

附件三

《无机磷化学工业污染物排放标准》编制说明

（征求意见稿）

《无机磷化学工业污染物排放标准》编制组

二〇〇一年一月

项 目 名 称：无机磷化学工业污染物排放标准

项目统一编号：391

承 担 单 位：中国无机盐工业协会

编制组主要成员：王佩琳、卢柏廷、问立宁、王 禄、叶家宽、
过冬新、薛 文、徐先海、范先国、李少平、
李彩红、杨陆华

标准所技术管理承办人：高 学

标准所技术管理负责人：王宗爽

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	无机磷化学工业概况.....	2
2.1	国内无机磷化学工业发展概况.....	2
2.2	国外无机磷化工发展概况.....	6
3	标准制订的必要性分析.....	7
3.1	国家及环保主管部门的相关要求.....	7
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.....	10
3.5	现行环保标准存在的主要问题.....	10
4	无机磷化工行业产排污情况及污染控制技术分析.....	11
4.1	主要生产工艺及产污分析.....	11
4.2	无机磷化工企业排污现状.....	22
4.3	污染防治技术分析.....	30
5	行业排放有毒有害污染物环境影响分析.....	35
5.1	氟化氢.....	35
5.2	砷及其砷的化合物.....	35
5.3	二氧化硫.....	36
5.4	五氧化二磷.....	36
5.5	单质磷、总磷.....	36
6	标准主要技术内容.....	36
6.1	标准适用范围.....	37
6.2	标准结构框架.....	37
6.3	术语和定义.....	38
6.4	污染物项目的选择.....	38
6.5	污染物排放限值的确定及制定依据.....	39
6.6	其他污染控制指标的确定及制定依据.....	42
6.7	监测要求.....	45
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究.....	45
7.1	国外相关水污染物排放标准.....	45
7.2	国内外废水污染物排放标准对比分析.....	45
7.3	国内外废气污染物排放标准对比分析.....	46
8	实施本标准的环境效益及经济技术分析.....	46
8.1	实施本标准的环境（减排）效益.....	46
8.2	实施本标准的经济技术分析.....	47
9	对实施本标准的建议.....	49

《无机磷化学工业污染物排放标准》编制说明

(征求意见稿)

1 项目背景

无机磷化学工业包括磷酸盐和无机磷化物，是化学工业系列产品之一，在国民经济中占有重要地位。我国是世界上无机磷化学工业产品最大的生产、消费和出口国，无机磷化学工业已成为颇有竞争力的民族工业之一。

无机磷化学工业包括：(1)磷酸和多聚磷酸：包括热法磷酸、窑法磷酸、湿法磷酸的精制净化磷酸以及多聚磷酸；(2)正磷酸盐：包括正盐和酸式盐。按盐中氢离子取代基不同有钠盐、钙盐、铵盐、钾盐、铝盐等；如磷酸一钠、磷酸二钠、磷酸三钠、磷酸二氢钾、磷酸氢钙等，脱氟磷酸钙也列为正磷酸盐类；(3)缩聚磷酸盐：包括焦磷酸盐、聚磷酸盐、偏磷酸盐、超磷酸盐，如三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、焦磷酸钾等；(4)次磷酸盐（如次磷酸钠）和次磷酸；(5)磷酸复盐：如氯化磷酸三钠、尿素磷酸盐、单氟磷酸盐、过氧化磷酸钠、过氧化焦磷酸钠和过氧化焦磷酸钾等；(6)无机磷化物及其他：包括磷的氧化物、磷的氢化物、磷的金属化合物、磷的硫化物、磷的卤素化合物和赤磷等。磷的氧化物如五氧化二磷；磷的氢化物如磷化氢；磷的金属化合物如磷化铝、磷化镓和磷化铟等。磷的硫化物如五硫化二磷和三硫化四磷等。磷的卤素化合物如三氯化磷、五氯化磷、三溴化磷、五溴化磷、氯化氧磷等。其它包括亚磷酸及其盐，如亚磷酸钠等。

不包括以无机磷化工产品为原料(如三氯化磷)生产的有机磷化工产品。

无机磷化学产品是以黄磷及湿法或窑法磷酸等为主要原料生产的，是黄磷和磷酸的下游产品。无机磷化学工业产品广泛用于日用化工、农药、医药、染料、涂料、颜料、粘结剂、阻燃剂、灭火剂、塑料、电子、纤维、石油化工、陶瓷、搪瓷、造纸、饲料、食品、玻璃、矿山等国民经济和人民生活各个方面以及国防军工等。因此除工业级无机磷化工产品外，还有很多各种专业级的无机磷化工产品，如食品级、饲料级、试剂级、电子级、半导体级、医药级、牙膏级、陶瓷级等。

为了调查无机磷化学工业企业环保情况，研讨污染防治技术，2005年3月中国无机盐工业协会在广西南宁市召开了全国磷酸盐会议，国内主要无机磷化学工业企业、科研、设计单位参加了会议。会议中无机磷化工生产企业反映，目前无机磷化学工业没有专业性的水气污染物排放标准，执行的是《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)和《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)等国家标准，对无机磷化学生产针对性差，不能反映行业的生产特殊性：(1)污染物控制指标项目不明确，各地方执行不一，不利于公平竞争。(2)污染物排放限值有的过于严格，有的指标过于宽松，与行业当前生产技术和环境保护技术不太相适应。(3)为了适应目前的环境保护要求，使标准真正起到推动无机磷化学工业可持续发展，促进节能减排，起到鼓励工艺技术进步的作用。

因此，研究无机磷化学工业水气污染防治技术及制定无机磷化学工业污染物控制标准是无机磷化学工业当前环保工作的重点。加强行业污染控制，规范行业环境保护管理工作，有利于提高行业环保水平，对实现行业持续、稳定发展具有重要意义。

1.1 任务来源

2008年2月1日，原国家环境保护总局以《关于开展2008年度环境保护标准制修订项目工作的通知》(环科便函[2008]44号)下达本标准编制任务，项目统一编号为391，承担单位为中国无机盐工业协会；参加编制的单位有：罗地亚-恒昌（张家港）精细化工有限公司、宜昌兴发集团有限责任公司、四川省川投化学工业（集团）有限公司、江阴澄星实业集团有限公司、重庆川东化工（集团）有限责任公司、湖北尧治河化工股份有限公司、四川宜宾天兰股份有限公司、绵阳启明星磷化工有限公司、四川龙磷集团、绵竹市茂源黄磷厂、云南马龙产业集团、云南天创科技有限公司、贵州宏福剑峰化工有限公司等。

1.2 工作过程

(1) 成立编制组

2006 年初为摸清无机磷化工污染物排放情况，中国无机盐工业协会对国内外无机磷化学工业进行了调查；随后成立了《无机磷化学工业污染物排放标准》编制组。

(2) 函调及现场考察

2006 年对全国无机磷化学工业企业开展了函查，并开展国外生产技术、污染治理和生产发展趋势资料收集、整理；在此基础上，深入无机磷化学生产企业进行了污染物排放情况实地调查，收集了相关数据，先后调查的企业有：宜昌兴发集团有限责任公司、重庆川东化工（集团）有限责任公司、罗地亚-恒昌（张家港）精细化工有限公司、江阴澄星实业集团有限公司、四川宜宾天兰股份有限公司、四川龙蟒集团公司、启明星磷化工有限公司、绵竹市茂源黄磷厂、云南马龙产业集团、云南天创科技有限公司、贵州宏福剑峰化工有限公司、四川省川投化学工业集团公司、湖北三新磷化公司等 20 多家企业；为解决国内无机磷化学工业生产污染物的治理问题，先后走访了北京大学、中科院大连物理化学研究所、西南化工研究院、云南理工大学、贵州理工大学、成都化工研究设计院、山东青岛大学、成都峨眉化工工程研究设计所等多家科研设计院所。

(3) 编制组扩大工作会议

2007-2008 年初，先后在湖北、四川、贵州、云南、江苏等地召开五次编制组扩大工作会议，介绍了标准编制的指导思想和标准框架，讨论了无机磷化学工业的污染物排放情况，针对标准制定中的一些问题提出了各方的意见和建议，在综合研究考虑各种情况和意见后，综合考虑磷化学工业的产品品种、生产工艺、污染防治、排放因子及污染控制技术等因素，参考国外相关环境标准，编制组起草了《无机磷化学工业水污染物排放标准》开题报告，并基本完成了《无机磷化学工业水污染物排放标准》（初稿）及编制说明（初稿）。

(4) 开题论证

2008 年 8 月 1 日，环境保护部科技标准司在昆明主持召开了项目开题报告论证会，参加会议的有环保部科技司、环评司、认证中心、环科院标准所、中国无机盐工业协会、云南省环科院、云南省环保局评估中心、云南省环保局科技处、云南省环保局评估中心、云南天创科技有限公司的代表，组成了专家组，形成开题报告论证会会议纪要，明确标准编制的原则、方向和要求，并将大气污染物排放控制管理也列入标准范围内。按纪要要求，将《无机磷化学工业水污染物排放标准》改为《无机磷化学工业污染物排放标准》。

(5) 论证后修改补充

根据开题报告论证会纪要要求，编制组针对增加大气污染物排放控制管理进行函调，对重点企业进行现场调查，并收集国内外相关资料。在此基础上修改补充完善了《无机磷化学工业污染物排放标准》（征求意见稿）及编制说明。并将修改后的《无机磷化学工业污染物排放标准》（征求意见稿）及编制说明发至重点企业征集意见。2008 年 10 月 28 日在北京召开《无机磷化学工业污染物排放标准》编制组工作会议，针对会议提出的不同意见，对标准征求意见稿进行了补充修改，于 2009 年 2 月 6 日将《无机磷化学工业水气污染物排放标准》（征求意见稿）及编制说明材料发至环境保护部环境标准研究所进行技术审查。

(6) 完成征求意见稿及编制说明

2009 年 3 月 17 日，中国无机盐工业协会在广西南宁市召开了《无机磷化学工业污染物排放标准》编制组扩大工作会议，广西环保局、广西磷化工协会及 20 多家生产企业和编制组成员参加了会议，会议进一步征求地方环保部门、企业及科研设计单位对《无机磷化学工业污染物排放标准》（征求意见稿）及编制说明的意见，并进行修改。

2009 年 10 月根据环保部环科函[2009]52 号“关于印发《国家排放标准中水污染物监控方案》的通知”，在对标准进一步修改、完善的基础上，形成《无机磷化学工业污染物排放标准》（征求意见稿）及编制说明，上报环保部科技司。

2 无机磷化学工业概况

2.1 国内无机磷化学工业发展概况

2.1.1 生产情况

无机磷化学工业是国民经济的基础原料、材料工业，在国民经济中具有广泛的用途。经过多年的发展，我国无机磷化工业取得了很大的成绩，产能、产量、出口量已多年位居世界第一，促进了国民经济的发展。

目前我国无机磷化学工业企业有500余家，分布于除西藏以外的29个省市和自治区。无机磷化学工业产品种类繁多，我国约有110多种，常年规模化生产有50多种。由于产品品种不同、生产工艺复杂多样，污染物排放治理情况各异。从环境保护和污染防治角度出发分析，多数无机磷化学工业产品如各种磷酸盐、无机磷化物等是以黄磷（或磷酸）为原料进行再加工生产的，属二次性加工类产品。二次加工类产品污染物量小、浓度低，对环境污染影响较小。一些产品如窑法磷酸、饲料磷酸氢钙（或磷酸二氢钙）、脱氟磷酸钙等是以磷矿等为原料直接加工生产的，是一次性加工类产品。其污染物浓度相对较高，对环境影响较大。国内无机磷化学工业产品中工业磷酸、工业三聚磷酸钠、饲料磷酸氢钙（磷酸二氢钙）、工业六偏磷酸钠等是大宗产品，产能大、产量高，生产厂点相对较集中，装置规模较大，是污染物治理的重点产品，大宗磷化学工业产品主要与黄磷配套生产，多分布于西南和中南地区的湖北省。其它众多二次加工无机磷化学工业产品如磷化物（三氯化磷、三氯氧磷、五氧化二磷、五硫化二磷等）、高纯级磷酸（食品、电子或试剂类等）、焦磷酸盐（焦磷酸钠、焦磷酸钾等）、次磷酸钠、聚磷酸铵、食品、医药及特种磷酸盐产品及其它下游衍生物和精细化学品产能、产量低，生产企业较少，装置规模较小，环境污染较小。主要集中于华东、中南等沿海地区。

国内工业三聚磷酸钠、工业六偏磷酸钠、饲料磷酸氢钙（磷酸二氢钙）、工业磷酸生产企业分布情况见表1。

表1 国内主要大宗无机磷化学工业产品产能分布情况

项目	华北	东北	华东	中南	西南	西北	合计
三聚磷酸钠(%)	1	0	25	35	38	1	100
六偏磷酸钠(%)	0	0	32	33	35	0	100
磷酸(%)	2	1	18	22	55	2	100
磷酸氢钙(%)	4	0	7	4	85	0	100

2007年，我国无机磷化学工业（扣除黄磷）（以下同）总产能达到1597.5万吨/年，生产量达983.5万吨，完成产值450亿元，占全国工业总产值的0.111%，出口量达200万吨。2000~2007年，我国无机磷化学工业产品产量变化情况见图1，主要无机磷化工产品生产情况见表2。

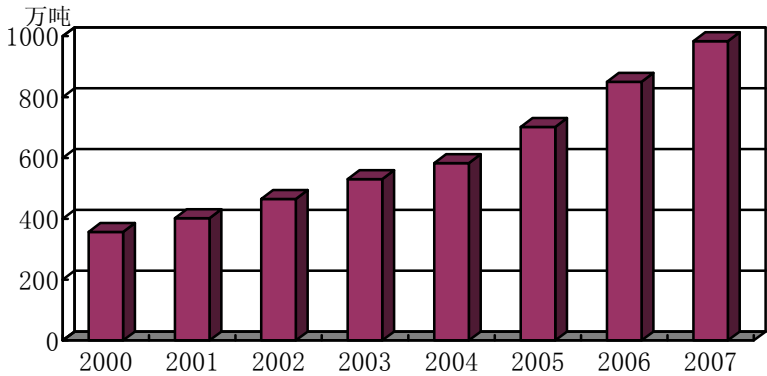


图1 2000~2007年无机磷化学产品产量变化情况

表2 主要无机磷化工产品品种生产情况

序号	项目	产量(万吨)					年增长率%
		2000年	2004年	2005年	2006年	2007年	
1	三聚磷酸钠	72.3	81.6	86.6	94.1	91.0	3.34
2	六偏磷酸钠	3.7	10.5	15.0	18.0	22.0	29.0
3	聚磷酸铵	0.7	2.2	4.0	5.0	6.5	37.5
4	饲料磷酸氢钙	108.4	193.1	221.0	237.7	247.6	12.5
5	磷酸(商品)	21.9	73.1	90.1	94.3	99.6	24.2

2.1.2 出口情况

我国无机磷化工产品除满足国内需求外，每年还大量出口，近年来出口量不断增加，在世界无机磷化学工业贸易中占有一定的地位。其中三聚磷酸钠、磷酸、饲料级磷酸钙盐是主要出口产品。2000~2007年，国内无机磷化学工业创汇及产品出口量情况分别见图2和图3。

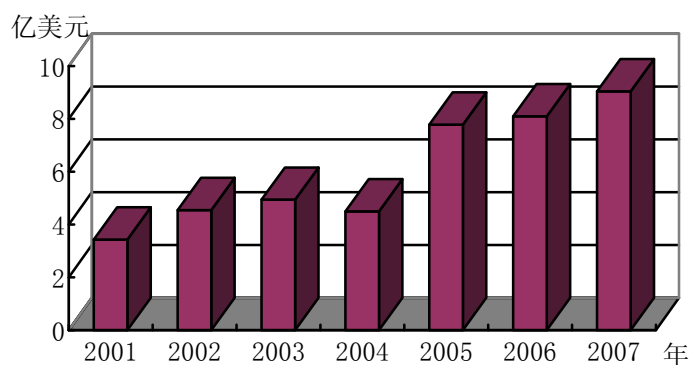


图2 2000-2007年我国无机磷化学工业创汇额情况

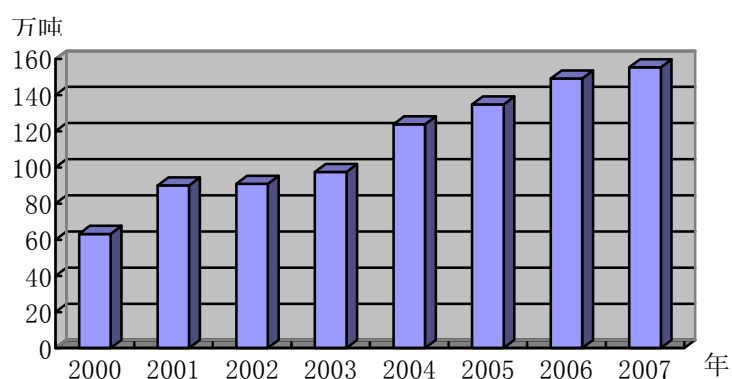


图3 2000-2007年我国无机磷化学产品出口量情况

①三聚磷酸钠

近年我国三聚磷酸钠的出口量不断增加，2000-2007年出口情况见图4。

②工业级磷酸

我国工业磷酸出口主要以热法磷酸为主，湿法磷酸量很少。出口磷酸中相当数量为食品级。2000-2007年我国工业磷酸出口情况见图4。

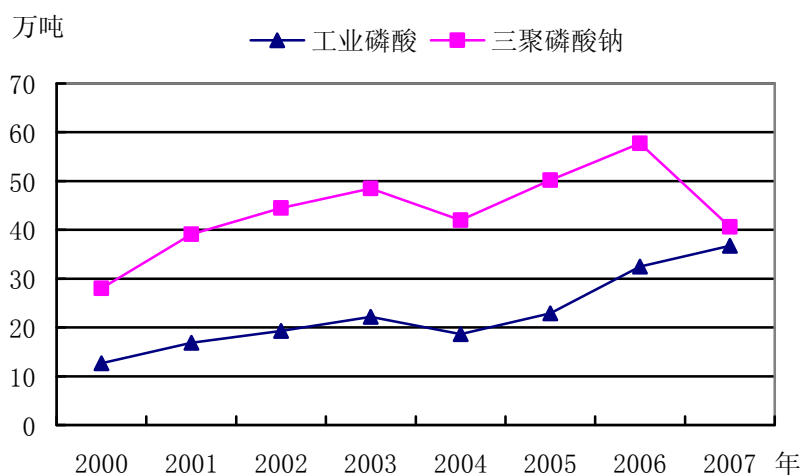


图4 2000-2007年三聚磷酸钠及工业磷酸出口变化情况

③磷酸氢钙

磷酸氢钙近年生产发展十分迅速，特别是饲料级产品的发展更令人瞩目。1990-2007 年期间，产量年均增长率达到 30%。目前我国已成为世界饲料磷酸钙盐的主要生产国和消费国，近年我国磷酸钙盐出口情况见图 5。

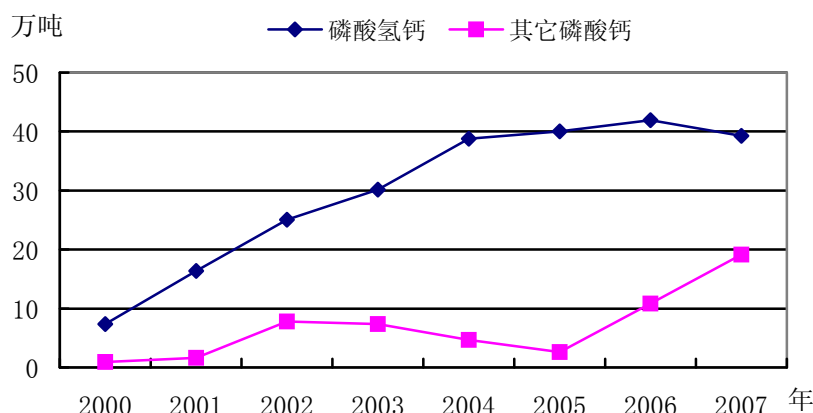


图 5 2000-2007 年磷酸钙盐出口变化情况

④三氯化磷

近年我国三氯化磷也有少量出口。2000-2007 年出口情况见图 6。

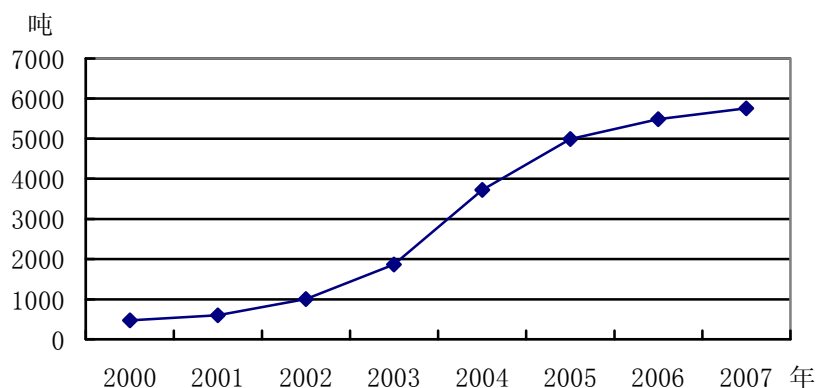


图 6 2000-2007 年三氯化磷出口变化情况

2.1.3 发展趋势

(1) 战略布局和产品结构不断调整，并形成母体产品靠近原料产地、下游衍生产品和精细化学品靠近市场的合理格局。如三聚磷酸钠70%、磷酸氢钙74%集中于西部地区。精细无机磷化学产品如次磷酸钠、食品、医药及特种磷酸盐产品多集中于华东、中南等沿海地区。

(2) 产业集中度不断提高，组建大型企业集团，规模化生产，大大提升了行业的总体竞争力。矿、电、磷生产一体化，延长了产业链、拓宽了产品幅度。如宜昌兴发集团有限责任公司建立了矿、电、磷综合生产基地，成为国内磷化学产品品种多、规模大的主要生产基地；云天化集团经过整合已成为国内最主要黄磷、磷化学产品生产基地。

(3) 东部地区磷化工生产企业西进，将西部优势资源与东部技术相结合，跨区域生产。如江阴澄星实业集团有限公司西进云南、贵州为其发展奠定了坚实的资源和能源基础。

(4) 逐步形成产业区带，如宜昌兴发集团有限责任公司湖北西部形成磷化工产业发展区、贵州省磷化工已经形成了开阳—贵阳—福泉三地市、县相连的“磷业金三角”，及“磷化工产业带”，初步形成了磷化产业群带。利用贵州宏福总公司和贵州开磷集团有限公司大型企业，推进矿、肥、磷化工一体化发展。

(5) 磷系专用化学品已成为无机磷化学工业的发展热点，低砷黄磷、赤磷、聚磷酸铵、聚磷酸铝作为高效无机阻燃剂已投入规模生产；磷化物及其有机磷化工产品成为发展热点；

磷酸钠盐、磷酸钙盐、磷酸钾盐等在发展工业级大宗产品外，大力发展饲料级、医药级、牙膏级、食品级、陶瓷级及特种产品，满足了国民经济发展和人民生活水平提高的需要。

(6) 技术水平不断提高，装置大型化、自动化发展迅速。

我国无机磷化学工业经过多年的发展和近十年来产业结构调整、技术进步，发生了较大的变化，整体技术、装备水平、产品质量、能源消耗、环境保护水平和经济效益都有明显提高，但仍有相当数量的企业技术水平低、装置规模小、原材料消耗高、能耗高、经济效益差、污染严重。要做大做强磷化学工业产业，必须进一步提高产业集中度，使竞争优势向优势地区和优势企业集中。现有规模较大企业还有不断进行技术创新、技术进步，节约资源、降低能耗，强化环保、减少污染等任务，许多精细和专用磷化工产品还是空白，处于初期开发阶段。行业总体科技水平与国外还相差 10~20 年。

