



中华人民共和国国家标准

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

2018-06-07 发布

2019-01-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位:常州清流环保科技有限公司、扬州祥发资源综合利用有限公司、厦门市蓝恒环保科技有限公司、深圳市中润水工业技术发展有限公司、赣州市豪鹏科技有限公司、深圳市长隆科技有限公司、汇泰投资集团股份有限公司、江苏隆昌化工有限公司、天津理工大学、新疆中泰(集团)有限责任公司、江苏泰特联合环保科技有限公司、常州德帝士环保科技有限公司、北京浦仁美华环保科技股份有限公司、嘉善绿野环保材料厂、惠州市斯瑞尔环境化工有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:蒋晓春、邱伟平、吕奋勇、李凯、区汉成、董林辉、孔令泉、张剑宇、李梅彤、樊庆需、钱钧、严伟、于东川、俞明华、樊文星、王彦、姚来祥、樊玉东、李景豪、孔旺盛、李吉智、宋泉、王鸿祥。

工业废硫酸的处理处置规范

1 范围

本标准规定了工业废硫酸的处理处置及环境保护。
本标准适用于工业废硫酸的处理处置过程。

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 9735 化学试剂 重金属测定通用方法
- GB/T 14591 水处理剂 聚合硫酸铁
- GB/T 19106 次氯酸钠
- GB/T 22597 再生水中化学需氧量的测定 重铬酸钾法
- GB/T 23770 液体无机化工产品色度测定通用方法
- GB 26132 硫酸工业污染物排放标准
- GB/T 27849 化学品 降解筛选试验 化学需氧量
- GB/T 31060 水处理剂 硫酸铝
- 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

3 工业废硫酸的处理处置

3.1 废硫酸的低温再生

3.1.1 适用范围

适用于含可挥发小分子有机物杂质的废硫酸[化学需氧量(COD)小于 1×10^5 mg/L],所含有机物杂质的沸点比水低,或可与水形成共沸物,并且在加热过程中不会发生聚合反应。低温再生也可与中温再生联用处置含复杂有机物杂质的废硫酸。

3.1.2 原理

利用蒸汽加热废硫酸,实现蒸发浓缩和净化。在浓缩过程中沸点低于水的有机物及可以与水形成共沸物的有机物都会被蒸发出来,随着硫酸浓度的升高,硫酸沸点急剧上升,其中高沸点的有机杂质也就随之被蒸发出来。

3.1.3 工艺流程

3.1.3.1 工艺流程描述

来自收集储槽的废硫酸用泵送至高位计量槽,进预热器预热,预热后的废硫酸采用逆流的蒸发方式

进行多效蒸发浓缩,经高压蒸汽再次蒸发,总体蒸发浓缩后硫酸浓度达到 92.5%。冷凝污水经污水处理系统处理后达标排放。

3.1.3.2 工艺流程图

废硫酸低温再生工艺流程见图 1(以三效蒸发为例)。

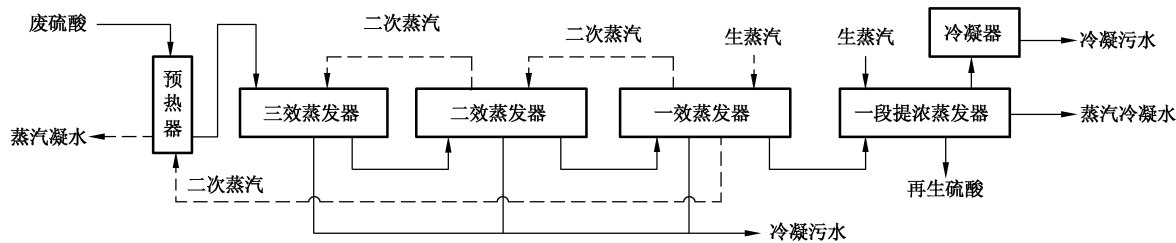


图 1 废硫酸低温再生工艺流程图

3.1.4 工艺过程控制

3.1.4.1 工艺参数

废硫酸低温再生工艺参数如下(以三效蒸发为例):

