

附件 6

《排污单位自行监测技术指南
化肥工业—氮肥（征求意见稿）》
编制说明

《排污单位自行监测技术指南 化肥工业—氮肥》

标准编制组

2017 年 11 月

目录

1	项目背景.....	85
1.1	任务来源.....	85
1.2	工作过程.....	85
2	标准制订的必要性分析.....	86
2.1	氮肥工业发展现状.....	86
2.2	开展自行监测是排污单位应尽之责.....	87
2.3	自行监测是氮肥工业排污许可证的重要组成部分.....	88
2.4	相关标准规范对氮肥工业排污单位监测方案编制的技术规定不全面.....	88
2.5	从自行监测开展现状来看，氮肥工业排污单位自行监测有待加强.....	89
3	国外企业自行监测情况.....	89
4	氮肥工业企业污染物排放状况分析.....	90
4.1	工艺流程.....	90
4.2	废水污染物排放状况分析.....	100
4.3	废气污染物排放状况分析.....	102
4.4	噪声来源分析.....	105
4.5	固体废物来源分析.....	105
5	标准制订的基本原则和技术路线.....	106
5.1	标准制订的基本原则.....	106
5.2	标准制订的技术路线.....	106
6	标准研究报告.....	106
6.1	适用范围.....	106
6.2	监测方案制定.....	107
6.3	信息记录和报告.....	111
6.4	其他.....	111
7	企业自行监测经济成本测算.....	111
7.1	废水监测成本核算.....	112
7.2	废气监测成本核算.....	112
7.3	噪声监测成本核算.....	112
7.4	周边环境质量影响监测成本核算.....	113

《排污单位自行监测技术指南 化肥工业—氮肥（征求意见稿）》

编制说明

1 项目背景

1.1 任务来源

为落实《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《中华人民共和国大气污染防治法》等法律的要求，支撑国家排污许可制度的实施，进一步规范排污单位自行监测行为，为排污单位开展自行监测活动提供切实可行的指导，中国环境监测总站（以下简称总站）在环境保护部的组织下，编制了《排污单位自行监测技术指南 总则》（以下简称《总则》）。为了进一步明确和细化对氮肥工业企业自行监测行为的指导，支撑氮肥工业排污许可制度的落实，按照环境保护部要求，中国环境监测总站、重庆市生态环境监测中心根据《环境监测管理办法》《国家重点监控企业自行监测及信息公开办法（试行）》和《总则》等法律规章并参照相关标准规范，起草了《排污单位自行监测技术指南 化肥工业—氮肥（征求意见稿）》（以下简称《指南》）。

1.2 工作过程

2017年2月，成立了标准编制组。

2017年3月1日，进行《指南》编制的开题汇报。

2017年3月8—10日，标准编制组赴山东开展有针对性的实地调研，了解氮肥生产工艺、产污环节及企业自行监测情况。

2017年2—4月，标准编制组查询了相关标准规范和管理制度要求，调研了氮肥工业企业对污染防治和开展自行监测的要求，统计分析国家重点监控氮肥排污单位中自行监测开展情况，收集整理了山东、重庆等地12家企业的项目环境影响评价报告，在此基础上标准编制组编制了《指南》（初稿）。

2017年4月10—30日，标准编制组赴重庆3家氮肥工业排污单位进行了实地调研，在此基础上对初稿进行了修改完善，形成《指南》（讨论稿）。

2017年5月10日，在北京召开专家研讨会，并根据专家意见对《指南》（讨论稿）进行了修改完善。

2017年5月30日—6月10日，标准编制组赴重庆6家氮肥企业开展有针对性的实地调研，在此基础上对文本进行修改完善。

2017年6月28日，在重庆召开第二次专家研讨会，并根据专家意见对《指南》（讨论稿）进一步修改完善。

2017年7月17日，会同《排污许可证申请与核发技术规范 化肥工业—氮肥》标准编制组赴山东再次进行实地调研，在此基础上对文本进行修改完善。

2017年8月1日，在北京召开第三次专家讨论会，并根据专家意见对《指南》（讨论稿）修改完善，形成《指南》（征求意见稿）。

2 标准制订的必要性分析

2.1 氮肥工业发展现状

化肥工业是我国化学工业的重要组成部分，与种子、农药一起构筑起中国粮食稳产、高产的基石，是中国“粮食安全战略”的基础和保障。化肥主要分为基础肥料（包括氮肥、磷肥、钾肥）和复合肥料（包括复合肥和复混肥，一般通称复合肥）。2015年农用氮、磷、钾化肥产量为7431.99万t，农用化肥施用折纯量为6022.60万t。

我国化肥产量增长较快，已位居世界前列，化肥总用量和单位面积用量已处于世界较高水平；化肥需求结构变化较大，复合肥和钾肥的施用比例逐年增大，氮肥需求比例缩小；行业技术装备水平和产业集中度显著提高；但同时存在化肥生产与不合理使用过程中对生态环境造成破坏的问题。因此，除行业内部产业结构调整，加大环境友好型化肥产品的研发与推广外，亟须进一步规范化肥生产企业自行监测行为，对其开展自行监测活动提供切实可行的指导，以支撑国家排污许可制度的实施，管控化肥工业污染物排放，进而减轻化肥生产过程对生态环境造成的负面影响。

“十二五”以来，我国氮肥工业保持快速增长，年均增速超过5.2%，是世界最大的合成氨和尿素生产国。2015年全国合成氨产量为5791.4万t，氮肥总产量为4970.57万t，农用氮肥施用折纯量为2361.57万t，全国合成氨生产企业307家，尿素生产企业164家，合成氨、尿素的产能和产量分别达到7310万t和6678万t（实物量）、8201万t和7059万t（实物量）。行业主要产品有合成氨（中间产品）、尿素、碳酸氢铵、硝酸铵等，其中尿素是最主要的产品，占氮肥总产量的69%以上。

全国氮肥生产企业主要分布在粮棉主产区和原料资源地，主要集中在山东、河南、山西、湖北、四川、河北、江苏、安徽等省，其中，以煤为原料的企业主要集中在农业主产区和无烟煤产地，以山东产量最大，其次是山西和河南；以天然气为原料的企业靠近气源地，以四川产量最大。

《石化和化学工业发展规划（2016—2020年）》显示，氮肥等重点行业产能过剩尤为明显。中国氮肥工业协会的数据表明，“十二五”期间尿素产能年均增长率达到5.1%，新建产能为3060万t，退出产能不足1300万t，产能过剩达1000万t。产能过剩导致企业运营困难，盈利能力下降。除此之外，氮肥行业随着电价、气价、运输等优惠政策的逐步取消，生产成本直线上涨，大批小型企业难以为继。2014年氮肥行业整体亏损56.6亿元，2015年亏损31.3亿元，其中亏损企业129家，亏损额为117.1亿元。

合成氨是氮肥工业的基础，2015年全国合成氨总产量为6120万t，装置规模较小。但随着优惠政策取消、产能过剩、竞争力疲软等因素，逐渐被市场淘汰，氮肥生产装置规模化明显提升，行业集中度大幅提高。2016年，全国30万t以上规模合成氨企业有111家，产能占比达70%，相比2013年提高了22%。

随着我国合成氨工业的快速发展，其带来的环境问题也日益显现，废水中氨氮的污染问题尤为突出。据统计，2010年我国合成氨工业的氨氮排放量约占全国工业行业总排放量的26%，COD排放量约占全国工业总排放量的4%，废水排放量约占全国工业总排放量的7%。我国合成氨企业的排污状况差异较大，以天然气、水煤浆、干煤粉等为原料制氨的企业配合先进的清洁生产工艺，其排污状况较好，以无烟煤为原料采用固定床常压煤气化工艺的企业排污状况较为严峻，有的企业生产工艺相对落后，半水煤气脱硫仍然采用氨水液相催化工艺，气体净化仍然采用铜洗工艺，导致其排污量较大。故亟须编制自行监测指南指导排污单位针对不同的原料和工艺，主动对生产过程的排污状况进行监测，了解企业自身对环境的影响，并采取更严格的管理措施和先进的清洁生产技术，以减少对环境的伤害。

2.2 开展自行监测是排污单位应尽之责

排污单位开展自行监测，向社会公开污染物排放状况是其应尽的法律责任。

《中华人民共和国环境保护法》第四十二条明确提出：“重点排污单位应当按照国家有关规定和监测规范安装使用监测设备，保证监测设备正常运行，保存原始监测记录”；第五十五条要求：“重点排污单位应当如实向社会公开其主要污染物的名称、排放方式、排放浓度和总量、超标排放情况，以及防治污染设施的建设和运行情况，接受社会监督”。

《中华人民共和国水污染防治法》第二十三条规定：“重点排污单位应当安装水污染物排放自动监测设备，与环境保护主管部门的监控设备联网，并保证监测设备正常运行。排放工业废水的企业，应当对其所排放的工业废水进行监测，并保存原始监测记录。具体办法由国务院环境保护主管部门规定”。

《中华人民共和国大气污染防治法》第二十四条规定：“企业事业单位和其他生产经营者应当按照国家有关规定和监测规范，对其排放的工业废气和本法第七十八条规定名录中所列有毒有害大气污染物进行监测，并保存原始监测记录”。

2.3 自行监测是氮肥工业排污许可证的重要组成部分

监测结果是评价排污单位治污效果、排污状况、对环境质量影响状况的重要依据，是支撑排污单位精细化、规范化管理的重要基础，在污染源达标状况判定、排放量核算等方面都需要有监测数据的支撑。自行监测是排污监测的主体形式，拥有基础性地位。监督性监测、执法监测等以自行监测为基础，发挥技术监督和技术执法的作用。因此，排污单位自行监测是精细化、规范化管理制度的重要基础。

我国正在研究制定“一证式”的排污许可制度，其中自行监测是排污许可证的重要载明事项。氮肥工业需要有专门的技术文件对其自行监测方案的编制和信息记录等提出明确要求，支撑氮肥工业排污许可证制度的实施。

2.4 相关标准规范对氮肥工业排污单位监测方案编制的技术规定不全面

我国涉及氮肥工业监测要求的标准规范较多，包括排放标准、监测技术规范、环评导则等。这些标准规范从不同角度对监测项目、监测技术提出要求，但存在覆盖面不全、针对性不强、不适用日常监测等问题，不能完全满足氮肥工业排污单位开展自行监测的需要。

2.4.1 监测频次是监测方案的核心内容，现有标准规范对监测频次的规定不能满足需要

《合成氨工业水污染物排放标准》（GB 13458—2013）中对监测频次的要求仅规定了按照国家有关污染源监测技术规范的规定执行，未涉及污染物指标的监测频次。

《环境影响评价技术导则 总纲》（HJ 2.1—2011）仅规定要对建设项目提出监测计划要求，缺少具体内容。

《国家重点监控企业自行监测及信息公开办法（试行）》（环发〔2013〕81号）对国控企业的监测频次提出了部分要求，但是作为规范性管理文件，规定相对笼统，未能针对氮肥工业污染物排放特点，无法满足氮肥工业企业自行监测方案编制要求。

2.4.2 现有标准规范中规定的内容不全面、不明确，需进一步加强对排污单位的指导

水污染物排放标准方面，现行的排放标准有《合成氨工业水污染物排放标准》（GB 13458—2013）对水污染物监测指标、排放限值、监测位置做出明确规定。

大气污染物排放标准方面，目前氮肥工业还没有关于大气污染物排放的国家行业标准，排污单位的废气监测主要依据现行的《大气污染物综合排放标准》（GB16297—1996）、《恶臭污染物排放标准》（GB 14554—1993）。氮肥工业生产过程中废气产污环节较多，各产污

