

ICS 13.030.20
Z 05
备案号:41918—2013

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 4546—2013

亚氯酸钠生产废液回收再利用的处理方法

Methods for disposing reused waste liquor in sodium chlorite production

2013-10-17 发布

2014-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准主要起草单位：中海油天津化工研究设计院、山东高密高源化工有限公司。

本标准主要起草人：弓创周、许学强。

亚氯酸钠生产废液回收再利用的处理方法

1 范围

本标准规定了亚氯酸钠生产废液的组成、处理处置方法及环境保护。
本标准适用于亚氯酸钠生产废液回收再利用。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 3049—2006 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲罗啉分光光度法

HG/T 3696.2 无机化工产品 化学分析用标准溶液、制剂及制品的制备 第2部分:杂质标准溶液的制备

3 亚氯酸钠生产废液的组成

目前亚氯酸钠生产主要采用过氧化氢法和二氧化硫法两种工艺,其产生的废液组成大致相同,密度约在 1.30 g/cm³~1.40 g/cm³,主要含有硫酸、硫酸氢钠,总酸度(以 H₂SO₄ 计)在 20 %~30 %之间,其测定方法参见附录 A。

4 处理处置方法

4.1 用作污水处理中 pH 调节剂

4.1.1 方法提要

亚氯酸钠生产产生的废液,总酸度(以 H₂SO₄ 计)在 20 %~30 %之间,适用于碱性污水处理的 pH 调节,如纺织印染污水、造纸污水等。亚氯酸钠生产废液中的 H⁺,用于中和被处理污水中的碱度,使污水的 pH 达到要求。

4.1.2 工艺流程

利用废液的酸性性质,加助剂反应吹除后,然后过滤、包装。工艺流程见图 1。

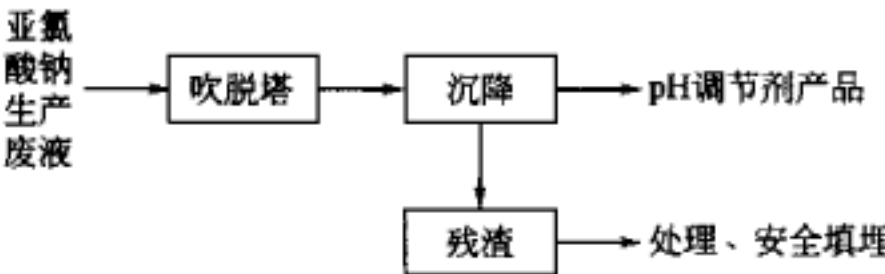


图 1 pH 调节剂生产工艺流程

4.1.3 产品指标

亚氯酸钠生产废液用作污水处理中 pH 调节剂,其指标参数及分析方法见表 1。

表 1 pH 调节剂指标参数及分析方法

项 目	指 标	分析方法
总酸度(以 H ₂ SO ₄ 计) w/%	20~30	参见附录 A
铁(Fe)w/% ≤	0.003	参见附录 B
氯化物(以 Cl 计)w/% ≤	0.3	参见附录 B

