

团 体 标 准

T/ EERT××—2021

资源综合利用产品 氟化钙污泥 冶炼用化渣剂原料

Comprehensive utilization of resources products
Smelting slagging agent raw material made by calcium fluoride sludge

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

(征求意见稿)

2021-**-**发布

2021-**-**实施

浙江省生态与环境修复技术协会
浙江省建材质量协会

联合发布

目 次

前言..... II

1 范围..... 1

2 规范性引用文件..... 1

3 术语和定义..... 1

4 原料要求..... 2

5 技术要求..... 2

6 试验方法..... 2

7 检验规则..... 3

8 标志、包装、运输和贮存..... 4

参考文献..... 5

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》的规定起草。

本文件中的某些内容可能涉及专利，文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本文件由宝莹环保科技（杭州）有限公司提出。

本文件由浙江省生态与环境修复协会标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：宝莹环保科技（杭州）有限公司 杭州新临环保科技有限公司、××××、××××、××××。

本文件主要起草人：沈斌，陶伟良，代宏，林高、×××、×××、×××。

本文件为首次发布。

资源综合利用产品 氟化钙污泥 冶炼用化渣剂原料

1 范围

本文件规定了冶炼用化渣剂原料的术语和定义、原料要求、技术要求、试验方法、检验规则、标志、包装、运输和贮存等要求。

本文件适用于用氟化钙污泥制备的冶炼用化渣剂原料。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 191 包装储运图示标志
GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备
GB/T 5195.1 萤石 氟化钙含量的测定 EDTA滴定法和蒸馏电位滴定法
GB/T 5195.2 萤石 碳酸盐含量的测定
GB/T 5195.5 萤石 总硫含量的测定 管式炉燃烧-碘酸钾滴定法
GB/T 5195.6 萤石 磷含量的测定 分光光度法
GB/T 5195.8 萤石 二氧化硅含量的测定
GB/T 6679 固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 数据修约规则与极限数值的表示和判定
GB 18599 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准
GB/T 31311 冶金级萤石 铅含量的测定 溶剂萃取原子吸收光谱法
CJ/T 221 城市污水处理厂污泥检验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

氟化钙污泥 calcium fluoride sludge

指以无机氟为主的含氟废水通过投加石灰等化学药剂沉淀，使氟离子与钙离子生成氟化钙（ CaF_2 ）沉淀而产生的固体废物。

3.2

精炼剂 refining agent

在冶金过程中起到聚渣、化渣作用的熔剂，俗称化渣剂。一般由氧化钙、氟化钙等成分组成。

4 原料要求

应为一般固体废物。

5 技术要求

5.1 外观

自然光下为白色或淡黄色固态物质。

5.2 主要化学成分

应满足表1的规定要求。

表1 化学成分

序号	项目	单位	指标要求	
			I类	II类
1	氟化钙 (CaF ₂)	ω%	≥50.0	≥60.0
2	碳酸钙 (CaCO ₃)	ω%	≤20.0	≤15.0
3	二氧化硅 (SiO ₂)	ω%	≤20.0	≤15.0
4	总硫 (S)	ω%	≤2.0	≤2.0
5	磷 (P)	ω%	≤5.0	≤5.0
6	水分	%	≤55.0	≤40.0
注：除水分指标外，其余指标均以干基测定。				

5.3 重金属含量

应满足表2的规定要求。

表2 重金属含量控制指标

项目	指标要求 (ω%干基)
总铅 (Pb)	≤0.01
总镉 (Cd)	≤0.01
总镍 (Ni)	≤0.01
总铬 (Cr)	≤0.01
总铜 (Cu)	≤0.02
总锌 (Zn)	≤0.2