环节排放的污染物有一定差别，需进一步明确监测点位、监测指标等内容。

2.5 从自行监测开展现状来看，氮肥工业排污单位自行监测有待加强

根据环境保护部数据中心提供的信息，标准编制组对 2016 年化肥工业 94 家国控重点企业自行监测情况进行了统计，这些企业主要分布在宁夏、甘肃、陕西、云南、贵州、四川、重庆、广西、广东、湖南、湖北、河南、山东、江苏、黑龙江、吉林、辽宁、内蒙古、山西、河北等省、自治区和直辖市，具有很强的代表性。94 家国控重点监测企业中在官方网站上公布了自行监测方案的有 30 家企业，其中 19 家氮肥工业排污单位自行监测主要存在以下 2 个问题：

一是自行监测指标严重不足。根据《合成氨工业水污染物排放标准》(GB 13458—2013)规定，废水监测项目包括 10 项：pH 值、悬浮物、化学需氧量 (COD_{Cr})、氨氮、总氮、总磷、氰化物、挥发酚、硫化物、石油类。19 家氮肥工业排污单位中有 16 家对其废水进行了自行监测，采用自动在线监测设备监测废水总排口的有 12 家。从企业自行监测发布平台数据看，废水监测项目主要集中在化学需氧量、氨氮、pH 值 3 个项目，监测方式主要为自动监测；其中仅 6 家企业监测了悬浮物、总氮、总磷、氰化物、挥发酚、硫化物、石油类，监测方式为手工，监测频次为 1 次/月。

二是废气排放监测普遍未得到重视。19 家氮肥工业排污单位中有 11 家对其废气进行了自行监测，采用自动在线监测设备监测排气筒的有 6 家。在自行监测中，由于缺少具体的标准规范规定，企业普遍将氮肥工业的监测重点放在废水上，废气排放监测未得到重视，一些企业只针对废气中常规污染物（如颗粒物、二氧化硫、氮氧化物）进行了监测，忽略了特征污染物（如氨、硫化氢等）的监测；一些企业废气监测点位也存在遗漏，往往只进行了对锅炉废气监测点位的设置，而一些工艺废气排放口（如造粒、包装废气排放口）均未纳入自行监测中。

3 国外企业自行监测情况

美国、英国、加拿大、德国、匈牙利、印度、墨西哥、荷兰等国污染源自行监测起步较早，上述国家对监测参数确定、监测方法、监测频次、监测报告、质量保证等都有较为详细的要求。

以美国为例，美国实施的是排污许可“一证式”管理制度，监测与报告是排污许可证文本中的重要内容。以 NPDES 排污许可为例，该许可是 1972 年美国《清洁水法》规定建立的排污许可证计划，称为“国家消除污染排放制度 (NPDES)”，授权美国环保署

(USEPA) 在全国实施，至今已有近 40 年历史。许可证文本由专门的技术人员、许可证编写者设计，包括个体许可证和一般许可证 2 大类，所有许可证的文本都包括首页、排放限值、监测与报告、特殊规定、标准规定等 5 方面的内容，其中针对企业具体情况设定的排放限值是许可证制度的核心内容，每项污染物的排放限值根据每个源的具体情况确定。排污单位自行监测方案由许可证编写者根据排污单位提供的产品、原辅材料、排污口历史分析测试数据等，结合专业判断有针对性地设计，没有统一性的规定，设计思路在《美国 NPDES 许可证编写者指南》中有详细介绍。

排污单位在申请排污许可证时，需要对本单位的排放状况进行分析，根据生产工艺和原辅材料使用情况，结合废水分析测试，确定各排污口排放的污染物。污染物分为常规污染物、非常规污染物和有毒有害污染物 3 类。常规污染物包括 5 种（五日生化需氧量、总悬浮固体、粪大肠菌群、pH 值、油和油脂）；有毒有害污染物参照《清洁水法》列出的有毒物质目录，包括 126 种重金属和人造有机化合物；非常规污染物指无法归类到上述 2 种类别的污染物（包括氨、氮、磷、化学需氧量、污水综合毒性等）。

2007 年世界经济发展与合作组织报告中对经合组织的成员国企业提出了自行监测的要求，指出企业自行监测并公开环境信息可以督促企业履行环境责任、优化政府监管职能。报告中还提到企业应首先制定监测方案以供环保部门审核，并配备相应的人员、技术和设施开展自行监测。企业自行监测和委托其他机构监测都是可取的方案。

4 氮肥工业企业污染物排放状况分析

合成氨是氮肥工业的基础。液氨可以作为肥料直接施用，但受储存、运输、施用条件的限制，通常加工为尿素、硝酸铵、碳酸氢铵以及各种含氮复合肥。氮肥工业企业污染物排放状况分析主要包括合成氨生产过程和氨加工的氮肥产品的生产过程。

4.1 工艺流程

4.1.1 合成氨工艺流程

生产合成氨，必须制备含有氢和氮的原料气，其基本生产过程见图 1。

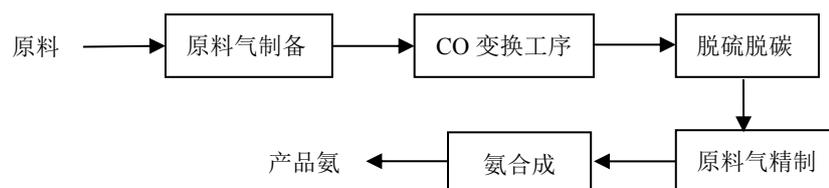


图 1 生产合成氨基本过程

氢气来源于水蒸气和含有碳氢化合物的各种燃料。目前，工业上普遍采用焦炭、煤、天然气、焦炉气、轻油、重油等燃料，在高温下与水蒸气反应的方法制氢。氮气来源于空气，可以在低温下将空气液化分离而得，也可在制氢的过程中加入空气，将空气中的氧与可燃物质反应而除去，剩下的氮和氢混合，获得氮氢混合气。除电解水（此法因电能消耗大而受到限制）以外，不论用什么原料制取的氢、氮原料气，都含有硫化物、一氧化碳、二氧化碳等杂质。这些杂质不但能腐蚀设备，而且能使氨合成催化剂中毒。因此，把氢、氮原料气送入合成塔之前，必须进行净化处理。除去各种杂质，获得纯净的氢、氮混合合成气。合成氨的生产过程包括以下 3 个共同步骤：第 1 步，原料气的制取。制备含有氢气、一氧化碳、氮气的粗原料气。一般由造气、空分工序组成。第 2 步，原料气的净化。除去粗原料气中氢气、氮气以外的杂质。一般由原料气的脱硫、一氧化碳的变换、二氧化碳的脱除、原料气的精制工序组成。第 3 步，原料气的压缩与合成。将符合要求的氢氮混合气压缩到一定的压力后，在高温、高压和有催化剂的条件下，将氢氮混合气合成为氨。一般由压缩、合成工序组成。

合成氨工艺根据制气来源不同可分为固体燃料气化制气（煤、焦炭等）和烃类制气（天然气、焦炉气和重油等），其中，固体燃料气化技术主要包括固定床常压式气化技术、固定床加压连续气化技术、气流床气化技术；烃类制气工艺主要包括天然气制气、焦炉气制气和重油部分氧化制气。

固定床常压煤气化制氨投资小、容易操作，原料价格高、污染物排放量大，国内中小型氮肥厂普遍采用；固定床加压连续气化投资较高，所用气化炉结构复杂，入炉煤须为机械强度及热稳定性好、粒度均匀、不易黏结、灰分低、化学活性高、含氯量低的块煤，原料来源受一定限制；气流床气化技术，原料形态包括干煤粉和水煤浆，对煤种、粒度、含硫、含灰都具有较大的兼容性，碳转化率高、能耗低、生产强度大、污染少，其清洁、高效代表着当今技术发展潮流；天然气是生产合成氨的优质原料，清洁环保、便于输送和加压转化，相较于其他所有制气类型，具有投资省、能耗低的明显优势。国际上合成氨的生产以天然气为主要原料，中国缺油少气煤炭相对丰富的资源特征，决定了我国合成氨生产以煤为主。

与其他国家约 80% 的企业采用天然气为原料制氨不同，煤制氨在我国仍占主要地位，2015 年全国合成氨产量原料结构如表 1 所示，合成氨生产原料以煤为主，2015 年以煤为原料的合成氨产量占全国总产量的 78.8%，其次是天然气占 19.2%，焦炉气和油分别占 1.2% 和 0.4%，炼焦副产等合成氨产量占 0.4%。

表 1 2015 年合成氨产量原料结构

原料	全国占比/%
合计	100.0
煤	78.8
其中：固定床常压煤气化	49.8
水煤浆、干煤粉、碎煤加压气化	28.1
恩德煤气化、常压富氧气化	0.9
天然气	19.2
焦炉气	1.2
油	0.4
其他	0.4

根据原料不同，原料气的制备和净化方法也不相同，其生产过程存在差异。我国主要的合成氨生产工艺包括无烟煤固定床常压气化制氨、碎煤固定床加压连续气化制氨、干煤粉气流床气化制氨、水煤浆加压气化制氨、天然气蒸汽转化制氨、焦炉气蒸汽转化制氨、重油氧化法制氨等，各生产工艺类型统计见表 2，生产工艺流程见图 2~图 5。

