

## 附件 3

# 《铅、锌工业污染物排放标准》 ( GB 25466—2010 ) 修改单 ( 征求意见稿 ) 编制说明

### 一、项目背景情况

#### (一) 任务来源

铊及其化合物毒性强，对人体健康危害大。近年来涉铊环境污染事件多发，为加强工业废水铊污染防控，2017年8月，原环境保护部水环境管理司制定《涉铊重点行业排放标准修改工作方案》（以下简称《工作方案》），拟以标准修改单的形式，分批修改涉铊重点行业的污染物排放标准，纳入铊排放限值和相应管理要求，首批修改《铅、锌工业污染物排放标准》（GB 25466—2010）。

#### (二) 工作过程

主要工作过程如下：（1）文献调研与资料收集。广泛搜集查阅国内外铊污染治理防控相关文献资料，共查阅相关文献及报告近百份。（2）实地调研。赴湖南、河南等铅锌行业企业较多的省份开展实地调研与座谈。（3）专家咨询。组织技术专家进行座谈交流，了解行业现状，研讨废水中铊排放限值、处理技术和监管要求等内容，广泛听取相关专家及行业主管部门意见。（4）修改单及编制说明起草。2018年3月29日，生态环境部水环境管理司在京组织召开了《铅、

锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)修改单征求意见稿技术审查会。征求意见稿通过了技术审查并按照审查意见进一步完善,形成《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)修改单及编制说明(征求意见稿)。

## **二、标准制修订必要性分析**

近年来涉铊环境污染事件多发,对人民群众饮水安全等造成了一定影响。由于《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)未规定废水总铊排放限值,导致铅锌行业铊排放的监测、环境监管和污染防治缺乏依据。为防范环境风险,加强铅锌工业废水铊污染物治理和排放控制,有必要修改《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)修改单,增加废水中总铊污染物的控制要求。

## **三、我国铅锌工业概况**

### **(一) 行业发展现状**

我国铅锌矿储量丰富,储量位居世界第二位。近年来,我国铅锌工业得到了长足的发展,我国成为全球最大的铅、锌生产国和消费国。全国铅的生产主要集中在河南、湖南、云南等省区,锌的生产主要集中在湖南、云南、山西、内蒙、辽宁、甘肃等省区。

### **(二) 主要产品、原料与工艺**

按照《铅、锌工业污染物排放标准》(GB 25466—2010)关于适用范围的规定,本修改单及编制说明不涉及再生铅、锌及铅、锌材压延加工等工业。

#### **1. 铅锌采选**

铅锌采选的主要产品有铅精矿、锌精矿,原料为铅锌矿石,生

产工艺分为坑采-磨浮、露采-磨浮。

## 2. 铅锌冶炼

铅锌冶炼（不含再生铅）的主要产品有电解铅和电解锌，原料主要为铅精矿、锌精矿和铅锌混合精矿等，主要工艺有富氧底吹-液态高铅渣直接还原工艺、富氧底吹-鼓风机炼铅工艺、密闭鼓风机工艺炼铅（炼锌）、基夫赛特法、电炉炼锌工艺、竖罐炼锌、湿法炼锌工艺等。

### （三）废水产生及来源

#### 1. 铅锌采选

铅锌采选生产过程中的废水主要包括：矿井排水（井下）、矿坑涌水（露天）、废石场淋溶水、选矿废水、精矿溢流水、地面冲洗水、尾矿库排水等。

铅锌采选生产过程中的废水来源及特征情况见表 1。

表 1 铅锌采选主要生产废水来源及特征污染物

废水种类	来源及特征	污 染 物
矿井排水（井下）	地下采掘矿井中蓄水层涌水或渗入井下的水、地表降水以及采矿过程中产生的废水	含有悬浮物、重金属等
矿坑涌水（露天）	露天采掘矿坑中蓄水层涌水、地表降水以及采矿过程中产生的废水	含有悬浮物、重金属等
废石场淋溶水	雨水淋溶废石后产生的废水	含有悬浮物、重金属等
选矿废水	包括破碎、磨矿、选矿、浓密、过滤和维修等选矿作业产生的废水，废水量较大，一般与尾矿一同排至尾矿库	含有酸碱、悬浮物、重金属、氰化物、氟化物、硫化物和选矿药剂等
精矿溢流水	为满足精矿出厂要求，通过浓密、过滤等过程处理选矿出的精矿产生的废水	含有选矿药剂、重金属和悬浮物等

废水种类	来源及特征	污 染 物
地面冲洗水	选厂的各个作业环境，在交班之前进行地面清洁产生的废水	含有矿砂、选矿药剂和机油等
尾矿库排水	尾砂浆排入尾矿库后，通过在尾矿库澄清、沉积和氧化自净，可以去除大部分污染物，澄清水通过排水系统向外排放	含有酸碱、重金属等

