



# 加强固定污染源氮磷污染防治

编者按

2018年4月,生态环境部正式印发了《关于加强固定污染源氮磷污染防治的通知》,明确以重点行业企业氮磷达标排放整治为突破口,强化固定污染源氮磷污染防治,全面推进固定污染源氮磷达标排放。

本版从重点流域重点行业氮磷排放总量控制、加强磷石膏堆场污染防治和草甘膦生产企业磷污染防治等方面刊发相关文章,以供读者借鉴。

## 实施重点流域重点行业氮磷排放总量控制

· 韩旭 彭硕佳 史姝琼

《关于加强固定污染源氮磷污染防治的通知》明确提出,实施重点流域重点行业氮磷排放总量控制。总量控制制度是我国一项基本环境保护制度,如何在新的环保形势下充分发挥作用,亟须进一步明确。

### 氮磷污染状况和危害

近年来,我国水污染防治形势面临新的变化,总磷逐渐成为重点湖库、长江经济带等地区首要污染物,无机氮、磷酸盐成为近岸海域海水首要污染物,部分敏感地区氮磷污染上升为水污染防治的主要矛盾,成为影响流域水质改善的突出瓶颈。

2006~2016年丹江口库区及上游流域国控断面总氮浓度偏高,且呈上升趋势;2016年5月,现场观测到丹江口水库大坝一带出现数十公里的藻类异常增殖带,虽然很快消失,但敲响了水华风险的警钟。长江流域嘉陵江、乌江、长江三江入库断面在2003年以来,化学需氧量 and 氨氮治理成效明显,总磷和总氮指标上升趋势显著;2009年至2010年,乌江流域贵州段由于磷矿污染造成的死鱼事件不断发生;2014年长江口及其毗邻海域无机氮和活性磷酸盐年均值也已达1.18毫克/升和0.04毫克/升,富营养化指数达到重营养化水平,导致东海海域赤潮频发。

### 总量控制管理新形势

随着“十三五”时期水污染防治新形势的转变,《水污染防治行动计划》《长江经济带生态环境保护规划》等政策陆续颁布,“十三五”以环境质量为核心的水污染防治思路基本形成。其中,《水污染防治行动计划》提出“汇入富营养化湖库的河流应实施总氮排放控制”“选择对环境空气质量有突出影响的总氮、总磷、重金属等污染物,研究纳入流域、区域污染物排放总量控制约束性指标体系”“沿海地级及以上城市实施总氮排放总量控制”;《长江经济带生态环境保护规划》明确“对总磷超标的地区实施总磷总量控制”“对汇入富营养化湖库的河流和沿海地级及以上城市实施总氮排放总量控制”;《控制污染物排放许可制实施方案》明确提出“建立健全企事业单位污染物排放总量控制制度”。

氮磷污染总量控制亟须围绕流域氮磷污染状况,以流域控制单元为基本管控单元,落实氮磷总量控制任务;同时,把握企事业单位污染物排放总量控制制度改革趋势,与国家排污许可制度同步协调,充分配合,形成氮磷污染防治合力。

### 重点流域重点行业氮磷排放总量控制

现阶段是我国全面建成小康社会的决胜时期,是经济发展步入新常态、新型城镇化建设全面推进、各项改革深入开展的重要时期,也是环境保护大有作为的战略机遇期。在部分地区将总氮、总磷纳入总量控制指标体系势在必行。

摸清底数是实施氮磷总量控制的基础。结合各个流域水质现状和改善需求,确定需要实施氮磷排放总量控制的流域控制单元及相应行政区域。以排污许可证的核发为契机,要求实施氮磷总量控制区域内的氮磷排放重点行业企业,开展总氮总磷自行监测、记录台账、报送监测结果并向社会公开。按照《关于加快重点行业重点地区重点排污单位自动监控工作的通知》要求,安装总氮和(或)总磷自动在线监控设备并与环境保护主管部门联网,摸清重点行业排放浓度和排放总量情况。

确定氮磷排放总量控制指标是实施氮磷总量控制的标尺。企事业单位排污许可证规定的氮磷许可排放量即为该单位氮磷排放总量控制指标。重点流域重点行业氮磷排放指标由控制区域内各行业氮磷许可排放量汇总而得,形成以控制单元为最小管控单元的重点行业总量控制指标,分别管控。

控制氮磷新增排放是实施氮磷总量控制的重要组成部分。对于氮磷污染严重流域及敏感区域,如涉及新建、改建、扩建氮磷排放建设项目,环保部门应当按照《排污许可管理办法(试行)》《关于做好环境影响评价制度与排污许可制衔接相关工作的通知》相关规定,实施氮磷排放总量指标减量替代,并严格落实到相关单位排污许可证上,严控氮磷新增排放,确保排放量只减不增。

