

附件 3

《磷肥工业废水治理工程技术规范》

(征求意见稿)

编制说明

《磷肥工业废水治理工程技术规范》编制组

二〇一六年一月

项目名称：磷肥工业废水治理工程技术规范

项目统一编号：2013-GF-001

承担单位：中国环境科学研究院、东华工程科技股份有限公司、安徽东华环境市政工程有限责任公司、安徽六国化工股份有限公司

编制组主要成员：姚芝茂、张荣、刘晓林、邹兰、喻军、李强、陈可明、吴越锋、项元红、徐东溟、孙爱国、沈浩、王俊、蒋佩娟、彭灯平、刘铭

标准所技术管理负责人：姚芝茂

标准处项目经办人：范真真

目 录

| | |
|-------------------------|----|
| 1 任务来源..... | 32 |
| 2 标准制订的必要性、编制原则和依据..... | 32 |
| 3 主要工作过程..... | 34 |
| 4 国内外相关标准研究..... | 35 |
| 5 同类工程现状调研..... | 36 |
| 6 主要技术内容及说明..... | 47 |
| 7 标准实施的环境效益与经济技术分析..... | 58 |
| 8 标准实施建议..... | 59 |

1 任务来源

根据国家环境保护部《关于开展 2013 年度国家环境技术管理项目计划工作的通知》(环办函[2013]51 号)要求,由中国环境科学研究院作为项目承担单位、东华工程科技股份有限公司作为项目合作单位、安徽东华环境市政工程有限责任公司与安徽六国化工股份有限公司作为技术支持单位,联合承担《磷肥工业废水治理工程技术规范》(项目统一编号:2013-GF-001)标准项目的编制工作。

2 标准制订的必要性、编制原则和依据

2.1 标准制订的必要性

我国磷肥工业经过最近十几年的快速发展,无论是在产能规模上,还是在单体企业综合实力上均日益强大,国际市场竞争力逐步提高。我国磷肥产量和消费量都已位居世界第一,2014 年全国磷复肥产量达到 17.1Mt(折 P_2O_5 计,下同),2014 年全国磷复肥表观消费量 13.4Mt,大中型磷肥装置的技术水平达到世界先进水平;产品结构有了较大改善,2014 年高浓度磷复肥已占总产量的 90.8%,低浓度磷肥产量仅占总产量的 9.2%;磷肥产业集中度不断提高,2014 年全国磷(复)肥有产量的企业为 273 家,作为基础肥料的磷酸二铵(DAP)和磷酸一铵(MAP)逐渐向四个产磷省份鄂、云、贵、川集中,2014 年四省磷复肥产量占全国产量的 73.3%,成为是我国磷复肥的主要产区。目前,我国磷肥产品具有多样化的品种结构和优良的性价比,我国磷肥工业的主要产品包括磷酸铵(MAP、DAP)、复合肥(NPK)、重过磷酸钙(GTSP)、过磷酸钙(SSP)、钙镁磷肥(FMP)、硝酸磷肥(NP)等。

但是,随着磷肥行业产能的不断增加,废水的处理排放问题也随之加剧。磷肥工业废水因其水量大、废水 pH 值低、酸性强,氟化物及磷酸盐排放浓度高,水量水质波动大,水中共存离子复杂而成为水环境治理的一个难题。氟化物进入水体会造成人畜的骨骼和神经系统疾病;总磷为水体富营养化的主要指标。《第一次全国污染源普查公报》数据显示:化工行业位于各行业废水排放量的第四位,而磷肥工业的废水排放量约占化工行业废水排放量的 3%;占化工行业 COD 排放量的 1.2%。

为加强磷肥工业环境管理,控制磷肥工业废水排放,2011 年 4 月国家环境保护部修订发布了《磷肥工业水污染物排放标准》(GB15580-2011)。该标准对磷肥工业水污染物的排放提出了新的更加严格的要求。因此,结合磷肥工业废水产生与排放特征及新的污染物排放要求,针对磷肥工业废水治理工程的设计、建设与运行管理的全过程提出科学合理的技术规定与要求,对于规范磷肥工业废水治理工程的设计、施工、验收以及建成后的运行管理具有重要的指导意义。

《磷肥工业废水治理工程技术规范》是我国磷肥工业废水污染控制的技术指导文件之一,是我国磷肥行业环境保护管理的重要技术支撑。本规范的颁布实施将有利于磷肥工业废水治理工程的标准化建设,使之从环境影响评价、设计、施工到项目竣工环境保护验收及建

成后运行管理和维护的全过程均能够按照统一的技术标准来控制 and 评价,促使工程建设单位自觉遵守规范的技术要求,从而使得磷肥工业废水治理设施建设与运行得到可靠的技术保障,也将使得环境保护主管部门拥有监管磷肥工业废水治理工程质量和日常运行的技术依据,以保证工程的建设和运行的质量,促进环境技术管理的深化。规范可适用于配套新建、改建、扩建磷肥工业企业的废水处理工程,也可作为此类项目环境影响评价、可行性研究、设计施工、竣工验收、环境保护验收及运行管理等工作的技术依据。

2.2 编制原则

根据《国家环境保护标准制修订工作管理办法》,本标准的编制遵循下列基本原则:

(1)科学性、成熟性和实用性原则。

从磷肥行业全局利益出发,以当前行业污染现状、科技发展水平和经济发展状况为基础,符合国家产业政策和行业污染防治技术政策,处理工艺为国内外公认的主流和应用面较广的先进技术,并且在国内已有成功的工程应用实例。

(2)完整性原则

根据环境工程技术规范应服务于环境管理、运行管理以及工程设计与验收的要求,在内容的安排上,本规范针对磷肥工业废水治理,以工艺路线为基础,内容力求完整、无缺漏,体现污染控制全过程管理。内容涉及设计、施工、验收、运行管理等各个环节,尽可能全面考虑该行业废水治理所涉及的各种技术要求和环境管理要求。

(3)系统性、兼容性原则

在标准的制定过程中与目前国家设计规范和磷肥行业相关环境法规相衔接。

(4)先进实用与可操作性原则

规范力求突出技术内容的先进性、实用性、针对性和合理性,以便落实在工艺设计、施工、验收和运行管理的各个环节。

2.3 编制依据

本标准编制的依据包括:

(1)国家对工程建设环境保护的有关法律、法规,如《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国清洁生产促进法》等;

(2)国家环保总局关于标准制修订工作的相关规定,如:《国家环境保护标准“十二五”发展规划》(环发[2013]22号)、《国家环境保护标准制修订工作管理办法》(国家环境保护总局公告2006年第41号)、《加强国家污染物排放标准制修订工作的指导意见》(国家环境保护总局公告2007年第17号)和《关于开展2013年度国家环境技术管理项目计划工作的通知》(环办函[2013]51号)等;

(3)相关标准、规范和管理办法,如《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580)、《硫酸、磷肥工业废水处理设计技术规定》(HG/T 20590)、《硫酸、磷肥生产污水处理设计规范》(GB50963)、《建设项目(工程)竣工验收办法》(计建设[1990]1215号)、《建设项目竣工环境保

护验收管理办法》(2002 年国家环境保护总局)、《室外排水设计规范》(GB 50014)、《给水排水管道工程施工及验收规范》(GB 50268)和《环境工程技术规范制订技术导则》(HJ 526)等;

(4)国家有关磷肥行业的产业政策和相关规划,如《磷肥行业清洁生产评价指标体系(试行)》(中华人民共和国国家发展和改革委员会公告 2007 年第 24 号)、《磷肥行业清洁生产技术推广方案》(工信部 2010 年)、和《磷肥、硫酸工业“十二五”发展规划思路》(中国磷肥工业协会、中国硫酸工业协会)等;

(5)现行磷肥工业生产技术和装备的情况及发展趋势,不同生产原料、产品和工艺水平企业的废水排放源强及排污特点;

(6)现行磷肥废水处理技术水平和发展趋势,处理设施和装备调查材料等;

(7)磷肥废水处理工程治污效果、企业经济承载能力调查资料等。

3 主要工作过程

按照国家环境保护标准制修订管理要求,已开展的主要工作包括:

(1) 编制组成立与项目启动

根据国家环境保护部《关于开展 2013 年度国家环境技术管理项目计划工作的通知》(环办函[2013]51 号)要求,2013 年 5 月,由中国环境科学研究院、东华工程科技股份有限公司、安徽东华环境市政工程有限责任公司和安徽六国化工股份有限公司共同组织成立《磷肥工业废水治理工程技术规范》(项目统一编号:2013-GF-001)标准编制组,并进行了人员分工和任务分解,同时开展相关工作。

(2) 资料收集与现场调研

资料收集主要包括收集、整理、分析国内外有关磷肥工业的污染物排放标准与技术规范、生产工艺与污染控制技术评估报告、国家相关产业政策以及国家环境管理政策与要求等文献资料的调研;现场调研主要结合我国磷肥工业产品结构、生产工艺、废水处理与回用水平等因素,选择了诸如瓮福紫金、贵州瓮福、安徽六国化工、云南富瑞、湖北大峪口等典型磷肥生产企业进行了现场调研,主要考察了不同磷肥产品的生产工艺、用水节水技术以及废水治理工程的工艺流程、实际运行状况和处理效果等。

(3) 开题报告论证

经过磷肥企业现场调研、文献调研、专家咨询和必要的实验,在对调研资料进行汇总、分析的基础上,于 2013 年 9 月完成《磷肥工业废水治理工程技术规范》开题报告和编制大纲;2013 年 11 月编制完成了《磷肥工业废水治理工程技术规范(初稿)》和《磷肥工业废水治理工程技术规范编制说明(初稿)》,并征求了多家具有磷肥废水治理工程经验的科研院所、学校和工程公司的意见;2013 年 12 月 30 日,中国环境科学研究院组织相关专家对规范初稿进行了预审,2014 年 3 月通过了环境保护部科技标准司组织的开题论证会。

(4) 征求意见稿的形成

依据开题论证会意见，编制组通过进一步的现场调研、内部专家讨论，在《磷肥工业废水治理工程技术规范（初稿）》的基础上，进行了补充、完善和调整。2015年5月4日由中国环境科学研究院组织行业协会、科研单位、设计单位、生产企业的专家再次对标准文本进行了研讨，编制组对各方面意见和建议进行汇集与整理，并对标准文本及编制说明进行了修改与完善，最终形成征求意见稿和编制说明。

4 国内外相关标准研究

4.1 环境工程建设标准

环境工程技术规范或建设标准的制订工作在国外已经开展多年，国际标准化组织和美国、法国、德国、日本等发达国家已经发布了数百项环境工程技术规范，各国与环境工程服务相关的技术标准是面向产品或服务的自愿性标准，其技术标准类型主要包括：基础标准、环境质量和污染物监测分析方法标准、产品与设施性能分析测试标准、环境工程服务技术标准以及环保产品标准等。