- 预热器温度:60℃~80℃;
- 一效蒸发温度:170℃~185℃,常压;
- 二效蒸发温度:95℃~115℃,真空度:−0.06 MPa~−0.05 MPa;
- 三效蒸发温度:65℃~85℃,真空度:−0.09 MPa~−0.08 MPa;
- 一段提浓温度:185℃~195℃,真空度:−0.095 MPa~−0.085 MPa。

3.1.4.2 过程控制

废硫酸低温再生过程控制如下:

- 运行前,全面系统地认真检查设备安装的正确性、安全性和精密度,所有泵具备运行条件;
- 升温过程中,严格控制蒸汽流量、蒸汽温度及蒸汽压力;
- 设备的正常运转过程中不允许中断物料;
- 定时检测尾气吸收液,及时调整及排放尾气吸收液。

3.1.5 成品控制

废硫酸低温再生得到的再生硫酸成品按 GB/T 534 规定的试验方法检测应符合表 1 的规定,且按 GB/T 23770 规定的试验方法检测色度不大于 500 黑曾,按 GB/T 22597 规定的试验方法检测化学需氧量(COD)不大于 1 000 mg/L。

表 1

项 目		指 标
硫酸(H ₂ SO ₄)w/%	≥	92.5 或 98.0
灰分 w/%	≤	0.25
铁(Fe)w/%	≤	0.02

表 1（续）

项 目	指 标
砷(As) $\omega/\%$	$\leq$ 0.02
汞(Hg) $\omega/\%$	$\leq$ 0.02
铅(Pb) $\omega/\%$	$\leq$ 0.02
透明度/mm	$\geq$ 20

3.1.6 设备和自控要求

废硫酸低温再生工艺中使用的储酸设备、废酸预热器、废酸蒸发器、废酸提浓蒸发器应耐温、耐腐蚀。

采用可编程控制器(PLC)或者分散式控制系统(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。

3.2 废硫酸的中温再生

3.2.1 适用范围

适用于基础化工行业(有机助剂等)、石油化工(橡胶制品、化学原料、合成树脂等)、精细化工(染料、农药、医药等)、化纤等行业的硝化、磺化、脂化、卤化、醚化反应,干燥等工艺过程中产生的废硫酸[化学需氧量(COD)小于 1×10^5 mg/L]。

3.2.2 原理

在中温条件下利用浓硫酸的强脱水性,废硫酸中有机物经过脱水碳化,通过添加碳化助剂强化去除废硫酸中的有机杂质。

3.2.3 工艺流程

3.2.3.1 工艺流程描述

将废硫酸经预处理去除其中的固体杂质,再经预热后进入碳化炉加热,利用浓硫酸的强脱水性将废硫酸中有机物中的水分脱除,加入碳化助剂,有机物被碳化生成二氧化碳和水,二氧化碳和水及残余的有机物形成蒸汽通入碳化塔,经再次碳化,尾气经碱洗、水洗后达标排放。

3.2.3.2 工艺流程图

废硫酸中温再生工艺流程见图 2。

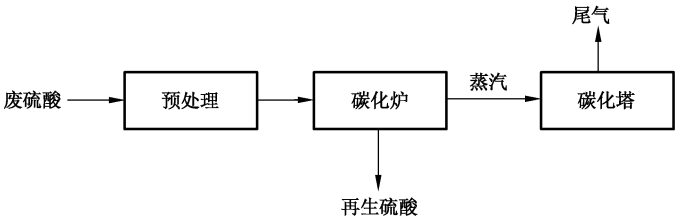


图 2 废硫酸中温再生工艺流程图

3.2.4 工艺过程控制

3.2.4.1 工艺参数

废硫酸中温再生的工艺参数如下：

- 碳化炉内温度： $280\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 碳化塔塔顶温度：大于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；
- 成品硫酸温度：不大于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3.2.4.2 过程控制

