四川省化工园区水污染物排放标准

编

制

说

明

四川省生态环境科学研究院 2024年1月

目 录

| 1 坝 | 日肖隶 | 1 |
|-----|---------------------|------|
| | 1.1 编制背景 | 1 |
| | 1.2 任务来源 | 2 |
| | 1.3 工作过程 | 2 |
| 2 四 | 川省化工产业及园区建设情况 | 4 |
| | 2.1 四川省化工行业发展概况 | 4 |
| | 2.2 四川省化工园区建设概况 | 5 |
| 3标 | 准制定的必要性分析 | 8 |
| | 3.1 化工废水水质特征及相关管理要求 | 8 |
| | 3.2 现有标准存在的问题分析 | 9 |
| | 3.3 标准制定的必要性 | . 11 |
| 4 行 | 业产排污情况及污染控制技术分析 | .14 |
| | 4.1 行业分布情况 | .14 |
| | 4.2 主要行业生产工艺及污染物组成 | .14 |
| | 4.3 行业污染物排放量 | .27 |
| | 4.4 化工园区集中式污水厂建设现状 | .30 |
| | 4.5 污水厂处理工艺及运维情况 | .33 |
| 5 标 | 准主要技术内容 | .36 |
| | 5.1 标准结构框架 | .36 |
| | 5.2 标准适用范围及时间划分 | .36 |

| | 5.3 术语和定义 | 37 |
|-----|---------------------|-----|
| | 5.4 污染物项目的选择 | 38 |
| | 5.5 污染物排放限值的确定及制定依据 | 38 |
| | 5.6 污染物监测要求 | 53 |
| 6本 | 标准与国内外相关标准对比 | 55 |
| | 6.1 国外化工类标准发展现状 | 55 |
| | 6.2 国内化工类标准发展现状 | .67 |
| | 6.3 与同类标准的对比 | 77 |
| 7 标 | 准实施效益分析 | .86 |
| | 7.1 实施本标准的环境效益 | .86 |
| | 7.2 实施本标准的成本分析 | 86 |

1项目背景

1.1 编制背景

近年来国家大力提倡企业进园入区,尤其是化工企业。目前,我省已禁止 在认定化工园区外新、改、扩建危险化学品生产项目,园区污水处理厂将成为 化工废水进入环境的最后一道关口,因此园区污水厂引起的环境潜在风险在逐 步加大。

园区废水普遍具有组成复杂且波动大、营养物质不平衡等特点,随着园区 企业越来越多,将会进一步提高园区污水处理技术难度和管理要求,同时增加 有毒有害物质"穿透"(企业废水进入园区污水从通过稀释后进入环境)的风 险。目前,我国工业园区集中污水处理设施无明确的法律定义,废水排放大多 参照城镇污水集中处理设施进行管理,这种工业园区水环境管理需求与现有工 业园区水环境管理空白之间的矛盾成为巩固生态环境质量的关键制约因素,同 时也不利于我省化工园区的可持续发展。

我国针对化学工业废水排放的管控思路主要集中在对各个子行业进行分别制定排放标准。按照《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017),化学工业可分为8个子行业和38个子项,但目前国家行业标准仅覆盖了6个子类中的部分子项,另外部分子项仍执行《污水综合排放标准》(GB8978-1996),相当于放宽了这些化工企业(执行国家行业标准的除外)的水污染物排放限值。

作为化学工业废水的汇聚地——化工园区,目前无针对性的废水排放标准进行管控。工业园区集中式污水处理厂出水主要执行的现有标准包括《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)和《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB51/2311-2016)等。以上标准对化工园区废水排放管控的针对性不强,容易出现综合标准和行业标准交叉执行、国家标准严于地方标准等问题,这样的标准执行可操作性差,不利于指导和管理化学工业水污染排放实际。

《长江保护法》提出"长江流域省级人民政府应当对没有国家水污染物排放标准的特色产业、特有污染物,或者国家有明确要求的特定水污染源或者水

污染物,补充制定地方水污染物排放标准";2022年印发的《"十四五"长江经济带化工污染治理实施方案》,要求大幅提升化工园区污染治理能力,加快完善化工园区废水集中处理设施及配套管网,强化污染物排放监测监管,推动稳定达标排放。因此,制定具有化工园区废水特征的排放标准是贯彻国家相关法律法规政策的首要任务。2021年中共中央国务院《成渝地区双城经济圈建设规划纲要》提出"有序制定修订统一的大气、水、土壤以及危险废物、噪声等领域环保标准",目前重庆市已于2012年制定印发了《化工园区主要水污染物排放标准》(DB50/457-2012),因此我省化工园区水污染物相关排放标准编制追在眉睫。

1.2 任务来源

根据四川省市场监督管理局下达的《2023 年度地方标准制修订项目立项计划(第五批)的通知》(川市监函[2023]370 号),参照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国环规科技(2017)1 号)的有关要求,由四川省生态环境科学研究院牵头,中国环境保护科学研究院、成都信息工程大学、四川省环科源科技有限公司、四川发展环境科学技术研究院有限公司协作参与起草,四川省生态环境厅和四川省市场监督管理局联合制订,于 202X 年 X 月 X 日发布,202X 年 X 月 X 日正式实施,项目统一编号为 X。

1.3 工作过程

接到任务后,承担单位成立了标准编制组,开展了相关工作,主要工作过程如下:

(1) 前期调研

收集国内外及各省与化学工业/工业园区相关的排放标准、技术要求及规章制度等管控文件;收集四川省化学工业和化工园区发展概况、废水水质水量、污染控制技术等资料。讨论研究制定四川省化工园区水污染物排放标准研究工作大纲;收集相关行业水污染物排放标准及管控措施要求,编制调研方案,确定监测指标和频次,并开展取样监测;重点调研与本标准直接相关的行业及地方排放标准的制定及污染治理技术情况。

通过前期收集资料的分析,调研与本标准制定直接相关的地区、行业的标

准制定过程及治理技术水平等;调研省内重点企业污染防治技术及相关示范成果。梳理现行水环境质量管控标准、相关行业水污染物排放标准。制定取样监测计划及方案,在化工园区集中式污水处理厂出水口设置取样监测点位,掌握出水主要污染物变化情况;分析采样监测结果,结合化工园区污水厂进出水水质特征,合理确定管控要求、管控项目和标准限值。通过前期收集资料的分析,调研与本标准制定直接相关的地区、行业的标准制定过程及治理技术水平等;调研省内重点企业污染防治技术及相关示范成果。

通过前期的调研和研究成果,确定了本标准的制订思路、适用范围、重点 控制对象,并基于该行业已有的经济和技术基础,基本确定了排放控制水平。 在总结上述调研成果的基础上,标准编制组编制完成了标准开题报告。

(2) 开题论证

2022 年 1 月,四川省生态环境科学研究院在成都主持召开了《四川省化工园区水污染物排放标准》的开题论证会,来自有关单位的 4 位专家组成专家组对标准开题报告及标准监测方案进行了审查。专家组在充分肯定标准编制组前期调研工作的基础上,提出在标准编制的下一步工作中要着重开展行业、企业调研,明确化工园区进出水水质特征,合理布设监测点位等问题。

(3) 进一步调研研讨,形成征求意见稿

针对开题论证会专家提出的意见和建议,为更客观地了解化工工业企业的 污染治理与排放情况,标准编制组对省内化工园区及相关企业开展了深入调 研。收集了 23 个园区集中式污水处理厂 36 余项排水指标情况。分别组织化工 行业、环保行业有关专家进行专题研讨,经反复修改,形成标准征求意见稿及 编制说明。

(4) 征求意见稿技术审查

2023 年 12 月 20 日,四川省生态环境厅水生态环境处主持召开标准征求意 见稿技术审查会。与会专家一致同意通过该标准征求意见稿的技术审查,并提 出尽快编制标准实施工作方案和污染防治技术指南的建议。会后,编制组与相 关行业企业、管委会和环保专家进一步咨询调研,修改完善标准。

(5) 公开征求意见情况

标准编制组对《标准》进行了多次实地和座谈调研,分别书面征求了生态

环境部办公厅、重庆市生态环境局、四川省发展改革委员会、四川省经济和信息化厅、四川省住房和城乡建设厅、四川省 21 个市(州)生态环境局、西南交通大学等 4 个大学、四川省化工行业等 4 个行业协会、13 家代表企业及厅各处(室)、直属单位意见,共收到 94 条修改意见,采纳 66 条,部分采纳 15 条,未采纳 11 条,部分采纳及未采纳已分别与有关单位沟通一致。二是充分征求社会公众意见,通过四川省生态环境厅门户网站向社会公众公开征求了《标准》意见,意见征集期间,共收到反馈意见 0 条。

2 四川省化工产业及园区建设情况

2.1 四川省化工行业发展概况

2.1.1 行业发展现状

四川是国家战略重点布局的工业大省,通过持续的布局依托,逐步建立起了雄厚的产业基础和比较完整的产业链。"十三五"以来,四川省全面贯彻绿色发展理念,大力推动工业绿色发展,2019年印发的《绿色化工产业培育方案》对四川省五大经济区的绿色化工产业进行布局,重点打造成都、眉山、宜宾、泸州、遂宁、南充、广安、达州 8 个城市为绿色化工产业基地,形成石油炼化一体化、聚烯烃聚酯类深加工、天然气精深加工、盐磷化工、硫磷钛化工、高端精细化学品和专用化工新材料 6 个千亿级产业链,培育 30 户具有较强产业带动力的年销售收入 50 亿元以上的企业,形成了"8+6+30"产业发展格局。

2022年6月印发的《四川省"十四五"工业绿色发展规划》,提出聚焦"5+1" 现代工业体系重点领域,推进先进化工材料、先进建筑材料、钒钛钢铁稀土等重点产业发展,加快建设先进材料、能源化工、企业产业研发生产制造、医药健康等全国重要的高水平产业基地。

四川省通过打造产业基地、做强产业链和培育企业等方式,逐步形成了门 类较为齐全,布局相对集中的化工产业体系,建成了全国最大的清洁能源基 地、全国最大的现代化天然气(页岩气)生产基地、全国最大的天然气化工生 产和研发基地,化肥、三聚氰胺、钛白粉、硝化棉、铬盐、草甘膦、草铵膦、

2.1.2 行业布局现状

根据 2022 年环境统计数据,四川省化学工业类企业共计 624 家,主要分布在除巴中和甘孜的 19 个市州,其中以成都分布的企业最多,占全省化学工业类企业总数的 35.58%,其次为眉山、德阳和绵阳,分别占全省化学工业类企业总数的 8.49%、8.17%和 7.69%。从流域来看,岷沱江流域化学工业类企业数达到 384 家,占比达到 78.85%。各市州化学工业类企业分布如图所示。

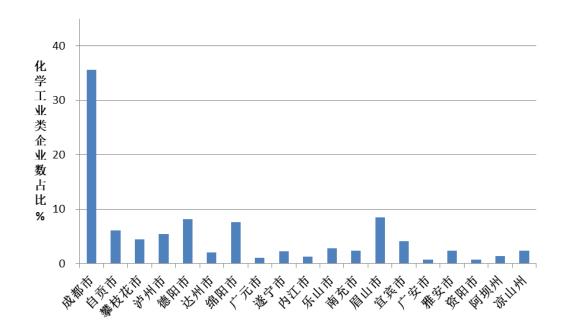


图 2-1 各市州化学工业类企业分布

2.2 四川省化工园区建设概况

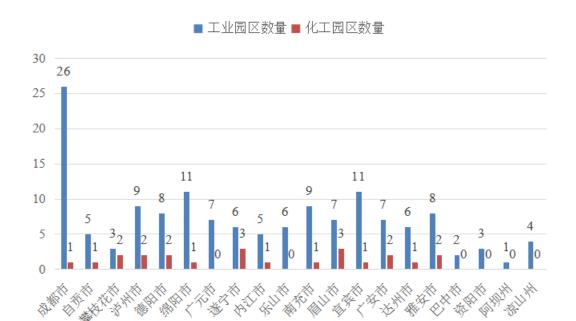
根据《四川省化工园区认定管理办法(试行)》(川经信化工〔2021〕80号),截止2023年底,四川省已公布了三批次共计23个化工园区名单,占全省145个工业园区总数的14.5%。23个化工园区中,在长江主要干支流一公里范围内的园区有6个,占比26.1%。2021年我省工业园区总产值约34110.8亿

元,占全省工业总产值的 64.9%;其中化工园区总产值 9929.4 亿元,占我省工业园区总产值的 29.1%。

近年来国家大力提倡企业进园入区,尤其是化工企业。目前,我省已禁止 在认定化工园区外新、改、扩建危险化学品生产项目,园区污水处理厂将成为 化工废水进入环境的最后一道关口,因此园区污水厂引起的环境潜在风险在逐 步加大。

2.2.1 园区分布

四川省共14个地市州有化工园区,其中眉山市认定的化工园区最多,共3家。



四川省各市州工业园区及化工园区数量分布

图 2-2 四川省各市州工业园区及化工园区数量分布

2.2.2 园区名称及主导产业

表 2-1 四川省认定化工园区名单

| 批次 | 序号 | 园区名称 | 所在市 | 主导产业 | 核准面积 (平方公里) |
|----|----|----------|-----|-----------------|----------------|
| _ | 1 | 广安新桥化工园区 | 广安市 | 天然气转化利用、新材料 | 4.2 |
| | 2 | 绵阳经开化工园区 | 绵阳市 | 天然气转化利用、化工新材料、电 | 10.47 |

| 批次 | 序号 | 园区名称 | 所在市 | 主导产业 | 核准面积 (平方公里) |
|----|----|--------------------|------|----------------------------|----------------|
| | | | | 子信息材料 | |
| | 3 | 大英红旗化工园区 | 遂宁市 | 化工新材料 | 3.7 |
| | 4 | 遂宁安居化工园区 | 遂宁市 | 有机氟等精细化工功能材料 | 8.08 |
| | 5 | 自贡川南新材料化 工园区 | 自贡市 | 锂电材料、绿色环保材料 | 16.67 |
| | 6 | 眉山高新化工园区 | 眉山市 | 绿色化工新材料 | 8.4731 |
| | 7 | 岳池朝阳化工园区 | 广安市 | 精细化工、新材料 | 2.59 |
| | 8 | 南充经开化工园区 | 南充市 | 石油化工、天然气化工、生物新能 源、化工新材料 | 14.86 |
| | 9 | 达州普光化工园区 | 达州市 | 天然气化工、新材料、锂钾资源综 合利用 | 3.25 |
| | 10 | 合江临港化工园区 | 泸州市 | 新能源、新材料 | 3.025 |
| | 11 | 泸县神仙桥化工园 区 | 泸州市 | 新型化工材料、生物产业 | 3.14 |
| | 12 | 江安阳春化工园区 | 宜宾市 | 新材料、新能源 | 20 |
| | 13 | 彭山成眉化工园区 | 眉山市 | 精细化工、新材料 | 4.7375 |
| | 14 | 彭山甘眉化工园区 | 眉山市 | 新能源、新材料 | 7.1358 |
| = | 15 | 威远页岩气综合利 用化工园区 | 内江市 | 新材料、精细化工 | 3.0242 |
| | 16 | 射洪锂电化工园区 | 遂宁市 | 绿色化工、新材料 | 7.19 |
| | 17 | 绵竹新市化工园区 | 德阳市 | 钒钛新材料、稀贵金属材料 | 17.69 |
| | 18 | 绵竹新材料化工园 区 | 德阳市 | 煤及煤化工、氢能 | 3.93 |
| | 19 | 攀枝花格里坪化工 园区 | 攀枝花市 | 天然气精细化工、钒钛新材料 | 3.1 |
| | 20 | 攀枝花钒钛化工园 区 | 攀枝花市 | 新材料、绿色化工 | 3.01 |
| | 21 | 石棉竹马化工园区 | 雅安市 | 氢能、化工新材料、精细化工 | 4.59 |
| | 22 | 雅安永兴化工园区 | 雅安市 | 新能源电池材料、绿色化工和新材料 | 6.46 |
| 三 | 23 | 成都新材料产业功 能区石化园区 | 成都市 | 石油化工、化工新材料、高端精细 化学品、氢能 | 6.4 |

3标准制定的必要性分析

3.1 化工废水水质特征及相关管理要求

3.1.1 化工废水水质特征

化工废水具有高化学需氧量、高盐度和对微生物有毒性,是一种比较典型的难降解废水,其特征如下:一是水质的成分比较复杂,副产物也比较多,通常情况下反应原料多为溶剂类物质或者是环状结构的化合物;二是污染物的含量比较高,主要是由于生产中原料反应不完全和溶剂介质进入水体而引起的;三是有毒有害物质比较多,例如:废水中的杀菌分散剂、表面活性剂以及卤素化合物、硝基化合物等有机污染物对水体中的微生物都有较强的毒害性;四是难降解物质比较多,废水的可生化降解特性差,B/C 值较低;五是色度比较高,主要是由废水中所含污染物的数量和种类决定的。由于化工废水大都有毒、有害、生物难降解,且结构复杂,因此,也是环境管理工作中的重点和难点。

3.1.2 近年来化工废水的管理要求

当前,绿色化工正成为全球能源化工行业实现工业革命和竞争的重要新兴领域。我国目前是世界上最大的化工产品生产使用国,也是最主要的化工原料供应国,在产在用的化学物质超过 5 万种。近年来,我国对化学物质生产、使用的管理要求逐渐加强。

2022 年 5 月,国务院办公厅印发《新污染物治理行动方案》,围绕国内外广泛关注的新污染物,提出了管控目标和行动举措,并建立了较为完善的新化学物质环境管理登记制度。

工业废水处理是我国环保产业的重要分支。国家对工业废水行业的支持政策经历了从"加快城市污水处理设施建设"到"加快城镇污水处理设施和管网建设改造",再到 2021 年《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要》提出的"推进城镇污水管网全覆盖,开展污水处理差别化精准提标"。

生态环境部等 17 个部门和单位联合印发《深入打好长江保护修复攻坚战行动方案》要求,到 2023 年年底,长江经济带所有化工园区完成认定工作。到 2025 年年底,长江经济带省级及以上工业园区污水收集处理效能明显提升,沿江化工产业污染源得到有效控制和全面治理,主要污染物排放总量持续下降。

《"十四五"长江经济带化工污染治理实施方案》要求,大幅提升化工园区污染治理能力,加快完善化工园区废水集中处理设施及配套管网,强化污染物排放监测监管,推动稳定达标排放。

2021年,国务院《成渝地区双城经济圈建设规划纲要》,提出"制定统一的环保标准编制技术规范,联合开展现行环保标准差异分析评估,有序制定修订统一的大气、水、土壤以及危险废物、噪声等领域环保标准"的工作要求,目前重庆市《化工园区主要水污染物排放标准》(DB50/457-2012)已于 2012年颁布实施。

2020 年,生态环境部印发了《关于进一步规范城镇(园区)污水处理环境管理的通知》,要求"将经评估认定为污染物不能被污水处理厂有效处理,或可能影响污水处理厂出水稳定达标的纳管企业的污水依法限期退出污水管网"。

3.2 现有标准存在的问题分析

3.2.1 国家污水综合排放标准

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996),由国家环保总局 1996 年批准,1998年1月1日开始实施,是对《污水综合排放标准》(GB 8978-88)的修订。属于国家强制标准,需要在全国范围内统一执行。该标准适用于没有国家行业水污染物排放标准的行业。

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)按照污水排放去向,分年限规定了 69 种水污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量。该标准将污染物 按其性质及控制方式分为两类。第一类污染物(13 种),不分行业和污水排放 方式,也不分受纳水体的功能类别,一律在车间或车间处理设施排口采样,其最高允许排放浓度必须达到该标准要求,第二类污染物(56 种),在排污单位 排放口采样,其最高允许排放浓度必须达到该标准要求,其中排入设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水,执行三级标准,三级标准中规定 COD 为

500mg/L,对氨氮、总磷和总氮则未作规定。

3.2.2 化工行业标准

按照《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017), 化工行业可分为基础化学原料制造(261)、肥料制造(262)、农药制造(263)、涂料/油墨/颜料及类似产品制造(264)、合成材料制造(265)、专用化学产品制造(266)、炸药/火工及烟火产品制造(267)和日用化学产品制造(268)共计8个中类,37个小类。

目前国家水污染物排放标准中共有化工行业标准 12 项(如表所示),其中具有间接排放标准的共 10 项,涉及无机化学工业、合成树脂工业、石油化学工业、合成氨工业、弹药装药行业、磷肥工业、油墨工业、硝酸工业、硫酸工业、烧碱聚氯乙烯工业。我省水污染物排放标准中涉及化工行业水污染物排放管理的为《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB51/2311-2016),其中涉及的化工行业包括合成氨工业、无机磷化学工业和有机磷类农药工业,且包括工业园区集中式污水处理厂,管控要求包括 COD、BOD₅、氨氮、总氮、总磷五项常规指标的直接排放。

从管控范围来看,按照《国民经济行业分类》(GB/T 4754-2017), 化学工业可分为 8 个子行业 37 个子项, 但目前国家行业标准仅覆盖了 12 个子项, 覆盖率仅为 32.4%, 其中 266 专业化学产品制造、268 日用化学产品制造均未涉及。

从控制因子来看,化工行业间接排放标准与直接排放标准相同,涉及控制因子 50 项,其中有 14 项不在《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)的 69 项控制因子之列。岷江、沱江流域化工园区集中式污水厂的排放控制因子仅包括5 项常规指标。

从标准限值来看,化工行业间接排放标准的常规污染物 COD、氨氮等宽松于直接排放标准,总体介于 GB 8978-1996二级标准、三级标准之间,毒性大的污染物与直排标准限值基本相同,大致相当于 GB 8978-1996一级标准。岷江、沱江流域化工园区集中式污水厂排放限值较严,严于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)一级标准。

3.2.3 城镇污水处理厂污染物排放标准

《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002) 2002 年 12 月 24 日

发布,2003年7月1日起正式实施,属国家强制标准,适用于城镇污水处理厂 出水、废水排放和污泥处置的管理。

该标准涉及水污染物控制因子 62 项,较《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)(三级)增加了色度、氨氮、总氮、总磷。总体上,该标准基本控制项目(常规污染物、部分第一类污染物)一级标准的 A 标准较《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级标准大幅加严,与《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)V类标准接近,选择控制项目与《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级标准相当。

3.2.4 现行水污染物排放标准存在的问题

国家现行化工行业间接排放标准仅 10 项,覆盖面窄,大部分化工行业执行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)的三级标准。但 GB 8978-1996 存在部分控制因子缺失,部分标准限值不合理等实际问题,具体来看:一是对一些常见的、影响污水管网安全和公共污水处理厂稳定运行的污染因子没有充分考虑,如水温、溶解性固体、总氮、总磷、氯化物、硫酸盐、总铁等;二是个别城镇污水处理厂的出水控制指标在 GB 8978-1996 中没有考虑,如氨氮、总氮、色度。

化工园区集中式污水处理厂无针对性的废水排放管控标准,其水污染物排放主要(参照)执行《污水综合排放标准》(GB8978-1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)和《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB51/2311-2016)。以上标准对化工园区废水排放管控的针对性不强,容易出现综合标准和行业标准交叉执行、国家标准严于地方标准等问题。具体来看:一是同化工行业的间接排放管控标准,缺少对化工行业特征水污染物指标的控制,如氟化物、溶解性固体等;二是存在执行标准宽松于国家行业标准的情况,如 GB18918-2002 中对总氰化物、硫化物的限值分别为 0.5 mg/L 和1mg/L,较《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)中的 0.3 mg/L和 0.5 mg/L 分别宽松 40%和 50%。

3.3 标准制定的必要性

目前,我省大部分化工行业废水经由园区集中式污水处理厂排放。园区集

中式污水处理厂成为各类化学物质排向环境的主要关口,是影响水环境安全最大的风险源。随着化工行业"退城入园"政策的推进,我省的化工企业布局已发生了深刻的变化,从原来在园区外无秩序分布,转变到现在进入园区统一管理。但在此过程中,化工废水的管理仍然沿用之前"分而治之"或参照城镇污水排放的管理思路是不合时宜的。

- 一是化工企业废水排放已由直接排放为主转变为以间接排放为主,需要明确的间接排放管控要求。企业进入园区,废水付给公共污水处理厂相应的费用并进行进一步的处理,企业应在付费中收益。但企业间排废水也不能冲击公共污水处理厂的正常运行,转嫁治污成本,更不能经由公共污水处理厂进行稀释排放。间排企业在执行 GB8978-1996 三级(间排)标准存在最大的问题即是该标准未对盐分、总氮、总磷等因子无管控要求,在我省以精细化工为主,园区集中式污水处理厂进水 COD 普遍偏低的情况下,进水氮磷污染物浓度较高往往加剧污水厂进水营养物比例失衡的问题,对污水厂的运行造成一定的冲击。另一方面,我省化工园区目前管网建设还不能完全实现"一企一管",高浓度污染废水长期存留在管网中,一旦有溢流发生,对外环境的影响较大。园区集中式污水厂在运营过程中,存在各种因素较难与上游企业一一签订排水协议,因此需要在化工园区粗放式发展向精细化发展的转变过程中,明确合理的间接排放管理要求。
- 二是精细化的环境管理,需要建立针对性的化工园区水污染物排放标准。 在我国水污染物排放标准体系日益完善的背景下,化工园区集中式污水处理厂 在参照其他相关标准执行过程中,容易出现综合标准和行业标准交叉执行、国 家标准严于地方标准等问题,也容易存在执行标准宽松于国家行业标准的情况。此外,水污染物排放标准是落实环境影响评价、排污许可等制度的基础, 也是当前"依法治国"背景下环境制度的构建。编制环境影响评价时,园区企业 并未完全入驻,导致环评阶段难以根据污水厂的来水确定特征污染物,因此只 能确定 COD、氨氮和总磷等几项常规监测项目,排污许可证申领时园区企业入 驻较多,排污类型发生了变化,因此化工园区水污染物排放标准是衔接环境影 响评价和排污许可证的重要环节,是环境法制的权威性的体现。
 - 三是当前环境管理政策要求,需要制定我省化工园区水污染物排放标准。

