

附件 9

《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015) 修改单（征求意见稿）编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

无机磷化学工业属于典型的无机化学工业。为进一步优化排放标准体系，加强无机磷化学工业大气污染物排放管理，增强《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573—2015）的科学性和合理性，2019年10月，生态环境部大气环境司提出修改 GB 31573—2015，将无机磷化学工业大气污染物排放纳入 GB 31573—2015 进行控制，并优化硅酸钠工业 NO_x 排放限值。

1.2 工作过程

2019年10月—12月，编制组接受任务后，多次赴云南、贵州、四川、湖北等地开展实地调研，参加磷化工行业会议，组织技术专家座谈交流，了解行业现状，研讨废气中磷酸雾、磷化氢、SO₂等的排放限值、处理技术和监管要求等内容。同时，根据 GB 31573—2015 执行情况的反馈，编制组组织专家对硅酸钠工业 NO_x 的实际排放情况进行调研和技术交流。

2020年1月—3月，编制组根据调研结果明确了应修改的主要技术内容，并编写完成了 GB 31573—2015 修改单草案。经多次研讨对修改单进行了修改完善后，形成了 GB 31573—2015 修改单征求意见稿及编制说明。

2020年4月22日，修改单征求意见稿通过了技术审查会的审查。

2 修改 GB 31573—2015 的必要性

2.1 国家有关生态环境保护政策、规划文件要求

2017年7月17日，原环境保护部、国家发展和改革委员会、水利部联合印发《长江经济带生态环境保护规划》（环规财〔2017〕88号），提出强化推进涉磷工业源污染治理。

2018年12月31日，生态环境部、发改委联合发文关于印发《长江保护修复攻坚战行动计划》的通知（环水体〔2018〕181号），要求强化工业企业达标排放；推进“三磷”综合整治。

2019年4月30日，生态环境部印发了《长江“三磷”专项排查整治行动实施方案》，“三磷”行业包括了磷化工行业。

2019年7月1日，生态环境部发布《工业炉窑大气污染综合治理方案》（环大气〔2019〕56号），对无机磷化学工业涉及到的熔炼炉和焙（煅）烧炉（窑）提出了明确的治理要求。

涉无机磷工业进行污染治理以及生态环境部门开展监督执法，亟须有针对性的国家污染物排放标准作为依据。

2.2 现行标准存在的问题

当前，无机磷化学工业大气污染物排放执行《大气污染物综合排放标准》（GB 16297—1996）、《工业窑炉大气污染物排放标准》（GB 9078—1996）。这两项标准未规定磷酸雾、磷化氢和砷及其化合物等无机磷化学工业特征污染物，同时SO₂、颗粒物等常规污染物排放限值相对宽松，不能适应行业绿色高质量发展。无机磷化学工业属于典型的无机化学工业，对GB 31573—2015进行适当扩项和调整后可用于无机磷化学工业的大气污染物排放管理。

硅酸钠工业生产使用的原料、熔窑和工艺与玻璃生产类似，熔窑炉温高达1400~1600℃，NO_x排放浓度水平高，虽经选择性催化还原（SCR）治理仍然不能达到GB 31573—2015中的控制要求，应根据生产实际情况对标准中的NO_x限值进行适当调整。

3 无机磷化学工业概况

3.1 行业发展现状

无机磷化学工业是以磷矿石或黄磷、磷酸等含磷化合物为原料生产无机磷产品（磷肥除外）的工业，也包括黄磷尾气净化及燃烧综合利用的过程。截至2019年，我国无机磷化学工业企业有400余家，主要集中在长江流域的云、贵、川、鄂等省，总产能达1500万吨/年，产量约900万吨，产能、产量和出口量已多年位居世界第一。

按产品结构，无机磷化工产品可划分为大宗型基础类和二次加工类产品。黄磷、饲料磷酸钙盐（饲钙）、磷酸等属大宗型产品，生产厂点相对较集中，装置规模较大，污染物排放量大，对环境影响较大，是环境治理的重点。二次加工类产品如磷化物（三氯氧磷等）、高纯级磷酸（电子级或试剂级等）、焦磷酸盐及特种磷酸盐产品等精细化学品，生产企业较多但装置规模较小，多以黄磷、磷酸等产品为原料，生产过程污染物排放量少，环境污染较小。

3.2 行业大气污染物排放情况

无机磷化学工业废气可分为生产工艺废气、燃料废气及生产过程中无组织废气等。主要污染物包括颗粒物、硫化物、SO₂、氟化物、NO_x、磷酸雾、磷化氢、砷及其化合物等。据估算，无机磷化学工业 SO₂ 和颗粒物排放量分别为约 1.4 万吨/年和 0.6 万吨/年。

