

修订 GB/T 36380《工业废硫酸的处理处置规范》国家标准

编制说明

（征求意见稿）

一、工作简况

1 任务来源

国家标准化管理委员会《关于下达 2023 年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》国标委发[2023]58 号的要求，全国废弃化学品处置标准化技术委员会组织相关单位完成 GB/T 36380—2018《工业废硫酸的处理处置规范》国家标准的修订工作，计划编号：20231561-T-606。标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会负责技术归口。

主要起草单位有：常州清流环保科技有限公司、江苏永葆环保科技有限公司、蓝保(厦门)水处理科技有限公司、台州市路桥绿水环保设备有限公司、山东鲁北化工股份有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司、深圳市长隆科技有限公司、江苏泰特联合环保科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等。

2 标准简要修订过程

2.1 修订标准调研阶段

全国废弃化学品处置标准化技术委员会接到修订任务后，即展开了 GB/T 36380《工业废硫酸的处理处置规范》国家标准修订的前期准备工作，向相关单位发制标调查函，查阅国内外相关资料，广泛征求行业领域内各方意见。然后对收到的回复意见进行归纳总结后，提出了修标的文献小结。

2.2 修订标准工作方案会阶段

2024 年 3 月 26 日至 29 日全国废弃化学品处置标准化技术委员会在成都市组织召开了制定标准工作方案会，本次会议有中海油天津化工研究设计院有限公司、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、江苏永葆环保科技有限公司、深圳市长隆科技有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司、无棣鑫岳化工集团有限公司、江苏泰特联合环保科技有限公司等多家单位代表参加了此次会议。

在会上修标工作小组对《工业废硫酸的处理处置规范》国家标准的修订进行了认真仔细的讨论，对标准的框架提出了意见和建议。主要包括：

- 1) 本次修订按照 GB/T 20001.5—2017《标准编写规则 第 5 部分：规范标准》中关于过程规范标准编写要求进行编写。
- 2) 标准要素除“范围”、“规范性引用文件”“术语”外，列有以下章节：
 - 废硫酸处理处置基本要求：该章节中分别对“人”“场地”“检测设备”给出基本要求；
 - 处理处置废硫酸的前提要求：该章节给出“废硫酸来源信息单”；
 - 废硫酸处理处置工艺选择与控制指标：该章节以表格的方式给出标准中列入的处理处置方法，对应列入“名称”“工艺说明”“适用范围”；并对经过处理处置得到的产品给出指标要求；
 - 废硫酸的回收、贮存、运输、收集要求；
 - 环保要求。
- 3) 工作安排和进度。

3 目的、意义

近年来，随着环境保护政策的加强与完善，以及工业技术的不断进步。废酸液的处置利用技术也在不断地发展和提高。但废酸液的综合利用和资源化仍存在许多问题亟待解决，如对废酸液的定义以及再生产品的标准问题。我国对废酸液的定义存在分歧，许多企业产生的废酸液在环境影响评价中被定义为副产品，给环境监管造成了很大的压力。此外，利用废酸液制备再生产品，其有毒有害的浓度也没有明确的标准，该类再生产品在使用过程中存在一定的环境安全隐患。有鉴于此，研究制定有关废酸液综合利用过程中的污染控制技术规范，发展废酸液资源化综合利用技术，对废酸液产生企业和废酸液处置行业的经营发展显得尤为迫切。

4 国内工业过程产生废硫酸的概况

在工业生产中，废硫酸主要有以下来源：农药、硫酸铵和过磷酸钙、钛白粉、石油工业汽油、润滑油的生产过程；有机物的硝化、磺化、酯化、烷基化、催化和干燥等过程；钢铁酸洗和气体干燥等过程。废硫酸按其所含杂质的不同主要分为有机废硫酸和无机废硫酸。据估算，目前我国废硫酸中无机废硫酸约占 35%，有机废硫酸占 65%；硫酸质量分数在 40%以上的废硫酸占到废硫酸总量的 46%左右。随着我国硫酸产量和表观消耗量的日益增加，废硫酸的产出量也在逐年上升。

