

国家硫酸工业污染物排放标准制定中的思考

司蔚¹, 杨波²

(1. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036; 2. 青岛科技大学, 山东 青岛 266000)

摘要: 硫酸工业污染物排放标准预计将于2010年内发布实施。在对有关法律法规、规范性文件等进行研究, 对我国硫酸工业现状和国外相关排放标准进行分析的基础上, 对硫酸工业污染物排放标准制定中有关适用范围、时段划分、污染物控制等内容进行了思考。

关键词: 硫酸工业; 污染物; 排放标准; 制定

中图分类号: X-652

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2010)-05-0053-04

Cerebration of Formulating the State Emission Standard of Pollutants for Sulfuric Acid Industry

SI Wei¹, YANG Bo²

(1. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266000, China)

ABSTRACT: Emission standard of pollutants for sulfuric acid industry would be issued within the years. It would be an important part of State pollutant emission standard system. In this paper, based on the researches of related laws, regulations and documents, we discussed the current situation of sulfuric acid industry in our country and relevant standards of other countries. The sphere of application, the division of implement period and the control of pollutants in formulating the standard were also illustrated.

KEY WORDS: sulfuric acid industry; pollutant; emission standard; formulate

国家污染物排放标准是我国环境保护技术法规和标准体系的核心内容之一, 是排污行为的规范, 也是判定排污是否合法的依据, 对于推动节能减排和产业结构调整, 促进技术进步具有重要作用。经过多年的发展, 我国已形成以重点行业污染物排放标准和综合型污染物排放标准互为补充的排放标准体系。

根据《“十一五”国家环境保护标准规划》, 我国将加大制定行业型污染物排放标准工作的力度, 扩大行业型排放标准覆盖面, 逐步缩小综合型(通用型)污染物排放标准适用范围。对实施时间较长的排放标准进行全面复审和修订, 不断调整和完善国家排放标准体系。为加强硫酸工业的污染控制, 2007年原国家环保总局将《硫酸工业污染物排放标准》的制定列入国家标准制修订计划。目前该标准已进入报批阶段, 预计将于2010年内发布实施。

1 硫酸工业现状

1.1 概况

中国现有硫酸工业企业近600家, 产能约

6000万t, 位居世界首位, 约75%的硫酸用于生产化肥(尤其是磷肥), 总体呈现供大于求的态势。

硫酸的生产原料有硫铁矿、硫磺、冶炼烟气、硫化氢、石膏(含天然石膏和工业副产石膏, 如磷石膏、脱硫石膏)等。近年来, 随着大量硫磺的进口以及有色冶炼行业的迅速发展, 我国硫酸生产的原料结构不断优化调整, 形成硫磺、硫铁矿、冶炼烟气制酸三分天下, 硫化氢和石膏制酸加以补充的格局。

硫酸的生产通常包括焙烧、转化、吸收三个基本工序, 其中焙烧后的炉气净化工艺分为水洗净化和酸洗净化, 转化和吸收过程分为一转一吸和二转二吸工艺。二转二吸和酸洗净化工艺属于国家推荐的化工行业清洁生产工艺。

1.2 产排污情况

硫酸工业的废气排放主要来自吸收塔顶部的制酸尾气, 主要污染物为二氧化硫(SO₂)和硫酸雾, 对人体健康、生态环境以及建筑材料等危害较大。

收稿日期: 2010-06-07

作者简介: 司蔚(1973—), 女, 高级工程师, 硕士, 从事环境监测管理工作。

硫酸工业的废水主要是炉气净化产生的酸性废水。主要污染物有悬浮物、砷、氟、硫化物和铅等,其中砷和铅属于重点防控的重金属污染物。

据估算,硫酸工业 SO₂ 年排放量约为 10 万 t,工业废水年排放量约 1.1 亿 t, COD 年排放量 1.06 万 t,是化工行业较大的污染物排放源。

1.3 污染治理和标准执行情况

硫酸工业废气的治理方法有氨-酸法、氨法、烧碱法、钙法、柠檬酸钠法等,其中氨-酸法、氨法由于经济合理而应用较多。工业废水通常采用石灰法或石灰-铁盐法中和处理。

目前,多数硫酸工业企业废气和废水排放能够

达到现行标准《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)和《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的限值要求。但由于 SO₂ 的排放标准较宽松(960 mg/m³),多数企业还未对制酸尾气采取有效的治理措施。

