

团体标准

T/HAEPCI 67-2025

不锈钢酸洗废液资源利用制酸洗钝化液及镍铁合金中间体技术规范

Technical specification for recycling stainless steel pickling waste liquid into
pickling - passivation solution and ferronickel intermediate

2025-08-26 发布

2025-09-25 实施

湖南省环境治理行业协会 发布

目 次

前 言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 2

4 一般要求 2

5 生产工艺与技术要求 2

6 产品质量指标 4

7 包装、运输和贮存 7

8 环境保护要求 7

前 言

本文件根据GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写》起草。

本文件由湖南省环境治理行业协会提出并归口。

本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件起草单位：浙江力高环保科技有限公司、湖南工业大学、长沙星净新材料技术有限公司、长沙理工大学、中国煤炭科工集团杭州研究院、温州大学生物与环境科学学院、温州华昱化工有限公司、温州海喆水务有限公司、温州嘉靖环境发展有限公司。

本文件主要起草人：徐磊、彭智慧、王琮、郎超、贾文秀、杨宝仪、王磊、杨晓焱、曹杨、刘臣亮、张业健、朱品儒、潘琍真、辛国权、杨凡、徐林、章福志。

本文件由湖南省环境治理行业协会负责管理和解释，浙江力高环保科技有限公司负责具体技术内容的解释。在应用过程中如有需要修改与补充的建议，请将相关资料寄送湖南省环境治理行业协会标准管理部门。

不锈钢酸洗废液资源利用制酸洗钝化液及镍铁合金中间体技术规范

1 范围

本文件规定了不锈钢酸洗废液资源利用制酸洗钝化液及镍铁合金中间体的术语和定义、一般要求、生产工艺与技术要求、包装、运输和贮存、环境保护要求。

本文件适用于不锈钢酸洗与钝化过程中产生的废酸、废槽液、废水等资源再利用制酸洗钝化液及镍铁合金中间体。

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/T 223.25 钢铁及合金化学分析方法 丁二酮肟重量法测定镍量
- GB/T 223.73 钢铁及合金 铁含量的测定 三氯化钛-重铬酸钾滴定法
- GB/T 320 工业用合成盐酸
- GB/T 337.2 工业硝酸 稀硝酸
- GB/T 534 工业硫酸
- GB/T 1611 工业重铬酸钠
- GB/T 2091 工业磷酸
- GB/T 3138 金属及其他无机覆盖层 表面处理 术语
- GB/T 5267.4 紧固件表面处理 耐腐蚀不锈钢钝化处理
- GB/T 6284 化工产品中水分测定的通用方法 干燥减量法
- GB/T 7744 工业氢氟酸
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 9174 一般货物运输包装通用技术条件
- GB 12463 危险货物运输包装通用技术条件
- GB/T 14591 水处理剂 聚合硫酸铁
- GB 15603 危险化学品仓库储存通则
- 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 18598 危险废物填埋污染控制标准
- GB 30077 危险化学品单位应急救援物资配备要求
- GB/T 32784 含镍生铁 铬含量的测定 过硫酸铵-硫酸亚铁铵滴定法
- HJ 819 排污单位自行监测技术指南
- HJ 1259 危险废物管理计划和管理台账制定技术导则
- HG/T 2324 工业重铬酸钾
- HG/T 5112 扩散渗析阴膜
- SY/T 5092 钻井液用降滤失剂 磺化褐煤
- SJ 20893 不锈钢酸洗与钝化规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

不锈钢酸洗废液 stainless steel pickling waste liquid

本文件中不锈钢酸洗废液特指不锈钢酸洗与钝化过程中产生的废酸、废槽液、废水等，主要含有金属离子（如铁、铬、镍等）、酸性物质（如硝酸、氢氟酸、硫酸、盐酸）和盐类。

3.2

酸洗 pickling

采用化学药剂（如硝酸）去除不锈钢表面的氧化皮和锈蚀物。

[来源：GB/T 3138-2015, 3.54.1、3.151；SJ 20893-2003, 3.3.2；有修改]

3.3

钝化 passivation

采用化学药剂（如硝酸）处理不锈钢表面，促进其形成致密、稳定的富铬氧化膜，以提升耐腐蚀性的工艺过程。

[来源：GB/T 5267.4-2009, 3.1；有修改]

