

附件 3

**《钢铁工业水污染物排放标准》  
(GB 13456-2012) 修改单 (征求意见稿)  
编制说明**

**《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456-2012) 修改单**

**编制组**

**2020 年 3 月**

# 目 录

1	背景情况.....	1
1.1	任务来源.....	1
1.2	工作过程.....	1
2	标准制修订必要性分析.....	1
2.1	防范涉铊水环境风险，加强工业废水铊污染防治.....	1
2.2	提高钢铁行业污染防治水平，推动含铊废水的治理.....	1
2.3	完善标准体系，提供环境管理依据.....	1
3	我国钢铁工业概况.....	2
3.1	行业发展现状.....	2
3.2	生产原料.....	2
3.3	产品与工艺.....	2
4	钢铁工业废水产生及污染治理.....	5
5	国内外相关标准情况.....	6
5.1	国内外相关涉铊标准.....	6
5.2	国家环境监测标准匹配分析.....	7
6	修改单制定的基本原则和技术路线.....	7
6.1	标准修改单制定的原则.....	7
6.2	标准修改单制定的技术路线.....	8
7	主要技术内容.....	8
7.1	我国钢铁工业废水铊污染物产生特点、环境影响分析及治理技术.....	8
7.2	钢铁工业废水铊污染物监控位置.....	10
7.3	钢铁工业废水铊污染物排放限值的确定.....	10
7.4	钢铁工业废水铊污染物监测方法.....	11
8	与国内外相关标准对比分析.....	11
8.1	与国外相比.....	11
8.2	与国内相比.....	11
9	实施本修改单的环境、社会效益和实施成本分析.....	11
10	实施本修改单的技术经济可行性分析.....	12

# 1 背景情况

## 1.1 任务来源

铊及其化合物毒性强，对人体健康危害大。近年来涉铊环境污染事件多发，为加强工业废水铊污染防治，2017年8月，原环境保护部水环境管理司制订《涉铊重点行业排放标准修改工作方案》，拟以标准修改单的形式，分批修改涉铊重点行业的污染物排放标准，纳入铊排放限值和相应管理要求。《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）废水中增加总铊污染物的控制要求修改单被纳入2020年度国家生态环境标准计划项目。经立项审批，修改任务由生态环境部环境规划院牵头，联合生态环境部环境标准研究所和江苏省生态环境评估中心（江苏省排污权登记与交易管理中心）等两家单位共同承担。

## 1.2 工作过程

主要工作过程如下：（1）文献调研与资料收集。广泛搜集查阅国内外铊污染治理防控相关文献资料，共查阅相关文献及报告近百份。（2）实地调研。赴江苏、广东、湖南、广西等省份开展实地调研与座谈。（3）专家咨询。组织技术专家进行座谈交流，了解行业现状，研讨废水中铊排放限值、处理技术和监管要求等内容，广泛听取相关专家及行业主管部门意见。（4）开题论证。2019年8月30日，生态环境部水生态环境司在京组织召开了《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）修改单开题论证会，论证委员会一致通过该标准修改单的开题。（5）修改单及编制说明起草。2020年2月24日，生态环境部水生态环境司在京组织召开了《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）修改单技术审查会。征求意见稿通过了技术审查并按照审查意见进一步修改完善，形成《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）修改单及编制说明（征求意见稿）。

# 2 标准制修订必要性分析

## 2.1 防范涉铊水环境风险，加强工业废水铊污染防治

近年来涉铊环境污染事件多发，对人民群众饮水安全等造成了一定影响。这些事件中铊污染物基本为含铊矿石的采选和冶炼，以及使用含铊原辅料行业的生产活动产生，大部分为含铊废水排放造成，少数为含铊灰渣随雨水冲刷进入河流造成。铊污染排放若不加以管控，则会引起部分河段，特别是下游河段的铊浓度异常。我国河流众多，沿河、沿海地区人口密集，为保障饮用水安全，保护人体健康，防范跨地区、大范围的涉铊水环境异常事件，有必要加强涉铊行业含铊废水管控。当前，仅部分省份出台地方标准无法满足风险防控的要求，因此，从国家层面针对涉铊行业废水排放增加总铊控制要求具有必要性。

## 2.2 提高钢铁行业污染防治水平，推动含铊废水的治理

钢铁行业是涉铊行业之一。钢铁烧结工艺环节原料中若含铊较高，通过烧结生产高温下易挥发（大于320℃开始挥发）进入烟气，烟气脱硫环节若采用湿法脱硫，烟气中的铊绝大部分会进入喷淋液中产生含铊废水。湖南、江苏、广东等省份在钢铁行业脱硫废水中曾检测到总铊浓度高值，最高达到13 mg/L。钢铁行业生产产生的含铊废水若直接排入外环境，将会威胁周边环境质量。因此，有必要在钢铁行业废水排放标准增加总铊排放限值，推动企业治理含铊废水，提高钢铁行业污染防治水平。

