



我国化工废盐资源化利用产品标准体系建设分析

霍慧敏¹, 王年禧^{1,2}, 何艺^{1,✉}, 黄文平³, 张海东⁴, 郑洋¹, 李静⁵, 刘研萍², 韦洪莲¹

1. 生态环境部固体废物与化学品管理技术中心, 北京 100029; 2. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029;
3. 江苏省固体废物监督管理中心, 南京 210036; 4. 山东省固体废物和危险化学品污染防治中心, 济南 250117;
5. 中国再生资源回收利用协会, 北京 100032

摘 要 科学合理的化工废盐资源化利用产品标准体系是我国化工行业绿色可持续发展的重要基础, 本研究分析了江苏省、山东省 2 个省份化工废盐产生情况, 以及化工废盐主要资源化利用途径, 系统梳理了相关的国家标准、行业标准、地方标准和团体标准, 通过分析现有标准体系与废盐资源化利用情况, 发现现有标准体系的不足之处, 进而提出化工废盐资源化利用产品标准体系构建原则、方法和路径, 以期对化工废盐资源化利用产品标准体系建设提供参考。

关键词 化工废盐; 再生工业盐; 资源化; 标准体系

化工废盐是化工生产过程或废水处理过程产生的含有有毒有害成分的含盐废液或固体废盐^[1]。我国是世界化工大国, 农药、化学药品原料药、染料、橡胶助剂、煤化工及合成树脂等行业均会产生大量化工废盐。近年来, 化工废盐的产生量逐年快速增长, 已达约 $2 \times 10^7 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ ^[2], 其资源化利用成为产废企业广泛关注的问题, 甚至已经成为行业绿色可持续发展的瓶颈。我国政府高度重视化工废盐的资源化利用, 《产业结构调整指导目录 (2024 年本) 》^[3] 将新建烧碱项目列入限制类, 但主体 (40% 以上) 用于消纳化工废盐的项目排除在外。此外, 其他类别资源化利用化工废盐的技术、装备也受到国家政策的鼓励。

化工废盐中一般含有有机污染物、重金属等多种杂质组分, 同时大部分企业产生的化工废盐为含氯化钠、硫酸钠等多组分盐类的混合杂盐, 不利于废盐的直接资源化利用, 因而需要在前端进行化工废盐的直接提纯或在末端精制得到再生工业盐^[4]。企业在执行再生工业盐的产品质量标准时, 由于缺乏针对性的标准依据, 通常会参照《工业盐》(GB/T 5462-2015) 和《工业无水硫酸钠》(GB/T 6009-2014) 执行。但《工业盐》的适用范围中不包含“以工业废盐为原料生产的再生工业盐”, 因此造成了产品质量达到要求但有毒有害物质超标的现象。相应的, 这类再生工业盐以低价格的融雪剂、建筑添加剂、印染用盐等途径流通到市场中, 严重威胁公众健康与生态环境, 进一步导致用盐企业提高再生工业盐的准入门槛, 形成再生工业盐大量堆积的恶性循环。

本研究基于 2 个典型省份化工废盐产生现状, 对产生化工废盐的规模以上企业的行业占比、区域分布、管理概况进行系统分析, 汇总了化工废盐用作上游、中游及下游产业生产原料的主要资源化途径。梳理了现行工业盐国家标准、行业标准和团体标准, 对标准中的基础性指标、关键性指标、行业特征性指标开展对比分析。最后, 针对再生工业盐中的有毒有害物质及其含量限值, 在确保生态环境安全和人体健康的条件下, 提出完善我国化工废盐资源化利用标准体系的对策建议。

1 化工废盐的产生现状

据统计^[5], 结合我国化工废盐的产生行业特点, 农药、医药、精细化工 3 个行业的废盐约占我国化工废盐产生总量的 55%。江苏、山东、四川为我国化学农药原药产量最大的省份, 其相应的农药类废盐产量位居全国前列^[6]。华东地区是我国重要的精细化工基地, 江苏、山东、浙江为我国医药、塑料、印染等精细化工

收稿日期: 2024-02-04 录用日期: 2024-03-11

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2022YFC3901305)

第一作者: 霍慧敏 (1994—), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为危险废物环境管理, huohuimin@meescc.cn ✉通信作者: 何艺 (1981—), 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向为危险废物资源化利用技术, heyi@meescc.cn

制造企业分布的重点区域^[7],江苏、山东地区的化工废盐产生规模大,具有显著的产业集群代表性。由此可见,江苏省、山东省是我国产生化工废盐的主要省份。

1.1 江苏省化工废盐产生现状

根据调研数据,江苏省2020年共有227家规模以上的化工废盐产生企业,共产生化工废盐约 7.69×10^4 t(仅统计按照固体废物管理的废盐,按照副产工业盐管理的废盐未纳入统计范围)。其中139家涉及危险废物类废盐,按危险废物管理的废盐共计约 6.49×10^4 t。危险废物类废盐涉及农药、医药、染料、固体废物处理等行业(图1)。其中,农药行业废盐产生量最大,达到 2.7×10^4 t,占比约江苏省废盐产生总量的41.67%。

