

附件

《柠檬酸工业水污染物排放标准》  
( GB 19430—2013 )修改单(征求意见稿)  
编 制 说 明

《柠檬酸工业水污染物排放标准》( GB 19430—2013 )

修 改 单

编 制 组

2021 年 12 月

# 目 录

<b>1 项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1 任务来源.....	1
1.2 工作过程.....	1
<b>2 行业概况</b> .....	<b>2</b>
2.1 柠檬酸基本信息.....	2
2.2 行业发展现状.....	2
2.3 行业发展方向.....	3
<b>3 标准修订的必要性分析</b> .....	<b>4</b>
3.1 环境保护工作相关工作要求.....	4
3.2 完善水污染物间接排放监管模式.....	4
3.3 现行水污染物排放标准的相关规定.....	5
<b>4 行业产排污情况及废水处理技术</b> .....	<b>5</b>
4.1 行业生产工艺及产排污情况分析.....	5
4.2 废水处理技术.....	8
<b>5 修改单主要技术内容</b> .....	<b>10</b>
5.1 适用范围.....	10
5.2 规范性引用文件.....	10
5.3 术语和定义.....	10
5.4 水污染物排放控制要求.....	10
5.5 水污染物监测要求.....	10
5.6 污水排放口规范化要求.....	11
5.7 标准的实施与监督.....	11
<b>6 国内外相关标准情况</b> .....	<b>11</b>
6.1 国外相关标准情况.....	11
6.2 国内相关标准情况.....	12
<b>7 修改单执行经济成本分析</b> .....	<b>13</b>

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

2015年，国务院发布《水污染防治行动计划》（简称“水十条”），以改善水环境质量为核心，提出全面控制水污染物排放等十个方面的措施。我国是世界柠檬酸生产和消费大国之一，针对柠檬酸工业生产的污染物排放管理，我国已发布实施了《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013），对于控制柠檬酸生产的水污染物排放发挥了重要作用。柠檬酸生产废水属于高浓度有机废水，可生化性较好，但按照现行排放标准《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013）中间接排放要求，其废水中污染物削减率要达到90%以上，方可排入污水处理厂，此部分运行费用给柠檬酸企业造成了一定的负担。与此同时，一些工业园区或城镇污水处理厂本身面临脱氮除磷的要求，而由于进水中碳氮比较低，使用常规生物脱氮工艺时仍需补充一部分碳源，这无疑也加大了污水处理厂的运行成本。

针对柠檬酸行业废水水质特点，拟对《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013）进行修改，增加可协商约定间接排放限值等要求。2021年生态环境部以《关于开展2021年度国家生态环境标准项目实施工作的通知》（环办法规函〔2021〕312号）下达了《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013）修改单制订任务，项目统一编号：2021-7。中国环境科学研究院（环境标准研究所）作为主承担单位，组织北京市科学技术研究院资源环境研究所、中国生物发酵产业协会（有机酸分会）、山东省土壤污染防治中心、中国食品发酵工业研究院、河北省生态环境科学研究院协作参与修改单的制订工作。

## 1.2 工作过程

### （1）成立标准修改单编制组，开展前期研究工作

接到任务后，承担单位立即成立了标准修改单编制组并进行任务分工。收集柠檬酸行业发展资料、数据，了解掌握行业发展现状和趋势以及行业环境保护的基本情况，对国家环境管理需求和国内外柠檬酸制造业水污染物排放控制标准体系进行了研究，开展柠檬酸行业废水约定间接排放限值的可行性分析。

### （2）开展柠檬酸企业调研工作，完成标准开题论证

2021年5月，通过填写调研问卷、视频调研及专家咨询等方式开展柠檬酸企业调研工作，针对我国现有的柠檬酸企业从生产工艺与产排污环节、污染防治技术、排放浓度水平与达标情况、现有水处理设施投资及运行成本等方面开展调研，特别针对柠檬酸行业协商间接排放限值可行性进行了调研，了解柠檬酸企业及下游污水处理厂对协商间接排放限值的建议等。在此基础上总结调研成果，编写完成调研报告，并形成修改单草案和开题论证报告，且通过开题论证。

### （3）编制完成征求意见稿及编制说明，通过标准征求意见稿技术审查

编制组进一步开展修改单制订的研究工作，并根据调研反馈的问题，编制完成《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013）修改单（征求意见稿）及编制说明，并于2021年9月通过标准征求意见稿技术审查，会后，编制组根据专家意见，进一步修改完善形成《柠

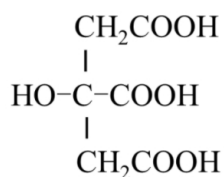
## 2 行业概况

### 2.1 柠檬酸基本信息

中文名称：柠檬酸/2-羟基丙烷-1,2,3-三羧酸

英文名称：citric acid/2-hydroxy-1,2,3-propanetricarboxylic acid

化学式：



物理性质：柠檬酸为无色半透明晶体或白色颗粒或白色结晶性粉末，无臭、味极酸，易溶于水和乙醇，水溶液显酸性。

柠檬酸结晶形态因结晶条件不同而不同，有无水柠檬酸  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ，也有含结晶水的柠檬酸  $2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

