

修订 GB/T 32125《工业废盐酸的处理处置规范》国家标准编制说明

（征求意见稿）

1 任务来源

根据国家标准化管理委员会的国标委发[2018]83 号《关于下达第四批推荐性国家标准计划的通知》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 32125—2015《工业废盐酸的处理处置规范》国家标准的修订工作，计划编号：20184549-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：常州市清流水处理剂有限公司、深圳市中润水工业技术发展有限公司、天津友发集团—天津友信材料科技有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司等

2 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。

3 国内工业过程产生废盐酸的概况

盐酸是一种重要的无机化工产品，广泛用于染料、有机合成、食品加工、印染漂洗、皮革、冶金、钢铁等行业。一条年产 45 万吨冷轧钢板的酸洗机组，每年需要盐酸 2 万吨左右，产生的含盐酸废液将近 2 万吨。在化工生产中，每年产生的含盐酸废水则无法统计。这些废酸不仅会造成严重的环境污染，还会降低企业的经济效益。

根据行业调研统计，我国产生的废盐酸中，无机杂质废酸液（以下简称无机废酸）约占 35%，含有杂物杂质的废酸液约占 65%，残酸含量 40% 以上的废酸液占总量的 46% 左右，并呈现以下特点：

（1）来源广泛：除了石油化工和钢铁酸洗等主要行业外，还有数百种产品生产中有废盐酸产生，且产生企业分布在全国各地；

（2）数量庞大：根据测算，化工领域每年产生各种浓度的废盐酸近 8000 万吨，钢铁企业、金属加工及酸洗领域每年产生各种废酸液约 6500 万吨，石油冶炼、矿产加工、电池生产、军工及核工业等领域每年产生的废盐酸超过 5000 万吨，我国每年产生废盐酸总量在 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。产生量的巨大带来很大的环境威胁和环境危害；

（3）分布不均：虽然废盐酸总量很大，但不同企业的废盐酸产出量差异巨大，各企业每年的废盐酸产出量从几百吨到几十万吨不等；

（4）成分各异：不同来源的废酸液种类和浓度差别很大，且其中的杂质种类多样、含量差别也较大。

根据江苏省危废普查摸底调研资料，目前江苏省的金属制品废酸液主要来源于钢管、钢丝绳、热镀锌、不锈钢、冷轧薄板、铁塔、铝型材、铝箔、线路板等行业的酸洗、钝化、磷化和退锡等工艺。由于废酸液产生的行业不同，其重金属、有机物等特征污染因子也有差别。

钢丝绳行业的废酸液年产量约为 200 万吨，主要集中于南通市、无锡市和苏州市，废酸液主要为含铅较高的盐酸废液，铅浓度一般为 500mg/L~2000mg/L，同时由于钢丝绳酸洗废酸液常与其磷化废液混合集中，因此还会引入锌离子（2000mg/L）和磷（10000mg/L）污染。

不锈钢行业废酸液年产量约为 150 万吨，其中徐州市、泰州市、南京市、无锡市和苏州市的不锈钢企业均在 1000 家以上。不锈钢行业废酸液主要为硫酸、硝酸和氢氟酸的混合酸洗废液为主，重金属污染物为总铁、总镍和总铬。

产酸大户还包括热镀锌、铝型材、铝箔、线路板、冷轧薄板等行业，废酸液年产量约为 1500 万吨，其中以含铁废酸液、含铜废酸液、含铝废酸液为主。

4 国内外标准情况

国内外没有关于工业废盐酸的处理处置方法的标准。

5 修标原则

- 5.1 有利于有效、合理利用和保护国家能源、推广科技成果、提高经济效益；
- 5.2 做到适应生产企业技术先进，经济合理的要求；
- 5.3 坚持在生产实际中具有较强的实用性、指导性和可操作性；
- 5.4 有利于促进公平竞争，保护企业和社会利益。

