

附件三：

# 《合成氨工业水污染物排放标准》

## 编制说明

（征求意见稿）

《合成氨工业水污染物排放标准》编制组

二〇〇八年四月

# 目 录

|     |                                  |    |
|-----|----------------------------------|----|
| 1   | 任务来源 .....                       | 1  |
| 2   | GB13458-2001 修订的必要性 .....        | 1  |
| 2.1 | 环境保护及行业发展“十一五”规划提出了更高的环保要求 ..... | 1  |
| 2.2 | 我国合成氨工业快速发展带来的环境问题 .....         | 2  |
| 2.3 | 我国合成氨工业水污染物控制技术有了实质性的进展 .....    | 3  |
| 2.4 | GB13458-2001 存在的问题 .....         | 4  |
| 3   | 合成氨工业主要生产工艺及产污分析 .....           | 5  |
| 3.1 | 合成氨 .....                        | 5  |
| 3.2 | 尿素 .....                         | 7  |
| 3.3 | 硝酸铵 .....                        | 9  |
| 3.4 | 合成氨工业企业排污现状 .....                | 9  |
| 4   | 合成氨工业污染防治技术 .....                | 11 |
| 4.1 | 两水闭路循环技术 .....                   | 11 |
| 4.2 | 含氨废水的治理技术及氨氮减排工艺 .....           | 12 |
| 4.3 | 尿素工艺冷凝液深度解吸水解技术 .....            | 13 |
| 4.4 | 末端污水治理技术 .....                   | 14 |
| 4.5 | 合成氨企业废水超低排放处理技术 .....            | 15 |
| 5   | 国外合成氨工业水污染物控制水平分析 .....          | 20 |
| 5.1 | 美国 .....                         | 20 |
| 5.2 | 欧盟 .....                         | 21 |
| 5.3 | 日本 .....                         | 22 |
| 6   | 标准的技术内容 .....                    | 22 |
| 6.1 | 修订原则 .....                       | 22 |
| 6.2 | 总体思路 .....                       | 22 |
| 6.3 | 标准的框架结构 .....                    | 22 |
| 6.4 | 与GB13458-2001标准的衔接 .....         | 23 |
| 6.5 | 污染物项目的选择 .....                   | 23 |
| 6.6 | 排放限值及制定依据 .....                  | 24 |

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 6.7 单位产品基准排水量 .....       | 25 |
| 6.8 本标准与国内外相关标准对比分析 ..... | 25 |
| 7 标准实施的环境、经济、社会效益分析 ..... | 26 |
| 7.1 环境效益 .....            | 26 |
| 7.2 经济效益 .....            | 26 |
| 7.3 社会效益 .....            | 27 |

# 《合成氨工业水污染排放标准》编制说明

## 1 任务来源

《合成氨工业水污染物排放标准》GB13458-2001 的实施,对控制合成氨工业水污染物的排放、保护环境和推动合成氨工业的技术进步发挥了重要作用。在 GB13458-2001 颁布实施之后,国家制订出台了一系列的法律法规、规划、技术政策,对“十一五”期间的环境保护工作提出了更高的要求,在此期间,我国合成氨工业污染防治技术也有了实质性的进展。目前,我国水环境有恶化趋势,水环境污染事件频频发生,特别是 2007 年 5 月太湖蓝藻爆发以来,湖库富营养化问题得到社会各界广泛的关注。为进一步控制污染物的排放,减轻太湖等环境敏感地区的环境压力,2008 年 1 月 9 日,国家环保总局以环办函[2008]14 号下达了太湖等环境敏感地区国家环境保护标准制修订项目计划的通知,其中《合成氨工业水污染物排放标准》(修订 GB13458-2001)项目由中国环境科学研究院承担。

## 2 GB13458-2001 修订的必要性

### 2.1 环境保护及行业发展“十一五”规划提出了更高的环保要求

2006 年,国务院发布了《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》,其中提出主要污染物排放总量减少 10%的约束性指标。《国家环境保护“十一五”规划》中提出要加强工业废水治理,加快淘汰小造纸、小化工、小制革、小印染、小酿造等不符合产业政策的重污染企业。以造纸、酿造、化工、纺织、印染行业为重点,加大污染治理和技术改造力度。

根据我国化学工业“十一五”发展思路,氮肥工业主要是提高技术水平,节能降耗,提高效率。对以油为原料大中型氮肥企业进行原料路线改造;对以无烟块煤为原料企业,采用当地廉价煤和先进的煤气化技术进行改造,实行原料本地化;大、中型氮肥厂主要是进行节能技术改造。新建氮肥装置应向天然气和煤炭资源丰富的地区集中,实现基础肥向资源地转移;复合(混)肥向市场地集中,实现二次加工肥向市场地转移。部分没有资源优势和竞争力的企业将退出基础肥料的生产(1)。

根据氮肥工业“十一五”发展规划,氮肥工业的发展要坚持科学发展观,发展循环经济、清洁生产,积极开发应用节约能源、资源新技术。到 2010 年,大型合成氨企业和占中小型氮肥企业总产量 20%的企业污水排放量达到 10m<sup>3</sup>/吨氨;占中小型氮肥企业总产量 80%的企业合成氨产量达到 3069 万吨,排水量达到 30 米<sup>3</sup>/吨氨;到 2010 年,氮肥工业总排水量比 2004 年减少 9.2 亿米<sup>3</sup>/年(2)。

(1) 化学工业“十一五”发展思路,石油和化学工业规划院院长,顾宗勤

(2) 《氮肥工业“十一五”发展规划》

从产业规模上讲，在“十一五”期间，氮肥重点发展的企业应是规模适当的企业，对于尿素企业而言，即是年产量大于 15 万吨的企业。在产品结构调整方面，氮肥企业要向综合化工企业发展，延伸氮肥及甲醇的产品链，搞深度加工、提高经济效益和市场竞争能力。

从上述国家和行业的发展规划可以看出，合成氨工业在原料改进、产业规模提升以及产品结构调整等方面都面临着机遇与挑战，同时行业的发展规划也对其节能减排及环保治理提出了更高的要求。因此，为保证合成氨工业的健康可持续发展，必须进一步提高合成氨工业水污染物排放的控制要求。

#### 我国合成氨工业快速发展带来的环境问题

通过近 30 年的发展，我国合成氨工业获得了长足的发展，已经形成具有一定规模的生产能力，较高的技术水平，布局基本合理和生产配置相对完善的重要化工行业。

2006 年我国有氮肥企业 585 家，合成氨产量 4937.9 万吨，氮肥产量 3440 万吨（折纯），尿素 2110 万吨（折纯），均居世界第一位，基本满足国内农业生产发展的需求，并为其他工业提供相应的原料。

表1 2006 年我国氮肥产品分类及产量情况

| 项 目            | 尿素    | 碳铵    | 硝铵   | 其它    | 合计   |
|----------------|-------|-------|------|-------|------|
| 产量（折 N100%，万吨） | 2110  | 656   | 112  | 562   | 3440 |
| 占全国（%）         | 61.3% | 19.1% | 3.3% | 16.3% | 100% |

根据我国合成氨原料特点，合成氨及氮肥生产的工艺技术和设备制造基本立足国产化，大大缩短了与世界先进水平的差距。但与此同时，我国合成氨工业的污染物排放情况也较为严重。

根据《2006 年环境统计年报》，我国 2006 年工业废水排放量为 240.2 亿立方米，工业排放 COD542.3 万吨，工业排放氨氮 42.5 万吨。在统计的 39 个工业行业中，废水排放量位于前 4 位的行业依次为造纸业、化学原料及制品业、电力业、纺织业。这 4 个行业排放的废水占重点统计企业废水排放量的 53.9%，见图 1。2006 年，COD 排放量位于前 4 位的行业依次为造纸业、农副食品加工业、化学原料及制品业、纺织业。4 个行业的 COD 排放量占全国重点统计企业 COD 排放量的 64.9%，见图 2。2006 年，氨氮排放量位于前 4 位的行业依次为化学原料及制品业、造纸业、农副食品加工业和纺织业，4 个行业氨氮排放量占重点调查企业氨氮排放量的 65.8%，见图 3。

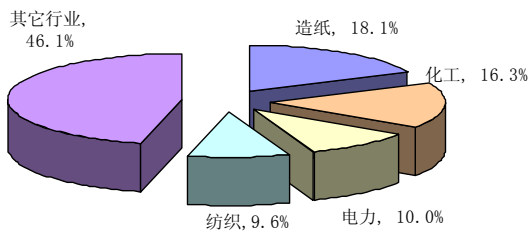


图1 2006年我国工业行业废水排放情况

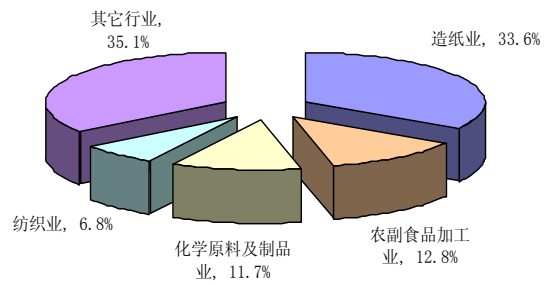


图2 2006年我国工业行业COD排放情况

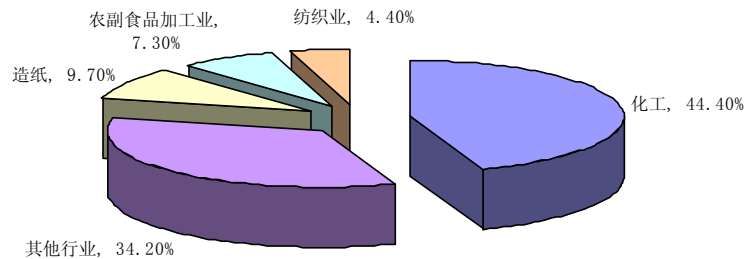


图3 2006年我国工业行业氨氮排放情况

由图 1-图 3 可以看出，化工行业在全国工业行业废水排放量、COD 排放量及氨氮排放量中均排前四位，分别为 39.2 亿立方米、63.5 万吨和 18.9 万吨。尤其是氨氮的排放，化工行业位居第一，这说明化工行业已成为我国污染防治的重点行业之一。

2006 年，以我国合成氨产量 5000 万吨、吨氨排水量以 30m<sup>3</sup> 计算，执行 GB13458-2001 标准，氨氮以 60mg/L 计，COD 以 150mg/L 计，则合成氨工业的废水排放量约为 15 亿立方米，占化工行业废水排放量的 38.3%；COD 排放量约为 22.5 万吨，占化工行业 COD 排放量的 35.4%；氨氮排放量约为 9 万吨，占化工行业氨氮排放量的 47.6%。由此可见，我国合成氨工业的污染问题较为突出。

## 2.2 我国合成氨工业水污染物控制技术有了实质性的进展

从 GB13458-2001 实施以来，合成氨工业水污染物控制技术有了很大的进展。

在清洁生产方面，合成氨生产工艺冷却水闭路循环技术、非氨法脱硫技术、醇烃化技术等近年来得到了积极的推广和使用，通过资源的综合利用，减少了污染物排放的总量。在废水治理技术方面，生化法处理造气废水、尿素工艺冷凝液解吸深度水解技术、稀氨水蒸馏提浓技术，以及两级

