

# 《工业废水铊污染物排放标准》编制说明

(二次征求意见稿)

编制组

2021年8月

# 目 录

1 项目背景.....	1
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
2 标准修订的必要性分析.....	2
2.1 防范涉铊水环境风险，加强湖南省工业废水铊污染防治..	2
2.2 提高涉铊行业污染防治水平，推动含铊废水的治理.....	2
2.3 完善标准体系，提供环境管理依据.....	2
3 涉铊行业产排污分析.....	3
3.1 铊的污染现状.....	3
3.2 我省涉铊行业情况.....	3
3.3 铊污染物产生节点分析.....	4
4 标准主要技术内容.....	6
4.1 标准修订原则.....	6
4.2 技术路线.....	6
4.3 标准适用范围.....	7
4.4 术语和定义.....	7
4.5 水污染物排放控制要求.....	8
4.6 废水铊污染物排放控制限值的测算.....	10
4.7 技术可达性分析.....	11
4.8 污染物监测要求.....	18
4.9 监测方法.....	18

4.10 实施与监督.....	19
5 国内外相关标准情况对比.....	20
5.1 国内相关涉铊标准对比.....	20
5.2 国外相关涉铊标准对比.....	23
6 标准实施的环境、经济效益分析.....	24
6.1 环境效益分析.....	24
6.2 技术经济分析.....	24

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

为落实《湖南省地方标准管理办法》中“标准归口部门应当及时对实施5年以上的地方标准进行复审”有关规定，全面掌握《工业废水铊污染物排放标准（DB 43/ 968-2014）》（以下简称“原标准”）的实施情况，助推我省铊污染防治工作，湖南省生态环境厅组织对原标准开展了实施评估，经研究论证和专家评审，认为原标准从2014年发布至今已实施超过5年时间，且标准文本内容已不能适应我省铊污染防治需求，需要对原标准进行修订。2021年1月，省生态环境厅公开征集原标准修订工作承担单位，经专家组评审确定该项工作由湖南大学牵头，湖南省生态环境事务中心、湖南省生态环境监测中心和中国检验认证集团湖南有限公司作为协作单位共同开展标准评估与修订工作。

## 1.2 工作过程

### （1）成立编制组，确定技术路线

承担此项工作后，成立了由各参与单位共同组成的编制组，针对工业废水铊污染物排放标准的制修订工作开展技术路线的确定、收集资料、分工协作。4月，编制组根据收集的资料和监测数据开展系统分析，结合原标准实施评估报告结论，起草并搭建标准框架，配套编写编制说明初稿。

### （2）现场调研及标准编制研究

2月-5月，湖南省生态环境厅组织编制组多次赴现场开展调研和实地监测，并与湘潭、株洲、衡阳、郴州、娄底、邵阳等市生态环境局、相关生态环境分局、园区、专家、企业等代表开展原标准执行情况的座谈与交流。

3月-4月，编制组选取衡阳、娄底、郴州等地区典型工业企业采集废水作为实际样品，结合标准样品比较，开展石墨炉原子吸收、ICP-MS、ICP-AES三种仪器方法的适用性研究，并选取湖南生态环境监测中心、湖南省郴州生态环境监测中心、湖南省常德生态环境监测中心、中国检验认证集团湖南有限公司、广电计量检测（湖南）有限公司、湖南湘中博一检测技术有限公司六家单位进行验证。

### （3）技术审查及征求意见

4月-5月，湖南省生态环境厅多次组织召开原标准修订的内部技术讨论和专题研讨，进一步修改标准文本和编制说明。在此基础上，省生态环境厅会同省市

场监管局组织召开了标准及编制说明初稿和征求意见稿的技术审查会。

5月底，湖南省生态环境厅发函征求了湖南省发展委、省工信厅、14个市州生态环境局、省级及以上产业园区和相关企业的意见，在湖南省市场监管局和省生态环境厅官方网站上全文公开，向社会征求意见。并同步向生态环境部发函提请审查。截止目前，共收到书面回复意见33份，其中24份回复无意见，9家有异议的单位共收集征求意见稿30条，采纳22条，部分采纳6条，占比93.3%；2条意见未采纳。编制组在认真组织对每一条意见进行仔细研究后，修改完善了标准相关内容和编制说明，形成了二次征求意见稿。

## **2 标准修订的必要性分析**

### **2.1 防范涉铊水环境风险，加强湖南省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。湖南省有湘江、资江、沅江、和澧水四大水系，尤其湘江既是地表水又是饮用水的源头水，湘江流域分布着很多涉铊工业企业，为保障饮用水安全，保护人体健康，防范水环境异常事件，有必要加强行业含铊废水管控。经评估论证，我省14年发布的《工业废水铊污染物排放标准》（DB43/ 968-2014）地方标准无法满足涉铊水环境风险防控的要求，因此需根据我省实际开展修订工作。

### **2.2 提高涉铊行业污染防治水平，推动含铊废水的治理**

湖南省涉铊工业企业涵盖的行业主要包括有色金属冶炼和压延加工业、黑色金属冶炼和压延加工业、火力发电业、电池制造业、采矿业（有色金属矿采选业、黑色金属矿采选业）、尾矿库、污水处理及其再生利用、金属制品业、通用设备制造业、废弃资源综合利用业、塑料制品业和化学原料和化学制品制造业以及其中的氧化锌（含次氧化锌）行业等行业。其中铅锌冶炼、钢铁冶炼和基础化学原料制造行业的工业企业占据大多数。从目前的调研数据来看，有些涉铊工业企业的生产废水收集池中铊浓度较高。这些含铊废水若直接排入外环境，将会威胁周边环境质量。因此，有必要增补铊排放相关管控要求，推动企业治理含铊废水，提高湖南省涉铊工业企业各个行业的污染防治水平。

### **2.3 完善标准体系，提供环境管理依据**

2014年，湖南省出台了《湖南省工业废水铊污染物排放标准》（DB43/ 968-2014）地方标准，规定所有涉铊工业企业直接排放和间接排放废水铊污染物限值

为0.005 mg/L。根据近年来我省出现的铊超标事件以及对涉铊工业企业的实地调研，结果表明，目前的涉铊工业企业的废水总排放口是零排放，企业车间循环回用水虽然不外排，但水中的铊浓度有些甚至超过0.005mg/L 200倍以上，厂区雨水收集池和冲洗水池也超过0.005mg/L。2020年，生态环境部发布了《铅、锌工业污染物排放标准》（GB25466-2010）修改单、《锡、锑、汞工业污染物排放标准》（GB30770-2014）修改单、《硫酸工业污染物排放标准》（GB 26132-2010）修改单、《磷肥工业水污染物排放标准》（GB 15580-2011）修改单，对涉铊重点行业专门增加了铊排放标准限值和相应管理要求，对我省铊污染防治具有积极意义，但未能涵盖我省涉铊全部行业，因此，有必要结合国家最新指导意见，修订现行的《湖南省工业废水铊污染物排放标准》（DB43/ 968-2014）地方标准，为湖南省涉铊工业企业铊排放的监测、环境监管和污染防治提供依据。

