

团体标准

T/CSAIA XXX—XXXX

废酸制备水处理剂技术要求 第一部分 聚合硫酸铁

Technical specification for production of poly ferric sulfate
from waste sulfuric acid

(征求意见稿)

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

中国硫酸工业协会 发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	2
4 技术原理	2
5. 入厂要求	4
6. 产品质量要求	5
7 检测方法	6
8 检验规则	6
9 产品标志、包装、运输和贮存	6
10 安全要求	7

前 言

本文件按照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》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利，本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国硫酸工业协会提出并归口。

本文件起草单位：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、天津化工研究设计院、XX、XX。

本文件主要起草人：。

废酸制备水处理剂技术要求 第一部分 聚合硫酸铁

警告：本文件中使用的部分试剂具有毒性或腐蚀性，部分操作具有危险性。本文件并未揭示所有可能的安全问题，使用者应严格按照有关规定正确使用，并有责任采取适当的安全和健康措施。

1 范围

本文件规定了采用钛白粉、普碳钢酸洗、氯碱、催化法脱硫硫酸、电子、石墨烯等行业产生的废硫酸制备聚合硫酸铁水处理剂的技术原理、原料要求、工艺要求、产品质量要求、检测方法、产品使用条件、检验规则、安全要求等。

本文件适用于采用废硫酸制备聚合硫酸铁水处理剂的原料筛选、工艺过程控制、产品质量控制和产品使用监管。

聚合硫酸铁产品适用于工业用水、废污水处理及污泥脱水处理。不适用于饮用水处理。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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。

- 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 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

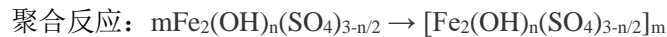
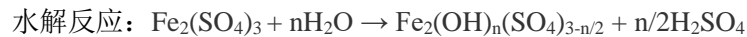
废硫酸 waste sulfuric acid

在工业生产过程中，使用浓硫酸进行表面酸洗、干燥、氧化、催化、腐蚀等工艺生产之后产生的含有大量未反应硫酸的废液。

4 技术原理

4.1 原理概述

废硫酸中加入硫酸亚铁，在硫酸介质下进行催化氧化（以氧气、亚硝酸钠为例），生成羟基硫酸铁，其再与硫酸亚铁生成高价多核聚合物。



4.1.1 工艺流程

4.1.1.1 工艺流程描述

废硫酸经沉淀过滤除去颗粒杂质后导入配料釜，投入适当比例的硫酸亚铁、工业硫酸，混合均匀后，泵入氧化反应釜，经催化氧化聚合反应后生成聚合硫酸铁。

4.1.1.2 工艺流程图

废硫酸生产聚合硫酸铁工艺流程见图1。

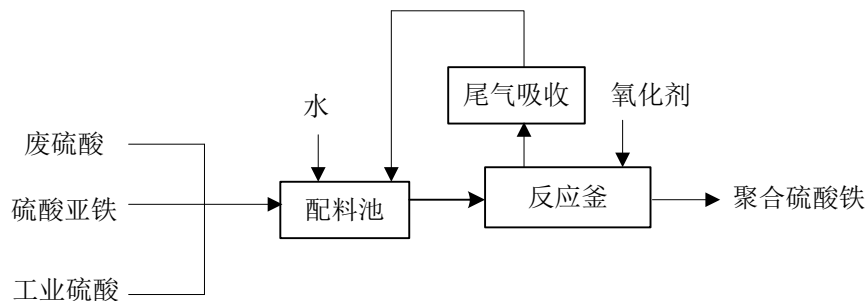


图1 废硫酸生产聚合硫酸铁工艺流程图

4.1.1.3 工艺要求

4.1.1.3.1 工艺参数

生产聚合硫酸铁的工艺参数如下：

- 氧化聚合温度不低于 50 ℃；
- 氧化聚合过程压力宜不大于 0.2 MPa；
- 氧化聚合的氧化剂为空气或纯氧，催化剂为硝酸或亚硝酸钠溶液。
- 氧化聚合工序尾气吸收液宜采用水吸收和碱吸收；

4.1.1.3.2 过程控制

生产聚合硫酸铁的过程控制如下：

- 氧化聚合过程中，投加氧化剂应少量多次，氧气流量及催化剂加入量应根据反应压力、温度及时调整。
- 定时检测尾气吸收液，及时更换。
- 尾气吸收中水吸收液回用至生产配料。
- 尾气吸收中碱吸收液回用来配制催化剂溶液。

4.2 废硫酸制备聚合硫酸铁基本要求

4.2.1 一般要求

4.2.1.1 废硫酸应贮存在耐酸储罐中，废硫酸运输应采用专业硫酸运输车辆。运输、贮存废硫酸的车辆和储罐应根据废硫酸的特性而设计，其所用材料能耐硫酸腐蚀，有效地防止渗漏。不得擅自倾倒废硫酸。

