

ICS 71.060.30

G 11

团 体 标 准

T/ZHLSSH XXX—2024

自拟合纳米催化污水处理剂

Self-fitting nano catalytic wastewater treatment agent

（征求意见稿）

2024-XX-XX 发布

2024-XX-XX 实施

宁波市镇海区绿色石化发展促进会 发 布

自拟合纳米催化污水处理剂

1 范围

本标准规定本企业生产自拟合纳米催化污水处理剂产品的技术要求、试验方法、检验规则以及标志、标签和包装。

本标准适合于工业及生活污水处理的自拟合纳米催化污水处理剂。该产品主要用于印染污水及难分解有机物废水的工业及生活污水。

主要化学组成为： $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 FeSO_4 和 H_2SO_4 。

产品用途：用于印染污水处理和碱性有机污水处理。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的引用是必不可少的。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 191-2000 包装储运图示标志

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 602 化学试剂 杂质测定用标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 14591-2016 水处理剂聚合硫酸铁5试验方法，5.6密度的测定，5.7不容物含量的测定，5.9铅镉含量的测定，5.10汞含量的测定，5.11铬含量的测定。

GB/T 6678 化工产品采样总则

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数字修约规则与极限数值的表示和判定

3 要求

3.1 外观

颜色：暗色半透明液体

型貌：液体

比重： ≥ 1.25

3.2 理化指标

自拟合纳米催化污水处理剂产品质量团体标准T/ZHLSSH 001-2024要求（表1）。分硫酸钛为1.00%和1.50%为两个规格，对污水高含量难分解有机物采用1.50%规格。

表 1 理化指标

序号	项 目	指标	
		No. 1	No. 2
1	硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$ 的质量分数 $W_1/\%$ $\geq$	1.00	1.50
2	硫酸亚铁 (FeSO_4) 的质量分数 $W_2/\%$ $\geq$	8.00	8.00
3	硫酸 (H_2SO_4) 的质量分数 $W_3/\%$ $\geq$	20.0	20.0
4	不溶物的质量分数/% $\leq$	0.3	0.3
5	硫酸钛的稳定度 $(\text{cm}^3/\text{cm}^3)$ $\geq$	500	500
6	密度/ g/cm^3 (20°C) $\geq$	1.25	1.26
7	镉(Cd)的质量分数/% $\leq$	0.00025	0.00025
8	汞(Hg)的质量分数/% $\leq$	0.00005	0.00005
9	铬(Cr)的质量分数/% $\leq$	0.005	0.005
10	铅(Pb)的质量分数/% $\leq$	0.001	0.001

4 试验方法

4.1 硫酸钛的测定方法

4.1.1 方法提要

氧化还原滴定法，试样以浓硫酸和硫酸铵溶解。在二氧化碳气氛下用金属铝将四价钛(IV)还原成三价钛(III)。还原后的溶液以硫氰酸铵作指示剂，用硫酸铁铵标准滴定溶液滴定。

4.1.2 试剂与材料

4.1.2.1 试剂

4.1.2.1.1 金属铝片：含量不低于 99.5%，厚度为 0.1mm。

4.1.2.1.2 硫酸铵(GB 1396)。

4.1.2.1.3 硫氰酸铵指示剂(GB 660)：245g/L 溶液。

4.1.2.1.4 硫酸铁铵标准滴定溶液： $c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \approx 0.06\text{mol/L}$ 。

4.1.2.1.5 盐酸(GB 622)： $\rho=1.18\text{g/mL}$ 。

4.1.2.1.6 碳酸氢钠(GB 640)饱和溶液。

4.1.2.1.7 硫酸(GB 625)： $\rho=1.84\text{g/mL}$ 。

称取30g硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 置于1000mL容量瓶中，加入含30mL硫酸的300mL水溶解。滴加 $c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1\text{mol/L}$ 的高锰酸钾溶液，直至溶液呈粉红色，用水稀释至刻度，并摇匀，如溶液不清，则过滤。用0.19~0.21g二氧化钛标准参比物质按 1.4 规定的操作步骤进行标定。