废硫酸中温再生过程控制如下：

- 运行前，全面系统地认真检查设备安装的正确性、安全性和精密度，所有泵具备运行条件；
- 设备运行过程中烟气风机及烟道管处于正常工作状态；
- 碳化炉内温度达到 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时再投加物料。

3.2.5 成品控制

废硫酸中温再生得到的再生硫酸成品按 GB/T 534 规定的试验方法检测应符合表 1 的规定，且按 GB/T 23770 规定的试验方法检测色度不大于 250 黑曾，按 GB/T 22597 规定的试验方法检测化学需氧量(COD)不大于 800 mg/L 。

3.2.6 设备和自控要求

废硫酸中温再生工艺中使用的储酸设备、废酸过滤设备、碳化炉、碳化塔应耐高温、耐腐蚀。

采用可编程控制器(PLC)或者分散式控制系统(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。

3.3 废硫酸的高温再生

3.3.1 适用范围

适用于化学需氧量(COD)较高的废硫酸，且废硫酸中硫酸质量分数不低于 70% (或经浓缩后硫酸质量分数不低于 70%)。

3.3.2 原理

含有机物的废硫酸经高温裂解，使得有机物氧化为二氧化碳，废硫酸完全裂解为二氧化硫，而后二氧化硫经冷却、净化、干燥、催化转化为三氧化硫，再经吸收达到硫酸再生的目的。

3.3.3 工艺流程

3.3.3.1 工艺流程描述

3.3.3.1.1 裂解

可选择裂解炉或回转窑作为高温裂解装置：

- 利用裂解炉进行裂解是用雾化喷枪装置将废硫酸与预热的压缩空气一同喷入裂解炉，利用燃气进行裂解，有机物完全燃烧；
- 利用回转窑进行裂解处理是在石膏煅烧阶段将废硫酸喷入回转窑中使废硫酸完全裂解，有机物完全燃烧。

