

煤化工副产氯化钠（征求意见稿）

编制说明

目 次

1	编制背景.....	1
2	编制主要原则.....	3
3	与其他标准文献的关系.....	4
4	主要工作过程.....	4
5	标准结构和内容.....	4
6	条文说明.....	4
6.1	总体说明.....	4
6.2	零排放结晶技术说明.....	5
6.3	结晶盐指标.....	6
6.4	应用领域分析.....	6
6.5	关于浸出液毒性指标.....	12
6.6	关于氯化钠、水分指标的说明.....	14
6.7	关于 TOC 指标的说明.....	19
6.8	关于总铵指标的说明.....	22
6.9	关于其他指标的说明.....	23

1 编制背景

现代煤化工行业是国家鼓励发展的新兴产业，经历了“十一五”和“十二五”的“跨越式”发展，已建成了煤制油、煤制烯烃、煤制天然气、煤制乙二醇等一批现代煤化工示范项目。初步形成了产业聚集区，行业产能产量初具规模，生产负荷稳步提高；行业的部分产品具有一定的竞争力。随着示范项目成功投产运行，技术进步和产业化均走在了世界前列，行业坚持贯彻实施创新驱动战略，转型升级步伐加快，运行情况有所改善，行业集中度有所提高，向高质量发展迈出坚实步伐，关键技术水平已居世界领先地位，示范项目运行水平不断提升，自主技术装备水平大幅提高，培养了一批骨干企业和人才队伍，促进了资源地区经济转型发展。现代煤化工除了生产替代石油化工的产品，以煤炭制取石墨烯、碳纤维等新材料的技术也不断取得新突破。“十三五”期间，我国煤化工产业整体仍处于产业化升级示范阶段，部分工艺技术和环保工艺仍不够成熟，特别是废水处理处置问题是煤化工产业发展面临的主要环保技术瓶颈，高盐废水处置依然是难点。

大型煤化工项目对水资源有较强的依赖，且煤炭转化加工过程产生的废水量大，水质成分复杂，污染物种类多、浓度高，因此其处理难度也大。然而，我国煤炭资源和水资源呈逆向分布，煤化工项目普遍处于生态环境脆弱的区域，特别是西部地区，地表水资源不足且径流季节性特征明显，有些项目当地甚至无纳污水体，因此，水资源短缺和水环境容量不足成为制约现代煤化工产业发展的重要因素。废水“零排放”作为一种废水污染控制模式，成为破解煤化工产业发展与生态环境保护矛盾的重要途径，煤化工废水处理引入“零排放”技术成为一种必然选择，逐步在煤化工项目中得到应用。

伴随着“十一五”、“十二五”期间我国建设完成的几个大型现代煤化工示范项目，经过不断地探索与实践，煤化工水处理及废水“零排放”技术也取得了长足的进步，特别是在“十三五”期间，以废水不外排水环境为标志的“零排放”目标在几个大型煤化工示范项目均已基本实现。

煤化工废水包括有机废水和含盐废水，废水“零排放”是将项目生产过程中产生的所有有机废水和含盐废水进行处理和回用，实现任何废液不外排的过程。

有机废水主要来源于煤化工工艺过程，主要包括气化废水、直接液化高浓度含酚工艺污水、间接液化费托合成废水、MTO 工艺污水、合成气制乙二醇工艺污水，以及煤炭热解加工过程产生的工艺污水等。除水煤浆气化、粉煤气化等高温气化工艺产生的气化污水有机物浓度稍低外，其他煤化工工艺过程产生的工艺污水普遍具有有机污染物浓度高，水质组分复杂、存在有毒有害物质，COD 等水质指标波动范围大的特点，不同工艺过程产生的废水其氨氮、酚、硝酸盐等特征污染物浓度也较高，因此煤化工有机废水处理难度大，生化处理运行稳定性面临挑战。近十多年来，一些大型煤化工企业，通过不断的研究和实践探索，持续的对废水处理系统实施技术改造，对影响废水处理系统稳定运行所存在的问题找到了解决方案。

以采用碎煤加压固定床气化技术的煤制天然气项目为例，在煤气化过程中，煤中含有一些氮、硫、氯和金属，在气化时部分转化为氨、氰化物和金属化合物；一氧化碳和水蒸气反应生成少量的甲酸，甲酸和氨又反应生成甲酸氨。这些有害物质大部分溶解在气化过程的洗涤水、洗气水、蒸汽分流后的分离水和贮罐排水中，一部分在设备管道清扫过程中放空等。煤化工废水处理难度大，特别是低阶煤低温气化工艺产生的废水成分复杂，含有难降解的焦油、酚、多元酚等，采用一般的生化工艺很难处理，需要设置焦油和酚、氨回收等设施进行预处理，预处理后有机废水的 COD 仍然较高，可生化性较差，是国际煤化工行业普遍面临的难题。由于碎煤加压气化技术产生的合成气中甲烷含量较高，国内煤制天然气项目气化技术多采用该技术，因此气化废水难以处理也成为限制我国煤制天然气产业布局 and 大规模发展

的主要因素之一。其它气化废水成分虽然简单些，但难降解有机物和重金属富集，仍会给废水处理带来不利的影响。

有机废水一般按照“预处理+生化处理+深度处理”的工艺处理后回用。采用固定床的气化废水通常采用油气水分离、酚氨回收作为预处理手段。油气水分离装置利用减压膨胀的原理分离出废水中气体、焦油等，再根据不同组分的密度差将各组分分离。油气水分离装置工艺流程简单，工艺装置及操作较为成熟。同时，为了有效去除废水中的污染物，普遍采用厌氧、好氧相结合的生化处理方式处理有机废水。先利用厌氧生物处理将大分子有机物转化为小分子有机物，再在曝气条件下将有机物去除。因此，通常其废水处理的关键不是生化去除有机物，而是提高废水的可生化性。例如内蒙某煤制气项目，其有机废水处理工艺为格栅、调节池、隔油沉淀、厌氧水解酸化、A/O、二沉池、活性焦吸附、沉淀池、BAF，处理后的废水送含盐废水处理系统进一步处理。新疆某煤制气项目，其有机废水处理工艺为隔油沉淀、气浮、调节池、水解酸化、A/O、二沉池、混凝沉淀、臭氧氧化、BAF，处理后的废水送含盐废水处理系统进一步处理。采用气流床气化技术的企业，气化废水成分相对简单，可生化性较好，采用常规生化处理技术即可满足膜处理要求。

含盐废水主要来源于循环水系统排污水、除盐站排污水、工艺废水处理系统排水以及锅炉排水等，具有 TDS 和悬浮固体含量高的特点。煤化工含盐废水中的盐主要来源于原水、原料煤，生产工艺过程产生水和水处理过程添加的药剂等。按照不同生产环节，煤化工含盐废水污染来源如表 1-1 所示。

表 1 煤化工含盐废水污染源总结

废水产生环节	废水种类	盐分来源
除盐站排水	浓水	原水盐分浓缩
	酸碱废水	树脂吸附的原水阴阳离子、添加药剂中和产生
生产工艺过程 产生水	气化炉灰水	原水、原煤中盐分，根据煤种和气化炉类型水质差别很大
	浊循环水	原水、原煤中盐分、工艺泄露
	工艺冷凝液	原水、原煤中盐分、工艺泄露
	催化剂制备 废水	含盐催化剂、原水
	脱酚塔废水	原料煤和碱液等
废水处理过程 产生污水	脱硫废液	原水、处理过程中加入吸收剂（如氨水、石灰石膏）
	生化污水	原水；污水过程中添加酸碱调节、絮凝剂、助凝剂；高级氧化剂（硫酸亚铁等）等
循环排污水	循环排污水 浓水	主要来自原水浓缩、以及添加的缓蚀剂、阻垢剂和杀菌剂等药剂
回用水系统	反渗透浓盐 水	主要来自原水浓缩累计、中和剂（硫酸）、消毒剂（次氯酸钠）、阻垢剂、还原剂（NaHSO ₃ ）、盐酸（化学清洗）、烧碱（化学清洗）等
其他废水	生活污水	原水、使用过程中引入的盐分，比如某些洗涤剂

由上表可知，煤化工含盐废水主要盐分来自 3 大部分：(1) 原水或者原煤；(2) 生产过程中所添加的药剂（包括萃取剂、催化剂等）；(3) 给水系统和水处理过程系统添加的废水处理药剂。

含盐废水一般经过双膜回用工艺脱盐处理，可实现 70%左右的再生淡水回用，但占比在 30%左右的高盐废水如何低成本处理和结晶固化是当前水处理系统有待进一步优化解决的瓶颈问题。

随着科技进步及对生态环保的重视，对煤化工水污染控制的要求，经历了达标排放、蒸发塘终端处置、浓盐水结晶蒸发 3 个重要阶段，目前为实现零排放目标，高盐废水的处理多采用分盐结晶的方案，即将废水中的盐分也最终分离结晶提纯以达到副产工业盐要求。根据煤化工高盐废水的特点，其主要含盐组分为氯化钠和硫酸钠，因此通过分盐结晶技术将煤化工高盐废水中氯化钠和硫酸钠提纯分离出来，得到可以满足下游工业用户使用要求的工业级原料，进行资源化循环利用成为行业研究的热点和关注的焦点。