化学性质：柠檬酸是一种较强的有机酸，有 3 个  $\text{H}^+$  可以电离；加热可以分解成多种产物，与酸、碱、甘油等发生反应。

主要用途：用于香料或作为饮料的酸化剂，在食品和医学上用作多价螯合剂，也是有机中间体。

### 2.2 行业发展现状

1784 年 C.W.舍勒首先从柑橘中提取柠檬酸。天然柠檬酸最初产于美国加利福尼亚州、意大利和西印度群岛，意大利的产量居首位。到 1922 年，世界柠檬酸总销售额的 90% 由美国、英国、法国等垄断。目前，全球柠檬酸总生产能力接近 190 万吨/年，总需求为 150~160 万吨/年，并以年均 3%~5% 的速度递增。全球柠檬酸生产总量中，用于饮料工业柠檬酸使用量约占 50%，其他食品工业占 19%，洗涤剂 and 肥皂占 15%~17%，医药和化妆品占 7%~9%，其他工业用途占 6%~8%。自 21 世纪以来，柠檬酸产业的竞争日趋激烈，许多小企业纷纷退出，全球柠檬酸的生产和进出口更加集中。目前，柠檬酸生产主要集中在中国、美国和欧洲等国家和地区。由于我国柠檬酸生产工艺技术不断进步，产品质量不断提高，在国际市场上具有很强的竞争力，我国是柠檬酸主要生产国和出口国，2020 年我国柠檬酸出口量达到 94 万吨，超过国内总产量的 65%。

我国柠檬酸工业起步较晚，直到 60 年代才建立柠檬酸厂，“六五”期间，我国柠檬酸产量排在美国、奥地利、比利时、意大利之后，居世界第 5 位。“七五”期间，由于出口需要，我国柠檬酸生产发展迅猛，柠檬酸产量以 30% 速度递增。90 年代初，柠檬酸企业的数量最多，有 120 多家，但企业规模、生产能力、产品质量等参差不齐。经过数年市场调整，从 2003 年开始，柠檬酸企业数量逐年减少，而规模迅速扩大，柠檬酸产能不断集中。2016 年后，我国柠檬酸市场规模基本保持了稳定，平均每年稳定在 20 亿元左右。2021 年，我国柠檬酸企业共有 7 家，分布在山东、江苏和吉林，产业集中度进一步提升，其中 5 家位于山

东，年产能总计达 208 万吨，主要产品涉及了一水柠檬酸、无水柠檬酸、柠檬酸钠和柠檬酸钾等。

柠檬酸产品作为食品工业的酸味调节剂，普遍用于各种饮料、汽水、葡萄酒、糖果、点心、饼干、罐头果汁、乳制品等食品的制造以及作为动物饲料的食品添加剂使用。据统计，2019 年柠檬酸下游消费中占比最大的是饮料领域，占比 32%左右，其次是日化领域，占比 23%。柠檬酸产品中，无水柠檬酸在食品行业的需求量非常大，占整个柠檬酸市场的 70%以上，特别是在碳酸饮料、果汁饮料、乳酸饮料等清凉饮料和腌制品，其需求量受季节气候的变化而有所变化。

表 2-1 近年我国柠檬酸产量及出口量

年份	产量（万吨）	出口量（万吨）	出口量占产量的比例
2009	87	65.83	76%
2010	103	73.41	71%
2011	104	69.45	67%
2012	107	74.84	70%
2013	121	76.21	63%
2014	129	79.92	62%
2015	120	82.33	69%
2016	116	84.87	73%
2017	126	91.63	73%
2018	134	95.67	71%
2019	139	95.58	69%

### 2.3 行业发展方向

2010 年 8 月，为进一步加强淘汰落后产能工作，工信部发布了《2010 年工业行业淘汰落后产能产业名单公告》（工产业〔2010〕111 号），将 2010 年炼铁、炼钢、焦炭、铁合金、电石、电解铝、铜冶炼、铅冶炼、锌冶炼、水泥、玻璃、造纸、酒精、味精、柠檬酸、制革、印染和化纤等行业淘汰落后产能企业名单予以公告。

近年来，柠檬酸行业通过政策引导与市场相结合，加快了产业结构、产品结构和企业布局的调整，淘汰了一批落后生产力，提高了自主创新能力，提升了行业的技术和设备水平，形成结构优化、布局合理、资源节约、环境友好、技术进步和可持续发展的工业体系。但由于国内的饮料行业市场需求不振，导致柠檬酸的国内市场需求没有得到突破性增长。

随着环保要求的严格及环保意识的不断增强，国外柠檬酸在洗涤剂中所占份额增长较快，相比较而言，我国柠檬酸代替三聚磷酸钠用于洗涤剂中的使用量相对较少。由于柠檬酸自身的使用性能比较优良，且不会对环境造成影响，预计用柠檬酸替代对水环境有三聚磷酸钠的数量也将逐渐增加。另外，随着柠檬酸深加工产品开发和推广力度的加大，柠檬酸应用范围将进一步扩展，在其他行业中的使用份额也将增加。因此，总体看来，我国柠檬酸市场潜力巨大。