3.4

酸洗钝化液 pickling-passivation solution

本文件中酸洗钝化液特指不锈钢酸洗与钝化过程中使用的化学药剂（如硝酸）。

3.5

镍铁合金中间体 ferronickel intermediate

本文件中镍铁合金中间体特指在不锈钢酸洗废液资源化过程中，通过还原、铁氧化物反应提取镍、铁、铬元素形成的，用于镍铁合金熔炼的过渡性原料。

4 一般要求

4.1 处理处置不锈钢酸洗废液的企业应符合国家及地方环境准入条件，并遵守《危险废物经营许可证管理办法》等相关法律法规。

4.2 企业应依法取得“危险废物经营许可证”等相关资质，并确保资质在有效期内，不得超范围经营。

4.3 不锈钢酸洗废液在企业内的临时贮存应符合 GB 18597 的规定，确保贮存设施的安全性和环保性。

4.4 不锈钢酸洗废液在企业内的临时贮存应根据 HJ 1259 的要求采用电子管理台账等技术手段对危险废物贮存过程进行信息化管理。

5 生产工艺与技术要求

5.1 工艺流程

- 5.1.1 粗过滤：不锈钢酸洗废液首先经过粗过滤去除废液中块状固形物的砂石或其他非金属杂物。
- 5.1.2 扩散渗析：经 5.5.1 工序处理的不锈钢酸洗废液经过阴离子交换膜，优先分离酸根离子 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- ，金属离子 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 被截留成为浓缩液。酸根离子 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 形成一定浓度的稀硝酸、氢氟酸、硫酸和盐酸混合溶液。
- 5.1.3 蒸发浓缩：经 5.5.2 工序处理得到的浓缩液加入硫酸，然后蒸发、馏分得到硝酸、氢氟酸和盐酸的混合溶液，浓缩物进入 5.5.4 工序。
- 5.1.4 酸洗钝化液的配制：经 5.5.2 工序得到的稀硝酸、氢氟酸、硫酸和盐酸混合溶液与 5.5.3 工序得到硝酸、氢氟酸和盐酸的混合酸进行配制，必要时加入浓的相关酸和其他化学试剂配制成酸洗钝化液。
- 5.1.5 结晶过滤：经 5.5.3 工序得到的浓缩液冷却后加入相应硫酸盐晶种进行结晶反应，得到硫酸盐结晶，结晶产物经过滤后，滤液回用至 5.5.3 工序，滤渣送至 5.5.6 工序。
- 5.1.6 镍铁合金中间体的制备：经 5.5.5 得到的滤渣加水溶解，再加入铁粉进行还原，然后加入碱液调节 pH 值，进行加热，通入空气发生铁氧化反应，反应后过滤得到镍铁合金中间体。

