

《废酸制备水处理剂技术要求 第一部分 聚合硫酸铁》

# 编制说明

（征求意见稿）

标准编制组

2021年6月9日

# 编制说明

## （一）工作简况

### 1 任务来源

本文件由中国硫酸工业协会接受常州清流环保科技有限公司、江苏泰特联合环保科技有限公司等单位的委托而提出，并在中国硫酸工业协会 硫和硫酸团体标准技术委员会的指导下成立工作组，负责标准的制定、编写等工作。

### 2 标准主要起草单位、协作单位

由常州清流环保科技有限公司、生态环境部固体废物与化学品管理技术中心、中国标准化研究院、江苏泰特联合环保科技有限公司、徐州清流水环保科技有限公司负责标准和编制说明的编写。

### 3 制定标准的意义

1) 利于国家监管：再生硫酸有很大的价值，如果作为废物交由第三方，那么运输本身就存在一定的风险，再加上第三方处理能力参差不齐，一旦发生倾倒或处理不当，对于国家和生产企业都有很大的压力。如果能够资源化，从产生到去向都非常清晰的情况下，更有利于国家监管。

2) 促进产业链良性发展：国内利用废酸制备水处理剂已经有长时间的实践和应用，本标注制定可以有利于规范废酸制备水处理剂市场。良好推动废酸资源化利用行业的良性发展。

3) 适应市场：团体标准的制定，为废硫酸的资源化利用产品，提供了一个依据，更能适应市场经济，更具有实际实施意义。

### 4 主要工作过程和工作内容

1) 2020.10 常州清流环保科技有限公司向中国硫酸工业协会提交《废酸制备水处理剂技术要求 第一部分 聚合硫酸铁酸》申请。以及相关的计划汇总表和项目计划书，经审查，获批立项；

2) 2020.12 在硫酸工业协会的指导下，项目立项审查会暨第一次工作组讨论会在腾讯会议召开，会上对标准框架及相应具体内容、指标等进行了讨论，会议对行标制定流程的各个时间节点进行了规划，并对各参编单位的工作内容进行了分工，即会后由常州清流环保科技有限公司、江苏泰特联合环保科技有限公司等着手进行团标工作组讨论稿和编制说明的起草；

3) 2021.04.18 标准工作组第二次讨论会通过腾讯视频会议线上召开，会上对标准和编制说明文本讨论稿进行了充分讨论，最终对编入标准的废酸来源的行业以及入厂控制要求、管理要求和检测方法达成了一致意见；

4) 2021.06 经标准工作组编写，最终形成了标准的征求意见稿和编制说明，由工作组向专家、生产厂家和下游应用单位共 X 家发出征求意见函；

## (二) 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

### 1 标准编制原则

标准的编制遵循“规范性、一致性、适用性、可操作性”的原则，与国际通行标准接轨，注重标准可操作性。

#### 1) 规范性

本标准严格按照国家标准 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.10—2015《标准编写规则 第 10 部分：产品标准》及相关法规的要求进行编写和表述。

#### 2) 一致性

尽量与现行有效的国家法律、法规、标准保持一致，对 DSD 酸生产再生硫酸的技术指标和要求作出相应的规定。

#### 3) 适用性

制定的再生硫酸产品的技术指标，应满足下游树脂砂的生产要求，得到再生硫酸用户的认可，并且不与其它相同应用的硫酸标准发生冲突，同时最大程度地利用再生硫酸，使资源利用最大化。

#### 4) 可操作性

标准编制标准既要充分考虑到本行业的发展现状与特点，又要有一个适宜的范围与程度，提高标准贯彻实施的可操作性。

### 2 确定标准主要内容的依据

确定标准主要内容的依据有：

GB 5085.1 危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别

GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别

GB 5085.7 危险废物鉴别标准通则

GB 8978 污水综合排放标准

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

GB/T 14591 水处理剂 聚合硫酸铁

GB 16297 大气污染物综合排放标准、

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准

GB 18918 城镇污水处理厂污染物排放标准

GB/T 32116 循环冷却水中总有机碳(TOC)的测定

GB/T 36380 工业废硫酸的处理处置规范

HG/T 4816 水处理剂 硫酸铁

HG/T 5026-2016 氯碱工业回收硫酸

T/CSAIA 001-2021 催化法烟气脱硫硫酸

### 3 国内聚合硫酸铁的生产工艺说明

国内聚合硫酸铁生产工艺主要是氧化剂法和催化氧化法。氧化剂法主要使用氯酸钠和过氧化氢等强氧化剂为原料。这类工艺生产的产品成本较高，而且产品由于引入了大量的氯化钠等副产盐，会严重影响产品的稳定性。过氧化氢自身稳定性不好，在生产过程中易分解，氧化性能利用率较低。因此国内目前主流的生产工艺为催化氧化法。即使用液态或者气态氧为氧化剂，使用亚硝酸钠为催化剂进行生产，其工艺流程图如下：