炼油工业在石油的加工与炼制过程中产生的含硫污染物主要有两大部分：一部分是用于生产高标号清洁汽油调和组分油(烷基化油)的硫酸烷基化装置，生产 1t 烷基化油要生产出 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 85%~90% 的废硫酸 80~90 kg，其成分除硫酸外，还含有质量分数为 8%~14% 的烃类和水分。该废酸是一种黏度大的胶状液体，色泽呈黑红色，性质不稳定。

钛白粉生产采用硫酸法，原来 1t 钛白粉副产 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 20%~25% 的废硫酸 8~10 t，目前降低到 5 t 左右，同时副产 3~4 t 硫酸亚铁和 0.2~0.3 t 残渣(硫酸氧钛)，并含有少量的铝、锰、钙、镁等金属的硫酸盐。钛白废硫酸是目前我国最主要的废硫酸来源。钛白粉是重要化工原料，工业上有硫酸法和氯化法两种生产方法，目前我国除攀钢钛业在产 3 万 t/a 氯化法外，已超过 200 万 t/a 产能均为硫酸法。硫酸法具有原料来源充足、工艺成熟、操作简单、产品品种齐全等优点，也存在流程长、操作复杂、“三废”排放多等缺点，尤其是废硫酸排放量大。钛白废酸组份复杂，除含 H_2SO_4 外，还含有大量的 FeSO_4 、 TiOSO_4 等杂质，不能直接利用。如果不经处理直接排放，会严重污染环境并浪费资源。

氢氟酸的生产过程中副产废酸，其主要成分为硫酸、水和一部分氢氟酸，其中 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 约 55%~65%， $w(\text{HF})$ 约 11%~13%，其余为水。以前处理办法是用石灰中和后排放，废酸里所含的有效氢氟酸没有回收利用，造成很大浪费。多氟多化工股份有限公司于贺华经过试验证明：先用化学计量的硼酸与 $w(\text{KOH})$ 为 30% 的氢氧化钾反应制成偏硼酸钾溶液，偏硼酸钾溶液再与废酸反应制得氟硼酸钾。氢氟酸企业对废酸的利用主要是利用其中的氟生产高附加值的下游产品，对废酸的硫酸回收利用较少。

氯碱化工企业氯气干燥工序利用 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 98% 硫酸的脱水特性对离子膜电解槽产生的湿氯气进行脱水干燥，以保证聚氯乙烯生产所需氯化氢气体所用氯气原料足够低的含水率，避免湿氯气生成盐酸，从而腐蚀输送设备和工艺管线。 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 98% 硫酸吸收氯气中的水分后， $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 降至 73%，由泡沫干燥塔排至储槽待处理。由于这部分废硫酸中溶解了一定浓度的氯气、少量氯离子、悬浮物与机械杂质，在常压存储和运输过程中会有有毒氯气的挥发，严重影响周边环境，因而成为一种生产废液。国内氯碱

企业出于满足自身环保需要，通常只是将这部分废酸廉价出售，将环保风险传递给了下游企业，同时损失了大部分废酸的可利用价值。目前，国内外通常采用浓缩提纯技术处理含杂废稀硫酸，即通过不同方法将除杂后的低浓度废酸浓缩为高浓度商品酸进行回收利用。正在应用的浓缩技术主要有高温燃烧浓缩技术、真空浓缩过程和多效蒸发浓缩技术，但普遍存在提纯、浓缩处理设备投资巨大，运行管理成本高，适用性差，费效比低等缺陷，无法满足氯碱行业废硫酸处理的需求。

钢材酸洗行业：在生产的过程中，有一道酸洗工序，目的就是附着在轧制好的钢材表面的氧化铁皮等杂质除去，以利于下一工序加工成合格钢材，国内钢铁工业每生产 1t 钢材约产生 60kg 酸洗废液，每年酸洗废液排放量近 100 万 m³。酸洗时将钢材浸在 15%左右浓度的稀硫酸中，反复清洗，使氧化铁皮和钢材的表面与硫酸反应溶解。硫酸经过这样多次的反复使用，酸度降低，水分增加，同时，由于氧化铁皮和钢铁与硫酸作用而生成了大量硫酸亚铁，因而使酸洗作用降低，这就形成了“废”酸。废酸中主要成份为 5%硫酸和 300mg/L 的 FeSO₄，这些废水如不经过处理而排放到环境中，不仅会使水体或土壤酸化，对生态环境造成危害，而且浪费大量资源。

