

附件 3

**《硫酸工业污染物排放标准》  
(GB 26132-2010) 修改单 (征求意见稿)  
编制说明**

《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132-2010)

修改单编制组

2020 年 3 月

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准制定的必要性分析.....	1
2.1 控制硫酸行业废水铊污染排放.....	1
2.2 防范环境风险，保障水环境安全.....	2
2.3 完善国家污染物排放标准重金属污染控制体系.....	2
3 硫酸行业概况.....	2
3.1 行业概况.....	2
3.2 主要原料情况.....	3
3.3 废水产生来源及含铊废水环境影响.....	4
4 硫铁矿制酸工业废水铊污染物产生特点及治理技术.....	5
4.1 产生特点.....	5
4.2 治理技术.....	6
5 排放限值的确定.....	7
5.1 国内外相关标准及情况.....	7
5.2 确定总铊的排放限值.....	9
6 废水铊污染物监控要求.....	10
7 环境效益和经济技术分析.....	10

# 《硫酸工业污染物排放标准》（GB 26132-2010）修改单

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

为加强工业废水铊污染防控，2017年8月，原环境保护部水环境管理司制定《涉铊重点行业排放标准修改工作方案》，拟以标准修改单的形式，分批修改涉铊重点行业的污染物排放标准，纳入铊排放限值和相应管理要求，自首批制定《铅、锌工业污染物排放标准》（GB 25466-2010）修改单后，第二批制定《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）《硫酸工业污染物排放标准》（GB 26132-2010）《磷肥工业水污染物排放标准》（GB 15580-2011）《锡、锑、汞工业污染物排放标准》（GB 30770-2014）等4项标准修改单，并被列入到2020年度国家生态环境标准计划项目，经评审答辩，最终确定由生态环境部环境工程评估中心牵头，中国硫酸工业协会、北京市环境监测站、四川省化工设计院、中科院过程所、生态环境部华南环境研究所协作，承担《硫酸工业污染物排放标准》（GB 26132-2010）修改单的编制任务。

#### 1.2 工作过程

按照2020年度国家生态环境标准计划项目计划任务和工作要求，项目承担单位和协作单位共同组成编制组和工作团队。根据各协作单位优势，开展前期资料调研，收集了硫酸行业及污染物排放、污染物处理技术等资料，制订调研计划及工作方案，形成该标准修改单的开题报告。

2019年10月17日至19日，编制组赴内蒙开展硫铁矿及硫铁矿制酸企业调研，了解硫铁矿制酸生产工艺、铊污染来源、监测管理现状等情况。

2019年10月底提交开题报告，申请召开开题论证会。2019年11月29日，通过项目开题论证会，专家提出要进一步加强对涉铊排放标准制订及执行情况的调研分析；2019年12月，编制组内部协调对外监测计划及监测企业等事宜，同时根据开题论证会专家意见开展编制说明修改；2020年1月赴广东云浮矿山及硫酸生产企业开展现场调研，监测了硫磺制酸及石膏制酸企业数据。2020年2月，通过征求意见稿技术审查会。

### 2 标准制定的必要性分析

#### 2.1 控制硫酸行业废水铊污染排放

铊为亲石元素，具有亲硫特性，以微量元素形式存在于含硫酸盐矿床和硫盐类矿物中，而硫酸生产工艺中硫铁矿制酸工艺所用原料为硫铁矿，是从硫酸盐矿床分选而来。考虑到铊的亲硫特性及来源，硫铁矿原料中含有铊元素。从目前的调研数据来看，湖南某以硫铁矿为原料制取硫酸的硫酸厂洗涤废水中铊含量高达15.4-400 $\mu\text{g/L}$ 、安徽某硫铁矿制酸企业原料硫精砂（即硫铁矿）中铊含量为2.57g/t、内蒙某硫铁矿制酸企业废酸中总铊的浓度为6.01 $\mu\text{g/L}$ 、广东某硫铁矿制酸企业硫精砂中铊含量达到10g/t，在以硫铁矿制酸生产企业中铊从原料端进入制酸生产工艺不断释放到环境中。但目前涉及到硫酸行业铊排放的地方标准为湖南省地方标准《工业废水中铊污染物排放标准》（DB 43/968-2014）、广东省地方标准《工业废水中铊污染物排放标准》（DB 44/1989-2017）、上海市地方标准《污水综合排放标准》（DB 31/199-2018）中规定了总铊的控制限值，而国家层面的《硫酸工业污染物排放标准》（GB 26132-2010）中并未对废水总铊进行控制，在全国范围内除广东、湖南省外，其他省份的硫铁矿制酸废水中对重金属总铊没有管控要求。因此，亟需对《硫酸工业污染物排放标准》（GB