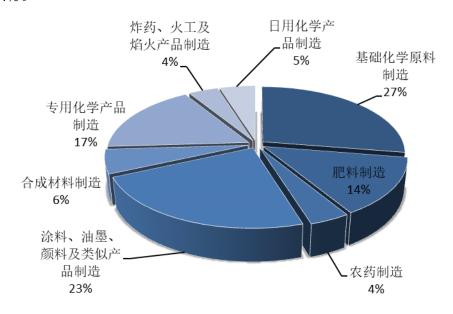
从我省水污染物排放标准体系建立方面来说,《四川省水污染物排放标准》(DB 51/190-93)使用自今已有 30 余年,其中部分指标限值设置不合理,不能满足当前环境管理的需要,因此需要建立针对性的水污染物排放标准。从成渝双城经济圈建设的需要来说,国务院印发的《成渝地区双城经济圈建设规划纲要》提出"制定统一的环保标准编制技术规范",为充分衔接成渝两地水污染物排放标准,我省在《四川省"十四五"生态环境保护标准发展规划》中提出"制定化工、医药、冶炼、页岩气开采等行业水污染物排放标准。

水污染物排放标准是法律允许的水环境污染物排放活动应遵循的行为规范,依法具有强制效力,是控制污染物排放的基本法律手段。污染物排放标准是环境影响评价、三同时验收、环保执法与监管以及处理环境纠纷与仲裁等多项工作的重要依据,也是排污者合法排污的判别依据,是环境管理工作的重要基础。不适用于当前经济发展和污染防治进程的标准既不能满足环境管理和环境质量达标的实际需要,也不利于促进企业的技术进步、清洁生产、节能减排和污染治理。因此,亟待建立具有针对性的四川省化工园区水污染物排放标准。

4 行业产排污情况及污染控制技术分析

4.1 行业分布情况

全省 624 家化工企业中,基础化学原料制造企业共有 172 家,占全部化工企业的 27%;涂料、油墨、颜料及类似产品制造企业有 144 家,占比 23%;专用化学品制造企业有 107 家,占比 17%;合成材料制造企业、日用化学产品制造企业、农药制造企业及炸药、火工及焰火产品制造企业分别占 6%、5%、4%和 4%。



4.2 主要行业生产工艺及污染物组成

4.2.1 无机化工

无机化学工业(inorganic chemical industry)以天然资源、工业品及工业副产物为原料生产无机酸、无机碱、无机盐、氧化物、氢氧化物、过氧化物及单质化工产品的工业。主要包括:无机酸、无机碱、涉重金属无机化合物工业、无机氰化物工业、硫化合物和硫酸盐工业、卤素及其化合物工业、硼化合物及硼酸盐工业、硅化合物及硅酸盐工业、钙化合物和钙盐工业、镁化合物及镁盐工业、过氧化物工业及金属钾(钠)工业等。本标准不包括无机农药、无机涂料和颜料、磷肥、氮肥、钾肥、有色金属等无机化合物制造工业。

依据《国民经济行业分类》(GB/T 4754—2017)相关内容,"无机化学工业

产品分类"如下:

| | 구 U 시 꽈 | 수미.I W | | |
|----|--------------|---|--|--|
| 序号 | 产品分类 | 产品小类 | | |
| 1 | 无机酸 | 硫酸、硝酸、盐酸、氯磺酸、磷酸、多磷酸、硼酸、氢氰酸、氟酸、氯 化酸、碘酸、氢硫酸、氢溴酸、钨酸、硅酸、硒酸、砷酸、钼酸、偏钛 酸、氯铀酸、偏硒酸、溴酸、辛酸亚锡、其他无机酸 | | |
| 2 | 无机碱 | 烧碱、纯碱、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾、金属氢氧化物 | | |
| 3 | 无机盐 | 非金属卤化物及硫化物、金属硫化物及硫酸盐、金属硝酸盐、亚硝酸盐、金属氧化物酸盐、金属过氧化物酸盐、磷化物、金属磷酸盐、氟化物及其盐、氯化物及其盐、氯氧化物及氢氧基氯化物、溴化物及其盐、碘化物及其盐、氰化物、氧氰化物及氰络合物、硅化物、硅酸盐、硼化物、硼酸盐、过硼酸盐、碳化物及碳酸盐、贵金属化合物、氢化物、氮化物、叠氮化物、其他无机盐 | | |
| 4 | 其他基础 化学原料 | 非金属无机氧化物、过氧化氢、金属氧化物、金属过氧化物、超氧化物、硫磺、磷、非金属基础化学品、其他基础化学原料 | | |

表 4-1 无机化学工业产品分类

4.2.1.1 生产工艺

无机化学生产工艺与常规的化工工艺一样,是将原料经过化学反应(或物理方法)转变为产品的方法和过程,无机化学产品众多,生产工艺千差万别是其一大特点,但共性特征也是非常突出的。

根据工艺分析,可以将无机化学工业产品生产概化为以下五个生产单元,即原料预处理及配料、反应单元(包括各种窑炉、反应器、电解槽等)、粗品分离(包括浸取、冷凝、收集等)、产品精制(包括洗涤、重结晶等)、产品干燥及包装。典型产污节点见下图。

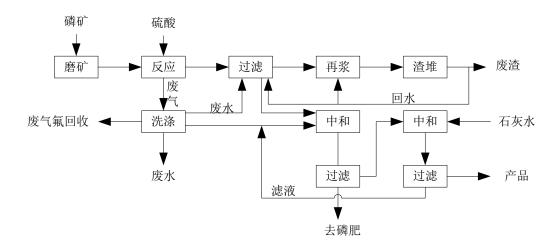


图 4-1 无机磷(以磷酸氢钙为例)工艺过程的产排污节点

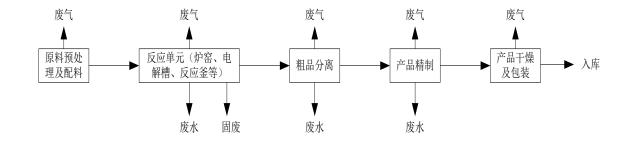


图 4-2 无机盐工艺过程的产排污节点

4.2.1.2 废水排放特征

表 4-2 废水产排污节点、污染物及治理措施

| 行业 | | 废水类别 | 污染物种类 | 污染治理工艺 | |
|-----|----------------------------------|--------------|---|---|--|
| | 所有 | 生活污水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 总磷、悬浮物、动植物油、 五日生化需氧量 | 预处理:格栅、调节、气浮、沉淀、过滤 生化处理:活性污泥法、序批式活性污泥 法(SBR)、厌氧/缺氧/好氧法、膜生物反 | |
| | 所有 | 初期雨水 | pH 值、化学需氧量、悬浮物 | 应器法(MBR)深度及回用处理: 化学沉 淀、过滤、超滤、纳滤、反渗透、消毒 | |
| | 硫酸 (硫铁 矿制 酸、 石膏制酸) | 生产废水 | 总砷、总铅 | 硫化-两级石灰/废碱液/电石渣-铁盐沉淀法 | |
| 无 | 硫酸 (硫磺 制酸、硫 铁矿制酸、 石膏制酸) | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、石油 类 | 中和-混凝沉淀 | |
| 机酸 | 硫酸 (硫铁 矿制 酸、 石膏制酸) | 生产废水 | 硫化物、氟化物 | 中和-混凝沉淀 | |
| | 硝酸 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量 总磷、总 氮、石油类 、氨氮、悬浮物 | 两级厌氧-好氧、生物脱氮 | |
| | 磷酸 | 生产废水 | 总砷 | 多级中和-混凝沉淀 | |
| | | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 单质磷、悬浮物、总磷、总 氮、硫化物、氟化物 | 多级中和-混凝沉淀 | |
| | | 生产废水 | 总镍 | 化学软化-反渗透 | |
| | | 土厂及小 | 活性氯 | 亚硫酸盐还原法 | |
| | 烧碱(盐 酸) | 而 会 \ | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、石油 类、总钡 | 预处理:格栅、调节、混凝沉淀/气浮生化处理:水解酸化-接触氧化、传统活性污泥-接触氧化 深度处理:过滤、膜分离 |
| | 纯碱 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、 石油类、硫化物 | 格栅、中和、沉淀、蒸馏、离子交换法、 生化法 | |
| 连 | 电石 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、悬浮物、氨氮、总氮、总磷、石油类 | 预处理:格栅、调节、混凝沉淀/气浮 生化处理:水解酸化-接触氧化、传统活 性污泥-接触氧化 | |
| 二 亚 | 数 卦 <i>(</i> 重 数 | 生产废水 | 总砷、总汞、总镉、总铅、 六价铬、总铬、总镍 | 硫酸亚铁/二氧化硫还原法、电化学法、 | |
| 硫酸 | 铬盐(重铬 酸钠) | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、硫化 物、石油类、氟化物 | 就致业状/一氧化航还原法、电化字法、 铁粉或亚硫酸氢钠氧化还原法 | |
| 钠 | 二硫化碳 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 总氮、悬浮物、总磷、硫化 物 | 厌氧/缺氧/好氧法、膜生物反应器法 (MBR) | |

| | 行业 | 废水类别 | 污染物种类 | 污染治理工艺 |
|-------|--------------------------------|------|--|---|
| | 氰化钠 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 总氮、总磷、石油类、氰化 物 | 破氰-次氯酸钠氧化-中和沉淀-厌氧/缺氧/ 好氧法-过滤 |
| | | 生产废水 | 总钡 | 沉淀法 |
| | 碳酸钡 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、硫化 物 | 中和沉淀-厌氧/缺氧/好氧法 |
| | 硅酸钠 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总氮 | 中和沉淀-厌氧/缺氧/好氧法 |
| | 白炭黑 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总氮 | 中和沉淀-厌氧/缺氧/好氧法 |
| | 碳酸锂 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮 | 中和-混凝沉淀、生物法、混凝沉淀-膜过滤-MVR 蒸发器 |
| | 轻质碳酸钙 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总氮 | 沉淀-混凝沉淀 |
| | | 生产废水 | 总砷 | 多级中和-混凝沉淀 |
| | 饲料级磷酸 钙盐 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 单质磷、悬浮物、总磷、总 氮、硫化物、氟化物 | 多级中和-混凝沉淀 |
| | 连二亚硫酸 钠 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、硫化 物 | 调节-高级氧化法、蒸发盐分离-厌氧/缺 氧法 |
| | 无机氰化合 物 | 生产废水 | 总砷、总汞、总镉、总铅、 六价铬 | 化学沉淀法 |
| | | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、总氰 化物、石油类 | 预处理:格栅、调节、混凝沉淀/气浮生化处理:水解酸化-接触氧化、传统活性污泥-接触氧化 |
| 其 | 硫化合物及 硫酸盐 | 生产废水 | 总砷、总汞、总镉、总铅、 六价铬 | 化学沉淀法 |
| 共他 无机 | | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、硫化 物、总氰化物、石油类 | 预处理:格栅、调节、混凝沉淀/气浮生化处理:水解酸化-接触氧化、传统活性污泥-接触氧化 |
| 化学 | | 生产废水 | 总砷、总汞、总镉、总铅、 总铬、六价铬 | 化学沉淀法 |
| 行业 | 氯酸盐 | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、硫化 物、总氰化物、石油类、氟 化物 | 预处理:格栅、调节、混凝沉淀/气浮生化处理:水解酸化-接触氧化、传统活性污泥-接触氧化 |
| | 涉重金属无 机化合物 (除含铬重 金属外) | 生产废水 | 总砷、总汞、总镉、总铅、 总铬、六价铬、总锰、总 钡、总锶、总钴、总钼、总 锡、总锑、总银、总镍、总 铊 | 化学沉淀法 |
| 合物 | 重金属无机化 勿(除含铬重 金属外) | 生产废水 | pH 值、化学需氧量、氨氮、 悬浮物、总磷、总氮、硫化 物、石油类、氟化物、总 铜、总锌 | 预处理:格栅、调节、混凝沉淀/气浮生化处理:水解酸化-接触氧化、传统活性污泥-接触氧化 |

4.2.2 农药

4.2.2.1 农药生产工艺

化学农药原药生产通常先用化工原料合成中间体,通过中间体缩合成粗产品,粗产品经重结晶、蒸镏提纯等步骤得到精制产品。

典型生产工艺流程及废气产生节点见图 4-3:

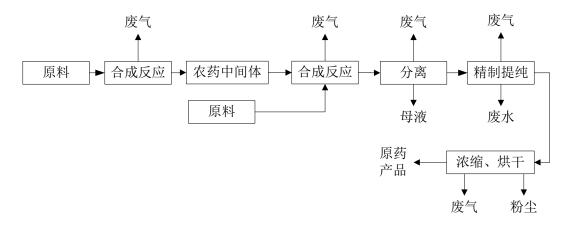


图 4-3 化学农药典型生产工艺流程及废气产生节点

化学合成农药的分子结构复杂,品种繁多,生产量大,是现代农药中的主体。农药生产涉及到至少 29 种化工工艺,见表 4-3,其中氧化、烷基化、氯化、酰氯化、胺化、磺化、重氮化、加氢、氟化、硝化等 10 种工艺属于《首批重点监管危险化工工艺目录》中确定的危险化工工艺。

表 4-3 农药生产涉及的化工工艺

| 危险化工工艺 | 氧化、烷基化、氯化、酰氯化、胺化、磺化、重氮化、加氢、氟化、硝化 |
|--------|--|
| 其他化工工艺 | 水解、缩合、脱氢、取代、脱烷基、酰化、醚化、脱水、环化、碱解、中和、酯 化、甲基化、加成、醇解、皂化、酸化、硫化、胺解 |

4.2.2.2 废水排放特征

表 4-4 农药排污单位废水类别、污染物种类及污染治理设施表

| 废水类别 | 污染物种类 | 排放口类型 | 污染治理工艺名称 |
|------|---|----------------------|--|
| | 杂环类农药原药制造工业排污单位: 莠去津、氟虫津 其他类农药制造工业排污单位:总汞、烷 基汞、总镉、总铬、六价铬、总砷、总 铅、总镍、苯并[a]芘、总铍、总银 | 车间或生产 设施废水排 放口 | 调节、混凝、沉淀、中和、 萃取、吸附、其他 |
| 生产废水 | 杂环类农药原药制造工业排污单位: pH、色度、悬浮物、化学需氧量、氨氮、总氰化物、氟化物、甲醛、甲苯、氯苯、可吸附有机卤化物、苯胺类、2-氯-5-氯甲基吡啶-、咪唑烷、三唑酮、对氯苯酚、多菌灵、邻苯二胺、吡啶、百草枯离子、2,2': 2"-三联吡啶 其他类农药制造工业排污单位: pH、色度、悬浮物、化学需氧量、五日生化需氧量、总有机碳、氨氮、石油类、动植物油、氟化物、磷酸盐、硫化物、总锰、总锌、挥发酚、总氰化物、可吸附有机卤化物、甲醛、氯苯类、硝基苯类、苯胺类、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、有机磷农药、乐果、马拉硫磷、五氯酚及五氯酚钠 | 总排口 | 预处理系统:调节、蒸发、吹脱、流提、混凝、沉宽。 气提、混凝、沉宽。隔油水分氧、油水分氧化、萃取、中和、水解、 其他 生化处理系统:升流、天氧 污泥膨胀床(EGSB)、 天氧流化床(AFB)、 天氧流化床(AFB)、 大天氧流形形成(UBF)、 、水解酸(IC)、 解酸化、活性污泥法、 序、和 解酸化、活性污泥法、 以解数/好氧法(A/O)、 |
| 辅助生产 | 悬浮物、化学需氧量、五日生化需氧量、 | | 膜生物法(MBR)、曝气 |

| 废水类别 | 污染物种类 | 排放口类型 | 污染治理工艺名称 |
|------|--|-------|--|
| 工序排水 | 氨氮、总磷、总氮、石油类 | | 生物滤池(BAF)、生物接 |
| 初期雨水 | 杂环类农药原药制造工业排污单位: pH、色度、悬浮物、化学需氧量、氨氮、总氰化物、氟化物、甲醛、甲苯、氯苯、可吸附有机卤化物、苯胺类、2-氯-5-氯甲基吡啶-、咪唑烷、三唑酮、对氯苯酚、多菌灵、邻苯二胺、吡啶、百草枯离子、2,2': 2"-三联吡啶 其他类农药制造工业排污单位: pH、色度、悬浮物、化学需氧量、五日生化需氧量、总有机碳、氨氮、石油类、动植物油、氟化物、磷酸盐、硫化物、总锰、总锌、挥发酚、总氰化物、可吸附有机卤化物、甲醛、氯苯类、硝基苯类、苯胺类、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、有机磷农药、乐果、马拉硫磷、五氯酚及五氯酚钠 | | 触氧化法、传统硝化反硝化 (AO)、短程硝化反硝 化、同时硝化反硝化、其他 深度处理系统:蒸发结晶、 混凝、砂滤、臭氧氧化、 Fenton 氧 化 、 超 滤 (UF)、反渗透(RO)、 焚烧、其他 |
| 生活污水 | pH、悬浮物、化学需氧量、五日生化需氧量、动植物油、氨氮、总磷 | | |

4.2.3 化学药品原料药制造

4.2.3.1 生产工艺

1、主要生产工艺

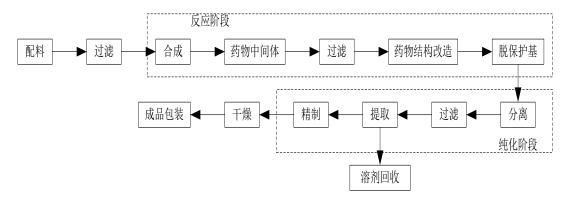


图 4-4 化学合成制药生产工艺流程图

2、主要原辅材料:反应物、增溶剂、吸收剂、稀释剂和有机溶剂等;

4.2.3.2 废水排放特性

化学合成类制药废水大部分为高浓度有机废水,含盐量高,pH 值变化大,部分原料或产物具有生物毒性或难被生物降解,如酚类化合物、苯胺类化合物、重金属、苯系物、卤代烃等。水污染物包括常规污染物和特征污染物,即TOC、COD、BOD 5、SS、pH、氨氮、总氮、总磷、色度、急性毒性、总铜、挥发酚、硫化物、硝基苯类、苯胺类、二氯甲烷、总锌、总铜、总氰化物和总汞、总镉、烷基汞、六价铬、总砷、总铅、总镍等污染物。

化学合成类制药废水来源及水质特点见表 4-5。

表 4-5 化学合成类制药废水来源及水质特点表

| 废水来源 | 水质特点 | 一般水质指标(mg/L) |
|------------|--|---|
| 母液类 | 包括各种结晶母液、转相母液、吸附残 液等,污染物浓度高,含盐量高,废水 中残余的反应物、生成物等浓度高,有 一定生物毒性、难降解。 | COD 一般在数万,最高可达几十 万; BOD 5 /COD 一般在 0.3 以 下; 含盐量一般在数千以上,最 高可达数万,乃至几十万 |
| 冲洗废水 | 包括过滤机械、反应容器、催化剂载 体、树脂、吸附剂等设备及材料的洗涤 水。其污染物浓度高、酸碱性变化大。 | COD:4000~10000 BOD 5:1000~3000 |
| 辅助过程 排水 | 包括循环冷却水系统排污,水环真空设备排水、去离子水制备过程排水、蒸馏 (加热)设备冷凝水等。 | COD≤100 |
| 生活污水 | 与企业的人数、生活习惯、管理状态相 关,但不是主要废水。 | 同一般生活污水 |

主要废水排放控制如下:

表 4-6 废水排放源、污染物特征

| 排放源 | 污染物 | 治理措施 |
|---------------|---|---|
| 废水总排口 | pH 值、色度、悬浮物、五日生化需氧量、 化学需氧量、氨氮、总磷、总氮、总有机 磷、急性毒性(HgCl2 毒性当量)、总铜、 总锌、总氰化物、挥发酚、硫化物、硝基 苯类、苯胺类、二氯甲苯 | 水解酸化+活性污泥+砂滤; 水解酸化+UNITANK; 水解酸化+接触氧化+活性炭 吸附; 水解酸化+AB 法+接触氧化; |
| 车间或生产设 施废水排放口 | 总汞、烷基汞、总镉、六价铬、总铬、总 砷、总镍 | 推流式曝气池+A/O; UASB+SBR+生物接触氧化+ 气浮 |

4.2.4 石油炼制和石油化学

包括石油炼制工业、石油化学工业。

其中,石油炼制工业:指以原油、重油等为原料,生产汽油馏分、柴油馏分、燃料油、润滑油、石油蜡、石油沥青和石油化工原料等的工业企业。

石油化学工业:指以石油馏分、天然气等为原料,生产有机化学品、合成树脂、合成纤维、合成橡胶等的工业企业。有机化学品主要为烯烃(乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯)、芳烃(苯、甲苯、二甲苯)、乙二醇、苯酚、丙酮等;合成树脂主要为聚乙烯、聚丙烯等;合成纤维主要为聚酯、聚乙烯醇、聚酰胺等;合成橡胶主要为顺丁橡胶、异戊橡胶、丁苯橡胶等。

4.2.4.1 生产工艺

1、主要生产工艺:

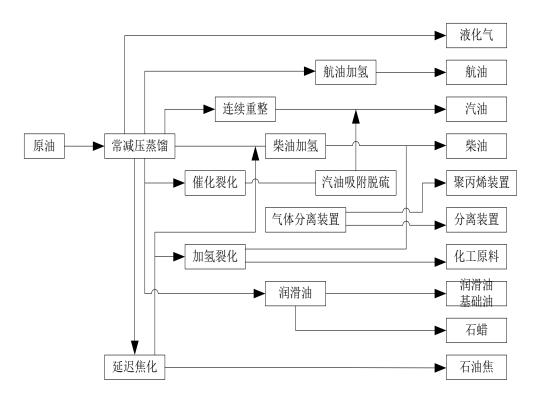


图 4-5 典型石油炼制工业工艺流程图

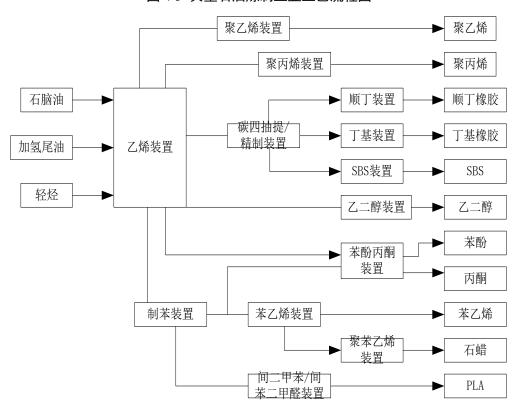


图 4-6 典型石油化学工业工艺流程图

2、主要原辅材料:原油、重油、石油馏分、有机化学品、液氨、新鲜水、催化剂、溶剂、添加剂、基本原料等。

4.2.4.2 废水排放特性

生产过程中产生的污水分为含油污水、含硫污水、含盐污水、含碱污水、 生活污水和生产废水。产排污特征如下:

表 4-7 石油行业废水排放特征

| 废水总排放口 | | 许可排放浓度污染物项目 | |
|----------------|---|---|--|
| 石油 炼制 工业 | 废水总排放口 | pH 值、悬浮物、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总氮、总 磷、总有机碳、石油类、硫化物、挥发酚、总钒、苯、甲苯、邻二 甲苯、间二甲苯、对二甲苯、乙苯、总氰化物 | |
| | 延迟焦化装置冷焦水、切焦 水废水排放口 | 苯并(a)芘 | |
| | 加工含汞原油常减压蒸馏装 置电脱盐废水排放口 | 总汞、烷基汞 | |
| | 酸性水汽提装置废水排放口 | 总砷 | |
| | 催化裂化装置烟气脱硫废水 排放口、催化汽油吸附脱硫 装置烟气脱硫废水排放口 | 总镍 | |
| | 航空汽油调和车间废水排放口、四乙基铅生产装置废水 排放口 | 总铅 | |
| 石油 化学 工业 | 废水总排放口 | pH 值、悬浮物、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总氮、总 磷、总有机碳、石油类、硫化物、氟化物、挥发酚、总钒、总铜、 总锌、总氰化物、可吸附有机卤化物、废水有机特征污染物 a | |
| | 车间或生产设施废水排放口 | 苯并(a)芘、总铅、总镉、总砷、总镍、总汞、烷基汞、总铬、六价 铬 | |