## 2. 铅锌冶炼

铅锌冶炼生产过程中的废水主要包括：炉窑设备冷却水、烟气净化废水、净液废水、水淬渣水（冲渣水）、冲洗废水以及初期雨水等。

铅锌冶炼生产过程中的废水来源及特征情况见表 2。

表 2 铅锌冶炼主要生产废水来源及特征污染物

废水种类	来源及特征	污 染 物
炉窑设备冷却水	冷却冶炼炉窑等设备产生，废水排放量大	基本不含污染物
烟气净化废水	对冶炼、制酸等烟气进行洗涤所产生的废水，废水排放量较大	含有酸碱、重金属离子和非金属化合物
净液废水	湿法炼锌的净液工艺中产生的一定量的净液废水	含有酸、重金属离子和非金属化合物
水淬渣水（冲渣水）	对火法冶炼中产生的熔融态炉渣进行水淬冷却时产生的废水	含有炉渣微粒及少量重金属离子
冲洗废水	对设备、地板、滤料等进行冲洗所产生的废水，包括电解或其他湿法工艺操作中因泄漏而产生的废液	含有酸、重金属离子
初期雨水	降雨初期收集的地表 15mm 厚、已形成地表径流的降水	含有重金属离子

## 四、我国铅锌工业废水铊污染物产生特点、环境影响分析及治理技术

### （一）产生特点

铅锌工业废水中铊污染物浓度主要受铅锌矿含铊量以及富集程度影响。铅锌矿含铊量高、废水循环富集程度高都会导致废水中总

铊污染物浓度高。根据湖南、河南、广东、广西、云南等省份铅锌工业企业调研以及文献分析结果，调研的 39 家铅锌企业废水总铊浓度在 0.005~10mg/L，平均值为 0.82mg/L。

## （二）环境影响分析

铊及其化合物是高毒物质，具有极强的毒性和极强的生物蓄积性。含铊废水若未经有效处理即排入环境，将对人类以及生态环境造成威胁。铊的无机盐化合物较铅、汞、镉、锑等重金属的无机盐化合物毒性更大，相关数据见表 3。铊可经呼吸道、消化道及皮肤吸收，通过食物链的富集作用，威胁人类健康。人摄入过量的铊便会中毒，出现脱发等一系列并发症。铊对植物的毒性远大于铅、镉、汞等其他重金属。在植物中，铊与钾存在拮抗作用，一旦铊取代了钾，植物就会受到巨大危害。

表 3 几种重金属无机盐半致死量比较

化学品	半致死数量（经口）(LD <sub>50</sub> , mg/kg)	实验对象
硝酸铊	15	小鼠
硝酸汞	26	小鼠
硝酸镉	300	大鼠
三氯化锑	525	大鼠

## （三）处理技术

### 1. 废水铊污染物处理技术

废水中铊污染物的去除方法主要有氧化-絮凝沉淀法、吸附法等。相关专利技术、文献研究和工程实例均较多。

#### （1）相关专利和文献

我国涉及废水铊污染治理技术的发明专利和期刊文献较多。典型除铊

技术包括氧化-絮凝沉淀、吸附法和氧化-絮凝沉淀-吸附等，处理后出水浓度低于  $5 \mu\text{g/L}$ ，详见表 4。

表 4 专利、文献中的典型废水铊污染治理技术

序号	处理技术	进水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	出水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	发明专利号或期刊文献名称
1	磁铁粉吸附	6600	4.5	CN107381926A
2	氧化+絮凝沉淀+活性炭吸附	45	0.01	CN106946311A
3	氧化+絮凝沉淀+树脂吸附	18160	3.2	CN106145451A
4	电化学絮凝沉淀	431	0.06	CN106186460A
5	化学氧化+絮凝沉淀	3.34	小于 0.1	含砷含铊矿坑水处理工艺及工程应用
6	化学氧化+絮凝沉淀+电化学沉淀	101-154	0.95-2.5	含铊废水处理技术在铅冶炼厂中的应用
7	投加除铊专用药剂	4820	3.27	含铊废水污染及其治理技术
8	投加除铊专用药剂+絮凝沉淀	13450	1.5	含铊污染废水处理技术的现状及研究

## (2) 相关工程实例

湖南、广东等省份地方标准的发布实施后，各地涉铊企业较为关注含铊废水的治理，部分企业已建成废水铊污染治理改造工程。根据调研结果，已建成运行的含铊废水处理工程主要采用“氧化+絮凝沉淀”工艺，根据废水特性选用电化学等相应的絮凝工艺以及硫化物、生物制剂等相应的絮凝药剂。具体实例见表 5。

表 5 含铊废水处理工程实例

编号	处理技术	进水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	出水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )
企业 1	氧化+絮凝沉淀	352、493	0.5
企业 2	氧化+絮凝沉淀	5~100	低于 1
企业 3	氧化+絮凝沉淀	2.6~220	0.2-0.5

企业 4	氧化+絮凝沉淀+吸附	2128	0.6
企业 5	氧化+絮凝沉淀	1410、1150、820、710	低于 5
企业 6	氧化+絮凝沉淀	228	低于 5