6 试验方法

6.1 一般规定

6.1.1 本文件中所用试剂和水，在没有注明其他要求时，均为分析纯试剂（或优级纯试剂）和 GB/T 6682 中规定的三级水。

6.1.2 本文件中所用制剂和制品，在没有注明其他要求时，均按 GB/T 603 制备。

6.2 外观

在自然光下目测检查。

6.3 氟化钙含量的测定

按GB/T 5195.1的规定试验方法进行测定。

6.4 碳酸钙含量的测定

按GB/T 5195.2规定试验方法进行测定。

6.5 二氧化硅含量的测定

按GB/T 5195.8的规定试验方法进行测定。

6.6 总硫含量的测定

按GB/T 5195.5的规定试验方法进行测定。

6.7 磷含量的测定

按GB/T 5195.6的规定试验方法进行测定。

6.8 水分含量的测定

按CJ/T 221中含水率的测定试验方法进行测定。

6.9 重金属含量的测定

铅含量按GB/T 31311的规定试验方法进行测定，其它重金属含量按CJ/T 221规定的试验方法进行测定。

7 检验规则

7.1 组批

以同一原料、同一生产工艺、同一批次生产的产品为一个组批，每批产品不超过100 t。

7.2 取样

按照GB/T 6679规定的采样技术确定采样单元数，对包装后成品采样时，用硬塑料管采样器自包装袋的上方斜插入至料层深度的3/4处采样，将采得的样品置于密闭容器中混匀，缩分至不少于500 g，分装于两个清洁干燥的塑料瓶中，密封。瓶上注明：产品名称、批号、等级、采样日期和采样者姓名。一瓶供检验用，另一瓶密封包装，放在阴凉干燥处，保存时间由生产企业根据实际需要确定。

7.3 检验

7.3.1 出厂检验

每批产品都应进行出厂检验，检验项目包括表1中规定的氟化钙、总硫、磷和水分。检验合格签发合格检验单，方可出厂销售。

7.3.2 型式检验

型式检验所需样品应从出厂检验合格的产品批次中抽取。检验项目为表1和表2中规定的全部项目。正常生产情况下每年进行一次型式检验。有下列情况之一时应进行型式检验：

- a) 产品定型时；
- b) 产品停产半年以上，又恢复生产时；
- c) 工艺、原料发生较大变化，可能影响产品性能时；
- d) 出厂检验结果与上次型式检验有较大差异时；
- e) 行业主管部门或买方提出型式检验要求时。

7.4 判定规则

7.4.1 检验结果中如有一项指标不符合本文件要求时，允许在同一组批中重新加倍取样进行复验。复验结果仍有不合格的，即判定本批次产品为不合格。

7.4.2 采用 GB/T 8170 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合要求。

7.4.3 对产品质量有争议时，相关单位应将认可的样品签封，送省级及以上的国家认可的质量检验机构进行仲裁检验。

8 标志、包装、运输和贮存

8.1 标志

8.1.1 产品外包装上应有牢固清晰的标志，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号和 GB/T 191 中规定的“怕雨”等标志。

8.1.2 每批出厂的产品都应附有质量证明书，内容包括：生产厂名、厂址、产品名称、等级、净含量、批号或生产日期、本文件编号和质量检验部门印章。

8.2 包装

采用吨袋包装，宜可扎口。如对包装有特殊要求时，按客户要求协商确定包装方式。

8.3 运输

8.3.1 在运输过程中，应有遮盖物，防尘、防止雨淋，防止撒落、超高、超载等情况。包装不得破损。

8.3.2 在装卸应防止扬尘。

8.3.3 应避免与皮肤、眼睛接触，防止由口鼻吸入。

8.4 贮存

8.4.1 在干燥、通风、阴凉的仓库内存放，不得露天堆放，并做好防雨措施，避免日晒。

8.4.2 本产品保质期为 1 年。

8.4.3 应分批存放，堆垛高度不宜超过 3 m，宜符合 GB 18599 的有关规定。

参 考 文 献

- [1] GB 24188-2009 城镇污水处理厂污泥泥质
 - [2] GB/T 27804—2011 氟化钙
 - [3] YB T 5217—2019 萤石
 - [4] T/CISA 030—2020 炼钢用赤泥基化渣剂
-