由于现代煤化工项目废水水质复杂，水处理工艺流程长，且废水水质与煤质、运行工况等密切相关。前期由于频繁开停车等原因出现了废水水质波动大、一些不达标废水进入蒸发塘、蒸发塘容量不够等情况，造成污染转移。新疆、内蒙古、陕西、宁夏四省，已有晾晒池数百个。内蒙古建成的蒸发塘（或“晾晒池”）总容积已达 1695 万 m³，占地总面积达 350.17 公顷，这些蒸发塘大部分长期处于高位运行状况，蒸发效果不佳，环境风险大。

目前，国内一些企业和地方为推动煤化工建设项目上马，提出废水“零排放”方案，即将高盐废水通过结晶或蒸干的形式转化为固态盐或以蒸发塘方式处置。但从已建的 4 个煤制天然气及其他煤化工示范项目来看，都存在废水水质差、设备运行不稳定、难以 100%回用、处理成本及环境成本极高、引发二次污染等问题，所谓的“零排放”难以真正实现，反而形成环境安全隐患，引起舆论质疑。

传统的废水“零排放”副产的结晶杂盐无重复利用价值，且结晶盐具有极强的可溶性，其稳定性和固化性较差，容易遇水淋漓渗出，存在二次污染风险，而且在废水处理过程中，水中的微量重金属离子和残留有机物不断浓缩，可能会最终进入结晶盐泥中，使得结晶盐可能具有危险废物的危险特性，因此国家环保管理要求从严，暂按危险废物管理。但由此导致的问题是结晶盐处置费用高，企业经济负担重，而且每年数万吨结晶盐产量，所需安全填埋用地面积大、选址要求高，目前社会上的第三方危废处置能力严重不足，很少有现成的处置单位可以接收这么多数量的杂盐。因此结晶杂盐环保安全处置面临严峻的挑战，是现代煤化工产业发展亟需解决的问题之一。

考虑到以上难题，解析《现代煤化工建设项目环境准入条件（试行）》编制时已经考虑到今后的技术进步，为分盐资源化留出了通道，文件指出：“废水处理产生的无法资源化利用的盐泥暂按危险废物进行管理；作为副产品外售的应满足适用的产品质量标准要求，并确保作为产品使用时不产生环境问题”。目前，行业内新建煤化工项目纷纷提出了高盐废水分盐结晶与结晶盐资源化利用解决方案，同时高盐废水分盐结晶相关技术研究工作也在行业内积极推进，并有部分高盐废水分盐结晶工业化示范装置投入运行。但是，煤化工高盐废水副产盐资源化利用目前无适用的产品质量标准，面临无合规去向的窘境，随着国家对生态环保管理要求趋严，煤化工企业面临的难“盐”之隐问题亟待根除。

本标准编制中，一方面根据生产的实际情况，结合用户需求编制该标准，以适应市场和生产的需要，为流通环节提供依据；另一方面煤化工产业副产氯化钠产品标准的制定，有力促进技术进步。

2 编制主要原则

本标准根据以下原则编制：

1) 氯化钠的指标要根据煤化工废水的水质特点，在实际生产技术水平的基础上，参考下游用户的需求，在预期可达到的条件下，积极纳入标准，以提高副产氯化钠技术水平。并非一味地追求高性能、高指标，避免造成经济浪费。

2) 保证标准的适用性、先进性；注意标准的统一性和协调性；注意标准的经济性和社会效益。

3) 编制过程中要注意符合法律法规的规定以及与相关标准协调,避免与法律法规、相关标准之间出现矛盾,给标准的实施造成困难。

3 与其他标准文献的关系

本标准与相关技术领域的国家现行法律、法规和政策保持一致。

本标准在试验方法上与国家标准 GB/T 5462-2015《工业盐》一致,在检测项目上,严于国标。

本标准不涉及专利、软件著作权等知识产权问题。

本标准制定中,引用了国家标准 GB/T 5462-2015《工业盐》正文第 5.2 节中“工业盐理化指标”中的技术标准和规范的相关规定。

4 主要工作过程

2015 年 7 月,项目启动。

2015 年 8 月,成立编写组。

2015 年 12 月,完成标准大纲编写,组织召开大纲研讨会。

2016 年 5 月,完成标准征求意见稿编写。

2016 年 6 月,修改形成标准送审稿。

2016 年 6 月,标准化专业组组织召开了标准审查会,审查结论为:(1)煤化工废水和脱硫废水水质成份有所差别,建议分别进行编制;(2)从废水零排放与资源化技术水平角度,编制结晶盐指标,标准名称为煤化工废水制取工业盐标准和脱硫废水制取工业盐标准,定位为基于技术规程的结晶盐指标要求。

2016 年 6 月,修改形成煤化工制取结晶盐标准初稿。

2017 年 1 月,含盐废水结晶盐标准研讨会中确定标准名称为《煤化工副产氯化钠》。

2017 年 12 月,在中国石化联合会煤化工会议上就含盐废水结晶盐标准征求意见。

2018 年 6 月,召开《煤化工副产氯化钠》、《煤化工副产硫酸钠》标准专家评审会。

5 标准结构和内容

本团体标准编写参照 GB/T1.1《标准化工作导则第 1 部分:标准的结构和编写》和《国家电网公司技术标准管理办法》的要求编写。

本标准共分 9 章,其中第 5 章给出了产品技术要求,本部分兼顾感官要求和理化指标,本着实用性和可实现性的原则制定;第 6 章给出了理化指标检测的参考标准,本部分均采用相关国家标准的规定,根据产品特点并参照类似产品相关要求而制定。

6 条文说明

6.1 总体说明

本标准提出了重金属(浸出液毒性)和有机物含量(TOC)作为煤化工副产盐的显著特征控制指标。并且根据用途,增加白度、总铵等选择性指标。

第 1 章范围中,规定本标准只适用于以煤化工生产废水为源头的副产氯化钠的制取;

第 5 章 5.1 条,感官要求根据工业盐产品特点决定;

第5章5.2条，理化指标是根据实际产盐技术水平并参考下游用户需求制定的，同时根据煤化工废水水质特点，增加了如重金属、TOC等项目的检测，严把质量关，为下游用户的使用提供的更多保障；

第6章给出了理化指标检测的参考标准，本部分均采用相关国家标准的规定，根据产品特点并参照类似产品相关要求而制定。

第9章规定副产氯化钠出厂时必须带包装，不得散装。且强调包装上应有不得人畜食用，不得作为食品原料的明确标识。

6.2 零排放结晶技术说明

废水零排放与资源化的目的，是将NaCl和Na₂SO₄等可资源化的结晶盐与有机物等其他杂质分离实现分盐，少量母液干燥或焚烧，混合盐或分质结晶盐作为原料或其他特殊用途。工艺路线一般有以下几种。

（1）混合盐路线

一般将浓盐水除硬后蒸发结晶杂盐，包括多效蒸发、品种法立式降膜+强制循环结晶器等形式。为保证装置稳定运行，在蒸发前也可对有机物进行去除，获得混合结晶盐。

（2）分盐路线

目前工程化的分盐结晶技术路线总体分为两类，一类是采用先冷冻析硝后蒸发析盐的两步分盐结晶工艺，十水芒硝再经热溶结晶后制取无水硫酸钠。另一类是采用纳滤分盐与热法分质结晶耦合的两级分盐工艺，

热法分盐路线可以分为相对简单的分离单种结晶盐路线和带有冷冻析硝功能的制盐路线。前者适用于一种盐占绝对主要成分的废水，产品为纯单盐和混盐；后者尽可能分离出NaCl和Na₂SO₄，适用于两种盐比例相当的废水。该工艺的有机物基本浓缩在NaCl段，因此NaCl产品质量相对较差。先冷冻析硝后蒸发析盐的两步分盐结晶工艺比较成熟，蒸发母液进入冷冻结晶系统，控制温度为-5~0℃，此时母液中的绝大部分硫酸钠以芒硝（十水合硫酸钠）的形式析出，将产出的芒硝回溶到硫酸钠蒸发结晶器的进料中继续蒸发浓缩，冷冻结晶母液则与经高压平板膜浓缩后的氯化钠浓水一并进入氯化钠蒸发结晶器蒸发浓缩、结晶、离心产出高纯度的氯化钠结晶盐。

膜法分盐路线是依据纳滤膜分离原理及废水的盐溶液相图，通过纳滤膜将有机物和二价盐截留在—侧，通过冷冻—溶解—蒸发结晶，得到纯度较高的Na₂SO₄；一价盐（NaCl）截留在另一侧，进一步蒸发结晶制得高品质NaCl。

采用纳滤分盐与蒸发结晶分盐相结合的两级分盐技术，实现对高盐水中氯化钠和硫酸钠结晶盐的高效分离与结晶，在保证结晶盐纯度和资源化率的同时也大大降低了杂盐的产生量。两级分盐技术，即利用纳滤进行第一级分盐和利用蒸发结晶（冷冻结晶）进行第二级分盐的盐分离结晶技术。纳滤的产水盐分主要以氯化钠为主，纳滤的浓水盐分主要以硫酸钠为主，纳滤产水和浓水再经膜浓缩或蒸发浓缩处理后，浓缩水分别进下游蒸发结晶装置的氯化钠蒸发结晶器和硫酸钠蒸发结晶器进行处理，产出氯化钠和硫酸钠结晶盐。