2.2 国外无机磷化工发展概况

2.2.1 生产情况

目前世界磷化工产品（不包括磷肥和农药）约有 200 种左右，加上不同的规格，总数达 300 种以上。总产能(以 P_2O_5 计)约 2700 万吨/年，产量以年均 4% 的速度增长。主要生产国家和地区有美国、西欧、日本、俄罗斯等。

近年来，发达国家磷酸盐生产发展很快，美国是世界上磷酸盐产能最大、品种最多的国家，西欧和日本也是磷酸盐生产的主要地区和国家。工业级磷酸盐产品如三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、磷酸三钠等生产装置规模较大，企业相对集中。食品、医药、电子及特种用途等精细磷酸盐产品技术含量较高，装置规模较小，生产厂点相对较分散，往往采用多功能车间进行生产。

2.2.2 发展趋势

近年国外磷化工的生产和消费呈现如下趋势：

(1) 注重发展精细和高技术磷化工产品

近年来国外精细和高技术磷化学工业产品的生产和需求增长较快。近十年来美国、西欧、日本精细专用磷化工发展迅速，年增长率 3%~5%。在精细和高技术磷化学工业产品的应用和研发方面投入较多，涉及的领域广。近年来发展中国家无机磷化学工业生产发展较快，对我国传统无机磷化学工业产品出口形成了一定的压力。

(2) 优化产品结构和生产布局

发达国家加快淘汰基础原料和初级产品，湿法磷酸的比例逐年上升，热法磷酸生产和消费量比例下降，并不断向发展中国家转移；企业间开展兼并重组，向着国际化、大型化、精细化、专用化方向迈进。

(3) 不断抢滩中国市场

国外公司纷纷加快把资金及设备转向中国，在中国建立精细/专用化学品生产基地，利用当地与全球的资源，谋求与客户全方位的合作，推动其在华业务的发展。罗地亚、巴斯夫、R&H 和 Ciba 公司等厂商在其长期规划中确定要在中国设立研发中心，加强与研究所和大专院校在高新技术及产品开发领域的合作，增强研发能力，提高产品的市场占有率。

(4) 欧盟的 REACH 法规使我国无机磷化工及相关产品对欧盟的出口将发生障碍

由于我国向欧盟出口的无机磷化学工业产品将面临注册、评估、授权的压力，必将导致费用增加，使出口成本普遍提高，将造成我国出口产品注册等费用增加，竞争能力降低。REACH 法规的实施将普遍提高产品成本，那些原本成本高，利润小，对环境有污染，危及人类健康的产品，其生产地将会从欧盟转移到第三世界国家，也极有可能转移到我国进行生产，最终造成我国从自然环境到社会发展环境的长期的、难于消除的负面影响。

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

《国务院关于落实科学发展观加强环境保护的决定》(国发[2005]39 号)中提出的环境目标是“到 2010 年,重点地区和城市的环境质量得到改善,生态环境恶化趋势基本遏制。主要污染物的排放总量得到有效控制,重点行业污染物排放强度明显下降,重点城市空气质量、城市集中饮用水水源和农村饮水水质、全国地表水水质和近岸海域海水水质有所好转,草原退化趋势有所控制,水土流失治理和生态修复面积有所增加,矿山环境明显改善,地下水超采及污染趋势减缓,重点生态功能保护区、自然保护区等的生态功能基本稳定,村镇环境质量有所改善,确保核与辐射环境安全。到 2020 年,环境质量和生态状况明显改善”。

2007 年 6 月《国务院关于印发节能减排综合性工作方案的通知》要求:控制高耗能、高污染行业过快增长。严格控制新建高耗能、高污染项目。严把土地、信贷两个闸门,提高节能环保市场准入门槛。加快淘汰落后生产能力。建立落后产能退出机制,有条件的地方要安排资金支持淘汰落后产能。修订《产业结构调整指导目录》,鼓励发展低能耗、低污染的先进生产能力。根据不同行业情况,适当提高建设项目在土地、环保、节能、技术、安全等方面的准入标准。

“十五”时期,我国经济发展的各项指标大多超额完成,但环境保护指标没有完成,主要是两个指标:一个是二氧化硫排放量,另一个是化学需氧量。2005 年全国二氧化硫排放量比 2000 年增加了 27%、化学需氧量仅减少了 2%;均未完成削减 10%的控制目标。长期积累的环境问题尚未解决,新的环境问题又在不断产生,一些地区的环境污染和生态恶化已经到了相当严重的程度。主要污染物的排放量已超过环境的承载能力,水、大气、土壤等污染日益严重,流经城市的河段普遍受到污染,五分之一的城市空气污染严重、二分之一的国土面积受到酸雨影响。发达国家上百年工业化过程中分阶段出现的环境问题,在我国已经集中出现。生态破坏和环境污染造成了巨大的经济损失,并给人民的的生活和健康带来了严重威胁,必需引起高度警醒。

为此,《国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》确定:“十一五”期间全国主要污染物排放总量减少 10%是一项约束性指标;中央经济工作会议确定“十一五”期间,每年全国主要污染物应减排 2%。主要污染物减排,是党中央、国务院统筹经济社会健康发展和保护环境紧迫需要提出的重要任务,是贯彻落实科学发展观的具体任务,是实现可持续发展、建设资源节约型和环境友好型社会,最终实现建设社会主义和谐社会的重要保障。

2007 年 2 月 12 日,原国家环境保护总局召开了主要污染物减排形势报告会,总结减排工作进展、全面分析减排形势和研究减排的具体措施。提出完成主要污染物减排任务的六项主要措施:(1)抓紧建立和完善科学的减排体系;(2)严格执行环境影响评价和“三同时”制度;(3)强化重点治污工程的建设和运行;(4)继续推动产业结构调整,坚决淘汰污染严重的落后生产工艺装置、生产能力和产品;(5)继续开展整治违法排污企业,保障群众健康的环保专项行动;(6)配合做好环境立法工作,推动出台有利于污染减排的法规和政策。

本标准的制定并实施,是无机磷化学工业全面实施原环保总局提出的六项主要措施,达到我国“十一五”环境保护目标的重要举措,是减少污染物排放总量的需要。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

3.2.1 “十一五”磷化学工业发展规划

1、发展总体目标

(1) 全国无机磷化学工业增加值的年均增长率保持在 10%左右。全国无机磷化学工业的产值和利税在 2012 年将分别达到 750 亿元和 126 亿元,其中精细磷化工产值和利税占无机磷化学工业比重分别达到 40%和 43%。

(2) 精细磷化工产品产能大幅度提高。研究开发一批具有国内和国际先进水平的、拥有自主知识产权的磷化工高端产品,重点发展精细磷化工产品,到 2012 年,品种达到 150 种,精细磷化工产品产能达到 200 万吨/年。

2、技术水平目标

(1) 行业整体工艺技术、装备水平应接近发达国家上世纪 90 年代末的水平,重点生产企业、产品技术水平接近世界发达国家技术水平。

- (2) 行业科技投入占销售收入 1.5%左右,重点骨干企业达到 3~5%,高新企业达到 5~8%。
- (3) 初步形成以企业为主体的技术创新体系,拥有一批具有自主知识产权的技术。
- (4) 生产总能源消耗下降20%,单位工业增加值用水量降低30%,单位产品能耗降低15%。

3、环保目标

- (1) “三废”将得到有效治理,行业三废治理率和综合利用率分别达到 95%和 80%以上。
- (2) 90%以上企业达到国家清洁生产要求。
- (3) 对环境污染的趋势得到有效的控制。

3.2.2 行业产业政策

要以市场需求为导向,充分发挥市场配置资源的基础性作用;合理控制行业总产能的增长,对产业严重过剩基础和大宗产品要严格控制新增产能;坚持发展增量与淘汰落后产能相结合,使产业结构得到进一步优化和调整,使有限资源得到合理配置和有效利用;提高优势深加工企业资源保障能力,鼓励自产高端产品代替进口,增强自给能力;着力解决当前行业面临的突出问题,保障行业平稳运行,又要着眼长远,加快行业战略重组,转变增长方式,促进产业升级;提高产业集中度,要建成几个像贵阳市开阳磷煤化工(国家)生态工业示范基地”那样的磷化工生产基地。

通过推行清洁化生产,到 2012 年行业单位产品综合能耗比 2007 年降低 20%左右。

大力发展湿法磷酸精制技术,加强磷石膏综合利用,氟、碘回收等一系列副产物的应用研究,发展湿法磷酸要走出一条新型循环经济之路。

加快中低品位磷矿生产磷酸盐工业化进程,如窑法磷酸、氯磷酸钙法生产磷酸盐;寻找和探索矿山后备资源,以确保磷矿的稳定供应。

加强黄磷潜热回收利用的推广应用,完善并加强“磷酸—硅酸钠”、“硼酸盐-磷酸盐”联合生产磷酸钠盐、联产二氧化硅和硼酸等技术推广应用。

利用信息化手段和产、学、研相结合的方法,借用他人之长,为我所用,加快高新技术开发与推广。

加快精细磷化工系列产品开发,向食品、医药、电子或牙膏等各种不同的规格的专用级产品转变;加快发展聚磷酸铵、磷酸脲、聚磷酸、次磷酸盐等精细磷酸盐产品;构筑 PCl_3 、 P_2S_5 、 P_2O_5 平台,发展有机磷(膦)产品如各类阻燃剂、水处理剂、纺织助剂、塑料增塑阻燃剂、油品添加剂、农药、油田化学品等。用清洁生产技术建设和改造传统无机化学工业生产装置。发展环境污染小、高效、低毒、或无毒、低烟及合理的性价比,对材料的机械性能影响小的磷系阻燃剂及其复合阻燃剂。发展磷系水处理剂。

3.2.3 行业准入政策

对除一些大宗产品如工业磷酸、工业三聚磷酸钠、工业六偏磷酸钠、饲料磷酸氢钙等以外,绝大多数无机磷化学工业产品属黄磷的下游再加工产品,是精细化工产品。其产品规格多、档次高,附加值高,推广应用是其主要的问题。大宗无机磷化学工业产品应建立骨干企业、生产基地,限制最小单线装置规模,如三聚磷酸钠 5 万吨/年及以下、六偏磷酸钠 2 万吨/年及以下、饲料磷酸氢钙 30 万吨/年及以下规模发展等。淘汰水萃法等落后的生产工艺、限制二段中和法生产磷酸氢钙等。

3.3 行业发展带来的主要环境问题

3.3.1 废水排放情况

根据《2006 年环境统计年报》,2006 年,全国废水排放总量为 536.8 亿吨,其中工业废水排放量 240.2 亿吨。在统计的 39 个工业行业中,废水排放量位于前 4 位的行业依次为造纸业、化学原料及制品业、电力业、纺织业。化工行业排放的废水占重点统计企业废水排放量的 16.3%,见图 7。

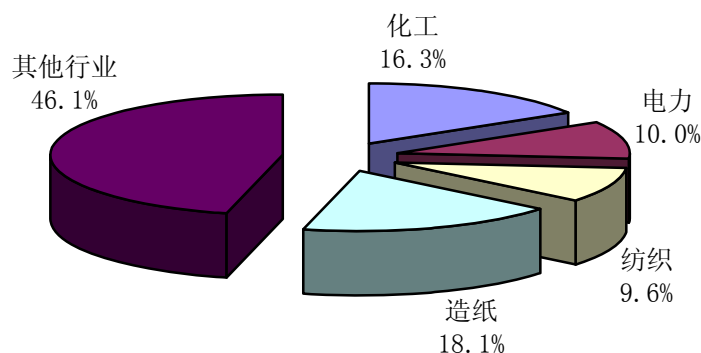


图 7 2006 年我国工业行业废水排放情况

化工行业废水排放量位于统计行业的第二位，其废水排放总量达到 39.15 亿吨，而作为化工行业的重要组成的无机磷化学工业的废水排放量占有一定的比重，据测算，2006 年无机磷化学工业排放污水量约为 6800 万吨，约占全国工业废水排放量（240.2 亿吨）的 0.3%，约占化工原料和制品业废水排放总量（39.15 亿吨）的 1.74%。

2006 年全国废水中化学需氧量排放量 1428.2 万吨，工业废水中化学需氧量排放量 542.3 万吨。化学原料及制品业化学需氧量排放量占工业废水化学需氧量排放量的 11.7%。经测算，无机磷化学工业废水 COD 排放量约 4080 吨，约占全国的 0.1%，见图 8。

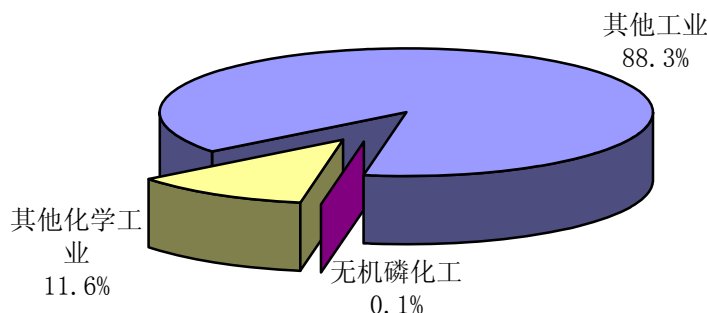


图 8 2006 年无机磷化学工业化学需氧量排放量情况

无机磷化学工业排放的废水为酸性废水，多数都含有一定量的总磷，磷是水体富营养化的主要指标之一，对水体危害较大。清华大学生态工业研究中心对 2000 年磷元素的工业代谢进行了分析，水体中磷元素的来源见图 9。因此，为保护水环境，控制无机磷化学工业水污染物的排放是非常必要的。

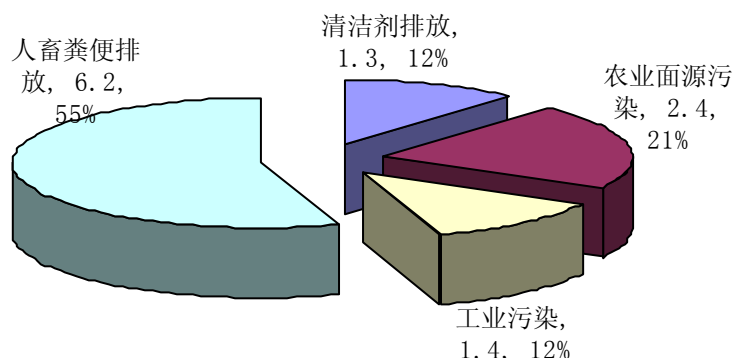


图 9 水体中磷元素来源(2000 年) (单位: 10⁵ 吨)

3.3.2 废气排放情况

(1) 二氧化硫 (SO₂) 排放

根据《2008 年环境统计年报》，2008 年，全国工业废气排放量 289000 亿 m³(标态)，全国 SO₂ 排放量为 2321.2 万吨，其中，工业 SO₂ 排放量为 1911.3 万吨，占全国 SO₂ 排放量的

85.8%；生活 SO₂ 排放量为 409.9 万吨，占全国 SO₂ 排放量的 14.2%。SO₂ 排放量排名前三位的行业依次为电力业、非金属矿物制品业、黑色金属冶炼业。三类重污染行业 SO₂ 排放量占 75.4%。

2008 年，化学工业 SO₂ 排放量为 76.3 万吨，约占全国工业 SO₂ 排放量的 4%。无机磷化学工业 SO₂ 排放量约为 2.5 万吨，占全国 SO₂ 排放量的 0.11%，占化学工业 SO₂ 排放量的 3.3%。

(2) 工业粉尘排放

2008 年，全国工业粉尘排放量为 584.9 万吨。非金属矿物制品和黑色金属冶炼业工业粉尘排放量占统计行业工业粉尘排放量的 85.9%。据测算，无机磷化学工业的粉尘排放量为 0.6 万吨，约占工业粉尘量的 0.1%。

3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

近几年磷化工行业不断开发出清洁生产工艺，取得了可喜成绩。如高效利用反应热的热法磷酸，将黄磷燃烧热量用锅炉回收。工业化装置窑法磷酸已取得突破性进展；该工艺使用中低品位磷矿，P₂O₅ 氧化反应热用于磷的还原，大幅度降低了能耗，生产过程回收氟、废渣用于低温耐火砖或建材，使生产过程无废渣产生。湿法磷酸的精制已经工业化和国产化，其磷酸质量可达食品级。“磷酸—硅酸钠”生产磷酸钠盐、联产二氧化硅等，大幅节约了原料、降低了成本，减少了三废排放。三聚磷酸钠尾气的高温膜除尘技术已获得成功，降低了含磷粉尘污染，提高了回收率。此外，磷化学工业生产装备水平大幅度提高，采用了多种节能技术和设备，生产自动化水平不断提高，部分企业实现了 DCS 控制。

磷化工行业继黄磷实现了含单质磷污水全封闭循环，零排放后，一些配套有黄磷生产的企业，结合产品和工艺特点也实现了整个企业生产用水全封闭循环，无外排生产废水；废气实现了干法布袋或戈尔膜除尘装置或湿法除尘，使生产过程的废气得到了控制。

3.5 现行环保标准存在的主要问题

据调查，全国各地无机磷化学工业水气污染物排放标准执行不统一，主要有《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)、《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-95) 和《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996) 等。这些排放标准对控制我国无机磷化学工业的污染物排放和推动国内无机磷化学工业的技术进步发挥了重要作用。但随着我国无机磷化学工业的迅猛发展和近几年的结构性调整及生产格局的变化，一系列清洁生产工艺技术和末端治理技术的飞速发展，现行排放标准已远远落后于技术发展的进步，已经无法适应 21 世纪新形势下的无机磷化学工业环境保护要求。

(1) 现行排放标准不能适应新的发展战略需要

无机磷化学工业是国民经济的重要基础工业，又属有一定污染的行业，要实现整个社会的和谐发展，无机磷化学工业就必须走新型工业化道路，必须实施可持续发展战略，必须转变粗放型的经济发展方式。同时，中国又是一个人均资源量匮乏的大国，也只有走最有效利用资源和保护环境为基础的循环经济之路，才有可能实现无机磷化学工业的可持续发展。我国无机磷化学工业未来的发展需出台新产业政策和相关技术政策，实施技术改造和结构调整，严格排放限值、大幅度削减污染物排放量。

(2) 现行排放标准不适应我国的环境形势

我国当前环境形势依然相当严峻，全国污染物排放总量仍然很大，主要污染物排放量超过环境承载能力；长期积累的环境问题尚未很好的解决，新的环境问题又在不断产生，一些地区的环境质量仍在恶化、有的甚至已经到了极为严重的程度。分阶段出现的环境问题在我国已经集中出现，生态破坏和环境污染造成了巨大的经济损失，给人民的的生活和健康造成了严重影响。近年发生的一些污染事件在国内、国外都造成了极大的负面影响，同时也为我们敲响了警钟。要改善我国的环境质量，就必须大幅度削减污染物排放总量。现行的无机磷化学工业污染物排放标准无法适应这种新要求。

(3) 现行标准针对性不强

无机磷化学工业绝大多数产品是以黄磷为原料进行生产的，是黄磷的二次加工产品，黄磷原料中含有砷、氟等杂质，直接带到其产品中，因此行业水污染物中含有一定量的砷化物、氟化物和单质磷，行业现在执行的《污水综合排放标准》、《磷肥工业水污染物排放标准》中没有针对无机磷化学工业特点设定污染物项目和排放限值，本标准针对无机磷化学工业的特

点，特别制定出水污染物中单质磷、砷化物、氟化物等污染物排放限值。

无机磷化学工业产品繁多，生产方法和工艺复杂，各产品生产所排放的污染物浓度、成分和排放量以及治理的难易程度都有所不同。一些精细化工产品如次磷酸钠，生产过程中排放的废水，其总磷中成分的主要为次磷酸盐，处理难度较大，要达到总磷浓度低于 0.5mg/L，处理成本费用很高，企业难以承受。严重影响了产品生产，不利于行业的发展。

(4) 现行标准中宽严不一

现行标准中不是针对无机磷化学工业制订的标准，针对性较差。如既生产磷肥又生产磷酸盐的企业，水污染物中总磷执行原磷肥水污染排放标准(50mg/L)，而有的地区执行污水综合排放标准(0.5 mg/L)；有的地区由于总磷达不到污水综合排放标准(0.5 mg/L)，甚至听之任之。总磷排放执行《磷肥工业水污染物排放标准》的 20~50mg/L，按目前国内治理技术和水平，偏宽，而对于一般地区（不需要采取特别保护措施的地区）执行 0.5mg/L 又过于严格，企业难以达到。这种宽严不一的执行标准，对于市场竞争是不公平的，挫伤企业治理污染和环境保护的积极性，也不利于行业健康发展。

(5) 现行标准不能代表行业技术水平

由于技术进步，行业中对大气污染物的治理普遍得到提高，如行业对窑炉尾气和干燥尾气采用干法布袋除尘或湿法除尘，或干湿结合除尘方式，使大气污染物中颗粒物、二氧化硫、氟化物等排放得到有效控制，其排放浓度通常可达 100~130mg/m³，低于《工业炉窑大气污染物排放标准》中其他炉窑类烟（粉）尘排放限值（150~400mg/m³）。

从以上无机磷化学工业的发展形势和国内的环境保护、节能减排形势来看，根据国家现行环保法规、现行无机磷化学工业发展政策、目前国内环境保护形势和无机磷化学工业的技术水平，有针对性地制订技术先进、经济合理、环境允许、实践可行，符合清洁生产和节能减排要求的排放标准，是十分必要的，而且已是迫在眉睫。

4 无机磷化工行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 主要生产工艺及产污分析

无机磷化学工业品种繁多，工艺复杂多样，污染物排放情况各异。从环境保护和污染防治角度出发，既按产品的化学结构、化学性质、生产方法，又依据污染物产生和治理情况，将无机磷化学工业产品分成磷酸及多聚磷酸、正磷酸盐、缩聚磷酸盐、次磷酸及其盐、无机磷化物及其他等六大类。以下就这六大类产品中几种具有代表性的产品进行简要说明。

4.1.1 磷酸、多聚磷酸

磷酸既是无机磷化学工业产品，又是无机磷化学工业中的中间产品，由此可衍生出各种磷酸盐类产品，包括正磷酸盐、聚磷酸盐、偏磷酸盐、焦磷酸盐等。近年来国内直接用酸量也在不断增加。

磷酸按生产方法不同可分为热法磷酸、湿法磷酸及窑法磷酸。

热法磷酸

(1) 生产工艺简述

国内绝大部分磷酸生产企业以黄磷为原料，采用黄磷燃烧水合法生产，称热法磷酸；按其生产工艺不同，可分为一步法和二步法；二步法是将黄磷燃烧氧化和水合吸收分二步进行，其燃烧热可充分利用回收，但设备较多，投资也较大。一步法投资少，但黄磷的潜热未能充分利用。近年国内采用云南化工研究院开发的热能回收技术二步法磷酸使黄磷燃烧热能得到回收和利用，降低了磷酸生产过程中的能耗，该技术在国内外得到了推广和应用。