厌氧/好氧的污水终端处理技术等的使用，有效的消减了合成氨废水中的污染物。

另外，我国部分合成氨企业还根据自身的工艺特点，开发了先进的清洁生产综合治理技术，并且已有个别合成氨企业实现了废水的超低排放。2007年7月，国家环保总局以“环发（2007）105号”文下发了“关于印发《国家先进污染防治技术示范名录》（2007年度）和《国家鼓励发展的环境保护技术目录》（2007年度）的通知”，其中“氮肥企业废水超低排放处理技术”和“氮肥企业废气废固处理及清洁生产综合治理技术”列入其中。在氮肥工业“十一五”发展规划中还提出，对于重点企业，以及位于三峡库区、淮河流域及污染治理重点区域（三河、三湖）的氮肥企业应采用清洁生产技术，实现废水零排放，废气、固废处理及从源头减少污染物产生的清洁生产技术。(3)

相关政策积极引导污染物控制技术的推广使用，为提高合成氨工业水污染物的排放控制要求奠定了基础。

### 2.3 GB13458-2001 存在的问题

GB13458-2001 的实施，为控制合成氨工业的水污染物排放起到了积极的作用，但随着我国环境问题的突显，以及新的环境管理要求的提出，GB13458-2001 存在以下一些问题。

#### 控制指标设置问题

GB13458-2001 设置了污染物排放浓度，污染物单位产品排放量以及单位产品生产性排水量三个污染控制指标。虽然污染物单位产品排放量指标更能直观的反映企业的经济效益和环境效益的对比情况，但在实际的污染监督执法过程中难以操作；并且，污染物单位产品排放量可以通过污染物排放浓度和单位产品生产性排水量计算得到，因此原标准中的此类控制指标必要性不强。另外，原标准中的排水量仅涉及生产直接排水，而对企业运行过程中的其他排水不加控制，因此存在企业通过排放其他废水如生活污水等对生产性废水进行稀释，以满足污染物排放浓度要求的现象。为防止此类现象的发生，有效地控制污染物的排放，须对原标准的污染控制指标进行调整。

#### 污染物排放控制水平问题

氨氮是合成氨工业的主要污染物，同时也是水体富营养化的重要指标，因此氨氮的控制对于我国湖库的富营养化控制极为关键。近年来，我国合成氨工业水污染物的控制技术有了实质性的提高，部分企业已经完全能够达到现行标准，甚至高于 GB13458-2001 中的排放要求，因此，提高合成氨工业污染物排放的控制水平是在我国新的环境保护形势下的必然选择。

---

(3) 《氮肥工业“十一五”发展规划》

### 3 合成氨工业主要生产工艺及产污分析

#### 3.1 合成氨

2006年，我国合成氨生产企业共有585家，合成氨产量4937.9万吨，其中煤头企业502家，合成氨产量3768.4万吨，占76.3%；气头企业74家，合成氨产量1052.9万吨，占21.3%；焦炉气企业4家，合成氨产量17.9万吨，占0.4%；油头企业5家，合成氨产量98.7万吨，占2.0%。2006年我国合成氨、尿素产量及原料结构见表2。由此可见，我国采用煤制氨仍占主要地位，而且从我国的能源结构、储量、供应及消耗情况来看，油制氨将逐步为煤制氨所取代。

表2 2006年我国合成氨、尿素产量及原料结构表

| 原料  | 合成氨 |        |        | 尿素        |        |
|-----|-----|--------|--------|-----------|--------|
|     | 企业数 | 产量(万吨) | 占全国(%) | 产量(万吨,实物) | 占全国(%) |
| 全国  | 585 | 4937.9 | 100    | 4578.6    | 100    |
| 煤   | 502 | 3768.4 | 76.3   | 3024.3    | 66.1   |
| 天然气 | 74  | 1052.9 | 21.3   | 1419.9    | 31.0   |
| 油   | 5   | 98.7   | 2.0    | 108.2     | 2.4    |
| 焦炉气 | 4   | 17.9   | 0.4    | 26.1      | 0.6    |

合成氨的生产工序主要包括造气、脱硫、CO变换、脱碳、精制、压缩与合成。目前，我国采用的合成氨生产工艺主要有：无烟煤固定床间歇气化制氨、水煤浆加压气化制氨、天然气蒸汽转化（连续加压）制氨、天然气常压间歇制氨等，生产工艺流程图见图4-图7。根据2007年国家环保总局组织的行业产排污系数调查结果，上述生产工艺基本上可代表我国合成氨的各种流程。

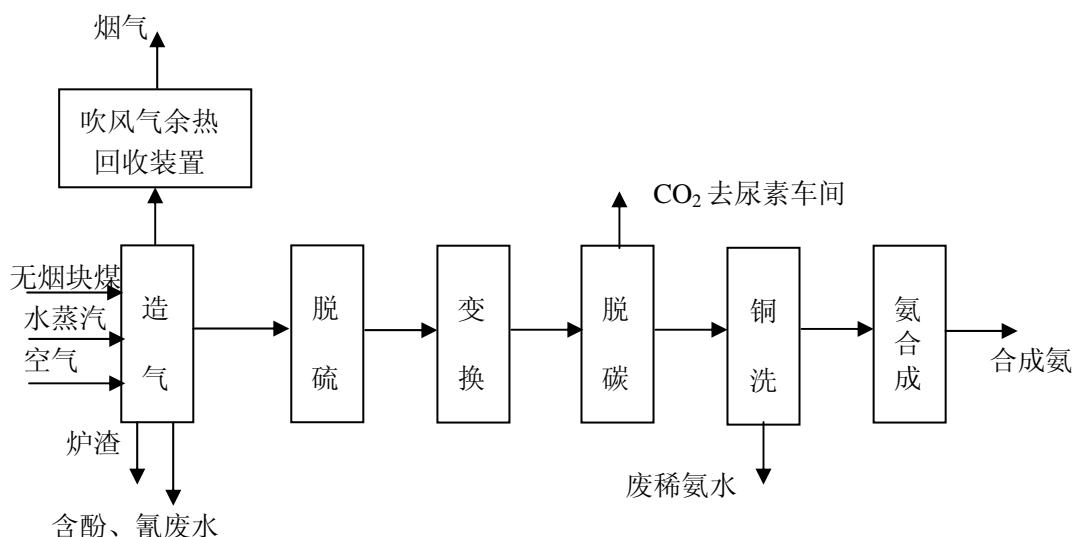


图4 无烟块煤固定床间歇气化制氨工艺流程图

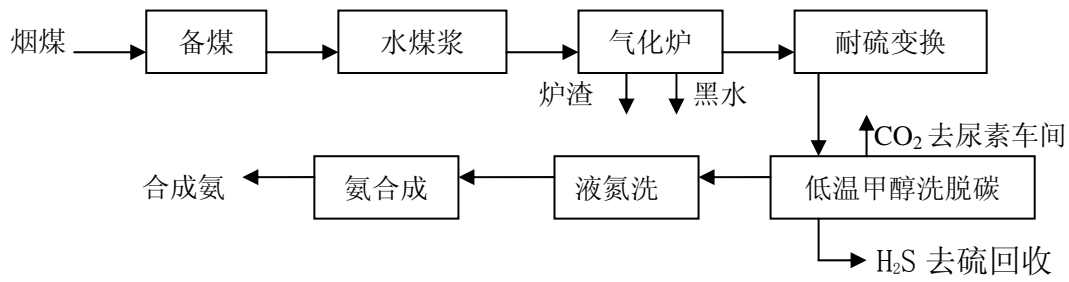


图5 水煤浆加压气化制氨工艺流程图

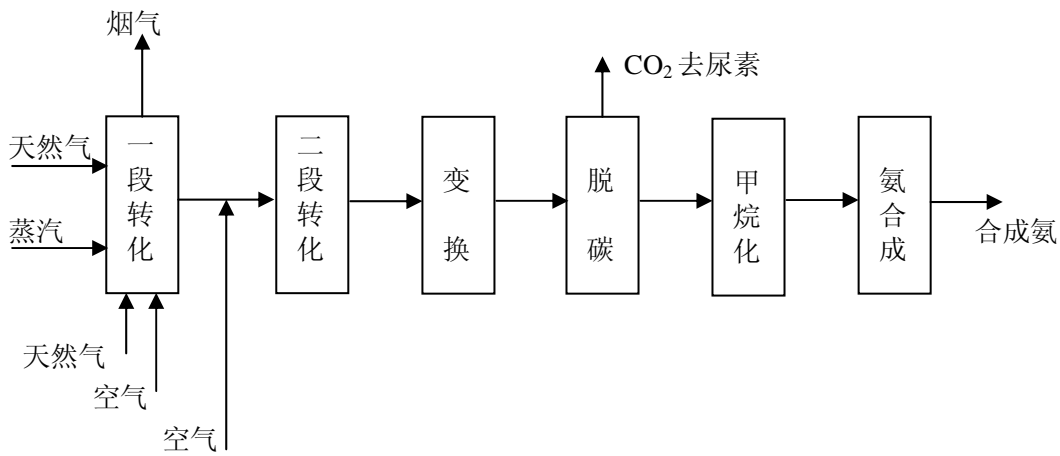


图6 天然气蒸汽转化制合成氨工艺流程图

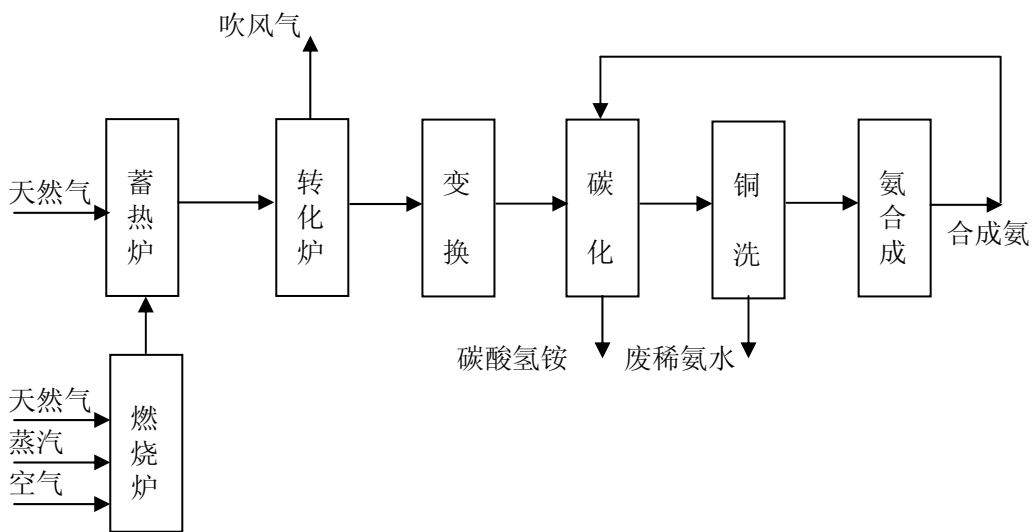


图7 天然气常压间歇转化制合成氨工艺流程图

从以上的生产工艺流程图可以看到，以无烟块煤为原料采用固定床间歇气化制氨生产过程中产生的废水主要有含酚、氰等的造气、脱硫洗涤冷却水，煤气脱硫工艺过程脱硫液再生排放的硫泡沫