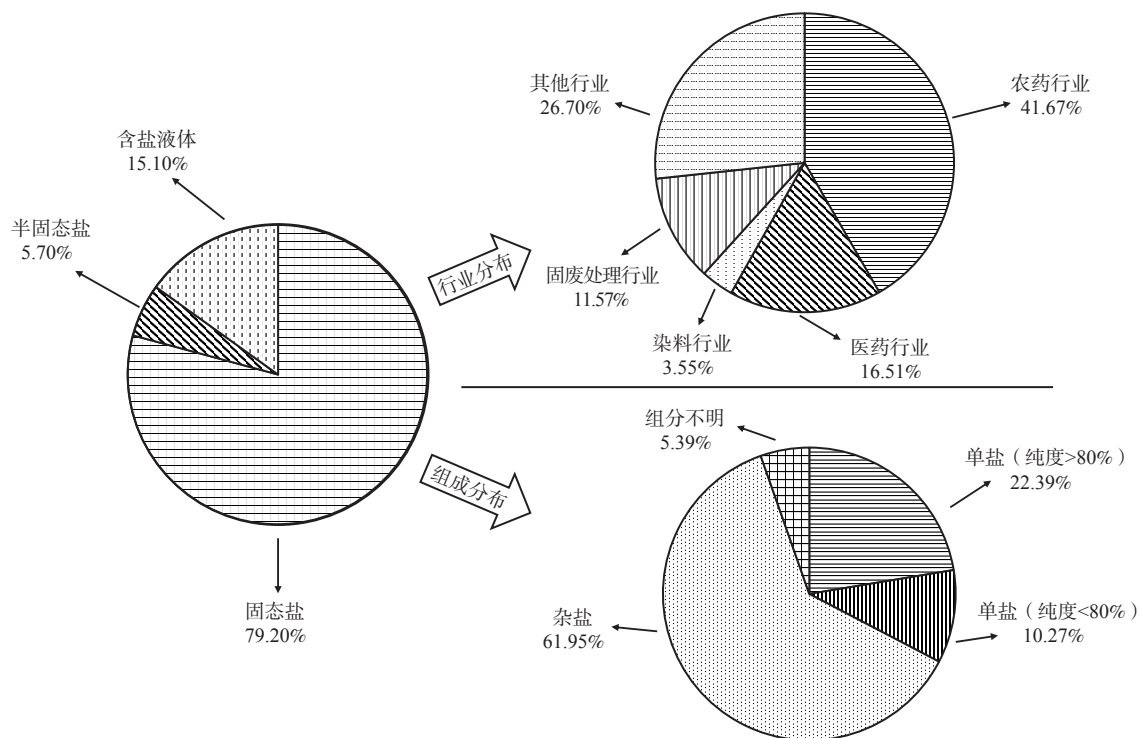


图1 江苏省规模以上企业化工废盐产生情况

Fig. 1 Production of chemical waste salt in enterprises above designated size in Jiangsu Province

从形态上看,危险废物类废盐可分为固态盐、半固态盐和含盐液体。其中,以固态盐为主,占比约为79.20%;半固态盐占比约为5.70%;部分企业为节约投资成本和简化管理,未将含盐废液减量化处理,直接委外处置,致使产生的含盐液体占比达15.10%(图1)。

从化工废盐组成上看,危险废物类废盐分为杂盐、单盐和其他废盐,杂盐以钠盐、钙盐、铵盐等为主,占比约61.95%;单盐占比约32.66%,其中含盐纯度80%以上的废盐占比约22.39%;其他为组分不明的废盐占比约5.39%(图1)。

1.2 山东省化工废盐产生现状

根据调研数据,山东省2020年共产生化工废盐约 33.07×10^4 t,产生量前5名的地级市分别是淄博市、泰安市、潍坊市、滨州市、济南市,五市化工废盐产生量合计约占山东全省化工废盐产生总量的91.96%(图2)。其中,淄博市为山东省化工废盐产生量最大的地级市,约占全省的40%。

山东省按照危险废物管理的废盐总量为 13.23×10^4 t。其中,归类为HW04(农药废物)的化工废盐约为 7.74×10^4 t,占比约58.50%;归类为HW02(医药废物)的化工废盐约 3.25×10^4 t,占比约24.57%;其他行业产生的化工废盐约为 2.24×10^4 t,占比约16.93%(图2)。从化工废盐组成上看,单盐占比仅为5.44%,以氯化钠、硫酸钠、氯化钾等为主;混盐或者含有机杂质物的化工废盐约 31.27×10^4 t,占比94.56%(图2)。

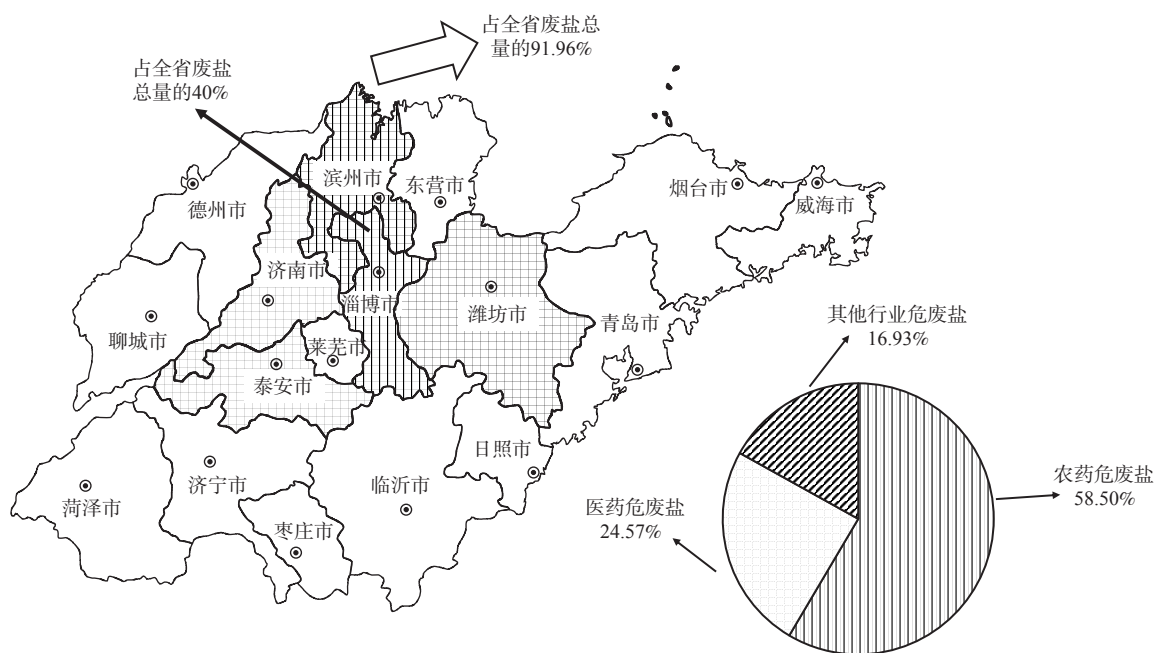


图 2 山东省规模以上企业化工废盐产生情况

Fig. 2 Production of chemical waste salt in enterprises above designated size in Shandong Province