2 国外相关标准

美国、欧盟等国家(组织)针对硫酸工业废气排放制定了控制标准,相关标准限值见表 1。但对于硫酸工业的废水排放,除世界银行在硫酸工业指南中规定了个别项目的排放限值,多数国家未对其制定单独的排放限值,部分国家污水排放标准限值见表 2^[1]。

表 1 国外硫酸工业废气排放标准

mg/m³

项 目	现有企业排放浓度限值		新建企业排放浓度限值		发布时间
	$\rho(\text{SO}_2)$	$\rho(\text{硫酸雾})$	$\rho(\text{SO}_2)$	$\rho(\text{硫酸雾})$	
美国	1 430	—	860	33	1974 年
新加坡	500	—	500	—	2005 年
世界银行指南	—	—	450	60	2007 年
世界银行企业控制(二转二吸)	—	—	30 ~ 350	—	2007 年
世界银行企业控制(一转一吸)	—	—	100 ~ 450	—	2007 年
欧盟硫酸工业(BAT)硫磺制酸	30 ~ 680	10 ~ 35	30 ~ 340	10 ~ 35	2007 年
欧盟硫酸工业(BAT)其它制酸	200 ~ 680	10 ~ 35	200 ~ 680	10 ~ 35	2007 年

表 2 国外相关废水排放标准

mg/L

标准来源	污 染 物 项 目										
	pH 值	$\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})$	$\rho(\text{悬浮物})$	$\rho(\text{石油类})$	$\rho(\text{氨氮})$	$\rho(\text{总氮})$	$\rho(\text{总磷})$	$\rho(\text{硫化物})$	$\rho(\text{氟化物})$	$\rho(\text{总砷})$	$\rho(\text{总铅})$
日本污水一般排放标准	5.8 ~ 8.6	120	150	—	—	60	8	—	10	0.1	0.1
新加坡工业废水排放限值	5.5 ~ 9	100	100	5	10	60	6	0.5	2.0	0.1	0.5
台湾地区放流水标准	6 ~ 9	100	30	10	10	15	2	1.0	15	0.5	1.0
欧盟城市污水排放标准	—	80	30	—	5	80	8	—	—	—	—
德国工业污水排放标准	6.5 ~ 8.5	110	—	—	10	30	2	1.0	—	0.1	0.5
世界银行硫酸工业指南	6 ~ 9	—	30	—	—	—	5	—	20	—	—

3 我国硫酸工业污染物排放标准制订的原则

环境保护标准的制定是以国家环境保护方针、政策、法律、法规及有关规章为依据,以保护人体健康和改善环境质量为目标,最终促进环境效益、经济效益和社会效益的统一^[2]。在硫酸工业污染物排放标准的制定中遵循以下原则:

(1) 与现行排放标准体系相协调,标准内容包括水污染物和大气污染物排放控制,对于噪声、固

体废物的污染控制,则适用相应的国家污染物排放(控制)标准。

(2) 符合硫酸工业的实际情况和发展要求,与行业生产、污染治理技术水平、经济承受能力相适应,同时借鉴国外相关标准和技术规范的要求。

(3) 以浓度控制为主,辅以单位产品的基准排气(水)量控制,使标准具有可操作性,便于实施与监督。

(4) 体现公平原则,不按功能区设置排放限值。对需要特别保护的环境敏感地区设置特别排放限值。

(5) 考虑与相关行业型污染物排放标准的关系,避免适用范围的重叠。

4 我国硫酸工业污染物排放标准制订中的几点思考

4.1 适用范围

由于在即将发布实施及正在制定的一系列有色金属工业污染物排放标准,如《铜、镍、钴工业污染物排放标准》、《铅、锌工业污染物排放标准》中已规定了冶炼烟气制酸的污染物排放限值,硫化氢制酸也属于有关行业的副产。因此,本标准的适用范围确定为硫磺制酸、硫铁矿制酸和石膏制酸,不包括冶炼烟气制酸和硫化氢制酸。