### 3 涉铊行业产排污分析

#### 3.1 铊的污染现状

全世界每年的铊产量约为10t，燃煤、发电厂、水泥厂、铜/铅/锌等矿石的冶炼厂释放大量的铊到环境中，主要以蒸汽和灰尘、液体和固体形式排放，每年约2000~5000t。巴西、中国等国已发现了大量富含铊的矿床，大量的环境铊污染地区在中国、德国、墨西哥、波兰、西班牙和意大利等多个国家被发现。我国是世界上含铊矿产资源最丰富的国家，也是少数几个进行铊商业生产的国家，所生产含铊产品供应全球市场。自1960年，我国含铊硫化物矿大面积开采和应用于多种工业，导致土壤和淡水中铊的蓄积量不断增加，伴随着含铊矿物在各种工业活动中的大量使用，以及非法采矿和废水排放，铊环境风险很大。生态环境部也已将铊列入环境优先污染物黑名单。湖南省矿产资源丰富，拥有众多有色冶金、化工、矿山采选等工业企业，尤其是有色金属和稀有金属矿藏的开采、冶炼企业更与铊污染密切相关。

#### 3.2 我省涉铊行业情况

根据资料收集和调研情况表明，湖南省涉铊行业企业主要包括了火力发电、有色金属冶炼和压延加工业、黑色金属冶炼和压延加工业、电池制造、污水处理及其再生利用、金属制品业、通用设备制造业、塑料制品业、废弃资源综合利用、化学原料和化学制品制造业、氧化锌（含次氧化锌）行业、采矿业（有色金属矿

采选业、黑色金属矿采选业)等行业及有色金属的尾矿库。

有色金属工业是制造业的重要基础产业之一,是实现制造强国的重要支撑。湖南现已发现有色金属矿种51种,占全国已发现矿种数的91%,境内探明的十种有色金属储量近5000万吨,探明储量和产量都位居全国前列。钨、钽、铋等储量在国内处于首位,分别占世界储量的34.8%、37.2%和9.3%,铅、锌等储量均居全国前5位,湖南省被冠名为有色金属之乡。目前,湖南共有3000余家企业,其中规模企业666家,以五矿有色、晟通科技、金龙铜业、金贵银业为代表的一批龙头企业发展迅速,实现了规模化、集团化经营。近年来,湖南省有色产业主要经济指标逐步回升到全国第一方阵。

湖南省钢铁行业主要为华菱集团旗下的湘钢、涟钢、衡钢联合组建的大型企业集团和冷钢公司四家钢铁联合企业。目前,华菱集团正向工艺现代化、装备大型化、管理精益化的方向迈进,产品覆盖宽厚板、冷热轧薄板、无缝钢管、线棒材等十大类5000多种规格系列。钢铁年产量约2400万吨。从现状调研情况分析,钢铁企业的原料矿中检测出铊且国内矿比例相对较高,因此也造成生产流程中铊污染物在各生产单元以不同形式排放。目前,钢铁行业重点针对烧结脱硫系统的废水都配套了相应除铊设施。加大对钢铁行业铊污染物的治理和管控,对湖南省十分重要。

### 3.3 铊污染物产生节点分析

铊污染主要是由工业排放引起的,主要污染来源有(含)铊矿床、矿山废水、含铊工业生产废水、大气中铊沉降以及大量煤和石油的燃烧等。就湖南省来看,调查表明,铊一般都是以微量存在于铁、锌、铋、锡等硫化物中。在有色金属冶炼和压延加工业、黑色金属冶炼和压延加工业、火力发电业、电池制造、采矿业(有色金属矿采选业、黑色金属矿采选业)、污水处理及其再生利用、金属制品业、废弃资源综合利用(含再生资源综合利用)、化学原料和化学制品制造业、通用设备制造业、塑料制品业等行业及尾矿库中从原料—生产过程—产品和废物资源利用整个过程中均可能会有含铊的废气、废水、废渣产生。

作为一种伴生元素,铊几乎不单独成矿,有低温成矿亲硫,高温分散亲石的双重地球化学性质,大多以分散状态同晶形杂质存在于汞、铋、砷、金、银、铅、锌、铁、锡、铜的硫化物矿或硅酸盐矿物中,还常以有机物结合形式存在于煤田

和石油中。因此在含铊矿石的冶炼厂、火力发电厂以及行业中的有色金属冶炼及压延加工中的铅锌冶炼、黑色金属冶炼和压延加工业中的铁合金冶炼、钢铁加工业、其他基础化学原料制造业中的次氧化锌、硫酸锌生产、制酸等工序都会使用铅精矿、硫铁矿、铅锌矿、磷矿石等含铊原料，在运输、储存及转运的过程中，少数含铊原料会随转运车辆及冲洗水、雨水冲刷等过程产生含铊废水。

湖南省含铊原料的铊污染来源可主要归纳为以下三个方面：一是本省矿产资源开采利用过程；我省矿产资源丰富，铅锌矿、硫铁矿、煤矿、云母等矿种均有分布，在开发矿产资源时，铊作为伴生元素释放出来；次生过程中，铊是易淋滤元素，含铊岩石和硫化物矿床在次生氧化作用下向环境中释放大量铊。二是省外及进口来的原矿资源，目前我国尚未制定进口铅锌矿铊含量控制标准，部分进口铅锌矿铊含量较高；在冶炼过程中，伴生的铊污染物释放至环境中；三是固体废物（含省外转移来的固体废物）在进行资源化利用及处理处置过程中，其中的铊污染物有可能会释放至环境中。

## 4 标准主要技术内容

### 4.1 标准修订原则

标准修订遵循《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）、《国家生态环境标准制修订工作规则》（国环法规〔2020〕4号）、《湖南省地方标准管理办法》等法律法规、标准规范、政策要求的标准制订原则，包括合法与支撑原则、绿色与引领原则、风险防控性原则、客观公正性原则、体系协调性原则和合理可行性原则。