具体工艺流程见图1。

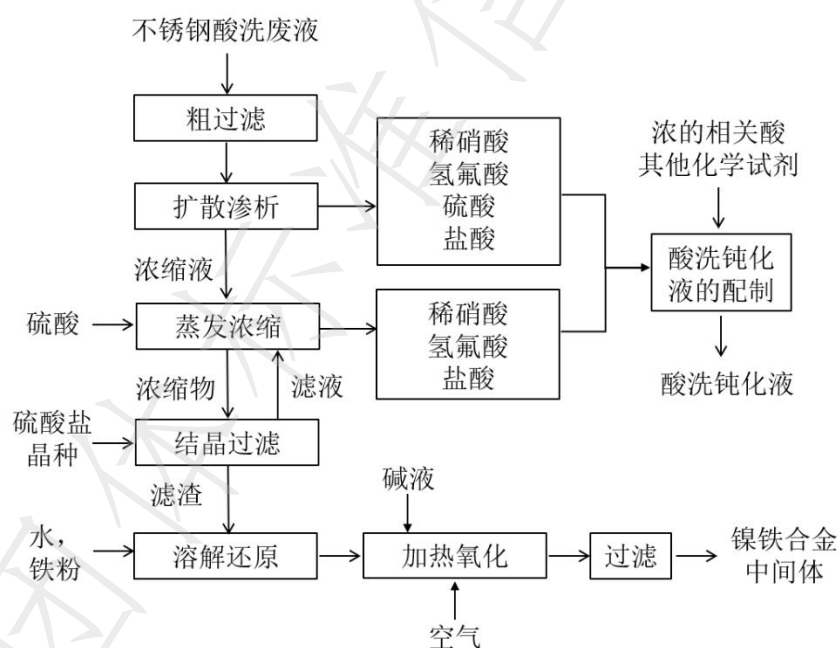


图 1 工艺流程图

5.2 粗过滤

- 5.2.1 过滤系统材质应耐酸腐蚀。
- 5.2.2 粗过滤后废液固形物含量应 $\leq 0.5\%$ 。

5.3 扩散渗析

- 5.3.1 扩散渗析系统应采用阴离子交换膜，其性能应符合 HG/T 5112 的要求。
- 5.3.2 扩散渗析装置应整体置于负压密闭罩内。
- 5.3.3 酸根离子 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 的透过率应 $\geq 90\%$ ，酸回收率 $\geq 85\%$ 。
- 5.3.4 金属离子 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} 的截留率应 $\geq 95\%$ ，浓缩液中 $Fe^{3+}+Cr^{3+}+Ni^{2+}$ 总浓度 $\geq 50g/L$ 。

5.4 蒸发浓缩

- 5.4.1 蒸发设备必须完全密闭。
- 5.4.2 蒸发温度应 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.4.3 蒸发时真空度保持在 $-0.08\sim-0.1\text{MPa}$ 。
- 5.4.4 馏分后得到的稀硝酸质量分数不低于 20%。

5.5 酸洗钝化液的配制

- 5.5.1 酸液配制应在密闭的带搅拌装置的配酸槽中进行。
- 5.5.2 应采用计量泵等密闭投加方式。

5.6 结晶过滤

- 5.6.1 结晶反应前应将浓缩物温度冷却至 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.6.2 结晶沉淀 pH 控制在 $1.5\sim 2.5$ 。
- 5.6.3 结晶反应时搅拌频率控制在 $100\sim 200\text{ r/min}$ 。
- 5.6.4 结晶反应时间控制在 $15\sim 30\text{min}$ 。
- 5.6.5 结晶反应后应冷却沉淀 $20\sim 30\text{min}$ 。
- 5.6.6 结晶产物经沉淀过滤后，滤渣含水率 $\leq 25\%$ 。

5.7 镍铁合金中间体的制备

- 5.7.1 溶解还原段中滤渣加水溶解至溶液中 Fe^{3+} 浓度在 $100\sim 150\text{g/L}$ 范围。
- 5.7.2 溶解还原段中按照 $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^0=1:1$ 摩尔比进行铁粉添加，铁粉添加量公式为：

$$\begin{aligned} M(\text{Fe}^0) &= n(\text{Fe}^{3+}) \times 56 \\ &= (C \times V / 56) \times 56 \\ &= C \times V \end{aligned}$$

其中：C 为 Fe^{3+} 浓度， g/L ；V 为溶液体积，L。

- 5.7.3 加热氧化段调节溶液 pH 在 $7\sim 9$ 范围内。
- 5.7.4 加热氧化段反应温度保持在 $80^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.7.5 加热氧化段反应时间控制在 $20\sim 30\text{min}$ 。

6 产品质量指标

6.1 酸洗液质量指标

按照酸洗后的质量要求，酸洗液的配制有 A、B、C、D、E 五种类型。奥氏体不锈钢可任选 A、B、C 中的一种酸洗液，马氏体不锈钢可任选 D、E 中的一种酸洗液。

6.1.1 A 类酸洗液

A 类酸洗液质量指标见表 1。

表 1 A 类酸洗液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液中含量 (g/L)	质量标准
氢氟酸	HF	工业级, 密度 1.10g/cm ³	130~140	GB/T 7744
聚合硫酸铁	[Fe ₂ (OH) _n (SO ₄) _{3-n/2}] _n	淡黄色无定型固体	300~330	GB/T 14591

6.1.2 B 类酸洗液

B类酸洗液质量指标见表2。

表 2 B 类酸洗液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液中含量 (g/L)	质量标准
硫酸	H ₂ SO ₄	工业级, 密度 1.84 g/cm ³	80~100	GB/T 534
硝酸	HNO ₃	工业级, 密度 1.42 g/cm ³	70~80	GB/T 337.2
氢氟酸	HF	工业级, 密度 1.10 g/cm ³	40~50	GB/T 7744
磺化煤	—	黑褐色粉末	1~1.5	SY/T 5092

6.1.3 C 类酸洗液

C类酸洗液质量指标见表3。

表 3 C 类酸洗液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液中含量 (g/L)	质量标准
硫酸	H ₂ SO ₄	工业级, 密度 1.84 g/cm ³	150~180	GB/T 534
氢氟酸	HF	工业级, 密度 1.10 g/cm ³	40~50	GB/T 7744
硝酸	HNO ₃	工业级, 密度 1.42 g/cm ³	10~30	GB/T 337.2
盐酸	HCl	工业级, 密度 1.18 g/cm ³	5~15	GB/T 320