目前国内生产以一步法为主，一步法磷酸典型的工艺流程见图 10。

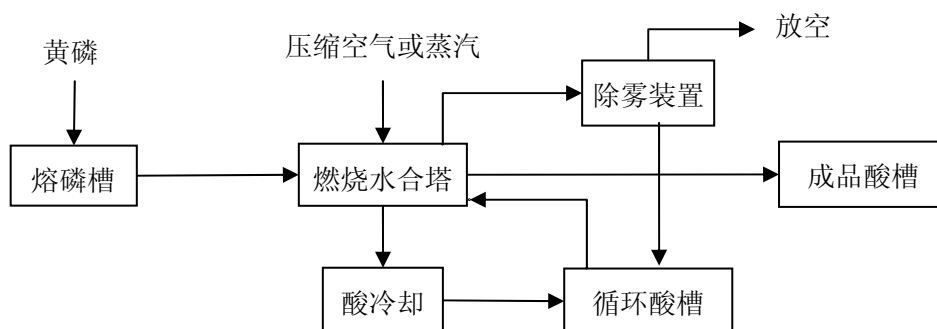


图 10 热法磷酸(一步法)生产工艺流程及产污节点图

(2) 废水排放情况

热法磷酸的废水有间接冷却水和磷酸尾气洗涤水及熔磷废水等。间接冷却水经冷却塔空气冷却后，循环使用，部分外排；磷酸尾气洗涤水为稀磷酸，返回磷酸系统；熔磷废水在黄磷输送、贮存、熔解等工序产生含单质磷污水，这部分废水需返回黄磷生产厂或车间，或自行封闭循环，该部分废水的管理另有《黄磷工业污染物排放标准》规定，不在本标准适用范围。目前我国热法磷酸（一步法）生产废水排放量和主要污染物排放情况见表 3。

表 3 热法磷酸废水的排放情况

项目	排放位置	排放方式	排放量 m ³ /吨产品	污染物	处理方法
废水	熔磷输磷	连续	/	主要单质磷等；	封闭循环
	循环水排污	连续	0.1~4	pH 值、悬浮物、COD、 总磷、氟化物等；	少量排放

(3) 废气排放情况

热法磷酸废气主要为黄磷经氧化、水合和洗涤除雾处理后排放的尾气。主要污染物为颗粒物（磷酸酸雾）。酸雾脱除方法为文氏管或电除雾等。主要污染物排放情况见表 4。

表 4 热法磷酸废气的排放情况

项目	排放设备	排放方式	排放量 Nm ³ /吨产品	污染物	处理方法
磷酸尾气	磷酸水合塔	连续	1400~4700	颗粒物	水吸收除雾

湿法磷酸

(1) 生产工艺简述

湿法磷酸采用酸分解(萃取)磷矿石，按采用萃取酸的不同又可分为硫酸法、盐酸法和硝酸法。常用为硫酸法。硫酸法按生成硫酸钙的结晶水形式不同又可分为“二水法”、“半水法”、“半水—二水法”等多种工艺流程。湿法制得的磷酸浓度较低，杂质含量较多，需要进行净化、除杂，提纯才能成为工业级或食品级磷酸。未经净化精制的湿法磷酸（称粗磷酸）大量用于制取各种磷复肥或饲料级磷酸盐（主要为磷酸氢钙）。湿法磷酸制磷肥污染物的排放已另有行业污染物排放标准（新标准正在制修订过程中）。粗磷酸净化方法有多种，目前广泛应用的只有溶剂萃取法。经过预处理的湿法磷酸，在合适的溶剂体系下，对湿法磷酸进行萃取，形成溶剂—磷酸体系，从而将磷酸从混合溶液中提取出来；采用反萃取的方法将磷酸从萃取溶剂中再分离出来，从而实现湿法磷酸精制的目的。

经过反萃取得到的磷酸经过进一步处理可达到食品级磷酸要求。

湿法磷酸精制生产工艺流程简图见图 11。

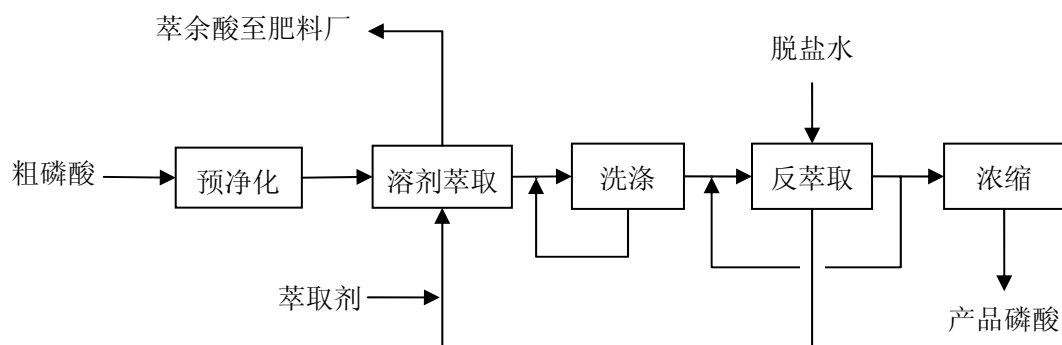


图 11 湿法磷酸精制工艺流程图

(2) 废水排放情况

湿法磷酸精制废水排放情况见表 5。

表 5 湿法磷酸精制废水的排放情况

项目	排放源	排放方式	排放量 m ³ /吨产品	污染物	处理方法
废水	循环水排污	连续	2-3	pH 值、悬浮物、COD、总磷、氟化物等	冷却水循环，少量排放

(3) 废气排放情况

湿法磷酸制饲料磷酸氢钙时，湿法磷酸仅作为一个工序，其废气主要产生在磷酸萃取和磷酸浓缩工艺过程，排放的污染物主要为颗粒物、SO₂ 和氟化物等，其排放情况见表 6。

表 6 湿法磷酸废气的排放情况

工艺	排放设备	排放方式	排放量 Nm ³ /吨产品	污染物	处理方法
磷酸萃取	磷酸萃取槽	连续	1500~2000	颗粒物、SO ₂ 、氟化物等	尾气洗涤吸收
磷酸浓缩	蒸发器	连续	1500~2000	颗粒物、SO ₂ 、氟化物等	尾气洗涤吸收

窑法磷酸

(1) 生产工艺简述

窑法磷酸是将磷矿、煤粉团球或成块送入转窑或隧道窑中，磷矿与碳反应生成黄磷，黄磷与氧反应生成 P₂O₅，然后 P₂O₅ 与水化合生成磷酸；黄磷氧化的反应热供磷矿与碳反应。窑法磷酸具有原料省、能耗低和磷酸质量较好等优点，是很有发展前途的新工艺。目前国内已有工业化生产试验装置，按其工艺及设备不同，可分为转窑法和隧道窑法等。隧道窑法磷酸生产工艺流程示意图见图 12。

(2) 废水排放情况

隧道窑法磷酸生产中废水主要来源于间接冷却水的部分排放水和隧道窑尾气洗涤处理的废水，其水污染物排放情况见表 7。

表 7 窑法磷酸生产水污染物排放情况

项目	排放源	排放方式	排放量 m ³ /吨产品	污染物	处理方法
废水	循环水排污	连续	2-5	pH 值、悬浮物、COD、总磷、氟化物等	冷却塔循环，少量排放

隧道窑法直接利用中低品位磷矿生产85%工业磷酸
原料路线示意图

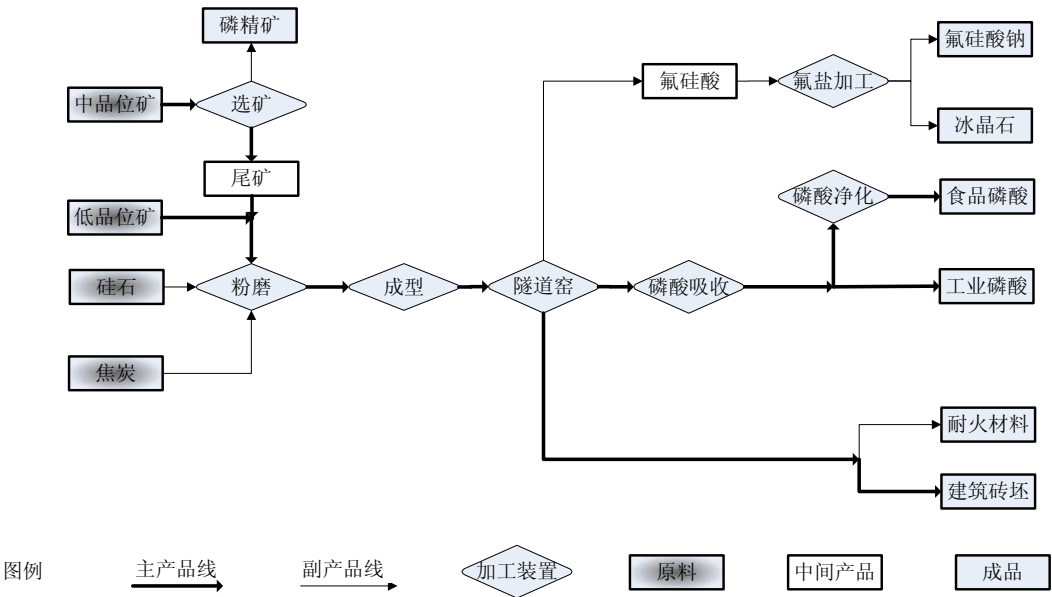


图 12 隧道窑法磷酸生产工艺示意图

(3) 废气排放情况

窑法磷酸废气排放主要是磷矿、焦炭(煤粉)和硅石的烘干球磨产生的废气以及磷矿反应、氧化、水合和吸收洗涤等净化后排放的废气。磷矿、焦炭(煤粉)和硅石的烘干球磨产生的废气主要污染物为颗粒物、SO₂等；磷矿反应、氧化、水合和吸收洗涤等净化后排放的废气污染物主要为颗粒物、SO₂和氟化物等污染物。含氟化物气体中主要成分为 HF、SiF₄等。窑法磷酸主要污染物排放情况见表 8。

表 8 窑法磷酸废气的排放情况

工艺	排放设备	排放方式	排放量 Nm ³ /吨产品	污染物	处理方法
磷酸尾气	磷酸水合塔	连续	5000-8000	颗粒物、 SO ₂ 和氟化物	干法除尘、水吸收等
成型干燥	成型机	连续	2000-3000	颗粒物、SO ₂ 、F 等	干法除尘、水吸收等

4.1.2 正磷酸盐

正磷酸盐是磷酸与相应的碱金属或复合碱性基团、相应的盐进行中和或复分解反应的产物，包括钠盐、钙盐、铵盐、钾盐、铝盐及其它磷酸盐。不同的正磷酸盐生产工艺有多种，即使同一产品也有多种不同的生产工艺。视中和、复分解情况不同，可制备各种酸式盐和正盐，其中每一系列视工艺情况不同，有多种不同品种和规格产品。按原料来源不同，磷酸可用热法磷酸、湿法磷酸或湿热磷酸混合使用，还有以磷矿为原料直接生产的。

正磷酸钠盐是最典型的磷酸盐产品，以磷酸与液碱为原料，其生产过程包括分离、净化、蒸发、结晶等。生产过程中水污染物有 pH 值、悬浮物、COD、总磷和氟化物，还有总氮和氨氮。

正磷酸盐中以磷酸二氢钾、磷酸三钠和饲料磷酸氢钙三种产品产量最大，约占正磷酸盐产品总量的 40%左右。现以磷酸二氢钾、磷酸三钠和饲料磷酸氢钙为例说明其生产工艺和污染物控制和排放情况。

磷酸二氢钾

(1) 生产工艺简述

国内磷酸二氢钾生产厂有 60 多家，产品按用途可分为肥料级和工业级，肥料级量大，工业级量较小。

国内磷酸二氢钾生产工艺有多种，传统的方法是氢氧化钾与磷酸的中和法，该法工艺简

单，但生产成本高。磷酸与氯化钾反应的复分解法是将磷酸用纯碱(或碳酸氢铵)中和生成磷酸二氢钠（或磷酸二氢铵），再与氯化钾反应；也有在先脱除氯离子方面进行改进，形成如萃取法、离子交换法等。近年开发出以氯化钾、硫酸、磷矿粉为原料直接生产磷酸二氢钾的直接法等。根据对产品质量的不同要求，可选择适当的生产工艺。目前工业主要生产方法仍为中和法，其生产工艺流程简图见图 13。

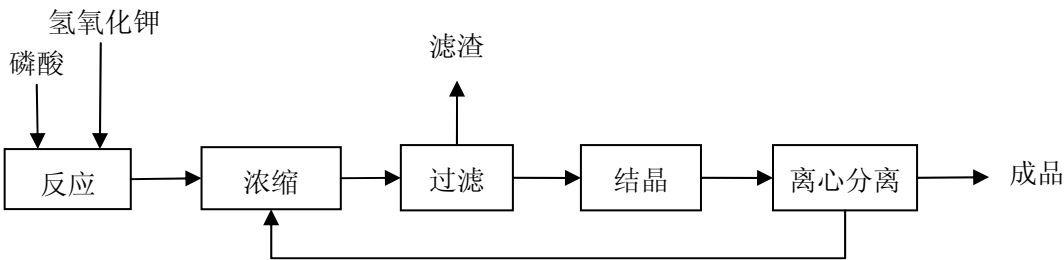


图 13 磷酸二氢钾生产工艺流程图（中和法）

（2）废水排放情况

中和法生产磷酸二氢钾废水主要来源于浓缩后冷却的间接冷却水和产品分离的母液。冷却水循环使用，少量排污；分离母液返回工艺，不排放。磷酸二氢钾污染物排放情况见表 9。

表 9 磷酸二氢钾水污染物排放情况

排放源	排放量 m³/t	主要污染物	排放方式	处理方法
间接冷却水排污	2~6	pH 值、悬浮物、COD、总磷、氟化物等	连续	循环使用少量排污

（3）废气排放情况

中和法生产磷酸二氢钾过程中无废气产生。

磷酸三钠

（1）生产工艺简述

磷酸三钠主要用于工业水处理剂，其次为食品及其它用途。国内有 40 多家生产厂。

磷酸三钠生产工艺有多种，传统的工艺是磷酸中和法。另有少数企业以黄磷副产磷铁为原料生产。典型的磷酸三钠生产工艺简图见图 14。

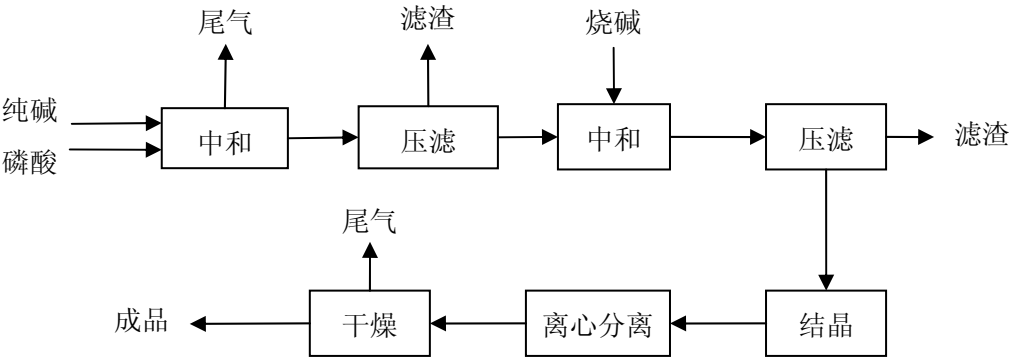


图 14 磷酸三钠生产工艺流程图

（2）废水排放情况

磷酸三钠生产废水的为中和冷却水、冲洗地坪水和离心母液。冷却水经冷却后循环使用，少量排污；母液返回使用，不排放。磷酸三钠废水主要污染物排放情况见表 10。

表 10 磷酸三钠废水污染物排放情况

名称	来源	排放方式	排放量 m ³ /t	主要污染物
废水	冲洗地坪、冷却水排污	间断	2~6	pH 值、悬浮物、COD、总磷、氟化物等

(3) 废气排放情况

磷酸三钠废气主要来源于中和的 CO₂ 废气和成品干燥产生的废气。磷酸三钠废气污染物排放情况见表 11。

表 11 磷酸三钠废气的排放情况

工艺	排放方式	排放量 Nm ³ /吨产品	污染物	处理方法
干燥	连续	5000~8000	颗粒物、SO ₂ 等	水和碱洗等

饲料磷酸钙盐

(1) 生产工艺简述

饲料级磷酸钙盐包括磷酸二氢钙（磷酸一钙）、磷酸氢钙（磷酸二钙）及脱氟磷酸钙（磷酸三钙），是动物饲料中主要无机矿物添加剂之一。目前国内生产和消费的主要是磷酸氢钙，主要采用湿法磷酸生产。饲料磷酸钙盐生产与湿法磷酸的磷肥生产工艺有相似之处，均需先生成湿法磷酸，而后与氢氧化钙中和，随着中和度 pH 值不同，可生成磷酸二氢钙和磷酸氢二钙。其工艺的前半部分磷酸的废水排放量、主要污染物及其排放指标与湿法磷酸相同，其工艺后半部主要是中和、分离、干燥。典型的磷酸氢钙简要工艺流程见图 15。

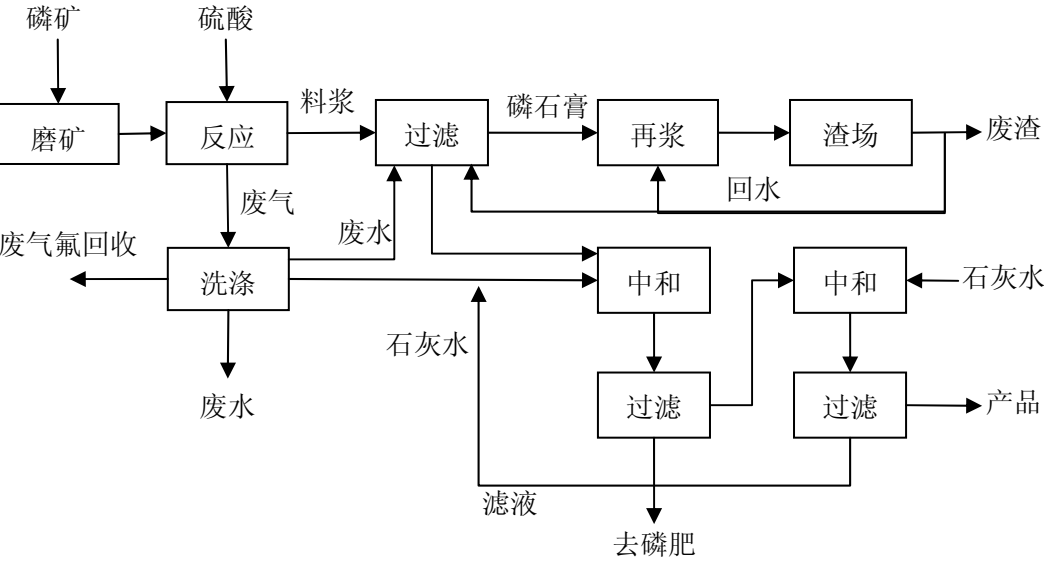


图 15 饲料磷酸氢钙工艺流程示意图

(2) 废水排放情况

- ①湿法磷酸萃取反应器和过滤机及其他通用设备的含氟气体洗涤塔的洗涤液，循环使用，少量污水作为过滤系统冲洗水。主要污染物为 pH 值、悬浮物、COD、总磷和氟化物等。
 - ②料液闪蒸冷却器出来的氟气经氟洗涤器洗涤后得氟硅酸液和尾气冷凝的污水，氟硅酸液加工成氟产品；污水经冷却塔循环使用，主要污染物同①。废水经处理后少量排放。
 - ③磷石膏渣场回水池的废水送回工厂，一部分送至磷酸再浆槽及尾气洗涤器循环使用，剩余排至污水处理站经处理合格后排放。
 - ④冲地坪水。
- 饲料磷酸氢钙生产的废水污染物排放情况见表 12。

表 12 饲料磷酸氢钙废水污染物排放情况

名称	排放量 m ³ /t	主要污染物	排放方式	处理方法
废水	2~13	pH 值、悬浮物、COD、总磷、氟化物等	连续	循环使用少量排污

(3) 废气排放情况

①萃取反应器和过滤机及其他通用设备经处理后的含氟气体。(同湿法磷酸)

②料液闪蒸冷却器出来的氟气经氟洗涤器洗涤后的尾气。(同湿法磷酸)

③产品干燥排放的含尘废气。

饲料磷酸氢钙生产的废气排放情况见表 13。

表 13 饲料磷酸氢钙废气的排放情况

排放源	排放方式	排放量 Nm ³ /吨产品	污染物	处理方法
产品干燥	连续	3000~17000	颗粒物、P ₂ O ₅ 、氟化物等	碱、水洗涤等
萃取槽浓缩蒸发	连续	1500-2500	P ₂ O ₅ 、氟化物等	

磷酸三钙(脱氟磷酸钙)

脱氟磷酸钙是在回转窑中对配好的球料进行烧结脱氟生成的产品,脱出的氟形成氟化物(HF 和 SiF₄) 气体混入尾气中。尾气经过化学吸收除去其中的氟化物后直接排放,废水经沉淀、过滤等措施后排放。

(1) 废水:脱氟磷酸钙的废水主要产生于尾气氟吸收系统,使用吸收剂与尾气中的氟化物反应,再经过后续处理后排放。脱氟磷酸钙废水污染物排放情况见表 14。

表 14 脱氟磷酸钙废水污染物排放情况

名称	排放量 m ³ /t	主要污染物	排放方式	处理方法
废水	2~8	pH 值、悬浮物、COD、总磷、氟化物等	连续	循环使用,少量排污

(2) 废气:目前国内采用的燃料主要有天然气、水煤气,由于使用燃料不同,转窑尾气污染物含量有较大的差异。脱氟磷酸钙转窑尾气排放情况见表 15。

表 15 脱氟磷酸钙转窑尾气排放情况

排放源	排放方式	排放量 Nm ³ /吨产品	污染物	处理方法
转窑尾气	连续	3000~7000	颗粒物、P ₂ O ₅ 、氟化物等	碱、水洗涤等
粉磨收尘	连续	1500-2500	颗粒物	布袋除尘

4.1.3 缩聚磷酸盐

缩聚磷酸盐为正磷酸盐或酸式磷酸盐加热脱水聚合的产品,其随工艺条件不同可生成环状化合物、链状化合物、支链状化合物等;既有结晶状化合物,也有无定形玻璃体化合物。缩聚磷酸盐有焦磷酸盐、聚磷酸盐、偏磷酸盐、超磷酸盐等。目前世界上生产、消费量最大的缩聚磷酸盐为三聚磷酸钠(STPP),约占缩聚磷酸盐总量的 70%以上,其次为六偏磷酸钠。

三聚磷酸钠(STPP)