4.2 时段划分

根据标准的实施时间和企业的建成时间(或环评批复时间)划分现有企业和新建企业,现有企业是指在标准实施之日前已建成投产或环评已通过审批的企业或生产设施,新建企业则是在标准实施之日后通过环评审批的建设项目。

对于新建企业,要求在标准实施之日起即执行严格的排放限值。而对于现有企业,则分两个时段进行控制。在第一时间段,考虑到现有企业的实际情况以及与老标准的衔接,给予相对于新建企业较为宽松的排放限值。在一定时间的过渡期后,要求现有企业达到第二时间段限值要求,即新建企业限值。通过这一要求,体现新老企业的公平原则,并达到促进现有企业生产工艺和污染治理技术进步,推动产业升级和结构调整的目的。

对于硫酸工业企业,由于现有企业数量较多,其生产规模、生产方法与技术、污染治理和管理水平等差距较大,初步确定给予2年的过渡期。

4.3 特别排放限值

根据国家有关规定,特别排放限值是针对国土开发密度较高,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而设置的,如太湖流域、京津沪、长三角、珠三角地区等。2008年以来发布的造纸、制药、电镀等行业的国家排放标准中均规定了水污染物特别排放限值并已在太湖流域实施。

硫酸工业企业除涉及废水中的重金属及其他特征污染物问题外,还涉及废气中的 SO_2 、硫酸雾等污染。为搞好大气污染的区域联防联控工作,考虑在标准中除规定水污染物特别排放限值外,也规定大气污染物特别排放限值^[3]。

4.4 大气污染物排放控制

4.4.1 污染控制项目和指标

根据硫酸工业生产工艺和产污环节,选取 SO_2 、硫酸雾和颗粒物作为大气污染物控制项目。控制指标包括污染物有组织排放浓度限值和无组织排放浓度限值,同时设立单位产品基准排气量(m^3/t 产品)指标。

通过污染物排放浓度限值和单位产品基准排气量限值可以控制污染物的排放量,因此,可不再设置最高允许排放速率指标。

4.4.2 单位产品基准排气量

尾气排放量由生产工艺决定,不能任意改变。为控制企业通过加大排气量而稀释排放的行为,需规定各有组织排放源的单位产品基准排气量限值。对于硫酸生产企业,不同工艺的制酸尾气排气量相对固定,可以通过产排污系数和实际调查等确定;但是在原料破碎、干燥、排渣等工序产生的含尘废气,由于其排污点可能较分散,装置设计规模、处理设施等大小不一而无法做出统一的规定。因此,本标准仅分别规定采用硫磺制酸、硫铁矿制酸和石膏制酸时的制酸尾气基准排气量限值,不对各类含尘废气的基准排气量做出规定。

4.5 水污染物排放控制

4.5.1 污染控制项目和指标

根据采用不同原料生产工艺下污染物产生的共同性和差异性,选取pH值、COD、悬浮物、石油类、氨氮、总氮及总磷作为所有生产工艺下共同控制的项目;对于硫铁矿制酸和石膏制酸,由于原料的组成较为复杂,故增加硫化物、氟化物、总砷及总铅作为控制项目。

控制指标包括直接排放浓度限值和间接排放浓度限值,同时设立单位产品基准排水量(m^3/t 产品)指标。

4.5.2 关于重金属

总砷和总铅属于国家重点防控的重金属污染物。由于重金属污染具有累积效应,为加强对其污染的控制,在车间或车间处理设施排放口进行监控,不区分直接排放限值与间接排放限值,并且对

于新建企业和执行特别排放限值的企业从严控制。

4.5.3 关于总磷

在硫磺制酸、硫铁矿制酸和普通石膏制酸工艺中,废水中总磷的浓度较低,经过处理可以达到较低排放限值。但是在以磷石膏为原料制取硫酸的工艺中,由于工艺本身属于废物的循环综合利用,原料中含磷较高,且含磷废水处理难度较大,因此考虑对于磷石膏制酸工艺中总磷的排放限值予以适当放宽。

