

附件三：

《钒工业污染物排放标准》编制说明

(征求意见稿)

《钒工业污染物排放标准》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	3
2.1	行业在我国的发展概况	3
2.2	行业在其他国家和地区发展概况	5
3	标准制订的必要性分析	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	7
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	17
4.3	污染防治技术分析	22
5	行业排放有毒有害污染物环境影响分析	26
5.1	物理化学性质	26
5.2	毒理毒性数据	27
5.3	相关的污染事故及环境诉讼	27
5.4	公认的环境安全浓度（量）	28
6	标准主要技术内容	28
6.1	标准适用范围	28
6.2	标准结构框架	28
6.3	术语和定义	29
6.4	污染物控制项目的选择	29
6.5	污染物排放限值的确定及制定依据	32
6.6	其它污染控制指标的确定及制定依据	41
6.7	监测要求	43
7	主要国家、地区及国际组织相关标准研究	43
7.1	主要国家、地区及国际组织相关标准	43
7.2	本标准与主要国家、地区及国际组织同类标准的对比	45
8	实施本标准的环境效益及经济技术分析	47
8.1	实施本标准的环境（减排）效益分析	47
8.2	实施本标准的经济技术分析	49
9	对实施本标准的建议	50

《钒工业污染物排放标准》编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

我国从 1985 年首次制订《轻金属工业污染物排放标准》、《重有色金属工业污染物排放标准》等标准后，1996 年将标准修订，修订后的标准整合为《大气污染物综合排放标准》、《工业窑炉大气污染物排放标准》、《污水综合排放标准》、《危险废物鉴别标准》等。由于上述标准使用年限较长，使用范围宽泛，难以全面考虑有色金属行业的特点和污染特征，这些综合排放标准已经无法满足有色金属工业企业设计、环评和日常环境管理的要求，难以适应我国有色金属工业企业防治污染、改善环境质量的需要，也给环保执法带来一定困难。基于此，2002 年，受国家环境保护总局（现为环境保护部）委托，中国环境科学研究院环境标准所总牵头着手制订《有色金属工业污染物排放系列标准》，该系列标准主要针对目前我国生产的 11 种主要有色金属，具体包括《有色金属工业污染物排放标准—铝》、《有色金属工业污染物排放标准—镁钛》、《有色金属工业污染物排放标准—铅锌》、《有色金属工业污染物排放标准—锡锑汞》、《有色金属工业污染物排放标准—铜镍钴》等 5 个标准。

2006 年 6 月 26 日，国家环保总局下发《关于下达 2006 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2006]371 号），东北大学（国家环境保护生态工业重点实验室）接受了国家环保总局的污染物排放标准——《有色金属工业污染物排放标准——钒及其化合物》（项目统一编号 487）的项目委托，该标准将作为有色金属工业污染物系列标准中的一部分。项目的起止时间为 2006 年 8 月~2008 年 12 月。

1.2 工作过程

（1）接受任务与项目启动

2006 年 6 月 26 日，国家环保总局下发《关于下达 2006 年度国家环境保护标准制修订项目计划的通知》（环办函[2006]371 号），东北大学（国家环境保护生态工业重点实验室）接受了环保总局的国家环境质量标准——《有色金属工业污染物排放标准——钒及其化合物》（项目统计编号 487）的项目委托。2006 年底，辽宁省环境保护局在国家环境保护总局的总领下，先后 3 次召开了包括本项目在内的 11 项环境标准制修订工作会议，至此，本项目的制订工作全面开始启动。

在辽宁省环保局科技处的带领下，制订了详细的工作计划，明确了各阶段的任务与目标，确定了标准制订的方法与技术路线（图 1）。

（2）文献查阅

在东北大学科研处的协助下，进行文献查阅，主要内容：我国国家、地方以及行业的相关污染物排放的法律、法规及环境标准；国外相关污染物排放的法律、法规和环境标准；钒业在有色金属行业、金属行业以及整个工业中的地位 and 作用；钒及其化合物的典型工艺流程；典型工艺流程中产生的污染物情况，具体包括污染物的组成、数量、危害、控制现状及存在的问题等内容。

（3）现场调研、咨询

在国家环保局标准科技标准司和辽宁省环保局的协助下，深入全国比较典型的钒厂进行现场调研，重点调研：行业背景、典型工艺流程的与污染源、污染物控制现状（污染物组成、控制限值、排放量等）及存在的问题，以弄清国内钒业的主要工业污染物排放和控制情况，分析目前关于钒及其化合物工业污染物控制方面存在的问题等。

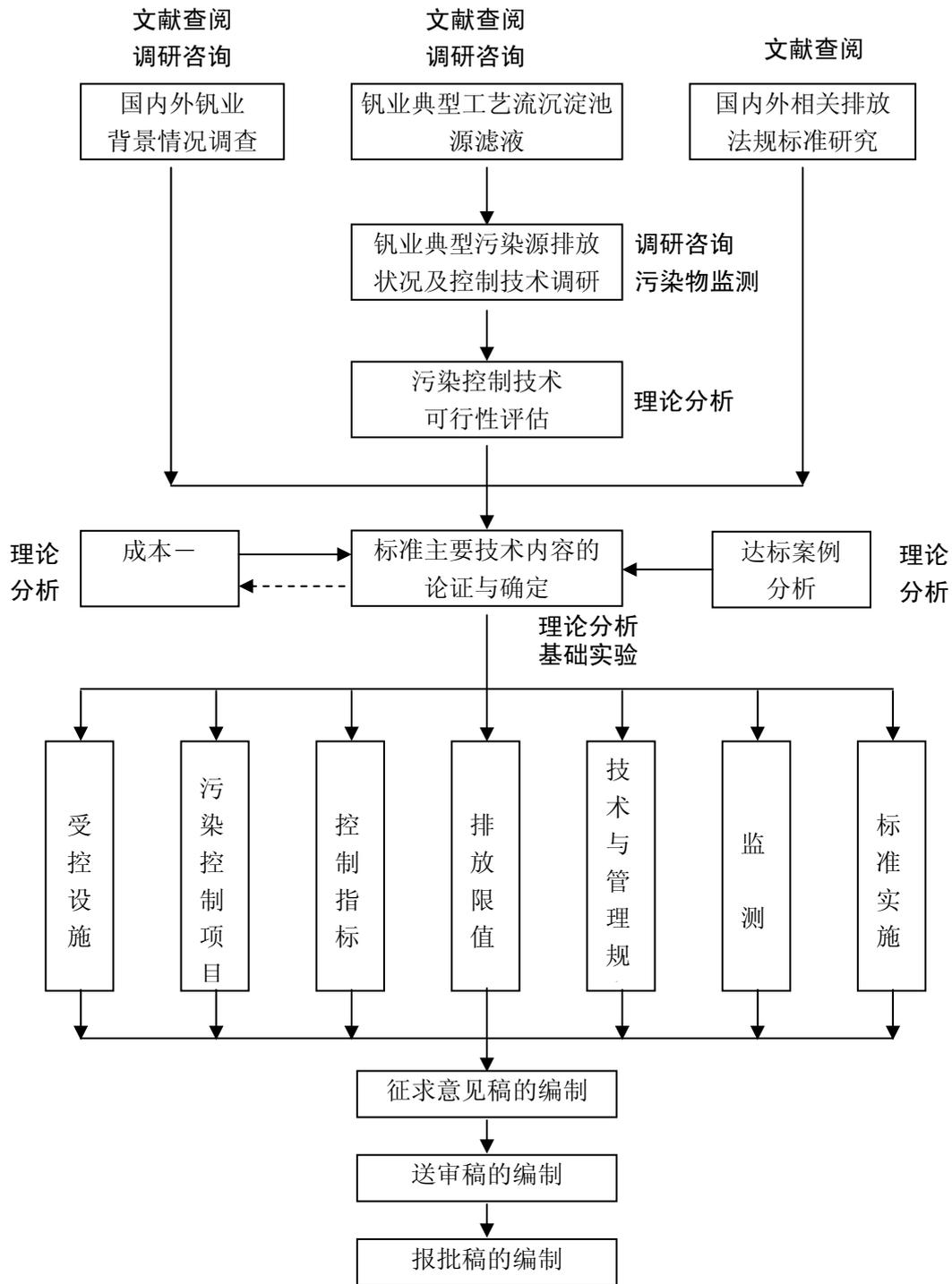


图 1 钒业污染物排放标准制订的主要工作过程

现场调研厂家：

①攀枝花新钢钒有限公司攀宏钒制品厂（从钒钛磁铁矿到钒铁、氮化钒的工艺流程，世界上最大的钒制品厂，简称攀枝花新钢钒）；

②承德新新钒钛有限公司钒化工厂（从钒钛磁铁矿到钒铁的工艺流程，我国第二大钒制品厂，简称承德新新钒钛）；

③中信锦州铁合金股份有限公司（从钒渣到钒铁的工艺流程，我国第三大钒制品厂，简称中信锦州铁合金）；

④沈阳华瑞钒业有限公司（从含钒废催化剂到五氧化二钒的生产流程，简称沈阳华瑞钒

业)。

其中对中信锦州铁合金进行现场取样，然后在实验室进行测试，获得第一手资料。

电话和问卷调研厂家：

⑤湖南安化华林钒业有限公司（石煤提钒的典型工艺流程，简称湖南安化华林钒业）；

⑥四川川投峨眉铁合金（集团）有限责任公司（简称四川川投铁合金）；

⑦甘肃敦煌金地钒业公司；

⑧湖北崇阳京钒冶炼有限责任公司（石煤提钒的典型工艺流程，简称湖北崇阳京钒）；

⑨陕西山阳集团；

⑩葫芦岛虹京钼业有限公司（含钒固废的典型流程，简称葫芦岛虹京钼业）。

现场调研厂家加上成功问卷调研厂家其生产能力约占全国总能力 90%以上。

（4）污染物监测：在辽宁省环保局、四川省环保局、河北省环保局的协助下，对国内典型钒厂的大气、水和固废污染物进行监测分析，监测的主要内容包括：采样、预处理、监测、分析等过程，以掌握国内钒业污染物排放和控制现状，尚存在哪些问题等。这里主要对攀枝花新钢钒有限公司攀宏钒制品厂、和中信锦州铁合金股份有限公司进行了监测。

（5）总结分析

总结分析调研结果，分析目前国内钒业污染物的排放基本状况和污染物控制基本情况，撰写开题报告，并与 2007 年 7 月 20 日提交报告。期间，2007 年 5 月 19 日、20 日，辽宁省环境保护局特邀国家环境保护总局标准所的 3 位专家来沈讲课答疑，极大促进了本项目的开展和推进。

（6）论证和确定标准主要技术内容

由于底子比较薄，又是第一次制订标准，因此，课题小组积极向有关专家请教：多此请教和咨询：中国环境科研研究员标准研究所、辽宁省环保局科技处、辽宁省标准研究所、辽宁大学环境学院、攀枝花钢铁集团公司安全环保处、中信锦州铁合金环保处。在这些专家帮助下，开展了标准主要内容的研究和确定。具体包括：明确受控设施、污染控制项目与指标表达方式；确定排放限值；配套污染物采样、分析方法；提出标准监测与实施要求；有些需要提出污染控制技术和/或管理规定。

（7）成本效益和达标案例分析，主要包括：新建企业的环保投资、现有企业的达标改造成本；取得的环境、经济和社会效益；成本有效性（削减单位污染物的成本）分析；典型企业达到标准要求所采用的污染控制技术（污染预防技术、末端处理技术）、污染处理设施运行情况（净化效率、操作条件等）、达到的污染物控制水平；一次投资与运行维护成本；目前还存在的问题等。

（8）撰写资料：在中国环科院标准研究所的协助下，在前面工作的基础上，编制征求意见稿及编制说明。

（9）开题论证：在工作期间，由环境保护部科技标准司主持，召开开题论证会，并讨论了征求意见稿初稿及其编制说明。经过质询和讨论，形成以下论证意见：提供的相关材料齐全，内容完整；前期调研研究工作细致、充分；标准的定位合理，适用范围适宜，主要内容正确，技术路线合理可行。论证委员会通过该标准的开题论证，并提出以下修改意见：进一步体现相关产业政策导向；合理确定污染物控制项目与排放限值；注意与相关标准的衔接。基于此，课题小组根据专家的意见，对征求意见稿及其编制说明进行修改，重要体现为：更加突出体现了与本标准相关的法律法规，清晰描述了本标准与其它污染物排放标准之间的关系；澄清了本标准所涉及的范围为水和大气污染物；对水和大气污染物的个别排放限值进行了调整；增加了经济效益分析部分内容。

2 行业概况

2.1 行业在我国的发展概况

钒是一种高熔点难熔稀有金属，其主要产品形式有：五氧化二钒、三氧化二钒、钒铁、氮化钒等。其中，五氧化二钒和三氧化二钒是实际生产中最主要的氧化钒，他们是制取诸如钒铁、氮化钒、碳化钒等后续钒制品最为主要的原料（见图 2）。生产氧化钒的原料主要有 3 种：钒渣、石煤和含钒固废，其中，以钒渣为原料生产的氧化钒约占 80%，以石煤和含钒固废等为原料约各占 10%。钒渣一般是在钢铁企业内由钒钒钛磁铁矿经过烧结机烧结、高炉冶炼和转炉提钒等处理过程形成的。

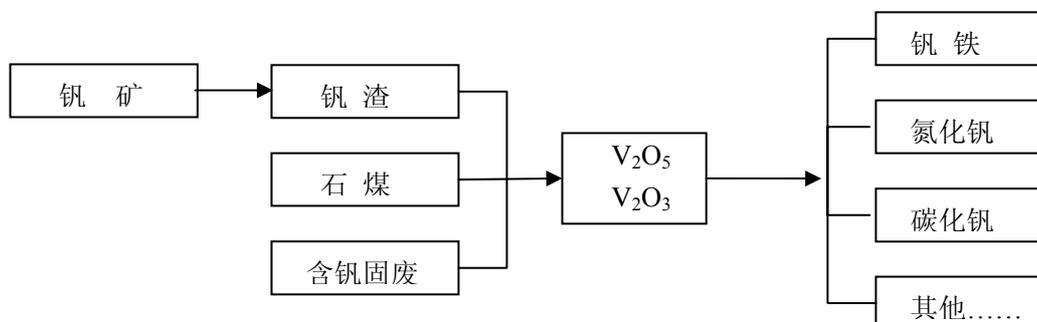


图 2 钒工业基本流程图

本排放标准的控制对象和范围是指以钒渣、石煤或含钒固废等为原料生产五氧化二钒和三氧化二钒等钒氧化物的钒工业企业（氮化钒、碳化钒、钒铁等属于铁合金行业，由钒矿生产钒渣属于钢铁行业）。

我国钒制品中，大约 90%的钒制品如钒铁用于钢铁领域。进入本世纪以来，随着我国钢铁工业的迅猛发展，我国钒业生产也步入了飞速发展阶段，龙头企业攀枝花新钢钒、承德新新钒钛不断在扩大其生产能力。目前，我国钒制品年生产能力（以五氧化二钒计）已经由本世纪初的 2 万吨增加到现在的 5 万吨以上（保守估计），约占世界总产量的 1/4。钒渣、石煤和含钒固废等是我国提钒的 3 种主要生产原料，以之为原料生产的钒制品（以五氧化二钒计）大约分别占总产量的 80%、10%和 10%，且以石煤为原料的生产发展势头强劲。目前我国钒制品产量居前 3 位的是：攀枝花新钢钒、承德新新钒钛和中信锦州铁合金，他们的产量之和占全国总产量的 76%，均以钒渣为生产原料；湖北崇阳京钒、湖南安化华林钒业等是以石煤为原料的典型企业；葫芦岛虹京铝业是以含钒固废为原料的典型企业（见表 1）。

表 1 国内典型企业年生产能力（2007 年）

厂家	所属省份	五氧化二钒（吨）	三氧化二钒（吨）	折合五氧化二钒（吨）	所占比例
攀枝花新钢钒股份有限公司	四川	2500	12350	17484	35.0%
承德新新钒钛股份有限公司	河北	12000	2000	14426	28.9%
中信锦州铁合金股份有限公司	辽宁	6000	/	6000	12.0%
葫芦岛虹京铝业	辽宁	2500	/	2500	5.0%
陕西五洲矿业有限公司	陕西	1700	/	1700	3.4%
四川川投峨眉铁合金（集团）有限责任公司	四川	1500	/	1500	3.0%
湖北崇阳京钒冶炼有限责任公司	湖北	1000	/	1000	2.0%
湖南安化华林钒业有限公司	湖南	500	/	500	4.2%
岳阳湘钒化工有限公司	湖南	450	/	450	
湖南怀化双溪煤矿	湖南	400	/	400	
江西九江市白槎钒厂	江西	300	/	300	
湖北崇阳沙坪钒厂	湖南	300	/	300	
湖北崇阳金钒化工有限责任公司	湖北	200	/	200	
未统计（约）	/	/	/	3240	6.5%
合计（约）	/	/	/	50000	100%

2.2 行业在其他国家和地区发展概况

钒矿资源广泛地分布在世界各个地方，但储量主要集中在南非、中国、俄罗斯、澳大利亚和美国等少数几个国家。钒主要蕴藏在南非（占 45.5%）、俄罗斯（占 23.6%）、中国（占 11.6%）、澳大利亚西部和新西兰的钒钛磁铁矿中；委内瑞拉、加拿大阿尔伯托、中东、澳大利亚昆仕兰的油类矿藏中；以及美国（占 13.1%）的钒矿石和黏土矿中。目前，全球 98% 已探明的钒资源储量蕴藏于钒钛磁铁矿中，五氧化二钒含量可达 1.8%；其次是在油类矿藏中。

21 世纪初，世界钒总产量为 7.7 万吨，目前约 15~18 万吨。全球钒渣、氧化钒、钒铁的主要产地是南非、中国、前苏联、美国、澳大利亚、新西兰和日本等 7 国。从 80 年代以来，南非、中国和俄罗斯的钒制品产业一直占据着前三位。进入本世纪以后，虽然前三位没有发生变化，但三者的总产量却由上个世纪末的 85% 提高到现今的 90% 以上。南非产品主要出口美国、西欧和日本，现在南非钒的生产能力日渐下降；前苏联是第二个产钒大国，产品除自给外主要销往东欧，只有少量进入国际市场；我国钒产量居世界第三位，过去国内需求较少，大部分用于出口，现在国内钢铁工业、机械工业的发展，国内需求增大，以致于我国钒的内销、出口都很紧张；美国也是个产钒大国，由于美国钢铁工业的发展，钒产量远远不能自给，使美国由钒的出口国变为钒的进口国；西欧、日本由于人口密集，钒的生产受环境保护法的限制，基本上处于萎缩状况，此外世界各国钒的生产很大部分是在生产铀的同时实行钒铀分离而得的副产品。钒供不应求的紧张局面近期内难以缓解，现在全世界每年钒的需求差额约在 1 万吨以上。

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

钒工业属于有色金属行业；随着我国有色金属行业的飞速发展，有色金属行业规模日益增大，其带来的环境问题——大气、水等污染物对环境的影响问题日趋严重，基于此，2002 年，受国家环保总局委托，由中国环境科学研究院环境标准所总牵头制订的《有色金属工业污染物排放系列标准》主要针对目前我国生产的 11 种主要有色金属（稀土金属部分另行制订），该系列标准包括：《有色金属工业污染物排放标准—铝》；《有色金属工业污染物排放标准—镁钛》；《有色金属工业污染物排放标准—铅锌》；《有色金属工业污染物排放标准—锡铋汞》；《有色金属工业污染物排放标准—铜镍钴》。而本标准《有色金属工业污染物排放标准—钒及其化合物》是继以上 11 种有色金属 5 个行业型排放标准后的又一个有色金属行业型排放标准，是有色金属工业污染物系列排放标准的有机组成部分。

3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的环保要求

钒制品约有 90% 作为钢铁的添加剂。随着我国钢铁工业近些年来的飞速发展，我国的钒业也迅猛地发展，主要表现为攀枝花新钢钒、承德新新钒钛等龙头企业的大幅度扩产外，湖南、江西等省的小钒厂也遍地开发。本世纪初，我国五氧化二钒的总产量约为 2 万吨，目前保守估计已经具有 5 万吨以上的生产能力。

随着我国钒业生产规模的不断扩大，钒业所带来的环境问题日益严重，因此，国家制定了相应的产业政策，主要是责令关停了一些小型钒厂，并提高了行业准入政策，企业的环境评价必须要严格参照相关的环境标准，其中，工业污染物排放标准要严格执行相应的标准。

钒工业的现行行业准入标准是《铁合金行业准入条件（2008 年修订）》，有关的环保要求是：①原料处理、熔炼、装卸运输等所有产生粉尘部位，均配备除尘及回收处理装置，并安装省级环保部门认可的烟气和废水等在线监测装置；②各类铁合金电炉、高炉配备干法袋式或其它先进适用的烟气净化收尘装置；湿法净化除尘过程产生的污水经处理后进入闭路循环利用或达标后排放；所有防治污染设施必须与铁合金建设项目主体工程同时设计、同时施工、同时投产使用；③水循环利用率 95% 以上；④铁合金熔炼炉大气污染物排放应符合现

行国家《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB9078-1996)(新的国家标准颁布后按新标准执行)。凡是向已有地方排放标准的区域排放大气污染物的,应当执行地方排放标准。⑤水污染物排放应符合国家《钢铁工业水污染排放标准》(GB13456-92)(铁合金)(新的国家标准颁布后按新标准执行)。凡是向已有地方污染物排放标准的水体排放污染物的,应当执行地方污染物排放标准。

原国家经济贸易委员会、财政部、科技部和国家税务总局于2002年6月21日联合下发的《国家产业技术政策》(国经贸技术[2002]444号),该《产业技术政策》对有色金属行业提出了如下的发展方向:高效、低耗、低污染的生产工艺,提高产品质量、增加产品品种、降低环境污染、加强资源综合利用。重点发展地质物探、化探、地理信息系统新技术;深部及难采矿床强化开采综合技术和高效无轨采矿设备;清洁选矿工艺和高效环保药剂及节能设备;难选冶资源湿法冶金新技术和综合利用技术;高性能有色金属材料生产的新技术和装备的研究和开发。

原国家经济贸易委员会于2002年9月28日下发《工业行业近期发展导向》(国经贸[2002]716号)。指出我国近期工业发展必需坚持如下原则:一是市场导向原则;二是突出重点原则;三是技术进步原则;四是协调发展原则;五是可持续发展原则。

2005年,国家发改委以第40号令发布《产业结构调整指导目录》(2005年版本),该目录对各行业均规定了鼓励类、限制类和淘汰类项目的目录。其中,有色金属工业中与钒工业相关的就是“鼓励类”中“稀有、稀土金属深加工与应用”。