## 2.3 完善标准体系，提供环境管理依据

2018年，生态环境部组织相关单位完成了钢铁系列排放标准（7项）实施评估，其中对GB 13456-2012的评估指出，GB 13456-2012制订时期，受当时研究文献和监测数据的局限，未考虑脱硫废水总铈管控要求，评估结论建议以修改单形式发布地方反映较为集中的脱硫废水总铈污染物排放控制要求。

《最高人民法院 最高人民检察院 关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》（法释〔2016〕29号）规定“排放、倾倒、处置含铅、汞、镉、铬、砷、铈、锑的污染物，超过国家或者地方污染物排放标准三倍以上的，应当认定为‘严重污染环境’”。由于《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）未规定废水总铈排放限值，导致钢铁工业铈排放的监测、环境监管和污染防治缺乏依据。

为推进系列涉铈重点行业总铈排放标准修改单制定工作，加强钢铁工业废水铈污染物治理和排放控制，防范环境风险，贯彻落实国务院《深化标准化工作改革方案》（国发〔2015〕13号）文件精神，参照钢铁系列排放标准（7项）实施评估结论，有必要制定《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）修改单，增加废水中总铈污染物的控制要求。《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）中增加废水总铈排放限值，将为钢铁工业铈排放的监测、环境监管和污染防治提供依据。

## 3 我国钢铁工业概况

### 3.1 行业发展现状

钢铁产业是国民经济的重要基础产业，是实现工业化的支撑产业，是技术、资金、资源、能源密集型产业。长期以来，钢铁工业为国家建设提供了重要的原材料保障，有力支撑了相关产业发展，推动了我国工业化、现代化进程。我国是钢铁生产大国，粗钢产量连续15年居世界第一，已建成全球产业链最完整的钢铁工业体系，有效支撑了下游用钢行业和国民经济的平稳较快发展。

2018年，钢铁行业持续推进供给侧结构性改革，产业结构不断优化，市场秩序明显改善，全行业经济效益创历史最好水平。2018年我国生铁、粗钢和钢材（含重复材）产量分别为7.71亿吨、9.28亿吨和11.06亿吨，同比分别增加3.0%、6.6%和8.5%，粗钢产量创历史新高。华北、华东地区粗钢产量共占全国总产量的66%。

截至2020年2月22日，全国排污许可证管理信息平台显示，钢铁行业（不含铁合金冶炼和黑色金属铸造）已核发排污许可证3910家，其中长流程企业466家，炼铁企业233家，炼钢企业121家，其他大多为独立轧钢企业。

### 3.2 生产原料

2018年，我国铁矿石折合成品矿表观消费量约12.7亿吨，同比增加约4000万吨，增长3.2%，占世界铁矿石消费量的60%左右。我国铁矿石储量丰富，据原国土资源部数据，2016年底，我国已发现铁矿产地4735处，保有查明铁矿石资源储量840.6亿吨，其中基础储量201.2亿吨，平均铁品位31.5%。尽管我国钢铁工业取得了举世瞩目的成绩，与钢铁生产密切相连的铁矿石原料供应保持稳定，但铁矿原料供给不平衡矛盾，国内铁矿只达到全国钢铁工业所需铁矿石量的11%，供给量远远不能满足我国钢铁工业的需求。2018年我国铁矿石原矿累计产量7.63亿吨，累计下降3.1%。国内矿含硫一般在0.1~0.6%；我国进口铁矿石10.64亿吨，进口铁矿依存度已达到89%，其中83%集中在澳大利亚、巴西两个国家，2018年，我国从两国进口铁矿石数量合计占我国进口总量85.53%，创历史新高，其中澳大利亚占比63.88%，巴西占比21.95%。国外矿含硫一般在0.01~0.05%。

### 3.3 产品与工艺

按照《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456-2012）关于适用范围的规定，本修改单及编制说明不涉及铁矿采选、焦化、铁合金等工业。

钢铁工业是资源、能源密集型产业，其特点是产业规模大、生产工艺流程长。钢铁工业主要产品有生铁、粗钢和钢材，主要原料为铁矿石，生产一吨粗钢平均使用 1.37 吨铁矿石。钢铁工业生产工艺包含烧结（球团）、炼铁、炼钢及轧钢等一个或多个生产工序。

### (1) 烧结（球团）

烧结生产即把铁矿、石灰石、煤、除尘灰、轧钢铁皮等含铁原料和燃料、熔剂混合在一起，利用其中的燃料燃烧，使部分烧结料熔化，从而使散料粘结成块状，并具有足够的强度和块度的过程。球团生产是把铁精矿等原料与适量的膨润土均匀混合后，通过造球机造出球球，然后高温焙烧，使球团氧化固结的过程。典型生产工艺见图 1。