废液，含油废水，含氨废水，循环冷却水排水。视工艺路线不同，吨氨废水排放量 5-50 吨。

以水煤浆气化工艺制氨的过程中，污染物主要是气化装置产生的含有细灰的黑水，大部分循环使用及用于制水煤浆。

天然气是生产合成氨的理想原料，生产过程中的污染物主要是含氨废水，其主要污染物成分是氨氮。

另外，碳酸氢铵生产实质上是合成氨生产的一个气体净化过程，即脱碳工段，合成氨的产排污量已包括了碳酸氢铵产品生产的产排污量。

### 3.2 尿素

尿素是含氮 46.3% 的高浓度氮肥，同时也是制造树脂、纤维、医药等化学品的工业原料，是我国最主要的氮肥品种。2006 年我国有尿素企业 194 家，产能 5000 万吨，产量 4578.6 万吨（实物）。

表3 2006 年全国尿素生产规模分布

| 单厂规模               | 企业数 | 尿素产量（万吨） | 产量占全国比% |
|--------------------|-----|----------|---------|
| 尿素单厂产量≥50 万吨       | 27  | 1717.0   | 37.5    |
| 30 万吨≤尿素单厂产量<50 万吨 | 26  | 947.0    | 20.7    |
| 15 万吨≤尿素单厂产量<30 万吨 | 51  | 1011.6   | 22.1    |
| 尿素单厂产量<15 万吨       | 91  | 903.0    | 19.7    |
| 全国合计               | 194 | 4578.6   | 100     |

尿素以氨和二氧化碳为原料进行生产，分为尿素的合成、未反应物的分解与回收、尿液的浓缩与造粒、工艺废液回收几个工序。生产工艺主要有水溶液全循环法、二氧化碳汽提法、氨汽提法，少数企业采用双汽提法或 ACES 法。

表4 我国尿素装置工艺分类表

| 工艺方法    | 套数  | 生产能力<br>(万吨/年) | 其中       |                  |           |                 |
|---------|-----|----------------|----------|------------------|-----------|-----------------|
|         |     |                | 大型<br>套数 | 48-84 万吨/年<br>能力 | 中小型<br>套数 | 4-30 万吨/<br>年能力 |
| 水溶液全循环法 | 130 | 2541           | -        | -                | 130       | 2171            |
| 二氧化碳汽提法 | 38  | 1507           | 16       | 989              | 22        | 621             |
| 氨汽提法    | 28  | 790            | 10       | 548              | 18        | 307             |
| 改良 C 法  | 2   | 110            | 2        | 110              |           |                 |
| ACES 法  | 2   | 62             | 1        | 52               | 1         | 10              |
| 双汽提法    | 1   | 20             | -        | -                | 1         | 20              |
| 小计      | 201 | 5000           | 29       | 1699             | 172       | 3129            |

注：有的企业建有 2 种工艺装置

从上表可以看出，我国尿素生产工艺以水溶液全循环法、二氧化碳汽提法、氨汽提法为主，三

种工艺的生产能力达 4800 多万吨。

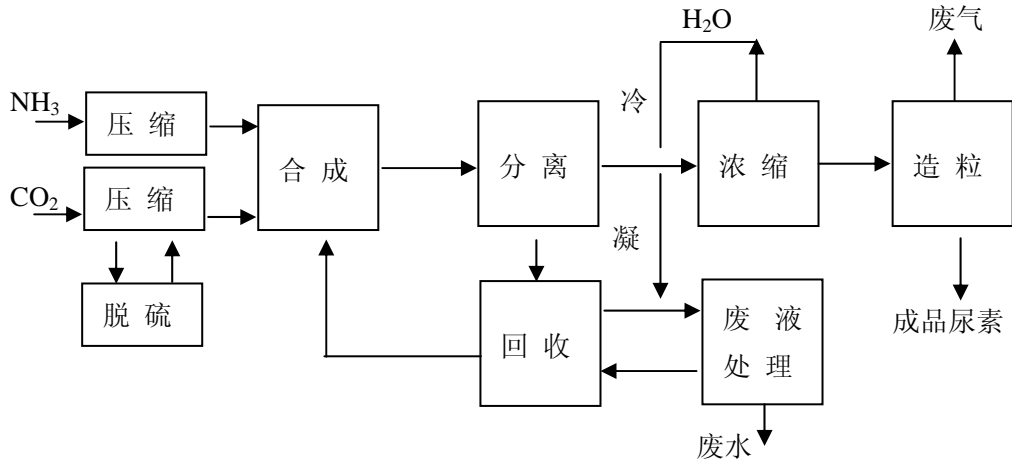


图8 水溶液全循环法尿素生产工艺流程图

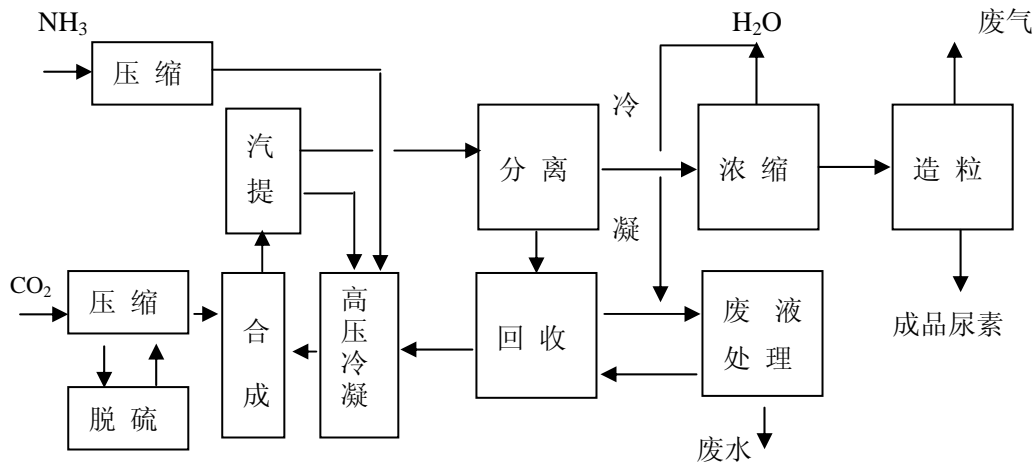


图9 氨汽提法尿素生产工艺流程图

图10

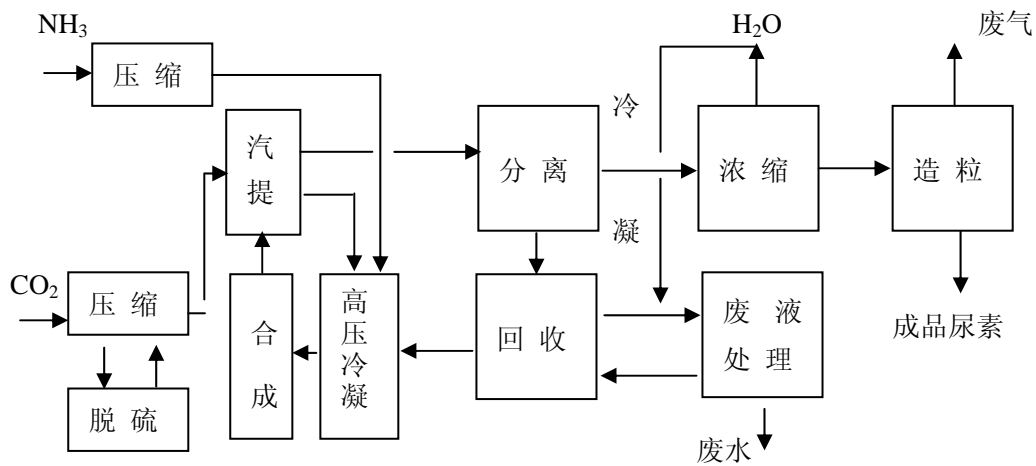


图11 二氧化碳汽提法尿素生产工艺流程图

尿素生产中的废水主要为含尿素、氨的工艺废液，部分企业采用深度水解解吸方式回收其中氨，回收后废液用于锅炉或循环水系统补水；大多数中小型企业采用解吸方式回收其中的氨，回收后废液中含约 0.07%（700mg/L）的氨和约 2%（20000mg/L）的尿素，经末端处理后排放。

### 3.3 硝酸铵

硝酸铵是生产炸药的原料，也是用于生产医药、轻工等的化工原料，也可以作为农用肥料。我国有硝酸铵生产企业 50 多家，生产能力达 500 万吨。2006 年，中国氮肥工业协会对我国的 26 个硝酸铵企业进行了产量统计，这 26 个企业的硝铵产量为 296 万吨，其中产量大于 20 万吨的 6 个企业，产量为 159.5 万吨；产量在 10-20 万吨的有 5 个企业，产量 69.1 万吨；产量小于 10 万吨的有 14 个企业。目前硝酸铵主要用于制造工业炸药，仅有 40% 左右用于加工成不具有爆炸性的复混肥用于农业生产。

硝酸铵生产的主要原料是氨和硝酸。其生产方法有常压中和经多段蒸发，再经过结晶或造粒而得。若采用高浓度硝酸（>60%）在加压条件下，采用管式反应器直接得到浓度 92-95% 的硝酸铵溶液，经一段蒸浓到 95-99% 送造粒塔造粒，即得成品。

常压中和法、管式反应器法、加压中和法生产硝酸铵是我国硝酸铵生产主要采用的生产工艺。硝酸铵生产废水为生产过程中产生的工艺废液，大部分回用于硝酸生产，少量排放。

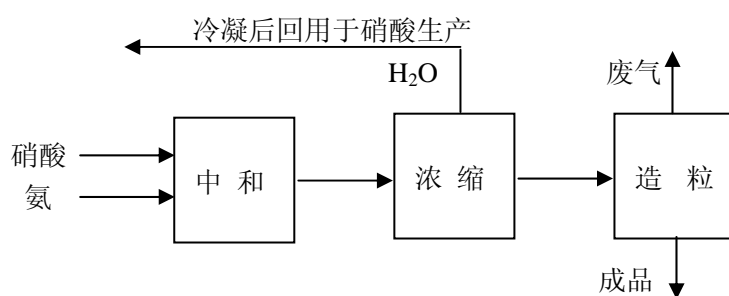


图12 硝酸铵生产工艺流程方框图

### 3.4 合成氨工业企业排污现状

目前我国合成氨企业的排污状况相差较大，有的企业生产工艺相对落后，仍然采用稀氨水脱硫、铜洗变换等工艺，没有污水终端处理设施等，导致其排污量较大，甚至有个别企业出现超标排放的情况。而有的企业采用了先进的清洁生产工艺，并在企业排污口前设置了污水终端处理设施，有效的削减了氨氮及其他污染物的排放。另外，从合成氨的生产原料来看，用水煤浆和天然气作为原料，其排污状况也相对较好。具体调研情况如下表所示：

