



中华人民共和国国家标准

GB/T 36380—XXXX
代替 GB/T 36380—2018

工业废硫酸的处理处置规范

Treatment and disposal specification
for waste sulfuric acid from industrial manufacture

草案

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

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》给出的规定起草。

本文件代替 GB/T 36380—2018《工业废硫酸的处理处置规范》，与 GB/T 36380—2015 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 增加了第4章基本要求（见第4章）；
- b) 删除了废硫酸的低温再生、废硫酸的中温再生、废硫酸的高温再生（2018版的3.1、3.2、3.3）；
- c) 增加了高温裂解制酸、多段式负压浓缩净化（结晶）法、真空解析再生、废硫酸炭化还原、硫酸置换法、焙烧法（见表1）；
- d) 增加了净化方法（见表2）；
- e) 增加了贮存和运输要求（见第6章）。

本文件由中国石油和化学工业联合会提出。

本文件由全国废弃化学品处置标准化技术委员会（SAC/TC294）归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：。

本文件于2015年首次发布，本次为第一次修订。

工业废硫酸的处理处置规范

1 范围

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以及与废硫酸处理处置有关项目的环境影响评价、环境保护设施设计、竣工环境保护验收、排污许可管理、清洁生产审核、危险废物环境许可等相关。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 175 通用硅酸盐水泥

GB/T 534 工业硫酸

GB/T 3637 液体二氧化硫

GB/T 9735 化学试剂 重金属测定通用方法

GB 13392 道路运输危险货物车辆标志

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 18484 危险废物焚烧污染控制标准

GB 18597 危险废物贮存污染控制标准

GB/T 22597 再生水中化学需氧量的测定 重铬酸钾法

GB/T 27849 化学品 降解筛选试验 化学需氧量

GB 31060 水处理剂 硫酸铝

GB 39800.1 个体防护装备配备规范 第1部分：总则

GBZ 2.1 工作场所有害因素职业接触限值 化学因素

HG/T 2225 工业硫酸铝

HG/T 2680 工业硫酸镁

HG/T 5026 氯碱工业回收硫酸

HG/T 5744 工业硫酸铵

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ 298 危险废物鉴别技术规范

HJ 819 排污单位自行监测技术指南 总则

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

废硫酸 waste sulfuric acid

使用硫酸生产后产生的降低或失去原利用价值的废硫酸，主要包括无机废硫酸和有机废硫酸。无机废硫酸主要为钛白粉、钢铁加工酸洗、电子设备、石墨烯、冶炼行业等行业生产过程中产生。有机废硫酸指在有机化工生产活动中，产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的，含有有机物和未反应完全硫酸的混合液体。

3.2

再生 regeneration

通过物理、化学或生物技术手段处理废硫酸，降低或去除其中杂质含量，以达到相关销售标准或再使用要求。

3.3

利用 utilization

将废硫酸作为原料或辅料，通过工艺手段预处理后投入生产，以回收利用废硫酸中有用的物质或能源。

3.4

处置 disposition

通过物理、化学、生物技术的方法，达到减少已产生的废硫酸数量、降低或清除其有害成分的活动。

4 基本要求

4.1 总体要求

4.1.1 废硫酸处理处置建设项目应符合相关国家部门要求。

4.1.2 废硫酸处理处置装置工程规模的确定和详细技术路线的选择，应根据废硫酸的产生情况、社会经济发展水平、城市总体规划、技术的先进合理性等因素综合确定。

4.1.3 对于废硫酸资源化产物仅供产酸企业内部使用的或者点对点利用的，其利用过程按照排污许可证或环境影响评价等相关要求管理。

4.1.4 废硫酸资源化利用产品面向市场销售的，应符合相应的资源化利用产品标准，如 GB/T 534 工业硫酸、HG/T 5744 工业硫酸铵、HG/T 2680 工业硫酸镁、GB/T 3637 液体二氧化硫等。

4.1.5 废硫酸的贮存、运输、利用和处置除满足污染防治要求外，建议同时满足相应的消防、安全生产、职业健康要求，配备必要的个人防护装备，防止废硫酸贮存、运输、利用和处置过程对人体健康产生危害。

4.1.6 收集、运输、贮存废硫酸的储罐和运输车辆应根据废硫酸的特性而设计，其所用材料能有效地防止渗漏，耐酸腐蚀。装有废硫酸的储罐和运输车辆必须粘贴符合 GB 18597 中附录 A 所要求的危险废物标签。

4.1.7 废硫酸处理企业、专业回收企业应建立废硫酸收集处理数据信息管理系统，如实记录收集、贮存、转移废硫酸的重量、来源、去向等信息，并实现与全国固体废物管理信息系统或各省自建信息系统的对接。