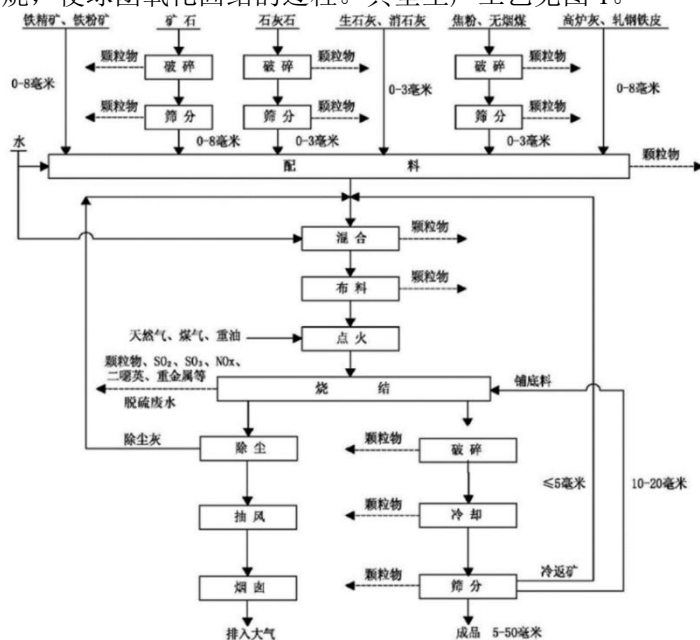


图 1 烧结生产工艺

### (2) 炼铁

高炉炼铁是一个还原过程，主要原料为  $Fe_2O_3$  或  $Fe_3O_4$  含量高的铁矿石、烧结矿或球团矿以及石灰石（调节矿石中脉石熔点和流动性的助熔剂）、焦炭（作为热源、还原剂和料柱骨架）。在高炉炼铁生产中，高炉是工艺流程的主体，从其上部装入的铁矿石、燃料和熔剂等向下运动，下部鼓入空气燃料燃烧，产生大量的高温还原性气体向上运动；炉料经过加热、还原、熔化、造渣、渗碳、脱硫等一系列物理化学过程，最后生成液态炉渣和生铁。典型生产工艺见图 2。

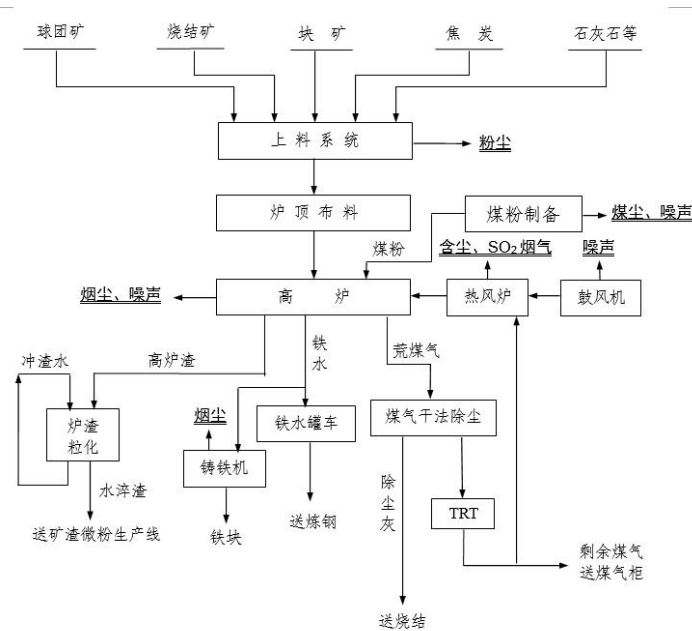


图2 炼铁生产工艺

### (3) 炼钢

炼钢生产方法目前主要有转炉炼钢和电炉炼钢两大类。

转炉炼钢以铁水及少量废钢为原料，以石灰（活性石灰）、萤石等为熔剂。铁水和废钢加入炉后摇直炉体进行吹炼，根据冶炼时向炉内喷吹氧气、惰性气体的部位，可分为顶吹、底吹转炉和顶底复吹转炉。顶吹就是炉顶吹氧，底吹就是炉底吹氧，顶底复吹是炉顶吹氧、炉底吹惰性气体（如 Ar、N<sub>2</sub> 等），熔剂等辅料由炉顶料仓加入炉内。转炉吹炼时由于氧气和铁水中的碳发生化学反应，产生含大量 CO 的炉气（转炉煤气），同时铁水中的杂质与熔剂相结合生产钢渣。当吹炼结束时，倾倒炉体排渣出钢；出钢过程中向钢包加入少量铁合金料使钢水脱氧和合金化。为了冶炼优质钢种，将转炉钢水再送精炼装置（如 LF 钢包精炼炉、RH、VD 真空处理炉等）进行精炼，对钢水进行升温、化学成份调节、真空脱气和去除杂质等。典型生产工艺见图 3。