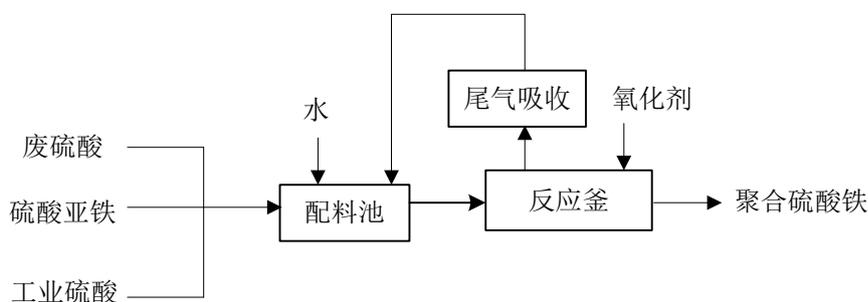


图1 废硫酸生产聚合硫酸铁工艺流程图

聚合硫酸铁主要用于工业污水、废水、污泥脱水处理。功能主要是除油、脱色、脱油、脱水、除菌、除臭、除藻、去除水中COD、BOD及重金属离子等成效显著。

### 4 废酸行业现状

据行业综合调研统计，我国废酸液中无机废酸液约占65%，有机废酸液约占35%。其中：化学工业领域每年产生各种浓度的废酸液接近8000万吨，属于产生废酸液的大户；钢铁企业、金属加工及酸洗领域年产生各种废酸液约6500万吨；另外在轻工业、石油冶炼业、纤维工业、矿产加工业、蓄电池工业、军工及核材料工业等领域，每年产生的废酸液也要超过5000万吨。由此推算，我国每年产生废酸液总量在2亿吨以上。这是一个极为庞大的数字。这个数字来源还是很笼统，据近10年的观察，稀土、石英、石英砂、石墨烯以及一些新型材料产业的废酸液产生量是其他行业的几何倍数，只是无法统计和采集到具体数据。

废酸液对地下水的危害远大于一般的化工废水，譬如：废硫酸在渗入地下的同时，还将岩石、土壤中的碳酸盐、亚硫酸盐、硫化物等反应，生成二氧化硫、硫化氢等有害气体并散发到空气中，对大气造成污染。在废酸液产生量较大的行业，如有色金属、钛白粉行业，排出的废酸液中含有大量重金属，溶解进入河流或地下，对河流或地下水造成严重污染，用这些被污染的水灌溉，又对土壤造成了严重污染。据环保部调查，我国近20%的土壤已被污染。

有机化工排出的废酸液含有大量的有机物，有些是致癌的而且不可降解。也有企业将这些废酸液加以利用，如生产磷肥、硫酸铵、硫酸镁、造纸厂利用废硫酸中和造纸碱液生产有机肥等，如果不科学有效处理，有害物质随肥料进入土壤，先污染地表水，并进一步渗入地下或随雨水进入河流，污染河底和地下水，更为可怕的是用被污染的水灌溉，引起土壤酸化，重金属在酸性土壤中活性较高也易被植物吸收，这些有机或无机有害物随植物进入食物，对食品安全造成重大隐患。所以目前废酸液处理所面临的主要问题具体表现在：废酸液处理处置利用的技术标准还不完善；废酸液处理技术还有待提高；废酸液利用补贴的经济政策不足以支持企业利用废酸液的积极性；其他生产领域综合利用废酸液（水处理剂、化肥工业、水泥行业等）已经带来一定的环境风险。

### （三）标准主要技术内容

#### 3.1 标准涉及行业领域废酸情况

此次制定标准中涉及的行业主要有采用钛白粉、普碳钢酸洗、氯碱、催化法脱硫硫酸、电子、石墨烯等行业。产生废酸的指标情况如下：

表 1 干燥氯气产生废酸的指标情况

单位：mg/L

时间	硫酸含量/%	亚铁/%	As	Hg	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd
12.18	74.62	0	0.015	0.081	0.57	ND	ND	ND	ND
12.26	76.99	0	0.024	0	ND	ND	ND	ND	ND
12.31	74.57	0	0.017	0.0099	ND	ND	ND	ND	ND

