

附件三：

《铬及其化合物工业污染物排放标准》

（征求意见稿）

编 制 说 明

《铬及其化合物工业污染物排放标准》编制组

二〇〇八年七月

目 录

1. 任务来源.....	1
2. 我国铬及其化合物生产概述.....	1
2.1 生产企业现状.....	1
2.2 主要产品、原材料种类和生产工艺.....	2
2.3 行业总产值.....	4
2.4 行业发展预测.....	4
2.5 与发达国家对比.....	6
3. 污染物排放和治理状况.....	8
3.1 废水排放状况.....	8
3.2 废气排放状况.....	8
3.3 主要污染物排放状况.....	9
3.4 污染治理状况.....	9
4. 标准制定的必要性.....	10
4.1 铬及其化合物生产的主要环境问题.....	10
4.2 国家对铬及其化合物环境保护工作提出了更高的要求.....	11
4.3 新技术的开发对排放标准的制定与实施提供了条件.....	13
4.4 我国现行标准不能适应铬及其化合物生产污染控制的要求.....	13
5. 制定原则和总体思路.....	15
5.1 标准制定的基本原则.....	15
5.2 标准制定的总体思路.....	15
5.3 标准制定的技术依据.....	15
6. 方法和技术路线.....	15
7. 主要技术内容的确定及说明.....	16
7.1 对生产工艺的总体要求.....	16
7.2 适用范围.....	16
7.3 术语和定义.....	17
7.4 污染物项目及控制指标的选择.....	17
7.5 水污染物排放控制要求.....	17
7.6 大气污染物排放限值.....	21
8. 与国内外排放标准的比较.....	22
8.1 新标准与国外相关标准对比.....	22
8.2 新标准与现行标准的对比.....	23
9. 标准实施的环境、经济、技术效益分析.....	24
9.1 达标技术分析.....	24
9.2 投资估算.....	25
9.3 效益分析.....	25

铬及其化合物工业污染物排放标准 编制说明

1. 任务来源

2003 年国家环境保护总局办公厅下达了《关于公布 2003 年度环境标准编制单位名单的通知》（环办函〔2003〕508 号），由济南市环境保护科学研究所牵头、中国无机盐工业协会、中国化工防治污染技术协会、济南裕兴化工总厂参加，开展《铬及其化合物工业污染物排放标准》的制订工作。

2. 我国铬及其化合物生产概述

2.1 生产企业现状

铬化合物是无机盐行业主要产品之一，广泛应用于化工、轻工、冶金、纺织、印染、机械、仪器、仪表、日用五金、制革、火柴、油墨、塑料、陶瓷、医药、建材、木材加工等行业，在国民经济中具有重要的作用。

我国自 1958 年开始生产铬及其化合物，先后共有 70 余家企业生产过铬及其化合物产品，这些企业大多规模小、工艺技术落后，由于缺乏市场竞争力和有效的污染控制手段，先后关闭或转产。据统计，截止 2005 年末，全国仍有 26 家铬及其化合物生产企业(其中 1 家为生产不正常的合金企业)，还包括 3 家铁合金厂。除被要求关闭的几家产量低于 0.4 万吨/年的企业外，还有 17 家企业进行正常生产。

随着经济的快速发展，目前我国已成为世界上最大的铬盐生产和消费国。2005 年我国铬及其化合物生产能力已达到 33 万吨，2006 年全世界的铬及其化合物生产能力为 130 万吨，我国的生产能力为 40 万吨，占世界的 30.8%。

我国铬及其化合物生产企业分布见表 1。区域产量分布见图 1，区域企业分布见图 2。

表 1 2005 年全国铬及其化合物主要生产企业状况表^①

区域	省份	企业名称	年产量 (以重铬酸钠计) (万吨)	区域产量 (万吨)	比重 (%)
东部 3 家	河北	河北铬盐化工有限公司	2.016	6.6226	24.9
	山东	山东济南裕兴化工总厂	4.1566		
	辽宁	锦州铁合金厂	0.45		
中部 3 家	河南	河南义马市振兴化工有限公司	0.9054	3.7931	14.2
	湖北	黄石振华化工有限公司	2.1907		
	湖南	湖南铁合金集团有限公司	0.697		
西部	内蒙	内蒙黄河铬盐股份有限公司	1.8359	16.2376	60.9

^① 《铬盐工业》2006 年 1 期：2005 年铬盐生产环保信息工作总结。

11 家	陕西	陕西商南县东正有限公司	不详		
	甘肃	甘肃白银甘藏银晨铬盐有限公司	0.9621		
		甘肃民乐富源化工有限公司	0.950		
		甘肃民乐县化工厂	0.9012		
		甘肃酒泉祁源化工有限公司	1.0912		
	青海	青海中星化工有限公司	0.5453		
	新疆	新疆联达实业股份有限公司	1.4195		
	四川	四川安县银河化建集团有限公司	3.7641		
	重庆	重庆民丰农化集团股份有限公司	2.9498		
云南	云南陆良化工实业股份有限公司	1.8185			
合计	17 家企业		26.6533	26.6533	100

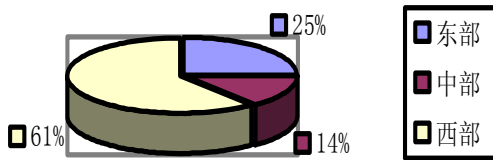


图 1 2005 年区域产量分布

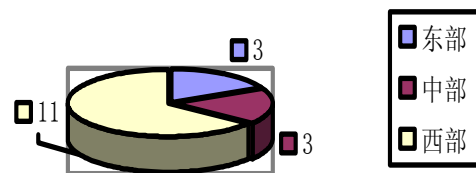


图 2 2005 年企业区域分布

2.2 主要产品、原材料种类和生产工艺

铬化合物系列产品按盐类可分为五大类，包括：

- ① 重铬酸盐，如：重铬酸钠、重铬酸钾、重铬酸铵等；
- ② 铬酸盐，如：铬酸钠、铬酸铅、铬酸锶、铬酸钡、铬酸钾、铬酸钙等；
- ③ 氧化物，如：二氧化铬、铬酸酐等；
- ④ 复盐，如：硫酸铬钾等；
- ⑤ 铬及其化合物，如：硝酸铬、碱式硫酸铬等。

铬化合物系列产品按用途可分为工业品种、化学试剂和铬酸盐颜料三大类用途，包括：

① 用于工业品种的基本工业品种共有 5 种：母体产品重铬酸钠、深加工产品铬酸酐、碱式硫酸铬、重铬酸钾。此外，尚有铬酸钠、铬酸钾、重铬酸铵、硫酸铬钾、氯化铬、吡啶甲酸铬、二氧化铬、氧化铬绿等。

② 用于化学试剂约 40 余种：单质、氧化物及氢氧化物 3 种；三价铬盐 10 种；铬酸盐 13 种；重铬酸盐 7 种；复盐 5 种；有机铬 4 种；硼化铬 1 种。

③ 用于铬酸盐颜料的铬酸盐颜料品种有：铅铬黄、铅铬橙、钼铬红、铅铬绿、钙黄、铬酸钾钡、钡黄、锶钙黄、硅锶中铬黄、碱式硅酸铅等 10 余大类，20 余个品种。

尽管铬及其化合物产品种类很多，但多以重铬酸钠为母体进行后加工，重铬酸钠生产是造成铬污染的源头，控制了重铬酸钠污染，后加工产品的污染就容易控制了。目前重铬酸钠生产过程污染严重、对环境影响大。

铬及其化合物生产过程中的主要污染物为六价铬 (Cr^{6+})，属于重金属一类污染物，具有强氧化毒性，可以对人体、农作物机体造成损伤。研究表明 Cr^{6+} 具有较强的致癌和致突变特性。

重铬酸钠生产主要原料为铬铁矿 FeCr_2O_4 (冶金级含 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 46\%$)、石灰石 (CaCO_3)、白云石 ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$)、纯碱 (NaCO_3)、硫酸 (H_2SO_4) 等。