2 化工废盐的主要资源化利用途径

化工废盐资源化利用途径包括用作上游、中游及下游产业的生产原料。

2.1 用作上游产业生产原料

化工废盐或再生工业盐在该产业链中的流通性较强，回用作为生产原料的环境风险较低。相较于精细化加工成二次产品，化工废盐用作上游生产原料参与系统化的生产是最理想的废物利用途径，且受制于市场风险的干扰程度最低。

吕传皎^[8]将水合肼废盐部分用作联合制碱的氯化钠原料，添加 10%~20% 的废盐量不会对联碱生产产生明显影响，同时可以适当降低纯碱的生产成本。张卫平等^[9]开发了一套回收高硫杂盐的方法与装置，废盐经燃烧熔化制备硅酸钠，燃烧的含硫烟气经吸收后制备硫酸，充分实现了废物回收。除此之外，化工废盐还可通过与生活垃圾焚烧飞灰、石英砂等混掺后进行玻璃化处置，进而制备装饰用的玻璃制品^[10]，实现高值利用，又或者直接用于印染行业漂染的助剂盐^[11]，废盐从末端回用于源头，得到循环再生。

2.2 用作中游产业生产原料 (添加剂)

化工废盐或再生工业盐在中游产业中能以添加剂的形式辅助生产，具体形式为少量添加以提高整体生产的效果，或用作较低附加值的产品。化工废盐或再生工业盐在该产业链中的流通性较弱，且因市场风险会受到较大的干扰，例如源头废盐中污染物含量超标导致的添加剂产品质量下降或原本附加值低导致市场接受度不高。

研究表明，废盐可以少量掺杂于锅炉烧结或煤化工生产环节以实现废盐的减量化并提高生产效能。王玉忠等^[12]将煤制天然气过程产生的盐泥（氯化钠型盐）在加压气化炉中与煤掺烧（0.3:100），提升了 1% 甲烷体积分数，表明废盐具有一定的催化效果。低碱煤与废盐掺烧可以有效增加煤对钠盐的吸附与固化，但过高的掺盐量会造成明显的板结，对锅炉稳定性造成不利影响^[13]。此外，对于氨水的 SNCR 脱硝，适当添加醋酸钠型废盐，可有效促进脱硝温度向低温区偏移 100~200 °C 以上，适当提升脱硝效率（约 2%）^[14]。

废盐用作较低附加值的产品已有较多的实践案例，例如将废盐与冰醋酸反应制备 CMA 融雪剂^[15]，将氯化钠-氯化钾等混盐制备无机融雪剂^[16]，但需满足融雪剂标准中有害物质的限值。将废盐掺杂于加气混凝土的生产，1 kg 混凝土可消纳 1~2 kg 工业盐^[17]，废盐可通过促进水化硅酸钙凝胶、Friedel's 盐等物质的形成以优化水泥、混凝土的内部结构^[18]，进而增强建材的抗冻融与耐久性，但较高盐分会对混凝土等建材带来不利

影响,在使用时需要进行风险评估。邹明璟等^[19]使用共沉淀法从磷酸盐型医药废盐中合成羟基磷灰石,并分离母液回收氯化钠。羟基磷灰石再经二次改性后合成的复合材料可用作吸附剂去除水中的铅离子^[20-21],该方案可实现以废治废并降低二次污染风险。

2.3 用作下游产业生产原料

再生工业盐在下游产业中以生产高值化、精细化的产品作为资源化的最终目的。具体表现为纯化杂盐后提取出主要成分作为产品或协同合成高附加值产品,例如煤化工行业废盐中氯化钠、硫酸钠的分盐提纯^[22],医药行业废盐中磷酸盐的提取精制^[23]。再生工业盐在该产业链中的流通性一般,虽然二次产品质量较好、市场接受度高,但在实际资源化过程中存在临近产业缺乏或空间距离远等问题。

为实现废盐的高价值转化,二次精加工为高值产品已有成熟的工程应用与研究探索。纯碱和氯碱行业是我国用盐量最大的 2 个行业,其原料长期源于国内海水、盐池和盐矿中的原盐及进口原盐(约 5%~10%)^[24]。随着我国产业发展结构调整,近年来工业废盐逐渐被两碱企业用于生产原料。目前,万吨级工业废盐电解制烧碱有较多的成熟应用^[5,25-26],但实际运行中杂质离子对离子膜的冲击负荷、氯碱产业的高能耗限制影响着废盐的消纳量。氯化钠废盐可用于联产纯碱与氯化铵^[27],硫酸钠型废盐可用于制备石膏^[28],高有机物的杂盐可用于高温处置并调节比例后制备熔剂产品^[29]。以上方法制备的产品价格未必很高,但废盐中原本的污染风险得到了有效控制,提高了产品的市场准入程度。