例如美国环保局为支撑 NPDES 许可证制度的实施，针对水污染物控制的一些基础设施和单元技术制定发布《技术情况说明书》（Technology Fact Sheets），其主要内容包括技术描述、设计、建设、仪器设备配置、安全、检测、运行等方面的技术要求。截至目前，已制定发布了总计 122 项。其中：

- 合流制排水系统污水溢流（CSOs）处理（11 项）；
- 雨水（31 项）；
- 消毒（3 项）；
- 生物处理（二级和高级）（2 项）；
- 水效率（节水）（4 项）；
- 分散处理系统技术（16 项）；
- 收集系统运行和维护（5 项）；
- 生物固体技术说明书（13 项）；
- 废水处理技术说明书（30 项）；
- 能量节约与管理（7 项）。

国家环境保护部组织制定的环境工程技术规范是国家环境技术管理体系中的环境技术指导文件之一，同时也是一类国家环境保护标准。环境工程技术规范是国家环境保护行政主管部门为规范各类环境工程的设计、施工、设备安装调试、验收、运行维护等过程而制订的国家环境保护标准。是为规范环境污染治理工程的设计、建设和运行全过程而颁布实施的规范性标准化文件。

根据《国家环境技术管理体系建设规划》，环境工程技术规范体系包括通用技术规范、污染治理工艺技术规范、重点污染源治理工程技术规范和污染治理设施运行技术规范 4 类。

涉及环境工程基础类、大气污染控制类、水污染控制类、固体废物污染控制类、噪声与振动污染控制类、土壤污染控制类等不同环境工程领域。截止 2015 年底，已发布环境工程技术规范 70 余项。

除国务院环境保护行政主管部门组织制定的环境工程技术规范类标准之外，我国有关环境工程建设标准还包括国务院建设行政主管部门组织制定的环境工程建设国家标准，以及各行业协会组织制定的环境工程建设行业标准、各地方人民政府组织制定的环境工程建设地方标准、相关协会组织制定的协会标准。如针对硫酸、磷肥工业废水处理，先后发布了化工行业标准《硫酸、磷肥工业废水处理设计技术规定》(HG/T 20590)和国家标准《硫酸、磷肥生产污水处理设计规范》(GB50963)，标准的技术内容重点在于工程设计阶段的技术要求。

4.2 污染物排放控制标准

污染物排放控制标准是对环境工程技术规范(标准)的基本管理要求和技术要求。针对磷肥工业水污染物的排放控制，大部分国家都有专门的磷肥生产及污染控制标准体系，如美国为新建磷肥企业和现有企业分别制定了排放标准，还对间接排放制定了预处理标准，标准限值指标包括总磷、氟化物、TSS。印度针对磷肥工业制定了污染物排放标准，规定了氟化物、总磷、悬浮物、氨氮的排放限值。

2011 年 4 月国家环境保护部修订发布了《磷肥工业水污染物排放标准》(GB15580-2011)。该标准规定了磷肥工业企业水污染物排放限值、监测和监控要求，为促进区域经济与环境协调发展、推动经济结构的调整和经济增长方式的转变、引导工业生产工艺和污染治理技术提供了发展方向。现有企业自 2013 年 4 月 1 日起执行表 4-1 规定的水污染排放限值；新建企业自 2011 年 10 月 1 日起执行表 4-1 规定的水污染排放限值。

表 4-1 新建企业水污染物排放限值

单位: mg/L (pH值除外)

| 序号 | 污染物 | 直接排放限值 | | | | | 间接排放限值 | 污染物排放监控位置 |
|--------------------------------|---------------------------|--------|------|--------------------|-------------------|------|---------|---------------------|
| | | 过磷酸钙 | 钙镁磷肥 | 磷酸铵 ⁽¹⁾ | 重过磷酸钙 | 复混肥 | | |
| 1 | pH值 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 6~9 | 企业废水总排放口 |
| 2 | 化学需氧量(COD _{Cr}) | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | 150 | |
| 3 | 悬浮物 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 100 | |
| 4 | 氟化物(以F计) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 20 | |
| 5 | 总磷(以P计) | 10 | 10 | 15 | 15 | 10 | 20 | |
| 6 | 总氮 | 15 | 15 | 20 | 15 | 20 | 60 | |
| 7 | 氨氮 | 10 | 10 | 15 | 10 | 15 | 30 | |
| 8 | 总砷 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | |
| 单位产品基准排水量(m ³ /t产品) | | 0.3 | 0.4 | 0.2 | 0.15 | 0.15 | 与直接排放相同 | 排水量计量位置与污染物排放监控位置一致 |
| | | | | | 12 ⁽²⁾ | | | |

注: (1) 硝酸磷肥按磷酸铵的排放限值执行。
(2) 适用于有氟加工产品的企业, 单位为m³/t氟硅酸钠产品。

5 同类工程现状调研

5.1 行业背景

5.1.1 我国磷肥工业发展概况

化肥工业是化学工业和国民经济的重要产业之一，关系国家粮食安全、农业发展、农民利益以及资源、环境可持续发展，历来受到国家的高度重视。磷肥是三大化肥之一，对化肥工业的稳定和发展具有举足轻重的作用。

我国蕴藏丰富的磷矿资源，约占世界磷矿远景资源总储量的 8.3%，仅次于摩洛哥和西撒哈拉地区。我国磷矿以沉积型矿床为主，基本特点是“丰而不富”，即资源储量大，低品位矿多，富矿资源少，胶磷矿多，采选难度大。我国磷矿资源的地域分布特点相对集中，主要分布于云南、贵州、四川、湖北、湖南、江苏、安徽、河北等省，其中 P_2O_5 品位大于 30% 的富矿主要集中在云南、贵州、湖北三省。

丰富的磷矿资源为我国磷肥工业的发展奠定了坚实基础。我国磷肥工业经过 60 多年的大力发展，经历了从无到有、从小到大、从大量进口到自给有余甚至出口、从工艺设备全套引进到完全自主并具世界先进水平的发展历程，实现了由进口大国向制造大国再到出口大国的历史跨越。自 2005 年起，我国磷肥产量已跃居世界首位，成为世界第一磷肥生产和消费大国。表 5-2 给出了 2010-2014 年我国磷肥工业的基本生产状况（数据来源于中国磷肥工业协会的核实统计数据）。

表 5-2 2010-2014 年我国磷肥工业生产状况

| 指标 | 2010 年 | 2011 年 | 2012 年 | 2013 年 | 2014 年 |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| 年生产能力 (万 tP_2O_5) | 2100 | 2150 | 2200 | 2350 | - |
| 年总产量 (万 tP_2O_5) | 1582 | 1641 | 1693 | 1649 | 1710 |
| 表观消费量 (万 tP_2O_5) | 1316 | 1269 | 1449.7 | 1413 | 1340 |
| 净出口量 (万 tP_2O_5) | 266 | 372 | 250.3 | 236.0 | 375 |
| 高浓度磷复肥 (万 tP_2O_5) | 1302 | 1413 | 1463 | 1458 | 1696 |
| 高浓度磷复肥占比 (%) | 82.3 | 86 | 86.4 | 88.4 | 90.8 |
| 磷酸二铵产量 (万 t 实物) | 1171 | 1289 | 1459 | 1544 | 710 (P_2O_5) |
| 磷酸一铵产量 (万 t 实物) | 1134 | 1280 | 1328 | 1168 | 600 (P_2O_5) |

通过最近十几年的快速发展，我国磷肥工业的产业布局更加优化，产业集中度进一步提升。湖北、云南、贵州和四川四个产磷省已经成为我国磷复肥的主要生产地区，2014 年四个省的磷复肥、磷酸二铵 (DAP)、磷酸一铵 (MAP) 产量分别占全国产量的 73.3%、77.9%、74.7%。在 2014 年全国有磷复肥产量的 273 家企业中，云南云天化、贵州开磷 (集团)、瓮福 (集团) 3 家企业产量超过 1.0Mt，占全国总产量的 30.9%；产量在 0.3Mt 以上的 13 家企业的磷复肥产量占全国总产量的 61.2%；25 家磷酸二铵生产企业中前十名企业的产量占到总产量的 86.1%，61 家磷酸一铵生产企业中前十名企业的产量占到总产量的 54.3%。

我国磷肥工业的主要产品结构更趋合理，高浓度磷复肥产量占磷肥总产量的比例不断升高。由表 5-2 可以看出，2010 年我国高浓度磷复肥产量占比为 82.3%，2014 年高浓度磷复肥产量占比达到 90.8%。2014 年我国低浓度磷肥产量仅为 1.56Mt，占 2014 年全国磷复肥产量 17.1Mt 的 9.2%。表 5-3 给出了 2005 年与 2011 年我国磷肥工业主要产品结构的变化情况。

目前,我国磷肥工业已发展到鼎盛时期,磷肥、复合肥和专用肥等大中型装置应有尽有,不仅实现自给,而且产能过剩,出口外销。预计到2015年末,中国磷肥总产能可在2300-2400万t,总产量1650-1750万t,其中出口300-400万t,国内需求1300-1400万t。

表 5-3 2005 年与 2011 年我国磷肥工业主要产品结构情况

| 主要产品 | 2005 年占总量之比 (%) | 2011 年占总量之比 (%) |
|--------------|-----------------|-----------------|
| 磷酸二铵 (DAP) | 20.7 | 36.3 |
| 磷酸一铵 (MAP) | 22.7 | 36.0 |
| 氮磷钾复混肥 (NPK) | 12.0 | 8.7 |
| 重过磷酸钙 | 4.3 | 6.3 |
| 硝酸磷肥 | 0.6 | 0.3 |
| 过磷酸钙和钙镁磷肥 | 39.7 | 12.3 |

5.1.2 磷肥工业废水的产生与特征

磷肥生产是典型的无机化学工业过程,尽管磷肥工业所涵盖的产品较多,不同产品的生产工艺也不同,但其生产所涉及的原料基本相同,主要原料包括磷矿、硫酸、氨(硝酸、尿素)以及钾盐(肥),因此磷肥产品生产过程所产生的废水中含有的主要污染物基本相同,主要是含磷含氟废水与含氨废水。表 5-4 给出了我国主要磷肥产品的生产原料、生产工艺、废水来源以及废水的去向等基本情况。