重铬酸钠的生产过程包括铬酸钠碱性液制造和重铬酸钠生产两部分。

铬酸钠碱性液生产过程包括 4 部分：①矿石粉碎；②炉料配置及混合；③铬铁矿氧化焙烧；④铬酸钠熟料浸滤。其制造过程工艺流程见图 3。

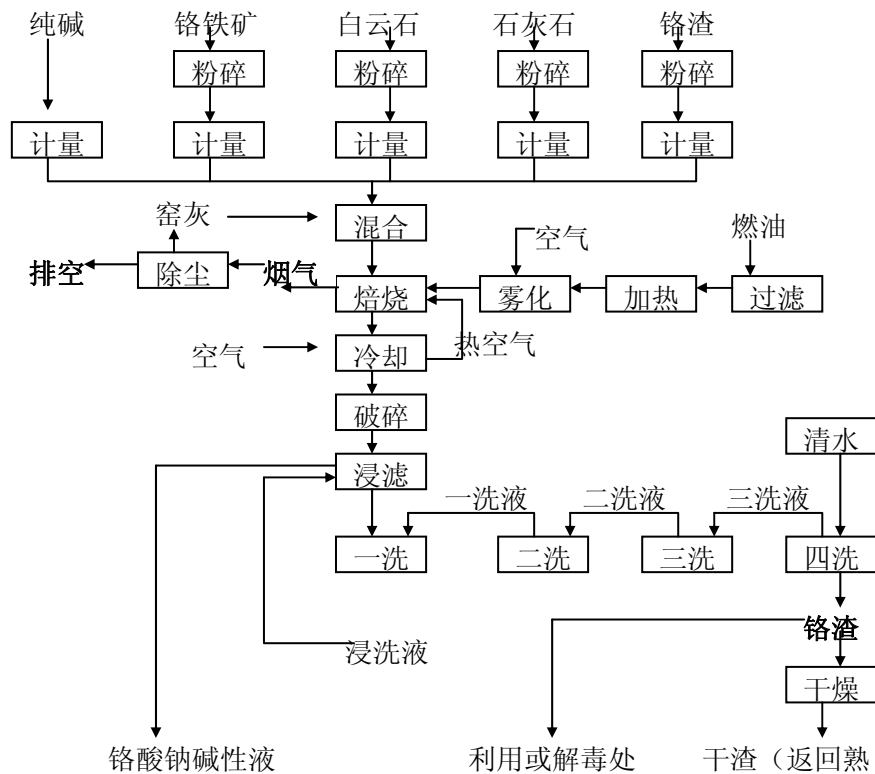


图 3 铬酸钠碱性液生产原则工艺流程图

国内传统的重铬酸钠生产主要分为 4 个过程：①铬酸钠碱性液中和去铝；②铬酸钠中性液酸化；③重铬酸钠酸性液浓缩蒸发及硫酸钠的分离；④重铬酸钠结晶及脱水。其生产工艺流程见图 4。

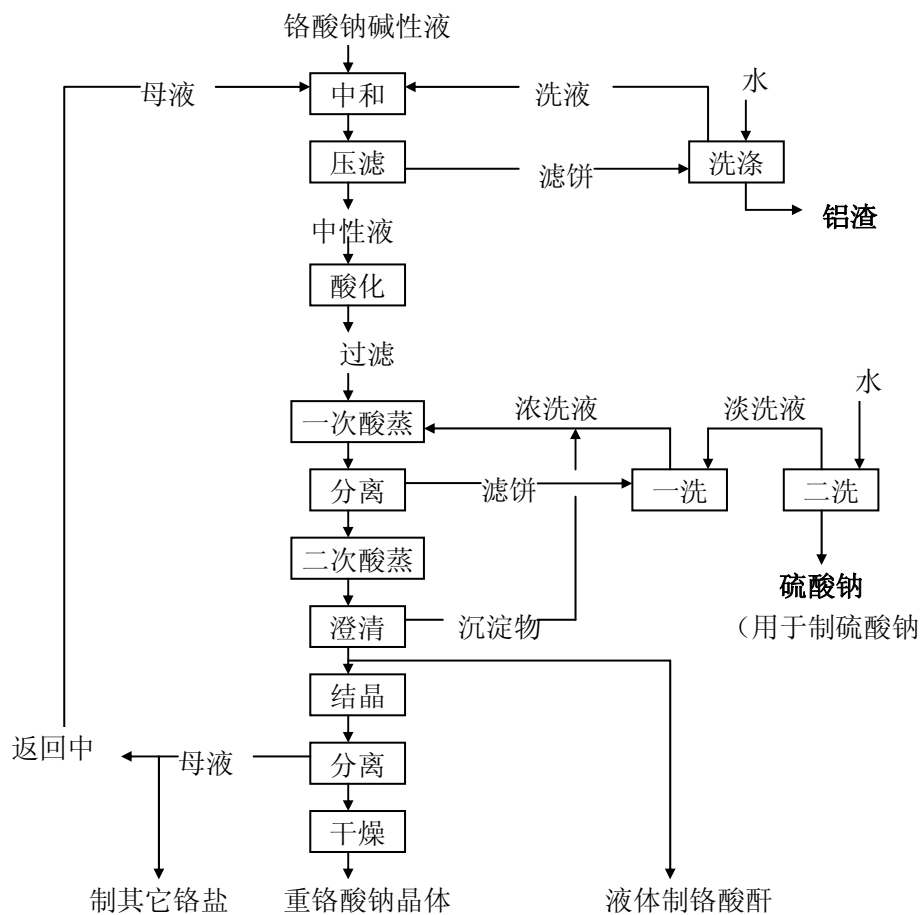


图 4 重铬酸钠生产原则工艺流程图

2.3 行业总产值

铬化合物是无机化工的重要产品，由于其应用广泛，在国民经济和人民生活起到非常重要的作用。据统计，我国国民经济中约 15% 的产品与铬化合物有关。以 2006 年产量 30 万吨（重铬酸钠）计算，铬化合物工业年产值约为 40 亿元人民币，占当年工业总产值的 0.013%。

近年来主要受原料价格波动和国内宏观调控、环保政策等因素影响，铬及其化合物的产量有所波动。自 2000 年以来，主要产品重铬酸钠的进口均大于出口，2004 年进口 31043 吨，出口 555 吨；铬酸酐 2000-2003 年出口略大于进口，2004 进口 12922 万吨，出口 386 吨，进口大于出口。由于国家政策控制，从 2005 年开始，我国铬化合物生产主要以满足国内需求为目标，不鼓励出口，国内企业现有产能已能够满足国内需求。

2.4 行业发展预测

根据 2003 年国家发改委组织编写的《基础铬化合物发展规划》，铬及其化合物行业发展的指导思想是：跟踪世界铬化合物发展趋势，适应环保要求，重铬酸钠、铬酸酐等基础铬化合物产品实现清洁生产，以产业结构调整为主线，加快科技进步，加强节能降耗，提高产业集中度，全面提高竞争力，以确保可持续发展。

从 2010 年开始禁止重铬酸钠有钙焙烧工艺运行，实现重铬酸钠清洁生产，进一步优化、控制重铬酸钠生产厂点，到 2010 年全国重铬酸钠企业装置规模达到 5 万吨/年或以上。

禁止新（扩）建装置采用有钙焙烧工艺。加速无钙焙烧和苛性碱低温熔盐液相氧化法生产重铬酸钠的工程进展。重铬酸钠生产后工序积极推广连续浸取、酸化、多效蒸发、喷雾干燥等先进成熟的设备取代间歇浸取、酸化及单效蒸发、结晶、离心、干燥等落后设备。

铬酸酐生产用连续生产，取代间歇生产。推进电解法生产重铬酸钠和铬酸酐技术开发。

采用微机对重铬酸钠及铬酸酐生产装置进行全过程优化控制。全面提高生产的自动化水平。

2010 年重铬酸钠生产前工序将采用无钙焙烧工艺完成改造现有有钙焙烧装置，新建 1-2 套 5 万吨/年苛性碱低温熔盐液相氧化法装置，淘汰有钙焙烧工艺。后工序采用先进节能环保型设备取代能耗高、消耗大的设备，淘汰间歇式浸取、酸化、蒸发、结晶设备。重铬酸钠生产装置全部实现 DCS 控制，开工的生产厂全部实现自动化生产管理。

铬酸酐生产全部实现自动化、连续化生产。

1996 和 2006 年我国重铬酸钠（红矾钠）生产情况见表 2。根据中国无机盐协会铬盐分会《铬盐行业“十一五”规划》预测今后十年，铬盐行业将与我国国民经济同步增长。到 2010 年我国重铬酸钠生产预测见图 5。

表 2 1996 和 2006 年我国重铬酸钠（红矾钠）产量（万吨/年）

年份	红矾钠	增幅%
1996	9.3	—
1997	9.8	5.4
1998	10.9	11.2
1999	12.9	18.3
2000	15.1	17.0
2001	19.7	31.1
2002	20.4	3.6
2003	22.7	11.3
2004	21.2	-6.6
2005	26.5	22.2
2006	30	15.8
平均		12.8

以近

年国内基

础铬化合物消费年增长率 12% 估算，2010 年重铬酸钠（红矾钠）总产量约在 40 万吨/年，预测见图 5。

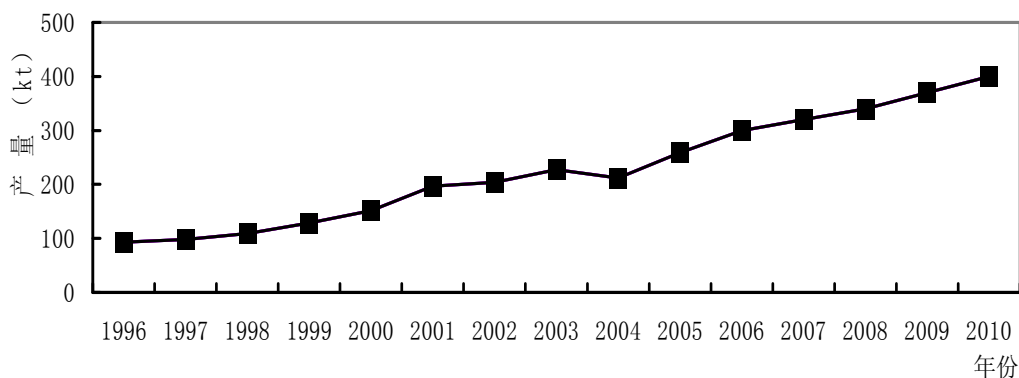


图5 2010年红矾钠产量预测图

2.5 与发达国家对比

虽然我国铬及其化合物生产得到了长足发展，但与世界先进水平仍有相当大的差距。主要发达国家的铬及其化合物生产企业经历了兼并集中过程，生产规模大。例如英国上世纪五十年代有四座铬及其化合物厂，英国海明斯公司六十年代实现连续化和无钙焙烧后，淘汰了另三家铬及其化合物厂，并将其设在英国斯托克顿铬及其化合物厂的生产能力增至铬酸钠 13 万吨/年，无水红矾钠 2.3 万吨/年，铬酸酐 2.5 万吨/年，氧化铬 4 万吨/年，碱式硫酸铬 3 万吨/年，红矾钾 0.4 万吨/年，红矾铵 0.3 万吨/年，全厂职工不到 300 人，人均产值约 50 万英镑，是全球规模最大、全员效率最高的铬及其化合物厂。美国 1971 年还有分属四个公司的六座铬及其化合物厂，当年投产的卡斯特尔海恩铬及其化合物厂由于实现了无钙焙烧和全过程连续化、自动化，解决了三废治理，在竞争中陆续淘汰了四家铬及其化合物厂（包括当时美国最大的阿莱德公司巴尔的摩铬及其化合物厂）。