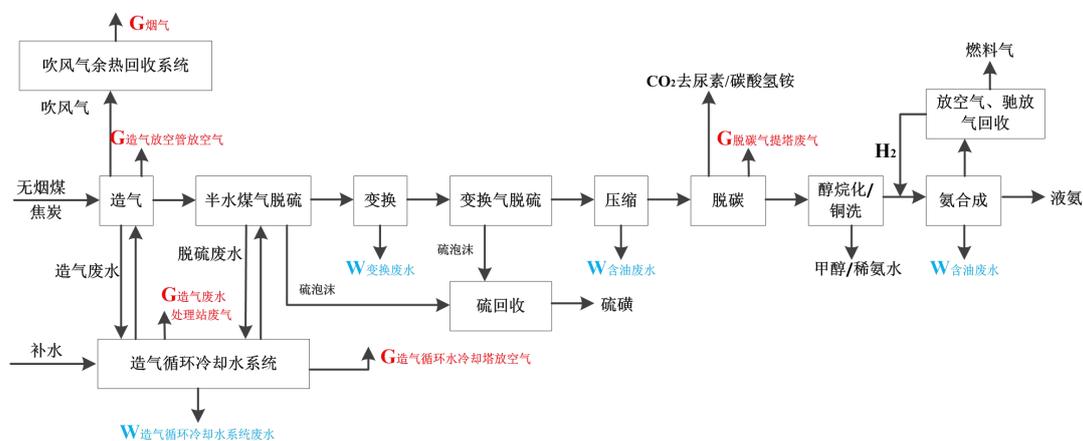


图 2 固定床常压煤气化工艺合成氨生产工艺流程

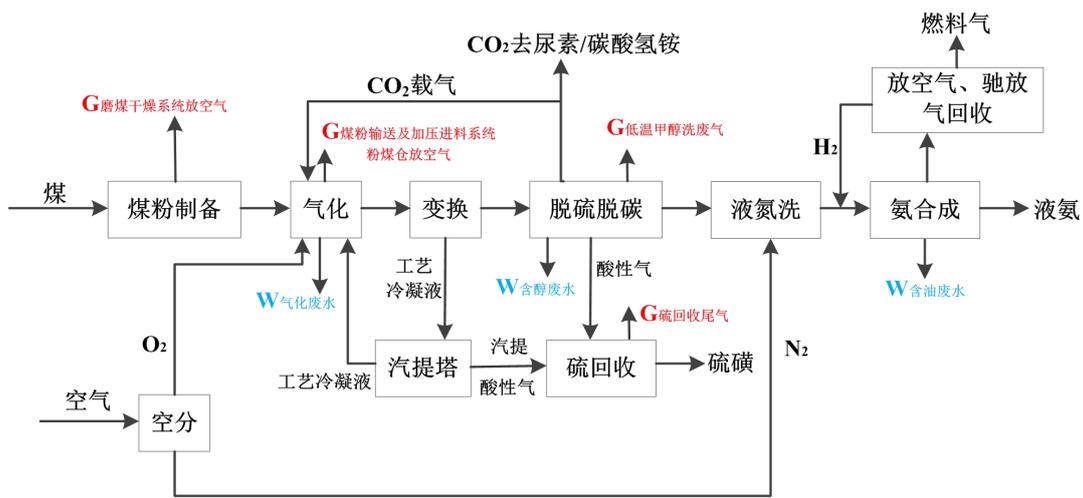


图3 干煤粉气流床气化工工艺合成氨生产工艺流程

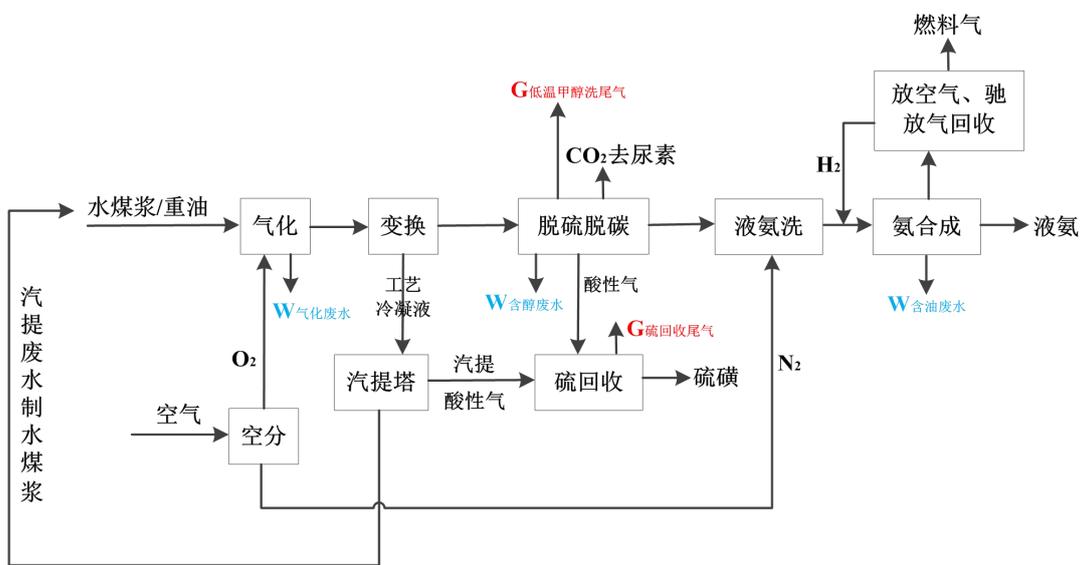


图4 水煤浆气流床气化工工艺/重油部分氧化工艺合成氨生产流程

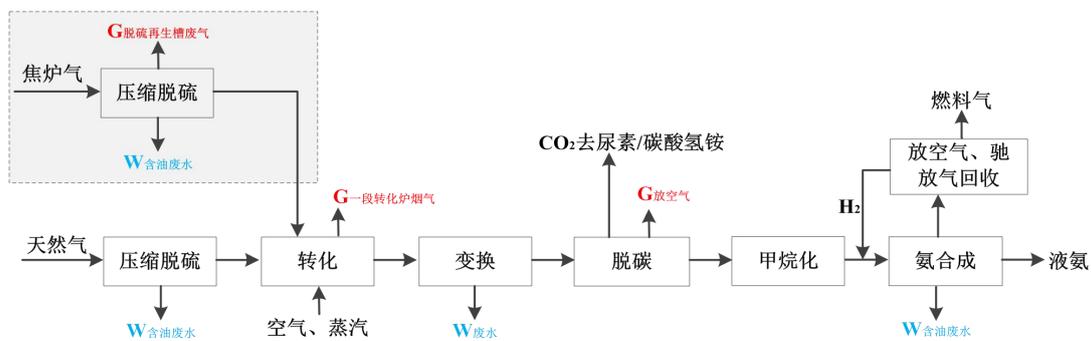


图5 天然气/焦炉气转化工艺合成氨生产流程

表 2 合成氨生产工艺

原料类型	生产单元	工艺名称	工艺类型	生产单元	工艺名称	工艺类型			
煤制气	备煤	进料	汽车/船/火车/皮带						
		储存	露天堆放/密闭储存						
	原料气制备	固定床常压煤气化工艺	空气型/富氧型/其他				原料气净化	半水煤气脱硫	干法脱硫/湿法脱硫/其他
								变换	中低温变换/全低温变换/其他
								变换气脱硫	生化湿法脱硫+精脱硫/干法脱硫+精脱硫/其他
								硫回收	硫泡沫熔硫
								压缩	/
								脱碳	碳丙液物理吸收/热钾碱吸收/聚乙二醇二甲醚溶液吸收/联产碳酸氢铵/其他
	原料气制备	水煤浆气流床化工艺	GE/多喷嘴/多元料浆/其他				原料气净化	原料气精制	醇烃法/醇烷法/其他
								变换	宽温耐硫变换/其他
								脱硫脱碳	低温甲醇洗/聚乙二醇二甲醚溶液吸收/其他
	原料气制备	干煤粉气流床气化工工艺	Shell 炉/航天炉/GSP 炉/科林炉/其他				原料气净化	硫回收	克劳斯炉/Lo-CAT 法/其他
								原料气制备	液氮洗/其他
原料气制备	碎煤固定床加压气化工工艺	鲁奇炉/BGL 技术/其他	原料气净化	变换	高低温变换/其他				
				原料气制备	脱碳	甲基二乙醇胺/其他			
天然气(焦炉气)制气	原料气制备	蒸汽转化法	一段转化法/二段转化法	原料气净化	原料气精制	甲烷化/冷箱/其他			
		部分氧化法	催化部分氧化法/非催化部分氧化法						
重油制气	原料气制备	重油部分氧化法	GE/其他	原料气净化	变换	宽温耐硫变换/其他			
					脱硫脱碳	低温甲醇洗/NHD 溶液吸收/其他			
					硫回收	克劳斯炉/Lo-CAT 法/其他			
					原料气精制	液氮洗/甲烷化/其他			

原料类型	生产单元	工艺名称	工艺类型	生产单元	工艺名称	工艺类型
氨合成		高压法/中压法/低压法	合成气压缩			
			氨合成			
			氨冷冻			
			氨回收/氢回收			
			氨储存			

4.1.2 尿素生产工艺流程

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。2012 年，我国共有尿素生产企业 170 家，尿素生产装置 262 套，尿素产量为 61926 kt。尿素生产工艺以水溶液全循环法、氨气提法、二氧化碳气提法为主（图 6）。2012 年按原料分类的尿素装置情况见表 3。

表 3 2012 年按原料分类的尿素装置情况表

项目	装置数/套	产量/kt	天然气原料		焦炉气原料		连续煤气化		常压煤气化		
			装置/套	产量/kt	装置/套	产量/kt	装置/套	产量/kt	装置/套	产量/kt	
CO ₂ 气提工艺	大型	23	11244	16	8893			7	2351		
	中小型	54	15638	7	2233	3	470	8	2344	36	10591
氨气提工艺	大型	8	3470	8	3470						
	中小型	7	1184					1	335	6	849
水溶液全循环工艺	170	30390	20	2661	2	159	13	3261	135	24309	
合计	262	61926	51	17257	5	629	29	8291	177	35749	
占比/%				27.9		1.0		13.4		57.7	

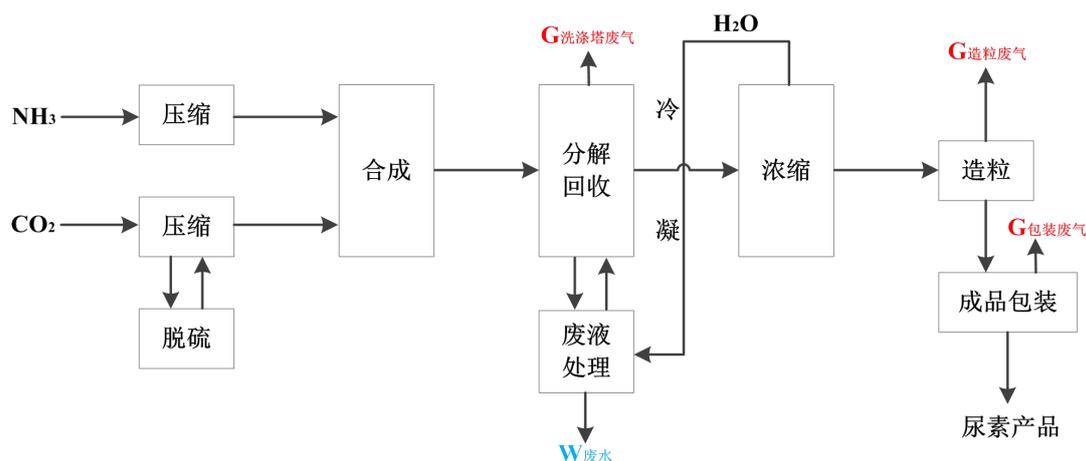


图 6 尿素生产工艺流程

从上述生产工艺来看，尿素生产工艺流程分为压缩、合成、分解回收、浓缩、造粒、工艺废液回收、成品包装 7 个阶段。

4.1.3 硝酸铵生产工艺流程

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。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（图 7）。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。

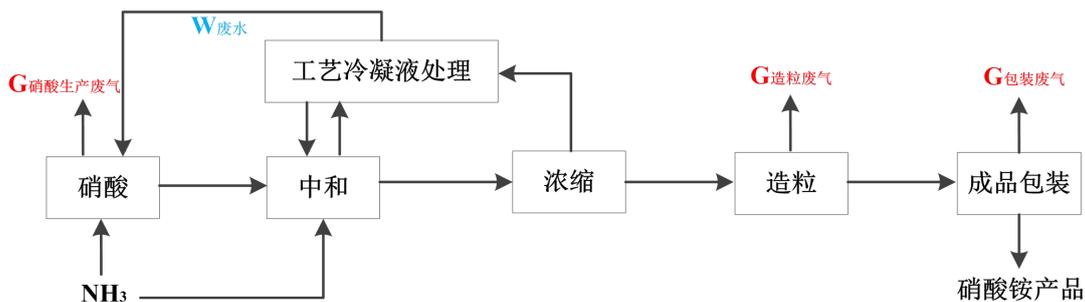


图 7 硝酸铵生产工艺流程

4.1.4 碳酸氢铵生产工艺流程

碳酸氢铵，又称碳铵，是一种碳酸盐，含氮 17.7% 左右。可作为氮肥，由于其可分解为 NH_3 、 CO_2 和 H_2O 3 种气体，故又称气肥。生产碳铵的原料是氨、二氧化碳和水。碳酸氢铵无色，呈粒状、板状或柱状结晶体，碳铵是无（硫）酸根氮肥，其 3 个组分都是作物的养分，不含有害的中间产物和最终分解产物，长期施用不影响土质，是最安全的氮肥品种之一。其生产工艺流程见图 8。