硫酸铁铵标准滴定溶液的浓度按下式计算：

$$c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{p \times m_1}{0.0799 \times V_1}$$

式中：

$c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ ——硫酸铁铵标准滴定溶液的浓度，mol/L；

m_1 ——二氧化钛标准参比物质的质量，g；

V_1 ——滴定消耗硫酸铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

p ——标准参比物质中 TiO_2 含量（如用光谱纯 TiO_2 ， p 以 100%计）；

0.0799——与1.00mL硫酸铁铵标准滴定溶液 $\{c[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]=1.000\text{mol/L}\}$ 相当的以克表示的二氧化钛的质量。

4.1.2.2 仪器

5.1.2.2.1 天平：精确至 0.1mg。

5.1.2.2.2 烘箱：能维持温度为 105~110℃。

5.1.2.2.3 玻璃液封管。

5.1.2.2.4 干燥器：内装合适的干燥剂，例如硅胶。

4.1.3 分析步骤

4.1.3.1 试样

用移液管称取50mL样品溶液于 500mL锥形瓶中。

4.1.3.2 测定

用50mL移液管移取50mL样品液于500mL锥形瓶，稀释至 200mL，加入10g硫酸铵，10mL硫酸摇匀。开始徐徐加热，再强热至试样全部溶解成澄清溶液，冷却后加50mL水，25mL盐酸，摇匀，再加金属铝片2.5g，装上液封管，塞紧胶塞，并在该管中加入碳酸氢钠饱和溶液至该管体积的2/3左右。待铝片溶完，继续煮沸 3~5min，此时溶液变成透明清晰的紫色。在流水中冷却至室温，在这个过程中应随时补加碳酸氢钠饱和溶液（注意不能让其吸入空气）。冷却后移去锥形瓶上的液封管，将其中的碳酸氢钠饱和溶液倒入锥形瓶中，迅速用硫酸铁铵标准滴定溶液滴定，近终点时加入硫氰酸铵指示剂2mL，继续滴定至淡橙色为止。同时作空白试验。

4.1.4 结果计算

硫酸钛的含量以质量百分数表示，按下式计算：

$$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2\% = \frac{0.2397 \times c \times (V_1 - V_2)}{V \times \rho} \times 100$$

式中：

c—硫酸铁铵标准滴定溶液的实际浓度，mol/L；

*V*₁—滴定消耗的硫酸铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

*V*₂—空白消耗的硫酸铁铵标准滴定溶液的体积，mL；

V—试样的体积，mL；

ρ—试样的密度，g/mL；

0.2397—与1.00mL硫酸铁铵标准滴定溶液 { *c* [NH₄Fe (SO₄)₂]=1.000mol/L } 相当的以克表示的硫酸钛的质量。

两次平行测定的差值不得大于0.4%。

注：硫酸铁铵标准溶液标定时的室温与使用时的室温差应在5℃以内，否则要重新标定。

4.2 硫酸亚铁的测定方法

4.2.1 方法提要

氧化还原滴定法，试样在硫磷混酸介质中，以二苯胺磺酸钠作指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定。

4.2.2 试剂和溶液

4.2.2.1 盐酸（*ρ* =1.19g/cm³）；

4.2.2.2 氟化钠（固体）；

4.2.2.3 碳酸氢钠（固体）；

4.2.2.4 硫磷混酸（硫酸：磷酸：水=2：3：5）；

4.2.2.5 硼酸饱和水溶液；

4.2.2.6 二苯胺磺酸钠：4g/L水溶液；

4.2.2.7 重铬酸钾标准溶液：*c* (1/6K₂Cr₂O₇) =0.05mol/L。

4.2.3 分析步骤

用移液管移取试样25mL于250mL容量瓶中，加入蒸馏水稀释至刻度，取10mL样品液置于250mL三角瓶中，加浓盐酸20mL，摇匀，迅速倒入约0.5~1g碳酸氢钠和10mL硼酸。加30mL煮沸过冷的蒸馏水，4滴二苯胺磺酸钠指示剂，用重铬酸钾标准溶液滴定至近终点，加入5mL硫磷混酸，继续滴定至纯紫色为终点。同时做空白实验。

