%、23.1%、35.9%。

2012 年：COD 排放量 31.5t/a、氨氮排放量 6.75t/a、硫化物排放量 0.486t/a，与 2005 年比减排量分别为 261t/a、4.95t/a、0.486t/a，分别减排 89.2%、42.3%、51.9%。

8.1.2 大气污染物减排评估

与水污染物评估前提条件相同，本标准实施后，2011 年、2012 年大气污染物减排评估如下：

2011 年，锑盐企业执行现有企业标准，单位产品基准排气量 $8000\text{m}^3/\text{t}$ 产品，即吨产品排气量 8000m^3 ；如果全国锑盐企业产量按最多 30 万吨计算。其排气量为 2.4 亿 m^3/a 。

2012 年，锑盐企业均执行新建企业标准，单位产品基准排气量 $6000\text{m}^3/\text{t}$ 产品，即吨产品排气量 6000m^3 ；如果全国锑盐企业产量按最多 30 万吨计算。其排气量为 1.8 亿 m^3/a 。本标准与现行标准比较，气污染物减排情况见表 29。

表29 本标准实施后大气污染物减排总量评估

项 目				颗粒物	二氧化硫	排气量 (亿 m³/a)	备 注	
现行标准				排放限值 (mg/m³)	200	850	2.64	2005 年为基准，按 监测数据统计。 产量：30 万吨/年
				排放量 (t/a)	95900	77400		
本 标 准	2011年	现有企业	排放限值 (mg/m³)	100	850	2.4	新增产量：无 产量：30 万吨/年 单位产品排气量： 8000 m³/t	
			排放量 (t/a)	240	2040			
		新建企业	排放限值 (mg/m³)	50	400	——		
			排放量 (t/a)	——	——			
		削减情况	减排量 (t/a)	95660	75000	0.24		
			减排 (%)	99.7	64.7			
	2012年	现有企业	排放限值 (mg/m³)	50	400	1.8	新增产量：无 产量：30 万吨/年 单位产品排气量： 6000 m³/t	
			排放量 (t/a)	90	720			
		新建企业	排放限值 (mg/m³)	50	400	——		
			排放量 (t/a)	——	——			
		削减情况	减排量 (t/a)	95810	76680	0.84		
			减排 (%)	99.9	99.1			

由表 26 可知, 锑盐企业大气污染物减排情况:

2011 年: 颗粒物排放量 240t/a、二氧化硫排放量 2040t/a, 与 2005 年比减排量分别为 95660t/a、75000t/a, 分别减排 99.7%、64.7%。

2012 年: 颗粒物排放量 90t/a、二氧化硫排放量 720t/a, 与 2005 年比减排量分别为 95810t/a、76680t/a, 分别减排 99.9 %、99.1%。

8.2 实施本标准的技术经济分析

(1) 现有企业达到本标准第一时段限值需要的环境保护设施总投资、年运行费用

现以重庆某锑业有限公司在废气、废水治理投资情况为例说明达到本标准第一时段, 即标准文本表 1 (表 4), 需要的环境保护设施总投资、年运行费用, 详见表 30 和表 31。

表30 重庆某锑业有限公司环境治理投资表

序号	整治项目	投入资金(万元)	备注
一	废气		
1	旋窑烟气除尘脱硫系统	280	
2	克劳斯烟气脱硫系统	380	
3	混合尾气脱硫系统	380	
4	克劳斯系统改造	131	
5	旋窑炉头、炉尾扬尘整治	16	
6	石灰乳制作系统	38	
7	供水系统改造、管道清理	10	
8	废气在线监测装置	150	
9	废热锅炉维护	50	

序号	整治项目	投入资金(万元)	备注
10	软水处理装置	15	
11	浸取加盖	20	
12	脱硫桶收集管道	10	
13	炉尾收尘系统及其造粒回用装置	53	
14	锅炉尾气处理新增除尘脱硫湍流塔及其配套	57	
二	废水		
1	前期雨水收集池及回用水池	65	
2	雨污分流管网改造	45	
3	硫化氢气柜溢水回收	16	
4	浸取罐加溢流管	5	
5	氯化锶废气治理项目	20	
6	转炉托轮水整治	8	
7	解决脱硫水塔区跑、冒、滴、漏	5	
8	废水处理站新增回用系统	32	
9	安装废水视频监控、流量装置	5	
10	其他	10	
三	废渣		
1	临时渣场建雨棚	45	
2	建锶渣渗滤液回收系统	8	
3	渣场整治	35	
4	其他	10	
四	环保检测设备及化学试剂等	8	
五	其他	30	
总计		1937	

