

团 体 标 准

T/GDSES XXXXX

工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐 水

Secondary refined brine prepared from industrial
waste salt for ion-exchange membrane chlor-alkali
electrolysis

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

目次

前言 III

引言 V

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 产品分类与代号 2

5 技术要求 2

6 试验方法 3

7 检验规则 4

8 质量证明文件、交付、贮存与输送 5

附录 A（资料性附录） 7

附录 B（资料性附录） 8

参考文献 9

前 言

本文件按照GB/T 1.1—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》起草。为规范工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐水产品质量、检验判定与交付要求，提升该类成品盐水质量控制、交付验收和规范化应用水平，制定本文件。

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。

本文件由广东工业大学提出。

本文件由广东省环境科学学会归口。

本文件起草单位：广东工业大学、清华大学、中国建筑第八工程局有限公司。

本文件主要起草人：马金星、杨文剑、祖道远、吉庆华、何宽畅、梁子誉、吴宇峰、赖杨钰、蔡庆军、高保转、高登峰、武小宇。

引言

工业废盐和副产盐来源广、组成复杂，盐分组成、有机物类型、硬度离子、金属离子、悬浮物以及含氮、含卤组分等差异较大。经资源化处理后，其可作为离子膜氯碱电解用盐水来源之一，但成品二次精制盐水的质量稳定性、杂质限值、检验方法和交付判定依据仍需进一步规范。

离子膜氯碱电解对进槽盐水质量要求较高。工业废盐制备的二次精制盐水若缺少统一的产品质量要求，可能导致不同来源、不同批次和不同处理工艺所得盐水之间缺乏可比性，影响产品验收、质量追溯和工程应用判断。因此，有必要围绕成品二次精制盐水建立统一的技术指标、分级要求、试验方法、检验规则和交付要求。

本文件以工业废盐制备的离子膜氯碱用成品二次精制盐水为对象，重点规定其主要成分、有机物、悬浮物、硬度离子、金属离子、卤素及安全相关指标要求，并配套规定检验、判定和质量证明文件要求，为该类盐水的产品质量控制、交付验收和规范化应用提供依据。

为规范工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐水产品质量、检验与交付要求，制定本文件。

工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐水

1 范围

本文件规定了工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐水的产品分类与代号、技术要求、试验方法、检验规则以及标志、质量证明文件、交付、贮存与输送要求。

本文件适用于以氯化钠为主要成分的工业废盐、副产盐或其掺混盐经溶解制卤、一次精制、二次精制及必要的有机物控制后制得，并用于离子膜氯碱电解的成品二次精制盐水。

本文件规定的直接控制对象为成品二次精制盐水。工业废盐、副产盐的来源、组成、掺混比例和预处理方式作为产品质量追溯、适用性判断和风险辅助评价内容，不作为本文件直接规定的产品对象。

本文件可用于工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐水的产品质量控制、出厂检验、交付验收、第三方检测和监督评价。

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。

GB/T 5462 工业盐

GB/T 5270 离子膜氯碱用盐

GB/T 30297 氯碱工业用全氟离子交换膜应用规范

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB 11984 化工企业氯气安全技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