## 3 标准修订的必要性分析

### 3.1 环境保护工作相关工作要求

《中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》中提出“立足新发展阶段，完整、准确、全面贯彻新发展理念，构建新发展格局，以实现减污降碳协同增效为总抓手，以改善生态环境质量为核心，以精准治污、科学治污、依法治污为工作方针，统筹污染治理、生态保护、应对气候变化，保持力度、延伸深度、拓宽广度，以更高标准打好蓝天、碧水、净土保卫战，以高水平保护推动高质量发展、创造高品质生活，努力建设人与自然和谐共生的美丽中国”。

十九届五中全会提出“到 2035 年，广泛形成绿色生产生活方式，碳排放达峰后稳中有降，生态环境根本好转，美丽中国建设目标基本实现”。“十四五”期间，加快推动绿色低碳发展，降低碳排放强度，支持有条件的地方率先达到碳排放峰值，制定 2030 年前碳排放达峰行动方案；推进碳排放权市场化交易；加强全球气候变暖对我国承受力脆弱地区影响的观测。

### 3.2 完善水污染物间接排放监管模式

《国家水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 945.2—2018）中规定“1）对于毒性强、环境危害大、具有持久性和易于生物富集的有毒有害水污染物，其间接排放限值与直接排放限值相同。2）对于其他水污染物，如果排向城镇污水集中处理设施，应根据行业污水特征、污染防治技术水平以及城镇污水集中处理设施处理工艺确定间接排放限值，原则上其间接排放限值不宽于 GB 8978 规定的相应间接排放限值，但对于可生化性较好的农副食品加工工业等污水，可执行协商限值。3）对于其他水污染物，如果排向城镇污水集中处理设施以外的其他污水集中处理设施，应根据行业污水特征、污染防治技术水平以及污水集中处理设施处理工艺水平确定间接排放限值。允许排放源与污水集中处理设施商定某项污染物的间接排放限值时，应满足污水集中处理设施的排放量较排放源自行处理时不增加、加强监测监管等条件”。

2020 年，生态环境部发布了《发酵酒精和白酒工业水污染物排放标准》（GB 27631—2011）修改单、《啤酒工业污染物排放标准》（GB 19821—2005）修改单，2 项标准修改单的主要内容有两点：一是允许酒类制造企业与下游污水处理厂通过签订具有法律效力的书面合同，共同约定水污染物排放浓度限值，并作为环境监督执法的依据；二是执行约定浓度限值的企业，要将相关污染物指标的自行监测数据及时共享至生态环境主管部门和下游污水处理厂运营单位。2 项标准修改单的发布实施将降低酒类制造企业和污水处理厂的运行成本，提高污水处理厂氮磷脱除效率，促进经济与环境双赢。

近年来，随着各地对污染源管理的不断加强，各行业产生的废水排入污水处理厂进行集中处理较为普遍，间接排放企业比例不断增加。目前，现有的 7 家柠檬酸企业废水均排入下游城镇污水处理厂或工业园区污水处理厂，执行《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013）中的间接排放限值规定。柠檬酸行业的高浓度废水主要为分离柠檬酸后的废糖水，其水量不大，

但水污染物浓度较高，其化学需氧量（COD<sub>Cr</sub>）约为 20000 mg/L，五日生化需氧量（BOD<sub>5</sub>）约为 9000 mg/L，氨氮（NH<sub>3</sub>-N）约为 200 mg/L，总磷（TP）约为 185 mg/L，总氮（TN）约为 350 mg/L，废水可生化性好。因此，将现行排放标准《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013）中间接排放要求修改为允许企业与污水集中处理设施协商确定间接排放限值，使柠檬酸生产企业产生的无有害物质的有机废水作为碳源，可节约柠檬酸企业及下游污水处理厂的运行费用，促进企业与下游污水集中处理设施的合作共赢，从而实现资源的充分利用，减少碳排放。

### 3.3 现行水污染物排放标准的相关规定

《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013）发布以来，对控制柠檬酸行业废水排放与促进行业清洁生产技术的发展发挥了重要作用。标准对直接排放、间接排放企业分别规定排放限值，其中间接排放限值为：色度 100、悬浮物（SS）160 mg/L、BOD<sub>5</sub> 80 mg/L、COD<sub>Cr</sub> 300 mg/L、NH<sub>3</sub>-N 30 mg/L、TN 80 mg/L、TP 4.0 mg/L。

经调研，柠檬酸行业废水可生化性较好，但从现行标准的间接排放限值执行情况来看，柠檬酸企业为达到色度、总磷等污染物的间接排放限值要求，通常需要投入较多的药剂，废水处理成本较高，也会由于投加药剂过多影响下游污水处理系统的运行，如由于柠檬酸生产原料为玉米，废水色度较深，去除色度需要投加较多的次氯酸钠药剂，会导致下游污水处理系统运行不稳定；去除磷需要投加大量的除磷剂，成本较高，同时也会产生污泥，而下游污水处理厂对进水总磷的要求又不高。因此，针对柠檬酸行业废水特点，增加协商约定间接排放限值的規定，不仅可以减少企业废水处理成本，也将避免了由于药剂投入过多对下游污水处理系统产生不利影响。