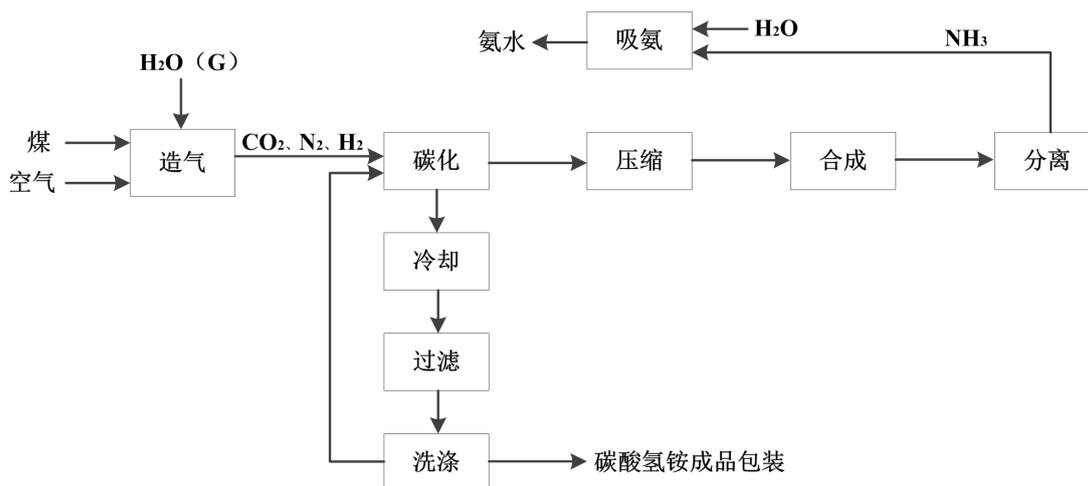


图 8 碳酸氢铵生产工艺流程

从图 8 来看，碳酸氢铵生产实际上是合成氨生产的一个气体净化过程，即脱碳工段，该工艺充分利用了合成氨生产时产生的需要脱除的二氧化碳气体进行生产得到碳酸氢铵产品。

4.1.5 联醇生产工艺流程

甲醇是一种基本的有机原料。主要用于制甲醛、香精、染料、医药、火药、防冻剂、溶剂等。工业上合成甲醇几乎全部采用一氧化碳加压催化加氢的方法，其生产工艺主要为串联生产（图 9）。

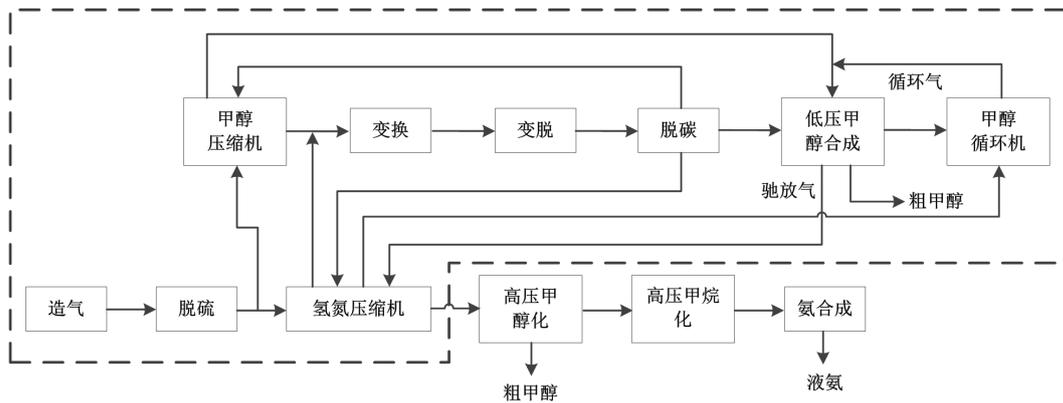


图9 联醇（串联）生产工艺流程

从上述生产工艺来看，联醇生产实际上是合成氨生产的一个气体净化过程，即精制工序，通过联醇生产，不但进一步净化了原料气中的一氧化碳和二氧化碳，而且副产得到了甲醇，同时替代了传统的精制工艺“铜洗”。由于取消了铜洗工艺，减少了电解铜的消耗，也减少了环境污染，经济效益和社会效益显著。

4.1.6 环保工艺流程

4.1.6.1 两水闭路循环工艺

两水闭路循环工艺是指将合成、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℃）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（图10）。

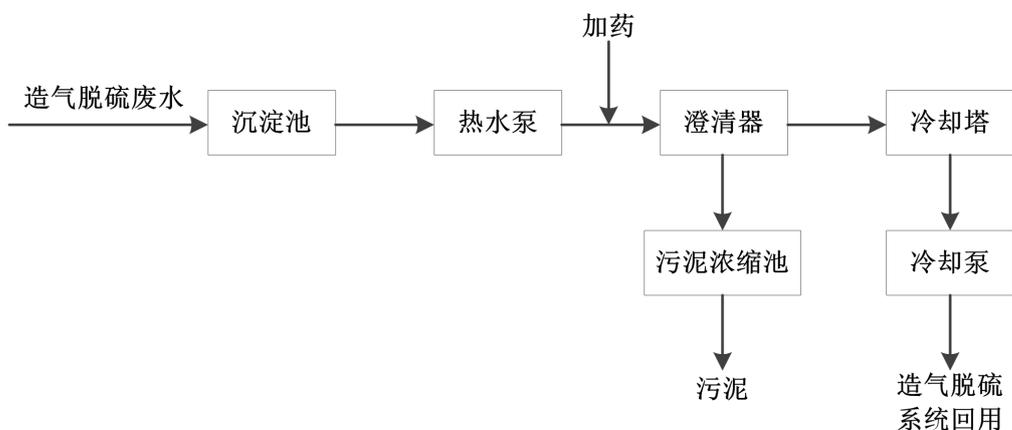


图10 典型造气脱硫废水的处理工艺流程

4.1.6.2 含氨废水的治理技术及氨氮排放工艺

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气提法脱氨，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。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，我国许多中小型氮肥厂使用氨水脱硫工艺，但脱硫废水中氨氮含量较高，20万t/a的氮肥企业每小时排放氨氮浓度为200~400mg/L的废水约10t。为有效降低氨氮的总排放量，脱硫工艺可改进为非氨氮源工艺脱硫，如碱液法等。

4.1.6.3 尿素工艺冷凝液处理工艺

尿素生产中的废水主要为尿素装置工艺冷凝液，主要含有氨氮、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 NH_3 和尿素含量均小于5mg/L，该技术也是欧盟尿素生产工艺废水处理BAT技术（图11）。

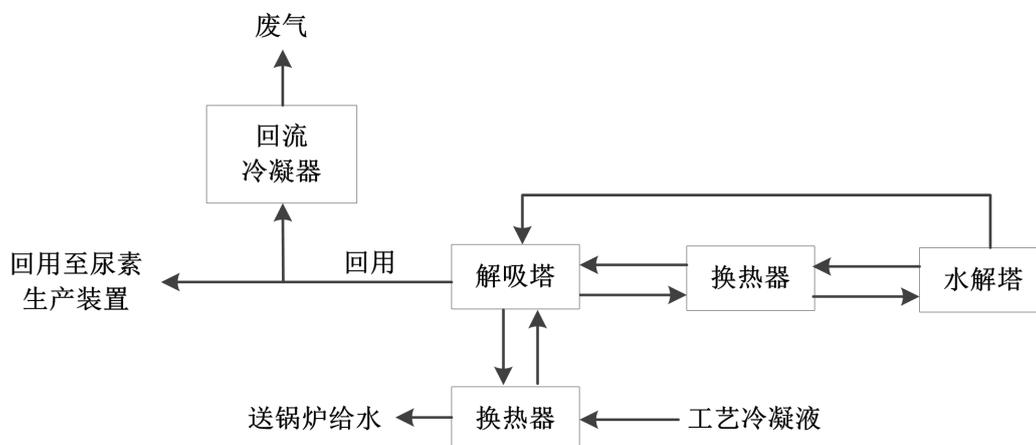


图11 尿素工艺冷凝液深度解吸水解工艺流程

4.1.6.4 末端污水治理工艺

采用A/O法、曝气生物滤池等脱氨生化工艺，可以很好地去除污水中的氨氮、化学需氧量等污染物，达到较好的出水水质。

目前，我国已有部分氮肥生产企业采用两级厌氧/好氧的末端污水处理工艺（图12），取得了良好的污染治理效果。

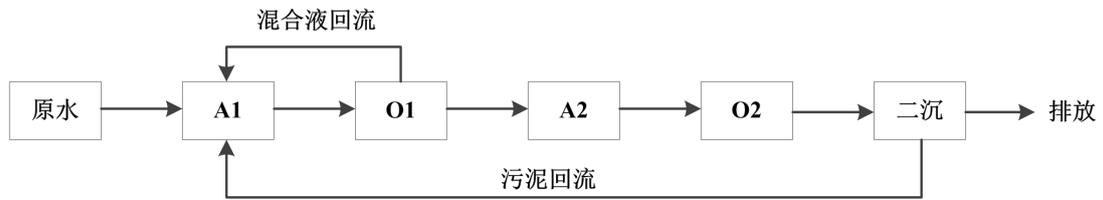


图 12 两级厌氧/好氧的末端污水处理工艺流程

4.2 废水污染物排放状况分析

由于采用的原料和生产工艺各异，氮肥工业企业废水污染物排放存在一定差异，总体来说，氮肥工业企业废水类型主要有以下几种：固定床常压煤气化工艺造气废水、造气循环水冷却塔排污水、反渗透浓盐水、变换冷凝液、脱硫再生废液、循环冷却水、铜洗废水、含油废水、尿素工艺废液、硝酸铵工艺废液地面冲洗水和生活废水，其来源和去向如表 4 所示。

表 4 氮肥工业主要产品的废水来源与去向

产品	生产工段	废水类型	主要污染物	去向
合成氨	造气工段	造气废水	悬浮物、硫化物、氨氮、总有机碳、氰化物、挥发酚、苯系物、苯并[a]芘、多环芳烃	回收利用或去污水处理站
		造气循环水冷却塔排污水	硫化物、氨氮、总有机碳、氰化物、挥发酚、苯系物、苯并[a]芘、多环芳烃	回收利用或去污水处理站
		反渗透浓盐水	盐分	送入除盐水站或去污水处理站
	变换工段	工艺冷凝液	氨	气提回收利用或去污水处理站
	脱硫工段	脱硫再生废液	硫化物、石油类	回收利用或去污水处理站
	脱碳工段	设备冷却水、过滤器排水	氨	气提回收利用或去污水处理站
		铜洗废水	氨	气提回收利用或去污水处理站
合成工段	油分离器排污废水	氨、石油类	经油水分离后，油送有资质单位处理，水可回用于造气循环水	
尿素	分离、浓缩工段	工艺废液	尿素、氨	采用解吸方式回收其中的氨后，可循环利用或去污水处理站
硝酸铵	浓缩工段	工艺废液	硝酸	冷凝回用于硝酸生产
其他		地面冲洗水	悬浮物	雨污分流，自然蒸发不外排
		煤场喷洒水	悬浮物	雨污分流，自然蒸发不外排
		生活污水	化学需氧量、生化需氧量、悬浮物和氨氮	经化粪池预处理后排入污水处理站