26132-2010) 进行修订, 增加总铊排放控制要求, 控制硫酸行业废水铊污染排放。

## 2.2 防范环境风险, 保障水环境安全

由于铊及其化合物具有毒性, 含铊废水若未经有效处理即排入环境, 将对公众健康与生态环境安全造成威胁。我国自 2010 年起广东北江、江苏京杭运河、四川嘉陵江 (广元段)、湘赣两省交界区域涪江河涉铊环境污染事件多发, 对人民群众饮水安全等造成了一定影响。因此有必要加强涉铊行业含铊废水管控。硫酸生产中硫铁矿制酸原料硫铁矿含有重金属铊随生产工艺释放到环境中, 含铊废水若直接排入外环境, 将会威胁周边环境质量。因此, 《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132-2010) 中增加总铊控制要求, 降低铊污染排放, 对于防范环境风险, 保障水环境安全有重要意义。

## 2.3 完善国家污染物排放标准重金属污染控制体系

从国家污染物排放标准体系来看, 《污水综合排放标准》中无废水总铊控制限值, 仅《无机化学工业污染物排放标准》中对废水中总铊提出浓度限值。此外, 因相关流域铊污染超标, 湖南、江苏、广东、江西等省份的地方污染物排放标准中制定了铊污染物排放标准。但从国家层面的污染物排放标准中对于重金属的控制主要是铅、汞、铬、镉、砷等的控制, 缺少铊排放控制要求。2016 年《最高人民法院 最高人民检察院 关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》(法释〔2016〕29 号) 规定“排放、倾倒、处置含铅、汞、镉、铬、砷、铊、锑的污染物, 超过国家或者地方污染物排放标准三倍以上的, 应当认定为严重污染环境”, 重金属铊污染控制列入重金属重点管控范围。硫酸生产也是涉铊重要行业, 因此推进《硫酸工业污染物排放标准》(GB 26132-2010) 总铊修改单制定, 对完善国家污染物排放标准中重金属污染控制体系, 提高硫酸行业废水污染控制能力具有重要意义。

# 3 硫酸行业概况

## 3.1 行业概况

硫酸是十大重要工业化学品之一, 广泛应用于纺织、化工、冶金、医药等各个工业部门。其产量常被用作衡量一个国家工业发展水平的标志, 是我国十大重要工业化学品之一, 素有“工业之母的美誉”。据中国硫酸工业协会统计, 2013 年到 2018 年我国硫酸产量在 8000 万吨至 10000 万吨不等。2013 年我国硫酸产量为 8650 万吨, 2014-2018 年我国硫酸产量维持在 9000 万吨以上。硫铁矿制酸占比从 2013 年的 24.9% 不断下降, 2018 年硫铁矿制酸占比到 17.1% (图 1)。

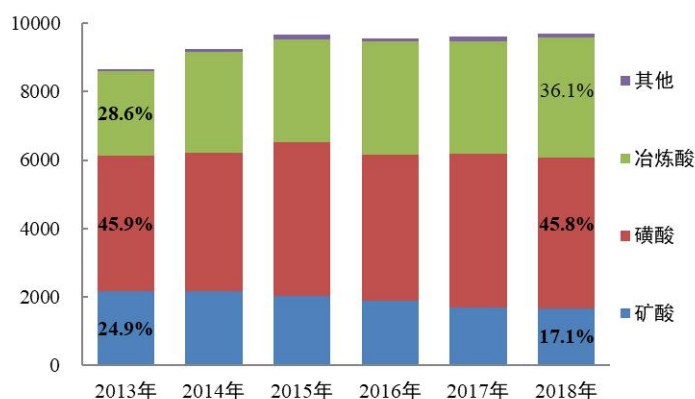


图 1 2013-2018 年我国硫酸产量及原料结构

2018 年全国硫酸总产量 9686 万吨, 同比上升 0.9%, 创历史新高。其中, 硫铁矿制酸产量 1652 万吨, 同比下降 2.6%, 连续五年出现下降; 硫磺制酸产量 4432 万吨, 同比下降 0.9%; 冶炼酸产量 3496 万吨, 同比上升 5.6%, 创历史新高, 近 20 年保持连续增长走势。

