

# 《水处理剂用钛白粉副产硫酸》

## 编制说明

（征求意见稿）

标准编制组

2022年9月

## （一）工作简况

### 1 任务来源

本标准由广西金茂钛业有限公司提出，并通过了中国硫酸工业协会硫和硫酸团体标准技术委员会的立项审查，标准的计划编号为 CSAIA2021006，由广西金茂钛业有限公司牵头编制《水处理剂用钛白粉副产硫酸》团体标准。

### 2 标准主要起草单位、协作单位

起草单位：

主要起草人：

### 3 制定标准的目的和意义

1) 利于国家监管：硫酸法钛白粉副产硫酸有很大的价值，如果作为废物交由第三方，那么运输本身就存在一定的风险，再加上第三方处理能力参差不齐，一旦发生倾倒或处理不当，对于国家和生产企业都有很大的压力。如果能够资源化，从产生到去向都非常清晰的情况下，更有利于国家监管。

2) 效益最大化：硫酸法钛白粉副产硫酸的利用，让上下游企业以最小的投入实现经济、资源最大化，符合国家资源化的思路。

3) 适应市场：团体标准的制定，为副产硫酸的合法使用提供了一个依据，更能适应市场经济，更具有实际实施意义。

### 4 主要工作过程和工作内容

1) 2021年9月-11月：2021年9月，广西金茂钛业有限公司向中国硫酸工业协会提交了《硫酸法钛白粉副产硫酸团体标准申报项目的总体情况说明》、《硫酸法钛白粉副产硫酸团体标准项目计划汇总表》、《硫酸法钛白粉副产硫酸团体标准项目建议书》，并通过了立项审查，2021年11月正式立项；

2) 2021年11月-2022年2月：为了解硫酸法钛白粉副产硫酸的生产情况，进行了初步调研，本次采取线上调研的形式，将调研表发放给硫酸法钛白粉生产企业，企业完善信息后反馈至协会。

3) 2022年3月-8月：根据前期调研工作，协会与标准起草单位、参与单位沟通后，确定了硫酸法钛白粉副产硫酸样品检测的工作方案，于2022年4月正式开始样品检测工作。检测方案确定了样品检测工作流程，选取10家企业，邮寄企业副产硫酸的样品至第三方检测机构（深圳准诺检测有限公司）。根据对样品检测结果的整理和分析，确定了标准技术要求指标，并完成了标准讨论稿。

3) 2022年8月23日：标准工作组通过腾讯视频会议线上召开标准讨论会，会上对样品检测结果进行了详细分析，并对标准文本和编制说明进行了充分讨论。专家提出，由于钛白粉行业特殊情况，副产硫酸的外观不会是无色透明的，故指标中对外观的要求应删去“无

色透明”的要求；另外，钛白粉副产硫酸中钙镁铝含量地区差异大，后续应确定其含量对生产净水剂是否有影响，根据情况确定是否对其进行限值等意见和建议；还需要调研钛白粉副产硫酸是否有其他用途，根据调研结果确定是否更改标准名称。

4) 2022年8月-9月：工作组针对样品补测数据的分析并核实了钙镁铝及灰分对制备水处理剂并无较大影响，也对硫酸法钛白粉副产硫酸的其他用途进行了调研，目前行业内比较成熟的用途是做水处理剂，综合上述情况，对标准文本及编制说明进行了修改，并将标准名称改为《水处理剂用钛白粉副产硫酸》，形成征求意见稿。

5) 2022年9月-11月：将标准征求意见稿公开征求意见，并对意见进行汇总整理，根据意见对征求意见稿进行修改。

## (二) 标准编制原则和确定标准主要内容的依据

### 1 标准编制原则

标准的编制遵循“规范性、一致性、适用性、可操作性”的原则，与国际通行标准接轨，注重标准可操作性。

#### (1) 规范性

本标准严格按照国家标准 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》、GB/T 20001.10—2015《标准编写规则 第10部分：产品标准》及相关法规的要求进行编写和表述。