美国现仅有两家铬及其化合物厂，总生产能力为 16.6 万吨/年；俄罗斯两家，产能在 18 万吨/年以上；英国一家公司，产能为 13.5 万吨/年；其它如日本、哈萨克斯坦、波兰、南非、罗马尼亚、伊朗、土耳其等国家也仅有一个或两个生产厂家。铬及其化合物生产大型化、集中化可减少污染源，有利于环境治理，也有利于提高企业的经济效益和市场竞争能力。

我国铬及其化合物生产初创的 1958 年正值大跃进时期，各行各业均在小、土、群的潮流中首先在沿海城市兴建和发展，仅仅两年，上海、天津、济南、青岛、杭州、南京、苏州、锦州、长沙、沈阳、广州均先后建成了铬及其化合物厂和（经铬酸钠制金属铬的）铁合金厂。这些厂建厂初期规模都很小（<1000 吨/年），技术落后，环境污染严重。随着国民经济发展和科技进步，特别是环境保护逐渐提上日程，政府部门进行干预，铬及其化合物生产无论在规模和布局都发生了很大变化。首先是杭州、苏州等设在景区的厂关闭或转产，其后是位于上海、青岛、南京、沈阳、广州、天津等沿海城市的厂停产，数十家小型铬及其化合物厂（特别是乡镇企业）关闭，逐

渐向中西部转移，一批铬及其化合物厂进行了不同程度的技术改造和扩建，产量超过 1 万吨的厂有 9 家，最大生产能力 4 万吨/年。但与发达国家相比（见表 3，均不包括铁合金厂），规模仍然小，厂点分散且过多，不利于对生产和三废治理进行统筹规划、集中管理，特别是在全球和国内铬及其化合物生产能力明显大于消费量的形势下，出现恶性竞争，销售价格疲软，长期利润率低下，无力进行较深入的技术改造（如改为无钙焙烧）。

表 3 各国铬及其化合物厂数量及生产能力比较

国家	铬及其化合物企业数量 座	最大厂生产能力 万吨/年	备注
中国	22	4	有 6 厂规模 0.1~0.4 万吨/年
英国	1	12.5	
美国	2	10.8	另一厂（6.5 万吨/年）2003 年封存
哈萨克	1	10.5	
俄罗斯	2	10	另一厂情况不明
南非	1	7	
土耳其	1	5.5	按无水红矾钠 4.8 万吨/年折算
日本	2	3	2 厂生产能力相同

红矾钠是各种铬化合物的基本原料，铬酸酐是产量最大的下游产品。中国是世界铬酸酐产量最多的国家，大约 2/3 的红矾钠用于生产铬酸酐，但也是规模小、厂点多。17 家铬及其化合物厂 2004 年共产 8.9 万吨/年，多数厂的生产能力不足 0.5 万吨/年，超过万吨的只有 2 家。美国卡斯特尔海恩厂铬酸酐的生产能力为 4.3 万吨/年（封存的柯帕斯克瑞斯汀厂电解法制铬酸酐的能力为 3 万吨/年），英国海明斯 2.5 万吨/年。

我国生产碱式硫酸铬的厂家（包括铬及其化合物厂、购入红矾钠的皮革化工厂）有十余家，只有一家年产量达到 1 万吨。国外碱式硫酸铬集中在一、两家厂生产，规模远大于我国，例如，土耳其 Soda San AS 铬及其化合物厂碱式硫酸铬生产能力为 5.1 万吨/年，南非 Merebank 公司 4.5 万吨/年，俄罗斯 3.6 万吨/年，哈萨克、英国和美国各一家铬及其化合物厂的生产能力均为 3 万吨/年。

国内铬及其化合物厂生产氧化铬的能力最大不过 0.5~0.6 万吨/年，尚无万吨级厂。英国海明斯冶金、颜料和耐火材料级氧化铬总生产能力为 4 万吨/年（三者分别为 2、1 和 1 万吨/年），哈萨克铬及其化合物厂冶金及颜料氧化铬生产能力共 2.2 万吨/年。

国外对铬及其化合物生产污染的控制思路主要包括两方面，即选用环保型的工艺路线，并使铬及其化合物生产向集中化、大型化发展，减少污染源排放。

与有钙焙烧工艺比，无钙焙烧废渣产生量少、原料利用率高。发达国家为减少铬污染都积极

推行无钙焙烧工艺。德国于 20 世纪 50 年代首先完成无钙焙烧改造，建成生产能力为 11 万吨/年装置；此后，英国于 60 年代在完成连续化的同时也实现了无钙焙烧工业化；日本于 80 年代也完成了装置无钙焙烧的改造。目前世界重铬酸钠生产采用无钙焙烧工艺生产装置产能约占总产能的一半。

由于受铬渣污染问题的困扰，一些发达国家开始压缩铬及其化合物生产能力，改为从发展中国家进口铬及其化合物产品。一方面，工业发达国家对本国铬及其化合物生产不再扩建和新建，而是在现有装置上完善生产工艺，加强设备改造，适当增加产量和品种。另一方面，以资本输出的方式在第三世界铬矿资源丰富或消费市场大的国家和地区建厂，以得更多利益和保护本国环境。

1. 污染物排放和治理状况

3.1 废水排放状况

铬及其化合物生产过程中产生的废水主要来源如下：

①铬渣场渗出水。含六价铬的废渣堆场若未进行防渗、防雨、防飞扬处理，雨水将水溶六价铬溶出，含有六价铬的水汇入地表径流或渗入地下，污染地表水和地下水，主要污染物 pH、六价铬、总铬、悬浮物等；

②铬盐厂工艺洗涤用水和蒸发冷凝水排放。主要污染物 pH、六价铬、总铬、悬浮物等；

③用于生产场地（因跑冒滴漏引起的）清洗，设备、器具、操作岗位洗涤水。主要污染物六价铬、总铬、石油类、悬浮物等；

④由于生产排尘、物料外漏等原因，造成初期雨水污染。主要污染物六价铬，总铬、石油类、悬浮物等；

⑤厂区浴室、食堂、厕所等生活设施排放污水。主要污染物悬浮物、化学需氧量、总磷、总氮、氨氮、六价铬、总铬等。

3.2 废气排放状况

铬及其化合物生产过程中产生的废气主要来源如下：

①焙烧过程回转窑尾气。每吨重铬酸钠排出尾气约 1 万 Nm^3 ，窑尾出口含尘浓度约 5000~9000 mg/Nm^3 ，烟尘中含有二氧化硫、颗粒物、铬酸雾；

②铬酸酐生产废气。主要是水蒸汽，携带少量铬酸酐 CrO_3 ，含 HCl 、 Cl_2 气体及氯化铬酰 CrO_2Cl_2 （遇水即分解为 CrO_3 及 HCl ）；

③铬酸酐热分解（制氧化铬的）炉气。含有少量未分解的铬酸酐和生成的氧化铬粉尘；

④矿石粉碎粉尘。

3.3 主要污染物排放状况

铬化合物生产排放废水，以每吨重铬酸钠排水 2 吨（清洁生产的最低指标）估算，2006 年约占全国工业废水排放量的 0.0025%。

废水中，特征污染物六价铬排放量 7.69 吨，占全国六价铬排放量 2.32%。

铬化合物生产，以每吨重铬酸钠排废气 1 万 Nm^3 估算，每年排放废气约 30 亿 Nm^3 ，占工业废气排放总量的 0.03%。二氧化硫排放量占全国工业二氧化硫排放量的 0.039%。工业烟尘排放量占全国的 0.006%。

3.4 污染治理状况

铬化合物生产环保投资主要在铬渣治理上，含铬废水、废气治理投资所占比例较小，约为 5% 左右，运行费用占生产成本小于 1%。

3.4.1 废水

铬盐厂工艺洗涤用水和蒸发冷凝水一般在厂内循环利用，特别是干旱的西部地区。

此外，铬盐厂有两类废水，即用于生产场地（因跑冒滴漏引起的）清洗和设备、器具、操作岗位洗涤水；雨水流经未进行防渗处理的渣场、（含铬垃圾）堆场和（散落含铬物的）地表时溶解、渗出的废水。

对前一类废水主要依靠加强管理，杜绝跑冒滴漏，大幅度减少清洗水量，并尽可能循环利用，无法循环利用的多余洗水可用于返渣人工风化（西北地区），或者集中后进行解毒。

对后一类废水，铬渣场必须有防雨棚并进行防渗处理，厂区内裸露地表进行硬化，设置防渗沟渠，实现清浊分流，通过集液井将汇聚的含铬废水回用或治理，含铬废水必须回收利用或解毒。不含铬的地表水和生活用水单独处理。