3.3.3.1.2 净化

炉气经余热利用设备降温后,通过除尘、冷却、洗涤,再经除雾器除去酸雾。

3.3.3.1.3 干燥、转化和吸收

经净化工序的烟气再经干燥后通入催化转化器的一次转化(一、二、三段)、二次转化(四段,或四、五段)工序和一吸塔、二吸塔的吸收工序得到再生硫酸成品。

3.3.3.2 工艺流程图

废硫酸高温再生工艺流程见图 3。流程图中虚线内的工艺和物料是利用回转窑装置再生废硫酸的流程图内容。

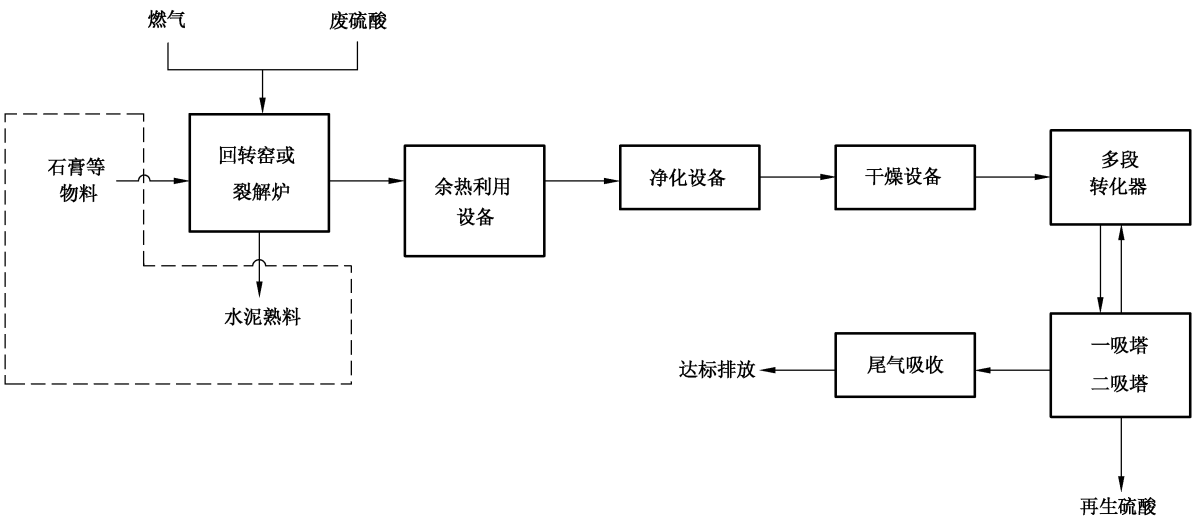


图 3 废硫酸高温再生工艺流程图

3.3.4 工艺过程控制

3.3.4.1 工艺参数

- 废硫酸高温再生的工艺参数如下：
- 回转窑的温度不应低于 1 350 ℃；
 - 裂解炉的温度不应低于 1 100 ℃；
 - 转化器入口处,二氧化硫气体含量不低于 6 %(体积分数)。

3.3.4.2 过程控制

- 废硫酸高温再生过程控制如下：
- 转化工序中的一段出口温度不应大于 600 ℃；
 - 定时检测尾气吸收液,及时更换。

3.3.5 成品控制

废硫酸高温再生得到的再生硫酸成品按照 GB/T 534 规定的试验方法检测应符合表 1 的规定,且按 GB/T 23770 规定的试验方法检测色度不大于 100 黑曾,按 GB/T 22597 规定的试验方法检测化学需氧量(COD)不大于 500 mg/L。