热法分盐和膜法分盐工艺各有优缺点：热法分盐工艺简单，运行可靠性强，投资和运行成本低，不足之处是结晶盐品质略低；膜法分盐优势是氯化钠盐品质略高，对于以氯化钠为主要组分的废水比较适用，不足之处是投资和运行成本偏高，且运行可靠性不如热法分盐，分离效率随着运行时间延长逐渐降低。

6.3 结晶盐指标

针对 GSP 炉煤化工高含盐废水和鲁奇炉煤化工高含盐废水，开展了废水零排放与资源化中试试验。GSP 炉煤气化含盐废水采用纳滤分盐结晶工艺产出的氯化钠结晶盐纯度为 99.59%，满足精制工业盐优级标准，可作为工业原料利用。鲁奇炉煤气化含盐废水采用“纳滤+蒸发结晶+淘洗”工艺，外排结晶盐氯化钠为纯白色晶体，纯度达到 99.10%，各项指标均满足精制工业盐一级标准，具体如表 1 所示。

国内高校、科研院所、零排放国内外知名企业在煤化工零排放领域的中试、工程，大多技术均制备出高纯度氯化钠结晶盐，与表 2 指标接近。

表 2 煤化工高盐废水提纯氯化钠结晶盐

项目	检测依据	GSP 炉盐/%	鲁奇炉盐/%
水分/(g/100g)	GB/T 13025.3-2012/2	0.11	0.13
氯化钠/(g/100g)	GB 5461-2000/5.15	99.59	99.10
钙镁离子/(g/100g)	GB/T 13025.10-2012/3.4.1	<0.01	<0.01
硫酸根离子/(g/100g)	GB/T 13025.8-2012/4	<0.01	<0.01
水不溶物/(g/100g)	GB/T 13025.4-2012	0.03	0.02
TOC/(mg/kg)	----	28	33

6.4 应用领域分析

原盐按用途可分为工业盐、食用盐、农牧盐和渔盐。其中工业盐分为纯碱、烧碱工业用盐，俗称“两碱工业盐”；漂染、制革、冶金、制冰冷藏、陶瓷玻璃、医药等行业用盐，俗称“小工业盐”。

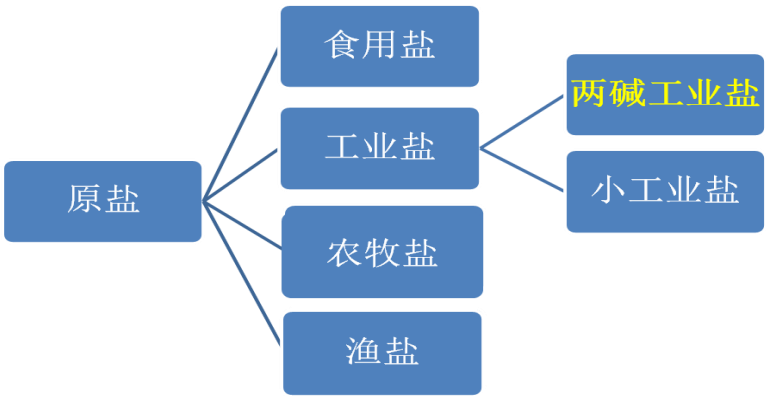


图 1 原盐领域

据统计数据显示，我国原盐消耗中两碱生产用盐占较大比重，份额约 80%以上。两碱行业的整体运行走势对原盐行业的发展起到关键性影响。

表 3 2013~2015-08 原盐消费量及增长比例

名称	消费量/万 t			同比增长/%		
	2015-01~08	2014-01~08	2014	2013	2015-01~08	2014
合计	6144	6262	9690	8950	-1.88	8.27
两碱用盐	5212	5280	8063	7335	-1.29	9.92
食盐及其他小	868	915	1485	1458	-5.14	1.85

工业盐						
出口盐	64	67	142	157	-4.21	-9.59

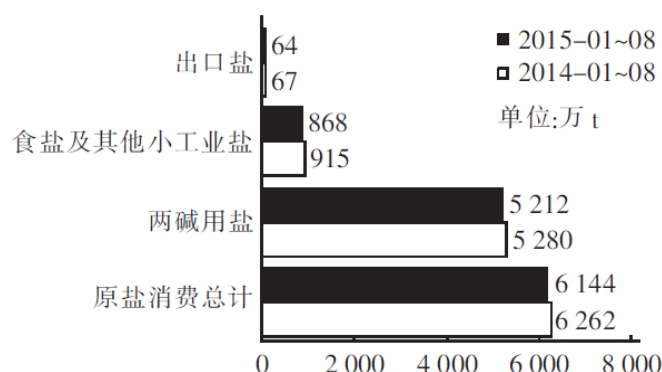
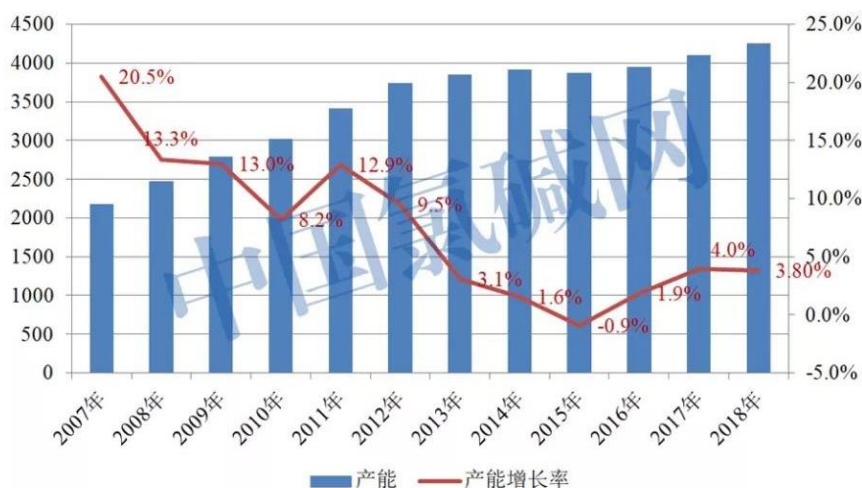


图 2 2014-01~2015-08 原盐消费图

2015 年 1-8 月，原盐消费 6144 万吨，同比减少 1.88%，两碱用盐 5212 万吨，同比减少 1.29%。尽管 2005-2014 年两碱用盐量在不断增加，但两碱用盐增长速率的趋势是下行走势。一方面，纯碱行业产能过剩，利润空间小；另一方面，烧碱呈现产能严重过剩，高耗能、汞污染等环保问题突出，亏损面大等不利现象，这对原盐市场来说是不利的。因此，如果两碱行业采用低价原盐或废水提纯制备出的工业盐作为生产原料，可降低企业生产成本，在产能过剩和市场低迷的情况下，能够提高企业利润，对企业的生存和发展具有现实意义。

氯碱行业应用分析

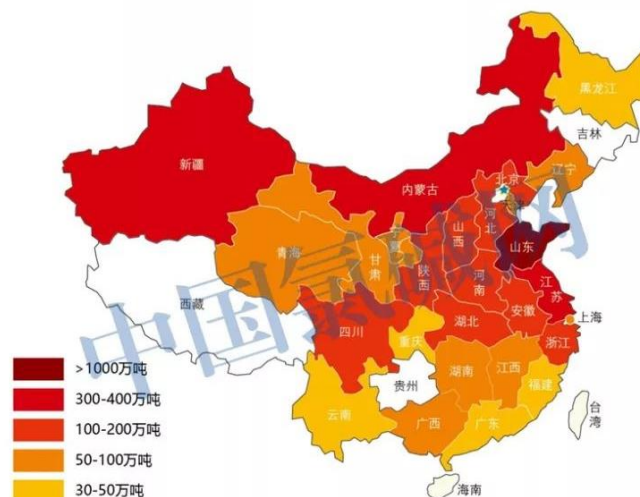
截止 2018 年底，中国烧碱生产企业为 161 家，分布于除北京市、吉林省、贵州省、海南省和西藏自治区外的各省、自治区和直辖市。根据中国氯碱网最新统计，2018 年中国烧碱总产能共计 4259 万吨。



2007-2018年中国烧碱产能变化走势 (单位: 万吨)

国内氯碱装置产能主要集中在西北、华北地区，与国内煤化工行业分布基本一致，呈现正向分布特征。依此为入手，因此，开展结晶盐的应用分析具有明显的可操作性。

电解食盐水制烧碱同时，可联产氢气和氯气，氯气有可进一步加工成盐酸、PVC、农药等，这一工业部门称为氯碱工业。它是电化学工业中规模最大的部门之一，在国民经济中占有相当重要地位。



2018年中国各省烧碱产能分布图

图3 国内氯碱装置分布图

离子膜法生产氯碱优点是可节电 1/3、成品浓度高、基建占地少、无污染、经济效益好，所产氯碱质量好、成本低，产品性能大大优于隔膜烧碱，能满足轻纺、化纤、造纸、冶金等行业对高质量碱的要求及发展。是国内氯碱的主要工艺。