6 标准修订的依据

本标准在制定过程中查阅了大量的国内外文献资料，特别是国内的相关法律法规及相关标准。主要有：

中华人民共和国环境保护法（1989年12月26日）

中华人民共和国固体废物污染环境防治法（主席令 第 五十七 号）

危险化学品安全管理条例（中华人民共和国国务院令 第 591 号）

危险废物污染防治技术政策（环境保护部 公告 2016 年 第 82 号）

《危险废物处理技术》（赵由才、化学工业出版社、2003年）

GB 2894 安全标志及其使用导则

GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则

GB 8978污水综合排放标准

GB/T 10531 水处理剂 硫酸亚铁

GB/T 11651 个体防护装备选用规范

GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

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/T 22627 水处理剂 聚氯化铝

GB 51093 钢铁企业喷雾焙烧法盐酸废液再生工程技术规范

GB/T 24244 铁氧体用氧化铁

HG/T 2250 氧化铁黑颜料

HG/T 4538 水处理剂 氯化亚铁

HG/T 2574 工业氧化铁

HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范

HJ 2042 危险废物处置工程技术导则

HJ 610 环境影响评价技术导则地下水环境

7 标准简要修订过程

7.1 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国家标准化管理委员会的国标委发[2018]83 号《关于下达第四批推荐性国家标准计划的通知》后，即展开了 GB/T 32125《工业废盐酸的处理处置规范》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。

7.2 修订标准工作方案会阶段

2019 年 11 月 18 日全国废弃化学品处置标准化技术委员会在天津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、台州市路桥绿水环保设备材料厂、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、南京南南精细化工有限公司、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、中冶南方工程技术有限公司、山东清博生态材料综合利用有限公司、黄河三角洲京博化工研究院有限公司等多家单位代表参加了此次会议。

在会上制标工作小组对《工业废盐酸的处理处置规范》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：
 - 废盐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；
 - 处理处置废盐酸的前提要求：该章节给出“废盐酸来源信息单”；
 - 废盐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；
 - 废盐酸的回收、贮存、运输、收集要求；
 - 环保要求。
- 3) 工作安排和进度。

8 修订标准的主要内容

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。

8.1 范围

15年版国标的范围是：本标准规定了工业废盐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、主要设备、原料、处理结果，以及安全。

本标准适用于工业废盐酸的处理处置。

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：本文件规定了废盐酸的术语和定义、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。

本文件适用于废盐酸的处理处置。

8.2 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“场地、设施要求”、“设备要求”、“接受、检测配置要求”和“人员要求”四个部分。

8.2.1 场地、设施要求

此部分主要参考 HJ 2042 危险废物处置工程技术导则和地方无机酸行业管理要求，从安全方面考虑废盐酸处理处置的场地选择，场地区域的划分。接收贮存和生产两个重点区域的基础单元设定。

8.2.2 设备要求

废盐酸应配备专用的处理处置设备和储存设备，根据废盐酸的化学特性，设备和配件应时防腐材质，防止腐蚀造成跑冒滴漏等潜在风险。

处理处置设备宜采用 PLC 或者 DCS 自动控制系统，温度、压力、流量、液位采用自动联锁控制，当发生紧急事故时自动控制系统可自主启动安全应急联锁控制程序，保证废盐酸处理处置生产的本质安全。

生产设备应有配套的酸性气体回收系统，对装置中产生的酸性废弃集中收集、净化处理。

噪声较大的设备应采取噪声控制，噪声排放应满足 GB 12348 的要求。

8.2.3 接收、检测配置要求

废盐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，检验后方可进入厂区的贮存区，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“进厂废盐酸信息单”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。

8.2.4 人员配置要求

为了达到安全生产，达标生产的需要，本标准对废盐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。

8.3 处理处置工业和产品指标

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”、“离子交换树脂法”、“萃取法”和“焙烧法”。

8.3.1 蒸发结晶法

蒸发结晶法处理金属制品废盐酸，实质上是一种溶液中溶质和溶剂分离的物理过程。它的基本原理是将含有金属离子、氯化氢等溶质的水溶液，在真空状态下加热，使溶液中可挥发性的溶质氯化氢和水一起蒸发，通过冷凝，形成回收盐酸；随着溶液的体积减小，溶液中不可挥发的溶质金属离子的浓度增加，形成金属盐的过饱和溶液。然后通过冷却，降低溶液的溶解度，在溶液过饱和状态下，使大部分金属盐以带结晶水的金属盐结晶物的晶体状态析出，达到溶液中溶质和溶剂的分离。本工艺处理废盐酸可回收 95%以上的氯化氢；使金属离子全部以氯化盐晶体形式析出。