3 化工废盐资源化利用产品现行标准体系

我国现行工业盐标准体系是基于盐的功能性构建的,盐中各物质的组成成分及含量决定了化工废盐不同的资源化利用途径。现行工业盐国家标准主要为 GB/T 5462-2015 和 GB/T 6009-2014,但随着我国环境保护要求日益收严,产品健康安全受到广泛关注,化工废盐资源化利用企业为确保自身生产的稳定,提高了再生工业盐的准入门槛,工业和信息化部发布了《草甘膦副产工业盐 第 1 部分:氯化钠》(HG/T 5531.1-2019)等工业盐行业标准。此外,针对不同行业废盐中可能残留的特征性有毒有害物质,近几年相继发布了一些团体标准,通过行业自律方式加强再生工业盐的风险管控,便于规范后续利用。

3.1 基础指标对比

表 1 对现行普适性再生工业盐标准中的基础性指标进行对比分析,表 2 对再生工业盐资源化利用标准中的基础性指标与关键性指标进行对比分析,表 3 从不同行业产生废盐的角度将主要团体标准中的基础性指标、行业特征性指标进行对比分析。

除了 2 项早期的国家标准,目前现行的具有普适性的再生工业盐质量控制标准仅有中国再生资源回收

表 1 普适性再生工业盐的标准控制指标对比表

Table 1 Comparison of control indexes for standards of universal regenerated industrial salt

指标级别		工业干盐(二级) (GB/T 5462-2015)	Ⅱ类合格品 (GB/T 6009-2014)	工业干盐 (T/ZGZS 0302-2023)	工业硫酸钠 (T/ZGZS 0303-2023)	T/ZAQ 10106-2022
氯化钠	≥	97.50	/	97.50	/	50.00
硫酸钠	≥	/	97.00	/	98.00	40.00
氯化钠+硫酸钠	≥	/	/	/	/	92.00
水分	≤	0.80	1.00	0.80	0.50	5.00
水不溶物	≤	0.20	0.20	0.20	0.10	/
钙镁离子总量	≤	0.60	0.40	0.60	0.30	0.50
硫酸根	≤	0.90	/	0.90	/	/
氯化物	≤	/	0.90	/	0.70	/
铁	≤	/	0.04	/	0.01	/

注:①指标级别按照干盐、二级或Ⅱ类(分3个级别)、次一级(分2个级别)的原则选取;②如无明确标记,以上指标的单位均为质量百分比,“/”表示原标准中未对相应指标进行明确要求;③《再生工业盐 氯化钠》(T/ZGZS 0302-2023)、《再生工业盐 硫酸钠》(T/ZGZS 0303-2023)中要求总有机碳TOC≤8 mg·L⁻¹。

表 2 资源化利用再生工业盐的标准控制指标对比表

Table 2 Comparison of control indexes for standards of resource utilization of regenerated salt

指标级别		QB/T 4890-2015	精制干盐 (QB/T 5270-2018)	环境保护类 (一级) (QB/T 5685-2022)
氯化钠	≥	/	98.50	98.50
氯化钠+硫酸钠	≥	98.00	/	/
水分	≤	0.80	0.30	1.00
水不溶物	≤	0.20	0.10	0.10
钙镁离子总量	≤	0.30	钙≤0.15；镁≤0.10	0.06
硫酸根	≤	/	0.30	0.50
铁	≤	50.0 mg·kg ⁻¹	2.0 mg·kg ⁻¹	/
碘	≤	5.0 mg·kg ⁻¹	2.0 mg·kg ⁻¹	5.0 mg·kg ⁻¹
亚铁氰化钾	≤	10.0 mg·kg ⁻¹	2.0 mg·kg ⁻¹	10.0 mg·kg ⁻¹
钡	≤	/	15.0 mg·kg ⁻¹	/
铵	≤	/	4.0 mg·kg ⁻¹	/

注：①指标级别按照干盐、二级或Ⅱ类(分2个级别)、次一级(分2个级别)的原则选取；②如无明确标记，以上指标的单位均为质量百分比%， “/”表示原标准中未对相应指标进行明确要求；③虽然标准中没有体现，但在实际用盐时离子膜烧碱一般要求总有机碳 TOC≤10 mg·L⁻¹[30-31]。

利用协会发布的 2 项团体标准、浙江省质量协会发布的 1 项团体标准。值得注意的是，相比于单盐，T/ZAQ 10106-2022 未对混盐中毒害性有机物的含量进行严格的“隐性”限制，有效盐成分之外的未知物有 8% 的剩余空间，总有机碳 (TOC)、有毒有害物质未限制，湿盐中高含水率 5% 的限值并不能决定有机物的占比，因此该标准在实际执行中有潜在的环境健康风险。

根据后续用盐途径 (印染、离子膜烧碱、水处理等)，有效盐的占比一般都高于 98%，结合表 3 中各行业副产盐指标情况，二级干盐的有效成分占比一般都在 96% 及以上。工业盐的有效成分越高，其毒害成分的占比相对越小，适宜后续用盐企业接纳和资源化利用。

3.2 关键性指标 TOC

TOC 可以代表再生工业盐中有机物的含量。表 3 所列出的团体标准大都将 TOC 纳入限制指标，其值在 40~1 500 mg·kg⁻¹ 范围之间，差异较大。与 COD 的化学测试相比，TOC 检测能真实反映样品中的有机物含量。COD 与 TOC 存在一定的相关性，在稳定的水质中相关性更好^[32]，林琦^[33] 对几家印染、制革等化工企业的高浓度复杂废水进行 COD 与 TOC 测定，废水中 COD 与 TOC 的比值在 2~3 之间。对于工业盐配成的水溶液，主要为氯化钠或硫酸钠，含少量的 TOC，属于稳定体系。根据研究者^[32,34] 对实际含氯、高盐有机化工废水中 COD 与 TOC 相关性研究的成果，这类实际废水体系的 COD/TOC 均值在 2.43~2.49 之间。林荣校^[35] 对某氯碱企业的高氯低 COD_{Cr} 废水的 COD 与 TOC 转换系数开展 3 个 COD 浓度区间 (1~150 mg·L⁻¹) 的测试，COD 与 TOC 比值的均值在 2.38~2.65 之间。