表 4-8 污水处理可行技术参照表

| 类别 | | 废水类型 | 废水类型 |
|-------------|--|-----------|---|
| | 电脱盐工艺 | 変水 | 电脱盐工艺废水 |
| | 含硫含氨酸 | 生水 | 含硫含氨酸性水 |
| | 碱渣废水 | | 碱渣废水 |
| | 酸碱废水 | | 酸碱废水 |
| 工艺装置预 | 对苯二甲酸 (PTA) 工艺废水 | | 沉淀、厌氧 |
| 处理污水 | 含腈废水 | | 含腈废水 |
| | 纺丝过程含油剂废水 | | 纺丝过程含油剂废水 |
| | 甲醇制烯烃(MTO)急冷塔塔底工艺废水 | | 过滤、中和、厌氧 |
| | 苯酚丙酮工艺废水 | | 苯酚丙酮工艺废水 |
| | 丁二烯装置工艺废水 | | 丁二烯装置工艺废水 |
| 外排或回用 废水 | 含碱废水 含硫含氨酸性水 含硫含氨酸性水 含苯系物废水 含盐废水 含油废水 其他工艺废水 其他工艺废水 生活污水 循环冷却水排污水 蒸气发生器排污水 余热锅炉排污水 | | 预处理+生化处理+深度处理 预处理:隔油、气浮、混凝、调节等; 生化处理:活性污泥法、序批式活性污泥法 (SBR)、厌氧/缺氧/好氧法(A2/O)、缺 氧/好氧法(A/O)、氧化沟法、膜生物法 (MBR)、曝气生物滤池(BAF)、生物接 触氧化法、一体化微氧高浓缺氧/好氧法等; 深度处理:混凝、过滤、臭氧氧化、超滤 (UF)、反渗透(RO) |
| | 化学水制水排污水 | | 中和 |
| | 脱硫废水 | | 过滤(沉淀)+氧化 |

4.2.5 焦化

4.2.5.1 生产工艺

炼焦化学工业主要生产工艺分为常规焦炉、热回收焦炉、半焦(兰炭)炭化炉三类,常规焦炉根据装煤方式分为顶装和捣固侧装两种类型;热回收焦炉包括卧式和立式,主要是焦炉结构不同;半焦(兰炭)炭化炉包括内热式和外热式,目前国内主要是内热式。

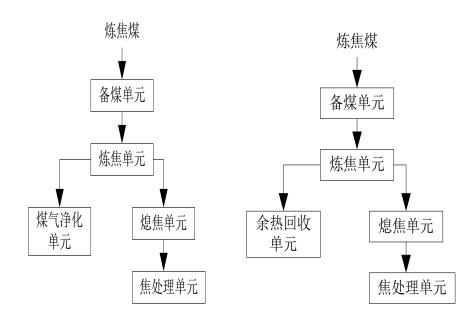


图 4-7 常规机焦炉生产工艺流程图

图 4-8 热回收焦炉生产工艺流程图

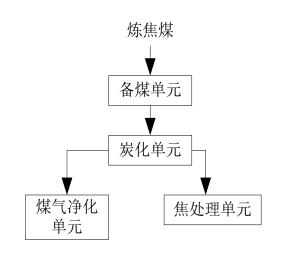


图 4-9 半焦(兰炭)炭化炉生产工艺流程图

常规焦炉炭化室、燃烧室分设,炼焦煤隔绝空气间接加热干馏成焦炭和荒煤气,并设有煤气净化、化学产品回收利用的生产装置,包括备煤、炼焦、熄焦、焦处理、煤气净化等生产单元。炼焦煤从火(汽)车受煤设施送至煤场(或筒仓),经破(粉)碎、配煤后,通过顶装或侧装方式装入焦炉炭化室,经高温干馏得到焦炭和焦炉煤气;焦炭经熄焦、整粒、筛分后送至焦场(或焦

槽); 荒煤气经净化后回收焦炉煤气、焦油、粗苯等化学产品。

热回收焦炉与常规焦炉相比,具有如下特点:一是不具备煤气净化单元,产生的煤气全部燃烧,燃烧废气余热用于发电;二是在焦炉后设置引风机,通过控制风门,使炭化室处于微负压状态。半焦(兰炭)炭化炉与常规焦炉相比,半焦(兰炭)炭化炉对原料煤进行中低温干馏。

2、主要原辅材料:炼焦煤、长焰煤等。

4.2.5.2 废水排放特性

生产过程中产生的污水分为含油污水、含硫污水、含盐污水、含碱污水、 生活污水和生产废水。产排污特征如下:

| 废水类别 | 废水类别 | 污染治理设施名称及工艺 |
|---------------------------------|--|---|
| 湿熄焦废水 | pH 值、悬浮物、化学需氧量 (CODcr)、 氨氮、挥发酚、氰化物 | 沉淀池、其他 |
| 剩余氨水 煤气水封水 粗苯分离水 终冷排污水 | pH 值、悬浮物、化学需氧量 (CODcr)、氨氮、五日生化需氧量 (BODs)、总氮、总磷、石油类、挥发 酚、硫化物、苯、氰化物、多环芳烃 (PAHs)、苯并(a)芘 | 蒸氨、焚烧、其他 |
| 蒸氨废水 初期雨水 其他废水 | | 预处理技术: 混凝沉淀、重力除油、气浮除油、化学除油、脱酚、湿式催化氧化、电化学法、其他; 生化处理技术: 生物脱氮、其他 |
| 酚氰污水处理站出水 | | 生物膜法、高级氧化、吸附、超滤、 反渗透、混凝沉淀、蒸发、其他 |

表 4-9 炼焦化学工业排污单位废水排放特征

4.2.6 化学纤维

化学纤维制造业是从事各种化学纤维制造和加工的行业。化学纤维是指以 天然高分子化合物或人工合成的高分子化合物为原料,经过制备纺丝原液、纺 丝和后处理等工序制的具有纺织性能的纤维。

根据制作原料不同,可将化学纤维分为人造纤维、合成纤维。人造纤维以 天然高分子物质为原料,合成纤维则以合成高分子物质为原料。人造纤维包括 粘胶短纤、粘胶长丝和醋酸纤维。合成纤维包括涤纶、锦纶、腈纶、维纶、丙 纶和氨纶等。2017年新发布的《国民经济行业分类》中新增加了生物基材料制 造,并细分为生物基化学纤维制造,生物基、淀粉基新材料制造两小类。

- 1) 典型生产工艺过程
- ①人造纤维(以粘胶纤维为例)

粘胶纤维有粘胶长丝和粘胶短纤维, 粘胶长丝与粘胶短纤维的纺丝原液制

备工艺基本相同,但纺丝工艺有较大的差别,相比于粘胶短纤维,粘胶长丝由于工艺要求更高,纺丝组件部分单线生产能力相对较低,吨产品通风量更大,废气浓度低,不易收集处理。因此,长丝生产产生的废气污染更为突出。

粘胶纤维生产过程中主要采用的化工材料有浆粕、氢氧化钠、硫酸、二硫化碳、七水硫酸锌、油剂、次氯酸钠等。其生产工序主要为原液制备、老成、黄化、初溶解、熟成、纺丝、纺丝后处理等。

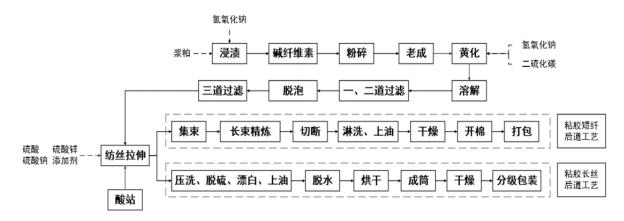


图 4-10 粘胶纤维生产工艺流程图

②合成纤维(以氨纶为例)

目前,我国氨纶生产主要采用连续聚合、干法纺丝的工艺路线,产品市场份额占到了95%以上。干法纺丝中主要使用的原、辅料有4,4-二苯甲基二异氰酸酯(MDI)、聚四亚甲基醚二醇(PTG)、二甲基乙酰胺(DMAC)、油剂、链增长剂(CF)、终止剂(CT)等。

氨纶生产主要分为聚合工段、纺丝工段以及纺丝后处理。

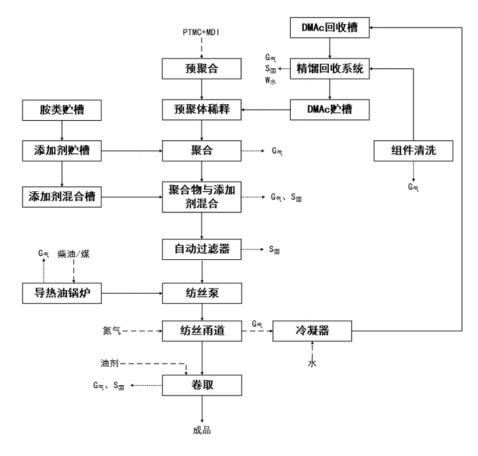


图 4-11 氨纶干法纺丝生产工艺流程图

③生物基化学纤维

生物基化学纤维及其原料是我国战略性新兴生物基材料产业的重要组成部分,具有绿色、环境友好、原料可再生以及生物降解等优良特性,有助于解决当前经济社会发展所面临的严重的资源和能源短缺以及环境污染等问题,同时能满足消费者日益提高的物质生活需要,增加供给侧供应,促进消费回流。生物基化学纤维中莱赛尔纤维和聚乳酸纤维是目前产量较大、生产技术也相对成熟的两种。2015年,莱赛尔纤维产能为3.2万t,聚乳酸纤维产能为1.5万t。莱赛尔纤维是以 N-甲基吗啉-氧化物(NMMO)的水溶液为溶剂,溶解纤维素后进行纺丝制得。聚乳酸纤维是以丙交酯为原料,通过聚合反应生产聚乳酸,利用聚乳酸进行熔融纺丝制得。两种纤维的生产过程绿色环保,基本无污染物排放。

2) 废水排放特征

表 4-10 化学纤维制造业污单位废水产污环节、污染控制项目

| 废水排放口 | | 废水污染物项目 |
|-------------|---------|---|
| 纤维素纤维原料制造 | 废水总排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、硫化物、五日生化 需氧量、悬浮物、总磷、总氮、可吸附有机卤化物(AOX) |
| (化纤浆粕制造) | 生活污水排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、五日生化需氧量、悬浮物、总磷、总氮 |
| 纤维素纤维 制造(粘胶 | 废水总排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、硫化物、五日生化需氧量、悬浮物、总 锌、总磷、总氮 |
| 纤维制造) | 生活污水排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、五日生化需氧量、悬浮物、总磷、总氮 |
| 纤维素纤维 | 废水总排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、五日生化需氧量、总磷、总氮、悬浮物 |
| 制造(醋酯纤维制造) | 生活污水排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、五日生化需氧量、总磷、总氮、悬浮物 |
| 合成纤维制 | 废水总排放口 | 化需氧量、悬浮物、总磷、总氮、总有机碳、石油类、可吸附有机卤化物(AOX)、丙烯腈、乙醛、1,4-二氯苯、甲醛 |
| 造 | 生活污水排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、五日生化需氧量、悬浮物、总磷、总氮 |
| 莱赛尔纤维 | 废水总排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、五日生化需氧量、悬浮物、总磷 a、总氮 a |
| 制造 | 生活污水排放口 | pH 值、化学需氧量、氨氮、五日生化需氧量、悬浮物、总磷 a、总氮 a |

表 4-11 排污单位废水处理可行性技术参照表

| 类别 | 废水类型 | 可行技术 | |
|-------|-----------|--|--|
| 工艺装置预 | 涤纶工艺废水 | 汽提 | |
| 处理污水 | 腈纶工艺废水 | 精馏(DMAc) | |
| | 工艺废水 | 预处理+生化处理+深度处理 预处理:中和、气浮、混凝沉淀、调节、水解酸化、厌氧; | |
| | 循环冷却水场排污水 | | |
| 外排或回用 | 除盐水站排污水 | 生化处理:活性污泥法、一体化微氧高浓缺氧/好氧法 a,短程硝化 反硝化法、粉末活性炭工艺配套废炭再生系统 b,曝气生物滤池 | |
| 废水 | 其他生产废水 | (BAF)、生物接触氧化法; 深度处理:臭氧氧化、臭氧催化氧化、曝气生物滤池(BAF)、生物接触氧化法、混凝沉淀、过滤、超滤(UF)、反渗透(RO)。 | |
| | 污染雨水 | | |
| | 生活污水 | | |

4.3 行业污染物排放量

四川省化学工业企业废水排放量共计 6605.4 万吨,占全省规模以上企业总排放量的 15.5%,其中涂料、油墨、颜料及类似产品制造企业废水排放量 3161.3 万吨,占化学工业企业废水排放总量的 47.9%,肥料制造企业废水排放量 930.3 万吨,占化学工业企业废水排放总量的 14.1%,合成材料制造企业废水排放量 890.8 万吨,占化学工业企业废水排放总量的 13.5%,其他行业废水排放 占比 24.6%。各行业废水排放量及污染物排放量占比情况如图所示。

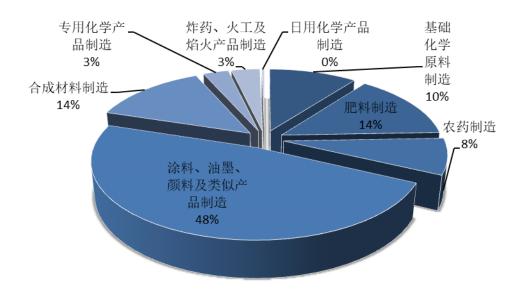
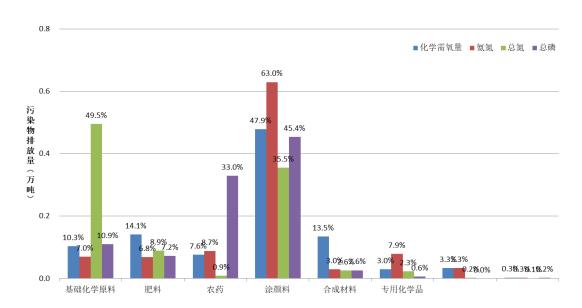


图 4-12 各行业废水排放量占比



化工废水中,四种主要污染物的排放量和排放浓度分别为:化学需氧量2955.6吨,44.7mg/L;氨氮344.2吨,5.2mg/L;总氮1934.6吨,29.3mg/L;总磷16.1吨,0.24mg/L。四种主要污染物的排放浓度总体达到国家GB18918-2002的一级标准。化工行业四种主要污染物的产排量如图所示。

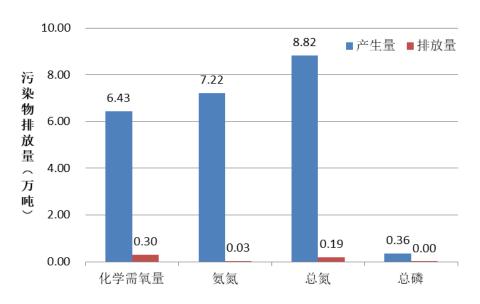


图 4-13 四川省化工行业四种主要污染物的产排量情况

2021年,四川省化学工业企业 COD 的平均排放浓度为 44.7mg/L, 其中专用化学产品制造行业 COD 平均排放浓度较高,为 118.0mg/L, 其次为涂料、油墨、颜料及类似产品制造行业,COD 平均排放浓度为 58.9mg/L。氨氮的平均浓度为 5.2mg/L,其中专用化学产品制造企业氨氮平均排放浓度最高,为 9.4mg/L,其次为涂料、油墨、颜料及类似产品制造企业,氨氮平均排放浓度为 7.8mg/L。总氮的评价排放浓度为 29.3mg/L,其中基础化学原料制造企业总氮平均排放浓度最高,为 140.6mg/L,其余行业总氮排放浓度均低于化学工业企业总氮的平均排放浓度。总磷的平均排放浓度为 0.24mg/L,其中农药制造企业总磷平均排放浓度最高,为 1.1mg/L,其次为基础化学原料制造企业总磷平均排放浓度最高,为 1.1mg/L,其次为基础化学原料制造企业,总磷平均排放浓度为 0.3mg/L。各行业污染物平均排放浓度如图所示。

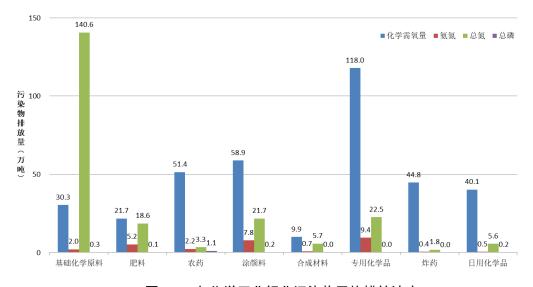


图 4-14 各化学工业行业污染物平均排放浓度

4.4 化工园区集中式污水厂建设现状

4.4.1 污水处理厂规模

化工园区污水处理厂设计规模 $10000\text{-}20000\text{m}^3/\text{d}$ 占比最大,共 10 家,占比 50% 。

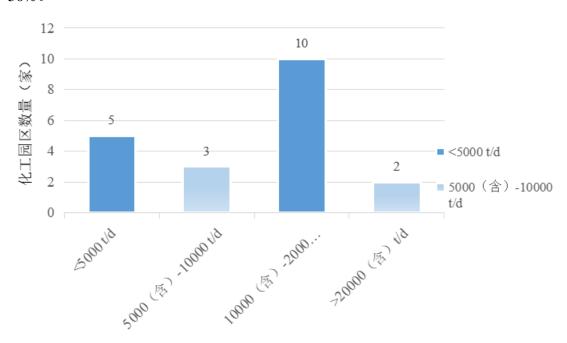


图 4-15 四川省化工园区污水处理厂设计规模分布

4.4.2 集中污水处理设施建设情况

23个化工园区中,有 20个园区已建成工业污水集中处理设施,1个园区依托企业污水处理厂进行处理(四川合江临港化工园区),1个园区依托城镇污水处理厂进行处理(绵阳经开化工园区),一个园区正在建设(威远页岩气综合利用化工园区)。

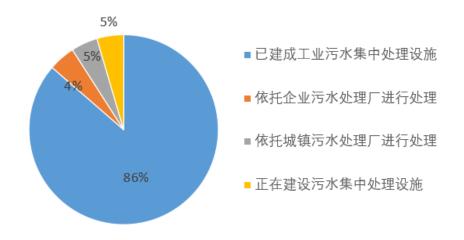
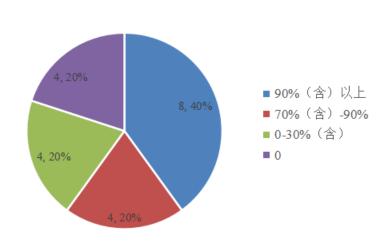


图 4-16 四川省化工园区集中污水处理设施建设情况

4.4.3 工业废水占比

污水处理厂接纳的工业废水占比 90%以上的有 8 家,目前攀枝花格里坪化工园区、德阿生态经济产业园区、南充经开化工园区、达州普光化工园区 4 个园区尚未有工业废水接入。



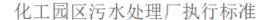
工业废水占比

图 4-17 四川省化工园区集中污水处理设施工业废水占比

4.4.4 执行标准

有 6 家 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 NH_3 -N、TP、TN 执行《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB51/2311-2016)中"工业园区集中式污水处理厂"排放标准,其余污染物执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2003)中一

级 A 标准。有 11 家全部执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2003)中一级 A 标。3 家执行标准为岷沱江标准和其他标准混合。



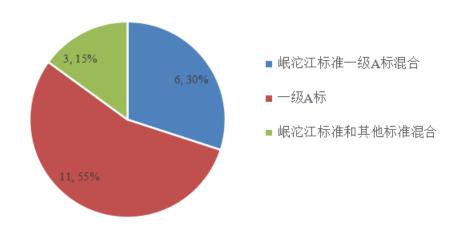


图 4-18 四川省化工园区集中污水处理设施出水标准执行情况

4.4.5 进水浓度

COD 进水平均浓度 99mg/L, 其中进水浓度在 99mg/L 以上的企业共计 7家, 占比 35%; 氨氮进水平均浓度 14mg/L, 其中进水平均浓度在 10mg/L 以上的企业共计 12家, 占比 60%。

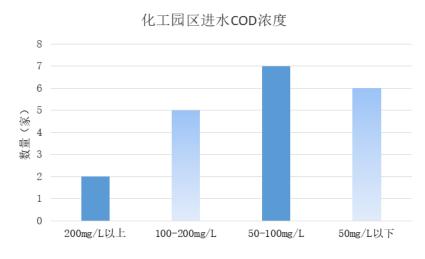


图 4-19 四川省化工园区集中污水处理设施进水 COD 浓度

化工园区讲水氨氮浓度

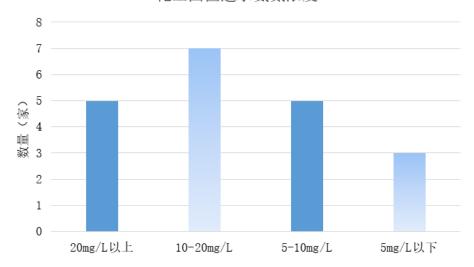


图 4-20 四川省化工园区集中污水处理设施进水氨氮浓度

4.5 污水厂处理工艺及运维情况

4.5.1 污水处理工艺

根据统计,我省化工园区配套的污水处理厂主要采用的主体工艺有厌氧-缺氧-好氧工艺(Anaerobic-Anoxic-Oxic,简写 A^2/O)、缺氧一好氧工艺(Anoxic-Oxic,简写 A/O)、氧化沟和 CASS 工艺,其中使用 A^2/O 工艺的污水厂数量最多,占比约 55.6%。

近年来,我省化工园区集中式污水处理设施的发展呈现以下特点:

(1) 自建工业集中污水处理设施比例在逐步提高

为落实《水污染防治行动计划》(以下简称《水十条》)有关工业集聚区应按规定建成污水集中处理设施,安装自动在线监控装置等要求,我省化工园区基本配套建设了集中式工业废水处理设施。根据统计,目前全省 23 座化工园区已自建集中式工业废水处理设施 20 座,占比 87.0%。

(2) 采用的工艺技术水平显著提高,深度处理技术进一步加强

A²O、A/O 和氧化沟等具有脱氮除磷效果的工艺数量比例大幅度提升,达到目前的 85.2%。同时,针对化工废水中较难处理的有机物和氮磷等营养物,在强化二级处理效果的同时,大幅增加了三级深度处理工艺的使用,包括膜分离法、快速磁沉淀法、高级氧化发、活性炭吸附法等物理化学方法与生物脱氮脱磷法等。

(3) 提标改造工作在持续进行中

前期,工业园区废水主要依托城镇污水处理设施进行处理,其提标改造即以城镇污水处理厂的提标改造要求进行实施。根据统计,自 GB 18918-2002 标准发布以来,城镇污水处理设施先后进行了 3 次提标改造。2016 年,四川省发布了 DB 51/2311-2016,第一次将工业园区集中式污水处理厂的水污染物排放限值进行了单列,推动了我省工业园区集中式污水处理厂的进一步提标改造。

表 4-12 四川省化工园区配套集中式污水处理厂(部分)处理工艺

| 序号 | 污水处理工艺 | 污水厂设计规模 (t/d) |
|----|--|------------------|
| 1 | 预处理+厌氧/缺氧/好氧(AAO)+高效沉淀+反硝化滤池 | 10000 |
| 2 | 预处理+混凝气浮+铁碳微电解+水解酸化+A/O+混凝沉淀+反硝化滤池+臭氧催化氧化+纤维滤池+二氧化氯消毒 | 5000 |
| 3 | 格栅+冷却+预处理+BAF+快速磁沉淀+接触池+高催+转鼓 污泥 重力浓缩 | 60000 |
| 4 | 水解酸化+臭氧接触氧化+MBR+化学沉淀+高效流砂过滤+紫外 线消毒+人工湿地 | 5000 |
| 5 | 预处理+水解酸化+A ² O池+高密度沉淀池+反硝化滤池+臭氧氧化+纤维转盘滤池+紫外线消毒 | 4000 |
| 6 | 粗格栅及提升泵房+细格栅及沉砂池+调节池+膜格栅站+A ² O+MBR生化池+消毒计量渠 | 2000 |
| 7 | 改良型AO工艺 | 200000 |
| 8 | 收集、预处理+水解酸化+A ² O 一体化自回流改良型氧化沟 +MBR+化学除磷(含高效沉淀、精密过滤)+垂直流人工湿地 | 10000 |
| 9 | 预处理+Cass+D型滤池 | 16000 |
| 10 | 改良型 A O+折板絮凝沉淀+纤维滤料滤池 | 40000 |
| 11 | 絮凝沉淀+水解酸化+A ² O生化+混凝沉淀+臭氧接触氧化+曝气生物滤池+纤维转盘过滤+紫外线消毒 | 2500 |
| 12 | 粗/细格栅+沉砂池+混凝沉淀+水解酸化+A ² O+二沉池+高密沉淀 +臭氧氧化+气浮+硝化/反硝化滤池+生物滤池(砂滤)+活性炭过 滤+消毒 | 10000 |
| 13 | 细格栅+旋流沉砂池+水解酸化+微孔爆气氧化沟 | 19000 |
| 14 | 絮凝沉淀+水解酸化+改良型体化氧化沟+强氧化反应池+二沉池+ 纤维滤布过滤 | 5000 |
| 15 | 格栅沉沙+水解酸化+改良 A O 池+过滤消毒 | 3000 |
| 16 | 水解酸化池+A ² O+反硝化/硝化+臭氧活性碳+生物活性碳滤池+超滤膜 | 10000 |
| 17 | 水解酸化+A ² O+紫外线消毒+MBR | 10000 |
| 18 | 细格栅+曝气沉砂池+水解酸化池+改良 A ² O+高效沉淀池+深床反硝化滤池+高级氧化+MBR 超滤+人工湿地 | 10000 |

4.5.2 建设运营费用

根据统计,四川省化工园区集中式污水处理设施平均建设成本(不含管 网)为 3.42 万元/吨水,平均直接运行费用约 5.44 元/吨水,其中碳源投加费用平均占直接运行费用的 11.7%。