加强监管是实施氮磷总量控制的重要保障。地方环境保护主管部门对氮磷排放不达标

的企业建立整改台账,记录超标问题、整改责任、整改措施和整改时限,每季度公布整改进度和整改结果,整改不到位不得销号。对达标的企业,应依法提请地方人民政府责令关闭。对重大问题应实行挂牌督办,跟踪整改销号。省级环境保护主管部门应加强企事业单位氮磷污染防治执法监管。生态环境部应对工作任务不落实、工作目标未完成的地区采取挂牌督办、约谈、限批等措施,将重点区域氮磷污染防治工作问题突出地区纳入中央环保督察,确保氮磷总量控制长期有效。

作者单位:韩旭 彭硕佳 生态环境部环境规划院总量控制与排放交易研究中心;史姝琼 生态环境部水环境管理司

### 实施重点流域重点行业氮磷排放总量控制

· 企事业单位排污许可证规定的氮磷许可排放量即为该单位氮磷排放总量控制指标。



· 对于氮磷污染严重流域内新建、改建、扩建涉及氮磷排放的建设项目,实施氮磷排放总量指标减量替代。

### ◆高涵 张文静 史姝琼

磷化工行业是总磷排放的重点行业,磷石膏作为磷化工行业主要副产物之一,具有产量大、渗滤液总磷浓度极高等特点,是磷化工行业总磷污染防治的重点。

### 我国磷石膏产生量巨大,大部分堆存处置

我国是磷肥生产大国,也是第一大磷石膏副产国。磷石膏是湿法磷酸的副产物,平均生产1吨磷酸副产4.8~5.0吨磷石膏。磷石膏一般呈粉状,成分与天然石膏相似,主要为硫酸钙,含量可达70%~90%;此外还含有多种杂质,如磷酸盐、氟化物、有机物、铁铝化合物等。目前,堆存仍为我国副产磷石膏的主要处置方式。

### 现行磷石膏处置方式污染隐患大

### 磷石膏历史堆存量巨大,利用率低,污染风险大

我国磷肥工业发展迅速,导致磷石膏历史堆存量巨大,全国磷石膏堆存量按磷肥生产量推算约为4亿吨。与产生量相比,企业依靠综合加工利用途径消耗的磷石膏量九牛一毛。以湖北省宜昌市为例,宜昌市是长江流域最重要的磷矿基地之一,同时也是磷石膏综合利用力度较大的城市,而2017年宜昌市磷石膏利用率仅为33.1%,勉强达到工信部提出的“十二五”期间30%的要求。随着磷石膏堆存要求的提高,堆存成本也相应飙升,按照磷石膏堆存处理成本60元/平方米计算,中等规模堆场标准化建设总投资高达5亿~6亿元。

大量的磷石膏堆场依江河沿岸布局,水污染风险大。据调查,部分磷石膏堆场渗滤液总磷浓度高达4000~8000毫克/升。若无法做到规范堆存和回收利用,不仅大量浪费磷矿资源,还极易造成周边水体总磷含量超标、富营养化。2017年中央环保督察就曾多次曝出磷石膏堆场环境污染问题,如磷石膏堆场渗滤液外排,造成附近水塘总磷浓度超过地表水Ⅲ类标准200余倍;未按照规定堆存磷石膏,造成大面积土地受到污染等。

## 加强磷石膏堆场污染防治

### 助力固定源总磷污染治理

### 磷石膏堆场规范化建设整体水平偏低,老旧磷石膏堆场问题尤为突出

磷石膏堆场建设运行管理规范出台较晚。原环境保护部曾组织制定《磷石膏堆场污染防治技术指南》,但并未出台专门的磷石膏堆场污染管控要求。原国家安全生产监督管理局曾发布《磷石膏库安全技术规程》(AQ2059-2016),填补了磷石膏堆场建设标准的空白。而2016年以前磷石膏堆场均参照《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599-2001)、《尾矿库安全技术规程》(AQ2006-2005)、《化工部渣场设计规定》(HG-20504-92)进行建设和运行管理,难以满足磷石膏堆场特殊的污染防治要求。

另一方面,我国现存堆场实际情况与磷石膏堆场管理要求相距甚远,规范化建设水平偏低。新建堆场虽然有能力按照规范标准建设,但存在建设期防渗漏雨工程建设不到位、堆存过程不规范、闭库后防渗漏雨处理不严格等问题与隐患。上世纪八九十年代无序开发遗留的大量堆场,从防渗漏雨基础设施建设到堆场运行维护管理均存在较大问题,一些老旧堆场缺乏责任主体,后期主要由当地政府承担了整治管理责任。