同时，实际再生工业盐配成的水溶液具有高氯、低 COD 的特点。依照现行的《水质化学需氧量的测定重铬酸盐法》(HJ 828-2017)，COD 的检出限为 4 mg·L⁻¹，要求待测样品中氯离子的浓度低于 1 g·L⁻¹。对于 100 g·L⁻¹ 的工业盐水溶液，则需先至少稀释 100 倍后方可用 HJ 828-2017 测试，GB 3838-2002 将地表Ⅲ类水中 COD 的限值规定为 20 mg·L⁻¹，稀释 100 倍则低于 HJ 828-2017 的检出限，尽管目前已有针对高氯地表水的地方标准或检测仪器，但结果未必精准。总结相关研究者的研究成果，参照 GB 3838-2002 地表Ⅲ类水 COD≤50 mg·L⁻¹ 的要求，转换系数取中间值 2.50 (COD=2.50×TOC)，得到再生工业盐中 TOC 限值为 8 mg·L⁻¹，具有一定的科学性和理论依据。

3.3 各行业的特征指标分析

根据再生工业盐的利用途径，表 2 的 3 项行业标准给出了铁、碘、亚铁氰化钾等关键性指标限值。标准

表 3 不同行业副产工业盐标准控制指标对比表

Table 3 Comparison of control indexes for standards of industrial salt by-products from different industries

指标级别①		HG/T 5531.1-2019	T/CAPDA 058—2023	工业干盐 (二级) (T/CCT 002-2019)	工业干盐 (二级) (T/CISA 227-2022)	二级 (T/CPCIF 0068-2020)	HG/T 5560-2019	工业干盐 (二级) (T/CISA 225-2022)	T/CPCIF 0138-2021
氯化钠	≥	94.00	98.50	97.50	96.00	93.30	/	96.50	99.10
硫酸钠	≥	/	/	/	/	/	88.00	/	/
水分	≤	5.50	0.50	0.80	1.00	4.00	10.00	0.90	0.30
水不溶物	≤	0.30	0.10	0.20	0.30	0.20	/	0.30	0.05
钙镁离子总量	≤	/	钙≤0.15; 镁≤0.10	0.60	0.70	/	/	0.70	0.10
硫酸根	≤	/	0.50	0.90	1.00	/	/	0.90	/
总有机碳 TOC	≤	0.03	0.01	40 mg·kg ⁻¹	/	800 mg·kg ⁻¹	/	/	1 500 mg·kg ⁻¹
草甘膦	≤	0.05	/	/	/	/	/	/	/
双甘膦	≤	0.10	/	/	/	/	/	/	/
总磷	≤	0.15	/	/	/	/	/	/	/
环氧氯 丙烷	≤	/	/	/	/	30 mg·kg ⁻¹	/	/	/
甲苯	≤	/	/	/	/	1 mg·kg ⁻¹	/	/	/
铁	≤	/	/	/	/	/	0.005	/	/
水溶性铬	≤	/	/	/	/	/	0.3	/	/
麦草畏	≤	/	0.05	/	/	/	/	/	/
3,6-二氯 水杨酸	≤	/	0.01	/	/	/	/	/	/
2,5-二氯 苯酚	≤	/	0.01	/	/	/	/	/	/

注：①指标级别按照干盐、二级或Ⅱ类(分三个级别)、次一级(分两个级别)的原则选取；②如无明确标记，以上指标的单位均为质量百分比%， “/”表示原标准中未对相应指标进行明确要求。

除了需要关注关键性指标 TOC，特征性的无机物指标对不同用盐行业的影响也需要重点关注。再生工业盐的两项团体标准根据盐的不同去向，在指标级别中增加了印染、氯碱两个行业用盐的特征性指标，具有较强的实际参考性。

表 3 中不同行业副产盐团体标准的基础指标基本没有大的差异，部分标准给出了该产品生产中应重点关注的特征污染物指标，如草甘膦废盐中的草甘膦、双甘膦；环氧树脂废盐中的环氧氯丙烷、甲苯等，其思路可为后续标准编制在产品质量控制、再生工业盐检测与管理等方面提供借鉴。标准的制定需遵循一致性、协调性、易用性等原则，难以在单一标准中细化众多行业的特征污染物。因而，为最大程度确保公众健康与生态环境安全，在满足已有产品质量标准的基础上，采用溯源分析，有针对性地增设特征污染物指标限值，与现行的法律、法规和强制性标准衔接是未来再生工业盐规范化管理的发展趋势。

4 2 项团体标准主要内容解读

目前，我国化工废盐资源化利用制得的再生工业盐，大部分产品的质量控制标准按 GB/T 5462-2015 和 GB/T 6009-2014 执行。但由于化工废盐来源广泛，通常含有机污染物，还可能夹带重金属、氮、磷等杂质元素，若不加以处理和管控，易使得其中污染物通过资源化利用产物流入环境，存在较大的环境隐患。与此同时，由于缺乏针对再生工业盐的产品质量标准，使得再生工业盐市场接受程度较低，制约了企业的可持续发

展。为了进一步促进化工废盐的资源化利用，编制了《再生工业盐 氯化钠》(T/ZGZS 0302-2023) 和《再生工业盐 硫酸钠》(T/ZGZS 0303-2023) 2 项团体标准。