工业废盐 industrial waste salt

主要来自农药、医药、染料等精细化工及高盐废水处理过程，含有氯化钠、硫酸钠或其他盐分的固体或结晶物。

3.2

原料盐水 feed brine

由工业废盐、副产盐、工业盐或其掺混盐经溶解、调配后形成，尚未完成精制处理的含氯化钠盐水。

3.3

离子膜氯碱 ion-exchange membrane chlor-alkali process

以阳离子交换膜为隔膜，电解精制盐水制取烧碱、氯气和氢气的工业电化学过程。

3.4

一次精制盐水 primary refined brine

原料盐水经沉淀、澄清、过滤或其他预处理后，已去除大部分悬浮物、胶体、硬度离子及部分无机杂质，但尚未完成离子交换、吸附或其他深度净化处理的盐水。

3.5

二次精制盐水 secondary refined brine

一次精制盐水经离子交换、吸附、膜分离或其他深度净化处理后，进一步降低硬度离子、金属离子、有机物、悬浮物及其他杂质后形成的盐水。

3.6

成品二次精制盐水 finished secondary refined brine

完成全部精制、净化、检验和放行程序，符合本文件技术要求，可交付或进入离子膜氯碱电解单元使用的二次精制盐水。

3.7

杂质 impurities

二次精制盐水中除氯化钠和水以外、可能影响离子膜氯碱装置安全与性能的组分。主要包括：有机物、悬浮物/胶体、硬度/结垢离子、金属/类金属、卤素及氧化副产物。

3.8

掺混 blending

工业废盐与其他盐源（如井矿盐、工业盐、电解后盐水）按一定比例混合用于制备盐水的行为。

4 产品分类与代号

4.1 产品分类

工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐水按产品质量水平分为优级品、一级品和合格品。

4.2 产品代号

工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐水产品代号由产品名称代号、来源属性代号和产品等级代号组成。

产品名称代号宜采用“SRB”，表示二次精制盐水；来源属性代号宜采用“IWS”，表示工业废盐来源；产品等级代号分别采用“G1”“G2”“G3”表示优级品、一级品和合格品。

示例：SRB-IWS-G1 表示工业废盐制备的离子膜氯碱用二次精制盐水优级品。

4.3 产品等级适用原则

优级品宜用于高稳定性要求、高废盐掺比或长期连续运行条件下的离子膜氯碱电解；一级品宜用于常规工业废盐资源化制备盐水的离子膜氯碱电解；合格品为满足本文件最低技术要求的成品二次精制盐水。

5 技术要求

5.1 一般要求

成品二次精制盐水应为澄清液体，不应有可见结晶、沉积物、絮状物、油状物及其他可见外来杂质。成品二次精制盐水的技术指标应符合表 1 至表 3 的规定。产品等级应按第 4 章规定和第 7 章检验规则判定。

5.2 外观要求

成品二次精制盐水应为澄清液体，不应有可见结晶、沉积物、絮状物、油状物及其他可见外来杂质。

5.3 主要成分指标

成品二次精制盐水的主要成分指标应符合表 1 的规定。

表 1 主要成分指标

指标	单位	要求	适用说明
氯化钠	质量浓度 g/L	300-315	浓度偏离易致运行波动；用于配盐与槽前放行主控。

(NaCl)	质量分数 wt%	25.0-26.5	与企业常用质量分数口径对齐（记录/核对项）。
--------	----------	-----------	------------------------

注：除另有规定外，指标以 25℃样品测定结果计。质量分数可作为生产记录和交付核对项目。

5.4 有机物及悬浮物指标

表 2 有机物与悬浮物指标

项目	单位	优级品	一级品	合格品	试验方法
总有机碳, TOC	mg/L	≤2.0	≤5.0	≤10.0	见第 6 章或附录 B
悬浮物, SS	mg/L	≤0.2	≤0.5	≤1.0	见第 6 章或附录 B

5.5 无机离子与安全相关指标

表 3 无机离子与安全相关指标

序号	指标	单位	优级品	一级品	合格品
(一) 硬度/胶体相关					
1	硫酸根, 以 Na_2SO_4 计	g/L	≤5.0	≤7.5	≤10.0
2	钙镁离子总量, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	mg/L	≤0.005	≤0.010	≤0.020
3	二氧化硅, SiO_2	mg/L	≤3.0	≤5.0	≤10.0
(二) 金属/类金属					
4	钡, Ba^{2+}	mg/L	≤0.20	≤0.5	≤1.0
5	锶, Sr^{2+}	mg/L	≤0.02	≤0.05	≤0.1
6	铁, 总铁	mg/L	≤0.20	≤0.5	≤1.0
7	铝, 总铝	mg/L	≤0.03	≤0.05	≤0.10
8	镍, Ni^{2+}	mg/L	≤0.003	≤0.005	≤0.010
(三) 卤素与氧化副产物					
9	碘, I 或 IO_3^-	mg/L	≤0.05	≤0.10	≤0.20
10	氟, F^-	mg/L	≤0.10	≤0.20	≤0.50
11	氯酸根, 以 NaClO_3 计	g/L	≤5.0	≤10.0	≤20.0
(四) 安全相关					
12	无机铵, 以 N 计	mg/L	≤0.2	≤0.50	≤1.0
13	总铵, 以 N 计	mg/L	≤0.50	≤1.00	≤2.0

