

# 制定《资源化工业硫酸亚铁溶液》团体标准 编制说明

## 1 任务来源及简要编制过程

### 1.1 任务来源

根据中国石油和化学工业联合会《关于印发 2022 年第二批石化联合会团体标准项目计划的通知》（中石化联质发（2023）07 号）的要求，将于 2023 年 12 月 31 日前完成《资源化工业硫酸亚铁溶液》团体标准的制定工作。

本标准主要起草单位有：广州科城环保科技有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、长江师范学院、佛山市高明科朗环保科技有限公司等。

### 1.2 标准简要编制过程

本标准主要起草单位接到上级部门下达的制定《资源化工业硫酸亚铁溶液》团体标准的计划后，成立了标准起草小组，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向产品生产单位发函，广泛征求对制定标准工作的意见。

2023 年 2 月 7 日在线就标准的方案和草案进行了讨论，标准起草小组进行了认真仔细的讨论，并了解相关的实际生产情况，初步确定了标准的框架及内容，提出了工作方案及工作进度。

2023 年 5 月，起草小组编写完成标准征求意见稿和编制说明，发给行业内相关单位，广泛征求业内意见。

## 2 目的、意义

工业级硫酸亚铁的用途主要包括：用于制造磷酸铁、聚合硫酸铁等铁盐，还用作工业生产的媒染剂、脱色剂、木材防腐剂及消毒剂等，大量的硫酸亚铁还被用作还原剂，主要用于还原水泥中的铬酸盐，用于重金属污染土壤的修复等。

目前市场上工业硫酸亚铁溶液产品的主要来源为钢铁酸洗废液处理副产、微蚀刻液处理副产等，该溶液可用于生产硫酸亚铁固体产品或直接用于生产其他铁盐以及工业应用等，目前市场产能 20 万吨以上，是一种用途比较广泛的铁盐溶液。

目前工业级硫酸亚铁产品主要分为一水物、七水物与溶液三种，现有标准中涉及了一水物以及七水物，尚无溶液类产品标准。目前工业硫酸亚铁溶液无标准可参考，制约了相关行业发展及废弃物资源化、高价值化利用等。为了规范行业行为，促进行业资源优化配置，引导行业健康有序的发展，十分必要制定该产品标准。该标准的制定，将规范资源化工业硫酸亚铁溶液产品的质量、用途与产品包装、运输等，为规范行业行为，促进行业资源优化配置，引导行业健康有序发展，起到积极推动作用。制定该产品标准有着积极的社会效益、经济效益和环境效益。

3 产品概况

3.1 产品名称：资源化工业硫酸亚铁溶液

3.2 英文名： Recycled ferrous sulphate solution for industrial use

3.3 产品外观：浅绿色或黄绿色溶液。

产品用途：该产品可用做制备硫酸亚铁固体产品、磷酸铁、聚合硫酸铁等铁盐产品，也可用于工业污水处理以及工业脱色剂、防腐剂等。

硫酸亚铁溶液有变为铁盐的强烈倾向，是一种常用的强还原剂。

3.4 生产工艺：

资源化工业硫酸亚铁溶液国内主要生产方法有：硫酸酸洗废液或微蚀刻废液资源化处置后得到的硫酸亚铁溶液。

（1）某企业产生典型微蚀刻液废液成分如表 1：

表 1 典型微蚀刻液废液成分

铜	氨氮	铝	钙	铁	镁	钠	锌	总有机碳
%	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
2.19	<100	6.72	26.95	6.61	45.78	9.29	10.41	452.3

生产流程：

微蚀刻液首先经过铁泥或液碱调节溶液的 pH 后，两步加入铁粉，分别实现置换和还原功能，根据客户要求加入硫酸亚铁固体等调节亚铁浓度后，过滤，液相作为资源化硫酸亚铁溶液回收，固相回收海绵铜。工艺流程示意图见图 1：