4.1 加强再生产品基础质量控制

2 项团体标准中的产品质量控制指标主体基于 GB/T 5462-2015 和 GB/T 6009-2014 这 2 项国家标准，再生氯化钠主要参照 GB/T 5462-2015 工业干盐二级标准，再生硫酸钠主要参照 GB/T 6009-2014 的Ⅱ类一等品。不同点在于 2 项团体标准充分考虑了再生工业盐后续的资源化准入条件，即用作下游产业的离子膜烧碱和上游产业的印染盐回用两条途径。离子膜烧碱用盐项目限值参照《离子膜烧碱用盐》(QB/T 5270-2018) “表 1 理化指标”中离子膜烧碱用精制干盐，印染用盐的项目限值参照《印染用盐》(QB/T 4890-2015) “表 1 理化指标”的规定项目，加强了再生产品的基础质量控制，为企业科学地资源化利用废盐提供参考。

废盐产生企业在废盐精制过程仅按照两项国家标准的指标控制值执行，如不考虑特殊离子的影响，可能会对后续资源化利用产生不利影响，如一些企业产生的废盐中个别离子含量过高(碘、钡、铁、铵等)，直接用于离子膜烧碱可能造成系统的不稳定甚至是膜的快速损坏，印染用盐则需控制水分与 pH 以防干扰正常的漂染过程^[11]。因此，2 项团体标准对再生工业氯化钠产品、再生工业硫酸钠产品分别新增 7 项、2 项控制指标。

4.2 加强产品二次利用的污染风险控制

根据废盐来源行业的不同，废盐中含有的有毒有害污染物种类多，含量范围波动大。为保障生态环境安全，2 项团体标准在产品质量指标的基础上，增加了有毒有害污染物质的控制要求。控制指标的限值参照《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中“表 1 地表水环境质量标准基本项目标准限值”的地表Ⅲ类水标准。生态环境部于 2016 年 3 月公布的《“十三五”国家地表水环境质量监测网设置方案》中共设置国控断面 2 767 个，其中 717 个趋势科研断面不进行考核，剩余 2 050 个断面均为国家地表水考核断面，国考断面的监测工作同样参照地表Ⅲ类水的标准限值^[36]。此外，2 项团体标准提出了化工行业中常用的 10 种有机溶剂、合成原料(四氯化碳、苯、甲苯等)的指标限值，更加切合化工废盐的产生特点。

因此，2 项团体标准在规定产品质量的同时，也将再生工业盐产品下游利用场景的差异纳入考虑。工业盐产品用作上游生产原辅料时，采用基础质量控制指标已经能够较好地控制污染风险。再生工业盐产品精制成高附加值产品可能进入环境时，则需要重点关注污染物控制指标。标准以地表Ⅲ类水标准作为污染物控制基本项目的限值具有现实意义，也符合保障人体健康和生态环境安全的初衷。

4.3 融合行业特点

2 项团体标准不仅从整体上对化工废盐中可能存在的有毒有害污染物质进行控制，还分别给出了农药、医药、焚烧、其他等行业领域需要重点关注的指标限值。

对于农药行业废盐，根据其生产工艺、原辅材料等信息，应增加农药残留污染物的检测项目。在《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763-2021) 中，规定了不同食品类型中允许检测到的最大农药残留量。在不同种类的食品中，同种农药的最大残留限量不同。故 2 项团体标准从保证人体健康安全角度出发，引用 GB 2763-2021 农药残留标准作为有毒有害污染物控制的补充依据。从 GB 2763-2021 中找出(农药废盐溯源的)同种农药在不同食品类型中的最大残留限量作为该指标的特定污染物限值。检测方法按照 GB 2763-2021 中规定的方法检测，再生利用化工废盐的污染防治监测应根据《固体废物再生利用污染防治技术导则》(HJ 1091-2020) 中 8.1 条规定执行。

对于医药、兽药行业废盐，根据其生产工艺、原辅材料的溯源分析，增加兽药残留污染物的检测项目。两项团体标准引用《食品安全国家标准 食品中兽药最大残留限量》(GB 31650-2019) 作为(医药、兽药行业废盐中)有毒有害污染物控制依据。根据废盐实际生产溯源的药物类污染物，对照 GB 31650-2019 中的污染物项目，取食品类别中的最大残留限量作为控制值。检测方法按照 GB 31650-2019 中的规定方法执行。

对于焚烧类废盐，根据生产工艺、原辅材料溯源分析，如果涉及含氯物质，应增加二噁英及其毒性当量的类似物作为特殊指标检测，限值应符合 $8.0 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$ 湿重的要求。

对于其他行业废盐，应对其产生情况进行溯源分析，对照 GB 2763-2021 和 GB 3838-2002 (表 3) 中的指标项目对比检索，并按照相应的限值、检测方法等要求执行。至于上述两项国标中重合的指标，按照 GB 2763-2021 执行。

2项团体标准融合了废盐产生行业的特点,以精细化、分类别管理的方式对“表2有毒有害物质控制基本项目限值”未覆盖完全的污染物控制指标给予补充,标准中污染物含量限值也将随原标准的修订与完善进行更新,以确保对涉及废盐产生的多个行业具有较强的指导性意义。

4.4 环境效益与达标分析

2项再生工业盐团体标准的实施将为再生工业盐产品的健康安全、环境风险提供强有力的保障。团体标准的污染控制指标主体参照GB 3838-2002Ⅲ类水质标准的限值及“表3”中10种有机物的限值,关键性指标TOC得到有效约束。根据国考断面的水质参考依据,按2项团体标准中有毒有害物质项目限值执行带来的环境效益显著。各项指标符合集中式生活饮用水地表水源地二级保护区的要求,即使再生工业盐在最不利条件下成比例溶于水,给水体环境带来的影响也会比较小。

对特殊的行业性污染物,2项团体标准就主要产废盐的行业(农药、医药)及含氯物质焚烧、其他领域中的有毒有害物指标给出了限值要求,尽可能全面地覆盖了废盐中主要的、潜在的危害物质,加强前端溯源有利于后端特征污染物的识别、检测与环境风险判别。