废硫酸高温再生生产的水泥质量应符合 GB 175 的要求。

3.3.6 设备要求

3.3.6.1 储酸设备:应耐腐蚀。

3.3.6.2 回转窑:应耐温、耐腐蚀。

3.3.6.3 裂解炉:应隔热、耐腐。

3.3.6.4 其他设备:应符合制硫酸工艺要求。

3.4 废硫酸的真空解析再生

3.4.1 适用范围

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。

3.4.2 原理

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。

3.4.3 工艺流程

3.4.3.1 工艺流程描述

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。

3.4.3.2 工艺流程图

废硫酸的真空解析再生工艺流程见图 4。

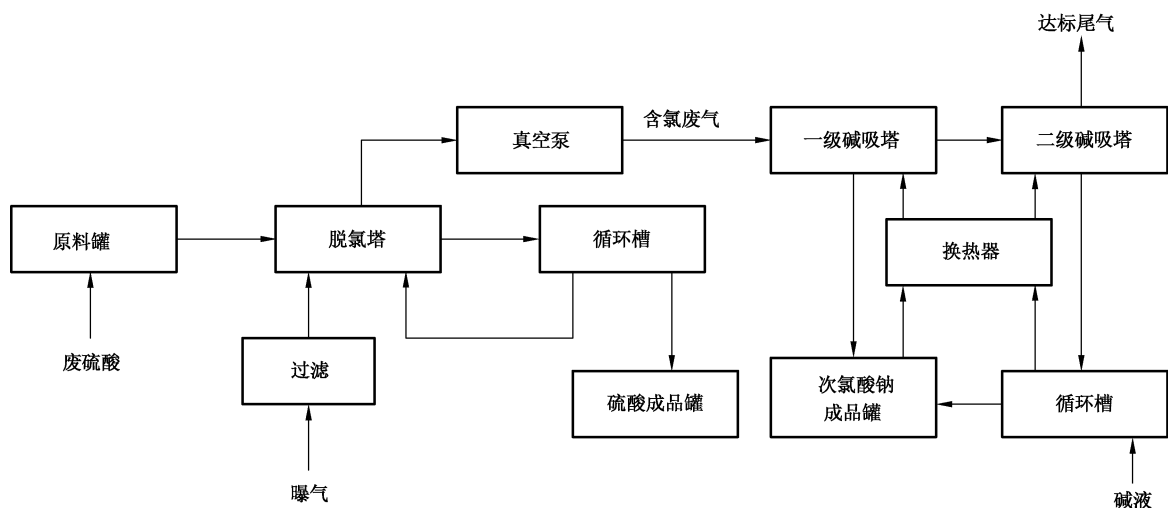


图 4 废硫酸真空解析再生工艺流程图

3.4.4 工艺过程控制

3.4.4.1 工艺参数

废硫酸真空解析再生的工艺参数如下：

- 真空度不低于 -80 kPa ;
- 再生硫酸中游离氯含量不大于 0.1% ;
- 脱氯温度控制在常温。

3.4.4.2 过程控制

废硫酸真空解析再生的过程控制如下:

- 对待处理的硫酸游离氯应进行检测;
- 根据出口游离氯指标,对脱氯塔中的液位、回流量、真空度解析调节控制,以保证出口指标及产品质量;
- 脱氯系统要维持不低于2倍循环槽容积的酸液循环量。

3.4.5 成品控制

废硫酸真空解析再生得到的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。

3.4.6 设备要求

- 3.4.6.1 脱氯设备:应耐酸、耐负压的材质。
- 3.4.6.2 真空设备:应保证 -0.08 MPa 以上的机械真空泵。
- 3.4.6.3 管道:宜为氯化聚氯乙烯(CPVC)材质。
- 3.4.6.4 尾气处理设备:耐碱材质。

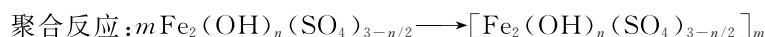
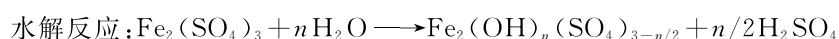
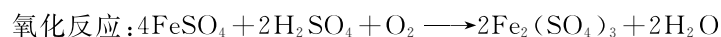
3.5 生产聚合硫酸铁

3.5.1 适用范围

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% ,硫酸亚铁质量浓度不低于 180 g/L 。

3.5.2 原理

废硫酸中硫酸亚铁在硫酸介质下被催化氧化(以氧气为例),经水解聚合生成高价多核聚合物。



3.5.3 工艺流程

3.5.3.1 工艺流程描述

废硫酸必要时先经净化,然后导入废酸池沉淀除去颗粒杂质,导入配料釜,投入适当比例的废硫酸、硫酸亚铁、浓硫酸,混合均匀后,泵入反应釜,经催化氧化聚合,生产聚合硫酸铁。

3.5.3.2 工艺流程图

废硫酸生产聚合硫酸铁工艺流程见图5。

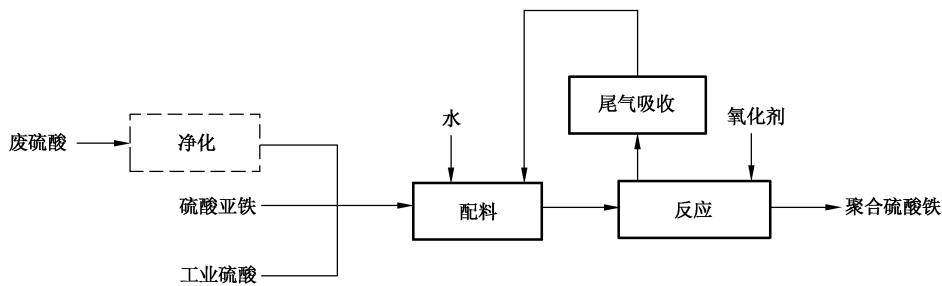


图 5 废硫酸生产聚合硫酸铁工艺流程图

3.5.4 工艺过程控制

3.5.4.1 工艺参数

- 生产聚合硫酸铁的工艺参数如下：
- 氧化聚合温度不低于 50 ℃；
 - 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空气或纯氧，催化剂为硝酸或亚硝酸钠。