《资源化综合利用产品 氟化钙污泥 冶炼用化渣剂原料》
(征求意见稿)

编制说明

二〇二一年十二月

目 录

一、项目背景.....	1
二、项目来源.....	2
三、标准制定工作概况.....	2
3.1 标准制定相关单位及人员.....	2
3.2 主要工作过程.....	2
四、现状要求.....	3
4.1 污水处理相关要求.....	3
4.2 国家、行业相关标准要求.....	3
4.3 团体、企业相关标准.....	6
五、标准编制原则、主要内容及确定依据.....	14
5.1 编制原则.....	14
5.2 主要内容.....	14
六、标准先进性体现.....	16
七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准的协调性.....	16
7.1 目前已有的标准情况.....	16
7.2 与相关法律、法规、规章、强制性标准相冲突情况.....	16
7.3 规范性引用文件情况.....	16
八、社会效益.....	17
九、重大分歧意见的处理经过和依据.....	17
十、废止现行相关标准的建议.....	17
十一、提出标准强制实施或推荐实施的建议和理由.....	17
十二、贯彻标准的要求和措施建议.....	17
十三、其他应予说明的事项.....	17
十四、反馈意见处理情况.....	18
十五、制订过程材料附件.....	19
十六、支撑材料附件.....	24

一、项目背景

氟化氢（HF）是基础化工产品，形成的氢氟酸广泛应用于工业，如金属冶炼、电解铝、化肥、玻璃、制药、半导体等工业，产生了大量的含氟工业废水。尤其是半导体等电子产业，需用大量的氢氟酸用于刻蚀等工序，形成了大量的含氟工业废水。该类工业废水处理较为简单，一般采用化学沉淀法进行处理，以石灰作为化学沉淀剂。在去除氟离子的同时也产生了大量的氟化钙污泥。据 2017 年统计数据，台湾光伏行业一年脱水压滤后的氟化钙污泥就达到 4.5 万吨。

考虑到半导体等电子产业中含氟废水成分较为单一，产生的氟化钙污泥含氟化钙成分比例高，一般可达到 60%（干基），其次为碳酸钙、二氧化硅、氧化钙等物质。氟化钙含量基本可达到一般品味萤石矿中氟化钙含量（约为 55%）。而萤石是趋于枯竭的重要天然资源之一，从 1999 年起我国将萤石作为战略资源进行保护。从氟化钙含量角度来看，半导体等电子产业的氟化钙污泥完全可以成为萤石的替代产品，再次在工业过程中发挥原料作用，实现资源化利用的同时还减少了含氟废物的环境污染，保护了自然资源的过度开发。因此从资源化利用的角度来看，十分有必要对氟化钙污泥进行资源化利用，而不应采用填埋处置的方式进行处置。

目前氟化钙污泥主要应用领域为硅酸盐工业及钢铁工业：

（1）硅酸盐工业的水泥厂生产需要大量的萤石作为矿化剂加入。萤石不仅可以把炉料的烧结温度降低从而实现燃料消耗的减少，还能促进硅酸三盐的形成在水泥生产中，萤石的加入量在一般情况下为 4%~5%至 0.8%~1%。水泥工业对萤石的氟化含量要求不高，含量在 40%以上即可。由此可见含氟污泥完全可以取代萤石作为辅助原料使用。

（2）在冶炼钢铁的过程中会用到大量萤石，因为萤石能够将难熔的物质的熔点降低，从而加速炉渣流动，使渣和金属很好分离同时还可以去除冶炼过程中的磷及硫等化学物质，能够增强金属的可锻性和抗张强度等特点。因此，萤石在钢铁冶炼和铁合金生产等过程中作为助燃剂、除渣剂被广泛使用。

另外，目前国内陆续有公司对含氟污泥进行资源化综合利用，尤其是在钢铁等冶炼行业中作为助剂，成为炼钢等用萤石的替代物。但由于含氟污泥资源化综合利用制备氟化钙没有相应的标准可依，在生产使用过程中，对化学成分、水分、