4.2.4 结果计算

硫酸铁亚铁含量以质量百分数表示，按下式计算：

$$\omega_1 = \frac{(V_1 - V_0) \times c \times 151}{V \times \rho} \times 100$$

式中：

c—重铬酸钾标准溶液的浓度，mol/L；

*V*₁—重铬酸钾标准溶液消耗的体积，mL；

*V*₀—空白试验消耗重铬酸钾标准溶液体积，mL；

V—样品的体积，mL；

ρ—试样的密度，g/mL；

151—硫酸亚铁的摩尔质量，g/mol。

4.2.5 允许差

平行分析结果的差值应不大于下表所列允许差。测定结果以算术平均值计算。

硫酸亚铁含量	允许差
5.00~8.00	0.40
8.00~11.00	0.50

4.3 硫酸的测定方法

4.3.1 方法提要

中和滴定法，以甲基红-次甲基蓝为指示剂，用NaOH标准溶液滴定至浅绿色终点。

4.3.2 试剂和溶液

4.3.2.1 甲基红-次甲基蓝：1g/L；

4.3.2.2 NaOH 标液：*C* (NaOH)= 0.5mol/L；

4.3.3 分析步骤

用10mL移液管移取试样液10mL于250mL容量瓶中，加蒸馏水稀释刻度摇匀；取样品液10mL与锥形瓶中，加入50mL蒸馏水，再加入3-4滴甲基红-次甲基蓝混合指示剂，用0.5mol/L的NaOH标液滴定至淡绿色为终点。

4.3.4 结果计算

硫酸浓度按下式计算：

$$H_2SO_4(\%) = \frac{V_1 \cdot C \times 0.04904}{V_0 \cdot \rho} \times 100$$

式中：

C —NaOH标液物质的量浓度，mol/L；

V_1 —消耗NaOH标液体积，mL；

V_0 —移取试样体积，mL；

ρ —试样的密度，g/mL；

0.04904—硫酸的克当量，g/mol。

4.4 硫酸钛稳定度的测定

4.4.1 方法提要

稳定性是指自拟合纳米催化污水处理剂中所含 $Ti(SO_4)_2$ 组分在储存与运输途中，析出纳米 TiO_2 的能力；以每毫升样品溶液，用 $25 \pm 1^\circ C$ 蒸馏水稀释至刚出现混浊时，所需蒸馏水毫升数。

4.4.2 分析步骤

用移液管吸取样品10mL样品液，加入100mL容量瓶中定容摇匀制样，取10mL制备样品液于1000mL锥形瓶中，按100, 100, 100, 50, 50, 50……顺序倒入 $25 \pm 1^\circ C$ 蒸馏水，每倒一次蒸馏水后，摇动5秒，静置45秒观察，再倒第二次，直至出现浑浊时即为终点，最末一次加水量减半，记下共用水量即为该钛液的稳定性。（注：在摇动15s的过程中出现混浊，最末一次加水量不计在内）

4.4.3 结果计算

稳定度是半定量的判断，根据加水量超过500，即为稳定度合格。

4.5 不溶物的测定

4.5.1 方法提要

称量法测定，样品用水稀释，经过过滤将不溶物留在过滤器上，进行称重，确定产品中不溶物含量。

4.5.2 试剂和材料

5.5.2.1 盐酸溶液：1+49；

5.5.2.2 电热恒温干燥箱：温度可控制为 $105 \sim 110^\circ C$ ；

5.5.2.3 坩埚式过滤器：5~15 μm 。

4.5.3 分析步骤

从干燥洁净的称量瓶中称取20g液体试样，精确至0.001g，移入250mL烧杯中，用水分次洗涤称量瓶，洗液并入盛试液的烧杯中，加水至约100mL，搅拌均匀，在 $50 \sim 55^\circ C$ 水浴中保温15min。用已于 $105 \sim 110^\circ C$ 干燥至恒重的坩埚式过滤器抽滤，用水洗涤残渣至滤液中不含氯离子（用硝酸银溶液检验），把坩埚放入电热恒温干燥箱内，与 $105 \sim 110^\circ C$ 下烘至恒重。