表5 合成氨工业企业污水总排口排污现状

| 工厂     | 规模及产品                               | 原料  | pH 值    | NH <sub>3</sub> -N<br>(mg/L) | COD<br>(mg/L) | SS<br>(mg/L) | 氰化物<br>(mg/L) | 硫化物<br>(mg/L) | 石油类<br>(mg/L) | 挥发酚<br>(mg/L) | 排水量<br>(m <sup>3</sup> /t NH <sub>3</sub> ) |
|--------|-------------------------------------|-----|---------|------------------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---|
| 1-福建某厂 | 20 万吨/年尿素                           | 无烟煤 | 6-9     | 56                           | 96            | 70           | 0.1           | 0.3           | 2.1           | 0.09          | 33.66                                       |
| 2-河南某厂 | 12 万吨/年氨醇<br>20 万吨/年尿素              | 无烟煤 | 8.31    | 96                           | 139           | 80           | 0.68          | 0.511         | 2.88          | 0.005         | 17  |
| 3-河北某厂 | 12 万吨/年合成氨<br>26 万吨/年碳铵<br>4 万吨/年甲醇 | 无烟煤 | 7.3     | 90                           | 140           | 63.1         | 0.22          | 0.98          | 4.3           | 0.02          | 14.5  |
| 4-江苏某厂 | 13 万吨/年尿素                           | 无烟煤 | 6-9     | 30                           | 50            | 32           | 未检出           | 0.05          | 3             | -             | 86.4  |
| 5      | ——                                  | 水煤浆 | -       | 31.5                         | 54.6          | -            | 0.005         | -             | 0.046         | 0.003         | 5.9   |
| 6-四川某厂 | 16 万吨/年合成氨                          | 天然气 | 6-9     | 65                           | 124           | 97           | -             | -             | 5.3           | -             | 32  |
| 7-四川某厂 | 10 万吨/年合成氨                          | 天然气 | 6-9     | 80-100                       | 150-200       | 520          | 未检出           | 0.01          | 0.13          | 未检出           | 25.7  |
| 8-河南某厂 | 10 万吨/年合成氨<br>13 万吨/年尿素<br>3 万吨/年甲醇 | -   | 7-9     | 0.13-15.5                    | 18.8-60.5     | 9-30         | 0.114-0.147   | -             | -             | -             | 6.4   |
| 9-河南某厂 | 3 万吨/年合成氨<br>3 万吨/年甲醇               | -   | 7.3-7.5 | 2.01-4.01                    | 33-99         | 5-32         | -             | 0.019-0.049   | 0.93-2.7      | 未检出           | 5.7   |

## 4 合成氨工业污染防治技术

根据合成氨工业污染特点及国内外合成氨工业污染治理技术现状，合成氨工业的污染控制技术主要以清洁生产技术为主，包括采用清洁原料，先进的生产工艺及强化生产中的环境管理等，同时再辅以有效的末端污水治理技术。

### 4.1 两水闭路循环技术

两水闭路循环技术是指将合成、压缩、碳化、变换、精制等工段排放的设备间接冷却水，经统一收集后，采用冷却降温+加药水质稳定+过滤处理后循环利用，即所谓的“清循环系统”；将造气、脱硫工段排放的半水煤气洗涤废水，采用混凝沉淀+过滤+冷却降温等措施后循环使用，即所谓的“浊循环系统”。

对于“浊循环系统”的造气、脱硫工段的洗气废水（水温一般为 40-60. C）首先流至平流式混凝沉淀池，通过药剂混凝和重力作用将水中的绝大部分悬浮物沉淀去除，澄清后的废水再由热水泵加压送至防腐型冷却塔中，经冷却降温后流入冷水池，再由冷水泵加压通过管道送回至造气、脱硫工段各洗气塔循环利用。

上述工艺中沉淀池的作用是依靠水中悬浮物自身重量沉降分离，但是，仅靠自然沉降方式，只能将水中较大颗粒沉降下来，而小颗粒悬浮物，单靠这种方式是沉降不下来的，因此在曝气冷却塔中堵塞喷嘴及填料，影响冷却效果。为有效的去除悬浮物，有企业在冷却塔前增加澄清器，并加入絮凝剂。澄清器的作用是将污水中直径小于 0.01mg / L 的悬浮物颗粒进行加药混合，生成大的絮体后进行分离，从而达到净化水质除去杂质的效果，该装置 SS 的出水浓度达到 <50mg/L。

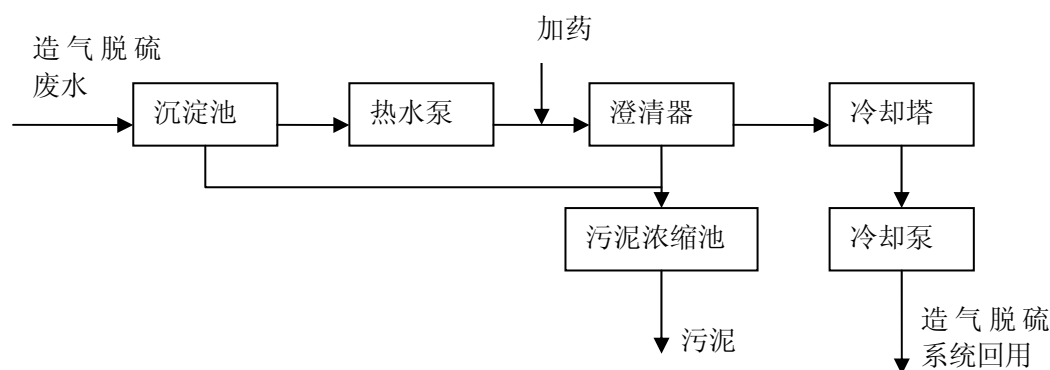


图13 典型造气脱硫废水的处理工艺

另外，为防止废水中氰化物、酚等有害成分在冷却塔中大量挥发，造成二次污染，许多企业将冷却塔改为填料式生物滤塔，利用微生物的吸附和氧化作用来降解废水中的部分污染物质。冷却型塔式生物滤池对氰化物的去除效率为 85—90%，挥发酚的去除率为 50-90%，硫化物的去除率为 40—80%。

浙江某合成氨企业煤产氨 12 万吨/年，煤造气洗涤水量约为 600m<sup>3</sup>/h。其含氰造气废水的处理方式为：煤造气的含氰污水经斜管沉灰池将其中直径较大的悬浮物除去后，进入污水集中池，然后

用污水泵打入生化塔中部。生化塔中部为降温段，使水温降到 45℃以下，塔上部为尾气净化段，其作用是将污水中挥发出来的有害气体进行生物降解，再用喷淋水吸收尾气中的残余有害物质。塔下部为生物降解段，将脱氰、脱硫等微生物菌种挂在该段的填料表面上，形成一层微生物膜，将污水中的有害物质降解成为无害物质。降解脱氰后的污水与矾液混合流入脉冲澄清池，直径较小的悬浮物被除去，并通过悬浮在水中的细菌，进一步除去水中的有害物质。该企业的含氰废水经上述处理工艺氰化物、硫化物得到了很好的消减。

表6 造气废水处理前后水质比较

(单位: mg/L)

| 项目   | 氰化物   | 硫化物  | 酚    | 悬浮物  | COD   | pH   |
|------|-------|------|------|------|-------|------|
| 进水水质 | 27.18 | 5.13 | 0.46 | 100  | 27.48 | 7.07 |
| 出水水质 | 0.26  | 0.05 | 0.39 | 52.1 | 17.46 | 7.7  |

#### 4.2 含氨废水的治理技术及氨氮减排工艺

合成氨生产过程中的低温变换工序和甲烷化工序的工艺冷凝液中含有较高浓度的氨、甲醇及其他污染物。目前，成熟的治理技术是采用汽提法脱 NH<sub>3</sub>，去除率为 96%左右，其余污染物可以采用离子交换法进行处理后作为锅炉给水，这也是欧盟合成氨的 BAT 技术。另外，对于碳化系统采用“一点加入、逐级提浓、返回系统”的措施减少稀氨水量，并回收提浓后的稀氨水，实现碳化系统氨氮污水零排放。

为从源头上减少氨氮的排放量，目前许多企业都淘汰氨水脱硫工艺，并采用醇烃化技术替代铜洗工艺等，实现了氨氮的减排。

以煤、天然气或重油为原料制取的合成氨原料气，都含有一定量的硫化物。硫化物的存在不仅能腐蚀设备和管道，而且能使合成氨生产所用的催化剂中毒，因此必须经过脱硫。目前，我国许多中小型合成氨厂使用氨水脱硫工艺，但脱硫废水中氨氮含量较高，1 万吨/年的合成氨企业每小时排放氨氮浓度 4000~5000mg/L 的废水约 10 吨。为有效降低氨氮的总排放量，脱硫工艺可改进为非氨碱源工艺脱硫，如改良 ADA 法、栲胶法、活性炭法等。

“铜洗”是铜氨液洗涤的简称，属于氨合成过程中原料气精制的一种方法。在铜洗再生过程中，产生解吸废气，需用软水吸收产生稀氨水，利用价值低并污染环境。目前，醇烃化技术进行原料气的精制逐步得到推广使用。醇烃化是在双甲工艺（先甲醇化，后甲烷化）的基础上，将甲烷化催化剂由镍基催化剂改为烃化催化剂，甲醇化后气体中的 CO、CO<sub>2</sub> 与氢反应（220-250. C）生成甲醇、乙醇等多种醇和烷烃化合物。双甲工艺及醇烃化工艺是合成氨生产技术的一项重大革新，其突出的特点是可以将原料气中的 CO 和 CO<sub>2</sub> 脱除到 5~10cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> 以下，并利用变换后的 CO<sub>2</sub>、脱碳后的 CO<sub>2</sub> 副产甲醇或醇醚混合物，流程短、净化度高、节约能耗和物耗，经济效益显著。

### 4.3 尿素工艺冷凝液深度解吸水解技术

尿素生产中的废水主要为尿素装置工艺冷凝液，主要含有氨、尿素。对于尿素装置工艺冷凝液的含氨废水，目前普遍采用的是深度解吸水解法，处理后的废水含  $\text{NH}_3$  和尿素均小于  $5\text{mg/L}$ ，该技术也是欧盟尿素生产工艺废水处理 BAT 技术。