表 5-4 我国主要磷肥产品生产工艺与废水来源

| 产品 | 主要原料 | 生产方法 | 主要工序 | 废水来源 | 废水去向 |
|----------|----------|--------------------------------|----------------------------------|---|-------------------------|
| 磷酸 | 硫酸、磷矿 | 二水法 (DH)、半水法 (HH)、半水-二水法 (HDH) | 磨矿-酸解反应-过滤-蒸发浓缩-产品 | 冷却水排污、清洗水、氟加工含氟废水、磷石膏渗滤水 | 石灰中和法处理后回用或排放 |
| 过磷酸钙 | 硫酸、磷矿 | 依据矿的加工方式分为干法或湿法 | 磨矿-混合-化成-熟化-造粒-干燥-冷却-包装 | 氟吸收和氟加工含氟污水、造粒尾气洗涤废液 | 石灰中和法处理后回用或排放 |
| 重过磷酸钙 | 磷酸、磷矿 | 化成法 | 浓磷酸与磷矿混合反应-化成-造粒或熟化-粒状或粉状产品 | 废气洗涤液。主要含氟、P ₂ O ₅ 与悬浮物 | 洗涤液回收利用,多余部分送污水处理站处理后排放 |
| | | 料浆法 | 浓度较低的磷酸与磷矿反应-料浆造粒-干燥-筛分-破碎-冷却-产品 | | 洗涤液回收利用,多余部分送污水处理站处理后排放 |
| 磷铵 (DAP) | 湿法磷酸与合成氨 | 传统法工艺;料浆 | 传统法:高浓度磷酸与氨中和- | 设备冷却水、装置周期性清洗液、地 | 设备冷却水循环使用;装置清洗 |

| | | | | | |
|--------|--------------|-----|--------------------------------------|---|--|
| , MAP) | | 法工艺 | 造粒-干燥-产品; 料浆法: 低浓度磷酸与氨中和-浓缩-造粒-干燥-产品 | 面冲洗水等。主要污染物: NH ₃ -N、NO ₃ -N、氟、P ₂ O ₅ 等。 | 液、地面冲洗水经处理后回用或排放。石灰沉淀法处理。 |
| 硝酸磷肥 | 磷矿、硝酸 | 冷冻法 | 酸解-冷冻结晶-分离-中和-浓缩-造粒-筛分-产品 | 冷却水、密封水、装置清洗水、地面冲洗水。混酸法磷石膏渗滤水。主要为含磷废水, 污染物包括 NH ₃ -N、NO ₃ -N、Ca ²⁺ 、P ₂ O ₅ 等。 | 设备冷却水循环使用; 装置清洗液、地面冲洗水经处理后回用或排放。石灰沉淀法处理。 |
| | 磷矿、硝酸或硫酸 | 混酸法 | 酸解-过滤-中和-浓缩-造粒-干燥-产品 | | |
| 钙镁磷肥 | 磷矿与硅酸镁矿物 | 高炉法 | 熔融-水淬-烘干-磨细-包装 | 冷却水、高炉水淬水以及炉气湿法净化洗涤水(氟、SS), | 冷却水作为水淬水循环使用。洗涤水中和处理后流至半成品沉淀池, 与水淬水返回净化。 |
| 复混肥 | N、P、K基础肥料(盐) | 料浆法 | 造粒-干燥冷却-筛分-表面调理 | 尾气洗涤水。主要含氟及悬浮物 | 处理后循环利用 |
| | | 团粒法 | | | |

磷肥生产过程中需要排出的大量废水主要来源于废气洗涤器的废水、磷石膏渣场废水、地面和设备冲洗废水、副产品生产排放的废水和水淬水等, 还有部分循环水装置排污水。

磷肥工业废水的基本特征是水量大, 且水量水质波动也大; 废水 pH 值低 (pH 为 1~2), 酸性强; 污染物排放浓度高, 其特征污染物氟化物和磷酸盐排放浓度可高达上万 ppm; COD 相对较低 (50~200 mg/L); 水中共存离子复杂。尤其是氟加工废水, 不但含氟量高, 同时还含有大量的盐酸和硅胶, 有些还含有磷酸、硫酸等, 胶体颗粒很细 (10~20 nm), 相对密度小, 悬浮物不易沉降, 固液分离效果差, 导致了处理技术难度增加及处理费用的增高。

磷肥生产排放废水水质和主要污染因子见表 5-5、表 5-6 所示。

表 5-5 磷肥生产排放的废水水质

| 产品名称 | 污染物浓度/mg · L ⁻¹ | | | pH值 |
|--|----------------------------|-------------------------------------|------------------|---------|
| | 氟化物(以F计) | PO ₄ ³⁻ (以P计) | SiO ₂ | |
| 钙镁磷肥(FMP) | 70~200 | 100~300 | ~ | 2.0~2.6 |
| SSP, MAP, DAP及H ₃ PO ₄ | 400~2000 | 400~600 | ~ | ~ |
| 重过磷酸钙(GTSP) | 3000~5130 | 4000~6500 | ~ | 1 |
| 复混肥(NPK) | 70 | 40~160 | ~ | 5~7 |
| 磷石膏渣场回水 | 2000~8000 | 5000~10000 | ~ | 1~3 |

| | | | | | |
|-----|----------------------------------|-----------|---------|-----------|-----------|
| 氟加工 | Na ₂ SiF ₆ | 3000~4500 | 200~700 | 500~2000 | 0.43~1.10 |
| | 冰晶石 | 1000~5400 | 34~265 | 1280~1320 | 1~2 |
| | AlF ₃ | 7000~9000 | 40 | ~ | 2 |

表5-6 磷肥工业废水的主要污染因子

| | | | | | |
|--------|-------------------------|--------|------|------|-------------------------|
| 产品名称 | 磷铵 | 重钙 | 普钙 | 钙镁磷肥 | 复混肥 |
| 主要污染因子 | NH ₃ 、P、F、SS | P、F、SS | F、SS | F、SS | NH ₃ 、P、SS、F |

5.1.3 磷肥工业废水处理技术

磷肥工业废水的处理以前一般是利用传统的中和、沉降工艺，由于其渣含量大、胶体物质多，因此处理效果不理想。尤其是处理含氟化物较高的废水，处理难度更高，很难使废水达标排放。而另一方面，国家对氟污染物的排放要求愈来愈严，新发布的《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2011)规定了氟化物的最高排放限值为15mg/L。因此在工业生产上寻找一个既经济又可靠且操作稳定、简便，经处理后废水中氟化物小于15mg/L以下的处理工艺是必要的，也是非常迫切的。

国内外对氟离子的处理方法主要有化学分离法和物理分离法。常用的化学分离脱氟法有两种，一种是碱金属法，一种是碱土金属法。碱金属法是在湿法磷酸中加入SiO₂和碱金属盐以生成氟硅酸盐沉淀的形式将氟脱除。碱土金属法一般是用钙盐或石灰作脱氟剂，将氟以氟化钙的形式除去。化学分离法中以石灰沉淀法最常见，其他还有氧化镁(MgO)法、电渗析、电凝聚等。物理分离法通常经过吸附、过滤(活性氧化铝、活性炭法、膜过滤法等)以及离子交换达到去除氟离子的目的。吸附及离子交换法工艺较复杂、运行费用较高。因处理成本等原因，目前应用较广的为石灰乳沉淀法、絮凝剂沉淀法和无机盐添加法。

目前，国内外磷肥工业废水处理方法大致可分为三类：第一类为采用中和剂和混凝剂与废水进行中和反应，经沉淀后废水达标排放(简称中和沉淀法)，根据出水中氟、磷浓度要求的不同，又分一级处理或多级处理等，统称为中和沉淀法；第二类为采用中和剂多段中和混凝沉淀，其末端常以碱过量加酸反调，俗称碱过量酸反调法；第三类为采用中和剂分段中和，末端用膜过滤分离，简称多段中和+膜过滤法。

本标准的内容涉及磷肥工业废水的处理工艺设计、施工、验收和运行管理等多方面的内容。我国幅员辽阔，南北地区的地形、气候等因素差异较大，社会经济发展不平衡，不能按单一地区或某个工艺的情况进行编制，因此，在本标准编制过程中，编制组收集查阅了大量资料，同时对磷肥产能主要分布地区云南、贵州、湖北、安徽等地的工程案例进行了调研，与多家单位进行了广泛而深入的技术讨论和交流，较全面地掌握了磷肥废水处理工程的关键环节与控制点。

调研结果表明，目前磷肥废水处理技术已比较成熟，大多数企业在各工序的废水源头进行充分回用后，剩余部分排入废水处理系统，随着排放标准的加严，国内磷肥企业大多采用

二级中和沉淀法、三级中和沉淀法，并预留过滤装置。表 5-7 为调研企业采用的废水处理工艺。

表 5-7 磷肥企业废水处理工艺

| 企业名称 | 主要处理工艺 |
|--------|----------------------|
| 瓮福紫金 | 二级中和+二级沉淀+加酸回调+澄清+过滤 |
| 贵州瓮福 | 二级中和+二级沉淀+加酸回调 |
| 安徽六国化工 | 二级中和+二级沉淀 |
| 云南富瑞 | 二级中和+二级沉淀 |
| 湖北大峪口 | 三级中和+三级沉淀+预留过滤装置 |
| 越南海防 | 二级中和+二级沉淀 |

综上所述，本标准拟选择二级中和沉淀法、三级中和沉淀法为磷肥工业废水治理的基础工艺，同时选择澄清、过滤处理等单元作为深度处理工艺，具体处理工艺的选择应根据废水的实际情况和处理要求，经综合分析论证后确定。

5.1.4 磷肥工业废水处理发展思路

(1) 针对事故和雨季污染雨水设置相应的应急储存设施。磷肥生产与其他行业相比，属于粗放式，清洗与检修相对频繁，另外在年降雨量大于年蒸发量的地区，雨季被污染的雨水量大，由于事故和雨季污染雨水，如果没有应急储存设施，必定会危及废水处理设施正常运行，仅仅依靠末端处理技术，难以做到全面时时达标，必须采用全系统综合治理技术。

(2) 根据磷复肥的产品类型、工艺过程和废水水质的特点，选择合适的废水处理流程。加强磷肥企业各生产工序用水的内部封闭循环，尽量做到工艺系统内水平衡，降低用水量，对各工序废水进行预处理和回收利用，提高水的利用率，减少废水的排放，减轻后续混合废水的处理难度，建立循环经济型企业。

(3) 加强污泥处置及其综合利用。污泥脱水及污泥的处置问题，是废水处理中的另一难题，特别是污泥的处置和综合利用问题，国内研究甚少。如果污泥不处置好，仍会造成二次污染，污泥中的氟化物会随同雨水进入水体，导致前面废水处理的除氟效果再高，结果也是前功尽弃。因此，在力求改进除氟技术的同时，对污泥脱水、污泥的处置和综合利用的技术研究，是我们迫切需要解决的问题。

