

中华人民共和国国家标准

GB 15581—95

烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准

代替 GB 8978—88
烧碱部分

Discharge standard of water pollutants for
caustic alkali and polyvinyl chloride industry

为贯彻执行《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》、《中华人民共和国海洋环境保护法》，促进烧碱、聚氯乙烯工业生产工艺和污染治理技术进步，防治水污染，特制订本标准。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准按照生产工艺和废水排放去向，分年限规定了烧碱、聚氯乙烯工业水污染物最高允许排放浓度和吨产品最高允许排水量。

1.2 适用范围

本标准适用于烧碱、聚氯乙烯工业(包括以食盐为原料的水银电解法、隔膜电解法和离子交换膜电解法生产液碱、固碱和氯氢处理过程，以及以氢气、氯气、乙烯、电石为原料的聚氯乙烯等产品)企业的排放管理，以及建设项目环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的排放管理。本标准不适用于苛化法烧碱。

2 引用标准

- GB 3097 海水水质标准
- GB 3838 地面水环境质量标准
- GB 6920 水质 pH值的测定 玻璃电极法
- GB 7468 水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法
- GB 7469 水质 总汞的测定 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫脲分光光度法
- GB 7488 水质 五日生化需氧量(BOD₅)的测定 稀释与接种法
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB 11897 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法
- GB 11898 水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法
- GB 11901 水质 悬浮物的测定 重量法
- GB 11914 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