5 标准主要技术内容

5.1 标准结构框架

本标准为强制性标准,标准文本内容包括以下9个部分:

- 1、前言
- 2、适用范围
- 3、规范性引用文件
- 4、术语和定义
- 5、水污染物排放控制要求
- 6、水污染物监测要求
- 7、实施与监督
- 8、附录
- 9、参考文献

其中,前言中给出了本标准制定的目的、规定的内容、标准提出单位、起草单位、起草人、标准批准部门即批准时间、标准实施时间及标准的解释单位等。

5.2 标准适用范围及时间划分

5.2.1 本标准的适用范围

本文件规定了四川省辖区内化工园区中工业企业水污染物的间接排放和化工园区集中式污水处理厂的水污染物直接排放限值、监测及监督管理要求。

本文件适用于化工园区中工业企业间接排放水污染物的管理及接纳化工园 区工业废水的集中式污水处理厂水污染物的直接排放管理,以及建设项目的环 境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护设施验收、排污许可证核发及 其投产后的水污染物排放管理。

本文件中未作规定的其他排放控制要求,执行现行国家或四川省相关水污染物排放标准的规定。

5.2.2 标准的时间划分

新建企业自标准实施之日起执行本文件,现有排污单位自本文件实施之日起 24 个月后,执行本文件,其原因主要是因为现有企业整改需一定时间,给现有企业预留了 2 年实施时间。

5.3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

5.3.1

化工园区 chemical industry park

经人民政府批准设立的化工园区,及以发展化工产业为主导、地理边界和 管理主体明确、基础设施和管理系统完整的工业区域。

5.3.2

现有排污单位 existing source

本标准实施之目前,化工园区中已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的工业企业或集中式工业污水处理厂。

5.3.3

新建排污单位 new source

本标准实施之日起,化工园区中环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建的工业企业或集中式工业废水处理建设项目。

5.3.4

集中式污水处理厂 centralized wastewater treatment plant

为两家及两家以上排污单位提供污水处理服务的污水处理设施,包括各种规模和类型的工业集聚区(经济技术开发区、高新技术产业开发区、出口加工区等各类工业园区)污水集中处理厂,以及其他由两家及两家以上排污单位共用的工业污水处理厂等。

5.3.5

化工园区集中式污水处理厂 centralized wastewater treatment plant

本文件中特指化工园区自建或依托骨干企业配套的专业集中式污水处理厂。

注: 化工园区不得依托城镇污水处理厂处理园区废水。

5.3.6

直接排放 direct discharge

排污单位直接向环境水体排放水污染物的行为。

5.3.7

间接排放 indirect discharge

排污单位向集中式污水处理厂排放水污染物的行为。

5.4 污染物项目的选择

本文件确定的污染物项目共计 71 项。根据废水污染物的组成,将污染物控制项目分为基本控制项目和选择控制项目两类。基本控制项目主要包括影响水环境和化工废水中普遍存在的污染物,共 17 项,见表 1 和表 2。选择控制项目包括化工废水中存在的对环境有较长期影响或者毒性较大的污染物,共 54 项,见表 3。基本控制项目必须执行,选择控制项目由排污单位根据废水生产使用的原料、生产工艺过程、生产产品、副产品和中间产物,筛选确定。污染物筛选原则主要包括:①反映我省化工行业(无国家、地方行业标准)污水排放特点;②控制影响公共污水厂稳定运行、达标排放的因子;③考虑优先控制污染物;④与国家、地方标准相协调;⑤可量化、可监测。

5.5 常规污染物排放限值的确定及制定依据

本文件统筹考虑化工企业厂内处理与公共污水处理系统处理全流程的科学 合理性,保障公共污水处理厂稳定运行与达标排放,分类确定标准限值。

5.5.1pH 值

pH 值为 HJ 945.2 规定的通常控制项目,是化工污水的重要指标。pH 值

6.5-9.0 对淡水鱼类的生存起到保护作用,对人体的极限值为 5.0-9.0。废水 pH 值调整采用最广泛的方法是向废水中投加碱(如 NaOH)和酸(如 HCI)等,处理过程可实现完全自动化,达标技术非常成熟。根据调研,我省化工园区集中式污水处理设施出水 pH 值为 7.0-8.4,所以本标准中 pH 值的规定参照《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)中的限值规定为 6.0-9.0。

5.5.2 化学需氧量(COD_{Cr})、五日生化需氧量(BOD₅)

 COD_{Cr} 和 BOD_5 为 HJ 945.2 规定的一般污染物控制项目。有机物是废水的重要水质指标,当大量有机物进入水体后,在微生物的作用下进行氧化分解,从而使水中的溶解氧降低,影响水体动植物的生存。本标准采用 COD_{Cr} 、 BOD_5 两个指标从不同的角度对化工园区废水中的有机物给予控制。其中, COD_{Cr} 表示的有机物量接近废水中有机物总量,用以评价废水处理前后的水质情况。 BOD_5 类同 COD_{Cr} ,能够表征水体中可生物氧化的有机物含量,反映在一定条件下有机物进行生物氧化过程的难易程度和时间进程,对废水污染控制和生物处理过程有一定的指导作用。

达标技术主要是物化与生化相结合,包括生物膜法、MBR 法、活性污泥法等,一般 A²O 或者 A/O 工艺处理后,可将 COD_{Cr}值降至 50mg/L 以下,BOD₅值降至 10mg/L。编制组对四川省化工园区集中式污水处理设施出水进行了调查,经采取治理措施后,总排放口 COD_{Cr}的范围控制在 7-40 mg/L 之间,BOD₅的范围为 0.6-2.2 mg/L 之间。为衔接《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB 51/2311-2016),本标准将 COD_{Cr} 和 BOD₅ 划分为一级标准和二级标准,其中一级标准为 40mg/L 和 10mg/L,二级标准为 50mg/L 和 10mg/L。

表 5-1 国内相关标准对 COD_{Cr} 限值的规定

| 国家/ 地区 标准 | 《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) | 北京市《水污染物综合排放 杂物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标 准》(DB 31/199-2018) | 天津市《污水 综合排放标准》 (DB 12/356- 2018) | 广东省《水污 染物排放限 值》(DB 44/26-2001) |
|-----------------|---------------------------------|--|--|--|---|---|
| 直排限值 | 一级: 100 二级: 150 | 一级 A: 50 一级 B: 60 二级: 100 三级: 120 | A: 20 B: 30 | 一级: 50 二级: 60 | 一级: 30 二级: 40 | 一级: 90 二级: 110 |
| 间排 限值 | 三级: 500 | - | 500 | 三级: 500 | 三级: 500 | 三级: 500 |
| 国家/ 地区 | 广东省《茅洲 河流域水污染 | 河北省《大清 河流域水污染 | 河北省《子牙 河流域水污染 | 河北省《黑龙 港及运东流域 | 《四川省岷 江、沱江流域 | 本标准 |

| 标准 | 物排放标准》 (DB 44/2130- 2018) | 物排放标准》 (DB 13/2795- 2018) | 物排放标准》 (DB 13/ 2796- 2018) | 水污染物排放 标准》(DB 13/ 2797-2018) | 水污染物排放 标准》(DB 51/2611-2016) | |
|----------|---------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|---|
| 直排限值 | 橡胶制品及合成树脂工业:50城镇污水处理厂:30 | 核心控制区: 20 重点控制区: 30 一般控制区: 40 | 重点控制区: 40 一般控制区: 50 | 重点控制区: 40 一般控制区: 50 | 城镇污水处理 厂:30 工业园区集中式 污水处理厂:40 | 一级: COD _{cr} : 40 BOD ₅ :10 二级: COD _{cr} : 50 BOD ₅ :10 |
| 间排 限值 | - | - | - | - | - | - |

5.5.3 氨氮 (NH₃-N)

氨氮为 HJ 945.2 规定的一般污染物控制项目,是水体富营养化的一个重要因素,且属于《"十三五"生态环境保护规划》(国发〔2016〕65 号〕规定的总量控制指标。编制组对化工园区集中式污水处理厂出水氨氮进行调查,经各项处理措施后出水氨氮浓度为 0.06-0.45mg/L。本标准规定氨氮间接排放浓度为 45mg/L,直接排放浓度衔接《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB 51/2311-2016)划分为一级标准和二级标准,其中一级标准为 3 (5) mg/L,二级标准为 5 (8) mg/L。

国内外相关标准对氨氮的限值规定如表 5-2 所示。

表 5-2 氨氮相关排放限值的规定比较

| 国家/ 地区标 准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015) | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污染物综合排放标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水综合 排放标准》(DB 31/199-2018) | 天津市《污水综合 排放标准》(DB 12/356-2018) |
|-----------------|---|---|--|---|---|--|
| 直排限值 | 一级: 15 二级: 25 | - | 一级 A: 5/8 一级 B: 8/15 二级: 25/30 三级: - | A: 1.0/1.5 B: 1.5/2.5 | 一级: 1.5/3 二级: 5/8 | 一级: 1.5/3.0 二级: 2.0/3.5 |
| 间排 限值 | 三级: - | A级: 45 B级: 45 C级: 25 | - | 45 | 三级: 45 | 三级: 45 |
| 国家/ 地区标 准 | 广东省《水污 染物排放限 值》(DB 44/26-2001) | 广东省《茅洲 河流域水污染 物排放标准》 (DB 44/2130- 2018) | 河北省《大清 河流域水污染 物排放标准》 (DB 13/ 2795-2018) | 河北省《子牙 河流域水污染 物排放标准》 (DB 13/ 2796-2018) | 河北省《黑龙港及 运东流域水污染物 排放标准》(DB 13/2797-2018) | 《四川省岷江、沱 江流域水污染物排 放标准》(DB 51/2611-2016) |
| 直排限值 | 一级: 10 二级: 15 | 电子工业: 5.0 城镇污水处理 厂: 1.5 | 核心控制区: 1.0/1.5 重点控制区 1.5/2.5 一般控制区: 2.0/3.5 | 重点控制区: 2.0/3.5 一般控制区: 5/8 | 重点控制区: 2.0/3.5(一般控制区: 5/8 | 城镇污水处理厂: 1.5/3 工业园区集中式污 水处理厂: 3/5 |
| 间排 限值 | 三级: - | - | - | - | - | |

| 国家/ 地区标 准 | 本标准 |
|-----------------|---------|
| 直排 | 一级: 3/5 |
| 限值 | 二级: 5/8 |
| 间排 限值 | 45 |

5.5.4 总氮 (TN)

工业废水中的总氮包括有机氮、氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮等几种形式,是常见的水污染物,水中氮元素的过量排放会引起水体富营养化,使藻类大量繁殖,使水质恶化,影响水生生物的生长与繁殖。达标技术包括 A/O、A²O、CASS、MBR等除磷脱氮工艺,另外还有"折点加氯"法、吹脱法、选择性离子交换法等,均可去除水中的氨氮以及总氮。编制组针对化工园区集中式污水处理设施出水进行了调查,经采取治理措施后,总排放口 TN 的范围控制在2.1-29.9mg/L,调查的 21 座集中式污水处理设施,有 18 座总排口 TN 浓度小于15mg/L,占比 85.7%。本标准规定总氮间接排放浓度为 70mg/L,直接排放浓度衔接《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB 51/2311-2016) 划分为一级和二级标准,其中一级标准和二级标准为 15mg/L。

国内外相关标准对总氮的限值规定如表 5-3 所示。

表 5-3 总氮相关排放限值限值的规定比较

| 国家/ 地区标 准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污染物综合排放标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标 准》(DB 31/199-2018) | 天津市《污水 综合排放标 准》(DB 12/356-2018) |
|-----------------|---|---|---|--|--|--|
| 直排限值 | - | - | 一级 A: 15 一级 B: 20 二级: - 三级: - | A: 10 B: 15 | 一级: 10/15 二级: 15/20 | 一级: 10 二级: 15 |
| 间排 限值 | - | A级: 70 B级: 70 C级: 45 | | 70 | 三级: 70 | 三级: 70 |
| 国家/ 地区标 准 | 河北省《大清 河流域水污染 物排放标准》 (DB 13/ 2795-2018) | 河北省《子牙河流域水污染物排放标准》 (DB 13/ 2796-2018) | 河北省《黑龙港及运东流域水污染物排放标准》(DB 13/2797- 2018) | 《四川省岷 江、沱江流域 水污染物排放 标准》(DB 51/2611- 2016) | 本材 | 示准 |
| 直排限值 | 核心控制区: 10 重点控制区: 15 | 重点控制区: 15 一般控制区: 15 | 重点控制区: 15 一般控制区: 15 | 城镇污水处理 厂: 10 工业园区集中 式污水处理 | | : 15 : 15 |

| | 一般控制区: 15 | | | 厂: 15 | |
|----------|--------------|---|---|-------|----|
| 间排 限值 | - | - | - | | 70 |

5.5.5 总磷 (TP)

总磷(TP)为 HJ 945.2 规定的一般污染物控制项目。根据《"十三五"生态环境保护规划》(国发〔2016〕65 号)的有关规定,总磷为重点地区控制项目。总磷超标会加速水体的富营养化,导致大量的鱼虾死亡,藻类疯狂生长,严重的影响生态平衡。目前,含磷废水处理应用较多的有化学沉淀法、生物脱磷法等。生物脱磷以 A/O、A²O 等为主,处理效果良好,一般出水总磷含量可达 1mg/L 以下,化学沉淀法中可以根据原水水质情况,投加铁盐、铝盐、石灰等,通过混凝、沉淀除去磷,一般出水磷含量达到 0.5mg/L 以下。

编制组针对化工园区集中式污水处理设施出水进行了调查,经采取治理措施后,总排放口 TP 的范围控制在 0.1-0.68mg/L,调查的 21 座集中式污水处理设施,有 3 座总排口 TP 浓度超过 0.5mg/L,因此排放口 TP 浓度小于 0.5mg/L的占比 85.7%。本标准规定 TP 间接排放浓度为 8mg/L,直接排放浓度衔接《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB 51/2311-2016)划分为一级和二级标准,其中一级标准和二级标准为 0.5mg/L。

表 5-4 总磷相关排放限值的规定比较

| 国家/ 地区标 准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015) | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污染 物综合排放标 准》(DB 11/307- 2013) | 上海市《污水 综合排放标准》 (DB 31/199- 2018) | 广东省《水污 染物排放限 值》(DB 44/26-2001) |
|-----------------|--|---|---|--|--|---|
| 直排限值 | 磷酸盐 P: 一级: 0.5 二级: 1.0 | - | 一级 A: 0.5 一级 B: 1 二级: 3 三级: 5 | A: 0.2 B: 0.3 | 一级: 0.3 二级: 0.5 | 磷酸盐 P: 一级: 0.5 二级: 1.0 |
| 间排 限值 | 磷酸盐 P: 三级: - | A级: 8 B级: 8 C级: 5 | - | 8.0 | 三级: 8 | 磷酸盐 P: 三级: - |
| 国家/ 地区标 准 | 天津市《污水 综合排放标 准》(DB 12/356-2018) | 河北省《大清 河流域水污染 物排放标准》 (DB 13/ 2795-2018) | 河北省《子牙 河流域水污染 物排放标准》 (DB 13/ 2796-2018) | 河北省《黑龙港 及运东流域水污 染物排放标准》 (DB 13/2797- 2018) | 《四川省岷 江、沱江流域 水污染物排放 标准》(DB 51/2611-2016) | 本标准 |
| 直排限值 | 一级: 0.3 二级: 0.4 | 核心控制区: 0.2 重点控制区: 0.3 一般控制区: | 重点控制区: 0.4 一般控制区: 0.5 | 重点控制区: 0.4 一般控制区: 0.5 | 城镇污水处理 厂: 0.3 工业园区集中 式污水处理 | 一级: 0.5 二级: 0.5 |

| | | 0.4 | | | 厂: 0.5 | |
|----------|-------|-----|---|---|--------|---|
| 间排 限值 | 三级: 8 | - | - | - | | 8 |

5.5.6 悬浮物(SS)

悬浮物(SS)为 HJ 945.2 规定的通常控制项目。水中悬浮物治理技术非常成熟,有"混凝→反应→沉淀→过滤法"、"气浮法、物理过滤"等。经调查,结合成熟的达标治理技术,化工园区集中式污水处理设施排放口 SS 浓度为3-20mg/L,其中出水小于 10mg/L 的污水处理设施共 17 座,占调查总数 21 座的81%。本标准规定 SS 直接排放浓度为 10mg/L。

表 5-5 悬浮物相关排放限值规定列表

单位: mg/L

| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污 染物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标 准》(DB 31/199-2018) | 广东省《水污 染物排放限 值》(DB 44/26-2001) | | |
|-----------------|--|--|--|--|--|---|--|--|
| 直排限值 | 一级: 70 二级: 150 | - | 一级 A: 10 一级 B: 20 二级: 30 三级: 50 | A: 5 B: 10 | 一级: 20 二级: 30 | 一级: 60 二级: 100 | | |
| 间排 限值 | 三级: 400 | A级: 400 B级: 400 C级: 250 | - | 400 | 三级: 400 | 三级: 400 | | |
| 国家/ 地区 标准 | 天津市《污水 综合排放标 准》(DB 12/356-2018) | | 本标准 | | | | | |
| 直排限值 | 一级: 10 二级: 10 | 一级: 10 二级: 10 | | | | | | |
| 间排 限值 | 三级: 400 | | | - | | | | |

5.5.7 色度(稀释倍数)

色度是表征水质污染的一项重要指标。纯水为无色透明。清洁水在水浅层应为无色,深层为浅蓝绿色。天然水中由于存在泥土、浮游生物、铁、锰等,可使水体着色。印染、造纸、纺织、制药、食品等工业废水中常含有大量染料、生物色素等,是导致环境水体着色的主要来源。有色废水常给人以不愉快感,排入环境后又使天然水着色,影响水生生物的生长。经调查,结合成熟的达标治理技术,化工园区集中式污水处理设施排放口色度稀释倍数均小于 5。

本标准规定直接排放的色度(稀释倍数)值为30。

表 5-6 色度相关排放限值规定列表

单位: mg/L

| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污 染物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标 准》(DB 31/199-2018) | 广东省《水污 染物排放限 值》(DB 44/26-2001) | | |
|-----------------|--|--|--|--|--|---|--|--|
| 直排限值 | 一级: 50 二级: 80 | - | 一级 A: 30 一级 B: 30 二级: 40 三级: 50 | A: 10 B: 30 | 一级: 30 二级: 50 | 一级: 50 二级: 80 | | |
| 间排 限值 | 三级: - | A级: 64 B级: 64 C级: 64 | - | 50 | 三级: 64 | 三级: - | | |
| 国家/ 地区 标准 | 天津市《污水 综合排放标 准》(DB 12/356-2018) | | 本标准 | | | | | |
| 直排限值 | 一级: 20 二级: 30 | 一级: 30 二级: 30 | | | | | | |
| 间排 限值 | 三级: 64 | | | - | | | | |

5.5.8 石油类

矿物油类化学物质,是各种烃类的混合物。石油类可以溶解态、乳化态和分散态存在于废水中。石油类进入水环境后,其含量超过 0.1~0.4mg/L,即可在水面形成油膜,影响水体的复氧过程,造成水体缺氧,危害水生物的生活和有机污染物的好氧降解。油污染会对自然环境产生多种复杂的影响。化工废水中的油类可使地表水体遭受污染。经调查,结合成熟的达标治理技术,化工园区集中式污水处理设施排放口石油类浓度为 0.1-0.8mg/L。本标准规定石油类直接排放浓度为 1mg/L。

表 5-7 石油类相关排放限值的规定比较

| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污染物综合排放 杂物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标准》 (DB 31/199- 2018) | 广东省《水污 染物排放限值》 (DB 44/26- 2001) |
|-----------------|---------------------------------|--|--|--|---|--|
| 直排限值 | 一级: 5 二级: 10 | - | 一级 A: 1 一级 B: 3 二级: 5 三级: 15 | A: 0.05 B: 1.0 | 一级: 1.0 二级: 3.0 | 一级: 5.0 二级: 8.0 |
| 间排 限值 | 三级: 20 | A级: 15 B级: 15 C级: 10 | - | 10 | 三级: 15 | 三级: 20 |

| 国家/ 地区 标准 | 天津市《污水 综合排放标准》 (DB 12/356- 2018) | 本标准 |
|-----------------|---|-------|
| 直排 | 一级: 0.5 | 一级: 1 |
| 限值 | 二级: 1.0 | 二级: 1 |
| 间排 限值 | 三级: 15 | - |

5.5.9 挥发酚

挥发酚是指沸点在 230℃以下的有毒物质,主要污染源为煤气洗涤、炼焦、合成氨、造纸、木材防腐和化工行业的工业废水。酚类为原生质毒,属高毒物质,当水中含酚 0.1~0.2mg/l,鱼肉有异味;大于 5mg/l 时,鱼中毒死亡。含酚浓度高的废水不宜用于农田灌溉,否则会使农作物枯死或减产。经调查,结合成熟的达标治理技术,化工园区集中式污水处理设施排放口挥发酚浓度均小于 0.01mg/L。本标准规定石油类直接排放浓度为 0.5 mg/L。

表 5-8 挥发酚相关排放限值的规定比较

单位: mg/L

| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污 染物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标准》 (DB 31/199- 2018) | 广东省《水污 染物排放限值》 (DB 44/26- 2001) | |
|-----------------|---|--|--|--|---|--|--|
| 直排 限值 | 一级: 0.5 二级: 0.5 | - | 0.5 | A: 0.01 B: 0.1 | 一级: 0.1 二级: 0.3 | 一级: 0.3 二级: 0.5 | |
| 间排 限值 | 三级: 2.0 | A级: 1 B级: 1 C级: 0.5 | - | 1.0 | 三级: 1.0 | 三级: 2.0 | |
| 国家/ 地区 标准 | 天津市《污水 综合排放标准》 (DB 12/356- 2018) | 本标准 | | | | | |
| 直排 限值 | 一级: 0.01 二级: 0.1 | | | 一级: 0.5 二级: 0.5 | | | |
| 间排 限值 | 三级: 1.0 | | | - | | | |

5.5.10 总氰化物

氰化物具有剧毒,属于有毒有害物质,但没有列入《有毒有害水污染物名录 (第一批)》中。化工行业氰化物的主要来源是石油炼制工业、合成树脂工业、无机化工行业、合成氨工业、炼焦工业及制药工业等行业。含氰废水常用碱性氯化法、加压水解法、电解法、生物化学法、过氧化氢氧化法、离子交换

法、二氧化硫空气氧化法、膜分离法等,目前最常用的是碱性氯化法。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2022)中对饮用水中氰化物的控制要求为小于 0.05mg/L。经调查,化工园区集中式污水处理设施排放口氰化物浓度均小于 0.02mg/L。经与国家行业水污染物排放标准对比,本标准按照从严原则,规定总氰化物直接排放浓度为 0.2 mg/L。

表 5-9 总氰化物相关排放限值的规定比较

单位: mg/L

| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污 染物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标准》 (DB 31/199- 2018) | 广东省《水污 染物排放限值》 (DB 44/26- 2001) | |
|-----------------|---|--|--|--|---|--|--|
| 直排 限值 | 一级: 0.5 二级: 0.5 | - | 0.5 | A: 0.2 B: 0.2 | 一级: 0.1 二级: 0.2 | 一级: 0.3 二级: 0.3 | |
| 间排 限值 | 三级: 1.0 | A级: 0.5 B级: 0.5 C级: 0.5 | - | 0.5 | 三级: 0.5 | 三级: 1.0 | |
| 国家/ 地区 标准 | 天津市《污水 综合排放标准》 (DB 12/356- 2018) | 本标准 | | | | | |
| 直排 限值 | 一级: 0.2 二级: 0.2 | | | 一级: 0.2 二级: 0.2 | | | |
| 间排 限值 | 三级: 0.5 | | | - | | | |

5.5.11 硫化物

硫化物是在厌氧条件下,由于微生物的作用,使硫酸盐还原或含硫有机物分解而产生的。焦化、造气、造纸、印染、制革等工业废水中亦含有硫化物。水中硫化物包括溶解性的硫化氢,酸溶性的金属硫化物,以及不溶性的硫化物和有机硫化物。通常所测定的硫化物是指溶解性的和酸溶性的硫化物。硫化氢有强烈的臭鸡蛋味,水中只要含有零点零几毫克/升的硫化氢,就会引起不愉快;硫化氢的毒性也很大,可危害细胞色素、氧化酶,造成细胞组织缺氧,甚至危及生命;另外,硫化氢在细菌作用下会氧化生成硫酸,从而腐蚀金属设备和管道。达标技术有化学沉淀法、生化氧化法。经调查,化工园区集中式污水处理设施排放口硫化物浓度均小于0.01mg/L。经与国家行业水污染物排放标准对比,本标准按照从严原则,规定硫化物直接排放浓度为0.5 mg/L。

表 5-10 硫化物相关排放限值的规定比较

单位: mg/L

| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污 染物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标准》 (DB 31/199- 2018) | 广东省《水污 染物排放限值》 (DB 44/26- 2001) |
|-----------------|---|--|--|--|---|--|
| 直排 | 一级: 1.0 | | 选择控制指 | A: 0.2 | 一级: 0.5 | 一级: 0.5 |
| 限值 | 二级: 1.0 | - | 标: 1.0 | B: 0.2 | 二级: 1.0 | 二级: 1.0 |
| 间排 限值 | 三级: 1.0 | A级: 1.0 B级: 1.0 C级: 1.0 | - | 1.0 | 三级: 1.0 | 三级: 2.0 |
| 国家/ 地区 标准 | 天津市《污水 综合排放标准》 (DB 12/356- 2018) | | | 本标准 | | |
| 直排 | 一级: 0.5 | | | 一级: 0.5 | | |
| 限值 | 二级: 1.0 | | | 二级: 0.5 | | |
| 间排 限值 | 三级: 1.0 | | | - | | |

