

附件三

《硫酸工业污染物排放标准》编制说明

（征求意见稿）

《硫酸工业污染物排放标准》编制组

二〇〇九年七月

目 录

| | | |
|-----|-------------------------|----|
| 1 | 项目背景 | 1 |
| 1.1 | 任务来源 | 1 |
| 1.2 | 工作过程 | 1 |
| 2 | 行业概况 | 1 |
| 2.1 | 行业在我国的发展概况 | 1 |
| 2.2 | 行业在其他国家和地区发展概况 | 5 |
| 3 | 标准制（修）订的必要性分析 | 5 |
| 3.1 | 国家及环保主管部门的相关要求 | 5 |
| 3.2 | 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求 | 5 |
| 3.3 | 行业发展带来的主要环境问题 | 6 |
| 3.4 | 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展 | 6 |
| 3.5 | 现行环保标准存在的主要问题 | 8 |
| 4 | 行业产排污情况及污染控制技术分析 | 8 |
| 4.1 | 行业主要生产工艺及产污分析 | 8 |
| 4.2 | 行业排污现状 | 11 |
| 4.3 | 水污染防治技术分析 | 15 |
| 4.4 | 大气污染防治技术分析 | 16 |
| 5 | 行业排放有毒有害污染物环境影响分析 | 17 |
| 5.1 | 大气污染物的影响 | 17 |
| 5.2 | 水污染物的影响 | 18 |
| 6 | 标准主要技术内容 | 19 |
| 6.1 | 标准适用范围 | 19 |
| 6.2 | 标准结构框架 | 19 |
| 6.3 | 术语和定义 | 19 |
| 6.4 | 污染物项目的选择 | 19 |
| 6.5 | 水污染物排放限值的确定及制定依据 | 20 |
| 6.6 | 大气污染物排放限值的确定及制定依据 | 24 |
| 6.7 | 监测要求 | 27 |
| 7 | 主要国家、地区及国际组织相关标准研究 | 27 |
| 7.1 | 主要国家、地区及国际组织相关标准 | 27 |
| 7.2 | 本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比 | 28 |
| 8 | 实施本标准的环境效益及经济技术分析 | 32 |
| 8.1 | 实施本标准的环境（减排）效益 | 32 |
| 8.2 | 实施本标准的经济技术分析 | 33 |
| 9 | 对实施本标准的建议 | 34 |
| 附件 | 现场考察图片 | 35 |

《硫酸工业污染物排放标准》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

2007年，环境保护部以《关于填报国家环境标准制修订项目文件的通知》（环科便函[2007]10号）下达了《硫酸工业污染物排放标准》编制任务，项目统一编号为392，项目承担单位为青岛科技大学，参加单位有中国硫酸工业协会、南化集团研究院。

1.2 工作过程

2008年3月成立了《硫酸工业污染物排放标准》编制组，编制组首先收集了有关硫酸工业污染控制技术文献，美国、新加坡、世界银行和欧盟的相关标准、欧盟污染防治最佳可行技术及国内外硫酸工业环保法规和标准等资料，进而开展了污染源调查等工作，主要工作过程如下：

（1）问卷调查

2008年8月，编制组向全国21个省298个硫酸企业发放了调查表，收到60封回函。2008年10月~11月对调查表进行汇总，掌握了硫酸生产工艺、污染物排放特点及治理技术。

（2）行业技术交流会议

2008年9月17日~20日参加了在乌鲁木齐市召开的“硫酸工业技术交流会”，编制组作了大会报告，介绍了标准编制的国家指导思想和标准的框架，与会代表讨论了硫酸工业污染排放情况，针对标准制定中的一些问题提出各方的意见和建议。

（3）现场考察

2008年10月~11月，标准编制组根据问卷调查情况，深入硫酸工业企业进行污染物排放情况实地调查，并收集了相关数据，调查企业包括中国石化集团南京化学工业有限公司、安徽铜官山化工有限责任公司、安徽铜陵市华兴化工有限公司（考察照片见附件2）。

（4）与行业技术专家交流

前往中国硫酸工业协会、中石化南京设计院、南化集团研究院、全国硫酸工业信息站、华东工程科技股份有限公司等研究单位，并与相关专家进行了交流。

（5）开题论证

在上述工作基础上，综合考虑生产工艺、污染防治、排放因子及污染控制技术等因素，并参考国外相关环境标准，起草了《硫酸工业污染物排放标准》开题报告。

2008年12月26日，环保部科技司在北京主持召开了开题论证会。参加会议的有国家环保部科技司、总量司、环评司、环境保护部标准研究所、中国硫酸工业协会、中石化南化研究院、云南云天化国际化工公司和浙江巨化公司硫酸厂的代表，并组成了专家组。经专家论证确定了标准的适用范围；并建议标准制订时应进一步深入调查研究、分析硫酸工业企业污染物排放现状，确定科学、合理、可行的污染物排放控制要求。

（6）征求意见稿及其编制说明

在对标准草稿进一步修改的基础上，确定了本标准排放限值，完成《硫酸工业污染物排放标准》及其编制说明的征求意见稿。

2 行业概况

2.1 行业在我国的发展概况

2.1.1 我国硫酸行业总体发展概况

硫酸是十大重要工业化学品之一，广泛应用于各个工业部门。硫酸的产量常被用作衡量一个国家工业发展水平的标志。我国硫酸产能逐年递增，至2004年已达到4435万吨，并从

此跃居世界第一。硫酸生产原料有硫铁矿、硫磺、冶炼烟气、磷石膏和硫化氢等，本标准的硫酸工业是指硫磺制酸和硫铁矿制酸（其中硫铁矿制酸包括磷石膏制酸和硫化氢制酸），不包括冶炼烟气制酸。

2007年我国硫酸企业590家左右，产能约6000万吨/年，硫酸产量5700万吨，同比增长13%，继续位居世界首位。其中硫磺制酸2623万吨，同比增长17.5%；硫铁矿制酸1704万吨，同比增长7.0%；冶炼烟气制酸1321万吨，同比增长13.6%；其它原料制酸52万吨。近年来，大量硫磺的进口以及有色冶炼行业的迅速发展，使我国硫酸生产的原料结构得到不断的优化与调整——硫铁矿制酸份额逐年下降，硫磺制酸产量迅速增加，冶炼烟气制酸产量稳步增长，形成了硫磺、硫铁矿、冶炼烟气制酸三分天下的原料格局（图1）。

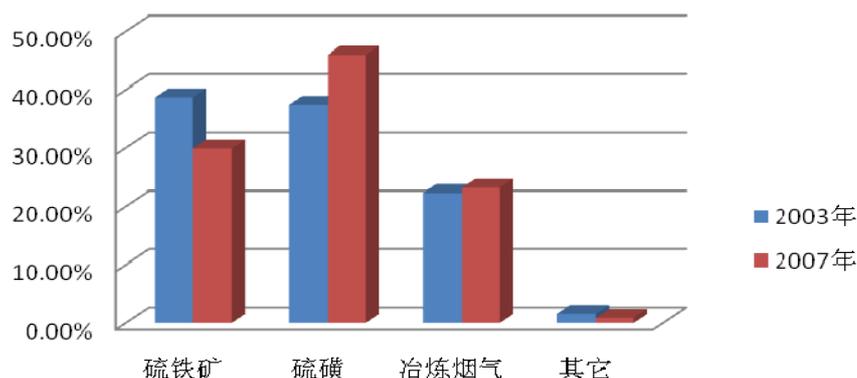


图1 2003年与2007年不同生产方式下的硫酸产量对比

2008年全国硫酸产量5379万吨，同比下降5.6%。十年来首次下降，主要是硫磺制酸产量大幅度下降。硫磺制酸2081万吨，同比下降20.7%，占38.7%；冶炼制酸1543万吨，同比增长16.8%，占28.2%；硫铁矿制酸1686万吨，同比下降1.1%，占31.8%；其它原料制酸69万吨。

硫酸主要用于生产化学肥料、合成纤维、涂料、洗涤剂、制冷剂、饲料添加剂和石油的提炼、有色金属的冶炼、以及钢铁、医药和化学工业（图2）。

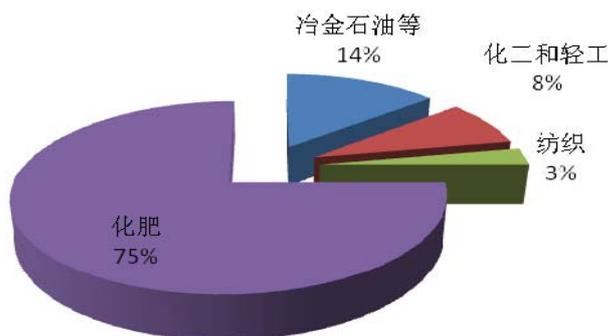


图2 中国硫酸主要用途（2006年）

2006年我国约75%的硫酸用于化肥，尤其是磷肥的生产。产品的终端用途以及十几亿人口的基本国情决定了我国必然是一个硫酸生产大国。在磷复肥和其它工业用酸需求的拉动下，中国硫酸产量继续增长。

通常，我国硫酸工业生产的硫酸产品有93%、98%浓硫酸和105%的发烟硫酸。

2.1.2 硫酸企业在中国的分布状况

2008年，云南、湖北、山东、贵州、江苏、安徽6个省产量超过300万吨，占全国总产量的57%；云南最高为811万吨；产磷四省（云、贵、鄂、川）的硫酸产量占全国总量38%；华东地区产量占全国30%，华南及重庆地区产量占全国17%，华北与东北地区占8%，西北地区占7%（图3）。

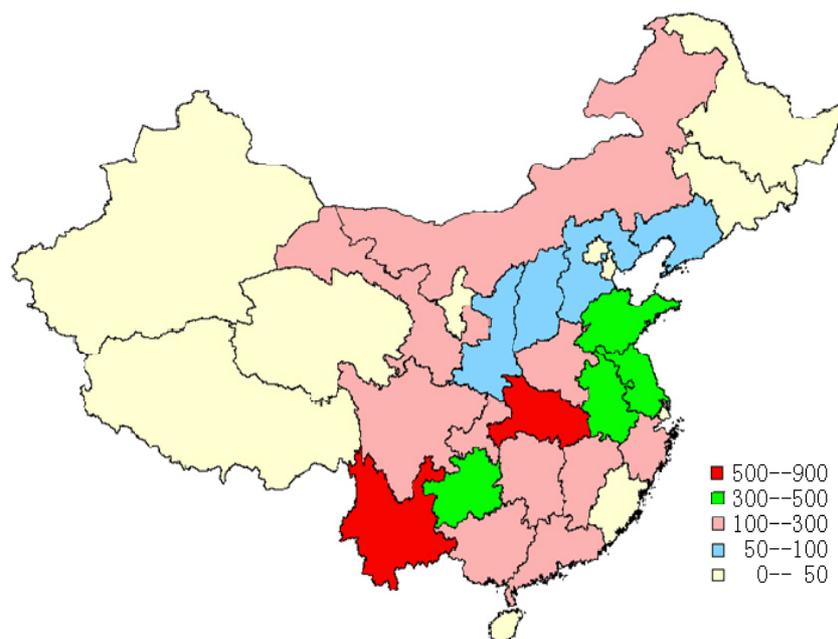


图3 2008年我国硫酸产量分布图（万吨）

2007~2008年，我国硫磺制酸和硫铁矿制酸产量前三名省份见表1。

表1 2007~2008年中国硫酸产量前三名省份

单位：万吨

| 硫磺制酸 | | | | 硫铁矿制酸 | | | |
|-------|-----|-------|-----|-------|-----|-------|-----|
| 2008年 | | 2007年 | | 2008年 | | 2007年 | |
| 云南 | 507 | 云南 | 589 | 湖北 | 257 | 湖北 | 246 |
| 湖北 | 363 | 贵州 | 401 | 广东 | 141 | 四川 | 152 |
| 贵州 | 282 | 江苏 | 375 | 江苏 | 132 | 广东 | 135 |

2.1.3 企业重组力度加大、产业集中度有所提高

随着改革开放的不断深入和企业结构的优化重组，我国硫酸行业的产业结构发生了深刻的变化，产业的集约化程度大幅度提高。过去那种中、小型企业星罗棋布的产业结构已逐步打破，一些污染严重、效率低下的小型硫铁矿制酸装置被关停或转产，代之以一座座大规模的、具有国际先进水平的制酸装置，硫酸工业产量前十名企业见表2。

表2 2007年中国硫酸产量前十名企业

单位：万吨

| 序号 | 硫磺制酸 | | 硫铁矿制酸 | |
|----|--------|-----|-------|----|
| | 企业名称 | 产量 | 企业名称 | 产量 |
| 1 | 云天化国际 | 483 | 安徽铜化 | 79 |
| 2 | 湖北洋丰 | 140 | 湖北宜化 | 47 |
| 3 | 贵州开磷 | 134 | 江西铜业 | 46 |
| 4 | 双狮张家港 | 126 | 广西鹿寨 | 43 |
| 5 | 中化涪陵 | 120 | 湖北黄麦岭 | 39 |
| 6 | 湖北宜化 | 96 | 湖北祥云 | 36 |
| 7 | 贵州宏福 | 88 | 双赢集团 | 31 |
| 8 | 西洋集团 | 83 | 四川龙蟒 | 25 |
| 9 | 威顿（中国） | 76 | 湖南株化 | 25 |
| 10 | 鲁西化工 | 72 | 宣城司尔特 | 25 |

2007年，有5家硫磺制酸企业产量超过100万吨，占全国硫磺制酸总量38%，产量最大的企业是云天化国际化工股份有限公司（483万吨）；硫磺制酸产量40万吨以上的企业有13家，占硫磺制酸总量60%。硫铁矿制酸产量超过30万吨的企业有7家，占全国硫铁矿制酸总量19%；20万吨以上的企业有13家，占硫铁矿制酸总量27%。磷石膏制酸企业2家，产量共42万吨。

2008年，硫酸产量超过100万吨的企业有9家，占全国总量30%，硫磺制酸产量40万吨以上的企业有11家，占硫磺制酸总量61%。硫铁矿制酸产量超过40万吨的企业有4家，占全国硫铁矿制酸总量12%。

2.1.4 硫酸行业发展趋势预测

“十一五”期间，硫酸工业的发展以云南、贵州、湖北3个主要产磷省建设大型硫磺制酸装置为主；沿江沿海地区以获取能源为目的建设硫磺制酸装置的势头，因硫酸市场饱和而有所减弱；硫铁矿渣的综合利用成为硫铁矿制酸的盈利点，促进了40万吨/年大型硫铁矿制酸装置的建设，同时挤掉部分中小型硫铁矿制酸企业的原料及市场。

根据已知在建项目统计，2010年，我国硫酸生产能力将超过7000万吨，硫酸产量达到6500余万吨，硫酸供大于求的趋势不会改变。预测到2012年中国硫酸表观消费量7200万吨，与2007年相比，年均递增4%，产量为7050万吨，其中硫磺制酸产量3450万吨，占总量49.4%，递增5.6%；硫铁矿制酸1900万吨，递增1.7%；冶炼制酸1600万吨，递增3.9%、石膏及其它制酸可能达到100万吨左右。我国硫酸产量发展趋势见图4。

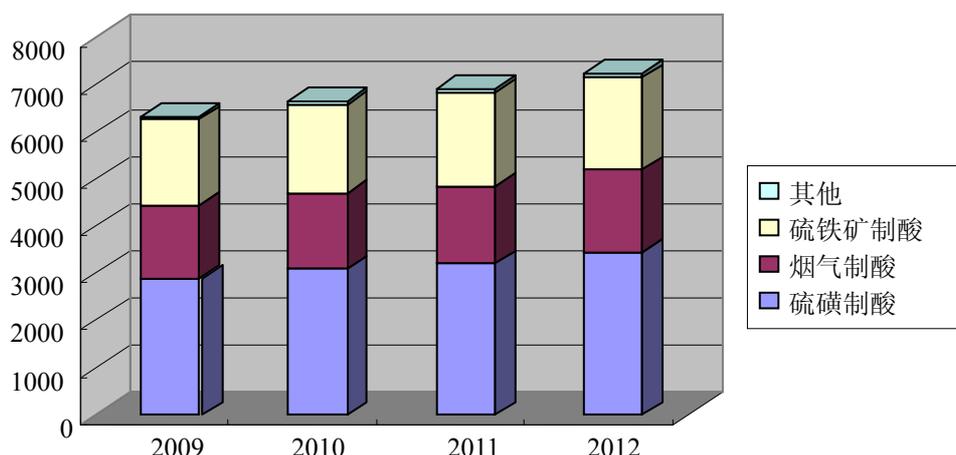


图4 2008年~2012年中国硫酸产量趋势

2.1.5 硫酸生产的废热利用与回收

硫酸生产过程的化学反应包括硫磺（硫铁矿）的焙烧，二氧化硫转化，三氧化硫吸收三个主要过程，每个过程都伴随着热量产生。其中硫磺（硫铁矿）焙烧过程的烟气温度多在700~1100℃，属高温位热能，转化过程500~600℃的烟气属中温位热能，干燥、吸收过程循环酸的热能属低温热能。国内大多数硫酸装置目前只回收利用硫酸生产中的高、中温位热能，每生产1t硫酸放热544.3kJ。通过废热锅炉、转化器各段的换热器、蒸发器和省煤器，回收了高温热源的废热，约占总热量的57.5%；尾气排放和成品酸带走的热量仅占3.5%；其余39%在酸冷却过程中被冷却水带走，这部分热源由于温度较低，尚未很好利用。

作为蒸汽回收，每吨酸能产生蒸汽量1.1t的过热蒸汽（450℃）。如用高压蒸汽发电，每吨酸可发电140~200kwh，而生产1吨酸只消耗40~90kwh，净剩电量约105kwh。目前国内已有多家硫酸厂以废热产生的蒸汽用于发电，不仅满足了硫酸生产的需要，还可向外输送。国外一些企业，将硫酸生产工艺用来发电，硫酸仅作为副产品。