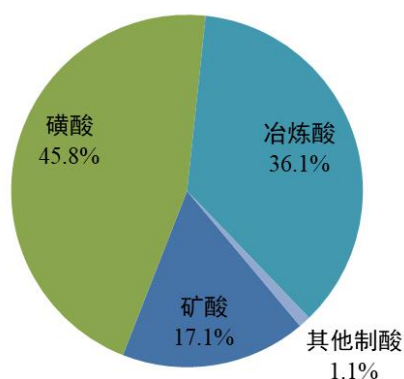


图 2 2018 年我国硫酸原料结构

从原料结构来看，磺酸制酸占比依然最大，达到 45.8%，同比下降 0.8 个百分点；冶炼酸次之，占比 36.1%，同比上升 1.6 个百分点；硫铁矿制酸占比连年下降，2018 年占比 17.1%，同比下降 0.6 个百分点（图 2）。

我国硫酸产量主要分布在磷复肥产地和工业发达地区。据中国硫酸工业协会统计，2018 年，产磷四省（云贵川鄂）累计硫酸产量同比上升 0.1%，占总产量的 45.5%；工业发达的华东地区产量同比上升 1.3%，占总产量的 26.3%。其中硫铁矿制酸主要位于湖北、安徽、广东、云南、四川、江西等省份，占硫铁矿制酸的 65.2%。

#### （1）磺酸制酸产量分布

我国磺酸制酸主要集中在产磷四省和华东地区。2018 年，产磷四省的磺酸制酸产量同比上升 1.5%，占磺酸制酸总产量比例为 73.9%；华东地区产量同比下降 8.4%，占比 17.8%。

#### （2）硫铁矿制酸产量分布

硫铁矿制酸主要分布在硫铁矿和硫精砂产地以及硫酸主要的消费地，单个装置产能较小，布局较为分散。湖北、安徽、广东是我国仅有的三个产量超过 200 万吨的省份。

#### （3）冶炼烟气制酸产量分布

我国冶炼酸主要分布在有色金属资源矿产地和运输较方便的沿海沿江地区。最大的冶炼酸省份山东省的产量为 384 万吨，其次是安徽、河南、云南和甘肃。除少数几个工业欠发达的省份外，绝大部分省份都有冶炼酸装置。

### 3.2 主要原料情况

硫铁矿是对天然硫铁矿和有色金属矿选矿副产的硫精砂的统称。目前我国国内硫铁矿生产可满足国内硫酸生产，基本不依靠国外进口原料制酸。国内的硫铁矿多数是有色金属矿选矿副产的硫精砂，天然硫铁矿的比例较低。近年来，我国硫铁矿产量在不断下降，2018 年全国硫铁矿产量 1348 万吨（折含量 S35%），同比下降 1.1%。我国硫铁矿主要分布在广东、江西、安徽三个省份，2018 年三省硫铁矿产量占全国总产量的比例分别为 28.5%、20.9%、19.6%。从全国硫铁矿产量走势来看广东、江西、安徽三省硫铁矿生产量处于上升状态，其他地区硫铁矿生产逐年在压缩（图 3）