3.5.4.2 过程控制

- 生产聚合硫酸铁的过程控制如下：
- 升温过程中，严格控制通蒸汽的速度；
 - 氧化聚合过程中，投加氧化剂应少量多次，通氧气流量应根据压力及时调整；
 - 定时检测尾气吸收液，及时更换；
 - 尾气吸收中水吸收液回用至生产配料；
 - 尾气吸收中碱吸收液回用。

3.5.5 成品控制

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，应符合表 2 的规定。

表 2

项 目	指 标
全铁(Fe)w/% ≥	11.0
还原性物质(以 Fe ²⁺ 计)w/% ≤	0.10
盐基度 w/%	5.0~20.0
pH	1.5~3.0
密度(20 ℃)/(g/cm ³) ≤	1.45
不溶物 w/% ≤	0.3
砷(As)w/% ≤	0.000 5
铅(Pb)w/% ≤	0.001

表 2（续）

项 目		指 标
镉(Cd) <i>w</i> /%	≤	0.000 25
汞(Hg) <i>w</i> /%	≤	0.000 05
铬(Cr) <i>w</i> /%	≤	0.002 5
锌(Zn) <i>w</i> /%	≤	0.005
镍(Ni) <i>w</i> /%	≤	0.005

3.5.6 设备要求

- 3.5.6.1 储酸设备:应耐腐蚀。
- 3.5.6.2 聚合反应釜:应耐温、耐腐蚀。
- 3.5.6.3 尾气处理设备:应使用玻璃钢或聚丙烯(PP)。

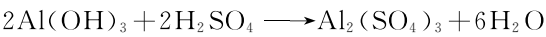
3.6 生产硫酸铝

3.6.1 适用范围

适用于硫酸清洗铝材产生的含铝废硫酸的处理处置。

3.6.2 原理

废硫酸与氢氧化铝反应,生成硫酸铝。



3.6.3 工艺流程

3.6.3.1 工艺流程描述

废硫酸经净化后与氢氧化铝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。

3.6.3.2 工艺流程图

废硫酸生产硫酸铝工艺流程见图 6。

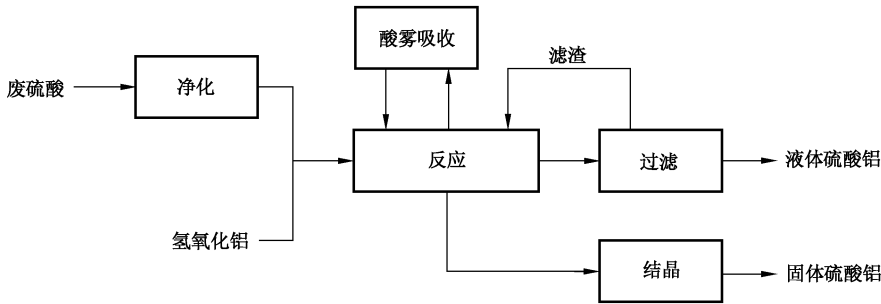


图 6 废硫酸生产硫酸铝工艺流程图

3.6.4 工艺过程及控制

3.6.4.1 工艺参数

生产硫酸铝的工艺参数如下：

- 酸溶温度不低于 100 ℃,反应时间 1 h~2 h；
- 反应设备内硫酸溶液的质量分数不低于 20%。

3.6.4.2 过程控制

生产硫酸铝的过程控制如下：

- 对待处理的含铝废硫酸应进行检测；
- 废硫酸贮存在贮酸池中,使不同时段、不同浓度的废硫酸浓度和成分混合均匀；
- 通过净化手段去除废硫酸中的泡沫、重金属和有机物杂质等影响工艺安全和产品品质的成分；
- 酸溶过程应进行搅拌；
- 尾气吸收产生的吸收液回用至生产配料。