以某固定床常压煤气化工艺，年产合成氨 20 万 t 的企业为例（图 13），全厂废水总排口每年排放化学需氧量 19.3 t，悬浮物 2.69 t，氨氮 0.26 t，石油类 0.031 t，硫化物 0.0036 t，氰化物和挥发酚排放量为 0，废水排放量 528000m³；以某天然气为原料，年产合成氨 8 万 t、尿素 13 万 t 的企业为例（图 14），全厂废水总排口每年排放化学需氧量 1.6t，氨氮 0.74t，悬浮物 0.27 t，石油类 0.021t，废水排放量 80098m³。

上述数据显示废水污染物中化学需氧量、氨氮、悬浮物排放量较大，其余污染物排放量相对较小。

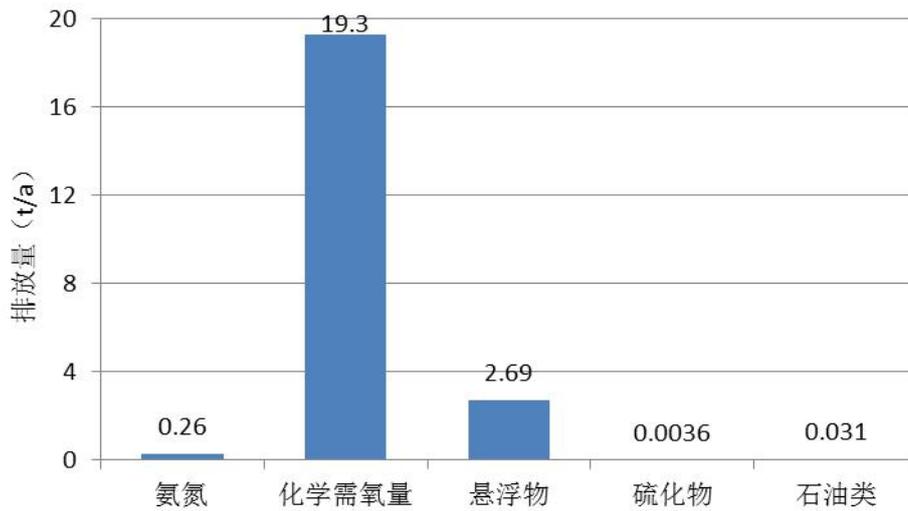


图 13 某固定床常压煤气化工艺合成氨企业废水污染物排放状况

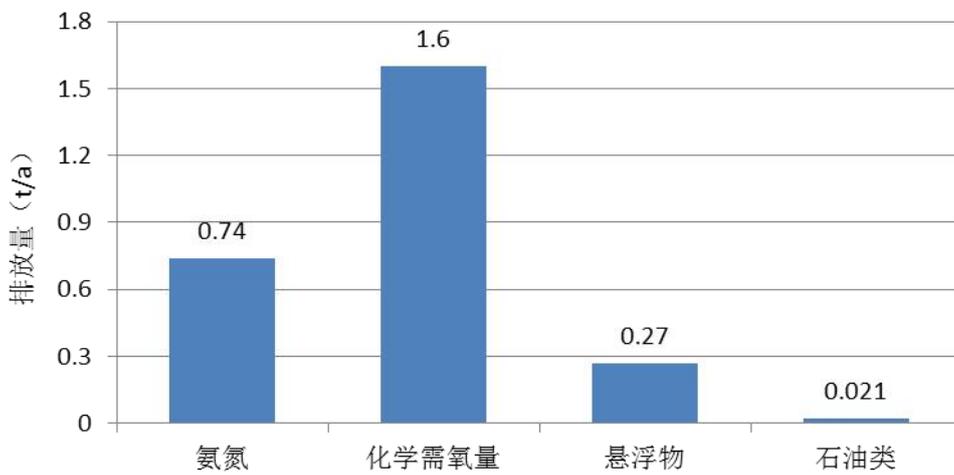


图 14 某天然气合成氨生产尿素企业废水污染物排放状况

4.3 废气污染物排放状况分析

由于采用的原料和生产工艺各异，氮肥工业企业废气污染物排放存在很大差异，总体来讲，氮肥工业企业废气类型主要有以下几种：煤制备废气、造气废气、脱硫废气、脱碳废气、精制废气、合成废气、联产其他产品的生产废气（如尿素、硝酸铵、甲醇等）及环保处理设施有组织排放废气、无组织排放废气，其来源和去向如表 5 所示。

表5 氮肥工业主要产品的废气来源与去向

产品	生产工段		来源	主要污染物	去向	
合成氨	以煤为原料	备煤	含尘废气排气筒	颗粒物	采用布袋除尘器等方式处理后经排气筒排放	
		固定床常压煤气化工艺	原料气制备	吹风气余热回收系统或三废混燃系统排气筒	颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、汞及其化合物	处理后直接排放
				造气废水处理站废气收集处理设施排气筒	氨、硫化氢、酚类、非甲烷总烃、苯并[a]芘	处理后经排气筒排放
			造气炉放空管	颗粒物、氨、硫化氢、酚类、非甲烷总烃、苯并[a]芘	开车期间直接排放或引入余热回收系统燃烧后经排气筒排放	
		原料气净化	脱碳气提塔排气筒	氨、硫化氢、非甲烷总烃	处理后直接排放	
		干煤粉气流床气化工艺	原料气制备	磨煤及干燥系统排气筒	颗粒物 ^a 、氮氧化物	处理后直接排放
				煤粉输送及加压进料系统粉煤仓排气筒	颗粒物、甲醇 ^b 、硫化氢 ^b	处理后直接排放或引入余热回收系统燃烧后经排气筒排放
			原料气净化	低温甲醇洗尾气洗涤塔排气筒	甲醇、硫化氢	处理后直接排放或引入余热回收系统燃烧后经排气筒排放
				硫回收尾气排气筒	二氧化硫、硫酸雾	处理后直接排放
		水煤浆气流床气化工艺	原料气净化	低温甲醇洗尾气洗涤塔排气筒	甲醇、硫化氢	处理后直接排放或引入余热回收系统燃烧后经排气筒排放
	硫回收尾气排气筒			二氧化硫、硫酸雾	处理后直接排放	
	碎煤固定床加压气化工艺	原料气净化	酸性气体脱除设施排气筒	甲醇、非甲烷总烃、二氧化硫、氮氧化物	处理后直接排放或引入余热回收系统燃烧后经排气筒排放	
			硫回收尾气排气筒	二氧化硫、硫酸雾	处理后直接排放	
	以天然气为原料	蒸汽转化法	原料气制备	一段转化炉排气筒	颗粒物、氮氧化物	处理后直接排放
	以焦炉气为原料	部分转化法	原料气制备	脱硫再生槽废气排放口	硫化氢、氨	处理后直接排放或引入余热锅炉燃烧后经排气筒排放
				一段转化炉排气筒	颗粒物、氮氧化物	处理后直接排放
	以油为原料	重油部分氧化法	原料气净化	低温甲醇洗尾气洗涤塔排气筒	甲醇、硫化氢	处理后直接排放或引入余热锅炉燃烧后经排气筒排放
				硫回收尾气排气筒	二氧化硫、硫酸雾	处理后直接排放
	尿素	二氧化碳气提法/氨		放空气洗涤塔(或吸收塔)排气筒	氨	经脱盐水二级洗涤、吸收后由排气筒排放

产品	生产工段	来源	主要污染物	去向
	气提法/水溶液全循环法	造粒塔或造粒机排气筒	颗粒物、氨、甲醛 ^c	除尘回收或直接排放
		包装机排气筒	颗粒物	除尘回收或直接排放
硝酸铵	常压中和法/加压中和法/管式反应器	造粒塔排气筒	颗粒物、氨	除尘回收或直接排放
		包装机排气筒	颗粒物	除尘回收或直接排放
醇氨联产	合成工序	甲醇洗放空气	硫化氢、甲醇	处理后循环使用
污水处理环保设施		污水处理场废气收集处理设施排气筒	硫化氢、氨、酚类、非甲烷总烃	处理后经排气筒排放
无组织废气		设备密封件老化造成的跑冒滴漏，原料和产品储罐的呼吸，产品包装，污水环保设施（如曝气池等）无组织排放，煤场、灰场产生的扬尘等	颗粒物、硫化氢、氨、二氧化硫、氮氧化物、甲醇、酚类、苯并[a]芘等	直接排放

注：^a若原料气未经脱硫，可能产生二氧化硫。

^b若干煤粉气流床气化装置煤粉输送载气采用来自低温甲醇洗脱硫脱碳设施的二氧化碳气时，会产生甲醇、硫化氢。

^c造粒过程使用甲醛则可能排放甲醛。

以某固定床常压煤气化工艺，年产合成氨 20 万 t 的企业为例（图 15），全厂每年排放颗粒物 92 t，二氧化硫 581 t，氮氧化物 216 t，氨 0.122 t；以某天然气为原料，年产合成氨 4 万 t、硝酸铵 4 万 t 的企业为例（图 16），全厂每年排放颗粒物 0.08 t，二氧化硫 2.30 t，氮氧化物 48.3 t（合成硝酸装置尾气）。

上述数据显示，颗粒物、二氧化硫、氮氧化物的排放量较大。

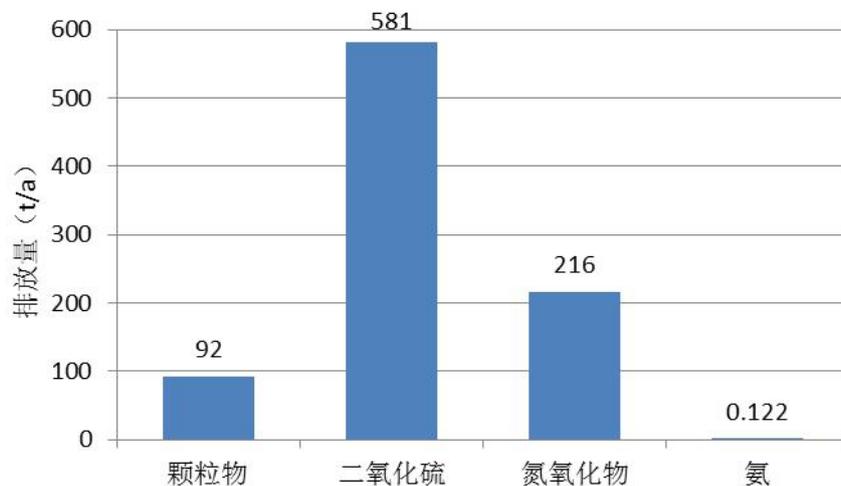


图 15 某固定床常压煤气化工艺合成氨企业废气污染物排放状况

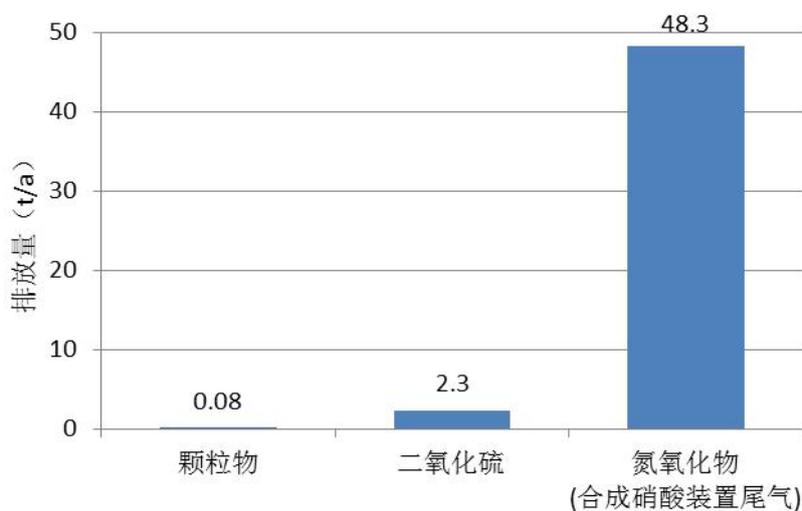


图 16 某天然气合成氨生产硝酸铵企业废气污染物排放状况

4.4 噪声来源分析

氮肥工业企业噪声源主要有 3 类：

- a) 各类生产机械产生的噪声：破碎设备、筛分设备、风机、空压机、各类压缩机、水泵等；
- b) 环保处理设施设备产生的噪声：生化处理曝气设备、污泥脱水设备等；
- c) 锅炉燃烧产生的噪声：燃料搅拌、鼓风机设备等。