### 利用监测井开展磷石膏堆场地下水监测工作力度不足

《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》对地下水水质监控井的建设位置提出要求:“堆场周边至少应设置3口地下水水质监控井,一口对照井沿地下水流向设在贮存处置场上游,一口污染监视监测井沿地下水流向设在贮存处置场下游,一口污染扩散监测井设在最可能出现扩散影响的贮存处置场周边”;同时,要求地下水水质监测需按地下水质量标准执行,处理后渗滤液监测水质需按污水综合排放标准或地方标准执行。而目前针对大部分磷石膏堆场,多未开展规范化的监测和记录,且利用地下水监测井开展监测的时间、频次均不规范,多数企业对堆场地下水监测情况掌握不清,重视不够。

### 磷石膏堆场整治应“强管理”“促利用”两头抓

强化磷石膏堆场建设运行监督管理  
推动长江经济带磷石膏堆场环境管理台

## 推进草甘膦生产企业磷污染防治

◆叶维丽 王娜

生态环境部要求全面推进固定污染源氮磷达标排放。草甘膦生产作为精细磷化工中的重要环节,过程复杂,污染排放贡献大,需要予以重点关注。

### 草甘膦生产在磷化工行业的磷污染防治贡献中影响大

草甘膦为目前全球产销量最大的农药品种。2015年,我国草甘膦行业产能约为70万吨,实际产量约为46.3万吨,产能、产量均为全球第一。草甘膦生产过程中的废水排放相对复杂,其含磷废水包括生产工艺废水和母液。同时,生产过程还产生大量废酸、低浓度废液及工艺副产物,母液处理过程也将产生部分二次副产物。草甘膦生产过程中磷元素的利用率只有60%~65%,30%~35%的磷元素进入到母液中,母液若未妥善处理,直接向环境排放将造成严重污染。

### 草甘膦生产企业污染治理现状及存在问题

#### 草甘膦母液处理方式

草甘膦母液由于成分复杂、难降解有机物含量高,处理难度很大。国外的草甘膦生产大多采用亚氨基乙酸法,其草甘膦母液采用浓缩填埋方式处理,由于完全填埋成本太高,在我国很难推广。我国草甘膦生产企业母液处理一般采用氧化法,主要有焚烧法、高温氧化法、中温氧化法、低温氧化法等。除焚烧法外,可在母液处理过程中通过多效蒸发或者膜分离技术回收氯化钠和磷酸盐。大多数企业将上述三种工艺进行组合处理草甘膦母液,例如:膜分离回收草甘膦,浓缩母液定向转化回收焦磷酸钠;膜分离回收草甘膦,母液催化氧化回收磷酸盐。

#### 草甘膦生产企业污染排放存在的问题

一是2010年以前,我国基本都采用了将稀母液浓缩后加入草甘膦固体和助剂配成10%草甘膦水剂进行销售的方法。但这也导致大量的无机盐(氯化钠、亚磷酸钠等)进入环境和水体,引起了土壤的板结和盐碱化。2009年农业部、工信部第1158号公告,明确草甘膦10%水剂在2009年度停止生产,2011年底停止销售和使用。这就意味着高浓度母液需要进

行有效处理。较大规模的草甘膦生产企业已经采取措施对母液进行了回收利用,对废水进行了有效处理,但其余停产企业中有未生产、未注销、未建设污染治理或母液回收设施等情况,存在复产排放污染物的风险。

二是个别草甘膦生产企业对母液的回收处理工作存在缺陷。一方面体现在无母液处理回收工段,母液可能掺杂在其他低浓度生产废水中直接排放,或进入生化工段简单处理后排放的情况;另一方面体现在企业跑、冒、滴、漏情况严重,母液及其他有毒有害副产物没能妥善处置。

### 草甘膦生产企业污染防治对策

#### 建议地方开展草甘膦生产企业污染排放情况调查

开展污染排放情况调查,摸清草甘膦企业的污染防治状况。重点考察下述情况:一是企业环境影响评价及“三同时”制度的落实情况;二是企业下游纳污水体总磷指标变化趋势,尤其是与建厂前后以及企业生产工况负荷的匹配性;三是检查草甘膦母液产生、收集、处理情况是否符合产品产生系数;检查母液处理设施建设规模的匹配性,包括膜装置、氧化装置、生化装置、提盐装置等;检查废水总排口及雨水排口在线监测设施的运行情况;四是检查厂区低总磷浓度的生产废水处理情况;检查厂区总排口是否存在利用清净水稀释排放现象。五是对甘氨酸法草甘膦企业检查其亚磷酸二甲酯底液(残液)的产生、处理和综合利用情况。六是末端生化装置进水端可采样检测其含盐量,结合其提盐装置的运行情况以及物料平衡,核算其是否存在偷排。七是检查废酸综合利用及处置去向。八是检查副产的氯化钠、氯甲烷、甲缩醛、活性炭、铵盐、稀氨水、母液处理固废等处理处置情况及去向。