无机磷化学工业中黄磷生产污染较重，每吨黄磷副产尾气约 2850 m³，通过“火炬”直接燃烧排放，燃烧尾气中五氧化二磷>1000 mg/m³、SO₂> 5000mg/m³。同时熔融炉渣水淬时产生大量无组织排放，磷酸雾大于 5 mg/m³、氟化物大于 50 mg/m³。

4 无机磷化学工业纳入 GB 31573—2015 进行管控的内容

4.1 污染控制项目

无机磷化学工业排放的大气污染物主要包括：颗粒物、SO₂、NO_x、氟化物、磷酸雾、砷及其化合物和氯化氢等 7 项大气污染物，个别产品（黄磷、次磷酸钠、磷化氢特气等）生产中会有磷化氢产生。

GB 31573—2015 规定的大气污染物控制项目包括了颗粒物、NO_x、SO₂、氯化氢、硫酸雾、氟化物、砷及其化合物等，但还缺少无机磷化学工业的特征污染物磷酸雾和磷化氢。

因此，本次修改增加了磷酸雾和磷化氢两个控制项目。

4.2 排放限值确定依据

4.2.1 污染物排放状况

对部分污染较重的典型企业排放数据、收集到的监督性监测和在线监测数据进行的统计情况见表 1。

表 1 部分企业废气污染物排放情况

单位：mg/m³

序号	污染物项目	控制污染源	最大值	最小值	均值	有效数据			GB 31573 限值
						共计	超标	超标率	
1	颗粒物	黄磷、饲钙等其它磷企业	201	1	65.1	66	42	63.6%	30
2	NO _x	黄磷、缩聚磷酸盐及烘干设施	297	65	165	44	6	13.7%	200
3	SO ₂	黄磷、缩聚磷酸盐、其他磷产品等	609	10	317.5	44	21	47.7%	400
4	氯化氢	磷的氯化物	30	8.8	19.4	3	1	33.3%	10
5	氟化物	黄磷、饲钙	15	0.58	4.2	27	6	22.2%	6
6	砷及其化合物	黄磷	0.8	0.3	0.55	10	1	10%	0.5
7	五氧化二磷（以 P 计）	黄磷、磷酸盐、磷酸	55	1.5	31.1	30			—

4.2.2 磷酸雾与磷化氢限值的确定依据

根据无机磷工业生产方式及工艺的特点，热法磷酸、湿法磷酸、各种以黄磷、磷酸为原料的无机磷工业会有磷酸雾、磷化氢、五氧化二磷等污染物排放。磷酸雾、五氧化二磷和磷化氢是无机磷化学工业最典型的大气特征污染物。

五氧化二磷是固体颗粒物，极易吸潮，在空气中吸潮易转化为磷酸雾，在实际生产中，可以通过除尘方式控制，颗粒物指标可反映其排放控制水平，因此不单独作为一种污染物项目进行控制。由于磷酸雾和磷化氢具有较强的毒性，在我国职业卫生等相关标准中有控制要求（见表 2）。因此本标准将磷酸雾、磷化氢作为污染物控制项目，但需国家发布检测方法后实施。

表 2 国内外相关标准中的磷酸雾、磷化氢限值

单位: mg/m³

项目	标准	限值	备注
磷酸雾	《北京市大气综合排放标准》(DB 11/501—2007)	0.15	无组织排放
		5.0	排气筒(II时段)
	工作场所有害因素职业接触限值(GBZ 2.1—2019)	1	8h 时间加权平均浓度
		3	短时间容许浓度
	德国空气质量管理技术指南(TA Luft 2002)	1	

编制组对典型无机磷化学工业企业磷酸雾排放状况进行了调研。由于目前缺少固定源磷酸雾的检测方法,企业采用《工作场所空气有毒物质测定 无机含磷化合物》(GBZ/T 160.30—2004)的方法进行测定。目前无机磷化工企业排放废气基本是采用水喷淋吸收及除雾器除雾,调研数据显示磷酸雾排放浓度(以 P 计)在 10~14.5 mg/m³ 之间。根据企业的排放状况及最佳处理技术,本标准磷酸雾(以 P 计)设定排放限值为 15 mg/m³,特别排放限值为 5 mg/m³。

磷化氢是一种无色、剧毒、易燃气体,属于 A 级毒性无机剧毒物品。由于缺乏固定源检测方法,因此磷化氢限值的确定是根据其特性,参照国际水平规定,排放限值和特别排放限值确定为 1 mg/m³。根据《工作场所有害因素职业接触限值 第 1 部分:化学有害因素》(GBZ 2.1—2019)的控制要求,按可接受风险率,企业边界限值取职业卫生限值的五分之一(我国台湾等厂界限值确定方法)确定为 0.006 mg/m³。