此外，在标准适用范围方面，GB 19430 仅适用于柠檬酸工业企业的水污染物排放管理，对于柠檬酸工业污水集中处理设施的水污染物排放管理未纳入其中，标准适用范围仍不完善；标准缺少污水排放口规范化要求、信息公开要求等。标准需要进一步予以完善。

## 4 行业产排污情况及废水处理技术

### 4.1 行业生产工艺及产排污情况分析

#### 4.1.1 生产方法

柠檬酸的生产方法共可分为 3 种：水果提取法、化学合成法、生物发酵法。

##### （1）水果提取法

柠檬酸可以从柠檬、橙、橘子、苹果等柠檬酸含量较高的水果中提取。当今，水果的生产已经产业化，水果产量也随之增加，并且比较集中，在考虑生态果园和综合利用时，可以利用这种方法来提取柠檬酸。但此法成本较高，不利于投入工业化生产。

##### （2）化学合成法

化学合成法的原料有丙酮、二氯丙酮或乙烯酮。由于化学合成法工艺复杂，成本高，安全性较低，很少使用。

### (3) 生物发酵法

世界上几乎都是用发酵法生产柠檬酸，发酵法生产柠檬酸是以糖蜜、淀粉质、废果渣为原料，利用霉菌和酵母菌进行发酵，经提取、精制后获得高纯度产品。典型的生产工艺为钙盐法生产工艺，该工艺可分为发酵、粗提、精提三个阶段，工艺过程为：薯干或玉米粉碎后，经调浆、种子罐、发酵罐进行糖化；加黑曲霉，通入无菌空气发酵，生产柠檬酸发酵液；经板框压滤得到柠檬酸清液，加入碳酸钙生成柠檬酸钙沉淀；过滤后加入硫酸，生成柠檬酸；经离子交换、浓缩、离心、烘干后，生成柠檬酸晶体，包装入库。工艺流程见图 1。