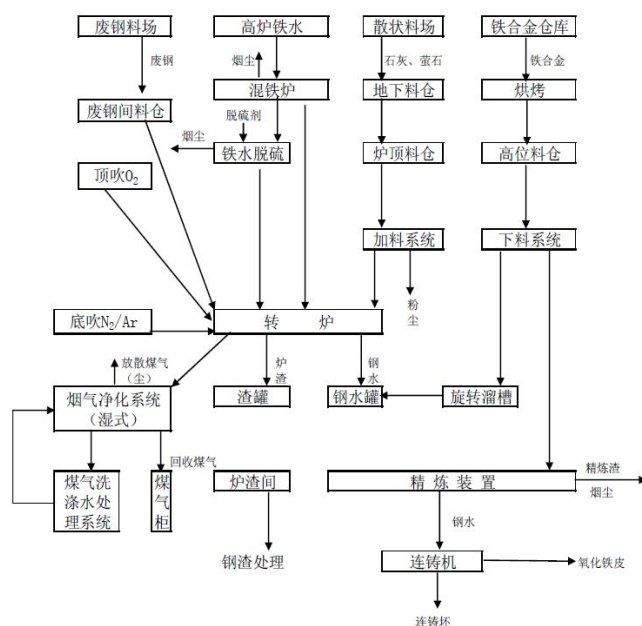


图3 转炉炼钢生产工艺

电炉炼钢以废钢为原料，辅助料有铁合金、石灰、萤石等。电炉生产工艺流程为：先移开电炉炉盖，将检选合格的废钢料由料罐（篮）加入炉内，将炉盖复位，同时将辅助料由高位料仓通过加料系统经电炉炉盖上的料孔分期分批加入炉内，然后通电开始冶炼。有些电炉先对废钢进行预热，其方式是利用电炉烟气在炉外预热，或直接在电炉上方设预热罐利用电炉烟气预热。冶炼结束后出钢，钢水如需精炼，则送精炼装置进行精炼，情况与转炉钢水精炼相同。典型生产工艺见图 4。

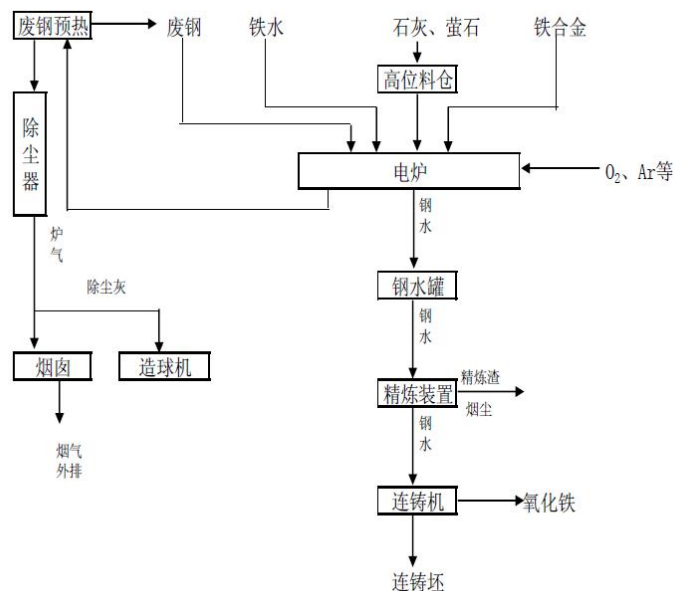


图 4 电炉炼钢工艺

#### (4) 轧钢

按轧制的温度不同，轧钢可分为热轧和冷轧两类。热轧是以钢锭或钢坯为原料，用均热炉或加热炉加热到 1150~1250℃后，在热轧机上轧制成成品或半成品的钢板、型钢、线材、钢管等四大类。冷轧是指不经加热的轧制成冷轧板、卷的生产。

## 4 钢铁工业废水产生及污染治理

钢铁生产过程中的废水主要包括：烧结、球团脱硫废水、炼铁高炉煤气湿法净化系统废水、炼铁高炉冲渣废水、炼钢转炉煤气湿法净化回收系统废水、炼钢连铸废水、热轧直接冷却废水、冷轧含酸废水、冷轧含碱废水、冷轧含油、乳化液废水、冷轧含铬废水、全厂综合污水处理厂废水等。

钢铁生产过程中的主要废水来源及主要污染物情况见表 1。

表 1 钢铁工业废水类别、污染物种类及污染治理工艺

生产工序	废水类别	污染物种类	污染治理工艺
烧结、球团	脱硫废水	pH、SS、COD、石油类、重金属等	絮凝沉淀
高炉炼铁	煤气湿法净化系统废水	SS、COD、挥发酚、总氰化物、重金属等	絮凝沉淀
	冲渣废水	SS、挥发酚、总氰化物等	絮凝沉淀
转炉炼钢	煤气湿法净化回收系统废水	SS、氟化物等	絮凝沉淀
	连铸废水	SS、COD、石油类等	除油+沉淀+过滤
热轧	直接冷却废水	SS、COD、石油类等	除油+沉淀+过滤或稀土磁盘处理