废水解毒可用硫酸亚铁或二氧化硫还原。由于铬盐厂含铬废水除含悬浮物、铬酸钠、硫酸钠或碳酸钠外，几乎不含其他水溶杂质，如果还原之前先滤除悬浮物，则用二氧化硫还原得到的氢氧化铬，用硫酸亚铁还原得到的氢氧化铬均可综合利用。另外常用的处理方法还有硫酸亚铁法、离子交换法等。

部分铬盐厂过去未采取上述措施，致含铬废水（特别是铬渣场渗出水）流至江河或渗入地下水，污染环境。

3.4.2 废气

废气治理采用通常的旋风除尘、静电除尘除雾、酸碱喷淋中和等常用技术设备。

排量最大的是回转窑尾气，每吨重铬酸钠排出尾气约 1 万 Nm^3 ，烟尘中含有少量六价铬（主

要来自生料配入的返渣)。早期铬盐厂仅使用沉降室进行重力除尘,除尘率仅 50%,致使铬盐厂周围大气受到污染。

现今已有一些铬盐厂采用三级除尘法(重力除尘、旋风除尘、静电除尘或布袋除尘),可将烟尘浓度降至符合国家非金属焙烧窑炉大气污染物排放标准 GB/T9078-1996 中 小于 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ 的规定值。但仍有部分铬盐厂(主要是小厂)仅用重力除尘,烟尘浓度严重超标。

此外,少数铬盐厂使用独立的返渣干燥窑(多数厂采用自然风干或焙烧窑尾气干燥),其尾气亦含有烟尘和六价铬,可使用三级除尘法治理。

铬酸酐生产废气,主要是水蒸汽,携带少量铬酸酐 CrO_3 ,尚有微量含氯气体(HCl 、 Cl_2)及氯化铬酰 CrO_2Cl_2 (遇水即分解为 CrO_3 及 HCl),不仅污染环境,尤对操作工危害大。有一批铬盐厂采取水和碱二级吸收法消除 Cr^{6+} 和氯,但仍有部分铬盐厂未治理即排放。

铬酸酐热分解(制氧化铬的)炉气,含有少量未分解的铬酸酐和生成的氧化铬粉尘。少数采用回转窑法生产的铬盐厂使用了除尘回收装置,采用间歇式窑炉的铬盐厂亦可采取除尘净化措施。

另外,矿石粉碎和自备锅炉存在通常的尾气和烟尘问题,一些铬盐厂采用半封闭,收尘,旋风或布袋除尘处理。

2. 标准制定的必要性

4.1 铬及其化合物生产的主要环境问题

我国铬及其化合物生产面临的主要问题是环境污染问题,导致铬及其化合物生产重污染的原因主要有:生产工艺落后;生产厂点多,装置规模小;环境管理方面因缺乏有针对性的行业标准而较被动;经济及技术的原因使末端治理水平不高,效果不好等。

4.1.1 生产工艺落后

重铬酸钠为铬及其化合物的母体产品,大部分用于制造其它铬及其化合物产品,商品重铬酸钠仅占总产量的 25%~30%,生产工艺分为铬铁矿有钙氧化焙烧法、少钙焙烧和无钙氧化焙烧法。有钙焙烧的主要缺点是排渣多(每吨重铬酸钠出渣 2.5~3 吨),渣中六价铬含量高达 1.5%~2.5%,特别是以固溶体形态存在的酸溶性六价铬,难以解毒,易引发严重公害,给环境造成极大的影响。少钙焙烧产渣量比有钙焙烧低,每吨重铬酸钠排渣量仍有 1.2~1.5 吨。而无钙焙烧可以避免上述缺点,不产生铬酸钙(酸溶性六价铬),排渣量低,每吨重铬酸钠出排渣约 0.7~0.8 吨,渣中含六价铬仅 0.1~0.2%左右,便于治理。

目前我国多数铬及其化合物生产厂采用有钙焙烧工艺,仅有 7 家生产厂采用少钙焙烧工艺,

一家采用无钙焙烧工艺，一家在搬迁过程中进行无钙焙烧工艺改造。

4.1.2 我国铬及其化合物生产厂点过多，没有形成规模

据统计，国内曾先后有 70 多家铬及其化合物生产厂点，已停产和转产的有 50 多家。目前仍在生产的铬及其化合物厂有 17 家，其中装置规模在 2 万吨/年生产厂有 7 家，1~2 万吨/年有 8 家，其余都在万吨以下。与世界上铬及其化合物生产大国较高集中化程度相比，我国铬及其化合物生产厂点多，装置规模小。

4.1.3 环境管理方面缺乏适用的、可操作性强的行业标准

原国家城乡建设环境保护部早在 1984 年 5 月 18 日就发布了《铬盐工业污染物排放标准》(GB4280-1984)，于 1985 年 3 月 1 日开始实施。1996 年《污水综合排放标准》(GB8978-1996)将该标准替代。目前铬及其化合物行业污染物排放标准执行的是国家各类综合排放标准，如废水排放执行国家《污水综合排放标准》，废气排放执行国家《大气污染物综合排放标准》及国家《工业炉窑大气污染物排放标准》中的相关规定。

综合排放标准是反映全国各行业对铬污染控制的最低水平，对于铬及其化合物生产的针对性不强。铬及其化合物生产过程中产生的铬污染量大，产生的环节多，因此需要有相应的铬及其化合物生产环境污染物排放标准来进行控制。缺少行业排放标准，环境管理部门就缺乏执法的依据，势必削弱其执法的效率，而企业一方面因为没有行业标准的约束而轻视对排污的控制，另一方面很难评估自己的排污行为对环境究竟造成多大的影响，这对于铬污染的控制极为不利。

4.1.4 我国铬及其化合物生产污染末端治理落后

我国铬及其化合物厂规模小，经济实力相对薄弱，因此用于建设环境治理设施的资金也比较缺乏。铬及其化合物厂对铬渣的处理一般采用防渗堆存的方法处理，堆存场一般建在厂区内，一些厂的渣场不符合“无渗漏、无扬散、无流失”安全堆放的要求，厂内卫生条件极差，六价铬流失较严重，成为铬污染的主要来源。铬渣解毒处理措施因为资金的原因采用的较少。但可喜的是，近年来已经开发了很多铬渣综合利用技术，铬渣综合利用率有所提高，目前年产量万吨以上生产厂综合利用率达到 50% 以上，一些厂不仅完全消化了新渣，而且过去堆存的老渣也有不同程度的削减。但年产量万吨以下的小厂综合利用或解毒仍远跟不上铬渣的排放速率。对于含铬废水及废气的处理，虽然技术上成熟，但一些厂家仅考虑自身生产成本，现有环保装置停而不用。一些处理装置如静电除尘装置用于转窑尾气的处理效果很好，但一次性投资高，令部分厂家望而却步。

4.2 国家对铬及其化合物环境保护工作提出了更高的要求

我国环境形势仍然相当严峻，全国水、大气污染物排放总量还很大，一些地区的环境质量仍

在恶化。铬及其化合物生产污染严重，特别是铬渣污染，据统计，到 2005 年全国累计生产铬及其化合物 200 多万吨，产生铬渣 600 多万吨，其中仅有 200 万吨得到处置，尚有 400 多万吨堆存铬渣没有得到无害化处置。

国家发改委和国家环保部对铬及其化合物生产产生的污染高度重视，早在 1992 年由化工部和原国家环保局下发《关于防治铬化合物生产建设中环境污染的若干规定》，禁止建设七千吨以下的铬化合物生产企业，重点城市内的铬化合物生产企业，需扩大生产的，不得增加污染物排放总量等。1998 年 7 月 1 日实施的由国家环保局、国家经贸委、外经贸委、公安部联合下发的《国家危险废物名录》将含“铬酸酐，(重)铬酸钾，(重)铬酸钠，铬酸，重铬酸，三氧化铬，铬酸锌，铬酸钾，铬酸钙，铬酸银，铬酸铅，铬酸钡的废物”列为危险废物，按照《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》中的危险废物的管理条款执行。1999 年 6 月 22 日国家环保总局《危险废物转移联单管理办法》(第 5 号令)对危险废物的转移做了仔细规定。国家环境保护总局《关于加强建设项目环境影响评价分级审批的通知》(环发〔2004〕164 号)将“铬及其化合物生产项目”列为国家环境保护总局审批。2004 年 6 月 19 日由温家宝总理签署的国务院令《国务院对确需保留的行政审批项目设定行政许可的决定》((2004)第 412 号)将“铬化合物生产建设项目审批”定为“国家发展改革委员会”。2005 年国家发展和改革委员会、国家环境保护总局联合发布《关于印发铬渣污染综合整治方案的通知》(环资〔2005〕2113 号)，同时下发《铬渣污染综合整治方案》，该方案坚持“以人为本”和“可持续发展”的科学发展观，以保障人民生产、生活安全和保护环境、促进铬及其化合物生产行业有序发展为目的，保护人民身体健康、保护环境、防治铬渣污染、促进清洁生产为出发点，以铬渣无害化处理为主要任务，明确了全国铬渣处理和推行铬及其化合物清洁生产的指导思想、原则、目标，提出了相应的政策和措施。力争到 2006 年，实现铬及其化合物生产企业当年产生的铬渣全部得到无害化处理，到 2010 年底前，所有堆存铬渣实现无害化处置，彻底消除铬渣对环境的威胁。要求加强宏观调控，大力调整产业结构，以满足国内市场需求出发，研究制定铬及其化合物产业政策，确定合理的铬及其化合物生产规模，避免盲目发展，杜绝以牺牲环境换取经济效益的错误做法。鉴于我国铬及其化合物产能过大、大量进口铬矿石、供需基本平衡的实际，铬及其化合物生产以满足国内生产为目的，不鼓励出口，严格限制新建铬及其化合物生产项目。另外从环境安全角度出发，合理调整产业布局，提高产业集中度。鼓励技术创新，择优扶强，推动铬及其化合物产业技术进步。采用科学、合理、统一的技术标准指导铬渣污染治理行动。