《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》对我国“十一五”期间环境保护工作,提出了如下的方针、主要目标、重点任务和具体措施:①方针:坚持预防为主、综合治理,强化从源头防治污染,坚决改变先污染后治理、边治理边污染的状况。以解决影响经济社会发展特别是严重危害人民健康的突出问题为重点,有效控制污染物排放,尽快改善重点流域、重点区域和重点城市的环境质量。②主要目标:在保持国民经济平稳较快增长的同时,使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。单位国内生产总值能源消耗比“十五”期末降低20%左右;主要污染物排放总量减少10%;森林覆盖率由18.2%提高到20%。③重点任务:一是加强水污染防治。把淮河、海河、辽河、太湖、巢湖、滇池、松花江、三峡库区、长江上游、黄河中上游、南水北调水源及沿线作为水污染治理的重点,组织实施重点流域水污染治理专项工程。优先保护饮用水源地水质,严禁在饮用水源地内排放污染物。加强城市污水处理建设,到2010年,城市污水处理率不低于70%。二是加强大气污染防治,加快燃煤电厂脱硫设施建设,90%的现有电厂实现二氧化硫达标排放。推进钢铁、有色、化工、建材等行业二氧化硫综合治理。进一步加大城市烟尘、粉尘、细颗粒物和汽车尾气的治理力度。三是加强固体废物污染防治。④具体措施:一是落实环境保护责任,建立健全责任追究制度;二是大力发展循环经济,实现环境与经济协调发展;三是加大环境保护投入;四是加强环境保护监管;五是提高公众参与程度;六是大力发展环保产业;七是扩大国际环境合作与交流。对环境保护监管,要求建立健全国家监察、地方监管、单位负责的环境监管体制。健全环境监测、预警和应急体系,防止特重大环境污染事件发生。严格执行环保法律法规,重点查处各类环境违法行为。严格实行污染物排放总量控制、排污许可、环境影响评价、清洁生产审核、强制淘汰、限期治理、环境标识和认证制度。

3.3 行业发展带来的主要环境问题

本世纪以前,钒制品产量处于缓慢上升的趋势。截至上个世纪90年代中期,我国钒制品(以五氧化二钒计)的生产能力约1.3~1.5万吨,且各钒制品生产几乎集中在各大型企业中,因此,钒工业带来的环境问题较小。90年代中后以后,随着国际钒制品产品价格的大幅上升,我国钒业飞速发展,尤其是21世纪以后,钒业发展更加迅猛。随着我国钒业的飞速发展,其所带来的环境问题日益严重,在我国的湖南、陕西等地区陆续发展了一些钒业污染事故,如:湖南×××钒厂、陕西×××钒矿矿区、湖北×××冶炼厂等发展严重的环境污染事故,

严重破坏了当地的生态环境。

纠其事故原因，大约有以下几种情况：一种大气污染，主要污染物是二氧化硫、有毒气体和粉尘等；另一种是水污染，主要污染物是氨氮、氯离子和五价钒离子；此外，尾矿、废渣等因防渗问题对水体造成了污染。

目前，我国钒工业主要污染物的总排放量如表 2 所示。

表 2 我国钒工业主要污染物总排放量一览表（2007 年数据）

污染物项目		年排放量 (吨/年)	全国总排放量 (万吨/年)	占全国总排放量的 比例
大气 污 染 物	颗粒物	1350	2685.3* (烟尘+ 工业粉尘)	0.00503%
	二氧化硫	215	2468.1*	0.00087%
	氯化氢	280	/	/
	硫酸雾	22	/	/
	氯气	200	/	/
	氨	185	/	/
水 污 染 物	悬浮物	42	/	/
	硫化物	0.56	/	/
	化学需氧量	42	1381.8*	0.00030%
	氨氮	420	132.3*	0.03175%
	总氮	490	/	/
	总磷	0.7	/	/
	氯化物	350	/	/
	石油类	3.5	/	/
	总镉	0.07	/	/
	总铬	0.7	/	/
	六价铬	0.42	/	/
	钒	1.4	/	/
	总砷	0.14	/	/
	总汞	0.02	/	/

注：

①行业污染物年排放量计算依据：估算攀钢新钢钒各种污染物排放量；考虑到攀钢的总生产能力占全国的 1/3 左右，同时考虑攀钢污染物治理比较先进，因此将攀钢新钢钒各种污染物排放量乘以一个加权系数，这里加权系数取 3.3~3.5。

②带“*”数据取自于 2007 年《中国环境公报》。

③引用 2007 年《中国环境公报》：2006 年我国工业产生的化学需氧量排放量为 542.3 万吨，总排放量的 37.97%；按照这个比例估算，2007 年我国工业产生的化学需氧量排放量为 524.7 万吨，由此推算钒业化学需氧量排放量占我国工业总排放量的 0.008%；依次类推，钒业二氧化硫排放量占工业排放量的 0.001%。

④引用 2007 年《中国环境公报》：2007 年，我国工业氨氮排放量为 34.0 万吨，由此推算钒业氨氮排放量占我国工业总排放量的 0.1235%；

从表中可以看出，主要污染物二氧化硫占全国和工业总排放量的 0.00087%和 0.001%；化学需氧量排放量占全国和工业总排放量的 0.0003%和 0.008%，两者所占比例均很小；氨氮占全国和工业总排放量的 0.03175%和 0.1235%，因此钒业废水中氨氮的处理与整治应引起足够的注意。

3.4 行业清洁生产工艺和污染防治技术的最新进展

由于生产工艺流程是在后面阐述的，因此这部分将在 4.3 小节中阐述。

3.5 现行环保标准存在的主要问题

钒工业大气污染物现行标准是：《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB9078-1996）、《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）；水污染物现行排放标准有：《钢铁工业水污染排放标准》（GB13456-92）、《污水综合排放标准》（GB8978-1996）。

以上现行标准都不是针对于钒业自身特点所制订的行业型标准，现行标准适用范围存在重叠、空缺现象，排放限值宽严不当，主要表现为：现行标准中，漏掉了一些污染物项目，同时现有的个别污染物项目意义不大；污染物排放限值有的过于严格，而有的过于宽松。

(1)《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB9078-1996）中，规定了 7 种大气污染物。其中，二氧化硫和烟（粉）尘浓度比较符合钒业特点，其余污染物的设置没有太大意义，且漏掉了氯化氢、硫酸雾和氯气等污染物项目。另外，烟尘浓度排放限值中，二、三级的排放限值为 200、300mg/m³等排放限值均有些宽松，而一级排放限值规定为“禁排”过于严格。

(2)《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）中，规定了 33 种大气污染物。其中，二氧化硫、颗粒物、氯化氢、硫酸雾等 4 种污染物比较符合钒业特点，其余污染物的设置没有什么意义，且漏掉了氯气这一项。此外，颗粒物排放限值中，现源排放限值设定为 150mg/m³、新源设定为 120mg/m³均显得有些宽松。

(3)《钢铁工业水污染排放标准》（GB13456-92）中，规定了 9 种污染物项目，其中，pH 值、悬浮物、氯化物、化学需氧量、油类、六价铬、氨氮等 7 种污染物比较符合钒业特点，其余的污染物没有什么意义，且漏掉了硫化物、总氮、总磷、总镉、总铬、钒、总砷、总汞等 8 种污染物。另外，氨氮一级排放限值分别为 10mg/m³等过于严格；悬浮物一、二、三级排放限值分别为 70、150、400mg/m³等过于宽松；化学需氧量一、二、三级排放限值分别为 100、150、500mg/m³等过于宽松。

(4)《污水综合排放标准》（GB8978-1996）中，规定了 13 种第一类污染物项目和 56 种第二类污染物项目，并约束了有色金属冶炼行业其水重复利用率 80%。其中，第一类污染物中，总汞、总镉、总铬、六价铬、总砷等 5 种污染物比较符合钒业特点，其余的污染物意义不大，但漏掉了钒；第二类污染物中，pH、悬浮物、化学需氧量、石油类、硫化物、氨氮等 6 种污染物比较符合钒业特点，但漏掉氯化物、总氮、总磷等 3 种污染物。另外，化学需氧量一、二、三级排放限值分别为 100、150、500mg/m³等过于宽松；悬浮物一、二、三级排放限值分别为 40、150、400mg/m³等过于宽松。

除此之外，随着我国有色工业的迅速发展和生产工艺持续改进，钒工业企业近年来飞速发展，生产工艺技术不断完善和发展，相应的污染防治技术也不断进步，使得现行标准已很难适应目前钒工业生产的具体情况，难以达到保护环境、促进企业清洁生产等目的。

随着我国钒业的飞速发展，钒工业呈现出的环境污染问题日益突出，原因之一就在于缺少相关切实可行的行业型污染物标准，因此钒工业污染物排放标准势在必行。

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

4.1.1 提钒原料

我国生产钒制品的主要原料有 3 种：钒渣、石煤与含钒固废。其中，钒渣是由钒钛磁铁矿经过烧结机烧结、高炉冶炼和转炉吹炼而成。

(1) 钒钛磁铁矿

钒钛磁铁矿是我国钒矿的主要形式。含钒钛磁铁矿岩体分为基性岩（辉长岩）型和基性-超基性岩（辉长岩-辉石岩-辉岩）型 2 大类，常常伴生钒、钛、铬、钴、镍、铂族和铀等多种组份。我国钒矿资源较为丰富，以五氧化二钒计，保有储量为 2596 万吨，约占世界总储量的 20%，居世界第 3 位。我国钒矿资源分布较广，在 19 个省（区）已探明储量，其中四川省的钒储量居全国之首，以五氧化二钒计，约有 1570 万吨，占全国的 60%

以上；此外，此外，湘、甘、冀、皖、鄂、桂等省（区）也拥有一定的钒矿储量。上述产区的矿床类型相对集中于岩浆型钒钛磁铁矿和沉积型黑色页岩系中，其他类型（火山岩型）很少。

(2) 石煤

石煤是一种在还原环境下形成的黑色可燃有机页岩，多属于变质程度高的腐泥无烟煤或藻煤，具有高灰、高硫、低发热量和硬度大等特点，属于低品位含钒资源。我国石煤储量全球第一，约占世界总储量的 80% 以上，遍布于湘、鄂、川、黔、浙、桂、赣、皖、陕、晋、豫、甘等 20 余省（区），仅湘、鄂、赣等 7 省的石煤中，五氧化二钒储量就达 11797 万吨，其中含量在 0.5% 的储量为 7707 万吨。石煤中钒的总储量为我国钒钛磁铁矿中钒总量的 6~7 倍，超过世界上各国钒储量的总和。除我国外，世界上其他国家在工业上开采利用的尚不多见，因此，石煤是我国的特色原料。在目前技术水平下，五氧化二钒品位达到 0.8% 以上的石煤才具有工业开采价值，约占石煤总储量的 20%~30%，其可开采储量大于钒钛磁铁矿，因此，以石煤为原料生产钒制品在我国具有良好的发展前景。

(3) 含钒固废

含钒固废主要来源于石油和化工等领域，主要来源于石油精练、硫酸生产、化工生产（如尼龙、涤纶、聚氯乙烯和丙烯）等工业生产过程，其中含钒废催化剂是主要形式。含钒废催化剂主要分为 2 种类型：一种是来源于石油精练中的废催化剂，原油中的钒以 V_3S_4 的形式沉积在催化剂上，这种含钒废催化剂含五氧化二钒 10%~20%，是一种较为经济的提钒原料；另一种是来源于硫酸工业的废催化剂，其中的钒是作为活性组成（五价钒）以钒化合物形式添加进去的，其主要成分是无活性的四价钒。目前，世界每年产生含钒废催化剂约为 80 万吨，其中，炼油废催化剂约为 41.5 万吨，化工废催化剂 33.5 万吨。我国每年产生含钒废催化剂约为 7~10 万吨。废钒催化剂中钒的品位较高，约含 V_2O_5 5%，因此可作为生产五氧化二钒的原料。国外非常重视这方面的研究，美、日等国已建立了专门的工厂来回收废催化剂中的 V、Mo 等金属，而我国这方面也正在大力发展。

4.1.2 钒工业典型工艺流程

根据我国提钒原料的特点，其主要工艺流程如图 3 所示。

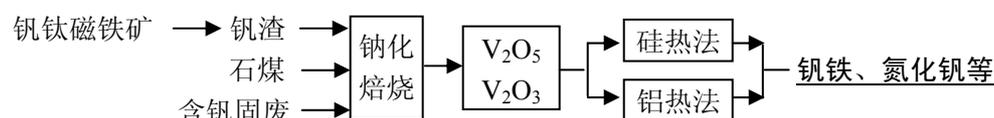


图 3 国内主要钒制品工艺流程简图

基于本标准控制的对象与范围，整个生产过程可分为：

- ①由钒渣生产五氧化二钒的工艺流程；
- ②由石煤生产五氧化二钒的工艺流程；
- ③由含钒固废生产五氧化二钒的工艺流程；
- ④三氧化二钒的工艺流程。

(1) 以钒渣为原料生产五氧化二钒的工艺流程

从钒渣提炼五氧化二钒的主要方法有钠化提钒、钙化提钒、酸浸碱溶提钒和溶剂萃取提钒，目前国内以前 2 种方法为主。

工艺流程 1：钠化焙烧工艺流程

传统的以氯化钠或苏打作为添加剂的钒渣生产五氧化二钒的典型工艺流程如图 4 所示。以氯化钠或苏打为添加剂，通过焙烧将多价态的钒转化为水溶性五价钒的钠盐，再对钠化焙烧产物直接水浸，可得含有钒及少量杂质的浸取液，然后加入铵盐制得偏钒酸铵沉淀，经焙烧得到粗得五氧化二钒，再经碱溶，除杂并用铵盐二次沉钒得偏钒酸铵，热分解可得到纯度大于 98% 的五氧化二钒。也可用硫酸浸渍焙烧产物，分离得到粗五氧化二钒，后经碱溶，

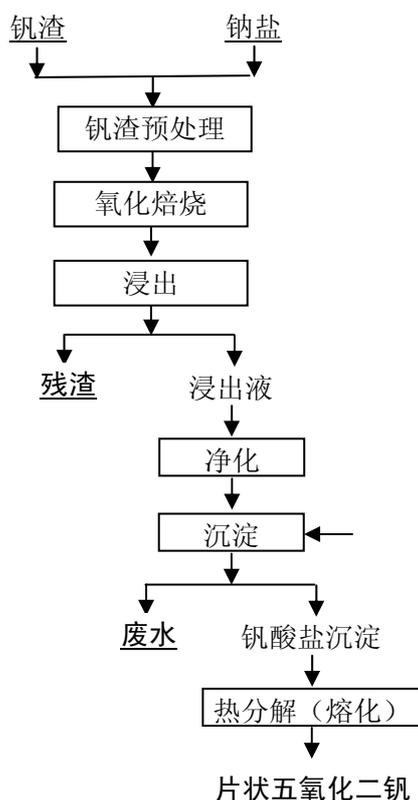


图 4 用钒渣生产五氧化二钒流程简图

除杂并用铵盐二次沉淀得到偏钒酸铵，经热分解得到高纯五氧化二钒。具体过程包括：

①原料预处理

主要包括钒渣破碎、球磨、除铁、配料（配入添加剂）、混料等操作。其中，添加剂以苏打为主，同时配入一些硫酸钠或氯化钠。

②氧化—钠化焙烧

将钒渣在氧化气氛下加热，使之氧化后与钠盐反应生成可溶于水的钒酸钠的过程，其主体设备是回转窑或多膛炉。

③熟料浸出

钒渣经焙烧后成为熟料。熟料的浸出通常为水浸，即将熟料中的可溶性钒酸钠溶解到水溶液的过程。对于不溶解于水的钒酸盐（如钒酸铁、钒酸锰、钒酸钙等），可采用酸或碱浸出的方法。国内比较常用的是连续式水浸，其工艺流程参见图 5。

焙烧后的熟料直接进入湿球磨机内，边冷却、边研磨、边浸取，得到的料浆被输送到浓缩机，加热 80℃ 以上。沉降后的溢流再经过多次沉淀，得到的澄清液被送到沉钒工序，而沉降后的底流从浓缩机底部排放到过滤机过滤、洗涤，最后得到的残渣被输送到渣厂。

浸出过程中，一般要用碱性物质来调节浸出液的酸碱度，以创造较佳的工艺条件，这将使得在浸出过程中，产生一定的含碱蒸汽，即碱雾。浸出过程中，还产生了大量的含钒残渣，这是五氧化二钒生产过程中废渣的主要来源之一。此外，在熟料浸出过程中，一些杂质也将随着钒酸钠一起浸出到溶液中，这将影响沉钒和后续产品的质量，因此，浸出的过程中要加入氯化钙等物质将杂质去除。

④沉钒

主要有 2 种沉钒方法，即水解沉钒法和铵盐沉淀法。

A 水解沉钒法

水解沉钒过程，即钒酸钠溶液随着溶液酸性增加逐步水解，生成多钒酸钠的过程，这是

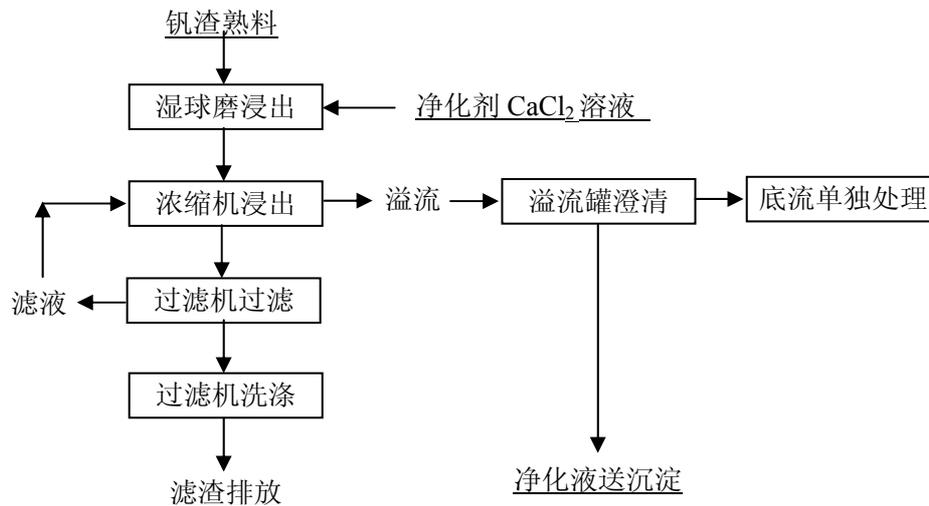


图 5 连续式浸出工艺流程简图

工业上最早应用的方法，中信锦州铁合金即采用这种方法。这种方法是向净化后的钒酸钠溶液中加热硫酸，调节 pH 值到 1.7~1.9 左右，在加热煮沸并搅拌的条件下沉淀出红棕色的多钒酸钠 ($x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，“红饼”)。

B 铵盐沉淀法

铵盐沉淀法是制取高品位五氧化二钒的沉钒方法。将钒酸钠溶液用酸调节到不同酸度，加入铵盐即可得到不同聚合状态的钒酸铵沉淀。铵盐沉淀有 2 种情形：

情形 1：偏钒酸氨沉淀法

在经过净化的钒酸钠溶液中加入氯化铵或硫酸铵，即可结晶出白色偏钒酸氨沉淀。铵盐必须过量存在，偏钒酸氨溶解度随温度升高而增大，因此在低温下使偏钒酸氨结晶析出，一般 20~30℃。采用搅拌或加入晶种可加快偏钒酸氨结晶。为使得结晶完全，需静止较长时间，过滤后用 1% 的铵盐水溶液洗涤，经 35~40℃ 干燥后即可得到偏钒酸氨产品。

情形 2：多钒酸铵沉淀法

将含钒溶液控制在 pH 值在 4~6，在 20~30℃ 时加入氯化铵，结块沉淀出十钒酸铵钠，此产品可用于烟气脱硫的催化剂。为了进一步提纯，将十钒酸铵钠沉淀溶解于热水中，溶液中的五氧化二钒浓度有所提高 (70~100g/L)，在 90~100℃ 下沉淀 0.3~2 小时后，即可沉淀得到十钒酸铵。

工业上酸性铵盐沉淀法的工艺流程参见图 6。即在净化后的碱性溶液中在搅拌条件下加入硫酸中和，当钒酸铵溶液 pH 值为 4~5 时，加入铵盐，再用硫酸调节 pH 值至 2~2.5，在加热搅拌条件下可结晶出桔黄多钒酸铵沉淀 (APV，“黄饼”)。

沉钒过程中，产生了大量的含钒废水，这是五氧化二钒生产过程中废液的主要来源之一。此外，因用酸性物质来调节沉淀液的酸碱度，这将产生一定的含酸蒸汽，即硫酸雾。

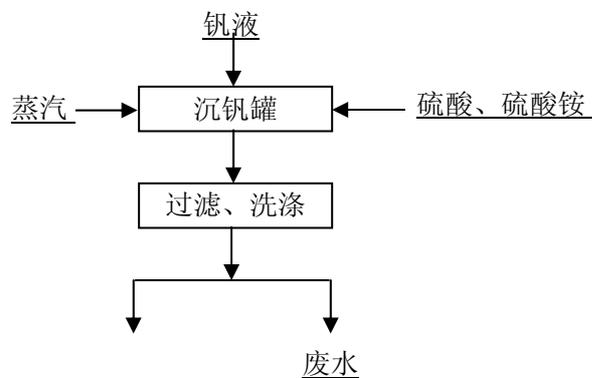


图 6 酸性铵盐沉钒工艺流程图

⑤片状五氧化二钒的制取

五氧化二钒的工业产品，大部分用于冶金工业，且以片状形式为主；其原料是“红饼”或“黄饼”。

情形 1：用“红饼”制取片状五氧化二钒

将水解沉淀过滤后得到的“红饼”($x\text{Na}_2\text{O}\cdot y\text{V}_2\text{O}_5\cdot n\text{H}_2\text{O}$)加热到 $500\sim 550^\circ\text{C}$ ，经过干燥脱去吸附和结晶水分后得到粉状五氧化二钒；将“红饼”加热到五氧化二钒熔点以上 ($800\sim 900^\circ\text{C}$)，经脱水、熔化后，再流经粒化台制成片状五氧化二钒。

实际生产中，“红饼”的脱水、熔化是在同一座熔化炉（反射炉）内完成的。

情形 2：用“黄饼”制取片状五氧化二钒

由“黄饼”（AVP）制取片状五氧化二钒要经过脱水、脱氮和熔化 3 个步骤。国外普遍采用三段熔化法，而我国主要采用一步法，即在同一座熔化炉（“反射炉”）完成脱水、脱氮和熔化 3 个步骤。

片状五氧化二钒制取过程中，熔化炉产生了大量的含钒粉尘（颗粒物），这是五氧化二钒生产过程中废气的主要来源之一。

总体而言，钠化技术相对成熟，操作简单，先期投入小，焙烧转化率可达 50% 以上。但由于氯化钠作为添加剂在钠化焙烧过程产生大量的氯气，氯化氢及二氧化硫，同时在热分解偏钒酸铵沉淀时产生氨气等有毒气体，除此之外在钒渣的预处理过程，如球磨中产生了大量的有毒性粉尘，故球磨过程、焙烧窑和熔炼炉为废气的主要来源。与此同时造成了此流程用于环境治理的成本也比较高，但目前来说这种工艺流程依然是国内主流工艺流程。