#### (2) 一致性

尽量与现行有效的国家法律、法规、标准保持一致，对水处理剂用钛白粉副产硫酸的技术指标和要求作出相应的规定。

#### (3) 适用性

制定的水处理剂用钛白粉副产硫酸产品的技术指标，应满足下游用户的生产要求，并且不与其他相同应用的硫酸标准发生冲突，同时最大程度地利用副产硫酸，使资源利用最大化。

#### (4) 可操作性

标准编制标准既要充分考虑到本行业的发展现状与特点，又要有一个适宜的范围与程度，提高标准贯彻实施的可操作性。

### 2 确定标准主要内容的依据

确定标准主要内容的依据有：

(1) 参考现有的 GB/T 534-2014《工业硫酸》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、T/CSAIA 003-2021《废酸制备水处理剂技术要求 第1部分 聚合硫酸铁》及部分化工企业制定的副产硫酸企业标准，据此确定水处理剂用钛白粉副产硫酸的检验方法、检验规则，及标志、包装、运输、贮存、安全等方面的要求；

(2) 使用硫酸法钛白粉副产硫酸的企业及第三方检测机构对副产硫酸样品的各项技术

指标的检测结果，以及下游客户的具体采购要求、下游客户产品的国家及行业标准等，据此确定水处理剂用钛白粉副产硫酸的技术指标具体要求、数值、范围等。

### 3 行业概况

硫酸广泛应用于制造肥料、药物、炸药、颜料、洗涤剂、蓄电池等，以及净化石油、金属冶炼以及染料等工业中。在许多生产过程中，硫酸的利用率很低，除肥料行业基本不产生废硫酸，其它行业在硫酸应用的同时基本都有废硫酸的产生。我国是全球最大的钛白粉生产国，其中硫酸法钛白粉产量占比超过 90%，现在每年全国硫酸法钛白粉副产稀硫酸约 2000 多万吨，绝大多数是 20%-25%的酸浓度，含有大量的铁离子和少量的钛，少部分酸浓只有 2-5%。如何安全环保低成本的处理处置这些稀硫酸既是生态文明建设的需要，也是决定相关钛白粉企业生存与发展的决定因素。

目前针对 2-5%酸浓的稀硫酸，处理方式主要是中和，产生钛石膏以安全堆存为主。针对 20-25%的稀硫酸，处理的方法则相对较多。一是将稀硫酸蒸发浓缩、将其中大部分的硫酸亚铁结晶出来，浓缩后的硫酸可返回系统循环利用，也可作为下游磷矿石萃取磷酸的原料；二是将稀硫酸直接用于制备水处理剂聚合硫酸铁、聚合硫酸铝、硫酸亚铁等。

对于钛白粉副产稀硫酸浓缩后返回系统循环利用的，从工艺和环保的角度都无可厚非。但对于直接利用制备水处理剂和经浓缩后用于磷矿石制磷酸，均对其稀硫酸的品质和污染因子未加以限制，导致下游产品的品质无法保证，对其中的污染因子监管缺失。

以水处理剂为例，据不完全统计，我国每年生产水处理剂超过 200 多万吨，其中 90%以上原料均采用其他行业副产酸。其中，一些来源明确、杂质成分简单、毒性较低的副产酸（如钛白粉副产稀硫酸占比最大），用于生产水处理剂的环境风险可控，又可以降低成本，是资源化利用的理想出路。但由于缺乏钛白粉副产硫酸的产品标准，导致一些不法分子将其他行业产生的毒性较大的废酸，以钛白粉副产硫酸的名义用于制备的水处理剂，使水处理剂成为废酸污染转移的“绿色通道”。

钛白粉副产硫酸的综合利用目前处于“被动”的中和，中和后形成大量的“钛石膏”堆存，随着科学技术的不断提高，研究和制定钛白粉行业副产硫酸的相关标准，以保障其资源化利用十分必要。

## （三）标准制定的主要内容

### 1 主要内容

本标准主要内容包括：

- （1）范围
- （2）规范性引用文件
- （3）术语和定义
- （4）技术要求

- (5) 试验方法
- (6) 检验规则
- (7) 标志、标签和随行文件
- (8) 包装、运输和贮存
- (9) 安全

## 2 范围

本文件规定了水处理剂用钛白粉副产硫酸的技术要求，试验方法，检验规则，标志、标签和随行文件，包装、运输和贮存，安全方面的要求。

本文件适用于硫酸法钛白粉生产过程中副产的可用于制备水处理剂的硫酸。

## 3 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 190 危险货物包装标志
- GB/T 534 工业硫酸
- GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备
- GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准溶液的制备
- GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
- GB/T 6680 液体化工产品采样通则
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB 13392 道路运输危险货物车辆标志
- GB 15258 化学品安全标签编写规定
- GB 15603 常用化学危险品贮存通则
- GB/T 23948 无机化工产品中水不溶物测定通用方法
- GB/T 30902 无机化工产品 杂质元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)
- GB/T 33086 水处理剂 砷和汞含量的测定 原子荧光光谱法
- GB/T 40124 再生硫酸技术要求及试验方法