表 2 电子产生废酸的指标情况

单位：mg/L

时间	硫酸含量/%	亚铁/%	As	Hg	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd
4.7	86.11	0	0.016	0.0062	8.83	2.58	ND	ND	ND
6.1	85.91	0	0	0	1.99	ND	ND	ND	ND
7.1	87.77	0	0.0041	0.05	3.74	ND	3.69	ND	1.16
8.15	76.51	0	0.01	0.014	9.33	ND	ND	ND	ND
8.21	81.33	0	0.011	0.027	ND	ND	ND	ND	ND
9.24	86.88	0	0.022	0.008	ND	ND	ND	ND	ND
11.4	86.85	0	0.0094	0.007	ND	ND	ND	ND	ND

表 3 表面酸洗产生废酸的指标情况

单位：mg/L

时间	硫酸含量/%	亚铁/%	As	Hg	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd
4.25	4.28	8.86	0.25	0.007	133	27	9.6	ND	ND
5.7	11.87	5.88	0.37	0.023	116	19	4.46	ND	ND

6.9	3.87	9.13	0.33	0.019	272	14	8.76	ND	ND
7.5	3.57	7.82	0.3	0	123	44	16	ND	ND
7.14	6.68	7.83	0.31	0.009	266	34	14	ND	ND
7.31	7.23	8.36	0.23	0.035	243	29	9	ND	ND
8.3	3.12	3.49	0.19	0	185	ND	ND	ND	ND
8.14	5.57	6.97	0.22	0.0032	199	13	3.81	ND	ND
8.18	8.47	8.3	0.23	0.0042	123	ND	1.64	ND	ND
8.20	6.72	8.58	0.27	0.0048	216	65	4	ND	ND
8.21	8.77	7.43	0.15	0.0007	143	14	8	ND	ND
9.1	7.46	8.65	0.16	0.0077	207	38	ND	ND	ND
10.11	3.12	8.47	0.48	0.012	523	43	6	ND	ND
11.6	7.39	6.06	0.45	0.011	203	45	ND	ND	ND
12.18	10.7	5.99	0.43	0.014	194	57	7	ND	ND

表 4 石墨烯行业产生废酸的指标情况

单位：mg/L

时间	硫酸/%	As	Hg	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd	Mn
1.9	44	0.026	0.031	24	ND	ND	ND	ND	8680
2.18	42.81	0.025	0.047	3.25	ND	1.66	8.84	0.83	8240
3.14	46.31	0.035	0.049	101	ND	ND	ND	ND	8160
4.21	46.23	0.065	0.003	185	ND	ND	ND	ND	8720
5.12	46.55	0.11	0.006	5.22	17.9	ND	ND	ND	8660
5.27	45.42	0.02	0.011	2.2	ND	ND	ND	ND	8540
6.29	40.51	0.039	0.003	15.5	ND	ND	ND	ND	8321
7.11	45.95	0.013	0.0052	24.12	ND	ND	ND	ND	8920
8.4	45.26	0.0019	0.035	142	ND	ND	ND	ND	8124
8.28	46.92	0.022	0.0039	4.18	ND	ND	ND	ND	8576
9.21	42.97	0.018	0.04	0	ND	ND	ND	ND	8920
11.2	43.27	0.0076	0.0083	ND	ND	ND	ND	ND	8870
11.22	39.17	0.025	0.01	0.19	ND	ND	ND	ND	8454
12.2	42.96	0.0078	0.026	144	ND	ND	ND	ND	8840
12.26	43.49	0.022	0.015	4.99	ND	ND	ND	ND	8972

表 5 钛白粉行业

单位：mg/L

硫酸/%	亚铁/%	As	Hg	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd	Mn
19.7	2.34	0.012	0.001	86	12	4.3	0.21	ND	5682

从统计数据中可以看出：电子行业的主要重金属指标都不高，其中含有一定量的过氧化氢，其在生产过程中遇到亚铁就会分解氧化。而石墨烯行业和钛白粉行业的酸主要是锰较高，石墨烯是由于生产氧化石墨烯过程中添加了高锰酸钾为原料所致。钛白粉行业是钛铁锰共生，经硫酸酸溶至溶液中的。另外钛白粉的原矿粉中有一定量的锌。因此在品质上和表面酸