染料工业是我国工业用酸的主要领域之一，各种染料及中间体生产过程中几乎都要用到硫酸，大部分硫酸最终转变为硫酸盐或存在于 w(H₂SO₄) 20%以上的废硫酸中。染料产量少，每家企业产生的废硫酸量不大，而配置废硫酸回收处理装置投资大，在目前硫酸价格低廉的情况，染料企业的废硫酸一般采用石灰中和处理，回用率很低。

事实上，这些废酸并不废，它里面还含有一定浓度的硫酸，而其中所含的大量硫酸亚铁，又是一种用途较广的化工原料，它可用作水的净化剂、化工触媒等。

二、国家标准编制原则

1、修订标准的原则

积极采用国际标准和国外先进标准的原则；有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；符合用户要求，保护消费者利益，促进对外贸易的原则；遵循科学性、先进性、统一性的原则。对难降解有机废水的处理处置遵循了以下原则：处理效果显著；对难降解有机废水的处理要建立合理的处理系统；处理过程中可回收部分要尽量回收；处理原料容易得到；以废治废防止二次污染降低除废成本。

2、修订标准的依据

- 1) GB 26132 硫酸工业污染物排放标准
- 2) GB 34330 固体废物鉴别标准
- 3) GB 5085 危险废物鉴别标准
- 4) GB 8978 污水综合排放标准
- 5) GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准
- 6) GB 18918 城镇污水处理厂污染物排放标准
- 7) GB 16297 大气污染物综合排放标准
- 8) GB 26132 硫酸工业污染物排放标准
- 9) GB 31570 石油炼制工业污染物排放标准
- 10) GB 18597 危险废物贮存污染控制标准
- 11) GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准

- 12) GB 15562.2 环境保护图形标志—固体废物贮存（处置）场
- 13) GB 15603 常用危险化学品贮存通则
- 14) 企业实际情况。

三、修订国家标准的主要内容

此次修订，拟按照 GB/T 20001.5—2017《标准编写规则 第 5 部分：规范标准》中关于过程规范标准编写要求进行编写。

1 范围

18年版国标的范围是：本标准规定了工业废硫酸处理处置方法的适用范围、原理、工艺流程、工艺过程及控制、设备要求、成品控制，环境保护。

本标准适用于工业废硫酸的处理处置。

此次修订标准，对标准的结构进行调整外，增加了“基本要求”“贮存和运输要求”和“环境保护”等技术内容，因此范围部分对应修改为：本文件规定了废硫酸的术语和定义、基本要求、处理处置工艺选择与产品控制、贮存和运输要求、环境保护。

本文件适用于废硫酸的处理处置。

2 基本要求

基本要求章节是此次修订标准新增内容，编写划分为“总体要求”、“收集”、“运输”、“贮存”、“入场要求”和“人员配置要求”6个部分。

2.1 总体要求

此部分主要是描述废硫酸处理处置建设项目、具体工艺路线建设、环境影响的基本要求；废硫酸资源化利用产品的 基本要求、废硫酸贮存、运输、利用和处置的基本要求

2.2 收集

此部分主要是对废酸产生单位、处理单位共同建立体系的要求；运输贮存过程的无害化要求。

2.3 贮存和运输要求

废硫酸属于危废，处置运输应符合 HJ 2025 危险废物收集贮存运输技术规范。

废硫酸应使用专用密闭容器贮存，并进行标识和日常性检查。贮存区域应设置收集、贮存、排除积液的设施。贮存区域应保持通风，按 GB 2894《安全标识及其使用导则》的要求设置警告图形标识，并配有符合国家相关规定的消防设施。作为危废运输，日常应对运输工具进行检查，选用状况良好的运输工具进行运输。运输车辆应配备救火设备和防静电设备，车辆保证阴凉通风，避免在高温天气下运输。