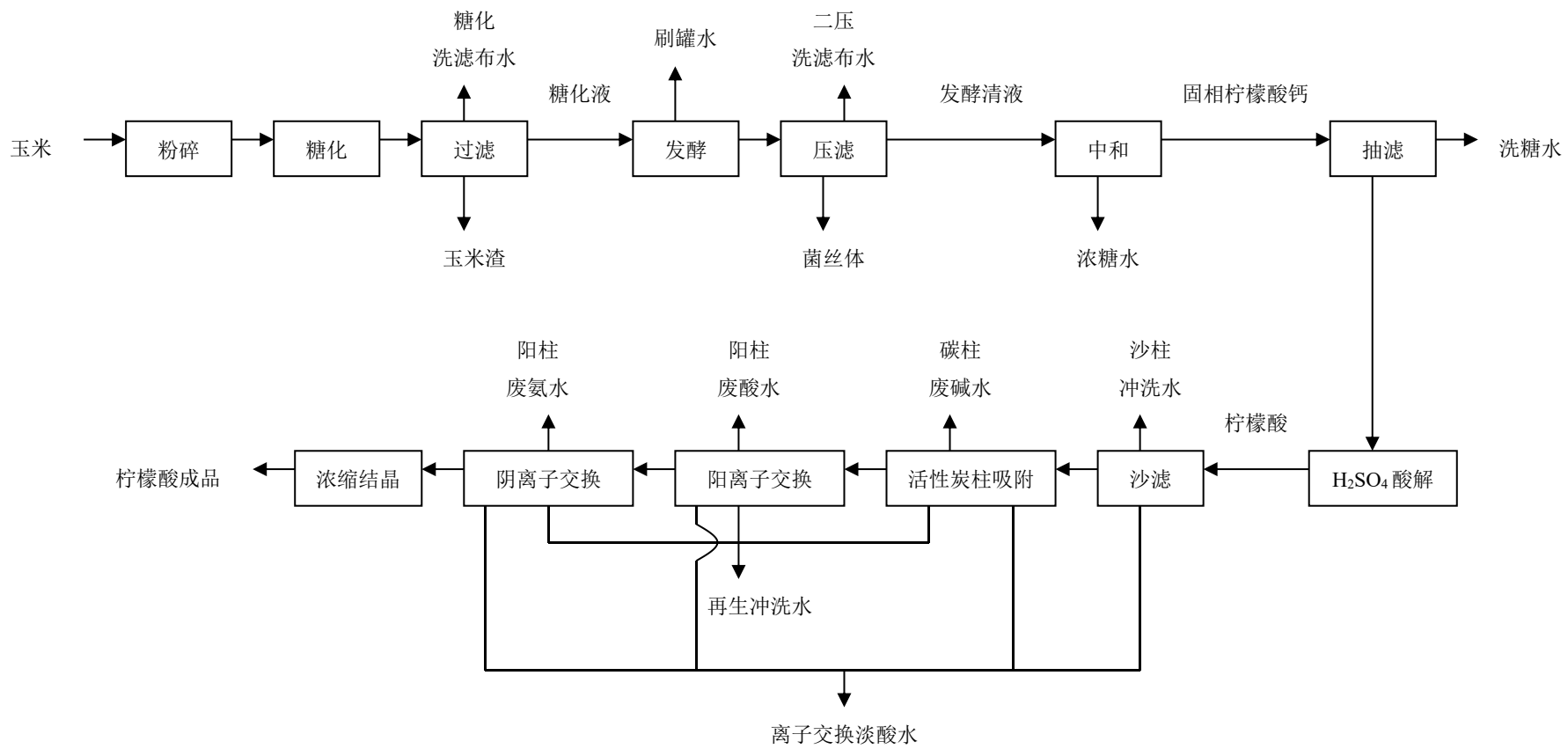


图 1 柠檬酸行业生产工艺流程图

#### 4.1.2 废水来源及水质

近年来，柠檬酸行业耗水量大大降低，吨产品耗水量逐年递减，许多工厂建立了循环用水系统，有的已将处理后的中水加以利用，减少了排放，节约了水资源，并在资源综合利用、环境整治方面取得了多项突破，获得了良好的经济效益和社会效益。

经调研，柠檬酸废水主要为粗提取车间中和工序的废糖水、离交车间的离子交换废水、以及少量生活污水，其余工段产生的废水，如糖化洗滤布水、刷罐水、沙柱冲洗水等废水均可实现回用。废糖水产生量较大，离子交换废水产生量相对较小，两者比例最高可达 9:1。其中废糖水中有机物浓度较高， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度为 20000~25000 mg/L、 $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度为 100~150 mg/L、 $\text{TN}$  浓度为 200~400 mg/L；离子交换废水有机物浓度相对较低， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度为 1000~5000 mg/L。单位产品的废水排放量约为 15~17 吨，根据原料、生产工艺的调整以及季节的不同略有变化。该行业废水可生化性较好，易于处理。

### 4.2 废水处理技术

柠檬酸生产废水属于高浓度有机废水，可生化性好，因此，国内外常用的废水处理方法是生化法。根据作用微生物的不同，可分为厌氧生物法和好氧生物法两大类型。

#### 4.2.1 厌氧生物法

厌氧生物法是指无分子氧条件下通过厌氧微生物（包括兼氧微生物）的作用，将废水中的各种复杂的有机物分解为甲烷和二氧化碳等物质的过程，同时把部分有机质合成细菌胞体，通过气、液、固分离，使废水得到净化的一种废水处理方法。

柠檬酸废水的厌氧处理技术主要有管道式厌氧反应器、高温厌氧消化池和上流式厌氧污泥床（UASB）等。

管道式厌氧反应器内充填填料作为微生物的载体，能滞留高浓度厌氧活性污泥，增强耐进水低 pH 和耐负荷变化的能力。采用这种方法，酸性的高浓度废水无需进行 pH 调整可直接进入处理系统，从而减少药剂消耗量，降低运行费用，便于操作管理。但此法存在污泥流失现象，且需定期排泥。

高温厌氧消化池具有时间短、消化温度适应性强、运行费用低、有机物去除率高等优点，但废水升高温度需消耗额外的能量，因此仅适用于原废水温度较高的情况。

上流式厌氧污泥床（UASB）在国外已普遍推广使用。在 20 世纪 90 年代初，国内某些柠檬酸生产厂家就已经尝试应用 UASB 技术处理柠檬酸废水，应用 UASB 工艺处理柠檬酸废水， $\text{COD}_{\text{Cr}}$  和  $\text{BOD}_5$  去除率可达到 90% 左右。

#### 4.2.2 好氧生物法

好氧生物处理主要为活性污泥法，活性污泥法本身就是一种处理单元，它有多种运行方式，如生物滤池、生物转盘、生物接触氧化池及生物流化床等。

活性污泥法是利用悬浮生长的微生物絮体好氧处理有机废水的生物处理方法。这种生物絮体叫做活性污泥，它是由具有活性的微生物（包括细菌、真菌、原生动物和后生动物等）、微生物自身氧化的残留物、吸附在活性污泥上不能被生物所降解的有机物和无机物组成。活

性污泥法能够去除废水中的有机物，是经过吸附、微生物代谢、凝聚和沉淀三个过程完成的。

自 20 世纪 80 年代以来，间歇曝气活性污泥法（SBR）在处理间歇排放的、水质水量变化很大的工业废水中得到了极为广泛的应用。SBR 法的进水、反应、沉淀、排水及闲置等几个运行阶段，使其具有厌氧法和好氧法的协同作用，水质水量变化适应性强，出水水质好，不存在活性污泥膨胀等问题；且操作简单，运行可靠，易于实现自动化。利用 SBR 法处理柠檬酸废水， $COD_{Cr}$  具有较好的去除效果，去除率一般在 90% 左右。