## 2. 铅锌工业含铊废水处理的技术分析

根据文献调研，铅锌工业废水中一价铊和三价铊均存在，且一价铊含量高于三价铊，因此铅锌工业废水除铊技术的选择应兼顾两种价态。由于三价铊化合物溶解度较低、较一价铊更易沉淀，铅锌工业含铊废水处理可采用将一价铊氧化为三价铊后再絮凝沉淀的“氧化+絮凝沉淀”的两级处理技术路线，而且第二级处理可以协同去除废水中的铅、镉等其他重金属。我国“氧化+絮凝沉淀”工艺已较为成熟，具体为第一级处理加入高锰酸钾、次氯酸钠等氧化剂氧化一价铊，第二级处理投加碱以及絮凝剂絮凝沉淀三价铊。实践中，可基于“氧化+絮凝沉淀”工艺，结合企业现有废水处理工艺、铊进水浓度等具体情况，灵活设计废水处理设施除铊改造方案。

## 五、铅锌工业废水铊污染物排放限值的确定

国内外涉及水中铊含量的环境质量标准或排放标准较少。美国、德国以及我国相关标准限值见表 6。

表 6 国内外相关标准涉铊限值

序号	国家或地区	标准名称	标准限值 ( $\mu\text{g/L}$ )
<b>一、水环境质量标准</b>			
1	美国	美国环境保护署 (EPA) 饮用水水质标准	饮用水中最高允许值 2.0, 最安全阈值 0.5
2	中国	《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)	0.1
3	中国	《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)	0.1 (集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值)

序号	国家或地区	标准名称	标准限值 (μg/L)
<b>二、水污染物排放标准</b>			
4	美国	含铊危险废物最佳示范技术 (BDAT) 背景文件 (1990 年)	140
5	德国	污水排放规定条例-有色金属制造废水(2004年)	1000
6	德国	污水排放规定条例-废物焚烧废气洗涤废水 (2004 年)	50
7	中国	《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015)	5
8	中国湖南	《工业废水铊污染物排放标准》(DB 43/968—2014)	5
9	中国广东	《工业废水铊污染物排放标准》(DB 44/1989—2017)	5 (现有企业, 2017 年 10 月 1 日实施); 2 (新建及现有企业, 2020 年 1 月 1 日实施)

国外标准中, 美国为非强制性的技术型标准, 美、德两国标准均已实施超过 10 年。国内标准中, 国家标准《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015) 总铊污染物项目主要控制的是涉铊、锌、铜、铅重金属无机化合物工业, 其中的锌、铅重金属无机化合物工业为铅锌工业的下游产业; 湖南、广东等省份铅锌工业较为发达, 其地方标准也考虑了铅锌工业污染状况与治理需求。考虑到前述国标和地标均与铅锌工业关系密切, 本标准修改单主要与前述国标和地标相衔接, 并考虑废水达标排放的技术可行性, 将总铊的排放限值确定为 5 μg/L, 要求现有铅锌企业自 2019 年 9 月 1 日起、新建铅锌工业企业自本修改单发布实施之日起执行。

## 六、铅锌工业废水铊污染物监控要求

## （一）污染物排放监控位置

《国家排放标准中水污染物监控方案》（环科函〔2009〕52号）规定：“对企业直接和间接排放有毒污染物的行为，执行统一的排放限值，在源头（车间或生产设施废水排放口）监控”。鉴于铊及其化合物为高毒物质，本修改单规定废水中总铊的监控位置为“车间或生产设施废水排放口”。

## （二）监测方法

当前我国水中铊的检测分析方法标准包括《生活饮用水标准检验方法 金属指标》（GB/T 5750.6-2006）、《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）和《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 748-2015）。鉴于《生活饮用水标准检验方法 金属指标》（GB/T 5750.6-2006）不适用于工业废水中铊的测定，本修改单主要考虑后两种方法，具体对比见表7。本修改单确定的总铊排放限值为5 μg/L，两类方法均能满足测定要求。因此本修改单将总铊监测方法标准确定为《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）和《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 748-2015）。

表7 两种监测方法检出限与测定下限对比

单位：μg/L

监测方法标准	测定方式	检出限	测定下限
水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法 (HJ 700-2014)	-	0.02	0.08
水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法 (HJ 748-2015)	直接测定	0.83	3.3
	沉淀富集	0.03	0.14

## 七、环境效益和经济技术分析

### （一）实施本标准的环境效益

本修改单实施后，铅锌行业废水中铊排放量将大幅度减少，有效防范环境风险，保障公众健康，保护生态环境，有助于推动我国铅锌行业的技术进步和可持续发展。因此，本修改单具有较好的环境效益。

### （二）实施本标准的技术经济分析

近年来，湖南、广东等省份的废水铊污染治理技术应用和工程实例较多。由于除铊工艺可同步去除其他重金属，现有铅锌行业企业多数通过改造现有含重金属废水处理设施即可实现达标排放。调研结果表明，根据铊污染物进水浓度、废水处理原有工艺和设备、废水处理工艺等不同，废水处理设施吨水（每日）改造费用在 570~1000 元之间，运行费用（药剂+能耗）吨水（每日）增加值在 3~9 元之间。

经测算，标准实施后，铅锌行业环保投资约增加 5~9 亿元，环保设施年运行费用约增加 10~30 亿元，铅锌采选和铅锌冶炼行业成本增加不到 0.8%。因此，本标准实施会提高行业运行成本，但影响可接受。