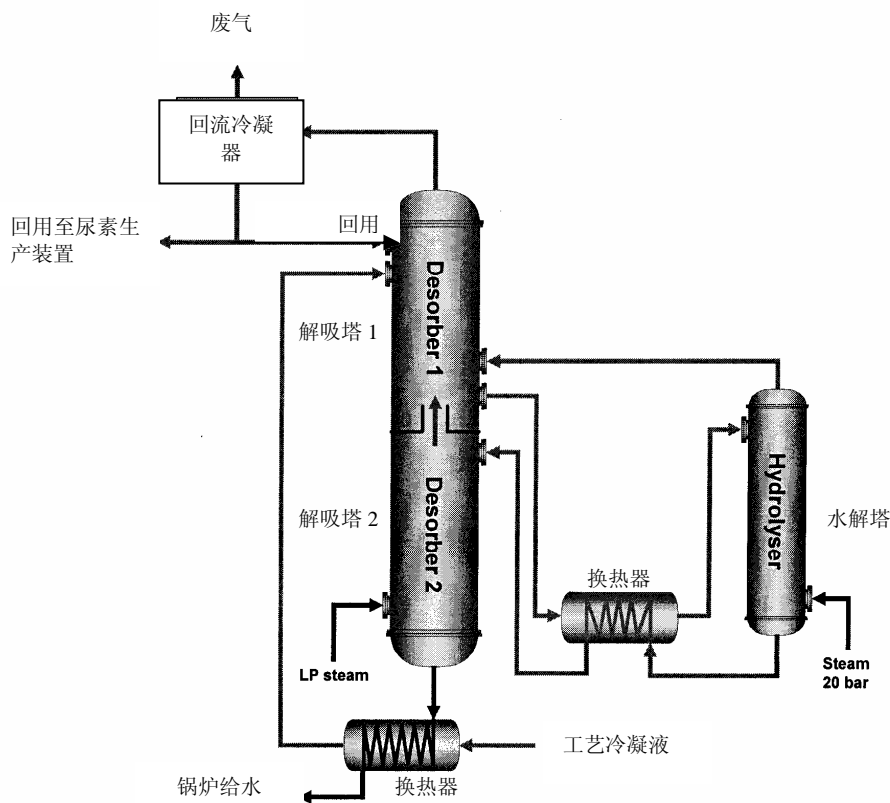


图14 尿素工艺冷凝液深度解吸水解工艺流程图

甘肃某化肥企业以天然气为原料生产合成氨并加工尿素，现有尿素生产装置两套，生产工艺采用水溶液全循环工艺，总生产能力达到 40 万吨/年，实际吨尿素产生工艺冷凝液在 0.5 吨左右。按日产尿素 1200 吨计，实际每天产生尿素工艺冷凝液 600 吨（25 吨/小时），同时合成车间氨回收产生的氨水约 3 吨/小时也进入解吸系统。由于尿素装置负荷较高，导致解吸废液氨氮严重超标。

该企业通过技改，在安装尿素装置分别建设处理能力为 20 吨/小时的解吸—深度水解装置，对尿素工艺冷凝液及其他废水（包括合成氨回收产生的氨水，高压泵密封水、冲洗水、尿素合成塔冲洗水闭路循环，当氨含量上升到 2%时进入解吸塔）进行集中处理，回收氨和尿素，处理后的冷凝液可达到  $\text{NH}_3 \leq 10\text{mg/L}$ 、尿素  $\leq 5\text{mg/L}$ ，处理后的冷凝液可作为脱盐水使用，从而实现尿素废水零排放。(4)

表7 尿素冷凝液深度—水解处理装置进出口氨氮监测结果

| 处理装置 | 采样点 | 平均浓度(mg/L) | 处理效率 |
|------|-----|------------|------|
|------|-----|------------|------|

(4) 朱爱会，依托解吸—深度水解装置实现尿素废水零排放，甘肃科技，vol.23 No.6:2007.6

|        |    |       |        |
|--------|----|-------|--------|
| A套水解系统 | 进口 | 56306 | 99.99% |
|        | 出口 | 6.65  |        |
| B套水解系统 | 进口 | 22190 | 99.95% |
|        | 出口 | 8.40  |        |

表8 该企业总排放口污水氨氮监测结果

| 采样点   | 采样日期 | 平均浓度 (mg/L) | 平均值 (mg/L) |
|-------|------|-------------|------------|
| 污水总排口 | 第一天  | 27.5        | 35         |
|       | 第二天  | 37.8        |            |

#### 4.4 末端污水治理技术

采用 A/O 法、曝气生物滤池等脱氮生化工艺，可以很好的去除污水中的氨氮、COD 等污染物，达到较好的出水水质。

目前，我国已有部分合成氨生产企业采用两级厌氧/好氧的末端污水治理工艺，取得了良好的污染治理效果。

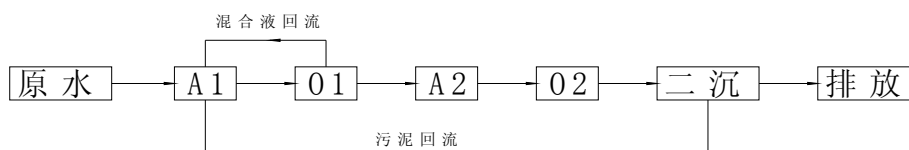


图15 两级厌氧/好氧的末端污水治理工艺流程图

图 14 中，A1 与 O1 构成传统的 A/O 流程，后置 A2 和 O2，在 A2 加入碳源。其原理为：A1 利用原水中的碳源进行反硝化，O1 的作用在于对氨氮进行完全硝化（亚硝化），由于 O1 出水仍然含有部分硝态氮（亚硝氮），因此后置的 A2 对其进行进一步反硝化，由于所加入的碳源一般总是过量的，为了保证出水的 COD 指标，需要增设一级好氧生化，即 O2 单元，其作用在于分解过量的碳源。

该技术与传统 A/O 相比，具有以下优势：

(1) 可以实现短程硝化—亚硝化。

传统 A/O 工艺中，如果在 O 池中进行亚硝化反应，出水亚硝根必然增加，导致 COD 升高且亚硝根的毒性较强。该工艺在 O1 后增设 A2 工序，可以降低废水中亚硝根的量。

(2) 总氮的去除率较高

实测的排水指标表明，进水氨氮为 100~300mg/L，出水的总氮可以控制在 10mg/L 以下。

(3) 用于中和的碱远远低于常规 A/O 工艺

虽然反硝化的总量高于常规 A/O，但是由于在 A1 池中进行的是亚硝化反应，因此碳源的消耗

仍然低于传统 A/O 工艺，反硝化碳源的需求低于 1.5kg 甲醇/kgNH<sub>3</sub>-N。

该工艺日处理水量 2000—5000m<sup>3</sup>，其工程投资费用约为 350—600 万元。若企业进行了相关清洁生产改造，原水中氨氮在 50—100mg/L，排水氨氮低于 10mg/L，吨水处理直接成本约 0.4-0.6 元；若企业未实施相关清洁生产改造，原水氨氮在 180—1500 mg/L，排水氨氮低于 10mg/L，则吨水处理成本约为 0.8-5.5 元。

合成氨企业废水超低排放处理技术

废水超低排放主要技术内容

合成氨企业废水超低排放技术包括：

造气锅炉废水经处理形成闭路循环。

合成氨、尿素循环水装置实现闭路循环。

脱硫冷却清洗水进入造气污水闭路循环系统不外排。

采用熔硫釜回收硫磺。

含氨废水送尿素解吸不外排。

废油进行处理回收油。

尿素冷凝液采用解吸蒸发增浓提浓装置回收尿素、氨、二氧化碳，废水作为锅炉上水，蒸汽送造气用，不外排。

甲醇精溜残液作为造气夹套进水不外排。

一次水采用反渗透膜处理后进入脱盐水工段，节约酸碱，降低废酸碱的排出量。

冲造粒塔水，停车时排放的含氨、尿素、二氧化碳的水进入储存池，生产正常后返回生产系统不外排。

洗手池和分析后的废水送入终端处理池不外排。

采取废水清浊分流、分级使用进入终端池的废水用反渗透处理装置处理后返回生产系统循环使用，浓水补入造气循环水。

对全厂排放口实行在线监测，增加环境保护的监管手段。

采用该技术吨氨可减排 NH<sub>3</sub>-N 3.40kg，COD 7.29 kg，氰化物 0.05 kg，SS 9.73 kg，石油类 0.49 kg，挥发酚 0.01 kg，硫化物 0.05 kg。吨氨节约用水 48.63 吨，污染物消减率 95% 以上。该技术已经在实际工程中得到应用，如在全行业有条件的企业推广，每年节约的冷却水量可达 10 亿 m<sup>3</sup>。

#### 4.5 河南某氮肥生产企业污水超低排放工程

河南某氮肥生产企业年产 35 万吨合成氨、60 万吨尿素、30 万吨复合肥、10 万吨甲醇。该企业于 2004 年投资 1037 万元开展了污水治理工程，项目实施后，每年减排废水 30 万吨，氨氮 298 吨，COD490 吨，年节约新鲜水 60 万吨，水循环利用率 >98%，每年可创造经济效益 150 余万元。目前，生产系统废水排放仅为反渗透膜分离浓水和生活污水及部分循环冷却水排污，并经终端处理。通过正常监测，总排口主要污染因子 COD、NH<sub>3</sub>-N 控制在 70mg/L、20mg/L 以下。

其具体做法包括：

(1) “醇烃化”取代“铜洗”，根本解决了合成氨原料气净化精制系统 NH<sub>3</sub>-N 污染问题。年削减 NH<sub>3</sub>-N 排放总量 65 吨，并可副产甲醇，取得了经济与环境效益的双赢。

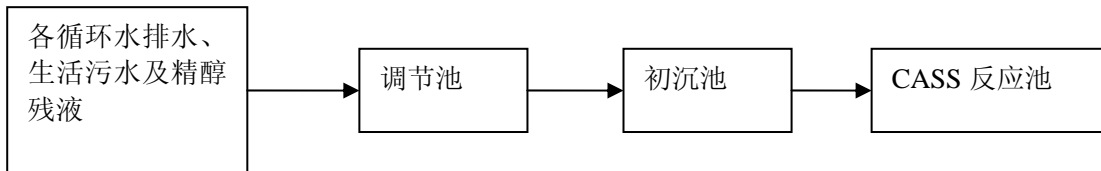
(2) 采用反渗透膜分离技术，取代原锅炉给水的离子交换工艺。离子交换工艺需要用盐酸和烧碱对树脂进行再生，再生时排出酸、碱废液（约 10m<sup>3</sup>/h）腐蚀性强，必须加碱、酸中和，中和后废液 COD 高达 650mg/L。而反渗透工艺不用化学药剂和酸碱再生处理，排水没有污染。该清洁工艺每年可减少 COD 排放量约 25 吨，环境效益明显。

(3) 造气、脱硫系统冷却、洗涤水实现闭路循环，实现含氰、酚、尘废水零排放。该公司在稳定造气工艺的基础上，把微涡流塔板澄清技术应用于造气污水的治理；同时，对造气系统进行工艺改进，提高蒸汽分解率，减少了冷凝液的带入，从而实现水的重复利用率在 99% 以上，基本实现零排放。另外，含油废水经回收油后作为锅炉除尘洗涤水系统补水，实现含油废水的零排放。

(4) 采用尿素工艺冷凝液深度水解解吸技术。尿素生产废水 NH<sub>3</sub>-N 超标的主要来源为尿素解吸液超标排放。为解决这一问题，结合公司工艺现状，对解吸液中的尿素、NH<sub>3</sub>-N 采用深度水解解吸技术。项目运行后，尿素解吸液中尿素、氨氮含量由改造前的 1%、0.07% 左右分别降至 5ppm、15 ppm 以下；该工程投资 450 万元，减少 NH<sub>3</sub>-N 排放约 70 余吨，且每年可回收尿素 1000 余吨，价值 15 余万元，取得了理想的经济效益和环境效益。