5.5.12 氟化物

氟化物广泛存在于自然水体中,化工行业氟化物主要来源于焦炭、电镀、化肥、农药厂的废水中。氟化物污染土壤后,可使土壤酸性增加,因而使土壤中微量磷酸分解而生成磷氟化物,对农作物生长不利。当牛等动物牲畜吃了含氟较高的水和草后,直接引起动物受到危害其至中毒,同时动物的乳、肉中也含有较高量的氟化物,从而可间接影响到人。氟化物达标技术比较成熟,企业建设专门的收集和处理含氟废水的系统,采用化学沉淀法去除氟化物。经调查,化工园区集中式污水处理设施排放口氟化物浓度介于 0.01-8.4mg/L,其中排放浓度小于 8.0mg/L 的化工园区集中式污水厂有 20 家,占调查总数 21 家的95.2%。经与国家行业水污染物排放标准对比,本标准按照从严原则,规定氟化物直接排放浓度为 8 mg/L。

表 5-11 氟化物相关排放限值的规定比较

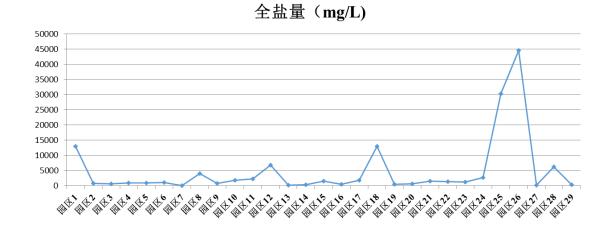
| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污染物综合排放 杂物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标准》 (DB 31/199- 2018) | 广东省《水污 染物排放限值》 (DB 44/26- 2001) |
|-----------------|---------------------------------|--|--|--|---|--|
| 直排 限值 | 一级: 10 二级: 10 | - | - | A: 1.5 B: 1.5 | 一级: 5.0 二级: 8.0 | 一级: 10 二级: 10 |
| 间排 限值 | 三级: 20 | A级: 20 B级: 20 | - | 10 | 三级: 20 | 三级: 20 |

| | | C级: 20 | | |
|-----------------|---|--------|-------|--|
| 国家/ 地区 标准 | 天津市《污水 综合排放标准》 (DB 12/356- 2018) | | 本标准 | |
| 直排 | 一级: 1.5 | | 一级: 8 | |
| 限值 | 二级: 1.5 | | 二级: 8 | |
| 间排 限值 | 三级: 20 | | - | |

5.5.13 全盐量

含盐废水处理主要控制废水中的各类盐的浓度,全盐量是含盐废水的重要控制指标。高含盐量有机废水的有机物根据生产过程不同,所含有机物的种类及化学性质差异较大,但所含盐类物质多为 Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、Ca²⁺等盐类物质。虽然这些离子都是微生物生长所必需的营养元素,在微生物的生长过程中起着促进酶反应,维持膜平衡和调节渗透压的重要作用。但是若这些离子浓度过高,会对微生物产生抑制和毒害作用,主要表现:盐浓度高、渗透压高、微生物细胞脱水引起细胞原生质分离;盐析作用使脱氢酶活性降低氯离子高对细菌有毒害作用;盐浓度高,废水的密度增加,活性污泥易上浮流失,从而严重影响生物处理系统的净化效果。

经调查, 化工园区集中式污水处理设施排放口全盐量浓度介于 231-60000mg/L, 其中排放浓度小于 7000mg/L 的化工园区集中式污水厂有 18 家, 占调查总数 21 家的 85.7%。如下图所示:



对于间接排放,考虑对生化处理的影响,需要提出明确的控制要求。综合 考虑本标准与成长污水处理纳管要求、其他行业排放标准的协调及企业可达

性,参考《江苏省化学工业水污染物排放标准》(DB 32/939-2020)、《四川省泡菜工业水污染物排放标准》(DB 51/2833-2021),将钛化工企业、石油炼制企业全盐量的间接排放限值定为 10000mg/L,其他企业间接排放定为 7000mg/L。接纳了钛化工及钛冶炼、石油炼制工业企业、铅锌冶炼企业年废水排放量占化工园区集中式污水处理厂年废水排放量≥70%,园区集中式污水处理厂全盐量的直接排放限值定为 10000mg/L,其他企业间接排放定为 7000mg/L。

废水的盐度对于环境的危害,与排放去向密切相关,应根据环境要求确定。排放去向的环境质量对于盐度指标有要求或者要求较严的,应根据实际情况加严控制,并由当地主管的环保部门审批。

表 5-12 全盐量相关排放限值的规定比较

单位: mg/L

| 国家/地区标准 | 《江苏省化学工业水 污染物排放标准》 (DB 32/939-2020) | 《四川省泡菜工业水 污染物排放标准》 (DB 51/2833-2021) | 重庆市《榨菜行业水 污染物排放标准》 (DB 50/1050-2020) | 本标准 |
|----------|---|--|--|---|
| 直排限值 | 10000 | 盐渍泡菜企业及蔬菜 盐渍生产加工设施: 5000 混合型企业: 3000 盐水渍泡菜企业及其 他盐渍泡菜企业: 1000 | 2024年12月31日前 榨菜型产品企业: 8000 混合型产品企业: 5000 其它腌制蔬菜产品企业: 2000 2025年1月1日起 榨菜型产品企业: 5000 混合型产品企业: 3000 其它腌制蔬菜产品企业: | 一级/二级: 钛化工及钛冶炼、石油炼制工业企业、铅锌冶炼企业年废水排放量占化工园区集中式污水处理厂年废水排放量≥70%:10000 其他:7000 |
| 间排 限值 | | 7000 | - | 钛化工及钛冶炼企业、 一型、 一型、 一型、 一型、 一型、 一型、 一型、 一型、 一型、 一型 |

5.5.14 总有机碳(TOC)

总有机碳(TOC)是指水体中溶解性和悬浮性有机物含碳的总量。化学工业原辅材料种类多,废水成分复杂,常含有难以氧化的物质,仅用 CODcr 无法全部体现出废水有机物的情况,因此本标准设定 TOC 指标。经调查,化工园区集中式污水处理设施排放口 TOC 浓度介于 2.5-32.3mg/L,其中排放浓度小于 20mg/L 的化工园区集中式污水厂有 19 家,占调查总数 21 家的 90.5%。经与国家行业水污染物排放标准对比,本标准按照从严原则,规定直接排放一级标准

和二级标准为 20mg/L。

表 5-13 TOC 相关排放限值的规定比较

单位: mg/L

| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 北京市《水污染物综合排放标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标 准》(DB 31/199-2018) | 注合排放标准》(DB //199-2018)推《半号体行业污染物排放 水准》(DB 31/374-2006) | | 天津市《污水 综合排放标 准》(DB 12/356-2018) | | | |
|-----------------|---------------------------------|------------------------------------|--|---|------------------|--|--|--|--|
| 直排限值 | 一级: 20 二级: 30 | A: 8 B: 12 | 一级: 15 二级: 20 | 特殊保护水域: 18/23(瞬时值) 一级: 20/26 (瞬时值) 二级: 30/39 (瞬时值) | 一级: 20 二级: 30 | 一级: 20 二级: 30 | | | |
| 间排 限值 | 三级: - | 150 | 三级: 150 | 三级: - | 三级: - | 三级: 150 | | | |
| 国家/ 地区 标准 | 本标准 | | | | | | | | |
| 直排限值 | 一级: 20 二级: 20 | | | | | | | | |
| 间排 限值 | | | | - | | | | | |

5.5.15 可吸附有机卤化物(AOX)

可吸附有机卤化物(AOX)英文名为 absorbable organic halogen,缩写为AOX,为在常规条件下,可被活性炭吸附的结合在有机化合物中的卤族元素(包括氟、氯和溴)的总量(以氯计),是总有机卤化物的一部分。这一种化学物质运用非常的普遍,可用作农药杀虫剂、阻燃液、合成化工中间体、有机溶剂等各种应用领域。这类化合物大部分有害、亲人体脂肪、难生物体新陈代谢,因而如果进入人体细胞内就非常容易累积,并经过血液在全身上下各个内脏器官分布,导致长期且错综复杂的损伤,危害细胞的正常分裂,影响生物酶的活性,造成多重病症或生理作用混乱。有机卤化物还很有可能与重金属产生协同效应,提升重金属的生物体活性,进而对机体导致更大的毒害性。

经调查,化工园区集中式污水处理设施排放口 AOX 浓度介于 0.2-1.6mg/L,其中排放浓度小于 0.5mg/L 的化工园区集中式污水厂有 17 家,占调查总数 21 家的 81.0%。经与国家行业水污染物排放标准对比,本标准按照从严原则,规定 AOX 直接排放浓度为 0.5mg/L。

表 5-14 可吸附有机卤化物相关排放限值的规定比较

单位: mg/L

| 国家/ 地区 标准 | 《污水综合排 放标准》(GB 8978-1996) | 《污水排入城 镇下水道水质 标准》(GB/T 31962-2015 | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 北京市《水污 染物综合排放 标准》(DB 11/307-2013) | 上海市《污水 综合排放标准》 (DB 31/199- 2018) | 天津市《污水 综合排放标准》 (DB 12/356- 2018) | | | |
|-----------------|---------------------------------|--|--|--|---|---|--|--|--|
| 直排 限值 | 一级: 1.0 二级: 5.0 | - | 1.0 | A: 0.5 B: 1.0 | 一级: 0.5 二级: 1.0 | 一级: 1.0 二级: 5.0 | | | |
| 间排 限值 | 三级: 8.0 | A级: 8.0 B级: 8.0 C级: 5.0 | - | 5.0 | 三级: 8.0 | 三级: 8.0 | | | |
| 国家/ 地区 标准 | | | 本村 | 示准 | | | | | |
| 直排 限值 | 一级: 0.5 二级: 0.5 | | | | | | | | |
| 间排 限值 | | ————————————————————————————————————— | | | | | | | |

5.5.17 急性毒性 (稀释倍数)

化工行业使用的有机试剂、重金属种类较多,TOC、COD_{Cr}、重金属等单一理化指标不能指示环境的综合效应和水生生物的毒性效应,根据《国家水污染物排放标准制订技术导则》(HJ 945.2-2018)相关规定,对于排放有毒有害水污染物种类较多的行业,应考虑设置综合毒性指标,反映排放污水对生态环境的综合影响,因此设定此项指标。本指标参照《农药工业水污染物排放标准》(二次征求意见稿)采用斑马鱼卵急性毒性指标,监测方法为:《水质 急性毒性的测定 斑马鱼卵法》(HJ 1069-2019),用斑马鱼卵的最低无效应稀释倍数来表征。考虑本行业是初次设置此项指标,仅对化工园区集中污水处理设施进行规定,要求每年监测不少于一次,并将监测结果报送当地生态环境主管部门。该项目为指导性指标,运营单位根据监测结果采取相应的控制措施。

5.5.18 选择控制指标

化工行业使用的有机试剂、重金属种类较多,不能一一穷尽,因此本标准 设置了选择控制指标,园区中企业(国家或四川省未颁布行业排放标准并未包 括有间接排放限值规定的工业企业)及园区集中式污水处理设施应根据来水企 业使用的原料、生产工艺过程、生产产品、副产品和中间产物,从中筛选并上 报需要控制的废水特征污染物种类及其排放限值,经生态环境主管部门确认执 行。 其中,涉及一类污染物 14 项,根据《国家水污染物排放标准制订技术导则》,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,其间接排放限值与直接排放限值相同,且废水应在生产车间排水口前对一类污染物进行预处理,使生产车间排水口一类污染物达到标准要求的限值。因此本标准沿用上述要求,规定间接排放在生产车间处理设施排放口,限值与直接排放一致。根据调查,经采取治理措施后,化工园区集中式污水处理设施总排口仅一家企业的总镍超标,其余的一类污染物均控制在其排污许可证要求范围之内。

其余指标区分间排和直排,包括了 40 项污染物,选取原则为尽可能的涵盖 化工行业废水中检出频率较高的污染物。根据污染物的毒性,间接排放指标比直接排放指标的数值高 1-100 倍,其中动植物油、阴离子表面活性剂分别放宽了 100 倍和 20 倍,其余指标均控制在 20 倍以内。选择控制指标中水合肼为我省原《四川省水污染物排放标准》(DB 51190-93)中规定的指标,根据调研,我省目前有且仅有一家企业涉及该指标的排放,本标准中沿用 DB 51190-93 的规定,间接排放限值 2.0mg/L,直接排放 0.1mg/L。

企业应根据使用的原料、生产工艺过程、生产产品、副产品和中间产物,从表 2 和表 3 中 (pH、氨氮、总氮、总磷、全盐量除外)筛选并上报需要控制的废水特征污染物种类,排放限值在不超过表 2 和表 3 (pH、氨氮、总氮、总磷、全盐量除外)规定限值的 20 倍范围内,可与园区集中式污水处理设施主管部门协商(一类污染物除外,一类污染物间接排放与直接排放限值相同)。

通过对比《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)及国家化工行业水污染物排放标准,按照从严原则设置直接排放限值,其中总锌、总锰、总铁、苯、氯苯、硝基苯等指标分别比 GB 18918-2002 标准加严了。

全氟化合物作为一类新型持久性有机污染物,具有潜在毒性,对生物生长、生殖、发育及免疫系统均会产生影响。2014年,我国生态环境部(原中国环境保护部)联合十一部委下发了关于"全氟辛基磺酸及其盐类"等 10 种持久性有机污染物禁止生产、流通、使用和进出口公告; 2018年,生态环境部联合外交部、国家发展和改革委员会等 14 个部委下发了《中华人民共和国履行<关

于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约>国家实施计划(增补版)》(简本)(环 固体[2018]167号), 要求自 2019年3月26日, 禁止全氟辛基磺酸及其盐类和 全氟辛基磺酰氟(PFOS/PFOSF)的生产、使用和进出口。目前我国暂无该类 物质的排放管控标准,《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2022 附录 A 中,针对 生活饮用水水质参考指标及限值提出全氟辛酸: 80ng/L、全氟辛烷磺酸: 40ng/L,《淡水生物水质基准—全氟辛酸》(初稿)(北京师范大学夏星辉教授课 题组牵头编制)中 PFOA 慢性基准阈值 130ug/L,根据《流域水污染物排放标 准制订技术导则》(HJ 945.3-2020)规定,排放标准取质量标准的5~20倍,得 到企业总排口 PFOA 浓度限值为 0.0016~0.65mg/L。项目组对我省部分含氟废水 进行了现场取样监测,企业端 PFOA 检出浓度为 0.000083~0.603mg/L,园区集 中式污水处理厂 PFOA 检出浓度为 0.0084~0.021mg/L, 结合受纳水体水环境容 量、污染物治理工艺及经济技术水平,本文件中对 PFOA 的排放要求为企业端 间接排放 PFOA 的浓度限值为 0.05mg/L, 最高削减~91.7%, 园区集中式污水处 理厂直接排放 PFOA 的浓度限值为 0.015mg/L, 最高削减~28.6%。 PFOS 不得检 出, 若生产取水中有检出, 生产使用后排出废水中, 全氟辛烷磺酸浓度不得超 过取水浓度的2倍。

5.6 污染物监测要求

5.6.1 排污口设置

排污口的布设应符合四川省人民政府生态环境行政主管部门的有关规定,并在污染物排放监控位置设置永久性排污口标志。

5.6.2 监测

5.6.2.1 水污染物的监测采样点的设置与采样方法按 HJ 91.1、HJ 493、HJ 494、HJ 495 的规定执行。排污单位应按照环境监测管理规定和技术规范的要求,设计、建设、维护永久性采样口(排污口)、采样测试平台。

5.6.2.2 排污单位应按有关法律和排污许可证、排污单位自行监测技术指南等安装污染物排放自动监控设备,安装、使用污染物排放自动监控设备的具体要求按《污染源自动监控管理办法》和排污许可证规定执行。重点排污单位应

当安装水污染物排放自动监测设备,与生态环境主管部门的监控设备联网,并保障监测设备正常运行。

- 5.6.2.3 对执行 4.2.2 协商约定的污染物项目,企业自行监测数据应当及时共享至生态环境主管部门和污水集中处理设施运营单位。
- 5.6.2.4 水污染物监测分析方法按附录 B 所列方法标准执行。本文件发布实施后,有新发布的国家环境监测分析方法标准,如适用性满足要求,也适用于本文件对应污染物的测定。
- 5.6.2.5 对于日均值的测定,采样频次应按 HJ 91.1 的规定执行,对混合样进行分析测试;按 HJ 91.1 规定不能测定混合样的项目,应对 24h 内每次取样进行分析测试,以其算术平均值计。对于瞬时值的测定,应按 HJ 91.1 规定采集瞬时水样,并对其进行分析测试。
- 5.6.2.6 对企业污染物排放情况进行监测的频次、采样时间等要求,按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。化工园区集中式污水处理厂水污染物排放的最低监测频次参考表 4 执行。本文件发布后,国家或地方有关污染源监测技术有另行规定,则从其规定。
- 5.6.2.7 鼓励化工园区集中式污水处理厂在总排口安装特征污染物监测指标的自动监控设施。

6 本标准与国内外相关标准对比

6.1 国外化工类标准发展现状

6.1.1 美国

(1) 美国环境保护署(United States Environmental Protection Agency,EPA)发布的 40 CFR(Code of Federal Regulations,即美国联邦法典)中《Part 414—Organic Chemicals, Plastics, and Synthetic Fibers》规定了有机化学品、塑料和合成纤维行业的废水排放标准,其中"Subpart C Other Fibers"、"Subpart D Thermoplastic Resins"、"Subpart E Thermosetting Resins"、"Subpart F Commodity Organic Chemicals"、"Subpart G Bulk Organic Chemicals"、"Subpart H Specialty Organic Chemicals"分别针对其他纤维(除人造纤维外)、热塑性树脂、热固性树脂、日用有机化学品、大宗有机化学品和特殊有机化学品行业,规定了现有企业、新建企业基于最佳实用技术(BPT)和最佳可行技术(BAT)的废水排放控制要求,并对有毒污染物作出了直接排放限值和间接排放限值的规定,如表 6-1 和表 6-2 所示。

表 6-1 美国 40 CFR Part 414 (有机化学品、塑料和合成纤维) 水污染物控制限值

| 7 | · ₩ ₽II | +☆生山古 F1 | 现有企业 ^a 控制限 | !值(mg/L) | 新建企业控制限值(mg/L) | | |
|-----------|----------------|-----------------|-----------------------|----------|----------------|------------|--|
|] 7 | ·类别 | 控制项目 | 任意一日最大值 | 月均值 | 任意一日最大值 | 月均值 | |
| | 其他纤维 | BOD_5 | 48 | 18 | 48 | 18 | |
| Subpart C | (除人造纤 | TSS | 115 | 36 | 115 | 36 | |
| | 维以外) | pH^b | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | |
| | | BOD_5 | 64 | 24 | 64 | 24 | |
| Subpart D | 热塑性树脂 | TSS | 130 | 40 | 130 | 40 | |
| | | pH^b | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | |
| | 热固性树脂 | BOD_5 | 163 | 61 | 163 | 61 | |
| Subpart E | | TSS | 216 | 67 | 216 | 67 | |
| | | pH^b | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | |
| | 日用有机化 学品 | BOD_5 | 80 | 30 | 80 | 30 | |
| Subpart F | | TSS | 149 | 46 | 149 | 46 | |
| | | pH^b | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | |
| | 大宗有机化 | BOD_5 | 92 | 34 | 92 | 34 | |
| Subpart G | 人不有机化 学品 | TSS | 159 | 49 | 159 | 49 | |
| | 子吅 | pH^b | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | |
| | 性砕方却ル | BOD_5 | 120 | 45 | 120 | 45 | |
| Subpart H | 特殊有机化 学品 | TSS | 183 | 57 | 183 | 57 | |
| | 子吅 | pH^b | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | |
| a. 对于年产 | 品产量在5百万 | 5吨以上的现 者 | 企业,基于BAT的 | 排放控制限值 | 与 BPT 控制限值一致 | 汝 : | |

a. 对于年产品产量在 5 百万吨以上的现有企业,基于 BAT 的排放控制限值与 BPT 控制限值一致; b. pH 控制单位无量纲。

表 6-2 美国 40 CFR Part 414 (有机化学品、塑料和合成纤维) 有毒污染物排放控制限值

| | | 直接排放限值(含 | | 直接排放限 | 值 | 间接排放限值(| па/Г.) |
|----------|-------------------|-----------|----------|--------------|-------------|---------------|-------------|
| 序号 | 特征污染物 | 理)(µg/L) | | (µg/L) | - 11 4 | | |
| 1 | # | 任意一日最大值 | | 任意一日最大值 | 月均值 | 任意一日最大值 | 月均值 |
| 1. 2. | 苊 苊烯 | 59 59 | 22 | 47 47 | 19 | 47 | 19 |
| | 厄烯 丙烯腈 | | | | 19 | _ | |
| 3. 4. | | 242 59 | 96 22 | 232 47 | 94 19 | 47 | 19 |
| 5. | ^恩 苯 | 136 | 37 | 134 | 57 | 134 | 57 |
| 6. | 本 苯并(a)蒽 | 59 | 22 | 47 | 19 | 134 | 37 |
| 7. | 3,4-苯并荧蒽 | 61 | 23 | 48 | 20 | | |
| 8. | 苯并(k)荧蒽 | 59 | 22 | 47 | 19 | | |
| 9. | 苯并(a)芘 | 61 | 23 | 48 | 20 | | |
| 10. | 邻苯二甲酸二(2- | 279 | 103 | 258 | 95 | 258 | 95 |
| | 乙基己基)酯 | | | | | | |
| 11. | 四氯化碳 | 38 | 18 | 380 | 142 | 380 | 142 |
| 12. | 氯苯 | 28 | 15 | 380 | 142 | 380 | 142 |
| 13. | 氯乙烷 | 268 | 104 | 295 | 110 | 295 | 110 |
| 14. | 氯仿 2. 气 素心 | 46 | 21 | 325 | 111 | 325 | 111 |
| | 2-氯酚 | 98 | 31 | | | _ | |
| 16. | 苯并菲 如苯二甲酸二二二 | 59 | 22 | 47 | 19 | _ | |
| 17. | 邻苯二甲酸二正丁 酯 | 57 | 27 | 43 | 20 | 43 | 20 |
| 18. | 1,2-二氯苯 | 163 | 77 | 794 | 196 | 794 | 196 |
| 19. | 1,3-二氯苯 | 44 | 31 | 380 | 142 | 380 | 142 |
| 20. | 1,4-二氯苯 | 28 | 15 | 380 | 142 | 380 | 142 |
| 21. | 1,1-二氯乙烷 | 59 | 22 | 59 | 22 | 59 | 22 |
| 22. | 1,2-二氯乙烷 | 211 | 68 | 574 | 180 | 574 | 180 |
| 23. | 1,1-二氯乙烯 | 25 | 16 | 60 | 22 | 60 | 22 |
| 24. | 1,2-反式二氯乙烯 | 54 | 21 | 66 | 25 | 66 | 25 |
| 25. | 2,4-二氯苯酚 | 112 | 39 | _ | _ | | |
| 26. | 1,2-二氯丙烷 | 230 | 153 | 794 | 196 | 794 | 196 |
| 27. | 1,3-二氯丙烯 | 44 | 29 | 794 | 196 | 794 | 196 |
| 28. | 邻苯二甲酸二乙酯 | 203 | 81 | 113 | 46 | 113 | 46 |
| 29. | 2,4-二甲基苯酚 | 36 | 18 | 47 | 19 | _ | |
| 30. | 邻苯二甲酸二甲酯 | 47 | 19 | 47 | 19 | 47 | 19 |
| | 4,6-二硝基邻甲酚 | 277 | 78 | 277 | 78 | 277 | 78 |
| | 2,4-二硝基苯酚 | 123 | 71 | 4,291 | 1,207 | | |
| | 2,4-二硝基甲苯 | 285 | 113 | <u> </u> | | | |
| 34. | 2,6-二硝基甲苯 | 641 | 255 | | | | |
| 35. | 乙苯 | 108 | 32 | 380 | 142 | 380 | 142 |
| 36. | 荧蔥 | 68 | 25 | 54 | 22 | 54 | 22 |
| 37. | 夢 | 59 | 22 | 47 | 19 | 47 | 19 |
| 38. | 六氯苯 | 28 | 15 | 794 | 196 | 794 | 196 |
| | 六氯丁二烯 | 49 | 20 | 380 | 142 | 380 | 142 |
| | 六氯乙烷 复用烷 | 54 | 21 | 794 | 196 | 794 | 196 |
| | 氯甲烷 二氯甲烷 | 190 | 86 | 295 | 110 | 295 | 110 |
| 42. | — 剥 甲 炕 萘 | 89 59 | 40 22 | 170 47 | 36 19 | 170 47 | 36 19 |
| 43. | 会 硝基苯 | 68 | | | | | |
| | 2-硝基苯酚 | 69 | 27 41 | 6,402 231 | 2,237 65 | 6,402 231 | 2,237 65 |
| | 2 | 124 | 72 | 576 | 162 | 576 | 162 |
| 47. | 菲 | 59 | 22 | 47 | 19 | 47 | 19 |
| 48. | <u>非</u> 苯酚 | 26 | 15 | 47 | 19 | 4/ | 17 |
| 49. | 芘 | 67 | 25 | 48 | 20 | 48 | 20 |
| 50. | 四氯乙烯 | 56 | 22 | 164 | 52 | 164 | 52 |
| 51. | 甲苯 | 80 | 26 | 74 | 28 | 74 | 28 |
| 52. | 总铬 | 2770 | 1110 | 2,770 | 1,110 | | |
| J2. | 占 | 2110 | 1110 | 4,770 | 1,110 | | |

| 序号 | 特征污染物 | 直接排放限值(含生物处理)(μg/L) | | 直接排放限 (μg/L) | 值 | 间接排放限值(μg/L) | |
|-----|------------|---------------------|------|-----------------|-------|--------------|-------|
| | | 任意一日最大值 | 月均值 | 任意一日最大值 | 月均值 | 任意一日最大值 | 月均值 |
| 53. | 总铜 | 3380 | 1450 | 3,380 | 1,450 | _ | _ |
| 54. | 总氰化物 | 1200 | 420 | 1,200 | 420 | 1,200 | 420 |
| 55. | 总铅 | 690 | 320 | 690 | 320 | 690 | 320 |
| 56. | 总镍 | 3980 | 1690 | 3,980 | 1,690 | | _ |
| 57. | 总锌 | 2610 | 1050 | 2,610 | 1,050 | 2,610 | 1,050 |
| 58. | 1,2,4-三氯苯 | 140 | 68 | 794 | 196 | 794 | 196 |
| 59. | 1,1,1-三氯乙烷 | 54 | 21 | 59 | 22 | 59 | 22 |
| 60. | 1,1,2-三氯乙烷 | 54 | 21 | 127 | 32 | 127 | 32 |
| 61. | 三氯乙烯 | 54 | 21 | 69 | 26 | 69 | 26 |
| 62. | 氯乙烯 | 268 | 104 | 172 | 97 | 172 | 97 |