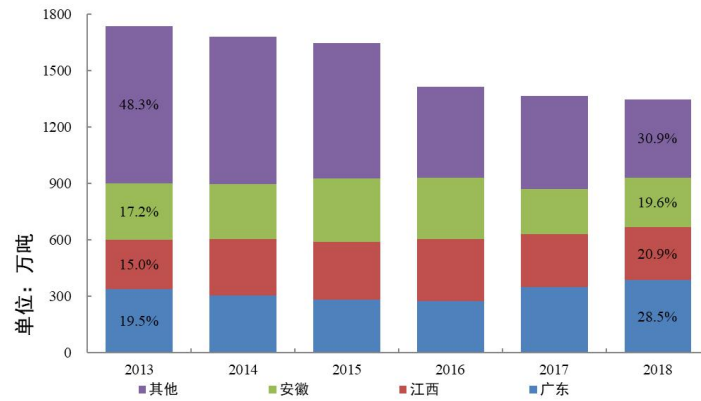


图 3 2013-2018 年我国硫铁矿产量走势

我国硫铁矿产量前十的省份主要是广东、江西、安徽、内蒙、陕西、辽宁、云南、福建、湖南、江苏，2018 年这十省份硫铁矿总产量达 1278 万吨，占比 94%。

目前我国硫铁矿制酸企业原料主要来自广东云浮硫铁矿、江西铜业、安徽新桥矿、内蒙东升庙矿、陕西金堆城钼矿、红透山矿、个旧锡矿矿藏、湖南水口山等矿种。

铊是硫酸行业主要原料铁矿石的伴生元素之一，铁矿石伴生硫，铊具有亲硫特性，目前硫铁矿制酸企业硫精砂中含硫率均在 40%以上，均为矿石采选后的一类矿种（硫精砂），而矿山、冶炼等均为铊污染物排放重点行业，而我国著名的广东云浮硫铁矿中铊含量有高达 30mg/kg 的报道，根据调研我国内蒙、安徽等硫铁矿制酸企业原料硫精砂均检测到了重金属铊。广东省疑似排铊的涉重金属行业筛查中，无机酸制造企业涉铊 20 家，占到企业总数量的 19.4%。硫精砂经硫铁矿制酸企业脱硫后，送往钢铁厂作原料。江苏省重点钢铁企业调研分析数据显示未处理工艺水中铊含量达到 0.11-948 $\mu$ g/L。即矿石经采选后，伴生铊随之进入各矿种中，随着相应冶炼或生产工艺进入到环境中。因此，本课题通过追踪原料，筛选需监测的硫铁矿制酸企业。

### 3.3 废水产生来源及含铊废水环境影响

#### (1) 硫酸行业废水产生及来源

硫酸生产流程相对简单，主要工艺流程包括：含硫原料焚烧产生二氧化硫工艺气、工艺气净化洗涤、二氧化硫转化为三氧化硫、三氧化硫被浓硫酸吸收产出硫酸产品、硫酸尾气洗涤达标排放。废气主要是从尾气洗涤塔产生，主要含有二氧化硫和少量的硫酸雾，废水主要是来自工艺气净化洗涤流程，产生的稀酸中含有少量的重金属（铅、砷）和氟离子。另外，在沸腾炉处还会产生烧渣。硫酸废水中铊、砷等重金属主要来自硫铁矿等原料，基于硫铁矿制酸的工艺流程，硫铁矿在沸腾炉内燃烧，一部分重金属砷、铊等会附着于颗粒物表面，随着烟气进入净化系统，在净化过程中砷、铊等重金属被带入净化稀酸中，一部分则在烧渣中富集。在硫酸企业污水处理站处理的废水类型分别为稀酸、烟气处理废液及地面冲洗水，其中稀酸占废水处理站总水量的 80%-90%。目前稀酸中的砷及重金属一般采用废碱液或电石渣处理或回用；硫铁矿制酸含砷废水（低浓度，<4mg/L）采用石灰、电石渣中和处理；硫铁矿制酸含砷废水（中等浓度，4mg/L-500mg/L）采用石灰（电石渣）二级或三级中和、氧化、沉淀等处理；硫铁矿制酸含砷废水（高浓度，>500mg/L）一般采用石灰-铁盐法及硫化钠等组合工艺。

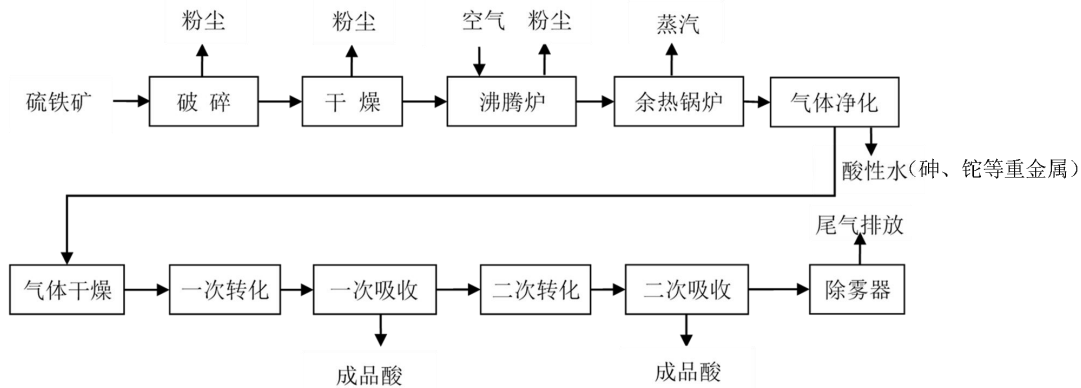


图4 硫铁矿制酸生产工艺图

### (2) 含铊废水环境影响分析

铊及硫酸铊、乙酸铊、氯酸铊等 15 种铊化合物被列入《危险化学品目录(2015 版)》(序号 2103), 其中, 硫酸铊为剧毒化学品。含铊废水若未经有效处理即排入环境, 将对公众健康与生态环境安全造成威胁。铊可经呼吸道、消化道及皮肤吸收, 人摄入过量的铊便会中毒, 出现脱发、头晕等一系列症状。在植物中, 铊与钾存在拮抗作用, 一旦铊取代了钾, 植物就会受到巨大危害。。

