

附件二：

ICS
Z



中华人民共和国国家标准

GB □□□□□—200□
部分代替 GB 8978—1996

酚醛树脂工业水污染物排放标准

Effluent standard for Phenolic resin industry

(征求意见稿)

200□-□□-□□发布

200□-□□-□□实施

国家环境保护总局 发布

国家质量监督检验检疫总局

目 次

前言.....	1
1 适用范围.....	2
2 规范性引用文件.....	2
3 术语和定义.....	3
4 污染物排放控制要求.....	3
5 监测要求.....	6
6 实施与监督.....	7
附录 A（规范性附录）水质 苯酚类的测定	9

前 言

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《国务院关于落实科学发展观 加强环境保护的决定》，保护环境，防治污染，加强对酚醛树脂工业废水排放的控制和管理，制定本标准。

本标准规定了酚醛树脂工业水污染物排放限值、监测和监控要求。酚醛树脂工业企业排放大气污染物（包括恶臭污染物）、环境噪声适用相应的国家污染物排放标准，产生固体废物的鉴别、处理和处置适用国家固体废物污染控制标准。

为促进地区经济与环境协调发展，推动经济结构的调整和经济增长方式的转变，引导工业生产工艺和污染治理技术的发展方向，本标准规定了水污染物特别排放限值。

自本标准实施之日起，酚醛树脂工业企业水污染物排放不再执行《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）。

按照有关法律规定，本标准具有强制执行的效力。

本标准为首次发布。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出。

本标准起草单位：中国石油和化工勘察设计协会、国家环境保护总局环境标准研究所、中国天辰化学工程公司、中蓝连海设计研究院。

本标准国家环境保护总局 200□年□□月□□日批准。

本标准自 200□年□□月□□日起实施。

本标准由国家环境保护总局解释。

酚醛树脂工业水污染物排放标准

1 适用范围

本标准规定了酚醛树脂工业企业水污染物的排放限值、监测和监控要求。

本标准适用于酚醛树脂工业企业水污染物排放控制管理，及其建设项目环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收及其投产后的水污染物排放控制与管理。

本标准适用于法律允许的污染物排放行为；酚醛树脂工业新设立污染源的选址和特殊保护区域内现有污染源的管理，按照《中华人民共和国水污染防治法》第二十条和第二十七条、《中华人民共和国海洋环境保护法》第三十条和第四十三条以及《饮用水水源保护区污染防治管理规定》等法律、法规、规章的相关规定执行。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

- GB 6920—86 水质 pH 值的测定 玻璃电极法
- GB 7472—87 水质 总锌的测定 双硫脲分光光度法
- GB 7475—87 水质 总锌的测定 原子吸收分光光度法
- GB 7478—87 水质 铵的测定 蒸馏和滴定法
- GB 7479—87 水质 铵的测定 纳氏试剂比色法
- GB 7488—87 水质 五日生化需氧量（BOD₅）的测定 稀释与接种法
- GB 7490—87 水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法
- GB11903—89 水质 色度的测定 稀释倍数法
- GB11914—89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- GB11893—89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- GB11894—89 水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法
- GB 13197—91 水质 甲醛的测定 乙酸丙酮分光光度法
- HJ/T70 —2001 高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法
- HJ/T199—2005 水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法