(2) 40 CFR 的《Part 415—Inorganic Chemicals Manufacturing Point Source Category》规定了无机化学品制造行业的废水排放标准,其中 Subpart A—Subpart BO 分别针对各类无机化学品企业规定了如下限值:①应用目前可用的最佳可行控制技术(Best practicable control technology currently available,BPT)的排污指南;②应用最佳经济可行技术(Best available technology economically achievable,BAT)的排污指南;③现有污染源的预处理标准(Pretreatment standards for existing sources,PSES),即现有污染源间接排放限值;④新建污染源的预处理标准(Pretreatment standards for new sources,PSNS),即新建污染物源间接排放限值。如表 6-3 所示。

表 6-3 美国 40 CFR Part 415(无机化学品制造)水污染物控制限值

| 子类别 | | BPT 限值(mg/L) | | | PSES 限值(mg/L) | | | PSNS 限值(mg/L) | | |
|-----------|---|--------------|---------|-----|-----------------|---------|------|---------------|---------|----------|
| | 丁尖加 | 控制项目 | 任意一日最大值 | 月均值 | 控制项目 | 任意一日最大值 | 月均值 | 控制项目 | 任意一日最大值 | 月均值 |
| Subpart A | 氯化铝生产 | | | | pН ^b | 5~10 | | | | |
| Subpart B | 硫酸铝生产 | TSS | 50 | 25 | 锌 | 5 | 2.5 | | | <u> </u> |
| Subpart B | 明順致 石工) | pН | 6~9 | 6~9 | | | | | | |
| Subpart E | 氧化钙生产 | TSS | 50 | 25 | | | | | | |
| Subpart E | +(rurj) | pН | 6~9 | 6~9 | | | | | | |
| | 氯碱(氯和氢氧化钠 | | | | 铜 | 2.1 | 0.8 | 汞 | 0.11 | 0.048 |
| Subpart F | 或氢氧化钾生产) | | | | 铅 | 2.9 | 1.1 | | | |
| | 24 ± (+ (+ (+ (+ (+ (+ (+ (+ (+ (+ (+ (+ (+ | | | | 镍 | 1.6 | 0.64 | | | |
| | | | | | | | | 氟化物 | 100 | 50 |
| Subpart H | 氢氟酸生产 | | | | | | | 镍 | 0.66 | 0.2 |
| | | | | | | | | 锌 | 2.2 | 0.66 |
| Subpart L | Subpart L 重铬酸钾 | | | | 六价铬 | 0.25 | 0.09 | | | |
| Suopurt E | 至相权利 | | | | 总铬 | 3 | 1 | | | |
| Subpart M | 硫酸钾 | TSS | 50 | 25 | | | | | | |
| ~ F | Old HX * 1 | pН | 6~9 | 6~9 | | | | | | |
| | | | | | | | | 铬 | 1 | 0.5 |
| Subpart Q | 重铬酸钠 | | | | | | | 六价铬 | 0.11 | 0.06 |
| | | | | | | | | 镍 | 0.8 | 0.4 |
| | | | | | | | | 铬 | 1.3 | 0.42 |
| Subpart T | 亚硫酸钠 | | | | | | | 锌 | 3.4 | 1.2 |
| | | | | | | | | 化学需氧量 | 1260 | 630 |
| | | | | | | | | 铁 | 8.5 | 2.5 |
| | 二氧化钛-硫酸盐法 | | | | | | | 铬 | 0.57 | 0.30 |
| | | | | | | | | 镍 | 0.38 | 0.2 |
| Subpart V | 二氧化钛-氯化法 | | | | | | | 铁 | 5.3 | 1.6 |
| Sucpair (| THO M WHOLA | | | | | | | 铬 | 0.23 | 0.12 |
| | 二氧化钛-氯化物钛 | | | | | | | 铁 | 5.3 | 1.6 |
| | 铁矿法 | | | | | | | 铬 | 0.23 | 0.12 |
| | 019 14 | | | | | | | 镍 | 0.33 | 0.17 |

| | 子类别 | | BPT 限值(mg/L) | |] | PSES 限值(mg/L) | | | PSNS 限值(mg/L) | | |
|------------|---------------------|------|--------------|------|------|---------------|-------|-------|---------------|------|--|
| | 丁矢加 | 控制项目 | 任意一日最大值 | 月均值 | 控制项目 | 任意一日最大值 | 月均值 | 控制项目 | 任意一日最大值 | 月均值 | |
| | | | | | 铬 | 2.9 | 1.2 | | | | |
| Subpart AH | 铬颜料 | | | | 铅 | 3.4 | 1.4 | | | | |
| | | | | | 锌 | 2.9 | 1.2 | | | | |
| | 铜盐(硫酸铜、氯化 | | | | 铜 | 3.2 | 1.1 | | | | |
| Subpart AJ | 铜、碘化铜、硝酸 | | | | 镍 | 6.4 | 2.1 | | | | |
| | 铜、碳酸铜) | | | | 硒 | 1.6 | 0.53 | | | | |
| | | | | | 总铬 | 3 | 1 | | | | |
| | | | | | 六价铬 | 0.25 | 0.09 | | | | |
| Subpart AL | 氯化铁 | | | | 铜 | 1 | 0.5 | | | | |
| | | | | | 镍 | 2 | 1 | | | | |
| | | | | | 锌 | 5 | 2.5 | | | | |
| Subpart AP | 氰化氢 | | | | | | | 氰化物 A | 1.7 | 0.36 | |
| Subpart Ar | | | | | | | | 总氰化物 | 11 | 4 | |
| Subpart AR | 氧化铅 | | | | 铅 | 2 | 1 | | | | |
| | 镍盐(硫酸镍、氯化 | | | | 铜 | 1.1 | 0.36 | | | | |
| Subpart AU | 镍、硝酸镍、氟硼酸 镍、碳酸镍) | | | | 镍 | 1.1 | 0.36 | | | | |
| Subpart BA | 硝酸银 | | | | 银 | 1 | 0.5 | | | | |
| Subpart BB | 亚硫酸氢钠 | | | | | | | 铬 | 1.3 | 0.42 | |
| Subpart BC | 氟化钠 | | | | 氟化物 | 50 | 25 | | | | |
| | | | | | 铬 | 0.84 | 0.28 | | | | |
| Subpart BL | 铬颜料、铬盐 | | | | 硒 | 1.1 | 0.4 | | | | |
| | | | | | 锌 | 0.18 | 0.1 | | | | |
| | | | | | 钴 | 3.6 | 1.4 | | | | |
| Subpart BM | 钴盐 | | | | 铜 | 3.3 | 1.0 | | | | |
| | | | | | 镍 | 3.3 | 1.0 | | | | |
| Subpart BN | 氯酸钠 | | | | | | | 锑 | 1.6 | 0.8 | |
| | | TSS | 43 | 25 | 砷 | 3 | 1 | 铬 | 0.64 | 0.32 | |
| | | 砷 | 3 | 1 | 锌 | 2.3 | 0.76 | | | | |
| Subpart BO | 氯化锌 | 锌 | 11.4 | 3.8 | 铅 | 0.18 | 0.048 | | | | |
| | | 铅 | 1.8 | 0.6 | | | | | | | |
| | | pН | 6~10 | 6~10 | | | | | | | |

(3) 40 CFR 的**《Part 455—Pesticide Chemicals》**规定了**农药化学品**行业的废水排放标准,针对农药配制、包装和重新包装相关工艺废水中的有毒污染物作出了直接排放限值和间接排放限值的规定,如表 6-4 所示。

表 6-4 美国 40 CFR Part 455(农药化学品)有毒污染物排放控制限值

| 序号 | 直接排放限值(含生物处理 特征污染物 (µg/L) | | 勿处理) | 直接排放限f (μg/L) | 直 | 间接排放限值(µg/L) | | |
|----|------------------------------|---------|------|------------------|-----|--------------|-----|--|
| | | 任意一日最大值 | 月均值 | | 月均值 | 任意一日最大值 | 月均值 | |
| 1 | 1,1-二氯乙烯 | 25 | 16 | 60 | 22 | 60 | 22 | |
| 2 | 1,1,1-三氯乙烷 | 54 | 21 | 59 | 22 | 59 | 22 | |
| 3 | 1,2-二氯乙烷 | 211 | 68 | 574 | 180 | 574 | 180 | |
| 4 | 1,2-二氯丙烷 | 230 | 153 | 794 | 196 | 794 | 196 | |
| 5 | 1,2-二氯苯 | 163 | 77 | 794 | 196 | 794 | 196 | |
| 6 | 1,2-反式二氯乙烯 | 54 | 21 | 66 | 25 | 66 | 25 | |
| 7 | 1,3-二氯丙烯 | 44 | 29 | 794 | 196 | 794 | 196 | |
| 8 | 1,4-二氯苯 | 28 | 15 | 380 | 142 | 380 | 142 | |
| 9 | 2-氯苯酚 | 98 | 31 | _ | | _ | — | |
| 10 | 2,4-二氯苯酚 | 112 | 39 | | | | | |
| 11 | 2,4-二甲基苯酚 | 36 | 18 | 47 | 19 | | _ | |
| 12 | 苯 | 136 | 37 | 134 | 57 | 134 | 57 | |
| 13 | 溴二氯甲烷 | 380 | 142 | 380 | 142 | 380 | 142 | |
| 14 | 溴甲烷 | 380 | 142 | 380 | 142 | 380 | 142 | |
| 15 | 氯苯 | 28 | 15 | 380 | 142 | 380 | 142 | |
| 16 | 氯甲烷 | 190 | 86 | 295 | 110 | 295 | 110 | |
| 17 | 氰化物(总计) | 640 | 220 | 640 | 220 | 640 | 220 | |
| 18 | 二溴氯甲烷 | 794 | 196 | 794 | 196 | 794 | 196 | |
| 19 | 二氯甲烷 | 89 | 40 | 170 | 36 | 170 | 36 | |
| 20 | 乙苯 | 108 | 32 | 380 | 142 | 380 | 142 | |
| 21 | 铅(总计) | 690 | 320 | 690 | 320 | 690 | 320 | |
| 22 | 萘 | 59 | 22 | 47 | 19 | 47 | 19 | |
| 23 | 苯酚 | 26 | 15 | 47 | 19 | | | |
| 24 | 四氯乙烯 | 56 | 22 | 164 | 52 | 164 | 52 | |
| 25 | 四氯甲烷 | 38 | 18 | 380 | 142 | 380 | 142 | |
| 26 | 甲苯 | 80 | 26 | 74 | 28 | 74 | 28 | |
| 27 | 三溴甲烷 | 794 | 196 | 794 | 196 | 794 | 196 | |
| 28 | 三氯甲烷 | 46 | 21 | 325 | 111 | 325 | 111 | |

6.1.2 德国

(1)德国联邦环境、自然保护和核安全部发布的《废水排放指令》 (Ordinance on Requirements for the Discharge of Waste Water into Waters),其**附录 22 (Appendix 22——Chemical industry)**对**化学品工业**企业的水污染物排放做出了限值规定。该附录不适用于每天排放量小于 10 m³的废水,同时,该附录不适用于苏打或钾肥生产过程中产生的废水。

值得注意的是,德国有机化学品工业中水污染物的控制限值为合格的随机样品或2小时控制平均值。

表 6-5 德国有机化学品生产水污染物直接排入水体的控制限值

| | 污染物指标 | 合格的随机样品或 2 小 时混合样品(mg/L) |
|---------|---------------|---|
| | 废水初始 COD 浓度 | |
| | >50000mg/L | 2500 |
| COD^a | 750~50000mg/L | 去除率≥90% |
| | ≤750mg/L | 75 |
| | ≤75mg/L | 实际 COD 浓度 |
| 总氮 | | 50 (75 ^b) |
| 总磷 | | 2 |
| | | $\begin{array}{c} T_{\text{egg}} = 2 \\ T_{\text{D}} = 8 \end{array}$ |
| 毒性 | | $T_A=16$ |
| | | $T_L=32$ |
| | | $T_{M}=1.5$ |

a 关于 COD 的要求不适用于聚丙烯腈生产废水。

表 6-6 德国有机化学品生产水污染物车间口(混合排放前)的控制限值

| | 污染物指标 | | 合格的随机样品或 2 小时 混合样品(mg/L) | | |
|--|--|------|-----------------------------|--|--|
| | 环氧氯丙烷、环氧丙烷和环氧丁烯生产废水 | 3 | | | |
| 可吸附有 | AOX有机着色剂和芳香族中间产品生产废水 | 8 | | | |
| 机卤素 | AOX 相关活性药物成分生产废水 | 8 | | | |
| (AOX) | 未处理的 AOX 浓度大于 0.1 mg/l 且小于 1 mg/l 的废水 | 0.3 | | | |
| (AOA) | 处理后浓度超过 1mg/l 的其他地方未单独规定的物质的生产、 进一步加工和应用产生的废水 | 0.1 | | | |
| 其他物质 | | I | II | | |
| 汞 | | 0.05 | 0.001 | | |
| 镉 | | 0.2 | 0.005 | | |
| 铜 | | 0.5 | 0.1 | | |
| 镍 | | 0.5 | 0.05 | | |
| 铅 | | 0.5 | 0.05 | | |
| 总铬 | | 0.5 | 0.05 | | |
| 锌 | | 2 | 0.2 | | |
| 锡 | | 2 | 0.2 | | |
| 注 1: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 | | | | | |

b 当总氮去除率大于 75%时可在排污许可证中规定此限值。

注: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

污染物指标

合格的随机样品或 2 小时 混合样品(mg/L)

5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

注 2: 要求 I 适用于这些物质的制造、进一步加工或应用产生的废水。要求 II 指的是并非源于这些物质的制造、进一步加工或应用的废水,但这些废水仍受到低于 I 中浓度水平的此类物质的污染。

(2)德国《废水排放指令》**附录 36(Appendix 36——Production of hydrocarbons)**对**烃类生产**企业水污染物排放做出了限值规定。该标准中烃类生产主要包括: 1)采用蒸汽裂解装置,以石油为原料生产的短链烃,包括 $C_2 \sim C_4$ 的烃类,苯、甲苯、乙苯等; 2)采用物理分离方法,以石油为原料,生产纯烃或某些烃类混合物; 3)通过水解、氢化、烷基化、去烷基化、脱氢裂化,分离或分馏等方式,生产碳氢化合物的方法。该附录不适用于石油炼制、石蜡生产、间接冷却系统或污水处理厂产生的废水。

值得注意的是,德国烃类生产中水污染物的控制限值为 2 小时控制平均值,仅对可吸附有机卤化物(AOX)规定了随机瞬时样的控制限值。

表 6-7 德国烃类生产水污染物直接排入水体的控制限值

| 污染物指标 | 合格的随机样品或 2 小时混合样品(mg/L) |
|------------------|-------------------------|
| COD | 120 (190 ^a) |
| BOD ₅ | 25 |
| 总氮 b | 25 |
| 总磷 | 1.5 |
| 总烃 ^c | 2 |

a污水处理厂 COD 去除率 达到 80%以上时,可执行此限值。

注: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

表 6-8 德国烃类生产水污染物车间口(混合排放前)的控制限值

| 污染物指标 | 合格的随机样品或 2 小时混合样品(mg/L) | 随机样品(mg/L) |
|-------|-------------------------|------------|
| AOX | _ | 0.1 |
| 酚类化合物 | 0.15 | _ |
| 苯系物 | 0.05 | _ |
| 硫化物 | 0.6 | _ |

注 1: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

注 2: 随机样品 (Random Sample): 从废水中取得的单一样品。

(3)德国《废水排放指令》**附录 37(Appendix 37——Production of inorganic pigments)**对**无机颜料生产**企业水污染物排放做出了限值规定。该附录仅适用于污染物主要来源于以下领域无机颜料生产的废水: 1.铅和锌颜料: 2.

b污水处理厂总氮去除率 达到 75%以上时,可执行更为宽松的限值。

c根据测定方法,为石油烃(C10-C40)。

镉颜料; 3.立德粉、硫化锌颜料和沉淀硫酸钡; 4.硅酸盐填料; 5.氧化铁颜料; 6.氧化铬颜料; 7.混合相颜料、颜料和着色体混合物和玻璃料, 不适用于高分散氧化物和良好载体颜料生产产生的废水, 也不适用于间接冷却系统和工艺水处理设施产生的废水。

表 6-9 德国无机颜料生产水污染物直接排入水体的控制限值

| 领域 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------|-----|-------------------------|-----|---|----|----|-----|
| | | 合格的随机样品或 2 小时混合样品(mg/L) | | | | | |
| COD | 100 | 150 | 100 | | | 70 | 100 |
| NH ₄ -N | | | | | 10 | | |
| 亚硫酸盐 | | | 20 | | | 20 | |
| 铁 | | | | | | | |
| 鱼卵毒性 Tegg | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |

注 1: 所指领域分别为: 1.铅和锌颜料; 2.镉颜料; 3.立德粉、硫化锌颜料和沉淀硫酸钡; 4.硅酸 盐填料; 5.氧化铁颜料; 6.氧化铬颜料; 7.混合相颜料、颜料和着色体混合物和玻璃料。

表 6-10 德国无机颜料生产水污染物车间口(混合排放前)控制限值

| 领域 | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 |
|-----|---|------|-----------|--------|-------|-----|
| | | 合格的随 | 机样品或 2 小田 | 付混合样品(| mg/L) | |
| 钡 | | | 2 | | | |
| 镉 | | | 0.01 | | | |
| 总铬 | | | | | | 0.5 |
| 钴 | | | | | | 1 |
| 铜 | | | | | | 0.5 |
| 镍 | | | | | | 0.5 |
| 硫化物 | | | 1 | | | |
| 锌 | 2 | 2 | 2 | | | 0.5 |

注 1: 所指领域分别为: 1.铅和锌颜料; 2.镉颜料; 3.立德粉、硫化锌颜料和沉淀硫酸钡; 4.硅酸 盐填料; 5.氧化铁颜料; 6.氧化铬颜料; 7.混合相颜料、颜料和着色体混合物和玻璃料。

(4)德国《废水排放指令》**附录 42(Appendix 42——Chloralkali electrolysis)**对**氯碱电解**工业企业水污染物排放做出了限值规定,如表 11 所示,同时,基于汞电池工艺和隔膜电池工艺的废水还需满足表 12 的要求。该附录不适用于冷却系统或工艺水处理设施产生的废水,也不适用于氯化钠熔盐电解或用于生产酒精的氯碱电解产生的废水。

注 2: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

注 2: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

表 6-1 德国氯碱电解生产水污染物直接排入水体的控制限值

| 污染物指标 | 合格的随机样品或 2 小时混合样品(mg/L) |
|-----------|-------------------------|
| COD | 50 |
| 鱼卵毒性 Tegg | 2 |

注: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

表 6-12 德国基于汞电池工艺和隔膜电池工艺的氯碱电解生产水污染物的控制限值

| 污染物指标 | 合格的随机样品或 2 小时混合样品(mg/L) | | | | |
|-----------|-------------------------|--------|--|--|--|
| 万米初组你 | 汞电池工艺 | 隔膜电池工艺 | | | |
| COD | 50 | 130 | | | |
| 总汞 | 0.05 | _ | | | |
| 硫化物 | 1 | _ | | | |
| 鱼卵毒性 Tegg | 2 | 2 | | | |
| AOX | 3.5 | 3 | | | |

注 1: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

注 2: AOX 为车间口(混合排放前)的控制要求,其他项为直接排入水体的控制要求。

注 3: AOX 为随机样品限值。随机样品(Random Sample): 从废水中取得的单一样品。

(5) 德国《废水排放指令》**附录 45 (Appendix 45——Petroleum**

refining)对**石油炼制工业企业**(包括部分或单独生产润滑油的企业)水污染物排放做出了限值规定,详见表和表,该标准还规定脱腊废水车间排放口必须遵守 **AOX** 瞬时样品 0.5 mg/L 的限值。该附录不适用于烃类生产、间接冷却系统或污水处理厂产生的废水。

表 6-13 德国石油炼制水污染物直接排入水体限值

| 污染物指标 | 合格的随机样品或 2 小时混合样品(mg/L) |
|------------------|-------------------------|
| COD | 80 (100 ^a) |
| BOD ₅ | 25 |
| 总氮 | 40 ^b |
| 总磷 | 1.5 |
| 总烃 ° | 2 |

注 1: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

注 2: 加工单位原料基准排水量 0.5 m³/t, 生产润滑油时为 1.3 m³/t。

^а排入 24 小时内 COD 降解率 80%以上的中心污水处理厂时可执行此限值。

b排入 24 小时内总氮降解率 75%以上的中心污水处理厂时可执行更为宽松的限值。

°根据测定方法,为石油烃(C10-C40)。

表 6-14 德国石油炼制水污染物车间口(混合排放前)限值

| 污染物指标 | 合格的随机样品或 2 小时混合样品(mg/L) | | |
|--------|-------------------------|--|--|
| 酚类化合物 | 0.15 | | |
| AOX | 0.1 | | |
| 硫化物 | 0.6 | | |
| 易释放氰化物 | 0.1 | | |

注 1: 合格的随机样品(Qualified Random Sample)是指以不少于 2 分钟的间隔,在 2 个小时以内,取得 5 个随机样品,并进行混合; 2 小时混合样品(Composite Sample)是指一定周期内连续采样取得的样品,或是由几个连续或非连续采样样品混合的样品。

6.1.3 新加坡

新家坡环保局管理新加坡内陆及近海的水环境质量和下水道排水的污染物控制浓度。新加坡所有废水必须通过公共污水处理系统排放,无法接入公共污水处理系统的工业废水,必须达到特定标准后排放。新加坡水污染物排放标准见表。

表 6-15 新加坡水污染物排放标准

| 序号 | 控制项目 | 排入下水道 | 排入水体 | 排入控制水体 |
|-----|--------------------------|----------------|----------------|----------------|
| かち | 1年前项目 | 除标注外,单位均为 mg/L | | |
| 1. | 温度 | 45℃ | 45℃ | 45℃ |
| 2. | 色度 | - | 7Lovibond unit | 7Lovibond unit |
| 3. | pH 值 | 6-9 | 6-9 | 6-9 |
| 4. | BOD ₅ | 400 | 50 | 20 |
| 5. | COD | 600 | 100 | 60 |
| 6. | 悬浮物 | 400 | 50 | 30 |
| 7. | 总溶解性固体 | 3000 | 2000 | 1000 |
| 8. | 氯化物 (以氯计) | 1000 | 600 | 400 |
| 9. | 硫酸盐(以 SO ₄ 计) | 1000 | 500 | 200 |
| 10. | 硫化物 (以 S 计) | 1 | 0.2 | 0.2 |
| 11. | 氰化物(以 CN 计) | 2 | 0.1 | 0.1 |
| 12. | 合成洗涤剂 (LAS) | 30 | 15 | 5 |
| 13. | 动植物油 | 60 | 10 | 5 |
| 14. | 砷 | 5 | 1 | 0.05 |
| 15. | 钡 | 10 | 5 | 5 |
| 16. | 锡 | 10 | 10 | 5 |
| 17. | 铁 | 50 | 20 | 1 |
| 18. | 铍 | 5 | 0.5 | 0.5 |
| 19. | 硼 | 5 | 5 | 0.5 |
| 20. | 锰 | 10 | 5 | 0.5 |
| 21. | 酚类(以苯酚计) | 0.5 | 0.2 | Nil |
| 22. | 镉 | 1 | 0.1 | 0.01 |