4.5 固体废物来源分析

氮肥工业企业固体废物主要有 2 类：一类是一般固废，如造气炉渣、锅炉炉渣以及生活垃圾等，一般的处置方式为综合利用或送渣场填埋等；另一类是危废，如铜泥、废催化剂等，处置的方式一般为厂家回收利用或送有资质的单位进行处置。固体废物排放去向见表 6。

表 6 固废产生源及排放去向

序号	名称	主要成分	类别	排放去向
1	造气炉渣	炉渣	一般固废	综合利用或送渣场填埋
2	锅炉炉渣	炉渣	一般固废	综合利用或送渣场填埋
3	除尘器灰渣	灰渣	一般固废	综合利用或送渣场填埋
4	污水处理过程中产生的污泥	污泥	一般固废	综合利用或送渣场填埋
5	铜泥	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ 、油污和少量金属铜渣等	危废	厂家回收利用
6	废催化剂	Fe、Fe ₂ O ₃ 、Fe ₃ O ₄ 、NiO、CuO、CoO、MoO ₃ 等	危废	厂家回收利用
7	生活垃圾	生活垃圾	一般固废	环卫定期清运

5 标准制订的基本原则和技术路线

5.1 标准制订的基本原则

5.1.1 以《总则》为指导，根据行业特点进行细化

本标准的主体内容是以《总则》为指导的，根据《总则》中确定的基本原则和方法，结合氮肥工业单位实际的排污特点，进行具体化和明确化。

5.1.2 以污染物排放标准为基础，全指标覆盖

污染物排放标准规定的内容是本标准制订的重要基础，在污染物指标确定上，主要以当前实施的污染物排放标准为依据。对于污染物排放标准中已明确规定了监测频次的污染物指标，以污染物排放标准为准。

同时，根据实地调研以及相关数据分析结果，对实际排放的或地方实际进行监管的污染物指标，进行适当考虑，选测或在摸底监测基础上确定是否纳入监测。

5.1.3 以满足排污许可制度实施为主要目标

本标准的制订以能够满足支撑氮肥工业排污许可制度实施为主要目标，氮肥工业排污许可工作方案中作为管控要素的源尽可能纳入，许可工作方案中进行总量控制的污染物指标监测频次按日监测或自动监测处理。

5.2 标准制订的技术路线

根据资料调研和多次专家讨论、审议，形成本标准制订的技术路线。

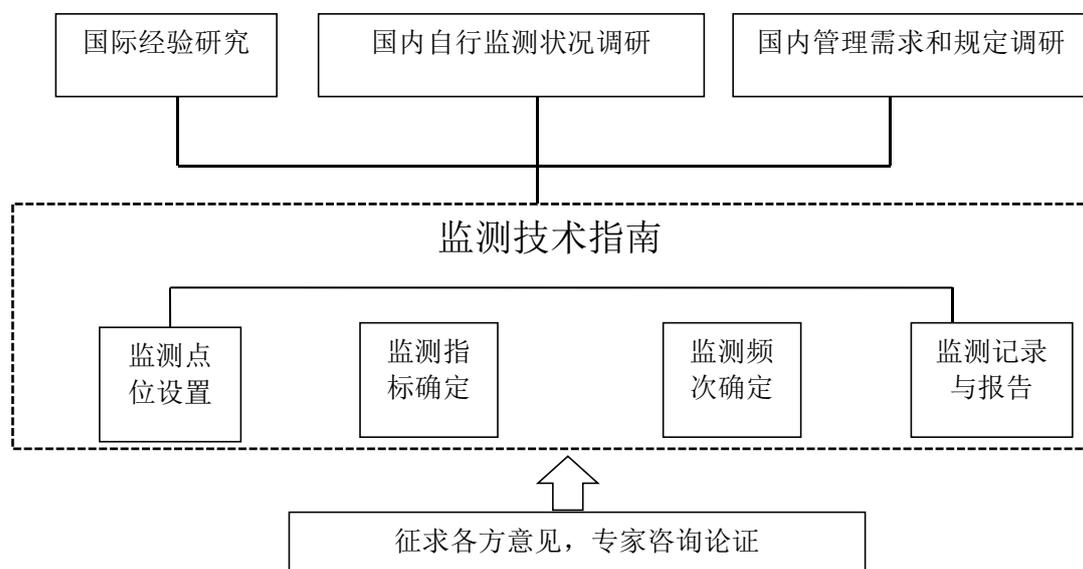


图 17 标准制订的技术路线

6 标准研究报告

6.1 适用范围

本《指南》提出了氮肥工业排污单位自行监测的一般要求、监测方案制定、信息记录和报告的基本内容和要求。

氮肥工业排污单位可参照本《指南》在生产运行阶段对其排放的水、气污染物，噪声以及对其周边环境质量影响开展自行监测。

另外，大多数的氮肥工业排污单位都配有自备电厂、配套动力锅炉、余热锅炉等设施，为避免与《排污单位自行监测技术指南 火力发电及锅炉》内容重复，在本标准适用范围作了适当说明，本标准直接引用，不再作重复规定。

6.2 监测方案制定

按照《总则》关于监测频次的总体要求，同时结合氮肥工业污染物的实际排放状况与排污许可证申请与核发的技术要求，确定氮肥工业各排污口不同污染物的监测频次。

氮肥工业作为污染物排放量大的行业，均按《总则》对重点排污单位的要求确定各排污口不同污染物的监测频次。

6.2.1 废水排放监测

氮肥工业废水排放监测主要规定了废水总排出口、雨水排出口监测点位、监测指标、监测频次。为核算污染物排放总量，须对废水流量进行自动在线监测（雨水外排口除外）。

（1）总排出口监测指标主要以《合成氨工业水污染物排放标准》（GB 13458—2013）为依据。《合成氨工业水污染物排放标准》（GB 13458—2013）中规定排污单位废水总排出口主要控制 pH 值、悬浮物、化学需氧量、氨氮、总氮、总磷、氰化物、挥发酚、硫化物、石油类等 10 项污染物指标。

企业污染物排放状况分析显示，化学需氧量、氨氮、悬浮物为氮肥工业排放量较大的污染物，按《总则》5.3.2 的要求，规定上述 3 项均为主要监测指标，其最低监测频次为日~月，其他监测指标的最低监测频次为季度~半年。结合排污许可证制度管理，废水流量监测频次一律规定为自动监测，以便污染物总量的准确核定。化学需氧量和氨氮为我国“十三五”期间水污染物总量减排控制项目，pH 值是衡量溶液酸碱性的尺度，涉及水中化学变化，化工生产过程都与 pH 值有关，根据《水污染防治法》第二十三条规定：“实行排污许可管理的企业事业单位……重点排污单位还应当安装水污染物排放自动监测设备……”，故规定排污单位自动监测流量、pH 值、化学需氧量和氨氮。

在总量控制制度的约束和推动下，近年来我国化学需氧量和氨氮等主要水污染物排放总量呈下降的趋势，但总氮、总磷已成为影响我国地表水及近岸海域水质的重要污染因子，《水污染防治行动计划》第二十一条要求“要选择对水环境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”。含氮化合物为氮肥工业的特征污染物，锅炉除盐水系统涉及含磷阻垢剂的添加，污水处理系统同样涉及磷酸二氢钾等含磷试剂的添加，故将总氮、总磷归为废水总排口的主要监测指标。规定直接排放的排污单位和间接排放的排污单位分别按周和按月对悬浮物、总氮和总磷开展监测，总氮、总磷实施总量控制的区域，总氮、总磷最低监测频次按日执行。

氮肥工业排污单位的合成氨生产工艺涉及少量石油类的排放，以煤和油为原料的排污

单位还涉及少量氰化物、挥发酚和硫化物的排放，虽然石油类、氰化物、挥发酚和硫化物均为其他监测指标，但直接排放仍对环境有较大影响，故规定直接排放的排污单位和间接排放的排污单位分别按月和按季度对上述 4 项指标开展监测。另外，规定以天然气为原料的排污单位按年监测硫化物、氰化物、挥发酚。

(2) 雨水排放口主要涉及流量、pH 值、化学需氧量、氨氮和悬浮物 5 项监测指标，监测频次受降雨影响，规定在排放期间按日监测。

6.2.2 废气有组织排放监测

按照《总则》重点排污单位的总体原则规定了以煤为原料、以天然气为原料、以焦炉气为原料、以油为原料的情况下，不同工艺废气排放口监测点位、监测指标及最低监测频次。为核算污染物排放总量，污染物指标监测的同时必须同步监测烟气参数（固定床常压煤气化工艺造气炉放空管除外）。

(1) 根据《总则》5.2.1.1 确定的原则“废气主要污染源包括：c) 化工类生产工序的反应设备（化学反应器/塔、蒸馏/蒸发/萃取设备等）为主要污染源。废气排放口的主要排放口包括：a) 主要污染源的废气排放口为主要排放口；b) ‘排污许可证申请与核发技术规范’确定的主要排放口”，对接《排污许可证申请与核发技术规范 化肥工业—氮肥》，梳理出氮肥工业排污单位的有组织废气污染源和排放口类型（表 7）。

表 7 氮肥工业排污单位有组织废气污染源和排放口类型

污染源			排放口类型		
以煤为原料	备煤		含尘废气排气筒	一般排放口	
		固定床常压煤气化工艺	原料气制备	吹风气余热回收系统或三废混燃系统排气筒	主要排放口
				造气废水处理站废气收集处理设施排气筒	特殊排放口
				造气炉放空管	特殊排放口
		原料气净化	脱碳气提塔排气筒	一般排放口	
	干煤粉气流床煤气化工艺	原料气制备	磨煤及干燥系统循环风机排气筒	主要排放口	
			煤粉输送及加压进料系统粉煤仓排气筒	主要排放口	
		原料气净化	低温甲醇洗尾气洗涤塔排气筒	一般排放口	
			硫回收尾气排气筒	主要排放口	
	水煤浆气流床煤气化工艺	原料气净化	低温甲醇洗尾气洗涤塔排气筒	一般排放口	
			硫回收尾气排气筒	主要排放口	
	碎煤固定床加压气化工工艺	原料气净化	酸性气体脱除装置排气筒	主要排放口	
			硫回收尾气排气筒	主要排放口	
	以天然气为原料	蒸汽转化法	原料气制备	一段转化炉排气筒	主要排放口
以焦炉气为原料	部分转化法	原料气制备	脱硫再生槽废气排气筒	主要排放口	
			含一段转化炉排气筒	主要排放口	
以油为原料	重油部分氧化法	原料气净化	低温甲醇洗尾气洗涤塔排气筒	一般排放口	