HG/T 4546—2013

4.1.4 生产设备

pH 调节剂生产过程中所需的主要设备：吹脱塔、储槽、风机、沉降罐、耐酸碱泵、灌装设备等。

4.2 生产硫酸氢钠

4.2.1 工艺原理

将亚氯酸钠生产废液吹脱除杂、过滤后，加入硫酸钠溶液，然后经浓缩、去水、造粒，得到硫酸氢钠产品。

4.2.2 工艺流程

亚氯酸钠生产废液生产硫酸氢钠的工艺流程见图 2。

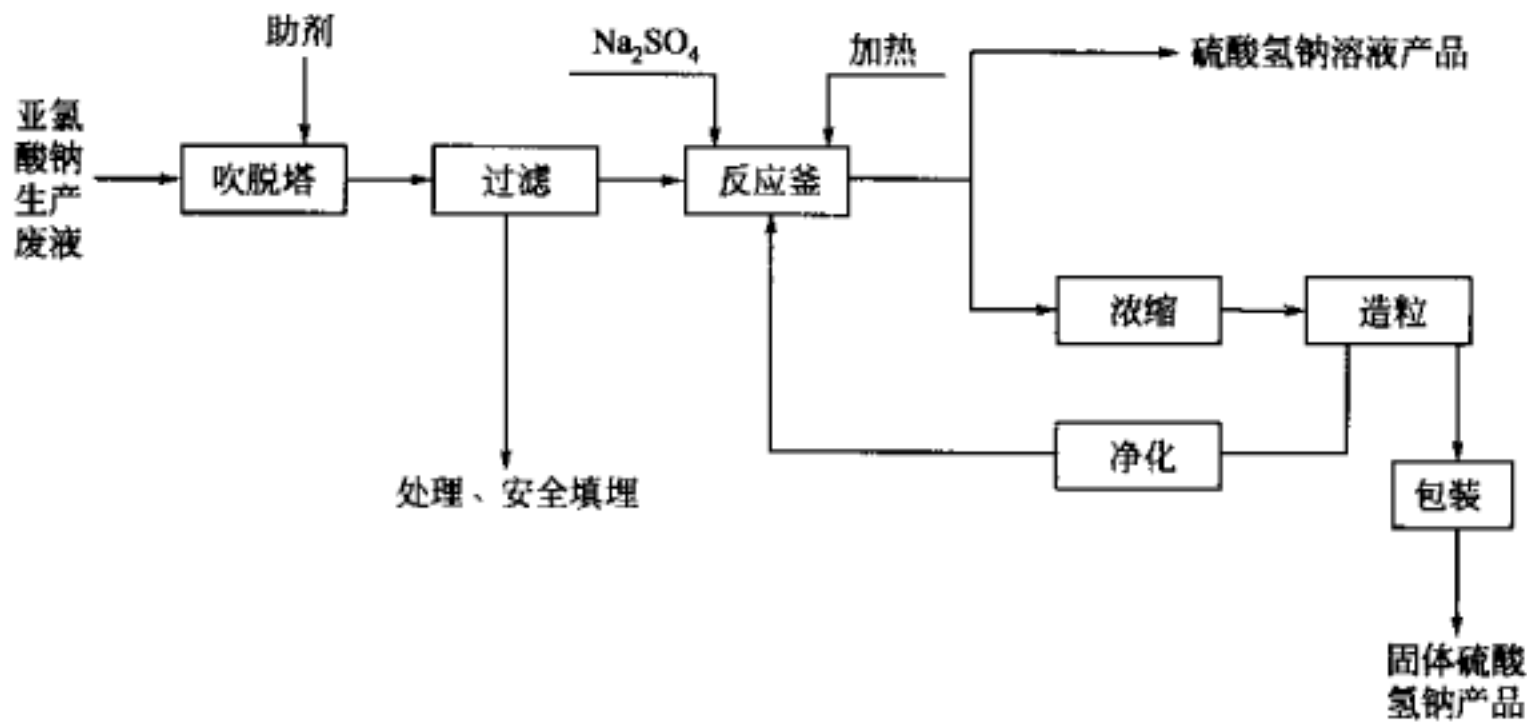


图 2 硫酸氢钠生产工艺流程

4.2.3 工艺参数

反应：温度 30℃～50℃，pH 值 5～8；
浓缩结晶：温度 70℃～85℃，时间 2 h～5 h，真空度大于 0.08 MPa。

4.2.4 产品指标

亚氯酸钠生产废液经反应后生产硫酸氢钠溶液和固体两种型号产品，具体指标及分析方法见表 2。

表 2 硫酸氢钠指标参数及分析方法

项 目	指 标		分析方法
	固体	溶液	
硫酸氢钠(以 NaHSO ₄ ·H ₂ O 计)w/%	≥ 90.0	30.0	参见附录 B
铁(Fe)w/%	≤ 0.005	0.003	
水不溶物 w/%	≤ 0.10	—	
氯化物(以 Cl 计)w/%	≤ 0.05	0.03	