杂质等没有统一的标准，也没有等级的区分，造成生产和使用的混乱，因此，制定氟化钙污泥制备冶炼用化渣剂原料的团体标准，可促进资源综合利用，满足不同等级的生产和应用，规范行业的健康发展，提升产品竞争力。

二、项目来源

由宝莹环保科技（杭州）有限公司向浙江省生态与环境修复技术协会（以下简称“协会”）提出立项申请，经协会论证通过并印发了《关于下达浙江省生态与环境修复技术协会 2021 年度第六批团体标准制定计划的通知》（浙生环协〔2021〕112 号），项目名称为《资源化综合利用产品 氟化钙污泥 冶炼用化渣剂原料》。

三、标准制定工作概况

3.1 标准制定相关单位及人员

本标准牵头组织制定单位：浙江省生态与环境修复技术协会。

本标准主要起草单位：宝莹环保科技（杭州）有限公司、杭州新临环保科技有限公司、××××、××××。

本标准起草人为：沈斌，陶伟良，代宏，林高、×××、×××。

3.2 主要工作过程

3.2.1 前期准备工作

2021 年 9 月，浙江省生态与环境修复技术协会与宝莹环保科技（杭州）有限公司开展团队标准制定的对接工作。去企业现场调研，收集、整理相关资料等标准以及相关检测方法，初步确定标准框架。

2021 年 10 月，浙江省生态与环境修复技术协会召开立项论证会，经过专家论证，正式将标准立项，标准名称为《资源化综合利用产品 氟化钙污泥 冶炼用化渣剂原料》。同时成立标准编制工作组，启动标准编制工作。

2020 年 11 月~12 月，进行进一步对接沟通，确定相关标准关键指标和参数及相关检测分析方法，按照相关产品质量要求和检测方法，起草相关标准文本草案。

3.2.2 征求意见

3.2.3 专家审查

四、现状要求

4.1 萤石行业现状

萤石又称氟石，是自然界含氟最高的矿物，化学成分为氟化钙(CaF_2 ，含氟48.9%)，因在紫外线或阴极射线照射下常发出蓝绿色荧光而得名，一般呈粒状或块状。萤石是化学氟元素的主要来源，工业上常用浓硫酸与酸级萤石精粉来提取氟元素。由于氟原子独特的化学性质，其用途无法替代，应用领域涵盖冶金、化工、新材料、国防、光学等多个行业，对国家安全、国民经济和社会发展有重要影响，是宝贵的战略资源。

目前世界有 40 多个国家分布具有工业价值的萤石矿床。墨西哥、中国、南非、蒙古是全世界萤石储量最多的四国，萤石储量占全球 55%左右，我国是全球萤石储量第二位的国家，占世界萤石储量的 13.5%，同时也是全球最大的萤石消费国，约占全球总消费量的 60%左右。

由于萤石矿的不可再生性，2016 年 11 月，由国土资源部会同国家发改委、工信部、财政部、环保部、商务部共同组织编制的《全国矿产资源规划(2016-2020 年)》首次将萤石等 24 种矿产列入战略性矿产目录。定位为“可用尽且不可再生的宝贵资源”。2017 年在《外商投资产业指导目录（2017 年修订）》中明确规定“萤石勘察、开采”为禁止外商投资产业。

在我国萤石矿中，主要分布于浙江、湖南、江西、福建、河南和内蒙古。大中型萤石矿床集中于东部沿海、华中和内蒙古中东部。浙中、赣北-皖南-浙西北两个矿集区成矿条件较好，找矿潜力较大。也形成了较多的民营企业，包括浙江金石资源集团股份有限公司、浙江武义神龙浮选有限公司、中化蓝天集团有限公司和内蒙古华生萤石矿业有限公司等。2020 年我国主要萤石企业产能情况如图 4.1-1 所示。