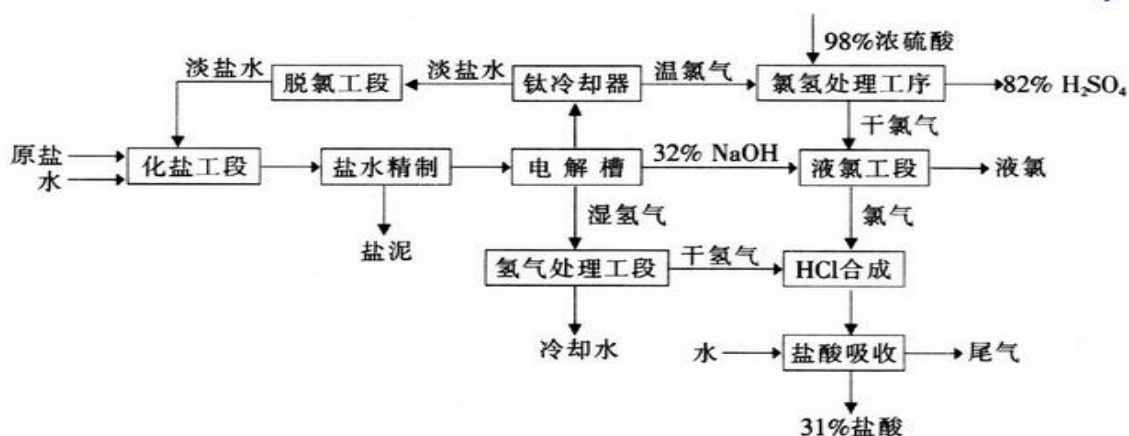


图4 主流离子膜氯碱工业生产工艺

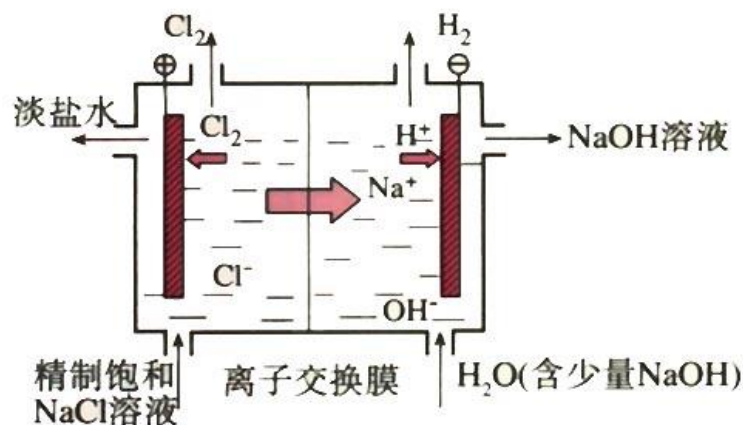


图5 离子膜电解槽示意图



图 6 离子膜装置

纯碱行业应用分析

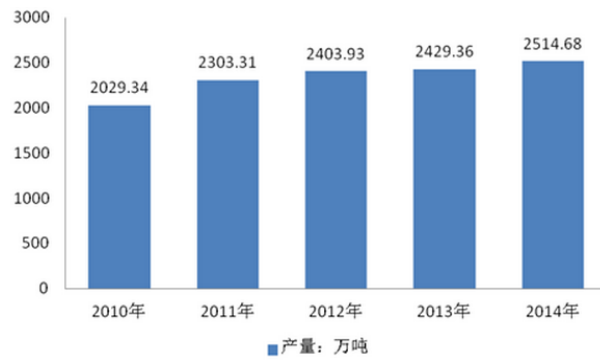
纯碱是重要的化工原料之一，用于制造化学品、洗涤剂、医药品等。当前，纯碱的下游产品平板玻璃和日用玻璃持续高速增长，其中就平板玻璃行业需求来看，80%的平板玻璃应用在建筑行业，这将继续拉动纯碱的市场需求。

纯碱是重要的化工原料之一，用于制造化学品、洗涤剂、医药品等。纯碱绝大部分用于工业，一小部分为民用。在工业用纯碱中，主要是轻工、建材、化学工业，约占 2/3;其次是冶金、纺织、石油、国防、医药及其它工业。

中国纯碱行业整体水平取得实质性提高。纯碱行业的工艺技术和装备经过不断的创新，正在接近或部分已达到了国际先进水平，纯碱行业积极淘汰落后设备，装置设备向大型、节能、高效发展；纯碱质量指标经几次修订，不断提高，纯碱质量能够满足国内各下游行业及出口的要求。

到 2013 年年底国内纯碱产能已达 3100 万吨，严重过剩，产量为 2429 万吨，增长 0.6%。我国主要大型纯碱企业集中在渤海湾周围，基本都靠近大型盐场，能够满足大型纯碱装置需要的原盐和水资源供应。西北地区青海碱业公司和西南和邦集团纯碱装置投产后，生产重心开始向西转移，地域产业特色已然形成。2014 年全年我国纯碱产量为 2514.7 万吨，较 2013 年增长 3.17%。

2010-2014年我国纯碱产量（万吨）



资料来源：国家统计局

图7 我国纯碱产量

当前，纯碱的下游产品平板玻璃和日用玻璃持续高速增长，其中就平板玻璃行业需求来看，80%的平板玻璃应用在建筑行业。我国正处在城市化进程中，对房子的需求非常大，因而平板玻璃行业需求有望保持在15%以上的增长速度，这将继续拉动纯碱的市场需求。

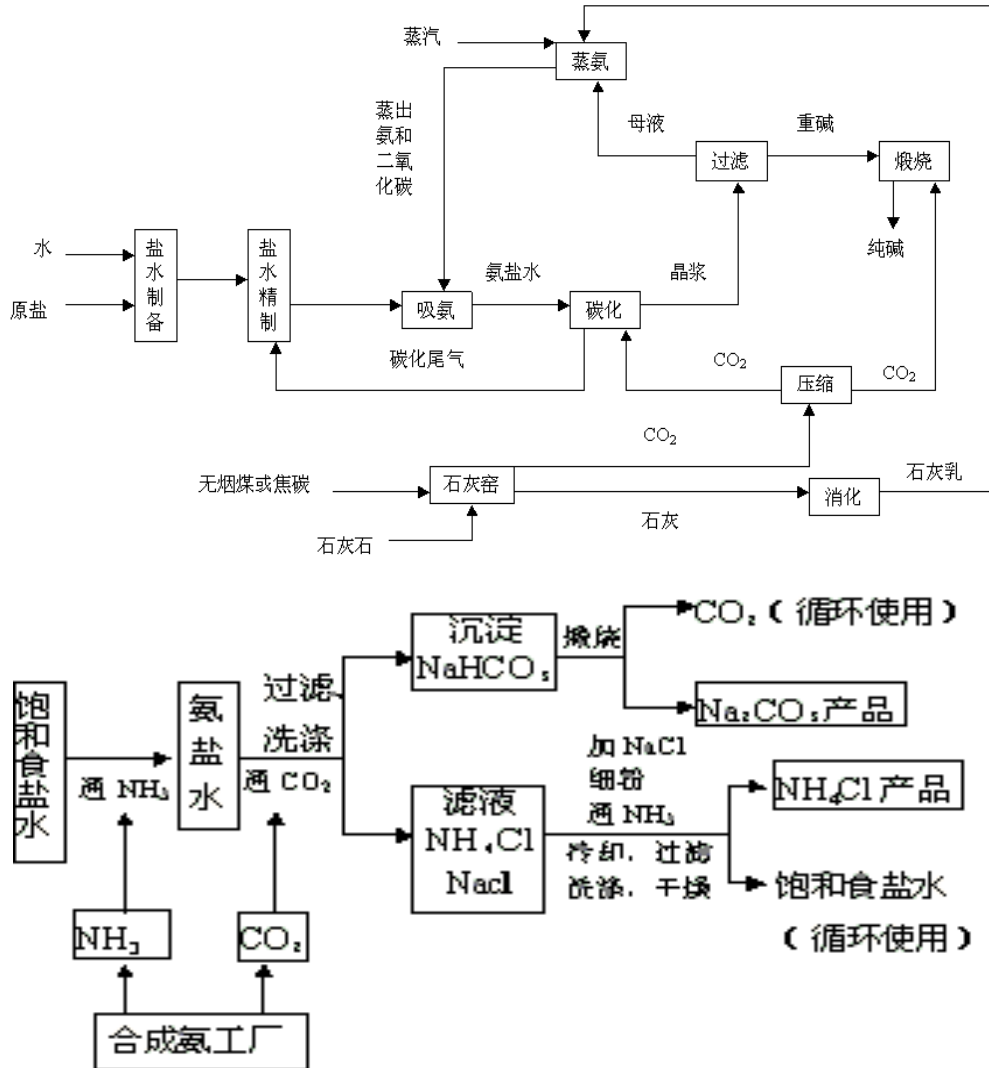


图8 纯碱工业典型工艺流程

总体来看，与氯碱行业相比，纯碱行业的用盐指标要求较低，没有有机物TOC和总铵等指标要求，是废水提纯工业盐应用的最佳途径之一。

项目	指标									
	精制工业盐						日晒工业盐			
	工业干盐			工业湿盐						
	优级	一级	二级	优级	一级	二级	优级	一级	二级	
氯化钠/(g/100 g)	≥	99.1	98.5	97.5	96.0	95.0	93.3	96.2	94.8	92.0
水分/(g/100 g)	≤	0.30	0.50	0.80	3.00	3.50	4.00	2.80	3.80	6.00
水不溶物/(g/100 g)	≤	0.05	0.10	0.20	0.05	0.10	0.20	0.20	0.30	0.40
钙镁离子总量/(g/100 g)	≤	0.25	0.40	0.60	0.30	0.50	0.70	0.30	0.40	0.60
硫酸根离子/(g/100 g)	≤	0.30	0.50	0.90	0.50	0.70	1.00	0.50	0.70	1.00