#### 4.2.3 厌氧-好氧生物组合法

单独采用厌氧生物法或好氧生物法处理高浓度柠檬酸废水，往往不能达到排放标准要求，需组合其他处理技术或将两种生物法组合起来对柠檬酸废水进行处理。目前，现有柠檬酸企业废水处理均采用厌氧+好氧法，主体工艺设施主要为 IC 厌氧反应器+曝气池(氧化沟)，其中粗提取工序产生的大量废糖水直接进入 IC 塔，生活污水及离交车间产生的少量离交废水直接进入曝气池或氧化沟进行处理。

目前的 7 家柠檬酸企业均为间接排放企业，废水间接排入城镇污水处理厂或工业园区污水处理厂，执行《柠檬酸工业水污染物排放标准》（GB 19430—2013）。废水经厌氧+好氧工艺处理后，各项污染物排放浓度为  $COD_{Cr}$  100~200 mg/L、 $NH_3-N$  5~20 mg/L、TN 15~60 mg/L、TP 1~4 mg/L，能够实现达标排放。

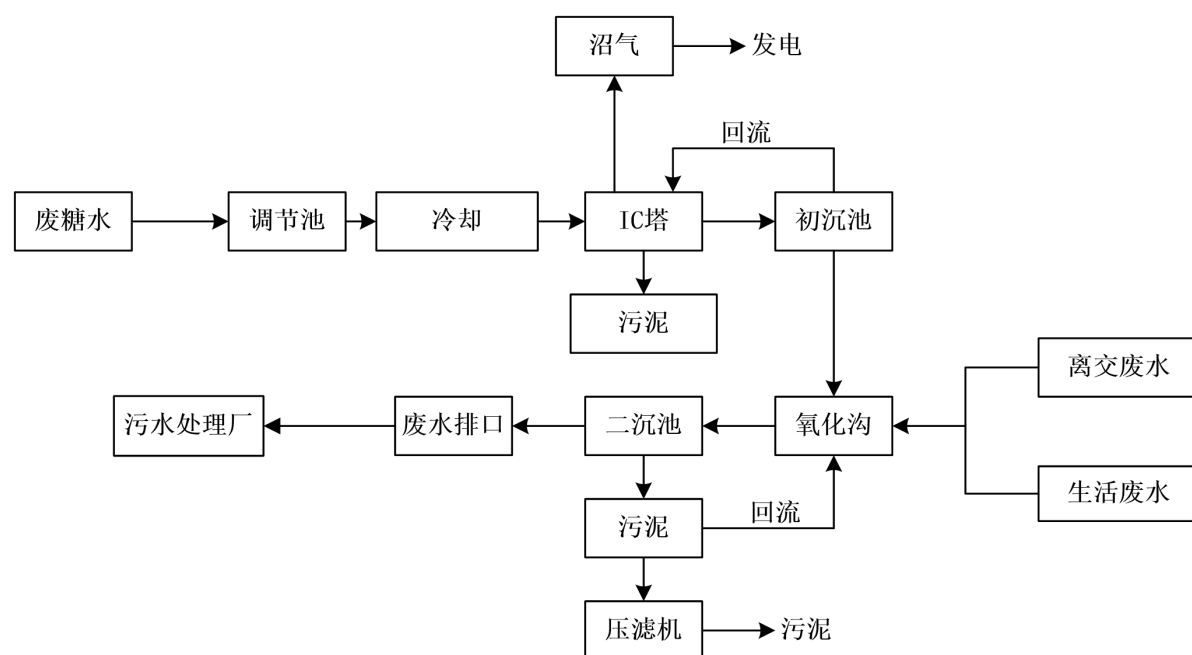


图 2 柠檬酸行业废水处理工艺流程图

## 5 修改单主要技术内容

### 5.1 适用范围

随着环境保护要求的提升，目前企业园区化管理逐渐成为趋势，对于专门为柠檬酸工业企业提供污水处理服务（不收集处理其他工业废水及生活污水）的污水集中处理设施，也应执行柠檬酸行业排放标准的要求。因此，应将柠檬酸工业污水集中处理设施纳入标准适用范围，即在“适用范围”最后一段增加“本标准也适用于柠檬酸工业污水集中处理设施的水污染物排放管理”。

### 5.2 规范性引用文件

GB 19430“规范性引用文件”中的标准均有年代号，考虑标准修订后一般仍使用原标准编号，且应引用修订后的最新版本，同时与目前新发布的标准写法保持一致，基于以上考虑，修改单增加删除“2 规范性引用文件”中标准编号的年代号的规定。

修改单中拟增加排污口规范化的相关要求，参照已发布的“GB 15562.1 环境保护图形标志—排放口（源）”、“HJ 91.1 污水监测技术规范”、《企业事业单位环境信息公开办法》（环境保护部令 第 31 号）、《关于印发排放口标志牌技术规格的通知》（环办〔2003〕95 号）等标准和文件执行，因此上述标准和文件应在规范性引用文件中予以补充。