4.2.3 其他污染物限值适用 GB 31573—2015 的说明

无机磷化学工业排放的颗粒物、SO₂、NO_x等常规污染物采用现行通用废气处理技术,如袋式除尘、双碱法或石灰法脱硫技术、SCR 或 SNCR 脱硝技术,处理效率分别为 95%~98%、75%~90%和 70%~80%,现状约有 70%的企业可以达到 GB 31573—2015 控制要求。

无机磷化学工业中 SO₂ 排放主要来源于黄磷尾气,产生浓度在 800~2000 mg/m³ 之间,企业对黄磷尾气综合利用后脱硫处理,仍然达到 300~600 mg/m³,因此无机磷化学工业中 SO₂ 的排放应执行 GB 31573—2015 中 400 mg/m³ 的控制要求。

氟化物、砷及其化合物和氯化氢产生与排放状况与其他无机化学工业基本类似，采用的处理技术也相同，处理后的排放控制水平能够达到 GB 31573—2015 的控制要求。

综上所述，现有无机磷化学工业企业通过加强管理及增加必要的环保处理设施，在颗粒物、SO₂、NO_x、氟化物、砷及其化合物和氯化氢污染物控制项目采用 GB 31573—2015 排放限值是可行的。

5 硅酸钠熔窑 NO_x 排放限值修改说明

5.1 硅酸钠工业生产与排污情况

硅酸钠用途十分广泛，主要用于白炭黑，硅胶，石油化工中裂化催化剂,同时也用于合成沸石，矿石浮选，陶瓷，水泥和铸造行业，水处理的絮凝剂以及土壤的化学固化，几乎涉及国民经济的各个产业。截至2019年底，硅酸钠行业重点企业90家，产能460万吨，产量360万吨，140余台窑炉设备。

硅酸钠生产工艺与玻璃生产类似，以石英砂和纯碱为原料，在1400~1600 °C 的高温窑炉里反应，排放的废气中主要成分为NO_x和粉尘，SO₂排放水平较低。我国硅酸钠主流生产工艺为熔窑法，燃料为煤气和天然气，其中以煤气为主，使用天然气的企业占比全行业不足5%。使用煤气时NO_x产生浓度约为1200~2100 mg/m³，使用天然气时NO_x产生浓度约为2000~3000 mg/m³。

5.2 硅酸钠熔窑 NO_x 排放限值确定依据

熔窑尾气中NO_x的治理方法有SCR和SNCR脱硝技术，治理后排放尾气中NO_x浓度300~800 mg/m³。目前我国硅酸钠生产厂家中已建有治理装置、在建治理装置、准备建设治理装置的厂家各约占1/3。调研的典型企业NO_x排放情况见表3。

表 3 典型硅酸钠企业 NO_x 排放浓度

单位：mg/m³

	最小值	最大值	均值	氧含量/%
企业1	439.7	840	546.9	15.1
企业2	312.8	630	356.4	13.5
企业3	351.6	660	401.6	10.3
企业4	360	395	378.3	10.1
企业5	328.8	489.6	396.3	11.6

	最小值	最大值	均值	氧含量/%
企业6	393	510	412	12.5
企业7	333	442	386	11.3
企业8	365	385	373.7	12.6
企业9	395	430	411.7	14.1

纯氧气助燃也是一种有效减少NO_x产生的方式，使用的氧气一般含氧量大于90%。据估算，采用纯氧助燃工艺，每吨硅酸钠的NO_x排放量可减少70%左右，最高可减少95%，粉尘排放量可减少60%~70%。其最大的特点是NO_x废气含量大大减少，所携带的粉尘量也相应减少，是鼓励的方向，但是纯氧助燃工艺对炉窑的耐火材料要求高，导致投资较大。目前，硅酸钠行业已有在建装置，从环保角度应予鼓励。

《玻璃制造业污染防治可行技术指南》(HJ 2305—2018)中，提出的NO_x可行排放水平在300~700 mg/m³，最佳水平在300~450 mg/m³。《工业炉窑大气污染综合治理方案》(环大气〔2019〕56号)中规定的重点区域原则上NO_x排放限值不高于300 mg/m³，其中日用玻璃、玻璃棉的NO_x排放限值不高于400 mg/m³。

德国《空气质量管理条例》(TA Luft 2002)是将硅酸钠纳入特殊玻璃行业，NO_x执行的排放限值为500mg/m³。欧盟玻璃制造工业的最佳可用技术文件中，将硅酸钠生产废气的NO_x排放限值设定为500~700 mg/m³。

结合污染防治技术与现状排放水平，参考相关标准、政策文件的要求，本修改单NO_x一般限值确定为400 mg/m³，重点地区NO_x特别排放限值确定为300 mg/m³。