2008年，硫酸价格在80~1800元/吨范围内，波动较大。通常，硫酸平均价格为350元/吨，硫酸产量以5700万吨/年计，则硫酸工业总产值为199.5亿元/年。此外，若硫酸生产回收的热能用于发电，扣除硫酸生产的电耗，每吨酸净产电量105kwh，电价以0.5元/kwh计，则除了满足生产用电外，还可增加产值30亿元/年。

总之，在循环经济已成为时代主流的今天，硫酸工业作为一个有腐蚀性、易污染、产品附加值低的行业，唯有向装置大型化、产业高度集约化，走循环经济发展道路，全方位提升技术装备水平；加大节能减排力度，提高废热回收利用率，才能实现可持续发展，使我国真正从一个硫酸生产大国跃变为硫酸生产强国。

2.2 行业在其他国家和地区发展概况

1997年世界硫酸产量1.5亿吨，一半在北美，其次是西欧、日本，西欧硫酸产量为1900万吨。2007年世界硫酸产量2亿吨，同比增长4.6%；其中硫磺制酸1.27亿吨，同比增长3%，占总硫酸产量63.5%；硫铁矿制酸1692万吨，冶炼气制酸5620万吨。化肥用硫酸占硫酸产量56%。

2008年世界硫酸产量2.12亿吨，同比增长6%；其中硫磺制酸1.35亿吨，同比增长6.3%，占总量64%；冶炼气制酸5970万吨，硫铁矿制酸1724万吨。

预测2012年世界硫酸总需求量2.43亿吨，产量达到2.46亿吨，其中硫磺制酸1.61亿吨，冶炼气制酸6680万吨，硫铁矿制酸1800万吨，见图5。

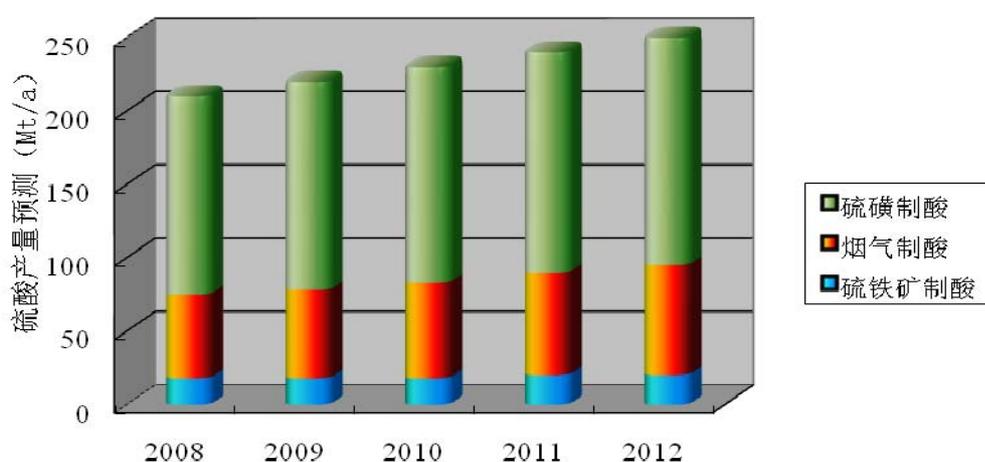


图5 2008年~2012年全球硫酸产量预测

3 标准制（修）订的必要性分析

3.1 国家及环保主管部门的相关要求

2006年，国务院发布了《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》，其中提出主要污染物排放总量减少10%的约束性指标，并对化学工业布局进行了调整，要求“优化发展基础化工原料，积极发展精细化工，淘汰高污染化工企业”。《国家环境保护“十一五”规划》中提出要加强工业废水治理，加快淘汰小造纸、小化工、小制革、小印染、小酿造等不符合产业政策的重污染企业。以造纸、酿造、化工、纺织、印染行业为重点，加大污染治理和技术改造力度。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

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

2005年12月2日国家发改委以第40号令发布的《产业结构调整指导目录》（2005年本），对各行业均规定了鼓励类、限制类和淘汰类项目的目录。将“20万吨/年以下硫磺制酸装置、10万吨/年以下硫铁矿制酸装置”列为限制类；“4万吨/年以下的硫铁矿制酸生产装置（2005年）”列为淘汰类。

2007年，国家发展改革委《关于加快推进产业结构调整遏制高耗能行业再度盲目扩张的紧急通知》（发改运行〔2007〕933号）提出：认真贯彻国家产业政策和有关法律法规，积极推进产业结构调整，进一步提高行业准入门槛，淘汰能耗高、污染严重的落后生产能力。

《化学工业“十五”规划》将“8万吨硫酸”列为限制的产品和工艺；“硫酸水洗净化工艺”列为淘汰的产品和生产工艺。

根据我国化学工业“十一五”发展思路，将“硫酸水洗净化工艺，4万t/a以下硫铁矿制酸”列为淘汰的产品和生产工艺；“20万t/a硫磺制酸和10万t/a硫铁矿制酸”列为限制的产品和工艺^①。这就要求提高我国硫酸产业的产业集中度，保证资源的合理利用，提高我国硫酸工业水平。

据统计，现有8万t/a以下的硫酸装置占总硫酸生产能力的一半，提升制酸装置的规模是降低硫酸生产成本、减少污染物排放的主要手段。近几年，由于一批重点企业的迅速发展，提升了硫酸产业的规模。

3.3 行业发展带来的主要环境问题

硫酸工业属于化工行业，因此具有化工行业的高污染性。硫酸工业排放的主要污染物包括大气污染物和水污染物，其中大气污染物主要为二氧化硫（SO₂）、水污染物主要为重金属。

SO₂是大气中数量最大的有害成分，是造成我国“酸雨”的主要原因。全球每年排入大气的SO₂约1亿吨，中国的SO₂排放量约占世界排放总量的25%。2005年，全国二氧化硫排放总量高达2549万吨，居世界第一。SO₂主要排放源为以煤或油为燃料的电力行业、工业锅炉、工业窑炉、有色金属冶炼和化工行业。

2007年环境统计数据表明，我国硫酸工业年SO₂排放量约10万吨，占全国SO₂排放量的0.4%，占化工行业SO₂排放总量的9.0%，是化工行业中较大的SO₂排放源。

虽然硫酸工业SO₂排放量在全国排放量中所占的比例较小，但对区域环境会产生严重影响。有关研究表明，中国每排放一吨SO₂造成的经济损失约2万元，这就意味着2007年我国硫酸工业因二氧化硫排放造成经济损失20亿元。

硫酸工业排放的主要水污染物是砷、氟和重金属离子等。氟过量则会引起中毒，氟中毒主要表现为氟骨症和氟斑牙。砷进入人体内被吸收后，破坏了细胞的氧化还原能力，影响细胞正常代谢，引起组织损害和机体障碍，可直接引起中毒死亡。镉和镉化合物引起的中毒有急性、慢性中毒之分。急性镉中毒主要损害呼吸系统；慢性镉中毒则会引起肾小管病变，继而使肾功能衰竭，也会导致骨骼软化，嗅觉消失及其他器官的损害。铅一直被列为强污染物范围，急性铅中毒症状为胃疼，头痛，神经性烦躁，在最严重的情况下，可能人事不醒，直至死亡；在很低的浓度下，铅的慢性长期健康效应表现为影响大脑和神经系统。

2007年我国硫酸工业实际排水量占化工行业废水排放量的3.3%，COD排放量占化工行业COD排放量的1.3%。

总之，硫酸工业企业排放的水、大气污染物对环境产生了一定的影响，同时也造成了一定的经济损失。

3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

3.4.1 制酸工艺清洁生产比较

硫酸工业生产主要有硫铁矿制酸和硫磺制酸两个途径。硫铁矿制酸虽是中国硫酸工业的基础，但硫铁矿制酸存在着工艺复杂、投资大、成本高、环境污染严重等诸多弊端。硫铁矿制酸是以硫铁矿经沸腾焙烧制得SO₂烟气，经旋风除尘、电除尘、酸洗(或水洗)净化后的烟气再干燥、转化、吸收制得成品硫酸，工艺流程较长，且生产过程中将产生大量焙烧渣和净化废水，污染物排放量大，动力消耗高。以硫磺为原料制酸因其工艺简单、环境污染小、热能回收利用率高，且其投资、操作费用、生产成本较硫铁矿制酸低，在市场上具有一定的竞争力。

目前，相对于一转一吸、水洗的工艺流程来说，二转二吸、酸洗生产工艺属于国家推荐的化工行业清洁生产工艺。此外，将原来的“3+1”四段转化工艺改为“3+2”五段转化工艺，转化率提高0.2%。2007年国家发展和改革委员会发布“硫酸行业清洁生产评价指标体系(试行)”。

3.4.2 酸洗净化与水污染防治技术最新进展

^① 化学工业“十一五”发展思路，石油和化学工业规划院院长，顾宗勤

(1) 酸洗净化工艺

硫酸工业中的废水，以硫铁矿制酸产生的废水污染最为严重。同一生产工艺、不同矿源排出的废水有害物质成分不同；同一矿源、不同生产工艺废水的性质也有很大区别。

硫铁矿制酸的高温炉气依次通过文氏管、泡沫塔、间接冷凝器、电除雾器，除去炉气中的 As、F、酸雾等有害杂质，同时降低炉气温度至 40℃ 以下后送干吸工序。

酸洗净化是指文氏管用 10~20% 稀酸洗涤炉气，由泡沫塔的循环酸槽补充稀酸以维持酸的浓度。电除雾器除下的酸液加入间接冷凝器的酸循环槽，过剩稀酸排至污水处理站处理后排放。硫酸废水通常具有色度大、酸度高的特点，含有硫酸、亚硫酸、矿尘、氟、砷及重金属离子，其主要有害物质是氟和砷，废水如直接排入江河，将严重污染水体。

(2) 水污染防治技术

硫酸工业废水处理有石灰法、石灰-铁盐法、三段逆流石灰法、流化法和氧化法等，目前最常用的是石灰法和石灰-铁盐法。对含有 As 及重金属的硫酸废水国外一般采用氧化-铁盐-石灰法多级处理方法。

根据废水的水质选定处理工艺，酸洗净化工艺废水量较少，中和处理通常采取石灰法，废水经一次中和沉淀后即可达标排放。目前国内仍有一些装置采用水洗净化工艺，水洗净化工艺的废水量大，因此处理相对较困难。

在硫酸工业废水中砷的危害性最大，也最难处理，因此在制定高含砷废水的处理方案时，应以除砷为主要目的。一般来说，硫铁矿制酸产生的废水 As 含量为 0.5~18mg/L，采用石灰法可使废水一次处理达标。

石灰法通常用来处理砷含量较低的酸性废水。石灰乳与酸性废水在中和槽中混合、反应，废水中的砷主要以 AsO_3^{3-} 和 AsO_4^{3-} 的形态存在，石灰乳与废水中部分砷反应生产亚砷酸钙 $[Ca(AsO_2)_2]$ 或其碱式盐 $[Ca(OH)AsO_2]$ 及砷酸钙 $[Ca_3(AsO_4)_2]$ 等。当 pH 增至 8 以上时，废水中原有的 $Fe(OH)_2$ 被氧化成 $Fe(OH)_3$ ， $Fe(OH)_3$ 胶体为表面活性物质，可将砷、亚砷酸钙、砷酸铁盐及其他杂质吸附成絮凝沉降，加快沉降速度。由于低温下 AsO_3^{3-} 和 AsO_4^{3-} 与石灰乳生成盐的反应缓慢，且生成的亚砷酸钙、砷酸钙晶体颗粒细小，较难沉淀分离，因此处理高砷、氟废水时，单纯采用石灰法处理废水很难做到达标排放。因此废水中原有的铁盐量不足时，需补加足够量的铁盐，以利于沉降。

总之，应尽量减少废水排放量，改造硫酸生产工艺，从开放式水洗净化逐步过渡到污水部分循环、到酸洗净化。减少污水量能使中和、沉降问题简化，虽然污水中总的有毒物质总量不变，处理时中和池、沉淀池容积和其他设备可大大缩小，中和剂用量也可减少，降低污水处理费用。如硫酸厂是个联合企业，有废碱液、电石渣可以利用，代替石灰中和酸性污水。当污水中砷、氟含量较高时，采用电石渣、铁屑中和沉淀法除砷脱氟，可降低处理成本。

3.4.3 两转两吸工艺与大气污染防治技术最新进展

(1) 两转两吸工艺

我国在五六十年代建设的硫酸厂大多为一转一吸工艺，转化率在 95%~96%，排放尾气 SO_2 浓度非常高，80 年代设计的年产在 4 万吨以上的硫酸装置都采用二转二吸工艺，转化率达 99.5%。由一转一吸改为二转二吸，使尾气中 SO_2 含量由 4000~7000mg/m³ 降到 600~1400 mg/m³。

目前，最先进的制酸技术是焚硫炉产生的 SO_2 烟气经“3+2”五段二次转化、两级吸收，尾气经第二吸收塔顶的丝网除雾器除雾后排放。二转二吸“3+2”工艺流程，转化率为 99.73%。

一些老企业也陆续改为二转二吸工艺，少数仍采用一转一吸工艺的硫酸企业则仍用尾气回收，走综合利用道路。

(2) 大气污染防治技术

SO_2 烟气回收的方法很多，但经济合理的只有氨-酸法、活性炭法和钠法，其中以氨-酸法应用最为广泛。除能消除 SO_2 污染保护环境之外，综合利用生产出有经济价值的固体硫酸铵、亚硫酸铵、硫酸铵氢铵、液态二氧化硫等副产品。例如南京化学工业公司磷肥厂采用氨-酸法尾气回收，生产液体二氧化硫；开封化肥厂、太原化工总厂等均改用三级氨法尾气回收生产固体亚铵和高浓度亚硫酸氢铵溶液，排放废气中 SO_2 控制在 266~430mg/m³。

3.5 现行环保标准存在的主要问题

目前,我国没有专门的硫酸工业污染物排放标准。硫酸工业废气排放执行《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996),其规定现有硫酸生产装置大气污染物 SO_2 排放限值 $1200\text{mg}/\text{m}^3$,新建硫酸生产装置排放限值 $960\text{mg}/\text{m}^3$,排放限值偏高。

近年来我国硫酸工业发展迅猛,污染物排放量持续增加,原有排放标准控制力明显减弱,过宽的排放标准因无法对实际生产和经济活动产生应有的控制效果而形同虚设。与发达国家相比,我国硫酸工业执行的标准非常宽松,落后于发达国家或地区的控制水平。脱离当前实际情况的污染控制标准,将使国家污染控制制度和法律得不到有效实施,不能产生和达到预期的效果。

硫酸工业水污染物排放执行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中其他排污单位对应的指标。该标准规定硫酸工业(水洗法)最高允许排水量为 $15\text{m}^3/\text{t}$ (硫酸),目前,酸洗工艺为清洁生产工艺,排水量远低于水洗工艺,这就无法促进污染控制技术水平提高。GB 8978-1996 没有控制水体富营养化的主要因素总氮指标,显然不科学。

在我国环境保护由末端治理向全过程控制转移,由浓度控制逐步向总量控制转变的今天,应当引起对现有执行标准可操作性和针对性的重新审视。现有的各类综合排放标准已不能满足新的历史条件下环境管理的需要。根据国家环境标准改革和调整的总体思路,国家污染物排放标准要逐步分行业制订,增强排放标准的行业针对性,制订《硫酸工业污染物排放标准》已经成为社会经济发展的需要。完善固定污染源 SO_2 排放标准,可促进和刺激固定污染源治理控制技术的开发,从根本上控制固定污染源的排放量,减小和延缓 SO_2 总量增加的趋势。

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

4 行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 行业主要生产工艺及产污分析

通常,采用接触法制硫酸,其包括三个基本工序:(1)由含硫原料制备含 SO_2 气体,实现这一过程需要将含有硫原料焙烧,故工业上称为“焙烧”;(2)将含 SO_2 和氧的气体催化转化为 SO_3 ,工业上称之为“转化”;(3)将 SO_3 与水结合成硫酸,实现这一过程需要将转化所得 SO_3 气体用硫酸吸收,工业上称为“吸收”(图6)。

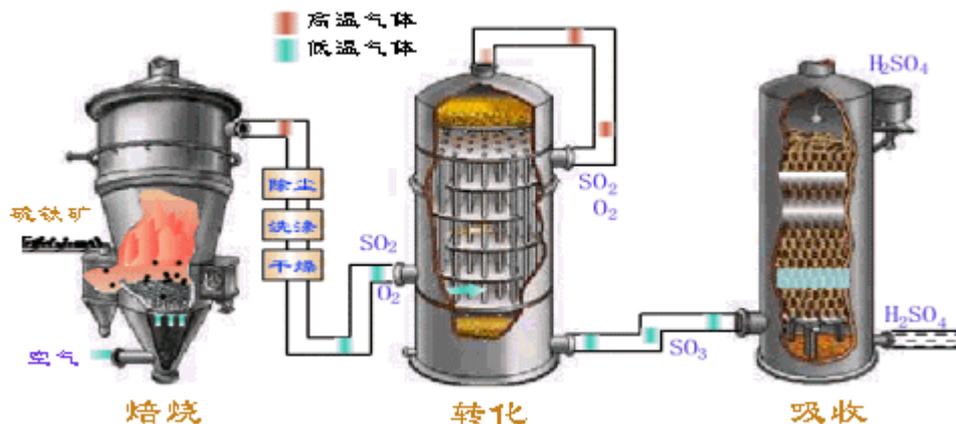


图6 接触法制硫酸示意图

硫酸生产总体工艺流程包括原料预处理、 SO_2 炉气制取、炉气净化、 SO_2 转化、 SO_3 吸收、尾气处理等六大工序。不同的生产原料有着不同的预处理方式,而产生的 SO_2 则按相同的反应原理制得硫酸。

