



中华人民共和国国家标准

GB/T 31188—2014

化学清洗废液处理技术规范

Technical specifications for treatent chemical cleaning waste liquid

2014-09-03 发布

2015-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1 — 2009 给出的规则起草。

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。

本标准起草单位:上海艾希尔化工产品有限公司、中海油天津化工研究设计院、深圳市格林美高新技术股份有限公司、中海油安全技术服务有限公司。

本标准主要起草人:王立兵、赵美敬、瞿祥、许开华、熊亮、刘键、李子恂、芮雪。

化学清洗废液处理技术规范

1 范围

本标准规定了化学清洗废液的术语和定义、分类、现场预处理技术要求、深度处理技术要求及排放要求。

本标准适用于化学法清洗工业设备和产品时清洗现场产生废液的处理方法。

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。

HJ 2002—2010 电镀废水治理工程技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 化学清洗废液 chemical cleaning waste liquid

采用化学药剂及其水溶液清洗污垢过程中产生的含有化学物质的废液。

3.2 碱洗废液 alkaline washing waste liquid

使用碱性清洗剂在清洗过程中产生的废液。

3.3 酸洗废液 pickling waste liquid

使用酸性清洗剂在清洗过程中产生的废液。

3.4 钝化废液 passivation waste liquid

防止酸洗后处于活性状态的金属表面出现二次浮锈而采取的钝化措施产生的废液。

3.5 其他废液 other waste liquid

碱洗和酸洗前后,进行水冲洗和中和处理其碱洗酸洗残液所产生的废液。

4 分类

化学清洗废液一般分为碱洗废液、酸洗废液、钝化废液及其他废液。

5 现场预处理技术要求

5.1 一般规定

5.1.1 在处理化学清洗废液过程中,需要碱中和处理时,应先将碱配制成适合浓度的溶液,缓慢加入中

和酸液。需要酸中和处理时,应先将酸稀释至适合的浓度,缓慢加入中和碱液。

5.1.2 化学清洗现场产生的废液经现场预处理后,统一送至经环保部门颁发了危险废物经营许可证的环保企业或污水处理厂(应达到污水处理厂所能接纳废水的水质和水量要求)进行深度处理,处理达标后方可排放。

5.2 碱洗废液的处理方法

5.2.1 中和处理法

将碱洗废液与酸洗废液相互中和,使 pH 达到 6~9;或采用投药中和法,常采用的中和剂有硫酸、盐酸等;还可用烟道气中和碱性废液,利用烟道气中二氧化碳和二氧化硫这两种酸性氧化物进行中和。中和 1 kg 碱所消耗的理论酸量参见附录 A。

5.2.2 含磷酸盐碱洗废液的处理方法

采用加入过量的氢氧化钙(石灰乳)使磷酸根以磷酸钙形式沉淀,使用压滤机进行固液分离。

5.2.3 含油污碱洗废液的处理方法

当油含量很少时,使用氢氧化钠高温处理,大部分油污被皂化。清洗重油污时通常采用下列方法进行处理:破乳—油水分离—深度处理。

5.2.3.1 破乳

主要采用投加药剂的方法破坏废液中乳化胶体溶液的稳定性使其凝固,常用的破乳剂有:氯化钙、氯化钠,氯化镁等。若使油珠和其他悬浮物尽快地分离,并生成微小的凝聚,还需投加混凝剂或助凝剂,常用的有硫酸铝、聚合氯化铝、硫酸亚铁、三氯化铁、活化硅酸,聚丙烯酰胺等。

5.2.3.2 油水分离

油水分离的方法有自然浮上、加压浮上、电解浮上、凝聚沉淀和粗粒化等。

5.2.3.3 深度处理

经破乳,油水分离后,水中油份、有机物、COD 都大大降低,但水中还存在着微量的油和一些水溶性表面活性剂,可通过吸附、过滤除去,常用的吸附材料有活性炭、焦炭、磺化煤、砂、聚丙烯纤维,丙烯腈等。