(5) 甲醇精馏残液处理。甲醇生产中对水源污染最严重的是精馏塔底排放的残液，每生产 1 吨精醇产生 300-500kg 残液，COD 含量高达 10000mg/L，若直接排放，势必形成水体污染。该企业将该残液送至 CASS 终端处理系统，既稳定了微生物的生存条件，又保证了处理效果，每年可削减 COD 排放量约 120 余吨，环境效益明显。

(6) 污水终端处理。该企业投资 200 万元建成污水终端处理站一座，采用初沉池+CASS 反应池作为主要处理工艺，建筑面积 800m<sup>2</sup>，处理能力为 70m<sup>3</sup>/h，把生产系统清污分流出来的综合排放污水（50m<sup>3</sup>/h）进行终端生化处理。处理效果分别达到 80% 和 50% 以上，年削减 COD、NH<sub>3</sub>-N 排放总量分别为 138 吨、8 吨。



污水终端处理流程图

污水终端处理设施处理效果

| 污染物项目 | COD (mg/L) | NH <sub>3</sub> -N(mg/L) |
|-------|------------|--------------------------|
| 进水    | <350       | <40                      |
| 出水    | <70        | <20                      |

#### 4.6 河北某化肥生产企业污水零排放工程

河北某化肥生产企业以煤为主要原料，具有氨醇生产能力 20 万吨/年。该企业总投资 1050 万元，先后实现了造气、脱硫污水，锅炉烟气洗涤水，合成、尿素循环水，甲醇、甲醇精馏循环水，脱碳循环水的闭路循环；尿素解吸废液增浓，实现了解吸废液的全部回收；创造性地将反渗透脱盐水作为循环水补水，提高了循环水的浓缩倍数，改终端处理为前端处理，实现了间接冷却废水的零排放；造气工段将洗涤与降温分离，保证了系统不涨水，从而使生产污水得到全部回收利用。项目至 2006 年 8 月彻底实现了生产项目污水零排放。

具体做法包括：

##### (1) 造气循环水不涨水技术

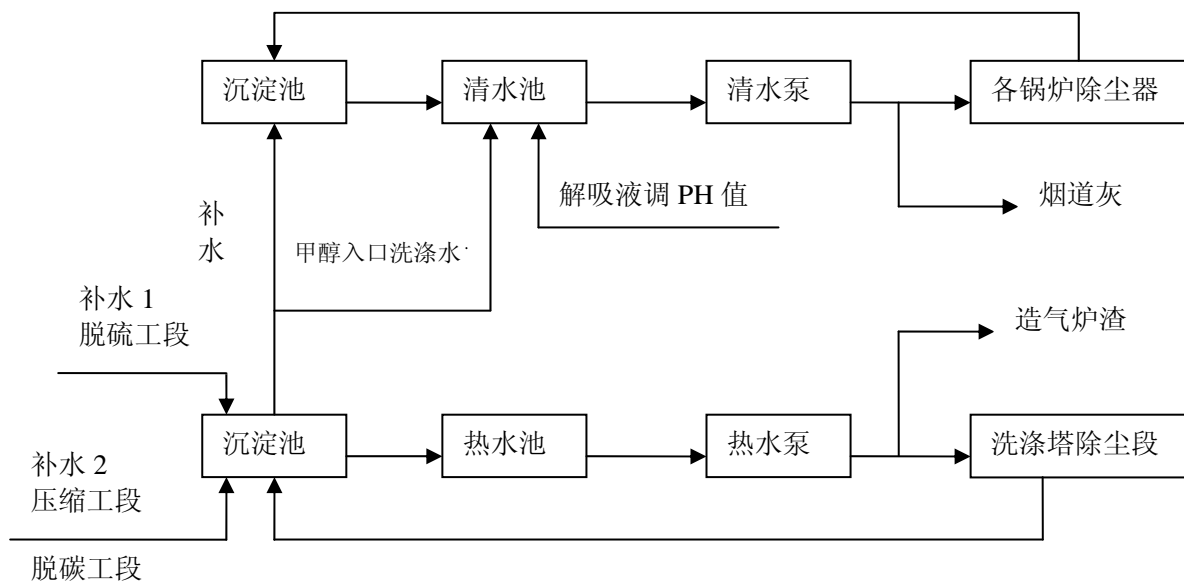


图16 造气一级循环水流程图

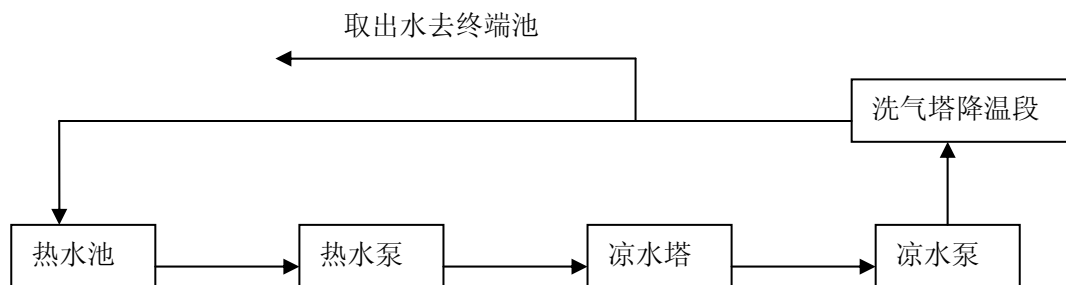


图17 造气二级循环水流程图

锅炉、造气、脱硫循环水综合为一个系统。

造气循环水分为二级循环，洗气塔分为二段，下段为除尘段，上段为降温段。除尘段由一级循环水供给，主要洗去半水煤气中的灰尘，控制下段洗气塔半水煤气出口温度，除尘后污水经沉淀池

沉淀后，入热水池，由热水泵送入除尘段顶部。除尘段补水由脱硫循环水补入，保证了脱硫循环水的置换，处于清水状态，同时，由于控制了洗气塔除尘段温度，除尘段水随半水煤气带入降温段，将水取走，保证了其它工段的污水补入。降温段由二级循环水供给，降温后热水入热水池，由热水泵送入凉水塔降温，再由凉水泵加压供降温段使用。本技术的关键是半水煤气中的饱和水在除尘段不冷凝，同时除尘水部分蒸发，该部分水在降温段以蒸汽冷凝液的形式随降温水冷凝，使二级降温水不断涨水，自其中取走富余水（水质接近蒸汽冷凝液）入终端处理，保证了造气循环水亏水，处于水平衡状态。

锅炉烟气洗涤水由清水泵送入各锅炉水膜除尘器，污水入沉淀池沉淀后入清水池，损耗水由造气循环水、甲醇循环水补充，一方面取走部分造气循环水，同时，取走部分甲醇循环水，降低后工段循环水钙、镁、氯离子含量，保证后工段循环水水质。

至此，造气循环水实现了不涨水，始终处于亏水状态，由其它工段补入污水，取走部分清水，经终端处理作为其它工段补水，实现本系统零排放；同时，减少了部分污水排污去终端处理，减轻了终端处理压力。

## （2）清浊分流

①造气工段油冷却器、萝机油冷、甲醇循环机油冷却器水为一次水，冷却后的水进入一次水池进行回收利用。

②变换工段热水塔排放水、冷却器排放水，排入甲醇循环水作为补水。

③甲醇水洗塔排放水、油进行回收，水排入锅炉循环水作为补水。

④甲醇、合成、尿素、精馏、脱碳循环水均设有循环水旁滤器进行过滤。其反洗水为减少二次污染，均通过封闭管路直接排入终端池进行终端处理。

⑤提 H<sub>2</sub> 岗位浓 NH<sub>3</sub> 水经蒸 NH<sub>3</sub> 后的残液（含极微量 NH<sub>3</sub>），带压送饱和热水塔作为补水，既得到了充分利用，又调节了饱和塔热水 PH 值，有利于饱和塔的防腐。

⑥变换工段、脱碳工段、甲醇工段、压缩工段产生的油水都分别进入各自工段的油水分离器进行油水分离，分离后的油水由气体压力分别送入油回收岗位和造气循环水，油水排入地下槽进行油水分离，污水由泵送造气循环水，油由人工清至油回收岗位。使各工段含油水不入地沟，不造成二次污染。

### (3) 尿素解吸废液增浓技术

来自尿素工段的解吸废液，送入解吸废液增浓装置。由合成废锅生产的 0.5~0.8MPa 低压蒸汽进行加热增浓，产生的低压蒸汽通过压力调节阀送造气系统制取半水煤气，蒸汽冷凝液送除氧站回收利用；解吸废液经加热蒸发后，浓度不断增加，尿素含量达到 20% 左右，送尿素蒸发系统进行回收尿素。通过本装置的回收，一方面回收低压蒸汽，同时回收了尿素。闭路循环，不排放，不造成污染，实现了零排放。

### (4) 废氨水蒸氨回收技术

自合成提氢工段来浓氨水进入氨水槽，由氨水泵加压至 2.5MPa 经换热器预热送入蒸氨塔中部，蒸汽自甲烷化加热器送来（2.7MPa）进入蒸氨塔底部，加热产生的蒸汽、氨气沿蒸氨塔塔盘（垂直筛板）上升与氨水逆流接触，实现氨与水的分离。气氨在塔顶部冷凝器中冷凝，一部分作为回流，另一部分进入尿素系统液氨缓冲槽回收利用。残液经换热器、液位自调，送到变换饱和热水塔作补水使用，不排放、不污染。

### (5) 甲烷化技术

通过甲烷化装置投运，甩掉了铜洗工段，杜绝了因铜洗工段含 NH<sub>3</sub> 废水排放造成的污染，实现了本工段的零排放。

### (6) 循环水补反渗透脱盐水及终端处理技术

一次水经反渗透装置，合格水进入淡水箱，一部分经硅床除硅进入脱盐水箱供生产工艺用水，一部分作为脱碳、精馏 1#、2# 尿素循环水的补水，控制脱碳、精馏、1#、2# 尿素循环水氯根、钙离子、镁离子满足工艺要求。由于补水中盐分 98% 已经被除去，可将循环水的浓缩倍数提高几十倍，大大降低了各循环水排污量，甚至可以做到零排放。各循环水经旁滤器反洗水进入终端池，经集水池稳质后加药絮凝沉降进入清水池，由清水泵经过滤器送入合成、甲醇系统作为循环水补水。若锅炉造气污水可取部分甲醇循环水作为锅炉循环水补水，可以降低整套循环水钙镁离子、氯离子。

反渗透浓水只是浓缩了钙镁离子、氯离子，不含其他杂质，做为生活冲厕用水，道路煤厂淋水，破碎系统喷水使用，不造成污染。多出部分可直接外排，这样就做到了生产废水的零排放，也避免了繁琐的终端水处理过程。