生产工序	废水类别	污染物种类	污染治理工艺
冷轧	含酸废水	pH、COD、氟化物等	中和+曝气+絮凝沉淀
	含碱废水	pH、COD、石油类等	中和+曝气+絮凝沉淀
	含油、乳化液废水	pH、COD、石油类等	超滤+曝气(或生化)+沉淀(或过滤)
	含铬废水	六价铬、总铬等	化学还原沉淀+絮凝沉淀
全厂综合污水处理厂废水	综合污水处理厂废水	COD、SS等	预处理+深度处理

## 5 国内外相关标准情况

### 5.1 国内外相关涉铊标准

国内外涉及水中铊含量的环境质量标准或排放标准较少，美国、德国、俄罗斯以及我国相关标准限值见表 2。

表 2 国内外相关标准涉铊限值

序号	国家或地区	标准名称	标准限值 (µg/L)	排放监控位置
一、水质基准与水质标准				
1	美国	水质基准(保护人体健康)	0.24(摄入水和生物) 0.47(仅摄入生物)	
2	美国	饮用水水质标准	2.0(饮用水最高允许值) 0.5(饮用水最安全阈值)	
3	加拿大	水生生物基准	0.8	
4	俄罗斯	饮用水卫生标准(2002年)	0.1	
5	中国	《地表水环境质量标准》 (GB 3838-2002)	0.1(集中式生活饮用水 地表水源地特定项目 标准限值)	
6	中国	《生活饮用水卫生标准》 (GB 5749-2006)	0.1	
7	中国	《地下水质量标准》 (GB/T 14848-2017)	≤0.1(I类、II类、III类); ≤1(IV类); >1(V类);	
8	上海	《生活饮用水水质标准》 (DB 31/T1091-2018)	0.1	
二、水污染物排放标准				
9	中国	《无机化学工业污染物排放标准》 (GB 31573-2015)	5	车间或生产设施排 放口
10	中国湖南	《工业废水铊污染物排放标准》 (DB 43/968-2014)	5	总排放口
11	中国广东	《工业废水铊污染物排放标准》 (DB 44/1989-2017)	5(现有企业) 2(新建企业)	车间或生产设施排 放口; 总排放口



序号	国家或地区	标准名称	标准限值 (µg/L)	排放监控位置
12	中国江苏	《钢铁工业废水中铊污染物排放标准》(DB 32/3431-2018)	2	车间或生产设施废水排放口
13	中国上海	《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018)	5 (向敏感水域直接排放); 300 (向非敏感水域直接排放; 间接排放)	总排放口
14	中国江西	《工业废水铊污染物排放标准》(DB 36/1149-2019)	5	车间或生产设施排放口; 总排放口

注：上海地标 DB 31/199-2018 定义敏感水域为“本市 GB 3838 中 III类环境功能及以上水域、GB 3097 中第二类环境功能及以上海域，包括国家和上海市规定的自然保护区范围内水域以及其它重点生态保护和建设区”。

## 5.2 国家环境监测标准匹配分析

当前我国废水中铊污染物浓度的监测方法标准共 2 个。

《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015) 适用于氯离子浓度低于 1.2 g/L 水样测定，钢铁脱硫废水氯离子浓度过高时（钢铁工业烧碱机烟气中通常含有氯化氢 (HCl)，氯离子在吸收塔内不断富集，氯离子含量较高（石膏浆液中氯离子浓度高达 20 g/L)），由于难以有效屏蔽干扰则不适用。

《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014) 适用范围可满足钢铁工业废水总铊测定需求。

两种监测方法铊元素检测相关参数见表 3。

表 3 两种监测方法铊元素检测相关参数

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

## 6 修改单制定的基本原则和技术路线

### 6.1 标准修改单制定的原则

#### (1) 保障生态环境安全

钢铁行业总铊排放控制要求的确定首先从保护公众健康需求出发，充分结合铊的水质基准，限值执行后有效防范与化解钢铁行业涉铊水环境风险，保障水生态环境安全。具体以企业废水从总排口排入环境水体后，不影响环境质量为底线。

#### (2) 匹配行业发展形势

结合我国钢铁行业发展现状，根据我国钢铁行业产业密度、分布特点等因素，以及湖南、广东、江苏、江西等地标对钢铁行业的管控情况，确定标准限值设定的宽严程度。

#### (3) 实现技术经济可行

作为国家排放标准，限值确定应当考虑治理技术及稳定达标的水平，以及企业的经济承受能力。以企业总排口底线值作为车间排口的最严值，以企业总排口底线值乘以厂内稀释比

作为车间排口的最宽值，结合技术经济分析在此浓度范围内合理论证限值。

#### (4) 协调法律法规标准

以《中华人民共和国水污染防治法》《国家水污染物排放标准制订技术导则》(HJ 945.2-2018)《深化标准化工作改革方案》(国发〔2015〕13号)等法律法规、方针政策、标准规范为依据，在 GB 13456-2012 适用范围内制定修改单。