对新污染物,2项团体标准也做出了相应的约束。部分抗生素类污染物(如磺胺类、四环素类等)的限值在引用的GB 31650-2019中体现,部分持久性污染物(如滴滴涕、狄氏剂等)的限值在引用的GB 2763-2021中体现,未列入标准的新污染物严格按溯源、检测与风险评估的流程能获得相应的控制值。

2项团体标准不仅能作为再生工业盐的产品质量控制标准,还为再生工业盐后续作资源化原料(离子膜烧碱、印染用盐)提供可靠的准入指标。企业根据再生工业盐的实际去向选择执行的指标,既可降低对后续生产的干扰,保障二次产品的质量,又可以提高下游应用企业对二次产品的接受度。

不同行业、不同企业的生产规模与废盐处理水平不同,形成的再生工业盐成分差异大。两项团体标准提高了不同污染程度再生工业盐风险防控的统一性与针对性。GB 3838-2002的Ⅲ类水质是一般企业废水处理设计的达标线,借鉴于GB 3838-2002的两项团体标准基本实现了污染控制的标准化,并结合了再生工业盐的行业特点,参照GB 2763-2021、GB 31650-2019与GB 3838-2002(标准中表3部分)完善了再生工业盐中可能遗漏的特征污染物,若严格按2项团体标准执行,可以基本确保再生工业盐中的特征污染物可溯源、可量化,整体的环境风险可控。

5 结论

我国化工废盐的产生行业以农药、医药、精细化工最为突出,混盐占比偏高是目前我国化工废盐的普遍情况,精制除杂和分盐制得再生工业盐产品,用作上游产业回用原料、中游产业添加剂、下游产业精细化产品是解决化工废盐资源化利用的有效途径。团体标准对再生工业盐所属行业特征污染物的检测依据进行详细介绍,可以最大程度的控制再生工业盐的环境风险,废盐产生企业、再生工业盐接收企业及地方生态环境部门对再生工业盐可能产生的环境风险不明时可以参考2项团体标准进行研判。

为高效资源化利用化工废盐,应重点关注。

1) 强化前端工艺的特征污染物溯源。废盐产生企业应开展自查,明晰副产盐或再生工业盐中最可能从前端生产工艺引入的特征污染物种类,在后续再生工业盐的产品质量控制中加上相应的检测,切实提高再生工业盐的品质。

2) 严格参照相关标准规范开展检测。废盐产生企业或第三方检测单位在执行2项团体标准中的检测内容时,应严格按照标准要求开展规范化检测,做到应检尽检,不刻意规避特征污染物的检测。

3) 提升废盐的分级分类管理水平。化工废盐以混盐居多,废盐产生企业应调整工艺、管理方式,将含盐废水清污分流,单独储存高品质单盐,与混盐、危险废物类废盐严格分离管理。

4) 提升废盐资源化利用企业管理水平。废盐资源化利用企业应根据其他相关的国家标准、行业标准或文献中的检测方法开展定性定量检测,以确保再生工业盐的产品质量合格。如果缺乏分析条件,宜优先遵循危险废物鉴别的流程,对未知再生工业盐的属性进行判别。

