

中华人民共和国国家标准

纺织染整工业水污染物排放标准

GB 4287—92

Discharge standard of water pollutants for
dyeing and finishing of textile industry

GB 4287—84 及
代替 GB 8978—88
纺织印染工业部分

为贯彻《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》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，促进纺织染整行业生产工艺和污染治理技术的进步，防治水污染，制定本标准。

1 主题内容与适用范围

1.1 主题内容

本标准按照纺织染整企业的废水排放去向，分年限规定了纺织染整工业水污染物最高允许排放浓度及排水量。

1.2 适用范围

本标准适用于纺织染整工业企业的排放管理，以及建设项目的环境影响评价、设计、竣工验收及其建成后的排放管理。

本标准不适用于洗毛、麻脱胶、煮茧和化纤原料蒸煮等工序所产生的废水。

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 7467 水质 六价铬的测定 二苯碳酰二肼分光光度法
- GB 7474 水质 铜的测定 二乙基二硫代氨基甲酸纳分光光度法
- GB 7475 水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法
- GB 7478 水质 铵的测定 蒸馏和滴定法
- GB 7479 水质 铵的测定 纳氏试剂比色法
- GB 7481 水质 铵的测定 水杨酸分光光度法
- 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 11903 水质 色度的测定法
- GB 11914 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法

3 术语

3.1 染整 dyeing and finishing

对纺织材料(纤维、纱、线和织物)进行以化学处理为主的工艺过程。染整包括预处理、染色、印花和整理。俗称印染。

3.2 纺织品 textile

纺织工业产品，包括各类机织物、无纺布、各种缝纫包装用线、绣花线、绒线以及绳类、带类等。

4 技术内容

4.1 标准分级

本标准分三级：

- 4.1.1 排入 GB 3838 中Ⅱ类水域(水体保护区除外),GB 3097 中二类海域的废水,执行一级标准。
- 4.1.2 排入 GB 3838 中Ⅳ、Ⅴ类水域,GB 3097 中三类海域的废水,执行二级标准。
- 4.1.3 排入设置二级污水处理厂的城镇下水道的废水,执行三级标准。
- 4.1.4 排入未设置二级污水处理厂的城镇下水道的废水,必须根据下水道出水接纳水域的功能要求,分别执行 4.1.1 和 4.1.2 的规定。
- 4.1.5 GB 3838 中Ⅰ、Ⅱ类水域和Ⅲ类水域中的水体保护区,GB 3097 中一类海域,禁止新建排污口,扩建、改建项目不得增加排污量。

4.2 标准值

本标准按照不同年限分别规定了纺织染整工业水污染物最高允许排放浓度和最高允许排水量。

- 4.2.1 1989 年 1 月 1 日之前立项的纺织染整工业建设项目及其建成后投产的企业按表 1 执行。

表 1

分级	最高允许排水量 m ³ /百米布	最高允许排放浓度,mg/L									
		生化需氧量 (BOD ₅)	化学需氧量 (COD _{Cr})	色度 (稀释倍数)	pH 值	悬浮物	氨氮	硫化物	六价铬	铜	苯胺类
Ⅰ级	2.5	60	180	80	6~9	100	25	1.0	0.5	0.5	2.0
Ⅱ级		80	240	160	6~9	150	40	2.0	0.5	1.0	3.0
Ⅲ级		300	500	—	6~9	400	—	2.0	0.5	2.0	5.0

- 4.2.2 1989 年 1 月 1 日至 1992 年 6 月 30 日之间立项的纺织染整工业建设项目及其建成后投产的企业按表 2 执行。

表 2

分级	最高允许排水量 m ³ /百米布	最高允许排放浓度,mg/L									
		生化需氧量 (BOD ₅)	化学需氧量 (COD _{Cr})	色度 (稀释倍数)	pH 值	悬浮物	氨氮	硫化物	六价铬	铜	苯胺类
Ⅰ级	2.5	30	100	50	6~9	70	15	1.0	0.5	0.5	1.0
Ⅱ级		60	130	100	6~9	150	25	1.0	0.5	1.0	2.0
Ⅲ级		300	500	—	6~9	400	—	2.0	0.5	2.0	5.0

- 4.2.3 1992 年 7 月 1 日起立项的纺织染整工业建设项目及其建成后投产的企业按表 3 执行。

表 3

分级	最高允许排水量 m ³ /百米布 ¹⁾		最高允许排放浓度,mg/L										
	缺水地区	丰水区 ²⁾	生化需氧量 (BOD ₅)	化学需氧量 (COD _{Cr})	色度 (稀释倍数)	pH 值	悬浮物	氨氮	硫化物	六价铬	铜	苯胺类	二氧化氯
I 级	—	—	25	100	40	6~9	70	15	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5
II 级	2.2	2.5	40	180	80	6~9	100	25	1.0	0.5	1.0	2.0	0.5
III 级	—	—	300	500	—	6~9	400	—	2.0	0.5	2.0	5.0	0.5