## 4 硫铁矿制酸工业废水铊污染物产生特点及治理技术

### 4.1 产生特点

(1) 由于铊具有亲硫性, 硫酸废水中铊主要来自硫铁矿等原料, 因此本修改单制定过程中仅针对硫铁矿制酸企业废水铊的产排污情况。以本次现场取样监测结果进行验证, 监测硫酸生产企业中石膏制酸及硫磺制酸企业结果见下表 1, 硫磺制酸及石膏制酸中未检测到铊。

表 1 硫磺制酸及石膏制酸企业监测结果

序号	制酸类型	企业名称	稀酸监测结果
1	硫磺制酸	企业 1	未检出
2	石膏制酸	企业 2	未检出

(2) 铊的产生量与硫铁矿中的铊含量密切相关。基于硫铁矿制酸的工艺流程, 硫铁矿在沸腾炉内燃烧, 绝大部分铊附着于颗粒物表面, 随着烟气进入净化系统, 在净化过程中铊被带入净化稀酸中。本次筛选典型企业分别测定原料矿中铊含量 2-10mg/kg 不等, 稀酸中铊浓度约 6.01-400 $\mu$ g/L, 稀酸中铊浓度的平均值约 197 $\mu$ g/L, 见表 2。内蒙、安徽等由于硫铁矿中含铊量较低, 约 2-3mg/kg, 稀酸中总铊含量较低, 废水总排口由于混入初期雨水、地面冲洗水等约 10%-20%的水量后, 废水总排口处总铊未检出。

表 2 典型企业监测结果

企业名称	矿种来源	矿中含铊量 (mg/kg)	稀酸中铊浓度 ( $\mu$ g/L)	排放口铊浓度 ( $\mu$ g/L)	烧渣中铊含量 (mg/kg)
某企业	广东云浮硫铁矿	10-30	/	0.44-2.45	/
某企业	安徽新桥矿	2.57	/	未检出	5
某企业	内蒙东升庙矿	/	6.01	未检出	2.8
某企业	湖南水口山	/	15.4-400	/	/

## 4.2 治理技术

据资料及调研了解,目前我国广东、上海等地虽然已经发布了有关铊的排放标准,对涉铊排放企业提出排放要求,但重点监管在冶炼、钢铁等行业,硫酸行业废水排放量较小且以大气污染为主,目前我国硫铁矿制酸生产企业尚未开展专门针对废水中铊的污染治理。在冶炼、钢铁行业已有相应的铊处理技术,尤其在湖南、广东、江苏等地制定总铊地标省份,已有较多除铊工程实例。

### (1) 化学沉淀法

化学沉淀法的原理是通过化学反应使废水中呈溶解状态的重金属转变为难溶于水的重金属化合物,从而通过过滤和分离达到去除目的。常见的沉淀法主要有硫化沉淀和碱沉淀等,碱沉淀法是向含铊的水溶液中加入氧化剂和强碱,使铊(一价)氧化为三价铊,然后生成沉淀物。硫化物沉淀是通过向废水中添加硫化物的方式,使铊(一价)形成硫化铊沉淀,从而实现铊的去除。

### (2) 吸附法

吸附法是利用吸附材料的高比表面积、蓬松结构或者特殊功能基团对水中重金属离子进行物理吸附或化学吸附。吸附法具有吸附量大、处理深度高等优势,目前应用较广的吸附材料主要有金属氧化物、活性炭及微生物等。

金属氧化物被认为是目前废水中吸附铊(一价)效果最好的材料,如水合氧化铁、纳米氧化铝、磁性  $Fe_3O_4$ 、水合氧化锰、氧化钛、钛纳米管等,尤以水合氧化锰和水合氧化铁最为有效。

活性炭具有比表面积高、孔径大、表面化学性质可调、吸附量大、物理化学性质稳定和强度高等优势,被广泛应用在高浓度重金属废水处理工艺上,其吸附机理主要为:一是重金属离子与活性炭表面的官能团发生质子或者离子交换;二是重金属离子与活性炭表面的官能团发生络合反应从而形成复杂且稳定的络合物;三是活性炭与重金属离子之间发生电荷转移。

生物吸附是利用微生物本身的特性以及化学结构来吸附水体中特定的金属离子,再通过固液分离达到去除水相中金属离子的方法。生物吸附剂主要包括细菌、真菌、藻类等。

表 3 专利、文献中的典型废水铊污染治理技术

序号	处理技术	进水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	出水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	发明专利号或期刊文献名称
1	磁铁粉吸附	6600	<5	CN 107381926A
2	氧化+絮凝沉淀+活性炭吸附	45	<2	CN 106946311A
3	氧化+絮凝沉淀+树脂吸附	18160	<5	CN 106145451A
4	电化学絮凝沉淀	431	<2	CN 106186460A
5	氧化+沉淀+混凝+吸附	50 以下	<2	CN 104528985A
6	投加除铊专用药剂	4820	<5	含铊废水污染及其治理技术
7	投加除铊专用药剂+絮凝沉淀	13450	<2	含铊污染废水处理技术的现状及研究