5.2 同类工程现状调研

5.2.1 工程实例 1：磷酸二铵与硫酸项目污水处理工程

(1) 工程建设规模

该项目主要产品是磷酸二铵（DAP）与硫酸（ H_2SO_4 ）。为我国第一家实现全系统零排放的创新型磷肥企业。其污水处理站系 90 年代设计，污水处理站目前实际处理水量为 150~170 m^3/h ，处理工艺采用传统工艺：二级中和+二级沉淀+硫酸反调，污泥脱水采用带式压滤机。污水处理站于 2000 年 6 月通过验收并投入运行，其设计标准参照《磷肥工业水污

染物排放标准》(GB15580—1995)。2006年开始污水回用工程，回用量约为225m³/h，主要用于磷酸生产系统和磷酸循环水装置补水。其它回用工程有：

1) 磷酸二铵、复混肥装置的生产废水是闭路循环，不外排。

2) 磷酸一铵装置有少量生产废水外排，在磷肥厂实施零排放方案后，这部分废水已回收至其它装置，并没有排入外部环境，污水车间处理达标后的中水目前已全部回收，整个厂区没有废水外排。

(2) 进出水水质

处理量：450 m³/h (设计能力)，2007年后为340 m³/h，2009年6月实现零排放。设计进出水水质和实际运行情况及处理效果见下列各表。

表 5-8 设计进出水水质：

| 单位：mg/L | | | | |
|---------|---------|------|------|-----|
| 进出水水质 | pH | F | TP | 备注 |
| 设计进水 | 2~3 | 1300 | 2000 | 待落实 |
| 运行出水 | 6.5~7.5 | 15 | 15 | |

表 5-9 实际运行情况及处理效果：

| 单位：mg/L | | | |
|---------|-------------|-------------|-------------|
| 进出水水质 | F | TP | 备注 |
| 进水水质 | 2000 (6000) | 3000 (8000) | () 内为高浓度情况 |
| 出水水质 | 15 (15) | 25 (35) | |

(3) 工艺流程

1) 废水主要来源

生产废水总量约300万吨/年，主要有磷石膏渣场回水、磷酸循环水排污水和少量磷酸一铵生产废水，其中磷石膏渣场回水占生产废水总量的95%以上。

2) 处理工艺流程

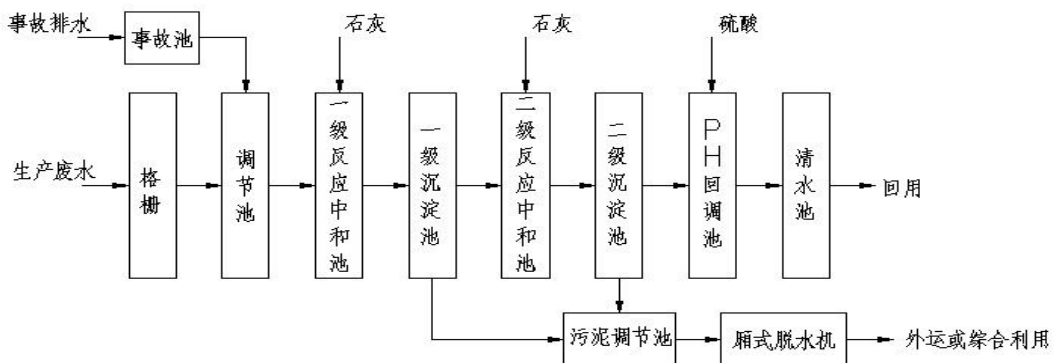


图 5-1 实例 1 废水治理工艺流程

3) 主要设备-构筑物规格数量

工程涉及的主要设备-构筑物的规格与数量如表 5-10 所示。

表 5-10 主要设备-构筑物规格与数量

| 名称 | 废水调 | 一级中 | 一级竖流 | 二级中 | 二级竖流 | pH反 | 辐流浓缩 | 带滤机 |
|----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|-----|
|----|-----|-----|------|-----|------|-----|------|-----|

| | | | | | | | | |
|------|----|----|-----|----|-----|----|---------|---------|
| | 节池 | 和池 | 沉淀池 | 和池 | 沉淀池 | 调池 | 池 | |
| 尺寸规格 | | | | | | | Φ 12×H5 | B=3m |
| 数量 | 1 | 3 | 4 | 3 | 5 | 1 | 1 | 6(4开2备) |

4) 主要控制及设计参数

一级中和反应 pH 4~6

二级中和反应 pH 10~11

pH 反调: pH 6~9

一级中和反应时间 30min,

二级中和反应时间 30min。

5) 石灰消化及加药系统

石灰消化系统原设计采用胶带机进料——4 台卧式石灰消化机化灰，因溶解不完全，石灰渣多，处理量小，8 年前已停用，改为二台雷蒙磨机（平时用一台），磨成 80-100 目粉灰，出料进化灰池加水搅拌，制成 5~10 %石灰乳，化灰流程示意图如下：

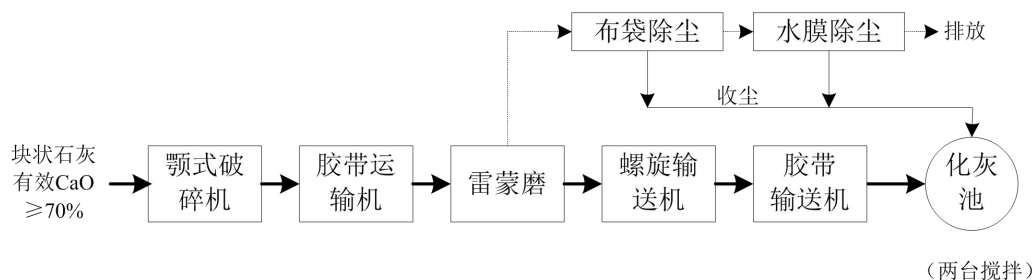


图 5-2 实例 1 化灰工艺流程

每台雷蒙磨处理能力为 2.5 t/h 石灰，生石灰用量 100-120 t/d 。

该企业工业废水处理站多年的运行经验表明，目前的处理工艺在低浓度时（总磷浓度小于 3000mg/L，氟化物浓度小于 2000mg/L），处理效果较好，完全能满足现行的排放标准；高浓度时（总磷浓度大于 8000mg/L，氟化物浓度大于 6000mg/L），效果不理想，完全满足现行的排放标准还存在困难。目前以废水总排口零排放为目标，重点控制渣场池水、磷酸装置、选矿分厂污水平衡，在厂内外实现污水闭路循环，不外排，主要措施有：

- 1) 硫酸分厂循环水排污水、脱盐水装置排污水送磷酸分厂用作机泵密封水。
- 2) 磷酸分厂 DAP 造粒机、干燥机、空调冷却水回收，送硫酸分厂热电循环水使用。
- 3) 磷酸分厂磷酸内蒸消泡水采用渣场池水代替工业用水。
- 4) 磷酸各车间循环水补充水由工业水改为渣场池水。
- 5) 渣场多余池水（156 m³/h）通过 4.6 km 管道送选矿厂作为二次选矿用水，既节约选矿用硫酸量 5 万 t/a，又减少污水处理站约一半处理负荷。

该企业通过分期多阶段的技改治理，磷肥分厂取水量削减 600m³/h，污水处理站由治理

前近 400m³/h 降为一半，总排口实现零排放。

5.2.2 工程实例 2：磷酸与磷铵项目污水处理工程

(1) 工程建设规模

本项目为 10 万吨/年湿法净化磷酸、20 万吨/年磷铵项目，本工程的配套生产污水处理工程建设规模为 200m³/h，配套生活污水处理工程建设规模为 15m³/h。污水处理设施于 2012 年建成投产，目前运行良好。

(2) 设计进出水水质

根据生产装置排污情况的预测及类似工程，本项目配套生产污水处理站的设计进水水质为：

$$F \leq 3000\text{mg/L}$$

$$P_2O_5 \leq 10000\text{mg/L}$$

$$SS \leq 500\text{mg/L}$$

$$pH=2\sim 5$$

本生产污水处理站出水水质要求指标如下：

$$F \leq 10\text{mg/L}$$

$$TP \leq 20\text{mg/L}$$

$$SS \leq 30\text{mg/L}$$

$$pH=6\sim 9$$

(3) 工艺流程说明

生产污水处理站简要的工艺流程如下图所示：

图5-3 实例2废水治理工艺流程

5.2.3 工程实例 3：磷酸-重钙-磷铵项目污水处理工程

(1) 工程建设规模

该企业产品生产能力为磷酸 40 万吨/年、重钙 40 万吨/年、硫酸 110 万吨/年、磷酸一铵 22 万吨/年以及磷酸二铵 60 万吨/年。污水处理站设计处理能力为 160 m³/h，处理工艺采用石灰乳两级中和、两级沉淀处理工艺。

(2) 设计进出水水质

1) 设计进水水质

正常生产情况下，磷酸装置、磷铵装置无生产废水排放。氟硅酸钠装置合成和过滤产生的废水主要成分为：氟硅酸钠 0.96%，硫酸 3.99%，硫酸钠 2.82%，氟硅酸 1.73%。

2) 设计出水水质

厂内生产废水经石灰乳中和沉淀处理后，处理后出水水质为：氟化物≤15mg/L、总磷酸盐≤35mg/L、悬浮物≤50mg/L、pH=6~9，可满足《磷肥工业水污染物排放标准》(GB15580)中III时段大型二级排放标准要求，全部送磨矿装置使用，不外排。

(3) 工艺流程

该项目废水治理工艺流程见下图所示。

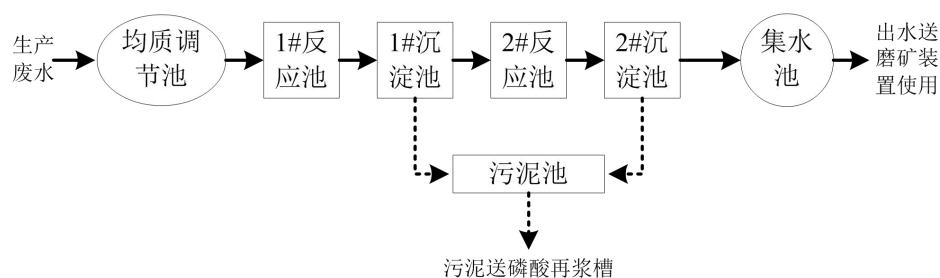


图 5-4 实例 3 废水治理工艺流程

5.2.4 工程实例 4：磷酸-磷铵项目污水处理工程

(1) 工程概况

该企业主要装置生产规模为硫酸 140 万吨/年、磷酸 40 万吨/年、磷酸一铵 15 万吨/年、磷酸二铵 83 万吨/年。新建污水处理站处理规模为 90m³/h。采用三级中和反应沉淀处理工艺，并在第三级沉淀后预留过滤装置。