注: 1) 百米布排水量的布幅以 914 mm 计; 宽幅布按比例折算。

2) 水源取自长江、黄河、珠江、湘江、松花江等大江、大河为丰水区; 取用水库、地下水及国家水资源行政主管部门确定为缺水地区的地区为缺水地区。

5 监测

5.1 采样点

采样点应在企业废水排放口(六价铬在车间或车间处理设施排出口采样), 排放口应设置废水水量计量装置和永久性标志。

5.2 采样频率

按生产周期确定监测频率, 生产周期在 8 h 以内的, 每 2 h 采集一次; 生产周期大于 8 h 的, 每 4 h 采集一次。最高允许排放浓度按日均值计算。

5.3 排水量

排水量不包括冷却水及生产区非生产用水, 其最高允许排水量按月均值计算。

5.4 统计

企业原材料使用量、产品产量等, 以法定月报表或年报表为准。

6 测定

本标准采用的测定方法, 见表 4。

表 4

序号	项 目	测定方法	方法标准号
1	生化需氧量(BOD ₅)	稀释与接种法	GB 7488
2	化学需氧量(COD _{Cr})	重铬酸盐法	GB 11914
3	色度	稀释倍数法	GB 11903
4	pH 值	玻璃电极法	GB 6920
5	氨氮(NH ₃ -N)	蒸馏-中和滴定法	GB 7478
		纳氏试剂比色法	GB 7479
		水杨酸分光光度法	GB 7481
6	硫化物	碘量法(高浓度) ¹⁾	
		对氨基二甲基苯胺 比色法(低浓度)	
7	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467
8	铜	原子吸收分光光度法	GB 7475

续表 4

序号	项 目	测定方法	方法标准号
9	苯胺类	二乙基二硫化氨基 甲酸钠分光光度法 重氮偶合比色法或分光光度法 ¹⁾	GB 7474
10	二氧化氯	连续滴定碘量法 ²⁾	

注：1) 见《水和废水监测分析方法》(第三版)。中国环境科学出版社。

2) 废水中二氧化氯测定方法见附录 A(参考件)。

(1)、(2)两项分析方法暂时采用,待国家方法标准发布后,执行国家标准。

7 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
废水中二氧化氯监测分析方法
连续滴定碘量法
(参考件)

A1 适用范围

本法适用于亚漂设备及含有大量亚氯酸盐的废水。

A2 原理

二氧化氯和亚氯酸根均是氧化剂,它们都能氧化碘离子而析出碘,继而用硫代硫酸钠滴定-碘量法,但在不同的 pH 值条件下,氧化数变化不同。

在 $\text{pH}=7$, $\text{ClO}_2 + \text{I}^- \rightarrow \text{ClO}_2^- + \frac{1}{2} \text{I}_2$, 氧化数由 $4 \rightarrow 3$

在 $\text{pH}=1\sim 3$, $\text{ClO}_2 + 5\text{HI} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\frac{1}{2} \text{I}_2$, 氧化数由 $4 \rightarrow -1$

$\text{HClO}_2 + 4\text{HI} \rightarrow 2\text{I}_2 + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, 氧化数由 $3 \rightarrow 1$

因此,可一次采样,控制不同 pH 值连续滴定来测定二氧化氯和亚氯酸根。

A3 试剂

A3.1 硫代硫酸钠标准液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 。溶解 25 g 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)于 1 L 新煮沸的蒸馏水中,至少存放二周之后,用碘酸钾或重铬酸钾标定。最初必须存放一段时间,是为了使所含的亚硫酸氢盐离子氧化。使用煮沸的蒸馏水,并加入几毫升三氯甲烷,以使细菌分解作用减小到最低程度,以下述两种方法中任选一种来标定。

A3.2 碘酸盐溶液:溶解 3.249 g 无水碘酸氢钾(一级试剂)或 3.567 g 碘酸钾(在 $103 \pm 2^\circ\text{C}$ 温度下干燥 1 h)于蒸馏水中,转入 1 000 mL 容量瓶稀至标线,即为 $c=0.100 00 \text{ mol/L}$ 溶液,贮存于具玻璃塞瓶内。