6.1.4 D 类酸洗液

D类酸洗液质量指标见表4。

表 4 D 类酸洗液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液中含量 (g/L)	质量标准
硝酸	HNO ₃	工业级, 密度 1.42 g/cm ³	120~450	GB/T 337.2
氢氟酸	HF	工业级, 密度 1.10 g/cm ³	100~120	GB/T 7744

6.1.5 E 类酸洗液

E类酸洗液质量指标见表5。

表 5 E 类酸洗液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液中含量 (g/L)	质量标准
硝酸	HNO ₃	工业级, 密度 1.42 g/cm ³	140~150	GB/T 337.2
磷酸	H ₃ PO ₄	工业级, 密度 1.70 g/cm ³	110~120	GB/T 2091

6.2 钝化液质量指标

钝化液可选择表6、表7、表8、表9中的任一种，分别是A、B、C、D四种类型。钝化液配制时，尽可能不采用重铬酸盐。

6.2.1 A类钝化液

A类钝化液质量指标见表6。

表6 A类钝化液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液含量 (g/L)	质量标准
硝酸	HNO ₃	工业级，密度 1.42 g/cm ³	300~500	GB/T 337.2

6.2.2 B类钝化液

B类钝化液质量指标见表7。

表7 B类钝化液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液含量 (g/L)	质量标准
硝酸	HNO ₃	工业级，密度 1.42 g/cm ³	45~60	GB/T 337.2
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	工业级，合格品	12~30	HG/T 2324

6.2.3 C类钝化液

C类钝化液质量指标见表8。

表8 C类钝化液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液含量 (g/L)	质量标准
硝酸	HNO ₃	工业级，密度 1.42 g/cm ³	180~470	GB/T 337.2
氢氟酸	HF	工业级，密度 1.10 g/cm ³	90~140	GB/T 7744

6.2.4 D类钝化液

D类钝化液质量指标见表9。

表9 D类钝化液质量指标

原料名称	分子式	质量规格	溶液含量 (g/L)	质量标准
硝酸	HNO ₃	工业级，密度 1.42 g/cm ³	230~600	GB/T 337.2
重铬酸钠	Na ₂ Cr ₂ O ₇ · 2H ₂ O	工业级，合格品	70~300	GB/T 1611

6.3 镍铁合金中间体质量指标

镍铁合金中间体质量指标见表10。

表10 镍铁合金中间体质量指标

项目	一等品	二等品	测试方法
镍 (Ni) 质量分数/%	≥3	≥1	GB/T 223.25
铁 (Fe) 质量分数/%	≥10	≥15	GB/T 223.73

铬 (Cr) 质量分数/%	≥5	≥3	GB/T 32784
水分/%	40~82	50~81	GB/T 6284

7 包装、运输和贮存

7.1 包装、运输要求

- 7.1.1 酸洗钝化液的包装材质为 PE 桶，包装、运输应符合 GB 12463 的要求。
- 7.1.2 镍铁合金中间体包装材质为 PE 内胆的编织袋，包装、运输应符合 GB/T 9174 的要求。

7.2 贮存要求

- 7.2.1 酸洗钝化液的贮存应符合 GB 15603 的要求，贮存期限为未开封 6 个月、开封后 15 天。
- 7.2.2 镍铁合金中间体贮存于干燥、低湿度环境，贮存湿度≤60%，避免与腐蚀性物质接触。

8 环境保护要求

8.1 废气处理

酸洗钝化液及镍铁合金中间体生产过程中产生的废气应经有效收集和处理，排放应符合GB 16297的要求。

8.2 废水处理

酸洗钝化液及镍铁合金中间体生产过程中产生的废水优先循环利用，外排时需取得地方环境保护行政部门的排污许可证，并符合GB 8978的限值要求。

8.3 废渣处理

酸洗钝化液及镍铁合金中间体生产过程中产生的废渣的处理处置应符合GB 18597和GB 18598的要求。

8.4 环境监测

酸洗钝化液及镍铁合金中间体生产过程中产生的废气、废水和废渣的监测应遵循HJ 819的要求。

8.5 应急处理

企业应依据风险评估结果，按GB 30077要求配备应急救援物资，并建立与泄漏风险等级相匹配的应急响应程序，确保在发生事故时能够迅速、有效地实施先期处置。