2005 年国务院发布了《国务院发布实施<促进产业结构调整暂行规定>的决定》(国发〔2005〕40 号)，在其产业结构调整目录(2005 年本)将“单线 2 万吨/年以下或有钙焙烧铬化合物生产装

置”列为“限制类”，将“单线 1 万吨/年以下有钙焙烧铬化合物生产装置”列为在 2006 年“淘汰类”。国家环保总局[2005]151 号文《关于印发重点行业清洁生产审核程序的规定不得通知》，将“含铬废物”列为重点审核的有毒有害物质。2006 年 4 月 13 日国家环保总局颁布了《铬渣污染治理环境保护技术规范》（2006 年 5 月 1 日实施），该技术规范详细规定了铬渣的解毒、综合利用、最终处置全过程的技术及管理要求。

4.3 新技术的开发对排放标准的制定与实施提供了条件

铬及其化合物生产的技术进步，特别是采用清洁生产工艺，必将影响中国铬及其化合物产业结构和布局调整，同时新技术的应用会大大缩减污染物排放的强度，客观上要求环境标准更加严格，以体现淘汰污染严重的落后生产工艺的要求。目前我国铬及其化合物行业中已经开始了技术革新的尝试，并取得了成功。

由天津化工研究设计院与甘肃省民乐县化工厂开发的首套万吨级无钙焙烧工业化装置已试验成功，并已转入正常的试生产；中国科学院过程技术研究所开发的液相氧化法工艺技术也已在河南振兴化工集团公司投入工业化试生产。

这些技术已引起国家有关部门的关注和部分铬及其化合物厂的兴趣，新技术的开发引进与工业应用，将会引导我国铬及其化合物生产发展方向，这也为铬及其化合物行业排放标准的制定与实施提供了技术支持和依托。

4.4 我国现行标准不能适应铬及其化合物生产污染控制的要求

早在 1984 年，原国家城乡建设环境保护部就发布了《铬盐工业污染物排放标准》（GB4280-1984）。该标准制定时间较早，各种条件已经发生了很大变化，已远远滞后于我国铬及其化合物生产的发展；该标准仅规定了生产每吨铬及其化合物废渣和废水的最高容许排放量，废水最高容许排放浓度和废渣中水溶性六价铬最高容许浓度，所控制的污染物种类较少，缺乏标准中使用术语的定义等，因此，该标准已停止使用。

目前铬及其化合物生产行业，废水排放执行国家污水综合排放标准，废气排放执行国家《大气污染物综合排放标准》及国家《工业炉窑大气污染物排放标准》中的相关规定。国家综合标准涉及到铬及其化合物行业部分的规定列表如下。

表 4 国家污水综合排放标准

序号	污染物	最高允许排放浓度
4	总铬	1.5 mg/L
5	六价铬	0.5 mg/L

表 5 国家大气污染物综合排放标准

	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率(kg/h)				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒 (m)	一级	二级	三级	监控点	浓度(mg/m ³)
现有企业	铬酸雾	0.080	15	禁 排	0.009	0.014	周界外 浓度最 高点	0.0075
			20		0.015	0.023		
			30		0.051	0.078		
			40		0.089	0.13		
			50		0.14	0.21		
			60		0.19	0.29		
	污染物	最高允许排放浓度 (mg/m ³)	最高允许排放速率(kg/h)				无组织排放监控浓度限值	
			排气筒 (m)	—	二级	三级	监控点	浓度(mg/m ³)
新建企业	铬酸雾	0.070	15	—	0.008	0.012	周界外 浓度最 高点	0.0060
			20		0.013	0.020		
			30		0.043	0.066		
			40		0.076	0.12		
			50		0.12	0.18		
			60		0.16	0.25		

表 6 工业炉窑大气污染物排放标准

炉窑类别	标准级别	排放限值二氧化硫浓度/(mg/m ³)	
		1997 年前安装	1997 年后改、扩、新建
燃煤（油）窑炉	一	1200	禁排
	二	1430	850
	三	1800	1200

美国对于铬及其化合物废水排放标准见表 7。

表 7 美国重铬酸钾生产厂污水排放标准

污染物种类	一天中的平均排放浓度不超过 (mg/L)	连续 30 天的平均排放浓度不超过 (mg/L)
总 Cr	3.0	1.0
Cr ⁶⁺	0.25	0.09

可以看出，我国《污水综合排放标准》中总铬排放浓度限值是介于美国排放标准中一天中的平均排放浓度限值和连续 30 天的平均排放浓度限值之间的，但 Cr⁶⁺排放浓度限值却为美国标准中一天中的平均排放浓度限值的 2 倍，连续 30 天的平均排放浓度限值的 5 倍多。

不同的工业有不同的特点，排污方式及排放量也各不相同。铬及其化合物生产作为重污染行业却没有自己的行业标准，相关污染物的排放控制需遵循好几个综合标准，而现行综合标准针对性不强，技术依据不够充分，致使标准宽严程度不尽合理，难以控制铬及其化合物生产主要污染物的排放，执行也较为困难。鉴于我国铬及其化合物生产污染严重的现状，亟待制定行业环境标准，以满足人们对环境质量的需求。

3. 制定原则和总体思路

5.1 标准制定的基本原则

- ①保护生态环境和人体健康；
- ②以科学发展观为指导，促进铬及其化合物工业经济、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促进铬及其化合物工业产业和产品结构调整。

5.2 标准制定的总体思路

- ①加强新建铬及其化合物工业污染物排放控制，努力减少新增污染物排放量；
- ②削减现有铬及其化合物工业污染物排放量，实现总量削减；
- ③推动铬及其化合物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。

5.3 标准制定的技术依据

根据“保护生态环境和人体健康”的原则，本标准重点控制行业毒性最大的六价铬，以《工作场所有害因素职业接触限值》（GBZ2-2002）为控制依据，同时参考现有先进可行的生产工艺及污染控制技术。

现有企业，参考以“少钙焙烧工艺”单窑年生产能力大于一万吨规模的污染物排放为依据；新建企业，参考“无钙焙烧工艺”的污染物排放为依据编制。

同时根据目前我国铬及其化合物生产的工艺特点、排污特点、以可靠的治理技术为基础，保证标准在技术上可以实现。现将标准制定过程可能涉及的治理技术列举如下：

废水：硫酸亚铁法、离子交换法、二氧化硫或钡盐处理废水技术，铬及其化合物生产中用水闭路循环系统的建立，废水铬回收技术等；

废气：对于焙烧炉烟气的净化采用“重力降尘+旋风分离+静电除尘”三级除尘技术、布袋除尘技术；对于铬酸生产的尾气净化技术采用两级吸收方式进行洗涤，即一级水吸收加一级碱吸收或其它可行技术。

4. 方法和技术路线

本标准的编制主要是通过资料和文献调研，根据国内外铬及其化合物生产技术现状和污染治理技术水平，确定标准的技术内容和标准值。在标准编制过程中，对国内重要的铬及其化合物生产企业的生产工艺技术及污染物排放现状进行了实地调研，或发放“调查表”调研，收集了大量的技术资料，对生产工艺技术水平和污染治理水平、治理技术进行了全面的技术经济分析，同

时收集和掌握了国家各部门对铬及其化合物生产建设和环境保护方面的法律、法规、政策、决定、要求。邀请全国知名铬及其化合物专家为标准编制顾问，在标准编制过程中，不断听取各方面的意见，并通过中国无机盐协会铬及其化合物专家组召开讨论会等方式，多次集中征求意见，经多次修改后，形成征求意见稿。

5. 主要技术内容的确定及说明

7.1 对生产工艺的总体要求

铬及其化合物生产的传统工艺是使用回转窑填充石灰质的焙烧法，按石灰填充量多少分为有钙焙烧、少钙焙烧和无钙焙烧三种，后两种是利用部分或全部返渣替代有钙填料。铬及其化合物生产的最大污染物铬渣的产生量与铬及其化合物生产工艺密切相关：普通有钙焙烧工艺的渣量为每吨产品 2.5-3 吨，铬的转化率低，铬渣中 Cr^{6+} 含量高，约为 1.5%-2.5%，难以处理，少钙焙烧工艺每吨产品产渣量为 1.2-1.5 吨；无钙焙烧每吨产品渣量低于 0.8 吨，铬渣中 Cr^{6+} 含量低，只有 0.1-0.2%，易于处理。我国自行研究开发的液相氧化法铬及其化合物生产技术，正在进行工业化生产完善工作，预计每吨产品产渣量不超过 0.5 吨，铬渣中 Cr^{6+} 含量低于 0.1%。