## 6.2 标准修改单制定的技术路线

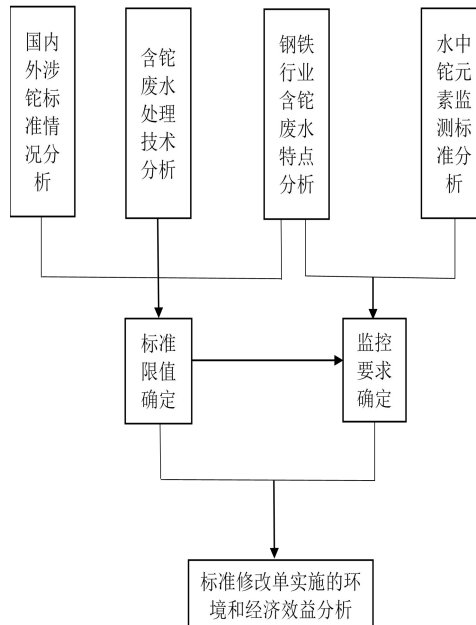


图 5 标准修改单制定技术路线

## 7 主要技术内容

### 7.1 我国钢铁工业废水铊污染物产生特点、环境影响分析及治理技术

#### 7.1.1 含铊废水产生来源及特点

铊在地壳中高度分散，通常以伴生元素方式存在于其他金属矿或非金属矿矿床内。铊具有低温成矿亲硫特性，往往含硫量高的矿石含铊量也高，因此，铊在硫化矿物中相对富集。钢铁行业的主要原料铁矿石虽是氧化矿物，但仍伴生一定量的硫，因此也伴生铊。调研钢铁企业铁矿石混合料含硫量为 0.06% 左右，调研企业铁矿石混合料铊含量在 0.6~2.3 mg/kg。烧结过程铁矿石中的铊经高温挥发进入烟气中，烟气中的铊大部分会进入除尘灰富集，调研企业除尘灰铊含量在 1.8~5.4 mg/kg。钢铁企业根据各种除尘灰量和成分，结合烧结其他原料的条件，对除尘灰进行配比混合，在一定水分的条件下将混合除尘灰造球，供给烧结二次混合机，除尘灰的再利用也是烟气中铊的来源之一。

烧结烟气除尘后仍保留在烟气中的铊，烟气脱硫环节若采用湿法脱硫，烟气中的铊绝大部分会进入喷淋液中，铊污染物随着喷淋液的循环使用而逐步富集，形成较高浓度的含铊脱硫废水。目前国内已建成的钢铁厂烧结烟气脱硫装置有湿法、半干法和干法三种，湿法脱硫技术主要有石灰石/石灰-石膏法、氨法、氧化镁法、双碱法，半干法脱硫技术主要有循环流化床法、旋转喷雾干燥法 (SDA 法)，干法脱硫技术主要有活性炭吸附法，各种脱硫工艺中以石灰石/石灰-石膏法湿法脱硫为主。根据 2015 年环境统计，全国钢铁企业 597 家，烧结机脱硫占比 62.5%，湿法脱硫占比 70%。因我国钢铁行业正在开展超低排放改造，湿法脱硫

比例或逐步降低。

根据湖南、广东、江苏、广西、河南等省份钢铁工业企业调研以及文献分析情况（其中广西、河南未制定地标），调研的 45 家钢铁企业（其中 28 家采用湿法脱硫），42 个脱硫废水样品总铊产生浓度在 0.00014~13.45 mg/L，平均值为 1.56 mg/L，超过 0.005 mg/L 样品数占 95%。

### 7.1.2 含铊废水环境影响分析

铊及硫酸铊、乙酸铊、氯酸铊等 15 种铊化合物被列入《危险化学品目录（2015 版）》（序号 2103），但仅硫酸铊为剧毒化学品。铊的无机盐化合物较铅、汞、镉、锑等重金属的无机盐化合物毒性更大，相关数据见表 4。含铊废水若未经有效处理即排入环境，将对公众健康与生态环境安全造成威胁。铊可经呼吸道、消化道及皮肤吸收，人摄入过量的铊便会中毒，出现脱发、头晕等一系列症状。

铊对植物的毒性远大于铅、镉、汞等其他重金属。在植物中，铊与钾存在拮抗作用，一旦铊取代了钾，植物就会受到巨大危害。

表 4 几种重金属无机盐半致死剂量比较

化学品	半致死剂量（经口）（LD <sub>50</sub> , mg/kg）	实验对象
硝酸铊-TlNO <sub>3</sub>	15	小鼠
硝酸汞-Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	26	小鼠
硝酸镉-Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	47	小鼠
三氯化锑-SbCl <sub>3</sub>	525	大鼠