#### 建议加强对磷化工企业的环境监督管理

对于总磷超标地区的磷化工企业排放,例如长江中上游沿江布局的磷化工企业和产业园区,不仅要重视总排口达标排放情况,更要关注清洁生产实施情况。对尚未开展污染防治设施建设的草甘膦生产企业,建议严格整

整的建立,强化磷石膏堆场的监督管理。以湖北、云南、贵州、四川为重点,规范整治一定规模的磷石膏堆场。对现有磷石膏库的建设和运行进行监督检查,对已经封存的磷石膏库定期进行排查;严格参照《磷石膏库安全技术规程》和《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》落实相关建设管理规定,强化磷石膏堆场防渗建设和渗滤液的收集回用,规范化设置监测井并严格开展地下水监测;对于存在建设、运行不规范问题或存在渗漏污染风险的磷石膏库及时制定整改措施,限期完成。

同时,对于新建磷石膏堆场,建议在磷资源产地统筹规划,重视地质、水文勘测,严格按照规范要求设计磷石膏堆场,并对堆场标准化、规范化建设情况进行有效监督,从根本上杜绝磷石膏堆场各类污染风险的产生。

### 综合多种方式推动磷石膏资源化利用

首先,强化前期湿法磷酸生产工艺操作,增强源头磷石膏除杂,选择经济合理的预处理除杂工艺和煅烧工艺,将磷石膏质量控制纳入到生产管理考核中,减少二次污染和杂质处理过程中出现的成本,推动磷石膏的有效利用。

其次,通过财政、税收、能源、运输过路桥费等优惠补贴政策减少企业成本,并依靠能耗、排污标准等对石膏行业准入进行规范限制,坚决淘汰高能耗、高污染的天然石膏产能,提高天然石膏开采的资源税率,有步骤、有规模地限制天然石膏矿开采量,直接或间接地减少磷石膏综合加工利用企业成本,提高磷石膏综合加工利用企业积极性。

再次,进行产业扶持,从国家层面加大磷石膏综合利用技术攻关,大力扶持发展磷石膏综合利用产业,鼓励产品开发和推广应用,对综合加工利用产品采取“政府采购”方式加以推广。第四,加快行业标准的制订和修订进度,完善工业副产石膏综合利用标准体系,加快工业副产石膏及相关产品和应用标准的制订,推动相关标准规范出台。

作者单位:高涵 张文静 生态环境部环境规划院总量控制与排放交易研究中心;史姝琼 生态环境部水环境管理司

改,增设污水处理设施,无法达到环保要求的予以关停取缔。对已建设污染防治设施的草甘膦生产企业,应要求企业按照排污许可证要求,开展自行监测及台账记录,并将原始文件予以留存;应通过企业自行监测数据、监督性监测数据以及企业污染治理设施的运行台账评价治污效果;日常的监督管理应更注重企业生产过程中的风险隐患排查,包括初期雨水收集系统建设、雨水与清下水排口污染情况以及草甘膦生产企业副产盐和废盐的贮存与处置台账情况等。

建议草甘膦生产企业提升污染防治水平,加强清洁生产。一是建议草甘膦母液资源化处理后采用分级氧化、分级资源化回收技术,使草甘膦母液在处理过程中不会产生污染性废液和固废,氧化除磷后的清液蒸发产生的污水再经生化处理后达标排放。二是建议采用清洁生产工

艺,包括亚磷酸二甲酯采用低温酯化工艺,提高草甘膦回收率,减少“三废”排放量,同时适当提高脱酸温度,降低盐水量,还可进一步降低甲醇消耗;甲烷精制、干燥采用分子筛吸附法,可以避免使用浓硫酸,从而避免产生副产物稀硫酸;对经重力沉降法回收三乙胺后的母液再进行蒸馏回收,可将三乙胺消耗降低一半,达15千克/吨草甘膦左右,消耗的三乙胺大部分进入母液蒸发喷射冷凝器的下水,需对母液蒸发喷射冷凝器下水用凉水塔进行循环套用,并连续置换少部分水送废水站。三是完善设备管理,减少真空系统的泄漏以提高氯甲烷气体的纯度,同时在采取安全措施的情况下(氯甲烷爆炸极限为7.6%~19.0%)用-40℃冷冻介质对氯甲烷尾气进行再次冷凝,可将尾气浓度从20%降到5%,氯甲烷回收率可再提高2%。四是采用草甘膦清洁生产工段使废水量大大减少,只产生易生物化的废水,产生的氯化氢以含有少量盐酸或甲醇的各种真空泵下水吸收制成副产盐酸自用,做到以废治废。同时,采取多种措施尽可能完全地回收副产氯甲烷,其他副产品如甲缩醛、亚磷酸等实现出售或利用。

作者单位:叶维丽 生态环境部环境规划院总量控制与排放交易研究中心;王娜 生态环境部南京环境科学研究所