该企业水平衡情况如下表所示：

表9 循环水消耗及来源

| 项目    | 循环水量<br>(m <sup>3</sup> /h) | 消耗水量<br>(m <sup>3</sup> /h) | 补水来源 (m <sup>3</sup> /h)  |
|-------|-----------------------------|-----------------------------|---|
| 锅炉循环水 | 200                         | 11.8                        | 1、甲醇循环水：5 ；<br>2、造气循环水：6.8 ；<br>3、氢氨机、CO <sub>2</sub> 机、脱碳油水分离水：5.0     |
| 造气循环水 | 800                         | 18.5                        | 1、H/N 机、CO <sub>2</sub> 机、脱碳油水分离水：5 ；<br>2、脱硫排污、废碱液：0.5 ；<br>3、脱硫循环水：13 |

|         |       |       |   |
|---------|-------|-------|---|
| 脱硫循环水   | 1600  | 17.6  | 1、软水：17.6                                     |
| 甲醇循环水   | 2800  | 30.8  | 1、终端水：25.8 ；<br>2、锅炉排污水：0.5 ；<br>3、一次水异常补充    |
| 合成循环水   | 3300  | 36.5  | 1、终端水：34.5 ；<br>2、变换工段排污清水：2.0 ；<br>3、一次水异常补充 |
| 1#尿素循环水 | 2680  | 29.5  | 1、反渗透合格水：19.7 ；<br>2、一次水：9.8                  |
| 2#尿素循环水 | 2570  | 28.3  | 1、反渗透合格水：18.9 ；<br>2、一次水：9.8                  |
| 精馏循环水   | 800   | 8.8   | 1、反渗透合格水：5.8 ；<br>2、一次水：3.0                   |
| 脱碳循环水   | 2400  | 26.4  | 1、反渗透合格水：17.6 ；<br>2、一次水：8.8                  |
| 合计      | 17150 | 208.2 | 208.2   |

## 5 国外合成氨工业水污染物控制水平分析

### 5.1 美国

美国联邦法典（CFR）40 卷的 418 部分为《化肥制造业点源控制标准》，它适用于磷酸盐、合成氨、尿素、硝酸铵、硝酸、硫酸铵和混合肥料生产的废水污染控制，每种产品均设有独立的标准值。

表10 美国氮肥工业水污染物控制标准

| 产品                      |       | 最佳实用技术（BPT）        |               | 最佳可得技术（BAT） |               | 新源执行标准（NSPS） |               |        |
|-------------------------|-------|--------------------|---------------|-------------|---------------|--------------|---------------|--------|
|                         |       | 日最大值               | 日平均值（连续30天监测） | 日最大值        | 日平均值（连续30天监测） | 日最大值         | 日平均值（连续30天监测） |        |
| 单位：kg/t 产品              |       |                    |               |             |               |              |               |        |
| 合成氨                     |       | 0.1875             | 0.0625        | 0.05        | 0.025         | 0.11         | 0.055         |        |
| 尿素                      | 溶剂产品  | NH <sub>3</sub> -N | 0.95          | 0.48        | 0.53          | 0.27         | 0.53          | 0.27   |
|                         |       | 有机氮                | 0.61          | 0.33        | 0.45          | 0.24         | 0.45          | 0.24   |
|                         | 颗粒状产品 | NH <sub>3</sub> -N | 1.18          | 0.59        | 0.53          | 0.27         | 0.53          | 0.27   |
|                         |       | 有机氮                | 1.48          | 0.80        | 0.86          | 0.46         | 0.86          | 0.46   |
| 硝酸铵                     |       | NH <sub>3</sub> -N | 0.73          | 0.39        | 0.08          | 0.04         | 0.08          | 0.04   |
|                         |       | 硝酸氮                | 0.67          | 0.37        | 0.12          | 0.07         | 0.12          | 0.07   |
| 单位：kg/t NH <sub>3</sub> |       |                    |               |             |               |              |               |        |
| 尿素                      | 溶剂产品  | NH <sub>3</sub> -N | 0.1676        | 0.8471      | 0.9353        | 0.4765       | 0.9353        | 0.4765 |
|                         |       | 有机氮                | 1.0765        | 0.5824      | 0.7941        | 0.4235       | 0.7941        | 0.4235 |
|                         | 颗粒状产品 | NH <sub>3</sub> -N | 2.0824        | 1.0412      | 0.9353        | 0.4765       | 0.9353        | 0.4765 |
|                         |       | 有机氮                | 2.6118        | 1.4112      | 1.5176        | 0.8118       | 1.5176        | 0.8118 |
| 硝酸铵                     |       | NH <sub>3</sub> -N | 3.4353        | 1.8353      | 0.3765        | 0.1882       | 0.3765        | 0.1882 |
|                         |       | 硝酸氮                | 3.1529        | 1.7412      | 0.5647        | 0.3294       | 0.5647        | 0.3294 |

## 5.2 欧盟

在 2006 年 12 月，欧盟发布的《大型无机化合物的生产—氨、酸和肥料》(Large Volume Inorganic Chemicals-Ammonia, Acids and Fertilisers) 最佳可行技术支持文件中介绍了合成氨、尿素、硝酸铵等氮肥生产的基本情况及其在最佳可行技术条件下的污染物排放和能耗指标。

### (1) 合成氨生产

据欧盟 1997 年统计，1990 年，全世界有 77% 的合成氨产能都来自于用天然气作为原料，且 80% 的产能采用成熟的蒸汽转化工艺 (steam reforming process)。相对于重油和煤的部分氧化法而言，天然气蒸汽转化法的投资和能耗的水平也是最低的。从欧盟的调查统计数据来看，采用部分氧化法合成氨，进入末端污水处理设施前污水中 BOD 的浓度在 80mg/L 的水平，而工艺过程中排放到水中的 NH<sub>3</sub> 的量为 0.13kg/tNH<sub>3</sub>。如果采用改进的蒸汽转化法 (汽提工艺冷凝物，并将水循环至锅炉使用)，则排放到水中的 NH<sub>3</sub> 的量为 0.028kg/tNH<sub>3</sub>。(5)

### (2) 尿素生产

对于尿素生产环节，欧盟 BAT 技术对尿素生产工艺废水的排放水平要求见下表：

表11 欧盟 BAT 技术对尿素生产工艺废水的排放水平

|       |     | NH <sub>3</sub> (mg/L) | 尿素 (mg/L) |
|-------|-----|------------------------|-----------|
| 经过预处理 | 新建厂 | 1                      | 1         |
|       | 现有厂 | <10                    | <5        |

说明：工艺废水处理工艺为解吸+水解工艺；

对于新建厂，采用的尿素生产工艺是完全闭路循环气提工艺；

如果处理后上述要求仍未能达到，则需加生化处理措施。

欧盟 BAT 技术包括：

① 尿素生产工艺：CO<sub>2</sub> 汽提法、氨汽提法、IDR 法 (双汽提法)，各种方法均采用完全闭路循环工艺

② 加强尿素生产的热能综合利用

③ 采用综合的冷凝和反应技术

④ 工艺废水处理采用解吸水解法

### (3) 硝酸铵生产

2002 年，欧盟统计的采用加压中和法制取硝酸铵的企业的废水排放情况如下：

表12 加压中和法制取硝酸铵的企业的废水排放水平

| 项目  | 废水排放水平                |                         |
|-----|-----------------------|-------------------------|
| 废水量 | 6m <sup>3</sup> /hour | 0.24m <sup>3</sup> /t N |
| 总氮  | 16kg/d                | 0.026kg/t N             |

<sup>(5)</sup> Large Volume inorganic chemicals-Ammonia, Acids and Fertilisers, EU, P56-57

|   |  |  |
|---|--|--|
| (NH <sub>3</sub> -N+NO <sub>3</sub> -N)               |  |  |
| 注：612 吨 N/天的生产规模（相当于 1800 吨/天硝酸铵的生产规模，硝酸铵中氮的含量为 34%）。 |  |  |

同时，欧盟 BAT 技术规定，硝酸铵生产过程中需对工艺水进行回用，并且需对剩余的废水进行终端的生化处理，以消减污染物的排放量。

### 5.3 日本

日本的国家排放标准为综合性排放标准，各工业行业均执行统一的限值，COD 为 120mg/L、BOD 为 120mg/L、SS 为 150mg/L、总氮为 60mg/L、总磷为 8mg/L、pH 值为 5.8~8.6。

为控制琵琶湖的富营养化，制定了严格的地方标准，现有企业和新建企业执行的 COD 的限值分别为 30mg/L 和 20mg/L，BOD 为 20mg/L 和 15mg/L，总氮均为 8mg/L，总磷为 1mg/L 和 0.5mg/L，SS 均为 70mg/L。

## 6 标准的技术内容

### 6.1 修订原则

- (1) 保护生态环境和人体健康；
- (2) 以科学发展观为指导，促进合成氨行业经济、社会的可持续发展；
- (3) 与我国现行有关的环境法律法规、标准协调配套，与环境保护的方针政策相一致；
- (4) 力求使标准做到科学合理、技术上可行、经济上合理、具有可操作性；
- (5) 促进合成氨工业产业和产品结构调整。

### 6.2 总体思路

- (1) 加强新建合成氨工业污染物排放控制，努力减少新增污染物排放量；
- (2) 削减现有合成氨工业污染物排放量，实现总量削减；
- (3) 推动合成氨工业采用高效污染治理设施；
- (4) 通过新标准的实施，促进环保产业发展。

### 6.3 标准的框架结构

新标准的主要内容包括前言、适用范围、规范性引用文件、术语和定义、污染物排放控制要求、污染物监测要求、标准的实施与监督七个部分，其中污染物排放控制要求是标准的主体部分。

本标准对现有企业和新建企业分别提出控制要求。对于新建企业，制定较严格的标准，要求新企业立即执行该标准；对于现有企业，根据目前污染物处理水平，设立一个相对合理的标准，同时给予现有企业一定时间的改造期限，届时，所有企业都要执行新建企业的标准要求。

另外，根据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，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重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物排放行为，在上述地区的企业执行新标准规定的水污染物特别排放限值。

#### 6.4 与 GB13458-2001 标准的衔接

#### 6.5 适用范围

新标准与 GB13458-2001 标准的适用范围相同，适用于合成氨企业，包括合成氨、尿素、硝酸铵、碳酸氢铵企业的排放管理。

本标准不适用于硝酸工业、磷复肥工业企业的废水排放控制。硝酸工业所产生的废水适用于《硝酸工业水污染物排放标准》；复混肥工业所产生的废水适用于《磷肥工业水污染物排放标准》。