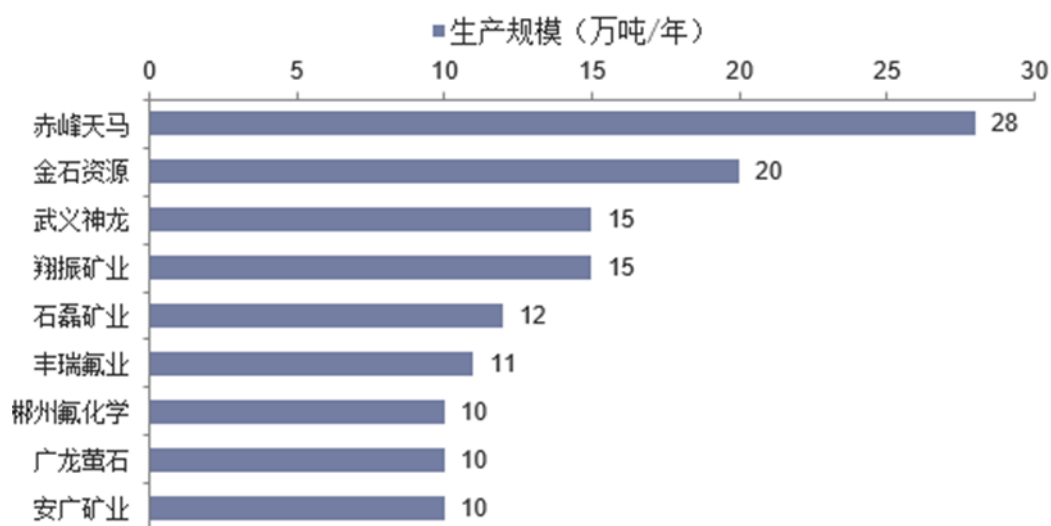


图 4.1-1 2020 年我国主要萤石企业产能情况

就应用而言，萤石可直接应用于光学工业、冶金工业、建材工业、陶瓷工业以及玻璃工业中。也可间接应用主要在新能源、新材料等新兴行业（产业链见图 4.1-2）。据统计，目前我国萤石的消费结构主要以氟化工为主，约占 63%，其次是冶金约占 23%，再次是建材约占 10%，合计约占 96%。