结合湖南省涉铊工业企业环境管理的需求，提出适宜本省行业管控的限值要求。根据涉铊工业企业的废水特点，本标准针对以下方面进行修订：

- (1) 更新规范性引用文件，增加了标准的术语和定义；
- (2) 增加了车间或生产设施排放口废水铊污染物排放限值、监控位置及控制要求；
- (3) 增加了初期雨水和生产过程循环用水的控制要求；
- (4) 增加了污水排放口规范化要求；
- (5) 明确了本文件适用的废水中铊的监测方法；
- (6) 更新了监测、实施与监督要求。

### 4.2 技术路线

技术路线见图 4-1。

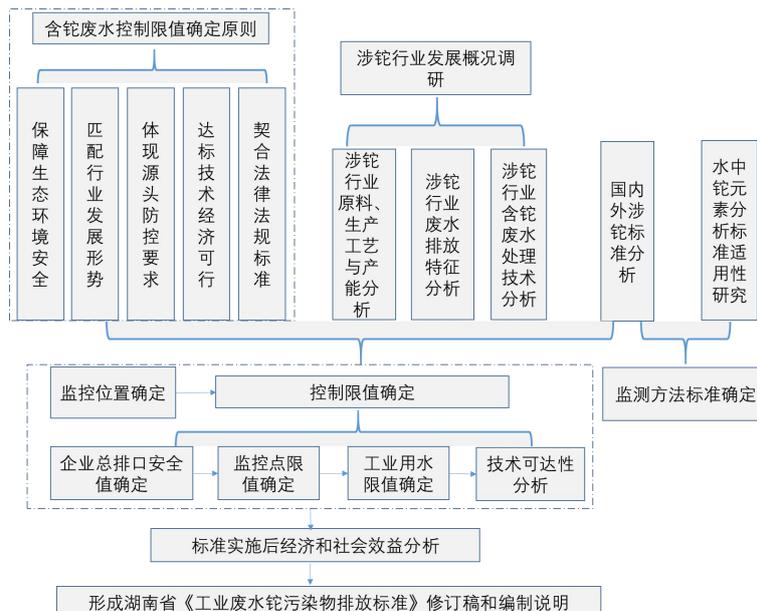


图 4-1 技术路线

### 4.3 标准适用范围

本标准对适用范围提出以下规定：

(1) 本标准规定了涉铊工业企业的水污染物铊排放限值、监测要求和监督管理要求。

(2) 本标准适用于湖南省现有涉铊工业企业的水污染物排放管理，以及涉铊工业企业建设项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可证核发及其投产后水污染物排放管理。

(3) 涉铊工业企业的产业园区污水集中处理设施的水污染物排放管理适用于标准。

(4) 本标准规定的水污染物排放要求适用于涉铊工业企业、涉铊工业企业的产业园区污水集中处理设施直接或间接向其法定边界外排放水污染物的行为。

### 4.4 术语和定义

结合湖南省实际情况，本标准给出了“涉铊工业、生产过程循环用水、初期雨水、现有企业、新建企业、直接排放、间接排放、涉铊工业企业产业园区污水集中处理设施”等八个术语和定义，具体如下：

(1) 涉铊工业 **thallium pollutant industry**：生产和使用过程中涉及铊或涉铊污染物排放的工业企业或生产设施。

(2) 生产过程循环用水 **circulating water for production process**：生产工艺过程中循环使用的工业用水，包括间接冷却水、工艺用水、锅炉用水，其中工艺用水含产品用水、洗涤用水、直接冷却水和其他水。

(3) 初期雨水 **initial rainwater**：工业企业或生产设施区域内地面径流的污染物浓度高于本标准规定的直接排放限值的雨水。

(4) 现有企业 **existing enterprises**：本文件实施之日前已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的涉铊工业企业、生产设施或涉铊工业企业的产业园区污水集中处理设施。

(5) 新建企业 **new enterprises**：本文件实施之日起环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建的涉铊工业企业或涉铊工业企业的产业园区污水集中处理设施的建设项目。

(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。

(7) 间接排放 **indirect discharge**: 排污单位向公共污水处理系统排放水污染物的行为。

(8) 涉铊工业企业产业园区污水集中处理设施 **Thallium-related industrial wastewater integrated treatment plant**: 为两家及以上涉铊工业企业排污单位提供污水处理服务的污水处理设施, 包括工业集聚区、经济技术开发区、高新技术产业开发区、综合保税区等产业园区污水集中处理设施。

#### 4.5 水污染物排放控制要求

##### 4.5.1 本标准铊污染物排放控制要求

(1) 本标准规定了新建企业和现有企业分时段执行的要求, 新建企业自本文件实施之日起, 现有企业自 202X年XX月XX日起实施。

(2) 本标准规定了湖南省内所有涉铊工业企业铊污染物排放浓度限值。

(3) 本标准考虑到我省生态环境保护工作的要求, 在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱, 或水环境容量较小、生态环境脆弱, 容易发生严重水环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区, 严格控制企业的污染排放行为, 给出了特别排放限值的要求(详见表4-1)。执行铊污染物特别排放限值的地域范围、时间, 由省级生态环境主管部门或设区的市、自治州人民政府规定。

(4) 本标准对涉铊工业企业产业园区污水集中处理设施也明确了排放限值。

(5) 根据《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”。本标准所规定的铊污染物排放监控位置按此要求设置在车间或车间预处理设施出水口。

(6) 对于污染物监控位置, 本标准明确了车间或生产设施排放口的具体位置说明(详见表4-1), 如明确了尾矿库、采选、冶炼生产单元的监控位置, 还特别给出了初期雨水、生产过程循环用水单元的监控位置和要求。