来自生产车间外排的废盐酸收集进原液罐经沉淀除杂后，经预热后进入蒸发系统，废盐酸通过蒸汽加热，达到沸点的废盐酸在蒸发系统完成汽液分离，分离出来的氯化氢气体和水蒸气进入冷凝器通过冷却水循环冷却后形成回收酸。途中经过回收酸冷却器，部分冷却后的回收酸进入不凝气体冷凝器对不凝气体冷却净化。

经过循环浓缩后得到的氯化盐过饱和浓度的浓缩液进入冷却结晶系统。冷却结晶系统利用冷却水循环冷却结晶。结晶完成后的晶浆液进入离心机进行固液分离，分离出的带结晶水的氯化盐计量包装后入库。分离出的母液（离心液）返回蒸发系统重新蒸发浓缩。

浓缩液进入结晶釜时处于较高温度且带有高浓度的氯化氢，为了防止结晶釜的氯化氢挥发引起车间的空气污染及影响车间工作环境，特在结晶釜上加装回收冷凝器，冷凝后的回收液进入回收液罐，通过回收液泵打出至回收酸收集罐。

处理得到的再生盐酸可以满足在线回用，得到的氯化亚铁可达到的指标要求在标准附录中给出，检验方法参考了水处理剂氯化亚铁产品的分析方法。

8.3.2 硫酸置换法

主要是根据氯化盐与硫酸的化学反应方程式： $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MeSO}_4 + 2\text{HCl} \uparrow$ ；根据硫酸的沸点高于盐酸的沸点，故向浓缩液中投加过量硫酸。由于硫酸沸点较高，可与浓缩液中的氯化盐发生复分解置换反应，使浓缩液中的氯化盐反应生成相应的硫酸盐粗品，而 H^+ 与 Cl^- 相结合生成 HCl 蒸汽经吸收后即回收盐酸。

硫酸置换法处理金属制品废盐酸技术主要是将废盐酸负压逆流蒸发浓缩、硫酸置换反应生产硫酸盐、氯化氢气体吸收制酸、硫酸盐粗品重结晶、硫酸盐母液浓缩相结合的处理方法。

8.3.3 离子交换树脂法

离子交换法作为废盐酸处理处置的一个单元来选用，根据分离目标，选用具有针对性的离子交换树

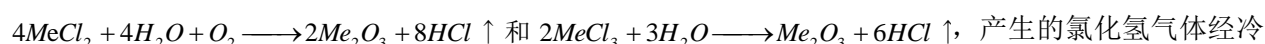
脂，用于酸和金属离子的高效分离，利用吸附剂对盐酸的高选择性，吸附过程中盐酸被吸附，而金属离子则可以通过，并且被吸附的盐酸可以用水再生回收。最终酸和金属离子得到有效分离，分别实现循环利用。树脂可进行再生后继续使用。

8.3.4 萃取法

萃取法使用有机溶剂与废盐酸充分接触，使废盐酸中的杂质转移到溶剂中来，从而得到净化的盐酸。此方法对萃取剂的选取要求苛刻、并且对萃取技术要求较高，一般作为废酸处理处置的单元选用。

8.3.5 焙烧法

将含有金属氯化物的废酸液喷入焙烧炉中，在高温中发生水解反应，化学方程式如下：



产生的氯化氢气体经冷却、吸收、尾气洗涤等过程处理，形成再生盐酸回用于钢铁酸洗工序，产生的金属氧化物经收集、打包后作为原材料用于油漆、磁性材料、钢铁等行业。

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。

8.4 贮存和运输要求

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

废盐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。

8.5 环境保护要求及处理处置效果

8.5.1 废水

在废盐酸处理处置过程中产生的废水，应经综合处理后，达到循环使用要求的送至生产工艺中，不能达到循环使用要求的，进行无害化处理处置，排放应符合 GB 8978 及相关排放要求。

8.5.2 废气

在处理处置过程中产生的废气，进行无害化处理，排放应符合 GB 16297 的要求。

8.5.2 废渣

在处理处置过程中产生的废渣，应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别，并符合下列规定：

a) 经鉴别属于危险废物，应根据自身条件进行深度无害化处理，或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理；

b) 经鉴别属于一般固体废物，应按 GB 18599 的要求进行处理。

9 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。

10 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》。

11 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。

12 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。

13 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。

14 水平分析

由于国内外尚未针对工业废盐酸的处理处置修订统一的标准，本标准的修订参考了国内相关领域废盐酸处理处置工艺的实际情况，确定了处理处置过程控制的基本参数和控制步骤，标准总体水平达到了国内先进水平。