

中华人民共和国国家标准

GB 14470.2—2002

代替 GB 4277—84 GB 4278—84 GB 4279—84 GB 14470.2—93

兵器工业水污染物排放标准 火 工 药 剂

Discharge standard for water pollutants from ordnance industry

Initiating explosive material and relative composition

2002-11-18 发布

2003-07-01 实施

目 次

| 前言 | |
|-------|--------------------------|
| 1. 范 | |
| 2. 规 | 性引用文件 |
| 3. 术: | 和定义 |
| 4. 技 | 要求 ····· |
| 5. 其 | 要求 |
| 6. 监 | |
| 7. 标 | 实施与监督 |
| 附录。 | (资料性附录) 火工药剂废水中硝基酚类的分析方法 |

前 言

为了贯彻执行《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》,防治火工药剂工业废水对环境的污染,制定本标准。

本标准是对《雷汞工业水污染物排放标准》(GB4277—84)、《二硝基重氮酚工业水污染物排放标准》(GB4278—84)、《叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅、D·S共晶工业水污染物排放标准》(GB4279—84)和《兵器工业水污染物排放标准 火工品》(GB14470.2—93)的修订。

修订的主要内容有:

- ——鉴于雷汞已停止生产,删除了对雷汞工业水污染物的排放控制。
- ——增加了对 K·D 复盐起爆药和三硝基间苯二酚工业水污染物的排放控制。
- ——取消了标准分级,以本标准实施之日为界限,分时段规定标准值。

自本标准实施之日起, GB 4277—84、GB 4278—84、GB 4279—84 和 GB 14470.2—93 同时废止。 本标准附录 A 是标准的资料性附录。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国兵器工业集团公司, 西安北方庆华电器(集团)有限责任公司负责起草。

本标准由国家环境保护总局于2002年10月31日批准。

本标准由国家环境保护总局负责解释。

兵器工业水污染物排放标准 火 工 药 剂

1 范围

本标准规定了二硝基重氮酚、叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅、D·S共沉淀起爆药、K·D 复盐起爆药、硫氰酸铅、亚铁氰化铅、叠氮化钠、三硝基间苯二酚等工业水污染物最高允许日均排放浓度和单位产品最高允许排水量。

本标准适用于全国火工药剂生产企业水污染物的排放管理,以及这些产品生产企业建设项目的环境影响评价、设计、施工、竣工验收及建成后的污染控制与监督管理。

2 规范性引用文件

下列标准中的条文通过本标准的引用而构成本标准的条文,与本标准同效。

| GB 6920 | 水质 | pH 值的测定 玻璃电级法 | | | | | |
|---------------------|-----|--------------------------------------|--|--|--|--|--|
| GB 7470 | 水质 | 总铅的测定 双硫腙分光光度法 | | | | | |
| GB 7475 | 水质 | 总铅的测定 原子吸收分光光度法 | | | | | |
| GB 7488 | 水质 | 五日生化需氧量(BOD ₅)的测定 稀释与接种法 | | | | | |
| GB 11903 | 水质 | 色度的测定 | | | | | |
| GB 11914 | 水质 | 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 | | | | | |
| GB/T 13897 | 水质 | 硫氰酸盐的测定 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法 | | | | | |
| GB/T 13898 | 水质 | 铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定 原子吸收分光光度法 | | | | | |
| GB/T 13899 | 水质 | 铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物的测定 三氯化铁分光光度法 | | | | | |
| GB/T 15507 | 水质 | 肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法 | | | | | |
| GB/T 16489 | 水质 | 硫化物的测定 亚甲基蓝分光光度法 | | | | | |
| GJB 102A | 弹药系 | 系统术语 | | | | | |
| J9032 | 民用爆 | 暴破器材术语、符号 | | | | | |
| 当上述标准被修订时,应使用其最新版本。 | | | | | | | |

3 术语和定义

- 3.1 火工药剂 (initiating explosive material and their relative composition)
 用于或主要用于火工品的炸药或烟火药等,主要包括起爆药、点火药和延期药等。
- 3.2 苦味酸 (picric acid; 2.4.6-trinitrophenol) 学名 2、4、6-三硝基苯酚。
- 3.3 碱式苦味酸铅与叠氮酸铅复盐 (Double salt of basic lead picrate and lead azide), 又称 K·D 复盐起爆药。
- 3.4 叠氮化铅与三硝基间苯二酚铅共沉淀起爆药(Co-ipitated product of lead azide and lead trinitrore-sorcinate),又称 D·S 共沉淀起爆药。