6 试验方法

6.1 一般要求

成品二次精制盐水的试验方法应与第 5 章技术要求相对应。试验用样品的采集、保存、运输和前处理应保证样品代表性, 避免外源颗粒、有机物、金属离子和挥发性组分污染。

同一批次样品的检测应记录采样点、采样时间、样品编号、保存条件、检测方法、检测人员和检测日期。采用附录 B 以外方法时, 应确认该方法适用于高盐基体样品, 并满足相应项目的检出限、精密度和准确度要求。

6.2 外观

取适量混匀后的成品二次精制盐水置于洁净透明容器中, 在自然光或等效光照条件下目视观察。样品应为澄清液体, 不应有可见结晶、沉积物、絮状物、油状物及其他可见外来杂质。

6.3 氯化钠含量

氯化钠含量可按附录 B 列出的适用方法测定，也可采用经确认适用于高浓度盐水基体的滴定法、密度换算法、离子色谱法或其他等效方法测定。检测结果以 g/L 或 wt% 表示。

6.4 总有机碳

总有机碳按附录 B 列出的适用方法测定。样品盐度较高时，应根据方法要求进行适当稀释、基体匹配或盐分干扰校正，并记录稀释倍数和校正方式。

6.5 悬浮物

悬浮物按附录 B 列出的适用方法测定。检测前应充分混匀样品，避免因局部沉降造成结果偏差。

6.6 钙镁离子总量

钙离子和镁离子可按附录 B 列出的适用方法分别测定，结果以 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 总量表示。检测方法应满足低浓度硬度离子测定要求，必要时应采用基体匹配、标准加入或其他方式降低高盐基体干扰。

6.7 硫酸根和二氧化硅

硫酸根和二氧化硅按附录 B 列出的适用方法测定。硫酸根结果以 Na_2SO_4 计时，应在检测记录中注明换算方式。

6.8 金属和类金属

钡、锶、铁、铝、镍等金属或类金属项目按附录 B 列出的适用方法测定。涉及电子、电镀、冶金、农药、医药、染料等高风险来源时，可根据附录 A 或质量证明文件增加 Pb、Cd、Cr、Cu、Zn、As、Hg 等项目筛查。

6.9 卤素及氧化副产物

氟、碘、氯酸根等项目按附录 B 列出的适用方法测定。氯酸根结果以 NaClO_3 计时，应在检测记录中注明换算方式。

6.10 无机铵和总铵

无机铵和总铵按附录 B 列出的适用方法测定，结果以 N 计。含氮有机物来源复杂或总铵异常升高时，宜结合原料来源、预处理方式和必要的辅助检测结果进行判断。

6.11 质量控制

检测过程应开展必要的质量控制。质量控制项目包括但不限于方法空白、平行样、加标回收、校准曲线核查、质控样检测和仪器漂移检查。质量控制结果不满足方法要求时，应查明原因并重新检测。

7 检验规则

7.1 组批与抽样

以同一原料来源、同一掺混比例、同一主要预处理工艺、同一生产周期或同一储罐内完成均化并拟交付的成品二次精制盐水为一批。

当原料来源、掺混比例、关键处理单元、储罐或生产条件发生明显变化时，应重新组批。

抽样应在能够代表成品二次精制盐水质量的放行点、交付点或储罐均化后取样点进行。样品容器应洁净、耐腐蚀，并与检测项目相适应。每批样品宜至少采集检验样和留样。

7.2 放行检验

每批成品二次精制盐水交付或进入离子膜氯碱电解单元前，应进行放行检验。放行检验项目至少包括外观、氯化钠、TOC、SS、 $\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ 、 SO_4^{2-} 、无机铵、总铵和氯酸根。