注 2: AOX 和易释放氰化物为瞬时样品限值。

注 3: 加工单位原料基准排水量 0.5 m³/t, 生产润滑油时为 1.3 m³/t。

| 序号 | | 排入下水道 | 排入水体 | 排入控制水体 |
|-----|--------------------------|----------------|------|--------|
| 175 | 控制项目 | 除标注外,单位均为 mg/L | | |
| 23. | 铬 (三价铬和六价铬) | 5 | 1 | 0.05 |
| 24. | 铜 | 5 | 0.1 | 0.1 |
| 25. | 铅 | 5 | 0.1 | 0.1 |
| 26. | 汞 | 0.5 | 0.05 | 0.001 |
| 27. | 镍 | 10 | 1 | 0.1 |
| 28. | 硒 | 10 | 0.5 | 0.01 |
| 29. | 银 | 5 | 0.1 | 0.1 |
| 30. | 锌 | 10 | 1 | 0.5 |
| 31. | 总金属 | 10 | 1 | 0.5 |
| 32. | 游离氯 | - | 1 | 1 |
| 33. | 磷酸盐(以PO ₄ 计) | - | 5 | 2 |
| 34. | 钙(以Ca计) | - | 200 | 150 |
| 35. | 镁(以Mg计) | - | 200 | 150 |
| 36. | 硝酸盐(以 NO ₃ 计) | - | - | 20 |

6.1.4 世界银行

世界银行《大宗石化有机产品制造业环境、健康与安全指南》对**大宗石化 有机产品**(LOVC)的废水排放指导值见表。

表 6-16 世界银行大宗石化有机产品废水排放指导值

| 序号 | 污染物 | 指导值(mg/L) |
|-----|----------------------------|-----------|
| 1. | рН | 6-9 S.U. |
| 2. | 温度升高 | ≤3 °C |
| 3. | 五日生化需氧量(BOD ₅) | 25 |
| 4. | 化学需氧量 | 150 |
| 5. | 总氮 | 10 |
| 6. | 总磷 | 2 |
| 7. | 硫化物 | 1 |
| 8. | 油脂 | 10 |
| 9. | 总固体悬浮物 | 30 |
| 10. | 镉 | 0.1 |
| 11. | 铬(总铬) | 0.5 |
| 12. | 铬 (六价铬) | 0.1 |
| 13. | 铜 | 0.5 |
| 14. | 锌 | 2 |
| 15. | 铅 | 0.5 |
| 16. | 镍 | 0.5 |
| 17. | 汞 | 0.01 |
| 18. | 酚类 | 0.5 |
| 19. | 苯 | 0.05 |
| 20. | 氯乙烯(VCM) | 0.05 |
| 21. | 1,2-二氯乙烯 (EDC) | 1 |
| 22. | 可吸附有机卤化物(AOX) | 1 |
| 23. | 毒性 | 逐案确定 |

世界银行《大宗无机化合产品和煤焦油馏化液环境、健康与安全指南》对大宗无机化合产品(LVIC,如氨气、酸(如硝酸、盐酸、硫酸、氢氟酸、磷酸)、氯碱(如氯、烧碱及纯碱等)、碳黑及煤焦油蒸馏(萘、菲及蒽))的废水排放指导值见表 6-17。

表 6-17 世界银行大宗无机化合产品和煤焦油馏化液废水排放指导值

| 污染物 | | 指导值(mg/L) | |
|-----------------------|------------------|--------------------------|--|
| pH | | 6-9 S.U. | |
| 温度升高 | | ≤3 °C | |
| 氨装置 | NH ₃ | 10 | |
| | TSS | 30 | |
| 水形壮 罕 | NH ₃ | 10 | |
| 硝酸装置 | TSS | 30 | |
| | 磷 | 5 | |
| 磷酸装置 | 氟化物 | 20 | |
| | TSS | 30 | |
| 氢氟酸装置 | 悬浮固体 | 30 | |
| | TSS | 20 ^a | |
| | COD | 150 ^a | |
| | AOX | 0.5 ^a | |
| 氯碱装置/盐酸装置 | 硫化物 | 1 | |
| | 氯 | 0.2 ^a | |
| | 汞 | 0.05(0.1g/t 氯气) | |
| | 鱼卵毒性 | 2 | |
| 纯碱装置 | TSS | 30 | |
| 纯 侧表直 | 氨 (N) | 10 | |
| 炭黑装置 | COD | 100 | |
| 火 | 悬浮物质 | 20 | |
| | BOD5 | 35 (月平均值) 90 (单日最大值) | |
| 煤焦油蒸馏装置 | TSS | 50 (月平均值) 160 (单日最大值) | |
| | 蔥、萘、菲 (各) (μg/L) | 20 (月平均值) 60 (单日最大值) | |
| ^a 非石棉隔膜装置。 | | | |

6.2 国内化工类标准发展现状

6.2.1 国家标准

6.2.1.1 综合性标准

《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)是我国较早颁布的国家标准。按照国家综合排放标准与国家行业排放标准不交叉执行的原则,除了目前有行业排放标准的行业外,其他行业均按照照《污水综合排放标准》(GB8978-1996)执行。

《污水综合排放标准》(GB8978-1996)对常见污染因子的综合标准,除了浓度控制外,还提出了针对不同水域使用的(分一、二、三类水域)最高允许排放浓度的限制。在国家污水综合排放标准中还规定了部分行业的最高允许排水量,如石油炼制工业、合成洗涤剂工业、合成脂肪酸工业等 18 个子行业规定了最高允许排水量,主要针对 1998 年 1 月 1 日后建设的单位。

6.2.1.2 行业性标准

目前国家水污染物排放标准中共有化工行业标准 12 项,如下表所示:

序号 标准编号 标准名称 发布时间 标准状态 备注 1 GB 13458 合成氨工业水污染物排放标准 已发布 GB 14470.1 兵器工业水污染物排放标准 火炸药 2 已发布 3 GB 14470.2 兵器工业水污染物排放标准 火工药剂 己发布 4 GB 15580 磷肥工业水污染物排放标准 已发布 己发布 5 GB 15581 烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准 已发布 GB 21523 杂环类农药工业水污染物排放标准 6 GB 25463 油墨工业水污染物排放标准 已发布 7 8 GB 26131 硝酸工业污染物排放标准 已发布 9 GB 31571 硫酸工业污染物排放标准 已发布 10 GB 31572 石油化工工业污染物排放标准 已发布 GB 31573 合成树脂工业污染物排放标准 11 已发布 12 无机化学工业污染物排放标准 征求意见 农药工业水污染物排放标准 替代 GB 21523 13 征求意见 14 纯碱工业水污染物排放标准 征求意见 15 化妆品工业水污染物排放标准 征求意见 涂料工业水污染物排放标准 征求意见 16 无机磷化学工业污染物排放标准 17 征求意见

表 6-18 国家化工行业水污染物排放标准

6.2.2 其他省市标准

目前我国仅重庆市、河南和江苏颁布了化工行业水污染物排放标准。

6.2.2.1 重庆市

2012 年重庆市颁布了《化工园区主要水污染物排放标准》(DB 50/ 457-2012),标准规定了 COD、BOD₅、氨氮、总氮、总磷和石油类 6 项主要指标,要求境内的化工园区集中式工业废水处理厂、新建化工企业、废水排入水域功能不达标水体的非园区化工企业执行。

表 6-19 重庆市化工废水主要水污染物排放标准限值

| 序号 | 污染物 | 标准限值(mg/L) |
|----|--------------------|------------|
| 1 | 五日生化需氧量(BOD_5) | 20 |
| 2 | 化学需氧量(COD) | 80 |
| 3 | 氨氮(NH3-N) | 10 |
| 4 | 总磷(以P计) | 0.5 |
| 5 | 总氮(以N计) | 20 |
| 6 | 石油类 | 3 |

6.2.2.2 河南省

2016年河南省颁布了《化工行业水污染物间接排放标准》(DB 41/1135-2016),规定了水温、pH、悬浮物、色度、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总氮、总磷 9 项必须执行的常规水污染物间接排放限值,以及可选择执行的 59 项特征水污染物间接排放限值。

表 6-20 河南省化工行业常规水污染物间接排放限值

| 序号 | 污染物项目 | 单位 | 间接排放限值 | 污染物排放监 控位置 |
|----|---------|--|--------|--------------------------------------|
| 1 | 水温 | $^{\circ}\!$ | 35 | |
| 2 | pН | - | 6-9 | |
| 3 | 悬浮物 | mg/L | 150 | |
| 4 | 色度 | 倍 | 70 | ルナムルニル |
| 5 | 化学需氧量 | mg/L | 300 | 化工企业污水总排口 |
| 6 | 五日生化需氧量 | mg/L | 150 | 本非口 |
| 7 | 氨氮 | mg/L | 30 | |
| 8 | 总氮 | mg/L | 50 | |
| 9 | 总磷 | mg/L | 5 | |

表 6-21 河南省化工行业特征水污染物间接排放限值

| 序号 | 污染物项目 | 单位 | 直接排放限值 | 污染物排放监控位置 |
|----|-------|------|--------|-----------|
| 1 | 总汞 | mg/L | 0.02 | |
| 2 | 烷基汞 | mg/L | 不得检出 | |
| 3 | 总镉 | mg/L | 0.05 | |
| 4 | 总铬 | mg/L | 1.0 | 车间或车间处理设施 |
| 5 | 六价铬 | mg/L | 0.2 | |
| 6 | 总砷 | mg/L | 0.35 | |
| 7 | 总铅 | mg/L | 0.5 | |
| 8 | 总镍 | mg/L | 0.5 | |
| 9 | 总铍 | mg/L | 0.003 | |
| 10 | 总银 | mg/L | 0.5 | |

| 序号 | 污 | 染物项目 | 单位 | 直接排放限值 | 污染物排放监控位置 |
|----|----------------------------------|--------------|------|---------|-----------|
| 11 | 苯 | 并(a)芘 | mg/L | 0.00003 | |
| 12 | 总 | α放射性 | Bq/L | 1 | |
| 13 | 总β放射性 | | Bq/L | 10 | |
| 14 | | 总铜 | mg/L | 1.0 | |
| 15 | | 总锌 | mg/L | 5.0 | |
| 16 | | 总锰 | mg/L | 2.0 | |
| 17 | | 总铁 | mg/L | 10 | |
| 18 | | 总硒 | mg/L | 0.2 | |
| 19 | | 石油类 | mg/L | 20 | |
| 20 | Ž | 动植物油 | mg/L | 100 | |
| 21 | | 挥发酚 | mg/L | 1.0 | |
| 22 | , | 总氰化物 | mg/L | 0.5 | |
| 23 | | 硫化物 | mg/L | 1.0 | |
| 24 | | 氟化物 | mg/L | 10 | |
| 25 | 溶 | 解性固体 | mg/L | 2000 | |
| 26 | 阴离- | 子表面活性剂 | mg/L | 10 | |
| 27 | | 总氯 | mg/L | 8 | |
| 28 | | 苯胺类 | mg/L | 2.0 | |
| 29 | 可吸 | 附有机卤化物 | | 5.0 | |
| 30 | | 甲醛 | mg/L | 3.0 | |
| 31 | | 丙烯腈 | mg/L | 5.0 | 化工企业污水总排口 |
| 32 | | 有机磷农药(以 P 计) | mg/L | 0.5 | |
| 33 | 有机磷农 | 马拉硫磷 | mg/L | 5.0 | |
| 34 | 药 | 乐果 | mg/L | 1.0 | |
| 35 | | 对硫磷 | mg/L | 0.6 | |
| 36 | | 甲基对硫磷 | mg/L | 0.6 | |
| 37 | | 三氯甲烷 | mg/L | 0.6 | |
| 38 | 挥发性卤 | 四氯化碳 | mg/L | 0.06 | |
| 39 | 代烃 | 三氯乙烯 | mg/L | 0.6 | |
| 40 | | 四氯乙烯 | mg/L | 0.2 | |
| 41 | | 苯 | mg/L | 0.2 | |
| 42 | | 甲苯 | mg/L | 0.2 | |
| 43 | 苯系物 乙苯 第-二甲苯 间-二甲苯 | | mg/L | 0.6 | |
| 44 | | | mg/L | 0.6 | |
| 45 | | | mg/L | 0.6 | |
| 46 | | 对-二甲苯 | mg/L | 0.6 | |
| 47 | 写 | 氯苯 | mg/L | 0.4 | |
| 48 | 氯苯类 | 邻-二氯苯 | mg/L | 0.6 | |

| 序号 | 污染物项目 | | 单位 | 直接排放限值 | 污染物排放监控位置 |
|----|-------|---------------------|------|--------|-----------|
| 49 | | 对-二氯苯 | mg/L | 0.6 | |
| 50 | | 硝基苯 | mg/L | 3.0 | |
| 51 | 硝基苯类 | 对-硝基氯苯 | mg/L | 1.0 | |
| 52 | | 2,4-二硝基氯苯 | mg/L | 1.0 | |
| 53 | | 苯酚 | mg/L | 0.4 | |
| 54 | | 间-甲酚 | mg/L | 0.2 | |
| 55 | 酚类 | 2,4-二氯酚 | mg/L | 0.8 | |
| 56 | 101) | 2,4,6-三氯酚 | mg/L | 0.8 | |
| 57 | | 五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计) | mg/L | 5.0 | |
| 58 | 酞酸酯类 | 邻苯二甲酸二丁酯 | mg/L | 0.4 | |
| 59 | | 邻苯二甲酸二辛酯 | mg/L | 0.6 | |

6.2.2.3 江苏省

2020 年江苏省颁布了《江苏省化学工业主要水污染物排放标准》(DB32939-2020),针对化工企业和化工集中区废水处理厂的直排制定了 16 项水污染物控制指标,并要求排污单位根据使用的原料、生产工艺过程、生产的产品、副产品和中间产物,选择执行涉重金属、有机污染物及其他特征污染物控制指标。

表 6-22 企业主要水污染物排放限值

| 序号 | 污染物 | 适用行业 | | 限值(mg/L) | |
|-----------------|---------|------------------------|------|----------|--|
| / 1/ 寸 17米1/0 | | 地內11 址 | 直接排放 | 特别限值 | |
| 1 | pH(无量纲) | 一切排污单位 | 6~9 | 6~9 | |
| | | 无机酸制造; 无机碱制 硝酸、纯碱、硫酸工业 | 60 | 50 | |
| | | 基础化学 造; 无机盐制造; 其他 其他 | 50 | 40 | |
| | | 有机化学原料制造 | 60 | 50 | |
| 2 | 化学需氧量 | 肥料制造 | | 50 | |
| | | 农药制造 | 80 | 60 | |
| | | 涂料、油墨、颜料及类似产品制造 | 70 | 50 | |
| | | 炸药、火工及焰火产品制造 | 80 | 60 | |
| | | 其他 | 70 | 60 | |
| | | 硝酸工业 | | 8 | |
| 3 | 氨氮 | 纯碱工业 | | 8 | |
| | | 合成氨工业 | 12 | 10 | |

| 序号 | 污染物 | 适用行业 | | | 限值(mg/L) | |
|-------|----------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------|----------|
| 11, 9 | 17未10 | | 75/11 (1 ± 1 | | 直接排放 | 特别限值 |
| | | 磷肥工业 | | 8 (12) ^{注1} | 5(10) ^{注 1} | |
| | | | 炸药、火工及 | 焰火产品制造 | 10 | 8 |
| | | | 其 | 他 | 8 | 5 |
| 4 | 悬浮物 | | 一切排 | 污单位 | 30 | 30 |
| | | | 无机酸制造; 无机碱制 | H1HX > 0 9% | 25 | 20 |
| | | | 造,无机盐制造,其他 无机基础化学原料制造 | | 15 | 10 |
| | | | 有机 | 化学原料制造 | 20 | 15 |
| 5 | 总氮 | | 1 | 合成氨工业 | 25 | 20 |
| | | 肥料制造 | | 磷酸铵、复混肥 | 20 | 15 |
| | | | 磷肥工业 | 过磷酸钙、钙镁磷肥、重过磷酸 钙 | 15 | 10 |
| | | | 其 | 他 | 20 | 15 |
| 6 | 五日生化需氧量 | 硝酸工业 | | 原料制造、肥料制造、油墨工业、 品制造、合成树脂工业 | 20 | 20 |
| | | | 无机磷化 | 七学工业 | 1 | 0.5 |
| 7 | 总磷 | 磷肥工业 | | | 1 | 0.5 |
| | | | 其 | 他 | 0.5 | 0.5 |
| 8 | 石油类 | 有机化学原料制造;涂料、油墨、颜料及类似产品制造;合成材料制造 | | 5 | 5 | |
| | | | 其 | 他 | 3 | 3 |
| 9 | 挥发酚 | 一切排污单位 | | | 0.5 | 0.5 |
| | | | 涂料、油墨、颜 | 颜料及类似产品 | 50 | 50 |
| 10 | 色度(稀释倍数) | | 炸药火工及炸 | 备火产品制造 | 40 | 40 |
| | | | 其 | 他 | 30 | 30 |
| | | | 肥料 | 制造 | 0.2 | 0.2 |
| 11 | 总氰化物 | 无机酸、 | 无机碱、无机盐制造; 身 | 其他无机基础化学原料制造 | 0.3 | 0.3 |
| | | 其他 | | 0.5 | 0.5 | |
| 12 | 硫化物 | 一切排污单位 | | 0.5 | 0.5 | |
| 13 | 氟化物 | | 无机碱、无机盐制造 机基础化学原料制造 | 硫酸、盐酸、硝酸、烧碱、纯碱、电石、无机磷、氢氧化钾行业 | 10 | 10 |
| 13 | | | | 其他排污单位 | 6 | 6 |
| | | 其他 | | 10 | 10 | |
| 14 | 全盐量 | | 一切排 | 污单位 | 10000 注 2 | 5000 注 2 |

| 序号 | 污染物 | 适用行业 | | 限值(mg/L) | | | |
|-------|--|---|------|----------|--|--|--|
| 77 5 | 77朱初 | 起用11 亚 | 直接排放 | 特别限值 | | | |
| | | 农药工业 | 30 | 30 | | | |
| 15 | 总有机碳 | 有机化学原料制造中涉及丙烯腈-腈纶、己内酰胺、环氧氯丙烷、 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、精对苯二甲酸(PTA)、间甲酚、环氧丙 烷、萘系列和催化剂产品生产的;工业颜料制造;工艺美术颜料 制造;染料制造 | 25 | 25 | | | |
| | | 其他 | 20 | 20 | | | |
| 16 | 可吸附有机卤素 | 一切排污单位 | 1.0 | 1.0 | | | |
| 注1: 招 | 注1: 括号内为磷酸铵和重过磷酸钙产品控制限值。注2: 尾水排海的不受此项限制。 | | | | | | |

表 6-23 化工集中区废水处理厂主要水污染物排放限值

| 序号 | 污染物 | 化工集中区废水处理厂(mg/L) |
|----|------------------|----------------------|
| 1 | pH(无量纲) | 6~9 |
| 2 | 化学需氧量 | 50 |
| 3 | 夏 | 5(8) ^{±1} |
| 4 | 总氮 | 15 |
| 5 | BOD ₅ | 20 |
| 6 | 总磷 | 0.5 |
| 7 | 悬浮物 | 20 |
| 8 | 石油类 | 3 |
| 9 | 挥发酚 | 0.5 |
| 10 | 色度(稀释倍数) | 30 |
| 11 | 总氰化物 | 0.2 |
| 12 | 硫化物 | 0.5 |
| 13 | 氟化物 | 8 |
| 14 | 全盐量 | 10000 ^{± 2} |
| 15 | 总有机碳 | 20 |
| 16 | 可吸附有机卤素 | 0.5 |

注1: 括号外数值为水温>12℃时的控制指标,括号内数值为水温≤12℃时的控制指标。

表 6-24 涉重金属特征污染物排放限值

| 序号 | 污染物 | 适用行业 | | | 限值(mg/L) | 污染物排放监 控位置 |
|----|-----|-------------|---|-------------------------------|----------|---------------|
| | | 五 4 4 4 4 4 | 无机酸制造 无机碱制造 无机盐制造 其他无机基础化学原料制造 | 硫酸、盐酸、硝酸、烧碱、纯碱、电石、无机 磷、氢氧化钾行业 | 0.001 | |
| | | | | 其他相关排污单位 | | 车间或生产设 |
| 1 | 总汞 | | 涂料、油墨、颜料及类似产品制造 | | 0.002 | 施废水排放口 |
| | | | 合成材料制造 | 聚氯乙烯行业 | 0.003 | |
| | | | 百风竹杆响起 | 其他相关排污单位 | 0.01 | |
| | | | 其他相关排污单位 | | 0.01 | |

注2: 尾水排海的化工集中区废水处理厂出水不受全盐量限制。

| 序号 | 污染物 | | 适用行业 | 限值(mg/L) | 污染物排放监 控位置 | | | |
|----|-----------------------|----------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----|--|
| 2 | 烷基汞 | | 相关排污单位 | | 不得检出 | | | |
| | | 基础化学 | 无机酸制造 无机碱制造 无机盐制造 | 硫酸、盐酸、硝酸、烧 碱、纯碱、电石、无机 磷、氢氧化钾行业 | 0.1 | | | |
| 3 | 总镉 | 原料制造 | 其他无机基础化学原料制造 | 其他 | 0.05 | | | |
| | | Ī | 其任 | 也 | 0.1 | | | |
| | | | 其他相关排污单 | 位 | 0.1 | | | |
| | V. 15 | | 氯酸盐工业,涉铬重3 | 金属工业 | 1.0 | | | |
| 4 | 总铬 | | 其他相关排污单 | 位 | 0.5 | | | |
| | | 基础化学 | 无机酸制造 无机碱制造 无机盐制造 | 硫酸、盐酸、硝酸、烧 碱、纯碱、电石、无机 磷、氢氧化钾行业 | 0.2 | 车间或生产设 施废水排放口 | | |
| 5 | 六价铬 | 原料制造 | 其他无机基础化学原料制造 | 其他相关排污单位 | 0.1 | | | |
| | | | 其他相关 | 非污单位 | 0.2 | | | |
| | | | 其他相关排污单位 | | 0.2 | | | |
| 6 | 总砷 | | 相关排污单位 | | 0.3 | | | |
| 7 | <u></u> 24 <i>Е</i> П | 油墨工业 | | | 0.1 | | | |
| 7 | 总铅 | 其他相关排污单位 | | | 0.5 | | | |
| 0 | 总镍 | | 烧碱行业 | | | | | |
| 8 | 芯铢 | | 其他相关排污单 | 位 | 0.5 | | | |
| 9 | 总铍 | | 相关排污单位 | | 0.005 | | | |
| 10 | 总银 | | 相关排污单位 | | 0.3 | 车间或生产设 施废水排放口 | | |
| 11 | 总铊 | | 相关排污单位 | | 0.005 | 旭波介汗以口 | | |
| | | 基础化 | 基础化学原 | 基础化学原料制 | 无机酸制造,无机碱制造, 无机碱制造, 无机盐制造, 其他无机基 | 硫酸、盐酸、硝酸、烧 碱、纯碱、电石、无机 磷、氢氧化钾行业 | 2.0 | |
| 12 | 总锌 | 刊 | 础化学原料制造 | 其他相关排污单位 | 1.0 | 企业废水总排 | | |
| | | | 其他相关 | 排污单位 | 2.0 | 放口 | | |
| | | | 其他相关排污单 | 位 | 2.0 | | | |
| 13 | 总钒 | | 相关排污单位 | | 1.0 | | | |
| 14 | 总铜 | 相关排污单位 | | | 0.5 | | | |
| 15 | 总锰 | 基础化学原料制造 | 无机酸制造,无机碱制 造, 无机盐制造,其它无机基 | 硫酸、盐酸、硝酸、烧 碱、纯碱、电石、无机 磷、氢氧化钾行业 | 2.0 | 车间或生产设 施废水排放口 | | |
| | | | 础化学原料制造 | 其他相关排污单位 | 1.0 | | | |

| 序号 | 污染物 | 适用行业 | 限值(mg/L) | 污染物排放监 控位置 |
|----|-----|----------|----------|---------------|
| | | 其他相关排污单位 | 2.0 | |
| | | 其他相关排污单位 | 2.0 | |
| 16 | 总钡 | 相关排污单位 | 2.0 | |
| 17 | 总锶 | 相关排污单位 | 8.0 | |
| 18 | 总钴 | 相关排污单位 | 1.0 | |
| 19 | 总钼 | 相关排污单位 | 0.5 | |
| 20 | 总锡 | 相关排污单位 | 2.0 | |
| 21 | 总锑 | 相关排污单位 | 0.3 | |