(2) 设计进出水水质

1) 设计进水水质

进水水质 pH=1~2

F≤3400mg/L

P₂O₅≤4500mg/L。

2) 设计出水水质

根据本项目环评批复要求全厂废水不外排，生产污水经处理后达到《污水综合排放标准》中一级标准，回用于磷酸装置，设计出水水质如下：

$F \leq 10\text{mg/L}$

$P \leq 20\text{mg/L}$

$\text{pH}=6\sim 9$

(3) 工艺流程

生产污水采用三级中和反应沉淀处理工艺，并在第三级沉淀后预留过滤装置。其工艺流程如下图所示。

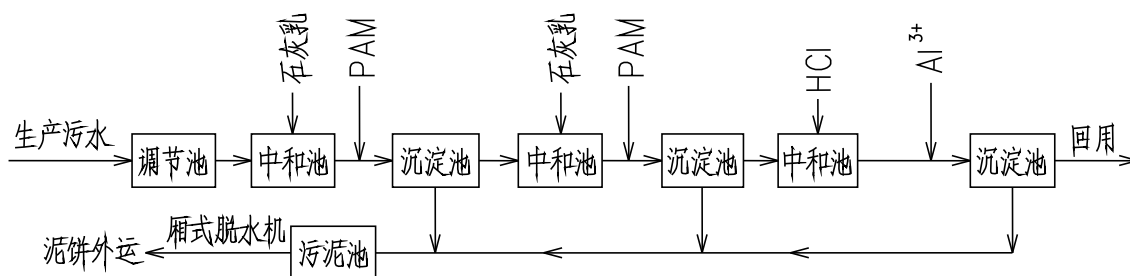


图 5-5 实例 4 废水治理工艺流程

5.2.5 工程实例 5：33 万吨/年 DAP 项目污水处理工程

(1) 工程建设概况

本项目主要有硫酸装置、磷酸装置、磷铵装置。污水主要来自以上装置非正常情况下排出的生产污水，包括有污染的区域的地坪冲洗水、有污染的初期雨水。通常情况下各装置废水均不排放，工艺装置中设有废水储罐，污水回用于工艺装置。各装置仅在非正常情况下排出污水，水中主要含有 F、 H_2SO_4 、 P_2O_5 等。生产污水为间歇排放，经管道收集后，送污水处理站处理。

污水处理站设计处理能力为 $40 \text{ m}^3/\text{h}$ ，处理工艺采用石灰乳两级中和、两级沉淀处理工艺。

(2) 设计进出水水质

生产污水处理站进水水质：

$F \leq 3200\text{mg/L}$

$\text{P}_2\text{O}_5 \leq 2000\text{mg/L}$

$\text{SO}_4^{2-} \leq 1500\text{mg/L}$

$\text{SS} \leq 2000\text{mg/L}$

$\text{pH} \approx 1.0$

排放水质部分指标如下：

$F \leq 5\text{mg/L}$

$\text{TP} \leq 6\text{mg/L}$

$\text{SS} \leq 100\text{mg/L}$

pH=6~8.5

(3) 工艺流程说明

该项目废水治理工艺流程如下图所示。

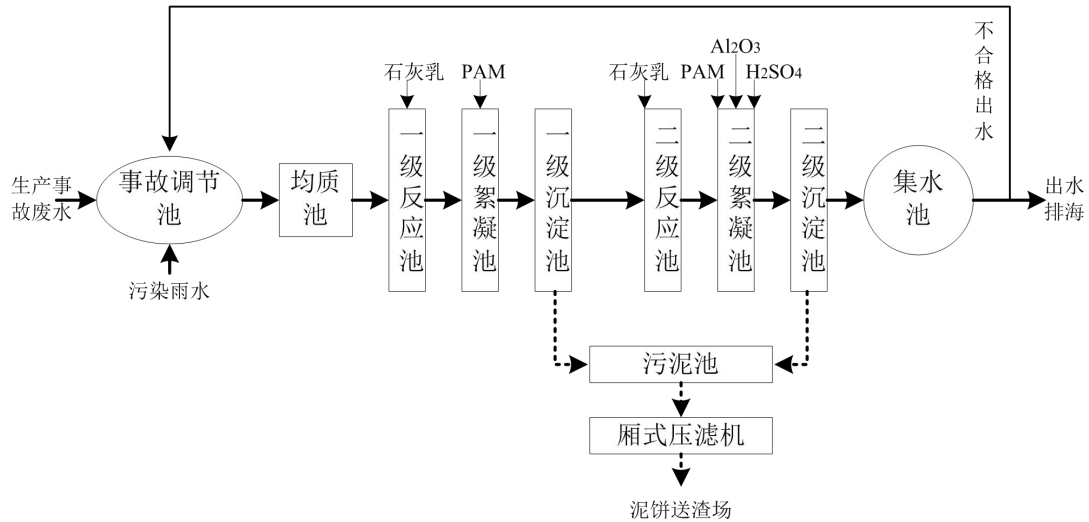


图 5-6 实例 5 废水治理工艺流程

6 主要技术内容及说明

6.1 适用范围

磷肥是指以磷矿为原料生产的含有作物营养元素磷的化肥。最早的磷肥是过磷酸钙，随着磷肥工业的发展，目前“磷肥”的概念已经突破了原有的内涵，产品范围已经涵盖了含有 P 单元营养元素、N-P 二元营养元素以及 N-P-K 三元营养元素的所有化学肥料，因此现代意义的“磷肥”既包括含有单一 P 营养元素的磷肥，也包括以 P 为基础营养元素的多元复合（混）肥，故此磷肥又称为磷复肥。磷肥工业的边界范围及主要产品范围如下图 6-7 所示。

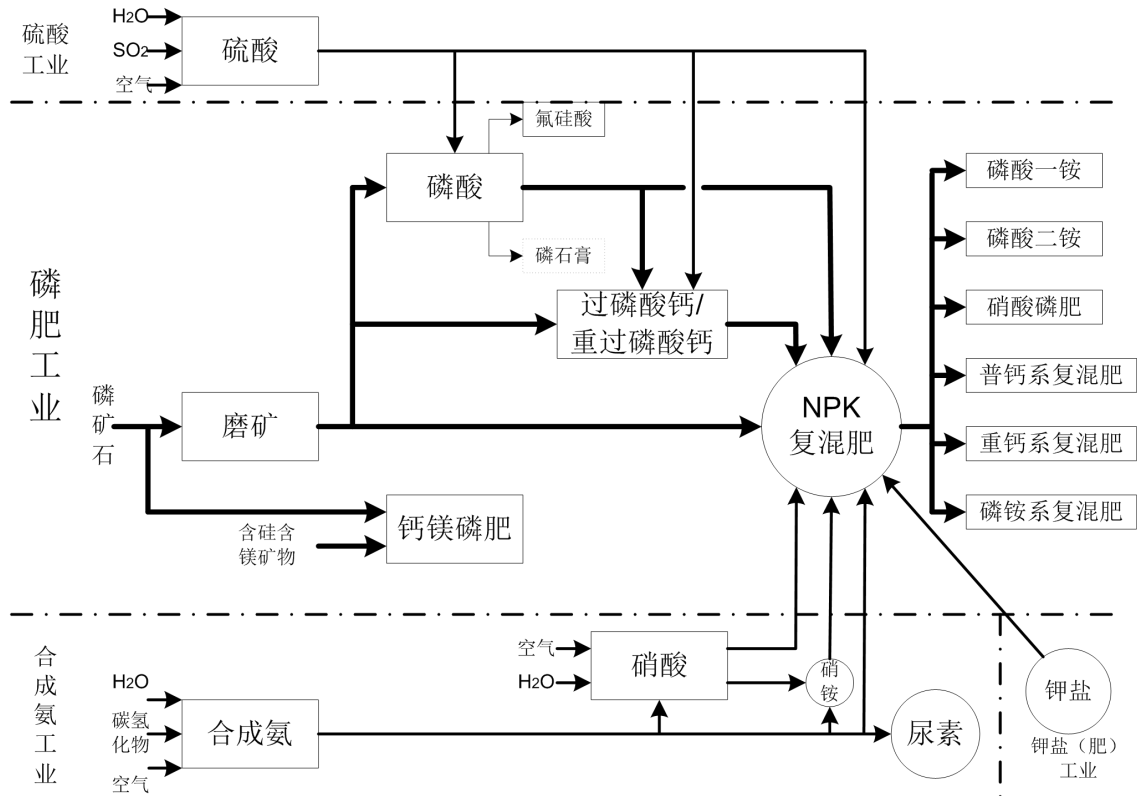


图 6-7 磷肥工业的边界范围

磷肥生产的主要基础原料包括磷矿、硫酸、氨（硝酸、尿素）、钾盐或钾矿（钾长石等）。磷矿是 P 营养元素的来源，磷矿的加工分为湿法磷加工和热法磷加工，目前我国磷肥生产基本上以湿法磷加工为主，热法磷加工以生产黄磷及其衍生产品为主，划为黄磷工业；硫酸主要用于湿法磷加工中的酸解，包括来自硫磺、硫铁矿生产的矿物酸和有色金属冶炼烟气回收 SO_2 的副产品冶金酸，划为硫酸工业；氨（硝酸、尿素）是 N 营养元素的来源，均以合成氨为基础，划为合成氨工业；钾盐（硫酸钾、氯化钾）或钾矿（钾长石）是钾营养元素的来源，划为钾盐（肥）工业。

根据我国现有磷肥工业生产现状（磷肥生产以磷矿湿法加工为主）以及国家环境管理的需要，本标准适用的行业范围引用《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2011)对“磷肥工业”的界定：磷肥工业是指生产磷肥产品的工业。磷肥产品包括过磷酸钙（简称普钙）、钙镁磷肥、磷酸铵、重过磷酸钙（简称重钙）、复混肥（包括复合肥和掺合肥）、硝酸磷肥和其他副产品（如氟加工产品等），以及生产磷肥所需的中间产品湿法磷酸。

本标准规定的技术要求适用于以上述磷肥为主要产品企业的磷肥工业废水治理工程的设计、施工以及运行管理。可作为磷肥工业建设项目环境影响评价、环境保护设施设计与施工、建设项目竣工环境保护验收及建成后运行与管理的技术依据。其他磷肥工业产品的废水治理工程可参照执行。