### 5.3 术语和定义

由于在适用范围中增加了“本标准也适用于柠檬酸工业污水集中处理设施的水污染物排放管理”，因此，应将“柠檬酸工业污水集中处理设施”作为术语，并给出定义。修改单将“柠檬酸工业污水集中处理设施”定义为“指专门为两家及两家以上柠檬酸工业企业提供污水处理服务（不收集处理其他工业废水及生活污水）的污水集中处理设施”。

### 5.4 水污染物排放控制要求

由于柠檬酸行业排放废水可生化性较强，经过一定预处理后间接排放至污水处理厂，不会对下游污水处理厂产生较大冲击，且可在一定程度上提高污水处理厂进水的可生化性，有利于充分发挥污水处理厂的集中处理作用。因此，为鼓励和引导柠檬酸企业采用约定间接排放限值的形式优化废水间接排放管理，修改单增加：

“4.5 对于间接排放情形，若通过签订具备法律效力的书面合同，企业与公共污水处理系统约定排至公共污水处理系统的某项水污染物排放浓度限值，则以该限值作为间接排放浓度限值，不再执行原标准中间接排放浓度限值（包括表 1、表 2 和表 3 中的间接排放限值）。”原“4.5”修改为“4.6”。

### 5.5 水污染物监测要求

GB 19430 中规定“对企业排放水污染物浓度的测定采用表 4 所列的方法标准”，但是未考虑标准随后更新修订情况，如新发布的国家监测分析方法标准适用，也可采用新发布的

标准。因此，应对 GB 19430 中“5.6”予以完善，即修改为“对企业排放水污染物浓度的测定采用表 4 所列的方法标准。本标准实施后国家发布的其他环境监测分析方法标准，如明确适用于本行业，也可采用该监测方法标准。”。

删除“表 4 水污染物浓度测定方法标准”中标准编号的年代号。

同时，为了落实执行协商间接排放限值企业的主体责任，加强信息公开，修改单规定“对执行 4.5 规定协商约定的污染物项目，企业自行监测数据应当及时共享至生态环境主管部门和公共污水处理系统运营单位”。

## 5.6 污水排放口规范化要求

修改单新增“6 污水排放口规范化要求”一章，其规范化要求主要包括污水排放口和采样点的设置及标识牌的设置要求，均可执行现行标准及文件的规定，即增加两个条款“6.1 污水排放口和采样点的设置应符合 HJ 91.1 的规定”；“6.2 应按照 GB 15562.1 和《关于印发排放口标志牌技术规格的通知》或企业所在地生态环境主管部门的有关规定，在污水排放口或采样点附近醒目处设置污水排放口标志牌”。

## 5.7 标准的实施与监督

为维护公民、法人和其他组织依法享有获取环境信息的权利，促进企业事业单位如实向社会公开环境信息，推动公众参与和监督环境保护，修改单新增了信息公开的相关要求，包括排污单位电子显示屏设置，与污水排放口有关的计量装置、监控装置、标志牌的监督管理要求等。

原“6 实施与监督”改为“7 标准的实施与监督”，原“6.1”、“6.2”分别修改为“7.1”、“7.2”，并新增以下内容：

7.3 重点排污单位应在厂区门口等公众易于监督的位置设置电子显示屏，并按照《企业事业单位环境信息公开办法》向社会实时公布水污染物在线监测数据和其他环境信息。

7.4 与污水排放口有关的计量装置、监控装置、标志牌、环境信息公开设施等，均按生态环境保护设施进行监督管理。企业应建立专门的管理制度，安排专门人员，开展建设、管理和维护，任何单位不得擅自拆除、移动和改动。

# 6 国内外相关标准情况

## 6.1 国外相关标准情况

对美国、欧盟、德国等国家或地区的水污染物间接排放管控制度与要求进行调研分析，发现国外间接排放管控存在两种模式，一种是基于后续污水集中处理为固定工艺进行管控的统一模式。其预处理标准体系由排放禁令、行业预处理标准和公共污水处理厂限定的进水限值组成，其中行业预处理标准主要是基于后续污水集中处理为二级生化处理的情形而制定的。另一种是依据后续污水集中处理工艺设计实际情况进行管控的灵活模式。一方面，对于排入市政污水处理厂的，实施统一的间排要求。另一方面，鼓励实施专业化工业废水分类集

中处理，根据其工艺要求，限定排入废水的预处理要求。德国勒沃库森、比利时安特卫普和美国休斯敦等知名石化工业区采用的也是废水处理“一体化”模式。

以美国为例，在预处理标准方面，美国《清洁水法》制定了“国家预处理计划”，要求工业间接排放点源满足预处理标准后才能排放至公共污水处理厂，即对排入污水管网的工业废水中有毒有害污染物进行控制，避免对公共污水处理厂及其受纳水体水质造成不利影响。在预处理排放标准制定方面，美国针对 59 个大行业类别（约 500 个子行业）制定了 59 项水污染物排放标准，其中，35 项标准均制定了直接排放和预处理标准限值，1 项标准（电镀行业水污染物排放标准）只规定了预处理标准限值。因常规污染物可由下游的污水处理厂处理，故预处理标准主要控制有毒污染物和非常规污染物。