基于这种情况，目前好多厂家正在尝试低盐或无盐焙烧，即尽量降低氯化钠的使用比例，或者以其他盐来代替氯化钠，钙化焙烧就是典型的替代添加剂。

工艺流程 2：钙化焙烧工艺流程

氯化钠作为添加剂参与焙烧是产生氯气、氯化氢的主要原因，钙化焙烧刚好弥补了这个缺点，其工艺流程如图 7 所示。将石灰，石灰石或其它含钙化合物作溶剂添加到钒渣中造球而后进行焙烧，使钒氧化为不溶于水的钒的钙盐，再用酸将其浸出，控制合理的 pH 值，使

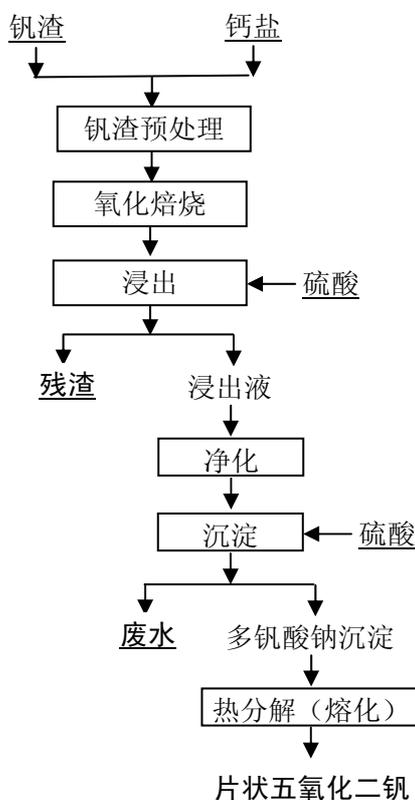


图 7 钙化焙烧工艺流程简图

之生成 VO^{2+} 等离子，同时净化浸出液并除去铁等杂质。而后用铵盐法沉钒，制偏钒酸铵并经过熔化热解后得到高纯的五氧化二钒。

同传统的钠化焙烧相比，这种方法的优点是：

焙烧过程中，由于不采用氯化钠，因此不产生含氯化氢和氯气等有害气体；浸出的过程中，由于采用酸浸，因此不产生碱雾；焙烧后的浸出渣不含钠盐，富含钙有利于综合利用。

同时，这种方法在钒渣预处理过程如球磨中依然产生了大量的有毒性粉尘，在熔炼炉中加热分解偏钒酸铵沉淀业也产生了一定的氨气。此外钙化焙烧提钒工艺对焙烧物有一定的选择性，对一般矿石存在转化率偏低，成本偏高等问题不适于大宗量的生产。因此，这种方法现阶段使用推广较少。

以钒渣为原料生产，目前来说我国实际生产中，主流生产工艺是传统的钠盐焙烧；近年来，个别厂家正在积极尝试低盐或无盐焙烧，或替代添加剂焙烧，如钙化焙烧，低盐或无盐焙烧、钙化焙烧是未来的发展趋势。

(2) 以石煤为原料生产五氧化二钒的工艺流程

以石煤为原料生产五氧化二钒的过程与以钒渣为生产原料比较相似，大致分成焙烧—浸出—沉钒—精制等 4 个过程。虽然石煤提钒在我国发展势头较好，但由于其发展时间较短，使得各种工艺流程均不太成熟，均存在着这样或那样的不足。目前，典型的工艺流程有 3 种，阐述如下：

工艺流程 1：钠化焙烧工艺流程

这是比较典型和传统的工艺流程，如图 8 所示。其大体流程是：将石煤与钠盐按比例混合焙烧将石煤中难溶于水的三价钒盐转化为五价可溶于水的钒盐，然后通过水浸或酸浸的方法将可溶性五价钒盐从焙烧产物中提出，再通过酸化沉钒或铵盐沉钒的方法制取“红饼”或“黄饼”，然后，通过热分解制取精钒。

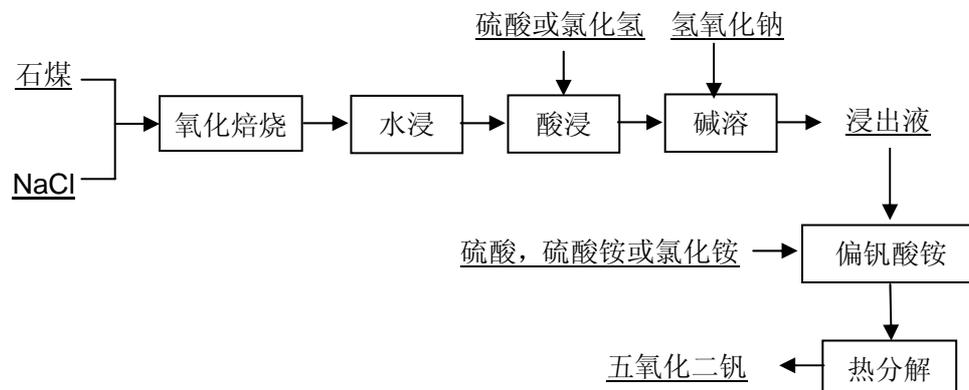


图8 传统钠化焙烧工艺流程图

这种工艺流程的主要特点是：

- ①该工程设备要求不高，技术简单，投资较小；
- ②五氧化二钒的转浸和回收率较低，石煤耗量大，资源浪费严重；
- ③采用平窑焙烧，每平米窑底面积年产焙烧量只有 1.5~2 吨，不适合大规模生产；
- ④从水浸液到取得精钒的工艺流程较长（水浸→酸浸→碱溶），生产过程复杂，不能连续生产，机械化程度差，劳动强度大，且消耗材料多，生产成本低；
- ⑤钠化焙烧时，产生一定量的氯气、氯化氢气体以及少量的二氧化硫气体，需要较大量废气、废水处理装置，否则对周围环境将产生严重的污染。

工艺流程 2：无盐焙烧工艺流程 A

该工艺流程主要考虑传统钠化焙烧产生的环境污染，其主要特点是避免了焙烧过程中氯化钠的使用，其工艺流程如图 9 所示。

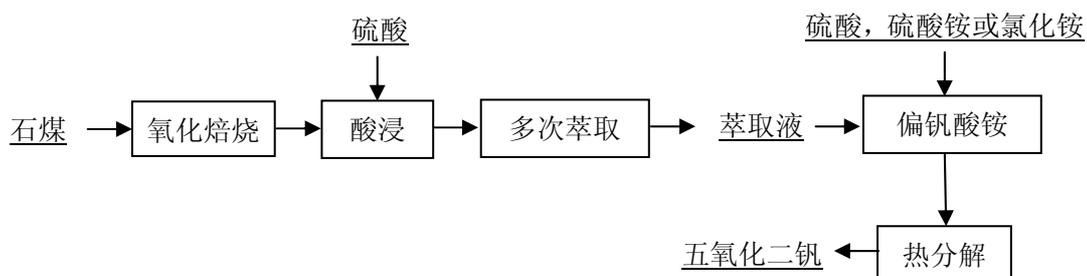


图9 无盐焙烧工艺流程图A

同传统钠化焙烧工艺相比，该工艺除了在焙烧过程中没有使用氯化钠等钠盐，沉钒过程中还采用了萃取工艺。该流程特点：

- ①工艺流程短，提高了劳动生产率；
- ②多次萃取提高了浸出率，使得五氧化二钒回收率高，提高资源利用程度；
- ③三废减少，环境改善。

由于是酸法作业，许多设备要求防腐，因此总投资要比钠化焙烧法高 20%~30%。

除此之外，在图 9 所示的工艺流程基础上，进一步改进：即无需 NaCl，整个工艺流程无盐，将稀酸浸出和杂质分离一步即可完成，然后将溶液酸度调整到 pH2-2.5 的条件下下一步沉钒，即可得到精钒。这种方法比酸浸萃取和硫酸中间盐法流程更短、更简单和便于超作管理，其次是酸耗量少。

工艺流程 3：无盐焙烧工艺流程 B

与流程 2 比较相似，主要采用酸浸后采用净化工艺，如图 10 所示。其工艺特点是：石煤中的钒主要以 4 价状态存在，因此该种含钒石煤焙烧时不用加任何添加剂，便可将大部分钒氧化到 5 价。由于没有加添加剂，该种焙烧矿酸浸液中的杂质相对少，只需经过简单净化便可采用酸性铵盐沉淀法获得多聚钒酸铵。多聚钒酸铵经过热分解便可获得五氧化二钒。

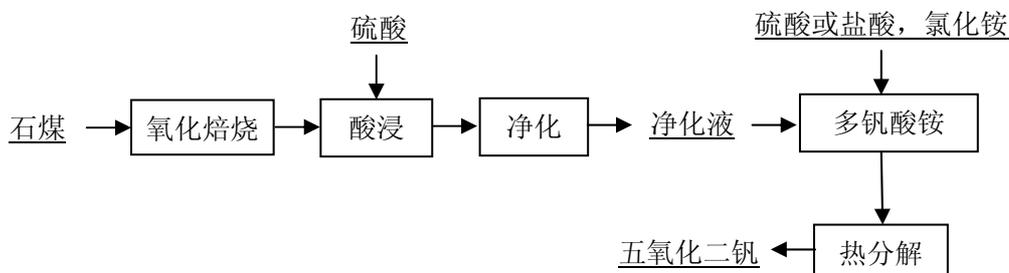


图10 无盐焙烧工艺流程图B

以上 3 种工艺流程中，钠盐焙烧产生一定量的氯气、氯化氢，污染严重，流程长、占地多、生产效率低，是我国目前实际生产的主流工艺流程；无盐焙烧的大气污染较钠盐焙烧产生废气少，对环境造成污染小，生产效率高，流程短，因此这种流程是未来的发展趋势。

(3) 以含钒固废为原料生产五氧化二钒的工艺流程

以含钒固废为原料生产五氧化二钒的过程与以钒渣为生产原料也比较相似，也大致分成焙烧—浸出—沉钒—热解（精制）等 4 个过程。目前，主要有 2 种典型工艺流程。

工艺流程 1：焙烧水浸工艺流程

首先废催化剂掺入芒硝或碱，于高温下焙烧，使钒转化为五价态并与芒硝或碱反应生成水溶性钒盐；然后用水浸取焙烧产物，得到偏钒酸盐溶液；再加硫酸水解制取五氧化二钒粗品，并予以精制（如图 11）。该法的主要优点是浸出率高，缺点是废催化剂中大量的其他金

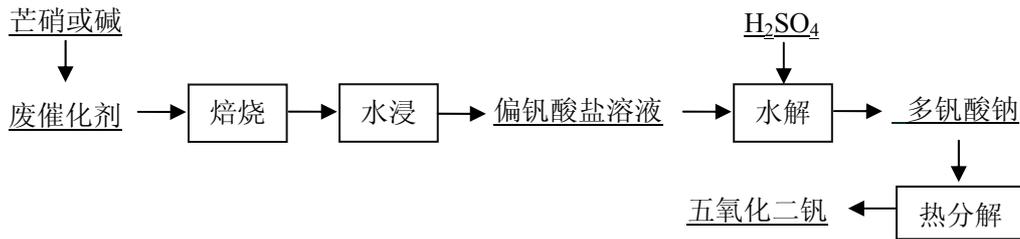


图 11 焙烧水浸工艺流程图

属（如铝）进入到溶液中去，给后序沉钒工艺带来不便。

工艺流程 2：无盐焙烧工艺流程

其工艺流程是：将废钒催化剂在强氧化性气氛下直接进行高温活化焙烧，因利用原料中存在的钾而无须添加钠化剂，把废催化剂中低价钒转化为五价，然后用浸取率较高的碱浸取剂进行浸取，制取偏钒酸铵溶液，最后进行热分解制取五氧化二钒（如图 12）。

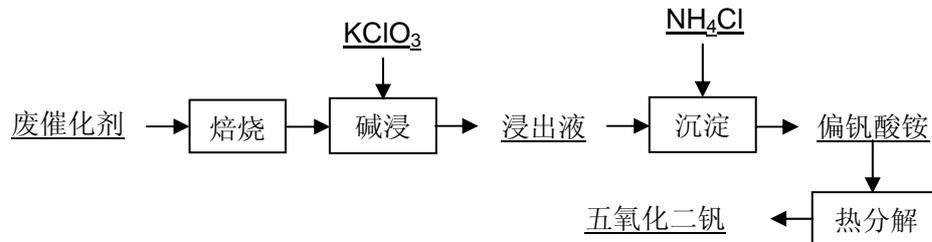


图 12 无添加剂焙烧工艺流程图

该方法生产成本较低，腐蚀性较小，钒总回收率达 80%以上，产品纯度达 98%。此外对于脱水后得到的偏钒酸铵结晶可采用烘干不脱氨的加工方法，制取高纯度偏钒酸铵。

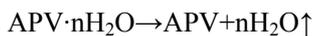
（4）三氧化二钒的工艺流程

目前，只有中国、南非、德国、奥地利等国具有大量生产三氧化二钒的能力。

钒渣制取三氧化二钒与制取五氧化二钒较为相似，只是在沉钒得到多钒酸铵后增加了干燥和还原工艺，其典型工艺流程如图 13 所示。生产过程中，依然产生与生产五氧化二钒类似的气固液三废。

①多钒酸铵干燥

沉钒得到的多钒酸铵（APV）含水 40%~60%，为了进行下一步的还原操作，必须对其进行干燥，使多钒酸铵脱水后成为粉状分散的状态，其反应式如下：



干燥设备有回转窑、螺旋干燥机、气流干燥机。干燥温度应控制在 200℃以下，以防止温度过高使得多钒酸铵脱氨分解。此外，干燥时还需防止多钒酸铵结块以影响下一步还原效果。

②多钒酸铵还原

多钒酸铵的主要形式有六钒酸铵、十钒酸铵、十二钒酸铵，还原气体主要是氢气或一氧化碳，其反应式如下：

A 一氧化碳还原反应



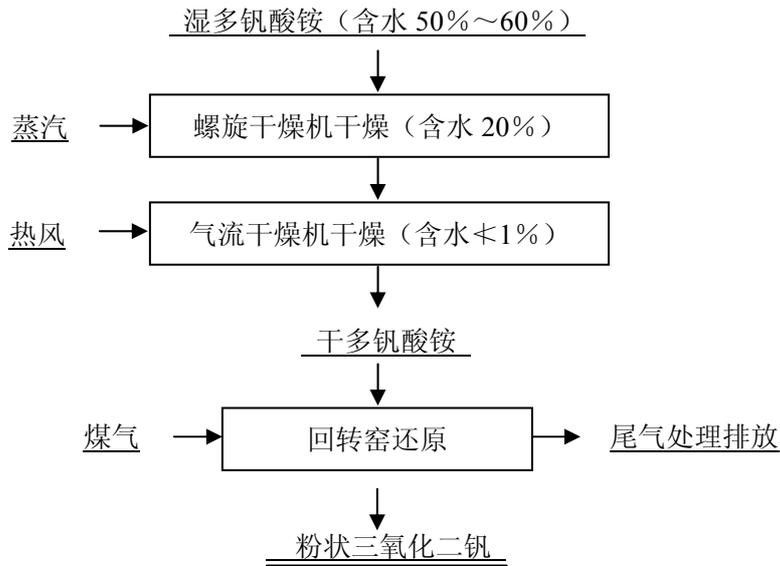
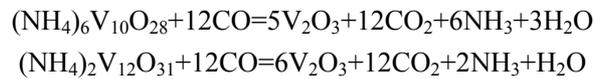
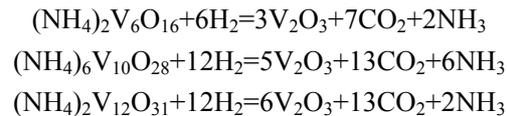


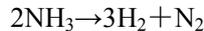
图 13 三氧化二钒生产流程示意图



B—氧还原反应



APV 分解出氨后，氨会分解出氢气，反应式如下：



标准状态下，当温度达到 160℃ 时，分解出的氢气仍可起到还原剂的作用。

具体流程是：湿多钒酸铵进入干燥设备，干燥后的多钒酸铵从还原回转窑的尾部以一定的流量进入窑内，然后在窑内不断翻转，并向窑头移方向；还原气体以一定的流量从窑头通入窑内，以物料运行相反的方向流动，最后从窑尾排出，经收尘后点燃排放到大气中。

4.1.3 钒工业排污节点、排污方式以及特征污染物

钒业工业污染物可分为废气、废水和废渣 3 种形态。其中，大部分废渣均含有一定的钒，往往作为钒厂的原料返回到原料工序中。经过对中信锦州铁合金等企业的钒渣进行检测，最终的废渣中仅含有一些重金属，且其浸出毒性大部分符合《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别》。不同形态的污染物有不同的来源，可能会造成不同的危害。

(1) 水污染物

通过分析各生产工艺流程可知，以钒渣、石煤和含钒固废为原料的含钒废水主要有以下 2 种来源：

A 产生于沉淀工序的沉钒废水；

B 产生于沉淀工序（熔化工序前）的偏钒酸铵、多钒酸铵或多钒酸钠等（偏）钒酸盐洗涤过程的洗涤废水；

另外，以石煤为原料的含钒废水除了上述 2 种废水外，还有萃取和反萃取工序的萃余废水。

含钒废水中，除了含有氨氮、氯化物、硫化物、钒、石油类、总镉、总铬、六价铬、总砷和总汞等特征污染物钒以外，还有悬浮物、化学需氧量、总氮和总磷等一般污染物。

(2) 大气污染物

本标准所称的大气污染源是指以钒渣、石煤和含钒固废等原料制取各种氧化钒 V_mO_n

(其中, V_2O_5 、 V_2O_3 是最主要的 2 种形式) 过程中, 因原料预处理、焙烧、熔化、干燥、还原和输送等单元操作过程中产生的含大气污染物的气体。按其产生的部位和环节, 各大气污染物如表 3 所示。

表 3 钒工业大气污染物一览表

氧化钒	废气排放源	大气污染物项目	备注
V_2O_5 V_2O_3	原料处理: 破碎机	颗粒物	
	料仓及混配料	颗粒物	
	球磨机进出料口	颗粒物	
	焙烧炉/回转窑	Cl_2 、 HCl 、 SO_2 、颗粒物	
	熟料仓及输送	颗粒物	
	浸出: 水浸槽(间歇), 过滤机(连续)	碱雾	即含碱蒸汽
	沉淀: 沉淀池/罐	硫酸雾	即含酸蒸汽
V_2O_5	熔化炉	NH_3 、 SO_2 、颗粒物	
V_2O_3	干燥炉	SO_2 、颗粒物	
	还原炉	NH_3 、 SO_2 、颗粒物	

表中,

①在焙烧过程中, 由于以食盐(主要成分: $NaCl$) 为添加剂, 造成焙烧过程中产生了一定量的氯气、氯化氢;

②在多钒酸铵(APV) 或偏钒酸铵经熔化炉熔化制取片状五氧化二钒过程中, 由于要经过脱氨过程而产生一定的氨气, 这是 APV 制取片状五氧化二钒必然要产生的气体;

③在多钒酸铵经还原炉还原制取三氧化二钒过程中, 由于也要经过脱氨过程而产生一定的氨气, 这是 APV 制取三氧化二钒而必然产生的气体;

④浸出过程中, 有时要用碱性物质来调节浸出液的酸碱度, 以创造较佳的工艺条件, 这将使得在浸出过程中, 产生一定的含碱蒸汽, 即碱雾;

⑤沉淀过程中, 一般要用酸性物质来调节沉淀液的酸碱度, 以创造较佳的工艺条件, 这将使得在沉淀过程中, 产生一定的含酸蒸汽, 即硫酸雾;

⑥各种炉窑均是以燃料燃烧产生的燃烧产物为热源, 因此, 就不可避免地产生一定浓度的二氧化硫;

⑦每一单元操作中, 还将产生一定的颗粒物。

综上, 按所含污染物的种类大气污染物大体上可分为 4 大类: 一是在原料处理、混配、球磨、进出炉窑和输送过程中产生的含工业粉尘为主的废气; 二是在各种焙烧、熔化、干燥和还原各种炉窑中产生的二氧化硫; 三是在焙烧炉窑产生的氯气和氯化氢以及在熔化炉和还原炉产生的 NH_3 ; 四是在浸出操作过程中产生的碱雾以及在沉淀工序产生的酸雾。各种污染物中, 氯气、氯化氢、酸雾、碱雾、氨气等是钒业特征污染物。

4.2 行业排污现状

钒业排污现状调研采用现场调研和书面问卷调研 2 种形式, 其中, 采用现场调研的企业有: 攀枝花新钢钒、承德新新钒钛、中信锦州铁合金、葫芦岛虹京铝业、沈阳华瑞钒业等 5 家公司, 他们的生产能力占我国总生产能力的 80.9%, 问卷调研有: 湖北崇阳京钒、湖南安化华林钒业、四川川投峨眉铁合金、陕西五洲矿业等公司, 他们的生产能力占我国总生产能力的 12.6%。

基于此, 课题小组首先到攀枝花新钢钒和承德新新钒钛等公司进行现场调研, 通过分析厂家的平时监测数据和环保部门的协助测试, 获得了翔实可信的第一手资料; 其次到中信锦州铁合金进行现场调研, 采取了现场采样(水样、气样和渣样) 而后在实验室测试, 也获得了比较真实的数据; 以上 3 家企业是全国钒业的龙头企业, 其生产能力在全国居前 3 席, 约占全国总生产能力的 75.9%。此外, 还对葫芦岛虹京铝业公司、四川川投峨眉铁合金(集团)

公司、陕西山阳钒业集团、湖南安化华林、湖北崇阳京钒、甘肃敦煌金地钒业等公司进行了问卷调研，他们的生产能力占我国总生产能力的 12.6%。但尽管如此，由于种种原因，获得的数据还是比较有限的。下面分 2 个层面来阐述这个问题，首先阐述攀枝花新钢钒等全国前 3 家企业的排污现状，然后再分水和大气污染物来描述行业排污现状。调研数据以 2007 年数据为主。

4.2.1 攀枝花新钢钒等主要企业排污现状

(1) 攀枝花新钢钒

攀枝花新钢钒的污染物治理在全国范围内是最为先进的和完善的。典型数据：

①料仓即混配料、球磨机进出口、熟料仓及卸料点：

污染物控制项目：粉尘颗粒物；除尘设施：布袋除尘；除尘效率：98%以上；
排气筒高度：>18m；粉尘排放浓度：80~200mg/m³；粉尘排放量：0.7~6.6kg/h。

②焙烧炉：

污染物控制项目：烟尘颗粒物；除尘设施：电除尘；除尘效率：99%；
排气筒高度：60m；粉尘排放浓度：90~110mg/m³；粉尘排放量：1.5~1.8kg/h。

③干燥窑：

污染物控制项目：烟尘颗粒物；除尘设施：布袋除尘；除尘效率：98%以上；
排气筒高度：20m；粉尘排放浓度：30~65mg/m³；粉尘排放量：0.05~0.15kg/h。