## 4 技术要求

### 4.1 评价指标的选取

为准确了解硫酸法钛白粉副产硫酸的质量情况，标准编制工作组对采用硫酸法生产钛白粉企业的副产硫酸样品进行了全项或分项检测。外观的检测方法为自然光下目视观察，硫酸含量、灰分的检测方法按照 GB/T 534—2014 中的规定，酸不溶物检测方法按照 GB/T 23948—2009 中的规定，全铁（TFe）、还原性物质检测方法按照 GB/T 14591—2016 中的规定，二氧化钛（TiO<sub>2</sub>）检测方法按照 GB/T 10531—2016 中的规定，铅（Pb）、镉（Cd）、铬（Cr）、锌

(Zn)、镍 (Ni)、钛 (Ti)、钙 (Ca)、镁 (Mg)、铝 (Al)、钾 (K)、钠 (Na)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、硅 (Si)、锆 (Zr) 检测方法按照 GB/T 30902—2014 中的规定, 砷 (As)、汞 (Hg) 检测方法按照 GB/T 33086—2016 中的规定; 检测结果分别见表 1、表 2、表 3 和表 4。

表 1 外观、硫酸、水不溶物、灰分和全铁含量

项目 编号	外观	$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	$\omega(\text{酸不溶物})/\%$	$\omega(\text{灰分})/\%$	$\omega(\text{TFe})/\%$
样品 1	浅黄色液体	17.9	<0.004	4.64	3.21
样品 2	浅黄色液体	16.8	<0.004	4.47	3.01
样品 3	浅黄色液体	17.8	<0.004	6.07	3.35
样品 4	浅黄色液体	17.6	<0.004	4.51	3.27
样品 5	棕色浑浊液体	23.1	<0.004	7.81	3.85
样品 6	棕色浑浊液体	25.3	<0.004	8.22	4.55
样品 7	棕色浑浊液体	26.3	<0.004	8.27	4.53
样品 8	棕色浑浊液体	26.8	<0.004	8.57	4.61
样品 9	棕色浑浊液体	22.5	<0.004	7.15	3.95
样品 10	棕色浑浊液体	22.7	<0.004	7.25	3.94
样品 11	棕色浑浊液体	22.8	<0.004	7.47	3.96
样品 12	棕色浑浊液体	25.9	<0.004	9.62	4.3
样品 13	棕色浑浊液体	25.8	<0.004	8.94	4.31
样品 14	棕色浑浊液体	26.1	<0.004	8.45	11
第三方检测机构: 深圳准诺检测有限公司					

从表 1 可以看出, 各企业副产硫酸外观颜色有一定差异, 但基本呈浅黄色或呈棕色, 并有浑浊情况; 硫酸含量大部分在 20% 以上; 酸不溶物含量均小于 0.004; 副产硫酸中灰分含量相对较高, 一般为 7%~9%, 灰分含量最高的接近 10%; 副产硫酸中含有丰富的铁元素, 全铁含量为 3.0%~5.0%。

表 2 还原性物质、二氧化钛、铅、镉和铬含量

项目 编号	$\omega(\text{还原性物质})/\%$	$\omega(\text{TiO}_2)/\%$	$\omega(\text{Pb})/\%$	$\omega(\text{Cd})/\%$	$\omega(\text{Cr})/\%$
样品 1	3.13	<0.1	0.000133	0.0000424	0.0029
样品 2	2.97	<0.1	0.00011	0.0000374	0.0024
样品 3	3.27	<0.1	0.0000812	0.0000414	0.00277
样品 4	3.23	<0.1	0.000101	0.0000397	0.00267
样品 5	3.81	<0.1	0.000564	<0.00000150	0.0126
样品 6	4.58	<0.1	0.000242	0.0000015	0.0132
样品 7	4.55	0.1	0.000249	0.0000015	0.0139
样品 8	4.68	0.34	0.000275	0.0000015	0.0139
样品 9	3.92	<0.1	0.000275	0.0000125	0.00361

样品 10	3.93	<0.1	0.000268	0.00000883	0.00356
样品 11	3.92	<0.1	0.00026	0.0000111	0.00376
样品 12	4.13	<0.1	0.0000741	<0.0000015	0.0102
样品 13	4.04	<0.1	0.0000965	<0.0000015	0.0105
样品 14	3.86	<0.1	0.0000778	<0.0000015	0.0102
第三方检测机构：深圳准诺检测有限公司					