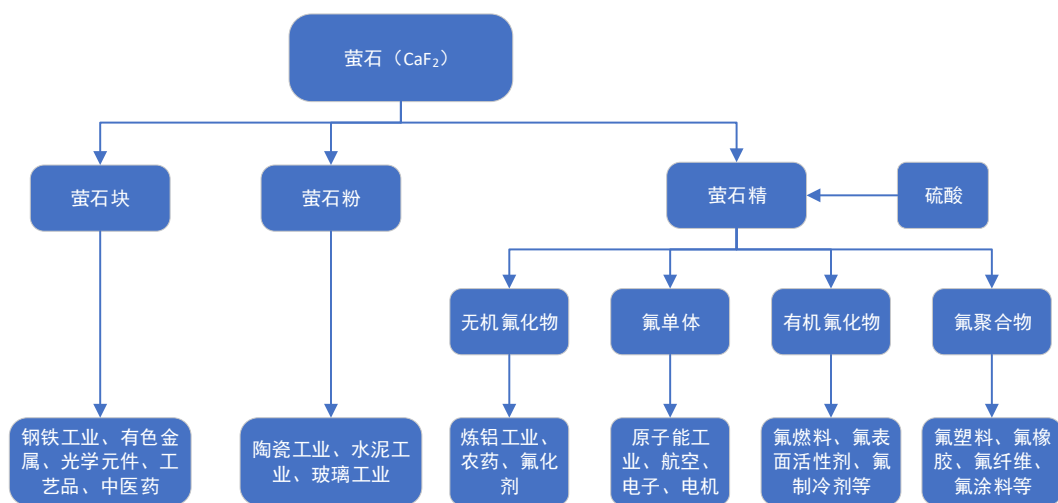


图 4.1-2 萤石产业链

萤石属于非金属矿产，按氟化钙的含量可将萤石分为酸级萤石（ CaF_2 ：含量超过 97%，统称精矿，俗称粉矿）、陶瓷级萤石（ CaF_2 ：含量为 85%~95%，通称粉矿，俗称碎屑）、冶金级萤石（ CaF_2 ：含量为 65%~85%，通称块矿）。其中，酸级萤石主要用于化学工业生产氢氟酸，对萤石中二氧化硅和碳酸钙等有害杂质有严格限制要求。陶瓷级萤石用于玻璃、陶瓷、水泥等建材工业，对萤石中杂质含量要求也不作具体规定；冶金级萤石用于钢铁、有色金属等冶金工业，对萤石中硫和磷有严格的限制要求。

目前，萤石主要执行《萤石》（YB T 5217—2019），相关要求见 4.2。

4.2 国家、行业相关标准要求

经查询，目前无相关化渣剂原料相关国家、行业质量标准。与之相关的标准主要有氟化钙、萤石等质量标准，具体如下。

（1）国家标准

氟化钙目前执行国家《氟化钙》（GB/T 27804—2011）标准，规定了氟化钙的要求、试验方法、检验规则以及标志、标签、包装、运输和贮存，适用于制造光学玻璃、光导纤维、搪瓷、陶瓷等材料用的氟化钙。

该标准把氟化钙分为两类，I类适用于光学玻璃、光导纤维等原料，II类适用于搪瓷、陶瓷等原料，同时规定了这两类氟化钙的技术要求，见表 4.2-1。

表 4.2-1 氟化钙技术要求

项目		I类	II类	
			一等品	合格品
氟化钙， $\omega/\%$	$\geq$	99.0	98.5	97.5
游离酸（以 HF 计）， $\omega/\%$	$\leq$	0.10	0.15	0.20
二氧化硅（ SiO_2 ）， $\omega/\%$	$\leq$	0.3	0.4	---
铁（以 Fe_2O_3 计）， $\omega/\%$	$\leq$	0.005	0.008	0.015
氯化物（Cl） $\omega/\%$	$\leq$	0.20	0.50	0.80
磷酸盐（ P_2O_5 ）， $\omega/\%$	$\leq$	0.005	0.010	---
水分， $\omega/\%$	$\leq$	0.10	0.20	---

（2）行业标准

萤石目前执行行业《萤石》（YB/T 5217—2019）标准。规定了萤石的术语和定义、分类和牌号、技术要求、试验方法、检验规则、包装、标志、运输和贮存和质量证明书等要求。该标准适用化工、冶金、建材及机械等行业用的萤石精粉、萤石块矿、萤石矿粉和萤石球团。

其中，萤石精粉定义为经浮选的酸级萤石粉；萤石块矿为天然的萤石块矿；萤石矿粉为未经过浮选加工的萤石粉；萤石球团为经过一定的成球工艺加工而成的球团状萤石。各类萤石对氟化钙含量的要求如下表 4.2-2 所示。

表 4.2-2 各类萤石氟化钙含量要求

类型	萤石精粉	萤石块矿	萤石矿粉	萤石球团
氟化钙含量	93%~97.5%	65%~95%	70%~95%	70%~90%
规定的其他物质 限量要求	SiO_2 、 CaCO_3 、S、P、 As、有机物和 H_2O	S、P	Fe_2O_3 、 H_2O	SiO_2 、S、P

结合冶金级萤石相关氟化钙含量要求,可参考萤石块矿作为本标准的参照对象,具体化学成分要求如下表 4.2-3 所示。

表 4.2-3 萤石块矿的化学成分

牌号	化学成分/%			
	CaF ₂ 不小于	SiO ₂ 不大于	S 不大于	P 不大于
FL-95	95.00	4.50	0.10	0.06
FL-90	90.00	9.30	0.10	0.06
FL-85	85.00	14.00	0.15	0.06
FL-80	80.00	18.50	0.20	0.08
FL-75	75.00	23.00	0.20	0.08
FL-70	70.00	28.00	0.25	0.08
FL-65	65.00	32.00	0.30	0.08