④熔化炉：

污染物控制项目：烟尘颗粒物；除尘设施：电除尘；除尘效率：98%以上；
排气筒高度：30m；粉尘排放浓度：50~70mg/m³；粉尘排放量：0.05~0.10kg/h。

⑤还原窑：

污染物控制项目：烟尘颗粒物；除尘设施：水封除尘；
排气筒高度：15m；粉尘排放浓度：70~100mg/m³；粉尘排放量：0.6~1.3kg/h。

⑥沉淀池：

污染物控制项目：硫酸雾；除尘设施：排风机
排气筒高度：15m；排放浓度：15~18mg/m³；排放量：0.18~0.22kg/h。

⑦废水指标（污染物排放监测位置：车间或生产装置排放口，单位：mg/m³，pH 除外）：
pH：8~9；COD_{Cr}：36~130；钒：0.1~5；六价铬：0.1~1；总铬：1~1.4；悬浮物：70~100。
废水实现全部厂内回用，无外排废水量。

(2) 承德新新钒钛

焙烧回转窑烟气数据：

烟气浓度：58~71 mg/m³；烟尘排放量：1.46~2.95kg/h；
二氧化硫浓度：41~48mg/m³；二氧化硫排放量：1.1~2.03kg/h。

钒化工厂废水监测数据（污染物排放监测位置：车间或生产装置排放口，单位：mg/m³，pH 除外）：

pH：7.79；COD_{Cr}：44.1；酚：0.001；SS：58；氰化物：0.002；总铬：0.53；六价铬：0.011；油：0.073；外排废水量：50~55 吨/吨 V₂O₅（其中，外排 30 吨/吨 V₂O₅）

(3) 中信锦州铁合金

焙烧回转窑烟气数据：

二氧化硫浓度：500~650mg/m³；氯气：80~100；HCl：100~150；NO_x：380；粉尘排放浓度：100~150。

废水监测数据（污染物排放监测位置：车间或生产装置排放口，单位：mg/m³，pH 除外）：

pH：8.05；COD_{Cr}：130mg/L；SS：72mg/L；六价铬：0.67mg/L；总镉：0.10mg/L；钒：5.48；砷：0.5；硫酸根：82；氨氮：30~100；外排废水量（约）：30~40 吨/吨 V₂O₅。

(4) 四川川投铁合金

焙烧回转窑烟气数据:

颗粒物: 150~200 mg/m³; 除尘效率大于 94%, 同步运行率为 99%, 能达标排放。

废水数据 (污染物排放监测位置: 车间或生产装置排放口, 单位: mg/m³, pH 除外):
pH: 7-8; SS: 60-130; Cr⁶⁺: 0.5; 氨氮: 20~80; 钒: 0.785; COD_{Cr}: 150。

(5) 湖南安化华林钒业

废气数据:

HCl: 烟气流量: 78000m³/h, 烟尘: 40mg/m³, HCl: 88mg/m³, 排放速率: 7kg/h;

SO₂: 烟气流量: 8000m³/h, 烟尘: 50mg/m³, SO₂: 540mg/m³, 排放速率: 70kg/h;

废水数据 (污染物排放监测位置: 车间或生产装置排放口, 单位: mg/m³, pH 除外):

pH: 7.8; COD_{Cr}: 80mg/L; SS: 50mg/L; 六价铬: 0.38mg/L; 总镉: 0.05mg/L。

(6) 葫芦岛虹京铝业

废气监测数据:

焙烧尾气: 二氧化硫排放浓度: 325mg/m³; 颗粒物排放浓度: 130mg/L。

熔化炉尾气: 二氧化硫排放浓度: 188mg/m³; 颗粒物排放浓度: 118mg/L。

锅炉尾气: 二氧化硫排放浓度: 155mg/m³; 颗粒物排放浓度: 110mg/L。

废气量 43770m³/t; 颗粒物量 5.56kg/t; 二氧化硫 8.1kg/t。

废水监测数据 (污染物排放监测位置: 车间或生产装置排放口, 单位: mg/m³, pH 除外):

pH: 6~9; 外排废水量: 10~12 吨/吨 V₂O₅; 新水用量: 6.2~6.5t/tV₂O₅。

4.2.2 全国钒业水污染物排放状况

基于钒业水污染物排放监测主要围绕《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456-92)与《污水综合排放标准》(GB8978-1996)来进行, 这里就围绕 2 个标准的相关污染物控制项目来阐述水污染物排放状况。

2 个标准中, 与钒工业相关的水污染控制项目有: pH 值、悬浮物、化学需氧量(COD_{Cr})、氨氮、油类、六价铬、总铬、总镉等。其中, pH 值、悬浮物、化学需氧量(COD_{Cr})、氨氮、六价铬等是企业的监测重点, 此外氯化物和钒也是钒业的监测重点。

(1) pH

从各生产钒企业调查情况来看, 外排废水 pH 值在 7.79~8.58 之间; 一般均符合《钢铁工业水污染物排放标准》(GB13456-92)与《污水综合排放标准》(GB8978-1996)。

(2) 悬浮物

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)及《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)中, 一、二、三级标准都分别为 70mg/L、150mg/L、400mg/L。与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中, 一、二、三级标准都分别为 10mg/L、30mg/L、50mg/L。从各生产钒企业调查情况来看, 外排废水 COD_{Cr} 排放在 50~400 之间, 由此说明大部分企业均实现达标排放。

(3) 化学需氧量 (COD_{Cr})

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)及《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)中, 一、二、三级标准均分别为 100mg/L、150mg/L、500mg/L。从各生产企业调查的情况来看, 外排废水的 COD_{Cr} 排放浓度在 40~200 mg/L 之间, 个别企业化学需氧量存在超标排放现象。

(4) 氨氮

《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)一、二、三级标准分别为 10mg/L、25mg/L、40mg/L, 《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 1998 年以后的一、二级标准为 15 mg/L、25 mg/L。根据实际调研的情况来看, 外排废水氨氮排放浓度差别, 个别企业存在超标排放现象。

(5) 氯化物

目前,《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)以及《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)均未将其列入污染物控制项目。目前,《皂素工业水污染物排放标准》(GB 20425-2006)将氯化物列为控制项目,排放限值是:现有企业为 600mg/L,新建企业为 300mg/L;“集中式生活饮用水地表水源地”氯化物(以 Cl⁻计)的标准限值为 250mg/L。目前我国钒业废水氯化物排放浓度参差不齐,个别企业超过现行排放标准限值。

(6) 六价铬、总铬

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996),其中六价铬和总铬最高允许排放浓度分别为 0.5mg/L 和 1.5mg/L;《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)中规定六价铬一、二、三级标准分别为 0.5mg/L、0.5mg/L、1.0mg/L;与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中规定总铬最高允许排放浓度为 0.1mg/L。从各生产企业调查情况来看,个别企业外排废水中六价铬和总铬排放浓度超过了现行排放标准。

(7) 总镉

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996),其中总镉最高允许排放浓度为 0.1mg/L。与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中规定总镉最高允许排放浓度为 0.01mg/L。从各生产钒企业调查情况来看,外排废水总镉浓度大多低于现行排放标准中的排放限值。

(8) 钒

我国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)等相关标准均没有涉及到此项污染物。目前,唯一有规定的就是《四川省水污染物排放标准》(DB 51/190-93),规定钒的一、二、三的级最高允许排放浓度分别为 1.0mg/L、2.0mg/L 和 3.0mg/L。目前大部分企业能够做到达标排放,但部分出现超标排放。

此外,大部分企业对石油类、总砷、总汞等控制项目未进行有效监控。

(9) 单位产品污水排放量

根据钒行业部分企业实际调查,钒单位产品废水排放量为 20~53 吨不等。其中,承德新新钒钒单位产品(以五氧化二钒计)废水排放量为约 50 吨,其中约 20 吨进行重复利用,实际外排废水约为 30 吨。攀枝花新钢钒已实现废水零排放,全部进行回收利用。

4.2.3 全国钒业大气污染物排放状况

基于钒业大气污染物排放监测主要围绕《工业炉窑大气排放标准》(GB9078-1996)与《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996)来进行,这里就围绕 2 个标准的相关污染物控制项目来阐述水污染物排放状况。

2 个标准中,与钒工业相关的水污染控制项目有:二氧化硫、颗粒物、氯化氢、硫酸雾和氯气。

(1) 二氧化硫

二氧化硫主要来源于提钒过程中燃料燃烧过程,燃料中的含硫率决定了烟气中二氧化硫含量。由于各企业采用的燃料不同,燃料成分也不尽相同,因此,各企业排放的烟气中二氧化硫浓度差异较大,但总体浓度相对于回收利用来说偏低,回收不经济。因此,目前国内钒工业对其生产过程中的二氧化硫几乎没有任何处理,对实时监控的企业也不多。

《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996)中,二氧化硫最高允许排放浓度为 850mg/m³(二级);《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)中,其最高允许排放浓度为 960mg/m³。

我国典型钒业的二氧化硫排放状况如表 4 所示。由表 4 可以看出,国内以攀枝花新钢钒、承德新新钒钒和中信锦州铁合金的二氧化硫排放指标基本符合《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996)。

表4 钒工业焙烧炉（窑）烟尘 SO₂ 排放统计（2007 年数据）

企业	排放浓度 mg/m ³	排放量
攀枝花新钢钒	达标排放	2~3kg/h
承德新型钒钛	40~50	1.62 kg/h
中信锦州铁合金	500~650	约 40 kg/h
四川川投铁合金	达标排放	/
湖南安化华林钒业	530~550	70 kg/h
葫芦岛虹京铝业	160~330	8.1 kg/tV ₂ O ₅

(2) 颗粒物

一般而言，原料处理、混配、球磨、进出炉窑和输送过程中的粉尘颗粒物一般经过布袋除尘，经过除尘处理后，一般能够达到现行《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）二级浓度限值的要求，即 120mg/m³，参见表 5；焙烧炉、焙烧回转窑、熔化炉、干燥炉和还原炉等炉窑烟尘颗粒物经过旋风除尘器、布袋除尘和电除尘后，烟尘颗粒物一般能够达到现行《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）的相应要求。其中焙烧炉（窑）烟尘颗粒物排放统计详见表 6。

表5 钒工业颗粒物现行的控制标准排放限值

废气排放源	(GB 9078-1996) 粉(烟) 尘浓度限值 mg/m ³ (新污染源)	(GB 16297-1996) 颗粒物浓度限值 mg/m ³ (二级新污染源)
原料破碎处理	—	120
料仓及混配料	—	120
球磨机进出料口	—	120
焙烧炉	200	—
焙烧回转窑	200	—
熟料仓及输送	—	120
熔化炉	150 (以金属熔化炉计)	—
干燥炉	200	—
还原炉	200	—
还原回转窑	200	—

表6 钒工业焙烧炉（窑）烟尘颗粒物排放统计（2007 年数据）

企业	除尘设施	烟气排放浓度 mg/m ³	烟尘排放量 kg/h
攀枝花新钢钒	电除尘器	100~120	1.64
承德新新钒钛	电除尘器	58~69	2.34
中信锦州铁合金	电除尘器	100~150	—
四川川投铁合金	电除尘器	150~200	8.42
安化华林钒业	电除尘器	40~100	7
葫芦岛虹京铝业	电除尘器	110~130	5.56t/tV ₂ O ₅

与此相关的《火电厂大气污染物排放标准》（GB 13223-2003）第 3 时段烟尘最高允许排放浓度为 50mg/m³；《水泥工业大气污染物排放标准》（GB 4915-2004）现有水泥窑颗粒物最高允许排放浓度为 100mg/m³，新建水泥窑颗粒物最高允许排放浓度为 50 mg/m³。

(3) 氯气和氯化氢

氯气和氯化氢是在以食盐（主要成分 NaCl）为主要添加剂的钠化焙烧过程中，不可避免地产生的大气污染物。《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）中，氯气和氯化氢最高允许排放浓度分别为 65mg/m³ 和 100mg/m³。

目前国内钒企业，包括攀枝花新钢钒、承德新新钒钛和中信锦州铁合金等 3 大钒制品企业均采用源头削减即采用低盐焙烧等清洁生产工艺，也就是尽量降低钠盐（NaCl）添加剂用量比例。通过对中信锦州铁合金的测试，焙烧炉烟气的氯气排放浓度约为 80~100mg/m³，

氯化氢排放浓度约为 100~150mg/m³；湖南安化华林氯化氢排放浓度为 80~100 mg/m³。由此可见国内大部分企业基本能够达标排放。

(4) 硫酸雾和碱雾

硫酸雾是在沉钒过程中产生的含酸蒸汽。为了对硫酸雾进行有效的控制，首先要在产气点设置密封抽汽装置，然后用碱液淋洗塔进行吸收净化。《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)，硫酸雾最高允许排放浓度分别为 45mg/m³。目前，攀枝花新钢钒等大型企业对于硫酸雾进行了有效处理，可使得硫酸雾含量降至 50mg/m³ 以下，基本符合《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)。

碱雾是在以钒渣为原料进行水浸过程中产生的碱性蒸汽。为了对碱雾进行有效的控制，首先要在产气点设置密封抽汽装置，然后用弱酸液或水淋洗塔进行吸收净化，其中吸收液循环利用，最后排出的吸收液进入企业污水处理系统，其污染物控制转入水污染物控制。经对攀枝花新钢钒现场调研，碱雾的浓度较低，处理起来比较容易，处理后的水可直接转入污水处理系统。

(5) 单位产品基准排气量

根据钒行业部分企业实际调查，钒单位产品排气量变化较大，其主要与颗粒物点源治理设施有关：除尘设施设置得比较完善，则单位产品排气量较大；除尘设施设置不完全，有遗漏，则单位产品排气量较小。基于颗粒物点源完全治理原则来设定单位产品基准排气量。以攀枝花新钢钒为例，平均单位产品（以五氧化二钒计）的排气量为 17 万 Nm³/h。

4.2.4 小节

总体而言，攀枝花新钢钒和承德新新钒钛等大型企业对于 3 废的治理和控制给予了较大的重视，其污染物控制技术水平在全国处于领先地位，其污染物控制状况也比较理想。其余的中小型企业，尤其是湖南和江西的一些家庭作坊式小型钒厂其污染物治理现状令人堪忧。

水污染物控制方面存在的主要问题是：水污染物的监测指标残缺，尤其是缺乏对五价钒离子、氯离子的监控，个别企业只监测 3、4 个指标。

大气污染物控制方面存在的主要问题是：仅对颗粒物、硫酸雾进行控制，对焙烧炉窑烟气中的氯气和氯化氢尚未进行任何处理。

4.3 污染防治技术分析

污染防治要基于源头控制与末端治理 2 个方面来进行。

4.3.1 钒工业清洁生产技术

清洁生产技术是一种着眼于源头削减与过程控制的综合技术，其中，环境友好型生产工艺流程是其核心。

(1) 以钒渣为原料

以低盐或无盐焙烧、氯化钠添加剂替代工艺流程（钙化焙烧）均是典型的清洁生产工艺流程，其核心是尽量少用或不用造成氯气和氯化钠大气污染物的 NaCl。

(2) 以石煤为原料

低盐或无盐焙烧工艺流程，如图 9、10 所示。

(3) 以含钒固废为原料

无盐焙烧工艺流程，如图 12 所示。

4.3.2 钒工业污染物末端治理技术、现状与工程实例

(1) 水污染物治理技术现状与工程实例

①还原中和法——二氧化硫沉淀法

这是国内某企业的主流处理工艺，核心是还原中和法，但每个企业又都具有自己的特色。

这种处理工艺的核心是还原中和，即先通入二氧化硫等还原气体，使废水中的六价铬和五价钒分别被还原成三价铬和四钒；将还原后的废水用碳酸钠、氢氧化钠或氧化钙等碱性物质中和，使废水中的铬、钒生成氧化物沉淀。这种处理工艺，可以较好地处理化学需氧量

(COD_{Cr})、悬浮物、钒、六价铬、总铬，较好地控制 pH 值，但理氨氮效果较差。

国内攀枝花新钢钒、承德新新钒钛与中信锦州铁合金等企业大体采用了这种方法。

②还原中和法——铁屑沉淀法

采用铁屑为还原剂，酸性含钒废水与铁屑生成硫酸亚铁，并发生还原反应，使得废水中的六价铬和五价钒被还原成四价铬和三价钒；然后加入石灰进行中和，使得废水中的铬、钒生成氧化物沉淀。这种工艺流程能较好地处理六价铬和五价钒，处理后的排放浓度分别在0.2 mg/L和2.0 mg/L。

③还原中和法——硫酸亚铁沉淀法

将含钒废水中加入氯化铁(FeCl₃)，沉淀钒酸铁，钒酸铁作为钒渣用返回焙烧工序；沉淀钒酸铁的滤后溶液加入硫酸亚铁使得废水中的六价铬还原成三价铬，使铬生成铬的氢氧化铬沉淀。这种工艺流程能较好地处理六价铬和五价钒，处理后六价铬和五价钒的排放浓度分别在0.5mg/L和1mg/L以内。国内四川川投铁合金、湖南安化华林钒业等企业即采用这种方法。

④离子交换法

采用强碱性阴离子交换树脂，可从含多种杂质阳离子的水溶液中分离和回收钒，这种方法可对六价铬和五价钒进行较好的处理，使得处理液六价铬和五价钒浓度在 0.5mg/L、2mg/L 以内。

以上的处理工艺主要是针对于五价钒和六价铬。近些年来，有关处理氨氮的技术与装备正在研发，甚至处于试生产阶段。由于含钒废水属于含有 Cr、V、Fe 等多种重金属离子的强酸性高浓度氨氮废水，硝化菌和反硝化菌的活性和繁殖受到抑制，因此对于此类氨氮废水主要采用物理法和化学法，比较典型的是空气吹脱法和化学沉淀法。

⑤空气吹脱法

使水作为不连续相与空气接触，利用水中组分的实际浓度与平衡浓度之间的差异，使氨氮转移至气相而去除。废水中的氨氮通常以铵离子(NH₄⁺)和游离氨(NH₃)的状态保持平衡而存在(NH₄⁺+OH⁻—NH₃+H₂O)，将废水 pH 值调节至碱性时，然后通过气液接触将废水中的游离氨吹脱至大气中。由于该法需不断鼓气、加碱调节 pH，因此处理费用较高。我国攀枝花新钢钒做过这方面的工作；成都柱宇集团也作过这方面的努力。这种方法可较好地处理氨氮。

⑥化学沉淀法

通过向废水中投加某种化学药剂，使之与废水中的某些溶解性污染物发生反应，形成难溶盐沉淀下来，从而降低水中溶解性污染物浓度。典型方法是磷酸镁铵沉淀法，即在含 NH₄⁺废水中投加 Mg²⁺和 PO₄³⁻，使之生成难溶性复盐 MgNH₄PO₄·6H₂O 结晶，再通过重力沉降，将其从废水中分离。此法具有处理规模弹性大、氨氮可回收利用等突出优点；虽然分离得到的副产物磷酸镁铵可作为复合肥料使用，但由于其使用药剂量大，因此很少应用到工程实例中。

⑦厌氧氨氧化法

厌氧氨氧化工艺(简称 ANAMNOX 工艺)是由荷兰 Delft 大学 1990 年提出的一种新型脱氮工艺，是指在厌氧或缺氧条件下，厌氧氨氧化细菌以 NO₂⁻为电子受体，将 NH₄⁺直接氧化为 N₂的过程，它与传统的硝化反硝化脱氮工艺相比具有需氧量低、运行费用低和不需外加碳源等优点。目前国外在对 ANAMNOX 工艺的大规模污水处理厂的建设已经开始，国内的研究虽然还主要停留在菌种的驯化与反应器的启动阶段，离实际应用还有一段距离，但它为低碳高氨氮废水的治理指明了方向，因此研究 ANAMNOX 工艺用于处理含钒高浓度氨氮废水也成为含钒废水处理技术的一个重要发展趋势。

注：⑤⑥⑦的参考文献：张清明，艾南山，徐帅等.含钒废水的处理现状及发展趋势[J]. 科技情报开发与经济，2007，17(2)：142-144。

⑧工程实例 1——xxx公司还原中和法(二氧化硫沉淀法)

这是国内某大型企业钒业废水的处理技术，其工艺流程如图 14 所示。其主要采用还原、

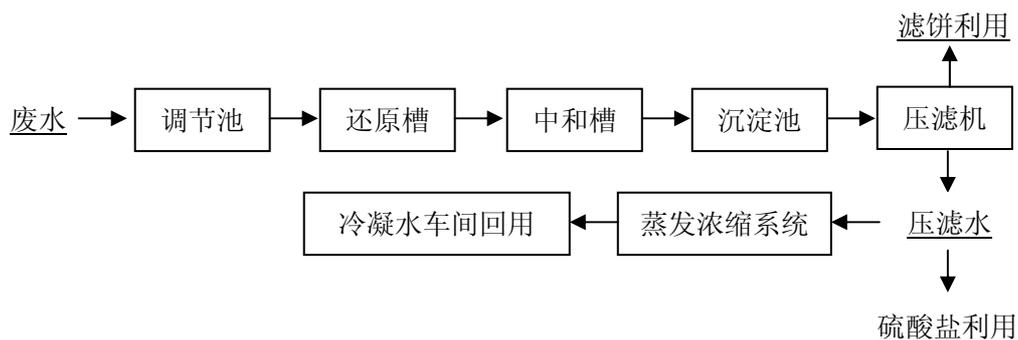


图 14 国内某企业二氧化硫沉淀法工艺流程

中和工艺对废水进行初步处理，再通过蒸发浓缩工艺对废水进行进一步深度处理，处理后废水全部返回车间循环使用，废水分离出的硫酸盐（硫酸钠和硫酸铵）外卖作为化工原料，实现废水零排放。