(1) 生产工艺简述

目前各国三聚磷酸钠(STPP)主要采用两种生产工艺,即用热法磷酸工艺和湿法磷酸工艺。国内 95%以上 STPP 生产采用热法生产。

用热法磷酸生产 STPP,有一步法和二步法两种工艺。其中二步法是主要生产工艺。二步法 STPP 生产工艺流程图示意图见图 16。

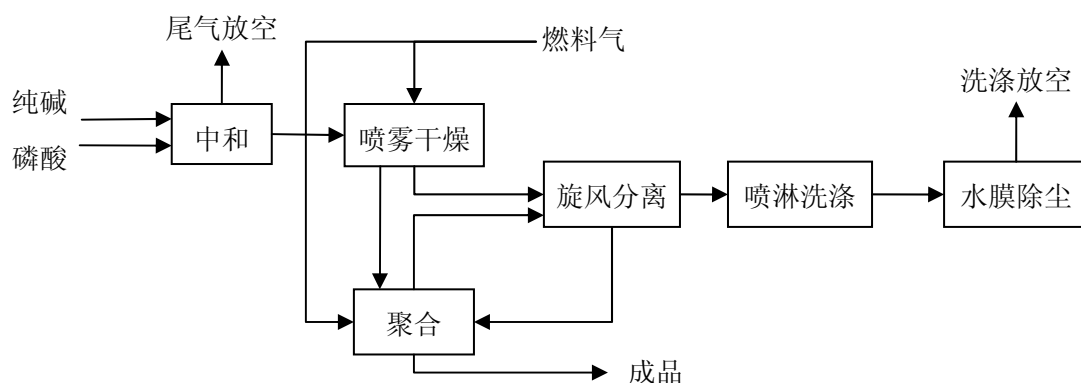


图 16 三聚磷酸钠工艺流程示意图(二步法)

(2) 废水排放情况

STPP 生产中废水来源于中和及聚合半成品的冷却水和干燥及聚合尾气除尘洗涤水。冷却水经冷却循环使用，少量排污。洗涤水循环使用，并返回中和工段使用。见表 16。

表 16 STPP 主要污染物排放情况

项目	排放源	排放情况	排放量 m ³ /吨产品	主要污染物	处理方法
废水	干燥聚合尾 气洗涤水	封闭循环	/	pH 值、悬浮物、COD、总磷、 氟化物、总氮、氨氮	循环使用后返回中 和工段使用。
	冷却水	连续	0.5~7	pH 值、悬浮物、COD、总磷	循环使用， 经处理后少量排放

(3) 废气排放情况

①磷酸和纯碱中和产生的废气，主要是二氧化碳和极少量纯碱粉尘。有的企业直接排放，属无组织排放。有的企业回收 CO₂、处理后排放。

②聚合尾气与工业窑炉尾气组成相近，主要为颗粒物、SO₂ 等。

废气污染物排放情况见表 17。

表 17 STPP 废气排放情况

项目	排放源	排放方式	排放量 Nm ³ /吨产品	污染物	处理方法
废气	干燥、聚合炉	连续	5000~27000	颗粒物、SO ₂ 等	干式除尘和湿式处 理等
	中和	间歇	1000~1500	CO ₂ 、极少量 颗粒物等	回收 CO ₂ 装置

六偏磷酸钠

(1) 生产工艺简述

六偏磷酸钠是近年生产消费发展较快的重要的聚磷酸盐产品。国内六偏磷酸钠生产均采用热法磷酸为原料的磷酸二氢钠法。主要工艺为：用纯碱中和磷酸，控制中和度，调节 pH，制得磷酸二氢钠溶液，加热脱除结晶水及结构水，至 620℃时，生成偏磷酸钠熔融物，并聚合生成六偏磷酸钠，经骤冷、制片、粉碎得产品。生产工艺流程见图 17。

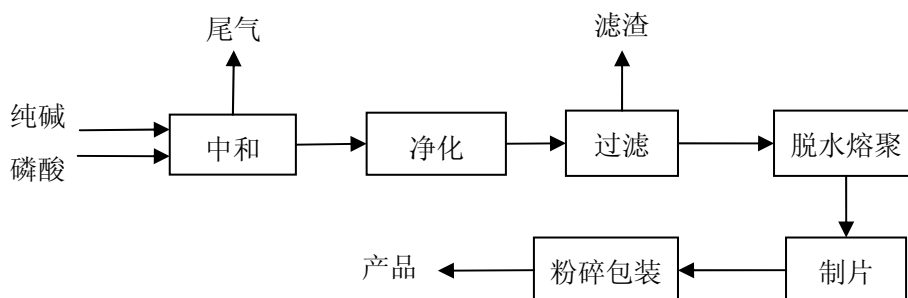


图 17 六偏磷酸钠生产工艺示意图

(2) 废水排放情况

六偏磷酸钠生产中废水来源于制片过程中的冷却水。冷却水经冷却循环使用，少量排污。六偏磷酸钠生产过程污染物排放情况详见表 18。

表 18 六偏磷酸钠主要污染物排放情况

项目	排放源	排放情况	排放量 m ³ /吨产品	污染物	处理方法
废水	循环水排污	连续	3~7	pH 值、悬浮物、COD、总磷	循环使用，经处理后少量排放

(3) 废气排放情况

六偏磷酸钠生产中废气主要为聚合炉排放的尾气。主要污染物为颗粒物、SO₂ 等。以热法磷酸和纯碱为原料生产六偏磷酸钠主要废气污染物排放情况见表 19。

表 19 六偏磷酸钠废气的排放情况

项目	排放源	排放方式	排放量 Nm ³ /吨产品	污染物	处理方法
废气	聚合炉	连续	5000~15000	颗粒物、SO ₂ 等	干式除尘和湿式处理等

4.1.4 次磷酸盐和次磷酸

次磷酸及次磷酸盐中以次磷酸钠最为重要，产能、产量较大。国内外次磷酸钠主要采用黄磷与碱金属和碱土金属的氢氧化物为原料生产。近年国内开发了用磷泥代替黄磷为原料生产次磷酸钠工艺。次磷酸是以次磷酸钠为原料采用离子交换法生产。除次磷酸钠以外，还有次磷酸钙、次磷酸钾、次磷酸铵及次磷酸镁等产品。次磷酸钠约占次磷酸及其盐总产能的 70%左右。

次磷酸钠

(1) 生产工艺简述

次磷酸钠生产有一步法和二步法。二步法为黄磷与氢氧化钡反应生成次磷酸钡，再与硫酸钠反应生成次磷酸钠；一步法即将黄磷、烧碱反应直接生成次磷酸钠。国内次磷酸钠多采用一步法工艺。其工艺流程为：将黄磷、液碱和石灰水溶液进行合成反应，得到的反应液经过滤、碳化、一次蒸发、调整、二次过滤、二次蒸发、结晶、离心、干燥得成品，见图 18。

(2) 废水排放情况

次磷酸钠生产废水主要来源于合成反应的石灰渣废水、离心后冲洗地坪水，其污染物为 pH 值、次磷酸盐[如 HPO²⁻]、总磷、COD 等，见表 20。

表 20 次磷酸钠主要污染物排放情况

项目	排放位置	排放情况	排放量 m ³ /吨产品	污染物	处理方法
废水	循环和水处理排污口	连续	5-10	pH 值、悬浮物、COD、[HPO ²⁻]、总磷	间接冷却水循环使用，少量排放，工艺水经处理后排放

(3) 废气排放情况

黄磷与液碱和石灰水溶液进行合成反应生成次磷酸钠和磷化氢气体。磷化氢气体送其他车间合成有机磷阻燃剂或其他产品，尾气送磷酸车间制工业磷酸。工业磷酸产生的尾气污染物和排气量与黄磷直接生产磷酸相似。

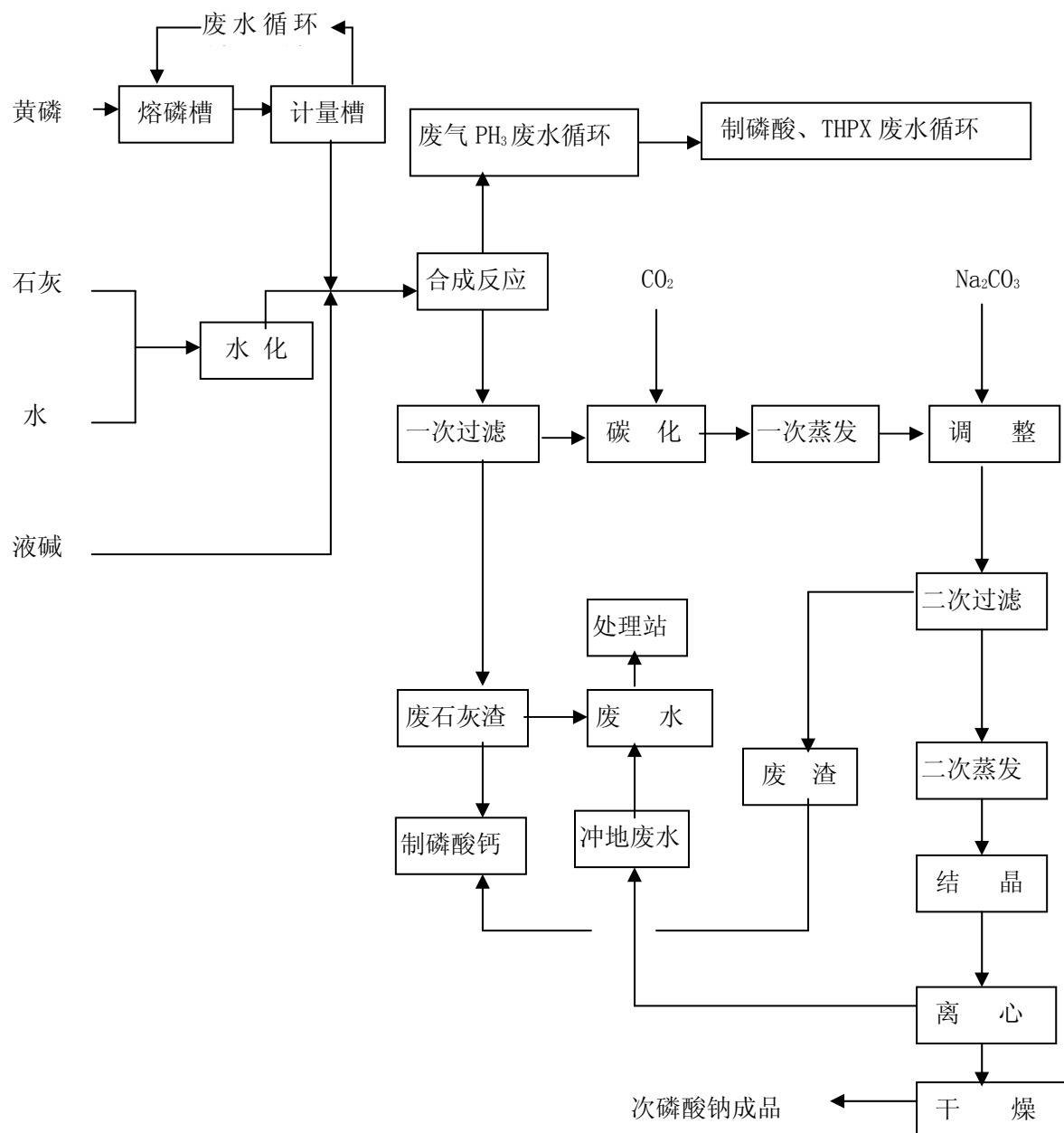


图 18 次磷酸钠生产工艺流程图示意图

次磷酸

将一定浓度的次磷酸钠溶液经阳离子树脂交换，溶液中的 Na^+ 将树脂基团上的 H^+ 置换下来得稀次磷酸，经浓缩后制得成品次磷酸，树脂交换后用盐酸将树脂再生，使树脂转化为 H^+ 型，以此循环。次磷酸生产工艺流程框图见图 19。

次磷酸生产废水主要来源于树脂交换再生水和洗涤水，其污染物为 pH 值、次磷酸盐[如 HPO_3^-]、总磷等。废水收集后经氧化、沉淀、过滤等处理后排放。废水产生及排放情况见表 21。

表 21 树脂交换再生水和洗涤水污染物浓度和排放量

废水	PH 值	$[\text{HPO}_3^-]$ (mg/l)	总磷 (mg/l)	COD (mg/l)	产生量 (t/t 产品)
处理前(树脂交换再生水和洗涤水)	0.5-2.5	750-1300	450-700	350-1200	7.5~10.0
处理后	6-9	/	20-40	60-100	5~10

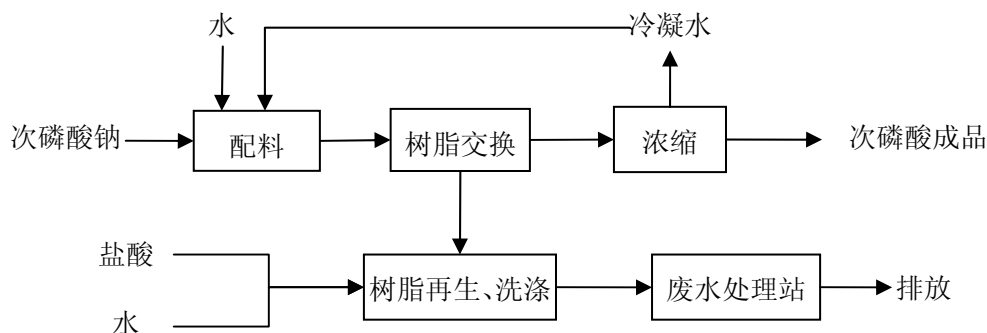


图 19 次磷酸生产工艺流程及产污节点图

4.1.5 磷酸复盐

磷酸复盐概述

磷酸和磷酸盐在一定条件下，能与某些无机酸、碱、盐或过氧化物等发生化学反应，生成新的化合物，这些化合物大多是复盐的结构。磷酸复盐属于精细化工产品，在洗涤、饲料、医药、日用化工等行业发挥着重要作用。

目前已开发的磷酸复盐有：氯化磷酸三钠[$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 1/4\text{NaOCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$]、尿素磷酸盐[如磷酸脲($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2$)]、单氟磷酸盐[如单氟磷酸钠($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)]、过氧化磷酸盐[如过氧化磷酸二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$)、过氧化磷酸三钠($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$)、过氧化焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$)、过氧化焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$)]等。尿素磷酸盐既是很好的氮磷复合肥，又是优良的非蛋白氮的饲料添加剂；氯化磷酸三钠具有磷酸三钠的洗涤作用，又有次氯酸钠的漂白杀菌能力，是很好的医用、日用的清洗和杀菌剂；单氟磷酸盐作为防龋剂、脱敏剂用于牙膏配方中；过氧化磷酸盐是很好的洗涤剂和漂白剂，广泛用于日化工业。

(1) 生产工艺简述

不同产品磷酸复盐有不同的生产工艺，同一产品也有不同的生产工艺。现以氯化磷酸三钠为例作简要说明。氯化磷酸三钠的生产方法有多种，最典型工艺是由磷酸三钠与次氯酸钠相混合，在低温下结晶，再经干燥得产品，其工艺流程示意图见图 20。

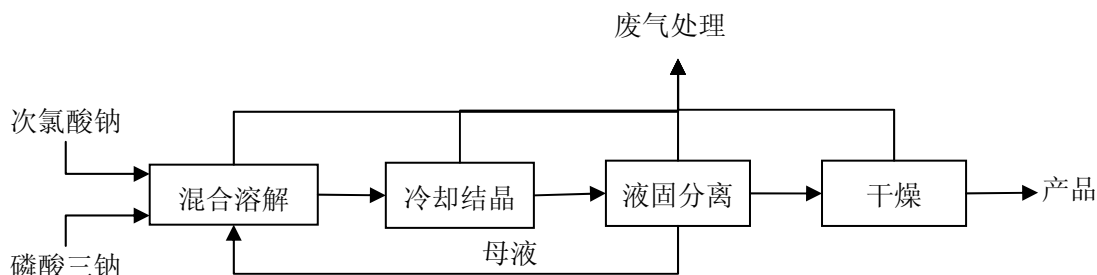


图 20 氯化磷酸三钠生产工艺流程示意图

(2) 污染物排放情况

虽然磷酸复盐的产品、工艺有所不同，但其产生的污染物基本相同。废水均来自循环冷却水排污，废气主要为产品烘干产生的尾气，主要污染物为颗粒物和 SO_2 等。氯化磷酸三钠主要污染物排放情况见表 22。

表 22 氯化磷酸钠主要污染物排放情况

项目	排放位置	排放情况	排放量 ($\text{m}^3/\text{吨产品}$)	污染物名称	处理方法
废水	循环水排污	连续	3~8	pH、悬浮物、COD、总磷	污水处理后排放
废气	氯化	连续	10~50	HCl	处理后排放
废气	干燥	连续	4000~5000	颗粒物和 HCl	处理后排放

4.1.6 无机磷化物及其他

磷的氧化物如五氧化二磷等，由黄磷直接氧化而得，可用作干燥剂和制造多聚磷酸、磷酸复盐等。

磷的氢化物如磷化氢，一般由磷化铝与水反应制得或制次磷酸钠的副产品得到。

磷的金属化合物如磷化铝、磷化锌、磷化钙和磷化镓等，由黄磷(有的为磷酸盐)与相应的单质元素反应制得。

磷的硫化合物如五硫化二磷(P_2S_5)和三硫化四磷(P_4S_3)等，由黄磷与硫磺反应制得。

磷的卤化合物主要有三氯化磷(PCl_3)、五氯化磷(PCl_5)、三氯氧磷($POCl_3$)、三氯硫磷($PSCl_3$)等，三氯化磷和五氯化磷由黄磷与氯气反应制得；三氯氧磷由三氯化磷和氧气反应或五氯化磷与水反应制得，三氯硫磷由三氯化磷与硫磺后反应制得。

其他磷化合物有赤磷、亚磷酸及其盐等。亚磷酸由三氯化磷与水反应制得。

这些化合物广泛用于农药、有机合成、增塑阻燃剂、水处理剂、油脂添加剂、军工、半导体和电子行业。

(1) 无机磷化物及其他的生产工艺简述

各种无机磷化物生产工艺不同，同一产品也有不同的生产工艺。这里列出五硫化二磷和三氯化磷生产工艺流程示意图分别见图 21 和图 22。

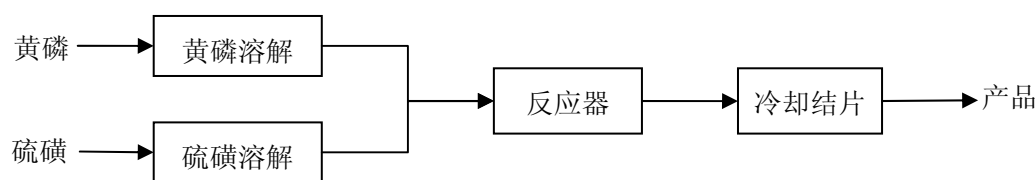


图 21 五硫化二磷生产工艺简图

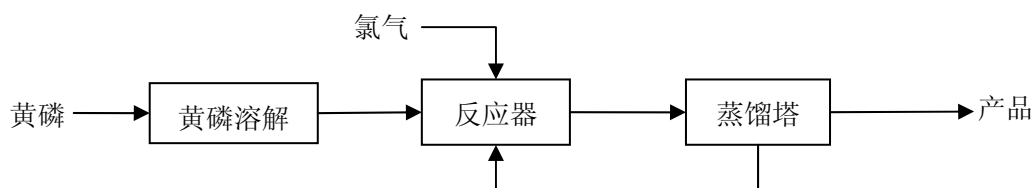


图 22 三氯化磷生产工艺简图

(2) 无机磷化物及其他的污染物排放情况

磷的氧化物如 P_2O_5 ，废水主要为间接冷却水和尾气处理吸收洗涤用水，间接冷却水循环使用，有少量循环水排放，污染物主要 P_2O_5 、总磷等；尾气处理吸收洗涤液为稀酸，可用于制取其他产品。其他磷化物如磷的硫化合物和磷的卤化合物废水主要为间接冷却水。间接冷却水循环使用，有少量循环水排放，污染物主要为总磷、COD 等。

磷的硫化合物主要是五硫化二磷，其废气主要是反应过程的尾气，主要成分为硫化氢等，通过水封后由引风机集中抽吸至 15 米高排气筒以有组织形式排放。 H_2S 废气排放浓度经处理后，一般为 $0.6-1.0\text{mg/m}^3$ ，硫化氢系恶臭类物质，国家对恶臭类物质排放有专门标准。五硫化二磷产品包装过程产生的少量产品粉尘，采用旋风除尘的方式进行处理。排放量为 $1500-2000\text{ m}^3/\text{吨产品}$ ，颗粒物浓度 $18-25\text{ mg/m}^3$ 。

磷的氯化物生产过程产生含氯化氢的尾气，经三级降膜、氢氧化钠碱液吸收处理后，气量很小，经 20 米高烟囱排放。氯化氢的浓度视尾气中三氯化磷量而定，一般为 $20-100\text{ mg/m}^3$ 。

4.2 无机磷化工企业排污现状

4.2.1 废水污染物排放情况

废水排放量

无机磷化学工业产品生产中产生的废水主要为：工艺水和间接冷却废水。

工艺水主要为与生产工艺中与物料接触的废水，如过滤水、物料洗涤水、废气处理洗涤水、冲地坪水、设备泄漏水等。当此类水中含物料浓度较高且清洁时，或不影响产品的质量，一般返回工序回收利用；当物料浓度较低或被污染、或水量较大，整个生产系统水量无法平衡时，形成排水。如五钠生产中，干燥或聚合的尾气经干式除尘后，再经水洗涤，洗涤水返回中和工序回用。如生产次磷酸钠和次磷酸产生的废水，含有 H_2PO_2^- 或 HPO_2^{2-} ，且含量较低，无法全部回用，需经处理后排放。

间接冷却废水，经冷却塔冷却后循环使用，循环水为防止结垢，须控制在一定浓缩倍数下运转，并加一定浓度的防垢药剂，一般为磷酸盐。为保证一定浓缩倍数运转，须保持一定的排放量。

无机磷化学工业生产废水排放量与各种产品品种、产品结构、生产方法及工艺、技术和管理水平等有关。现将部分企业主要无机磷化工产品的废水排放量列于表 23 中。

表 23 部分企业主要无机磷化工产品的废水排放量

序号	生产厂家	产品类别	产品名称	单位产品排放量(t)
1	湖北省某公司 1 分厂	磷酸和多聚磷酸	工业磷酸	1.37
2	江苏某公司	磷酸和多聚磷酸	工业磷酸	0.14
3	云南某公司分公司 1	磷酸和多聚磷酸	工业磷酸	2.50
4	云南某公司 2	磷酸和多聚磷酸	工业磷酸	2.77
5	云南某公司 3	磷酸和多聚磷酸	工业磷酸	2.68
6	重庆某公司	磷酸和多聚磷酸	工业磷酸	4.00
7	云南某公司 2	缩聚磷酸盐	工业三聚磷酸钠	5.20
8	江苏某公司	缩聚磷酸盐	工业三聚磷酸钠	0.01
9	湖北某公司分厂	缩聚磷酸盐	工业三聚磷酸钠	7.31
10	云南某公司分公司	缩聚磷酸盐	工业三聚磷酸钠	3.94
11	重庆某公司	缩聚磷酸盐	工业三聚磷酸钠	5.00
12	湖北某公司 1 分厂	缩聚磷酸盐	工业六偏磷酸钠	6.80
13	重庆某公司	缩聚磷酸盐	工业六偏磷酸钠	5.00
14	重庆某公司	缩聚磷酸盐	工业焦磷酸盐	6.00
15	江苏某公司	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	5.06
16	湖北某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸三钙	12.43
17	湖北某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	11.23
18	云南某公司分公司	正磷酸盐	磷酸氢钙	5.03
19	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	5.25
20	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	0.00
21	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	5.75
22	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	0
23	四川某公司 2 分厂(08 年)	正磷酸盐	磷酸氢钙	5.54
24	重庆某公司(08 年)	正磷酸盐	磷酸二氢钠	6.0
25	重庆某公司(08 年)	正磷酸盐	磷酸氢二钠	6.0
26	重庆某公司(08 年)	正磷酸盐	磷酸三钠	6.0
27	湖北某公司 1 分厂	次磷酸盐及次磷酸	次磷酸钠	6.0
28	江苏某公司 2	次磷酸盐及次磷酸	次磷酸钠	10.0
29	湖北某公司 1 分厂	磷酸复盐	单氟磷酸钙	4.0
30	湖北某公司 1 分厂	无机磷化合物及其他	五硫化二磷	9.8
31	湖北某公司 3 分厂	无机磷化合物及其他	三氯化磷	4.54
32	湖北某公司 2 分厂 ^① (可研)	聚磷酸盐	酸式焦磷酸钠	0
33	湖北某公司 2 分厂 ^② (可研)	聚磷酸盐	偏磷酸钾	0.1
34	重庆某公司(07 年)	无机磷化合物及其他	三氯化磷	3.0
35	重庆某公司(08 年)	无机磷化合物及其他	三氯化磷	4.0
36	四川某公司 3	聚磷酸盐	三聚磷酸钠	5.0
37	贵州某公司	聚磷酸盐	三聚磷酸钠	0
38	湖北某公司	正磷酸盐	脱氟磷酸钙	8.0