6 标准修改内容

6.1 适用范围

为加强对无机磷化学工业的大气污染物排放控制，本标准将除磷肥外的无机磷化学工业纳入 GB 31573—2015 管控范围，在适用范围中将“无机磷”从标准不适用的产品范围中删除。但无机磷化学工业的水污染物排放管理不适用于本标准，仍执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。

6.2 术语和定义

由于将无机磷化学工业纳入GB 31573—2015进行管控，相应的修改了无机

化学工业的定义，增加了无机磷化学工业的定义。无机磷化学工业采用了行业的定义，但考虑到排放控制的完整性，将黄磷尾气净化及燃烧综合利用的过程也纳入到了定义中。

6.3 排放限值修改情况

对 GB 31573—2015 大气污染物排放限值的修改情况，见表 4、表 5、表 6。

表 4 GB 31573—2015 中大气污染物排放限值的修改情况

单位：mg/m³

序号	污染物项目	控制污染源	限值	污染物排放 监控位置
……	……	……	……	车间或生产 设施排气筒
2	NO _x	硅酸钠工业	400	
		其他	200	
3	SO ₂	硫化物及硫酸盐工业、重金属无机化合物工业、无机磷化学工业	400	
		其他	100	
∴	∴	∴	∴	
10	氟化物（以F计）	涉钴、锆重金属无机化合物工业	3	
		无机氟化物工业、无机磷化学工业	6	
∴	∴	∴	∴	
26	磷酸雾（以P计） ^a	无机磷化学工业	15	
27	磷化氢 ^a	无机磷化学工业	1	

注：本表中未列出的无机化学工业污染源，其污染物限值参照本表。
^a 待国家污染物监测分析方法标准发布后实施。

表 5 GB 31573—2015 中大气污染物特别排放限值的修改情况

单位：mg/m³

序号	污染物项目	控制污染源	限值	污染物排放 监控位置
……	……	……	……	车间或生产 设施排气筒
2	NO _x	硅酸钠工业	300	
		其他	100	
∴	∴	∴	∴	
26	磷酸雾（以P计） ^a	无机磷化学工业	5	
27	磷化氢 ^a	无机磷化学工业	1	

注：本表中未列出的无机化学工业污染源，其污染物限值参照本表。
^a 待国家污染物监测分析方法标准发布后实施。

表 6 GB 31573—2015 中企业边界大气污染物排放限值的修改情况

单位：mg/m³

序号	污染物项目	控制污染源	限值
⋮	⋮	⋮	
19	磷化氢 ^a	无机磷化学工业	0.006

^a 待国家污染物监测分析方法标准发布后实施。

6.4 硅酸钠熔窑基准含氧量和排气量

对于空气助燃硅酸钠熔窑仍执行 GB 31573—2015 基准含氧量 8% 的折算规定。对于纯氧燃烧硅酸钠熔窑须按基准排气量进行折算，根据第二次全国污染源普查结果，基准排气量确定为 3600 m³/t-硅酸钠。

7 环境效益与技术经济分析

7.1 环境效益

目前无机磷化学工业 SO₂、颗粒物和氟化物排放量分别为约 1.4 万吨/年、0.6 万吨/年和 0.045 万吨/年。根据行业统计，2019 年无机磷产品总产量约 900 万吨，本标准实施后，在行业总产量不增加情况下，按行业年废气排放量 500 亿 m³ 计，可实现颗粒物、SO₂、氟化物污染物排放量分别削减 75%、55.6%、33.3%。

7.2 技术经济分析

国内无机磷化学工业企业生产可分为三种情况：

一是有黄磷生产装置，配套下游磷化学产品的企业，这类企业中约有 65% 需要安装高效除尘、脱硫、脱磷装置才能达到本修改单要求。

二是有湿法磷酸（非磷肥）生产装置，配套下游磷化学产品的企业，这类企业中约有 40% 的企业需要安装高效除尘、脱硫、除氟装置才能达到本修改单要求。湿法磷酸净化及生产磷酸盐所产生的氟化物是治理的重点。

三是外购黄磷或湿法精制磷酸生产磷化学产品的企业，这些企业多是中小企业和地处东部地区的下游磷化学生产企业，约有 15% 的企业需要安装废气治理装置才能达到本修改单要求。特别是地处重点区域内的企业要达到特别排放限值有一定难度，建议这部分企业发展高附加值、高技术、污染小的无机磷化工产品。

对以上三种情况进行测算,无机磷化学工业企业污染治理的环保投资约几百万元至一千万元不等,约占企业总投资的 4.0%~5.0%。废气处理成本每吨产品 20 元~30 元,约占生产总成本的 1.5%~3.5%。按照 2019 年行业产量 900 万吨测算,采用较为先进的脱硫、脱磷、除尘技术,全国需要固定投资大约为 15 亿元~20 亿元,运行成本大约为 0.6 亿元~1.0 亿元。