这种处理工艺的核心是还原中和，即先通入二氧化硫等还原气体，使废水中的六价铬和五价钒分别被还原成三价铬和四钒；将还原后的废水用碳酸钠、氢氧化钠或氧化钙等碱性物

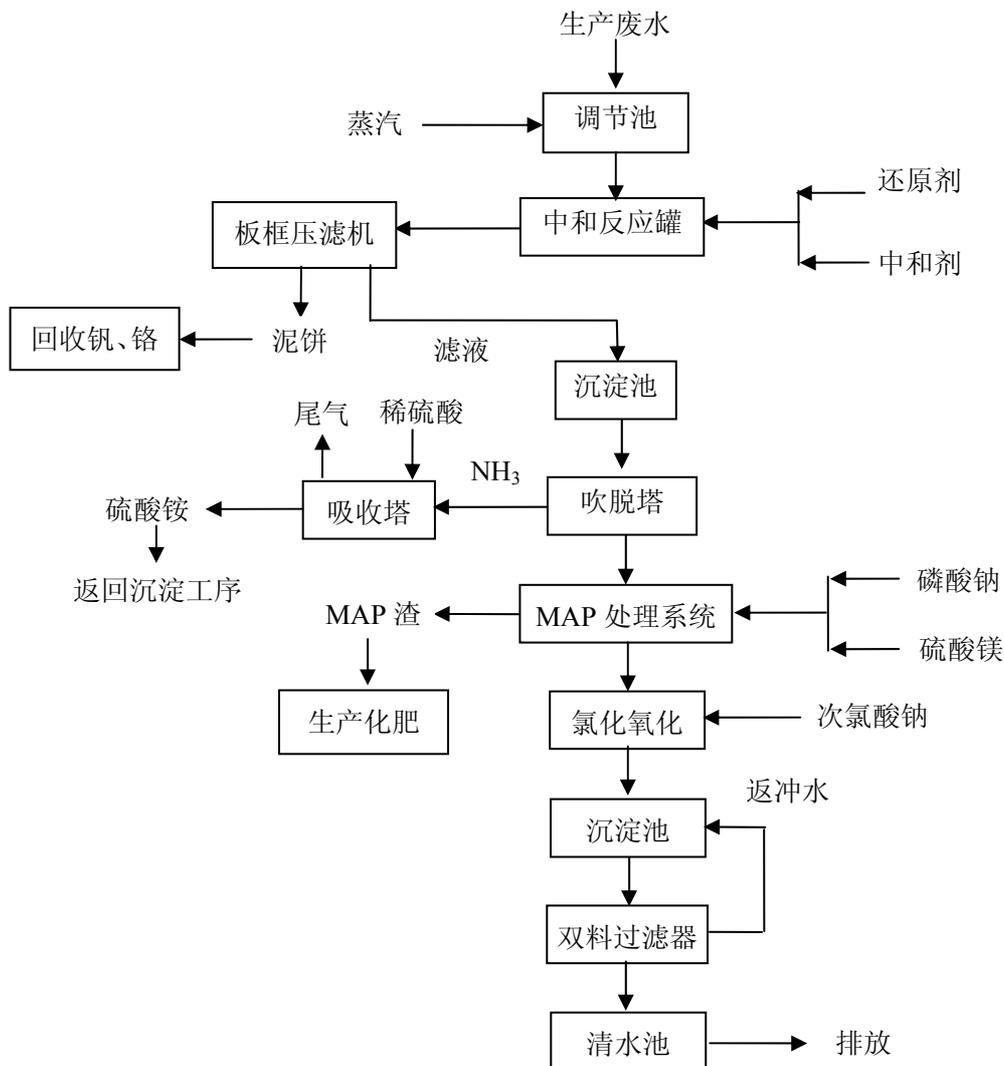


图 15 柱宇集团钒业废水硫酸亚铁沉淀与空气吹脱联合法

质,使废水中的铬、钒生成氧化物沉淀。这种处理工艺,可以较好地处理化学需氧量(COD_{Cr})、悬浮物、钒、六价铬、总铬,较好地控制 pH 值,但理氨氮效果较差。

⑨工程实例 2——柱宇集团硫酸亚铁沉淀与空气吹脱联合法

这是柱宇集团成都钒钛科技有限公司的钒业废水处理技术,其工艺流程如图 15 所示。其核心就是硫酸亚铁沉淀与空气吹脱法。

其工艺流程是:

废水处理站工艺原理为:废水先进入调节池均化,然后用泵打入中和反应罐,此时废水的 pH 值 2~3,废水的温度在 50℃左右,在中和反应罐中加入硫酸亚铁(绿矾),废水中的可溶性 Cr⁶⁺反应生成可溶性 Cr³⁺,还原后的废水加入石灰,调节 PH 值 8~9,此时,废水中的可溶性 Cr³⁺生成 Cr(OH)₃沉淀,过量的 Fe²⁺与水中氧气反应生成 Fe³⁺,进而生成 Fe(OH)₃沉淀, V⁵⁺与 Fe³⁺反应生成 Fe(VO₃)₃沉淀,经过滤沉淀后,用泵把废水及沉淀物打入板框压滤机过滤,废水进入斜管沉淀池,板框压滤机过滤出的泥饼回收钒、铬。

废水通过泵送入吹脱塔脱氨处理,通过风机作用,氨以气态的形式逸出,氨不能直接排入大气,再通过氨吸收装置(用稀硫酸作吸收液),吸收反应生成的硫酸铵回用于沉钒工序。吹脱后的废水通过 MAP 法除氨,将大部分的氨除去,再向废水中加入次氯酸钠溶液,利用次氯酸钠强氧化能力将剩余的氨氧化成氮气排出。最后经砂滤和活性炭吸收后排放。

该技术主要针对于六价铬、五价钒和氨氮的处理;该技术尚处于试用阶段,并首次应用云南华云钒业有限公司 4000 吨五氧化二钒/年项目上。经该公司多次实验,得出:采用该技术处理后的提钒废水,基本可以达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)标准。

注:“硫酸亚铁沉淀与空气吹脱联合法”工程实例的原始资料由柱宇集团成都钒钛科技有限公司提供。

⑩关于氯离子的去除

氯离子较高是钒业废水另外一个特点其主要表现形式:以氯化钠为主,还有一部分氯化钙(还有极少量的氯化镁,这里不加以考虑)。一般而言,氯离子的处理主要采用 RO(反渗透)、电渗析、多效蒸发等,其关键问题是经济性。圾渗滤液中,盐浓度、氨氮和化学需氧量都比较高,反渗透是一种比较可行的工艺,具体参见《生活垃圾渗滤液碟管式反渗透处理设备》(征求意见稿)。该工艺在国外比较成熟,沈阳市老虎冲垃圾填埋场用的就是这种工艺,设备全部进口,采用两级渗透膜。

借鉴以上垃圾渗滤液处理手段,可在吹脱出氨氮以后,先采用反渗透除盐,然后对浓缩液进行蒸发结晶。

(2) 大气污染物治理技术现状与工程实例

①颗粒物

同其他大气污染物相比,颗粒物是目前我国比较重视、治理状况比较好的大气污染物。现常用的除尘装置有旋风除尘器、文丘里除尘器、泡沫除尘器、单电极静电除尘器等。钒工业产生的含颗粒物烟气,95%以上都采用干式收尘。常用的装置有:沉降室、旋风除尘器、电除尘器和布袋除尘器等,它们可单独使用,也可组合使用;同时,在钒铁车间的配料和成品钒破碎筛选过程中采用密闭罩及布袋除尘器。

②二氧化硫

目前我国钒企业二氧化硫的主要来源是燃料燃烧和焙烧过程中产生的少量二氧化硫,多数企业均采取烟气直排的方式。对二氧化硫浓度低于 3.5%的低浓度烟气,由于不能满足接触法自热生产硫酸的条件。通常,为使其能达标排放,必需进行脱硫处理,常见的脱硫方法按脱硫产物的干湿形态可分为干法、半干法和湿法 3 种工艺。其中干法和半干法的脱硫率多为 50%~60%;湿法工艺是目前应用最广泛的脱硫工艺,其脱硫率可达 95%以上。为节约投资,也有采用简易的湿法脱硫工艺,但其脱硫率仅为 70%~75%。

③氯气及氯化氢

目前国内钒企业主要采用钠化焙烧提钒工艺,食盐作为添加剂燃烧过程中产生一定量的

氯气，氯化氢。由于添加量比较少，烟气中产生的浓度较低，基本采用烟囱高空排放的手段。

钒渣焙烧回转窑的废气含有氯气、氯化氢和二氧化硫等有害气体。脱除废气中氯气和氯化氢，多采用碱液吸收的方法。当废气中氯气含量较高时，有采用二段脱除的工艺。当废气中氯化氢浓度较高时，有先采用水或稀盐酸循环吸收先脱除一部分氯化氢，然后再用碱液脱除的工艺。典型工艺流程如图 16、17 所示（国内某大型钒业曾采用）。

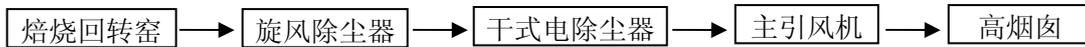


图 16 不回收 Cl_2 、 SO_2 的治理流程

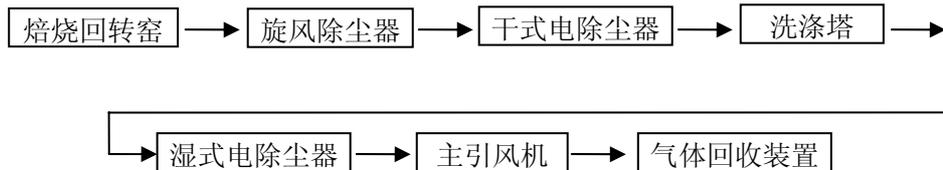


图 17 回收 Cl_2 、 SO_2 的治理流程

④硫酸雾

在五氧化二钒、三氧化二钒的沉淀工段，如不加处理措施会产生硫酸雾，所以在产气点设置密封抽气罩，建喷淋洗涤塔，用水（碱性）吸收净化。目前攀枝花新钢钒等少数企业进行此项环保措施。

⑤碱雾

在以钒渣为原料生产五氧化二钒的水浸单元操作中，会产生一定的碱性蒸汽即碱雾，可在产气点设置密封抽气罩，建喷淋洗涤塔，用水（酸性）吸收净化。目前攀枝花新钢钒等企业进行此项环保措施。

清洁生产是从源头削减污染，提高资源利用效率，减少或者避免生产过程中污染物产生和排放的最佳生产模式，是减少钒企业大气污染物排放的重要手段之一。可采用清洁生产工艺流程，如低盐、无盐或替代氯化钠工艺流程，与此同时，改进工艺流程和设备，这是减少废气排放的根本途径，同时也是提高生产能力和降低能耗的重要措施。

5 行业排放有毒有害污染物环境影响分析

钒是钒业的特征污染物；钒各种价态离子中，五价钒离子的毒性最大，且溶于水；五氧化二钒已被列入《剧毒化学品目录（2002 年）》。

5.1 物理化学性质

钒（元素符号 V）是一种高熔点难熔稀有金属，呈银灰色，原子序数为 23，相对原子质量为 50.942，在元素周期表中属 V_B 族，具有体心立方晶格。

五氧化二钒，分子式 V_2O_5 ，一种无味、无嗅、有毒的橙黄色或红棕色的粉末，微溶于水溶液呈微黄色。它在 $670^\circ C$ 熔融，冷却时结晶成黑紫色正交晶系的针状晶体，其结晶热很大，当迅速结晶时会因灼热而发光。 V_2O_5 是两性氧化物，但主要呈酸性。当溶解在极浓的氢氧化钠中时，得到含有八面体偏钒酸根离子 VO_4^{3-} 的无色溶液。它与 Na_2CO_3 一起共溶得到不同的可溶性钒酸钠。

五氧化二钒是一种中等强度的氧化剂，可被还原成各种低氧化态的氧化物。 V_2O_5 晶格中比较稳定地存在着脱除氧原子而得的阴离子空穴，因此在 $700\sim 1125^\circ C$ 范围内，可逆地失去氧，这种现象可解释为五氧化二钒的催化性质。

五氧化二钒是最重要的钒氧化物，工业上用量最大，它大量作为制取钒合金的原料，少量作为催化剂。

5.2 毒理毒性数据

钒属于在稀有难熔金属中，毒性最强，属于毒性最高等级的“高毒性稀有金属”和刺激性金属。钒的毒性已经被“工业企业卫生设计标准”、“美国环境质量会议（CEQ）毒性物质”、“美国环保局毒性物质”、“日本大气环保局有害无机物质”、“地面水中有害物质”等资料列入毒性金属。

各种钒化合物毒性差别较大，一般是钒化合价增高，其化合物毒性也将增大。五价钒具有比元素状态更高的毒性，五氧化二钒及偏钒酸盐均为高毒物质，而金属钒则认为无毒。钒可通过饮水、食物等途径进入人体，对人体健康产生影响，就会导致急、慢性中毒，对呼吸道有明显的刺激作用；钒化物对肾脏、神经系统、造血系统、心血管系统都有严重的损伤并能导致明显的病理变化。钒的缓慢暴露也能够导致气管炎和支气管炎的发作，眼睛和皮肤的严重刺激，肺水肿和全身中毒。过度暴露的典型现象和症状包括心跳加速，舌头黑绿，皮肤皮疹性过敏，咳嗽和呼吸吃力。此外，钒化合物毒性也取决于悬浮微尘的细散度及其在生物介质中的溶解度。动物试验结果表明，五氧化二钒在静脉注射时具有高毒性，而口服时仅具有中毒性。调查表明，当空气中的钒浓度为 $0.018\sim 0.925\text{mg}/\text{m}^3$ 时，人就会出现眼、鼻及呼吸道刺激症状并发现绿舌苔。

大气中的钒在不断迁移，钒可随降雨汇入海水、地表水；大气悬浮颗粒物中的钒可自行沉降，进入土壤、水体。大气钒沉降现在已被广泛认为是表层海水和地表水的一个重要污染物来源；在冬季和春季，俄罗斯北极地区污染物浓度平均值的 50% 是由大气中污染物的沉降造成的。环境中的钒可通过呼吸、饮水、食物等途径进入人体，对人体健康产生影响。石油、煤燃烧产生大量五氧化二钒颗粒物，通过呼吸，这些颗粒物进入肺部，一部分停留在支气管，可引起呼吸道感染；一部分进入血液，以钒酸盐形式存在。当还原剂存在时，可在人体组织中被还原。职业接触时，空气中钒密度最高限值为 $1\text{mg}/\text{m}^3$ ，长期处于高密度五氧化二钒粉尘环境中的工人与不接触的工人对照，咳嗽、咯痰、气短、神经衰弱、鼻黏膜改变、肺部干鸣音等症状明显。水中所含可溶性钒酸盐和钒离子可通过胃肠吸收进入人体，人通过饮水摄入钒的量可能与某些疾病存在联系。种植于土壤中的植物可从土壤中吸收获得微量。

人类活动释放到土壤中的钒能够以多种价态与有机物形成化合物，并对土壤酶系统产生干扰作用，进而影响土壤的生态功能。钒能使植物对无机磷等的主动吸收过程受到阻碍，能对某些陆生植物产生毒害影响，会对某些植物的生长发育产生明显抑制效应。在暴露情况下，氧化态的钒对健康有着明显的危害。

5.3 相关的污染事故及环境诉讼

以下是典型污染事故：

（1）湖南×××钒厂环境严重污染问题

直至 2007 年 11 月中旬，湖南×××钒业厂区的烟囱依然冒出滚滚浓烟，烟囱周围的几个山头光秃秃的。这里以前林木茂盛，一片郁郁葱葱的景象，导致现在惨状的元凶是钒厂排放的浓烟。

钒厂排出的浓烟不仅让山头草木不生，就连周边村民们种的水稻和经济作物都深受其害。玉米、花生、油菜等作物减产，栗子树、山楂树、桔子树不结果实，楠竹枯黄不长。由于废气中含有二氧化硫，容易形成酸雨酸雾，电线极易受到腐蚀，门锁、电视机、电冰箱、锄头等金属物品也极易生锈。同样受废气威胁的还有村民的身体，气味难闻、刺激眼睛不说，还让人头晕、恶心。除了废气污染外，钒厂生产形成的废渣直接排放到××河里，水源遭到破坏，严重影响下游河道的水质。据介绍，由于钒厂污染严重，近万名村民的生活受到不同程度的影响。

（2）陕西×××钒矿矿区生态环境问题

陕西×××钒矿所处位置依山傍水、草木丰茂、良田交错、农舍掩映，周边的自然景观十分优美。但因盲目、不合理的矿产资源开采活动，近年来当地脆弱的生态环境已有明显的失衡现象，破坏已相当严重。

大气污染——2004年以前，为节约生产成本，×××钒矿开采一直采用平窑钠化焙烧的工艺（现已被政府明令禁止但仍有不少企业违规私下采用）。该项技术资源利用率低，总回收率只有40%~50%，在焙烧过程中产生了一定量的氯气、氯化氢等有毒有害气体，对大气造成严重污染。自2004年始，管理部门要求各钒矿企业必须采用酸化—萃取工艺。该工艺不仅能有效提高资源利用率，而且可以减少大气污染。如就理论而言，这不啻于是当地环境保护的一个福音，但企业在经济利益地驱使下，为降低生产成本采用各种手段简化甚至闲置环保技术设备，只有在环境监管人员检查时才会全套启用，所以，污染状况并未得到预期应有的改善和提高。

水体污染——×××企业位于河流上游，大量废弃的尾矿都被堆置在此，未经过严格处理的生产废水混合尾矿废渣废料直接汇入河流。尾矿排污渠中墨黑色泛着白色泡沫的污水源源不断倾入河流，河流下游原本清澈见底的水质已发生明显变化，而企业所处之河岸两旁已有黑色浓稠油状物质的淤积，并伴有刺鼻的异味。更为重要的是××境内的水流位于××水库的上游，而××水源为国家一级水资源保护区，一旦被钒污染的河水汇入××江，造成的后果将难以估算。

5.4 公认的环境安全浓度（量）

《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中表3集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值规定：钒为0.05mg/L。其监测方法为：《水质 钒的测定 钼试剂萃取分光光度法》GB/T 15503-1995（检测限为0.018 mg/L）和《生活饮用水卫生规范》中的“无火焰原子吸收分光光度法”（检测限为0.00698 mg/L）。

《生活饮用水卫生标准》中未对钒做出规定。

美国 ACGIH TLV-TWA 规定：钒可呼吸性尘和烟 0.05mg/m³

《车间空气中钒及其化合物卫生标准》（GB 11722—1989）中规定：车间空气中钒及其化合物（换算成钒）最高容许浓度为：金属钒、钒铁合金、碳化钒是 1.0mg / m³；钒化合物尘是 0.1mg / m³；钒化合物烟是 0.02mg / m³。

6 标准主要技术内容

6.1 标准适用范围

（1）标准的控制对象和使用范围是指以钒渣、石煤或含钒固废等为原料生产五氧化二钒和三氧化二钒等钒氧化物的钒工业企业。

（2）由钒钛磁铁矿生产钒渣的过程属于钢铁行业；而氮化钒、碳化钒、钒铁的生产过程等属于铁合金行业。

（3）本标准与钢铁行业、铁合金行业的污染物排放标准有机衔接。

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 标准实施与监督

6.2.2 现有企业、新建企业的划分时间点，以及（包括特别排放限值）执行标准的时间。

现有企业 时间划分点 20××年×月×日 20××年×月×日；

新建企业 时间划分点 20××年×月×日；

排放限值的划分时间点，由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定。

6.2.3 标准对适用行业中不同生产工艺、不同产品类型等的划分及划分依据

本标准适用钒工业企业特征生产工艺和装置；

特征生产工艺和装置

指：（1）以焙烧、浸出、沉淀和熔化为主要工序的五氧化二钒生产工艺与装置；

（2）以焙烧、浸出、沉淀和还原为主要工序的三氧化二钒生产工艺与装置；

（3）与这些生产工艺有关的水和大气污染治理与综合利用等装置。

6.3 术语和定义

本标准共有 12 个术语和定义：钒工业企业、特征生产工艺和装置、现有企业、新建企业、排水量、单位产品基准排水量、排气筒、标准状态、排气量、单位产品基准排气量、过剩空气系数、企业边界；其中，“钒工业企业”和“特征生产工艺和装置”是根据世界钒业流程以及我国的钒业特点而自行定义的，其余的 10 个术语和定义取自于国内已有的新编制污染物排放标准，主要有：《火电厂大气污染物排放标准》（GB13233-2003）、《煤炭工业污染物排放标准》（GB20426-2006）、《水泥工业大气污染物排放标准》（GB4915-2004）、《皂素工业污染物排放标准》（GB20425-2006）、《味精工业污染物排放标准》（GB19431-2004）等。

6.4 污染物控制项目的选择

6.4.1 大气污染控制项目的选择

依据钒工业生产工艺特点，结合目前我国可进行治理的污染物浓度和我国常规控制项目，本标准大气污染物控制项目为：颗粒物、二氧化硫、氯气、氯化氢、酸雾、碱雾，各生产厂依据其产品种类、生产工艺流程与装备（参见表 1），选择以上 6 种污染物中的几项进行控制。虽然在热解工序中可能会产生一些氨气，但关于氨气的控制在恶臭标准中有规定，因此本标准中不将氨气作为污染物项目。

通常而言，各种形式的氧化钒（五氧化二钒、三氧化二钒）从提钒原料到沉钒的生产工艺流程和设备基本一致，但在这之后的生产流程工艺和设备才有所不同。

2 种产品共同控制的大气污染物有：

① 原料处理、混配、球磨、进出炉窑和输送过程中的控制项目为颗粒物，对应的受控设施即生产装（设）备是：破碎机、混料机、球磨机、卸料机、熟料机等。

② 焙烧过程中的大气污染物控制项目为氯气、氯化氢、二氧化硫、颗粒物，对应的受控设施即生产装（设）备是焙烧炉（如多膛炉）或焙烧回转窑。

③ 浸出过程中的大气污染物控制项目为碱雾，对应的受控设施即生产装（设）备为间歇生产的水浸槽和连续生产的过滤机。

④ 沉淀过程中的大气污染物控制项目为硫酸雾，对应的受控设施即生产装（设）备为沉淀池或沉淀罐。

此外，生产五氧化二钒还需要控制：

⑤ APV 经熔化炉熔化制取片状五氧化二钒过程中的大气污染物控制项目为氨气、二氧化硫和颗粒物，对应的受控设施即生产装（设）备是熔化炉（氨气是恶臭物质，不作为污染物项目）。

生产三氧化二钒还需要控制：

⑥ APV 经还原炉还原制取三氧化二钒过程中的大气污染物控制项目为氨气、二氧化硫和颗粒物，对应的受控设施即生产装（设）备是还原炉或还原回转窑（氨气是恶臭物质，不作为污染物项目）。

⑦ APV 经过干燥炉时也产生一定的颗粒物和二氧化硫，对应的受控设施即生产装（设）

备是干燥炉。

(1) 关于颗粒物与重金属污染物

由于自然界中钒矿常和铁、钛、铀、钼、铜、铅、锌、铝等矿共生，因此，在钒工业的颗粒物成分中，钒、钛、钼、铅、锌等重金属及其化合物占了一定的比重，重金属的排放浓度与颗粒物浓度基本上是呈正相关的，而实际上，烟气中的重金属在进入环境空气后也均是以颗粒物的形态存在，因此，控制颗粒物的同时也控制了重金属的排放。因此，本标准中不再为重金属专门制订标准，而是通过严格制订颗粒物即烟（粉）尘的排放标准来控制各类重金属的排放。

值得强调的是，钒属于在稀有难熔金属中，毒性等级最高的“高毒性稀有金属”和刺激性金属，钒的各种化合物中，价位越高、毒性越大，五氧化二钒已被列为《剧毒化学品目录（2002年版）》。颗粒悬浮物中的五氧化二钒可通过呼吸等途径进入人体肺部，一部分停留在支气管，一部分进入血液，从而会引起各种呼吸系统疾病。提钒工艺流程中，在原料焙烧后即开始 3 价钒即转化为 5 价钒，以后的工序均为 5 价钒形式，因此，要更加严格控制焙烧后受控设施的颗粒物浓度，即严格控制焙烧炉/窑、熔化炉/窑、干燥炉和还原炉/窑的烟（粉）尘颗粒物浓度。