4.2 收集

4.2.1 废硫酸产生企业、废硫酸处理企业 and 专业回收企业应加强合作，共同建立规范的废硫酸的收集处理体系，提高废硫酸规范收集处理率。

4.2.2 废硫酸收集过程应以环境无害化的方式运行，应在收集过程中采取以下防范措施，避免可能引起人身和环境危害的事故：

- (1) 废硫酸运输应选择专用运输车辆，防止运输过程出现泄漏。不得擅自倾倒废硫酸；
- (2) 废硫酸应贮存在耐酸储罐中。

4.3 运输

4.3.1 废硫酸道路运输车辆应按 GB 13392 的规定悬挂相应标志。

4.3.2 废硫酸产生企业和废硫酸收集企业向废硫酸处理企业转移废硫酸，按危险废物转移管理要求执行。

4.3.3 运输单位应具有危险货物运输资质。

4.4 贮存

4.4.1 废硫酸贮存设施应参照 GB 18597 的有关要求进行建设和管理，符合以下要求：

- (1) 应具有耐腐蚀的储罐；
- (2) 应设有围堰、应急池和废硫酸收集系统，可应急处理相应事故的发生；
- (3) 应配备通讯设备、计量设备、照明设施、视频监控设施和消防设施（并确保在有效期内）；
- (4) 作为危险品贮存场地，必须设立警示标志；
- (5) 应有废气收集处理设备。

4.4.2 应避免贮存大量的废硫酸或贮存时间过长，收集企业贮存时间最长不得超过 1 年，如确需延长期限的，必须报经环境保护行政主管部门批准，贮存规模应与贮存场所的容量相匹配。

4.5 入场要求

4.5.1 应具备废硫酸处理处置工艺对应的废硫酸进厂标准，预验收和接收程序。

4.5.2 检测实验室应具备废硫酸的分析能力。

4.5.3 每批接收的废硫酸都应符合《危险废物转移联单管理办法》，并填写进厂废硫酸信息单（见附录 A），应及时归档。

4.6 人员配置要求

4.6.1 主管技术人员应具备 3 年以上相关工作经验或具有相关专业中级及以上技术职称。

4.6.2 操作人员应熟悉废硫酸处理处置作业流程，通过企业内部培训合格后方可上岗，新培训的员工不可单独上岗。

4.6.3 操作人员应具备事故预警能力，并熟知本单位事故现场应急处置方案。

4.6.4 操作人员按 GB 39800.1 的要求穿戴和使用防护装备。

5 处理处置方法与产品控制

应根据废硫酸的特点，选择适用的废硫酸处理处置方法，见表 1。

表 1 废硫酸处理处置方法

序号	处理处置方法	方法提要	适用范围	产品控制 ^a
1	高温裂解制酸	<p>废硫酸在较高温度下进行高温裂解产生的二氧化硫，通过转化器转变为三氧化硫，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。</p> <p>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。</p>	主要针对含有高浓度有机物的废硫酸，宜使用硫酸质量分数不低于 60 % 的废硫酸。	硫酸成品应符合 GB/T 534 的规定，废硫酸高温裂解联产水泥的质量应符合 GB 175 的要求。
2	多段式负压浓缩净化（结晶）法	<p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p>	有机合成中的硝化、磺化、脂化、卤化、醚化反应，干燥等工艺过程产生的废硫酸和电子行业、钛白粉、铅蓄电池、稀土、不锈钢、石墨烯等行业产生的废硫酸。	<p>资源化回用产品质量按照使用单位自行控制要求为主。</p> <p>外售硫酸应符合 GB/T 534、GB/T 40124 的规定。</p>
3	真空解析再生	<p>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。</p> <p>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。</p>	适用于氯碱生产，干燥氯气等工艺过程中产生的废硫酸的处理处置。	再生硫酸产品质量符合 HG/T 5026 的要求，得到的次氯酸钠溶液产品符合 GB/T 19106 的要求。

4	制备聚合硫酸铁 (或硫酸铁)	<p>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。</p> <p>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。</p>	适用于钢铁酸洗或钛白产生的、不含有机杂质的废硫酸，硫酸质量分数不低于 4 %。	生产的聚合硫酸铁液体产品按照 GB/T 14591 规定的试验方法检测，应符合附录 B 的表 B.1 的规定。生产的水处理产品禁止用于饮用水的净化处理。补硫酸铁的标准内容
5	制备硫酸铝	<p>废硫酸与氢氧化铝(或铝矾土)反应，生成硫酸铝。</p> <p>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。</p>	适用于不含有机物、的废硫酸的处理处置。	硫酸铝的产品质量应符合 HG/T 2225 的要求，或按照 GB/T 31060 规定的试验方法检测符合附录 B 的表 B.2 要求。
6	制备硫酸镁	<p>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。</p> <p>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。</p>	适用于含有分解温度在 800℃ 以下有机物的废硫酸处置，包括染料、医药、农药中间体和烷基化等产生的废硫酸。	硫酸镁的产品质量符合 HG/T 2680 的要求，且按 GB/T 27849 和 GB/T 22597 规定的试验方法检测化学需氧量(COD)不大于 50 mg/kg、按 GB/T 9735 规定的试验方法检测重金属(以 Pb 计)含量不大于 20 mg/kg。