硫酸工业企业因采用的原料和生产工艺不同，其排污情况也各不相同。

硫酸工业按原料分为硫磺制酸和硫铁矿制酸（包括磷石膏制酸和硫化氢制酸）。硫铁矿制酸排污较严重，其炉气必须净化，炉气净化分水洗工艺和酸洗工艺，水洗工艺废水排放量大。

硫酸工业按基本生产工艺可分为一转一吸工艺和二转二吸工艺。一转一吸生产工艺因转化和吸收率较低，故尾气中 SO_2 浓度较高，需要经尾气处理后才能排放；二转二吸生产工艺的尾气中 SO_2 浓度较低，一般无需处理可直接排放。

4.1.1 硫磺制酸

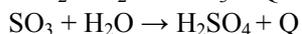
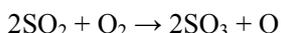
(1) 生产工艺

当原料为液态硫磺时，可直接用液硫泵将其输入焚硫炉；若原料为固态硫磺，则需在熔硫槽中以蒸汽间接加热熔融，滤除杂质后，用泵送入焚硫炉。

硫磺燃烧时的反应为：



SO_2 经“转化”和“吸收”可得硫酸，一般用 98.3% 的浓硫酸吸收 SO_3 制硫酸，其反应为：



硫磺制酸包括焚硫、转化和吸收，其工艺流程如图 7 所示。

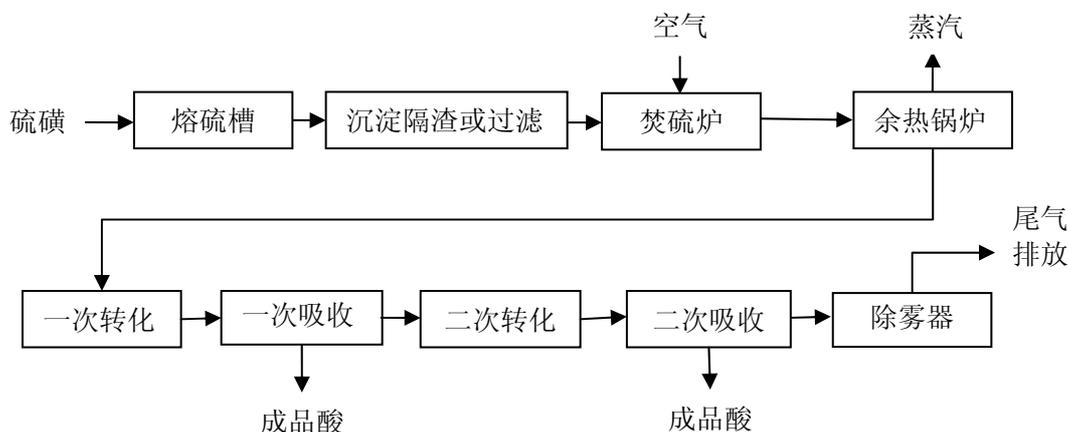


图7 硫磺制酸工艺流程

(2) 排污分析

在硫磺制酸生产过程中排放的废水有脱盐废水、设备冷却水、锅炉排污水及循环冷却排污水。废气主要是由吸收塔顶部或经进一步脱硫后排放的尾气，即硫酸工业尾气，主要污染物为 SO_2 和硫酸雾。

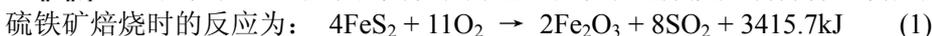
4.1.2 硫铁矿制酸

(1) 生产工艺

硫铁矿制酸包括硫铁矿制酸、磷石膏制酸和硫化氢制酸。

① 硫铁矿

硫铁矿是硫化铁矿物的总称，它包括黄铁矿与白铁矿（分子式均为 FeS_2 ），以及成分相当于 $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ 的磁硫铁矿，三者中以黄铁矿为主。硫铁矿经焙烧后制得含二氧化硫的气体。



当过剩氧量较少时，反应按下式进行：



控制沸腾层焙烧温度在 $850\sim 950^\circ\text{C}$ ，设置废热锅炉，以回收多余的反应热。

硫铁矿制酸按原料物理状态又分为硫铁矿石制酸和硫精砂制酸。硫铁矿石制酸时原料要经过破碎工序以利于在焚硫炉内充分焙烧而硫精砂制酸时则不需要，其主要工序为：硫铁矿焙烧、炉气净化、二氧化硫转化及三氧化硫吸收，见图 8。

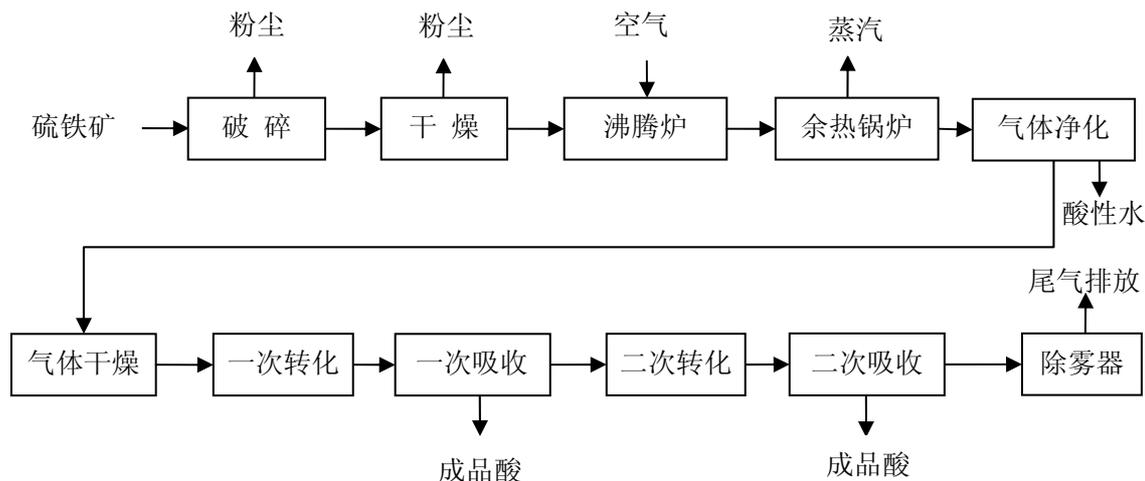
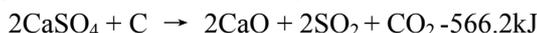


图8 硫铁矿制酸的预处理及 SO₂ 炉气制取工艺流程

②磷石膏制酸

磷石膏制酸是将石膏、焦炭和其他辅料在回转窑内于约 1400℃下煅烧，同时制得水泥熟料和含二氧化硫的气体。窑中发生的主要反应为：



生成的氧化钙与物料中的氧化硅成分在窑中反应生成水泥熟料，通常烟气中的二氧化硫浓度为 7%~10%，送入接触法硫酸生产装置制成硫酸。生产每吨硫酸可同时制得 1 吨水泥熟料。磷石膏的煅烧通常采用半水工艺，如图 9 所示。

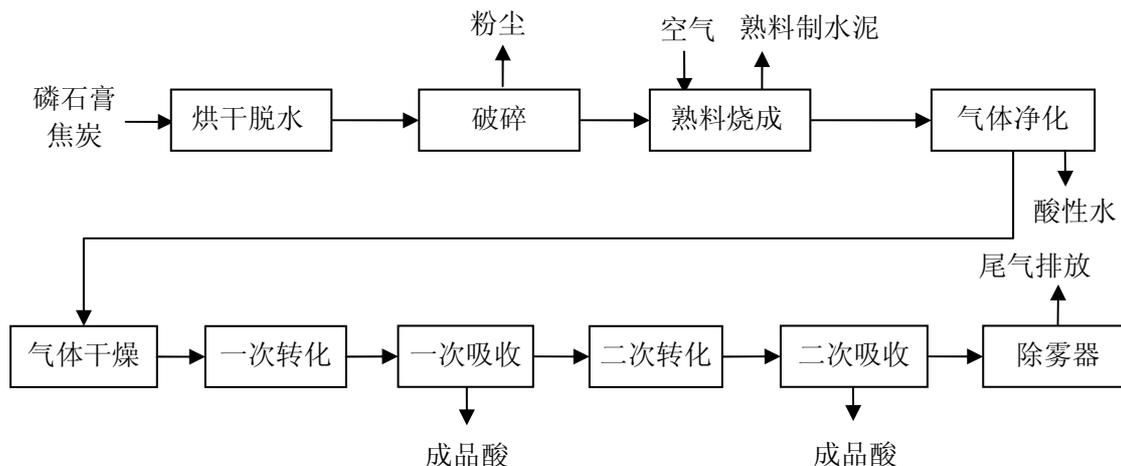


图9 磷石膏制酸预处理工艺流程

③硫化氢制酸

工业废料硫化氢，主要是在煤的炼焦及许多其它热加工过程中，由一般的硫化物转变而成存在于焦炉气或其它气流中，天然气、石油气中也含有硫化氢。这些硫化氢对一般工业来说，都是有害物质。通常用有机溶液脱除气体中的硫化氢，溶液再生时，放出高浓度硫化氢气体，用作生产硫酸的原料。从天然气或石油中回收的大量硫化氢气体通常用于克劳斯法制取硫磺。而由焦炉气或煤气精制过程中得到的硫化氢，由于数量较小，将其燃烧生成二氧化硫，用于生产硫酸。

硫化氢在高温下燃烧，生成 SO₂ 气体和水蒸气，其反应为：



硫化氢气体首先进入燃烧炉，在送入的空气中燃烧。温度达 1000℃的气体从硫化氢燃烧炉出来，进入废热锅炉，在这里冷却到约 450℃，然后经洗涤、电除雾、干燥后，进行转化、吸收，如图 10 所示。

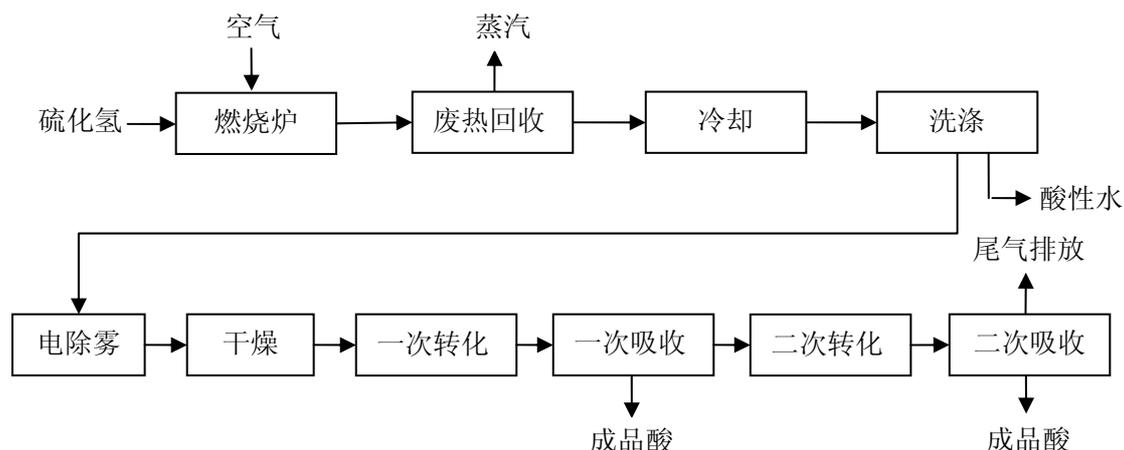


图10 硫化氢制酸硫酸工艺流程

(2) 排污分析

由图 8~图 10 可见，硫铁矿制酸生产过程中，排放的工艺废水为净化工序产生的酸性废水，其主要污染物为 H_2SO_4 、 H_2SO_3 、矿尘 (Fe_2O_3)、砷、氟及重金属离子，如 Pb、Zn、Cu 等有害杂质；磷石膏制酸的废水中氟和悬浮物含量较高；硫化氢制酸的废水中含有硫化物。此外，硫铁矿制酸过程还排放脱盐废水、设备冷却水、锅炉排污水及循环冷却排污水。

硫铁矿制酸过程中产生的废气有硫酸工业尾气，主要污染物为 SO_2 和硫酸雾；原料破碎和干燥废气，主要污染物为颗粒物。

4.2 行业排污现状

4.2.1 水污染物排放现状

硫酸工业废水是指硫酸生产过程排放的废水，包括生产工艺酸性废水、脱盐废水、设备冷却水、锅炉排污水、循环冷却排污水及生活污水等，其中炉气净化工程中产生的酸性废水为主要污染源。

硫酸工业主要水污染物是砷、氟和重金属离子等，废水水质与原料的成分有密切关系。硫铁矿制酸的废水含有酸、砷、氟和重金属离子，硫化氢制酸会排放硫化物。此外，机油的泄漏会使废水含有石油类，硫铁矿含磷及洗涤剂的使用会导致总磷排放，生活污水会含有有机物、悬浮物、氨氮、总氮等。因此，硫酸工业排放的水污染物有硫酸、亚硫酸、有机物、悬浮物、氨氮、总氮、总磷、砷、氟、Pb、Cu、Zn 等。

硫酸工业企业车间排口调查结果如表 3 所示。总氟：0.24~24.4mg/L，均值 9.54mg/L；总砷：0.0005~4.83mg/L，均值为 0.789mg/L；总铅：0.02~1.1mg/L，均值为 0.317mg/L。

表3 硫酸工业企业车间排口排放情况

| 企业序号 | 产量 (万 t/a) | 单位产品排水量 (m^3/t) | 净化工艺 | 处理方法 | 检测项目及结果 (mg/L, pH 无量纲) | | | |
|------|------------|---------------------|------|------|------------------------|------|--------|-------|
| | | | | | pH | 总氟 | 总砷 | 总铅 |
| 1 | 29 | 0.12 | 酸洗 | 石灰中和 | 6~8 | 6.40 | 0.2 | 0.09 |
| 2 | 18 | 0.15 | 酸洗 | 石灰中和 | 6~9 | 4.51 | 0.0052 | 0.055 |
| 3 | 11.5 | 20 | 水洗 | 电石渣法 | 6.75 | 3.38 | 4.83 | 0.32 |
| 4 | 35 | 1.1 | 酸洗 | 石灰中和 | 7~7.2 | 19.5 | - | - |
| 5 | 8 | 15 | 水洗 | 电石渣法 | 6.5~8 | 7.5 | 0.2 | - |
| 6 | 36 | 3.5 | 酸洗 | 中和 | 6~9 | - | 0.5 | - |
| 7 | 24 | 0.9 | 酸洗 | 石灰中和 | 8.07 | - | - | - |
| 8 | 32 | 17 | 酸洗 | 电石渣法 | 6~9 | 9.15 | 0.49 | - |
| 9 | 9.7 | 4.2 | 水洗 | 石灰中和 | 5.5~7.0 | 8.35 | 0.15 | - |
| 10 | 11 | 6.5 | 酸洗 | 石灰中和 | 6~9 | 18 | 2.5 | 1.1 |
| 11 | 6 | - | 水洗 | 污水厂 | 6~9 | 0.24 | 0.0005 | 0.02 |
| 12 | 11 | 0.4 | 酸洗 | 石灰中和 | 6~9 | - | 0.1 | - |
| 13 | 16 | - | 水洗 | 中和 | 6~9 | 3.5 | 0.02 | - |
| 14 | 18 | 3.3 | 水洗 | 石灰中和 | 6.8 | 24.4 | 0.477 | - |
| 均值 | | 6.6 | | | | 9.54 | 0.789 | 0.317 |

硫酸工业企业污水总排口调查结果见表4。COD: 12~105mg/L, 均值 58.9mg/L; SS: 6~284mg/L, 均值为 69.2mg/L; 石油类: 0.4~10mg/L, 均值为 3.1mg/L; 总氟: 0.02~24.4mg/L, 均值为 9.55mg/L; 总锌: 0.014~2.0mg/L, 均值为 0.64mg/L; 总铜: 0.004~7.5mg/L, 均值为 1.0mg/L。

表4 硫酸工业企业污水总排口排放情况

| 企业序号 | 检测项目及结果 (mg/L, pH 无量纲) | | | | | | | 单位产品排水量 (m ³ /t) |
|------|------------------------|------|------|-----|------|-------|-------|-----------------------------|
| | pH | COD | SS | 石油类 | 总氟 | 总锌 | 总铜 | |
| 1 | 7.2 | 85 | 90 | - | 11 | - | - | 0.93 |
| 2 | 7.43 | 68 | 44 | - | 7.5 | - | - | 0.12 |
| 3 | 6.85 | 12 | 38 | - | 4.5 | 0.69 | 0.004 | 0.15 |
| 4 | 7 | 60 | 284 | - | 0.5 | 1.6 | 0.05 | - |
| 5 | 7.2 | 59 | 55 | - | 12 | - | - | 1.1 |
| 6 | 7~8 | 50 | 50 | 3 | 8 | 0.5 | 0.1 | 15 |
| 7 | 6~9 | 100 | 70 | 10 | 20 | 2.0 | 0.5 | 3.5 |
| 8 | 7~7.6 | 13 | 6 | 0.9 | - | - | - | 0.13 |
| 9 | 7.8 | 90 | 70 | - | - | - | - | 9.6 |
| 10 | 8.07 | 105 | - | - | - | 0.024 | - | 0.9 |
| 11 | 6~9 | 76 | 33 | 0.4 | - | - | - | 1.01 |
| 12 | 7.06 | 47 | 65 | 5.2 | 9.4 | - | - | 0.13 |
| 13 | 8.2 | 26 | 141 | - | - | - | - | 1.98 |
| 14 | 6~9 | 100 | 70 | - | 20 | - | - | 17 |
| 15 | 6~9 | 65 | 69 | 2.5 | 8.6 | - | - | 8 |
| 16 | 6.91 | 56 | 34 | 1.3 | 9.3 | - | - | 4.2 |
| 17 | 7.5 | 52 | 22 | - | 18.6 | - | 0.104 | 6.5 |
| 18 | 6~9 | 100 | - | - | 0.3 | 0.014 | 0.005 | - |
| 19 | 6.55 | 68 | 50 | - | 0.02 | 0.213 | 0.128 | - |
| 20 | 7~8 | 35 | 14 | - | - | - | - | 0.4 |
| 21 | 6~9 | 65 | 25 | - | 5.5 | - | 7.5 | - |
| 22 | 6.9 | 45 | 40 | 1.3 | 0.9 | - | - | 0.81 |
| 23 | 6~9 | 33 | - | - | 12 | - | - | 0.47 |
| 24 | 6.8 | 18 | 141 | - | 24.4 | - | - | - |
| 25 | 8.65 | 44 | 112 | - | 9.0 | 0.06 | - | - |
| 均值 | | 58.9 | 69.2 | 3.1 | 9.55 | 0.64 | 1.0 | 3.79 |