图 9 工业盐国家标准指标

编号No: 2016675

共 2 页第 2 页
Page 2 of total 2 page

检验项目/参数	单位	标准要求	检验依据	检验结果	判定结果
Test Item	Unit	Standard Value	Test Standard	Value	Result
水分	%	——	GB/T 13025.3-2012/3	2.01	——
氯化钠	%	——	GB 5461-2000/5.15	97.53	——
亚铁氰化钾 (以Fe(CN) ₆ ⁴⁻ 计)	mg/kg	——	GB/T 13025.10-2012/3.4.1	<0.01	——
钙镁离子	%	——	GB/T 13025.6-2012/3, 4	0.04	——
硫酸根离子	%	——	GB/T 13025.8-2012/4	0.21	——
水不溶物	%	——	GB/T 13025.4-2012	0.02	——
铵(以N计)	mg/kg	——	HJ 535-2009	0.79	——
氟(以F计)	mg/kg	——	GB/T 13025.11-2012	0.62	——
锶(以Sr计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.24.2	1.8	——
镍(以Ni计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.30.1	<0.01	——
铅(以Pb计)	mg/kg	——	GB/T 13025.9-2012/3	<0.1	——
汞(以Hg计)	mg/kg	——	GB 5009.17- 2014/第一篇/第一法	<0.1	——
铬(以Cr计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.19	0.02	——
锰(以Mn计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.16.1.2	0.26	——

以 下 空 白

图 10 废水零排放与资源化系统产盐指标

对比工业盐国家标准和废水零排放与资源化系统产盐的指标，氯化钠含量等指标均能满足要求。对应氯碱、纯碱行业用盐指标，对原盐的氯化钠含量要求并不高，针对有机物和总铵，氯碱有要求，而纯碱行业没有要求。因此，纯碱用盐是废水提纯工业盐应用的最佳途径；对应控制好有机物和总铵的指标，作为氯碱行业的原盐这一方向，也大有可为。

因此，在应用方面：

(1) 氯碱行业

年用氯化钠量 4000 余万吨，目前正在制订离子膜烧碱用盐行业标准。回收结晶盐用于烧碱行业尚需试验验证，一是对预处理装置的性能影响，二是对膜堆的影响。

（2）纯碱行业

年用氯化钠量 3000 余万吨。由于纯碱装置产能较大，用盐量也较大，可考虑回收盐与原盐掺混使用，生产工业碳酸钠。

（3）印染行业

年用盐量约 200 万吨，所用盐满足 GB/T 5462 时，基本可以满足《印染用盐》QB/T 4890-2015 的要求。

（4）融雪剂

年用氯化钠量 50-150 万吨，标准为 GB/T 23851（北京单独制订了地方标准 DB11/T161），产品指标对重金属铅、砷、汞、镉、铬含量要求较高。

（5）其他小工业盐

在石油、建材、机械、铸造、冶金、皮革等多个行业都有一定量的工业盐使用，总量在 200 万吨/年以上。

6.5 关于浸出液毒性指标

目前，煤化工废水处理产生的无法资源化利用的盐泥暂按危险废物进行管理；作为副产品外售的应满足适用的产品质量标准要求，并确保作为产品使用时不产生环境问题。因此，在作为副产盐产品角度来讲，首先需要排除具有危险废物特性的可能性。

国内高校、科研院所、零排放国内外知名企业在煤化工零排放领域的中试、工程，大多技术均制备出高纯度氯化钠结晶盐，产盐效果良好。其结晶盐送往权威检测机构进行浸出毒性试验，参照国家标准（《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别（GB 5085.3-2007）》，所有检测指标数值（详见图 11）均低于危害成分标准限值，不具有危险废物特性。

报告编号(Report ID): GZBFH11E65223532		第 2 页, 共 7 页 (page 2 of 7)
样品名称和编号 (Sample Description and Number)	检测项目 (Test Items)	检测结果 (Test Result)
E65223532 结晶盐	铜 (以总铜计), mg/L	<0.01
	锌 (以总锌计), mg/L	0.049
	镉 (以总镉计), mg/L	<0.0002
	铅 (以总铅计), mg/L	<0.001
	总铬, mg/L	<0.01
	铬 (六价), mg/L	<0.004
	烷基汞, ng/L	甲基汞 <10 乙基汞 <20
	汞 (以总汞计), mg/L	<0.0001
	铍 (以总铍计), mg/L	<0.005
	钡 (以总钡计), mg/L	0.0081
	镍 (以总镍计), mg/L	<0.01
	总银, mg/L	<0.0002
	砷 (以总砷计), mg/L	0.0001
	硒 (以总硒计), mg/L	0.0004
	无机氟化物(不包括氟化钙), mg/L	0.13
	氰化物 (以 CN ⁻ 计), mg/L	<0.004
	滴滴涕, mg/L	<0.005
	六六六, mg/L	<0.005
	乐果, mg/L	<0.0025
	对硫磷, mg/L	<0.0025
	甲基对硫磷, mg/L	<0.0025
	马拉硫磷, mg/L	<0.0025
	氯丹, mg/L	<0.01
	六氯苯, mg/L	<0.01
	毒杀芬, mg/L	<0.01

报告编号(Report ID) : GZBFH11E65223532		第 3 页, 共 7 页 (page 3 of 7)
样品名称和编号 (Sample Description and Number)	检测项目 (Test Items)	检测结果 (Test Result)
E65223532 结晶盐	灭蚁灵, mg/L	<0.01
	硝基苯, mg/L	<0.005
	二硝基苯, mg/L	<0.005
	对硝基氯苯, mg/L	<0.05
	2,4-二硝基氯苯, mg/L	<0.05
	五氯酚及五氯酚钠(以五氯酚计), mg/L	<0.005
	苯酚, mg/L	<0.005
	2,4-二氯苯酚, mg/L	<0.005
	2,4,6-三氯苯酚, mg/L	<0.005
	苯并(a)芘, mg/L	<0.00001
	邻苯二甲酸二丁酯, mg/L	<0.005
	邻苯二甲酸二辛酯, mg/L	<0.005
	多氯联苯, mg/L	<0.0001
	苯, mg/L	0.0004
	甲苯, mg/L	0.0004
	二甲苯, mg/L	<0.0001
	乙苯, mg/L	<0.005
	氯苯, mg/L	<0.0001
	1,2-二氯苯, mg/L	<0.0001
	1,4-二氯苯, mg/L	<0.0001
	丙烯腈, mg/L	<0.0001
	三氯甲烷, mg/L	0.0002
	四氯化碳, mg/L	<0.0001
	三氯乙烯, mg/L	0.0003
	四氯乙烯, mg/L	<0.0001
本页以下空白 (The page below is blank)	本页以下空白 (The page below is blank)	本页以下空白 (The page below is blank)

图 11 危险废弃物浸出液毒性分析结果

因此，作为煤化工副产结晶盐，首先需要满足浸出毒性指标的要求，作为本标准的特征指标。为了严格控制副产品中有害物质对生态环境的潜在影响，针对煤化工高盐水可能存在的特征污染因子，直接引用《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别（GB 5085.3-2007）》标准中重金属等无机元素及化合物危害成分浓度限值作为副产氯化钠产品质量控制指标限值。

6.6 关于氯化钠、水分指标的说明

调研国内原盐市场，分别对氯碱、纯碱用盐需求企业原盐质量进行调研，数据如下所

示。

表 4 国内原盐等级及指标

名称	等级	W（NaCl）	W	W	W	W（水不溶	W（水溶物）
海盐	一	94.0	0.2	0.2	0.7	0.3	1.5
	二	92.0	0.2	0.3	0.8	0.4	1.7
	三	89.5	0.3	0.3	1.0	0.5	2.6
湖盐	一	93.0	0.3	0.08	0.8	1.0	0.4
	二	85.0	\	\	\	\	\
	三	70.0	\	\	\	\	\
井矿盐	优级	95.5	0.2	0.2	0.7	2.0	1.0
	一级	94.0	\	\	\	0.40	1.4
	合格	92.0	\	\	\	0.40	2.0
液体	\	≥280.0g/L	≤2.0	≤0.2	≤	\	\
精制	\	96.0	≤0.05	微量	≤0.1	≤0.05	\



图 12 山东某氯碱原盐



图 13 山东某氯碱原盐

表 5 西安西化用盐种类质量指标

时间	产地（种类）	等级	W(NaCl)/%	W(水不溶物)/%	W(Ca ²⁺)/%	W(Mg ²⁺)/%	W(SO ₄ ²⁻)/%
2010-08	青海(湖盐)	一级	96.21	0.18	0.11	0.02	0.29
2010-10	湖北(井矿盐)	三级	98.03	0.17	0.07	0.01	0.50
2010-10	山东(海盐)	三级	96.69	0.19	0.15	0.10	0.51
2010-11	定边(卤水盐)	不合格	91.24	0.15	0.04	0.21	1.77