《污染源自动监控管理办法》（国家环境保护总局令第 28 号）

3 术语和定义

3.1 酚醛树脂工业 Production enterprises for phenolic resin

以生产酚醛树脂为终端产品的制造业。

3.2 热塑性酚醛树脂 Thermoplastic phenolic resin

以酸为催化剂（反应介质 <3 ），酚与醛的摩尔比大于 1 时，制得的酚醛树脂为热塑性酚醛树脂。

3.3 热固性酚醛树脂 Thermosetting phenolic resin

以碱为催化剂（反应介质 >7 ），酚与醛的摩尔比小于 1 时，制得的酚醛树脂为热固性酚醛树脂。

3.4 现有企业 existing source

本标准实施之日前已建成投产或环境影响评价文件已通过审批的酚醛树脂生产企业及设施。

3.5 新建企业 new source

本标准实施之日起环境影响评价文件通过审批的新、改、扩建的酚醛树脂生产企业及设施。

3.6 单位产品基准排水量 flow benchmark

指用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位酚醛树脂产品的污水排放量上限值。

4 污染物排放控制要求

4.1 排放限值

4.1.1 现有企业自 2008 年 7 月 1 日起执行表 1 规定的水污染物排放限值。

4.1.2 现有企业自 2010 年 1 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放限值。

4.1.3 新建企业自 2008 年 7 月 1 日起执行表 2 规定的水污染物排放限值。

表 1 现有企业水污染物排放限值

单位：mg/L（pH、色度除外）

序号	污染物	排放限值	污染物排放监控位置
1	化学需氧量（COD）	100	污水总排口 ¹⁾
2	五日生化需氧量（BOD ₅ ）	20	污水总排口
3	苯酚	0.2	污水总排口
4	挥发酚	0.4	污水总排口
5	甲醛	0.8	污水总排口
6	氨氮	10	污水总排口
7	锌	0.1	污水总排口
8	色度	40	污水总排口
9	总氮	15	污水总排口
10	pH 值	6~9	污水总排口
单位产品基准排水量 m ³ /t（树脂产品）	热塑性树脂	1.5	
	热固性树脂	1.8	
1) 企业法定边界污水总排口			

表 2 新建企业水污染物排放限值

单位：mg/L（pH、色度除外）

序号	污染物	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH	6~9	污水总排口 ¹⁾
2	化学需氧量（COD）	80	污水总排口
3	五日生化需氧量（BOD ₅ ）	15	污水总排口
4	苯酚	0.1	污水总排口
5	挥发酚	0.3	污水总排口
6	甲醛	0.6	污水总排口
7	氨氮	8	污水总排口
8	总锌	0.05	污水总排口
9	色度	30	污水总排口

10	总氮		10	污水总排口
单位产品基准排水量 m ³ /t (树脂产品)	热塑性树脂	1.2		
	热固性树脂	1.5		
1) 企业法定边界污水总排口				

4.1.4 根据环境保护工作的要求，在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱，或环境容量较小、生态环境脆弱，容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区，应严格控制企业的污染物排放行为，在上述地区的企业执行表 3 规定的水污染物特别排放限值。

表 3 现有和新建企业水污染物特别排放限值

单位：mg/L (pH、色度除外)

序号	污染物	排放限值	污染物排放监控位置
1	pH	6~9	污水总排口 ¹⁾
2	化学需氧量 (COD)	60	污水总排口
3	五日生化需氧量 (BOD ₅)	10	污水总排口
4	苯酚	0.05	污水总排口
5	挥发酚	0.1	污水总排口
6	甲醛	0.4	污水总排口
7	氨氮	6	污水总排口
8	总锌	0.02	污水总排口
9	色度	20	污水总排口
10	总磷	0.5	污水总排口
11	总氮	8	污水总排口
单位产品基准排水量 m ³ /t (树脂产品)	热塑性树脂	0.9	
	热固性树脂	1.2	
1) 企业法定边界污水总排口			

4.2 基准排水量

4.2.1 现有企业和新建企业及不同工艺生产酚醛树脂产品，其单位产品基准排水量分别见表

1、表 2 和表 3。

4.2.2 水污染物排放浓度限值适用于单位产品实际排水量不高于单位产品基准排水量的情况。若单位产品实际排水量超过单位产品基准排水量，须按污染物单位产品基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物基准水量排放浓度，并以水污染物基准水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据。产品产量和排水量统计周期为一个工作日。

4.2.3 当企业同时生产两种以上单位产品基准排水量的不同的产品，且将产生的污水混合处理排放时，按下式换算水污染物基准水量排放浓度：

$$C_{\text{基}} = \frac{Q_{\text{总}}}{\sum Y_i \times Q_{i\text{基}}} \times C_{\text{实}}$$

式中：

$C_{\text{基}}$ — 水污染物基准水量排放浓度（mg/L）

$Q_{\text{总}}$ — 排水总量（吨）

Y_i — 某产品产量（吨）

$Q_{i\text{基}}$ — 某单位产品基准排水量（吨/吨）

$C_{\text{实}}$ — 实测水污染物浓度（mg/L）

若 $Q_{\text{总}}$ 与 $\sum Y_i \times Q_{i\text{基}}$ 的比值小于 1，则以水污染物实测浓度作为判定排放是否达标的依据。

5 监测要求

5.1 对企业水污染物的采样应根据监测污染物的种类，在规定的污染物排放监控位置进行。在污染物排放监控位置必须设置排污口标志。

5.2 新建企业应按照《污染源自动监控管理办法》的规定，安装污染物排放自动监控设备，并与监控中心联网。各地现有企业安装污染物排放自动监控设备的要求由省级环境保护行政主管部门规定。