2007年全国化学工业废水排放总量32.4亿吨, 废水中化学需氧量(COD)排放量46.8万吨, 已成为我国污染防治的重点行业之一。目前, 我国硫酸工业实际排水量为10571万吨, 占化工行业废水排放量的3.3%; COD平均值为59mg/L, COD排放量为6237吨, 占化工行业COD排放量的1.3%, 应严格控制。

4.2.2 废气污染物排放现状

硫酸工业的主要废气污染源是硫酸工业尾气, 即由吸收塔顶部或经进一步脱硫后排放的制酸尾气, 其主要污染物为二氧化硫和硫酸雾; 此外, 硫铁矿制酸过程中在原料破碎、干燥工序产生的含尘废气, 需收集并经除尘设施处理后由排气筒排放, 主要污染物为颗粒物。

工艺设备、储罐的不严密性导致的跑、冒、滴、漏, 取样和设备检修等过程会产生SO₂、硫酸雾及颗粒物的无组织排放。

调查了50个硫酸工业企业的排气筒, 排气筒高度在15~100m之间, 其中90%的排气筒高度为40~100m, 仅5个企业排气筒高度小于40m。

在调查的21个硫磺制酸企业中, 硫酸产量大于40万吨/年的有7个, 占33%, 10~20万吨/年的有9个, 占43%; 小于10万吨/年的有5个, 占24%。单位产品排气量为

1531~2765m³/t,均值为 1946m³/t。SO₂排放浓度为 215~960mg/m³,其中,排放浓度在 860mg/m³以下的有 16 个,占 76%; 960mg/m³以下的有 18 个,占 86%。硫酸雾排放浓度为 13~119mg/m³,均值 36mg/m³ (表 5)。

表5 硫磺制酸企业尾气排气筒排污现状

| 序号 | 生产原料 | 产量 (万吨/年) | 单位产品排气量 (m ³ /t) | 排气筒高度 (m) | SO ₂ 浓度 (mg/m ³) | 硫酸雾浓度 (mg/m ³) |
|----|------|--------------|--------------------------------|--------------|--|-------------------------------|
| 1 | 硫磺 | 50 | 1899 | 30 | 723 | 36 |
| 2 | 硫磺 | 20 | 2000 | 45 | 760 | 42 |
| 3 | 硫磺 | 104 | 1767 | 80 | 644 | 13 |
| 4 | 硫磺 | 12 | 2765 | 50 | 862 | 71 |
| 5 | 硫磺 | 10 | 1800 | 40 | 215 | - |
| 6 | 硫磺 | 20 | 1550 | 60 | 604 | - |
| 7 | 硫磺 | 30 | 1550 | 80 | 604 | - |
| 8 | 硫磺 | 30 | 1900 | 60 | 970 | 41 |
| 9 | 硫磺 | 8 | - | 50 | 846 | 42 |
| 10 | 硫磺 | 20 | 2664 | 70 | 864 | 21 |
| 11 | 硫磺 | 40 | 1613 | 70 | 800 | 29 |
| 12 | 硫磺 | 60 | 1531 | 80 | 752 | 25 |
| 13 | 硫磺 | 80 | - | 100 | 583 | 31 |
| 14 | 硫磺 | 10.3 | 2088 | 45 | 980 | 24 |
| 15 | 硫磺 | 20 | 2020 | 60 | 349 | 38 |
| 16 | 硫磺 | 20 | 1960 | 60 | 276 | 25 |
| 17 | 硫磺 | 44.7 | 1906 | 70 | 700 | 35 |
| 18 | 硫磺 | 127 | - | 60 | 842 | 15 |
| 19 | 硫磺 | 80 | 1973 | 60 | 960 | 119 |
| 20 | 硫磺 | 20 | 1960 | 60 | 300 | 24 |
| 21 | 硫磺 | 10 | 2088 | 45 | 414 | 24 |
| 均值 | | | 1946 | | 605 | 36 |

在调查的 29 个硫铁矿制酸企业中,硫酸产量大于 20 万吨/年的有 5 个,占 17%; 10~20 万吨/年的有 9 个,占 31%; 小于 10 万吨/年的有 15 个,占 52%。单位产品排气量为 983~4295m³/t,均值 2340m³/t。SO₂排放浓度为 152~3439mg/m³,其中,排放浓度在 860mg/m³以下的有 12 个,占 56%; 不高于 960mg/m³的有 21 个,占 78%。硫酸雾排放浓度为 9~130mg/m³,均值 45mg/m³ (表 6)。

表6 硫铁矿制酸企业尾气排气筒排污现状

| 序号 | 生产原料 | 产量 (万 t/年) | 单位产品排气量 (m ³ /t) | 排气筒高度 (m) | SO ₂ 浓度 (mg/m ³) | 硫酸雾浓度 (mg/m ³) |
|----|------|---------------|--------------------------------|--------------|--|-------------------------------|
| 1 | 硫铁矿 | 6.1 | 2695 | 48 | 995 | - |
| 2 | 硫铁矿 | 29 | 2100 | 80 | 225 | 23 |
| 3 | 硫铁矿 | 7 | - | 30 | - | 53 |
| 4 | 硫铁矿 | 18 | 2230 | 60 | 381 | 17 |
| 5 | 硫铁矿 | 11.5 | 983 | 25 | 581 | 9 |
| 6 | 硫铁矿 | 10 | 2400 | 40 | 571 | 30 |
| 7 | 硫铁矿 | 35 | 2100 | 100 | 890 | 40 |
| 8 | 硫铁矿 | 8 | 2400 | 42 | 650 | 50 |
| 9 | 硫铁矿 | 20 | 3000 | 90 | 1200 | - |
| 10 | 硫铁矿 | 8.5 | 2837 | 60 | 200 | - |
| 11 | 硫铁矿 | 6 | - | 63 | 821 | 39 |
| 12 | 硫铁矿 | 24 | 2075 | 40 | 152 | 44 |
| 13 | 硫铁矿 | 12 | 1882 | 50 | 180 | 40 |
| 14 | 硫铁矿 | 32 | 3025 | 90 | 750 | 57 |
| 15 | 硫铁矿 | 11.5 | 2204 | 60 | 920 | 42 |
| 16 | 硫精砂 | 4 | 2000 | 38 | 1300 | 90 |
| 17 | 硫精砂 | 6.7 | 1200 | 45 | 483 | 24 |
| 18 | 硫精砂 | 9.7 | - | 75 | 2924 | 130 |
| 19 | 硫铁矿 | 5 | 4295 | 50 | 300 | - |
| 20 | 硫铁矿 | 11 | 1870 | 70 | 3439 | 74 |
| 21 | 硫精尾矿 | 5 | - | 45 | 887 | - |
| 22 | 硫精砂 | 4.5 | 2000 | 15 | - | - |
| 23 | 硫铁矿 | 10 | 2500 | 45 | 926 | 43 |
| 24 | 硫铁矿 | 6 | 1767 | 60 | 780 | 39 |
| 25 | 硫铁矿 | 16 | 2347 | 96 | 856 | - |
| 26 | 硫铁矿 | 8 | 1330 | 60 | 859 | 32 |
| 27 | 硫铁矿 | 18 | 3330 | 60 | 990 | - |
| 28 | 硫铁矿 | 8 | 3120 | 50 | 890 | - |
| 29 | 硫铁矿 | 6 | 2798 | 60 | 960 | 32 |
| 均值 | | | 2340 | | 893 | 45 |

根据我国环保部公布的《中国环境状况公报》，2007年我国向大气中排放的二氧化硫总量为2468.1万吨，居世界第一位。2007年全国化学工业废气排放总量30592亿m³，二氧化硫排放量111.6万吨。目前，我国硫酸工业年排放的废气量为1223亿m³，占化工行业排放量的4.0%；SO₂排放总量约10万吨，占全国排放量的0.4%，占化工行业SO₂排放总量的9.0%，是较大的SO₂排放源。

4.3 水污染防治技术分析

根据硫酸生产所用原料及其成分、采用的工艺流程以及操作管理水平的不同,硫酸工业废水的排放量和水质也不同,尤以硫铁矿制酸的废水量多、成分复杂,因此重点论述硫铁矿制酸的废水处理技术。

4.3.1 行业清洁生产技术

酸洗净化工艺是硫酸工业的清洁生产技术。以往国内制酸净化流程大多数为水洗净化工艺,该工艺的最大缺点是废水产生量大,通常每产1吨酸,外排废水5~15吨。酸洗净化工艺的废水量一般可减少到30~50升/吨,相当于水洗净化时的1/200~1/300,因此处理工艺可大为简化。国内硫铁矿制酸净化工序主要采用稀酸洗净化流程,部分企业仍采用落后的水洗净化流程。稀酸洗净化的废水排放量较少,主要是少量的工艺污水、地坪和设备冲洗水、设备故障时短期排放的废水;而水洗净化使用一次性洗涤水,废水排放量大。稀酸洗净化的废水排放量与操作管理水平有很大关系,操作管理不严格很容易使废水排放量增加。

4.3.2 行业污染末端处理技术

废水的水质与原料的成分有密切关系,以硫铁矿为原料时,由于国内硫铁矿品位低、杂质多,废水中除了含有硫酸、亚硫酸、矿尘(三氧化二铁)之外,尚含有砷、氟、铅、锌、铜等。考虑到含砷废水危害较重,国内一般限制硫铁矿中含砷的量在0.1%以下,最好在0.05%以下。硫铁矿制酸废水中砷、氟含量较高,磷石膏制酸废水中氟和悬浮物含量较高。根据国内部分硫铁矿制酸企业废水监测结果统计,硫铁矿制酸废水水质为:砷0.5~18mg/L,氟2.5~78mg/L,总酸度1.7~10g/L。硫酸工业废水处理主要是除去酸和砷、氟等有害物质,有些重金属离子含量高的废水则还需对重金属离子进行处理,从而实现达标排放。

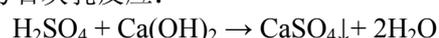
石灰法和石灰-铁盐沉淀法是目前国内硫酸工业应用最广泛的废水处理方法,也是最基本的废水处理工艺。常用的中和药剂除了石灰外,还有石灰石和电石渣等。

(1) 处理原理

硫酸工业废水有害物质有硫酸、氟、砷、镉、铅和汞等,其中以砷的危害性最大,也最难除尽,所以通常皆以砷作为污水处理的主要对象。国内生石灰中杂质多、块度大小不一,均匀、高细度的粉状石灰很少,因此大多采用湿法投配,即将块状或粉状生石灰经消化制成一定浓度的石灰乳,石灰乳液投入污水后发生一系列化学反应并提高污水的pH值。

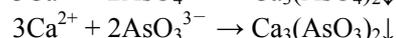
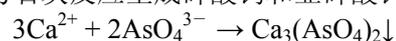
①中和反应

废水中硫酸与石灰乳反应:



②脱砷反应

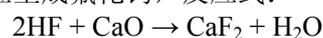
废水中的砷与石灰反应生成砷酸钙和亚砷酸钙沉淀。反应式:



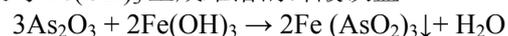
只使用石灰法除砷效果较差,生成的砷酸钙和亚砷酸钙溶解度较大,存在二次污染问题。

③脱氟反应

氟与石灰反应生成氟化钙,反应式:



当污水pH值提高到8~9时,溶于水中的铁盐和亚铁盐水解生成两价和三价氢氧化铁胶体。部分 As_2O_3 又与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成难溶的砷酸铁盐。



上述投加石灰混凝沉降除砷过程中,实际上石灰只起辅助作用,石灰虽能与砷化合生成亚砷酸钙,但低温时反应缓慢,亚砷酸钙颗粒细,难以沉降除去。故废水中铁含量的多寡对污水除砷有决定性的影响。但在混凝沉降除砷中,石灰投入量对氢氧化铁胶体的生产是十分重要的。亚铁盐只有在碱性溶液中方能形成氢氧化铁胶体。石灰可以提高pH值,使污水成碱性。

对于砷、氟含量较高的硫酸废水,只采用一次石灰中和、一次絮凝沉淀,依靠污水中存在的铁盐除砷,显然难以做到污水达标排放。采用二级石灰-硫酸亚铁混凝沉淀法处理硫酸废水,具有酸碱中和、除砷、脱氟以及除去重金属污染的重三重效果。

(2) 处理工艺

中和法处理系统一般分成三部分，即中和药剂的制备及投加、中和反应及沉降、污泥处置。预先制备的石灰乳与酸性废水在中和槽中混合、反应，经絮凝、沉淀后排放，典型的石灰法废水处理流程见图 11。

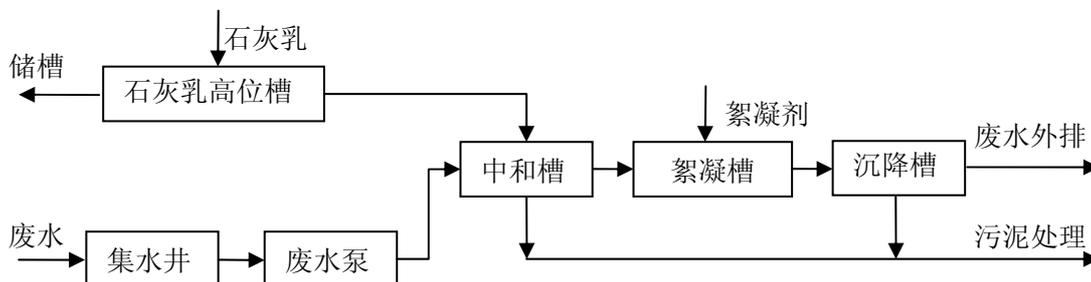


图11 典型的石灰法废水处理流程

4.3.3 行业目前水污染物治理情况

硫铁矿制酸过程中，净化工序排放的酸性废水量主要根据废水中的砷或氟含量来确定。界区内有磷肥生产的企业，常将该酸性废水用于磷肥生产，从而实现酸性废水所谓的“零排放”。其实是将有害杂质(尤其是砷)转移到化肥中，从而进入土壤，这依然会产生污染。界区内没有磷肥生产的企业，采用石灰法或石灰-铁盐法处理酸性废水。

4.4 大气污染防治技术分析

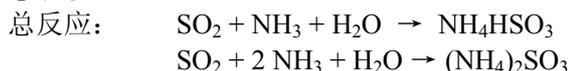
4.4.1 二氧化硫处理技术

我国硫酸生产过程中产生的废气污染物主要是未完全转化或吸收的 SO_2 及硫酸雾。其组成随工艺流程、工况不同而异。近年来，由于广泛采用二转二吸等先进流程，尾气中的有害组分含量大大减少。我国中小型硫酸生产中，仍有一些厂家采用一转一吸工艺流程， SO_2 的转化率低，排放尾气中 SO_2 含量高。

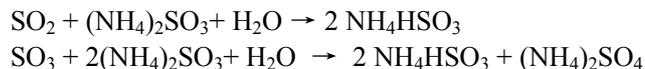
通常采用氨-酸法处理硫酸工艺尾气。该方法在降低消除 SO_2 污染的同时，可生产出有经济价值的固体硫酸铵和液态二氧化硫等副产品。

(1) 处理原理

①吸收

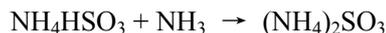


实际上吸收剂是亚硫酸铵—亚硫酸氢铵溶液。亚硫酸铵对 SO_2 有很好的吸收能力，是主要的有效吸收剂。在吸收塔内按下式吸收尾气中的 SO_2 附带吸收部分 SO_3 ：



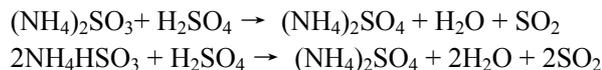
②吸收剂再生

吸收反应使亚硫酸铵—亚硫酸氢铵循环液中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 部分被消耗， NH_4HSO_3 却增多了，吸收能力逐渐下降。为了维持吸收液的吸收能力，需要在循环槽内不断补充氨水或氨气，使部分亚硫酸氢铵按下式转变成亚硫酸铵：



③分解

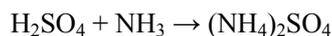
氨法吸收 SO_2 得到的中间产物亚硫酸铵—亚硫酸氢铵溶液用途不大，用浓硫酸分解之，按下式反应得到含水蒸气的二氧化硫和硫酸铵：



蒸汽加热分解可将微量残留亚硫酸氢铵彻底分解生成硫酸铵、水和二氧化硫。

④中和

为了使亚盐分解完全，浓硫酸加入量比理论用量大 30%~50%，过量的游离硫酸则在中和槽用氨气或氨水中和。中和按下反应式进行：



生成的硫酸铵溶液可作为液体肥料直接用于农业，或蒸发结晶加工成固体硫酸铵以便于贮存和运输。

含饱和水蒸汽的 SO_2 可送回制酸系统干燥塔进口重新用于制酸。大多数工厂则用浓硫酸将含水蒸汽的二氧化硫干燥后经压缩机、冷却、冷凝得附加值更高的液体二氧化硫产品。

(2) 处理工艺

氨-酸法脱硫是以一定浓度的氨水做吸收剂，在一结构紧凑的吸收塔内洗涤硫酸工业尾气中的 SO_2 ，以达到净化尾气目的。尾气中的 SO_2 与氨水吸收剂逆向接触， SO_2 被氨水吸收，生成亚硫酸氨与硫酸氢氨，亚硫酸氨被充入的用浓硫酸分解成硫酸氨。主要有吸收、吸收液再生、分解和中和四步构成，其工艺流程如图 12 所示。