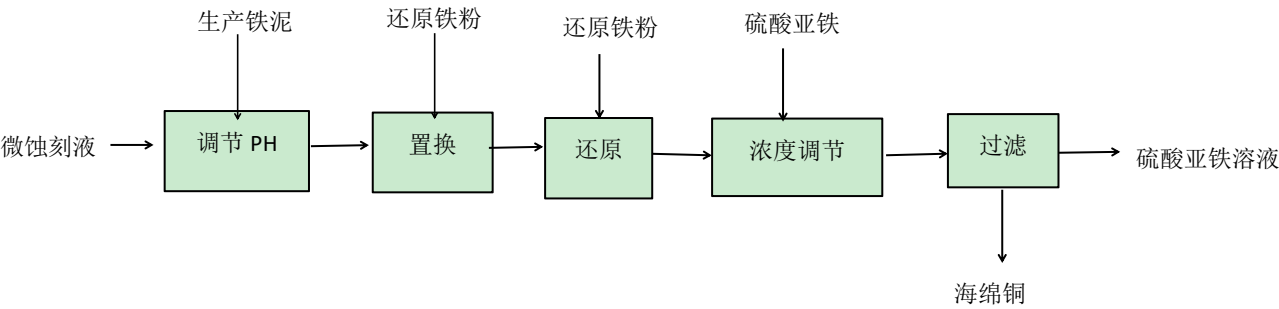


图 1 微蚀刻液置换生产硫酸亚铁溶液流程图

（2）某企业典型不锈钢酸洗废液（硫酸型）成分如表 2：

表 2 典型不锈钢酸洗废液成分

比重	Fe	Fe <sup>2+</sup>	游离酸 (以 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 计)	Cu	Ni	Zn	Cr	TOC	氨氮(N)
/	%	%	%	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/L
1.348	6.00	5.97	22.27	ND	35.2	ND	4768.0	7.1	65.6
1.229	2.64	2.48	18.99	0.5	512.3	ND	2018.7	14.0	111.9
1.271	6.66	6.63	7.98	5.2	63.0	1.8	4860.4	15.4	9.6

生产流程：

不锈钢酸洗废液进入耗酸池，加入铁粉消耗多余的硫酸溶液，降低溶液酸度；后续进入置换池，加入铁粉进行除杂置换，压滤后固相进行后续处理，液相作为资源化工业硫酸亚铁溶液进行回收。工艺流程示意图见图 2：

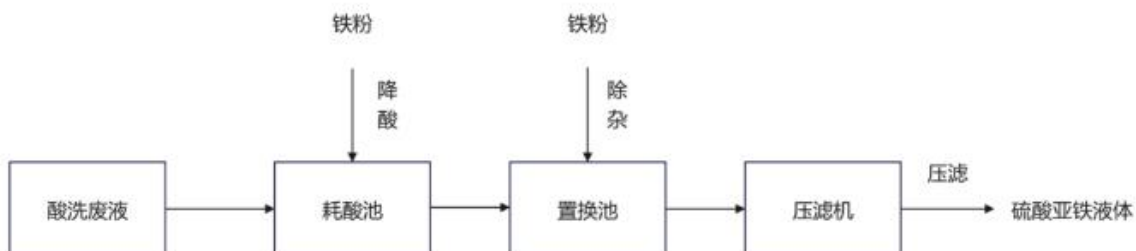


图 2 酸洗废液置换生产硫酸亚铁溶液流程图

#### 4 制标原则

- 4.1 积极采用国际和国外先进标准的原则；
- 4.2 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 4.3 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 4.4 符合用户的需要，保护消费者利益、促进贸易的原则；
- 4.5 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

#### 5 国内外标准概况

目前国内相关标准有《水处理剂 硫酸亚铁》GB/T 10531-2016、《饲料添加剂 硫酸亚铁》GB 34465-2017、《饲料级 硫酸亚铁》HG/T 2935-2006 三项相关标准，均无液体类产品。工业用途相关标准目前只有《水处理剂 硫酸亚铁》GB/T 10531-2016，与该标准指标设置等相关信息见附表 1。

#### 6 制标依据

依据相关生产企业的实际情况；用户要求；生产企业质量批次数据（见附表 2）。

#### 7 标准内容说明

此次制标，根据中国石油和化学工业联合会《关于印发 2022 年第二批石化联合会团体标准项目计划的通知》（中石化联质发〔2023〕07 号）的要求，根据生产企业与使用企业的实际情况，本着资源充分回收利用、保护环境的目的，制定本标准。

##### 7.1 指标项目及参数的确定

###### 7.1.1 产品指标设置

资源化工业硫酸亚铁溶液按照含量不同分为两型：

产品按本标准规定的试验方法检测应符合表 3 的规定。

表 3 技术要求

项 目	指 标	
	I 型	II 型
硫酸亚铁（以 $\text{Fe}^{2+}$ 计） $w\%$ $\geq$	4.0	6.0
镉（Cd） $w\%$ $\leq$	0.001 5	0.001 5
六价铬（ $\text{Cr}^{6+}$ ） $w\%$ $\leq$	0.0000 5	0.0000 5
铬（Cr） $w\%$ $\leq$	0.03	0.05
铅（Pb） $w\%$ $\leq$	0.003	0.003
砷（As） $w\%$ $\leq$	0.000 3	0.000 5
汞（Hg） $w\%$ $\leq$	0.000 01	0.000 01
铜（Cu） $w\%$ $\leq$	0.05	0.05
镍（Ni） $w\%$ $\leq$	0.05	0.05