参考文献

- [1] 中华人民共和国生态环境部. 关于印发《危险废物环境管理指南 陆上石油天然气开采》等七项危险废物环境管理指南的公告[EB/OL]. [2024-02-

- 01]. https://www.mee.gov.cn/xxgk/xxgk01/202112/t20211227_965326.html.
- [2] 樊锐, 刘玉坤. 工业废盐资源化处置现状及分析[J]. 环境与发展, 2020, 32(8): 52-53.
- [3] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 产业结构调整指导目录 (2024 年本)[EB/OL]. [2024-02-01]. <https://zfxgk/rc.gov.cn/web/iteminfo.jsp?id=20305>.
- [4] 田秉晖, 刘芷源, 李昱含. 基于“趋零排放”的高盐废水电渗析浓缩技术研究进展[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2394-2405.
- [5] 李国骁, 曾永寿. 工业废盐资源化利用及废盐电解使用经验[J]. 中国氯碱, 2021, 35(12): 5-10.
- [6] 郝雅琼, 刘宏博, 迭庆杞, 等. 农药行业废盐产生和利用处置现状及对策建议[J]. 环境工程, 2021, 39(12): 148-152.
- [7] 中国统计年鉴. 2022 年中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2022: 349-350.
- [8] 吕传皎. 工业废盐应用于变换气制碱[J]. 化工设计通讯, 2004, 25(2): 14-18.
- [9] 张卫平, 彭波, 李永贵, 等. 一种高含硫盐生产硅酸钠、硫酸的方法及装置: CN202010888165.2[P]. 2020-08-28.
- [10] 李胜春, 朱春江. 一种生活垃圾焚烧飞灰电熔玻璃制品: CN202111243803.6[P]. 2021-10-25.
- [11] 谢勇, 段冲, 谢洪良. 环氧树脂行业副产工业盐的综合利用[J]. 热固性树脂, 2022, 37(3): 47-50+56.
- [12] 王玉忠, 薛蛟. 煤制天然气盐泥入气炉焚烧的试验研究与分析探讨[J]. 煤化工, 2023, 51(1): 7-10.
- [13] 乔英存, 于广欣, 成学礼, 等. 煤化工结晶盐锅炉掺烧固化处置探讨[J]. 现代化工, 2016, 36(6): 169-171+173.
- [14] 卢平, 胡昔鸣, 黄震. 醋酸钠工业废盐对 SNCR 脱硝性能的影响[J]. 能源研究与利用, 2021, 33(1): 6-10.
- [15] 徐俊辉, 韩俊甜, 崔耀星, 等. 利用盐泥制备醋酸钙镁融雪剂[J]. 广州化学, 2018, 43(6): 64-67.
- [16] 王瑞恒, 何晶晶, 吕凡, 等. 利用电渗析浓缩飞灰水洗液并回收工业盐[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2365-2373.
- [17] 辛殿武, 余晓娟. 一种墙体填充材料加气混凝土及其制备方法: CN201810510187.8[P]. 2018-05-24.
- [18] 邹晓珊, 吴锋, 李辉. 煤化工高盐废水拌合水泥制备生态胶凝材料的性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(6): 1909-1916.
- [19] 邹明璟, 李桥, 李宇宇, 等. 羟基磷灰石沉淀法在医药中间体废磷酸盐资源化中的应用[J]. 环境污染与防治, 2020, 42(10): 1232-1237.
- [20] 何豪, 朱宗强, 刘杰, 等. 镁-钙羟基磷灰石吸附剂对水中 Pb^{2+} 的去除[J]. 环境科学, 2019, 40(9): 4081-4090.
- [21] 刘蕾, 韩枫, 武西社, 等. 磷基改性生物炭的制备及对重金属 $Pb(II)$ 的吸附[J]. 应用化工, 2021, 50(12): 3350-3354.
- [22] 马鸣, 张新妙, 章晨林. 现代煤化工高盐废水处理技术研究进展[J]. 石油化工, 2023, 52(3): 427-432.
- [23] 李宇宇, 孙晓蕾, 邹明璟, 等. 医药副产含磷废盐的提纯研究[J]. 无机盐工业, 2021, 53(3): 73-77.
- [24] 中金企信(北京)国际信息咨询有限公司. “十四五”烧碱行业市场应用规模前景预测及投资战略可行性研究[EB/OL]. [2024-02-01]. <https://www.bjzjqx.com/industry/504960.html>.
- [25] 尹文刚, 蒲荣辉, 张芋, 等. 钕钬废盐制氯碱的工业化应用[J]. 中国氯碱, 2023, 37(3): 1-7+12.
- [26] 衢州市人民政府. 衢州市生态环境局智造新城分局关于 2023 年 11 月 23 日拟对浙江巨化股份有限公司浙江时代锂电材料配套工程 (废盐综合利用制离子膜烧碱项目) 环境影响报告书作出批准意见的公告[EB/OL]. [2024-02-01]. https://www.qz.gov.cn/art/2023/11/23/art_1229567224_59033828.html.
- [27] 沈加琪, 严生虎, 张跃, 等. 氯化钠废盐制铵碱的气液反应过程强化研究[J]. 无机盐工业, 2022, 54(12): 99-105.
- [28] 高维丹, 杨旭, 程远志, 等. 硫酸钠资源化合成半水石膏工艺[J]. 山东化工, 2022, 51(9): 1-3.
- [29] 周丹丹, 倪江中, 王闻伟. 一种利用化工废盐制备熔剂的方法: CN201910409843.X[P]. 2019-05-17.
- [30] 马培岚, 唐宏, 徐宇翔, 等. 复合膜电解工艺在工业副产盐资源化利用中的应用[J]. 中国氯碱, 2023, 37(7): 43-48.
- [31] 王波, 池勇志, 田秉晖, 等. 水洗法处理酮连氮法制水合肼副产盐的工艺优化[J]. 环境工程学报, 2021, 15(6): 2054-2062.
- [32] 张双, 周集体. 高盐有机化工废水中 COD 与 TOC 的相关性[J]. 化工环保, 2018, 38(1): 122-126.
- [33] 林琦. 有机废水中 COD 与 TOC 的比值的探讨[J]. 福建分析测试, 2006, 13(3): 46-49.
- [34] 张丹. 含氯化工废水 TOC 和 COD 的相关性研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(9): 138-141.
- [35] 林荣校. 高氯废水总排口在线总有机碳分析仪 (TOC-4200)CODCr-TOC 转换系数研究[J]. 广东化工, 2022, 49(19): 249-251.
- [36] 中华人民共和国生态环境部. 关于印发《“十三五”国家地表水环境质量监测网设置方案》的通知[EB/OL]. [2024-02-01]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201603/t20160322_334062.htm?ivk_sa=1024320u.

(责任编辑: 金曙光)

Analysis of the construction of product standard system for the resource utilization of chemical waste salt in China

HUO Huimin¹, WANG Nianxi^{1,2}, HE Yi^{1,*}, HUANG Wenping³, ZHANG Haidong⁴, ZHENG Yang¹, LI Jing⁵, LIU Yanping², WEI Honglian¹

1. Solid Waste and Chemicals Management Center, Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 3. Jiangsu Province Solid Waste Supervision and Administration Center, Changzhou 210036, China; 4. Shandong Provincial Solid Waste and Hazardous Chemical Pollution Prevention and Control Center, Jinan 250117, China; 5. China Resource Recycling Association, Beijing 100032, China

*Corresponding author, E-mail: heyi@meescc.cn

Abstract A scientific and reasonable product standard system for the utilization of chemical waste salt resources is an important foundation for the green and sustainable development of China's chemical industry. This study analyzed the production of chemical waste salt in two provinces (Jiangsu and Shandong) as well as the main resource utilization paths of chemical waste salt. Systematical summary cleared up the relevant national standards, industry standards, local standards, and group standards. By analyzing the existing standard system with the resource utilization of waste salt, the shortcomings were revealed in the existing standard system, which helped to propose the construction principles, methods, and paths of the product standard system for the resource utilization of chemical waste salt. These discussions are aimed to provide reference for the construction of the product standard system for the resource utilization of chemical waste salt.

Keywords chemical waste salt; regenerating salt; resource utilization; standard system