### (3) 离子交换法

离子交换法是一种较为常见的分离手段,该法借助于离子交换剂中的交换离子同废水中的离子进行交换,从而达到去除有害离子的目的。

### (4) 其它处理技术

目前针对含铊污水的治理方法还有液膜法、浮选技术,电化学分离法等,这些方法的除



铊效果明显，但由于其局限性高，尚未有投入工业应用的报道。

## 5 排放限值的确定

### 5.1 国内外相关标准及情况

目前，国内及国外涉及铊含量的环境质量标准或排放标准相对较少，具体见表 4。

对于环境质量标准，美国饮用水水质标准中规定饮用水中铊含量最高允许值为 2.0 $\mu\text{g/L}$ ，最安全阈值为 0.5 $\mu\text{g/L}$ ；我国《地表水环境质量标准》（GB 3838-2002）中集中式生活饮用水地表水源地特定项目铊含量标准限值为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ，《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）规定饮用水中标准限值为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

对污染物排放标准，美国含铊危险废物最佳示范技术背景文件中规定一价铊化合物经化学氧化-沉淀-过滤后，测量 24 小时混合水样废水铊含量治理标准为 140 $\mu\text{g/L}$ 。德国污水排放规定条例规定有色金属制造废水随机水样或 2 小时混合水样铊含量不超过 1000 $\mu\text{g/L}$ ，污水排放规定条例规定废物焚烧废气洗涤废水 24 小时混合水样铊含量不超过 50 $\mu\text{g/L}$ 。

我国《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573-2015）规定废水铊含量限值为 5 $\mu\text{g/L}$ 。湖南制定的《工业废水铊污染物排放标准》（DB 43/968-2014）地方标准规定废水铊含量限值为 5 $\mu\text{g/L}$ 。广东制定的《工业废水铊污染物排放标准》（DB 44/1989-2017）地方标准规定现有企业（2017 年 10 月 1 日实施）废水铊含量限值为 5 $\mu\text{g/L}$ ，新建及现有企业（2020 年 1 月 1 日实施）废水铊含量限值为 2 $\mu\text{g/L}$ 。江苏制定的《钢铁工业废水中铊污染物排放标准》（DB 32/3431-2018）规定废水铊含量限值为 2 $\mu\text{g/L}$ 。上海制定的《污水综合排放标准》（DB 31/199-2018）地方标准向敏感水域直接排放废水铊含量限值为 5 $\mu\text{g/L}$ ，向非敏感水域直接排放和间接排放废水铊含量限值为 300 $\mu\text{g/L}$ 。

表 4 国内外有关铊污染控制标准情况表

序号	标准名称及编号	总铊控制限值 ( $\mu\text{g/L}$ )	国家或地区
一、质量标准			
1	美国水质基准（保护人体健康）	0.24（摄入水和生物） 0.47（仅摄入生物）	美国
2	美国饮用水水质标准	最高允许值 2.0，最安全阈 值 0.5	美国
3	加拿大水生生物基准	0.8	加拿大
4	俄罗斯饮用水卫生标准（2002 年）	0.1	俄罗斯
5	地表水环境质量标准（GB 3838-2002）	0.1（集中式水源地）	中国
6	生活饮用水卫生标准（GB 5749-2006）	0.1	中国
7	地下水质量标准（GB 14848-2017）	一类、二类、三类、四类水质 小于等于 0.1，五类水质 大于 1	中国
8	生活饮用水质量标准	0.1	中国上海
二、水污染物排放标准			
9	湖南省《工业废水中铊污染物排放标	5	中国湖南

	准》(DB 43/968-2014)		
10	广东省《工业废水中铊污染物排放标准》(DB 44/1989-2017)	5、2 (2020年后)	中国广东
11	江西省《工业废水铊污染物排放标准》(DB 36/1149-2019)	5	中国江西
三、其他涉铊污染物排放标准			
12	无机化学工业污染物排放标准 (GB 31571-2015)	5	中国
13	上海市《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018)	5 (向敏感水域直接排放)、300 (非敏感水域直接排放或间接排放)	中国上海
14	江苏省《钢铁工业废水中铊污染物排放标准》(DB32/3431-2018)	2	中国江苏
15	美国含铊危险废物最佳示范技术背景文件	140	美国
16	德国污水排放规定条例规定有色金属制造废水	1000	德国
17	德国污水排放规定条例规定废物焚烧	50	德国