4.5.4 结果计算

不溶物含量以质量分数 W_g 计，数值以%表示，按下式计算：

$$W_g = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100$$

式中：

m_1 —坩埚过滤器连同残渣质量的数值，单位为克（g）；

m_2 —坩埚过滤器质量的数值，单位为克（g）；

m —试样质量的数值，单位为克（g）。

4.6 密度的测定

4.6.1 方法提要

有密度计在被测液体中达到平衡状态时所浸没的深度，读出该液体的密度。

4.6.2 仪器、设备

4.6.2.1 密度计；刻度值为 $0.001g/cm^3$ ；

- 4.6.2.2 恒温水浴：可控制温度（ 20 ± 0.1 ）℃；
- 4.6.2.3 温度计：分度值为 0.1℃；
- 4.6.2.4 量筒：250~500mL。

4.6.3 测定步骤

将自拟合纳米催化污水处理剂试样注入清洁、干燥的量筒内，不得有气泡。将量筒至于（ 20 ± 0.1 ）℃的恒温水浴中，待温度恒定后，将密度计缓慢地放入试样中，待密度计在试样中稳定后，读出密度计弯月面下缘的刻度，即为 20℃试样的密度。

4.7 铬含量的测定

参见GB/T14591-2016 聚合硫酸铁中铬含量的测定。

4.8 铅含量的测定

参见GB/T14591-2016 聚合硫酸铁中铅含量的测定。

4.9 镉含量的测定

参见GB/T14591-2016 聚合硫酸铁中镉含量的测定。

4.10 汞含量的测定

参见GB/T14591-2016 聚合硫酸铁中汞含量的测定。

5 检验规则

- 5.1 本标准规定的全部指标项目为型式检验项目，在正常生产情况下，6 个月至少进行一次型式检验，其中密度、硫酸钛、硫酸亚铁、硫酸和水不溶物 5 项指标逐批检验。
- 5.2 每批检验产品量应不超过 200t。
- 5.3 按 GB/T6678 的规定确定采样单元数。

采样应将采样器从罐车储罐上、中、下部采样，每个部位采样不少于 250mL。将所采样混匀，取出 800mL 分装于两个清洁、干燥的塑料瓶中，密封。
- 5.4 自拟合纳米催化污水处理剂产品应由生产厂质监部门按本标准进行检验，保证所出产品符合本标准。
- 5.5 每批出厂产品都应附有质量检验证明书。
- 5.6 使用单位有权按照本标准的规定对所收产品进行验收。
- 5.7 采用 GB/T1250 规定的修约值比较法判定检验结果是否符合标准，如果检验结果中有一项不符合本标准要求，应加倍抽取样品重新检验，核验结果有一项不符合本标准要求时，整批产品为不合格。
- 5.8 当供需双方因产品质量发生异议时，可按照“中华人民共和国产品质量法”的规定办理。

6 标签与包装

- 6.1 自拟合纳米催化污水处理剂采用储罐车装运，随车带有发货单，注明生产厂名、产品名称、商标、批号和生产日期。
- 6.2 自拟合纳米催化污水处理剂贮存在生产和使用的专有储罐内，贮存期 6 个月。

7 安全要求

自拟合纳米催化污水处理剂具有一定的腐蚀性和刺激性，操作人员在进行作业时，应戴好防护用具以避免身体直接接触。

《自拟合纳米催化污水处理剂》团体标准 编制说明

一、项目背景

钛白粉为三大无机化工产品之一，号称白色颜料之王。被广泛应用于涂料、塑料、造纸、油墨、橡胶、化纤等工业，钛白粉与关系人民生活水平的住宅、汽车产业密切相关，具有长久的生命力，且随着人民生活水平的提高用量会日益增加。