表31 重庆某锶业有限公司环保运行成本明细表

费用名称	月使用量(吨)	单位价值(元/吨)	总成本(元)	备 注
石灰	1180	100	118000	含锅炉 180 吨
纯碱	65	1300	84500	
烧碱	15	3280	49200	
亚铁盐	72	350	25200	
双氧水	6	1350	8100	
生物氧化串	1500 串/年	3.3 元/串	4950	
絮凝剂	4.5	8900	40050	
电费	323668	0.57	184491	装机容量: 591.5kw
人工费		1800 元/人	23400	新增职工: 13 人
折 旧			153816	
合计			691707	
以上数据为月产量 2000 吨计算，每吨碳酸锶运行成本为 345.85 元。				

一般情况下，环保投资占建设项目总投资的 33%左右；运行费用占生产成本的 10%左右。经调查现有企业经过整改达到本标准限值，每吨产品增加成本 290~330 元。

(2) 在标准实施时,全国现有碳酸锶生产厂可以达到本标准现有企业限值的厂家有 5~8 家,达标生产厂大约为 50~80%;能达到新建企业限值的厂家有 3~5 家,其达标生产厂大约为 30~50%。

(3) 新建企业达到本标准第二时段限值要求,即标准文本表 2 (表 5),环保投资占建设项目总投资的比例、年运行费用应按项目的规模确定。一般情况锶盐工业环保投资占建设项目总投资的 36%左右,运行费用占生产成本的 18%左右。现有企业在第一时段基础上达到第二时段限值要求费用应有所增加。

(4) 达标技术,见 4.3 污染防治技术分析。

9 对实施本标准的建议

(1) 提高锶矿资源的利用率

加强对锶矿开采企业的管理,对不符合国家相关政策的开采企业,坚决予以关、停、并、转,积极采用开采新技术、新方法,提高开采水平,降低开采损失,对无选矿设施的企业,必须限期建设。加强对选矿技术的研究,使现有商品矿品位由目前的 60%~70%提高至 90%,提高资源的利用率,减少资源的浪费。同时加强对矿山的生态环境建设,防止地质灾害的发生。

(2) 提高碳酸锶生产工艺的研究水平

加强对碳酸锶生产工艺的研究与改进,积极采用少污染或无污染生产工艺,采用新技术、新方法改进、优化现有生产工艺,使矿石的利用率由目前的 65%提高至 80%。

鼓励生产企业与环保科研院校联合攻关,寻找到适合锶盐行业的处理焙烧转窑烟道气中 SO_2 及氮氧化物的技术,同时加强对浸取渣的综合利用研究,变废为宝,减少对环境的影响,促进锶盐行业的可持续发展。

碳酸锶生产也是能源消耗大户,节能潜力很大。目前许多企业对高温余热进行了利用,效果显著,但低温余热的利用还不多,目前利用余热的效率还有待进一步提高,各企业要加强这方面的研究,提高余热利用的效率。采用节能节电设备、节能电器,改造现有生产设备,降低消耗。

(3) 提高锶盐精细化开发能力

其他锶盐产品质量与国外有一定的差距,某些产品国内还不能生产。加强我国锶盐的自主创新能力,加大对新产品的研发投入,提高现有产品的质量,增强我国锶盐在国内外市场的竞争力,促进锶盐行业的发展。

(4) 淘汰年产 1.5 万吨以下的碳酸锶生产企业,减少资源的浪费,减少“三废”排放,鼓励行业内部采用联合、兼并等多种形式,做大做强做优,形成龙头企业,增强在国内外市场的竞争力。限制新上无资源优势、无技术优势、无“三废”处理能力的重复建设项目,延长资源使用寿命。

(5) 现有企业在过渡期内应进行综合整改,一次达到本标准第二时段要求或按轻重缓急、统筹兼顾、分步整改,最终达到本标准第二时段要求。