表 6 天津长芦汉沽盐场 2014 年原盐质量分析

	NaCl	水不溶物	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
未洗	91.56	0.10	0.24	0.35	0.80	6.35
洗后	93.32	0.06	0.20	0.31	0.65	4.20
24h	94.91	0.05	0.18	0.25	0.56	3.82

表 7 天津长芦汉沽盐场 2015 年原盐质量分析

	NaCl	水不溶物	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	H ₂ O
未洗	91.32	0.03	0.16	0.31	0.78	6.74
洗后	94.92	0.03	0.05	0.26	0.11	4.82
24h	95.32	0.03	0.05	0.23	0.11	3.82

通过山东某氯碱、西安西化、天津盐场等指标来看，氯化钠纯度要求并不高，而有机物指标方面也没有明确的要求。

表 7 国内各碱厂原盐质量情况

成分% 原盐来源	NaCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	备注
四川自贡井矿盐	98.55	0.24	0.017	0.55	自贡鸿鹤化工总厂用
长芦海盐	94.84	0.17	0.052	0.40	龙山、冷水江、天津、株洲等厂用
青岛原盐	92.94	0.18	0.017	0.80	青岛碱厂用
淮盐	93.17	0.17	0.223	0.70	青岛碱厂用
闽盐	92.19	0.09	0.206	1.38	株洲掺用 1/3
湖北省化工厂原盐	94.7	0.14	0.015	1.53	湖北省化工厂自用
大化碱厂洗涤盐	92.3	0.62	0.05	0.43	大化碱厂自用

对国内碱厂原盐质量进行调研，青岛原盐、大化洗涤盐、长芦海盐等氯化钠含量为 92.3%-94.84%，仅四川自贡井矿盐达到 98.55%。

根据指标结果，系统所产结晶盐满足盐企的用盐指标要求。

国家盐产品质量监督检验中心
China National Centre of Quality Supervision and Testing of Salt Products

检 验 报 告 (Test Report)

编号№: 2016031

共 2 页第 2 页
Page 2 of total 2 pages

检验项目/参数 Test Item	单位 Unit	标准要求 Standard Value	检验依据 Test Standard	检验结果 Value	判定结果 Result
水分	%	—	GB/T 13025.3-2012/2	0.03	—
氯化钠	%	—	GB 5461-2000/5.15	99.85	—
亚铁氰化钾 (以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 计)	mg/kg	—	GB/T 13025.10-2012/3.4.1	<10.0	—
钙镁离子	%	—	GB/T 13025.6-2012/3, 4	<0.01	—
硫酸根离子	%	—	GB/T 13025.8-2012/4	<0.01	—
水不溶物	%	—	GB/T 13025.4-2012	0.08	—
铵 (以N计)	mg/kg	—	HJ 535-2009	0.2	—
铁 (以Fe计)	mg/kg	—	QB/T 4444-2012/5	10.0	—
碘 (以I计)	mg/kg	—	GB/T 13025.7-2012/3.2	2	—
氟 (以F计)	mg/kg	—	GB/T 13025.11-2012	0.6	—
溴 (以Br计)	mg/kg	—	离子色谱法	6.2	—
锶 (以Sr计)	mg/kg	—	GB/T 8538-2008/4.24.2	<1	—
镍 (以Ni计)	mg/kg	—	GB/T 8538-2008/4.30.1	0.7	—
铅 (以Pb计)	mg/kg	—	GB/T 13025.9-2012/3	<0.1	—
汞 (以Hg计)	mg/kg	—	GB/T 5009.17-2003/第一法	<0.1	—
铬 (以Cr计)	mg/kg	—	GB/T 8538-2008/4.19	0.2	—
锰 (以Mn计)	mg/kg	—	GB/T 8538-2008/4.16.1.2	<0.1	—
以		下	空	白	

图 14 GSP 结晶盐检测结果

检 验 报 告 (Test Report)

编号No: 2016674

共 2 页第 2 页
Page 2 of total 2 pages

检验项目/参数 Test Item	单位 Unit	标准要求 Standard Value	检验依据 Test Standard	检验结果 Value	判定结果 Result
水分	%	——	GB/T 13025.3-2012/3	2.59	——
氯化钠	%	——	GB 5461-2000/5.15	96.68	——
亚铁氰化钾 (以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 计)	mg/kg	——	GB/T 13025.10-2012/3.4.1	<0.01	——
钙镁离子	%	——	GB/T 13025.6-2012/3.4	<0.01	——
硫酸根离子	%	——	GB/T 13025.8-2012/4	<0.01	——
水不溶物	%	——	GB/T 13025.4-2012	0.02	——
铵 (以N计)	mg/kg	——	HJ 535-2009	1.26	——
氟 (以F计)	mg/kg	——	GB/T 13025.11-2012	0.07	——
锶 (以Sr计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.24.2	0.13	——
镍 (以Ni计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.30.1	<0.01	——
铅 (以Pb计)	mg/kg	——	GB/T 13025.9-2012/3	0.4	——
汞 (以Hg计)	mg/kg	——	GB 5009.17- 2014/第一篇/第一法	<0.1	——
铬 (以Cr计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.19	0.02	——
锰 (以Mn计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.16.1.2	0.26	——
以		下	空	白	

图 15 鲁奇炉结晶盐检测结果

编号No: 2016675

共 2 页第 2 页
Page 2 of total 2 page

检验项目/参数 Test Item	单位 Unit	标准要求 Standard Value	检验依据 Test Standard	检验结果 Value	判定结果 Result
水分	%	——	GB/T 13025.3-2012/3	2.01	——
氯化钠	%	——	GB 5461-2000/5.15	97.53	——
亚铁氰化钾 (以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 计)	mg/kg	——	GB/T 13025.10-2012/3.4.1	<0.01	——
钙镁离子	%	——	GB/T 13025.6-2012/3.4	0.04	——
硫酸根离子	%	——	GB/T 13025.8-2012/4	0.21	——
水不溶物	%	——	GB/T 13025.4-2012	0.02	——
铵 (以N计)	mg/kg	——	HJ 535-2009	0.79	——
氟 (以F计)	mg/kg	——	GB/T 13025.11-2012	0.62	——
锶 (以Sr计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.24.2	1.8	——
镍 (以Ni计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.30.1	<0.01	——
铅 (以Pb计)	mg/kg	——	GB/T 13025.9-2012/3	<0.1	——
汞 (以Hg计)	mg/kg	——	GB 5009.17- 2014/第一篇/第一法	<0.1	——
铬 (以Cr计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.19	0.02	——
锰 (以Mn计)	mg/kg	——	GB/T 8538-2008/4.16.1.2	0.26	——
以		下	空	白	

图 16 电厂脱硫废水结晶盐检测结果

对比工业盐国家标准和废水零排放与资源化系统产盐的指标，氯化钠含量等指标均能满足要求。对应氯碱、纯碱行业用盐指标，对原盐的氯化钠含量要求并不高，针对有机物和总铵，氯碱有要求，而纯碱行业没有要求。

因此，综合工业盐GB/T 5462标准，保留了原一级和二级的氯化钠含量、水分、水不溶物、钙镁离子总量、硫酸根离子的指标数据，作为煤化工副产氯化钠的重要指标要求。

表 9 氯化钠的理化指标

项目		指标					
		工业干盐			工业湿盐		
		一级	二级	合格	一级	二级	合格
氯化钠/(g/100g)	≥	98.5	97.5	96.0	95.0	93.3	92.0
水分/(g/100g)	≤	0.50	0.80	1.0	3.50	4.00	6.50
水不溶物/(g/100g)	≤	0.10	0.20	0.4	0.10	0.20	0.40
钙镁离子总量/(g/100g)	≤	0.40	0.60	1.0	0.50	0.70	1.10
硫酸根离子/(g/100g)	≤	0.50	0.90	1.1	0.70	1.00	1.20

- I 级产品主要应用于氯碱生产行业
- II 级产品主要应用于非食用碱的纯碱生产行业
- 合格级产品主要应用于小工业盐生产行业

6.7 关于 TOC 指标的说明

离子膜法是国内氯碱生产的主要工艺。由于进槽盐水中存在的过量TOC会直接覆盖在阳极活性涂层上导致阳极活性消失，同时造成电流分布不平衡，进而造成电解电压升高和电流效率下降，影响离子膜的使用寿命。因此，需要对有机物设置限制要求。取滨州某化工原盐测定，TOC为63.5 mg/kg，与表2中数据相比，可以看出，GSP炉和鲁奇炉废水结晶盐的TOC小于50 mg/kg，满足要求。

因此，从氯碱重点关注的指标来看，废水提纯的结晶盐是可以作为企业原盐使用的。

有机物大多以 TOC 作为表征。TOC 对离子膜有以下几方面的影响。

(1)进槽盐水中的 TOC 含量超标，使阳极液产生泡沫，泡沫阻碍了阳极室上部气体的流动，影响电解液的分布，造成局部浓度过低，影响氯气纯度。阳极液的充气度增加，阳极液电阻增大，槽电压必然上升。

(2)TOC 含量超标也会使离子膜膨胀和短时间脱液，同时降低了阻止阴离子的能力，影响膜的电流效率。膜的短时间脱液会造成一些微小的永久损坏，但幅度较小。膜的长时间脱液，会造成电流效率永久下降（详见图 17）。