表 6-24 有机特征污染物排放限值

| 序号 | | 污染物 | 适用行业 | 限值(mg/L) |
|----|------|--------------------|----------|----------|
| 1 | - | 一氯二溴甲烷 | 相关排污单位 | 1 |
| 2 | - | 二氯一溴甲烷 | 相关排污单位 | 0.6 |
| 3 | 二氯甲烷 | | 相关排污单位 | 0.2 |
| 4 | 1 | ,2,-二氯乙烷 | 相关排污单位 | 0.3 |
| 5 | | 三氯甲烷 | 相关排污单位 | 0.3 |
| 6 | 1 | ,1,1-三氯乙烷 | 相关排污单位 | 20 |
| 7 | | 五氯丙烷* | 相关排污单位 | 0.3 |
| 8 | | 三溴甲烷 | 相关排污单位 | 1 |
| 9 | | 环氧氯丙烷 | 相关排污单位 | 0.02 |
| 10 | | /= → JX | 聚氯乙烯工业 | 0.5 |
| 10 | | 氯乙烯 | 其他相关排污单位 | 0.05 |
| 11 | , | 1,1-二氯乙烯 | 相关排污单位 | 0.3 |
| 12 | , | 1,2-二氯乙烯 | 相关排污单位 | 0.5 |
| 13 | | 三氯乙烯 | 相关排污单位 | 0.3 |
| 14 | | 四氯乙烯 | 相关排污单位 | 0.1 |
| 15 | | 氯丁二烯 | 相关排污单位 | 0.02 |
| 16 | | 六氯丁二烯 相关排污单位 | | 0.006 |
| 17 | | 二溴乙烯* | 相关排污单位 | 0.0005 |
| 10 | | -1.1* | 油墨工业 | 0.05 |
| 18 | | 苯 | 其他相关排污单位 | 0.1 |
| 10 | | m #* | 油墨工业 | 0.2 |
| 19 | | 甲苯 | 其他相关排污单位 | 0.1 |
| 20 | | 二甲苯 | 相关排污单位 | 0.4 |
| 21 | | 乙苯 | 相关排污单位 | 0.4 |
| | | 氯苯 | | 0.2 |
| | | 1,2-二氯苯 | | 0.4 |
| 22 | 氯苯类 | 1,4-二氯苯 | 有机化学原料制造 | 0.4 |
| 22 | | 三氯苯 | | 0.2 |
| | | 四氯苯 | | 0.2 |
| | | 氯苯类 | 其他相关排污单位 | 0.5 |
| 23 | | 异丙苯 | 相关排污单位 | 2 |

| 序号 | 污染物 | 适用行业 | 限值(mg/L) |
|----------|--------------------|------------------|-------------|
| 24 | 苯乙烯 | 聚苯乙烯工业 | 0.3 |
| 24 | 本乙烯 | 其他相关排污单位 | 0.2 |
| 25 | 硝基苯类 | 相关排污单位 | 2 |
| 26 | 多环芳烃 | 相关排污单位 | 0.02 |
| 27 | 多氯联苯 | 相关排污单位 | 0.0002 |
| 28 | 甲醛 | 相关排污单位 | 1 |
| 29 | 乙醛* | 相关排污单位 | 0.5 |
| 30 | 丙烯醛 | 相关排污单位 | 1 |
| 31 | 戊二醛 | 相关排污单位 | 0.7 |
| 32 | 三氯乙醛 | 相关排污单位 | 0.1 |
| 33 | 苯酚 | 相关排污单位 | 0.3 |
| 34 | 双酚 A* | 相关排污单位 | 0.1 |
| 35 | β-萘酚* | 相关排污单位 | 1 |
| 36 | 2,4-二氯酚 | 相关排污单位 | 0.6 |
| 37 | 2,4,6-三氯酚 | 相关排污单位 | 0.6 |
| 38 | 苯甲醚* | 相关排污单位 | 0.5 |
| 39 | 丙烯腈 | 相关排污单位 | 2 |
| 40 | 丙烯酸* | 相关排污单位 | 5 |
| 41 | 二氯乙酸* | 相关排污单位 | 0.5 |
| 42 | 三氯乙酸* | 相关排污单位 | 1 |
| 43 | 环烷酸* | 相关排污单位 | 10 |
| 44 | 黄原酸丁酯* | 相关排污单位 | 0.01 |
| 45 | 邻苯二甲酸二乙酯* | 相关排污单位 | 3 |
| 46 | 邻苯二甲酸二丁酯 | 相关排污单位 | 0.1 |
| 47 | 邻苯二甲酸二辛酯 | 相关排污单位 | 0.1 |
| 48 | 二(2-乙基己基)己二酸酯 | 相关排污单位 | 4 |
| 40 | -14-m2- W. | 油墨工业 | 1.0 |
| 49 | 苯胺类 | 其他相关排污单位 | 0.5 |
| 50 | 丙烯酰胺 | 相关排污单位 | 0.005 |
| 51 | 水合肼* | 相关排污单位 | 0.1 |
| 52 | 吡啶 | 相关排污单位 | 2 |
| 53 | 四氯化碳 | 相关排污单位 | 0.03 |
| 54 | 四乙基铅* | 相关排污单位 | 0.001 |
| 55 | 二噁英类 | 相关排污单位 | 0.3ng-TEQ/L |
| 56 | N,N-二甲基甲酰胺* | 相关排污单位 | 2 |
| 57 | 萘 | 相关排污单位 | 0.1 |
| 主: 上述限值监 | 控位置均为企业废水总排放口,标注*与 | 台的项目待国家检测方法标准颁布局 | - 三实施。 |

表 6-256 其他特征污染物排放限值

| 序号 | 污染物 | 适用行业 | 限值 | 污染物排放监控位置 |
|----|-------|---------------|----------|--------------------|
| 1 | 总α发射性 | 涉钴重金属无机化合物工业等 | 1 Bq/L | 左向武化立边发应 业排 |
| 2 | 总β放射性 | 涉钴重金属无机化合物工业等 | 10 Bq/L | 车间或生产设施废水排 放口 |
| 3 | 活性氯 | 烧碱工业等 | 0.5 mg/L | |

6.3 与同类标准的对比

我国仅重庆、河南和江苏制定了化工行业废水排放标准,因此本标准主要比较对象为上述地区的行业标准、污水综合排放标准(GB 8978-1996)的一级标准、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002)的一级标准。

| 序号 | 污染物 | 本标准 | 重庆市《化工 园区主要水污 染物排放标准》 (DB 50/457- 2012) | 江苏省《化 学工业水污 染物排放标 准》 (DB 32/939- 2020) | 河南省《化工行业水污染物间接排放标准》 (DB41 1135-2016) | 《污水综合排 放标准》 (GB8978- 1996) | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015) | 《合成树脂工 业污染物排放 标准》(GB 31572-2015) | 无机化学 工业污染 物排放标 准 | 合成氨工 业水污染 物排放标 准 |
|----|---------------------|--|---|---|---|--|---|-----------------------------------|---|---|---------------------------|
| 1 | pН | 直排 一级:6-9 二级 6-9 二级 6-9 | | 6-9 | 间排: 6-9 | 直排 一级:6-9 二级 6-9 间排 三级 6-9 | 直排 一级 A: 50 一级 B: 60 二级: 100 三级: 120 | 直排:6-9 间排:- | 直排:6-9 间排:- | 直排:6-9 间排:6-9 | 直排:6-9 间排:6-9 |
| 2 | 化学需氧量 (CODcr) | 直排 一级 A: 30 一级 B: 40 二级: 50 | 80 | 50 | 间排: 300 | 直排 一级:100 二级 150 间排 三级 500 | 直排 一级 A: 50 一级 B: 60 二级: 100 三级: 120 | 直排:60 间排:- | 直排:60 间排:- | 直排:50 间排:200 | 直排:80 间排:200 |
| 3 | 氨氮(以 N 计) | 直排 一级 A: 1.5/3 一级 B: 3/5 二级: 5/8 间排 45 | 10 | 5/8 | 间排: 30 | 直排 一级:15 二级 25 间排 三级- | 直排 一级 A: 5/8 一级 B: 8/15 二级: 25/30 三级: - | 直排:8.0 间排:- | 直排:8.0 间排:- | 直排:10 间排:40 | 直排:25 间排:50 |
| 4 | 总氮 (以 N 计) | 直排 一级 A: 10 一级 B: 15 二级: 15 间排 70 | 20 | 15 | 间排: 50 | - | 直排 一级 A: 15 一级 B: 20 二级: - 三级: - | 直排:40 间排:- | 直排:40 间排:- | 直排: 无机氰化 合物工业 30 其他 20 间排:60 | 直排:35 间排:60 |
| 5 | 五日生化需氧量(BOD5) | 直排 一级 A: 6 一级 B: 10 二级: 10 | 20 | 20 | 间排: 150 | 直排 一级:20 二级 30 间排 三级 300 | 直排 一级 A: 10 一级 B: 20 二级: 30 三级: 60 | 直排:20 间排:- | 直排:20 间排:- | / | / |

| 序号 | 污染物 | 本标准 | 重庆市《化工 园区主要水污 染物排放标准》 (DB 50/457- 2012) | 江苏省《化 学工业水污 染物排放标 准》 (DB 32/939- 2020) | 河南省《化工行业水污染物间接排放标准》 (DB41 1135-2016) | 《污水综合排 放标准》 (GB8978- 1996) | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015) | 《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572-2015) | 无机化学 工业污染 物排放标 准 | 合成氨工 业水污染 物排放标 准 |
|----|---------------|---|---|---|---|--|--|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 6 | 总磷 (以 P 计) | 直排 一级 A: 0.3 一级 B: 0.5 二级: 0.5 间排 20 | 0.5 | 0.5 | 间排: 5 | 直排 一级:0.5 二级 1.0 间排 三级- | 直排 一级 A: 0.5 一级 B: 1 二级: 3 三级: 5 | 直排:1.0 间排:- | 直排:1.0 间排:- | 直排:0.5 间排:2 | 直排:0.5 间排:1.5 |
| 7 | 悬浮物 | 直排 一级 A: 10 一级 B: 10 二级: 10 | | 20 | 间排: 150 | 直排 一级 70 二级 150 间排 三级 400 | 直排 一级 A: 10 一级 B: 20 二级: 30 三级: 50 | 直排:70 间排:- | 直排:30 间排:- | 直排:50 间排:100 | 直排:50 间排:100 |
| 8 | 色度(稀释倍数) | 直排 一级 A: 30 一级 B: 30 二级: 30 | | 30 | 间排: 70 | 直排 一级:50 二级 80 间排 三级- | 直排 一级 A: 30 一级 B: 30 二级: 40 三级: 50 | / | / | / | / |
| 9 | 石油类 | 直排 一级 A: 1 一级 B: 1 二级: 1 | 3 | 3 | | 直排 一级:5 二级 10 间排 三级 20 | 直排 一级 A: 1 一级 B: 3 二级: 5 三级: 15 | 直排:5.0 间排:20 | / | 直排:3 间排:6 | 直排:3 间排:3 |
| 10 | 挥发酚 | 直排 一级 A: 0.5 一级 B: 0.5 二级: 0.5 | | 0.5 | | 直排 一级:0.5 二级 0.5 间排 三级 2.0 | 选择控制指标: 0.5 | 直排:0.5 间排:0.5 | / | / | 直排:0.1 间排:0.1 |
| 11 | 总氰化物 | 直排 一级 A: 0.2 一级 B: 0.5 | | 0.2 | | 直排 一级:0.5 二级 0.5 | 选 择 控 制 指标: 0.5 | 直排:0.5 间排:0.5 | 直排:0.5 间排:0.5 | 直排:0.3 间排:0.5 | 直排:0.2 间排:0.2 |

| 序号 | 污染物 | 本标准 | 重庆市《化工 园区主要水污 染物排放标准》 (DB 50/457- 2012) | 江苏省《化 学工业水污 染物排放标 准》 (DB 32/939- 2020) | 河南省《化工行业水污染物间接排放标准》 (DB41 1135-2016) | 《污水综合排 放标准》 (GB8978- 1996) | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015) | 《合成树脂工 业污染物排放 标准》(GB 31572-2015) | 无机化学 工业污染 物排放标 准 | 合成氨工 业水污染 物排放标 准 |
|----|------|--|---|---|---|--|--|-----------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|
| | | 二级: 0.5 | | | | 间排 三级 1.0 | | | | | |
| 12 | 硫化物 | 直排 一级 A: 0.5 一级 B: 0.5 二级: 0.5 | | 0.5 | | 直排 一级:1.0 二级 1.0 间排 三级 1.0 | 选择控制指标: 1.0 | 直排:1.0 间排:1.0 | / | 直排:0.5 间排:1 | 直排:0.5 间排:0.5 |
| 13 | 氟化物 | 直排 一级 A: 8 一级 B: 8 二级: 8 | | 8 | | 直排 一级:10 二级 10 间排 三级 20 | / | / | 直排:10 间排:20 | 直排:6 间排:6 | / |
| 14 | 全盐量 | 直排 一级 A: 5000 一级 B: 5000 二级: 5000 间排 7000 | | 10000 | | / | / | / | / | / | / |
| 15 | 总有机碳 | 直排 一级 A: 16 一级 B: 20 二级: 20 | | 20 | | 直排 一级:20 二级 30 间排 三级- | / | 直排:20 间排:- | 直排:20 间排:- | / | / |

| 序号 | 污染物 | 本标准 | 重庆市《化工 园区主要水污 染物排放标准》 (DB 50/457- 2012) | 江苏省《化 学工业水污 染物排放标 准》 (DB 32/939- 2020) | 河南省《化工行业水污染物间接排放标准》 (DB41 1135-2016) | 《污水综合排 放标准》 (GB8978- 1996) | 《城镇污水处 理厂污染物排 放标准》(GB 18918-2002) | 《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015) | 《合成树脂工 业污染物排放 标准》(GB 31572-2015) | 无机化学 工业污染 物排放标 准 | 合成氨工 业水污染 物排放标 准 |
|----|------------------------|---|---|---|---|--|--|-----------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|
| 16 | 可吸附有机卤 化 物 (AOX) | 直排 一级 A: 0.5 一级 B: 0.5 二级: 0.5 | | 0.5 | | 直排 一级:1.0 二级 5.0 间排 三级 8.0 | 选择控制指标: 1.0 | / | 直排:1.0 间排:5.0 | / | / |
| 17 | 急性毒性 (稀 释倍数) b | | | | | | | | | / | / |

| 序号 | 污染物 | 柠檬酸工业 水污染物排 放标准 | 炼焦化学工 业污染物排 放标准 | 橡胶制品工 业污染物排 放标准 | 磷肥工业水 污染物排放 标准 | 硫酸工业污染 物排放标准 | 硝酸工业 污染物排 放标准 | 油墨工业水 污染物排放 标准 | 化学合成类制药 工业水污染物排 放标准 | 杂环类农 药工业水 污染物排 放标准 | 农药工业水污 染物排放标准 (二次征求意 见) |
|----|------------------|-----------------------|-----------------------|--|--|--|---------------------|---|---------------------------|-----------------------------|---|
| 1 | рН | 直排:6-9 间排:6-9 | 直排:6-9 间排:6-9 | 直排: 轮胎企业和 其他制品企 业 6-9 乳胶制品企 业 6-9 间排:6-9 | 直排: 过磷酸钙 6- 9 钙碳 碳配 6- 9 碳酸 碰碰 16-9 复混肥 6-9 间排:6-9 | 直排: 硫磺制酸、硫 铁矿制酸及石 膏制酸 6-9 间排:6-9 | 直排:6-9 间排:6-9 | 直排: 综合油墨生 产企业 6-9 其他油墨生 产企业 6-9 间排:6-9 | 直排:6-9 | | 直排: 6-9 间排: 6-9 |
| 2 | 化学需氧量 (CODcr) | 直排:100 间排:300 | 直排:80 间排:150 | 直排: 轮胎企业和 其他制品企 业 70 乳胶制品企 业 70 间排:300 | 直排: 过磷酸钙 70 钙镁磷肥 70 碳酸铵 70 重过磷酸钙 70 复混肥 70 间排 150 | 直排: 硫磺制酸、硫 铁矿制酸及石 膏制酸 60 间排:100 | 直排:60 间排 150 | 直排: 综合油墨生 产企业 120 其他油墨生 产企业 80 间排:300 | 直排: 120 (100) | | 直排: 生物类农药生 产80 其他100 间排:500 |
| 3 | 氨氮 (以 N 计) | 直排:10 间排:30 | 直排:10 间排:25 | 直排: 轮胎企业和 其他制品企 业 5 乳胶制品企 业 10 间排:30 | 直排: 过磷酸钙 10 钙镁磷肥 10 磷酸铵 15 重过磷酸钙 10 复混肥 15 间排:30 | 直排: 硫磺制酸、硫 铁矿制酸及石 膏制酸 8 间排:20 | 直排:10 间排:2 | 直排: 综合油墨生 产企业 15 其他油墨生 产企业 10 间排:25 | 直排: 25 (20) | | 直排: 15 间排: 45 |
| 4 | 总氮 (以 N 计) | 直排:20 间排:80 | 直排:20 间排:50 | 直排: 轮胎企业和 | 直排: 过磷酸钙 | 直排: 硫磺制酸、硫 | 直排:30 间排:70 | 直排: 综合油墨生 | 直排: 35 (30) | | 直排: 35 间排: 70 |

| 序号 | 污染物 | 柠檬酸工业 水污染物排 放标准 | 炼焦化学工 业污染物排 放标准 | 橡胶制品工 业污染物排 放标准 | 磷肥工业水 污染物排放 标准 | 硫酸工业污染 物排放标准 | 硝酸工业 污染物排 放标准 | 油墨工业水 污染物排放 标准 | 化学合成类制药 工业水污染物排 放标准 | 杂环类农 药工业水 污染物排 放标准 | 农药工业水污 染物排放标准 (二次征求意 见) |
|----|---------------|-----------------------|-----------------------|--|---|---|---------------------|--|---------------------------|-----------------------------|--|
| | | | | 其他制品企 业 10 乳胶制品企 业 15 间排:40 | 15 钙镁磷肥 15 磷酸铵 20 重过磷酸钙 15 复混肥 20 间排:60 | 铁矿制酸及石膏制酸 15 间排:40 | | 产企业 30 其他油墨生 产企业 20 间排:50 | | | |
| 5 | 五日生化需氧量(BOD5) | 直排:20 间排:80 | 直排:20 间排:30 | 直排: 轮胎企业和 其他制品企 业 10 乳胶制品企 业 10 间排:80 | / | / | / | 直排: 综合油墨生 产企业 25 其他油墨生 产企业 20 间排:50 | 直排: 25(20) | | 直排: 20 间排: 350 |
| 6 | 总磷 (以 P 计) | 直排:1.0 间排:4.0 | 直排:1.0 间排:3.0 | 直排: 轮胎企业和 其他制品企 业 0.5 乳胶制品企 业 0.5 间排:1.0 | 直排: 过磷酸钙 10 钙镁 磷肥 10 磷酸铵 15 重过磷酸钙 15 复混肥 10 间排:20 | 直排: 磷石膏 10 其他 0.5 间排: 磷石膏 0.5 其他 2 | 直排:0.5 间排:1.0 | 直排: 综合油墨生 产企业 0.5 其他油墨生 产企业 0.5 间排:20 | 直排: 1.0 | | 直排: 有机磷类农药 原药生产 4 其他 1 间排: 8 |
| 7 | 悬浮物 | 直排:50 间排:160 | 直排:50 间排:70 | 直排: 轮胎企业和 其他制品企 业 10 乳胶制品企 业 40 间排:150 | 直排: 过磷酸钙 30 钙镁磷肥 30 磷酸铵30 重过磷酸钙 | 直排: 硫磺制酸、硫 铁矿制酸及石 膏制酸 50 间排:100 | 直排:50 间排:100 | 直排: 综合油墨生 产企业 40 其他油墨生 产企业 40 间排:100 | 直排: 50 | | 直排: 50 间排: 400 |

| 序号 | 污染物 | 柠檬酸工业 水污染物排 放标准 | 炼焦化学工 业污染物排 放标准 | 橡胶制品工 业污染物排 放标准 | 磷肥工业水 污染物排放 标准 | 硫酸工业污染 物排放标准 | 硝酸工业 污染物排 放标准 | 油墨工业水 污染物排放 标准 | 化学合成类制药 工业水污染物排 放标准 | 杂环类农 药工业水 污染物排 放标准 | 农药工业水污 染物排放标准 (二次征求意 见) |
|----|----------|-----------------------|-----------------------|---|------------------------|--|---------------------|---|---------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| | | | | | 30 复混肥 30 间排:100 | | | | | | |
| 8 | 色度(稀释倍数) | 直排:40 间排:100 | / | / | / | / | / | 直排: 综合油墨生 产企业 70 其他油墨生 产企业 50 间排:80 | 直排: 50 | | 直排: 30 间排: 64 |
| 9 | 石油类 | / | 直排:2.5 间排:2.5 | 直排: 轮胎企业和 其他制品企 业1 乳胶制品企 业1 间排:10 | / | 直排: 硫磺制酸、硫 铁矿制酸及石 膏制酸 3 间排:8 | 直排:3 间排:8 | 直排: 综合油墨生 产企业 8 其他油墨生 产企业 8 间排:8 | / | | / |
| 10 | 挥发酚 | / | 直排:0.3 间排:0.3 | / | / | / | / | 直排: 综合油墨生 产企业 0.5 其他油墨生 产企业 0.5 间排:0.5 | 直排: 0.5 | | 直排: 0.5 间排: 1.0 |
| 11 | 总氰化物 | / | 直排:0.2 间排:0.2 | / | / | / | / | / | 直排: 0.5 | | 直排: 0.5 间排: 0.5 |
| 12 | 硫化物 | / | 直排:0.5 间排:0.5 | / | / | 直排: 硫铁矿制酸及 石膏制酸 1 间排:1 | / | / | 直排: 1.0 | | 直排: 1.0 间排: 1.0 |
| 13 | 氟化物 | / | / | / | 直排: 过磷酸钙 15 | 直排: 硫铁矿制酸及 石膏制酸 10 | / | / | / | | 直排: 10 间排: 20 |

| 序号 | 污染物 | 柠檬酸工业 水污染物排 放标准 | 炼焦化学工 业污染物排 放标准 | 橡胶制品工 业污染物排 放标准 | 磷肥工业水 污染物排放 标准 | 硫酸工业污染 物排放标准 | 硝酸工业 污染物排 放标准 | 油墨工业水 污染物排放 标准 | 化学合成类制药 工业水污染物排 放标准 | 杂环类农 药工业水 污染物排 放标准 | 农药工业水污 染物排放标准 (二次征求意 见) |
|----|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------|---------------------|--|---------------------------|-----------------------------|--|
| | | | | | 钙镁磷肥 15 磷酸铵 15 重过磷酸钙 15 复混肥 15 间排:20 | 间排:15 | | | | | |
| 14 | 全盐量 | / | / | / | / | / | / | / | / | | 农药原药及主 要中间体生产 直排: 3000 间排: 5000 |
| 15 | 总有机碳 | / | / | / | / | / | / | 直排: 综合油墨生 产企业 30 其他油墨生 产企业 20 间排:60 | 直排: 35 (30) | | 直排: 40 间排: 200 |
| 16 | 可吸附有机卤 化物(AOX) | / | / | / | / | / | / | / | / | | 直排: 1.0 间排: 8.0 |
| 17 | 急性毒性 (稀释倍数)b | / | / | / | / | / | / | / | 0.07 (HgCl2 毒 性当量) | | 直排: 6 |

7标准实施效益分析

7.1 实施本标准的环境效益

本标准制定的目的是引导行业污染治理技术改进、减少行业污染排放。本标准制定在制定过程中力求科学、合理和可操作性强。结合目前情况,四川省化工园区集中式污水处理厂需通过加大资金投入和技术改进,加强管理,提高环保意识。

7.2 实施本标准的成本分析

化工园区的污染治理的具体资金投入可从一般污染物处理工程和全盐量处 理工程两方面的建设和运行成本进行分析。

(1) 一般污染物处理工程经济分析

化工园区废水污染物处理工程主要是处理废水中的有机物和氮磷物质。据调研,现目前,化工工业企业针对有机物和氮磷物质去除运用较多是生化+深度处理组合工艺,常用生化工艺包括 A²/O、A/O 和氧化沟等,常用三级深度处理工艺包括膜分离法、快速磁沉淀法、高级氧化法、活性炭吸附法等物理化学方法。根据工艺和处理规模以及排放标准的不同,化工园区集中式污水处理厂工程投资一般控制在 0.5 万元/(t•d)~2.0 万元/(t•d)之间,运行费用 2 元/m³~5元/m³,部分具有特征污染物去除工艺的,运行费用在 10~20 元/m³。

(2) 全盐量处理工程经济分析

现目前,少有化工工业企业装配有全盐量去除设备,据实地调研和参考其他高盐废水产生行业,废水脱盐工艺主要包括高盐废水深度浓缩工艺和末端废水蒸发结晶工艺两个部分。深度浓缩工艺主要有碟管式反渗透(DTRO)、电渗析(ED)、正渗透(FO)等,根据进水水质、水量以及出水水质的不同其工程投资一般为2万元/(t•d)~4万元/(t•d),运行费用为5元/m³~15元/m³;末端废水蒸发结晶工艺主要有多效强制循环蒸发(MED)、机械蒸汽再压缩

(MVR)、低温常压蒸发 (NED) 等,根据进水水质和水量的不同其工程投资一般为 4 万元/ ($t \cdot d$) ~10 万元/ ($t \cdot d$),运行费用为 50 元/ m^3 ~80 元/ m^3 。

表 7-1 化工工业企业污染物治理经济分析

| 工段 | 工艺类型 | 工程投资费用 (万元/(t•d)) | 运行费用 (元/ m³) |
|----------|--|----------------------|-----------------|
| 生化+深度处理 | A ² /O、A/O和氧化沟+膜分离法、快速磁 沉淀法、高级氧化发、活性炭吸附法 | 0.5~2 | 2~5 |
| 深度浓缩 | 有碟管式反渗透(DTRO)、电渗析 (ED)、正渗透(FO)等 | 2~4 | 5~15 |
| 末端废水蒸发结晶 | 多效强制循环蒸发(MED)、机械蒸汽再 压缩(MVR)、低温常压蒸发(NED)等 | 4~10 | 50~80 |
| | 合计 | 6.5~16 | 57~100 |