从表 2 中可以看出，副产硫酸中还原性物质含量较高，为 3.0%~5.0%；二氧化钛含量均低于 0.1%；结果显示，各样品中铅、镉、铬的含量相差不大，铅含量均小于 0.002%；镉含量均小于 0.0005%；铬含量均小于 0.02%。

表 3 锌、镍、钛、砷、汞含量

项目 编号	$\omega(\text{Zn})/\%$	$\omega(\text{Ni})/\%$	$\omega(\text{Ti})/\%$	$\omega(\text{As})/\%$	$\omega(\text{Hg})/\%$
样品 1	0.00248	0.000543	0.168	0.000049	0.0000015
样品 2	0.00133	0.000533	0.125	0.000024	<0.0000004
样品 3	0.00191	0.000511	0.152	0.000027	<0.0000004
样品 4	0.00187	0.000646	0.136	0.000029	<0.0000004
样品 5	0.0105	0.00315	0.193	0.000009	0.0000005
样品 6	0.00766	0.00172	0.261	0.000168	0.0000009
样品 7	0.00758	0.00169	0.29	0.000219	<0.0000004
样品 8	0.00802	0.00164	0.373	0.000255	<0.0000004
样品 9	0.00408	0.0015	0.114	0.000016	<0.0000004
样品 10	0.00406	0.0015	0.117	0.000015	0.0000008
样品 11	0.0043	0.00158	0.121	0.000015	<0.0000004
样品 12	0.00319	0.0022	0.256	0.000153	<0.0000004
样品 13	0.00325	0.00221	0.262	0.000157	<0.0000004
样品 14	0.00319	0.00195	0.286	0.000141	<0.0000004
第三方检测机构：深圳准诺检测有限公司					

从表 3 可以看出，副产硫酸中锌含量均低于 0.05%，镍含量均低于 0.005%，钛含量 1.5%~4.0%，砷含量均低于 0.001%，汞含量过低，部分样品中汞含量低于仪器检出限。

表 4 钙、镁、铝、钾、钠、铜、锰、硅、锆含量

项目 编号	$\omega(\text{Ca})/\%$	$\omega(\text{Mg})/\%$	$\omega(\text{Al})/\%$	$\omega(\text{K})/\%$	$\omega(\text{Na})/\%$	$\omega(\text{Cu})/\%$	$\omega(\text{Mn})/\%$	$\omega(\text{Si})/\%$	$\omega(\text{Zr})/\%$
样品 1	0.0255	0.213	0.0861	0.003	0.0331	0.0000205	0.132	0.00188	0.00175
样品 2	0.0238	0.474	0.145	0.00348	0.0458	0.0000214	0.105	0.00188	0.000996
样品 3	0.0198	0.512	0.148	0.00407	0.0542	<0.0000150	0.117	0.00188	0.00117
样品 4	0.0202	0.511	0.15	0.00406	0.0535	0.0000205	0.118	0.00188	0.00113
样品 5	0.0267	0.29	0.0849	0.00698	0.0479	0.0000345	0.145	0.00188	0.00172

样品 6	0.0114	0.195	0.136	0.00638	0.0715	0.0000342	0.118	0.00188	0.00445
样品 7	0.0115	0.191	0.141	0.00661	0.0694	0.0000441	0.122	0.00188	0.00472
样品 8	0.0167	0.2	0.134	0.00629	0.0668	0.000029	0.121	0.00188	0.00422
样品 9	0.0239	0.229	0.104	0.00337	0.033	0.0000223	0.146	0.00188	0.000955
样品 10	0.0225	0.233	0.107	0.00345	0.0327	<0.0000150	0.147	0.00188	0.000936
样品 11	0.0229	0.231	0.105	0.00332	0.0331	0.0000678	0.146	0.00188	0.00095
样品 12	0.0121	0.461	0.152	0.0101	0.0402	0.0000475	0.176	0.00188	0.00125
样品 13	0.0116	0.457	0.152	0.00925	0.041	0.0000161	0.173	0.00188	0.00116
样品 14	0.0114	0.404	0.144	0.00823	0.042	0.0000436	0.173	0.00188	0.00122
第三方检测机构：深圳准诺检测有限公司									

从表 4 可以看出，副产硫酸中钙含量在 0.01%~0.025%，镁、铝、锰的含量均在 0.1% 以上，铜含量相对较低，<0.00005%，钨含量在 0.001%~0.005%。

