

CPCIF

中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIFXXXX—20XX

氯碱用化工废盐处理技术规范

Technical specification for chemical waste salt treatment for chlor-alkali

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

中国石油和化学工业联合会发布

征求意见稿

前言

本文件按照 GB/T1.1-2020 《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位：XXX。

本文件主要起草人：XXX。

征求意见稿

征求意见稿

氯碱用化工废盐处理技术规范

1 范围

本文件规定了氯碱用化工废盐处理过程中的基本要求、化工废盐有机杂质处理技术要求、化工废盐无机杂质处理技术要求、化工废盐制氯碱针对性技术要求、检测与监测等的要求。

本文件适用于氯碱用化工废盐的处理及以化工废盐为原料的氯碱工艺的针对性设计和运行。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB5085.1危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别

GB5085.2危险废物鉴别标准 急性毒性初筛

GB5085.3危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

GB5085.4危险废物鉴别标准 易燃性鉴别

GB5085.5危险废物鉴别标准 反应性鉴别

GB5085.6危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别

GB5085.7危险废物鉴别标准 通则

GB 14554恶臭污染物排放标准

GB 15581烧碱、聚氯乙烯工业污染物排放标准

GB 16297大气污染物综合排放标准

GB 18484危险废物焚烧污染控制标准

GB 18599一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

GB 37822挥发性有机物无组织排放控制标准

HJ 298危险废物鉴别技术规范

HJ 2016环境工程 名词术语

T/CCASC 0038废盐为原料离子膜法烧碱应用核查技术规范

国家危险废物名录

危险废物环境管理指南 化工废盐

3 术语和定义

HJ 2016 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

化工废盐 chemical industry waste salt

化工生产过程或废水处理过程产生的以氯化钠为主要成分的含盐废液或固体废盐，及其经过处理加工后符合相应产品标准的副产盐。

[来源：T/CCASC 0038-2024, 3.2, 有修改]

3.2

一次盐水精制 primary brine refining

对进入氯碱装置的粗饱和盐水中的杂质用化学方法形成固体，然后用物理方法去除的过程。

[来源：《现代氯碱技术手册》，2.3.2, 有修改]

3.3

二次盐水精制 secondary brine refining

采用离子交换方法对一次盐水中的杂质进行去除的过程。

[来源：《现代氯碱技术手册》，2.3.2, 有修改]

3.4

离子膜电解槽 ion-exchange membrane electrolyzer

用氯碱离子膜将阴极室和阳极室隔开的电解槽。根据电解槽电极连接方式不同, 可分为单极式电解槽和复极式电解槽。

[来源:GB/T 30297-2013, 3.1]

3.5

单元槽 element cell

由相邻的阴阳极盘、电极、附属构件和阴阳极间的氯碱离子膜组成的电解单元装置。

[来源:GB/T 30297-2013, 3.2]

3.6

单元槽电压 voltage of element cell

电解时, 与同一片氯碱离子膜相邻的阴、阳极盘之间的电压降, 单位为伏特(V)。

[来源:GB/T 30297-2013, 3.3]

3.7

电流效率 current efficiency of product

电解时, 产品的实际生成量与理论生成量之比, 以百分比(%)表示。

[来源:GB/T 30297-2013, 3.5]

4 基本要求

- 4.1 化工废盐处理技术方案应以企业生产情况及发展规划为依据，贯彻国家产业政策，符合国家相关规定。
- 4.2 化工废盐应根据《国家危险废物名录》、GB5085.1~7和HJ 298明确所属类型，鉴定为一般固体废物的宜参照GB 18599要求进行管理，鉴定为危险废物的宜参照《危险废物环境管理指南 化工废盐》要求进行管理。
- 4.3 化工废盐应根据其属性、来源、特征污染物组成进行分类收集、贮存，分质处理。
- 4.4 化工废盐现有处理装置应依据其处理规模、技术性能，经技术经济论证后，明确其接收化工废盐的标准，宜明确化工废盐来源。
- 4.5 新建（改、扩建）化工废盐处理装置应明确其可接收化工废盐来源及特征污染物组成标准，选择适宜处理技术，并经技术经济论证可行性。
- 4.6 不同来源、不同生产批次的化工废盐处理前后均应进行分析检测，分析检测项目宜参考附录A，检测方法宜参考附录B。
- 4.7 化工废盐经精制处理后，达到附录A要求，宜采用化工废盐处理效果评价试验装置对工艺进行可靠性、可控性验证，试验要求宜参考附录C。
- 4.8 化工废盐中特征污染物仅为钙、镁、铁等氯碱工艺精制装置可处理的污染物时，宜将化工废盐与工业盐统一处理。