目前国内铬及其化合物企业大多采用钙焙烧工艺（有钙、少钙），采用无钙焙烧工艺的只有一家，可基本实现铬及其化合物的清洁生产。其产能占全国总产能的 3%。与此相比，工业发达国家基本上都采用了无钙焙烧工艺。生产工艺的技术进步是铬及其化合物生产实现清洁生产，基本解决六价铬的污染问题的关键。

因此本标准技术上的依据是新建铬及其化合物生产企业及 2010 年 7 月 1 日后的所有铬及其化合物生产企业达到无钙焙烧要求。我国铬及其化合物生产企业正处在由传统落后工艺向先进的清洁工艺转变的过程中，以无钙焙烧工艺来要求，目的是力求使这一过程提速。国家环保总局文件《关于加强含铬危险废物污染防治的通知》（环发〔2003〕106 号）中明确提出“铬化合物的生产建设项目应优先采用资源利用率高、污染物产生量少的清洁生产技术工艺；淘汰有钙焙烧的生产技术、工艺和设备。”2003 年，中国无机盐协会《基础铬化合物发展规划》“2010 年重铬酸钠生产淘汰有钙焙烧工艺及大槽浸取、间歇酸化、单效蒸发、间歇结晶等生产技术，淘汰硫酸酸化法间歇生产铬酸酐。”

7.2 适用范围

目前铬及其化合物生产企业水污染物排放执行《污水综合排放标准》（GB8978-1996）、大气污染物执行《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）及《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB9078-1996），现统一执行本标准。

铬及其化合物生产企业排放恶臭污染物、环境噪声以及锅炉、火电厂排放大气污染物适用相

应的国家污染物排放标准；产生固体废物铬渣的鉴别、处理和处置适用《铬渣污染治理环境保护技术规范》，《危险废物鉴别标准》（GB5085）、《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》（GB18599）、《危险废物填埋污染控制标准》（GB18598）、《危险废物贮存污染控制标准》（GB18597）、《危险废物转移联单管理办法》、环保行业标准《铬渣污染治理环境保护技术规范》（已出征求意见稿）等固体废物污染控制标准及规范。

7.3 术语和定义

为了保证标准能够准确、顺利地实施，对标准中出现的重要名词术语进行了定义，包括铬及其化合物工业、含铬废水、含铬工艺废水、现有企业、新建企业、排水量、单位产品基准排水量、标准状态、企业边界、铬酸雾等 10 个术语。

7.4 污染物项目及控制指标的选择

本标准中控制的水污染物为铬及其化合物生产过程中的主要特征污染物六价铬离子(Cr^{6+})和总铬，化学需氧量(COD_{Cr})、石油类、悬浮物(SS)、pH 值，以及总磷(TP)、总氮(TN)、氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)。标准中除规定控制指标的排放浓度限值外，还规定了单位铬及其化合物产品基准排水量，以限制企业稀释排放的行为。

铬及其化合物生产使用的燃料有天然气、重油、煤粉等，在粉料焙烧回转窑会产生含有大量粉尘的烟气，重铬酸钠酸化阶段由于含杂质氯化钠，产生的酸化尾气中有氯气和氯化氢，以及卸渣过程中的扬尘等散源污染。因此，本标准中控制的大气污染物为特征因子铬酸雾，即铬及其化合物生产过程排放的大气污染物中以气雾状态存在的铬酸或可溶性铬酸盐(用水溶解后会产生六价铬离子)，此外还有烟尘(颗粒物)、二氧化硫、氯气和氯化氢。除控制这些污染物的最高允许排放浓度外，还对无组织排放浓度进行了规定。

7.5 水污染物排放控制要求

7.5.1 污水回用要求

铬及其化合物生产过程中由于物料及废渣流失，阀门泄漏，场地、设备冲洗、蒸发带沫，湿法除尘等形成含铬废水。为防止含铬废水流失，规定了企业必须建立闭路循环系统，加以回收利用。

根据调查，现国内重点铬及其化合物生产企业，均已实现了工艺废水循环套用。在红矾钠生产工艺中中性蒸发和两次酸性蒸发均产生大量的水蒸气排放，使整个红矾钠生产工艺是一个亏水过程，必须不断补充新水才能保证工艺生产，这就为含六价铬水闭路循环，零排放的实现，提供了理论基础。

红矾钠生产排放的含六价铬废水有四个来源，每部分水的处理回用过程简述如下：

①含铬铝泥、铝泥直接排放的含六价铬废水：铝泥与铬渣高温还原解毒处理，废水回用酸化工序。

②含铬芒硝、芒硝直接排放的含六价铬废水：水洗后的副产品无水芒硝可外售硫化碱厂做原料，也可用于水泥早强剂的生产等。在硫化碱生产过程中六价铬被还原解毒。含铬水洗排放水进入蒸发器。

③冷却循环水池的含六价铬排污水：可以实现含铬水闭路循环，零排放。

④车间洗滤布水、跑冒滴漏等事故废水、厂区内被污染的雨雪水：可在生产车间中容易产生跑、冒、滴、漏的地方用钢板铺设地面，生产车间的最低处设置地下钢板贮槽，收集车间内各种废水，送至中和工序。车间内外均设置地沟（表面铺设钢板），在厂区的最低处设置废水收集池，生产中跑、冒、滴、漏的废水和厂区被污染的雨雪水均流入废水收集池中，回用于熟料浸洗工序。

红矾钠生产线全部工艺用水均由冷却循环水系统供给，即熟料浸洗用水、洗铝泥水、洗芒硝水、均来自循环水池，新鲜水全部加入循环水池，即新鲜水加入循环水系统，来自循环水系统的含六价铬水浸取熟料后为碱性液进入中和罐。铝泥洗水亦来自循环水系统。酸化液经蒸发器边蒸发边除硝，溶液经二次酸蒸后至结晶器冷却结晶。芒硝过滤后用来自循环水系统的含铬水洗涤、洗水与滤液返至蒸发器。蒸发器和二次蒸发器产生的二次蒸汽在大气冷凝器中用循环冷却水直接冷凝成水，一起流至循环水系统。该水通过凉水塔汽化排空使循环水冷却再用。（由于工艺用水全部通过循环水系统进入工艺系统，故循环水浓缩倍数很低，悬浮物很少，有少量悬浮物，均经过了浸取、过滤分离，对产品无影响。）

红矾钠含铬水回用过程见图 6，产生的废水在生产中再次被利用，可基本实现含铬废水循环利用，零排放。

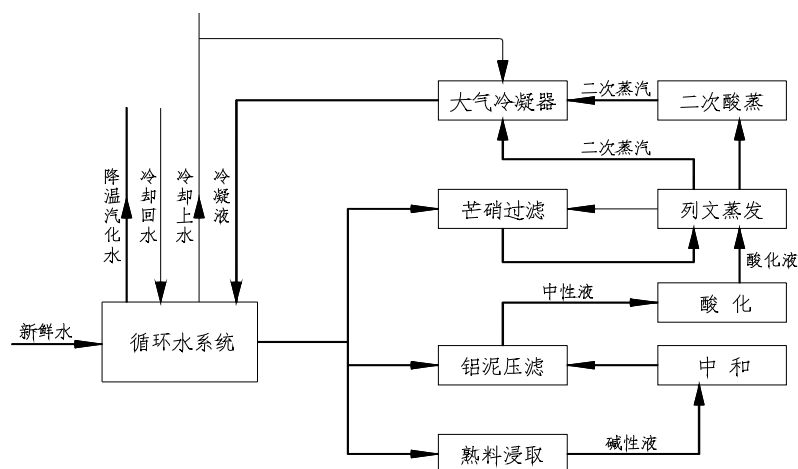


图 6 红矾钠生产含铬水回用流程图^①

7.5.2 水污染物排放限值

为了使新标准与现执行的标准有一个衔接过渡，标准限值分为两个阶段，分别执行不同的标准限值，现有企业在 2010 年 6 月 30 日前执行表 1 的标准限值，新建企业和 2010 年 6 月 30 日后的所有企业执行表 2 的标准限值。

现有企业水污染物排放限值根据现有国内可达到的最好的排放水平制订，基本与现执行的《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 中最严的要求一致，单位产品基准排水量取清洁生产水耗的高限。新建企业水污染物排放限值以国际上现有企业可达到的较严标准确定。

六价铬毒性最大，新建企业标准限制与发达国家一致。从理论角度来说，六价铬不稳定，具有强氧化性，遇到还原性物质很容易被还原为对人体无害的三价铬，三价铬是生物体内必需的微量元素之一。在对湖北黄石、四川安县两个铬及其化合物厂污水排放监测记录的调查中，排放废水很多时候的六价铬为未检出，在对济南裕兴化工厂污水排入小清河（有机污染严重）排入口下游的常年监测中，六价铬均未检出，因此从化学原理和实际工程处理，六价铬均可达到 0.1mg/l 的标准要求。

三价铬、金属铬及合金对人体均没有毒性，要将三价铬，金属铬及合金等氧化为六价铬需要在 NaOH(> 400℃)或 Na₂CO₃(> 800℃)的条件下，因此在自然条件下，要将三价铬、金属铬及合金等氧化为六价铬几乎不可能。

其他控制指标依据现有的较高要求确定标准值。

表 8 现有企业排放限值与现行标准值对比 单位：mg/L(pH 值除外)