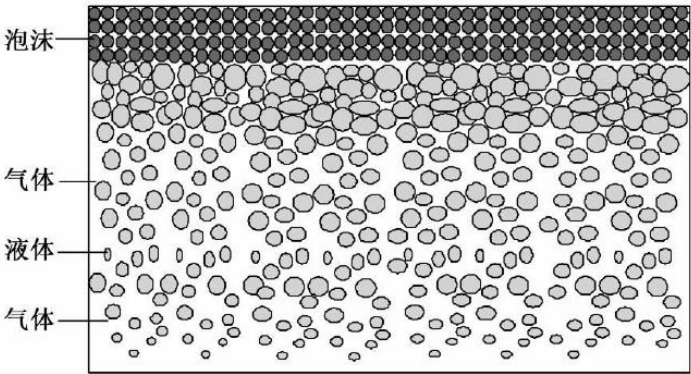


图 17 TOC 对气体的影响

(3)TOC 含量超标使阳极室的气相区域增大，膜的电流分布不均匀，膜的有效面积下降，实际的电流密度升高，槽压上升是必然的。表现在槽停车冲洗后，槽电压明显下降。

(4)TOC 含量超标对阳极涂层也有一定危害。它不能透过性地覆盖阳极涂层，降低阳极的活性区域，使槽电压升高，电流分布变差；也能透过性地覆盖阳极涂层，限制氯离子接近阳极，增加氧气的生成，缩短阳极的使用寿命。在膜表面，0.25 g/m² 的有机物将导致单元槽电压上升 100 mV。

(5)TOC 含量超标也使得电解槽内氯氢压力波动，对膜的损害不可忽视。压力波动会拉伸膜，经阴阳极频繁摩擦，长时间会使膜形成针孔。

(6)TOC 含量超标对离子膜的影响还表现在膜的损伤不可完全恢复。停车冲洗后，槽压能降至原来的水平，但氯气纯度不能达到原来的水平，说明膜的电流效率不能完全恢复。

进槽盐水中存在的过量 TOC 会造成电解电压升高和电流效率下降。TOC 直接覆盖在阳极活性涂层上导致活性消失，同时造成电流分布不平衡而影响离子膜的使用寿命。

比如，东营华泰化工(烧碱)，有机物的影响造成电解槽电压平均上升 7V 左右。发现盐场周围化工生产企业较多，其中有制药、溴素等生产单位。晒盐池内水呈棕红色。了解制盐工人后得知盐场曾使用过某溴素生产厂家的废水提取副产氯化钠。

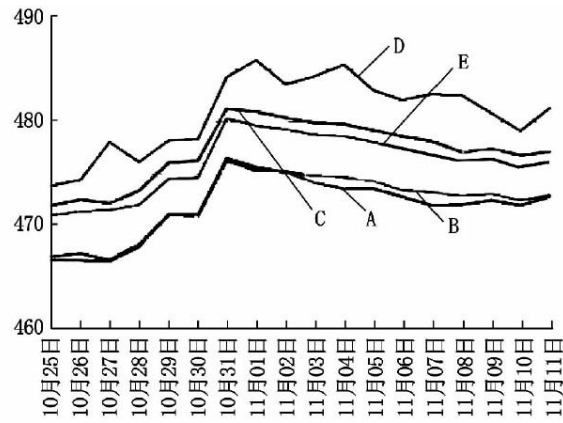


图 18 槽电压变化趋势图

表 10 不同位置样品分析结果

样品	外观	TOC/10 ⁻⁶	TC/10 ⁻⁶	IC/10 ⁻⁶
地下卤水	无色透明	0.64	78.82	78.18
晒盐用水	黄色透明	56.76	57.79	1.03
晒盐池内卤水	红色透明	259.60	284.20	24.46
晒盐池内盐		68.86	76.62	7.77
盐坨中的盐		15.30	18.92	3.62

注：表中 TOC 指总有机碳，TC 指总碳，IC 指无机碳

有机物影响电流效率的原理如下。

- ① 氧化有机物(醇类、酮类、醚类等)很容易被膜吸收；
- ② 膜膨胀，会使膜的抗阴离子性能变差，并使电流效率下降；
- ③ 如果受有机物影响时间短暂，去除有机物后，这种膨胀自动消除；
- ④ 随着时间的推移，会造成永久性的损坏，使膜电流效率降低，阳极涂层寿命缩短。

氧化有机物的相对分子质量与电流效率的关系如图 4 所示。

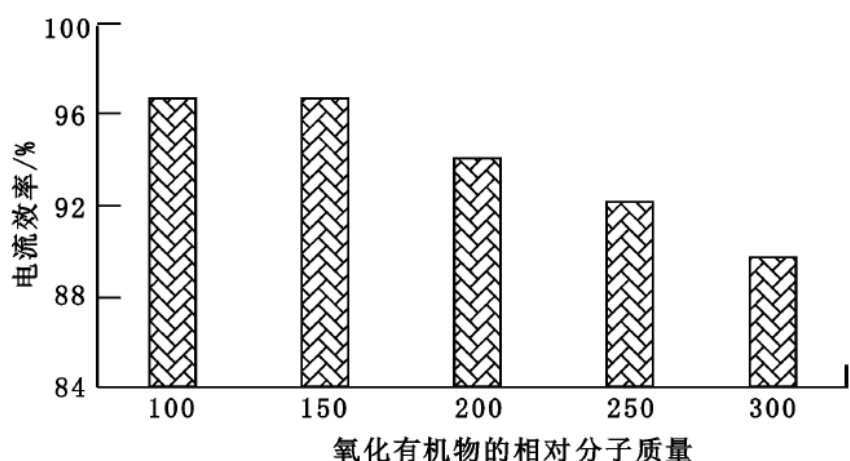


图 19 氧化有机物的相对分子质量与电流效率的关系

表 11 相关有机物对电解槽的影响

分类	典型物质	TOC/10 ⁻⁴	TOC/10 ⁻⁵	TOC/10 ⁻⁶
含卤化合物	1,1,2-三氯乙烷	没有变化		
	1-氯乙烷		电压上升	
含氧化合物	乙醇	没有变化		
	苯酚		没有变化	
特殊化合物	乙醛	没有变化		
中分子	正十二烷基三甲基氯化铵		电压上升	电压上升
	葡萄糖	没有变化		
	二甘醇	没有变化		
高分子	腐殖酸		没有变化	没有变化
	聚乙二醇	电流效率下降	电流效率下降	

注：1.试验条件是 NaOH 质量分数 32%，NaCl 质量浓度 205g/L，电流密度 4kA/m²，温度 90℃；

2.没有变化是指在该浓度下电压及电流效率没有出现变化。

有机物可分为自然有机物和化工合成有机物。其中自然生成的有机物进入电解槽后所引起的槽电压升高，在盐水品质好转一段时间后，槽电压逐步恢复。而化工合成的有机物造成的槽电压上升不会恢复。有机物 TOC 直接覆盖在阳极活性涂层上导致阳极活性消失，同时造成电流分布不平衡而影响离子膜的使用寿命。

因此，需要对有机物进行设置限制要求。

表 12 氯化钠结晶盐 TOC 指标

TOC(mg/kg)

GSP 废水提纯盐	28
鲁奇废水提纯盐	22
脱硫废水提纯盐	30

典型鲁奇炉、GSP 炉废水和脱硫废水结晶盐，TOC 均满足 50ppm 的要求。

离子膜烧碱工艺要求电解槽盐水（NaCl 质量浓度一般为 200~310g/L）要求 TOC 小于 10ppm，则计算到原盐指标上，TOC 为 33-50 mg/kg。而山东某氯碱原盐，测定 TOC 为 63 左右。考虑到氯碱生产过程中，需要经过一次精制和二次精制，对有机物和悬浮物进行去除，因此折合原盐的氯化钠中 TOC 含量应低于 50mg/kg。因此，对于氯碱行业的一级品，提出了 TOC 指标定为 30mg/kg，二级品适当放宽至 40 mg/kg。

关于 TOC 的检测方法。针对废水零排放结晶盐，考虑采用定量溶解稀释至含盐量在 2.35%的情况下，作为高含盐水利用德国耶拿 multi N/C2100S 总有机碳分析仪准确测定盐水中有机碳含量的可行性。通过分析方法的确认和高含盐水样的检测分析，multi N/C2100S 总有机碳分析仪可以用于高含盐废水的检测，适用于表征废水零排放结晶盐中的有机物。

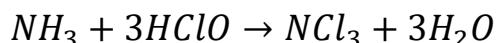
分别在 8.08mg/L、37.0mg/L 和 73.9 mg/L 三个浓度样品的相对误差分别为 6.0%、1.3% 和 1.5%，符合《水质 总有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外吸收法（HJ 501-2009）直接法》的要求（标准方法中要求的相对误差在 2.9%~6.3%之间）。

数据表明，该方法试验具有较好的线性，同时具有较好的精密度和准确度，技术参数均符合《水质 总有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外吸收法（HJ 501-2009）直接法》规定的要求，可以用于高含盐废水的检测，因此适用于表征废水零排放结晶盐中的有机物。

6.8 关于总铵指标的说明

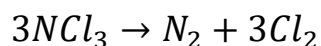
在电解槽阳极液 pH 值为 2~4 的条件下，盐水中含有的铵反应生成三氯化氮。三氯化氮自爆温度 95℃，但其在氯气中浓度达到 5% 以上时，在 60℃、震动或超声波条件下均可引起分解爆炸，在阳光、镁光直接照射下则瞬间爆炸，与臭氧、氧化氮、油脂或有机物接触也易诱发爆炸，因此，氯碱生产中严格控制总铵含量。