5 化工废盐有机杂质处理技术要求

- 5.1 化工废盐有机杂质处理工艺包括但不限于热处理、湿式氧化/催化湿式氧化、电解氧化、光催化氧化/臭氧催化氧化、树脂吸附、次氯酸钠氧化、有机膜分离、萃取等技术，应结合化工废盐的状态及特性选择一种或多种技术的组合。
- 5.2 热处理技术仅适用于固态化工废盐的有机杂质处理。热处理后的化工废盐应降温至 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ ，经化盐工艺配制成液态化工废盐后进行后续工艺。
- 5.3 热处理
- 5.3.1 宜根据化工废盐物性和处理要求选择回转式焚烧炉、自蔓延式热解炉、绝氧热解炉、熔融立式炉、单元窑熔融炉等设备。
- 5.3.2 热处理设备的选址、运行、监测和化工废盐贮存、配伍、热处理过程的生态环境保护要求，以及实施与监督等内容宜参考 GB18484 中规定的要求。
- 5.3.3 热处理设备的炉膛温度宜控制在 $500^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 之间，单一氯化钠化工废盐热处理设备的炉膛温度宜控制在 $600^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之间，产生的烟气应设置二燃室，烟气应于 $\geq 1100^{\circ}\text{C}$ 温度下停留2s以上。
- 5.3.4 选用熔融立式炉时，炉膛温度宜控制在 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之间。

5.3.5 处理后化工废盐的总有机碳（以下简称TOC）含量可 $\leq 300\text{mg/kg}$ 。

5.4 湿式氧化/催化湿式氧化

5.4.1 $200\text{mg/L} \leq \text{TOC} \leq 10000\text{mg/L}$ 时，宜选用低温湿式氧化/催化湿式氧化工艺，设计温度宜 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ ，设计压力宜 $1\text{MPa} \sim 3\text{MPa}$ ，反应时间宜 $1\text{h} \sim 4\text{h}$ （催化剂以均相催化剂为主，为 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{2+} 、稀土元素中一种或多种组合）；氧化剂宜选用双氧水或纯氧；反应器材质宜选用TA2或不锈钢SUS316L；产水TOC为 $20 \sim 2000\text{mg/L}$ ，TOC去除率为 $50\% \sim 90\%$ 。

5.4.2 $2000\text{mg/L} \leq \text{TOC} \leq 60000\text{mg/L}$ 时，宜选用高温湿式氧化/催化湿式氧化工艺，设计温度宜 $180^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ ，设计压力宜 $3\text{MPa} \sim 10\text{MPa}$ ，反应时间宜 $1\text{h} \sim 2\text{h}$ （催化剂以非均相催化剂为主，为贵金属及稀土元素中一种或多种组合）；氧化剂宜选用空气或富氧；反应器材质宜选用钛合金或镍合金； $\text{TOC} > 750\text{mg/L}$ 时，可实现自热平衡；产水TOC为 $20 \sim 10000\text{mg/L}$ ，TOC去除率为 $60\% \sim 99\%$ 。

5.5 电解氧化

5.5.1 $100\text{mg/L} \leq \text{TOC} \leq 100000\text{mg/L}$ 时，宜选用电解氧化工艺。

5.5.2 电流密度宜 $500 \sim 2000\text{ A/m}^2$ ，TDS宜 $15000 \sim 110000\text{mg/L}$ ；电导率 $> 20\text{ms/cm}$ ，pH值宜 $1 \sim 14$ ；常温，停留时间宜 $1\text{h} \sim 12\text{h}$ （可添加催化剂）；产水TOC在 $20 \sim 50000\text{mg/L}$ ，TOC去除率为 $40\% \sim 80\%$ 。

5.5.3 电极宜采用惰性BDD、钛板、铁板等材质。

5.6 光催化氧化/臭氧催化氧化

5.6.1 化工废盐浓度 $\leq 5\%$ ， $\text{TOC} \leq 50\text{mg/L}$ 时，宜选用臭氧或臭氧+双氧水催化氧化工艺；化工废盐浓度 $> 5\%$ ， $\text{TOC} \leq 100\text{mg/L}$ 时，宜选用光+臭氧或光+臭氧+双氧水催化氧化工艺。