指标	新标准 现有企业	《污水综合 排放标准》 GB8978-19 96	说明
六价铬	0.5	0.5	《污水综合排放标准》表 1
总铬	1.5	1.5	《污水综合排放标准》表 1
pH 值	6~9	6~9	《污水综合排放标准》表 4
悬浮物	30	30	《污水综合排放标准》表 2 城镇二级污水处理厂二级标准
化学需氧量	100	100	《污水综合排放标准》表 2 其他排污单位一级标准
总磷	0.5	0.5	《污水综合排放标准》表 4 一级标准
总氮	20	—	参考 GB 18918—2002 一级 B 标准
氨氮	15	15	《污水综合排放标准》表 4 一级标准
石油类	10	10	《污水综合排放标准》表 4 二级标准

^① 《铬盐工业》2006 年 1 期：工程设计中红矾钠的废水治理方案。

指标	新标准 现有企业	《污水综合 排放标准》 GB8978-19 96	说明
单位产品基准排水 量 (m ³ /t 产品)	2		铬及其化合物行业清洁生产评价指标体系 (征求意见稿)表 1 水排量 0—2 吨

表 9 新建企业排放限值与参考标准值对比 单位: mg/L(pH 值除外)

指标	本标准表 2	参考标准	说明
六价铬	0.1	0.1	法国、德国
总铬	1.0	0.5	法国、德国
pH 值	6~9	6~9	《地表水环境质量标准》
悬浮物	20	20	《污水综合排放标准》表 2 城镇二级污水处理 厂一级标准
化学需氧量	50	50	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
总磷	0.5	0.5	《污水综合排放标准》表 4 一级标准
总氮	15	15	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
氨氮	8	8	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
石油类	5	5	《污水综合排放标准》表 4 一级标准
单位产品基准排水 量 (m ³ /t 产品)	1		铬及其化合物行业清洁生产评价指标体系 (征求意见稿)表 1 水排放量 0—2 吨

特别排放限值的主要依据见表 10。

表 10 特别排放限值与参考标准值对比 单位: mg/L(pH 值除外)

指标	本标准表 3	参考标准	说明
六价铬	0.1	0.1	《地表水环境质量标准》V 类水
总铬	0.5	0.5	法国、德国
pH 值	6~9	6~9	《地表水环境质量标准》
悬浮物	10	10	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
化学需氧量	50	50	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
总磷	0.5	0.5	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
总氮	10	15	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
氨氮	5	5	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
石油类	1.0	1.0	《城镇污水处理厂污染物排放标准》一级 A 标准
单位产品基准排水 量 (m ³ /t 产品)	0.5		铬及其化合物行业清洁生产评价指标体系 (征求意见稿)表 1 水排放量 0—2 吨

7.5.3 含铬废水其他控制要求

由于六价铬的毒性大，特别是含铬废水对地下水及土壤的污染一旦成为事实，很难消除，因此世界各国均对铬及其化合物生产过程提出了很高的防渗要求。早在 1992 年由化工部、国家环保局令第 6 号《关于防治铬化合物生产建设中环境污染的若干规定》就提出了对生产过程中的防渗要求。因此本标准规定了所有与六价铬物质接触的地面必须做防渗处理，设置单独完善的含铬废水收集处理系统。

7.6 大气污染物排放限值

7.6.1 铬酸雾

《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 中规定新建企业铬酸雾的排放限值为 0.07 mg/m^3 ，现有企业排放限值为 0.08 mg/m^3 ，本标准规定现有和新建企业均为 0.07 mg/m^3 ，本标准与现行标准的控制水平相当。

根据《工作场所有害因素职业接触限值》(GBZ2-2002)，三氧化铬、铬酸盐、重铬酸盐以铬计时间加权平均允许浓度为 0.05 mg/m^3 ，折合铬酸雾为 0.1875 mg/m^3 ，企业边界浓度要求达到工作场所有害限值的五分之一，即 0.00375 mg/m^3 ，取整数后，本标准企业边界铬酸雾浓度限值定为 0.004 mg/m^3 ，比《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 中新建企业无组织排放监控浓度 0.006 mg/m^3 提高 33.3%。

7.6.2 氯气、氯化氢

氯气和氯化氢是在重铬酸钠生产的酸化过程、铬酸酐生产过程中产生，是重铬酸钠所含杂质氯化钠造成，浓度较高，一般采用水洗后碱液吸收工艺。根据对济南裕兴化工厂、四川银河建化集团有限公司的实地调研，排放浓度约在 $3-22 \text{ mg/m}^3$ 。氯气和氯化氢气体用碱液吸收，技术成熟可靠，效果稳定。本标准氯气和氯化氢排放限值与《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 基本一致。其中，氯气的边界浓度，按照《工作场所有害因素职业接触限值》氯气最高允许浓度为 1 mg/m^3 ，企业边界浓度要求达到工作场所有害限值的五分之一，定为 0.02 mg/m^3 ，比《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 中新建企业无组织排放严格。

7.6.3 二氧化硫

铬及其化合物生产二氧化硫主要来源于焙烧燃料中所含有的硫，燃料主要是粉煤、重油、天然气。节能减排工作是当前我国各项工作的重中之重，而二氧化硫又是我国大气污染物减排的最重要指标，因此对二氧化硫排放指标应在技术可行的前提下严格要求，为此现有企业最高允许浓度参考《工业窑炉大气污染排放标准》二氧化硫排放的最高要求给出 850 mg/m^3 ，新建企业参考

《火电厂大气污染物排放标准》第三时段的燃煤锅炉取排放限值二氧化硫为 400 mg/m^3 ，燃用优质低硫燃料，如天然气等的企业均可以达到排放限值。燃用煤粉的企业，根据燃煤硫分和烟气中 SO_2 浓度之间的关系来看，只有燃用硫分在 0.35% 以下的煤时才能满足 400 mg/m^3 的要求而直接排放，因此，实际上是要求企业必须安装脱硫装置。

7.6.4 颗粒物

本标准中现有企业最高允许浓度参考《大气污染物综合排放标准》和《工业窑炉大气污染排放标准》标准，《大气污染物综合排放标准》现有企业中颗粒物（石英粉尘）最高排放浓度为 80 mg/m^3 ，《工业窑炉大气污染排放标准》表 2 有色金属熔炼炉二级标准为 100 mg/m^3 ，《火电厂大气污染物排放标准》第三时段的燃煤锅炉烟尘为 50 mg/m^3 。国外发达国家法国： 100 mg/m^3 （若总流量 $< 1 \text{ kg/h}$ ）， 40 mg/m^3 （若总流量 $> 1 \text{ kg/h}$ ），德国： 50 mg/m^3 （若总流量 $> 0.5 \text{ kg/h}$ ）。由于粉尘中含有铬，因此确定相对较严格的 60 mg/m^3 ，新建企业为 50 mg/m^3 。根据调查，只要采取适当的除尘措施，如多级电除尘、布袋除尘等，烟（粉）尘排放浓度可以达到标准要求。甘肃省张掖市环保局对民乐化工厂焙烧尾气烟（粉）尘排放浓度的监测结果为 29.6 mg/m^3 。^①

6. 与国内外排放标准的比较

8.1 新标准与国外相关标准对比^②

8.1.1 欧盟

大气：84/360/EEC 指令涉及工厂的大气污染，规定铬及其化合物弥散出的这些金属总量必须小于 1 mg/m^3 。

水：在关于危险物质排入水环境指令 76/464/EEC 中，铬在包括 20 种金属的“灰色清单”上。水的概念指令正在根据上述指令、ESR 指令 793/93/EEC 和 IPPC 指令 96/61/EC 制订中。欧盟主要国家法国、德国限值：总铬最高允许排放浓度为 0.5 mg/L ，六价铬最高允许排放浓度为 0.1 mg/L 。

8.1.2 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，其中规定六价铬为 0.5 mg/L ，总铬为 2 mg/L 。为控制污染，各地制定了严格的地方标准。

8.1.3 美国

大气：美国的清洁空气法，将所有铬化合物看作是对人类健康和环境有潜在危险的物质。六价铬的环境评估值(EAL)取职业最大暴露限的 1/500，为 100 ng/m^3 。

^① 《铬盐工业》2005 第 1 期:浅析铬及铬化合物清洁生产技术无钙焙烧法的优势

^② 《铬盐工业》2003 第 2 期:铬的健康、安全、环境指南，纪柱翻译

水：美国国家水质标准，六价铬淡水连续均值小于 0.010mg/L，最大值 0.015 mg/L；咸水连续均值小于 0.050mg/L，最大值 1.1mg/L。三价铬四天平均小于 0.18 mg/L，小时平均 0.55mg/L。

表 11 新标准水特征污染物与国外标准比较表 单位：mg/L

项 目		六价铬	总铬
新标准	现有企业	0.5	1.5
	新建企业	0.1	1.0
	特别限值	0.1	0.5
日本	国家排放标准	0.5	2.0
欧盟	法国	0.1	0.5
	德国	0.1	0.5
美国	国家标准	0.01~0.015	—

8.2 新标准与现行标准的对比

本标准排水污染物放指标限值与《综合污水排放标准》（GB8978-1996）的对比见表 12。由表可见，本标准现有企业的排放限值与 GB8978-1996 中新建企业的要求基本一致。对于新建企业，考虑到应当严格控制排放，根据已有可行的处理技术，对六价铬和总铬标准值加严。