钛白粉的生产工艺分为氯化法和硫酸法。硫酸钛白粉生产已形成集精细化工和新能源产业链，为降低酸耗和提升硫酸亚铁的综合利用水平，变废为宝，副废产品化已广为国内钛白粉厂家利用。

近年来，新能源的崛起和新质生产力发展，钛原料已作为国家战略原料，钛白粉生产中的硫酸亚铁作为磷酸铁锂前趋体磷酸铁的重要原料，随着储能电池和新能源产业发展需要，其价值得到提升，带来水处理剂聚合硫酸铁的成本上升。

公司根据区域经济协同发展的需要，目前采用硫酸法生产。在水洗工艺中产生 20-25% 的稀酸，其中含有硫酸亚铁和硫酸氧钛溶液。钛白行业大多采用与七水硫酸亚铁制备聚合硫酸铁、稀酸浓缩回用和制备钛石膏做为水泥缓凝剂使用。

自拟合纳米催化污水处理剂是采用钛白粉副产硫酸与钛原料经过化学分解，生成硫酸钛、硫酸亚铁和硫酸的混合溶液，在对印染污水和碱性污水处理时，经过中和与稀释产生纳米 TiO_2 催

化剂，对有机物进行分解，除去污水中的化学需氧量 COD，代替现有芬顿法处理药剂需用的工业硫酸和固体硫酸亚铁使用，并减少双氧水的使用量。作为产品对外销售，用作下游的生产原料和印染行业水处理。

为了优化污水处理剂指标、提升产品质量、设立门槛、更好的对硫酸法钛白行业回收硫酸进行资源化利用，宁波新福钛白粉有限公司（主要起草单位）提出设立此团体标准。

本标准由宁波新福钛白粉有限公司和成都千砺金科技创新有限公司参照现行水处理剂聚合硫酸铁(GB/T14591-2016)标准和自拟合纳米催化污水处理剂产品生产研究与应用研究结果拟定编制，亟需制定团体标准。

该团体标准从产品的技术要求、试验方法、检验规则等多方面对自拟合纳米催化污水处理剂质量进行了规定。该团体标准的推出，有望从整体上提升硫酸法钛白行业稀硫酸污水处理质量，降低客户生产成本。

本标准以现行水处理剂聚合硫酸铁(GB/T14591-2016)标准为基础，采用钛白副产硫酸和硫酸钛液自带的硫酸亚铁和硫酸钛进行合成。产品中的检测采用水处理剂聚合硫酸铁(GB/T14591-2016)标准进行。

制订本标准的目的意义是：一、制定标准，为自拟合纳米催化污水处理剂的应用正名，引导钛白行业副产硫酸的规范生产，安全使用；二、保证自拟合纳米催化污水处理剂性能与质量满足使用

要求，符合市场需求，统一规范产品的质量和指标，买卖双方可依据标准签订合同，提高交易的透明度，降低交易成本，提高交易效率。团体标准能凝聚行业共识，增加各贸易方的信用度和权威性，有利于疏通硫酸法钛白工业副产硫酸资源化利用的完整通道，控制污染，保护环境，同时实现可观的环境效益和经济效益。

二、工作简况

（一）任务来源

宁波市镇海区绿色石化发展促进会关于《自拟合纳米催化污水处理剂》团体标准的立项公告（镇绿石促〔2024〕1号）。

（二）标准制定相关单位及人员

本标准主要起草单位：宁波新福钛白粉有限公司

本标准参与起草单位：成都千砺金科技创新有限公司、绍兴蓝天环保发展有限公司。

本标准主要起草人员：邵国雄、朱斌、蒋海波、刘志慧、李卫国、周钦钦、陆光辉等。

（三）主要工作过程

◆工作依据及通用程序

根据2019年9月1日《国家标准化管理委员会、民政局关于印发<团体标准管理规定>的通知》等有关文件要求，团体标准要与国家标准、行业标准相互协调、相互支撑。按照《标准化法》和GB/T1.1-2020《标准化工作导则第1部分标准化文件的结构和起草规则》、T/CAS1.1-2017《团体标准的结构和编写指南》及《