5.6.2 选用臭氧催化氧化工艺时，有效停留时间宜 $\geq 0.5\text{h}$ ；塔式反应器高径比宜为 $2 \sim 5$ ，高度宜 $\leq 15\text{m}$ ；臭氧投加量与投加比例应经试验确定，在缺乏试验数据的情况下投加比例 $\rho(\text{O}_3, \text{mg/L}) : \rho(\text{TOC}, \text{mg/L})$ 宜为 $2:1 \sim 8:1$ 。

5.6.3 选用臭氧+双氧水工艺时，有效停留时间宜 $\geq 1\text{h}$ ，有效液位宜不低于 6m ；塔式反应器高径比宜为 $2 \sim 5$ ，高度宜 $\leq 15\text{m}$ ；臭氧投加量与投加比例应经试验确定，在缺乏试验数据的情况下投加比例 $\rho(\text{O}_3, \text{mg/L}) : \rho(\text{TOC}, \text{mg/L})$ 宜为 $3:1 \sim 10:1$ 。

5.6.4 选用光+臭氧或光+臭氧+双氧水催化氧化工艺时，有效停留时间宜 $\geq 1.5\text{h}$ ，有效液位宜 $\geq 6\text{m}$ ；当TOC含量较高时，宜采用多级串联；灯管波长宜为 $200\text{nm} \sim 400\text{nm}$ ，并设置自动清洗装置；臭氧、双氧水投加量与投加比例应经试验确定，在缺乏试验数据的情况下投加比例 $\rho(\text{O}_3, \text{mg/L}) : \rho(\text{TOC}, \text{mg/L})$ 宜为 $5:1 \sim 20:1$ ， $n(\text{O}_3, \text{mol}) : n(\text{H}_2\text{O}_2, \text{mol})$ 宜为 $3:1 \sim 1:1$ 。

5.6.5 臭氧发生器气源宜使用富氧空气、纯氧或液氧，不宜使用空气源。

5.6.6 光催化氧化/臭氧催化氧化装置进水的悬浮物含量宜 $< 10\text{mg/L}$ 。

5.7 树脂吸附

- 5.7.1 采用树脂吸附工艺时，宜设置两级或以上树脂塔串联使用。
- 5.7.2 应根据树脂类型选择盐酸、氢氧化钠、甲醇等树脂再生剂。
- 5.7.3 树脂再生产生的高含有机物废水宜经高级氧化、生化处理后排放至污水处理装置。

6 化工废盐无机杂质处理技术要求

6.1 化工废盐无机杂质处理工艺包括不溶物的去除，重金属、铝的去除，硬度、碱度、铁的去除，硫酸根的去除，氟的去除，氨氮的去除等，应结合化工废盐的特性选择合适工艺。

6.2 不溶物的去除宜选用澄清+过滤、高分子膜、陶瓷膜等工艺；选用膜法工艺时，应配套化学清洗装置。

6.3 重金属、铝的去除

6.3.1 重金属、铝的去除工艺应根据金属离子在化工废盐中含量、种类、存在形式的不同选择氧化还原、化学沉淀、过滤、吸附、投加重金属捕捉剂等一种或多种工艺的组合。

6.3.2 采用化学沉淀+膜过滤组合工艺时，化学药剂宜选用碳酸钠、氢氧化钠、盐酸等中的一种或几种药剂的组合。化工废盐中含有钡、镍、锰、铁等金属元素时，pH应 >11.5 ；含有铝等两性金属元素时，pH宜为 $6\sim8$ 。

6.4 硬度、碱度、铁的去除

6.4.1 宜选择化学软化沉淀、中和、过滤、吸附等中的一种或多种工艺的组合。

6.4.2 化学软化沉淀药剂宜选用氢氧化钠、碳酸钠、盐酸等中的一种或多种药剂的组合。

6.4.3 化学软化除硬pH应 ≥ 11.5 ，反应时间宜 $\geq 1\text{h}$ ，反应温度宜 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ ，氢氧化钠剩余量宜为 $0.1\text{g/L}\sim 0.3\text{g/L}$ ，碳酸钠过量指标宜为 $0.3\text{g/L}\sim 0.5\text{g/L}$ 。