当原料来源稳定且连续运行数据表明质量波动较小时，可根据供需双方约定和质量控制记录适当调整部分项目的检验频次，但不得低于本文件规定的最低要求。

表 4 检验项目与最低检验频次

项目类别	检验项目	放行检验	型式检验	监督抽检
主要成分	NaCl	每批	全检	按监督要求
有机物/颗粒	TOC、SS	每批	全检	按风险确定
硬度/胶体	Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 SiO_2	每批	全检	按风险确定
金属/类金属	Fe、Al、Ba、Sr	按风险确定	全检	按风险确定
卤素/副产物	F^- 、 I^-/IO_3^- 、 ClO_3^-	按风险确定	全检	按风险确定
安全相关	无机铵、总铵	每批	全检	按风险确定

注：当原料来源、掺混比例、关键处理工艺发生变化，或检测结果接近对应等级限值时，应增加检验频次或扩大检验项目。

7.3 判定与复验

所有检验项目均符合某一等级要求时，该批产品判定为该等级。任一项目未达到该等级要求但符合较低等级要求时，应按所能达到的最低等级判定。

任一项目不符合合格品要求时，该批产品判定为不合格。

当检测结果存在疑似异常时，应进行复验。复验样品应优先采用同批留样；无有效留样时，应在同一放行点、交付点或储罐重新采样。复验结果仍不符合要求时，该批产品应判为不合格。

7.4 不合格处置

不合格批次不得放行、交付或与合格批次掺混。

异常处置措施包括但不限于：

- 暂停该批次产品放行；
- 复核采样、保存、前处理和检测过程；
- 追溯原料来源、掺混比例、预处理工艺和储罐输送记录；
- 采取再处理、降级使用或其他处置措施；
- 经复验符合第 5 章要求后，方可按对应等级放行。

8 质量证明文件、交付、贮存与输送

8.1 质量证明文件

每批成品二次精制盐水交付时应附质量证明文件。质量证明文件至少包括：

- a. 产品名称和等级；
- b. 批号、生产日期或交付日期；
- c. 原料来源、掺混比例和主要处理方式；
- d. 采样点、采样时间和检测机构；
- e. 本文件规定项目的检测结果和试验方法；
- f. 放行结论。

8.2 交付、贮存与输送

成品二次精制盐水应按批次交付。不同等级、不同来源或不同风险类型的成品盐水不宜混批交付；确需混批时，应重新组批并检验。

成品二次精制盐水应采用洁净、耐腐蚀、可追溯的储罐、管道或槽车贮存与输送，避免外源颗粒、有机物、金属离子和油状物污染。贮存和输送过程中不应出现可见结晶、沉积物、絮状物、油状物或明显浑浊。

附录 A
(资料性附录)

本附录用于工业废盐、副产盐及掺混盐来源识别、风险辅助判断和入厂筛查参考，不作为成品二次精制盐水产品等级判定依据。成品二次精制盐水产品等级应按第 5 章技术要求和第 7 章检验规则判定。