(7) 本标准不论废水是否外排, 车间或生产设施废水排放口定义为:

a. 对于采矿生产单元, 为采矿废水处理设施排放口; 如无处理设施, 则为矿井(坑)废水储存设施出水口。

b. 对于选矿生产单元，为选矿污水处理设施排放口；如排入尾矿坝（库），则为尾矿坝（库）出水口。

c. 对于冶炼生产单元：

有制酸系统的冶炼企业，为污酸废水等处理设施排放口；如无处理设施，则为污酸废水储存设施出水口。

无制酸系统的冶炼企业，为脱硫废水等处理设施排放口；如无处理设施，则为脱硫废水储存设施出水口。

d. 对于雨水收集单元，初期雨水的出水口为涉铊废水处理设施出水口。

e. 对于生产过程循环用水单元，为循环回用水回用前（在同一车间封闭管网循环回用的除外）的处理设施排放口；如无处理设施，则为储存设施出水口。

#### 4.5.2 本标准铊污染物浓度限值的执行说明

以企业废水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，根据湖南省涉铊工业（主要涉及铅锌工业、硫酸工业、钢铁工业以及部分化工工业）生产技术水平，以国际或国内先进污染治理技术为依据，保证经济、技术上的合理性为原则，重点基于环境容量的考虑，在保证人体健康、生态安全和湖南省各地市用水安全的前提下，综合分析经济技术效益，从核算的限值浓度范围中选取合理限值作为车间或生产设施排放口和企业总排口铊污染物排放限值，相关标准限值执行说明如下：

a.对于尾矿坝（库），包括在建、运行、闭库、停用等情形的尾矿坝（库），其直接排放和间接排放限值均为0.002 mg/L；监控位置为尾矿坝（库）出水口。

b.对于涉铊工业企业的产业园区污水集中处理设施，其直接排放和间接排放限值均为0.002 mg/L；监控位置为设施排放口。

c.对于其它涉铊工业企业，其直接排放和间接排放限值均为0.005 mg/L；监控位置详见表4-1。

d.对于雨水收集单元和生产过程循环用水单元，其设置的监控位置浓度限值执行0.005 mg/L。

e.根据生态环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或水环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重水环境污染问题而

需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染排放行为，在上述地区的企业执行铊污染物特别排放限值（0.002 mg/L）。执行铊污染物特别排放限值的地域范围、时间，由省级生态环境主管部门或设区的市、自治州人民政府规定。

表 4-1 铊污染物排放控制限值

单位：mg/L

污染物项目	浓度限值				污染物监控位置
	排放限值		特别排放限值		
	直接排放	间接排放	直接排放	间接排放	
总铊	0.005 0.002 <sup>1)</sup>		0.002		车间或生产设施废水排放口 <sup>2)</sup>
注：					
<sup>1)</sup> ：适用于尾矿坝（库），包括在建、运行、闭库、停用等情形的尾矿坝（库）；适用于涉铊工业企业的产业园区污水集中处理设施。					
<sup>2)</sup> ：不论废水是否外排，车间或生产设施废水排放口指：					
a. 对于采矿生产单元，为采矿废水处理设施排放口；如无处理设施，则为矿井（坑）废水储存设施出水口。					
b. 对于选矿生产单元，为选矿污水处理设施排放口；如排入尾矿坝（库），则为尾矿坝（库）出水口。					
c. 对于冶炼生产单元：					
有制酸系统的冶炼企业，为污酸废水等处理设施排放口；如无处理设施，则为污酸废水储存设施出水口。					
无制酸系统的冶炼企业，为脱硫废水等处理设施排放口；如无处理设施，则为脱硫废水储存设施出水口。					
d. 对于雨水收集单元，初期雨水的出水口为涉铊废水处理设施出水口。					
e. 对于生产过程循环用水单元，为循环回用水回用前（在同一车间封闭管网循环回用的除外）的处理设施排放口；如无处理设施，则为储存设施出水口。					
f. 其它涉铊工业企业的铊污染物监控位置为相应的生产车间和生产设施废水排放口。					

#### 4.6 废水铊污染物排放控制限值的测算

根据《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）、《流域水污染物排放标准制订技术导则》（HJ945.3-2020）和《国家水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 94 5.2-2018）中基于水环境质量改善目标的排放限值确定的要求，确定本标准排放限值的测算方法，本标准铊污染物排放测算以直接排放作为企业废水排放最大风险假设进行测算（详见表5-2）。

表 5-2 直接排放废水中铊浓度限值的计算

污染物	计算对象	计算方法	计算值(mg/L)
总铊	含铊企业废水 铊排放浓度	稀释倍数法	0.0059
		污染物综合消减系数法	0.005
		基于用水安全（环境容量）的铊排放 限值	0.0046
		基于人体健康和生态安全的限值厘 定	0.0059

表5-2的测算结果显示，在保证人体健康、生态安全和湖南省各地市用水安全的前提下，企业直接排放铊浓度限值范围为0.0046~0.0059 mg/L。根据实际调研的经济技术可行性及企业达标率进行综合分析，铊污染物的直接排放限值设为0.005 mg/L。

对于尾矿坝（库），因湖南省有色金属采选企业多、尾矿库体量大，存在安全事故和环境风险的隐患，一旦出现垮坝事件，将会引起区域周边较大的水环境污染事故，综合考虑本次调研收集和现场监测的尾矿坝（库）监测数据，确定尾矿坝（库）出水口的限值为0.002 mg/L，不论该尾矿坝（库）是在建、运行、闭库、停用等情形，均执行0.002 mg/L的限值要求。

考虑到涉铊工业企业的产业园区污水集中处理设施为兜底环节，考虑其上游的涉铊工业企业排放限值为0.005 mg/L，为进一步严控铊污染物排放，将产业园区污水集中处理设施的限值确定为0.002 mg/L。

根据《国家水污染物排放标准制订技术导则》(HJ 945.2-2018)对间接排放的规定：“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，其间接排放限值与直接排放限值相同”。涉铊企业间接排放废水铊浓度应与直接排放保持一致，因此，间接排放限值也为0.005 mg/L。该限值严于国家现已颁布的钢铁、磷肥、铅锌、硫酸、锡锑汞、无机化学等6个行业标准（修改单）限值要求。

## 4.7 技术可达性分析

### 4.7.1 技术经济可达性

(1) 实际调研情况。在本次调研过程中，省生态环境厅发放了涉铊工业企

业污染治理情况调研表，包括企业基本情况、原辅材料和产品、生产工艺技术、污染治理工艺技术及投资成本、污染治理效果和达标排放情况以及存在的问题。收回的调研表中，有65家企业提供了含铊废水处理基本数据。其中，有色金属冶炼企业31家，黑色金属冶炼6家，化学原料和化学制品制造业企业16家，其他污水再利用、废弃物综合利用、金属矿采等行业企业12家。回收的调研表显示，大多数涉铊工业废水来自生产中的脱硫废水、净化废水及冲渣水等，多呈酸性，多采用物化法（石灰沉淀、石灰-混凝沉淀）对废水进行中和并去除重金属。2014年我省地方标准发布实施后，涉铊部分企业将处理后的废水回用到各生产工序，基本实现零排放，个别企业废水经处理后或未处理直接外排。不同行业企业的建设成本均值约为317.03万元，年运行费用成本约为115.47万元，第一年除铊设施总成本约为432.50万元（企业建设成本和年运行费用成本数据不全的企业不计算在内），吨运行费用约为25.54元/吨。一些大型企业在对除铊设施的建设成本上虽投入成本较高，但其年运行费用占企业年总产值比不高。详见图4-2，表4-3。