广东省地方标准《工业废水中铊污染物排放标准》(DB 44/1989-2017)的制定,主要来源于广东省部门流域水中铊超标,通过摸查,广东省大量铊排放企业主要集中于有色金属采冶行业、黑色金属采选、钢铁冶炼、硫酸盐及废旧金属回收行业,铊污染物浓度为0.00002-2.6mg/L,主要分布在韶关、清远、河源、云浮等地。标准发布后,目前韶钢、东方锆业、大宝山矿业等重点企业均开展铊污染治理,化学沉淀法、吸附法、反渗透膜处理技术等均能实现废水达标排放,云浮的硫铁矿制酸企业废水不再外排环境。

上海市《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018)中增加了总铊控制限值,除了考虑到铊的急性毒性、被列为美国环保署及欧盟的优控污染物、我国《重金属污染综合防治“十二五”规划》中将铊列为重点防控重金属污染物外,从上海直排企业调研及污染物排放情况来看,铊主要来源于存在电焊工艺,或使用在酸性环境的机械设备,以及其他无机酸制造、电子元器件、电工陶瓷材料、医学产品等行业。该标准中总铊限值的制定,主要是参考了国内较严格的排放限值,规定总铊敏感水域标准为0.005mg/L,非敏感水域标准为0.3mg/L。目前由于产业结构调整及城市发展,上海已没有硫酸生产企业了。

江苏省地方标准《钢铁工业废水中铊污染物排放标准》(DB 32/3431-2018)在编制过程中对江苏省各地钢铁冶炼企业进行专项排查,采用湿法脱硫的钢铁企业含铊废水进入环境的途径,主要是脱硫废水混入水处理设施随处理尾水外排和脱硫压滤机废水直接外排,从其监测数据,烧结机脱硫废水中铊最高浓度达15.3μg/L,其余测点浓度范围为0.82-2.6μg/L,其排放限值的确定除参考国内标准外,也参照美国饮用水中铊的最高允许限值,确定总铊排放限值为2μg/L。

江西省地方标准《工业废水铊污染物排放标准》(DB 36/1149-2019)的制定过程中调研的部分钢铁、冶炼、危废综合利用企业等可能涉铊污染物排放企业,废水总排口或循环水池等采样点位样品浓度除最高值66.6μg/L外,其他处于检出限以下至5μg/L不等,基于生态系统安全、饮用水稀释扩散模型、国内外标准限值要求最终确定总铊的排放限值为5μg/L。

美国的排水指南主要基于技术经济评估而制定。实际执行时,美国排污许可当局在核发许可证前需要对每个排污单位处理设施的污染物浓度进行估算,评估其可能导致、潜在的可

能引起的或直接导致水质变化的某种物质，而确定哪种污染物是需要关注的或需要制定排放限制。对重点关注的污染物测算基于水质的浓度限值，最终通过与行业 BAT 限值取严确定最终排放限值。

## 5.2 确定总铊的排放限值

### (1) 限值确定原则

一是防范风险。党的十九大报告提出“提高污染排放标准，强化排污者责任”，铊及其化合物具有较强迁移、富集、潜伏性和生物毒性，含铊废水排放环境风险较大，硫酸工业硫铁矿制酸因原料硫精砂中含铊，在其生产工艺中会产生含铊废水，我国很多流域水出现铊超标现象。因此针对 GB 26132-2010 中增加硫铁矿制酸工艺总铊的控制要求。

二是适用可行。作为国家排放标准，限值确定应当考虑治理技术及稳定达标的水平，以及企业的经济承受能力。结合硫铁矿制酸铊迁移转化及监测数据，设置车间放口排放限值，结合技术经济分析合理论证限值。

三是体系协调。本标准的制订与国家规定的制定方法保持一致，与目前国家或地方相应工业铊污染排放标准限值保持协调。

### (2) 排放监控位置及限值制定方法

《国家水污染物排放标准制订技术导则》(HJ 945.2-2018)规定：“对于毒性强、环境危害大、具有持久性和易于生物富集的有毒有害水污染物，排放监控位置设在含有此类水污染物的污水与其他污水混合前的车间或车间预处理设施出水口”。铊及其化合物毒性较高，为避免稀释排放，本修改单规定废水中总铊的监控位置为“车间或生产设施废水排放口”。