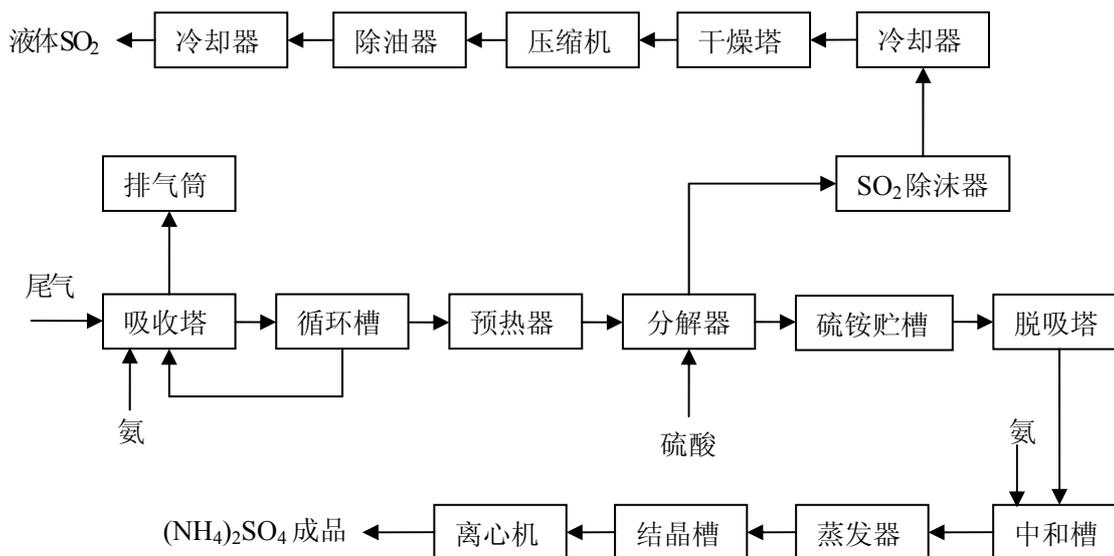


图12 氨-酸法处理硫酸尾气的工艺流程

4.4.2 硫酸雾处理技术

硫酸雾是液体气溶胶，可以用微粒态污染物的净化方法处理。由于雾滴直径和密度较小，因此要用高效分离方法，如过滤才能有效的捕集。又由于硫酸雾具有较好的物理、化学活性，故可用气态污染物的净化方法处理，如吸收并且净化效果很好。

通常，采用除雾器和(或)碱液洗涤处理可使硫酸工业尾气中的硫酸雾含量降至 $45\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。一般采用除雾器净化，常用的设备有丝网除雾器和纤维除雾器。目前行之有效的方法是在二吸塔顶安装纤维除雾器。

5 行业排放有毒有害污染物环境影响分析

5.1 大气污染物的影响

硫酸工业企业排放的主要大气污染物是二氧化硫、硫酸雾和颗粒物。

5.1.1 二氧化硫

二氧化硫又称亚硫酸酐，在通常状况下是有强烈刺激性气味的无色有毒气体。二氧化硫超标可产生毒性，其毒性主要表现为经接触所引起的急慢性危害。急性中毒可引起眼、鼻、黏膜刺激症状，大量吸入可引起肺水肿、窒息、昏迷甚至死亡。人对空气中浓度为 $0.03\text{mg}/\text{L}$ 的二氧化硫只能耐受 1 分钟。长期小剂量接触空气中的二氧化硫，会导致嗅觉迟钝、支气管炎、肺通气功能和免疫功能下降。严重者可引起肺部弥漫性间质纤维化和中毒性肺硬变。此外，可影响钙吸收，促进机体钙丢失。1952 年 12 月 4 日，伦敦城发生了一次世界上最为严重的“烟雾”事件，祸首是燃煤排放的粉尘和二氧化硫。我国规定车间最高允许浓度为 $15\text{mg}/\text{m}^3$ 。

5.1.2 硫酸雾

硫酸雾一般指空气中直径 $3\mu\text{m}$ 以下的硫酸微粒所形成的雾，硫酸厂标准一吸塔和二吸塔酸雾平均粒度为 $1.5\mu\text{m}$ ，氨洗涤器酸雾平均粒度为 $0.3\mu\text{m}$ 。废气中的二氧化硫(SO_2)在大气中容易氧化生成三氧化硫(SO_3)，而三氧化硫跟水反应生成硫酸并放出大量的热，有很强的吸湿性，与空气中的水汽结合，即生成硫酸雾。当空气中的相对湿度为 50%时，约有 20%的二氧化硫生成硫酸雾；当相对湿度为 90%时，则有 60%生成硫酸雾。空气湿度愈大，形成的硫酸雾愈多。

硫酸雾是大气中的二次污染物之一，它的毒性比 SO_2 约高 10 倍，对生态环境、人体健康及金属、建筑材料能都有较大的危害。人对硫酸雾的嗅觉阈为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，当吸入 $6\sim 8\text{mg}/\text{m}^3$ 五分钟即可引起严重呛咳，吸入高浓度硫酸雾可发生上呼吸道刺激症状。

5.1.3 颗粒物

颗粒物又称尘，是大气中的固体或液体颗粒状物质。颗粒物可分为一次颗粒物和二次颗粒物。一次颗粒物是由天然污染源和人为污染源释放到大气中直接造成污染的颗粒物；二次颗粒物是由大气中某些污染气体组分之间，或这些组分与大气中的正常组分之间通过光化学氧化反应、催化氧化反应或其他化学反应转化生成的颗粒物。

颗粒物的组成十分复杂，而且变动很大，大致可分为三类：有机成分、水溶性成分和水不溶性成分，后两类主要是无机成分。可溶于水的成分主要有硫酸盐、硝酸盐、氯化物等，其中硫酸盐含量可高达 10%左右。颗粒物中不溶于水的成分主要来源于地壳，它能反映土壤中成土母质的特征，主要由硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾等元素的氧化物组成，其中二氧化硅的含量约占 10~40%，此外还有多种微量和痕量的金属元素，有些对人体有害，如汞、铅、镉等。

颗粒物的危害是多方面的，它在空气中在伴有 SO_2 和水蒸气的条件下会腐蚀金属，玷污建筑物雕塑，电子设备等。厚厚的粉尘落在植物叶子上会堵塞叶片的气孔，抑制叶片的呼吸，妨碍植物进行光合作用，抑制植物生长。粒径在 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ 的颗粒物，与可见光的波长相近，对可见光有很强的散射作用，致使大气能见度降低。大气中大量的颗粒物，干扰太阳和地面的辐射，从而对地区性甚至全球性的气候发生影响。颗粒物对人体健康的影响，主要与颗粒物大小及其化学成分有关。粒径在 $0.01\sim 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物主要沉积在支气管和肺部，特别是 $0.1\mu\text{m}$ 左右的颗粒物沉积在肺部，甚至可以穿过肺泡进入血液中。可吸入颗粒物携带着重金属、酸性氧化物、多环芳烃等有毒有害的污染物，对人体呼吸健康有显著影响，它能引起气管、支气管疾病和哮喘、心血管疾病等，它不仅能使肺部功能降低，吸附在细粒子上的多环芳烃还是肺癌重要的致癌因子之一。

5.2 水污染物的影响

硫酸工业企业排放的废水中污染物主要为氟、砷、铅、铜和锌。

5.2.1 氟 (F)

氟虽是人与动植物必需的微量元素，但同时又是毒性元素之一。过量的氟可通过消化道、呼吸道和皮肤进入体内，抑制人体内的酶化过程，破坏人体正常的钙、磷代谢，使钙从正常组织中沉积并造成血钙减少。氟的矿化作用还可将骨骼中的羟基磷酸钙转变为氟磷酸钙，而破坏骨骼中正常的氟磷比。过量的氟还可能引起骨膜增生及生成骨刺等病变，使骨节硬化、骨质疏松、骨骼变形，危及骨骼正常的生理机能。植物通过叶片呼吸吸收大气中的气态氟，通过根系吸收水中或土壤中的氟，并在体内蓄积。低浓度氟对细胞质膜、叶绿体产生伤害，阻碍光合物的跨膜主动输送；高浓度氟破坏了两膜的结构，使跨膜迁移增大，从而影响光合作用，对植物生长造成严重损伤。

5.2.2 砷 (As)

元素形态的砷，因其不溶于水，因此几乎没有毒性。有毒性的主要是砷的化合物，如三氧化二砷 (As_2O_3) 即砒霜。砷进入人体内被吸收后，破坏了细胞的氧化还原能力，影响细胞正常代谢，引起组织损害和机体障碍，可直接引起中毒死亡。常人服入三氧化二砷 $0.01\sim 0.05\text{g}$ ，即可中毒，出现中毒症状；服入 $0.06\sim 0.2\text{g}$ ，即可致死；在含砷化氢为 $1\text{mg}/\text{L}$ 的空气中，呼吸 $5\sim 10$ 分钟，可发生致命性中毒。我国规定居民区大气砷的日平均浓度为 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，饮用水中砷最高容许浓度为 $0.04\text{mg}/\text{L}$ ，地表水包括渔业用水为 $0.04\text{mg}/\text{L}$ 。

5.2.3 铅 (Pb)

由于铅在环境中的长期持久性,又对许多生命组织有较强的潜在性毒性,所以铅一直被列为强污染物范围。急性铅中毒症状为胃疼,头痛,神经性烦躁,在最严重的情况下,可能人事不醒,直至死亡。在很低的浓度下,铅的慢性长期健康效应表现为影响大脑和神经系统。尤其是儿童,因为其铅的吸收率比成人高5倍,所以是铅中毒的高危人群。一般饮用水中铅含量的安全界限是100 μg/L,而最高可接受水平是50 μg/L。后来又进一步规定自来水中可接受的铅最大浓度为50 μg/L (0.05 mg/L)。

5.2.4 铜 (Cu)

铜为体内多种重要酶系的成分,能够促进铁的吸收和利用,能够维持中枢神经系统的功能。缺铜时人体内各种血管与骨骼的脆性增加、脑组织萎缩,还可以引起白癜风及少白头等黑色素丢失症。过多的铜进入体内可出现恶心、呕吐、上腹疼痛、急性溶血和肾小管变形等中毒现象。可溶性铜盐都有毒,主要因为铜离子能使蛋白质变性,失去生理活性。

5.2.5 锌 (Zn)

锌污染是指锌及化合物所引起的环境污染。工业废水中锌常以锌的羟基络合物存在。锌对鱼类和水生动物的毒性比对人及温血动物大很多倍。锌在土壤中富集,会使植物体中也富集而导致食用这种植物的人和动物受害。用含锌污水灌溉农田对农作物特别是小麦影响较大,会造成小麦出苗不齐,分蘖少,植株矮小、叶片萎黄。过量的锌还会使土壤失去活性,细菌数目减少,土壤中的微生物作用减弱。我国规定生活饮水的锌含量不得超过1.0 mg/L,工业废水中锌及其化合物的最高排放浓度为5.0 mg/L,车间空气中氧化锌的最高容许浓度为5.0 mg/L。

6 标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

本标准适用于硫酸工业企业的水污染物和大气污染物的排放管理。硫酸工业包括硫磺制酸和硫铁矿制酸(含磷石膏制酸和硫化氢制酸)。

本标准不适用于冶炼尾气制酸工业的污染物排放控制。

冶炼尾气制酸工业的污染物排放适用于《铜、镍、钴工业污染物排放标准》、《铅、锌工业污染物排放标准》及《锡、锑、汞工业污染物排放标准》。

本标准与《磷肥工业水污染物排放标准》GB 15580-2009标准衔接。

6.2 标准结构框架

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

本标准对现有企业和新建企业分别提出控制要求。对于新建企业,制定较严格的标准,自2009年7月1日起执行该标准;对于现有企业,根据目前污染物控制水平,设立一个相对合理标准,自2010年1月1日起至2010年12月31日执行表1标准,同时给予现有企业一定的改造期限,自2011年1月1日起执行新建企业的标准要求。另外,根据环境保护工作的要求,在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱,或环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,应严格控制企业的污染物排放行为,在上述地区的企业执行本标准规定的水、大气污染物特别排放限值。执行污染物特别排放限值的区域范围、时间,由国家环境保护行政主管部门或省级人民政府确定。

6.3 术语和定义

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

其中,硫酸工业和硫酸工业尾气的定义为编制组给出,其余8个术语由其它排放标准类推。

6.4 污染物项目的选择

污染物控制项目的选取应该重点考虑控制对人体健康和生态环境有重要影响的有毒物

质和国家实行总量控制的污染物，以及本行业特征污染物质；此外，控制项目的选取还应满足新形势下环境保护的需要，预防和应对水环境污染事件，增加相应污染物的控制项目。本标准污染物项目的选择从普遍性、代表性和污染危害的严重性三个方面，对我国硫酸工业生产废水和废气的排放情况进行分析，选择污染物控制项目。

6.4.1 水污染物控制项目的选取

硫酸工业废水包括生产工艺废水、地面冲洗水、生活污水、冷却废水、厂区锅炉排污等废水。其中炉气净化工艺产生的酸性废水为主要污染源。

硫磺制酸一般没有净化工序洗水。硫铁矿制酸的净化工序废水中除了含有硫酸、亚硫酸、矿尘（ Fe_2O_3 ）外，还含有砷、氟和重金属离子，如Pb、Zn、Cu有害杂质；磷石膏制酸废水中氟和悬浮物含量较高；硫化氢制酸废水含有硫化物。

此外，机油的泄漏会使废水含有石油类，洗涤剂的使用会导致总磷排放，生活污水中含有有机物、悬浮物、氨氮、总氮等。

因此，选取pH、悬浮物、COD、石油类、氨氮、总氮及总磷作为硫磺制酸水污染物控制项目；选取pH、悬浮物、COD、石油类、氨氮、总氮、总磷、硫化物、氟化物、总铜、总锌、总砷及总铅作为硫铁矿制酸控制项目，且总砷和总铅在车间或生产装置排放口控制。

6.4.2 大气污染物控制项目的选取

硫酸生产过程产生的废气包括通过排气筒有组织排放的废气和无组织排放废气。

(1) 有组织排放废气

有组织排放废气包括：（1）硫酸工业尾气，由吸收塔顶部排放，其主要污染物为 SO_2 和硫酸雾。（2）对于硫铁矿制酸，在硫矿石和磷石膏破碎工段产生的含尘废气，经收集除尘后排放，主要污染物为颗粒物。

(2) 无组织排放废气

硫铁矿破碎和干燥工序、工艺设备和储罐的不严密性导致的跑、冒、滴、漏，取样及设备检修等过程产生的废气排放，主要污染物为 SO_2 、硫酸雾和颗粒物。

美国硫酸工业主要采用硫磺制酸，仅控制吸收塔尾气中的 SO_2 和硫酸雾两个指标。

本标准选择 SO_2 和硫酸雾作为硫酸工业尾气排放控制项目，颗粒物作为硫铁矿制酸原料破碎和干燥工段排放控制项目； SO_2 、硫酸雾和颗粒物作为无组织排放控制项目。

6.4.3 控制指标

目前，污染物排放标准的标准值形式主要有浓度、排放速率、排污系数和总量控制等四种形式。在我国已颁布和将颁布的污染物排放标准中，无一例外地均将污染物排放浓度作为标准值的形式。这种形式由于数据容易获得，并能直接用于控制和管理，因而已被我国广大的环保工作者和管理者所接受并应用。控制排放浓度可促进生产工艺更新和污染治理设施的改进，进而减少污染物的排放总量。为此，本标准的标准值形式如下：

对水污染物排放：采用数据容易获得、便于控制和管理浓度（ mg/L ）标准值形式。另外，为控制废水排放量，设立单位产品基准排水量（ m^3/t 产品）指标。

对大气污染物排放：有组织排放和无组织排放均采用浓度（ mg/m^3 ）标准值形式，并规定有组织排放排气筒高度限值。另外，为控制废气排放量，设立单位产品基准排气量（ m^3/t 产品）指标。

6.5 水污染物排放限值的确定及制定依据

6.5.1 水污染物浓度限值

水污染物浓度排放限值的确定原则：现有企业的污染物排放浓度限值不得高于现行《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）中第二类污染物最高允许排放浓度一级标准值（新源）或第一类污染物最高允许排放浓度；新建企业的水污染物排放限值一般不高于发达国家的水污染物排放限值；特别排放限值的确定参考城镇污水处理厂污染物排放标准（GB 18918-2002）基本控制项目一级 A 标准限值或一类污染物最高允许排放浓度。本标准水污染物排放限值的制定，要兼顾与《磷肥工业水污染物排放标准》（GB 15580-2009）的衔接性。

(1) pH 值

现行标准《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）中pH为6~9。硫酸企业生产过程中排

放的废水为酸性，按照GB 8978-1996要求，通常需处理后才能排放。因此，本标准中pH标准值仍沿用现有标准值，确定为6~9。

(2) COD

GB 8978-1996的一级标准值COD为100mg/L。25个主要硫酸工业企业污水总排口调查结果：COD为12~105mg/L，均值 58.9mg/L；低于等于60mg/L的占56%，低于50mg/L的占40%。COD不是硫酸企业特征污染物，其排放限值的确定要考虑与《磷肥工业水污染物排放标准》衔接。本标准规定现有企业和新建企业COD排放浓度限值为60mg/L，特别排放限值取GB 18918-2002一级A标准限值50mg/L。

硫酸工业废水的COD主要来源于机油和生活污水，加强管理可以达到COD<60mg/L的排放水平。如果进一步加强管理，并进行污水末端生化处理，可以达到COD<50mg/L的特别排放限值。

(3) 悬浮物

GB 8978-1996的一级标准值悬浮物分别为70mg/L。硫酸企业污水总排口调查结果显示SS：6~284mg/L，均值为69.2mg/L；低于等于70mg/L的占77%，低于50mg/L的占50%。悬浮物不是硫酸企业特征污染物，其排放限值的确定要考虑与《磷肥工业水污染物排放标准》衔接。本标准规定现有企业悬浮物排放浓度限值为50mg/L；新建企业为20mg/L，特别排放限值取GB 18918-2002一级A标准限值10mg/L。