7.1.2 指标设置的原则

（1）主含量指标

产品主含量采用高锰酸钾氧化还原滴定法测定，为了灵活的体现产品的主含量，以铁（ $\text{Fe}^{2+}$ ）含量为主含量指标。

（2）杂质及其他指标

依据产品原料来源及用途设置杂质项指标。

a) 镉（Cd）、六价铬（ $\text{Cr}^{6+}$ ）、铬（Cr）、铅（Pb）、砷（As）、汞（Hg）含量指标

资源化工业硫酸亚铁溶液产品应用于生产其他铁盐或者用于污水处理，土壤净化等用途都要求控制其中的重金属元素含量，镉（Cd）、铬（Cr）、铅（Pb）、砷（As）、汞（Hg）含量指标关注度比较高，所以项目设置铅、镉、铬和砷、汞等重金属杂质指标。

六价铬（ $\text{Cr}^{6+}$ ）的毒性是三价铬（ $\text{Cr}^{3+}$ ）的100倍，是环保重点关注的指标，所以单独列出六价铬指标。指标的设置依据生产企业的产品质量数据，参照GB/T 10531-2016中的要求同时也兼顾下游企业的使用要求等。

b) 铜（Cu）、镍（Ni）含量指标

资源化工业硫酸亚铁溶液产品设置可能由原料带入的特证指标，其中的Cu、Ni指标是微蚀刻处置与不锈钢酸洗液处置要单独考虑的指标。指标值结合生产企业的产品质量数据以及下游使用企业的要求设置。

（3）指标对比情况

资源化工业硫酸亚铁产品与相关产品指标设置情况见附表1。

7.2 各指标项目的试验方法

7.2.1 产品主含量的测定

在酸性条件下，以高锰酸钾标准滴定溶液滴定，二价铁氧化为三价，由颜色变化来判断终点。

按照拟订试验步骤对样品中的主含量进行多次测定，试验结果见表4。

表 4 主含量精密度试验

样品 编号	测定结果/%											平均 值/%	标准 偏差	RSD %
1	6.78	6.83	6.80	6.77	6.78	6.81	6.80	6.79	6.80	6.81	6.82	6.80	0.018	0.27
2	6.33	6.29	6.30	6.28	6.28	6.31	6.29	6.31	6.32	6.28	6.30	6.30	0.017	0.27
3	5.22	5.20	5.19	5.23	5.21	5.20	5.22	5.23	5.20	5.21	5.21	5.21	0.013	0.25

从以上实验数据看，拟定方法的相对标准偏差在 0.25%至 0.27%之间，精密度满足要求，方法可行。

### 7.2.2 铅（Pb）、镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、镍（Ni）含量测定

依据简便、准确的试验原则，采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定待测元素，以工作曲线法定量。该方法具有一次测定多种元素的便捷性，目前多数企业均已配备相关设备。

按照标准中的测定方法，对试样中的铅（Pb）、镉（Cd）、铬（Cr）、铜（Cu）、镍（Ni）含量进行检测，测定结果及加标回收率如表5、表6。

表 5 样品测定结果

元素		测定值/mg/L								平均值 mg/L	RSD%
铅 (Pb)	1	5.8	6.0	5.8	6.1	5.9	6.2	5.9	6.0	5.96	2.36
	2	10.2	10.1	10.2	10.1	10.2	10.1	10.1	10.0	10.1	0.70
	3	3.4	3.3	3.4	3.3	3.3	3.3	3.4	3.4	3.35	1.60
镉 (Cd)	1	1.12	1.13	1.12	1.15	1.15	1.13	1.16	1.13	1.14	1.33
	2	2.03	2.04	2.04	2.02	2.04	2.04	2.03	2.03	2.03	0.37
	3	1.57	1.54	1.56	1.57	1.56	1.57	1.60	1.58	1.57	1.10
铬 (Cr)	1	30.2	30.4	31.1	30.7	30.4	30.5	30.7	31.0	30.6	1.01
	2	25.6	25.4	25.3	25.4	25.3	25.5	25.3	25.2	25.4	0.51
	3	22.4	22.3	22.4	22.3	22.5	22.7	22.4	22.3	22.4	0.61
铜 (Cu)	1	387	388	386	387	388	386	387	386	386.9	0.22
	2	362	363	364	363	363	364	363	364	363.2	0.19
	3	353	351	351	352	351	352	353	352	351.9	0.24
镍 (Ni)	1	36.2	36.3	36.2	36.3	36.4	36.1	36.2	36.1	36.2	0.29
	2	38.1	38.3	38.2	38.3	38.2	38.1	38.2	38.2	38.2	0.20
	3	41.6	41.5	41.6	41.4	41.5	41.4	41.3	41.4	41.5	0.26