3 术语

3.1 烧碱工业废水

指以食盐水为原料采用水银电解法、隔膜电解法、离子交换膜电解法生产液碱、固碱和氯氢处理过程所排放的废水。

3.1.1 水银电解法

指以食盐水为原料采用水银电解槽生产液碱、固碱及氯氢处理过程的生产工艺。

国家环境保护局1995-06-12批准

1996-07-01实施

3.1.2 隔膜电解法

指以食盐水为原料采用隔膜电解槽生产液碱、固碱和氯氢处理过程的生产工艺,废水包括打网水、含氯废水和含碱废水。

3.1.2.1 打网水

本标准所指打网水是清洗隔膜电解槽及修槽冲洗排水。

3.1.3 离子交换膜电解法

指以食盐水为原料采用离子交换膜电解槽生产液碱、固碱及氯氢处理过程的生产工艺。废水包括含氯废水和含碱废水。

3.2 聚氯乙烯工业废水

指以氯气、氢气、乙烯、电石为原料生产聚氯乙烯,生产工艺过程排放的废水。

3.2.1 电石法

指以电石、氯气和氢气为原料生产聚氯乙烯的生产工艺,废水包括电石废水和聚氯乙烯废水。

3.2.1.1 电石废水

指以电石为原料生产氯乙烯单体过程排放的电石渣浆(液)和废水。

3.2.2 乙烯氧氯化法

指以氯气、乙烯、氧气为原料采用乙烯氧氯化法生产聚氯乙烯的生产工艺。

4 技术内容

4.1 企业类型

按产品加工类别分为:烧碱企业、聚氯乙烯企业。

4.1.1 烧碱企业按生产工艺分为:水银电解法、隔膜电解法、离子交换膜电解法。

4.1.2 聚氯乙烯企业按生产工艺分为:电石法聚氯乙烯、乙烯氧氯化法聚氯乙烯。

4.2 标准分级

按排入水域的类别划分标准级别。

4.2.1 排入 GB 3838 中Ⅲ类水域(水体保护区除外)、GB 3097 中三类海域的废水,执行一级标准。

4.2.2 排入 GB 3838 中Ⅳ、Ⅴ类水域、GB 3097 中四类海域的废水,执行二级标准。

4.2.3 排入设置二级污水处理厂的城镇下水管网的废水,执行三级标准。

4.2.4 排入未设置二级污水处理厂的城镇下水管网的废水,必须根据下水道出水接纳水域的功能要求,分别执行 4.2.1 和 4.2.2 的规定。

4.2.5 GB 3838 中Ⅰ、Ⅱ类水域和Ⅲ类水域中的水体保护区、GB 3097 中二类海域,禁止新建排污口,扩建、改建项目不得增加排污量。

4.3 标准值

本标准按照不同年限分别规定了烧碱、聚氯乙烯工业水污染物最高允许排放浓度和吨产品最高允许排水量。

4.3.1 1989 年 1 月 1 日之前建设的烧碱企业按表 1 执行、聚氯乙烯企业按表 2 执行。

4.3.2 1989 年 1 月 1 日至 1996 年 6 月 30 日之间建设的烧碱企业按表 3 执行、聚氯乙烯企业按表 4 执行。

4.3.3 1996 年 7 月 1 日起建设的烧碱企业按表 5 执行、聚氯乙烯企业按表 6 执行。

4.3.4 应根据建设的企业环境影响评价报告书(表)的批准日期分别按第 4.3.1、4.3.2 和 4.3.3 条规定确定标准执行年限;未经环境保护行政主管部门审批建设的企业,应按补做的环境影响报告书(表)的批准日期确定标准的执行年限。

4.4 其他规定

4.4.1 烧碱废水中不允许排入盐泥水。

4.4.2 污染物最高允许排放浓度按日均值计算,吨产品最高允许排水量按月均值计算。吨产品最高允许排水量不包括间接冷却水、厂区生活污水及厂内锅炉、电站排水。

4.4.3 若烧碱和聚氯乙烯企业为非单一产品废水混合排放,或烧碱、聚氯乙烯工业废水与其他废水(如生活污水及其他排水)混合排放,则废水排放口污染物最高允许排放浓度按附录 A 计算。吨产品最高允许排水量则必须在各车间排放口测定。

4.4.4 污泥、固体废物及废液应合理处置。

表 1 烧碱企业水污染物最高允许排放限值
(1989年1月1日前建设的企业)

项 目 生产方法 级别		最高允许排放浓度,mg/L				吨产品排水量 m ³ /t	pH 值
		汞	石棉	活性氯	悬浮物		
水银电解法	一级	0.05	—	10	100	2	6~9
	二级	0.05	—	10	150		
	三级	0.05	—	10	300		
隔膜电解法	一级	—	50	35	100	7	
	二级	—	70	35	200		
	三级	—	70	35	300		
离子交换膜电解法	一级	—	—	10	100	2	
	二级	—	—	10	200		
	三级	—	—	10	300		

表 2 聚氯乙烯企业水污染物最高允许排放限值
(1989年1月1日前建设的企业)

项 目 生产方法 废水类别 级别			最高允许排放浓度,mg/L					吨产品 排水量 m ³ /t	pH 值	
			总汞	氯乙烯	化学需氧量 (COD _{Cr})	生化需氧量 (BOD ₅)	悬浮物			硫化物
电石法	电石废水	一级	—	—	—	—	100	1	8	
		二级	—	—	—	—	250	2		
		三级	—	—	—	—	400	2		
	聚氯乙烯废水	一级	0.05	—	150	60	100	—		5
		二级	0.05	—	200	80	250	—		
		三级	0.05	—	500	300	400	—		
乙烯氧氯化法	聚氯乙烯废水	一级	—	5	100	30	100	—	7	
		二级	—	10	150	60	200	—		
		三级	—	10	500	300	400	—		

表3 烧碱企业水污染物最高允许排放限值
(1989年1月1日至1996年6月30日建设的企业)

项目		最高允许排放浓度,mg/L				吨产品排水量 m ³ /t	pH 值
		汞	石棉	活性氯	悬浮物		
生产方法	级别						
水银电解法	一级	0.005	—	5	70	1.5	6~9
	二级	0.005	—	5	150		
	三级	0.005	—	5	300		
隔膜电解法	一级	—	50	35	70	7	
	二级	—	50	35	150		
	三级	—	70	35	300		
离子交换膜电解法	一级	—	—	5	70	1.5	
	二级	—	—	5	150		
	三级	—	—	5	300		