(2) 关于二氧化硫控制

二氧化硫是我国“十一五”期间 2 个环保指标之一，而生产五氧化二钒和三氧化二钒的各种炉窑均是以燃料燃烧产生的燃烧产物为热源，因此，就不可避免地产生一定浓度的二氧化硫。二氧化硫的大量排放，致使我国出现大面积的酸雨，并呈逐年加重的趋势。酸雨污染造成我国粮食、蔬菜和水果减产，以至整块农田绝收，广西受害地区农作物减产幅度达到 5%~10%；森林受到危害，材积量锐减，甚至成片的林木死亡；酸雨还使金属和建筑材料被腐蚀，土壤和水体被酸化。此外，空气中的二氧化硫污染引起人体呼吸系统疾病，造成人群死亡率增加。基于此，将作为二氧化硫污染物控制指标。

6.4.2 水污染控制项目的选择

现行标准《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）将污水排放控制的污染物分为第一类污染物和第二类污染物，从该标准的第一类污染物中筛去在钒工业产生的水污染源中不可能超标的总铅、总镍、总铍、总银等污染物控制项目。从该标准的第二类污染物中筛出在钒工业产生的水污染源中有可能超标的 pH 值、悬浮物、化学需氧量（ COD_{Cr} ）、氨氮、总氮、总磷、硫化物、石油类等 8 项污染物作为本标准控制污染物。

因此，确定以下 15 个项目为水污染物控制项目：

pH、悬浮物、硫化物、化学需氧量（ COD_{Cr} ）、氨氮、总氮、总磷、氯化物、石油类、总镉、总铬、六价铬、钒、总砷、总汞。

具体分析如下：

(1) **pH 值、悬浮物和化学需氧量**是工业废水的常用监测指标。其中， COD_{Cr} 是我国“十一五”期间实施排放总量控制的环保指标之一，因此 COD_{Cr} 应作为钒业废水主要的污染物控制项目之一。

(2) **氨氮**是钒业废水特征污染物之一。氨氮的产生过程主要是：在提钒典型工序——沉钒过程中，如果采用铵盐沉淀法（主要沉钒方法），要加入大量的氯化铵或硫酸铵而导致水中的游离氨（ NH_3 ）和离子状态铵盐（ NH_4^+ ）浓度较高，致使处理前钒业废水中氨氮高达 10^4mg/L （游离氨和铵盐的比例主要取决于废水的 pH 值和温度，pH 值越高，温度越低，游离氨的比例越高，铵盐比例越低）。因此，本标准将氨氮作为污染物控制项目。

(3) **总氮**为硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮与有机氮的总称，是反映水体富营养化的主要指标。水体富营养化现象已经引起了国家有关部门的重视。自 2007 年江苏省出台的太湖地区主要污染物排放标准首次限值的总氮指标，又有几项标准增加了控制总氮的指标，如《合成氨工业污染物排放标准》（征求意见稿）、《硝酸工业污染物排放标准》（征求意见稿），与本标准同属于有色金属工业污染物排放系列标准的其它 5 个标准（征求意见稿）均将总氮作

为控制指标，因此，本标准将总氮作为控制项目。

(4) **总磷**是反映水体富营养化的另一指标。大多数企业的生产废水和生活污水采用同一套排水系统；此外国家环保总局 2006 年 11 月 27 日以环发[2006]189 号文下发的《主要水污染物总量分配指导意见》第十七条指出：“国家确定的水污染防治重点流域等专项规划中，还要控制氨氮（总氮）、总磷等污染物的排放总量”。为此，本标准除了考虑氨氮和总氮外，将总磷纳入水污染物控制项目中。

(5) **氯化物**是钒业废水另一个特征污染物。氯化物是指氯化钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙等一些溶解度大的氯的化合物，其阴离子在水中以氯离子存在。氯化物的产生过程主要是：①在提钒典型工序——焙烧过程中，要加入一定比例的氯化钠作为添加剂，反应前后氯化钠的组成不发生改变；②在浸出过程中，要加入氯化钙（有时还用少量氯化镁）作为净化剂，反应过程生成氯气，但考虑净化剂要过量加入，因此，废水中残留一小部分的氯化钙；③在沉钒过程中，如果采用铵盐沉淀法，要加入大量的氯化铵，反应后，氯离子以氯化钠形式体现。因此，水中的氯离子主要以氯化钠与氯化钙形式出现。氯离子是一种易溶、难降解离子，大量 Cl^- 排入地表水体中，就会破坏水体的自然生态平衡，使水质恶化，导致渔业生产、水产养殖、淡水资源和农田灌溉等被破坏，严重时污染地下水和饮用水源。基于此，将氯化物纳入水污染物控制项目中。

(6) **硫化物**是钒业废水的另一个特征污染物。硫化物的来源主要有以下 2 种情况：一种情况是在浸出的过程中加入一些硫酸，在沉淀的过程中加入一些硫酸和硫酸铵，这些会产生一定量的硫酸根 (SO_4^{2-})，硫酸根在硫酸盐还原菌的作用下还原成硫化物 (S^{2-})；另外一种情况是以石油领域的含钒固废为原料生产氧化钒中，废水中一般会含有一定量的硫化物，表现形式为硫化氢 (H_2S) 和硫化物 (S^{2-})，《石油炼制工业水污染物排放标准》(GB3551-1983) 将硫化物作为一种污染物控制项目。废水中的硫化物对管道具有腐蚀性，还对人体产生影响：硫化氢与人体细胞作用，影响细胞的氧化过程，造成细胞组织缺氧，危及人的生命。基于此，本标准将硫化物列入水污染控制项目中。

(7) **钒**是钒业废水的另一个特征污染物。焙烧过程是将不可溶的其他价态的钒离子转化为可溶于水的五价钒离子（且只有五价态钒可溶于水）；浸出过程是将五价钒离子溶于水中；而沉淀过程是将溶于水的五价钒离子生成钒酸盐或偏钒酸盐沉淀。沉淀的过程中，由于技术水平有限，不可能对五价钒离子进行全部的回收，势必在沉钒废水中残留一些游离态的五价钒离子。另一方面，钒价态越高，毒性越大，换言之，能够溶于水的五价钒离子在所有价态钒离子当中毒性最大；五氧化二钒（钒为五价）已被列入《剧毒化学品目录（2002 年版）》。基于此，将钒作为水污染物控制项目之一。

(8) 我国的主要提钒原料——钒钛磁铁矿是一种伴生矿，常伴生铁、钛、铬、钴、镍、铂族和铀等等多种组份。①钛是我国钒钛磁铁矿中富含的一种重金属组份，以攀枝花钒钛磁铁矿为例，矿中钛百分含量（以 TiO_2 计）约为 10.42%~12.73%；钛不溶于水，参考《镁钛工业污染物排放标准（征求意见稿）》未将钛列入水污染物控制项目，因此，本标准也不将钴、钛列入控制项目。②铬对环境人体的危害较大，铬常以三价和六价态存在，其次以二价态存在；铬价态越高，毒性越大，因此，以六价态毒性最大；废水中的铬离子可对人体造成全身性毒害，甚至产生癌变；铬属于“五毒”重金属之一；六价铬和铬已被列入《污水综合排放标准》中的第一类污染物。基于此，本标准将**六价铬和铬**作为污染物控制项目。③另外一种重金属——钴，在水中常以水合氧化钴、碳酸钴形式存在，或者沉淀在水底，或者被底质吸收，很少溶解于水（水中毒性作用临界浓度为 0.5 毫克/升）；同时，钒钛磁铁矿中，以攀枝花钒钛磁铁矿为例，矿中钴百分含量约为 0.017%~0.020%，含量较低；同时参考《铜、钴、镍污染物排放标准（征求意见稿）》未将钴列入水污染物控制项目，因此，本标准也不将钴列入控制项目。④另外一种重金属——镍，其毒性小，但接触或摄入过多的镍和镍盐，也对人体产生一定的危害；但考虑镍的含量较小，以攀枝花钒钛磁铁矿为例，矿中镍百分含量约为

0.013%~0.014%，因此本标准不将镍作为污染物控制项目。综上，钒钛磁铁矿中的伴生重金属中，本标准仅将铬列入污染物控制项目。

(9) 含钒固废是我国另一种提钒原料，其中，来自于石油和化工领域的含钒废催化剂是含钒固废的主要形式。考虑含钒固废本身的特点，同时借鉴《石油炼制工业水污染物排放标准》(GB3551-83)、《石油化工水污染物排放标准》(GB4281-84)和《硫酸工业污染物排放标准》(GB4282-84)，将考虑石油类、硫化物、汞、镉、砷等列入本标准污染物控制项目中。①当以来自于石油和化工领域的含钒固废为生产原料生产氧化钒过程中，一定含量的一定含量的石油类污染物就可能残留在工业废水中。这类污染物主要含有氧、硫、氮的烃类衍生物和胶质、沥青质等组份，这些组份可伤及人体多种器官，使得人体器官功能衰竭甚至病变；同时影响植物的生长，破坏土壤通透性；尤其是芳香烃类物质对人体的毒害最大；石油类污染物已被列入我国危险废物名录；《石油炼制工业水污染物排放标准》(GB3551-83)、《石油化工水污染物排放标准》(GB4281-84)均将其作为污染物控制项目；同属于有色金属工业污染物排放标准的镁钛和铜钴镍排放标准(征求意见稿)也将其作为污染物控制项目。基于此，本标准将**石油类**污染物列入污染物控制项目中。②石油精炼过程与硫酸生产过程中，其产生的废水中含水一定量的**镉**，因此，在以源于石油精炼和硫酸生产中的含钒废催化剂为原料生产氧化钒过程中，其产生的废水可能会含有一定量的镉。镉是一种“五毒”重金属，是《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的第一类污染物，同时被列入了“中国环境优先污染物黑名单”中；镉可通过废水形式排入环境，对人体和环境造成危害：镉易在肾和肝中蓄积，生物学半衰期为17~18年，能引起肾脏损害、肾结石、肝损害、贫血等症状，长期饮用受镉污染的水和食物可导致骨痛病。水中含镉0.1mg/L时，可轻度抑制地面水的自净作用。用含镉0.04mg/L的水进行农灌时，土壤和稻米受到明显污染；农灌水中含镉0.007mg/L时，即可造成污染。仅2005年国内就发生数起镉污染事件。《石油炼制工业水污染物排放标准》(GB3551-83)、《硫酸工业污染物排放标准》(GB4282-84)均将其作为水污染物控制指标，同时，其他有色金属系列标准大部分将其纳入。基于此，本标准将镉也列入污染物控制项目中。③石油精炼过程与硫酸生产过程中，其产生的废水中可能含水一定量的砷、汞和六价铬，因此，在以源于石油精炼和硫酸生产中的含钒废催化剂为原料生产氧化钒过程中，其产生的废水可能会含有一定量的汞、砷和六价铬。这些物质属于“五毒”重金属，是《污水综合排放标准》(GB8978-1996)中的第一类污染物，同时被列入了“中国环境优先污染物黑名单”中。《石油炼制工业水污染物排放标准》(GB3551-83)、《硫酸工业污染物排放标准》(GB4282-84)均将它们作为水污染物控制指标，同时，其他有色金属系列标准大部分将其纳入。基于此，本标准将**总砷**和**总汞**列入污染物控制项目中。

6.5 污染物排放限值的确定及制定依据

6.5.1 标准值的形式

在我国已颁布的污染物排放标准中，涉及的标准值形式主要有浓度、排放速率、排污系数和总量控制4种，这4种标准值形式特点如下：

(1) 浓度

在我国已颁布和将颁布的污染物排放标准中，无一例外地均将污染物的浓度作为标准值的形式。这种形式由于具有数据获得容易，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。

(2) 排放速率

我国污染物排放速率标准值最早出现在由全国环境保护会议筹备小组办公室主编，经国家计委、国家建委和卫生部批准发布的《工业“三废”排放试行标准》(GBJ 4-73)之中。该《标准》是我国第一项污染物排放标准，也是我国第一项环境标准，它对废气通过排气筒排放规定了不同高度排气筒的排放速率标准值。其后，被许多与大气污染物排放有关的污染物排放

标准所沿用。将排放速率作为标准值的形式，主要存在如下问题：

①会与浓度标准值产生矛盾，致使有些污染物排放标准中不得不增加“2 项指标，超过其中任何一项均为超标排放”之类的条款。

②会与排污单位所在地的污染物总量控制规定产生矛盾。

③由于气象条件和地形条件的不同，会有不同的排放速率限值。

(3) 排污系数

排污系数是指单位产品的污染物排放量。现在发达国家的污染物排放标准多将其作为标准值的形式。我国在“六五”期间发布的 28 项行业污染物排放标准中，约有三分之二的标准将其作为标准值的形式。而从 1988 年颁布的《污水综合排放标准》(GB 8978-88) 至现行的《GB 8978-1996》、《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) 和《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996)，均未将排污系数作为标准值的形式。这种标准值形式主要问题有：数据的获得，除需测定浓度之外，还需测定污染源的流量和产品产量，给监测工作带来很大的困难；会与浓度或排放速率标准值产生矛盾；会与排污单位所在地的污染物总量控制规定产生矛盾。

(4) 总量控制

对污染物排放实行总量控制是我国环境保护工作的一项重要制度，也是我国全面落实科学发展观，加快建设环境友好型社会的一项重要举措。温家宝总理 2006 年 4 月 17 日在第六次全国环境保护会议发表的重要讲话中指出：“实行污染物总量控制制度，这是减少环境污染的‘总闸门’。各地都要按照国家环保总体目标要求，制定污染物排放总量控制计划，并将控制指标层层分解，落实到基层和重点排污单位。任何地方、任何单位都要严格执行，不得突破”。

可见，我国对污染物总量控制实行的是地方申报、国家平衡、最终落实到企业的方式，亦即对某一污染物，在不同地区，甚至不同企业，会有不同的总量控制要求，无法在国家污染物排放标准中给出统一的标准值。为此，在许多污染物排放标准中，通常会有“除执行本标准之外，还应执行当地总量控制规定”的条款。

综上所述，可见我国现阶段对污染物排放实行总量控制，是减少环境污染的“总闸门”，各级政府和企业都要严格执行。但由于各地、各企业有着不同的总量控制指标，且不是一个固定数值，无法在国家污染物排放标准中予以统一。此外，排放速率和排污系数的标准值形式，如与浓度在同一标准中出现，还会与浓度标准值形式产生矛盾，更会与总量控制产生矛盾。为此，本标准的标准值形式仍采用数据容易获得、便于控制和管理的浓度标准值形式，具体如下：

对废气排放，采用浓度(mg/m^3)标准值、单位产品基准排气量的形式来控制有组织和无组织排放。

对污水排放，采用浓度(mg/L)标准值形式，并辅以单位产品基准排水量的形式。

6.5.2 水污染物排放限值的确定

确定各项污染物控制项目排放限值时，应考虑：

- ①基于目前国内大部分企业各项污染物控制项目的实际排放浓度；
- ②基于各项污染物控制项目目前所执行的现行标准；
- ③基于目前发达国家的类似指标；
- ④基于各项污染物控制技术经济可行性。

各项污染物控制项目排放限值确定如下：

(1) pH

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)，其中 pH 值一二三级标准均为 6~9。与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)、《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中规定 pH 值也均为 6~9。从各生产钒企业调查情况来看，外排废水 pH 值在 7.79~8.58 之间。

基于此,本标准以《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)为基础,将该标准中 pH 排放限值作为一般地区现有企业及新建企业排放限值。

本标准确定 pH 排放限值确定如下:现有企业为 6~9,新建企业为 6~9。

(2) 悬浮物

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)及《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)中,一、二、三级标准都分别为 70mg/L、150mg/L、400mg/L。与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中一、二、三级标准都分别为 10mg/L、30mg/L、50mg/L。

国外发达国家悬浮物最高允许排放浓度:法国锌工业为 70mg/L;西班牙所有工业:80mg/L;日本《水质污浊防止法》规定:200mg/L(日平均为 150mg/L);新加坡排入下水道 400mg/L、排入水体 50mg/L、排入控制水体 30mg/L。从调研数据结果来看,各钒企业外排废水中悬浮物在 50mg/L~72.3mg/L 之间。

基于此,本标准以《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)为基础,将该标准中悬浮物排放限值一级标准作为一般地区现有企业排放限值;以《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中的三级标准为基础确定新建企业悬浮物排放浓度限值。

本标准确定悬浮物排放限值确定如下:现有企业为 70 mg/L,新建企业为 50 mg/L。

(3) 硫化物

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)及《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中,硫化物排放限值均为 1.0mg/L。

国外发达国家相关标准:德国 Pb, Zn, Cu 工业废水排放限值:1 mg/L;加拿大萨斯克彻温州用作饮用水源的地面水标准:0.05 mg/L。

基于此,本标准以《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)为基础,将该标准中硫化物排放限值作为一般地区现有企业及新企业排放限值为 1.0mg/L。

本标准确定硫化物排放限值确定如下:现有企业为 1.0 mg/L,新建企业为 1.0 mg/L。

(4) 化学需氧量

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)及《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)中,一、二、三级标准都分别为 100mg/L、150mg/L、500mg/L。

国外发达国家化学需氧量最高允许排放浓度:法国锌工业为 40mg/L;西班牙为 160mg/L;日本《水质污浊防止法》规定为 160mg/L(日平均为 120mg/L);德国联邦水法(WHA)通过废水征税法(AbwAG)规定为 20mg/L;新加坡排入下水道为 600mg/L、排入水体为 100mg/L、排入控制水体为 60mg/L。从调研数据结果来看,各钒企业外排废水中 COD_{Cr}在 36.6 mg/L~80mg/L 之间。

基于此,本标准以《污水综合排放标准》(GB 8978-996)为基础,将该标准中化学需氧量排放限值一级标准作为一般地区现有企业排放限值。根据国家“十一五”规划环保目标,化学需氧量排放总量削减 10%,将新建企业化学需氧量排放浓度限值定为 80mg/L。

本标准确定化学需氧量排放限值确定如下:现有企业为 100 mg/L,新建企业为 80 mg/L。

(5) 氨氮

《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)一、二、三级标准分别为 10mg/L、25mg/L、40mg/L,《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一、二级标准为 15 mg/L、25 mg/L。

国外发达国家中,美国:炼油厂废水氨氮浓度控制在 10mg/L 以内;意大利:对于不同水体,分别为 15~30mg/L。

根据实际调研情况来看,现有钒业废水中氨氮浓度差别较大。基于此,本标准以《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)中的二、三级标准值为基础,确定氨氮的排放限值:

本标准确定氨氮排放限值确定如下:现有企业为 40 mg/L,新建企业为 25 mg/L。

(6) 总氮总磷

我国现今水污染物排放标准体系,基本未规定此 2 项指标的排放限值,仅在《城镇污水

处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中有所规定;考虑现有企业中生活污水与生产废水混排的现状,本标准中增加此 2 项指标。本标准总磷的确定以《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)为基础,将 2005 年 12 月 31 日前建设企业的总磷一级 B 标准作为一般地区现有企业排放标准限值;将 2006 年 1 月 1 日后建设企业的总磷一级 B 标准作为一般地区新建企业排放标准限值。

本标准确定总氮、总磷排放限值确定如下:

总氮现有企业为 45 mg/L, 新建企业为 30 mg/L。

总磷现有企业为 1.5 mg/L, 新建企业为 1.0 mg/L。

(7) 氯化物

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)以及《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)均未将其列入污染物控制项目。目前,《皂素工业水污染物排放标准》(GB 20425-2006)将氯化物列为控制项目,排放限值是:现有企业为 600mg/L,新建企业为 300mg/L;“集中式生活饮用水地表水源地”氯化物(以 Cl⁻计)的标准限值为 250mg/L。与此相关的是:河北省地方污染物排放标准——《氯化物排放标准》(DB13/831-2006)中规定,向《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) III类水域(划定的保护区和游泳区除外)排入的废水,其氯化物最高允许排放浓度(以氯离子浓度计)为 300mg/L,向 IV、V类水域排入的废水,其最高允许排放浓度为 350mg/L,同时不得向 I、II类水域和 III类水域划定的保护区和游泳区排放含氯废水;湖北省对府河流域适用的氯化物排放地方标准最严格的限值则为 300mg/L,最宽松的也只为 1300mg/L 左右。

目前,国外一些国家却对此做出了较为严格的限制,如日本和印度对废水氯化物的允许排放浓度分别控制为 400mg/L 和 600mg/L,苏联较为宽松,也有 1000mg/L。钒工业外排综合废水平均 Cl⁻浓度则达到 10³mg/L 数量级以上。与皂素工艺类似,钒业废水也面临着尚无技术可靠、经济可行的有效处理手段。

考虑钒业废水氯化物的基本情况,参考《皂素工业水污染物排放标准》(GB 20425-2006)、河北省和湖北省的地方标准,将氯化物(以 Cl⁻浓度计)的排放限值定为:

现有企业: 500mg/L; 新建企业: 300mg/L。

(8) 石油类

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中,石油类一、二、三级标准分别为 5mg/L、10 mg/L、20mg/L;《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-1992)中,石油类一、二、三级标准分别为 8mg/L、10mg/L、30 mg/L;与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002),石油类的一级 A、B 标准分别为 1、3mg/L,二级标准为 5mg/L。

国外相关标准情况为:日本:《水质污浊防止法》规定为 5mg/L;美国:排入城市污水管道总油脂为 100mg/L;意大利:石油类排放限值为 5mg/L;新加坡:排入水体为 10mg/L;排入控制水体为 5mg/L;韩国: I 级 1mg/L, 其它 5mg/L。

本标准规定的石油类排放限值如下:

现有企业: 10mg/L; 新建企业: 5mg/L。

本标准石油类排放限值与日本、意大利、新加坡的标准相近。

(9) 总镉

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中,总镉最高允许排放浓度为 0.1mg/L。与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中规定总镉最高允许排放浓度为 0.01 mg/L。

国外相关标准情况为,日本播磨厂限制排放水含镉 0.05mg/L,最近又被限制为 0.01mg/L;意大利波多一威斯麦厂的排放质量浓度<0.01 mg/L;世界卫生组织规定的饮用水水质指标: 0.003 mg/L。

基于此,本标准以《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)为基础,根据国内外有关镉的标准,确定总镉排放限值确定如下:

现有企业为 0.1 mg/L，新建企业为 0.1mg/L。

(10) 总铬

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中，总铬最高允许排放浓度为 1.5mg/L。与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中规定总铬最高允许排放浓度为 0.1 mg/L。

国外相关标准情况为，欧盟黑色金属标准：

镀锌污水处理厂： 0.01–0.43mg/L；

德国钢铁行业： 0.2–0.5mg/L；

德国制造业： 0.5mg/L。

基于此，本标准以《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)为基础，将该标准中总铬排放限值作为一般地区现有企业及新企业排放限值为 1.5mg/L。

本标准确定总铬排放限值确定如下：现有企业为 1.5 mg/L，新建企业为 1.5mg/L。

六价铬、总铬属现行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中第一类污染物，其最高允许排放浓度作为一般地区排放限值，考虑到第一类污染物的毒性，不分现有企业和新建企业，均执行统一控制标准值。