表 6 加标回收率测定结果

元素		样品含量/μg	加标量/μg	实测值/μg	回收率/%
铅 (Pb)	1	0.45	2.00	2.40	97.9
	2	0.72	3.00	3.64	
镉 (Cd)	1	0.11	2.00	2.09	99.1
	2	0.23	3.00	3.20	
铬 (Cr)	1	3.23	10.0	12.96	97.8
	2	2.66	20.0	22.15	
铜	1	30.5	10.0	39.7	98.5

(Cu)	2	40.1	20.0	59.5	
镍	1	4.26	10.0	14.08	99.0
(Ni)	2	3.57	20.0	23.39	

经过实际样品试验测定，方法的精密度满足要求；经回收率测定方法准确性，加标回收率满足要求。方法测定结果可以接受。

### 7.2.3 砷（As）、汞（Hg）含量测定

砷、汞的测定采用《水处理剂 硫酸亚铁》GB/T 10531—2016中的方法，原子荧光法测定资源化工业硫酸亚铁溶液中的砷和汞元素含量。

砷、汞含量测定加标试验见表7：

表 7 砷、汞含量加标试验数据

样品编号	项目	样品含量/ $\mu\text{g}$	加标量/ $\mu\text{g}$	实测值/ $\mu\text{g}$	回收率/%
1	砷	<0.1	5.00	4.86	97.2
	汞	<0.01	2.00	1.81	90.5
2	砷	<0.1	10.00	9.34	93.4
	汞	<0.01	4.00	3.63	90.8

砷、汞含量按照标准中提供的方法进行准确度试验，满足试验验证要求。方法可行。

### 7.2.4 六价铬含量测定

六价铬含量参照HG/T 5014-2016中的6.2二苯碳酰二肼分光光度法测定。实际样品测定加标回收率试验结果如下：

表 8 六价铬含量加标试验数据

样品编号	项目	样品含量/mg	加标量/mg	实测值/mg	回收率/%
1	六价铬	<0.01	1.00	0.936	93.6
2	六价铬	<0.01	2.00	1.862	93.1
3	六价铬	<0.01	5.00	4.903	98.1
4	六价铬	<0.01	10.00	9.235	92.4

采用二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬回收率满足要求，方法可行。

## 8 标准属性

本标准为推荐性团体标准。

## 9 标准水平分析

本次标准制定按照国内生产企业实际生产和使用情况进行，指标设置合理，分析方法均采用经典、常用的分析方法，可操作性强，分析结果稳定、精确、可靠。

综合分析，本标准达到国内先进水平。

## 10 其他问题说明

无。

附表 1 指标设置对比情况

项目	GB/T 10531 水处理剂 硫酸亚铁		本标准	
	一类	二类	一类	二类
硫酸亚铁 (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) w/% ≥	90.0	87.0	29.87 (Fe 6.0)	19.91 (Fe 4.0)
二氧化钛 (TiO <sub>2</sub> ) w/% ≤	0.75	1.00	---	---
不溶物 w/% ≤	0.50	0.50	---	---
游离酸 (以 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 计) w/% ≤	1.00	2.00	---	---
镉 (Cd) w/% ≤	0.0001	0.0005	0.001 5	0.001 5
六价铬 (Cr <sup>6+</sup> ) w/% ≤	---	---	0.0000 5	0.0000 5
砷 (As) w/% ≤	0.0002	0.001	0.000 3	0.000 5
铅 (Pb) w/% ≤	0.0004	0.002	0.003	0.003
汞 (Hg) w/% ≤	0.00002	0.0001	0.000 01	0.000 01
铬 (Cr) w/% ≤	0.001	0.005	0.03	0.05
铜 (Cu) w/% ≤	---	---	0.05	0.05
镍 (Ni) w/% ≤	---	---	0.05	0.05

附表 2 生产厂家质量数据 (1)