废水污染物及排放浓度

(1) 以黄磷为原料生产无机磷化工产品产生的废水污染物

以黄磷为原料生产无机磷化工产品如磷酸、次磷酸盐、正磷酸盐、缩聚磷酸盐等，因黄磷较为纯净，杂质少，排放的废水污染物基本相似，主要污染物为 pH 值、悬浮物、COD、

总磷等；废水中总磷主要分别以磷酸盐 (PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^-)、亚磷酸盐(如 HPO_3^{2-})、次磷酸和次磷酸盐(如 HPO_2^{2-})、缩聚磷酸盐及其水解产物等形式存在。黄磷在熔解、贮运中产生含单质磷废水，循环使用，不外排（《黄磷工业污染物排放标准》规定）。

湿法磷酸精制过程中所产生的废水其污染物成分与上述基本相似。

（2）湿法磷酸、窑法磷酸及其盐产生的废水污染物

在生产湿法磷酸、窑法磷酸及其盐中，排放的废水污染物主要为 pH 值、悬浮物、COD、总磷和氟化物等；废水中总磷主要分别以磷酸盐(PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 和 H_2PO_4^-)、缩聚磷酸盐及其水解产物等形式存在。

（3）无机磷化物及其他产品产生的废水污染物

含有氮、硫和氟等无机磷化工产品，如工业磷铵、聚磷酸铵、尿素磷酸、五硫化二磷、氟磷酸三钠等，在生产过程中排放的废水中污染物除与上述相同外，个别还会有氨氮、氟化物、硫化物等。

部分企业主要无机磷化工产品排放的废水污染物及浓度见表 24。

4.2.2 废气污染物排放情况

无机磷化工产品生产中产生的废气比较复杂，按产品分述如下：

（1）热法磷酸

废气主要为燃烧水化塔的气体经稀酸洗涤后放空的尾气。主要污染物为磷酸酸雾。排放量约为 $2000\sim 4700\text{Nm}^3/\text{t}(85\%\text{磷酸})$ 。

（2）窑法磷酸

窑法磷酸排放的废气主要为水化塔经净化处理后排放的尾气。其污染物为颗粒物、 SO_2 和氟化物，氟化物主要成分为 SiF_4 和 HF ，排放量约为 $3000\sim 7000\text{Nm}^3/\text{t}$ （85%磷酸）。窑法磷酸排放的气体还有原料准备工序所排放的气体：烘干、球磨、磷矿成型(或成球)工序排放的气体，主要污染物为颗粒物(粉尘)、 SO_2 ；排放量为 $2000\sim 4000\text{Nm}^3/\text{t}$ (磷矿或其他原料)。

（3）湿法磷酸

湿法磷酸生产废气主要为萃取槽和磷酸浓缩时所排放的尾气，其污染物为颗粒物和氟化物，氟化物主要成分为 SiF_4 和 HF ，排放量约为 $2100\sim 12500\text{Nm}^3/\text{t}$ （85%磷酸）。

（4）各种磷酸盐

正磷酸盐、次磷酸盐、磷酸复盐和缩聚磷酸盐都有烘干工序，缩聚磷酸盐还有聚合或烘干和聚合合并的工序；这些工序中所排放的废气主要为经过除尘及其他净化处理后所排放的尾气。其污染物因所使用的热源不同而有所差异，主要为颗粒物(粉尘)、 SO_2 和氟化物，排放量约为 $3000\sim 17000\text{Nm}^3/\text{t}(\text{产品})$ 。

（5）其它无机磷化合物

其它无机磷化合物排放的废气污染物与上述各种磷酸盐的基本相同。硫磷化合物废气主要污染物为硫和磷的混合化合物，排放量约为 $400\sim 1500\text{Nm}^3/\text{t}(\text{产品})$ 。三氯化磷、五氯化磷等氯磷化合物废气排气量较小为 $10\sim 200\text{Nm}^3/\text{t}(\text{产品})$ 。

无机磷化工产品生产废气排放量和排放浓度与各种产品品种、产品结构、生产方法和设备及工艺、废气处理设备和技术等有关，还与技术和管理水平高低有关。部分企业主要无机磷化工产品的废气排放量、污染物排放浓度分别见表 25 和表 26。

表 24 部分企业主要无机磷化学工业产品排放的废水污染物及其浓度

单位: mg/L (pH 无量纲)

序号	生产厂家	产品类别	产品名称	pH	悬浮物	COD	单质磷	总砷	总磷	总氮	氨氮	氟化物	监测时间
1	云南某公司 1	磷酸和多聚磷酸	磷酸	6.92	20	56	--	--	53.1	--	--	2.94	2007.08.01
2	云南某公司 1	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	6.92	20	56	--	--	53.1	--	--	2.94	2007.08.01
3	云南某公司 2	磷酸和多聚磷酸	磷酸	6.9			--	--	16	--	--	20	2007.08.01
4	江苏某公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸	6~9	18	16	--	--	135.5	4.55	0.655	--	2008.07.9
5	江苏某公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	6~9	18	16	--	--	135.5	4.55	0.655	--	2008.07.9
6	江苏某公司	正磷酸盐	磷酸氢钙	6~9	18	16	--	--	135.5	4.55	0.655	--	2008.07.9
7	湖北某公司 1 分厂	磷酸和多聚磷酸	磷酸	6.7	38.2	25.4	--	--	0.5	10.1	18.5	7.3	2007.08.09
8	湖北某公司 1 分厂	缩聚磷酸盐	六偏磷酸钠	8.3	45.5	38.7	--	--	0.5	19.4	14.7	7.6	2007.08.09
9	湖北某公司 1 分厂	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	8.2	42.6	52.2	--	--	0.5	21.8	16.8	10.1	2007.08.09
10	湖北某公司 1 分厂	次磷酸盐	次磷酸钠	7.6	32.7	54.9	--	--	0.2	17.1	15.4	6.9	2007.08.09
11	湖北某公司 1 分厂	无机磷化物	五硫化二磷	7.8	75.5	30.1	--	--	0.5	12.0	17.1	6.5	2007.08.09
12	湖北某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸三钙	8.1	72.2	53.2	--	--	0.5	24.6	10.3	8.9	2007.08.09
13	湖北某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	7.8	51.2	35.7	--	--	0.3	46.5	22.9	5.5	2007.08.09
14	湖北某公司 3 分厂	无机磷化合物	三氯化磷	6.8	53.2	69.9	--	--	0.5	37.6	13.0	9.9	2007.08.08
15	湖北某公司 2 分厂	缩聚磷酸盐	焦磷酸钠	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
16	湖北某公司 2 分厂	缩聚磷酸盐	偏磷酸钾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
17	云南某公司 1	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	7.00	17	65.6	--	--	5.98	--	19.55	9.2	2007.10.10
18	云南某公司钙盐分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	8.6	18		--	--	1.3	--	--	--	2007.11.08
19	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	6.5	79	58	--	--	20	--	--	20	2007.06.25
20	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	7.0	82	62	--	--	25	--	--	22	2007.08.20
21	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	7.5	75	55	--	--	18	--	--	18	2007.09.10
22	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	6.5	70	63	--	--	19	--	--	23	2007.11.28
23	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	6.5	78	62	--	--	18	--	--	24	2007.04.25
24	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸一二钙	7.0	69	60	--	--	23	--	--	20	2008.06.20
25	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸一二钙	7.5	82	55	--	--	16	--	--	17	2008.07.10
26	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸二氢钙	6.5	81	63	--	--	17	--	--	20	2008.10.28
27	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸二氢钙	6.0	78	62	--	--	30	--	--	24	2008.04.25
28	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	6.5	80	63	--	--	23	--	--	22	2008.05.07
29	四川某公司 1 分厂(08 年)	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	6.5	79	63	--	--	24	--	--	21	2008.09.12
30	重庆某公司(07 年平均值)	无机磷化合物		7.4	56.6	79.4	--	--	30.5	--	--	--	07.01~12
31	重庆某公司(08 年平均值)	无机磷化合物		7.3	56.0	70.1	--	--	29.1	--	--	--	08.01~12
32	四川某公司	聚磷酸盐	三聚磷酸钠	7.6	30	--	--	--	25	--	--	--	
33	湖北某公司	正磷酸盐	脱氟磷酸钙	6.0	80	60	--	--	20	--	--	20	2009.03

表 25 部分企业主要无机磷化工产品的废气排放量

序号	生产厂家	产品类别	产品名称	生产工艺	排放设备名称	终端治理设备	单位产品排气量 Nm ³ /t(产品)
1	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	干燥	干燥机	戈尔除尘器	2982-12153
2	四川某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	干燥	干燥机	尾气水洗塔	3887
3	四川某公司 1 分厂	磷酸和多聚磷酸	湿法磷酸	湿法磷酸	萃取和蒸发器	水洗涤塔和中和器	1535
4	四川某公司 2 分厂	磷酸和多聚磷酸	湿法磷酸	湿法磷酸	萃取和蒸发器	水洗涤塔和中和器	1750
5	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	干燥	料浆烘干机	戈尔除尘器	4425-5908
6	四川某公司 2 分公司	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	料浆烘干	干燥机	戈尔除尘器	8747
7	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸一二钙	干燥(08)	干燥机	戈尔除尘器	13197
8	四川某公司 2 分公司	正磷酸盐	磷酸一二钙	干燥(08)	干燥机	戈尔除尘器	14200
9	四川某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸二氢钙	干燥(08)	干燥机	尾气水洗涤塔	16776
10	四川某公司 2 分公司	正磷酸盐	磷酸二氢钙	干燥(08)	干燥机	尾气水洗涤塔	16776
11	云南某公司 1 分公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	聚合包装	包装机	布袋除尘器	2876-10536
12	云南某公司钙盐分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	干燥包装	干燥包装机	布袋除尘器	8849
13	湖北某公司 1 分厂	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法磷酸	水合塔	除雾器	3790
14	湖北某公司 1 分厂	缩聚磷酸盐	六偏磷酸钠	干燥包装	干燥聚合塔	戈尔除尘器	5300
15	湖北某公司 1 分厂	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	干燥包装	干燥聚合塔	戈尔除尘器	5800
16	湖北某公司 1 分厂	次磷酸盐	次磷酸钠	干燥包装	干燥机	布袋除尘器	1500
17	湖北某公司 1 分厂	无机磷化物	五硫化二磷	反应	反应器	烟囱	300
18	湖北某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸三钙	干燥	干燥器	布袋除尘器	2300
19	湖北某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	干燥	干燥器	布袋除尘器	8760
20	湖北某公司 2 分厂	无机磷化合物	单氟磷酸钙	干燥	干燥器	布袋除尘器	4510
21	湖北某公司 3 分厂	无机磷化合物	三氯化磷	直接氯化法	反应器	三级降膜加碱洗	10-50
22	江苏某公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法磷酸	水合塔	除雾器	1360.46

续表 25 部分企业主要无机磷化工产品的废气排放量

序号	生产厂家	产品类别	产品名称	生产工艺	排放设备名称	终端治理设备	单位产品排气量 Nm ³ /t(产品)
23	江苏某公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	干燥聚合塔	布袋除尘器	862.91
24	云南某公司 1	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法磷酸	水化塔	除雾器	2451.20
25	云南某公司 2	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	喷粉塔	布袋除尘器	3482.20
26	云南某公司 2	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	纯碱输送机	布袋除尘器	110.78
27	云南某公司 2	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	成品输送机	布袋除尘器	0.95
28	云南某公司 2 分公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法	水化塔	除雾器	4693.15
29	四川某公司 2	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法	水化塔	除雾器	1909.00
30	四川某公司 2	正磷酸盐	磷酸一(二)铵	热法中和法	干燥	布袋除尘器	8444.45
31	四川某公司 2	正磷酸盐	磷酸二氢钾	热法中和法	干燥	布袋除尘器	1450.00
32	四川某公司 2	缩聚磷酸盐	六偏磷酸钠	热法中和法	干燥聚合塔	布袋除尘器	5720.00
33	四川某公司 2	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法中和法	干燥聚合塔	布袋除尘器	8875.00
34	四川某公司 2	磷的硫化物	五硫化二磷	反应	反应锅	烟囱	391
35	重庆某集团	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	聚合炉	布袋除尘器	3580
36	重庆某集团	缩聚磷酸(08)	三聚磷酸钠	热法一步法	聚合炉	布袋除尘器	3800
37	湖北某公司 ^①	缩聚磷酸盐	焦磷酸钠	二步法	干燥聚合	旋风加布袋	4500
38	湖北某公司 ^②	缩聚磷酸盐	偏磷酸钾	二氢钾聚合法	干燥聚合	旋风加布袋	500
39	四川某公司 3	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	干燥聚合塔	布袋除尘器	5000
40	贵州某公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	干燥聚合塔	布袋除尘器	7200
41	湖北某公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸和多聚磷酸	窑法磷酸	成型干燥粉磨	布袋除尘器	2000
42	湖北某公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸和多聚磷酸	窑法磷酸	燃烧水合	洗涤器	7000
43	湖北某公司	正磷酸盐	脱氟磷酸钙	转窑焙烧	转窑尾气	氟吸收器	4300

^①该公司项目可行性研究报告

^②该公司项目可行性研究报告

表 26 部分企业主要无机磷化工产品的废气污染物浓度

序号	生产厂家	产品类别	产品名称	生产工艺	排放设备名称	终端治理设备	污染物排放浓度(mg/Nm ³)			
							颗粒物 (以 P 计)	颗粒物	SO ₂	氟化物
1	四川某公司 1 分公司	正磷酸盐	磷酸氢钙(07 年)	干燥	干燥机	戈尔除尘器	24.9-26.5	142-149	375-510	--
2	四川某公司分公司	正磷酸盐	磷酸氢钙(07 年)	干燥	干燥机	尾气水洗塔	24.5-28.5	143-150	380-550	--
3	四川某公司 1 分公司	磷酸及多聚磷酸	湿法磷酸	湿法磷酸	萃取和蒸发器	水洗涤塔和中和	45.0	145	458	80
4	四川某公司 2 分公司	磷酸及多聚磷酸	湿法磷酸	湿法磷酸	萃取和蒸发器	水洗涤塔和中和	55.0	143	485	80
5	四川某公司 1 分公司 2003.5.13~7. 26.	磷酸及多聚磷酸	湿法磷酸	湿法磷酸	萃取和蒸发器	水洗涤塔和中和				30.1~ 88.1
6	四川某公司 2 分公司 2004.5.29~7. 20	磷酸及多聚磷酸	湿法磷酸	湿法磷酸	萃取和蒸发器	水洗涤塔和中和				83.5~ 42. 4
7	四川某公司 1 分公司	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	干燥	料浆烘干机	戈尔除尘器	19.9-19.1	140-147	478-500	
8	四川某公司 2 分公司	正磷酸盐	饲料磷酸氢钙	干燥	烘干机	戈尔除尘器	18.5-19.4	142-149	485-488	
9	四川某公司 1 分公司	正磷酸盐	磷酸一二钙	干燥(08)	烘干机	戈尔除尘器	30.5	140	475	
10	四川某公司 2 分公司	正磷酸盐	磷酸一二钙	干燥(08)	烘干机	戈尔除尘器	31.6	145	485	
11	四川某公司 1 分公司	正磷酸盐	磷酸二氢钙	干燥(08)	烘干机	尾气水洗涤塔	47	200	465	
12	四川某公司 2 分公司	正磷酸盐	磷酸二氢钙	干燥(08)	烘干机	尾气水洗涤塔	48.2	205	495	
13	云南某公司 1 分公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	烘干聚合	包装机	布袋除尘器	18.0-40.2	71.2-159	313-455	
14	云南某公司钙盐分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	干燥	干燥机	布袋除尘器	3.34	18.53	13.12	
15	湖北某公司 1 分厂	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法磷酸	水合塔	除雾器	31.7	120	—	—
16	湖北某公司 1 分厂	缩聚磷酸盐	六偏磷酸钠	干燥聚合	干燥聚合塔	戈尔除尘器	42.3	85.7	682	10.2
17	湖北某公司 1 分厂	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	干燥聚合	干燥聚合塔	戈尔除尘器	40.5	83.4	637	—
18	湖北某公司 1 分厂	次磷酸盐	次磷酸钠	干燥包装	干燥机	布袋除尘器	45.8		—	
19	湖北某公司 1 分厂	无机磷化物	五硫化二磷	连续反应	反应器	烟囱	163		956	8.6
20	湖北某公司 1 分厂	正磷酸盐	磷酸三钙	干燥	干燥器	布袋除尘器	42.6		582	—
21	湖北某公司 2 分厂	正磷酸盐	磷酸氢钙	干燥	干燥器	布袋除尘器	44.4		609	12.1
22	湖北某公司 2 分厂	无机磷化合物	单氟磷酸钙	干燥	干燥器	布袋除尘器	42.5		143	—
23	湖北某公司 3 分厂	无机磷化合物	三氯化磷	直接氯化法	反应器	三级降膜加碱洗	0	--	0	--

续表 26 部分企业主要无机磷化工产品的废气污染物浓度

序号	生产厂家	产品类别	产品名称	生产工艺	排放设备名称	终端治理设备	污染物排放浓度(mg/Nm ³)			
							颗粒物 (以 P 计)	颗粒物	SO ₂	氟化物
24	江苏某公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法磷酸	水合塔	除雾器	45	87.05	/	--
25	江苏某公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	烘干聚合	干燥聚合塔	布袋除尘器	52	57	19.35	--
26	云南某公司 2	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法磷酸	水化塔	除雾器	--	47.65	--	4.7
27	云南某公司 2	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	喷粉塔	布袋除尘器	--	37.83	--	--
28	云南某公司 2	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	纯碱输送机	布袋除尘器	--	10.6	—	—
29	云南某公司 2	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	成品输送机	布袋除尘器	55.1	79.5	—	—
30	云南某公司 2 分公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法磷酸	水化塔	除雾器	未监测	未监测	未监测	未监测
31	四川某公司 2	磷酸和多聚磷酸	磷酸	热法磷酸	水化塔	除雾器	0.44	1.39	--	--
32	四川某公司 2	正磷酸盐	磷酸一(二)铵	热法中和法	烘干设备	布袋除尘器	3.56	13.2	13	--
33	四川某公司 2	正磷酸盐	磷酸二氢钾	热法中和法	烘干设备	布袋除尘器	3.14	13.8	12	--
34	四川某公司 2	缩聚磷酸盐	六偏磷酸钠	热法中和法	聚合	布袋除尘器	1.82	6	8	--
35	绵阳启明星公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法中和法	聚合炉	布袋除尘器	21.2	84	9	--
36	绵阳启明星公司	磷的硫化物	五硫化二磷	反应	反应锅	烟囱	43.57	156	2560	--
37	重庆某公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	聚合炉	布袋除尘器	--	54.2	95.0	0.1
38	重庆某公司	缩聚磷酸盐(08)	三聚磷酸钠	热法一步法	聚合炉	布袋除尘器	--	32.6	11.6	0.9
39	湖北某公司 ^①	缩聚磷酸盐	焦磷酸钠	二步法	干燥聚合	旋风加布袋	--	25.3	15.0	-
40	湖北某公司 ^②	缩聚磷酸盐	偏磷酸钾	二氢钾聚合法	干燥聚合	旋风加布袋	--	15.0	18.0	-
41	四川某公司 3	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	干燥聚合塔	布袋除尘器	17	500	120	7
42	贵州某公司	缩聚磷酸盐	三聚磷酸钠	热法一步法	干燥聚合塔	布袋除尘器	29.6	100	920	10
43	湖北某公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸和多聚磷酸	窑法磷酸	成型干燥粉磨	布袋除尘器		60	500	微量
44	湖北某公司	磷酸和多聚磷酸	磷酸和多聚磷酸	窑法磷酸	燃烧水合	洗涤器		60	500	80
45	湖北某公司	正磷酸盐	脱氟磷酸钙	转窑焙烧	转窑尾气	氟吸收器		120	忽略	80

^①该公司项目可行性研究报告^②该公司项目可行性研究报告

4.3 污染防治技术分析

4.3.1 废水污染防治技术分析

无机磷化工产品生产中排放的废水污染物主要有 pH、COD、悬浮物、总磷和氟化物，其中总磷最为主要。目前总磷主要以磷酸根、次磷酸根、亚磷酸根形式存在。现将无机磷化物生产中排放的废水污染防治技术分析如下：

磷酸盐污染防治

目前无机磷化学工业水污染物中磷酸盐的处理方法有多种，常用的处理方法如下：

(1) 石灰乳中和沉淀

①一级中和、沉淀法

即一次性向废水中加入石灰乳，利用石灰中和废水，此时溶液中的氟化物和磷酸盐形成沉淀，经混凝沉淀后，一般出水氟浓度在 30mg/L 左右，总磷浓度 50~100mg/L 左右。一级处理在 90 年代前的老企业中应用较多，但处理效果不理想，达不到现有的排放标准要求。目前部分企业在一级中和处理的基础上，增加了膜过滤等处理设施，使废水经处理后达到现有企业排放限值。

②二级中和、沉淀法

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

③三级中和、沉淀法

通过分级中和沉淀，一级控制 pH6~7，二级控制 pH8~9，三级控制 pH10~11，有利于 CaF_2 的沉淀分离及 F 的去除，出水氟化物降至 15 mg/L，总磷浓度降至 20mg/L 以下。但石灰用量及产渣量大。

(2) 加化学药剂增加去除效果

在石灰乳中和沉淀法的基础上加入化学药剂，可提高污染物的去除率，主要添加药剂有：

①加入絮凝剂

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

②加入无机盐

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

(3) 增加过滤装置，提高去除率

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

(4) 碱性中和剂过量酸回调

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

无机磷化学工业废水处理典型实例介绍如下：

(1) 一级中和加一级膜过滤处理

含磷酸、氟硅酸及其盐的废水经调节池均质调节后，送至中和池，加石灰乳中和，用空气搅拌反应，中和料浆由泵送至多孔膨体聚四氟乙烯薄膜过滤器（又称戈尔膜）进行固液分离，底流含固量约90%经泥浆槽送至压滤机脱水，滤渣外运，膜过滤器出水进清水池，含 $\text{SS} \leq 15\text{mg/L}$ ，其一般流程见图23，处理效果见表27。

表 27 一级中和加一级膜过滤处理磷酸废水效果表

项目	pH	F ⁻ (mg/L)	SS (mg/L)
处理前	<1	195~1150	~800
处理后	7~8	≤10	5~15
去除率 (%)		99.1	98.2