##### 6.5.1 术语和定义

GB13458-2001 中无术语和定义，新标准中规定了相关内容，术语为合成氨工业、现有企业、新建企业、排水量、单位产品基准排水量。

###### (1) 合成氨工业

合成氨工业包括合成氨，以及以合成氨为原料进而生产尿素、硝酸铵、碳酸氢铵的工业过程。

###### (2) 现有企业

指在本标准实施之日前，已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的合成氨生产企业及生产设施。

###### (3) 新建企业

指在本标准实施之日起，环境影响评价文件通过审批的新建、改建和扩建的合成氨生产设施建设项目。

###### (4) 排水量

指生产设施或企业向企业法定边界以外排放的废水的量，包括与生产有直接或间接关系的各种外排废水（如厂区生活污水、冷却废水、厂区锅炉和电站废水等）。

###### (5) 单位产品基准排水量

指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产吨氨的废水排放量上限值。

##### 6.5.2 时间段的衔接

新标准划分了 2 个时段，现有企业自标准实施之日起执行标准文本表 1 规定的排放限值，并在一定过渡期后，执行标准文本表 2 规定的排放限值。新建企业自标准实施之日起执行表 2 规定的排放限值。

另外，执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间，由国务院环境保护行政主管部门或省级人民政府规定。

#### 6.6 污染物项目的选择

在 GB13458-2001 中的污染物项目有：氨氮、COD、氰化物、SS、石油类、挥发酚、硫化物、pH 值。由于自 GB13458-2001 实施以来，我国合成氨工业的生产原料和工艺基本保持不变，因此新标准中仍保留上述污染物项目。

此外，为了防止我国水体的富营养化，在新标准中增加了总磷和总氮两项污染物控制指标。因此，新标准中污染物项目选择为 pH 值、COD、氨氮、总氮、总磷、SS、氰化物、石油类、挥发酚、硫化物共 10 项。

## 6.7 排放限值及制定依据

### 6.8 pH 值

新标准中规定现有企业、新建企业以及执行特别排放限值的企业 pH 值均为 6~9。从目前我国合成氨企业排放废水的 pH 值情况来看（表 5），基本都能满足 6~9 的要求。

### 6.9 氨氮和总氮

新标准中规定现有企业自标准实施之日起排放限值分别为 40mg/L 和 50mg/L，新建企业为 25mg/L 和 30mg/L，特别排放限值为 15 mg/L 和 20mg/L。

对于现有企业来说，采用两水闭路循环技术、含氨废水提浓回用、尿素工艺冷凝液深度解吸水解技术等清洁生产工艺，氨氮可以达到<40mg/L 的排放要求。若在上述清洁生产工艺的基础上，采用“醇烃化”技术替代“铜洗”，淘汰氨水脱硫工艺，并进行污水末端处理，则氨氮排放浓度可以达到<25mg/L 的排放要求。如采用合成氨废水超低排放处理技术，采用两级厌氧/好氧等污水末端处理技术，则氨氮排放浓度可以达到<15mg/L 的排放水平。

### 6.10 COD

新标准中规定现有企业自标准实施之日起 COD 排放浓度执行 100mg/L 限值，新建企业 COD 排放浓度应达到 70mg/L，COD 特别排放限值为 50mg/L。

合成氨生产过程中 COD 主要来源于造气废水及工艺冷却水，在对造气废水及工艺冷却水进行生化处理后（如在冷却塔中添加生物填料）可满足回用的要求，最后排水中 COD 浓度可以达到<100mg/L 的排放水平。如果采用反渗透膜分离技术取代原锅炉给水的离子交换工艺，并进行污水末端生化处理，据现有的工程实例，COD 浓度可以达到<70mg/L 的水平。如果进一步加强生产过程中的环境管理，COD 浓度可以达到<50mg/L 的特别排放限值。

### 6.11 悬浮物

新标准中规定现有企业自标准实施之日起 SS 排放浓度执行 60 mg/L 限值，新建企业为 50 mg/L，特别排放限值为 50 mg/L。

合成氨生产过程中悬浮物主要来源于造气脱硫废水，如在对造气脱硫废水进行回用前，经过沉淀，并在冷却塔前添加澄清装置，据现有工程实例，能达到 60 mg/L 的排放限值。若再加强生产环境管理，SS 的排水浓度可达到<50mg/L 的水平。

### 6.12 总磷

新标准中规定现有企业、新建企业以及执行特别排放限值的企业总磷的排放浓度限值均为 0.5。在合成氨的生产过程中基本没有含磷化合物参与反应合成，因此合成氨废水中的磷主要来自生活污水

水，可通过减少含磷洗涤剂使用，加强管理，达到标准限值。

### 6.13 氰化物、挥发酚和硫化物

新标准中规定现有企业自标准实施之日起氰化物、挥发酚和硫化物的排放浓度分别执行 0.5mg/L、0.1mg/L 和 0.5mg/L 的限值，新建企业分别为 0.2 mg/L、0.1mg/L 和 0.5mg/L，特别排放限值均为不得检出。

由于我国合成氨企业多以煤作为原料，因此废水中含有氰化物、挥发酚和硫化物。从目前我国合成氨企业排放废水的氰化物情况来看（表 5），基本都能满足 0.5mg/L 的排放要求。若采用冷却塔式生物滤池，可以达到 0.2mg/L 的排放要求。对于废水中的挥发酚和硫化物也可以通过冷却塔式生物滤池进行去除，从现有企业的处理情况来看，基本都能满足 0.1mg/L 和 0.5mg/L 的排放要求。对于执行特别排放限值的的企业，可以通过改进原料结构，加强生产管理等措施达到排放要求。

### 6.14 石油类

新标准中规定现有企业自标准实施之日起石油类排放浓度执行 5mg/L 限值，新建企业为 3 mg/L，特别排放限值为 3 mg/L。从目前我国合成氨企业排放废水的石油类情况来看（表 5），基本都能满足 5mg/L 的排放要求。加强生产管理，并进行废油回收利用，可以达到 3 mg/L 的排放要求。

### 6.15 单位产品基准排水量

对于中小型合成氨企业，考虑到其生产工艺还需一定时间改进，且据氮肥工业“十一五”发展规划，到 2010 年，中小型合成氨企业的排水量达到 30 m<sup>3</sup>/吨氨，因此，将现有中小型企业的单位产品基准排水量定为 30m<sup>3</sup>/吨氨。

而对于大型合成氨企业和新建企业，采用废水超低排放技术等，可以达到 10 m<sup>3</sup>/吨氨的排水量。

### 6.16 本标准与国内外相关标准对比分析

#### 6.17 与 GB13458-2001 标准的对比

我国的合成氨企业目前执行的是《合成氨工业水污染物排放标准》（GB13458-2001），现将本标准与 GB13458-2001 中的新源排放限值比较如下：

表13 本标准现有企业排放限值与 GB13458-2001 相应标准排放限值的比较

| 序号 | 控制指标        | 本标准  |      | GB13458-2001（表 2，新源） |     |
|----|-------------|------|------|----------------------|-----|
|    |             | 现有企业 | 新建企业 | 大型                   | 中型  |
| 1  | pH 值        | 6~9  | 6~9  | 6~9                  | 6~9 |
| 2  | 氨氮（mg/L）    | 40   | 25   | 40                   | 70  |
| 3  | 化学需氧量（mg/L） | 100  | 70   | 100                  | 150 |
| 4  | 悬浮物（mg/L）   | 60   | 50   | 60                   | 100 |
| 5  | 总氮（mg/L）    | 50   | 30   | -                    | -   |
| 6  | 总磷（mg/L）    | 0.5  | 0.5  | -                    | -   |
| 7  | 氰化物（mg/L）   | 0.5  | 0.2  | 0.2                  | 1.0 |
| 8  | 挥发酚（mg/L）   | 0.1  | 0.1  | 0.1                  | 0.1 |
| 9  | 硫化物（mg/L）   | 0.5  | 0.5  | 0.5                  | 0.5 |
| 10 | 石油类（mg/L）   | 5    | 3    | 5                    | 5   |

|    |   |                   |    |    |    |
|----|---|-------------------|----|----|----|
| 11 | 单位产品基准排水量<br>(m <sup>3</sup> /t NH <sub>3</sub> ) | 大型: 10<br>中小型: 30 | 10 | 10 | 50 |
|----|---|-------------------|----|----|----|

由表中数据可知, 与 GB13458-2001 相比, 本标准现有企业的各项污染物排放标准值已达到 GB13458-2001 中大型企业新源的排放要求, 而本标准的新源严于现源, 因此本标准相对于 GB13458-2001, 其中各项标准限值都更为严格。

### 6.18 与美国同类排放标准的对比

我国大部分尿素产品都为颗粒状, 因此采用美国合成氨+颗粒状尿素生产的氨氮排放量进行比较。

表14 本标准与美国相应标准氨氮排放限值的比较

单位: kg/t NH<sub>3</sub>

| 本标准      |      | 美国标准 (日平均值) |        |
|----------|------|-------------|--------|
| 现有企业     | 新建企业 | BAT         | NSPS   |
| 大型: 0.4  | 0.25 | 0.5015      | 0.5315 |
| 中小型: 1.2 |      |             |        |

从表 15 的对比可见, 本标准除现有中小型合成氨企业氨氮的吨产品排放量略高以外, 现有大型企业以及新建企业的氨氮排放限值均已严于美国 EPA 所制定的标准限值水平。

## 7 标准实施的环境、经济、社会效益分析

### 7.1 环境效益

2006 年, 我国合成氨产量约 5000 万吨, 吨氨排水量以 30m<sup>3</sup> 计算, 执行 GB13458-2001 标准, 氨氮 60mg/L, COD150mg/L。实施新标准后, 吨氨排水量以 10 m<sup>3</sup> 计算, 氨氮排放浓度为 40 mg/L, COD 排放浓度为 100mg/L, 则污染物减排量如下表所示:

表15 标准实施后的污染减排量

| 污染物        | COD<br>(万吨) | NH <sub>3</sub> -N<br>(万吨) | 废水量<br>(亿 m <sup>3</sup> ) |
|------------|-------------|----------------------------|----------------------------|
| 年产生量       | 22.5        | 9                          | 15                         |
| 实施新标准后年排放量 | 5           | 2                          | 5                          |
| 年削减量       | 17.5        | 7                          | 10                         |

上表说明, 本标准颁布实施后, 每年可减少 NH<sub>3</sub>-N 排放量减少 7 万吨, COD 排放量减少 17.5 万吨, 废水排放量减少 10 亿立方米, 环境效益显著。

### 7.2 经济效益

以 10 万吨/年合成氨的规模进行估算, 醇烃化项目投资约为 900~1800 万元, 由于副产甲醇等产品, 其投资回收期 2~4 年。尿素工艺冷凝液深度解吸水解和稀氨水回收项目投资约 300~500 万元, 投资回收期约为 4~6 年。

末端污水处理项目以日处理水量 2000—5000m<sup>3</sup> 计算，其工程投资费用约为 350—600 万元。若企业进行了相关清洁生产改造，原水中氨氮在 50—100mg/L，排水氨氮低于 10mg/L，吨水处理直接成本约 0.4-0.6 元；若企业未实施相关清洁生产改造，原水氨氮在 180—1500mg/L，排水氨氮低于 10mg/L，则吨水处理成本约为 0.8-5.5 元。

### 7.3 社会效益

执行新标准后，将促进合成氨企业生产工艺的改进，推动产品结构的调整，并带动合成氨工业污染防治技术的开发，这将有助于我国合成氨企业的可持续发展，具有良好的社会效益。