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，反应时间不宜低于 1 小时。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。	适用于有机物含量高的有机废硫酸，原则上硫酸质量分数应不低于 70 %（或经浓缩后达到 70 %）。	二氧化硫产品应符合 GB/T 3637 的要求，磺化炭产品品质应符合下游用户的要求。
^a 如不符合回收产品质量控制则应交有资质单位处理。				

6 净化方法选择

根据处理过程中，废硫酸的性质和所含杂质，选择净化方法，见表2内容。

表 2 废硫酸净化方法

序号	净化方法	方法说明	适用范围
1	离子交换树脂法	废硫酸经过滤后进入树脂床或树脂柱，利用离子交换树脂吸附杂质离子。	适用于组分简单废硫酸的回收，作为处理处置过程中的一个单元使用
2	萃取法	根据废硫酸中目标杂质选取适当的萃取剂，经萃取和反萃取工序达到去除目标杂质的目的。	适用于去除废硫酸中较高浓度的金属离子，作为处理处置过程中的一个单元使用
3	沉淀法	根据废硫酸中目标杂质选取适当的沉淀剂，沉淀剂具有针对性的与杂质离子生成沉淀性物质，达到与废酸体系分离的目的	适用于脱除废硫酸中一种和多种金属离子，作为处理处置过程中的一个单元使用
4	树脂吸附法	根据废酸需去除的目标杂质，筛选适当吸附性能的树脂、脱附剂，确定处理废酸酸度、吸附温度、吸附时间以及脱附温度、时间、流速等工艺条件，以达到最佳脱杂效果	适用于脱除废硫酸中一种和多种有机物杂质，作为处理处置过程中的一个单元使用
5	膜处理	利用膜分离技术(包含扩散渗析膜、电渗析膜、纳滤膜或膜组合)选择性的将离子与硫酸分离开，达到回收硫酸和金属盐的目的	适用于废硫酸和金属盐分别回收利用，作为处理处置中的一个单元使用

7 环境和污染物监测要求

7.1 企业应按照 HJ 819 和有关法律規定，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。

- 7.2 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 GB 18484 规定的方法进行。
- 7.3 在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。
- 7.4 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 及相关标准要求。
- 7.5 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。

附 录 A
(资料性)
进厂废硫酸信息单

进厂废硫酸信息单应包含的信息见表 A.1。

表A.1 进厂废硫酸信息单

进厂废硫酸信息单				年 月 日 时 分	
废硫酸溯源信息				填写人：	
废酸产生单位名称				包装	<input type="checkbox"/> 槽车 <input type="checkbox"/> 桶
联系人		联系方式		批量	m ³ (t)
产生废酸工艺	<input type="checkbox"/> 钢铁酸洗 <input type="checkbox"/> 铝型材酸洗 <input type="checkbox"/> 铝箔酸洗 <input type="checkbox"/> 电路板酸洗 <input type="checkbox"/> 其他_____				
原料酸规格			酸处理件规格		
废硫酸基本信息				检验人：	
外观			不溶物/%		
总酸度 (HCl) /%			铁 (Fe) /%		
氟 (F) /%			铝 (Al) /%		
硝酸根 (NO ₃) /%			铬 (Cr) /%		
硫酸根 (SO ₄) /%			镉 (Cd) /%		
总氮 (N) /%			铅 (Pb) /%		
总有机碳 (TOC) /%			镍 (Ni) /%		
汞 (Hg) /%			锌 (Zn) /%		
铜 (Cu) /%			砷 (As) /%		

附 录 B
(资料性)
产品控制

B.1 聚合硫酸铁产品控制

按照表1中处理处置方法得到的聚合硫酸铁符合表B.1的规定。

表 B.1 聚合硫酸铁产品指标及检验方法

项目	指标
全铁 (Fe) w/% \geq	11.0
还原性物质 (以 Fe^{2+} 计) w/% \leq	0.10
盐基度 w/%	5.0~20.0
pH	1.5~3.0
密度 (20 ℃) / (g/cm ³) \leq	1.45
不溶物 w/% \leq	0.3
砷 (As) w/% \leq	0.0005
铅 (Pb) w/% \leq	0.001
镉 (Cd) w/% \leq	0.00025
汞 (Hg) w/% \leq	0.00005
铬 (Cr) w/% \leq	0.0025
锌 (Zn) w/% \leq	0.005
镍 (Ni) w/% \leq	0.005

B.2 硫酸铝产品控制

按照表1中处理处置方法得到的硫酸铝符合表B.2的规定。

表 B.2 硫酸铝产品指标及检验方法

项目	指标	
	固体	液体
氧化铝 (Al_2O_3) w/% \geq	15.60	6.50
铁 (Fe) w/% \leq	1.00	0.50
水不溶物 w/% \leq	0.20	0.10
pH (1 %水溶液) \geq	3.0	
砷 (As) w/% \leq	0.0010	0.0005
铅 (Pb) w/% \leq	0.005	0.0002
镉 (Cd) w/% \leq	0.003	0.001

汞 (Hg) w/%	≤	0.0001	0.00005
铬 (Cr) w/%	≤	0.005	0.002