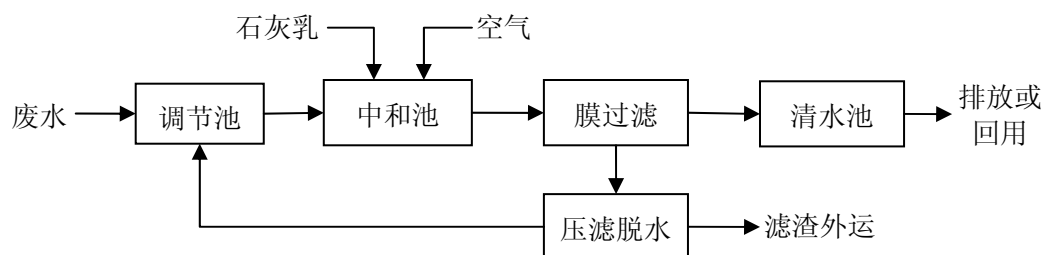


图 23 一级中和加一级膜过滤处理磷酸废水流程

此方法的特点：

中和加膜过滤法流程短，不需要絮凝剂，运行成本低，出水水质好。一次性投资较传统的中和沉淀处理工艺稍高。此技术可用于处理中小型企业、含F<1200mg/L、以湿法磷酸及其盐、饲料磷酸钙等生产为主的废水，适合出水水质要求较严格及对处理水有回用要求的缺水地区。

(2) 二级中和、二级沉淀加无阀过滤池处理

处理流程见图24，处理效果见表28。

表 28 二级中和、二级沉淀加无阀过滤池处理效果

项目	pH	COD(mg/L)	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	氨氮(mg/L)
处理前	<1	34	567	1400-1500	0.25
处理后	7~8	22.8	5.02	20.0~25.0	0.23
去除率(%)		33	99.1	98.5	8

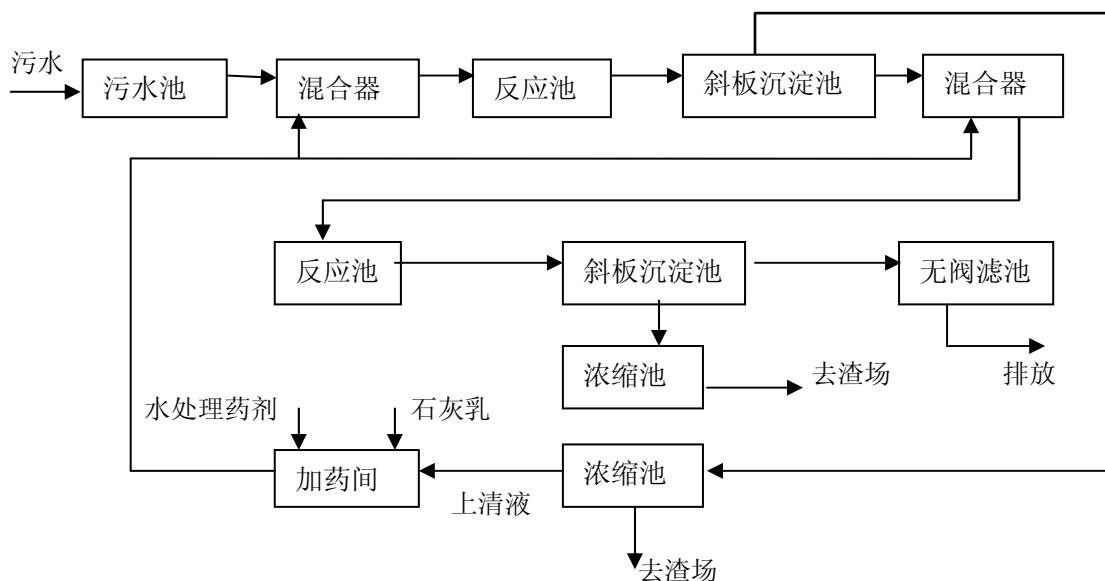


图 24 二级中和、二级沉淀加无阀过滤池处理流程

此方法特点：

- 污水在一、二级经两次与石灰乳、混凝剂、助凝剂和回流污泥混合、沉淀，有利于沉淀分离及F、P的去除。
- 通过无阀滤池进行固液分离，得到了良好的处理效果，出水F≤10mg/L。

(3) 二级石灰乳过量—盐酸反滴法

处理流程见图25，处理效果见表29。

表 29 二级石灰乳过量—盐酸反滴法废水处理效果

项目	pH	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
处理前	<1	800~4200	1300~2300
处理后	7~8	5~15	10~20
去除率 (%)		99.4~99.6	99.2~99.1

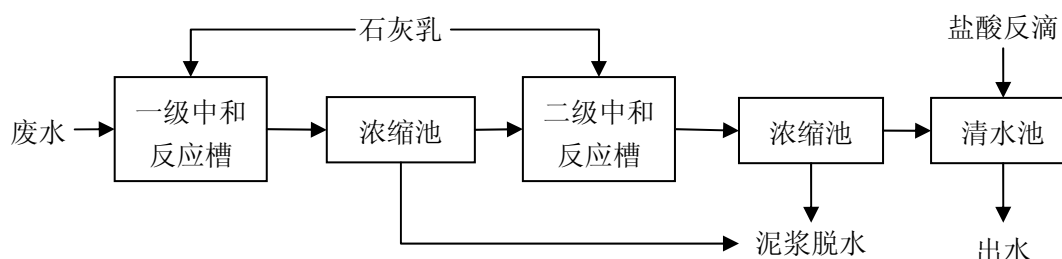


图 25 二级石灰乳过量—盐酸反滴法废水处理流程简图

此方法特点：

a)结合了二级石灰乳加入法和石灰乳过量法的优点，优化了各级反应的控制指标，控制一级中和反应pH4~6，第二级反应pH9~11，通过盐酸调至pH6~9，可将酸性高氟废水氟浓度降至5~15mg/L，磷酸盐控制在10~20mg/L。

b)该方法工艺简单，运行成本低，可用于高氟酸性废水的处理。

(4) 三级中和、三级沉淀、一级过滤处理

处理流程见图26，处理效果见表30。

表 30 三级中和、三级沉淀、一级过滤废水处理效果

	pH	F ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
处理前	1~2	5000	1300
处理后	7~9	10~15	10
去除率 (%)		99.8	99.3

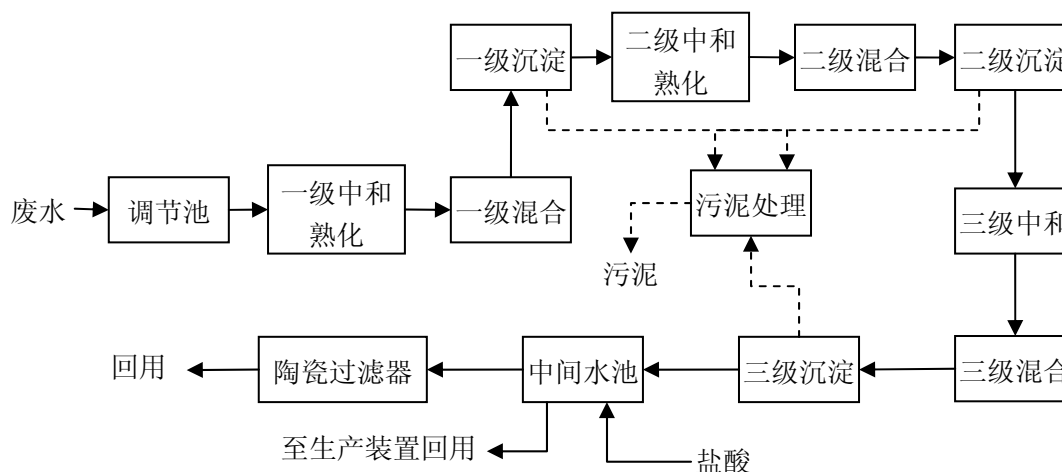
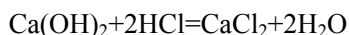


图 26 三级中和、三级沉淀、一级过滤废水处理流程简图

此处理方法特点：

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

b)二级中和后，加HCl反调pH=7~9，发生如下反应：



生成的 CaCl_2 为强电解质，产生大量 Ca^{2+} 与 CaF_2 产生同离子效应，降低了 CaF_2 的浓度，在后续处理中采取有效的固液分离措施，使出水F降至10 mg/L。

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

次磷酸盐污染防治

由于次磷酸盐生产工艺与磷酸、正磷酸盐、缩聚磷酸盐不同，废水中污染因子有一定的差异，废水处理方法也不同。

典型的次磷酸钠废水处理工艺路线为：采用Fenton试剂氧化所收集到的废水，该试剂是由 Fe^{2+} 与一定 H_2O_2 配比形成的组合， Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应很快，生成OH自由基，在酸性环境下，能与低价磷发生反应，生成高价的正磷酸盐，而 Fe^{2+} 最终被氧化成 Fe^{3+} ，形成磷酸铁沉淀，从而去除废水中的磷。处理流程示意图见图27。

该方法废水经二次氧化、二次沉淀后，废水中总磷可达20~30ppm。虽理论上还可以进行三次、四次氧化，使污水总磷浓度达到0.5ppm，但总磷浓度达到20~30ppm后，因为其浓度太低，总磷氧化效果不好，而且运行成本太高。

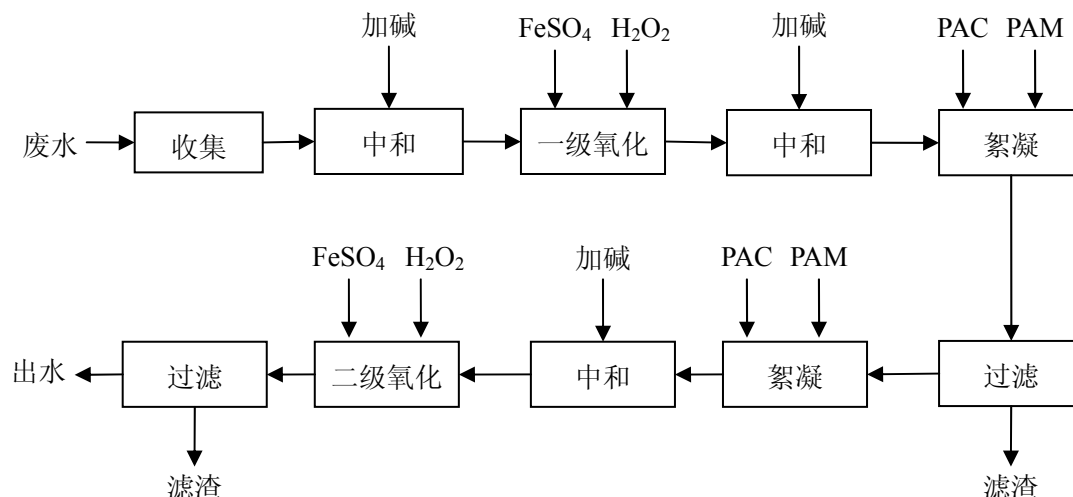


图 27 次磷酸钠废水处理流程简图

4.3.2 废气污染防治技术分析

无机磷化学工业产品除湿法磷酸精制、窑法磷酸、饲料磷酸钙盐等少数品种外多数都是黄磷下游再加工产品，黄磷在生产过程中已经得到很高程度地提纯和精制，故此，其下游再加工产品污染物排放无论是污染物种类和数量都不是很大。由于磷化学工业产品品种多、工艺复杂，废气污染物排放情况有差异，但主要污染物相似，主要为粉尘(颗粒物)、 SO_2 、氟化物。粉尘中主要成分为含磷粉尘或颗粒物，对环境会造成一定影响。近年来随着技术不断进步，在废气污染防治上取得了较大的成绩，但企业间差距较大。

湿法磷酸及饲料磷酸钙盐生产的废气污染防治

饲料磷酸钙盐主要采用湿法磷酸生产。其废气主要来自湿法磷酸的萃取槽和浓缩蒸发、成品和半成品的干燥。

(1) 湿法磷酸的萃取槽和浓缩蒸发

湿法磷酸的萃取槽和浓缩蒸发产生的磷酸雾和氟化物(H_2SiF_6 、 SiF_4 、HF等)主要由洗涤塔用碱和水进行洗涤处理。要达到较好的净化处理效果，关键在于要有优良的设备、最佳的操作参数。

(2) 成品干燥

饲料磷酸钙盐生产中半成品含有较多水分，需进行烘干。烘干一般采用天然气作为热源，比较清洁；如采用发生炉煤气，需进行脱硫等净化处理。半成品经回转干燥机或闪蒸干燥后产生含有较高浓度粉尘的废气，其粉尘含量高达 $10\text{g}/\text{Nm}^3$ 以上。烘干废气的处理有许多

工艺和方法,较好的方法为采用美国(戈尔)袋式过滤干法收尘技术,过滤效果较好,如果滤袋正常工作,尾气中粉尘含量可在 $60\text{mg}/\text{Nm}^3$ 以下。饲料磷酸钙盐产品烘干粉尘处理流程见图28。

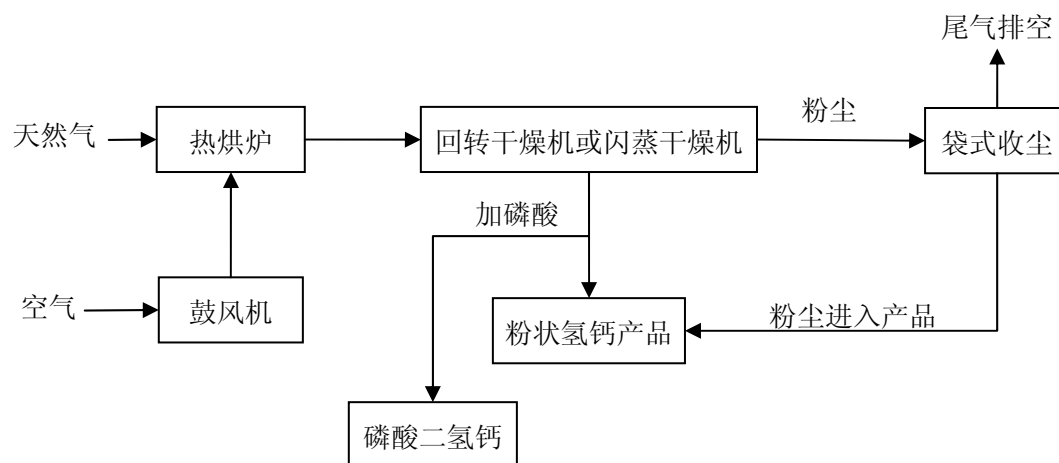


图 28 饲料磷酸钙产品烘干粉尘处理流程简图

窑法磷酸生产的废气污染防治

窑法磷酸生产是磷酸新型生产工艺方法,不仅可节约能源,还可利用中低品位磷矿,且无废渣(可用作低温耐火砖或建材)。目前已进入生产性试验阶段。按工艺不同可分为回转窑法和隧道窑法二种。

窑法磷酸生产的废气主要为原料准备中产生的废气和水合磷酸产生的废气。

(1) 原料准备

窑法磷酸原料准备中如磷矿、硅石、煤(焦炭)的烘干、球磨中产生的废气,其主要污染物为粉尘。废气处理方法主要有干法、湿法和干湿法联合。国内采用干法设置吸尘罩加布袋收尘进行除尘,除尘效率99%左右。尾气中粉尘浓度为 $76\text{ mg}/\text{Nm}^3$,通过20米高烟囱排放。

(2) 水合磷酸

水合磷酸产生的废气主要污染物为颗粒物、 SO_2 和氟化物。颗粒物在磷矿与还原剂反应中、以及反应生成的黄磷在氧化水合生成磷酸过程中产生。 SO_2 主要由煤或焦炭带入。氟化物由磷矿带入,主要成分四氟化硅(SiF_4)、氟化氢(HF)和氟硅酸(H_2SiF_6)等。磷矿中的氟化物逸出率随反应料的 SiO_2/CaO 的摩尔比和反应温度升高而升高,最高可达98.27%。氟化物以四氟化硅(SiF_4)形式逸出,水合时遇到水发生水解生成水合二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和氟硅酸(H_2SiF_6)。

在磷吸收阶段,利用降温冷凝再加喷淋的方式吸收后进入再吸收系统(三级吸收),大部分颗粒物、 SO_2 和氟化物被收集在磷酸中,最后采用石灰水对尾气残存的氟进行再吸收,吸收率99.6%左右。

排放尾气污染物浓度为:颗粒物 $60\sim 100\text{mg}/\text{m}^3$; SO_2 $100\sim 500\text{ mg}/\text{m}^3$; 氟化物 $57\sim 100\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

热法磷酸及其盐生产废气污染防治

(1) 热法磷酸生产中废气污染防治

热法磷酸生产中排放的废气为水合塔后尾气,由于热法磷酸的原料主要为黄磷或次磷酸钠副产的磷化氢气体,都比较纯净。因此热法磷酸尾气主要为磷酸酸雾。一般均采用稀酸或水洗涤的方法予以去除。洗涤的设备有:文氏管、填料塔等,洗涤后还需进行除雾。

(2) 正磷酸盐、次磷酸盐、缩聚磷酸盐和磷酸复盐生产中废气污染防治

正磷酸盐、次磷酸盐、缩聚磷酸盐和磷酸复盐生产中废气主要为成品烘干、聚合(或缩合)产生的废气。废气主要污染物为颗粒物、 SO_2 和氟化物。

根据烘干、聚合的热源不同,热源气体中污染物浓度有所不同。采用天然气,因硫等污染物的含量低,不需净化处理;采用煤气或水煤气作为热源,需进行净化处理;热源采用黄

磷尾气，因含有硫、磷、氟、砷，需进行处理，可以在燃烧前处理，也可在烘干、聚合之后处理。一般采用燃烧前处理。

正磷酸盐、次磷酸盐、缩聚磷酸盐和磷酸复盐生产中废气颗粒物主要成分为磷酸盐，最终会对环境水体造成富营养污染。SO₂主要来源于烘干、聚合热源。氟化物主要来源于产品和热源，如使用热法磷酸为原料其氟含量较低，如采用湿法磷酸或窑法磷酸就高些。

通常去除废气颗粒物、SO₂和氟化物方法主要有干法、湿法和干湿法联合。一般以干法为主。干法主要有高效旋风除尘器、静电除尘器、布袋除尘器等。高效旋风除尘器除尘效率可达90%以上。静电除尘器、布袋除尘器除尘效率可达90~99%。湿法除尘主要有文氏管、填料塔和超强湍流传质气动乳化除尘等。部分除尘设备除尘效率见表31。

表 31 几种典型除尘器性能特点比较

名称	旋风多管	布袋	麻石水膜	静电	超强湍流
原理	离心力	过滤	洗涤	静电	超强湍流
使用范围	非粘性干燥粉尘	非纤维/非粘性干燥粉尘	非粘性/非疏水性粉尘	非纤维/非粘性干燥粉尘	无限制
压力损失	500—1200	900—2000	1000—12000	1000—2000	<1200
除尘效率(%)	90-94%	90-99%	80-90%	90-99.9%	95-99.9%
脱硫效率	-	-	<50%	-	>90%
液气比(l/m ³)	-	-	>2	-	<2
造价	小	较大	中	昂贵	中
维护费用	中	大	中	中	小

5 行业排放有毒有害污染物环境影响分析

5.1 氟化氢

氟化氢(HF, CAS No: 7664-39-3)是一种极强的腐蚀剂，有剧毒，LC₅₀为1108 ppm/1h(大鼠，吸入)。它是无色的气体，有锐利刺激味，在空气中只要超过3ppm就会产生刺激的味道。熔点 -83.38℃ (189.77 K)，沸点 19.54℃ (293.15 K)，密度 0.818 g/L，溶解度：全溶(水)。

氟化氢具有亚急性和慢性毒性，可引起鼻、咽、喉慢性炎症，严重者可有鼻中隔穿孔。氟化物是骨头所需的，但过量可能造成氟中毒(使骨质软化及变性，及骨质硬化症)。吸入氟化物的量愈多造成骨骼中毒的量愈多，经过数年后过量的氟化物可除去，骨骼氟中毒可能慢慢部分康复。氟中毒可能会有心脏病、神经及肠的问题。氟化氢能穿透皮肤向深层渗透，形成坏死和溃疡，且不易治愈。人在 25mg/m³时已感到刺激；26mg/m³时耐受数分钟；在 50mg/m³时引起眼和鼻黏膜刺激症状，皮肤刺痛；100mg/m³浓度下只能耐受1min；400~430mg/m³浓度下，急性中毒致死。

5.2 砷及其砷的化合物

砷(As, CAS 7440-38-2)又名砒，是一种灰色半金属。有黄、灰、黑褐三种同素异构体。其中灰色晶体具有金属性，脆而硬，具有金属般的光泽，并善于传热导电，易被捣成粉末。密度5.727g/cm³。熔点817℃(28大气压)，加热到613℃，便可不经液态，直接升华，成为蒸气，砷蒸气具有一股难闻的大蒜臭味。砷的化合价3和5。第一电离能9.81电子伏特。游离的砷是相当活泼的。在空气中加热至约200℃时，有萤光出现，于400℃时，会有一种带蓝色的火焰燃烧，并形成白色的氧化砷烟。游离元素易与氟和氮化合，在加热情况亦与大多数金属和非金属发生反应。不溶于水，溶于硝酸和王水，也能溶解于强碱，生成砷酸盐。

单质砷因不溶解于水，是没有毒性的，但砷化物，特别是三氧化二砷，是剧毒的。砷的重要化合物有砷化氢(AsH₃)、砷的氧化物(As₄O₆和As₄O₁₀)、砷的含氧酸(亚砷酸(HAsO₂)和砷酸(H₃AsO₄))。砷化合物的毒性与其在水中的溶解度有关，二硫化二砷，三硫化二砷水溶性很小，毒性较低，三氧化二砷易溶于水，毒性极大。砷化合物的毒性依下列顺序而减少：砷化氢(无机物或有机物)>氧化亚砷(As₂O₃)>亚砷酸(无机)>砷酸>砷的化合物(四个有机基团带正电荷的砷)>单质砷。三价砷化合物的毒性大于五价砷化合物。

口服砷化合物可引起急性胃肠炎、休克、周围神经病、中毒性心肌炎、肝炎以及抽搐、昏迷等，甚至死亡。大量吸入亦可引起急性中毒，但消化道症状较轻。长期接触砷化合物引

起消化系统症状、肝肾损害，皮肤色素沉着、角化过度或疣状增生，多发性周围神经炎。无机砷化合物已被国际癌症研究中心(IARC)确认为致癌物，可引起肺癌、皮肤癌。

砷及其化合物对水体、土壤和大气可造成污染，对环境有严重危害。

5.3 二氧化硫

二氧化硫(SO₂, CAS No: 7446-09-5)常温下为无色气体，密度2.551g/L，溶解度9.4g/mL(25℃)，熔点-72.4℃(200.75K)，沸点-10℃(263K)。具有不可燃性，若遇高热、容器内压增大，有开裂和爆炸的危险。

二氧化硫易被湿润的粘膜表面吸收生成亚硫酸、硫酸，对眼及呼吸道粘膜有强烈的刺激作用。大量吸入可引起肺水肿、喉水肿、声带痉挛而致窒息。急性中毒：轻度中毒时，发生流泪、畏光、咳嗽，咽、喉灼痛等；严重中毒可在数小时内发生肺水肿；极高浓度吸入可引起反射性声门痉挛而致窒息。皮肤或眼接触发生炎症或灼伤。长期低浓度接触，可有头痛、头昏、乏力等全身症状以及慢性鼻炎、咽喉炎、支气管炎、嗅觉及味觉减退等。