4.3 团体、企业相关标准

(1) 团体标准

在全国团体标准信息平台上查询“精炼剂”“氟化钙”“除渣剂”“化渣剂”等关键词,仅有 1 项团体标准,为中国钢铁工业协会发布的 T/CISA 030—2020《炼钢用赤泥基化渣剂》,相关标准情况介绍如下。

注册 | 个人登录 | 团体登录



全国团体标准信息平台

站内搜索

首页 标准化活动 社会团体 团体标准 监督抽查 良好行为评价 教育与培训 出版物 常见问题

热点关注: 北京工业互联网技术创新与产业发展联盟关于公布数据安全专委会标准工作组成员单位名单的通知 [more](#)

团体标准 当前位置: 首页 > 团体标准

国民经济行业分类 国际标准分类

A 农、林、牧、渔业

B 采矿业

C 制造业

D 电力、热力、燃气及水生产和供应业

E 建筑业

F 批发和零售业

G 交通运输、仓储和邮政业

所有 化渣剂 搜索 高级搜索

标准列表

序号	团体名称	标准编号	标准名称	公布日期	状态	详细	购买信息
1	中国钢铁工业协会	T/CISA 030—2020	炼钢用赤泥基化渣剂	2020-04-27	现行	详细	购买信息

共计1条标准

首页 上一页 1 下一页 末页

每页显示 默认(20) 条

注册 | 个人登录 | 团体登录



全国团体标准信息平台

站内搜索

首页

标准化活动

社会团体

团体标准

监督抽查

良好行为评价

教育与培训

出版物

常见问题

热点关注: 北京工业互联网技术创新与产业发展联盟关于公布数据安全专委会标准工作组成员单位名单的通知 [more](#)

团体标准

当前位置: 首页 > 团体标准

国民经济行业分类

国际标准分类

A 农、林、牧、渔业

B 采矿业

C 制造业

D 电力、热力、燃气及水生产和供应业

E 建筑业

F 批发和零售业

G 交通运输、仓储和邮政业

所有

精炼剂

搜索

高级搜索

标准列表

序号	团体名称	标准编号	标准名称	公布日期	状态	详细	购买信息
共计0条标准							
首页 上一页 下一页 末页				每页显示 默认(20) 条			

注册 | 个人登录 | 团体登录



全国团体标准信息平台

站内搜索

首页

标准化活动

社会团体

团体标准

监督抽查

良好行为评价

教育与培训

出版物

常见问题

热点关注: 北京工业互联网技术创新与产业发展联盟关于公布数据安全专委会标准工作组成员单位名单的通知 [more](#)

团体标准

当前位置: 首页 > 团体标准

国民经济行业分类

国际标准分类

A 农、林、牧、渔业

B 采矿业

C 制造业

D 电力、热力、燃气及水生产和供应业

E 建筑业

F 批发和零售业

G 交通运输、仓储和邮政业

所有

氟化钙

搜索

高级搜索

标准列表

序号	团体名称	标准编号	标准名称	公布日期	状态	详细	购买信息
共计0条标准							
首页 上一页 下一页 末页				每页显示 默认(20) 条			

《炼钢用赤泥基化渣剂》（T/CISA 030—2020）标准规定了炼钢用赤泥基化渣剂的术语和定义、技术要求、试验方法、检验规则、包装、储运、标志和质量证明书，本标准适用于冷压球团生产的转炉炼钢用赤泥基化渣剂。相关指标见下表。

表 4.2-4 赤泥基化渣剂化学成分

TFe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	P	S	水分
45~65%	10~20%	≤6%	≤4%	≤0.1%	≤0.1%	≤3%

（2）企业标准

经企业标准信息公共服务平台查询，现有相关化渣剂、除渣剂、氟化钙等相关现行有效的标准如下表 4.2-5 所示。

相关企业标准的产品质量要求见表 4.2-6。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/116151134052010224>