6.2 规范性引用文件

根据标准技术内容的需要,本标准引用了部分现行的密切相关的国家标准、行业标准以及相关国家法规作为本标准的延伸技术规定,引用文件的管理规定和技术要求视为本标准的一部分。

引用的现行污染物排放(控制)标准及工业企业环保类标准,是制定本标准的法律依据,其中有关条文是本标准的技术基础,引用此类文件将使本标准更具合法性和权威性。

磷肥工业废水治理系统工程中关于工艺、设备、管配件等方面的规定引用了现行的国家及行业标准,同时,本标准还引用了有关建设项目涉及的配套工程和工程施工、安装、调试、验收规范等方面的标准。

6.3 术语和定义

本标准在重点参考《磷肥工业水污染物排放标准》(GB 15580-2011)中相关术语的基础上,规定了与本标准相关的术语和定义,便于标准条文的理解。

6.4 污染物与污染负荷

本标准主要规定了磷肥工业废水治理工程设计所需要了解的主要废水来源与分类,以及废水水量和水质数据的获取途径和方式。

6.4.1 废水来源与分类

按照磷肥工业主要产品的生产特征以及废水的主要产生环节,磷肥工业废水主要包括各生产工艺环节(如混合、化成、反应、冷凝造粒干燥、筛分破碎、冷却、包裹等工段)所产生的生产污水、磷石膏渣场的排水,以及降雨、降雪所产生的污染雨水等。由于废水特性差异较大,磷肥生产企业所产生的生活污水应单独收集、单独处理,或排入市政污水管网处理,故本标准的技术内容不涉及生活污水的处理。

依据废水的主要污染物(主要成分、化学性质)特征,磷肥工业废水治理应按照含磷含氟废水、含硅含氟废水与含氨氮废水分别选择适宜的工艺进行处理。

(1) 含磷含氟废水

指磷肥产品生产过程中,在尾气洗涤、磷酸过滤、磷酸浓缩工段中产生的废水,无组织排放污水,初期污染雨水,以及磷石膏渣场回水和磷酸循环水站排污产生的含磷含氟废水。其特征污染物氟化物和磷酸盐排放浓度可高达上万 ppm,且废水酸性大, pH 为 1~2。

(2) 含硅含氟废水

指以氟硅酸为原料生产氟硅酸钠产品的生产工艺过程排放的废水。在普钙(SSP)及湿法磷酸生产过程中均产生含 8~18% H_2SiF_6 的废水,可用于生产 Na_2SiF_6 、 AlF_3 及冰晶石等氟加工产品。氟加工废水,不但含氟量高,同时还含有大量的盐酸和硅胶,有些还含有磷酸、硫酸等,胶体颗粒很细(10~20 nm),相对密度小,附着在氟、磷难溶盐类上不易下沉,固液分离效果差。

(3) 含氨氮废水

指复混肥、硝酸磷肥生产中，产生的含氨氮废水和含氨氮的雨水。据调查，氨氮的排放浓度在 10~20mg/L 之间。

6.4.2 废水水量

磷肥工业废水排放量通过工艺计算确定时，通常应考虑以下水量，包括：动设备的密封水；循环水的排污水；地坪冲洗水；工艺洗涤外排水；初期污染雨水；磷石膏渣场多余回水（雨季、渣场渗滤水）；未预见水量。

对于现有磷肥企业的废水处理改扩建工程，废水排放量应根据全厂水平衡图和实测数据确定，并应考虑 10-15%裕量。此外，还可以通过类比法获得废水排放量数据。

6.4.3 废水水质

本标准在规定了实测法、类比法获取废水水质数据的同时，还根据文献数据、实际测定数据和企业调研数据，并通过专家判定方式，综合给出了普通过磷酸钙（SSP，简称普钙）、钙镁磷肥（FMP）、湿法磷酸、重过磷酸钙（GTSP）、硝酸磷肥（NP）、磷酸铵（DAP/MAP）、复混肥(包括复合肥 NPK 及掺合肥)等主要产品生产所产生废水主要污染物的典型浓度数据，以供设计者参考。

6.5 总体要求

6.5.1 一般规定

（1）法规政策要求

规定了磷肥生产企业的建设与运营应该遵守国家相关法律法规、产业政策、准入制度以及各级各类标准的规定，切实做到依法建设、依规运营。

（2）环境管理要求

规定了磷肥工业废水治理工程的设计、施工、运行各阶段所应遵守的环境影响评价制度、“三同时”制度、污染物排放标准制度、主要污染物总量控制制度以及环境监测制度。

此外还规定了磷肥工业废水治理工程本身在运行过程中所产生的各种二次污染问题所应满足的环境管理要求。如：恶臭污染物排放应满足《恶臭污染物排放标准》（GB 14554）；厂界噪声应执行《工业企业厂界噪声标准》（GB12348）；废水处理产生的污泥应按照国家有关规定进行妥善处理和处置。

（3）废水治理原则

规定了磷肥工业废水收集、处理、回用应采用清污分流、雨污分流、污污分治、分质回用的原则。雨污分流排水体制有利于废水的分类处理，提高环境和经济效益，故要求企业采用分流制。由于磷肥企业初期雨水的污染程度较严重，初期污染雨水按重力流排入雨水收集池，用泵提升至废水处理场处理，以消除初期雨水对水体的污染。

此外，本部分还对废水处理站构筑物、管道和地坪的防渗提出了基本要求。

6.5.2 源头控制及清洁生产

清洁生产与源头控制是环境污染预防和控制的基本理念。为从源头控制污染，国家相关部门要求大力推进清洁生产工艺技术，实行清洁生产审核制度。近年来磷肥行业颁布的清洁生产标准主要包括：《磷肥行业清洁生产评价指标体系》（试行）（国家发展和改革委员会 发布）和《磷肥行业清洁生产技术推行方案》（工信部节[2010]104 号）。磷肥企业应结合自己的实际情况，按照上述清洁生产标准的要求，全厂综合考虑，对磷肥废水进行全过程控制。

本标准从清洁工艺选择、全过程管理、资源回收与综合利用等视角做出了原则性规定，同时还针对典型生产装置规定了废水回收的技术路线。

6.5.3 建设规模

工程建设规模的确定是影响工程投资的主要方面，是关系工程投资效益能否顺利实现，提高经济效益的基础。因此，确定符合实际又适应发展需要的建设规模是非常重要的。

（1）规模确定的原则

由于磷肥产品不同，废水水量、水质有较大的差异。因此，本标准强调工程规模应从实际出发，通过分析现有或同类工程废水排放情况，并结合企业清洁生产水平、生产计划和排水体制等因素综合考虑确定，现有企业的废水处理工程应以实测数据为依据，新（扩、改）建企业应进行物料平衡计算或类比确定。

（2）废水处理站的建设规模

废水处理站的设计，应考虑到分期扩建的可能性和灵活性，便于工程建设在短期内见效和日后的工程扩建和升级改造。考虑到磷肥生产负荷的连续性，且产量随市场情况波动较大，应按照生产设计负荷（相当于最大日流量）进行设计。

由于生产废水排放具有一定的不均匀特性，处理系统内的格栅渠、集水井、沉淀池等有效停留时间小于 4h 的废水处理构筑物的设计流量应考虑生产波动的影响，按最高时设计流量计算，当废水为提升进入时，还需按每期工作水泵的最大组合流量校核管渠输水能力。对于生化反应池等停留时间不小于 4h 的废水处理构筑物，由于对来水冲击负荷具有较大的缓冲作用，可按生产设计负荷计算。虽然初沉污泥和化学污泥受进水负荷的影响较大，但污泥系统处理周期较长，调节能力较强，根据同类废水处理经验，污泥处理与处置系统设计小时处理量按每日工作时间计算，一班操作时考虑调节容积。

当系统设有调节池时，根据国内相关设计经验，调节池及其后的废水处理设施如按最高时设计流量计算，不尽合理，可按照生产设计负荷计算。

为确保回用合理可行，回用水设计规模必须根据回用水的水质、水量、回用环节和回用方式，通过水量平衡计算和技术经济分析合理确定。水量平衡是将磷肥企业给水量、废水排放量、贮存调节量、处理量、处理设备用水量、回用水量、新鲜水补给量等进行计算和协调，使其达到平衡。水量平衡计算是回用水规模确定的重要步骤，必须对各种水量进行计算和协调，使集水、处理、供水集于一体的回用水系统稳定地运行。为了保证回用水处理设备安全稳定运转，并考虑处理过程中的自耗水因素，设计回用水规模应考虑回用水量 10%~15%

的安全裕量。

6.5.4 项目构成

磷肥工业废水治理站的组成除废水处理建（构）筑物与设备外，还应包括保证处理系统正常运行的辅助工程和配套设施。其中的废水处理建（构）筑物参照《城市污水处理工程项目建设标准》（建标[2001]77）号中建设内容分类方法，分为废水处理系统和污泥处理与处置系统（预处理产生的污泥也可根据污泥的性质纳入该系统）。其中的废水处理系统根据处理程度的不同分为多级中和-混凝-沉淀处理和深度处理系统。污泥处理与处置系统分为污泥均质、污泥浓缩、污泥脱水单元和污泥处置系统。另外，考虑到工业节水和回用的要求，内部循环利用纳入废水处理工程资料性附录中。

6.5.5 总体布置

本标准规定了总体布置应符合的相关标准和规范，要求磷肥工业废水处理设施应纳入磷肥企业总体规划中，并与其相关的工艺布置统一考虑，合理布局。

《工业企业总平面设计规范》（GB50187）是关于工业企业总平面布置的指导性标准，标准从厂址选择、总体规划、总平面布置、运输路线及码头布置、竖向设计、管线综合布置、绿化布置、主要技术经济指标等方面作了系统的规定，应作为磷肥废水处理工程选址和总体布置的依据。同时，处理系统在处理工艺、生产管理等方面与城镇污水处理厂有相似之处，其厂址选择、平面和竖向设计等也宜参照《室外排水设计规范》（GB50014）中的相关规定。

根据处理工艺、处理级别和各种构筑物的形状大小及其组合，结合厂址地形、气候和地质条件等，可有各种总体布置形式，必须综合确定。

本部分给出了废水处理站布置、处理设施构筑物高程布置、废水提升泵站和污泥处理构筑物布置、操作值班室和化验室布置的基本要求和注意事项。由于用地限制等原因，一般情况下，企业废水处理工程用地指标较城镇污水处理厂紧张，各构筑物间的间距相对较小，因此在不影响安全和生产的情况下，可共用相邻生产系统的公辅设施。