### 7.1.3 含铊废水处理技术

#### （1）含铊废水处理技术

含铊废水处理技术主要有氧化-絮凝沉淀法、吸附法等。相关专利技术、文献研究和工程实例均较多。

##### 1) 相关专利和文献

我国总铊废水处理的发明专利和期刊文献较多。典型除铊技术主要包括氧化-絮凝沉淀、吸附法和氧化-絮凝沉淀-吸附等种类，处理后出水浓度均低于 5 μg/L，详见表 5。

表 5 专利、文献中的典型废水铊污染治理技术

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

##### 2) 相关工程实例

湖南、广东、江苏等省份地方标准发布实施后，各地钢铁企业较为关注含铊废水的处理，根据调研情况，部分钢铁企业采用干法或半干法脱硫，未建设含铊废水处理设施，仅部分采用湿法脱硫的钢铁企业建成了含铊废水处理改造工程。除钢铁企业以外，铅锌冶炼、硫铁矿采选等行业企业也陆续建成含铊废水处理设施。已建成运行的含铊废水处理工程主要采用沉淀、氧化、吸附等工艺中的两种或两种以上组合。调研到的含铊废水处理钢铁行业企业实例

具体情况见表 6。

表 6 钢铁行业含铊废水处理工程实例

企业编号	处理技术	进水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	出水浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )
企业 1	硫化沉淀+氧化+吸附	80~200	$\leq 5$
企业 2	硫化沉淀+氧化+吸附	800~4000	$\leq 5$
企业 3	絮凝沉淀+氧化+铁碳吸附+纳米过滤	1360	$\leq 2$
企业 4	硫化沉淀+絮凝沉淀	1000~3000	$\leq 2$

## (2) 钢铁工业含铊废水处理技术分析

钢铁工业烧结脱硫废水中一价铊和三价铊均存在，钢铁工业烧结脱硫废水处理可采用“沉淀+氧化+吸附”的三级处理技术路线。具体为第一级处理利用  $\text{Ti}^+$  的强亲硫性以及  $\text{Ti}_2\text{S}$  的沉淀溶度积很小的特点，在含铊废水中加入可溶性硫化物，可使其中的  $\text{Ti}^+$  与  $\text{S}^{2-}$  作用并较完全地生成  $\text{Ti}_2\text{S}$  沉淀。硫化沉淀后，通过向废水添加适当的絮凝剂，使沉淀物之间产生絮凝作用，进一步除铊。第二级处理加入氧化剂在空气搅拌作用下使水中一价铊氧化成三价铊。第三级处理采用吸附剂进一步除铊。实践中，可结合企业现有废水处理工艺、铊进水浓度等具体情况，灵活设计废水处理设施除铊改造方案。

## 7.2 钢铁工业废水铊污染物监控位置

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

## 7.3 钢铁工业废水铊污染物排放限值的确定

本修改单限值制定主要出于以下几个考虑：

一是党的十九大报告提出“提高污染排放标准，强化排污者责任”，钢铁工业含铊废水排放威胁人体健康和生态环境安全，我国是世界上最大的钢铁生产和消费国，产业密度较高，含铊废水排放环境风险较大，排放控制要求不宜放宽。

二是以企业废水从总排口排入环境水体后不危及公众健康、不影响水生态环境质量为底线，综合中国、美国、加拿大、俄罗斯的水环境质量标准、饮用水卫生标准、水质基准等数据（见表 2），按排放标准取质量标准或基准数据的 5~20 倍取值，可以得到企业总排口底线值为  $2 \mu\text{g/L}$ （中国，饮用水水源）、 $5 \mu\text{g/L}$ （美国，水质基准）、 $16 \mu\text{g/L}$ （加拿大，保护水生生物水体）。我国《水污染防治法》明确规定不得在饮用水水源保护区设置排污口，但考虑到水的流动性使得不同水体相互影响，综合分析企业总排口总铊排放浓度不宜超过  $5 \mu\text{g/L}$ 。

三是从排水量来看，仅有烧结（球团）工序的钢铁非联合企业，含铊废水车间排口（烧结脱硫废水）水量占总排水量的 80%，厂内稀释比为 1.25 倍。钢铁联合企业以及既有烧结（球团）工序也有其他工序的钢铁非联合企业，含铊废水车间排口（烧结脱硫废水）水量占总排水量的 10%~0.5%，厂内稀释比最小为 10 倍。根据“总排口”总铊排放管控要求以及稀释比推算，钢铁联合企业以及既有烧结（球团）工序也有其他工序的钢铁非联合企业“车间或生产设施废水排放口”排放限值可在  $5 \mu\text{g/L}$ ~ $50 \mu\text{g/L}$  中选择确定，仅有烧结（球团）工序的钢铁非联合企业“车间或生产设施废水排放口”排放限值可在  $5 \mu\text{g/L}$ ~ $6 \mu\text{g/L}$  中选择确定。