5.3 企业产品产量的核定，以法定报表为依据。

5.4 对企业污染物排放情况进行监督性监测的频次、采样时间等要求，按国家有关污染源监测技术规范的规定执行。

5.5 水污染物项目的分析方法见表 4。

表 4 水污染物项目分析方法

序号	项目	测定方法标准名称	标准编号
1	pH	水质 pH 值的测定 玻璃电极法	GB 6920—86
2	化学需氧量 (COD)	水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法	GB 11914—89
		高氯废水 化学需氧量的测定 氯气校正法	HJ/T 70—2001
3	五日生化需氧量 (BOD ₅)	水质 五日生化需氧量 (BOD ₅) 的测定 稀释与接种法	GB 7488—87
4	苯酚	水质 苯酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法 气相色谱法	附录 A
5	挥发酚	水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	GB 7490—87
6	甲醛	水质 甲醛的测定 乙酸丙酮分光光度法	GB 13197—91
7	氨氮	水质 铵的测定 纳氏试剂比色法	GB 7478—87
		水质 铵的测定 蒸馏和滴定法	GB 7479—87
8	色度	水质 色度的测定	GB11903—89
9	总氮	水质 总氮的测定 气相分子吸收光谱法	HJ/T199—2005
10		水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	GB11894—89
11	总磷	水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法	GB11893—89
12	总锌	水质 总锌的测定 原子吸收分光光度法	GB/T 7475-1987
		水质 总锌的测定 双硫脲分光光度法	GB/T 7472-1987

6 实施与监督

6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

6.2 标准规定的污染物排放方式、排放限值等是判定排污行为是否达标的技术依据。在任何时间、任何情况下，排污单位的排污行为均不得违反本标准的规定。环保部门在对排污单位进行监督性检查时，环保工作人员可以现场即时采样或监测的结果，作为判定排污行为是否达标的依据。在发现企业耗水或排水量有异常变化的情况下，应核定企业的实际产品产量和排水量，按 4.2 的规定，换算水污染物基准水量排放浓度。

6.3 执行水污染物特别排放限值的地域范围、时间，由国务院环境保护行政主管部门或省级

人民政府规定。

附录 A
(规范性附录)
水质 苯酚的测定

酚类的分析方法很多，各国普遍采用的为 4-氨基安替比林光度法，高浓度含酚废水可采用溴化容量法，此法尤适于车间排放口或未经处理的总排污口废水。气相色谱法则可以测定各别组分的酚。

(一) 4-氨基安替比林分光光度法

A.1.1 原理

酚类化合物于 pH10.0±0.2 介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应，生成橙红色的吡啶酚安替比林染料，其水溶液在 510nm 波长处有最大吸收。

用光程长为 20mm 比色皿测量时，酚的最低检出浓度为 0.1mg/L。

A.1.2 仪器

- (1) 500mL 全玻璃蒸馏器。
- (2) 分光光度计。

A.1.3 试剂

实验用水应为无酚水。

(1) 无酚水：于 1L 水中加入 0.2g 经 200℃活化 0.5h 的活性炭粉末，充分振摇后，放置过夜。用双层中速滤纸过滤，或加氢氧化钠使水呈强碱性，并滴加高锰酸钾溶液至紫红色，移入蒸馏瓶中加热蒸馏，收集馏出液备用。

注：无酚水应贮于玻璃瓶中，取用时应避免与橡胶制品（橡皮塞或乳胶管）接触。

(2) 硫酸铜溶液：称取 50g 硫酸铜（CuSO₄·5H₂O）溶于水，稀释至 500mL。

(3) 磷酸溶液：量取 50mL 磷酸（20℃=1.69g/mL），用水稀释至 500mL。

(4) 甲基橙指示液：称取 0.05g 甲基橙溶于 100mL 水中。

(5) 苯酚标准贮备液：称取 1.00g 无色苯酚（C₆H₅OH）溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至标线。至冰箱内保存，至少稳定一个月。

标定方法：

①吸 10.00mL 酚贮备液于 250mL 碘量瓶中，加水稀释至 100mL，加 10.0mL 0.1mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液，立即加入 5mL 盐酸，盖好瓶塞，轻轻摇匀，于暗处放置 10min。加入 1g 碘化钾，密塞，再轻轻摇匀，放置暗处 5min。用 0.0125mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入 1mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录用量。