表 12 水污染物排放标准主要指标的对比 单位：mg/L

控制项目	本标准限值		《综合污水排放标准》 (GB8978-1996)	
	现源	新源	现源	新源
pH 值	6~9	6~9	6~9	6~9
COD	100	50	100	100
SS	30	20	30	20
总磷	0.5	0.5	0.5	0.5
总氮	20	15	—	—
氨氮	15	8	15	15
石油类	10	5	10	5
六价铬	0.5	0.1	0.5	0.5
总铬	1.5	1.0	1.5	1.5
排水量 (m ³ /t 产品)	2.0	1.0	—	—

本标准排大气污染物放指标限值与现行标准值对比见表 13。由表可见，本标准现有企业的排放限值与《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）和《工业炉窑大气污染物排放标准》（GB9078-1996）中相关的排放限值一致。对于新建企业，考虑到应当严格控制排放，根据已有可行的处理技术，标准值适当加严。

表 13 本标准大气污染物排放限值与现行标准对比 单位：mg/L

污染物	本标准		现行标准	本标准企业边界	现行标准
	现有企业	新建企业			
二氧化硫	850	400	850	-	-
颗粒物	60	50	60	0.9	1.0

铬酸雾	0.07	0.07	0.07	0.004	0.006
氯气	65	50	65	0.02	0.4
氯化氢	100	80	100	0.15	0.2

7. 标准实施的环境、经济、技术效益分析

9.1 达标技术分析

达到本标准规定的限值可采用的污染治理技术如下：

废水：硫酸亚铁法、离子交换法、亚硫酸钠法、二氧化硫或钡盐处理废水技术、电凝聚—电气浮法、液膜法等，铬及其化合物生产中用水闭路循环系统的建立，废水铬回收技术等。

由于六价铬具有强氧化性，用还原剂将其还原简单易行，如硫酸亚铁法。该方法的基本原理为用硫酸亚铁还原废水中的六价铬，并用石灰乳中和，形成难溶于水的氢氧化铬，处理出水 $\text{Cr}^{6+} < 0.5 \times 10^{-6} \text{mg/L}$ ①。硫酸亚铁法处理铬废水的工艺流程见图 7。

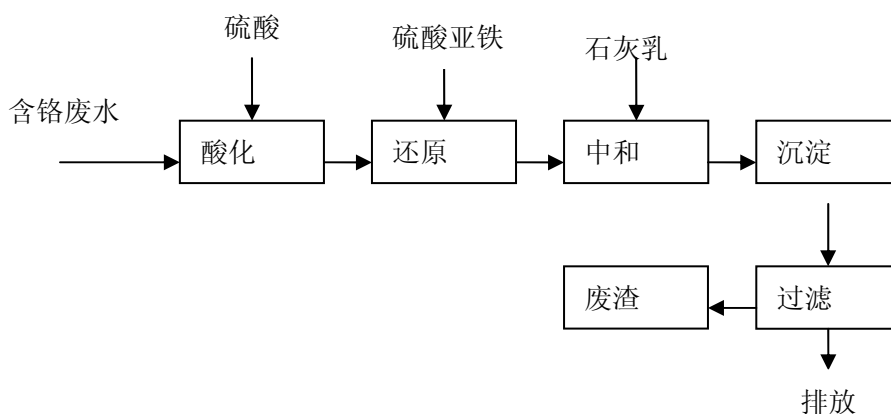


图 7 硫酸亚铁法处理含铬废水工艺流程

废气：对于焙烧炉烟气的净化采用“重力降尘+旋风分离+静电除尘”三级除尘技术、布袋除尘技术；对于铬酸生产的尾气净化技术采用两级吸收方式进行洗涤，即一级水吸收加一级碱吸收或静电除雾技术。二氧化硫控制主要可以采用清洁燃料，如天然气等，没条件采用清洁燃料的需要增加烟气脱硫设施，湿法烟气脱硫，可以实现二氧化硫达标排放，但脱硫渣必须经危废鉴定后，才可做处理或处置。

焙烧炉烟气未处理前一般含颗粒物大约 12000mg/m^3 ，经过“重力降尘+旋风分离+静电除尘”三级除尘技术，重力降尘除尘效率约 50%，旋风除尘效率约 70%，静电除尘效率约 98% 以上，累计除尘效率 99.7%，处理后的颗粒物可达到 50mg/m^3 以下。

酸化尾气采用静电除雾技术处理可有效降低排放尾气中六价铬浓度，采用该技术可以达到本

①纪柱等《铬化合物生产与应用》第 318 页

标准的控制要求^①。

9.2 投资估算

铬及其化合物生产的环保投资主要是铬渣的处理投资。铬渣的处理有解毒和综合利用，采取的方法不同，投资差异很大，因此环保投资不易估算。按照现在的投资一般年产一万吨红矾钠（无钙焙烧工艺）总投资在 1 亿元人民币，其中环保投资约占总投资的 20~30%。以 25% 计，全国 40 万吨的生产规模，全部实现无钙焙烧约需投入 40 亿元，其中约需环保投资 10 亿元。

如果仅考虑铬及其化合物生产的水、大气污染物处理投资，全国约在 2~3 亿。

9.3 效益分析

通过执行本标准，主要控制指标水污染物：COD_{Cr}、六价铬，大气污染物：二氧化硫、颗粒物均有大幅削减。到 2010 年以 400kt 红矾钠计，主要污染指标削减见表 14，削减比例见图 8。

表 14 主要污染指标 2010 年削减量表 t/a

污染物指标	如仍执行原标准	执行新标准	削减量	说明
水污染物 COD _{Cr}	80	20	60	均以达标浓度计算，水量原标准以 2t/t 产品计算。大气污染物以全部燃 1% 含硫量的煤粉计算
水污染物 Cr ⁶⁺	0.4	0.04	0.36	
大气污染物 SO ₂	5273	2636.5	2636.5	
颗粒物	372	310	62	

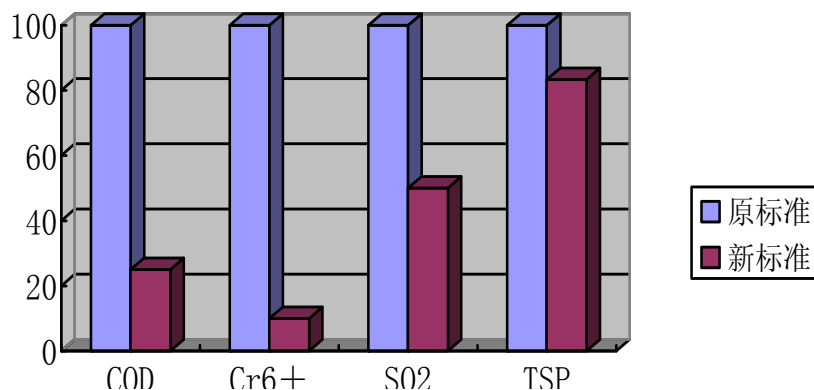


图 8 主要指标排放量对比

主要效益表现在无钙焙烧等清洁生产工艺代替落后生产工艺后，综合消耗降低，铬渣及其他废水、废弃排放量大大减少，节能减排降耗效果明显。

无钙焙烧与有钙焙烧污染物排放及原材料消耗见对比见表 15、表 16。

表 15. 无钙排渣与有钙排渣的简单对比数据

序号	项目	单位	无钙焙烧	有钙焙烧
1	排渣量	吨/吨产品	0.65~1.0	1.5~3.0
2	排渣水溶铬含量 Cr ⁶⁺ (Cr ₂ O ₃)	%	0.2	1.0~2.0

^①纪柱等《铬化合物生产与应用》第 333 页

	计)			
3	排渣酸溶铬含量 Cr ⁶⁺ (Cr ₂ O ₃ 计)	%	/	1.0~2.0
4	排渣总铬(Cr ₂ O ₃ 计)	%	6~8	4~6
5	排渣湿法解毒		可	不可
6	排渣解毒成本		低	高
7	致癌物铬酸钙		不含	含

表 16 无钙焙烧与有钙焙烧消耗指标对比表

序号	项目	单位	无钙指标	有钙指标
1	矿耗(Cr ₂ O ₃ 50%计)	吨/吨产品	1.130	1.300
2	碱耗(Na ₂ CO ₃ 98%计)	吨/吨产品	0.870	0.950
3	酸耗(H ₂ SO ₄ 92.5%计)	吨/吨产品	0.474	0.494
4	白云石	吨/吨产品	/	1.500
5	石灰石	吨/吨产品	/	0.650
6	天然气	Nm ³ /吨产品	750	875
7	电	kw.h/吨产品	400	425
8	水	吨/吨产品	10	30
9	矿收率	%	90	78
10	浸取收率(Cr ⁶⁺)	%	99	95
11	生产成本	元/吨产品	5155.9	5800.3

采用无钙焙烧技术后，全国以年产 400kt 红矾钠产能为基准计，向环境排出的铬渣总量为 25.9~40 万吨/年，比传统有钙焙烧工艺减少 40~80 万吨/年，仅是传统方法的 1/3。向环境排出的污染物 Cr⁶⁺(以 Cr₂O₃ 计)总量为 0.048~0.08 万吨/年，减少 1.2~2.4 万吨/年，仅是传统工艺的 2~3%。可每年节约电 1000 kw.h，节水 800 万吨。每年节约生产成本 2.58 亿元。而且由于排渣的物性和物相差异，使得无钙渣易于无害化处理。做到铬渣的无害化堆存或填埋。

本标准的实施可以加快铬及其化合物生产技术进步进程，大大削减铬及其化合物生产污染物排放。