(11) 六价铬

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中，六价铬最高允许排放浓度为 0.5mg/L；《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-1992)中规定六价铬一、二、三级标准分别为 0.5 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L。

国外相关标准情况为，欧盟黑色金属标准：

热轧钢厂污水处理厂： 0.01 mg/L；

镀锌污水处理厂： 0~0.02 mg/L；

德国钢铁行业： 0.1 mg/L；

德国制造业： 0.1 mg/L。

从各生产钒企业调查情况来看，外排废水六价铬排放值在 0.011 mg/L~0.727mg/L 之间。基于此，本标准以《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-1992)为基础，将该标准中六价铬排放限值作为一般地区现有企业及新企业排放限值为 0.5mg/L。

本标准确定六价铬排放限值确定如下：现有企业为 0.5 mg/L，新建企业为 0.5mg/L。

(12) 钒

目前，我国《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)等相关标准均没有涉及到此项污染物。目前唯一有据可循的就是《四川省水污染物排放标准》(DB 51/190-93)，规定钒的一、二、三的级最高允许排放浓度分别为 1.0mg/L、2.0mg/L 和 3.0mg/L。目前，我国攀枝花新钢钒其钒的排放浓度限值规定即执行二级标准。

基于此，本标准以《四川省水污染物排放标准》(DB 51/190-1993)二级标准为基础确定现有企业钒的排放限值，将钒的排放限值定为：

现有企业为 2.0 mg/L；新建企业为 1.0 mg/L。

(13) 总砷

《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-1992)中没有对总砷进行规定；《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中，总砷最高允许排放浓度为 0.5mg/L；与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)，总砷最高允许排放浓度为 0.1mg/L。

国外相关标准情况为：德国：所有工业：0.1mg/L；西班牙：所有溶解金属工业：0.5mg/L；英国：约克郡地区工业废水排放标准：0.5mg/L；新加坡：排入水体的排放限值为 1.0mg/m³，排入控制水体的排放限值为 0.5mg/m³；比利时：排放限值为 1.0mg/L；世界卫生组织规定的饮用水水质指标：0.01 mg/L；《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中，III类水域水质

标准：0.05 mg/L；此外，欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：废水经适当最佳技术处理后，砷可<0.01mg/L。

根据国内外有关总砷的标准，本标准中总砷现有企业沿用 0.5mg/L 的标准值，新建企业排放浓度限值定为 0.2mg/L。

本标准总砷排放限值与西班牙、英国和新加坡的相关标准相近。

(14) 总汞

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中，总汞最高排放浓度为 0.5mg/L；《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-1992)中，对总汞没有规定；与此相关的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中，总汞最高允许排放浓度为 0.001mg/L。

比利时：所有工业废水排放限值为 0.1mg/L（全部）；德国：所有工业排放限值为 0.05mg/L；挪威：Zn 焙烧及制酸的排放限值为 0.1mg/L；Zn 浸取厂的排放限值为 0.03mg/L；英国：约克郡地区工业废水排放标准中，禁排；意大利：波多—威斯麦厂排水中最高允许排放限值为 0.005 mg/L，其实际排放浓度低于 0.001mg/L；日本（完全生化处理后排水）：排放浓度为 0.005mg/L；瑞士：排放浓度为 0.001mg/L；新加坡：排入水体的排放限值为 0.005mg/L，排入控制水体的排放限值为 0.001mg/L。

本标准规定的总汞排放限值如下：

现有企业：0.05mg/L；新建企业：0.03mg/L。

本标准石油类排放限值德国的相关标准相近，但比意大利、日本等国的排放要求宽松些。

6.5.3 水污染物特别排放限值的确定

(1) 必要性

新标准分别给出了 3 个水污染物排放限值表：现有企业水污染物排放浓度限值；新建企业水污染物排放浓度限值；现有企业和新建企业水污染物特别排放限值。前 2 个限值为强制执行，而执行水污染物特别排放限值的的地域范围、时间，则由省级人民政府规定。

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，在上述环境敏感地区的企业执行水污染物特别排放限值。

环境敏感地区包含 3 类区域。第一类是需要特殊保护的地区。第二类地区就是指一些生态的敏感和脆弱区。第三类地区是社会关注区。环境敏感地区具有 2 个很重要的特征，一个就是它有比较重要的自然价值、经济社会价值或者人文价值，或者是人口的稠密区。另外一个就是它承受环境负荷的能力比较小，一旦发生污染事故之后，就会引发大规模的恶性事件。为适应特定区域污染防治工作的需要，必须制订污染物特别排放限值。

(2) 确定原则

一般地区排放标准是污染源排放污染物行为最基本的控制要求。而对于隶属环境敏感地区的企业，必须制定和实施非常严格的排放标准，否则实际上是默许其占用更多原本稀缺的环境容量资源。环境敏感地区污染物排放限值制订原则确定如下：

①污染物排放限值全面与国际接轨，重点突出“环境保护优先”；

②仅制订其排放浓度限值，同时，执行水污染物特别排放限值的的地域范围、时间，由省级人民政府规定。

(3) 污染物特别排放限值的确定

参见表 7。

表 7 现有和新建企业水污染物特别排放限值

单位为 mg/L

序号	控制污染物	限值	备注
1	pH	6~9	——
2	悬浮物	30	《城镇污水处理厂污染物排放标准》二级标准

3	硫化物	1.0	《污水综合排放标准》一级标准 《城镇污水处理厂污染物排放标准》
4	化学需氧量(COD _{Cr})	50	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
5	氨氮	15	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 B 标准
6	总氮	20	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 B 标准
7	总磷	0.5	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准（2006 年 1 月 1 日以后建设）
8	氯化物	200	——
9	石油类	1	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
10	总镉	0.1	《污水综合排放标准》一类污染物
11	总铬	1.5	《污水综合排放标准》一类污染物
12	六价铬	0.5	《污水综合排放标准》一类污染物
13	钒	1.0	《四川省水污染物排放标准》一级标准
14	总砷	0.1	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一类 污染物最高允许浓度（日平均）
15	总汞	0.01	——

6.5.4 大气污染物排放限值的确定

(1) 二氧化硫

《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996)中,二氧化硫最高允许排放浓度为 850mg/m³ (二级);《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)中,二氧化硫最高允许排放浓度为 960mg/m³。

国外发达国家二氧化硫最高允许排放浓度:比利时有色金属工业 800mg/m³;西班牙有色金属工业 1425mg/m³;德国有色金属原料金属生产(二氧化硫+三氧化硫) 800 mg/m³ (如果质量流速大于或等于 5kg/h);奥地利为 300~500mg/m³。

在前面叙述的单位中,其二氧化硫排放的基本情况如表 4 所示。由表 4 可以看出,国内以攀枝花新钢钒、承德新新钒钛和中信锦州铁合金的二氧化硫排放指标基本符合《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996)。

基于此,本标准以《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996)为基础,将该标准中二级排放限值作为一般地区现有企业排放限值。

本标准确定二氧化硫排放限值确定如下:

现有企业为 850mg/m³,新建企业为 700mg/m³。

(2) 颗粒物

经过对攀枝花新钢钒、承德新新钒钛、中信锦州铁合金等国内 10 余家钒企业现场调研和问卷调查,目前颗粒物控制是当前钒工业比较主要的污染物控制项目。一般而言,原料处理、混配、球磨、进出炉窑和输送过程中的粉尘颗粒物一般经过布袋除尘,经过除尘处理后,一般能够达到现行《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)二级浓度限值的要求,即 120mg/m³,参见表 5;焙烧炉、焙烧回转窑、熔化炉、干燥炉和还原炉等炉窑烟尘颗粒物经过旋风除尘器、布袋除尘和电除尘后,烟尘颗粒物一般能够达到现行《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996)的相应要求。其中焙烧炉(窑)烟尘颗粒物排放统计详见表 6。

与此相关的《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223-2003)第 3 时段烟尘最高允许排放浓度为 50mg/m³;《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915-2004)现有水泥窑颗粒物最高允许排放浓度为 100mg/m³,新建水泥窑颗粒物最高允许排放浓度为 50 mg/m³。

发达国家中,颗粒物最高允许排放浓度:比利时、德国、瑞典、奥地利除铅以外的有色

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

综合考虑，烟尘颗粒物最高允许排放限值的确定应以《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）为基础，将该标准中 1997 年 1 月 1 日起建设项目（即新污染源）的排放限值作为一般地区现有企业粉尘颗粒物排放限值的主要依据；本标准粉尘颗粒物的确定以《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）为基础，将该标准中二级的排放限值作为一般地区现有企业粉尘颗粒物排放限值的主要依据；兼顾国外发达国家的相关标准。此外，考虑到五氧化二钒被列入《剧毒化学品目录（2002 年版）》，因此焙烧操作后的颗粒物浓度要严格控制。

为此，现有企业和新建企业颗粒物的排放限值如下（见表 8）：

表 8 现有企业和新建企业颗粒物的排放限值

单位为 mg/Nm^3

废气排放源	现有企业	新建企业
原料破碎处理	120	80
料仓及混配料	120	80
球磨机进出料口	120	80
焙烧炉/窑	120	80
熟料仓及输送	100	50
熔化炉	100	50
干燥炉/窑	100	50
还原炉/窑	100	50
其他	120	80

（3）氯气和氯化氢

氯气和氯化氢是在以食盐（主要成分 NaCl）为主要添加剂的钠化焙烧过程中，不可避免地产生的大气污染物。目前，我国钒工业氯气和氯化氢的现行标准是《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996），其最高允许排放浓度分别为 $65\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 。

国外发达国家中，氯气的最高允许排放浓度：德国除铝熔炼炉外，均为 $5\text{mg}/\text{m}^3$ ；日本各设备的排放为 $30\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用收集与再利用及碱式洗涤器可使氯气含量降至 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。氯化氢的最高允许排放浓度：德国一般工业为 $30\text{mg}/\text{m}^3$ ；日本各设备的排放为 $80\sim 700\text{mg}/\text{m}^3$ ；西班牙有色金属工业氯化氢的排放限值为 $460\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用湿式碱式洗涤器，可使酸性气体降至 $<50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

目前国内钒企业，包括国内攀枝花新钢钒等 3 大钒制品企业均为对氯气和氯化氢进行几乎未进行控制和防治，对这 2 项指标也很少进行监控。

综合考虑，本标准以《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）为基础，将该标准中 1997 年 1 月 1 日起建设项目的排放限值作为一般地区现有企业排放限值。

本标准确定：

氯气排放限值：现有企业为 $65\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ ；

氯化氢排放限值：现有企业为 $100\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业为 $80\text{mg}/\text{m}^3$ 。

这里说明一点：由于 $60\sim 70\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度的含氯废气排放，如果排放气筒高度太低，可能会使排放口附近空气中的氯含量超过 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。为此，本标准对氯气的排放，还规定排气筒高度应不得低于 30m。基于同氯气相同的原因，本标准还规定含氯化氢废气排气筒的高度也不得低于 30m。

（4）硫酸雾

硫酸雾是在沉钒过程中产生的含酸蒸汽。为了对硫酸雾进行有效的控制，首先要在产气

点设置密封抽汽装置，然后用碱液淋洗塔进行吸收净化。目前，我国钒工业硫酸雾的现行标准是《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996），其最高允许排放浓度为 $45\text{mg}/\text{m}^3$ 。

国外发达国家中，硫酸雾的最高允许排放浓度：西班牙的有色金属工业为 $150\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用除雾器可使酸雾降至 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。

目前，攀枝花新钢钒等大型企业硫酸雾进行了有效处理，可使得硫酸雾含量降至 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 以下，基本符合《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）。

酸雾处理技术比较可靠且经济可行，同时考虑到我国绝大部分钒业还未对酸雾进行任何处理的现状，本标准以《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）为基础，将该标准中 1997 年 1 月 1 日起建设项目的排放限值作为一般地区现有企业排放限值。

本标准确定：现有企业为 $45\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业为 $40\text{mg}/\text{m}^3$ 。

（5）碱雾

碱雾是在浸出过程中生产的碱性蒸汽。为了对碱雾进行有效的控制，首先要在产气点设置密封抽汽装置，然后用弱酸液或水淋洗塔进行吸收净化，其中吸收液循环利用，最后排出的吸收液进入企业污水处理系统，其污染物控制转入水污染物控制。经对攀枝花新钢钒现场调研，碱雾的浓度较低，处理起来比较容易，处理后的水可直接转入污水处理系统，基于以上原因，再加之现行的标准《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）未涉及到碱雾这一控制项目，本标准就不做其排放限值的规定，而是规定对其进行必须吸收处理即可。

（6）排气筒最低高度

排气筒最低高度的设置是为了保证企业周围的环境空气质量。为增加排气筒的扩散能力，减少与无组织排放源的交叉污染和排气筒对无组织排放监控点的高浓度污染，对排气筒最低高度进行限制。

目前，有关排气筒最低高度的现行标准有《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）和《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996），其中《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）有关排气筒高度的相关内容有：

“……

2.6.8.1 各种工业炉窑烟囱（或排气筒）最低允许高度为 15m；2.6.8.2 1997 年 1 月日起新建、改建、扩建的排放烟（粉）尘和有害污染物的工业炉窑，其烟囱（或排气筒）最低高度除应执行 4.6.1 和 4.6.3 规定外，还应按批准的环境影响报告书要求确定。2.6.8.3 当烟囱（或排气筒）周围半径 200m 距离内有建筑物时，除应执行 4.6.1 和 4.6.2 规定外，烟囱（或）排气筒还应高出最高建筑物 3m 以上；2.6.8.4 各种工业炉窑烟囱（或排气筒）高度达不到 4.6.1、4.6.2 或 4.6.3 的任何一项规定时，其烟（粉）尘或有害物最高允许排放浓度，应按相应区域排放标准值的 50% 执行。

2.6.8.5 1997 年 1 月 1 日起新建、改建、扩建的工业炉窑烟囱（或排气筒）应设置永久采样、检测控和采用监测用平台。

……”

焙烧炉窑、熔化炉、干燥炉窑、还原炉窑是钒业最为主要的炉窑，这些炉窑的排气筒烟囱差别较大。在 6.5.4 里，阐述了排放氯气、氯化氢的排气筒其高度不得低于 30m，而对应氯气、氯化氢的受控设施是焙烧炉或焙烧窑，因此，焙烧炉/窑的排气筒高度不得低于 30m。结合国内攀枝花新钢钒、承德新新钒钛和中信锦州铁合金 3 大企业的实际情况，将有关排气筒最低高度做如下规定：

- （1）焙烧炉/窑的排气筒高度不得低于 30m；
- （2）其他炉窑，包括熔化炉、干燥炉/窑、还原炉/窑等提钒炉窑不得低于 15m；
- （3）新建钒工业企业通风除尘系统排气筒高度应高于其所依附的建筑物 3m 以上，以防止烟气对车间环境的污染。
- （4）新建钒工业企业应考虑尽量减少烟囱数量。

6.6 其它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

水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高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基准水量排放浓度，并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

根据钒行业部分企业实际调查，钒单位产品废水排放量为 30~53 吨不等，我国某大型钒企业单位产品废水排放量为 50 吨，其中 20 吨进行重复利用，实际外排废水为 30 吨。基于以上调研情况，本标准现有企业单位产品（以 1 吨五氧化二钒计）基准排水量定为 20 吨/吨五氧化二钒，新建企业单位产品为 10 吨/吨五氧化二钒，水污染物特别排放限值中基准排水量定为 3 吨/吨五氧化二钒。其中，生产三氧化二钒应折合到五氧化二钒。

6.6.2 基准过剩空气系数的确定

过剩空气系数的确定主要取决于燃烧产物温度和气氛、燃料的低发热量。

对于用于焙烧工序的焙烧炉（窑），其炉（窑）内温度约为 800~900℃，且要求是氧化性气氛，因此这里要求燃烧通入过剩的空气，以保证燃烧产物中约 1%~3% 的氧含量（体积分数）；对于用于热解熔化工序的熔化炉而言，其炉内温度为 900~1100℃，且无需氧化性气氛，只需达到燃烧温度即可；用于生产三氧化二钒的还原炉采用氢气、一氧化碳等还原气体作为还原剂，因此无需讨论。

目前，我国钒业大都采用高炉、转炉和焦炉等 3 种煤气的混合物即混合煤气，少数采用发生炉煤气，其低发热量约为 40000~7000kJ/Nm³。经燃烧计算，对于焙烧炉窑而言，其过剩空气系数在 1.2~2.1；对于熔化炉而言，其过剩空气系数约为 1.3~1.7。基于此，这里将基准过剩空气系数取为 1.6。

6.6.3 无组织排放（企业周边大气污染物浓度）

企业周界大气污染物浓度限值主要是用来限值企业的无组织排放。无组织排放，是指大气污染物不经过排气筒的无规则排放，亦即从加料口、出料口和设备的不严密处等泄漏的大气污染物。控制无组织排放的主要途径有 2 种：一是通过集烟的方法来使无组织排放变成有组织排放，如攀枝花新钢钒对料仓和混配料进出口、球磨机进出口、沉钒的硫酸雾处理就是典型的使无组织排放变成有组织排放；二是通过加强管理和改进设备来减少大气污染物的无组织排放量。由于无组织排放源的实际情况是多种多样的，并存在点多面广、分布不规则等特点，很难对其实施监测。虽然《大气污染物无组织排放监测技术导则》（HJ/T 55-2000）的规定：“要在二氧化硫、氮氧化物、颗粒物和氟化物的无组织排放源下风向设监控点，同时在排放源上风向设参照点，以监控点同参照点的浓度差值不超过规定限值来限制无组织排放；规定对其余污染物在单位周界外设监控点和监控点的浓度限值”。但对生产企业而言，无组织排放对车间或厂（矿）区的影响应归属工业卫生，故本标准仅制定单位周界外浓度最高点的限值来控制钒制品企业无组织排放对环境的影响。

依据钒工业企业的特点，无组织排放的大气污染物排放控制项目为颗粒物、二氧化硫、氯气、氯化氢、硫酸雾。这些污染物的现行标准是《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）、《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB 9078-1996）和《环境空气质量标准》（GB 3095-1996）对无组织排放的大气污染物控制指标如表 9 所示。

表 9 现行标准中无组织排放部分大气污染物浓度限值

单位为 mg/Nm³

	颗粒物	二氧化硫	氯气	氯化氢	硫酸雾	备注
GB16297-1996	5.0	0.5	0.5	0.25	1.5	1997年1月1日前旧源
	1.0	0.4	0.4	0.2	1.2	1997年1月1日后新源

	颗粒物	二氧化硫	氯气	氯化氢	硫酸雾	备注
GB9078-1996	5.0	—	—	—	—	
GB3095-1996	0.3 (TSP) 日平均	0.5 小时平均	—	—	—	二级标准

基于此，颗粒物、二氧化硫、氯气、氯化氢、硫酸雾主要参照本标准中参照《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）的控制方法，同时参考《环境空气质量标准》（GB 3095-1996）的约束，并充分考虑颗粒物中五价钒的剧毒性，对企业周界污染物浓度进行控制，周界监控点的设置参照《大气污染物综合排放标准》（GB 16297-1996）规定的设置方法。据此，本标准确定颗粒物、二氧化硫、氯气、氯化氢、硫酸雾的单位周界外污染物的最大浓度限值(mg/m³)如下（如表 10）：

表 10 本标准中企业法定边界处空气中大气污染物浓度限值

单位为 mg/Nm³

序号	污染物控制项目	浓度限值
1	二氧化硫	0.3
2	颗粒物	0.8
3	氯化氢	0.15
4	硫酸雾	1.0
5	氯气	0.3

6.6.4 单位产品大气污染物排放量

企业大气污染物排放量是由废气量和废气中污染物浓度 2 个方面决定的。仅控制大气污染物排放浓度，不能达到严格控制企业污染物排放绝对量的目的，要真正控制污染物排放量，必须要引入排入排污系数——“单位产品大气污染物排放量”进行控制。

需说明的是，调研过程未能获得单位产品大气污染物排放量这一指标。根据“排气量”和“单位产品基准排气量”的定义，详细计算了攀枝花新钢钒单位产品排气量（参见表 11），同时参考中信锦州铁合金的测量结果，综合二者，确定单位产品大气污染物排放量。

表 11 攀枝花新钢钒烟（粉）尘排放现状（2007 年数据）

单位为万 m³/h

	排放源	烟气排放量	备注
车间 A	原料预处理	2.94	
	焙烧炉（2 座）	1.57	
	熟料仓及卸料点	2.26	
	干燥窑（1 座）	0.2	
	熔化炉（2 座）	0.5	
	还原窑（2 座）	0.4	
	废水处理热风炉	2.0	
	沉钒（酸雾处理）	1.29	
车间 B	原料预处理	3.0	
	焙烧炉（2 座）	1.5	估计
	熟料仓及卸料点	2.34	
	干燥窑（1 座）	0.2	
	还原窑（3 座）	0.6	
	废水处理热风炉	2.0	
	沉钒（酸雾处理）	1.38	
合计		22.18	

一年废气排放量：

$$22.18 \text{ 万 m}^3/\text{h} \times 24\text{h/d} \times 365\text{d/a} \times 0.83 = 1.61 \times 10^9 \text{ m}^3/\text{a}$$

一年的五氧化二钒产量：

2500 吨五氧化二钒；5500 吨三氧化二钒，折合 6600 吨五氧化二钒；二者合计 9100 吨五氧化二钒

因此，单位产品烟（粉）尘排放量为：

$$1.61 \times 10^9 / 9100 = 1.77 \times 10^5 \text{ m}^3/\text{t-V}_2\text{O}_5$$

以上是将整个攀枝花新钢钒综合起来看；分别就车间 A、B 进行单独计算，车间 A、B 单位产品烟（粉）尘排放量分别为 30、12 万 $\text{m}^3/\text{t-V}_2\text{O}_5$ ，这是考虑 2 个车间建立的时间不一样造成的粉尘处理设施先进程度不一所造成。同时考虑到攀枝花新钢钒在粉尘治理较好的现状，因此，将现有企业的单位产品（以 1 吨五氧化二钒计）基准大气污染物排放量定为 15 万 $\text{m}^3/\text{t-V}_2\text{O}_5$ ，新建企业定为 11 万 $\text{m}^3/\text{t-V}_2\text{O}_5$ 。

6.7 监测要求

本标准中无新建立的监测方法与特殊的监测要求。具体内容包括：污染物监测的一般要求、水污染物监测要求和大气污染物监测要求。

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 国外相关行业或污染源控制立法与执行情况

目前，国外发达国家有关钒工业污染物排放标准尚没有出台，相关行业或污染物控制立法与执行情况以下（以美国和欧盟为例）：

（1）美国环境技术管理体系

大气污染物排放标准体系分为常规污染物与有害大气污染物标准 2 类。常规污染物包括：颗粒物、一氧化碳、臭氧、二氧化硫、氮氧化物、铅及尚未制订国际空气质量标准且其空气质量基准文件尚未发布的污染物。对于常规污染物的控制又分为 2 种情况：新污染源国家实施标准（NSPS）；现源排放标准。其特点是对新源要求严，对现源相对宽松。有害大气污染物是指不适用空气质量标准的，能够引起或预测能够引起死亡率增加或是能使严重的、无法治愈的、致人伤残的疾病增加的污染物，其排放标准（NESHAP）由国家环保局负责制订。NESHAP 适合于所有新源和现源排放的有害大气污染物。