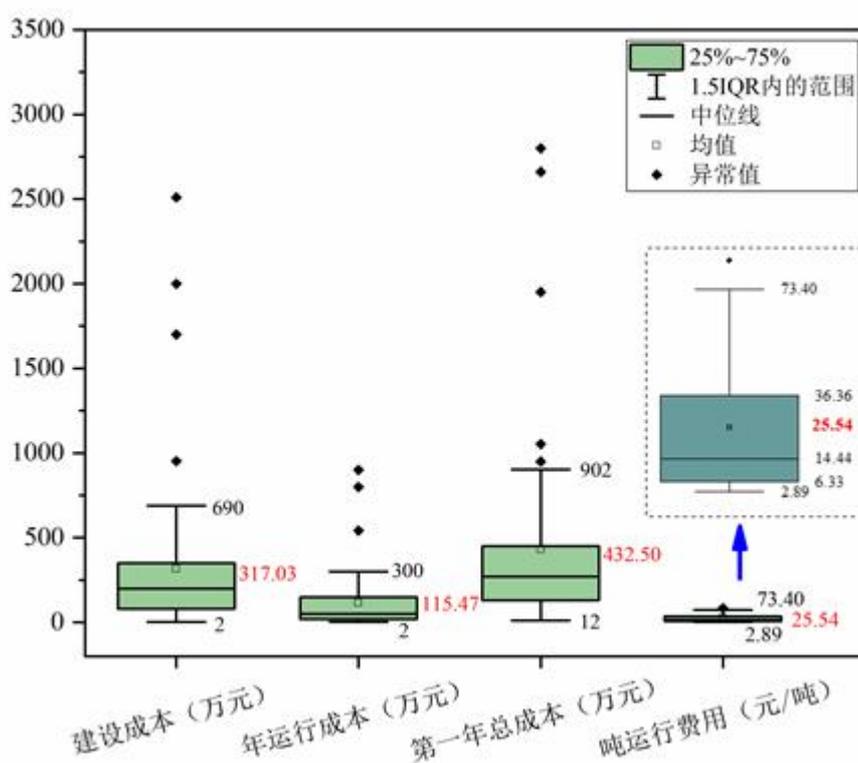


图 4-2 企业除铊工艺经济性分析

(2) 资料收集情况。通过文献资料和论文实验室成果数据显示，涉铊废水通常采用的处理技术有中和沉淀法、硫化法、氧化沉淀法、吸附法、电化学法、生物制剂法、铁碳催化微电解法及其组合工艺深度处理。在不考虑设备投入、人员费用等，实验室处理成本为0.5~5.5元/吨水左右，见表4-4。

(3) 对比分析。企业实际调研的数据和文献资料收集结果显示，实际调研企业含铊废水处理技术成本与文献收集处理技术的成本差异较大。通过数据分析，处理成本高的原因大多是工艺不合理。同时，为了满足越来越严格的中水再利用要求，企业需要投入更大的成本提高中水回用率，比如在深度处理阶段增加了一系列活性炭吸附-反渗透-纳滤-超过滤等技术，因此导致了成本的增加。

表 4-3 典型行业铊污染物控制技术经济性分析

序号	典型行业	主要生产工艺	除铊工艺	除铊设施一次性建设投资(万元)	年运行费用(万元)	吨运行费用(元)	铊污染物达标排放第一年总投入成本(万元)	年运行费用与企业年总产值占比(%)
1	有色金属冶炼及压延加工业(31家)	富氧底吹(顶吹、侧吹)熔炼-液态高铅渣直接还原工艺	硫化钠-石灰中和-絮凝剂-稳定剂-生物制剂、电化学法、中和-硫化法-沉淀、生物制剂法、中和-沉淀等	2~2510	2~900	3.125~83.33	12~2800	0.01~4.583
2	黑色金属冶炼及压延加工业(6家)	烧结-炼铁-炼钢-轧钢	调节pH-氧化-絮凝沉淀-吸附过滤-出水、调pH-除铊剂-生物制剂-絮凝沉淀	35~320	6.8~150	6.92~54.79	6.8~466	0.0023~0.188
3	化学原料和化学制品制造业(16家)	回转窑挥发氧化工艺、制酸工艺等	硫化物沉淀+絮凝剂(铁盐、铝盐)、蒸发器、pH调节-氧化-絮凝沉淀、稳定剂-絮凝剂-除铊剂、pH调节-沉淀-除铊剂-过滤等	10~500	5~200	14.43~50	15~700	0.0002~3
4	其他行业(12家)	——	中和-稳定剂-生物制剂-沉淀-过滤;沉淀-电化学-絮凝-硫化钠沉淀	45~1700	20~542	2.89~20.57	65~1950	0.31~2.61
5	均值	——	——	317.03	115.47	25.54	432.50	0.712