洗的组分大致相同，只是表面酸洗废酸中锌相比钛白粉分废硫酸中要高一点。因此结合个行业废酸情况，制定废酸入厂管理要求如下：

(1) 以下行业已发布了相关的副产硫酸或回收硫酸产品标准，用于制备水处理剂聚合硫酸铁还应满足相关的副产硫酸或回收硫酸的产品标准，包括：

- (a) 氯碱工业：满足 HG/T 5026-2016 的相关规定；
- (b) 催化法烟气脱硫硫酸：满足 T/CSAIA 001-2021 催化法烟气脱硫硫酸的相关规定。

(2) 钛白粉、电子、普碳钢酸洗、石墨烯等行业暂未发布相关的副产硫酸或回收硫酸产品标准，用于制备水处理剂-聚合硫酸铁的废硫酸应满足以下技术要求，具体数据见表 1。

表1 水处理剂生产用废硫酸的技术要求

项目	指 标
外观	无色透明、浅黄色或棕色，无机械杂质和沉淀
硫酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )，ω/%	≥ 5.0
灰分，ω/%	≤ 0.20
砷(As)，ω/%	≤ 0.001
铅(Pb)，ω/%	≤ 0.002
汞(Hg)，ω/%	≤ 0.0001
镉(Cd)，ω/%	≤ 0.0005
铬(Cr)，ω/%	≤ 0.005
镍(Ni)，ω/%	≤ 0.005
TOC(以C计)(%)	≤ 0.1

### 3.2 产品质量要求

聚合硫酸铁产品应符合表 2 的规定。

表 2

项目		指标	
		液体	固体
全铁(Fe) w/%	≥	11.0	19.5
还原性物质(以 Fe <sup>2+</sup> 计) w/%	≤	0.10	0.15
盐基度 w/%		5.0~20.0	
pH(10g/L 水溶液)		1.5~3.0	
密度(20℃) / (g/cm <sup>3</sup> )	≥	1.45	-
不溶物 w/%	≤	0.3	0.6
砷(As) w/%	≤	0.0005	0.001
铅(Pb) w/%	≤	0.001	0.002
镉(Cd) w/%	≤	0.00025	0.0005

汞 (Hg) w/%	≤	0.00005	0.0001
铬 (Cr) w/%	≤	0.005	0.01
锌 (Zn) w/%	≤	0.05	0.1
镍 (Ni) w/%	≤	0.005	0.01
注：表中所列 As、Pb、Cd、Hg、Cr、Zn、Ni、不溶物指标均按全铁 11% 计算，全铁含量 ≠ 11% 时，应按实际含量折算成全铁 11% 产品比例计算各项杂质指标。			

### 3.3. 检测方法

入厂废硫酸及聚合硫酸铁产品相关指标检测方法按照 GB/T 14591 相关检测方法执行。

## (四) 标准技术论证及预期的社会、经济效果

### 1 技术论证

聚合硫酸铁的生产在国内有近40年的历史，从《水处理剂 聚合硫酸铁》HG/T2153-1991 中标准范围可知，但是国内就已经使用废酸、硫酸亚铁等原料生产。因此具有技术成熟、可靠。

### 2 预期社会、经济效果

目前全国聚合硫酸铁生产总量已经超过200万吨。本标准的建立使得原先的废酸资源化利用在现有产品标准的基础上有了合理的依靠，既避免了化学废弃物公司处理所造成的极大的资源浪费，也减轻了生产企业的负担；同时废硫酸排放的减少，符合国家绿色环保、可持续发展的政策，资源再利用的实现，又能够满足下游用户的要求，降低下游产品的成本。

## (五) 采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

团体标准《废酸制备水处理剂技术要求第一部分 聚合硫酸铁》中产品的技术指标符合我国的实际生产情况，能够满足国内废酸资源化利用和水处理剂市场需要，其全部项目的检测方法均不同程度地采用了国家标准或国内先进标准。综合考量，该标准达到了国内先进水平。

## (六) 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与现行有关法律、法规和强制性国家标准等并无冲突。

### **（七）重大分歧意见的处理经过和依据**

本次制定《废酸制备水处理剂技术要求第一部分 聚合硫酸铁》团体标准未出现重大分歧意见，对于标准内容的制定部分，起草单位和其他各相关单位均通过函电、会议等方式达成了一致意见。

### **（八）贯彻标准的要求和措施建议**

自公布实施之日起，建议废酸经营单位和产品使用单位、质检机构及生产许可证审查办公室等行政部门按本团体标准的规定执行，本标准的使用者应同时遵守本标准的规范性引用文件。

### **（九）废止现行有关标准的建议**

没有现行相关标准需要废止。

### **（十）其他应予以说明的事项**

无。