4 技术要求

4.1 标准值

本标准按照不同时间段规定了火工药剂工业水污染物最高允许日均排放浓度和生产中直接用水的单位产品最高允许排水量。

4.1.1 2003年6月30日之前建设的项目及其建成后投产的企业,按表1规定的标准执行。

表 1 2003 年 6 月 30 日之前建设的项目及其建成后投产的火工药剂生产企业,水污染物最高允许日均排放浓度、单位产品最高允许排水量

| | | | | 177779 | 7 AX 101 71 | , H L L | JAF AX MX | 及、千 | 17T) HH | 取両ルド | | | | |
|---------------|--------------------|------|--------------------------------|-----------------------------------|-------------|---------|---------------------|----------------------------------|--|----------------------|--|--------------|--|--|
| | | | 污染物最高允许日均排放浓度(单位:mg/L,pH,色度除外) | | | | | | | | | | | |
| 产品名称 | 排水 量/ (L/kg) | pH 值 | | 生 化 需氧量 (BOD ₅) | (稀释 | 总铅 | 硝基酚类 (以苦味 酸计) | 叠氮化 钠(以 N ₃ -计) | 肼(以 N ₂ H ₄ 计) | 硫氰酸 盐(以 SCN-计) | 铁(Ⅱ、Ⅲ) 氰络合物(以 [Fe(CN) ₆] ³⁻ 计) | | | |
| 二硝基 重氮酚 | 220 | 6~9 | 250 | 80 | 180 | _ | 6.0 | | | | _ | 2.0 | | |
| 叠氮化铅 | 60 | 6~9 | 150 | 30 | | 3.0 | _ | 5.0 | _ | _ | _ | _ | | |
| 三硝基间 苯二酚铅 | 60 | 6~9 | 150 | 30 | 100 | 5.0 | 4.0 | | | | | _ | | |
| D·S共沉 淀起爆药 | 60 | 6~9 | 150 | 30 | 100 | 5.0 | 4.0 | 5.0 | _ | | _ | no constante | | |
| K·D复 盐起爆药 | 60 | 6~9 | 150 | 30 | 150 | 5.0 | 4.0 | 5.0 | | | _ | _ | | |
| 硫氰酸盐 | 20 | 6~9 | 150 | 30 | | 3.0 | _ | | | 5.0 | _ | | | |
| 亚铁 氰化铅 | 80 | 6~9 | 150 | 30 | | 3.0 | | | _ | | 5.0 | _ | | |
| 叠氮化钠 | 20 | 6~9 | 200 | 80 | _ | | _ | 3.0 | 3.0 | _ | | | | |
| 三硝基 间苯二酚 | 50 | 6~9 | 150 | 30 | 150 | _ | 4.0 | | _ | | | _ | | |

4.1.2 2003年7月1日起建设的企业和现有企业的新、扩、改建项目,按表2规定的标准执行。

表 2 2003 年 7 月 1 日起建设的火工药剂生产企业及其新、改、扩建项目, 水污染物最高允许日均排放浓度、单位产品最高允许排水量

| | | 污染物最高允许日均排放浓度(单位:mg/L,pH,色度除外) | | | | | | | | | | | |
|---------------|--------------------|--------------------------------|-----|-----|-----------|-----|--------------|-----|--------------------------------------|----------------------|--|-----------------|--|
| 产品名称 | 排水 量/ (L/kg) | pH 值 | i | 生 化 | 色度 (稀释 | 总铅 | 硝基酚类 (以苦味 | | 肼(以 N ₂ H ₄ | 硫氰酸 盐(以 SCN-计) | 铁(Ⅱ、Ⅲ) 氰络合物(以 [Fe(CN),] ³ | 硫化物 (以 S² 计) | |
| 二硝基 重氮酚 | 220 | 6~9 | 150 | 40 | 120 | | 3.0 | _ | | | _ | 1.0 | |
| 叠氮化铅 | 60 | 6~9 | 150 | 30 | _ | 1.0 | _ | 5.0 | _ | _ | _ | | |
| 三硝基间 苯二酚铅 | 60 | 6~9 | 150 | 30 | 80 | 1.0 | 3.0 | | | | | | |
| D·S共沉 淀起爆药 | 60 | 6~9 | 150 | 30 | 80 | 1.0 | 3.0 | 5.0 | _ | | | | |
| K·D复 盐起爆药 | 60 | 6~9 | 150 | 30 | 120 | 1.0 | 3.0 | 5.0 | _ | | | | |
| 硫氰酸盐 | 20 | 6~9 | 150 | 30 | | 1.0 | | _ | | 3.0 | _ | | |