注：部分企业因数据不全不计算在内。

表 4-4 几种主要含铊废水处理工艺的预期经济技术指标

序号	工艺名称	工艺原理	处理效果	投资	预期成本	优缺点
1	中和沉淀→硫化法	重金属酸性废水投加石灰至碱性后大部份重金属离子被絮凝中和沉淀，再投加硫化钠到废水中，铊与硫离子反应生成难溶的硫化铊沉淀物而从废水中除去。主要工艺流程为废水→(石灰+硫化钠)中和沉淀→二段石灰中和沉淀→酸回调至 pH6~9→外排。	可控制铊 ≤0.005 mg/L，但是不稳定	较低	总运行费用(药剂+能耗) 3.5~5.5 元/吨	优点：可利用现有处理系统进行改造，投资省，属于基础工艺。 缺点：硫化钠投加量难以控制，在酸性条件下易产生硫化氢，为保证铊的去除率，硫化钠过量投加，很容易使废水中 S <sup>2-</sup> 离子超标，废水带黑色；药剂成本和运行成本较高；废水中存在的一价铊难以有效去除，铊难以稳定达标；采用石灰中和，易形成二次污染，废渣产生量大；pH 回调增加药剂消耗。
2	氧化→沉淀→吸附法	采用氧化剂将一价铊氧化成三价铊，提高铊的沉淀效果，在氧化的基础上采用絮凝剂沉淀铊及其它重金属，最后采用吸附剂进行深度处理。工艺流程：废水→均化→氧化→沉淀(硫化钠)→吸附→外排，解析液进入均化池沉淀铊。	可稳定控制铊 ≤0.005 mg/L；优化操作和加药可稳定控制铊 ≤0.003 mg/L	适中	当铊含量高于 5mg/L 以上时，含铊重金属废水处理总运行成本(药剂+能耗) 2.5~3.4 元/吨，当铊含量 ≤1mg/L 时，运行成本(药剂+能耗) 仅 0.5~1.2 元/吨	优点：可在现有设备加以改造，运行稳定，自动化控制，操作简单。针对 20mg/L 以上高浓度含铊废水，处理效果依然稳定，耐水质冲击波动能力强，针对废水中一价铊和三价铊均有较好去除效果；可直接在较宽 pH 范围(如碱性条件下)直接氧化沉淀吸附，不需要回调 pH 值，节省药剂费用；对其他重金属也有较稳定去除效果，可以处理综合类含铊重金属废水；废渣产生量小。 缺点：调试和参数选择技术要求高。
3	中和沉淀→电化学法	工艺原理：含铊重金属废水加入石灰乳调节 PH6~9 加入絮凝剂进入一段斜板池沉淀，上清进电化学装置进行电解反应，出	可控制铊 ≤0.005 mg/L，但是	较高	总废水含铊重金属废水处理总运行成本(药剂+能	优点：自动化控制，操作简单； 缺点：设备投资大，运行费用高，由于电化需要相对较稳定的工况才能发挥作用，水质波

		水加入絮凝剂曝气后进入二段斜板沉淀池沉淀，上清经酸回调至 pH6~9 达标排放。电化学装置反应原理：电解质溶液在电流的作用下在阴极和电解质溶液界面上发生反应物粒子与电子结合的还原反应生成金属沉淀物。同时在电解过程当中铁质的阳极材料在电解过程当中发生溶解，生成的 $Fe^{3+}$ 与溶液中的 $OH^-$ 形成 $Fe(OH)_3$ 具有絮凝作用促使水中的杂质絮凝沉淀，从而实现污染物的去除。	不稳定，由于水质波动受电化学生工况影响较大		耗) 2.7~5.5 元/吨	动对处理效果影响较大，由于其去除原理为共沉淀原理，该工艺仅适合去除低浓度含铊且水质相对稳定的废水，高浓度及水质波动大的含铊废水不适合该工艺；电化学装置不适用于大水量项目；自动控制要求高；采用石灰中和，废渣产生量大；pH 回调增加药剂消耗。
4	中和沉淀→生物制剂法	工艺原理：在中和反应的基础上，利用生物制剂对废水中的重金属进行螯合和絮凝沉淀而除去。工艺流程：含铊重金属废水→石灰中和→稳定剂配合（一段）→（生物制剂+PAM）絮凝沉淀（一段）→稳定剂配合（二段）→（生物制剂+PAM）絮凝沉淀（二段）→上清酸回调至 pH 6~9→外排。	可稳定控制铊 $\leq 0.005$ mg/L;	适中	总废水含铊重金属废水处理总运行成本（药剂+能耗）2.8~4.0 元/吨，未计人工增加成本	优点：可在现有处理系统进行改造，增加药剂制备和投加系统。 缺点：工艺流程较长，投资大，运行成本偏高，药剂来源为独家生产供应，存在变数；操作管理复杂，难以自动控制，须人工负责药剂投加和管理，增加运行成本；用石灰中和，废渣产生量大；pH 回调增加药剂消耗。
5	铁碳催化微电解→中和沉淀法	工艺原理：利用微电解设备中填充的微电解填料产生原电池效应，在催化剂的作用下通过放电形成电流对废水进行电解氧化和还原处理，以达到除去污染物的目的。工艺流程：含铊重金属废水→铁碳催化微电解装置（曝气）→石灰中和沉淀（一段）→石灰中和沉淀（二段）→上清酸回调至 pH 6~9→外排。	可控制铊 $\leq 0.005$ mg/L; 但不稳定	较高	总废水含铊重金属废水处理总运行成本（药剂+能耗）2.5~3.2 元/吨。	优点：运行成本较低。 缺点：占地面积大，工艺流程较长，一次性投资较大，操作管理复杂；依靠曝气将铊从一价氧化至三价，难以充分氧化，去除效果不稳定；氢氧化物沉淀法去除效果不及硫化物沉淀法，难以稳定达到微克级，低浓度含铊废水效果差。采用石灰中和，废渣产生量大；pH 回调增加药剂消耗。

### 4.7.2 达标率分析

(1) 执行现有标准的达标率分析。根据本次标准现场调研、资料收集和实测数据为基础,分析了不同行业企业执行国家及我省现行涉铊行业企业标准限值和管控要求,汇总了不同行业企业总排口和除总排口外的其他监测位置总铊浓度达标率情况。统计分析结果表明,各工业企业在总排口的达标率均很高,其中,有色金属冶炼和压延加工业达标率为88.89%,黑色金属冶炼和压延加工业达标率为85.71%,污水处理及其再生利用(污水处理厂)达标率为91.30%,废弃资源综合利用(含再生资源综合利用)达标率为93.33%,尾矿库达标率为98.44%外,其它涉铊工业行业达标率均为100%。对达标率、限值浓度范围和废水处理吨运行成本进行分析,结果如图4-3所示。

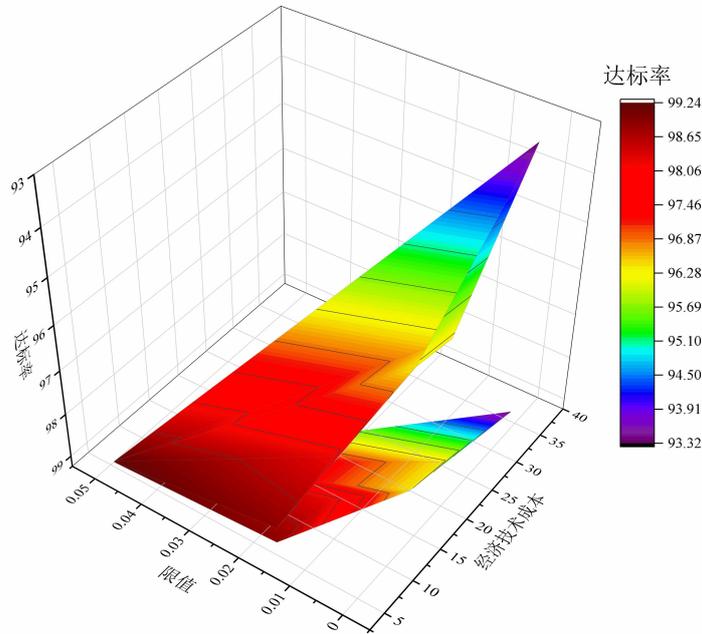


图 4-3 排口的平均达标率、限值范围和吨运行成本 3D 映射曲面图

如图所示,在各限值浓度的平均达标率均高于93.32%。废水中铊浓度在0.0046~0.0059 mg/L的范围内时,从技术经济分析看,吨运行成本可以保持在22.5~27.5元左右,同时不同行业企业达标率在95%以上。