②同时以水代替苯酚贮备液作空白试验，记录硫代硫酸钠标准滴定溶液用量。

③苯酚贮备液浓度由下式计算：

$$\text{苯酚 (mg/mL)} = \frac{(V_1 - V_2) C \times 15.68}{V}$$

式中：

V₁——空白试验中硫代硫酸钠标准滴定溶液用量（mL）；

V₂——滴定苯酚贮备液时，硫代硫酸钠标准滴定溶液用量（mL）；

V——取用苯酚贮备液体积（mL）；

C——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度 (mol/L);

15.68—— $1/6C_6H_5OH$ 摩尔质量 (g/mol)。

(6) 苯酚标准中间液: 取适量苯酚贮备液, 用水稀释至每毫升含 0.010mg 苯酚。使用时当天配制。

(7) 溴酸钾-溴化钾标准参考溶液 ($c_1/6_{KBrO_3} = 0.1mol/L$): 称取 2.784g 溴酸钾 ($KBrO_3$) 溶于水, 加入 10g 溴化钾 (KBr), 使其溶解, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线。

(8) 碘酸钾标准参考溶液 ($c_1/6_{KBrO_3} = 0.0125mol/L$): 称取预先经 180℃ 烘干的碘酸钾 0.4458g 溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线。

(9) 硫代硫酸钠标准溶液。 ($c_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} \approx 0.0125mol/L$): 称取 3.1g 硫代硫酸钠溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.2g 碳酸钠, 稀释至 1000mL, 临用前, 用碘酸钾溶液标定。

标定方法: 取 10.00mL 碘酸钾溶液置 250mL 碘量瓶中, 加水稀释至 1000mL, 加 1g 碘化钾, 再加 5mL (1+5) 硫酸, 加塞, 轻轻摇匀。置暗处放置 5min, 用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色, 加 1mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚褪去为止, 记录硫代硫酸钠溶液用量。按下式计算硫代硫酸钠溶液浓度 (mol/L):

$$c_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = \frac{0.0125 \times V_4}{V_3}$$

式中: V_3 ——硫代硫酸钠标准溶液消耗量 (mL);

V_4 ——移取碘酸钾标准参考溶液量 (mL);

0.0125——碘酸钾标准参考溶液浓度 (mol/L)。

(10) 淀粉溶液: 称取 1g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 加沸水至 100mL, 冷后, 置冰箱内保存。

(11) 缓冲溶液 (pH 约为 10): 称取 20g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于 100mL 氨水中, 加塞, 置冰箱中保存。

注: 应避免氨挥发所引起 pH 值的改变, 注意在低温下保存和取用后立即加塞盖严, 并根据使用情况适量配制。

(12) 2% (m/V) 4-氨基安替比林溶液: 称取 4-氨基安替比林 ($C_{11}H_{13}N_3O$) 2g 溶于水, 稀释至 100mL, 置于冰箱中保存。可使用一周。

注: 固体试剂易潮解、氧化, 宜保存在干燥器中。

(13) 8% (m/V) 铁氰化钾溶液: 称取 8g 铁氰化钾 $\{K_3[Fe(CN)_6]\}$ 溶于水, 稀释至 100mL, 置于冰箱内保存。可使用一周。

A.1.4 测定步骤

(1) 水样预处理

①量取 250mL 水样置蒸馏瓶中, 加数粒小玻璃珠以防暴沸, 再加二滴甲基橙指示液, 用磷酸溶液调节至 pH4 (溶液呈橙红色), 加 5.0mL 硫酸铜溶液 (如采样时已加过硫酸铜, 则补加适量。)

如加入硫酸铜溶液后产生较多量的黑色硫化铜沉淀, 则应摇匀后放置片刻, 待沉淀后,

再滴加硫酸铜溶液，至不再产生沉淀为止。

②连接冷凝器，加热蒸馏，至蒸馏出约 225mL 时，停止加热，放冷。向蒸馏瓶中加入 25mL 水，继续蒸馏至馏出液为 250mL 为止。

蒸馏过程中，如发现甲基橙的红色褪去，应在蒸馏结束后，再加 1 滴甲基橙指示液。如发现蒸馏后残液不呈酸性，则应重新取样，增加磷酸加入量，进行蒸馏。

(2) 标准曲线的绘制：于一组 8 支 50mL 比色管中，分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00、12.50mL 酚标准中间液，加水至 50mL 标线。加 0.5mL 缓冲溶液，混匀，此时 pH 值为 10.0±0.2，加 4-氨基安替比林溶液 1.0mL，混匀。再加 1.0mL 铁氰化钾溶液，充分混匀后，放置 10min 立即于 510nm 波长，用光程为 20mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度。经空白校正后，绘制吸光度对苯酚含量 (mg) 的标准曲线。