于 80 mL 蒸馏水中,边搅拌边加入 1 mL 浓硫酸,10.00 mL $c=0.100 00 \text{ mol/L}$ 的碘酸氢钾和 1 g 碘化钾,立即用 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 溶液滴至淡黄色,加入 1 mL 0.5 g/100 mL 淀粉指示剂,继续滴到蓝色消失为止。

A3.3 重铬酸盐溶液:溶解 4.904g 无水重铬酸钾(一级试剂)于蒸馏水中,转入 1 000 mL 容量瓶并稀至标线,即为 $c(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.100 0 \text{ mol/L}$ 的溶液,贮存于具玻璃塞瓶内,用 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液代替碘酸盐标准溶液,在暗处放置 6 min 后用 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$ 溶液滴定,方法同前。

$$\text{硫代硫酸钠的浓度}(\text{mol/L}) = \frac{1}{\text{所消耗硫代硫酸钠毫升数}}$$

A3.4 硫代硫酸钠标准滴定液:用新煮沸过的蒸馏水将上述硫代硫酸钠标准液稀释至 0.010 0 或 0.050 0 mol/L。

A3.5 0.5 g/100 mL 淀粉指示剂:于 0.5 g 淀粉中,加入少许冷水调成糊状,倾入 100 mL 沸腾的蒸馏水中搅拌,然后沉淀过夜。应用上层清液,加入 0.125 g 水杨酸,0.4 g 氯化锌防腐。

A3.6 碘化钾晶体。

A3.7 $c(\text{NaOH})=0.1 \text{ mol/L}$ 氢氧化钠溶液:溶解 4 g 氢氧化钠于 1 L 蒸馏水中。

A3.8 (1+1)硫酸。

A3.9 缓冲溶液($\text{pH}=7$):称取 34.0 g 磷酸二氢钾和 35.5 g 磷酸氢二钠于烧杯中,加水溶解后稀释至

1 L。

A4 测定步骤

量取 0.5 mL(或适量)水样,用 0.1 mol/L 氢氧化钠调至近中性,加缓冲液 5 mL 和 1 g 碘化钾,用 0.010 0 mol/L 硫代硫酸钠溶液滴至淡黄色,加 1 mL 0.5 g/100 mL 淀粉指示剂,继续滴至蓝色消失,记下读数 a ,加 3 mL(1+1)硫酸(pH 调至 1~3),溶液又呈蓝色,继续滴至无色,消耗硫代硫酸钠标液为 b 毫升,若亚氯酸盐含量很高,可改用 0.050 0 mol/L 或适当浓度硫代硫酸钠标液滴定。

A5 计算公式

$$\text{二氧化氯}(\text{ClO}_2, \text{mg/L}) = \frac{a \cdot c}{V} \times 67\ 450$$

$$\text{亚氯酸根}(\text{ClO}_2^-, \text{mg/L}) = \frac{(b-4a) \cdot c}{V} \times \frac{1}{4} \times 67\ 450$$

式中: V —— 水样体积, mL;

c —— 硫代硫酸钠标准滴定液浓度, mol/L;

a —— 第一次滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定液体积, mL;

b —— 第二次滴定所消耗硫代硫酸钠标准滴定液体积, mL。

A6 参考资料

- A6.1 《国外水和空气质量标准》,史安祥等译,中国建筑工业出版社,1980年。
- A6.2 《国外环境标准选编》,吉林图书馆编译,中国标准出版社,1984年。
- A6.3 中-德水环境标准研讨会资料(内部),1986年10月13~21日北京。
- A6.4 《工业毒理学手册》,E·R 普龙克特博士著,张德荣译,四川科学技术出版社,1985年。
- A6.5 《工业毒理学实验方法》,工业《毒理学实验方法》编写组编,上海科技出版社,1979年。
- A6.6 《空气和水中痕量二氧化氯的测定》,奚旦立、陈季华、张尧君、朱庆华,上海环境科学 4 卷 8 期 29 页,1985年。
- A6.7 《二氧化氯(ClO_2)对金鱼的毒性试验》,张益储、徐爱莲,环境污染与防治 p17,1984年。
- A6.8 《亚氯酸钠漂白和废气检测与治理》,徐玉如等,纺织学报,9,1986年。
- A6.9 《二氧化氯毒性实验报告(内部)》,上海市劳动卫生职业病研究所毒理研究室,1985年4月。
- A6.10 《“亚漂”(二氧化氯)作业工人健康调查》,上海市化工职业病防治研究所,1986年。
- A6.11 《二氧化氯废气治理的研究(内部)》,王飞珊等,1986年。

附加说明：

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准由中国纺织大学、中国环境科学研究院环境标准研究所负责起草。

本标准主要起草人奚旦立、陈季华、安华、龚铭祖、邹兰。

本标准由国家环境保护局负责解释。