6.6 工艺设计

6.6.1 一般规定

本部分针对磷肥工业废水治理工艺设计中涉及的一些重点问题提出了基本要求，如工艺选择依据、废水回用、深度处理、含第一类污染物或要求在车间排放口监测的污染物废水等。

本部分在附录 A 中还给出了工艺装置内部循环工艺以供参考。

6.6.2 废水收集与贮存

本部分针对生产车间地面冲洗水、设备密封水及其它废水、磷石膏渣场废水、厂区雨水、清浄循环水系统中的排污水和反冲洗水、厂区受污染的消防水等废水的收集和贮存提出了基本要求。收集和贮存的废水原则上就地处理、回收利用，需要外排的废水，排入厂区废水处理站调节池。

6.6.3 工艺流程选择

由于不同的磷肥产品，其生产过程产生的废水水质变化较大，因此磷肥生产企业应根据现行的国家和地方相关排放标准、污染物的来源及性质、排水去向及处理效率等因素确定磷肥废水处理系统的处理程度，选择相应的处理级别和处理工艺，经技术经济比较后确定、细化。

在综合考虑现场调研结果和目前国家环境管理要求的基础上，针对含磷含氟废水、含氟含硅废水，本标准选择了二级中和沉淀法、三级中和沉淀法作为基础处理工艺，同时为了满足更高的出水水质要求，本标准还推荐了过滤、吸附、超滤和反渗透等处理技术作为深度处理工艺。针对含氨氮废水，原则上应该回收利用，确实需要外排的含氨氮废水，可与厂区生活污水合并处理。

(1) 含磷含氟废水

对于含磷含氟废水宜采用中和沉淀法。

一级处理即一次中和沉淀法，一般出水氟浓度 30mg/L 左右，磷浓度 50~100mg/L 左右。一级处理效果不理想，连续流处理一般达不到现有的排放标准。当废水量很少，间断处理可以确保出水达标或满足回用水水质的情况下方可采用一级中和沉淀法。

一般情况下磷肥生产污水，宜采用二级中和、二级沉淀的处理工艺。一级中和的 pH 值宜为 3~5；溶液进行沉淀分离后，再进行二级中和，二级中和的 pH 值宜为 6~9。

对含氟浓度比较高的磷肥生产污水，宜采用二级中和、二级絮凝沉淀以及出水加酸反调法处理工艺。控制一级中和反应 pH 4~6，第二级反应 pH 9~11，碱性中和剂过量出水加酸反调来提高效果，加酸调至 pH 6~9。二级中和沉淀法工艺流程如图 6-8 所示。

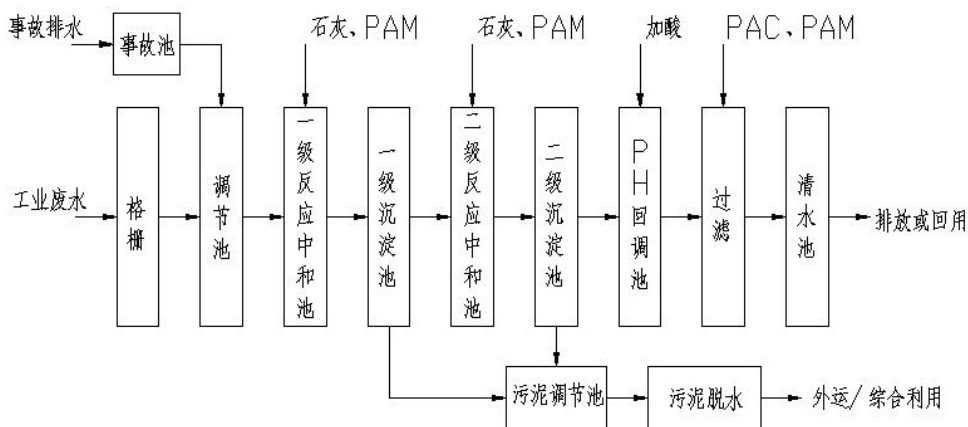


图6-8 二级中和沉淀法工艺流程图

(2) 含氟含硅废水

对氟硅酸钠生产污水，可采用三级中和、三级絮凝沉淀，最后一级中和出水加酸反调法处理工艺。增加混凝剂和絮凝剂提高处理效果，增加过滤器提高处理效果。通过分级中和和沉

淀，一级控制 pH 6~7，二级控制 pH 8~9，三级控制 pH 10~11，出水加酸反调 pH 值为 6~9。采用 HCl 反调，或添加 CaCl₂，有利于 CaF₂ 的沉淀分离及 F 的去除。二级中和后，加 HCl 反调 pH=7~9，发生如下反应： $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 生成的 CaCl₂ 为强电解质，产生大量 Ca²⁺ 与 CaF₂ 产生同离子效应，降低 CaF₂ 的浓度，在后续处理中采取有效的固液分离措施，使出水 F 降至 10 mg/L。此流程用于处理高含 F、P 废水，对废水量大、处理后出水 F 及 P 要求严的地区较适宜。

含氟含硅废水处理三级中和沉淀法工艺流程如图 6-9 所示。

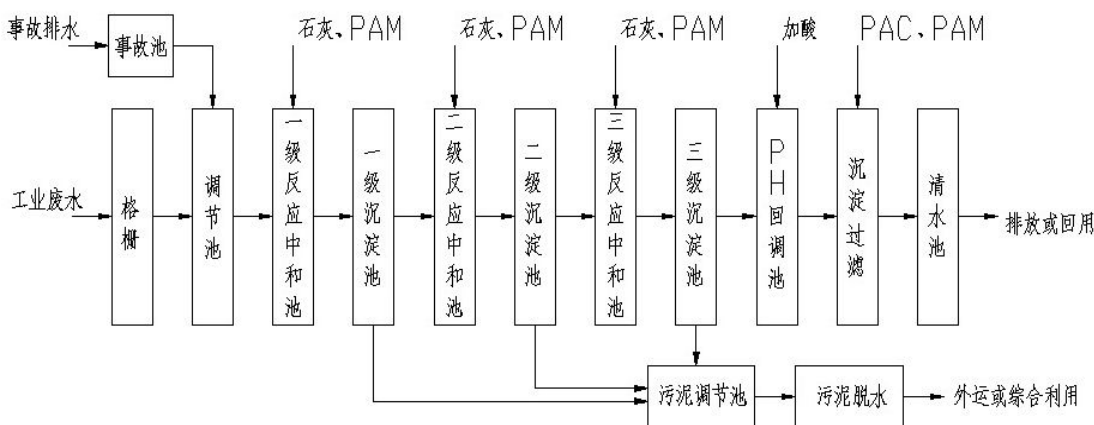


图6-9 三级中和沉淀法工艺流程图

(3) 含氨氮废水

硝酸磷肥及磷铵生产装置含氨氮污水宜回收利用，不能利用的含氨氮污水需经处理后排出厂外。水量少，氨氮低的生产污水可以与生活污水合并处理。当需要单独处理时，采用流程为A/O，AA/O，A/OA/O，SBR等生物脱氮工艺。

6.6.4 工艺设计要求

废水处理的主要目标是满足企业达标排放的要求。本标准结合磷肥工业废水治理工程的实践，对废水处理各单元工艺、污泥处理处置、恶臭控制、事故池配置等进行了一般性的设计规定。

(1) 格栅工艺

在污水处理前设置格栅，其作用是防止提升泵、处理构筑物或设备以及管道堵塞或磨损，保证后续处理顺利进行。

由于格栅与污水接触，化工污水成分复杂，通常有一定的腐蚀性，格栅的材质应选用耐腐蚀材质。

(2) 调节池工艺

为保证后续处理设施稳定运行，降低冲击负荷，提高系统操作稳定性，应对污水的水质水量进行调节。

调节池容积的确定一般应取得污水水质、水量的变化规律，经计算确定。从国内磷肥废

水处理设施的调研结果看，大多数企业调节池的调节时间在 8~48h 的范围内，若调节时间过短，易影响后续设施的稳定运行。

调节池内应设置预曝气或机械搅拌设施，目的是均质和防止悬浮固体沉积在池底。

由于磷肥工业废水的 pH 呈强酸性，需对 pH 进行调节，可设置 pH 调整装置，池体做防腐处理。

（3）中和-混凝反应工艺

磷肥工业废水的混凝沉淀反应需在特定的 pH 值条件下进行，应先加碱进行调节。调节 pH 值的药剂可选用石灰，也可以选用碳酸钙、氢氧化钠等碱性试剂。混凝剂可选用铁盐、铝盐等；为了提高混凝效果也可采用复配混凝剂或与有机高分子混凝剂联用。

磷肥工业废水处理的混凝效果与污水的杂质成分、水温、pH 值、混凝剂、助凝剂的品种、用量和混凝的水力条件等多种因素有关，故实际应用应通过对废水的混凝沉淀试验确定。

本工艺的中和-混凝反应过程可以分别进行，也可以在同一反应池中完成。混凝、絮凝反应时间宜根据试验确定，也可根据同类型污水处理运行经验数据选取。可以参照 GB50014、GB/T50335 中的有关规定。

（4）沉淀池工艺

沉淀池是废水处理工程的主要工艺环节。结合磷肥废水处理系统的工艺流程，沉淀池可分为一次沉淀池、二次沉淀池和三次沉淀池。沉淀池可采用目前使用的各种沉淀池池型，但池型选择应根据处理规模、工艺特点和地质条件等因素综合确定。

沉淀池的设计统一以表面水力负荷为主要设计参数，工业废水沉淀池表面水力负荷普遍小于市政污水沉淀池，设计中应同时校核固体负荷、沉淀时间、有效水深等指标，使之相互协调。

沉淀池设计参数可根据具体情况并参照《室外排水设计规范》（GB50014）执行。

（5）pH 回调池工艺：

混凝沉淀处理后的磷酸工业废水需加酸回调 pH 值，主要是为了避免后续处理过程中废水对管道系统的腐蚀，满足回用和排放要求，并减少污水处理场出水对受纳水体中水生生物的影响。由于 pH 回调中和反应干扰因素较多，一般需要较长混合反应时间。pH 回调工艺和设计参数也宜通过试验或者参照同类污水处理经验确定。

（6）过滤工艺：

为确保稳定达标或满足回用要求，宜在混凝沉淀后设置过滤装置。

滤池设计要稳妥，减少反洗频率，留有应变余地，考虑检修的方便。进水中 SS 的浓度不宜过高，经技术比较分析确定过滤进水 SS 宜小于 50mg/L。

滤池的技术要求可以参照 GB/T 50335 中的相关设计参数，实际工程中部分设计参数还要通过试验或类比同类工程确定。

HJ2008 规定了污水处理的过滤池。除传统的普通快滤池、V 型滤池、虹吸滤池和重力

式无阀滤池外，目前应用的机械过滤池也种类繁多，如各种快速机械过滤器、盘式（或网式）全自动过滤器和滤布过滤器等，这些过滤器均可用于磷肥废水深度处理的过滤单元中，具体选用何种过滤器应根据进水水质和处理要求选择。