(续表 2)

| | | 污染物最高允许日均排放浓度(单位:mg/L,pH,色度除外) | | | | | | | | | | |
|-------------|----|--------------------------------|-----|-----------------------------------|-----|-----|---------------------|-----|-------------------------------|----------------------|--|------------------------------|
| 产品名称 | | pH 值 | ι | 生 化 需氧量 (BOD ₅) | (稀释 | 总铅 | 硝基酚类 (以苦味 酸计) | | N ₂ H ₄ | 硫氰酸 盐(以 SCN~计) | 铁(Ⅱ、Ⅲ) 氰络合物(以 [Fe(CN) ₆] ³⁻ 计) | 硫化物 (以 S ²⁻ 计) |
| 亚铁 氰化铅 | 80 | 6~9 | 150 | 30 | | 1.0 | _ | _ | _ | _ | 5.0 | |
| 叠氮化钠 | 15 | 6~9 | 150 | 40 | _ | | - | 3.0 | 3.0 | _ | _ | |
| 三硝基 间苯二酚 | 50 | 6~9 | 150 | 30 | 120 | _ | 3.0 | _ | _ | _ | _ | _ |

4.2 排人设置二级污水处理厂城镇排水系统的污水,特征污染物硝基酚类、叠氮化物、肼、硫氰酸盐、铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物和总铅执行本标准,其他项目应达到地方规定的污水处理厂进水要求。

5 其他要求

- 5.1 应将生产过程中产生的废水与一般清理卫生的污水分开,以减少需处理的污水量。对于含有标准中所列有害物质的卫生用水应予以处理,符合排放标准后方可排放。
- 5.2 对于废水中所含的药粒,在保障安全和产品质量的前提下,尽量与废水分离,使之回用于生产。
- 5.3 对于三硝基间苯二酚、硫氰酸铅等药剂生产中的洗涤水应尽量回用作配料水或冲淡用水,以减少废水的处理数量,节约用水,增加得率。三硝基间苯二酚的生产母液经吸附处理除去硝基酚后,其含酸溶液尽量用作叠氮化钠、D·S共沉淀起爆药等废水处理时的药剂,做到以废治废。
- 5.4 废水治理后的铅盐应做到回收使用。三硝基间苯二酚、硫酸钠等应尽量予以利用,避免二次污染。
- 5.5 原材料包装品不得任意丢弃,应集中处理。

6 监测

6.1 采样点

对总铅、叠氮化物、肼三个项目的监测在车间排放口采样,其余项目均在工厂总排放口采样。排放口应设置排放口标志和污水水量计量装置。

6.2 采样频率

采样频率应按生产周期确定。生产周期在 8h 以内的,每两小时采样一次;生产周期大于 8h 的,每四小时采样一次。最高允许排放浓度按日均值计算。

6.3 排水量

排水量只计生产直接排水,其最高允许排水量按月均值计算。

6.4 统计

企业的原料使用量、产品产量等,以法定月报表或年报表为准。

6.5 测定方法

本标准采用的测定方法按表 3 执行。

表 3 污染物项目的监测方法

| 序号 | 监测项目 | 测定方法 | 方法来源 |
|----|--------------|----------|---------|
| 1 | p H 值 | 玻璃电极法 | GB 6920 |
| 2 | 总铅 | 双硫腙分光光度法 | GB 7470 |

(续表 3)

| 序号 | 监测项目 | 测定方法 | 方法来源 |
|----|---------------------------|---------------|------------|
| 3 | 总铅 | 原子吸收分光光度法 | GB 7475 |
| 4 | 生化需氧量 (BOD ₅) | 稀释与接种法 | GB 7488 |
| 5 | 色度 | 稀释倍数法 | GB 11903 |
| 6 | 化学需氧量 (COD) | 重铬酸盐法 | GB 11914 |
| 7 | 硫氰酸盐 | 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法 | GB/T 13897 |
| 8 | 铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物 | 原子吸收分光光度法 | GB/T 13898 |
| 9 | 铁(Ⅱ、Ⅲ)氰络合物 | 三氯化铁分光光度法 | GB/T 13899 |
| 10 | 肼 | 对二甲氨基苯甲醛分光光度法 | GB/T 15507 |
| 11 | 硫化物 | 亚甲基蓝分光光度法 | GB/T 16489 |
| 12 | 硝基酚类 | 分光光度法 | 参见附录 A |
| 13 | 叠氮化物 | 限量比色法 | 注 1) |

注:1)参见《国家排放污染物标准编制说明和分析方法(2)》,城乡建设环境保护部环保局标准处,1984年。对于 K·D 复盐起爆药和叠氮化钠工业废水中叠氮化物的测定,暂按本书中"叠氮化铅、三硝基间苯二酚铅和 D·S 共沉淀起爆药工业废水分析方法"进行。在分析叠氮化钠工业废水时,将叠氮化钠标准溶液乙的加入量由 2.5ml 改为 1.5ml。

7 标准实施与监督

本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责实施与监督。

附录A

(资料性附录)