4.5.4 间接排放限值

根据《中华人民共和国水污染防治法》的有关规定,2009年环境保护部印发了《国家排放标准中水污染物监控方案》,对于排污单位向公共污水处理系统(含各种规模和类型的城镇污水处理厂、区域废水处理厂等)排放污染物的行为进行了规定。此后,在各行业型污染物排放标准中均开始规定间接排放限值。间接排放限值的确定应综合考虑行业污染物排放的特点、公共污水处理系统的处理能力以及现行的相关标准,如《污水综合排放标准》三级标准等,对于公共污水处理系统容易处理的污染物(如氨氮、总氮等),间接排放限值可较直接排放限值放宽较多;不易处理的污染物(如硫化物、氟化物等),则放宽较少或不予放宽。

4.6 实施与监督

在标准执行过程中,应充分考虑新标准与旧标

准、各行业排放标准之间适用范围的区分、衔接、达标判别等方面的应用问题。由于硫酸工业与磷肥工业多相互依存,因此应特别注意与磷肥工业污染物排放标准之间的应用关联。

5 结语

以2010年硫铁矿制酸(含石膏制酸)和硫磺制酸的产量估算,如果各企业仍执行现行的《大气污染物综合排放标准》,其SO₂年排放量可达12万t。在不考虑增量的情况下,当所有企业均按照本标准新建企业排放标准执行时,SO₂年排放量可削减近7万t,削减率达55%。因此,国家《硫酸工业污染物排放标准》的制定与发布实施,将在SO₂等污染物的排放控制和总量减排工作中发挥较大作用,同时对于促进硫酸工业生产工艺和污染治理技术的进步具有重要意义。

[参考文献]

- [1] 杨波,谢辉,赵传峰. 硫酸工业污染物排放标准研究[J]. 硫酸工业,2009(3):8-12.
- [2] 修光利. 国家涂料工业污染物排放标准制订的思考[J]. 涂料技术与文摘,2006,27(4):8-12.
- [3] 尹卫萍,常卫民,唐松林. 污染物排放总量监测存在问题和对策[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(6):5-7.
- (本栏目编辑 陆敏)
- (上接第49页)
- [15] 竺建荣,刘纯新. 好氧颗粒活性污泥的培养及理化特性研究[J]. 环境科学,1999,20(2):39-42.
- [16] WILEN B M, JIN B, LANT P. The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties[J]. Water Research, 2003,37(9):2127-2139.
- [17] SU K Z, YU H Q. Formation and characterization of aerobic granules in a sequencing batch reactor treating soybean-processing wastewater[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(8):2818-2827.
- [18] TAY J H, LIU Q S, Liu Y. Characteristics of aerobic granules grown on glucose and acetate in sequential aerobic sludge blanket reactors[J]. Environmental Science and Technology, 2002,23(8):931-936.
- [19] LIU L L, Wang Z P, YAO J, et al. Investigation on the properties and kinetics of glucose-fed aerobic granular sludge[J]. Enzyme And Microbial Technology, 2005,36(2-3):307-313.
- [20] 蔡春光,刘军深,蔡伟民. 胞外多聚物在好氧颗粒化中的作用机理[J]. 中国环境科学,2004,24(6):623-626.
- [21] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [22] 王爱杰,任南琪. 环境中的分子生物学诊断技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [23] TSUNEDA S, NAGANO T, HOSHINO T, et al. Characterization of nitrifying granules produced in an aerobic upflow fluidized bed reactor[J]. Water Research, 2003,37(20):4965-4973.
- [24] TAY J H, IVANOV V, PAN S, et al. Specific layers in aerobically grown microbial granules[J]. Letters in Applied Microbiology, 2002,34(4):254-257.
- [25] JIANG A, YOON Y H, KIM I S, et al. Characterization and evaluation of aerobic granules in sequencing batch reactor [J]. Journal of Biotechnology, 2003,105(1-2):71-82.
- [26] 宫曼丽,任南琪,邢德峰. DGG/ETGGE 技术及其在微生物分子生态学中的应用[J]. 微生物学报,2004,44(6):845-848.
- [27] ADAV S S, LEE D J, LAI J Y. Functional consortium from aerobic granules under high organic loading rates [J]. Bioresource Technology, 2009,100(14):3465-3470.