四是湖南、广东、江苏、江西等省份均出台地方标准控制总铊排放限值（见表 2），同时兼顾水环境风险防范与钢铁工业污染现状及治理能力。湖南、广东、江苏等省份钢铁企业实施地方标准情况良好，多对含铊废水单独采用“沉淀+氧化+吸附”处理技术路线。根据调研，处理后总铊浓度可达到  $5 \mu\text{g/L}$  以下，但达标稳定性随着浓度限值降低而降低，且运行成本随着浓度限值降低而增加。

综上，将钢铁联合企业以及既有烧结（球团）工序也有其他工序的钢铁非联合企业车间排口废水总铊浓度限值确定为 50  $\mu\text{g/L}$ ，仅有烧结（球团）工序的钢铁非联合企业车间排口废水总铊浓度限值确定为 6  $\mu\text{g/L}$ 。

## 7.4 钢铁工业废水铊污染物监测方法

本修改单总铊浓度监测方法标准确定为《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》（HJ 700-2014），其规定的铊元素检出限和测定下限均低于本修改单确定的排放限值。根据调研情况，采用该方法委托监测废水中总铊的费用均值为每份样品 150 元。该方法可一次进样同时测定多种金属元素，在同时委托监测多种金属元素情况下，单个元素监测费用会降低。

# 8 与国内外相关标准对比分析

## 8.1 与国外相比

国外无钢铁行业相关排放标准，无可比对象。国外主要依托排污许可实施排放管控，确定排污许可限值时，往往一方面以排放标准为依据，一方面以环境质量目标反推排放限值为依据，二者取严作为许可限值。由于我国排污许可刚刚发展，为防范环境风险，我国有毒污染物的排放控制仍主要通过排放标准与质量进行衔接。

## 8.2 与国内相比

目前，我国仅无机化学工业排放标准规定了废水总铊排放限值，与其相比，本修改单限值略宽松。主要原因是无机化学工业车间排口以总排口底线值为车间排口浓度限值，未考虑厂内稀释比。本修改单进行了技术经济对比分析，进一步提高了可行性。

我国多个省份制定出台了总铊地方排放标准。与其相比，本修改单限值与湖南地标持平，略宽于广东、江苏、江西地标。这些省份由于涉铊产业相对较多，为保障环境质量，采取了更严格的排放限值。上海地标 DB 31/199-2018 中规定，如国家或地方出台含铊的行业排放标准，应执行行业排放标准。因此，上海地标与本修改单不具可比性。

# 9 实施本修改单的环境、社会效益和实施成本分析

执行本修改单限值后，可有效避免钢铁行业高浓度含铊废水排放引发地表水铊浓度异常事件发生，防范环境风险，保障公众健康，保护生态环境，有助于推动我国钢铁工业的技术进步和可持续发展。按 2015 年环境统计中全国钢铁行业黑色金属冶炼和压延加工 3476 家、废水年排放量 9.1159 亿吨/年，其中有烧结机或球团设备的钢铁企业 597 家，按湿法脱硫企业比例 70%、脱硫废水占全厂废水 0.5%、废水平均铊污染物浓度 1.56  $\text{mg/L}$  计，年排放铊为 854.84  $\text{kg}$ ，若按照本标准修改单中钢铁行业铊的排放浓度最大限值为 50  $\mu\text{g/L}$  计算，年排放铊仅为 27.40  $\text{kg}$ ，铊年减排量高达为 827.44  $\text{kg}$ 。因此，本修改单具有良好的环境、社会效益。

调研结果表明，根据铊污染物进水浓度、废水处理原有工艺和设备、废水处理工艺等不同，废水处理设施吨水（每日）改造费用在 9055~20833 元之间，对于仅有烧结（球团）工序的钢铁非联合企业排放限值为 6  $\mu\text{g/L}$ ，运行费用（药剂+能耗+污泥处置）吨水（每日）增加值在 16.6~32 元之间，对于钢铁联合企业以及既有烧结（球团）工序也有其他工序的钢铁非联合企业排放限值为 50  $\mu\text{g/L}$ ，运行费用（药剂+能耗+污泥处置）吨水（每日）增加值在 12.6~28 元之间。

## 10 实施本修改单的技术经济可行性分析

近年来，湖南、广东等省份的废水铊污染治理技术应用和工程实例较多。多数通过改造现有含重金属废水处理设施即可实现达标排放。

分别对总铊排放限值设为 5  $\mu\text{g/L}$  和 50  $\mu\text{g/L}$  进行经济分析。经调研，达到两个限值的处理设施改造成本相同，全国钢铁工业环保投资约增加 1.0~1.8 亿元。但增加的运行成本（药剂+能耗+污泥处置）有所差别，限值为 5  $\mu\text{g/L}$  时，全国年运行成本约增加 0.09~0.18 亿元，占行业总成本的 0.00025%；限值为 50  $\mu\text{g/L}$  时，全国年运行成本约增加 0.07~0.15 亿元，占行业总成本的 0.00021%。