宁波市镇海区绿色石化发展促进会团体标准管理办法》的规定执行。

本标准的制订按规定的通用程序：提案、立项、起草、征求意见、技术审查、批准、编号、发布、复审进行。

◆召开立项论证会

2024年2月,宁波市镇海区绿色石化发展促进会组织召开了团体标准《自拟合纳米催化污水处理剂》立项专家论证会。对《自拟合纳米催化污水处理剂》标准制定工作的产品适用范围、要求、试验方法、检验规则及标志、包装、运输和贮存要求等方面内容加以论证和研讨,大会一致认为该标准符合相关规定,同意立项。

◆起草标准征求意见稿

2024年5月,标准编制组根据相关材料和参编单位的实践总结,并借鉴省内外先进经验起草标准,形成标准征求意见稿,在线上线下进行公开。共对4家单位/个人征求了意见,收到具体意见4条,采纳3条,1条不采纳。

三、标准编制原则和主要内容

(一) 标准编制原则

本标准起草遵循规范性、科学性、适应性、先进性原则。促进硫酸法钛白工业实现副产硫酸资源化、生产工艺现代化、产品环保无害化、市场竞争规范化。

1.规范性原则

本标准根据 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》、T/CAS1.1-2017《团体标准的结构和编写指南》及《宁波市镇海区绿色石化发展促进会团体标准管理办法》等相关规定进行编写。

2.科学性原则

根据企业实际制订标准原则，确保标准能够代表工业发展的水平、标准的可行性、可靠性和科学性要求。

3.适应性原则

本标准制订过程中，主要起草人员现场考察了主要骨干企业，并与企业座谈，了解了企业的主要原料情况、生产工艺、产品结构、市场销售等情况，多次多方征求意见、交换观点及采纳建议、反复修改，使标准更好地适应企业的现状实际与未来发展。

4.先进性原则

查阅了相关的法律法规、标准资料、科研论文，考察了先进的生产工艺，确保本标准在国内的先进性。

（二）标准编制主要内容

1.关于原料

采用水处理剂聚合硫酸铁(GB/T 14591-2016)生产原料副产硫酸和富含硫酸亚铁和硫酸钛的钛液。

2.本标准涉及的产品范围

本标准适应于硫酸法钛白水洗过程分离出来的副产硫酸，经进一步与富含硫酸亚铁和硫酸钛的钛液合成后得到的硫酸质量分

数 20%及以上、硫酸亚铁质量分数8%及以上、硫酸钛质量分数1-1.5%（以二氧化钛计）的自拟合纳米催化污水处理剂产品。

3. 水处理厂的生产工艺要求

产品质量参照水处理剂聚合硫酸铁(GB/T 14591-2016)标准中的合格品进行控制，能有效降低有机物对COD的影响。

污水处理方法主要有聚合硫酸（氯化）铁、聚合硫酸（氯化铝）、芬顿法、聚丙烯酰胺法等。自拟合纳米催化污水处理剂能够选择性地富集某些化合物的特点在废液处理领域具有特殊的地位，常用于处理有机碱性废液的中和处理。

工业聚合硫酸铁采用副产硫酸与七水硫酸亚铁在亚硝酸钠的催化氧化反应存在过程需要在高温高压下进行，反应过程也会导致设备腐蚀严重，处理成本较高。

相较于聚合氯化铁、聚合硫酸（氯化铝），本标准采用的工艺技术先进且处理效果好、生产设备规范、环保设施健全、安全防控到位。

（三）标准内容

本标准由宁波新福钛白粉有限公司和成都千砺金科技创新有限公司参照现有水处理剂聚合硫酸铁（GB/T14591-2016）标准和自拟合纳米催化污水处理剂产品生产研究与应用研究结果拟定编制。

1. 范围

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/388132066117006077>