6.5 硫酸根的去除

6.5.1 硫酸根的去除可选择沉淀法、冷冻法、膜分离法等一种或多种技术的组合。

6.5.2 沉淀法的沉淀药剂宜选用氯化钡、氯化钙、碳酸钡、碳酸钙等中的一种或多种药剂的组合。使用钡盐作沉淀药剂时，硫酸根的含量可降至 8g/L 以下。

6.5.3 硫酸根浓度 $\geq 20\text{g/L}$ 时，宜采用冷冻法；操作温度宜为 $0^{\circ}\text{C}\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，结晶器形式可选用奥斯陆结晶器。

6.5.4 硫酸根浓度 $< 20\text{g/L}$ 时，宜采用膜分离法；进水温度宜为 $15^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、pH宜为 $4\sim 6$ ；膜浓水可采用冷冻法工艺进行处理。

6.6 氟的去除

6.6.1 氟的去除工艺应根据氟离子含量可选用化学沉淀、混凝沉淀、吸附等一种或多种技术的组合。

6.6.2 高氟化工废盐（氟离子浓度 $\geq 20\text{mg/L}$ ）宜采用化学沉淀或化学混凝沉淀复合工艺，出水氟离子浓度可 $< 30\text{mg/L}$ ；沉淀剂宜选择生石灰、熟石灰、氯化钙等；沉淀剂投加量宜通过试验或相似案例确定，氟离子浓度为 $1000\text{mg/L} \sim 3000\text{mg/L}$ 时，钙盐宜过量 $20\% \sim 60\%$ 。

6.6.3 低氟化工废盐（氟离子浓度 $< 20\text{mg/L}$ ）宜采用除氟剂或除氟树脂进行深度处理，药剂投加量或树脂吸附速率应根据试验确定，出水氟离子浓度可 $< 1\text{mg/L}$ 。

6.7 氨氮的去除

6.7.1 氨氮的去除工艺应根据氨氮含量选用汽提/吹脱、折点加氯、脱氨膜等一种或多种技术的组合。

6.7.2 氨氮浓度 $> 1000\text{mg/L}$ 时，宜采用汽提/吹脱技术。汽提技术处理温度宜为 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ ，pH宜 > 10.5 ，处理时间宜 $\geq 40\text{min}$ 。吹脱技术处理温度宜为 $20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ，pH宜 > 10 ，处理时间宜 $\geq 30\text{min}$ 。

6.7.3 氨氮浓度 $\leq 20\text{mg/L}$ 时，宜采用折点加氯技术。 $n(\text{Cl})/n(\text{N})$ 宜为 $1.5 \sim 1.8$ ，pH宜为 $6.5 \sim 9.5$ ，处理时间宜为 $30\text{min} \sim 60\text{min}$ 。

6.8 钾盐、硝酸盐可采用蒸发分盐结晶工艺去除

6.9 碘元素 $\leq 10\text{mg/L}$ 时，可采用吸附工艺去除。

6.10 二氧化硅宜通过投加除硅药剂去除，除硅药剂宜选用氯化镁、氧化镁等。

6.11 其它附录A中没有提及的无机杂质如硼、溴等的去除，宜通过试验验证其对离子膜电解槽的影响选择合理的处理工艺。

7 化工废盐制氯碱针对性技术要求

7.1 采用化工废盐为原料的氯碱生产装置，宜根据废盐的组成和状态考虑整体水平衡设置，按需采取MVR提浓等措施。

7.2 采用化工废盐为原料的氯碱生产装置，淡盐水宜设置一定排放或回流比例以避免污染物富集。

7.3 采用化工废盐为原料的氯碱生产装置，宜于二次盐水精制前增加微量有机物吸附工艺，加装活性炭过滤器或专门用于吸附微量有机物的填料过滤塔。

8 检测与监测

8.1 热处理装置应对进料量、热处理温度等运行参数进行监控。

8.2 根据化工废盐中特征污染物组成按需设置氨氮分析仪、TOC分析仪、盐水浓度计、氟离子在线分析仪等仪表。

8.3 设置全流程监测系统，有机物去除装置进、出口按需设置TOC在线/离线监测设备。

8.4 按需制定硬度、TOC、锶、钡、铁、氟、硅和铝等特征污染物的检测周期。

8.5 对离子膜电解槽的单元槽电压、电流、电流效率、温度等试验参数进行监测。

9 环境保护

9.1 化工废盐处理及处理后化工废盐制氯碱过程中产生的固体废物应根据《国家危险废物名录》、GB 5085.1~7 和 HJ 298 明确其所属类型，并按照相关环境管理要求处理。