## 6.2 国内相关标准情况

### 6.2.1 国家标准

现行国家水污染物排放标准中间接排放控制要求主要分为以下几种类型：

1) 未规定间排要求，如《船舶水污染物排放控制标准》（GB 3552—2018）及 2008 年之前发布的部分排放标准；

2) 仅规定了排向城镇污水处理厂的间排要求，如《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）；

3) 允许排向城镇污水处理厂的部分污染物协商确定间排限值，如《电镀污染物排放标准》（GB 21900—2008）；

4) 规定了排向公共污水处理系统的间排要求且按有毒污染物间排限值与直排限值相同、一般污染物按间排限值为直排限值的 1.3~2 倍为原则确定间排限值，如《麻纺工业水污染物排放标准》（GB 28937—2012）；

5) 区分排向城镇污水处理厂和工业园区污水处理厂两种情况，前者间排限值与直排限值相同，后者常规污染物间排限值根据协商确定、有毒污染物间排限值基本与直排限值相同，少数指标间排限值为直排限值的 1.3~5 倍，如《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）。

### 6.2.2 地方标准

经系统梳理，现行地方水污染物排放标准中间接排放控制要求主要分为以下几种类型：

1) 未规定间排要求，如河南《铅冶炼工业污染物排放标准》（DB41/ 684—2011）；

2) 按国家或地方标准相关规定执行，如《湖北省汉江中下游流域污水综合排放标准》（DB42/ 1318—2017）规定“向公共污水处理厂排放水污染物，应当符合国家或地方规定的水污染物排放标准”；

3) 规定排向公共污水处理系统的间排要求，如北京市《水污染物综合排放标准》（DB11/ 307—2013）规定了统一的间排要求；

4) 区分排向城镇污水处理厂和集中式工业污水处理厂两种情况，标准规定排向城镇污水处理厂的间排限值，允许第二类水污染物排放与集中式工业污水处理厂商定间接排放限值，如江苏《半导体行业污染物排放标准》（DB32/ 3747—2020）；

5) 针对部分行业废水的间接排放制定了专门的间接排放标准，如河南《化工行业水污染物间接排放标准》（DB41/ 1135—2016）。

## 7 修改单执行经济成本分析

采用协商间排的方式，下游污水处理厂并不需要改变处理工艺，但是要求上游来水稳定及  $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{TN}$  的浓度不能太高。协商后，柠檬酸生产企业将节约废水处理成本，下游污水处理厂将节约碳源采购成本。

目前柠檬酸企业环保处理设施投入占企业总成本的比例约为 10%~15%。柠檬酸废水处理技术路线主要为厌氧+好氧，经处理后出水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度约 100~200 mg/L，出水浓度可达到 GB 19430 的间接排放要求（300 mg/L），污水吨处理成本 3 元左右。其中，好氧处理工艺部分废水处理成本主要为用电成本，污水吨处理成本约为 1.5 元，厌氧工艺部分的污水吨处理成本约为 1.5 元。

如柠檬酸企业与下游污水处理厂约定宽松于 GB 19430 中的间接排放限值要求，废水经厌氧处理后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  浓度约为 1000~1500 mg/L，再进入好氧处理工艺时，相对于原先应执行 GB 19430 的间接排放要求，如曝气时间减少一半，粗略估算可节省废水处理成本近 25%。按目前 7 家柠檬酸企业产品产量、单位产品废水排放量进行核算，全行业柠檬酸废水处理成本预计节省 2625 万元。从下游污水处理厂碳源投加情况看，1 家设计规模为 8 万吨/天的污水处理厂，每年预计需要碳源 1000 吨左右，每年需要投加碳源的费用约为 170~200 万元，粗略估算，如协商间排，该污水处理厂将节省 50% 的碳源费用，预计全行业下游污水处理厂碳源费用将节省 600~700 万元。

综上，由于本修改单增设了可协商间接排放限值的规定，因此，废水治理突破了只能执行标准中的固定限值的模式，在一定程度上减轻了企业自行处理废水的压力，企业仅需对废水进行初步处理即可满足协商约定的排放限值要求，无需新增废水治理设施，降低了废水处理成本。同时，由于柠檬酸行业废水的可生化性较好，也是下游污水处理厂愿意接纳的可作为碳源的“好水”，因此，可协商间接排放限值对柠檬酸企业和下游污水处理厂是“双赢”的举措，全行业及下游污水处理厂共计节省约 3300 万元的污水处理费用及碳源投加费用，在经济上具有可行性。

此外，经调研的企业按照当地环境管理部门的要求在废水总排放口均安装了在线监测设施，监测项目包括流量、pH、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{TN}$ 、 $\text{TP}$  等，其他污染物则委托第三方开展监测。部分企业无在线监测设施，废水全部委托第三方开展监测，修改单没有新增污染物控制项目，因此也无需增加监测费用。