(3) 水样的测定：分取适量的馏出液放入 50mL 比色管中，稀释至 50mL 标线。用与绘制标准曲线相同步骤测定吸光度，最后减去空白试验所得吸光度。

(4) 空白试验：以水代替水样，经蒸馏后，按水样测定步骤进行测定，以其结果作为水样测定的空白校正值。

A.1.5 计算

$$\text{挥发酚 (以苯酚计, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中：

m——由水样的校正吸光度，从标准曲线上查得的苯酚含量 (mg)；

V——移取馏出液体积 (mL)。

A.1.6 注意事项

如水样含挥发酚较高，移取适量水样并加至 250mL 进行蒸馏，则在计算时应乘以稀释倍数。

(二) 气相色谱法

本法能适用于含酚浓度 1mg/L 以上的废水中简单酚类组分的分析，其中难分离的异构体及多元酚的分析，可以通过选择其他固定液或配合衍生化技术得以解决。

A.2.1 仪器

气相色谱仪。

A.2.2 试剂

(1) 载气：高纯度的氮气。

(2) 氢气：高纯度的氢气。

(3) 水：要求无酚高纯水，可用离子交换树脂及活性炭处理，在色谱仪上检查无杂质峰。

(4) 酚类化合物：要求高纯度的基准，可采用重蒸馏、重结晶或制备色谱等方法纯制。根据测试要求，可准备下列标准物质：酚、邻二甲酚、对二甲酚、邻二氯酚、间二氯酚、对二氯酚等 1—5 种二氯酚，1—6 种二甲酚等。

A.2.3 色谱条件

(1) 固定液：5% 聚乙二醇+1% 对苯二甲酸 (减尾剂)。

(2) 担体：101 酸洗硅烷化白色担体，或 Chromosorb W (酸洗、硅烷化)，60—80 目。

(3) 色谱柱：柱长 1.2—3m，内径 3—4mm。

(4) 柱温：114—118℃。

(5) 检测器：氢火焰检测器，温度 250℃。

- (6) 气化温度：300℃。
 (7) 载气：N₂ 流速 20—30mL/min。
 (8) 氢气：流速 25—30mL/min。
 (9) 空气：流速 500mL/min。
 (10) 记录纸速度：300—400mm/h。

A.2.4 测定步骤

(1) 标准溶液的配制：配单一标准溶液及混合标准溶液，先配制每种组分的浓度为 1000.0mg/L，然后再稀释配成 100.0、10.0、1.0mg/L 三种浓度；混合标准溶液中各组分的浓度。分别为 100.0、10.0、1.0mg/L。

(2) 色谱柱的处理：在 180—190℃的条件下，（通载气 20—40mL/min）预处理 16—20 小时。

(3) 保留时间的测定：在相同的色谱条件下。分别将单一组分标准溶液注入，测定每种组分的保留时间，并求出每种组分对苯酚的相对保留时间（以苯酚为 1），以此作出定性的依据。

(4) 响应值的测定：在相同的浓度范围和相同色谱条件下，测出每种组分的色谱峰面积，然后求出每种组分的响应值及每组分对苯酚响应值比率，公式如下：

$$\text{响应值} = \frac{\text{某组分的浓度 (mg/L)}}{\text{某组分的峰面积 (mm}^2\text{)}}$$

$$\text{响应值比率} = \frac{\text{某组分的浓度 (mg/L)}}{\text{某组分的峰面积 (mm}^2\text{)}} / \frac{\text{苯酚浓度}}{\text{苯酚峰面积}}$$

(5) 水样的测定：根据预先选择好的进样量及色谱仪的灵敏度范围，重复注入试样三次，求得每种组分的平均峰面积。

A.2.5 计算：

$$c_i(\text{mg/L}) = A_i \times \frac{c_{\text{酚}}}{A_{\text{酚}}} \times K_i$$

式中：

c_i ——待测组分 i 的浓度 (mg/L)；

A_i ——待测组分 i 的峰面积 (mm²)；

$c_{\text{酚}}$ ——苯酚的浓度 (mg/L)；

$A_{\text{酚}}$ ——苯酚的峰面积 (mm²)； K_i ——组分 i 的响应值比率。