(2) 执行本标准限值达标率分析。根据本次标准现场调研、资料收集和实测数据为基础,分析了不同行业企业执行本标准限值和管控要求,汇总了不同行业企业总铊浓度达标率情况。统计分析结果表明,有色金属冶炼和压延加工业达标率为37.31%,黑色金属冶炼和压延加工业达标率为74.19%,化学原料和化学制品制造业达标率为33.33%,废弃资源综合利用(含再生资源综合利用)达标率

为67.27%，尾矿库达标率为98.44%，其它涉铊工业行业达标率超过85%。从近期铊污染工业企业调研情况分析，尽管各涉铊企业污水处理设施出口达标率尚可，仍然存在水环境质量超标的情况。在调查过程中也发现，大部分企业对初期雨水、循环用水、冲渣水等基本上进行了收集，但均未进行有效处理，经反复循环使用造成铊污染物浓度越来越高，有时存在偷排、漏排、或者事故性排放，从而对区域环境质量带来了严重的风险隐患。因此，通过数据分析和现场调研实际情况，本标准从科学加严标准限值的同时，不论废水、初期雨水、循环水是否外排，均提出了执行相关标准限值的要求。从现有涉铊工业污水治理技术分析，这些单元的污水铊浓度实现达标是可行的。尽管企业需要有一定成本投入，但经处理后满足工艺条件的回用水可以带来良好经济效益。

#### **4.8 污染物监测要求**

##### **4.8.1 污染物监测的一般要求**

(1) 企业应按照有关法律和《环境监测管理办法》等规定，建立企业环境监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及其对周边环境的影响按要求开展自行监测，保存原始监测记录。

(2) 新建企业和现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求，按有关法律和《污染源自动监控管理办法》的规定执行。重点排污单位应当安装重点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。

##### **4.8.2 水污染物监测要求**

(1) 涉铊工业企业的监测采样点的设置与采样方法按照HJ 91.1、HJ 493、HJ 494、HJ 495中的规定执行。

(2) 涉铊工业企业应按照GB 15562.1 和《关于印发排放口标志牌技术规格的通知》的有关规定，在污水排放口或采样点附近醒目处设置警告性污水排放口标志牌，并长久保留。

(3) 对涉铊工业企业排放水污染物浓度的测定采用《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700) 方法标准。

#### **4.9 监测方法**

当前我国废水中铊的检测分析方法标准共有3个，包括《生活饮用水标准检

验方法 金属指标》(GB/T 5750.6-2006)》,《水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)和《水质 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 748-2015)。

本标准修订时对三种方法的适用性做出了对比研究,针对排放标准的实际需求,样品主要以不同行业工业废水为主,同时对标准物质进行测试。选取省内6家有资质的实验室进行验证。结论如下:

(1) 石墨炉原子吸收光谱法测定水质中的铊的检出限为0.0010 mg/L,测定下限为: 0.0040 mg/L; ICP-AES水质中的铊的检出限为0.035 mg/L,测定下限为: 0.14 mg/L; ICP-MS水质中的铊的检出限为0.00002 mg/L,测定下限为: 0.00008 mg/L。

(2) 各个实验室间精密度石墨炉原子吸收光谱法总体劣于两种方法, ICP-AES的检出限比较高, ICP-MS方法精密度最好。

(3) 各个实验室准确度石墨炉原子吸收光谱法相对误差均低于20%, ICP-AES的检出限比较高,部分未分析出来, ICP-MS方法准确度最好,相对误差均低于5%。

因此最终确定采用《水质 65种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法》(HJ 700-2014)作为标准修订稿中工业废水铊污染物的测定方法的标准方法。

#### **4.10 实施与监督**

(1) 本文件由生态环境主管部门负责监督实施。

(2) 涉铊工业企业是实施本文件的责任主体,在任何情况下,均应遵守本文件规定的铊污染物排放控制要求,采取必要措施,保证污染防治设施正常运行。各级生态环境主管部门在对涉铊工业企业进行执法检查时,可以现场即时采样或监测的结果作为判定排污行为是否符合本文件以及实施相关生态环境保护管理措施的依据。

(3) 涉铊工业企业的重点排污单位应在厂区门口等公众易于监督的位置设置电子显示屏,按照《企业事业单位环境信息公开办法》向社会实时公布污染物在线监测数据和其他环境信息。

## 5 国内外相关标准情况对比

### 5.1 国内相关涉铊标准对比

2020年12月，生态环境部发布了《电子工业水污染物排放标准》等8项标准（含标准修改单）的公告，其中对铅、锌工业，锡、锑、汞工业，硫酸工业，磷肥工业、钢铁工业污染物排放标准中增加了铊污染物的排放限值。并且还明确了车间或生产设施废水不外排的情况下铊浓度限值。具体内容如下：

表5-1 国内涉铊环境质量标准或排放标准一览表

序号	国家或地区	标准名称	标准限值 (μg/L)	排放监控位置	单位产品基准排水量 (m <sup>3</sup> /t)
水质标准					
1	中国	《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006）	0.1	水源取水口、水厂出水口和居民经常用水点及管网末梢	
2	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)	饮用水源地、省（自治区、直辖市）交界断面；国控水系、河流、湖、库上的监测断面；水系的背景断面	
3	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)		
4	中国上海	《生活饮用水水质标准》（DB 31/T	0.1	出厂水、管网水和管网	