4.2.5 生产设备

亚氯酸钠生产废液合成生产硫酸氢钠所需的主要设备：加热系统、吹脱塔、排风系统、反应釜、浓缩结晶反应釜、耐酸碱泵、造粒设备、包装设备等。

5 环境保护

在生产过程中，会产生废水和废渣，可利用自有条件进行无害化处理处置，或运至具有资质的专业危险废物处理机构进行处理。

附 录 A
(资料性附录)
亚氯酸钠生产废液中总酸度分析方法

A.1 方法提要

以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试样溶液中的氢离子,再折算成总酸度(以 H₂SO₄ 计)的含量。

A.2 试剂

A.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH})\approx 1\text{ mol/L}$ 。

A.2.2 酚酞指示液:10 g/L。

A.3 分析步骤

称取约适量废液试样,精确至 0.000 2 g,置于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水,加 2 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色并在 15 s 不褪色即为终点。

同时、同样做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

A.4 结果计算

总酸度含量以硫酸(以 H₂SO₄ 计)的质量分数 w 计,按公式(1)计算:

$$w=\frac{(V_1-V_0)cM\times 10^{-3}}{2m}\times 100\% \quad \cdots\cdots\cdots (1)$$

式中:

- V_1 ——滴定试验溶液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——试料质量的数值,单位为克(g);
- M ——硫酸(以 H₂SO₄ 计)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol)($M=98.08$)。

附 录 B
(资料性附录)
硫酸氢钠分析方法

B.1 硫酸氢钠含量测定

B.1.1 方法提要

以酚酞为指示剂,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定试样溶液中的氢离子,再折算成硫酸氢钠(以 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计)的含量。

B.1.2 试剂

B.1.2.1 氢氧化钠标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}) \approx 0.1 \text{ mol/L}$ 。

B.1.2.2 酚酞指示液: 10 g/L 。

B.1.3 分析步骤

称取约 0.4 g 固体试样或 1.2 g 溶液试样,精确至 0.0002 g ,置于 250 mL 锥形瓶中,加 50 mL 水,加 2 滴酚酞指示液,用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈粉红色并在 15 s 不褪色即为终点。

同时、同样做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他加入试剂的种类和量(标准滴定溶液除外)与试验溶液相同。

B.1.4 结果计算

硫酸氢钠含量以硫酸氢钠(以 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计)的质量分数 w_1 计,按公式(1)计算:

$$w_1 = \frac{(V_1 - V_0)cM_1 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \text{..... (1)}$$

硫酸氢钠含量以硫酸氢钠(NaHSO_4)的质量分数 w_2 计,按公式(2)计算:

$$w_2 = \frac{(V_1 - V_0)cM_2 \times 10^{-3}}{m} \times 100\% \quad \text{..... (2)}$$

式中:

V_1 ——滴定试验溶液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液所消耗氢氧化钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);

c ——氢氧化钠标准滴定溶液浓度的准确数值,单位为摩尔每升(mol/L);

m ——试样质量的数值,单位为克(g);

M_1 ——硫酸氢钠(以 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) ($M=138.08$);

M_2 ——硫酸氢钠(NaHSO_4)摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol) ($M=120.06$)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值为:固体样品不大于 0.2% ,溶液样品不大于 0.1% 。

B.2 铁含量测定

B.2.1 方法提要

同 GB/T 3049—2006 中的第 3 章。

B.2.2 试剂

B.2.2.1 铁标准溶液: 1 mL 溶液含铁(Fe) 0.01 mg 。

用移液管移取 1 mL 按 HG/T 3696.2 配制的铁标准溶液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。该溶液现用现配。

B.2.2.2 其余同 GB/T 3049—2006 中的第 4 章。

B.2.3 仪器、设备

分光光度计:配有光程为 4 cm 的比色皿。

B.2.4 分析步骤

B.2.4.1 标准曲线的绘制

按 GB/T 3049—2006 中 6.3 的规定,使用 4 cm 比色皿,绘制铁含量为 0.01 mg~0.1 mg 的标准曲线。

B.2.4.2 测定

称取约 10 g 试样,精确至 0.01 g,置于 150 mL 烧杯中,加 50 mL 水溶解,全部转移至 100 mL 容量瓶中(溶液试样直接转移至 100 mL 容量瓶中),用水稀释至刻度,摇匀。