5.3 酸洗废液的处理方法

5.3.1 中和处理法

酸洗时清洗废液酸性较高,应先进行中和处理。中和的方法有两种,一种是采用碱洗废液或钝化废液中和酸洗废液;另一种是用药剂中和。中和 1 kg 酸所消耗的理论碱量参见附录 A。

5.3.2 盐酸清洗废液的处理方法

5.3.2.1 使用无毒无异味的酸洗缓蚀剂时,盐酸清洗废液可采用氢氧化钙(石灰水)或氢氧化钠中和,絮凝沉降后,使废水的 pH 达到 6~9;也可采用碱洗废液或钝化废液中的碱液来中和废液。

5.3.2.2 使用有机胺类作缓蚀剂清洗铁锈时,废液中有大量 Fe^{2+} 等有害离子,应先用碱进行中和,然后利用压缩空气搅动混合。在中和过程中所转化的三价铁离子以氢氧化铁形式沉淀出来,使废液澄清并去掉异味,然后絮凝沉降。

5.3.2.3 清洗含铜等化合物污垢,废水中含有 Cu^{2+} 等有毒离子,可采取沉淀法消除,在中和酸洗废液时,先使其 $pH > 10$,此时铜离子以氢氧化铜的形式沉淀,此时应进行固液分离,再进行中和处理。

5.3.3 氢氟酸清洗废液的处理方法

5.3.3.1 石灰法:氧化钙(石灰粉)或氢氧化钙(石灰乳)与含氟废水混合,同时投加氯化钙可提高除氟效率。

5.3.3.2 石灰-铝盐法:向废液中投加氢氧化钙(石灰乳),调 pH 至 $6 \sim 7.5$,然后投加硫酸铝或聚合氯化铝,生成氢氧化铝絮凝体,吸附水中氟化钙结晶及氟离子,沉淀后除去。

5.3.3.3 石灰-磷酸盐法:向废液中投加磷酸盐,与氟生成难溶的磷石灰石沉淀,予以除去。常用的磷酸盐有:磷酸二氢钠、六偏磷酸钠,过磷酸钙等。经磷酸盐处理的废液,再投加氧化钙(石灰粉)或氢氧化钙(石灰乳)处理,使氟含量更低。

5.3.4 柠檬酸清洗废液的处理方法

在中和处理后,采用复合沉降法进行处理。向废液中加入一定量的复合沉降剂,使柠檬酸根离子、铁离子、钙离子等同时形成沉淀,进而降低废液的 COD 值和色度。

5.3.5 氨基磺酸清洗废液的处理方法

在中和处理后,采用复合沉降法进行处理。向废液中加入一定量的复合沉降剂,使钙离子、铁离子、镁离子等同时形成沉淀,进而降低废液的 COD 值和色度。

5.3.6 磷酸清洗废液的处理方法

先用过量的氢氧化钙(石灰水)或氢氧化钠中和处理后,使磷酸根离子沉淀生成磷酸钙,再用压滤机进行固液分离。

5.4 钝化废液的处理方法

5.4.1 碱液钝化废液的处理方法

单独使用氢氧化钠或碳酸钠进行钝化时,用酸中和至 pH 达到 $6 \sim 9$ 。

5.4.2 混合液钝化废液的处理方法

使用氢氧化钠与磷酸三钠混合溶液钝化,为使排出的磷酸根达标,应加入过量的氢氧化钙(石灰乳)使磷酸根以磷酸钙形成沉淀,再进行固液分离,用酸中和至 pH 达到 $6 \sim 9$ 。