硫酸工业废水的SS主要来源于生活污水和地面冲洗水。加强生产过程中的环境管理，可以达到SS<50mg/L的排放水平；加强管理并清污分流，可以达到SS<20mg/L的排放水平。如果进一步加强管理，并进行污水末端生化处理，可以达到SS<10mg/L的特别排放限值。

(4) 石油类

GB 8978-1996规定1998年1月1日后建设的单位，石油类一级标准值为5mg/L。主要硫酸工业企业污水总排口调查结果显示石油类为0.4~10mg/L，其平均值为3.1mg/L；小于5mg/L的占75%，小于3mg/L的占63%。石油类主要来源于机油，含量少，与企业管理水平有关，标准应从严制订。本标准规定现有企业和新建企业排放限值分别为5mg/L和3mg/L，特别排放限值取GB 18918-2002一级A标准限值1mg/L。

(5) 氨氮

GB 8978-1996 规定氨氮一级标准值为 15mg/L，在新加坡、台湾和德国废水排放标准中，氨氮的最高允许排放浓度均为 10mg/L。本标准对非特征污染物定位严格，规定现有企业和新建企业氨氮排放限值为 10mg/L，特别排放限值取 GB 18918-2002 一级 A 标准限值 5mg/L。

(6) 总氮

我国《污水综合排放标准》没有总氮指标，《北京市水污染物排放标准》(DB 11307-2005)一级限值规定总氮指标为 20mg/L。考虑到与《磷肥工业水污染物排放标准》衔接，本标准对非特征污染物定位严格，规定现有企业和新建企业总氮排放限值为 15mg/L，特别排放限值取 10mg/L。

(7) 总磷

GB 8978-1996的一级标准总磷限值为0.5mg/L。硫酸生产废水总磷含量较低，但通常硫酸企业和磷肥企业处于同一综合性厂区，其废水由同一排放口排放。考虑到与《磷肥工业水污染物排放标准》衔接，本标准规定现有企业和新建企业总磷排放浓度限值分别为20mg/L和10mg/L；对于特殊地区的特别排放限值，考虑到磷为水体富营养化的重要指标，为了保护水体，应严格控制，将总磷的特别排放限值定为0.5mg/L。

(8) 硫化物

GB 8978-1996 的一级标准硫化物限值为 1.0mg/L。德国和台湾工业污水排放标准硫化物限值均为 1.0mg/L，GB 18918-2002 一级 A 标准限值为 1.0mg/L；新加坡工业废水排放限值为 0.5mg/L。本标准规定现有企业和新建企业硫化物排放限值为 1.0mg/L，特别排放限值 0.5mg/L。

(9) 氟化物

GB 8978-1996 的一级标准氟化物限值为 10mg/L，日本污水排放标准氟化物限值为 10mg/L。《磷肥工业水污染物排放标准》规定现有企业、新建企业和特别排放限值分别为 15~20mg/L、10mg/L 和 10mg/L。主要硫酸工业企业污水总排口调查结果显示总氟：0.02~24.4mg/L，均值为 9.6mg/L；79%低 15mg/L；63%低 10mg/L。本标准规定现有企业氟

化物排放限值为 15mg/L，新建企业和特别排放限值为 10mg/L。

(10) 总铜

GB 8978-1996 规定总铜一级标准值为 0.5mg/L，德国工业污水排放标准限值为 0.5mg/L。GB 18918-2002 标准限值为 0.5mg/L。主要硫酸工业企业污水总排口调查结果显示总铜为 0.004~7.5 mg/L，均值为 1.0mg/L；0.5mg/L 以下的占 75%。本标准规定现有企业总铜排放限值为 0.5mg/L，新建企业为 0.3mg/L，特别排放限值为 0.2mg/L。

(11) 总锌

GB 8978-1996 规定总锌一级标准值为 2.0mg/L，日本和新加坡污水排放标准限值均为 2mg/L，德国工业污水排放标准限值为 1.0mg/L，GB 18918-2002 标准限值为 1.0mg/L。主要硫酸工业企业污水总排口调查结果显示总锌为 0.014~2.0mg/L，均值为 0.64mg/L；1.5mg/L 以下的占 75%，0.5mg/L 以下的占 50%。本标准规定现有企业总锌排放限值为 1.5mg/L，新建企业为 1.0mg/L，特别排放限值为 0.5 mg/L。

(12) 总砷

GB 8978-1996 规定总砷最高允许浓度为 0.5mg/L，台湾地区污水排放标准限值为 0.5mg/L。GB 18918-2002 限值为 0.1mg/L。主要硫酸工业企业污水车间排口调查结果显示总砷：0.0005~4.83mg/L，均值为 0.789mg/L；0.5mg/L 以下的占 75%，0.1mg/L 以下的占 33%。本标准规定现有企业和新建企业总砷排放限值为 0.5mg/L，特别排放限值为 0.1 mg/L。

(13) 总铅

GB 8978-1996 规定总铅最高允许浓度为 1.0mg/L，台湾地区污水排放标准限值为 1.0mg/L，新加坡和德国工业污水排放标准限值均为 0.5mg/L。GB 18918-2002 限值为 0.1mg/L。主要硫酸工业企业污水车间排口调查结果显示总铅为 0.02~1.1mg/L，1.0mg/L 以下的占 83%。本标准规定现有企业和新建企业总铅排放限值分别为 1.0mg/L 和 0.5mg/L，特别排放限值为 0.1 mg/L。

6.5.2 与《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 对比分析

目前，我国硫酸工业企业废水排放执行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)。与其相比（见表7），本标准现有企业常规污染指标COD_{Cr}、悬浮物、石油类和氨氮的排放标准值均明显严于GB 8978-1996 新源的一级排放要求；本标准现有企业特征污染物排放限值与GB 8978-1996新源的一级排放要求或第一类污染物最高允许排放浓度相当。而本标准的新建企业排放限值严于现有企业排放限值，因此本标准比GB 8978-1996更为严格。

表7 本标准排放限值与 GB 8978-1996 相应排放限值的比较 单位：mg/L (pH 值除外)

| 序号 | 控制指标 | 本标准 | | 《污水综合排放标准》 GB 8978-1996 | |
|----|----------------------------|------|------|----------------------------|----------------------------|
| | | 现有企业 | 新建企业 | | |
| 1 | pH 值 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 第二类 污染物 一级标准 (新源) |
| 2 | 化学需氧量 (COD _{Cr}) | 60 | 60 | 100 | |
| 3 | 悬浮物 | 50 | 20 | 70 | |
| 4 | 石油类 | 5 | 3 | 5 | |
| 5 | 氨氮 | 10 | 10 | 15 | |
| 6 | 总氮 | 15 | 15 | - | |
| 7 | 总磷 | 20 | 10 | 0.5 | |
| 8 | 硫化物 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| 9 | 氟化物 | 15 | 10 | 10 | |
| 10 | 总铜 | 0.5 | 0.3 | 0.5 | |
| 11 | 总锌 | 1.5 | 1.0 | 2.0 | 第一类 污染物 |
| 12 | 总砷 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | |
| 13 | 总铅 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | |

6.5.3 与《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2009)衔接

许多磷肥工业企业含有硫酸生产装置,并且其废水通过同一排放口排入环境。因此,本标准应与《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2009)衔接,见表7和表8。

表8 磷肥工业水污染物排放标准(GB 15580-2009) 单位:mg/L (pH值除外)

| 序号 | 控制指标 | 现有企业 | | | | | 新建企业 | | | | |
|--------------------------------|---------------------------|------|------|-----|-----|--------|------|------|-----|-----|--------|
| | | 普钙 | 钙镁磷肥 | 磷酸铵 | 重钙 | 复混肥及其他 | 普钙 | 钙镁磷肥 | 磷酸铵 | 重钙 | 复混肥及其他 |
| 1 | pH值 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 |
| 2 | 化学需氧量(COD _{Cr}) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 3 | 悬浮物 | 80 | 80 | 50 | 50 | 50 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 4 | 氟化物 | 20 | 20 | 15 | 15 | 15 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 5 | 总磷 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 6 | 总氮 | 15 | 15 | 20 | 15 | 20 | 15 | 15 | 20 | 15 | 20 |
| 7 | 氨氮 | 10 | 10 | 15 | 10 | 15 | 10 | 10 | 15 | 10 | 15 |
| 单位产品基准排水量(m ³ /t产品) | | 0.3 | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

注:《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2009)为征求意见稿,待其发布后,按发布稿修改。

6.5.4 单位产品基准排水量的确定

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

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)仅规定了硫酸工业(水洗法)最高允许排水量为15m³/t(硫酸)。目前,酸洗工艺为清洁生产工艺,排水量远低于水洗工艺。通过调查和对硫酸工业废水排放情况分析,并参考《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册》(简称产排污系数手册),确定单位产品基准排水量。

在产排污系数手册中,硫磺制酸(二转二吸)废水排污系数为0.22t/t产品;硫铁矿制酸酸洗工艺废水排污系数为0.46~0.98t/t产品,水洗工艺为9.9~10.7t/t产品,水洗半循环工艺为4.05t/t产品;磷石膏制酸(二转二吸)废水排污系数为2.65t/t产品,部分循环利用,排污系数为1.27t/t产品。

调查10个硫磺制酸企业表明,单位产品基准排水量0.08~0.8t/t产品;3个大于0.3t/t产品,占30%;2个在0.2~0.3t/t产品,占20%;5个小于0.2t/t产品,占50%。

15个硫铁矿制酸酸洗工艺企业,单位产品基准排水量0~6.5t/t产品;3个大于1.5t/t产品,占20%;4个1.0~1.5t/t产品,占27%;8个小于1.0t/t产品,占53%。

硫化氢制酸单位产品排水量为0.4t/t产品。

根据产排污系数手册和实际调查结果,确定本标准单位产品基准排水量限值:现有企业硫磺制酸为0.3t/t产品,硫铁矿制酸为1.5t/t产品;新建企业及执行特别排放限值企业硫磺制酸为0.2t/t产品,硫铁矿制酸为1.0t/t产品,见表9。

表9 现有企业和新建企业单位产品基准排水量 单位:m³/t产品

| 序号 | 适用范围 | 现有企业 | 新建企业和执行特别排放限值企业 |
|----|-------|------|-----------------|
| 1 | 硫磺制酸 | 0.3 | 0.2 |
| 2 | 硫铁矿制酸 | 1.5 | 1.0 |

注:硫铁矿制酸包括磷石膏制酸和硫化氢制酸。

6.5.5 基准排水量排放浓度的确定

水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量低于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按污染物单位产品基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物标准排放浓度（基准排水量排放浓度），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。

6.6 大气污染物排放限值的确定及制定依据

6.6.1 有组织排放大气污染物浓度限值

本标准新建企业限值的确定，要适当兼顾我国现有企业技术水平和承受能力，并参考发达国家实际控制水平，确保标准具有可操作性。

现有装置根据我国实际情况，以较先进技术为依据；新装置以国际先进的生产技术和污染控制技术为依据，设定严格的排放控制要求。

(1) 二氧化硫

二氧化硫浓度排放限值确定原则是综合考虑目前污染控制技术水平和我国硫酸工业的技术水平，使污染物排放限值逐渐与国际接轨，有效控制硫酸工业 SO₂ 排放。

硫酸工业现行的《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）规定：现有污染源二氧化硫排放限值为 1200mg/m³，新污染源（1998 年 1 月 1 日后建设）为 960mg/m³。

广东省“大气污染物排放限值（DB 44/27-2001）”规定硫酸工业现有污染源 SO₂ 浓度排放限值均为 960mg/m³，新污染源为 850mg/m³；锅炉大气污染物排放标准（GB 13271-2001）燃煤锅炉 II 时段 SO₂ 排放浓度限值为 900mg/m³。北京地方标准《炼油与石油化学工业大气污染物排放标准》（DB11/447-2007）中硫磺回收装置 SO₂ 排放浓度限值为 800mg/m³。

美国环境保护署 1974 年 6 月规定新建硫酸装置 SO₂ 排放限值为 2kg/t100%H₂SO₄ 产品，即 SO₂ 排放浓度为 860mg/m³。

有些发达国家硫酸企业已自觉采用污染防治最佳可行技术（BAT）来控制污染物排放。

欧盟最佳可行技术中，现有企业硫磺制酸二转二吸工艺可达到 99.8~99.92%，新建企业可达到 99.9~99.92%。

在 2007 年 8 月欧盟发布的《大型无机化合物—氨、酸和肥料》（Large Volume Inorganic Chemicals-Ammonia, Acids and Fertilisers）最佳可行技术参考文件中，介绍了欧洲硫酸企业污染控制实际情况，多数硫磺制酸企业都采用二转二吸工艺。在 12 个硫磺制酸企业中，只有一个企业采用一转一吸加氨法吸收工艺。SO₂ 排放浓度在 170~1083mg/m³ 范围内，500mg/m³ 以下的有 3 个，占 25%；500~600mg/m³ 的有 3 个，占 25%；600~800mg/m³ 的有 4 个，占 33%；800mg/m³ 以上的有 2 个，占 17%。可见，欧洲发达国家了硫磺制酸企业的 SO₂ 实际排放浓度基本控制在 800mg/m³ 以下，主要集中在 500~800mg/m³ 范围内。

根据《第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册》给出的不同规模的企业废气排放量和 SO₂ 排污系数，可以推算出 SO₂ 排放浓度。硫磺制酸和硫铁矿制酸企业 SO₂ 排放浓度排放情况见表 10 和表 11。

表 10 硫磺制酸企业 SO₂ 排放浓度排放情况

| 规模等级 (万吨/年) | 尾气排放量 (m ³ /t产品) | SO ₂ 排污系数 (kg/t产品) | SO ₂ 排放浓度 (mg/m ³) | 工艺名称 |
|----------------|--------------------------------|----------------------------------|--|------|
| > 40 | 1920 | 1.47 | 765 | 二转二吸 |
| 20~40 | 2012 | 1.64 | 815 | |
| <20 | 2248 | 1.81 | 805 | |

由表 10 和表 11 可见，采用二转二吸硫磺制酸工艺的 SO₂ 排放浓度在 765~815mg/m³ 左右；硫铁矿制酸 SO₂ 排放浓度在 573~1071mg/m³ 范围内，采用吸收法治理技术可使 SO₂ 排放浓度控制在 800mg/m³ 以下。

对主要硫酸工业企业尾气排放现状调查结果显示：

硫磺制酸 SO₂ 排放浓度在 860mg/m³ 以下的占 76%，960mg/m³ 以下的占 86%。

硫铁矿制酸 SO₂ 排放浓度在 860mg/m³ 以下的占 56%，960mg/m³ 以下的占 78%。

硫化氢制酸（二转二吸）SO₂ 排放浓度为 530mg/m³。

表11 硫铁矿制酸企业 SO₂ 排放浓度排放情况

| 规模等级 (万吨/年) | 尾气排放量 (m ³ /t产品) | SO ₂ 排污系数 (kg/t产品) | SO ₂ 排放浓度 (mg/m ³) | 工艺名称 |
|----------------|--------------------------------|----------------------------------|--|-------|
| > 20 | 2287 | 1.31 (吸收) | 573 | 酸洗 |
| | | 1.99 (直排) | 870 | |
| 10~20 | 2311 | 1.51 (吸收) | 653 | |
| | | 2.26 (直排) | 978 | |
| <10 | 2418 | 1.71 (吸收) | 707 | |
| | | 2.59 (直排) | 1071 | |
| > 10 | 2250 | 1.59 (吸收) | 707 | 水洗 |
| | | 2.04 (直排) | 907 | |
| <10 | 2380 | 1.62 (吸收) | 681 | |
| | | 2.30 (直排) | 966 | |
| 所有规模 | 2436 | 1.89 (吸收) | 776 | 水洗半循环 |
| | | 2.09 (直排) | 858 | |

目前,我国硫磺制酸通常采用二转二吸工艺,理论上最高转化率为 99.83%,尾气中 SO₂ 排放浓度为 550mg/m³。但实际上转化率只能达到 99.73%,SO₂ 排放浓度为 800~860mg/m³。

综合国际硫酸工业污染控制水平和我国硫酸工业企业实际情况,本标准规定:

现有企业 SO₂ 排放浓度限值为 960mg/m³;新建企业为 860mg/m³;特别排放限值 350mg/m³。

该限值制定立足于二转二吸工艺和尾气脱硫技术。硫酸工业企业采用二转二吸工艺或在一转一吸工艺上接尾气氨法吸收,可使硫酸工业尾气 SO₂ 排放浓度达到现有企业排放限值;若在上述技术基础上,通过加强管理,优化工艺条件,可使硫酸工业尾气 SO₂ 排放浓度达到新建企业排放限值;在二转二吸工艺基础上加尾气氨法吸收可以达到特别排放限值。

(2) 硫酸雾

主要硫酸工业企业工艺尾气调查结果显示:18 个硫磺制酸企业中,工艺尾气硫酸雾排放浓度为 13~119mg/m³,89%在 45mg/m³ 以下;20 个硫铁矿制酸企业中,工艺尾气硫酸雾排放浓度 9~130 mg/m³,70%在 45mg/m³ 以下。

硫酸工艺尾气中 SO₃ 的总吸收率可达到 99.98%,尾气 SO₃ 浓度在 50mg/m³ 以上,硫酸雾在 60mg/m³ 以上。通常,采用除雾器和或碱液洗涤处理可使尾气中的硫酸雾含量降至 45mg/m³ 以下。

美国 1975 年修订 CFR40 第一章第 C 分章的第 60 部分规定新建硫酸装置硫酸雾为 0.075kg/t100%H₂SO₄ 产品,即 33mg/m³。欧盟硫酸工业最佳可行技术规定硫酸雾 10~35mg/m³。