对大气可造成严重污染。

5.4 五氧化二磷

五氧化二磷(P₂O₅, CAS: 1314-56-3)别名磷酸酐，通常为白色极易潮解的结晶性粉末。密度0.9g/cm³，在300℃升华。熔点580-585℃。蒸气压133.3Pa(384℃)。在加压下加热到较高温度时，晶体转变为无定形玻璃状体。在空气中易吸潮，遇水及有机物如木、棉或草等发生剧烈反应放出热，可引起燃烧。遇潮时对大多数金属有轻微的腐蚀性。

五氧化二磷蒸气与粉尘结合能严重刺激眼、粘膜、皮肤和呼吸系统，并腐蚀皮肤、粘膜。即使1mg/m³的浓度的粉尘，也令人难以忍受。

5.5 单质磷、总磷

单质磷(P₄, CAS No: 7723-14-0)的同素异构体有α白磷、β白磷、黑磷和赤磷，最常见的为α白磷，一般称黄磷。α白磷在常温下为无色透明的正方形晶体，遇光后逐渐变黄，故称黄磷。黄磷密度1.828g/cm³，熔点44.1℃，饱和升华蒸气压0.025mmHg(20℃)，饱和磷蒸汽浓度0.170g/m³。难溶于水，在冷水中溶解度为0.3mg/100g，易溶于CS₂。黄磷化学性质活泼，易燃，在空气中易燃烧，燃烧时，生成P₂O₅，遇水汽产生磷酸酸雾。

黄磷剧毒，服用至死量为0.1g，为肝脏和血液所吸收；长期接触磷蒸汽，易得骨坏死症、牙坏死症和颌坏死症等慢性病。与黄磷接触燃烧，易发生皮肤灼伤，且不易愈合。

总磷是单质磷和化合磷的总称，化合磷包括无机磷和有机磷。磷酸及其盐在动植物的生命循环中起着重要作用，是新陈代谢必不可少的物质。因此水体中过量磷，会造成富营养问题。

5.6 氯化氢

氯化氢(HCl, CAS No: 7647-01-0)具有强烈气味的无色气体，密度为1.0095g·L⁻¹，沸点为85℃，熔点为-114℃，易溶于水，也溶于乙醇和乙醚等。20℃时1体积水溶解477体积氯化氢气体。由于易溶，故在潮湿空气中形成酸雾，水溶液称做盐酸，与水可形成恒沸溶液。在稀溶液中，几乎完全电离，故盐酸为强酸。气态氯化氢与活泼金属及其氧化物、氢氧化物、碳酸盐反应，生成氯化物。盐酸是重要强酸之一，具有酸的通性。

健康危害：接触其蒸气或烟雾，可引起急性中毒，出现眼结膜炎，鼻及口腔粘膜有烧灼感，鼻衄、齿龈出血，气管炎等。误服可引起消化道灼伤、溃疡形成，有可能引起胃穿孔、腹膜炎等。眼和皮肤接触可致灼伤。慢性影响：长期接触，引起慢性鼻炎、慢性支气管炎、牙齿酸蚀症及皮肤损害。

环境危害：对环境有危害，对水体和土壤可造成污染。

燃爆危险：本品不燃，具强腐蚀性、强刺激性，可致人体灼伤。

6 标准主要技术内容

目前国内无机磷化学工业企业采用黄磷、湿法磷酸和窑法磷酸为原料进行深加工生产，由于产品不同、原料不同和工艺不同，污染物产生量及污染物成份有差异，研究无机磷化学工业水气污染物排放量及其限值，有着较重要的意义。

编制组本着既保护环境，尽量减少污染物排放，又经济可行的原则，根据多年从事无机磷化学工业生产及污染物治理方面的实践经验并参考有关文献，根据对生产工艺及对生产

企业调查和分析、检测情况及物料衡算，考虑当前国内企业现有工艺技术及处理装置水平，确定了污染物的排放浓度限值和吨产品废水和废气排放量。

6.1 标准适用范围

本标准的适用范围为下列产品生产过程中水气污染物排放的控制和管理：

(1) 磷酸和多聚磷酸；热法磷酸、窑法磷酸、精制湿法磷酸以及多聚磷酸。不包括化肥生产的湿法磷酸。

(2) 正磷酸盐；包括正盐和酸式盐。正盐和酸式盐有钠盐、钙盐、铵盐、钾盐、铝盐等；如磷酸三钠、磷酸二氢钾、磷酸氢钙、脱氟磷酸钙等

(3) 缩聚磷酸盐；包括焦磷酸盐、聚磷酸盐、偏磷酸盐、超磷酸盐。如三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、焦磷酸钾等；

(4) 次磷酸盐和次磷酸；如次磷酸钠；

(5) 磷酸复盐；如氯化磷酸三钠、尿素磷酸盐、单氟磷酸盐、过氧化磷酸钠、过氧化焦磷酸钠、过氧化焦磷酸钾和过氧化焦磷酸钾等；

(6) 无机磷化物及其他；

无机磷化物包括磷的氧化物、磷的氢化物、磷的金属化合物、磷的硫化物、磷的卤化合物等。磷的氧化物如五氧化二磷；磷的氢化物如磷化氢；磷的金属化合物如磷化铝、磷化镓和磷化铟等。磷的硫化物如五硫化二磷和三硫化四磷等。磷的卤化合物如三氯化磷、五氯化磷、三溴化磷、五溴化磷、氯化氧磷等。

其它还包括赤磷、亚磷酸及其盐以及由三氯化磷制备的无机磷化合物等，不包括黄磷。

上述产品包括工业级、饲料级、医药级、食品级、牙膏级、陶瓷级、半导体级和电子级等各种专业级磷酸盐及无机磷化学工业产品，但不包括磷肥如化肥磷铵、过磷酸钙等；不包括以无机磷化学工业产品为原料生产的有机磷化学工业产品，如有机磷农药、有机磷酸盐、有机磷酸酯和有机多磷酸等。

本标准中只包括饲料磷酸钙盐生产中湿法磷酸工序的水气污染物的控制和管理，不包括化肥生产的湿法磷酸的水气污染物的控制和管理。

磷肥(磷铵、过磷酸钙、重过磷酸钙、钙镁磷肥和复肥等)虽然也应是无机磷化学产品，其水气污染物的控制和管理另有标准规定，不包括在本标准中。

黄磷也是无机磷化学工业产品，由于其水气污染物的控制和管理另有标准规定，本标准也不再包括。

6.2 标准结构框架

6.2.1 标准文本包括的主要章节内容

前言

1 适用范围

2 规范性引用文件

3 术语和定义

4 污染物排放控制要求

5 污染物监测要求

6 实施与监督

6.2.2 现有企业、新建企业的划分时间点和特别排放限值执行时间

根据我国无机磷化学工业生产污染物排放现状，为促进我国无机磷化学工业行业的发展和结构调整，在时段划分上对新、老企业区别对待。

现有企业自2011年7月1日起至2012年12月31日，执行本标准表1、表4、表6和表7限值；2013年1月1日起执行表2、表5、表6和表7限值。

新、改、扩建企业自2011年7月1日起执行本标准表2、表5、表6和表7限值。

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，标准对现有企业和新建企业在上述地区企业废水污染物排放制定了特别排放限值（表3）。其执行的地域范围、时间，由国务院环境保护主管部门或省级人民政府规定。

标准的这些规定给了现有企业较为充裕的技术更新、改造、提升的过渡时间。同时通过制定特别排放限值，对促进区域经济与环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式

的转变，引导工业生产工艺和污染治理技术的发展方向起到积极作用。

6.3 术语和定义

本标准定义了无机磷化学工业、现有企业、新建企业、公共污水处理系统、直接排放、间接排放、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、企业边界共12个术语。。除无机磷化学工业外，其余术语均由其他已发布的排放标准类推。

“无机磷化学工业”是本标准编制组根据产品化学结构、对环境影响，并参考陈嘉甫、谭光薰主编的《磷酸盐的生产与应用》（成都科技大学出版社）等情况进行定义。无机磷化学工业应包括所有无机磷化合物的生产，由于磷肥和黄磷另行制定标准，本标准所规定的是除磷肥及其湿法磷酸和黄磷工业以外的无机磷化学产品的工业。

磷酸及多聚磷酸的分子通式为 $H_{3n}P_nO_{3n+1}$ ，多聚磷酸的 H_3PO_4 含量很高，通常可含 H_3PO_4 105%~115%；国家标准规定工业磷酸浓度为85%(H_3PO_4)，因此本标准规定磷酸及多聚磷酸的单位产品产量均以为85%磷酸计。

正磷酸盐的分子通式为 $(M_X^{Y+}(H_{3-Y}X_nPO_4)_n)$ ；其他M为金属阳离子，“Y+”为阳离子价数，数值为1、2、3等；X、n为阴阳离子数，数值为1、2、3等；正磷酸盐有正磷酸阳离子盐(如 Na_3PO_4)和酸式磷酸阳离子盐(如 NaH_2PO_4 、 KH_2PO_4 等)。

缩聚磷酸盐种类很多，有聚磷酸盐、偏磷酸盐和超磷酸盐等；缩聚磷酸盐结构有链状、环状、枝状三种。焦磷酸盐(如焦磷酸钾)、三聚磷酸盐(如三聚磷酸钠)等为链状，其通式为 $(M_{n+2}P_nO_{3n+1})$ 。偏磷酸盐(如六偏磷酸钠)为环状结构，其通式为 $(M_nP_nO_{3n})$ 。超磷酸盐有复杂的分枝状结构。

次磷酸及次磷酸盐为强还原剂，次磷酸通式为 H_3PO_2 。次磷酸盐有阳离子磷酸盐和酸式磷酸阳离子盐，如次磷酸钠 NaH_2PO_2 ，次磷酸钙 $Ca(H_2PO_2)_2$ 等。

磷酸和磷酸盐与无机酸、碱、盐或过氧化物结合的化合物形成磷酸复盐，氯化磷酸三钠 $[Na_3PO_4 \cdot 1/4NaOCl \cdot 12H_2O]$ 、尿素磷酸盐[如磷酸脲($H_3PO_4 \cdot CO(NH_2)_2$)]、单氟磷酸盐[如单氟磷酸钠($Na_2PO_3 \cdot F$)]、过氧化磷酸盐[如：过氧化磷酸二钠($Na_2HPO_4 \cdot H_2O_2$)、过氧化磷酸三钠($Na_3PO_4 \cdot H_2O_2$)、过氧化焦磷酸钠($Na_4P_2O_7 \cdot H_2O_2$)、过氧化焦磷酸钾($K_4P_2O_7 \cdot H_2O_2$)等]。

本标准所确定的单位产品的排水量均指产品的排水量，未包括生产所需的半成品排水量，但这些半成品也可以是产品。如生产三聚磷酸钠产品时，需同时生产磷酸，则磷酸为三聚磷酸钠产品的半成品；又如磷酸和磷酸三钠为产品氯化磷酸钠的半成品，其计算详见“6.6.1(2)基准排水量排放浓度的换算公式”。

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。

6.4 污染物项目的选择

污染控制项目的选取重点考虑控制对根据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，以及本行业的特征污染物质。此外，控制项目的选取还应满足新形势下环境保护的需要，预防水环境污染事件。

6.4.1 水污染控制项目

无机磷化学工业废水主要包括工艺水和间接冷却废水。工艺水是生产工艺中与物料接触的废水，如过滤水、物料洗涤水、废气处理洗涤水、冲地坪水、设备泄漏水等。当此类水中含物料浓度较高且清洁时，或不影响产品的质量，一般返回工序回收利用；当物料浓度较低或被污染、或水量较大，整个生产系统水量无法平衡时，形成排水。间接冷却废水经冷却塔冷却后循环使用，为保证一定浓缩倍数运转，须保持一定的排放量。

根据以上特点，本标准确定 pH 值、悬浮物、化学需氧量(COD_{Cr})、总磷、单质磷、总砷、总氮、氨氮、氟化物等 9 项污染控制项目。其中总砷为有毒污染物，需在车间或生产设施排放口控制。

6.4.2 大气污染控制项目

无机磷化学工业废气排放根据产品不同有所区别（详见4.2.2废气污染物排放情况），本标准根据污染物项目的选取原则确定颗粒物、二氧化硫、氟化物和氯化氢为大气污染物有组织排放控制项目，确定颗粒物、二氧化硫、氟化物、五氧化二磷、砷及其化合物和氯化氢为企业边界大气污染物无组织排放控制项目。

另外，生产磷酸铵盐时，采用氨为原料，应考虑氨的排放；在生产磷硫化合物时，应考虑硫化氢的排放。由于这些属于恶臭污染物质，适用《恶臭污染物排放标准》(GB 14554-93)，故本标准不再列入。

6.4.3 控制指标

对水污染物排放，采用数据容易获得、便于控制和管理的浓度 (mg/L) 指标。另外，为控制废水排放量，设立单位产品基准排水量 (m³/t产品) 指标。根据污水排放去向，分别设置直接排放限值和间接排放限值。

对大气污染物排放，有组织排放和无组织排放(企业边界)均采用浓度 (mg/m³) 指标。其中有组织排放同时规定排气筒高度，并通过设立单位产品基准排气量 (m³/t产品) 指标控制废气排放量。

6.5 污染物排放限值的确定及制定依据

6.5.1 污染物排放限值的确定依据

- 1、参考国内外有关标准确定水气污染物排放限值；
- 2、国内外水污染治理技术的相关报道；
- 3、《污水综合排放标准》《大气污染物综合排放标准》等相关现行标准的排放限值；
- 4、无机磷化工生产企业统计数据和污染物排放统计报表；
- 5、编制组对无机磷化学工业水气污染物排放的调查、统计和物料衡算。
- 6、与其他有关行业的污染物排放标准的排放限值相衔接。

6.5.2 水污染物直接排放限值的确定

(1) pH值

无机磷化工企业生产废水酸性大，pH值一般为1~2，但经过中和沉淀的处理，或进行酸反调，pH值可达到6~9，可保证水质的要求。根据表32（部分企业排放废水污染物浓度统计分析），现有企业排放废水pH值一般为6~8.6。因此本标准将所有pH限值确定为6~9。

(2) 悬浮物 (SS)

现有企业废水中的悬浮物，经一级沉淀处理可降至100~150mg/L，二次中和二级沉淀后可降至100mg/L以下，再辅以絮凝和过滤等措施，可达到50mg/L。采用膜过滤处理，可降到10mg/L以下。

因此本标准规定：现有企业SS排放限值为80mg/L；新建企业为60mg/L；对于需要特别保护的地区，其排放限值确定为10mg/L。

表 32 部分企业排放废水污染物浓度统计分析

项目	最大值	最小值	平均值
pH 值	8.6	6.0	7.1
悬浮物(SS) (mg/L)	82.0	17.0	53.8
化学需氧量(COD) (mg/L)	79.4	16.0	51.9
总磷(以 P 计) (mg/L)	135.5	0.2	28.7
总氮(以 N 计) (mg/L)	46.5	4.6	27.6
氨氮(以 N 计) (mg/L)	22.9	0.7	18
氟化物(以 F 计) (mg/L)	24.0	2.9	14.3

(3) 化学需氧量(COD)

无机磷化学工业废水中COD浓度不高，一般在16~80mg/L之间。参照《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002)规定的一级B标准(60mg/L)，根据无机磷化学工业企业生产和治理技术的特点，本标准将现有企业和新建企业COD排放限值定为 60 mg/L。

特别保护地区水污染物采用更严格的标准，其限值直接排放确定为30mg/L。达到本标准的主要控制技术是在原有常规处理技术(二级标准)和强化二级处理和深度处理(一级A标准和一级B标准)的基础上，采用更先进的处理技术如膜过滤等。

(4) 总磷

考虑到企业现状情况，参照GB15580-95《磷肥工业水污染物排放标准》(II时段磷酸盐最高排放浓度，以P计为20~50mg/L)，并与正在修订的《磷肥工业水污染物排放标准》(征求意见稿)和正在制订的《黄磷工业污染物排放标准》(送审稿)(总磷排放限值现有企业均为

20 mg/L，新建企业均为10mg/L，特殊保护地区均为0.5mg/L)相衔接。

对现有企业，总磷的去除以石灰中和为主，配以其他辅助处理方法。一级中和一级沉淀可将总磷浓度降至50mg/L，二级以上处理加过滤，可使总磷浓度降至20mg/L以下。次磷酸生产中废水二级氧化中和、过滤，总磷可降至20~30mg/L。本标准现有企业总磷浓度限值确定为20mg/L。

对新建企业，应用二级中和+二级沉淀+盐酸反调法或二级中和+一级沉淀+一级膜过滤法，或三级中和+三级沉淀+陶粒过滤法等，可使总磷浓度降至15mg/L以下，因此本标准确定新建企业排放浓度限值为15mg/L。

对于特殊保护地区，需要考虑水体富营养化问题。为了保护水体，将总磷的特别排放限值定为0.5mg/L。

(5) 单质磷

无机磷化学工业企业许多产品均以黄磷为原料，生产过程中产生含单质磷废水及泥磷，虽然《黄磷工业污染物排放标准》中已规定，含单质磷废水因对环境有较大危害而禁止排放，其间接冷却水排水单质磷排放限值现有企业均为0.3mg/L，新建企业均为0.1mg/L，特殊保护地区均为0.1mg/L)。为防止下游加工产品的含单质磷污染物排放，本标准规定：现有企业单质磷浓度限值为0.3mg/L；新建企业和特别排放限值均为0.1mg/L。

(6) 总氮和氨氮

为预防水体富营养化，同时考虑企业生产废水可能与生活污水一起排放，本标准设置了总氮和氨氮的控制指标。

大部分无机磷化学工业企业氨氮浓度不高，根据表 32，其排放浓度一般在 1~23mg/L 之间，且大部分企业现行标准执行中基本没有总氮和氨氮指标，因此企业的污水处理中基本无脱氮设施。

参照《污水综合排放标准》(氨氮一级标准15mg/L、二级标准25mg/L)，并与《黄磷工业污染物排放标准》(送审稿)(总氮和氨氮排放限值现有企业分别为25mg/L和20mg/L，新建企业分别为20mg/L和15mg/L，特殊保护地区均为10mg/L和5mg/L)相衔接，考虑到不同产品生产过程中产生和排放的氨氮和总氮不同，本标准将现有企业总氮和氨氮排放限值分别确定为25mg/L和20mg/L；新建企业分别为20mg/L和15mg/L；特别排放限值分别为10mg/L和5mg/L。

(7) 氟化物

本标准适用范围内仅饲料级磷酸氢钙、脱氟磷酸钙等产品生产过程中产生含氟废水。含氟废水的处理均采用石灰乳中和法，采用一级中和可将氟化物浓度降至30mg/L，采用二级中和二次沉淀法可降20mg/L。考虑到现有企业管理、成熟治理技术情况，并与正在制订《黄磷工业污染物排放标准》(送审稿)(氟化物排放限值现有企业和新建企业均为10mg/L，特殊保护地区均为8mg/L)和正在修订的《磷肥工业水污染物排放标准》(征求意见稿)(氟化物排放限值现有企业的普钙和钙镁磷肥为20mg/L，磷铵、重钙和复混肥等为15mg/L；新建企业和特殊保护地区均为10mg/L)相衔接，本标准规定磷酸、多聚磷酸和正磷酸盐现有企业排放限值为20mg/L，次磷酸及其盐、缩聚磷酸盐、磷酸复盐、无机磷化合物及其他产品企业排放限值为10mg/L。

新建企业按照国家的产业政策，需要加大处理力度，采用二级中和+二级沉淀+盐酸反调法或二级中和+一级沉淀+一级膜过滤法，或三级中和+三级沉淀+陶粒过滤法，使氟化物浓度降至 15mg/L 以下。因此，本标准将新建磷酸、多聚磷酸和正磷酸盐企业排放限值为15mg/L，其它磷化学产品企业排放限值为 8mg/L。

所有企业特别排放限值为 8mg/L。

(8) 总砷

砷化物是致癌物质，在《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中，总砷为第一类污染物，最高允许排放浓度为0.5mg/L。无机磷化学工业废水中总砷浓度必须严格控制，因此，本标准确定现有企业、新建企业排放限值和特别排放限值均为0.5mg/L。

6.5.3 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%。

由于氟化物在公共污水处理厂难以去除，所以间接排放限值不予放宽。

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。

6.5.4 废气污染物排放限值的确定

(1) 颗粒物

磷酸及多聚磷酸水合塔、湿法磷酸萃取槽和浓缩蒸发设备所排放的废气中颗粒物排放浓度一般在2~150mg/m³之间（见表33），参照《大气污染物综合排放标准》，本标准将各类无机磷化工产品废气中颗粒物排放浓度限值确定为：现有企业120mg/m³，新建企业60mg/m³。

表 33 不同工艺生产磷酸排放废气中颗粒物浓度值分析表

项目	排放装置	最大值mg/m ³	最小值mg/m ³	平均值mg/m ³
热法磷酸	水合塔	150	1.39	94.11
湿法磷酸	萃取槽和浓缩蒸发	146	143	145
窑法磷酸	磷吸收	60		

(2) 二氧化硫

热法磷酸原料为黄磷，硫杂质很少，其水合塔排放的废气中SO₂浓度极低；湿法磷酸萃取槽和浓缩蒸发设备排放废气中的SO₂也很少。但窑法磷酸尾气吸收、窑法磷酸原料成型干燥、饲钙湿法磷酸萃取和浓缩设备，正磷酸盐、次磷酸盐、聚磷酸盐、磷酸复盐、无机磷化物及其他类中许多固体产品和原料需用煤气烘干，其排放废气中均有较高浓度的SO₂。

参照《大气污染物综合排放标准》，考虑不同产品生产的实际情况，本标准规定除硫化物外，其他各种无机磷化工产品大气污染物SO₂排放浓度限值为：现有企业500 mg/m³，新建企业400 mg/m³。硫磷化合物因间歇排出的反应尾气中硫化物浓度较高，规定其排放限值为：现有企业960mg/m³，新建企业600mg/m³。

(3) 氟化物

热法磷酸原料为黄磷，氟杂质很少，其水合塔排放的废气中氟化物浓度极低，其它无机

磷化工产品如正磷酸盐、磷酸复盐、无机磷化物及其它类，由于多采用以黄磷为原料生产，其氟化物浓度较低，其干燥热源使用黄磷尾气则含有氟化物，但经氧化燃烧、空气稀释，其氟化物浓度也较低。因此对热法磷酸水合塔吸收尾气、正磷酸盐、磷酸复盐、无机磷化物及其它产品氟化物排放限值为：现有企业规定为15mg/m³，新建企业为10 mg/m³。

根据表26，国内窑法磷酸和脱氟磷酸钙生产企业的窑炉尾气氟化物浓度为80mg/m³，湿法磷酸萃取槽及浓缩和窑法磷酸窑尾气吸收中氟化物浓度2003年5月和7月的监测和2004年5月和7月监测(共36次)统计分析最大值为88.1mg/m³，最小值为30.1mg/m³，平均值为64.8 mg/m³，2008年7月监测为80mg/m³(见表26和表34)。参照《大气污染物综合排放标准》中“普钙工业”类新污染源的最高允许排放浓度(90mg/m³)，本标准规定：