表4 聚氯乙烯企业水污染物最高允许排放限值
(1989年1月1日至1996年6月30日建设的企业)

项目			最高允许排放浓度,mg/L					吨产品 排水量 m ³ /t	pH 值
			总汞	氯乙烯	化学需氧量 (COD _{Cr})	生化需氧量 (BOD ₅)	悬浮物		
生产方法	废水类别	级别							
电石法	电石废水	一级	—	—	—	—	70	1	8
		二级	—	—	—	—	200	1	
		三级	—	—	—	—	400	2	
	聚氯乙烯废水	一级	0.03	2	100	60	70	—	4
		二级	0.03	5	150	80	200	—	
		三级	0.03	5	500	250	400	—	
乙烯氧氯化法	聚氯乙烯废水	一级	—	2	80	30	70	—	5
		二级	—	2	100	60	150	—	
		三级	—	5	500	250	350	—	

表 5 烧碱企业水污染物最高允许排放限值
(1996年7月1日起建设的企业)

项目		最高允许排放浓度,mg/L			吨产品排水量 m ³ /t	pH 值
		石棉	活性氯	悬浮物		
隔膜电解法	一级	50	20	70	5	6~9
	二级	50	20	150		
	三级	70	20	300		
离子交换膜电解法	一级	—	2	70	1.5	
	二级	—	2	100		
	三级	—	2	300		

表 6 聚氯乙烯企业水污染物最高允许排放限值
(1996年7月1日起建设的企业)

项目			最高允许排放浓度,mg/L						吨产品 排水量 m ³ /t	pH 值
			总汞	氯乙烯	化学需氧量 (COD _{Cr})	生化需氧量 (BOD ₅)	悬浮物	硫化物		
电石法	电石废水	一级	—	—	—	—	70	1	5	6~9
		二级	—	—	—	—	200	1		
		三级	—	—	—	—	400	2		
	聚氯乙烯废水	一级	0.005	2	100	30	70	—	4	
		二级	0.005	2	150	60	150	—		
		三级	0.005	2	500	250	250	—		
乙烯氧氯化法	聚氯乙烯废水	一级	—	2	80	30	70	—	5	
		二级	—	2	100	60	150	—		
		三级	—	2	500	250	250	—		

5 监测

5.1 采样点

汞、石棉、活性氯、氯乙烯应在车间废水处理设施排放口采样,其他污染物在厂排放口采样,所有排放口应设置废水计量装置和排放口标志。

5.2 采样频率

按生产周期确定采样频率,生产周期在 8 h 以内,每 2 h 采样一次,生产周期大于 8 h 的,每 4 h 采样一次。

5.3 产量的统计

企业的产品产量、原材料使用量等,以法定月报表或年报表为准。

5.4 测定方法

本标准采用的测定方法见表 7。

表 7 测定方法

序 号	项 目	方 法	方法来源
1	pH 值	玻璃电极法	GB 6920
2	悬浮物	重量法	GB 11901
3	化学需氧量 COD _{Cr}	重铬酸盐法	GB 11914
4	硫化物	对氨基二四基苯胺比色法 ¹⁾	
5	汞	冷原子吸收分光光度法 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫脲分光光度法	GB 7468 GB 7469
6	生化需氧量(BOD ₅)	稀释与接种法	GB 7488
7	活性氯	<i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺滴定法 <i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺光度法	GB 11897 GB 11898
8	氯乙烯	气相色谱法 ²⁾	
9	石棉	重量法 ³⁾	GB 11901

注：1) 暂采用《水和废水监测分析方法》，国家有关方法标准颁布后，执行国家标准。

2) 暂采用附录 B 规定的顶空气相色谱法，国家方法标准颁布后，执行国家标准。

3) 暂采用重量法，国家方法标准颁布后，执行国家标准。

6 标准实施监督

本标准由各级人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

附录 A
混合废水排放口污染物最高允许排放浓度计算方法
(补充件)

$$C = \frac{\sum Q_i C_i + \sum Q_j C_j}{\sum Q_i + \sum Q_j} \dots\dots\dots (A1)$$

$$Q_i = W_i q_i \dots\dots\dots (A2)$$

式中: C ——污染物最高允许排放浓度,mg/L;