表 A 典型工业废盐来源、风险特征与适用性建议

序号	废盐来源	主盐基底	典型风险特征	适用性结论	入厂筛查重点
A1	氯碱/制盐系统的低有机物副产盐	NaCl	SS/细泥；Ca ²⁺ /Mg ²⁺ /SiO ₂	优先适用	SS；Ca ²⁺ ；Mg ²⁺ ；SiO ₂ ；SO ₄ ²⁻
A2	无机盐生产过程 NaCl 盐析副产盐	NaCl	SO ₄ ²⁻ ；部分金属离子	优先适用/可条件纳入（高风险）	SO ₄ ²⁻ ；Ba ²⁺ /Sr ²⁺ ；Fe/Al
B1	环氧树脂/氯代有机精细化工废盐	NaCl	有机物（芳香/螯合）与色度；络合态金属	可条件纳入（高风险）	TOC；Fe/Al/Ni ²⁺ ；ClO ₃ ⁻ ；总铵/无机铵
B2	医药中间体/农药/染料废盐	NaCl（可能混 Na ₂ SO ₄ ）	含氮有机物/胺类；总铵；组分复杂	可条件纳入（高风险）	总铵/无机铵；TOC；氯胺/游离氯；重金属
B3	煤化工/焦化相关盐析废盐	混盐	含氮/还原性杂质；组分波动大	可条件纳入（高风险）/不建议适用	主盐组成；总铵/无机铵；TOC；氧化还原指示项
B4	半导体/电子行业蒸发结晶盐	混盐	F ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、PO ₄ ³⁻ 、胺类等；组分复杂	可条件纳入（高风险）/不建议适用	F ⁻ ；阴离子；TOC；总铵/无机铵；SiO ₂
C1	电镀/冶金/酸洗相关废盐	混盐	重金属高（Ni/Cr/Cu/Zn 等）；毒性风险高	不建议适用	重金属全谱；危险特性鉴别
C2	烟气脱硫废水结晶盐、垃圾焚烧飞灰洗涤盐	混盐	重金属/持久性有机污染物；组分复杂	不建议适用	危险特性鉴别；重金属；TOC
C3	硫酸盐/碳酸盐为主的非 NaCl 废盐（如 Na ₂ SO ₄ 为主）	主盐非 NaCl	与氯碱盐水体体系不匹配；配盐成本与杂质控制不确定	不建议适用	主盐组成（Cl ⁻ /SO ₄ ²⁻ 比）
C4	高氧化副产盐（ClO ₃ ⁻ /ClO ₄ ⁻ 高比例）	NaCl 与氧化盐	氧化性强；副反应与安全风险；指标难控	不建议适用	ClO ₃ ⁻ /ClO ₄ ⁻ ；设备兼容性

附录 B (资料性附录)

本附录列出了成品二次精制盐水检测项目可参考的检测方法。采用其他经确认适用于高盐基体的检测方法时，应满足相应项目的检出限、精密度和准确度要求。

表 B 检测项目与方法索引

序号	项目	方法标准（书籍）名称	标准编号
1	无机铵（以 N 计）	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法	HJ 535
2	总铵（N 计）	水质 凯氏氮的测定	GB 11891
3	氯离子	制盐工业通用试验方法氯离子的测定	GB/T 13025.5
4	硫酸根	制盐工业通用试验方法硫酸根的测定	GB/T 13025.8
5	氯酸钠	工业氯酸钠	GB/T 1618
6	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
7	二氧化硅		
8	钡		
9	锶		
10	铝		
11	铁		
12	镍		
13	其它重金属		
14	氟	制盐工业通用试验方法 氟的测定	GB/T 13025.11
15	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
16	TOC	水质 总有机碳的测定燃烧氧化—非分散红外吸收法	HJ 501
17	pH	无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法	GB/T 23769
18	悬浮物	水质 悬浮物的测定重量法	GB 11901
注：以上标准为推荐使用基础标准，各企业在执行过程中可选择经认可的更加先进的检测手段或方式。			

参 考 文 献

- [1] 生态环境部.《危险废物环境管理指南 化工废盐》[S]. 2021-12-22.
- [2] 生态环境部, 国家市场监督管理总局.《危险废物鉴别标准 危险特性鉴别与混合判定规则》: GB 5085.7—2019[S].
- [3] 生态环境部.《危险废物鉴别技术规范》: HJ 298—2019[S].
- [4] 中国氯碱工业协会.《废盐为原料离子膜法烧碱应用核查技术规范》: T/CCASC 0038—2024[S].
- [5] 中国氯碱工业协会.《环氧氯丙烷废盐为原料离子膜法烧碱生产应用技术要求》: T/CCASC 0048—2024[S].
- [6] European Commission. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali[R]. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014.
- [7] GB/T 1.1—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》[S].