序号	国家或地区	标准名称	标准限值 (µg/L)	排放监控位置	单位产品基准排水量 (m³/t)
		1091-2018)		末梢及二次供水	
5	中国	城市供水水质标准 (CJ/T 206-2005)	0.1	水源取水口、水厂出水口和居民经常用水点及管网末梢	
水污染物排放标准					
6	中国	铅、锌工业污染物排放标准 (GB 25466-2010) —修改单	17 (采矿或选矿生产单元废水单独排放: 5)	车间或生产设施废水排放口	3.5 (现有企业)/2.5 (新建企业), 选矿; 15/8, 冶炼
7	中国	硫酸工业污染物排放标准 (GB 26132-2010) —修改单	6	车间或生产装置排放口	1.8 (现有企业)/1.2 (新建企业)
8	中国	磷肥工业水污染物排放标准 (GB 15580-2011) —修改单	6	车间或生产设施废水排放口	1.5 (现有企业)/1.2 (新建企业); 15 (现有企业)/12 (新建企业) (适用于有氟加工产品的企业); 0.7 (需要采取特别保护的地区)
9	中国	钢铁工业水污染物排放标准 (GB 13456-2012) —修改单	钢铁联合企业: 50; 钢铁非联合企业—仅烧结工序: 6; 钢铁非联合企业多工序: 50	车间或生产设施废水排放口	1.8 (钢铁联合企业) / 1.65 (钢铁非联合企业)
10	中国	锡、锑、汞工业污染物排放标准 (GB 30770-2014) —修改单	0.015 mg/L (采矿或选矿生产单元废水单独排放: 0.005 mg/L)	车间或生产装置排放口	现有企业, 1.65 (选矿) / 7.5 (锡锑冶炼) / 4 (汞冶炼); 新建企业, 1.4 (选矿) / 5 (锡锑冶炼) / 2 (汞冶炼)

序号	国家或地区	标准名称	标准限值 (µg/L)	排放监控位置	单位产品基准排水量 (m <sup>3</sup> /t)
11	中国	《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573-2015)	5	车间或生产设施废水排放口	
12	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	
13	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)	车间或生产设施废水排放口及企业总排口	按照相关的行业排放标准的规定,没有规定的参照行业先进水平核定
14	中国江苏	《钢铁工业废水铊污染物排放标准》(DB 32/3431-2018)	2	车间或生产设施废水排放口	1.8 (钢铁联合企业) / 1.65 (钢铁非联合企业)
15	中国上海	《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018)	5 (敏感水域直接排放); 300 (非敏感水域直接排放; 间接排放)	总排放口	
16	中国江西	《工业废水铊污染物排放标准》(DB 36/1149-2019)	5	车间或生产设施废水排放口; 总排放口	按照相关的行业排放标准的规定,没有规定的参照行业先进水平核定

注: 上海地标《污水综合排放标准》(DB 31/199-2018)定义敏感水域为“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他重点生态保护和建设区”。

目前,本标准规定严国家已发布铊污染物排放标准限值,因此本标准设置的限值不与已发布的国家或行业标准相冲突。与其他省份出台的铊污染物地方排放标准相比,本标准基于我省的生态系统安全和技术经济对比分析,考虑我省地方特色,所制订的限值与江西地标相持平,略宽于广东、江苏,但初期雨水、生产过程循环用水中铊污染浓度的管控为其它省份未涉及。

## 5.2 国外相关涉铊标准对比

表5-2 国外涉铊环境质量标准或排放标准一览表

序号	国家或地区	标准名称	标准限值 (µg/L)
1	美国	水质基准《保护人体健康》	0.24 (摄入水和生物) 0.47 (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	美国	美国含铊危险废物最佳示范技术背景文件	140
6	德国	德国污水排放规定条例规定有色金属制造废水	1000
7	德国	德国污水排放规定条例规定废物焚烧	50

对于国外涉铊环境质量标准,美国饮用水水质标准中规定饮用水中铊含量最高允许值为0.002 mg/L,最安全阈值为0.0005 mg/L;我国《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中集中式生活饮用水地表水源地特定项目铊含量标准限值为0.0001 mg/L,《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)规定饮用水中标准限值为0.0001 mg/L。其值相当。

对含铊污染物排放标准,国外无行业相关排放标准,无可比对象。国外标准中,美国《含铊危险废物最佳示范技术(BDAT)背景文件》于1990年制定,规定一价铊化合物经化学氧化-沉淀-过滤后,测量24小时混合水样废水铊含量治理标准为0.14 mg/L。主要针对有色金属再生加工产业,基于技术经济评估确定。德国的《污水排放规定条例-有色金属制造废水》、《污水排放管理条例—废物焚烧气体洗涤水》均于2004年制定。德国污水排放规定条例规定有色金属制造废水随机水样或2小时混合水样铊含量不超过1 mg/L,污水排放规定条例规定废物焚烧废气洗涤废水24小时混合水样铊含量不超过0.05 mg/L。两者制定的限值都主要针对废物焚烧行业,基于德国当时的技术可达性与经济成本适用性考虑。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。

## 6 标准实施的环境、经济效益分析

### 6.1 环境效益分析

原标准实施后，各企业增加了含铊废水处理及铊浓度指标监测，个体排放源的污染物排放浓度大幅度削减，全省范围内涉铊工业的排污总量减少。预期本标准修订实施后各涉铊行业企业通过改造均可以通过设置除铊工艺设备，降低企业含铊废水的排放量，提高企业达标率，进一步减少环境水域中铊的排放量。因此实施本修订标准可有效防范环境风险，保障公众健康，保护生态环境，有助于推动我省各行业的技术进步和可持续发展。

### 6.2 技术经济分析

近年来，我省各涉铊行业的废水铊污染治理工程实例多采用氧化-絮凝沉淀工艺，可同步去除铊及其他重金属，大多数现有企业通过改造现有含重金属废水处理设施即可实现达标排放。对可达标排放的企业不另行设置或增加含铊废水处理设施，不增加企业处理成本。对不达标企业，根据行业不同、生产工艺及含铊废水产生环节不同，增加相应的处理设施，但会有一个过渡期。现有行业企业可通过改造现有重金属废水处理设施，实现达标排放，从而进一步降低除铊环保设施的投资费用。对于新建企业，现有废水处理技术成熟，起点高，直接执行标准也不会有很大的压力。

调研结果表明，含铊废水的运行成本（处理药剂和能耗成本）根据铊污染物进水浓度、废水处理原有工艺和设备、废水处理工艺等有所不同。例如，根据相关文献与实地调研数据，以排放限值为0.005 mg/L估计，湖南某有色金属行业废水处理设施吨水改造费用在30~50元，以企业含铊废水量在200 m<sup>3</sup>/d，运行费用吨水（每日）在16-18元之间，废水处理设施改造费用6000~10000元/d，运行费用在3200~3600元/d之间。以该有色金属行业年产值10~12亿元，建设和运行成本则占利润总额0.30%-0.41%。企业可根据废水类别和铊浓度选择合适的处理工艺。