三氯化氮产生于食盐电解过程，在电解槽阳极液 PH 值为 2-4 的条件下，盐水中含有的铵反应生成 NCl_3 。



三氯化氮常温下是黄色油状液体，沸点 71℃，密度 1.65，正常情况下，三氯化氮与液氯混合，分离系数为 6~10，当液氮汽化后，三氯化氮大部分聚积于未蒸发的残氯中，当气氯中三氯化氮含量在 5% 以上时即有爆炸危险。

三氯化氮自爆温度 95℃，其在氯气中浓度达到 5% 以上时，在 60℃、震动或超声波条件下均可引起分解爆炸，在阳光、镁光直接照射下瞬间爆炸，与臭氧、氧化氮、油脂或有机物接触易诱发爆炸。



一般氯碱企业，采取以下措施进行预防。

（1）从源头抓起，减少氯气中三氯化氮含量，及时分析卤水、原盐、工艺水中含铵量，发现问题及时处理。

（2）大量使用卤水的厂家宜采用空气吹除法降低含铵量，在卤水中加入次氯酸钠，在 pH>9 时，生成 NH_2Cl 和 NHCl_2 ，用空气吹除。

(3) 使用氯水洗涤塔，用氯水直接洗涤湿氯气，降低三氯化氮含量。

因此，氯碱严格控制总铵含量。根据工业要求，基本要求总铵在 10ppm（即 mg/Kg）以下。见表 1，GSP 炉和鲁奇炉废水结晶盐总铵均能满足要求。

表 13 氯化钠结晶盐总氨指标

	总铵(mg/kg)
GSP 废水提纯盐	0.2
鲁奇废水提纯盐	1.26
脱硫废水提纯盐	0.79

根据废水零排放与资源化系统产盐总铵指标，满足在 10ppm 以下的要求。因此，制定了一级品总铵为 10 mg/kg。二级品和合格品不做指标要求。

6.9 关于其他指标的说明

调研了国内外的离子膜产品，在电解槽中盐水的指标要求，数据见一下表格所示。

表 14 国内外离子膜电解槽盐水指标要求

国外-旭化成			
NaCl	300~310g/L	折 算 干 盐 mg/kg	折算湿盐 mg/kg（水分 2%计）
Ca ²⁺ +Mg ²⁺	≤10mg/L	32.79	32.13
Al ³⁺	≤0.1mg/L	0.33	0.32
Ba ²⁺	≤0.1mg/L	0.33	0.32
Sr ²⁺	≤2.5mg/L	8.20	8.03
Fe ³⁺	≤0.1mg/L	0.33	0.32
Ni ²⁺	≤0.01mg/L	0.03	0.03
SO ₄ ²⁻	≤5g/L	16393.44	16065.57
NaClO ₃	≤5g/L	16393.44	16065.57
游离氯	0	0.00	0.00
悬浮物	≤1mg/L	3.28	3.21
TOC	≤10mg/L	32.79	32.13
pH	9~10	--	--
国内-安凯特（电解槽厂家）			
NaCl	300~310g/L	折 算 干 盐 mg/kg	折算湿盐 mg/kg（水分 2%计）
Ca ²⁺ +Mg ²⁺	≤0.02mg/L	0.07	0.06

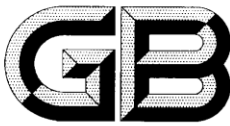
Si	≤2.3mg/L	7.54	7.39
Al ³⁺	≤0.02mg/L	0.07	0.06
I	≤0.1mg/L	0.33	0.32
Ba ²⁺	≤0.1mg/L	0.33	0.32
Sr ²⁺	≤0.3mg/L	0.98	0.96
Fe ³⁺	≤0.02mg/L	0.07	0.06
Ni ²⁺	≤0.01mg/L	0.03	0.03
SO ₄ ²⁻	≤7g/L	22950.82	22491.80
NaClO ₃	≤12g/L	39344.26	38557.38
游离氯	0	0.00	0.00
悬浮物	≤1mg/L	3.28	3.21
TOC	--	--	--
pH	9~10	--	--

国内-东岳

NaCl	300~315g/L	折算干盐 mg/kg	折算湿盐 mg/kg (水分 2%计)
Ca ²⁺ +Mg ²⁺	≤0.02mg/L	0.07	0.06
Si	≤7mg/L	22.95	22.49
Sr ²⁺	≤0.02mg/L	0.30	0.30
Si	≤2.33mg/L	--	7.48
Sr ³⁺	≤0.06mg/L	--	--
Si	≤0.47mg/L	--	--
Sr ⁴⁺	≤0.1mg/L	--	--
Al ³⁺	≤0.1mg/L	0.33	0.32
Ba ²⁺	≤1mg/L	0.33	0.32
Ba ²⁺	≤0.5mg/L	--	--
Fe ³⁺	≤1mg/L	0.07	0.06
Ni ²⁺	≤0.01mg/L	0.03	0.03
SO ₄ ²⁻	≤8g/L	22950.82	22491.80
NaClO ₃	≤20g/L	39344.26	38557.38

TOC	≤10mg/L	--	--
-----	---------	----	----

ICS 83.120
G 31



中华人民共和国国家标准

GB/T 30297—2013

氯碱工业用全氟离子交换膜
应用规范

Perfluorinated ion-exchange membrane for chlor-alkali industry—
Specification on application

表 A.2 氯碱离子膜电解进槽盐水质量指标

序号	指 标	单位	要 求
1	氯化钠(NaCl)	g/L	300~315
2	钙镁离子总量(Ca ²⁺ +Mg ²⁺)	mg/L	≤0.02
3	锶(Sr ²⁺)	mg/L	≤0.02(在 SiO ₂ <15 mg/L 时) ≤0.06(在 SiO ₂ <5 mg/L 时) ≤0.10(在 SiO ₂ <1 mg/L 时)
4	钡(Ba ²⁺)	mg/L	≤1.0[在碘(I ⁻)<0.1 mg/L 时] ≤0.5[在碘(I ⁻)<0.2 mg/L 时]
5	铝(Al ³⁺)	mg/L	≤0.1
6	铁(Fe ³⁺)	mg/L	≤1.0
7	镍(Ni ²⁺)	mg/L	≤0.01
8	硫酸钠(Na ₂ SO ₄)	g/L	≤10.0
9	氯酸钠(NaClO ₃)	g/L	≤20.0
10	总有机碳(TOC)	mg/L	≤10.0

图 20 氯碱工业规范指标

沈阳化工股份有限公司企业标准

氯碱工艺技术规程

Q/SHG.J04.01-2001

b) 离子膜进槽盐水

NaCl: 300.0~320.0 g/l; $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \leq 20.0 \text{ PPb}$; $\text{Sr}^{2+} \leq 20.0 \text{ PPb}$; $\text{Al}^{3+} \leq 100.0 \text{ PPb}$
 $\text{Ba}^{2+} \leq 50.0 \text{ PPb}$; $\text{Si} \leq 10.0 \text{ PPM}$; $\text{Mn}^{2+} \leq 50.0 \text{ PPb}$; $\text{Fe}^{2+} \leq 1.0 \text{ PPM}$;
S.S: $\leq 1.00 \text{ PPM}$

编号	控制项目	控制要求指标	分析方法标准	测试地点	频率	负责人
1	原盐（三极品）					
	NaCl	$\geq 90.00\%$	重量法	皮带机	1次/日	分析工
	Mg^{2+}	$\leq 0.20\%$	重量法	皮带机	1次/日	分析工
	Ca^{2+}	$\leq 0.25\%$	重量法	皮带机	1次/日	分析工
	SO_4^{2-}	$\leq 0.70\%$	重量法	皮带机	1次/日	分析工
	水不溶物	$\leq 1.00\%$	重量法	皮带机	1次/日	分析工
	水分	$\leq 7.00\%$	重量法	皮带机	1次/日	分析工

图 21 沈阳化工股份有限公司企业标准氯碱工艺技术规程原盐指标

根据各离子膜对盐的质量要求，在电解槽中盐水的指标要求，数据见一下表格所示。经过废水零排放与资源化系统产生的结晶盐，能满足以上指标的要求。

通过对比，对重金属离子提出了要求。考虑到浸出液毒性的指标，仅拟定三个金属离子指标。根据电解槽中的指标要求，进行原盐的含量折算，并考虑白度的要求，指标数据分别如下图所示。

表 15 氯化钠的理化指标

项目		指标					
		工业干盐			工业湿盐		
		一级	二级	合格	一级	二级	合格
白	度	75	67	58	69	60	53
$\geq$							
$\text{Al}^{3+}/(\text{mg/kg})$	$\leq$	0.30	0.4	0.6	0.4	0.5	0.7
$\text{Sr}^{2+}/(\text{mg/kg})$		0.30	0.4	0.6	0.4	0.5	0.7
$\leq$							
$\text{Fe}^{3+}/(\text{mg/kg})$	$\leq$	3.0	4.0	6.0	4.0	5.0	7.0

- I 级产品主要应用于氯碱生产行业
- II 级产品主要应用于非食用碱的纯碱生产行业
- 合格级产品主要应用于小工业盐生产行业