3.6.5 成品控制

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表 3 要求。

表 3

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) $w/\%$	$\leq$ 0.001 0	0.000 5
铅(Pb) $w/\%$	$\leq$ 0.005	0.000 2
镉(Cd) $w/\%$	$\leq$ 0.003	0.001
汞(Hg) $w/\%$	$\leq$ 0.000 1	0.000 05
铬(Cr) $w/\%$	$\leq$ 0.005	0.002

3.6.6 设备要求

3.6.6.1 酸溶设备:应耐温、耐腐蚀。

3.6.6.2 过滤设备:宜为耐腐蚀增强聚丙烯箱式压滤机。

3.6.6.3 尾气处理设备、酸雾吸收设备:应使用玻璃钢或聚丙烯(PP)或聚乙烯(PE)材质。

3.7 生产硫酸镁

3.7.1 适用范围

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。

3.7.2 原理

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。

3.7.3 工艺流程

3.7.3.1 工艺流程描述

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符合标准的硫酸镁。

3.7.3.2 工艺流程图

废硫酸生产硫酸镁工艺流程见图 7。

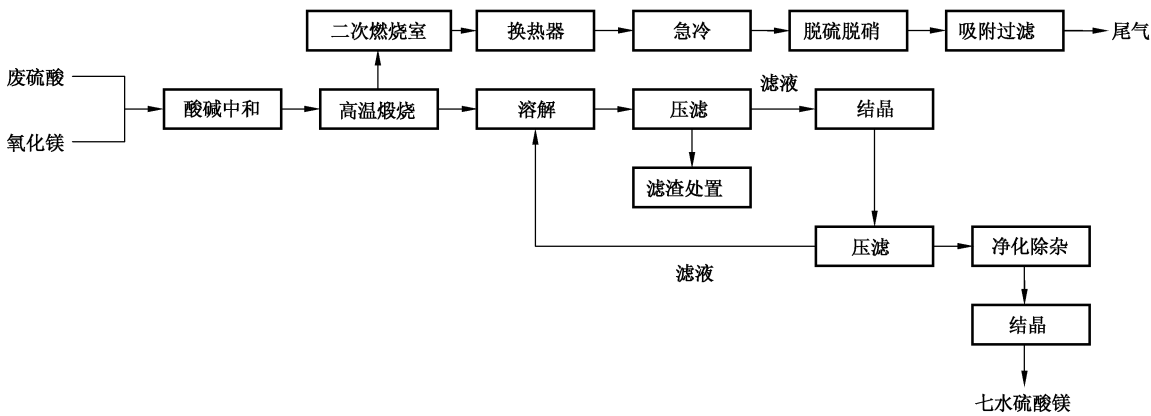


图 7 废硫酸合成硫酸镁工艺流程图

3.7.4 工艺过程及控制

3.7.4.1 工艺参数

- 废硫酸生产硫酸镁的工艺参数如下：
- 废硫酸预热温度：60℃～80℃；
 - 中和反应温度不低于 95℃，熟化 1 h，pH：5.5～7.2；
 - 煅烧温度：700℃～800℃。

3.7.4.2 过程控制

尾气应经二次燃烧，回收热能、脱硫脱硝，吸附过滤后达标排放。
压滤工序产生的废渣统一收集后，委托有危废处置资质的单位处置。

3.7.5 成品控制

七水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。

3.7.6 主要设备

- 3.7.6.1 中和反应器：应耐温、耐腐蚀。
- 3.7.6.2 高温氧化系统：回转式或沸腾式氧化装置。
- 3.7.6.3 过滤设备：应耐腐蚀。

4 环境保护

- 4.1 在废硫酸处理处置过程中产生的尾气经处理后排放应符合 GB 26132 及环保部门的要求。
 - 4.2 在废硫酸处理处置过程中产生的废水经处理后排放应符合 GB 26132 及环保部门的要求。
 - 4.3 在废硫酸处理处置过程中产生的废渣应交有资质单位处理。
-