Q_i ——某一产品一定时间内最高允许排水量, m^3 ;

C_i ——某一产品的某一污染物的最高允许排放浓度,mg/L;

W_i ——某一产品一定时间内的产量,t;

q_i ——某一产品单位产量最高允许排水量, m^3/t ;

C_j ——其他某种废水的某一污染物的排放浓度,mg/L;

Q_j ——其他某种废水一定时间的排水量, m^3 。

注: $i=1,2,3,\dots$;表示非单一产品废水中第 i 种废水。

$j=1,2,3,\dots$;表示其他废水(生活及非生产直接排水)中第 j 种废水。

附录 B
水中氯乙烯的测定方法
顶空气相色谱法
(补充件)

B1 仪器

B1.1 气相色谱仪,带 FID 检测器。

B1.2 恒温水浴,控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

B1.3 气液平衡管(50 mL 比色管,总体积 75 mL)。

B1.4 注射器:1 mL、5 mL 注射器,10~100 mL 微量注射器。

B1.5 医用反口橡皮塞。

B2 试剂

B2.1 甲醇,优级纯。

B2.2 色谱柱载体:GDX-103(30~60 目)。

B2.3 氯乙烯,纯度 96%以上。

B2.4 氯乙烯标准贮备液:取 10 mL 容量瓶加入约 9.8 mL 甲醇,开口放置 10 min,称重,准确至 0.1 mg。用带气密阀的注射器吸取 5 mL 氯乙烯,在甲醇液面上方 5 mm 处缓缓注入液面上。重新称重,稀释至刻度,盖好塞,摇匀。由净增重量计算氯乙烯浓度,再经适当稀释成中间溶液备用。

B3 步骤

B3.1 标准曲线的绘制

取若干支 50 mL 比色管,注入 75 mL 纯水,用微量注射器分取不同体积的中间溶液于比色管中,使浓度分别为 0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 $\mu\text{g/L}$ 。用反口塞封口,细铁丝勒紧。在反口塞上抽一长针头,针尖在 50 mL 刻度处,另插一短针头,通过三通与通气系统相连。在恒定压力下,由短针向比色管内通入氮气,水由长针冒出,使水面降到 50 mL 刻度处,立即拔出长针,停止通气拔出短针。将比色管放入 40℃ 恒温水浴中平衡 40 min,用预热到 40℃ 的注射器抽取液上气体 1 mL,进色谱仪分析,记录峰高。每个比色管只能取气一次。同样用不加样品的纯水测定空白,绘制浓度-峰高校准曲线。

B3.2 取样

将水样平稳地沿管壁流入 50 mL 比色管,全部充满不留空间,塞上反口塞,用细铁丝勒紧,带回实验室。

B3.3 测定

将取回样品按上述步骤进行排水,恒温平衡后,抽取 1 mL 进色谱仪测定,记录峰高。

B3.4 色谱条件

色谱柱: ϕ 4 mm \times 2 m 玻璃柱,内装 GDX-103。

柱温:50℃。

检测器温度:150℃。

载气:高纯氮 50 mL/min。

氢气:50 mL/min。

空气:500 mL/min。

B3.5 计算

$$\text{氯乙烯浓度}(\mu\text{g/L}) = C_1 \frac{h_2}{h_1} \dots\dots\dots (B1)$$

式中: C_1 ——氯乙烯标准溶液浓度, $\mu\text{g/L}$;

h_1 ——标准溶液峰高, mm;

h_2 ——相同进样量的样品峰高, mm。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由中国环境科学研究院标准所、锦西化工研究院负责起草。

本标准主要起草人邓福山、夏青、曹万君、曲秀兰。

本标准由国家环境保护局负责解释。