据此,确定本标准硫酸雾的排放限值如下:现有企业为 45mg/m³;新建企业为 40mg/m³;特别排放限值为 35mg/m³。

(3) 颗粒物

硫铁矿制酸在原料的破碎和干燥过程中产生含尘废气,通常设置文丘里、旋流塔板、旋风除尘器等除尘设施脱除颗粒物,其脱除效率多在 90%以上,因此含尘废气颗粒物含量很低。

日本 1998 年 4 月 1 日修订的《大气污染防治法》规定:颗粒物一般排放限值为 40~700mg/m³;特别排放限值为 30~200mg/m³。

美国 CER40 第一章第 C 分章的第 60 部分规定:物料干燥现有源为 45mg/m³,新源为 23mg/m³。

欧盟理事会指令 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

废气中的粉尘降至低于 1~100mg/m³。

本标准规定：现有企业和新建企业排放限值为 50mg/m³；特别排放限值为 40mg/m³。

本标准现有企业和新建企业排放限值低于日本高于美国，在欧盟指令范围内；特别排放限值达到国际先进控制水平，与美国和欧盟接轨。

6.6.2 拟定大气污染物排放限值与 GB 16297-1996 标准比较

与《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)相比(见表 12)，本标准现有企业 SO₂和硫酸雾排放限值与 GB16297-1996 新源标准限值相当，新建企业较 GB16297-1996 新源标准值严格。现有企业与新建企业颗粒物排放限值较 GB16297-1996 标准值明显严格。

表12 本标准与 GB 16297-1996 标准大气污染物排放限值对比 单位：mg/m³

| 序号 | 污染物项目 | 本标准 | | GB16297-1996 | |
|----|-------|------|------|--------------------------|------------------------|
| | | 现有企业 | 新建企业 | 现有企业 (1997年12月31日前建设) | 新建企业 (1998年1月1日后建设) |
| 1 | 二氧化硫 | 960 | 860 | 1200 | 960 |
| 2 | 硫酸雾 | 45 | 40 | 70 | 45 |
| 3 | 颗粒物 | 50 | 50 | 150 | 120 |

6.6.3 单位产品基准排气量的确定

尾气排放量由生产工艺决定，不能任意改变。为控制硫酸工业企业通过加大排气量而稀释排放的行为，本标准针对硫酸工业尾气设置了单位产品基准排气量限值。

单位产品基准排气量通过产排污系数手册和硫酸工业企业实际调查结果确定。

在产排污系数手册中，硫磺制酸废气产排污系数为1920~2248m³/t产品(见表10)，硫铁矿制酸为2250~2436m³/t产品(见表11)，磷石膏制酸为4323m³/t产品。

硫酸企业调查结果表明：硫磺制酸企业单位产品基准排气量为1531~2765m³，均值为1946m³，2300m³以下的占89%。

25个硫铁矿制酸企业的单位产品基准排气量为983~4295m³，3000m³以下的占88%。

在25个硫铁矿制酸企业中，有5个大于20万吨/年的企业，单位产品基准排气量为2075~3025m³，均值2460m³；9个10~20万吨/年的企业，单位产品基准排气量为983~2523m³，均值2196m³；11个10万吨/年以下的企业，单位产品基准排气量为1200~4295m³，均值为2404m³。

中国石油化工有限公司荆门分公司采用硫化氢制酸工艺，其单位产品基准排气量为3024m³。

综上所述，本标准规定现有企业和新建企业单位产品基准排气量限值为：硫磺制酸为2300m³；硫铁矿制酸为2800m³，磷石膏为4300m³，硫化氢制酸为3000m³，见表13。

基准排气量排放浓度的确定参考6.5.5。

表13 现有企业和新建企业单位产品基准排气量 单位：m³/t 产品

| 序号 | 适用范围 | 单位产品基准排气量限值 |
|----|------|-------------|
| 1 | 硫磺制酸 | 2300 |
| 2 | 硫铁矿 | 2800 |
| | 磷石膏 | 4300 |
| | 硫化氢 | 3000 |

6.6.4 排气筒高度控制要求

通过硫酸工业企业废气排放情况调查及其环境影响分析，确定硫酸工业企业排气筒高度控制要求。

在调查的 50 个硫酸工业尾气排气筒中, 仅有 5 个小于 40m, 其余 45 个均在 40m 以上。因此确定硫酸工业尾气排气筒高度不得低于 40m。考虑污染物排放对周围环境的影响, 同时要求排气筒高度应高出周围 200m 半径范围的建筑 3m 以上。

对于硫铁矿制酸, 原料破碎和干燥工序产生的含尘废气, 其排气筒高度按最低要求 15m 进行控制。

6.6.5 无组织排放浓度限值的确定

无组织排放控制以企业边界为监控点, 监控点的浓度不超过规定的限值。对硫酸工业企业来说, 就是控制其特征污染物SO₂、硫酸雾和颗粒物的无组织排放。

监控点 SO₂ 浓度参考我国《环境空气质量标准》(GB 3095-1996) 中规定的小时均值二级标准, 确定为 0.5mg/m³; 监控点硫酸雾浓度取 TJ 36-79 规定的居住区大气中有害物质硫酸的 1 次最高容许浓度限值 0.3mg/m³; GB 3095-1996 规定总悬浮颗粒日平均浓度为 0.3mg/m³, 本标准监控点颗粒物浓度取其 3 倍值, 为 0.9mg/m³。

6.6.6 本标准与 GB 16297-1996 无组织排放限值比较

本标准与 GB 16297-1996 无组织排放限值比较见表 14。

表14 本标准与 GB 16297-1996 标准无组织排放浓度限值的比较

| 序号 | 污染物项目 (mg/m ³) | 本标准 | | GB 16297-1996 | |
|-----|-------------------------------|------|------|----------------------|--------------|
| | | 现有企业 | 新建企业 | 现有污染源 | 新污染源 |
| 1 | 二氧化硫 | 0.5 | 0.5 | 0.5 (监控点与参照点浓度差值) | 0.4 |
| 2 | 硫酸雾 | 0.3 | 0.3 | 1.5 周界外浓度最高点 | 1.2 |
| 3 | 颗粒物 | 0.9 | 0.9 | 5.0 (监控点与参照点浓度差值) | 1.0 |
| 监控点 | | 企业边界 | 企业边界 | 周界外浓度 最高点 | 周界外浓度 最高点 |

6.7 监测要求

一般水污染物排放监控位置设在企业废水总排放口, 第一类污染物在源头(车间或生产设施废水排放口)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GB/T 16157执行, 采样时间和频次按HJ/T 397执行; 无组织排放监测按HJ/T55的规定执行。

本标准中污染物的分析均采用标准分析方法。

7 主要国家、地区及国际组织相关标准研究

7.1 主要国家、地区及国际组织相关标准

7.1.1 国外相关水污染物排放标准

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

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

世界银行于2007年12月发布的《大型无机化合物制造和煤焦油蒸馏的环境、健康与安全指南》中规定硫酸企业废水排放标准: 悬浮物为30mg/L, 总磷为5mg/L, 氟化物为20mg/L。

7.1.2 相关大气污染物控制水平分析

20 世纪 70~80 年代, 美国和欧盟等发达国家制订了一系列污染物排放标准, 采用排放标准控制企业污染物排放。欧盟对污染源的污染控制则以最佳可行技术 (BAT) 为依据, 实施全面、综合污染预防与控制。美国和欧盟国家是主要硫酸生产国家, 下面分别分析美国、欧盟等国家的硫酸工业控制标准。

(1) 美国标准及要求

美国环境保护署规定现有硫酸企业尾气中 SO_2 排放浓度限值为 6.5b/ton, 即 $1300\text{mg}/\text{m}^3$; 1974 年 6 月首次在 CFR40 第一章第 C 分章的第 60 部分规定新建硫酸装置 SO_2 排放限值为 $2\text{kg}/\text{t}100\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 产品, 硫酸雾为 $0.075\text{kg}/\text{t}100\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 产品 (1975 年 10 月修改), 相当于 SO_2 排放浓度 $860\text{mg}/\text{m}^3$, 硫酸雾排放浓度 $33\text{mg}/\text{m}^3$ 。该标准目前仍然有效, 美国 EPA 要求生产企业安装 SO_2 在线连续监测系统, 并定期校定和维护该系统。

(2) 欧洲标准及要求

欧盟在“1979年关于降低酸化、富营养化和地面臭氧的远程超越边界的空气污染的协议”中要求 SO_2 从1990年的1643.6万吨降到2010年的405.9万吨, 削减75%。因国土狭窄, SO_2 的污染严重, 故制定严厉的环保政策。

2000年欧洲硫酸协会 (ESA) 和欧洲化肥制造协会 (EFMA) 应对综合污染防治指令 (IPPC) 提出了硫酸生产最佳可行技术 (BAT), 即, 硫酸工业新建企业采用二转二吸工艺, 现有企业尽可能采用二转二吸工艺, 无法改造的企业可采用氨法吸收 SO_2 。二转二吸工艺污染物排放水平: SO_2 排放浓度达到 $1.0\sim 2.6\text{ kg}/\text{t}100\%\text{H}_2\text{SO}_4$, 硫酸雾达到 $0.065\sim 0.1\text{ kg}/\text{t}100\%\text{H}_2\text{SO}_4$; 一转一吸工艺污染物排放水平: SO_2 排放浓度达到 $2\text{kg}/\text{t}100\%\text{H}_2\text{SO}_4$, 硫酸雾达到 $0.01\sim 0.1\text{kg}/\text{t}100\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

在 2007 年 8 月欧盟发布的《大型无机化合物—氨、酸和肥料》(Large Volume Inorganic Chemicals-Ammonia, Acids and Fertilisers) 最佳可行技术参考文件中, 介绍了硫酸生产的基本情况及其在最佳可行技术 (BAT) 条件下的污染物排放水平: 现有企业硫磺制酸二转二吸工艺 SO_2 $30\sim 680\text{mg}/\text{m}^3$, 其它二转二吸工艺 $200\sim 680\text{mg}/\text{m}^3$; 新建企业硫磺制酸二转二吸工艺 SO_2 $30\sim 340\text{mg}/\text{m}^3$, 其它二转二吸 $200\sim 680\text{mg}/\text{m}^3$; 一转一吸工艺达到 SO_2 $100\sim 450\text{mg}/\text{m}^3$; 硫酸雾 $10\sim 35\text{ mg}/\text{m}^3$ 。欧盟要求连续监测 SO_2 , 以便确定 SO_2 转化率和排放浓度。

其BAT技术包括:

- ①二转二吸工艺;
- ②增加第五层催化床;
- ③在第四或第五层催化床采用Ce催化剂;
- ④一转一吸工艺转化为二转二吸工艺;
- ⑤尾气氨法吸收。

(3) 世界银行的相关标准

世界银行在 2007 年 12 月发布的《大型无机化合物制造和煤焦油蒸馏的环境、健康与安全指南》中, 规定硫酸工业排放浓度为 SO_2 为 $450\text{mg}/\text{m}^3$, 硫酸雾为 $60\text{ mg}/\text{m}^3$; 硫酸工业企业控制标准: 硫磺制酸二转二吸工艺 SO_2 为 $30\sim 350\text{mg}/\text{m}^3$, 一转一吸工艺 SO_2 为 $100\sim 450\text{mg}/\text{m}^3$ 。指南中的规定不具有强制性, 但具有一定的指导意义。

(4) 其他国家标准

在欧盟成员国克罗地亚共和国 2007 年 2 月通过的“关于固定源排入大气的污染物排放限值的法规”中, 硫酸工业的排放限值: SO_2 为 $1400\text{mg}/\text{m}^3$, 硫酸雾为 $80\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

西德硫酸工业规定 SO_2 排放限值现有企业为 $1500\text{mg}/\text{m}^3$, 新建企业为 $1250\text{mg}/\text{m}^3$; 硫酸雾为 $170\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在新加坡 2000 年发布 2001 年 1 月起实施的“空气污染物的环境保护与管理规范”中规定新建企业排放限值为 $500\text{mg}/\text{m}^3$, 并要求现有企业 3 年后达到新建企业排放限值。

7.2 本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比

7.2.1 本标准与主要国家、地区及国际组织水污染物控制水平比较

本标准与发达国家、地区及国际组织水污染物控制水平比较见表 15。

本标准常规污染指标 COD_{Cr} 、悬浮物、石油类、氨氮、总氮和总磷均比主要国家、地

区及国际组织水污染物控制水平严格。

硫酸工业特征污染物硫化物与德国和台湾处于同等水平；现有企业氟化物限值与台湾地区放流水标准一致，新建企业氟化物限值与日本标准相同；总锌处于日本与等国之间，新建企业与德国一致，比较严格；总铜严于发达国家和地区控制水平。

本标准在车间或生产装置排放口控制的污染物：总砷与台湾标准相同，比日本新加坡标准宽松；总铅现有企业限值与台湾标准相同，新建企业限值与新加坡和德国标准相同。

表15 本标准与发达国家、地区与国际组织水污染物排放标准比较 单位：mg/L (pH 值除外)

| 执行标准 | | 污染物项目 | | | | | | | |
|--|------|---------|-------------------|------------------|-----|-----|-----|--------|-----|
| | | pH 值 | COD _{Cr} | BOD ₅ | 悬浮物 | 石油类 | 氨氮 | 总氮 | 总磷 |
| 本标准 | 现有企业 | 6~9 | 60 | — | 50 | 5 | 10 | 15 | 0.5 |
| | 新建企业 | 6~9 | 60 | — | 20 | 3 | 10 | 15 | 0.5 |
| 日本污水一般排放标准 ^① | | 5.8~8.6 | 120 | 120 | 150 | — | — | 60 | 8 |
| 新加坡工业废水排放限值 ^② | | 5.5~9 | 100 | 50 | 100 | 5 | 10 | 60 | 6 |
| 台湾地区放流水标准 ^③ | | 6~9 | 100 | 30 | 30 | 10 | 10 | 15 | 2 |
| 欧盟城市污水排放标准 ^④ | | — | 80 | 20 | 30 | — | 5 | 80 | 8 |
| 德国工业污水排放标准 | | 6.5~8.5 | 110 | 25 | — | — | 10 | 30 | 2 |
| 世界银行硫酸工业指南 | | 6~9 | — | — | 30 | — | — | — | 5 |
| 执行标准 | | 污染物项目 | | | | | | 发布年限 | |
| | | 硫化物 | 氟化物 | 总锌 | 总铜 | 总砷 | 总铅 | | |
| 本标准 | 现有企业 | 1.0 | 15 | 1.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 2009 年 | |
| | 新建企业 | 1.0 | 10 | 1.0 | 0.3 | 0.5 | 0.5 | | |
| 日本污水一般排放标准 ^① | | — | 10 | 2.0 | 3.0 | 0.1 | 0.1 | — | |
| 新加坡工业废水排放限值 ^② | | 0.5 | 2.0 | 2.0 | 1.0 | 0.1 | 0.5 | 1998 年 | |
| 台湾地区放流水标准 ^③ | | 1.0 | 15 | 5.0 | 3.0 | 0.5 | 1.0 | 1996 年 | |
| 欧盟城市污水排放标准 ^④ | | — | — | — | — | — | — | 2002 年 | |
| 德国工业污水排放标准 | | 1.0 | — | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.5 | — | |
| 世界银行硫酸工业指南 | | — | 20 | — | — | — | — | 2007 年 | |
| 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 为化工行业限值，硝酸盐为 50mg/L，正磷酸盐 4mg/L； | | | | | | | | | |
| ④B 级标准。 | | | | | | | | | |

7.2.2 本标准与主要国家及国际组织大气污染物控制水平比较

本标准与主要国家及国际组织硫酸工业 SO₂ 和硫酸雾控制水平比较见表 16。

本标准现有企业 SO₂ 排放浓度限值为 960mg/m³，低于美国、西德、克罗地亚共和国、泰国、印度的排放限值，与控制严格的国家新加坡和欧盟硫酸工业最佳可行技术相比偏高，见图 13。

本标准现有企业硫酸雾排放浓度限值为 45mg/m³，低于西德、克罗地亚共和国、泰国、印度的排放限值，与欧盟硫酸工业最佳可行技术相比偏高，见图 14。

本标准现有企业排放限值，兼顾了我国硫酸行业实际情况，与其它国家对比处于中等水

平。本标准现有企业经 1 年半的过渡，将执行新建企业排放限值。

表16 本标准与国外硫酸工业尾气污染物排放标准比较

| 国家或国际组织 | | 排放浓度 mg/m ³ | | | | 发布时间 | |
|--------------|---------------|------------------------|---------|-----------------|---------|--------|--------|
| | | 现有装置 | | 新装置 | | | |
| | | SO ₂ | 硫酸雾 | SO ₂ | 硫酸雾 | | |
| 本标准 | | 960 | 45 | 860 | 40 | 2009 年 | |
| 主要国家 排放标准 | 美国 | 1430 | - | 860 | 33 | 1974 年 | |
| | 西德 | 1500 | 170 | 1250 | 170 | - | |
| | 新加坡 | 500 | - | 500 | - | 2005 年 | |
| | 克罗地亚共和国 | 1400 | 80 | 1400 | 80 | 2007 年 | |
| | 泰国 | 1300 | 100 | 1300 | 100 | 1993 年 | |
| | 印度 | 1250 | 70 | 950 | 50 | 2008 年 | |
| 世界银行 | 指南 | - | - | 450 | 60 | 2007 年 | |
| | 企业控制 标准 | 硫磺制酸 二转二吸 | - | - | 30~350 | - | 2007 年 |
| | | 一转一吸 | - | - | 100~450 | - | |
| 欧盟 | 硫酸工业 (BAT) | 硫磺制酸 二转二吸 | 30~680 | 10~35 | 30~340 | 10~35 | 2007 年 |
| | | 二转二吸 | 200~680 | 10~35 | 200~680 | 10~35 | |
| | | 一转一吸 | 100~450 | 10~35 | 100~450 | 10~35 | |

