# **CPCIF**

## 中国石油和化学工业联合会团体标准

T/CPCIF XXXX—20XX

## 废酸制备水处理剂技术要求 第1部分 聚合硫酸铁

Technical requirements for preparation of water treatment agent

from waste acid

Part 1 Polyferric Sulfate

(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

### 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。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由中国石油和化学工业联合会标准化工作委员会归口。

本文件起草单位: XXXX、XXXX、XXXX。

本文件主要起草人: XXX、XXX、XXX。

### 废酸制备水处理剂技术要求 第1部分 聚合硫酸铁

#### 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。

本文件规定的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 190 危险货物包装标志
- GB/T 191 包装储运 图示标志
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制各
- GB/T 603 化学试剂 试验方法 中所用制剂及制品的制备
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 8946 塑料编织袋 通用技术要求
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 14591-2016 水处理剂 聚合硫酸铁
- GB 15603 常用危险化学品贮存通则
- 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和填埋污染控制标准
- GB 18918 城镇污水处理厂污染物排放标准
- GB 50016 建筑设计防火规范
- GB 50160 石油化工企业设计防火标准
- CJJ 113 生活垃圾卫生填埋场防渗系统工程技术规范
- CJJ 234 垃圾填埋场用高密度聚乙烯土工膜
- HJ 501 水质 总有机碳的测定 燃烧氧化一非分散红外吸收法
- HG/T 4816-2015 水处理剂 硫酸铁
- HG/T 5026 氯碱工业回收硫酸
- T/CSAIA 001-2021 催化法烟气脱硫硫酸

#### T/CPCIF 0090—2021

#### 3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

3. 1

#### 废硫酸 waste 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未反应硫酸的废液。

3. 2

#### 催化氧化 catalytic oxidation

在聚合硫酸铁生产过程中,使用硝酸和亚硝酸钠为催化剂,使用液氧或氧气为氧化剂的过程。

#### 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。

> 氧化反应: 4FeSO<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> → 2Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O 水解反应: Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> + nH<sub>2</sub>O → Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>n</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3-n/2</sub> + n/2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

聚合反应: mFe<sub>2</sub>(OH)<sub>n</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3-n/2</sub> → [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>n</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3-n/2</sub>]<sub>m</sub>

#### 4.2 工艺流程

#### 4.2.1 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。

#### 4.2.2 工艺流程图

废硫酸生产聚合硫酸铁工艺流程见图1。

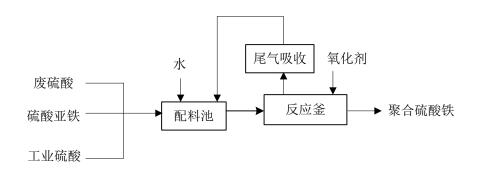


图 1 废硫酸生产聚合硫酸铁工艺流程图

#### 4.2.3 工艺要求

#### 4.2.3.1 工艺参数

生产聚合硫酸铁的工艺参数控制如下:

- ——溶配料的温度不高于 50℃;
- ——氧化聚合温度在加压情况下不宜高于 110℃;
- ——氧化聚合工序尾气吸收液宜采用水吸收和碱吸收;
- ——氧化聚合过程压力宜不大于 0.2 MPa;
- ——氧化聚合的氧化剂为氧气或其他固体氧化剂,氧化过程中氧气流量应根据反应程度及时调整;
- ——氧化聚合的催化剂为硝酸或亚硝酸钠。

#### 4.2.3.2 过程控制

生产聚合硫酸铁的过程控制如下:

- ——升温过程中,如采用蒸汽加热,需严格控制反应温度;
- ——氧化聚合过程中,通氧气流量应根据釜内压力及时调整;
- ——定时检测尾气吸收液,及时更换;
- ——尾气吸收液回用至生产配料。

#### 4.3 废硫酸制备聚合硫酸铁基本要求

#### 4.3.1 一般要求

#### T/CPCIF 0090-2021

- 4.3.1.1 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。
- 4.3.1.2 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。

#### 4.3.2 废硫酸贮存污染控制要求

- 4.3.2.1 废硫酸的贮存应满足GB 15603。
- 4.3.2.2 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。
- 4.3.2.3 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。 禁止将残液与有可能产生化学反应的废弃包装容器混存。
- 4.3.2.4 废硫酸贮存防漏堤的建设需满足GB 50160要求。
- 4.3.2.5 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。
- 4.3.2.6 废硫酸贮存罐之间需GB 50016要求。贮存罐顶部与液体表面之间保留300 mm以上的空间。贮存罐容器外部必须具备清晰明确的标识。
- 4.3.2.7 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。

#### 4.3.3 废硫酸处置过程污染要求

- 4.3.3.1 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和地方性污染物排放标准的要求。排放的废气应满足GB 16297规定的排放浓度限值和地方性污染物排放标准的要求。
- 4.3.3.2 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。
- 4.3.3.3 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。

#### 5 原料要求

- 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。

| 项 目                                      |          | 要求          |
|------------------------------------------|----------|-------------|
| 外观                                       |          | 无色透明、浅黄色或棕色 |
| 硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ),ω/% | ≥        | 5.0         |
| 酸不溶物,ω/%                                 | <u> </u> | 0.20        |
| 砷 (As), ω/%                              | <u> </u> | 0.001       |
| 铅(Pb), w/%                               | ≤        | 0.002       |
| 汞 (Hg), w/%                              | <u> </u> | 0.0001      |
| 镉(Cd),ω/%                                | ≤        | 0.0005      |
| 铬 (Cr),ω/%                               | ≤        | 0.005       |
| 锌 (Zn), w/%                              | ≤        | 0.05        |
| 镍(Ni),ω/%                                | ≤        | 0.005       |
| TOC (以C计) (%)                            | ≤        | 0.1         |