火工药剂废水中硝基酚类的分析方法

A.1 范围

本附录所规定的分析方法用于火工药剂生产工厂排出口废水中硝基酚类含量的测定。

A.2 原理

利用火工药剂废水中的硝基酚类能与三辛基甲基氯化铵生成离子缔合物,且其中的几种主要硝基酚与之生成的离子缔合物在 410 nm 波长处有相近吸光系数的特性,经二氯乙烷萃取后,对废水中硝基酚类总量进行分光光度测定。

A.3 试剂

本附录规定的方法所用试剂均为分析纯试剂,所用的水为去离子水或具有同等纯度的水。

- A.3.1 亚硫酸钠 (Na₂SO₃)
- A.3.2 亚硫酸钠溶液: 100 g/L。
- A.3.3 硫酸溶液: 1+2
- A.3.4 三辛基甲基氯化铵溶液: 12.5 g/L。
- A.3.5 氢氧化钠溶液: 50 g/L。
- A.3.6 二氯乙烷。
- A.3.7 碳酸氢钠-硫酸钠溶液: 称取 25 g 碳酸氢钠和 10 g 硫酸钠,以水溶解,并稀释至 1 L。
- A.3.8 苦味酸标准溶液。
- **A.**3.8.1 苦味酸标准贮备液: 称取 0.2000 g 经 70 C 烘干 3 h 的苦味酸,加入 10 ml 氢氧化钠溶液 (A.3.5) 和 20 ml 水,溶解后,移入 1 L 容量瓶中,以水稀释至标线,混匀。保存于暗处。1.00 ml 此溶液含苦味酸 200 μ g。
- **A**.3.8.2 苦味酸标准使用液:量取 $10.00 \, \text{ml}$ 苦味酸标准贮备液于 $200 \, \text{ml}$ 容量瓶中,加水稀释至标线,混匀。 $1.00 \, \text{ml}$ 此溶液含苦味酸 $10.0 \, \mu g_{\circ}$

A.4 仪器

一般实验室仪器和分光光度计。

A.5 采样及样品

以每升水样加 10 g 的量预先将亚硫酸钠 (A.3.1) 加入玻璃采样瓶中,采集工厂排出口废水水样,用氢氧化钠溶液 (A.3.5) 调整其 pH 值为 8~9,于 2~5℃下冷藏。样品应在 24 h 内进行测定。

A.6 分析步骤

A.6.1 试料

分别量取两份经干滤纸过滤后的同体积均匀试样(其体积不大于 50 ml, 准确至 0.1 ml, 含硝基酚类的量小于 $100 \mu g$) 作为试料。

A.6.2 空白试验

用 5 ml 亚硫酸钠溶液(A.3.2)和 45 ml 水代替试样,加入试剂的量和试验步骤与 A.6.3 测定相

GB 14470.2-2002

同,进行空自试验。

A.6.3 测定

A.6.3.1 前处理

量取适量试料于 250 ml 梨形分液漏斗中,加水至 50 ml。加入 1.00 ml 硫酸溶液(A.3.3),混匀后,加入 10 ml 三辛基甲基氯化铵溶液(A.3.4),混匀,静置 10 min。加入 10.00 ml 二氯乙烷(A.3.6),充分摇动,萃取 2 min。静置至两相完全分层后,将下层有机相放入盛有 50 ml 碳酸氢钠硫酸钠溶液(A.3.7)的另一分液漏斗中,摇动萃洗有机相 1 min。静置至两相完全分离。

A.6.3.2 测量

将有机相经脱脂棉脱水后,以 A.6.2 空白试验溶液作参比,用 10 mm 厚比色皿,于 410 nm 波长处测量其吸光度。

A.6.4 校准

A.6.4.1 标准工作溶液的制备、显色和测量

分别量取 0.1.00.2.00.4.00.6.00.8.00.10.00 ml 苦味酸标准使用液(A.3.8.2)于 250 ml 梨形分液漏斗中,各加入 5 ml 亚硫酸钠溶液(A.3.2),以下按 A.6.3 测定步骤操作,以空白试验(零浓度)溶液为参比,进行其他各浓度标准工作溶液吸光度的测定。

A.6.4.2 校准曲线的绘制

用测定的吸光度和对应的苦味酸的量绘制校准曲线。

A.7 结果的表示

硝基酚类的含量 c 以苦味酸计,按下式计算:

c = m/V

式中: c——水样中硝基酚类的含量, mg/L;

m——由校准曲线上查得试料中苦味酸的量, μg;

V——试料的体积, mL

A.8 注意事项

A.8.1 由于测定所选波长不在缔合物最大吸收处,所以应准确调整测量波长,否则易引起较大的测量误差。

A.8.2 温度对测定的影响较大、应尽可能保持环境温度在 20℃以上,并在测定试样的同时进行校准曲线的测绘,以减少测定误差。