**表 5 水处理剂生产用废硫酸的技术要求**

项目	指 标	
外观	无色透明、浅黄色或棕色	
硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), ω/%	≥	5.0
酸不溶物, ω/%		0.20
砷 (As), ω/%	≤	0.001
铅 (Pb), ω/%	≤	0.002
汞 (Hg), ω/%	≤	0.0001
镉 (Cd), ω/%	≤	0.0005
铬 (Cr), ω/%	≤	0.005
锌 (Zn), ω/%	≤	0.05
镍 (Ni), ω/%	≤	0.005
TOC (以 C 计) (%)	≤	0.1

表 5 为 T/CSAIA 003—2021《废酸制备水处理剂技术要求 第 1 部分 聚合硫酸铁》中对水处理剂生产用废硫酸的技术要求，对比表 1、表 2、表 3 的检测结果，硫酸法钛白粉副产硫酸的灰分、全铁含量均比较高，根据调研，硫酸法钛白粉副产硫酸中灰分含量对下游生产净水剂聚合硫酸铁没有影响，而且灰分也是资源化利用的一部分，另外，副产硫酸中全铁含量越高对制备净水剂越有利，故对于副产硫酸中这二者不再限值。钛白粉副产硫酸是在水解和水洗工序产生的，副产硫酸中必定存在一定量的二氧化钛和钛，属于钛白粉副产硫酸的特征污染物，故本标准中对总钛的含量进行限值。

综上，依据国内水处理剂用钛白粉副产硫酸的产品质量情况以及用户对产品的使用要求，并与行业内的专家、相关企业协商和讨论，拟定水处理剂用钛白粉副产硫酸技术指标设置的项目及基准值见表 6。

表 6 水处理剂用钛白粉副产硫酸的技术要求

项目	指 标
外观	浅黄色或棕色
硫酸 (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), ω/%	≥ 20.0
酸不溶物, ω/%	≤ 0.2
钛 (Ti), ω/%	≤ 0.2
砷 (As), ω/%	≤ 0.001
铅 (Pb), ω/%	≤ 0.002
汞 (Hg), ω/%	≤ 0.0001
镉 (Cd), ω/%	≤ 0.0005
铬 (Cr), ω/%	≤ 0.005
锌 (Zn), ω/%	≤ 0.05
镍 (Ni), ω/%	≤ 0.005

## 5 检验规则

本部分对水处理剂用钛白粉副产硫酸的检验分类、组批规则和采样方案以及判定规则做了相关的规定。

## 6 标志、标签和随行文件

本部分根据相关规定以及水处理剂用钛白粉副产硫酸的特性对标志、标签和随行文件做了相关的规定。

## 7 包装、运输和贮存

本部分根据相关规定以及水处理剂用钛白粉副产硫酸的特性，对包装、运输和贮存做了相关的规定。

## 8 安全

本部分根据相关规定以及水处理剂用钛白粉副产硫酸的特性对安全做了相关规定。

## (四) 标准技术论证及预期的社会、经济效果

目前，我国每年硫酸法钛白粉副产稀硫酸超过 2000 万吨，据统计 2021-2025 年我国新建、拟建硫酸法钛白粉产能 78 万吨，钛白粉副产硫酸量将进一步增加。为使钛白粉副产硫酸得到资源化利用，结合水处理剂制备的现状制定了该标准，该标准的制定使得钛白粉副产硫酸有了合理的去处，既避免了化学废弃物公司处理所造成的极大的资源浪费，也减轻了生产企业的负担，又能够满足制备水处理剂的要求，降低下游产品的成本；同时副产硫酸排放量的减少，符合国家绿色环保、可持续发展的政策，实现了社会、经济和环境效益的统一。

## （五）采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

本标准未采用国际标准和国外先进标准；

本标准制定过程中未查到同类国际/国外标准的对比数据；

该标准水平为国内先进水平。

## （六）与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与现行有关法律、法规和强制性国家标准等并无冲突。

## （七）重大分歧意见的处理经过和依据

本标准在制定过程中未出现重大分歧意见。

## （八）贯彻标准的要求和措施建议

自公布实施之日起，建议水处理剂用钛白粉副产硫酸的生产和使用单位、质检机构及生产许可证审查办公室等行政部门按本团体标准的规定执行，本标准的使用者应同时遵守本标准的规范性引用文件。

## （九）废止现行有关标准的建议

该标准为首次制定，没有需要废止的标准。

## （十）其他应予以说明的事项

无。