（7）深度处理与回用工艺

磷肥工业废水在经过二级中和二级沉淀或三级中和三级沉淀工艺流程处理后，在确保水质安全可靠的前提下，磷肥企业应将系统处理后的废水回用于相应的生产装置和环节。对有特别回用和排放要求的废水，可根据实际需要在以上工艺流程处理后再采用过滤、吸附、超滤和反渗透等工艺进行深度处理，过滤、吸附、超滤和反渗透设计可参照 GB/T50335、HJ579 中的规定进行。具体采用的深度处理工艺应根据回用对象对水质的要求，经技术经济比较确定。

（8）污泥处理与处置工艺

污泥处理和处置的目的是减量化、稳定化、无害化以及综合利用。

a) 污泥处理

磷肥废水污泥主要包括物化污泥和剩余污泥，物化污泥主要是水中的 SS 与混凝药剂反应生成的絮体，可通过物料和化学反应平衡计算确定。剩余污泥量的计算方法可参照 GB50014。

为减少药剂投加量和后续处理工作量，一般需进行污泥浓缩，采用重力式污泥浓缩池时，污泥浓缩时间应通过试验确定或可以采用 16~24h 设计，浓缩后污泥含水率应不大于 98%。

磷肥废水污泥脱水性能较差，为确保污泥脱水设施的稳定运行，应加药调理。

据调研，目前磷肥企业多采用厢式压滤机、带式脱水机和离心脱水机，均取得了较好的效果。污泥脱水机类型应根据污泥性质、污泥产量、脱水要求、污泥处理运行时间和污水处理排泥方式等因素综合确定。脱水污泥含水率宜小于 70%。

其他污泥处理环节应参照 GB50014 中的相关要求，并根据磷肥废水污泥特性对污泥处理的相关工艺参数进行适当的调整。

b) 污泥处置

污泥的最终处置主要包括综合利用、填埋等途径。磷肥废渣含有磷化物、氟化物等有害物质，物化污泥综合利用应因地制宜。如填埋处置根据国家标准 GB5085.3《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》及 HG20504《化工废渣填埋场设计规定》规定采取防渗措施；生化污泥填埋应符合 GB18599《一般工业固体废物贮存处置场污染控制标准》等标准的规定；

（9）恶臭控制与处理

对不同废气的处理应采取不同的方法，有效控制恶臭污染源，减少恶臭对周围环境的影响。

工艺单元设计时应减少废水收集及处理系统臭气的产生和散发。通过臭气源隔断、防止腐败、设备清洗等措施，进行臭气源头控制，定期清理格栅、预沉池、调节池、污泥池等工

艺单元中的浮渣，及时处置工艺过程中产生的栅渣、污泥等污染物；实时投加或喷洒化学除臭剂。采取密闭、局部隔离及负压抽吸等措施，集中收集工艺过程（格栅、预沉池、调节池、污泥池、污泥脱水机等）中产生的臭气；污水泵房、污泥脱水间、加药间等应设置通风或臭气收集设施。

（10）事故池工艺

事故池的功能是储存事故污水，避免对后续污水处理场造成冲击。事故池容积可按12h~24h平均时流量计算。

（11）清水池

清水池的主要功能是对回用水的储存与使用调节。磷肥工业废水经处理满足回用要求后，可直接送到回用水清水池，然后进入回用水管网。清水池容积可按12h-24h平均时流量计算。当废水小时排放量、小时处理量、小时回用水量不一致时，设置清水池进行系统调节尤为重要。

6.7 主要工艺设备和材料

本标准规定了为实现工艺设计要求所需设备配置和材料选用的技术要求。

磷肥废水处理工程涉及的各种工艺设备均应满足国家相关标准的要求，同时安装中应充分考虑设备的备用，宜储备一定数量的易损部件。工程设计和日常运行管理中，应加强防腐措施。防腐蚀技术应符合国家现行标准的规定。

6.8 检测与过程控制

检测与过程控制是废水处理工程稳定运行、达标排放的必要控制手段。应结合磷肥废水的特点，按照不同的工艺系统和单元合理设置检测项目。检测项目与监测指标不同，其主要目的是了解和解决系统中存在的问题，为达到标准规定的监测指标服务。

在及时获取检测指标的基础上，通过过程控制及时调整运行工况，解决系统存在的问题，并优化工艺运行参数，积累相关运行经验。应根据企业实际情况合理设置控制系统，一般宜采用集中管理和监视、分散控制的控制系统。

6.9 主要辅助工程

工程配套设施是磷肥废水处理工程的重要组成部分，是实现工艺目标的辅助手段。根据工艺要求，标准规定了配套的电气自动化控制、给排水和消防、采暖通风与空调、建筑与结构等方面的技术要求，规定了应该符合的相关标准和规范。

6.10 劳动安全与职业卫生

磷肥废水处理工程存在较多的敏感点，处理过程产生的污染物及有害物质会一定程度的影响操作人员的健康，标准要求严格贯彻执行国家现行劳动安全、职业卫生等方面相关标准。

6.11 施工与验收

工程施工与验收是废水处理工程建设的重要环节。本章规定了设计、施工单位的资质条

件，施工的工作程序和管理，建筑、安装工程应遵守的技术规范、文件，使用的设备、材料、器件与国家相关标准和产品质量验证文件等的符合性要求。

标准强调与生产工程同步建设的废水处理设施应与生产工程同时验收，现有废水处理设施升级改造应单独进行验收。要求工程验收按竣工验收和环境保护验收分阶段进行。

6.12 运行与维护

运行达标是治理工程的目的，维护是保证系统长期正常运转的关键。

本标准在工程运营单位的资质、技术力量配置、上岗人员的技能培训、营运及关停的报批、运行目标、运行维护应达到的技术管理指标等方面进行了明确的规定。要求运行部门或单位应制定一系列操作规程和巡检制度，建立系统运行记录制度，明确应记录的主要内容，规定了记录格式、填写和管理要求。运行人员应按照制度履行好自己的职责，确保系统稳定运行。

本标准同时规定了建立突发性事故应急预案和突发事件的解决和上报要求。

为确保系统稳定可靠地运行，要求必须加强工程的管理和维护，本标准规定废水处理工程的维护保养应与全厂的维护保养计划统筹安排。

7 标准实施的环境效益与经济技术分析

7.1 标准实施的环境效益

磷肥化工行业分类较复杂，不同原料、产品的单位产品排水量及单位产品污染负荷区别较大，随着标准的日益严格，迫切需要整理、规范一些技术成熟、经济合理的废水处理技术，本标准的发布能够指导行业的水污染防治，有利于保证企业外排废水达到相关标准的要求，有利于改善环境效益，保持社会和谐发展。具体体现在以下三个方面：

第一，由于本标准对于磷肥工业废水治理规模的确定、处理工艺的选择、主要设计参数的选取和关键设备的选型等均作出了指导性的规定，因此，标准的实施在合理确定工程投资规模、最大程度发挥投资效益和控制运行成本等方面起到非常重要的作用；

第二，本标准为磷肥工业废水的达标排放提供了坚实的技术支撑，可有效地减轻环境污染；

第三，在具备条件的地方，磷肥工业废水的回用势在必行，法规、政策和标准将促进废水处理技术和回用技术的发展，磷肥废水的达标排放和回用，有利于保护生态环境，节约资源，发展循环经济。

7.2 技术经济分析

7.2.1 可达性分析

本标准基于目前社会经济水平和科学技术水平，规定了磷肥工业废水治理工艺系统的一些关键内容，符合国家有关产业政策和污染防治工程技术政策等方面的要求。

本标准推荐的处理工艺均为成熟技术，有可靠的实践数据、工程案例做为基础，采用这

些处理工艺，技术风险小，完全可以达到排放标准的要求。因此，本标准具有良好的技术可达性。

7.2.2 经济可行性分析

磷肥工业废水随处理工艺和处理程度的不同，其工程投资和运行成本也有较大的差异，工程中应根据具体情况合理分析。

7.2.2.1 工程投资分析

磷肥工业废水治理工程投资与拟选用的处理级别密切相关，当处理级别较低时，由于工艺流程短，工程投资不大。

总体来说，磷肥工业废水治理工程的投资根据产品种类的不同，每小时处理 200 吨污水约为 3000--5000 万元，在企业的可承受范围之内。

7.2.2.2 运行成本分析

磷肥工业废水治理系统的运行成本可根据处理级别、具体工艺流程，按照各单元的污染物去除总量进行核算，具体指标详见下表。

表 7-11 磷肥工业废水治理直接运行成本估算指标

| 处理级别 | 主要动力原材料消耗 | 费用（元/m ³ 废水） | 运行费用比（%） | 备注（药剂种类） |
|---------|-----------|-------------------------|----------|--------------|
| 一级中和沉淀法 | 电耗、药剂 | 1~2 | 20~50 | 聚合铝铁絮凝剂、生石灰等 |
| 二级中和沉淀法 | 电耗、药剂 | 1~2 | 20~50 | 聚合铝铁絮凝剂、生石灰等 |
| 三级中和沉淀法 | 电耗、药剂 | 1~2 | 10~60 | 聚合铝铁絮凝剂、生石灰等 |
| 回用处理 | | | | |
| 合计 | | 2~6 | | |

磷肥废水处理系统直接运行费用在 4~8 元/m³ 的范围内，影响运行成本的因素较多，其中采用中和沉淀工艺时，直接成本主要集中在药剂消耗上，运行成本约 5 元/m³ 左右。

当采用回用处理技术，如澄清、过滤，是该单元主要的费用支出，根据工艺的不同整个处理费用约为 5~10 元/m³；废水处理成本与采用的处理工艺、选取的药剂和出水回用要求相关。

系统处理出水要求决定了该工艺的处理成本，出水要求回用于生产，处理成本高；如出水只需达到当地的排放要求则处理成本较低。随着清洁生产要求的提高，处理程度的要求和回用比例将进一步提高，运行成本也会相应增加，但该费用在企业的可承担范围之内。

8 标准实施建议

本标准为首次制订，由于磷肥工业废水的处理技术将随着环保管理要求而不断发展与创新，新技术不断应用，因此，本标准中的相关技术内容会发生相应的变化，技术要求也应随之进行调整。因此，建议在本标准实施过程中，广泛听取和收集各方面的意见与建议，根据实际应用情况，对本标准进行不断地修订与完善，使其实用性和可操作性与时俱进，不断满

足环境管理的需要。