污染源			排放口类型
		硫回收尾气排气筒	主要排放口
尿素		放空气洗涤塔（或吸收塔）排气筒	主要排放口
		造粒塔或造粒机排气筒	主要排放口
		包装机排气筒	一般排放口
硝酸铵		造粒塔排气筒	主要排放口
		包装机排气筒	一般排放口
污水处理环保设施		污水处理场废气收集处理设施排气筒	一般排放口

其中除《排污许可证申请与核发技术规范 化肥工业—氮肥》规定的主要排放口外，脱硫再生槽废气排气筒、尿素放空气洗涤塔（或吸收塔）排气筒和造粒塔或造粒机排气筒属于化工类生产工序反应设备的排放口，故也视为主要排放口。

此外，造气废水处理站废气收集处理设施排气筒为密闭集输造气废水中逸散出污染物气体所用；造气炉放空管主要用于开车起炉期间放空气的排放，排气量不稳定，不需同时监测废气流量。上述 2 类排气筒为特殊排放口。

（2）氮肥工业共涉及颗粒物、二氧化硫、氮氧化物、汞及其化合物、烟气黑度、氨、硫化氢、非甲烷总烃、酚类、苯并[a]芘、甲醇、硫酸雾、甲醛等 13 类有组织废气监测指标。

- a) 颗粒物、二氧化硫、氮氧化物为氮肥工业排放量较大的污染物；
- b) 三废混燃系统因以煤为燃料，故增加汞及其化合物和烟气黑度这 2 项监测指标；
- c) 氨是氮肥工业的重要中间产物，由于其易挥发等物理特性，是该行业的特征污染物。氨既是八种恶臭污染物之一，也是 PM_{2.5} 中绝大多数二次颗粒物形成的前体物质，即灰霾天气的重要推手，故需要加强对氨排放的管控；
- d) 合成氨工艺的原料气净化脱硫脱碳工序均涉及硫化氢的排放，硫化氢也是八种恶臭污染物之一，且属于纳入危险化学品名录中的有毒污染物；
- e) 以煤为原料的固定床常压煤气化工艺的造气工段涉及非甲烷总烃、酚类、苯并[a]芘的排放，碎煤固定床加压气化工工艺的低温甲醇洗工段同样涉及非甲烷总烃的排放；
- f) 低温甲醇洗脱碳脱硫设施会产生含甲醇、硫化氢的二氧化碳气体，经处理后通过低温甲醇洗尾气洗涤塔排气筒排放甲醇和硫化氢，干煤粉气流床气化工工艺煤粉输送载气采用来自低温甲醇洗脱碳脱硫设施的二氧化碳气时，同样会排放少量未处理完全的甲醇和硫化氢；
- g) 以煤、焦炉气、重油为原料的氮肥工业，生产过程中产生大量的含硫化合物，通过硫回收工艺得到硫磺、硫酸等副产品，但同时也产生二氧化硫等污染物，硫回收生产硫酸的排污单位，硫回收尾气排气筒会排放硫酸雾；
- h) 尿素造粒过程中使用甲醛时，造粒塔排气筒涉及甲醛的排放；
- i) 采用固定床常压煤气化工艺的排污单位因以煤为原料，其污水处理环保设施同样涉及非甲烷总烃和酚类的排放；

j) 苯并[a]芘、甲醛和甲醇为列入危险化学品名录的有毒污染物，非甲烷总烃除直接对人体健康有害外，在一定光照条件下还能产生光化学烟雾，对环境和人类造成危害，《“十三五”节能减排综合工作方案》要求“以削减挥发性有机物、持久性有机物、重金属等污染物为重点，实施重点行业、重点领域工业特征污染物削减计划”，故需加强对非甲烷总烃、苯并[a]芘、甲醛和甲醇等挥发性有机污染物的管控。

根据《总则》5.2.1.3中关于划分有组织废气主要监测指标的相关原则确定上述13项监测指标的属性，见表8。

表8 氮肥工业排污单位有组织废气监测指标属性

监测指标	监测指标属性	备注
颗粒物、二氧化硫、氮氧化物	主要监测指标	排放量大
汞及其化合物、氨、硫化氢、酚类、苯并[a]芘、甲醇、甲醛、非甲烷总烃	主要监测指标	有毒污染指标
硫酸雾、烟气黑度	其他监测指标	/

(3) 根据《总则》5.2.1.4规定有组织废气监测指标的最低监测频次原则“主要排放口的主要监测指标按月~季度进行监测，其他监测指标按半年~年进行监测；其他排放口的监测指标按半年~年进行监测”，对氮肥工业排污单位有组织废气监测频次作如下规定：

- a) 自动监测吹风气余热回收系统或三废混燃系统排气筒排放的颗粒物、二氧化硫、氮氧化物及硫回收尾气排气筒排放的二氧化硫，以准确核算主要污染物的排放总量；其他主要排放口的颗粒物和氮氧化物按季度监测；
- b) 为降低企业监测成本，规定汞及其化合物按半年监测；
- c) 烟气黑度不参与实际排放量的核算，故规定按年监测；
- d) 特殊排放口造气废水处理站废气收集处理设施排气筒，涉及氨、硫化氢、非甲烷总烃、酚类、氰化氢及苯并[a]芘的排放，由于苯并[a]芘为致癌的剧毒物质，为保护监测人员生命安全，特降低监测频次，规定按半年监测排放的苯并[a]芘，其余指标按季度监测；
- e) 干煤粉气流床气化工工艺煤粉输送载气采用来自低温甲醇洗脱硫脱碳设施的二氧化碳气时，煤粉输送及加压进料系统粉煤仓排气筒会排放未处理完全的甲醇和硫化氢，但排放量少，故规定按年监测；
- f) 主要排放口脱硫再生槽排气筒排放的主要监测指标硫化氢和氨，规定按月监测；
- g) 一般排放口污水处理场废气收集处理设施排气筒排放的氨、硫化氢和酚类，规定每半年监测一次；
- h) 为加强对恶臭污染物和挥发性有机物的管控，规定其他排放口排放的氨、硫化氢、甲醇、甲醛、非甲烷总烃均按季度监测；
- i) 包装机排气筒排放污染物为颗粒物（产品），其环境影响较小，规定按年监测；
- j) 规定其他监测指标每半年监测一次。

6.2.3 废气无组织排放监测

在调研过程中发现，氮肥工业企业由于恶臭的问题易引起公众投诉较多，因此，将相关的氨、硫化氢、臭气浓度3项指标规定了和钢铁、水泥、焦化、石油加工、有色金属冶炼、采矿业等无组织废气排放较重的污染源一样的监测频次，每季度至少开展一次监测；氮肥工业原料均涉及石油、天然气、煤等石化原料，无组织排放的非甲烷总烃对环境影响较大，规定每季度对其至少开展一次监测；其余指标按年开展监测。

6.2.4 厂界环境噪声监测

对氮肥工业企业潜在的噪声源进行了梳理，从而为排污单位进行噪声监测布点提供依据。氮肥工业排污单位为昼夜连续生产，故根据《总则》要求，规定厂界环境噪声每季度至少开展一次昼夜监测，周边有敏感点的，应增加敏感点位噪声监测。

6.2.5 周边环境质量影响监测

根据《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T 91)、《近岸海域环境监测规范》(HJ 442)、《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194)的要求、氮肥工业企业的排放状况、对周边环境质量的受影响情况及受纳环境管理要求确定设置地表水、海水监测断面及环境空气质量监测点位，监测指标及频次。

6.3 信息记录和报告

对氮肥工业生产和污染治理设施运行状况的记录内容进行了细化。

对氮肥工业一般固体废物、危险固体废物的来源进行梳理，提出信息记录要求。

6.4 其他

排污单位应制定监测方案、设置和维护监测设施、开展自行监测、做好监测质量保证与质量控制、记录和保存监测数据、如实记录手工监测期间的工况（包括生产负荷、污染治理设施运行情况等），确保监测数据具有代表性。本《指南》是在《总则》的指导下，根据氮肥工业排污单位的实际情况，对监测方案制定和信息记录中的部分内容进行具体细化，对于各行业通用的内容未在本《指南》中进行说明，但对于氮肥工业排污单位同样适用，因此除本标准规定的内容外，其他按《总则》执行。

7 企业自行监测经济成本测算

根据《指南》中排污单位自行监测的监测指标和各指标设定的监测频次以及进行调研的北京、重庆、江苏、辽宁、湖北5省（市）监测站或第三方检测机构经物价管理部门制定的监测收费标准，对废水、废气、噪声和周边环境监测按年度进行了手工监测经济成本测算，以供企业参考。

标准编制组对排污单位涉及的各种工序及相应的指标进行自行监测成本核算：废水总排口监测点位设置1个点位，每次监测均采样3次计，雨水排放口排水期间监测，不纳入统计；有组织废气按照废气排放口监测点位设置，每个点位按1个排气筒计，每次监测按

采样 3 次计（自动在线设备成本不参与测算）；无组织废气按照 4 个监测点位，每次采样 3 次计；噪声按照每季度 4 个监测点位昼夜监测计；由于各排污单位所在周边环境不同，敏感点也不同，故周边环境自行监测均按各介质 1 个点位测算成本，统计情况见表 9~表 13。本《指南》按排口统计测算监测费用，以此更好地为不同规模、不同工艺的排污单位自行监测提供参考。

7.1 废水监测成本核算

直接排放的氮肥工业排污单位废水总排口监测成本约为 9.9 万元/年；间接排放的氮肥工业排污单位废水总排口监测成本约为 5.9 万元/年。

7.2 废气监测成本核算

合成氨部分，以煤为原料制气的有组织废气自行监测费用为 4.3 万~8.5 万元/年，其中固定床常压煤气化工艺最高，水煤浆气流床气化工工艺最低；以天然气为原料的合成氨有组织废气自行监测费用为 0.85 万元/年左右；以焦炉气为原料的合成氨有组织废气自行监测费用为 3.5 万元/年左右；以重油为原料的合成氨有组织废气监测费用为 4.0 万元/年左右。尿素合成部分有组织废气自行监测费用为 1.9 万元/年左右；硝酸铵合成部分有组织废气自行监测费用为 1.0 万元/年左右；环保处理设施有组织排放自行监测费用为 0.89 万元/年左右，造气放空管因各排污单位实际排放量不同而无法进行统计（图 18）。

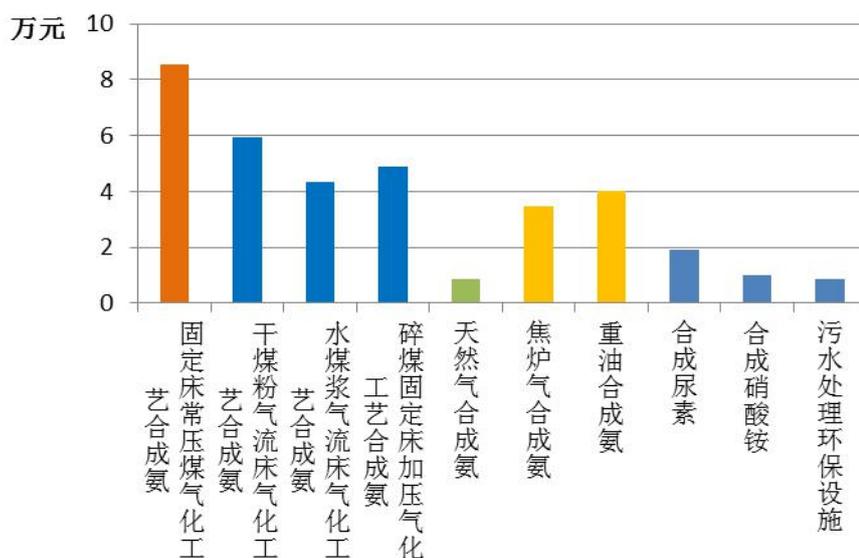


图 18 有组织废气自行监测成本比较

无组织废气自行监测费用为 3.7 万~5.3 万元/年之间，其中采用固定床常压煤气化工艺的排污单位较高。

7.3 噪声监测成本核算

噪声全年监测成本约 3000 元。

7.4 周边环境质量影响监测成本核算

各排污单位所在周边环境不同，敏感点也不同，故周边环境自行监测布设的点位有所差异，按各介质布设 1 个点位，地表水监测费用为 8000 元/年左右，海水监测费用为 4000 元/年左右，环境空气监测费用为 5000 元/年左右。