表 1 水处理剂生产用废硫酸的技术要求

#### 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。

指标 项目 液体 固体 全铁(Fe) w/% 11.0 19.5  $\geq$ 还原性物质(以 Fe2+计) w/%  $\leq$ 0.10 0.15 盐基度 w/% 5.0~20.0 pH (10g/L 水溶液)  $1.5 \sim 3.0$ 

表 2 聚合硫酸铁产品指标

#### T/CPCIF 0090—2021

| 密度(20 ℃) / (g/cm³) | ≥        | 1.45    | _      |
|--------------------|----------|---------|--------|
| 不溶物 w/%            | <u> </u> | 0.3     | 0.5    |
| 砷 (As) w/%         | >        | 0.0005  | 0.001  |
| 铅(Pb) w/%          | >        | 0.001   | 0.002  |
| 镉(Cd) w/%          | 2        | 0.00025 | 0.0005 |
| 汞 (Hg) w/%         | ≥        | 0.00005 | 0.0001 |
| 铬(Cr) w/%          | <u> </u> | 0.005   | 0.01   |
| 锌(Zn) w/%          | 2        | 0.05    | 0.1    |
| 镍(Ni) w/%          | <u> </u> | 0.005   | 0.01   |
| TOC mg/L           | <u>≤</u> | 500     | 1000   |

#### 7 检测方法

#### 7.1 通则

本文件所用试剂,除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

试验中所需标准溶液、杂质标准溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按GB/T 601、GB/T 602、GB/T 603之规定制备。

#### 7.2 外观检查

目测。

#### 7.3 全铁含量的测定

按GB 14591-2016中5.2的试验方法测定。

#### 7.4 亚铁含量的测定

按GB 14591-2016中5.3的试验方法测定。

#### 7.5 盐基度的测定

按GB 14591-2016中5.4的试验方法测定。

#### 7.6 密度的测定

按GB 14591-2016中5.6的试验方法测定。

#### 7.7 水不溶物含量的测定

按GB 14591-2016中5.7的试验方法测定。

#### 7.8 pH 值的测定

按GB14591-2016中5.5的试验方法测定。

#### 7.9 砷含量的测定

按GB/T 14591-2016中5.8的试验方法测定。

#### 7.10 铅含量的测定

按GB/T 14591-2016中5.9的试验方法测定。

#### 7.11 镉含量的测定

按GB/T 14591-2016中5.9的试验方法测定。

#### 7.12 汞含量的测定

按GB/T 14591-2016中5.10的试验方法测定。

#### 7.13 铬含量的测定

按GB/T 14591-2016中5.11的试验方法测定。

#### 7.14 锌含量的测定

按GB/T 14591-2016中5.12的试验方法测定。

#### 7.15 镍含量的测定

按GB/T 14591-2016中5.13的试验方法测定。

#### 7.16 TOC 含量的测定

按HJ 501中5.10的试验方法测定。

#### 7.17 硫酸含量的测定

按GB/T 4816-2015中5.5的试验方法测定。

#### 8 检验规则

- 8.1 本标准规定的全部指标项目为型式检验项目,在正常生产情况下,每三个月至少进行一次型式检验。其中密度、全铁含量、还原性物质(以Fe2+计)、盐基度、pH、不溶物等六项指标应逐批检验。
- 8.2 每批产品液体应不超过200 t, 固体应不超过100 t。
- 8.3 按GB/T 6678的规定确定采样单元数。

#### T/CPCIF 0090-2021

- 8.4 固体产品采样时应将采样器垂直插入到袋深的四分之三处采样。每袋所采样品不少于100 g。将所采样品混匀,用四分法缩分至约500 g,分装于两个清洁、干燥的玻璃瓶或塑料瓶中,密封。
- 8.5 液体产品采样时应将采样器深入桶内三分之二处采样,采样量不少于250 mL。将所采样品混匀,从中取出约800 mL,分装于两个清洁、干燥的玻璃瓶或塑料瓶中,密封。
- 8.6 贮罐车装运的液体产品采样时,应用采样器从罐的上、中、下部位采样。每个部位采样量不少于 250 mL。将所采样品混匀,取出约800 mL,分装于两个清洁、干燥的玻璃瓶或塑料瓶中,密封。
- 8.7 在密封的样品瓶上贴标签,注明:生产厂名、产品名称、类别、批号、采样日期和采样者姓名。 一瓶供检验用,另一瓶保存三个月备查。
- 8.8 按GB/T 8170中修约值比较法进行判定。
- 8.9 检验结果中如果有一项不符合本标准要求时,应重新自两倍量的包装单元中采样核验。核验结果仍有一项不符合本标准要求时,整批产品为不合格。

#### 9 标志、包装、运输、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,以及"不得用于饮用水处理"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0.05 mm,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25 kg、50 kg(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25 kg、50 kg或200 kg(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槽罐车装运。
- 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,操作人员在进行作业时,应戴防护具以避免身体直接接触。

8