5.4.3 亚硝酸钠钝化废液的处理方法

5.4.3.1 尿素分解法

在酸性条件下,亚硝酸钠可被尿素分解。在向废液加酸时应缓慢加入,充分循环搅动,以免冒出二氧化氮黄烟。处理每千克亚硝酸钠约加入 0.5 kg 尿素。

5.4.3.2 氯化铵分解法

在酸性条件下,亚硝酸钠可被氯化铵分解。在向废液加酸时应缓慢加入,充分循环搅动,以免冒出二氧化氮黄烟。

5.4.3.3 氨基磺酸分解法

氨基磺酸可用于分解亚硝酸钠,氨基磺酸的加入量约为亚硝酸钠含量的 1.4 倍。

5.4.3.4 次氯酸钠或漂粉精分解法

向废液中加入次氯酸盐时,应缓慢并循环搅拌,以免产生副反应。次氯酸钙的加入量约为亚硝酸钠含量的 2.6 倍,处理可在常温下进行,通入压缩空气搅拌效果更佳。

5.4.4 联氨钝化废液的处理方法

5.4.4.1 次氯酸钠分解法

联氨与次氯酸钠反应需 10 min,分解出氮气,次氯酸钠加入量约为联氨含量的 4.7 倍。

5.4.4.2 臭氧氧化法

向联氨钝化废液中通入臭氧,反应时不需调 pH 值,联氨浓度随反应时间变化,处理时间约 3 h。

5.4.5 铬钝化废液的处理方法

铬钝化废液的处理方法按 HJ 2002—2010 中 6.3 的规定。

5.5 其他废液的处理方法

在碱洗和酸洗前后,分别需要进行水冲洗和中和处理,其目的是冲洗和中和碱性、酸性残液,以保证酸洗、钝化的质量,这部分冲洗水和中和液分别呈弱碱和弱酸性,对环境产生的污染影响为碱性 $\text{pH} > 9$,酸性 $\text{pH} < 6$ 。需要对此废液进行中和处理,以达到排放要求。

6 深度处理技术要求

经现场预处理后的化学清洗废液统一送至经环保部门颁发了危险废物经营许可证的环保企业或污水处理厂(应达到污水处理厂所能接纳废水的水质和水量要求)进行无害化处置。

7 排放要求

经环保企业或污水处理厂深度处理后的废液应符合其相关标准,达标排放。

附录 A
(资料性附录)
中和酸、碱的理论消耗量

中和酸、碱的理论消耗量见表 A.1 和表 A.2。

表 A.1 中和 1 kg 碱所消耗的酸量(理论消耗量)

碱类名称 100%	酸类名称/kg					
	H ₂ SO ₄		HCl		HNO ₃	
	100%	98%	100%	36%	100%	42%
NaOH	1.22	1.24	0.91	2.53	1.57	3.74
Na ₂ CO ₃	0.92	0.94	0.69	1.92	1.19	2.83
Na ₂ PO ₃	0.90	0.92	0.67	1.86	1.15	2.74
Na ₂ SiO ₃	0.80	0.82	0.60	1.67	1.03	2.45
Na ₅ P ₃ O ₁₀	0.67	0.68	0.50	1.96	0.86	2.05

表 A.2 中和 1 kg 酸所消耗的碱量(理论消耗量)

酸类名称 100%	碱类名称/kg				
	NaOH	Na ₂ CO ₃	NH ₄ OH	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
HCl	1.10	1.45	0.96	1.01	1.37
HNO ₃	0.64	0.84	0.56	0.59	0.80
H ₂ SO ₄	0.82	1.08	0.71	0.76	1.02
HF	2.00	2.65	1.75	1.85	2.50
H ₃ PO ₄	1.22	1.62	1.07	1.13	1.53
NH ₂ SO ₃ H	0.41	0.55	0.36	0.38	0.52
CH ₃ COOH	0.64	0.84	0.58	0.62	0.83

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
化学清洗废液处理技术规范

GB/T 31188 --2014

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲 2 号(100029)
北京市西城区三里河北街 16 号(100045)

网址 www.spc.net.cn
总编室:(010)64275323 发行中心:(010)51780235
读者服务部:(010)68523946
中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字
2014 年 10 月第一版 2014 年 10 月第一次印刷

*

书号: 155066 • 1-50120 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 31188-2014