以企业废水从总排口排入环境水体后不危及公众健康、不影响水生态环境质量为底线，综合中国、美国、加拿大、俄罗斯的水环境质量标准、饮用水卫生标准、水质基准等数据（见表 2），按排放标准取质量标准或基准数据的 5~20 倍取值，可以得到企业总排口底线值为 2  $\mu\text{g/L}$ （中国，饮用水水源）、5  $\mu\text{g/L}$ （美国，水质基准）、16  $\mu\text{g/L}$ （加拿大，保护水生生物水体）。我国《水污染防治法》明确规定不得在饮用水水源保护区设置排污口，但考虑到水的流动性使得不同水体相互影响，综合分析企业总排口总铊排放浓度不宜超过 5  $\mu\text{g/L}$ 。

从排水量来看，含铊废水排水量占总排水量的 80~90%，因此，“车间或生产设施废水排放口”排放限值可考虑在 5  $\mu\text{g/L}$ ~6  $\mu\text{g/L}$  中选择确定。具体根据技术经济评估确定。

根据调研，达标稳定性随着出水浓度限值降低而降低，且运行成本随着浓度限值降低而增加。根据技术经济分析（见第 7 部分），本修改单确定车间或生产设施排放口排放限值为 6  $\mu\text{g/L}$ ，对现有企业预留 2 年改造期。

### (3) 与国内外标准的对比

与国外标准在限值方面，国外未出台相应硫酸行业铊排放标准。因此，国外标准与本标准修改单限值不具备可比性。在制定方法方面，美国一般采用基于技术的排放限值，基于技术的排放限值制定得较早，且主要考虑技术可达性，限值较为宽松。当发现基于技术的排放限值不能满足当地水环境质量要求时，采用更为严格的、基于水环境质量的排放限值作为排污许可限值。修改单采用水质基准值推导排放限值，与美国基于水质的排放限值适用范围和方法相似。因此是从保护人体健康和水生态环境安全的要求出发制定的排放限值。即我国与国际同类标准的宽严程度相当。

与国内标准相比在限值方面，与国内无机化学工业污染物排放标准总铊控制限值相应；与地方排放标准相比，与江西地标、广东现有企业执行总铊控制限值相当，与湖南地标总排口总铊控制限值相当，松于广东新建企业限值，湖南、江西、广东、江苏地标在制定时均充分考虑当地地表水水质达标要求。

## 6 废水铊污染物监控要求

目前国内已发布 2 种废水中铊的监测方法标准，适用条件如表 5。

表 5 国内 2 种铊的监测方法标准适用条件

单位：μg/L

监测方法标准	适用范围	测定方式	检出限	测定下限
水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法（HJ 748-2015）	适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中铊的测定	直接测定	0.83	3.3
		沉淀富集	0.03	0.14
水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法（HJ 700-2014）	适用于地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水中铊等的测定	-	0.02	0.08

硫酸生产过程中从原料、辅料、生产工艺等过程，不外加含氯化物且原料中基本不含氯离子，因此不涉及氯离子对检测方法的影响。因此，确定硫铁矿制酸废水中总铊的测定方法为《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》（HJ 748-2015）和《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014）。

## 7 环境效益和经济技术分析

### （1）实施本标准的环境效益

本标准单实施后，硫酸行业废水中铊排放量将大幅度减少，有效防范环境风险，保障公众健康，保护生态环境，有助于推动我国硫酸行业的技术进步和可持续发展。2018 年硫铁矿制酸 1652 万吨，按理论值推算，硫铁矿制酸企业生产 1 吨硫酸约产生 0.1 吨废酸产生，即硫铁矿制酸企业约产生 165.2 万吨废酸，平均浓度约 197μg/L，则实施标准后，预计可去除铊的量约 315.5kg，减排达 97%，具有较好的环境效益。

### （2）实施本标准的技术经济分析

近年来，有关废水中铊污染治理技术在湖南、广东等省份已有较多工程实例。但目前我国硫酸行业尚未开展铊治理，因此开展技术经济分析时参照其他重金属治理工艺推算。硫铁矿制酸企业生产 1 吨硫酸约产生 0.1 吨废酸产生，其废水治理主要针对废酸处理，一般采用一级中和、沉淀进行废水治理，对 20 万吨硫酸生产规模企业废水处理费用约 300 万元，运行费用约 150 万，运行费用约占一次性投资费用的 50%。以目前冶炼企业废水铊治理经验进行测算，通过改造现有含重金属废水处理设施而实现达标排放，初步测算需要增加二级、三级沉淀池处理废水中铊，废水处理费约达 560 万元，费用约增加 260 万元，运行费用增加 50 万元到 100 万元；对 10 万吨硫酸生产规模企业废水其一次性投入及运行成本等大概是相应 20 万吨规模的企业的 70%。