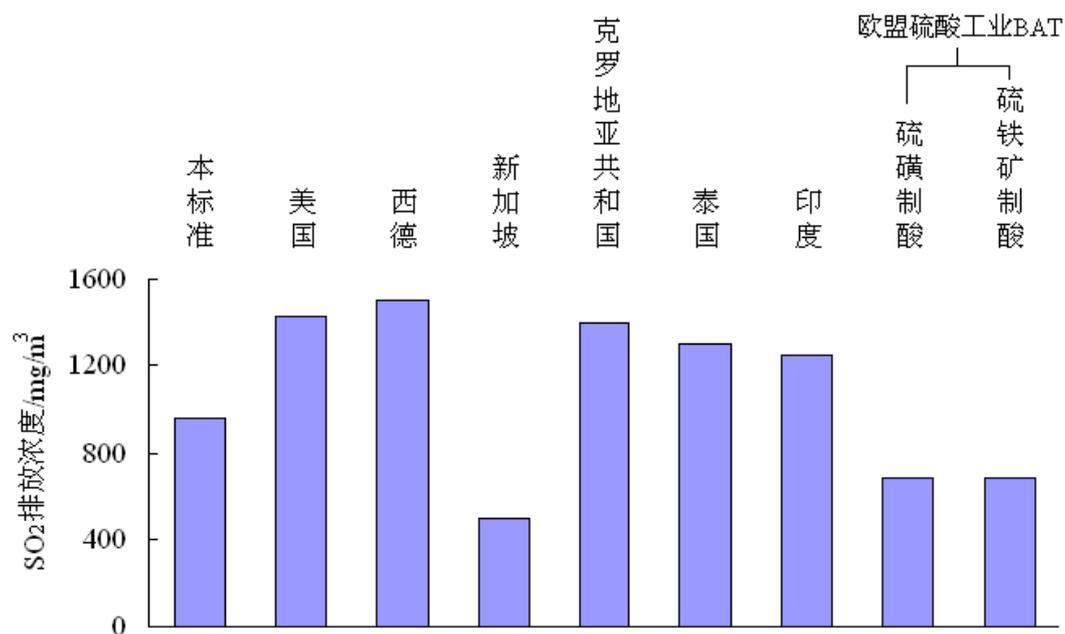


图13 本标准与国外硫酸工业尾气二氧化硫排放标准的比较 (现有企业)

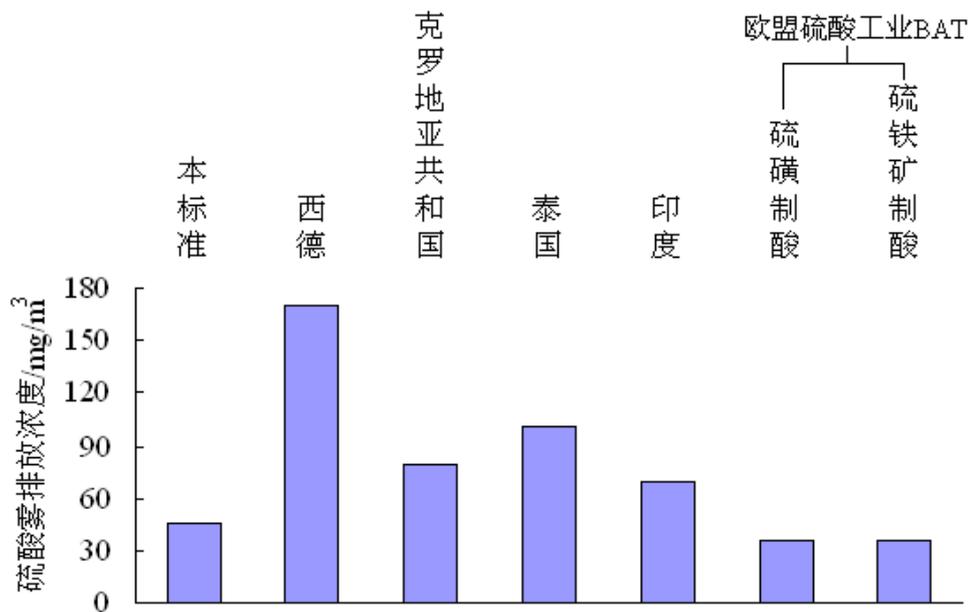


图14 本标准与国外硫酸工业尾气硫酸雾排放标准的比较（现有企业）

本标准新建企业 SO₂ 排放浓度限值为 860mg/m³，虽然与新加坡的控制水平、欧盟硫酸工业最佳可行技术及世界银行要求还有一定距离，但低于西德、克罗地亚共和国、泰国、印度的排放限值，与美国处于同等水平，见图 15。

本标准新建企业硫酸雾排放浓度限值为 40mg/m³，低于克罗地亚共和国、泰国、印度的排放限值及世界银行的要求，略高于美国控制水平和欧盟硫酸工业最佳可行技术，见图 16。

本标准新建企业排放限值，采用较严格的排放标准，已与国际接轨，基本与发达国家处于同等控制水平，体现了本标准的先进性，能够进一步促进技术进步、产业升级。

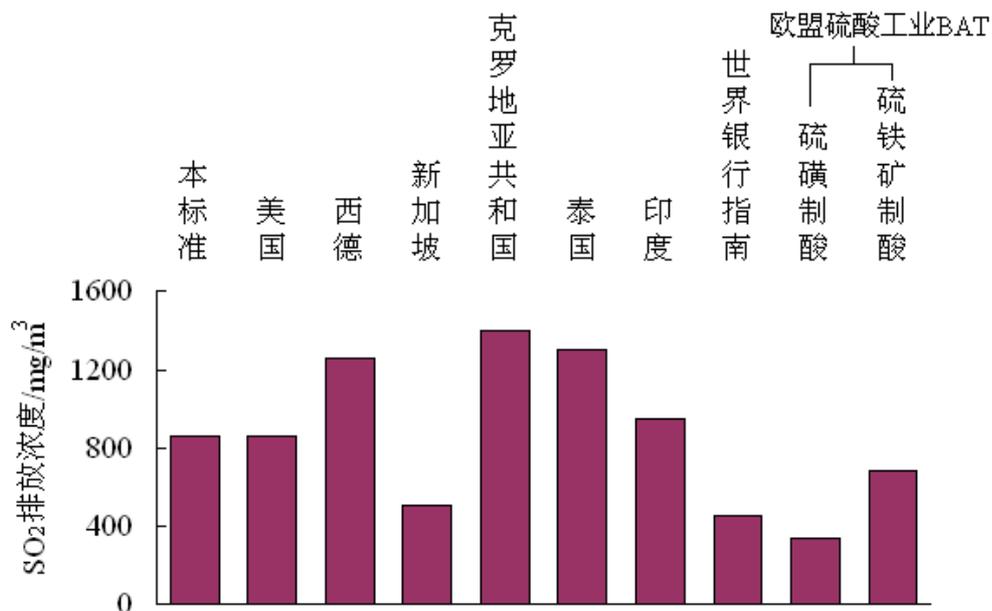


图15 本标准与国外硫酸工业尾气二氧化硫排放标准的比较（新建企业）

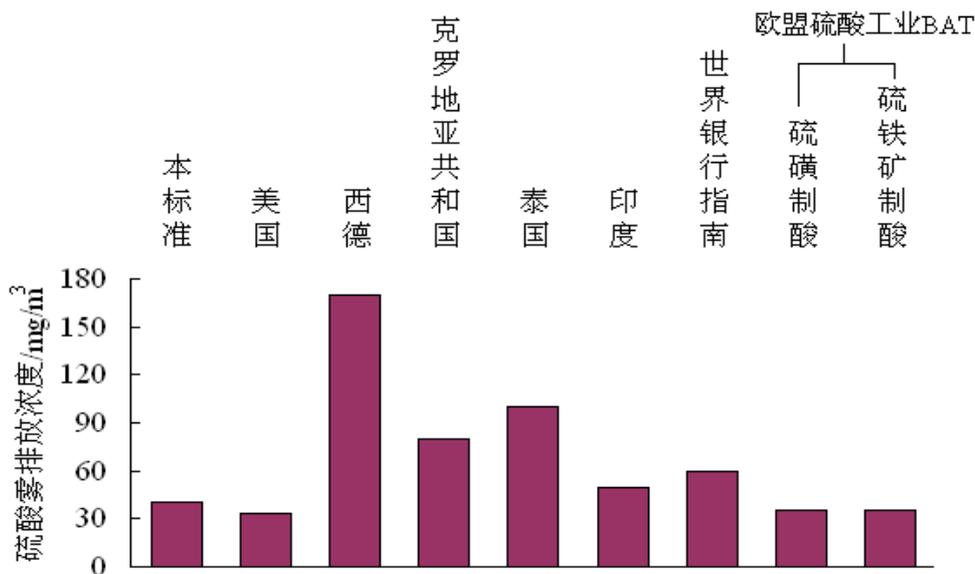


图16 本标准与国外硫酸工业尾气硫酸雾排放标准的比较 (新建企业)

8 实施本标准的环境效益及经济技术分析

8.1 实施本标准的环境 (减排) 效益

污染物达标控制与总量减排是我国“十一五”期间环境管理工作重点。本标准对涉及“十一五”规划的污染指标 (水: COD_{Cr}、悬浮物、氨氮; 气: SO₂) 进行减排评估。

8.1.1 水污染物减排评估

目前, 我国硫磺制酸产量 2930 万吨, 吨产品排水量为 0.36 吨; 硫铁矿制酸产量 1830 万吨, 吨产品排水量为 5.2 吨。以执行 GB 8978-1996 标准新源一级限值 COD_{Cr}100mg/L, 悬浮物 70mg/L, 氨氮 15mg/L 计算当前污染物排放量。

本标准实施后, 2011 年, 硫磺制酸 3260 万吨, 现有企业吨产品排水量 0.3 吨, 新建企业吨产品排水量 0.2 吨; 硫铁矿制酸 1900 万吨, 现有企业吨产品排水量 1.5 吨, 新建企业吨产品排水量 1.0 吨。

到 2012 年 1 月 1 日后, 硫磺制酸 3450 万吨, 吨产品排水量 0.2 吨; 硫铁矿制酸 1900 万吨, 吨产品排水量 1.0 吨。本标准实施后水污染物减排情况见表 17。

表 17 本标准实施后全国硫酸工业水污染物减排总量

| 项 目 | | | 污 染 物 | | | 排水量 (万t/a) | | |
|--------------|-------|-----------|-------------|-------|------|---------------|-------|-----|
| | | | CODcr | 悬浮物 | 氨氮 | | | |
| GB 8978-1996 | | | 新源一级 (mg/L) | 100 | 70 | 15 | 10571 | |
| | | | 排放量 (t/a) | 10571 | 7400 | 1586 | | |
| 本 标 准 | 2011年 | 现有企业 | 排放限值 (mg/L) | 60 | 50 | 10 | 3624 | |
| | | | 排放量 (t/a) | 2174 | 1812 | 362 | | |
| | | 新建企业 | 排放限值 (mg/L) | 60 | 20 | 10 | | 136 |
| | | | 排放量 (t/a) | 82 | 27 | 14 | | |
| | 削减情况 | 减排量 (t/a) | 8315 | 5561 | 1210 | 6811 | | |
| | | 减排 (%) | 78.6 | 75.1 | 76.3 | | | |
| | 2012年 | 现有企业 | 排放限值 (mg/L) | 60 | 20 | 10 | 2416 | |
| | | | 排放量 (t/a) | 1450 | 483 | 242 | | |
| | | 新建企业 | 排放限值 (mg/L) | 60 | 20 | 10 | 174 | |
| | | | 排放量 (t/a) | 104 | 35 | 17 | | |
| 削减情况 | | 减排量 (t/a) | 9017 | 6882 | 1327 | 7981 | | |
| | | 减排 (%) | 85.3 | 93.0 | 83.7 | | | |

由表17可见，2010年7月1日起（以2011年计），现有企业执行本标准第1时段限值，新建企业执行本标准第2时段限值，水污染物三项指标COD_{Cr}、悬浮物和氨氮分别减少8315吨、5561吨和1210吨，削减率分别为78.6%、75.1%和76.3%，排水量减排6811万吨。2012年1月1日起，新建企业和现有企业均执行本标准第2时段限值，COD_{Cr}、悬浮物和氨氮分别减少9017吨、6882吨和1327吨，削减率分别为85.3%、93.0%和83.7%，排水量减排7981万吨，效果显著。

8.1.2 大气污染物减排评估

本标准与现行标准（GB 16297-1996）比较，污染物减排情况见表18。

目前，30%的硫酸企业执行 GB 16297-1996 现源 SO₂ 浓度限值 1200mg/m³，70%的企业执行新源 SO₂ 浓度限值 960mg/m³ 标准。2010 年 7 月 1 日起（以 2011 年计），现有企业执行本标准表 1SO₂ 浓度限值 960mg/m³；新建企业执行本标准表 2SO₂ 浓度限值 860mg/m³，全部废气达标排放的情况下，该行业可削减 SO₂ 排放量 283 吨，减排 0.2%。2012 年 1 月 1 日起所有硫酸企业均执行第 2 时段 SO₂ 浓度限值 860mg/m³，全部废气达标排放的情况下，该行业可削减 SO₂ 排放量 8359 吨，减排 6.8%。在硫酸产量增加的情况下，仍然可以削减 SO₂ 排放量。

表18 本标准实施后全国硫酸工业二氧化硫减排总量

| 项 目 | | | 二氧化硫 | 排气量 (亿 m ³ /a) | 备 注 | |
|---------------|-------|-----------|---------------------------|------------------------------|---|--|
| GB 16297-1996 | | | 排放限值 (mg/m ³) | 1186 | 硫磺制酸排气量以 2300m ³ /t 产品计，硫铁矿制酸以 2800 m ³ /t 产品计； | |
| | | | 现源 | | | 1200 (30%) |
| | | | 新源 | 960 (70%) | | |
| 排放量 (t/a) | | | 122395 | | | |
| 本 标 准 | 2011年 | 现有企业 | 排放限值 (mg/m ³) | 960 | 1186 | 现行标准： 硫磺制酸产量以 2930 万吨计，硫铁矿制酸产量以 1830 万吨计； 本标准 2011 年： 硫磺制酸产量以 3260 万吨计，硫铁矿制酸产量以 1900 万吨计； |
| | | | 排放量 (t/a) | 113856 | | |
| | | 新建企业 | 排放限值 (mg/m ³) | 860 | 96 | |
| | | | 排放量 (t/a) | 8256 | | |
| | | 削减情况 | 减排量 (t/a) | 283 | -96 | |
| | | | 减排 (%) | 0.2 | | |
| | 2012年 | 现有企业 | 排放限值 (mg/m ³) | 860 | 1186 | |
| | | | 排放量 (t/a) | 101996 | | |
| | | 新建企业 | 排放限值 (mg/m ³) | 860 | 140 | |
| | | | 排放量 (t/a) | 12040 | | |
| 削减情况 | | 减排量 (t/a) | 8359 | -140 | | |
| | | 减排 (%) | 6.8 | | | |

8.2 实施本标准的技术经济分析

技术经济评估是标准制订工作的核心，技术经济评估的前提是进行重点污染源调查。通过对该行业重点污染源调查分析，可以看出硫酸生产工艺决定排污情况，影响企业污染治理投入的主要因素是降低 SO₂ 排放浓度和酸性废水的达标处理。

8.2.1 水污染物达标经济技术分析

硫酸工业废水的处理，通常均采用中和法处理工艺，中和硫酸废水的药剂有生石灰、石灰石、电石渣等，最常用的仍是生石灰，优点是经济，缺点是在使用时，环境卫生较差。在中和反应之前，需将生石灰配制成一定浓度的石灰乳溶液。

中和反应的工艺技术，将依据废水水质来确定，最常用的是石灰法和石灰-铁盐法。

污泥处置一直是硫酸废水处理中较难解决的课题。近几年来，随着新的污泥脱水设备的出现，已有了较大的进展。另外，有的厂将沉降槽排出来的湿污泥，替代工业冷却水，直接

送入焙烧工段中的排渣增湿器中，省去了污泥脱水系统。随着技术的进步，国外技术和设备已在硫酸污水中成功运行，例如采用美国戈尔公司的专利膜分离技术，将中和处理后介质进行过滤、固液一次分离，出水清澈，透明，达到国家排放标准，可以循环使用，实现废水的零排放。

若硫酸企业将酸性废水中和处理后，可达到第一阶段限值；若酸性废水中和处理后，且加强管理，则可达到第二阶段限值。

中和法处理系统一般分成三个组成部分：中和药剂的制备和投配、中和反应及沉降、污泥处置等。例如，某 12 万 t/a 的硫铁矿制酸生产装置，采用酸洗工艺，酸性废水水量为 0.8t/t 产品，其污水处理设施投资 255 万元，占硫酸装置项目总投资 4.4%；运行成本为 4 元/t 废水，3.2 元/t 产品，以每吨酸生产成本 140 元计，占成本的 2.3%。

8.2.2 大气污染物达标经济技术分析

按目前的排放情况，现有硫酸工业企业 SO₂ 排放浓度达到本标准第 1 时段限值 960mg/m³ 的平均达标率为 82%；达到第 2 时段限值 860mg/m³ 的平均达标率为 66%，所以必须采取适当的治理措施。

二转二吸工艺为清洁生产工艺，通过增加第五层催化床（即“3+2”）和选用性能优良的催化剂，不需尾气治理就可达第 2 时段 SO₂ 限值；一转一吸工艺需采用尾气治理措施，通常采用氨-酸吸收法。10 万 t/a 的硫磺制酸生产装置，氨-酸吸收处理设施投资 100 万元，占硫酸装置项目总投资 2.5%；运行费用 25 万元/年，成本为 2.5 元/t 产品，以每吨酸生产成本 140 元计，占成本的 1.8%。

尾气治理不仅需要尾气吸收装置投资费和运行费，还需对运行过程中产生的副产物处理以及排放烟囱的材质选择。

9 对实施本标准的建议

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

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

（3）建议现有硫酸企业配备尾气在线连续监测系统，并使之与地方环保部门联网，以便在线获取排放信息。

（4）建议研制磷肥产品标准，有效控制重金属污染物转移到磷肥产品中。

附件 现场考察图片