9.2 热处理过程中废气的排放应满足 GB 18484 的要求；其它工艺过程废气（含挥发性有机物）和恶臭气体的排放应满足 GB 16297、GB 37822 和 GB 14554 的要求。

9.3 废水的排放应满足 GB 15581 的要求。

征求意见稿

附录 A

(资料性)

精制处理后化工废盐盐水要求

精制处理后化工废盐盐水的要求可参考表 A.1。

表 A.1 精制处理后化工废盐盐水要求

序号	项目	指标	单位
1	氯化钠	300~315	g/L
2	硫酸钠	4~7	g/L
3	氯酸钠	≤8	g/L
4	碳酸钠	≤0.4	g/L
5	氢氧化钠	≤0.6	g/L
6	钙+镁(以钙计)	≤5	mg/L
7	锶	≤2.5	mg/L
8	二氧化硅	≤5	mg/L
9	钡	≤0.1	mg/L
10	碘	≤0.2	mg/L
11	铝	≤0.1	mg/L
12	铁	≤0.1	mg/L
13	镍	≤0.01	mg/L
14	锰	≤0.01	mg/L
15	汞	≤0.1	mg/L
16	氟	≤0.5	mg/L
17	游离氯	无	mg/L
18	氨氮	<1	mg/L
19	TOC	≤10(8)	mg/L
20	pH	8.5~9.5	-
21	悬浮物	≤1	mg/L

附录 B

(资料性)

化工废盐盐水检测方法

化工废盐盐水检测方法可参考表 B.1。

表 B.1 化工废盐盐水检测方法

序号	项目	方法标准（书籍）名称	标准编号
1	氯离子	制盐工业通用试验方法 氯离子的测定	GB/T 13025.5
2	硫酸根	制盐工业通用试验方法 硫酸根的测定	GB/T 13025.8
3	氯酸钠	工业氯酸钠	GB/T 1618
4	碱度	水和废水监测分析方法	—
5	钙+镁（以钙计）	无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)	GB/T 30902
6	锶		
7	二氧化硅		
8	钡		
9	碘		
10	铝		
11	铁		
12	镍		
13	锰		
14	汞		
15	其它重金属		
16	氟	制盐工业通用试验方法 氟的测定	GB/T 13025.11
17	游离氯	水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法	HJ 585
18	氨氮	水质 氨氮的测定 水杨酸分光光度法	HJ 536
19	TOC	水质 总有机碳的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法	HJ 501
20	pH	无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法	GB/T 23769
21	悬浮物	水质 悬浮物的测定 重量法	GB 11901

附录 C

(资料性)

化工废盐处理效果评价试验要求

- C.1 试验应包括一次盐水精制、二次盐水精制、电解、淡盐水回流等工段。
- C.2 试验的原料应先采用工业盐，于标准工况、电解槽稳定运行的条件下标定槽电压、电流效率等数据。标准工况的选择应结合未来工况条件确定。
- C.3 试验采用工业盐原料完成槽电压、电流效率等数据的标定后，应将试验原料更换为掺混一定比例处理后化工废盐的工业盐。掺混比例宜结合标准工况下不同掺混比例的初始槽电压、初始电流效率等数据，经济性核算后选择合适数值。
- C.4 试验应于标准工况下连续运行 720h 及以上，化工废盐掺混比不低于 40%，单元槽电压总增长率不高于 5%且趋于稳定，电流效率下降比例不高于 3%，可认定该化工废盐处理工艺可行。
- C.5 试验结束后宜对装置单元槽电极、离子膜等进行检测，评价装置损伤情况，并结合试验参数估算离子膜使用寿命。
- C.6 试验用化工废盐应满足附录 A 的指标要求。
- C.7 试验过程中宜监控单元槽进出水 TOC 等特征污染物关键指标和氯化钠、氢氧化钠浓度，水质指标超标或氯化钠、氢氧化钠浓度异常时应立即采取停止化工废盐使用、降电流、停单元槽等措施。