2.4 入场要求

废硫酸处理处置单位应具备根据本单位所具备的处理处置工艺手段，制定对应的废酸进厂的标准，预验收和接收程序。并且，应对每批废酸进行检验，检验后方能进入厂区的贮存区，尽可能单独贮存。还应具备对废酸的检测能力，不仅仅是总酸度的检测，还包含杂质金属离子和部分阴离子等敏感物质的测定，避免处置效果不达标，“杂质出不掉”、“产品卖不掉”的境遇。

为了后期废酸处置生产的“再生”产品做好质量溯源管理工作，此次修订标准中增加“进厂废硫酸信息单”内容，处理处置单位应有意识从废酸产生的源头与再生产品的质量对应起来，从原料酸的质量和酸处理工件的材质，一直到废酸从进厂，溯源到盐酸的全生命周期，才能保证和提升再生产品的认可度。

2.5 人员配置要求

为了达到安全生产，达标生产的需要，本标准对废硫酸处理处置的人员配置提出基本要求，包含主管人员、操作人员的要求，岗位对人数的要求，以及操作人员安全防护。

3 处理处置方法选择和产品控制

此次修订标准将原标准内容的主体——处理处置工艺归纳后以表格的形式给出。

原标准中给出了标准中给较为详尽的工艺流程、工艺条件以及设备的选用。为了避免标准的详尽设定，限制了废酸处理处置的不断改进，也降低了方法的适用性。

此次以表格形式给出目前可选用的处理处置工艺的处理方法的名称、工艺说明（简介）、适用范围和产品控制。

此次修订处理处置工艺中保留原有的制备聚氯化铁、制备聚氯化铝、制备四氧化三铁工艺外，增补了“蒸发结晶法”、“硫酸置换法”和“焙烧法”。

3.1 高温裂解制酸

废硫酸在较高温度下进行高温裂解产生的 SO_2 ，通过转化器转变为 SO_3 ，冷凝或吸收，产生浓硫酸。也可以添加烧酸性气、硫磺或其他硫化物来生产工业硫酸，所得产品能达92.5%以上。

1) 独立高温裂解制酸技术要求。利用天然气或其他燃料作为裂解的热源，裂解炉温度不应低于1050℃，务必保证有机物完全燃烧。2) 石膏制酸联产水泥装置协同裂解技术要求。利用煤或其他燃料作为裂解的热源，分解窑温度不应低于1350℃，务必保证有机物完全燃烧。3) 硫铁矿制酸装置协同裂解技术要求。利用硫铁矿燃烧作为裂解的热源，沸腾炉温度不应低于950℃，务必保证有机物完全燃烧。

3.2 多段式负压浓缩净化（结晶）法

利用加热介质加热废硫酸，实现有效的负压蒸发浓缩。对于有机物成分复杂且难以在浓缩过程中去除的，应增加稀硫酸除杂系统或者浓硫酸净化系统。

对于有裂解系统的处理项目，多效浓缩后的初浓缩液直接进入裂解系统。

废硫酸经过多段式负压浓缩净化处理后得到92%~93%的浓硫酸，经冷却后外排至浓硫酸收集罐。

3.3 真空解析再生法

在真空条件下，废硫酸中氯气的溶解度降低，溢出后经空气吹脱汽提，将其转变为含微量游离氯的硫酸产品。

在一定真空压力下，废硫酸从脱氯塔上部喷淋，与脱氯塔下部进入的空气逆向接触，吹脱氯气。经脱氯的硫酸再经过滤进入酸储槽。解析出的氯气经脱氯塔顶部抽出，导入碱液吸收系统。焙烧法是钢铁表面酸洗处理产生的酸性废液常用的处理工艺，它的产品只有金属氧化物和再生盐酸，酸再生回收率99.5%以上，氧化物资源化99.99%以上，实现废酸再生和资源化综合利用。