4.2.1.2 废硫酸生产水处理剂企业、运输企业组织运输车辆驾驶员和押运人员等开展危险废物和应急救援方面的培训，包括防火，防泄漏以及应急联络等。

4.2.2 废硫酸贮存污染控制要求

4.2.2.1 废硫酸的贮存应满足 GB 15603。

4.2.2.2 废硫酸生产水处理剂企业需有专用的废硫酸贮存设施，废硫酸贮存设施的建设、运行和关闭应满足 GB 18597 的技术要求。

4.2.2.3 废硫酸贮存设施中的废弃包装容器应根据容器材质、残液性质等分类存放，设立分界线和标识。禁止将残液有可能产生化学反应的废弃包装容器混存。

4.2.2.4 废硫酸贮存防漏堤的建设需满足 GB 50160 标准

4.2.2.5 建议使用相应衬层铺设防渗地面和台面。铺设过程需满足 CJ/T 234 规定的技术指标要求。膜铺设过程中要对膜下介质进行目视检测，确保平整性，确保没有制造瑕疵以及没有遗留尖锐物质与材料。膜焊接过程中，应满足 CJJ 113 相关技术要求。在施工完毕后，需要对膜进行完整性检测。

4.2.2.6 废硫酸贮存罐之间需留够充足空间。贮存罐顶部与液体表面之间保留 300 mm 距离或总容积 20% 以上的空间。贮存罐容器外部必须具备清晰明确的标识。

4.2.2.7 应避免废硫酸贮存时间过长，收集企业贮存时间最长不得超过 1 年，如确需延长期限的，必须报经所在地县级以上生态环境行政主管部门批准。

4.2.3 废硫酸处置过程污染要求

4.2.3.1 废硫酸处置过程中排放的废水应满足 GB 8978 及 GB 18918 规定的排放浓度限值，排放的废气应满足 GB 16297 规定的排放浓度限值。

4.2.3.2 废硫酸处置过程中产生的固体废物属于危险废物的，按照 GB 18597 的规定进行贮存，并按照相关的法律法规要求进行利用处置；产生的固体废物属于一般工业固体废物的，按照 GB 18599 的规定进行贮存，并按照相关的法律法规要求进行利用处置。

4.2.3.3 废硫酸制备水处理剂推荐使用重金属浓度较低的无机废硫酸，比如碳钢酸洗、钛白粉行业、电子行业和石墨烯行业产生的废硫酸。生产的水处理剂产品仅限用于工业园区或工厂污水的净化处理，禁止用于饮用水的净化处理。

4.2.4 污染物排放要求

4.2.4.1 废硫酸处理处置过程中产生的尾气经处理后排放应满足 GB 16297 规定的排放浓度限值及环保部门的要求。

4.2.4.2 废硫酸处理处置过程中产生的废水经处理后排放应满足 GB 8978、GB 18918 规定的排放浓度限值及环保部门的要求。

4.2.4.3 废硫酸处理处置过程中产生固体废物属于危险废物的，按照 GB 18597 的规定进行贮存，并按照相关的法律法规要求进行利用处置；产生的固体废物属于一般工业固体废物的，按照 GB 18599 的规定进行贮存，并按照相关的法律法规要求进行利用处置。

5 入厂要求

5.1 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：

- (1) 氯碱工业：满足 HG/T 5026-2016 的相关规定；
- (2) 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。

5.2 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 ₂ SO ₄)，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

6 产品质量要求

6.1 外观

液体为红褐色液体；固体为淡黄色至黄褐色无定型固体。

6.2 指标

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 ²⁺ 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 °C) / (g/cm ³)	≥	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。

7 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。

8 检验规则

8.1 本标准采用型式检验和出厂检验。型式检验和出厂检验应符合以下规定：

(1) 要求在中规定的所有指标项目均为型式检验项目，正常情况下每三个月至少进行一次型式检验；有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 生产原料、工艺、关键设备有较大改变，可能影响产品质量；
- b) 生产系统停产半年以上，恢复生产；
- c) 与上一次型式检验结果有较大差异；
- d) 合同规定。

(2) 要求中规定的全铁含量、还原性物质（以 Fe^{2+} 计）、盐基度、pH、密度、不溶物等六项为出厂检验项目，应逐批检验。

(3) 氯碱工业中游离氯质量分数的检验采用出厂检验；

8.2 其他检验规则按照GB/T 14591-2016中的相关规定。

9 产品标志、包装、运输和贮存

9.1 聚合硫酸铁的外包装上应有涂刷牢固清晰的标志，注明：生产厂名、产品名称、商标、等级、净质量、批号或生产日期、本标准编号、GB/T 191 规定的“怕雨”标志，液体产品的外包装上还需涂刷GB 190 规定的“腐蚀性物质”标志。

9.2 每批出厂的聚合硫酸铁都应附有质量检验报告及质量合格证。

9.3 固体聚合硫酸铁采用双层包装，内包装采用聚乙烯薄膜袋，厚度不小于0.05mm，包装容积应大于外包装；外包装的性能和检验方法应符合GB/T 8946 的规定。每袋净质量25kg、50kg（或依顾客要求而定）。包装的内袋用维尼龙绳或其他质量相当的绳扎口，外袋用缝包机缝口，缝线应整齐无漏缝。

9.4 液体聚合硫酸铁采用聚乙烯塑料桶包装，每桶净质量25kg、50kg 或 200kg（或依顾客要求而定）。

采用双层桶盖，内盖扣严，外盖旋紧。用户需要时，液体聚合硫酸铁也可用贮罐车装运。

9.5 聚合硫酸铁在运输过程中应有遮盖物，避免雨淋、受潮；并保持包装完整、标志清晰。

9.6 聚合硫酸铁应贮存在阴凉、通风干燥的库房内。液体产品贮存期六个月，固体产品贮存期十二个月。

10 安全要求

聚合硫酸铁产品具有一定的腐蚀性和刺激性，操作人员进行作业时，应戴防护具以避免身体直接接触。