序号	批次	指 标							
		Fe(%)	Cu(%)	Ni(%)	Pb(%)	As(%)	Cd(%)	Cr(%)	Hg(%)
1	221103-1#	6.51	0.0035	0.0011	0.0012	<0.00001	0.00007	0.0002	<0.000005
2	221109-1#	4.02	0.0047	0.0009	0.0016	<0.00001	0.00005	0.0002	<0.000005
3	221207-1#	6.39	0.0033	0.0015	0.0018	<0.00001	0.00005	0.0007	<0.000005
4	221207-2#	6.18	0.0064	0.0021	0.0013	<0.00001	0.00002	0.0008	<0.000005
5	221219-1#	4.11	0.0055	0.0013	0.0009	<0.00001	0.00006	0.0005	<0.000005
6	221219-2#	4.33	0.0028	0.0022	0.0019	<0.00001	0.00008	0.0005	<0.000005
7	221225-1#	6.44	0.0022	0.0034	0.0010	<0.00001	0.00005	0.0005	<0.000005
8	221228-1#	4.17	0.0016	0.0016	0.0011	<0.00001	0.00006	0.0003	<0.000005
9	230105-1#	6.27	0.0043	0.0022	0.0014	<0.00001	0.00006	0.0003	<0.000005
10	230105-2#	6.03	0.0039	0.0018	0.0011	<0.00001	0.00005	0.0004	<0.000005
11	230202-1#	4.27	0.0056	0.0010	0.0013	<0.00001	0.00008	0.0008	<0.000005
12	230202-2#	4.25	0.0024	0.0037	0.0010	<0.00001	0.00005	0.0004	<0.000005

附表 2 生产厂家质量数据 (2)

化验编号	货型	Fe <sup>2+</sup> ,%	不溶物,%	Cu(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)
060102	硫酸亚铁	6.62	<0.1	6.6	130	78
061201	硫酸亚铁	6.57	<0.1	8.1	121	93
061202	硫酸亚铁	7.49	<0.1	14.6	98	82
061401	硫酸亚铁	6.64	<0.1	10.2	100	66
062302	硫酸亚铁	6.44	<0.1	4.2	93	169
062701	硫酸亚铁	6.31	<0.1	8.1	84	257
063001	硫酸亚铁	6.51	<0.1	4.1	78	214
070403	硫酸亚铁	6.58	<0.1	3.7	2	189
070901	硫酸亚铁	5.97	<0.1	13.2	69	602
071301	硫酸亚铁	6.27	<0.1	8.8	57	467
071401	硫酸亚铁	6.45	<0.1	6.6	52	380
071901	硫酸亚铁	6.65	<0.1	0.4	48	173
072601	硫酸亚铁	6.68	<0.1	0.7	61	145
080202	硫酸亚铁	6.35	<0.1	5.9	78	73
081002	硫酸亚铁	6.20	<0.1	2.7	84	44
081802	硫酸亚铁	6.93	<0.1	0.3	73	13
082303	硫酸亚铁	6.77	<0.1	0.9	349	7
082902	硫酸亚铁	6.70	<0.1	2.7	228	13
090601	硫酸亚铁	7.16	<0.1	1.6	439	16
090802	硫酸亚铁	6.70	<0.1	93.9	413	112
091302	硫酸亚铁	6.46	<0.1	4.7	474	93
091502	硫酸亚铁	6.21	<0.1	2.7	470	166
091601	硫酸亚铁	5.81	<0.1	2.7	307	267
092202	硫酸亚铁	6.72	<0.1	0.1	193	56
100502	硫酸亚铁	6.58	<0.1	未检出	301	8
102201	硫酸亚铁	7.01	<0.1	3.5	229	25
122601	硫酸亚铁	6.88	<0.1	1.8	240	291



附表 2 生产厂家质量数据 (3)

化验编号	Fe <sup>2+</sup> ,%	Cu(ppm)	Ni(ppm)	Cr(ppm)	Pb(ppm)	Cd(ppm)	Hg(ppm)	As(ppm)
011702	6.27	0.5	170	41				
012601	6.35	1.3	184	134				
021001	6.09	5.7	141	150				
021903	6.19	34.8	218	983				
030101	6.65	1.0	155	206				
030103	6.83	未检出	149	29				
030701	5.56	0.4	196	36				
031801	6.54	7.3	146	630				
032303	7.18	12.1	155	678				
032402	6.97	10.5	154	646				
040201	5.64	2.0	150	64				
040202	6.44	0.8	211	124				
050901	6.61	1.1	202	62				
060502	6.40	4.5	226	345	未检出	0.5010	0.018	1.029
071101	3.32	6.2	607	297				
080704	6.68	13.9	337	497				
081001	6.05	11.6	497	963				
102001	7.41	78.2	642	130				