表 9 废水排口监测成本核算

排口属性	监测指标	5省均价/元	监测频次	采样个数	点位个数	合计/元	
企业废水总排放口 (直接排放)	流量	/	自动监测	/	1	45000 (设备运维费用)	98967.6
	pH 值	25.86	自动监测	3	1		
	化学需氧量	80.82	自动监测	3	1		
	氨氮	84.82	自动监测	3	1		
	悬浮物	66.34	52	3	1	10349.04	
	总氮	90.82	52	3	1	14167.92	
	总磷	90.82	52	3	1	14167.92	
	硫化物	98.82	12	3	1	3557.52	
	石油类	132.06	12	3	1	4754.16	
	氰化物	100.82	12	3	1	3629.52	
	挥发酚	92.82	12	3	1	3341.52	
企业废水总排放口 (间接排放)	流量	/	自动监测	/	1	45000 (设备运维费用)	59021.52
	pH 值	25.86	自动监测	3	1		
	化学需氧量	80.82	自动监测	3	1		
	氨氮	84.82	自动监测	3	1		
	悬浮物	66.34	12	3	1	2388.24	
	总氮	90.82	12	3	1	3269.52	
	总磷	90.82	12	3	1	3269.52	
	硫化物	98.82	4	3	1	1185.84	
	石油类	132.06	4	3	1	1584.72	
	氰化物	100.82	4	3	1	1209.84	
挥发酚	92.82	4	3	1	1113.84		
雨水外排放口	流量	48.12	/	3	1	/	
	pH 值	25.86	/	3	1	/	
	化学需氧量	80.82	/	3	1	/	
	氨氮	84.82	/	3	1	/	
	悬浮物	66.34	/	3	1	/	

表 10 氮肥工业有组织废气监测指标成本核算

监测点位			监测指标	5省均价/ 元	采样个数	监测频次	采样点位	合计/元			
以煤为原料	备煤		含尘废气排 气筒	颗粒物	188.1	3	2	1	1128.6	3129	
				废气流量	333.4	3	2	1	2000.4		
	固定床间 歇煤气化 工艺	原料气制备	吹风气余热 回收系统	颗粒物	188.1	/	自动监测	1	50000（设备 运维费用）	51604.8	
				二氧化硫	192.6	/	自动监测	1			
				氮氧化物	190.6	/	自动监测	1			
				废气流量	333.4	/	自动监测	1			
				汞及其化合 物	223.84	3	2	1	1343.4		
				烟气黑度	87.24	3	1	1	261.7		
			造气废水处 理站废气收 集处理设施 排气筒	氨	192.6	3	4	1	2311.2	19663.2	
				硫化氢	198.6	3	4	1	2383.2		
				酚类	214.6	3	4	1	2575.2		
				非甲烷总烃	271.8	3	4	1	3261.6		
				氰化氢	212.6	3	4	1	2551.2		
				苯并[a]芘	430	3	2	1	2580		
				废气流量	333.4	3	4	1	4000.8		
			造气炉放空 管	颗粒物	188.1	3	放空期间	1	/	/	
				氨	192.6	3	放空期间	1	/		
				硫化氢	198.6	3	放空期间	1	/		
				非甲烷总烃	271.8	3	放空期间	1	/		
				苯并[a]芘	430	3	放空期间	1	/		
原料气净化	脱碳气提塔 排气筒	硫化氢	198.6	3	4	1	2383.2	9645.6			
		非甲烷总烃	271.8	3	4	1	3261.6				
		废气流量	333.4	3	4	1	4000.8				
干燥粉气	原料气制备	磨煤及干燥	颗粒物	188.1	3	4	1	2257.2	8545.2	56199.6	

监测点位			监测指标	5省均价/ 元	采样个数	监测频次	采样点位	合计/元		
流床气化工 艺	系统循环风 机排气筒	氮氧化物	190.6	3	4	1	2287.2	7491.6		
			废气流量	333.4	3	4	1			4000.8
		煤粉输送及 加压进料系 统粉煤仓排 气筒	颗粒物	188.1	3	4	1			2257.2
				甲醇	212.6	3	1			1
			硫化氢	198.6	3	1	1			595.8
				废气流量	333.4	3	4			1
	原料气净化	低温甲醇洗 尾气洗涤塔 排气筒	甲醇	212.6	3	4	1	2551.2		8935.2
				硫化氢	198.6	3	4	1		
			废气流量	333.4	3	4	1	4000.8		
		硫回收尾气 排气筒	二氧化硫	192.6	/	自动监测	1	30000（设备 运维费用）		31227.6
				废气流量	333.4	/	自动监测			
			硫酸雾	204.6	3	2	1	1227.6		
水煤浆气 流床气化工 艺	原料气净化	低温甲醇洗 尾气洗涤塔 排气筒	甲醇	212.6	3	4	1	2551.2	8935.2	
				硫化氢	198.6	3	4	1		2383.2
			废气流量	333.4	3	4	1	4000.8		
		硫回收尾气 排气筒	二氧化硫	192.6	/	自动监测	1	30000（设备 运维费用）	31227.6	
				废气流量	333.4	/	自动监测			1
			硫酸雾	204.6	3	2	1	1227.6		
	碎煤固定 床加压气 化工艺	原料气净化	酸性气体脱 除设施排气 筒	甲醇	212.6	3	4	1	2551.2	14412
					非甲烷总烃	271.8	3	4	1	
				二氧化硫	192.6	3	4	1	2311.2	
氮氧化物				190.6	3	4	1	2287.2		
废气流量				333.4	3	4	1	4000.8		
硫回收尾气 排气筒			二氧化硫	192.6	/	自动监测	1	30000（设备 运维费用）	31227.6	
		废气流量		333.4	/	自动监测	1			
		硫酸雾	204.6	3	2	1	1227.6			

监测点位				监测指标	5省均价/ 元	采样个数	监测频次	采样点位	合计/元		
以天然气为 原料	蒸汽转化 法	原料气制备	一段转化炉 烟囱	颗粒物	188.1	3	4	1	2257.2	8545.2	
				氮氧化物	190.6	3	4	1	2287.2		
				废气流量	333.4	3	4	1	4000.8		
以焦炉气为 原料	部分转化 法	原料气制备	脱硫再生槽 废气排放口	硫化氢	198.6	3	12	1	7149.6	26085.6	34630.8
				氨	192.6	3	12	1	6933.6		
				废气流量	333.4	3	12	1	12002.4		
			一段转化炉 烟囱	颗粒物	188.1	3	4	1	2257.2	8545.2	
				氮氧化物	190.6	3	4	1	2287.2		
				废气流量	333.4	3	4	1	4000.8		
以油为原料	重油部分 氧化法	原料气净化	低温甲醇洗 尾气洗涤塔 排气筒	甲醇	212.6	3	4	1	2551.2	4467.6	40162.8
				硫化氢	198.6	3	4	1	2383.2		
				废气流量	333.4	3	4	1	4000.8		
			硫回收尾气 排气筒	二氧化硫	192.6	/	自动监测	1	30000（设备 运维费用）	31227.6	
				废气流量	333.4	/	自动监测	1			
				硫酸雾	204.6	3	2	1			
尿素			放空气洗涤 塔（或吸收 塔）排气筒	氨	192.6	3	4	1	2311.2	6312	19020.9
				废气流量	333.4	3	4	1	4000.8		
			造粒塔或造 粒机排气筒	颗粒物	188.1	3	4	1	2257.2	11144.4	
				氨	192.6	3	4	1	2311.2		
				甲醛	214.6	3	4	1	2575.2		
				废气流量	333.4	3	4	1	4000.8		
			包装机排 气筒	颗粒物	188.1	3	1	1	564.3	1564.5	
				废气流量	333.4	3	1	1	1000.2		
			硝酸铵			造粒塔排 气筒	颗粒物	188.1	3	4	
氨	192.6	3					4	1	2311.2		

监测点位		监测指标	5省均价/ 元	采样个数	监测频次	采样点位	合计/元	
	包装机排气筒	废气流量	333.4	3	4	1	4000.8	1564.5
		颗粒物	188.1	3	1	1	564.3	
		废气流量	333.4	3	1	1	1000.2	
污水处理环保设施	污水处理场 废气收集处 理设施排气 筒	硫化氢	198.6	3	2	1	1191.6	8896.8
		氨	192.6	3	2	1	1155.6	
		酚类	214.6	3	2	1	1287.6	
		非甲烷总烃	271.8	3	4	1	3261.6	
		废气流量	333.4	3	2	1	2000.4	

表 11 无组织废气监测成本核算

监测点位	监测指标	5 省均价/ 元	采样个 数	监测频 次	采样点 位	合计/元	
厂界	氨	143.3	3	4	4	6878.4	53293.44
	非甲烷总烃	222.54	3	4	4	10681.92	
	臭气浓度	418.1	3	4	4	20068.8	
	硫化氢	139.3	3	4	4	6686.4	
	颗粒物	138.82	3	1	4	1665.84	
	甲醇	163.3	3	1	4	1959.6	
	酚类	165.3	3	1	4	1983.6	
	苯并[a]芘	280.74	3	1	4	3368.88	

表 12 氮肥工业噪声监测成本核算

监测点位	监测指标	5 省均价/ 元	昼夜 监测	监测 频次	采样 点位	合计/元
厂界	昼夜噪声	201.64	是	4	4	3226.24

表 13 周边环境质量影响监测成本核算

目标环境	监测指标	5 省均价/元	采样个数	监测频次	合计/元	
地表水	pH 值	24.1	3	3	216.9	7793.1
	化学需氧量	81.0	3	3	729	
	氨氮	85.0	3	3	765	
	悬浮物	66.5	3	3	598.5	
	总氮	91.0	3	3	819	
	总磷	91.0	3	3	819	
	硫化物	99.0	3	3	891	
	石油类	132.3	3	3	1190.7	
	氰化物	103.0	3	3	927	
	挥发酚	93.0	3	3	837	
海水 ^a	pH 值	42.6	3	2	255.6	3825.6
	化学需氧量	70.1	3	2	420.6	
	总氮	45.1	3	2	270.6	
	总磷	45.1	3	2	270.6	
	硫化物	92.6	3	2	555.6	
	石油类	54.1	3	2	324.6	
	氰化物	45.1	3	2	270.6	
	挥发酚	85.1	3	2	510.6	
	活性磷酸盐	45.1	3	2	270.6	
	无机氮	45.1	3	2	270.6	
	溶解氧	67.6	3	2	405.6	
环境空气	二氧化硫	145.3	3	2	871.8	5240.4
	二氧化氮	149.3	3	2	895.8	
	颗粒物	146.8	3	2	880.8	
	苯并[a]芘	288.7	3	2	1732.2	
	氨	143.3	3	2	859.8	

注：^a海水监测以北京市、江苏省、辽宁省物价为准。