用移液管移取 10 mL 试验溶液,置于 100 mL 容量瓶中,以下按 GB/T 3049—2006 中 6.4 的从“必要时,加水至 60 mL……”开始进行操作。

同时做空白试验,空白试验溶液除不加试样外,其他操作和加入的试剂与试验溶液相同。

根据测得的吸光度,从标准曲线上查出相应的铁的质量(mg)。

B.2.5 结果计算

铁含量以铁(Fe)的质量分数 w_3 计,按公式(3)计算:

$$w_3 = \frac{(m_1 - m_0) \times 10^{-3}}{m \times 10/100} \times 100 \% \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_1 ——从标准曲线上查出的试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m_0 ——从标准曲线上查出的空白试验溶液中铁的质量的数值,单位为毫克(mg);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,两次平行测定结果的绝对差值不大于 0.000 3 %。

B.3 水不溶物含量测定

B.3.1 方法提要

试样溶于水后,经过滤、洗涤、干燥后,烘干至质量恒定,根据烘干后残留物的量,确定水不溶物的含量。

B.3.2 仪器、设备

B.3.2.1 玻璃砂坩埚:滤板孔径 5 μ m~15 μ m。

B.3.2.2 电热恒温干燥箱:温度能控制在 105 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C。

B.3.3 分析步骤

称取约 20 g 试样,精确至 0.01 g,置于 250 mL 烧杯中,加 150 mL 水并加热溶解,冷却至室温后,用预先在 105 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C 下干燥至质量恒定的玻璃砂坩埚抽滤,用热水洗涤至滤液呈无酸性。将玻璃砂坩埚置于 105 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C 电热恒温干燥箱中干燥至质量恒定。

B.3.4 结果计算

水不溶物含量以质量分数 w_4 计,按公式(4)计算:

$$w_4 = \frac{m_1 - m_0}{m} \times 100 \% \dots\dots\dots (4)$$

式中:

m_1 ——干燥后水不溶物及玻璃砂坩埚质量的数值,单位为克(g);

m_0 ——玻璃砂坩埚质量的数值,单位为克(g);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

取平行测定结果的算术平均值为测定结果,平行测定结果的绝对差值不大于 0.005 %。

B.4 氯化物含量测定

B.4.1 方法提要

HG/T 4546—2013

在硝酸介质中,氯离子与银离子生成难溶的白色氯化银悬浮微粒,与同方法处理的氯标准比浊溶液比对。

B.4.2 试剂

B.4.2.1 硝酸溶液:1+4。

B.4.2.2 硝酸银溶液:17 g/L。

B.4.2.3 稳定剂:取 200 mL 丙三醇、200 mL 无水乙醇,加 100 mL 水,充分混匀。

B.4.2.4 氯标准溶液:1 mL 溶液含氯(Cl)0.1 mg。

用移液管移取 10 mL 按 HG/T 3696.2 要求配制的氯标准储备液,置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。此溶液现用现配。

B.4.3 分析步骤

称取 $10.00\text{ g} \pm 0.01\text{ g}$ 试样,置于 150 mL 烧杯中,加 50 mL 水,搅拌使其全部溶解后,转移至 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,摇匀。用移液管移取 10 mL 试验溶液,置于 50 mL 比色管中,加 2 mL 硝酸溶液、10 mL 稳定剂、2 mL 硝酸银溶液稀释至刻度,摇匀。放置 10 min,所呈浊度不得大于标准比浊溶液。

标准比浊溶液是固体样品移取 5.00 mL、溶液样品移取 3.00 mL 氯标准溶液,置于 50 mL 比色管中,加 2 mL 硝酸溶液、10 mL 稳定剂、2 mL 硝酸银溶液稀释至刻度,摇匀。

BZ002102988



中 华 人 民 共 和 国
化 工 行 业 标 准
亚氯酸钠生产废液回收再利用的处理方法
HG/T 4546—2013
出版发行：化学工业出版社
（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）
化学工业出版社印刷厂
880mm×1230mm 1/16 印张1/2 字数14千字
2014年2月北京第1版第1次印刷
书号：155025·1650

购书咨询：010-64518888
售后服务：010-64518899
网址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：10.00 元

版权所有 违者必究