水污染物排放标准体系：主要通过制订排放许可证来实施，即通过制订技术为基础的许可限值来将其应用到具体排放源。污染物削减许可体系从技术和水质 2 个角度出发，规定了包括几乎所有污染种类的排放要求，层层划分。基于技术的排放限值：有 2 种方式，制订国家排放限值导则（ELGS）；基于案例研究的最佳专业判断方法。以技术为基础的许可证针对不同的对象分为 2 类，其中，在制订工业污染源类许可证排污限值时要根据不同工业行业加工工艺、污染物种类及发生量、废水排放特性等主要因素。预处理标准在水污染物排放标准针对排入公共污水处理设施的工业点源，以行业标准为主，其中值得注意的是禁排标准，其主要针对于工业点源某些特殊污染物。基于水质的排放限值：单纯基于技术的许可限值不能严格达到水体的水质标准，清洁水法及国家环保局（EPA）要求制订更为严格的基于水质的排放限值。EPA 推荐采用一种综合的方法来执行水质标准及制订基于水质的排放限值。

从整体上看，美国对水污染控制既从技术角度又从水质角度出发，二者互为补充。强调以污染控制技术为基础同时针对实际情况采用水质标准制订排放许可，保障了排放许可的实施以及水质的保护。

（2）欧盟环境技术管理体系

欧盟环境技术管理体系是根据欧盟综合污染防治委员会（IPPC）指令 96/61/CE 规定，基于最佳可用技术（BAT）。

大气污染物排放标准体系：由环境空气质量标准和大气污染物排放标准组成。环境空气

质量标准包括：环境空气质量评价与管理指令，二氧化硫、氮氧化物、颗粒物和铅在环境空气中的限值指令，苯和一氧化碳在环境空气中的限值指令，臭氧在环境空气中目标值指令和关于砷、镉、汞、镍和多环芳烃在环境空气中限值的指令；大气污染物排放标准可分为固定源大气污染物排放指令，移动源大气污染物排放标准指令。

水污染物排放标准体系：由水环境质量标准、水污染物排放标准和监测方法标准组成。

7.1.2 国外相关污染物排放标准中污染物排放限值

(I) 颗粒物

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

(II) 二氧化硫

比利时有色金属工业 $800\text{mg}/\text{m}^3$ ；西班牙有色金属工业 $1425\text{mg}/\text{m}^3$ ；德国有色金属原料金属生产 ($\text{SO}_3 + \text{SO}_2$) $800\text{mg}/\text{m}^3$ (如果质量流速大于或等于 $5\text{kg}/\text{小时}$)；奥地利为 $300\sim 500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(III) 氯气

德国除铝熔炼炉外均为 $5\text{mg}/\text{m}^3$ ；日本各设备的排放为 $30\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用收集与再利用及碱式洗涤器可使氯气含量降至 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(IV) 氯化氢

德国一般工业为 $30\text{mg}/\text{m}^3$ ；日本各设备的排放为 $80\sim 700\text{mg}/\text{m}^3$ ；西班牙有色金属工业氯化氢的排放限值为 $460\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用湿式碱式洗涤器，可使酸性气体降至 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(V) 硫酸雾

西班牙的有色金属工业为 $150\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用除雾器可使酸雾降至 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 以下。

(VI) COD

法国锌工业为 $40\text{mg}/\text{L}$ ；西班牙为 $160\text{mg}/\text{L}$ ；日本《水质污浊防止法》规定为 $160\text{mg}/\text{L}$ (日平均为 $120\text{mg}/\text{L}$)；德国联邦水法(WHA)通过废水征税法(AbwAG)规定为 $20\text{mg}/\text{L}$ ；新加坡排入下水道为 $600\text{mg}/\text{L}$ 、排入水体为 $100\text{mg}/\text{L}$ 、排入控制水体为 $60\text{mg}/\text{L}$ 。

(VII) 悬浮物

法国锌工业为 $7\text{mg}/\text{L}$ ；西班牙所有工业： $80\text{mg}/\text{L}$ ；日本《水质污浊防止法》规定： $200\text{mg}/\text{L}$ (日平均为 $150\text{mg}/\text{L}$)；新加坡排入下水道 $400\text{mg}/\text{L}$ 、排入水体 $50\text{mg}/\text{L}$ 、排入控制水体 $30\text{mg}/\text{L}$ 。

(VIII) 硫化物

德国铅锌铜工业废水排放限值： $1\text{mg}/\text{L}$ ；加拿大萨斯克彻温州用作饮用水源的地面水标准： $0.05\text{mg}/\text{L}$ 。

(IX) 氯化物

日本和印度的允许排放浓度分别控制为 $400\text{mg}/\text{L}$ 和 $600\text{mg}/\text{L}$ ，苏联较为宽松，也有 $1000\text{mg}/\text{L}$ 。

(X) 六价铬

欧盟黑色金属标准:热轧钢厂污水处理为 $0.01\text{mg}/\text{L}$ ；镀锌污水处理厂为 $0\sim 0.02\text{mg}/\text{L}$ ；德国钢铁行业为 $0.1\text{mg}/\text{L}$ ，制造业为 $0.1\text{mg}/\text{L}$

(XI) 总铬

欧盟黑色金属标准:镀锌污水处理厂为 $0.01\sim 0.43\text{mg}/\text{L}$ ；德国钢铁行业为 $0.2\sim 0.5\text{mg}/\text{L}$ ；德国制造业为 $0.5\text{mg}/\text{L}$ 。

(XII) 总镉

日本播磨厂限制排放水含镉 0.05mg/L, 最近又被限制为 0.01mg/L; 意大利波多一威斯麦厂的排放质量浓度为 0.01 mg/L; 世界卫生组织规定的饮用水水质指标为 0.003 mg/L。

7.1.3 我国钒业污染物排放标准情况及相关的标准

我国部分轻、重有色金属工业污染物的排放标准已经或正在制订。2002 年, 受国家环保总局委托, 由中国环境科学研究院环境标准所总牵头制订的《有色金属工业污染物排放系列标准》主要针对目前我国生产的 11 种主要有色金属(稀土金属部分另行制订), 该系列标准包括: 《有色金属工业污染物排放标准—铝》; 《有色金属工业污染物排放标准—镁钛》; 《有色金属工业污染物排放标准—铅锌》; 《有色金属工业污染物排放标准—锡铋汞》; 《有色金属工业污染物排放标准—铜镍钴》。

本污染物排放标准涉及到气、水 2 种形态的污染物, 相关的排放标准有:

大气污染物综合排放标准 (GB16297—1996);

工业炉窑大气污染物排放标准 (GB9078—1996);

恶臭污染物排放标准 (GB14554—1993)。

污水综合排放标准 (GB8978—1996);

钢铁工业水污染排放标准 (GB13456—1992)。

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 水污染物排放限值

(1) pH 值

各国污水排放的 pH 限值多为 6~9, 也有一些国家为 6.5~8.5。本标准规定为 6~9, 与绝大多数国家相当。

(2) 悬浮物

各国悬浮物的排放限值是: 法国锌工业为 70mg/L; 西班牙所有工业: 80mg/L; 日本《水质污浊防止法》规定: 200mg/L (日平均为 150mg/L); 新加坡排入下水道 400mg/L、排入水体 50mg/L、排入控制水体 30mg/L。

本标准规定悬浮物的排放限值为 70~30mg/L, 优于西班牙、日本、新加坡等国的排放限值, 与法国相当。

(3) 硫化物

各国硫化物的排放限值是: 德国铜工业为 1mg/L; 新加坡排入下水道为 1mg/L, 排放水体(包括控制水体)为 0.2mg/L。

本标准规定硫化物的排放限值为 1.0mg/L, 与德国和新加坡的排放限值相近。

(4) 化学需氧量

各国化学需氧量 (COD_{Cr}) 的排放限值是: 法国锌工业为 40mg/L; 西班牙有色金属企业为 160mg/L; 日本《水质污浊防止法》规定为 160mg/L (日平均为 120mg/L); 德国联邦水法 (WHA) 通过废水征税法 (AbwAG) 规定为 20mg/L; 新加坡排入下水道为 600mg/L、排入水体为 100mg/L、排入控制水体为 60mg/L。

本标准规定化学需氧量的排放限值为 100~50mg/L, 要优于西班牙、日本、新加坡, 但与法国、德国有一定差距。

(5) 氨氮

国外发达国家中, 美国: 炼油厂废水氨氮浓度控制在 10mg/L 以内; 意大利: 对于不同水体, 分别为 15~30mg/L。

本标准规定氨氮的排放限值为 25~40mg/L, 与美国等先进国家有一定差距。

(6) 总氮

日本: 《水质污浊防止法》中规定: 饲养规模在 50m² 以上的养猪场和 200m² 以上的养牛场的排泄物排放标准为: 总氮 < 120mg/L; 排入琵琶湖为 12~15mg/L。

本标准规定总氮的排放限值为 30~45mg/L, 与日本等先进国家有一定差距。

(7) 总磷

德国：排入湖泊为 1.0mg/L；瑞典：排入地表水为 0.052mg/L；新加坡：排入水体 5.0mg/L，排入控制水体 2.0mg/L。

本标准规定总磷的排放限值为 1.0~1.5mg/L，与美国等国家相当，且严于新加坡。

(8) 氯化物

各国氯化物的排放限值是：日本和印度分别为 400mg/L 和 600mg/L；前苏联为 1000mg/L。钒工业外排综合废水平均的 Cl⁻浓度则达到 10³mg/L 数量级以上。

本标准规定氯化物的排放限值为 300~500mg/L，与日本等先进国家相当。

本标准规定的指标国外水平基本持平。

(9) 石油类

日本：《水质污浊防止法》规定为 5mg/L；美国：排入城市污水管道总油脂为 100mg/L；意大利：石油类排放限值为 5mg/L；新加坡：排入水体为 10mg/L；排入控制水体为 5mg/L；韩国：I 级 1mg/L，其它 5mg/L。

本标准规定石油类的排放限值为 5~10mg/L，与日本、意大利、新加坡的标准相近。

(10) 总镉

各国总镉排放限值是：比利时为 1.0mg/L；德国为 0.2mg/L；挪威为 0.2mg/L；西班牙为 0.4 mg/L；新加坡为 0.1mg/L；新加坡排入控制水体限值为 0.01mg/L。

本标准规定镉的排放限值为 0.1mg/L，总体上要严于上述国家的排放限值。

(11) 六价铬、总铬

查阅国外相关标准，国外有色金属行业未对此 2 项指标规定排放限值，其他行业标准限值如下：

欧盟黑色金属标准：

热轧钢厂：Cr⁶⁺为 0.01 mg/L；镀锌：Cr⁶⁺为 0~0.02 mg/L，总铬为 0.01~0.43mg/L；

德国钢铁行业：Cr⁶⁺为 0.1 mg/L，总铬为 0.2~0.5mg/L；

德国制造业：Cr⁶⁺为 0.1 mg/L，总铬：0.5mg/L。

本标准规定总铬排放限值为 1.5mg/L，六价铬排放限值为 0.5mg/L，总体水平要宽于欧盟及德国标准。染物排放先进控制技术限值为 0.1mg/L 和 0.05mg/L，与欧盟基本相当，且严于德国标准。

(12) 总砷

德国：所有工业：0.1mg/L；西班牙：所有溶解金属工业：0.5mg/L；英国：约克郡地区工业废水排放标准：0.5mg/L；新加坡：排入水体的排放限值为 1.0mg/m³，排入控制水体的排放限值为 0.5mg/m³；比利时：排放限值为 1.0mg/L；世界卫生组织规定的饮用水水质指标：0.01 mg/L；《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）中，III类水域水质标准：0.05 mg/L；此外，欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：废水经适当最佳技术处理后，砷可<0.01mg/L。

本标准规定总砷的排放限值为 0.2~0.5mg/L，与西班牙、英国和新加坡的相关标准相近。

(13) 总汞

比利时：所有工业废水排放限值为 0.1mg/L（全部）；德国：所有工业排放限值为 0.05mg/L；挪威：Zn 焙烧及制酸的排放限值为 0.1mg/L；Zn 浸取厂的排放限值为 0.03mg/L；英国：约克郡地区工业废水排放标准中，禁排；意大利：波多—威斯麦厂排水中最高允许排放限值为 0.005 mg/L，其实际排放浓度低于 0.001mg/L；日本（完全生化处理后排水）：排放浓度为 0.005mg/L；瑞士：排放浓度为 0.001mg/L；新加坡：排入水体的排放限值为 0.005mg/L，排入控制水体的排放限值为 0.001mg/L。

本标准规定总汞的排放限值为 0.03~0.05mg/L，与德国的相关标准相近，但比意大利、日本等国的排放要求宽松些。

7.2.2 大气污染物排放限值

(1) 颗粒物

发达国家中，颗粒物最高允许排放浓度：比利时、德国、瑞典、奥地利除铅以外的有色金属工业为 $20\text{mg}/\text{m}^3$ ；荷兰除锌、砷以外的工业为 $25\text{mg}/\text{m}^3$ ；日本 1998 年 4 月 1 日修订的《大气污染防治法》规定：一般排放为 $40\sim 700\text{mg}/\text{m}^3$ ，特别排放为 $30\sim 200\text{mg}/\text{m}^3$ ；美国 CFR40 第一章第 C 分章的第 60 部份规定：物料干燥现有源为 $45\text{mg}/\text{m}^3$ ，新源为 $23\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用织物过滤器、热静电除尘器和旋风除尘器，可使废气中的粉尘含量降至 $1\text{mg}/\text{m}^3$ (最小值)至 $100\text{mg}/\text{m}^3$ (最大值)。

本标准规定的颗粒物排放限值在 $50\sim 120\text{mg}/\text{m}^3$ 之间，高于欧美国家，但低于日本和西班牙的排放限值。

(2) 二氧化硫

发达国家中，二氧化硫最高允许排放浓度：比利时有色金属工业为 $800\text{mg}/\text{m}^3$ ；西班牙有色金属工业为 $1425\text{mg}/\text{m}^3$ ；德国空气质量技术指令(TALuft)规定为 $800\text{mg}/\text{m}^3$ ；奥地利为 $300\sim 500\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本标准二氧化硫最高允许排放浓度：现有企业为 $850\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业为 $700\text{mg}/\text{m}^3$ 。

这些二氧化硫排放限值，均在这些国家排放限值范围之内。但与奥地利的排放限值有一定的差距。

(3) 氯气

发达国家中，氯气最高允许排放浓度：德国除铝熔炼炉外，均为 $5\text{mg}/\text{m}^3$ ；日本各设备的排放为 $30\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧盟欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用收集与再利用及碱式洗涤器可使氯气含量降至 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本标准规定的氯气排放限值为：现有企业 $65\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业 $60\text{mg}/\text{m}^3$ 。

这些排放限值均高于上述各国排放限值，与国外发达国家有一定差距。

(4) 氯化氢

发达国家中，氯化氢最高允许排放浓度：德国一般工业为 $30\text{mg}/\text{m}^3$ ；日本各设备的排放为 $80\sim 700\text{mg}/\text{m}^3$ ；西班牙有色金属工业氯化氢的排放限值为 $460\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧盟欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用湿式碱式洗涤器，可使酸性气体降至 $<50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本标准规定的氯化氢排放限值为：现有企业 $100\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业 $80\text{mg}/\text{m}^3$ 。这些排放限值均低于日本和西班牙，但明显高于德国和欧盟，与德国和欧盟有一定差距。

(5) 硫酸雾

发达国家中，硫酸雾最高允许排放浓度：西班牙有色金属工业为 $150\text{mg}/\text{m}^3$ ；欧盟欧洲理事会指令 96/61/EC 指出：采用除雾器可使酸雾降至 $<50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

本标准规定的硫酸雾排放限值为：现有企业 $45\text{mg}/\text{m}^3$ ，新建企业 $40\text{mg}/\text{m}^3$ 。这些排放限值与欧盟的排放限值基本一致，但明显低于西班牙的排放限值。

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）效益分析

8.1.1 实施本标准第一阶段限值的减排分析

表 12 实施本标准第一阶段限值水污染物减排

污染物	现行标准 (mg/L)	本标准 (mg/L)	污染物减排 (吨/年)	现行标准依据或备注
悬浮物	150	70	4.0×10^4	A、B
硫化物	1	1	/	A
化学需氧量	150	100	2.5×10^4	A、B
氨氮	25	40	/	B
总氮	/	45	/	/
总磷	/	1.5	7.5×10^2	实际排放浓度按 3.0 计
氯化物	/	500	/	

石油类	10	10	/	A、B
总镉	0.1	0.1	/	A
总铬	1.5	1.5	/	A
六价铬	0.5	0.5	/	B
钒	(2.0)	2.0	5.0×10^2	四川省 3.0 计
总砷	0.5	0.5	/	A
总汞	0.5	0.05	22.5	A

注：(1) A—《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 二级标准

B—《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92) 二级标准

(2) 考虑到攀枝花新钢钒的外排废水情况，单位产品（1 吨五氧化二钒）外排废水量按照 10m^3 估算；年生产能力按 5 万吨计。

表 13 实施本标准第一阶段限值大气污染物减排

污染物	现行标准 (mg/m^3)	本标准 (mg/m^3)	污染物减排 (吨/年)	现行标准依据或备注
二氧化硫	C850 D960	850	/	C、D
颗粒物	C200、300 D120	120、100	/	C、D 现行标准按平均 200 计
氯化氢	100	100	/	D
硫酸雾	45	45	/	D
氯气	65	65	/	D

注：(1) C—《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996) 二级标准

D—《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) 二级标准

(2) 由于钒业大部分企业对氯化氢、硫酸雾和氯气等没有进行监测，因此，减排量无从估算。

8.1.2 实施本标准第二阶段限值的减排分析

表 14 实施本标准第二阶段限值水污染物减排

污染物	现行标准 (mg/L)	本标准 (mg/L)	污染物减排 (吨/年)	现行标准依据或备注
悬浮物	150	50	5.0×10^4	A、B
硫化物	1	1	/	A
化学需氧量	150	80	3.5×10^4	A、B
氨氮	25	25	/	B
总氮	/	30	/	/
总磷	/	1.0	10^3	实际排放浓度按 3.0 计
氯化物	/	300	/	/
石油类	10	5	2.5×10^3	A、B
总镉	0.1	0.1	/	A
总铬	1.5	1.5	/	A
六价铬	0.5	0.5	/	B
钒	(2.0)	1.0	10^3	四川省水污染排放标准 实际排放浓度按 3.0 计
总砷	0.5	0.2	150	A
总汞	0.5	0.03	23.5	A

注：(1) A—《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 二级标准

B—《钢铁工业水污染排放标准》(GB 13456-92) 二级标准

(2) 考虑到攀枝花新钢钒的外排废水情况，单位产品（1 吨五氧化二钒）外排废水量按照 10m^3 估算；年生产能力按 5 万吨计。

表 15 实施本标准第二阶段限值大气污染物减排

污染物	现行标准 (mg/L)	本标准 (mg/L)	污染物减排 (吨/年)	现行标准依据或备注
二氧化硫	C850 D960	700	1.3×10^4	C、D
颗粒物	C200、300 D120	80、70、50	4.3×10^5	C、D 现行标准按平均 200 计
氯化氢	100	80	/	D
硫酸雾	45	40	/	D
氯气	65	50	/	D

注：(1) C—《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078-1996) 二级标准

D—《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996) 二级标准

(2) 考虑到攀枝花新钢钒废气量情况，单位产品（1 吨五氧化二钒）外排含二氧化硫废气流量按照 $10^4 \text{m}^3/\text{h}$ 估算，含颗粒物废气流量按照 $10^6 \text{m}^3/\text{h}$ 估算；年生产能力按 5 万吨计。

8.2 实施本标准的技术经济分析

8.2.1 投资估算

企业为了达到本污染物排放标准，需要新建或改进一些环境整理设施；此外，还应考虑一笔环保设施运营费用。

估算基本假设：

①按照新建和改进上废水处理设施，基于目前钒业污染物治理状况，2 者的比例估计为 30%、70%；

②按照全国 5 万吨五氧化二钒的产量来进行估算。

(1) 新建费用估算

根据国内五氧化二钒的新建工程时间，其环保设施新建费用大致标准为：

年产 1000 吨五氧化二钒，其环保设施新建费用为 3.2×10^6 元；

基于前面假设，全国钒业环保设施新建费用为：

$$(5 \text{ 万吨/年} \times 30\%) \times (3.5 \times 10^6 \text{ 元/1000 吨/年}) = 5.25 \times 10^7 \text{ 元}$$

(2) 改建费用估算

根据国内工程实践，环保设施改进费用约为新建费用的 50%，则其环保设施新建费用大致标准为：

年产 1000 吨五氧化二钒，其环保设施新建费用为 1.75×10^6 元；

基于前面假设，全国钒业环保设施新建费用为：

$$(5 \text{ 万吨/年} \times 70\%) \times (1.75 \times 10^6 \text{ 元/1000 吨/年}) = 6.13 \times 10^7 \text{ 元}$$

(3) 运营费用

假设运营费用为设施费用的 20%，则运营费用为：

$$(5.25 + 6.13) \times 10^7 \text{ 元} \times 20\% = 2.28 \times 10^7 \text{ 元}$$

因此，全国钒业环保设施及其运行费用为

$$(5.25 + 6.13 + 2.28) \times 10^7 \text{ 元} = 1.36 \text{ 亿元。}$$

8.2.2 达标率概算

充分考虑国内钒业的污染物治理技术与装备水平，预测在标准实施时，考虑到大气污染治理现状比较好，且技术难度不大，预计攀枝花新钢钒等龙头企业大气污染物第一、二阶段的限值达标率预计在 95% 以上，而一般企业的达标率预计在 70%；

考虑到水污染治理现状，预计攀枝花新钢钒、承德新新钒钛等大型企业水污染物达到第一、二阶段限值达标率预计在 80% 以上，而一般企业的达标率预计在 50~70%。

8.2.3 达标技术

达标技术体现在 2 个方面，一是采用清洁生产工艺，参见 4.3.1；另一是先进污染物治

理技术，参见 4.3.2。

9 对实施本标准的建议

(1) 在污染物控制项目排放限值确定时，如下问题值得进一步探讨：

①关于钒限值

五价钒离子毒性大，且溶于水，五氧化二钒已被列入《剧毒化学品目录（2002 年）》，基于此，对其限值的确定要极其谨慎。

②关于碱雾限值

碱雾是水浸、碱浸过程中产生的碱性蒸汽，酸浸不产生碱性蒸汽，其主要发生在以钒渣为原料的水浸或碱浸过程，将其在排放标准中简单加以说明。

(2) 建议

对于钒工业企业：要充分重视环境治理的重要性，并积极配合环境保护部污染物排放标准制修订工作，详细提供相关参考数据，并对标准征求意见稿进行认真分析和反馈。