现有企业氟化物排放浓度限值：湿法磷酸萃取、浓缩设备、脱氟磷酸钙窑炉尾气和窑法磷酸成型干燥尾气为80mg/m³，窑法磷酸尾气吸收为60mg/m³，其他各种产品及设备为15mg/m³；新建企业氟化物排放浓度限值：脱氟磷酸钙窑炉尾气为80 mg/m³，窑法磷酸尾气吸收和饲钙的湿法磷酸萃取、浓缩设备为30mg/m³，其他各种产品及设备为10mg/m³。

次磷酸无废气排放，次磷酸盐烘干废气中基本无氟化物，因此，次磷酸及其盐类的氟化物排放限值不作规定。

表 34 湿法磷酸、窑法磷酸及脱氟磷酸钙排放废气氟化物浓度值分析

工艺及设备	项目	氟化物 mg/m ³
饲钙、湿法磷酸萃取和浓缩设备	最大值	88.1
	最小值	30.1
	平均值	64.8
窑法磷酸吸收尾气		80
脱氟磷酸钙转窑尾气		80
《大气综合排放标准》新污染源、其他		9
《大气综合排放标准》新污染源、普钙		90

(4) 氯化氢

三氯化磷及磷酸复盐中氯化磷酸三钠等产品生产有氯化氢或三氯化磷等污染物产生，三氯化磷在湿空气中分解成氯化氢、磷的氧化物。《大气污染物综合排放标准》和北京市大气污染物综合排放标准DB11/501-2007规定：大气污染物最高允许排放浓度Ⅰ时段为100 mg/m³，Ⅱ时段为30 mg/m³，无组织排放监控点浓度限值0.05 mg/m³。无机磷化物中氯化磷类及磷酸复盐中含氯产品氯化氢排放限值为：现有企业50mg/m³，新建企业30mg/m³。其他无机磷化工品因无氯，故不作规定。

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

设定基准排水量的目的是为了防止污染物的稀释排放。当单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量时，可按规定的公式将实测水污染物浓度换算为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。

单位产品基准排水量的确定是根据每种产品生产时的废水产生量、企业所采用的废水处理技术及处理后的效果来确定的。对无机磷化学工业来说，单位产品基准排水量因产品种类和品种不同也有所不同。

(1) 单位产品基准排水量限值的确定

本标准规定某产品的基准排水量是该产品在成品车间生产的单位产品基准排水量，不包括为了生产该产品而需要的半成品的单位产品基准排水量。

近年来，我国无机磷化工企业污水排放量呈减少的趋势，主要是应用了污水循环的技术，一些工艺先进的企业工业废水经处理后大部分返回工艺系统，只有少量污水外排，有些企业还实现了污水的封闭循环。部分企业主要产品的废水排放量情况分析结果见表35。

根据各企业排水现状，依据各种处理技术，同时考虑了各种产品污水循环率和生产工艺的可行性，分别确定现有企业、新建企业单位产品基准排水量限值以及其特别排放限值，见表36。

表 35 各类无机磷化工产品单位产品排水量分析

基准排水量 (t/t产品)	磷酸和多聚 磷酸	正磷酸盐	次磷酸盐及 次磷酸	缩聚磷酸盐	磷酸复盐	无机磷化合 物及其他
最大值	4.00	12.43	10.00	7.31	4.0	9.84
最小值	0.14	5.03	6.00	0.01	4.0	3.00
平均值	2.24	6.83	8.00	4.91	4.0	5.34

表 36 各类无机磷化工产品单位产品基准排水量

类别	基准排水量 (t/t产品)		
	现有企业	新建企业	执行特别排放限值的企业
磷酸和多聚磷酸	3	2	2
正磷酸盐	5	3	3
次磷酸盐及次磷酸	8	6	6
缩聚磷酸盐	3	2	2
磷酸复盐	5	3	3
无机磷化合物及其他	3	2	2

(2) 基准排水量排放浓度的换算公式

由于某产品的基准排水量是该产品在成品车间生产的单位产品基准排水量,不包括为了生产该产品而需要的半成品的单位产品基准排水量。因此,当其所需的半成品在同一企业生产时,该企业的基准排水量排放浓度应按公式(1)进行换算。

如某企业单独生产三聚磷酸钠,所需的磷酸外购,则 $\sum Y_i Q_{i基}$ 中不必计算磷酸的产量和单位产品基准排水量;如果磷酸由该企业自行生产,则 $\sum Y_i Q_{i基}$ 中应将磷酸的产量和单位产品基准排水量计算在内。

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。

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

式中:

$C_{基}$ ——水污染物基准排水量排放浓度, mg/L;

$Q_{总}$ ——排水总量, m^3 ;

Y_i ——第*i*种产品产量, t;

$Q_{i基}$ ——单位产品基准排水量, m^3/t ;

$C_{实}$ ——实测水污染物浓度, mg/L。

需要指出的是,在湿法磷酸生产饲料磷酸钙(属正磷酸盐类)产品时,虽然湿法磷酸是饲料磷酸钙的半成品,但由于标准的适用范围中不包括湿法磷酸,湿法磷酸只作为生产饲料磷酸钙工序,饲料磷酸钙的基准排水量已包括了湿法磷酸,因此只计算正磷酸盐的基准排水量,不能另外计算磷酸的基准排水量。如用热法磷酸生产饲料磷酸钙产品时,其基准排水量应是热法磷酸和饲料磷酸钙的排水量之和。

6.6.2 单位产品基准排气量的确定

无机磷化工企业生产中的排气点很多,对其单位产品基准排气量最高限值按产品类别和每个排放点进行规定。根据各类产品的单位产品排气量分析(见表37),分别确定各类产品和工艺生产中的单位产品基准排气量,见表38。

单位产品实际排气量高于单位产品基准排气量时,参照单位产品基准排水量的换算将实测大气污染物浓度换算为基准排气量排放浓度,作为判定排放是否达标的依据。

表 37 各类无机磷化学产品单位产品排气量分析

产品类别	工艺及设备	最大值 (m ³ /t)	最小值 (m ³ /t)	平均值 (m ³ /t)
磷酸和多聚磷酸	热法磷酸	4693	360	2353
	窑法磷酸窑炉尾气	7000	2000	4500
	窑法磷酸成型干燥	2000	1500	1750
	湿法磷酸	1750	1535	1643
正磷酸盐	产品干燥	16776	2959	8173
	脱氟磷酸钙转窑尾气	6000	3500	4750
次磷酸盐	产品干燥	2500	0	2500
缩聚磷酸盐	聚合干燥	10537	437	5000
磷酸复盐	产品干燥	2000	0	2000
无机磷化合物及其他	硫磷化合物	4000	391	2200
	其他	2000	50	2000

表 38 各类无机磷化学产品单位产品基准排气量

产品类别	工艺及设备	基准排气量 (m ³ /t)	备 注
磷酸和多聚磷酸	热法磷酸	3000	取整并根据工艺调整
	窑法磷酸窑炉	7000	取整并根据工艺调整
	窑法磷酸成型	2000	取整并根据工艺调整
	湿法磷酸	2000	取整并根据工艺调整
正磷酸盐	产品烘干	6000	取整并根据工艺调整
	脱氟磷酸钙转窑尾气	4500	取整并根据工艺调整
次磷酸盐	产品烘干	2500	取整并根据工艺调整
缩聚磷酸盐	产品烘干	6000	取整并根据工艺调整
磷酸复盐	产品烘干	2000	取整并根据工艺调整
无机磷化合物及其他	硫磷化合物	2200/2000*	取整并根据工艺调整
	其他	2000	取整并根据工艺调整

注*: 现有企业基准排气量为2200 m³/t, 新建企业基准排气量为2000 m³/t。

6.6.3 企业边界大气污染物浓度限值的确定

部分企业边界大气污染物浓度调查结果见表39。

表 39 部分无机磷化工企业边界大气污染物浓度

企业名称	颗粒物 mg/m ³	二氧化硫 mg/m ³	氟化物 (以 F 计) mg/m ³	五氧化二磷 mg/m ³	氯化氢
四川某公司(05 年)	0.64	0.67	0.0156	0.01	--
四川某公司(06 年)	0.49	0.18	0.0049	0.02	--
云南某公司 1(07)	0.27	0.03	0.013	0.02	--
湖北某公司 1 分厂(07 年)	0.97	0.48	0.01	0.48	0.05
湖北某公司 2 分厂(07 年)	0.92	0.45	0.01	0.45	--
湖北某公司 3 分厂(07 年)	0.72	0.21	0.01	0.21	--
湖北某公司 4 分厂(07 年)	0.87	0.42	0.01	0.44	--
云南某公司 1 分厂(07 年)	1.00	0.40	0.02	0.01	--
最大值	1.00	0.67	0.02	0.48	--
最小值	0.27	0.03	0.0049	0.01	--
平均值	0.73	0.35	0.012	0.20	0.05

根据国家对环境的要求和企业的实际情况，生产企业边界颗粒物、二氧化硫、氟化物的无组织排放监控浓度限值和监控点参照《大气污染物综合排放标准》设置。五氧化二磷和砷及其化合物是磷化学工业敏感的特征污染物，在有上游黄磷产品的生产企业中，为必须监控的污染物。五氧化二磷职业卫生最高允许排放浓度为 1 mg/Nm^3 ，荷兰空气标准和北京市大气污染物综合排放标准对磷酸排放标准要求为 5 mg/Nm^3 ，（折 P_2O_5 为 3.62）正在制订的《黄磷工业污染物排放标准》企业边界大气污染物五氧化二磷浓度限值为 0.02 mg/Nm^3 ；经调查，部分无机磷化工企业边界大气污染物五氧化二磷浓度最大值为 0.48 mg/m^3 ；因此，本标准五氧化二磷企业边界浓度确定为 0.5 mg/m^3 。砷及其化合物企业边界浓度企业无实测数据，根据 DB11/501-2007 大气污染物综合排放标准规定：有组织排放为 0.5 mg/m^3 ，无组织排放监控点浓度限值 0.003 mg/m^3 ，本标准无机磷化学工业企业边界大气污染物浓度限值确定为 0.045 mg/m^3 ，与《黄磷工业污染物排放标准》企业边界大气污染物砷及其化合物（以 As 计）浓度限值为 0.045 mg/Nm^3 相同，氯化氢北京市大气污染物综合排放标准对氯化氢排放标准要求为 0.05 mg/Nm^3 ，因此，本标准氯化氢企业边界浓度确定为 0.05 mg/m^3 。见表 40。

表40 现有和新建企业边界大气污染物浓度限值

污染物项目	颗粒物	二氧化硫	氟化物(以 F 计)	氯化氢	五氧化二磷	砷及其化合物
最高浓度限值 mg/m^3	1.0	0.5	0.02	0.05	0.5	0.045

6.7 监测要求

一般水污染物排放监控位置设在企业总排放口，第一类污染物总砷在源头（车间或生产装置废水排放口）监控，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。

大气污染物排放监控位置设在污染物净化设施排放口，排气筒中污染物监测采样点的设置与采样方法按《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》（GB/T 16157）执行，企业边界大气污染物监测按 HJ/T55 的规定执行。

7 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

7.1 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41。

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 30 mg/L 和 20 mg/L ，BOD为 20 mg/L 和 15 mg/L ，总氮均为 8 mg/L ，总磷为 1 mg/L 和 0.5 mg/L ，SS均为 70 mg/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》中规定磷酸制造企业废水排放标准为：悬浮物 30 mg/L ，总磷 5 mg/L 、氟化物 20 mg/L 。

7.2 国内外废水污染物排放标准对比分析

国内外废水污染物排放标准比较见表41。

由表中知，本标准现有企业和新建企业COD排放浓度限值严于现行《污水综合排放标准》，严于日本国家标准、德国化工标准、欧盟的一般地区和敏感地区标准；氟化物的现有企业限值宽于《污水综合排放标准》和日本国家标准，但新建企业限值严于《污水综合排放标准》、美国和印度的磷肥工业标准；总磷排放严于美国磷肥工业标准，宽于其他标准；总氮严于日本国家标准和德国化工标准，宽于其他标准；SS现有企业宽于《污水综合排放标准》一级标准，严于二级标准和印度标准，新建企业严于《污水综合排放标准》一级、日本国家标准和印度磷肥工业标准，与美国磷肥工业相当。

表 41 废水污染物排放国外标准及与国内标准比较表

项 目		排放限值 (mg/L , pH 值无量纲)						
		COD	F	总磷	总氮	氨氮	SS	pH 值
本标准	现有企业	60	20(10) ^{*1}	20	25	20	80	6~9
	新建企业	60	15(8) ^{*2}	15	20	15	60	6~9
	特别限值	30	8	0.5	10	5	10	6~9
污水综合	一级	100	10	0.5	—	15	70	6~9
	二级	150		1.0	—	25	150	
日本	国家标准	120	8	8	60	—	150	—
	琵琶湖	现有企业	30	—	1	—	—	—
		新建企业	20	—	0.5	—	—	—
德国	化工	75	—	2	50	—	—	—
欧盟	一般地区	125	—	—	—	—	35	—
	敏感地区	125	—	1	10	—	35	—
美国	磷化工	—	25	35	—	—	50	—
印度	磷肥工业	—	10	5	—	50	100	6.5—9
香港地区	A 类 (饮用水源)	50	1	0.7	—	1	10	6.5-8.5

注*: 次磷酸及其盐、缩聚磷酸盐、磷酸复盐、无机磷化合物及其他产品氟化物执行括号中的浓度限值;

7.3 国内外废气污染物排放标准对比分析

本标准与主要国家磷化工企业废气排放控制水平比较见表42。

表 42 废气污染物排放国外标准及与国内标准比较表

项目		排放限值（mg/m ³ ）							
		颗粒物	二氧化硫		氟化物		五氧化二磷	砷及其化合物	氯化氢
本标准	现有企业	120	500	960	15	60/80	—	—	50
	新建企业	60	400	600	10	30/80	—	—	30
	企业边界	1.0	0.5		0.02		0.5	0.045	0.05
大气综合	新污染物源	120	550		9	90	—	—	100
	无组织排放	1.0	0.4		20 μg/m ³		—	—	0.2
工业炉窑	二级	200	850		10		—	—	—
	无组织排放	5	—		—		—	—	—
德国	伍德公司	75	—		5		50	—	—
英国	/		50		1		200	0.2	

从表中知,颗粒物现有企业限值与《大气污染物综合排放标准》一致,新建企业限值严于《大气污染物综合排放标准》和《工业窑炉污染物排放标准》;二氧化硫现有企业限值除磷硫化合物外与《大气污染物综合排放标准》相当,新建企业限值严于《大气污染物综合排放标准》和《工业窑炉污染物排放标准》;磷酸及多聚磷酸、脱氟磷酸钙类产品氟化物标准严于《大气污染物综合排放标准》普钙类标准,其他类产品氟化物标准较《大气污染物综合排放标准》略宽。

本标准企业边界的颗粒物、二氧化硫和氟化物限值与《大气污染物综合排放标准》相当。新增了五氧化二磷和砷及其化合物排放浓度限值。

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

2007年我国无机磷化学产品总产量983.5万吨,实施本标准后,现有企业要求达到本标准表1 (废水) 和表4 (废气) 中的限值,两年后通过技术改造,现有企业和新建企业均要达到本标准表2 (废水) 和表5 (废气) 中的限值。预测到2012年我国的无机磷化学工业总产量

将增至1400万吨。据统计，废水(以全部直接排放限额计)和废气的环境效益分析预测分别见表43和表44。

由表43可知，标准实施后，在行业总产量不变情况下，按全部向环境排放水污染物计，其废水排放总量将削减40%，氟化物、总磷和COD等主要污染物排放量分别将削减60.4%、68.9%和39.2%。到2012年，行业总产量增加了，但废水总量、氟化物、总磷和COD排放量分别将削减16.7%、44.4%、56.9%和16.7%，作到产量增加，污染下降，环境效益显著。

由表44可知，本标准实施后，在相同产量情况下，废气排放总量、颗粒物、二氧化硫和氟化物排放量分别将削减23.6%、61.7%、38.8%和49.3%。到2012年，标准实施以后，总产量增加了42.3%，废气排放总量仅增加6.7%，而二氧化硫排放量将削减14.4%，氟化物和颗粒物排放总量分别将削减29.3%和46.7%，具有较好的环境效益。

表 43 实施本标准废水排放的环境效益预测表 单位:万吨

项目	行业总产量	废水排放总量	氟化物(以F计)	总磷(以P计)	COD
现阶段	983.5	5545	0.0831	0.1608	0.3327
2010年（总产量不变）	983.5	3327	0.0329	0.0499	0.2022
削减比例%		40	60.4	68.9	39.2
2012年（总产量增加）	1400	4620	0.0462	0.0693	0.2772
削减比例%		16.7	44.4	56.9	16.7

表 44 实施本标准废气排放的环境效益预测表

项目	行业总产量	废气排放总量	颗粒物	二氧化硫	氟化物（以F计）
现阶段	983.5万吨	499亿m ³	0.6万吨	2.5万吨	0.075万吨
2010年（总产量不变）	983.5万吨	382亿m ³	0.23万吨	1.53万吨	0.038万吨
削减比例%		23.6	61.7	38.8	49.3
2012年（总产量增加）	1400万吨	534.8亿m ³	0.32万吨	2.14万吨	0.053万吨
削减比例%		-6.7	46.7	14.4	29.3

8.2 实施本标准的经济技术分析

（1）达标分析

根据行业产业结构情况，国内无机磷化学工业企业可分为：一是有黄磷生产装置，配套下游磷化学产品的企业；二是有湿法磷酸（磷肥或非磷肥）生产装置，配套下游磷化学产品的企业；三是外购黄磷或湿法精制磷酸生产磷化学产品的企业。

第一种情况的企业，由于目前国内黄磷生产工艺需要外供水生产，且有较完备的污水处理装置，这类企业的下游磷化学产品生产产生的废水可以用于补充黄磷生产用水，其废水量较少，并且可以利用黄磷污水处理装置处理下游磷化学产品产生的废水。另外由于普遍采用利用黄磷电炉尾气作热源生产下游磷化学产品，黄磷尾气处理与净化程度对下游磷化工产品生产过程所排放的废气量及污染物排放成份都有较大的影响，要求黄磷尾气须经净化处理再用于下游磷化工产品的热源，以减少下游产品尾气处理的量和处理设施的压力。

第二种情况目前国内还较少，但随着我国磷肥产能过剩和企业向下游磷化工生产的发展，将发生较大的变化，肥料级磷酸经净化生产工业级、食品级或高纯级磷酸替代热法酸的趋势将加快。湿法磷酸特别是大型磷复肥企业都有较完善的污水处理装置，下游磷化学产品产生的废水，可依托肥料级磷酸的污水处理装置进行处理，这部分企业污水容易达到标准规定限值。由于国内饲料磷酸盐企业装置规模多数都大于5万吨/年，并设置了较完善的污水处理和氟回收装置，污水及废气经处理后可达到标准中现有企业要求，仅有少数装置规模较小的企业须增加污水和废气处理装置，才能达标生产。

第三种情况多是中小企业和地处东部地区的下游磷化学生产企业。这些企业的污水需要自行建立污水处理装置，其具体情况又可分为如下三种：

①东部地区，如山东、江苏、上海、浙江、福建、广东等地。当地对环境保护要求严格，目前执行《污水综合排放标准》和《大气污染物综合排放标准》，企业废水、废气污染物排

放达到较高水平。对无其它大型化工装置污水处理装置依托企业，达到本标准需自建污水处理装置。企业环保投资约占装置投资的4.0~5.0%，环保运行成本占生产总成本的1.0~1.5%，但地处特别保护区内的企业要达到标准表3（现有和新建设企业水污染物特别排放限值表）有较大难度，特别是总磷要达到0.5 mg/L难度大。

②中西部地区外购黄磷的大中型企业。部分企业往往与氯碱或纯碱等生产装置相结合，利用其它大型生产装置污水设施处理磷化学产品产生的污水。因此，企业的三废治理也较完善，水污染物处理采用了中和沉淀（一级、二级、三级）及中和沉淀加药剂处理或加膜过滤等处理技术，尾气处理采用了干法或湿法除尘，企业环保投资约占装置投资的4.0~5.0%，环保运行成本占生产总成本的0.5~1.5%，这部分企业中 90%以上可达到的现有企业标准限值，60%可达到本标准的新建企业标准限值。

③外购黄磷生产磷化学产品的中小企业。这部分企业较分散，生产过程产生的污水处理技术较简单，处理效果往往不够完全，要达到本标准现有企业阶段，尚需进一步完善处理系统。这部分企业占行业总产能的10%左右。

预期，85%行业现有企业可达到现有企业标准，50%可达到新建企业标准。

另外近年行业内一些先进技术的推广使行业污染物治理水平不断提高，如云南化工研究院开发黄磷燃烧热能全回收技术生产磷酸，降低了磷酸生产过程中的能耗和物耗，该技术在国内外得到了较普遍的推广和应用，大大减少了磷酸生产过程的废水排放。

（2）处理技术的投资及运行费用分析

现有企业要满足本标准表1和表4限值，推荐采用废水和废气处理技术的投资及运行费用见表45。新建企业为满足本标准表2和表5限值，推荐采用废水和废气处理技术的投资及运行费用见表46。

表 45 现有企业废水和废气处理技术的投资及运行费用

类型	推荐处理方法	处理能力	投资（万元）	处理成本	选用条件
废水	二级中和+二级沉淀+过滤	150~180t/h	50~700	4.0~5.0 元/吨水	中低浓度含 F、P ₂ O ₅ 废水
	一级中和+一级膜过滤	100~150t/h	800~1300	1.8~2.5 元/吨水	低浓度含 F、P ₂ O ₅ 废水
废气	布袋除尘	10000 m ³ /h	60~100	10~15 元/吨产品	干燥尾气处理
	旋风多管	5000 m ³ /h	70~100	8~10 元/吨产品	

表 46 新建企业废水和废气处理技术的投资及运行费用

类型	推荐处理方法	处理能力	投资（万元）	处理成本	选用条件
废水	二级中和+二级沉淀+盐酸反调	100~150t/h	1500~2000	6.0~7.0 元/吨水	中高浓度含 F、P ₂ O ₅ 废水
	三级中和+三级沉淀+陶瓷过滤	100~150t/h	1300~1900	7.0~10.0 元/吨水	
废气	（戈尔）布袋除尘	10000m ³ /h	70~100	10~20 元/吨产品	干燥尾气处理
	超强湍流	10000m ³ /h	50~70	10~15 元/吨产品	

（3）效益分析

现有企业推荐采用的废水、废气处理技术：废水处理成本4~5元/吨，废气处理成本10~15元/吨产品，合计约占生产成本的1%左右。

新建企业废水处理成本为7~10元/吨水，废气处理成本约10~20元/吨产品，合计约占生产成本的1.5~2.0%。

对企业来讲投入治理三废的资金是可以接受的，其运行成本占生产成本比例不高，对企业经济效益影响不大，但采用这些治理技术环境效益是显著的。以四川某公司为例，该企业生产三聚磷酸钠，企业在环保设施总投资为587万元，年运行费用为250万元，为吨产品环保运行费为30元。云南某企业是一家小型企业，该企业环保设施总投资360万元，年运行费36万元，环保运行费约32元/吨产品。目前国家支持和扶植企业节能减排，降低环境污染，利用好国家相关产业政策，既可保护环境，同时也可为企业增收、健康发展创造很好的条件。

9 对实施本标准的建议

对新污染源企业审批应严格按本标准的要求实施，把好审核关；同时应加大执法力度，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的投资，防止出现新的环境污染，以体现公平竞争的原则，使企业认识到治理污染、保护环境是其份内的责任。