3.4 制备聚合硫酸铁（或硫酸铁）

废硫酸中硫酸亚铁在硫酸介质下被催化氧化，经水解聚合生成高价多核聚合物。

废硫酸经预处理后导入配料釜，投入适当比例的硫酸亚铁、浓硫酸等，混合均匀后，泵入反应釜，经催化氧化聚合，生产聚合硫酸铁。

3.5 制备硫酸铝

废硫酸与氢氧化铝（或铝矾土）反应，生成硫酸铝。

废硫酸经预处理后与氢氧化铝（或铝矾土）以适当比例投入反应釜，在一定温度下进行反应，得到液体或固体硫酸铝。

3.6 制备硫酸镁

工业废硫酸经氧化镁中和，生产硫酸镁，再经高温氧化使有机物碳化。

反应釜中投入适当比例的废硫酸、轻烧氧化镁，在一定温度下进行反应并熟化，经固液分离得到含硫酸镁及有机物杂质的溶液，溶液直接喷雾高温氧化或者经冷却结晶后进行高温氧化，有机物在高温过程中分解，再经过精制最终得到硫酸镁。

3.7 废硫酸炭化还原

将高浓度有机废硫酸和其他有机物废物混合，控制反应温度在200℃左右，利用高温浓硫酸的强氧化性，将废硫酸中的有机物脱水炭化成为磺化炭，硫酸则在有机碳的作用下还原为二氧化硫，用于制备液体二氧化硫产品或者制成工业硫酸产品。根据反应器的特点，应确保一定的反应时间，保证有机物的炭化率以及硫酸的还原。该技术宜采用多级反应器连续操作工艺，以提高装置的处理能力、能效水平。以及产品的稳定性。该技术的综合利用产品包括二氧化硫、硫酸和磺化炭

4 净化方法选择

此次修订标准的新增章节，其他编入目前我国用于废硫酸处理处置过程中以净化为目的的操作单元，可在根据废硫酸的特点和要脱除的杂质选择，以及操作成本等方面因素，选择适合的净化方法。此次修订列出了：离子交换树脂法（树脂柱、树脂床）、萃取法、沉淀法、树脂吸附法、膜处理。

5 环境和污染物监控要求

5.1 企业应按照 HJ 819 和有关法律规定的，建立企业监测制度，制定监测方案，对污染物排放状况及其对周边环境质量的影响开展自行监测，保存原始监测记录，并按照信息公开管理办法公布监测结果。

5.2 废硫酸利用和处置过程中所排放废气中的污染物的采样监测按照 GB 16297 和 GB18484 规定的方法进行。

5.3 废硫酸利用处置过程中产生的固体废物采样按照 HJ/T 20 和 HJ 298 规定的方法进行，进入一般固废填埋场或危险废物填埋场的中和污泥以及石膏，预处理企业应每个批次污泥和石膏的含水量和重金属浸出浓度进行 1 次监测，检测合格后的污泥或石膏方可转移至一般固废填埋场或危险废物填埋场。

5.4 排污许可有规定的，参照排污许可要求。

四 采用国际标准和国外先进标准的程度

目前没有查阅到相关的国内外标准，关于废硫酸方面的标准，本次修订标准是在查阅相关文献资料的基础上，结合目前国内实际处理方法进行标准编写。

本次修订标准在参考相关文献资料的基础上，结合目前国内废酸处置企业实际采取的处理回收方法进行修订。综上所述，本标准达到国内先进水平。

五 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

六 重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。征求意见稿在网上公开征求意见，意见的处理见《标准征求意见稿意见汇总处理表》。

七 国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准。

八 贯彻国家标准的要求和措施建议

建议尽快发布实施本标准。建议标准实施后组织标准宣贯，使企业了解标准内容，促进标准顺利实施。

九 废止现行有关标准的建议

本标准为首次修订。无废止现行有关标准的建议。

十 水平分析

除本标准外，国内外尚未针对工业废硫酸的处理处置的规范标准，本标准的修订参考了国内相关领域废硫酸处理处置工艺的实际情况，涵盖了目前较为成熟、有效、资源化利用程度高的处理处置方法和净化方法，对废硫酸处理处置方法的选择和实施具有指导性意义，标准总体水平达到了国内先进水平。