

ICS 13.030.01; 13.030.10; 13.030.20

Z 05

备案号: 64742~64745—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5362~5365—2018

含铬废液、含磷废液和含锡废液 处理处置方法以及含铜污泥中 铜含量测定方法 (2018)

2018-07-04 发布

2019-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

目 录

HG/T 5362—2018	含铬废液处理处置方法	(1)
HG/T 5363—2018	含磷废液处理处置方法	(11)
HG/T 5364—2018	含铜污泥中铜含量测定方法	(23)
HG/T 5365—2018	含锡废液处理处置方法	(35)

ICS 13.030.20
Z 05
备案号: 64743—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5363—2018

含磷废液处理处置方法

Treatment and disposal method for phosphorus-containing waste liquid

2018-07-04 发布

2019-01-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 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/TC294）归口。

本标准起草单位：常州清流环保科技有限公司、深圳市中润水工业技术发展有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、江苏泰特联合环保科技有限公司、深圳慧欣环境技术有限公司、浙江新安化工集团股份有限公司、吉安鑫泰科技股份有限公司、浙江水知音环保科技有限公司、北京浦仁美华环保科技有限公司。

本标准主要起草人：韩晓刚、李凯、郭永欣、钱钧、黄水青、叶世胜、刘忠华、阮忠强、于东川、杨裴、范国强。

含磷废液处理处置方法

1 范围

本标准规定了含磷废液处理处置的术语和定义、处理处置方法、环境保护与安全。
本标准适用于工业含磷废液的处理处置和资源化回收利用。

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 2091 工业磷酸

GB 8978 污水综合排放标准

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

HG/T 4672 水处理剂 聚氯化铁

HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

含磷废液 phosphorus-containing waste liquid

工业生产和使用过程中产生的具有回收利用价值的含无机磷、有机磷和磷酸等的废液。

3.2

萃余酸 raffinate of wet-process phosphoric acid (WPA)

工业湿法净化磷酸生产工艺中的萃余相，即萃取后剩余的磷酸和杂质相的混合酸液。

4 处理处置方法

4.1 浓缩回收法

4.1.1 适用范围

适用于使用磷酸进行表面酸洗、磷化等过程中产生的磷酸废液。废液中磷酸含量（以 H_3PO_4 计）不小于 15 %，未掺入其他工业废液和废水。

4.1.2 方法提要

磷酸废液经前处理后经过多效蒸发装置浓缩至一定浓度，重新利用。

4.1.3 原辅料

使用磷酸进行表面酸洗、磷化等过程中产生的磷酸废液、锅炉生蒸汽。

4.1.4 工艺流程

4.1.4.1 物料流程

常温的磷酸废液经沉淀池沉淀、过滤除杂后，用进料泵将其逆流进料，分别通过一级预热器、二级预热器、三级预热器、四级预热器，分别利用三效分离器的二次蒸汽热量、三效蒸发器的二次蒸汽冷凝液热量、二效蒸发器的二次蒸汽冷凝液热量、一效蒸发器的蒸汽冷凝水热量预热，经计量后进入一效分离器。磷酸废液经过一效蒸发器的蒸汽加热，达到设计沸点的磷酸废液在一效分离器内完成汽、液分离。磷酸废液在一效蒸发单元内经多次强制循环后完成初步浓缩，浓缩后的磷酸靠压差顺流依次进入二效分离器、三效分离器。进入二效蒸发单元、三效蒸发单元内的磷酸运用一效蒸发单元相同的原理在二效蒸发单元、三效蒸发单元内强制循环并完成浓缩。三效浓缩后得到一定浓度的磷酸浓缩液，通过出料泵外排至回收磷酸储罐。

4.1.4.2 加热蒸汽与冷凝水流程

锅炉生蒸汽进入一效蒸发器壳程，换热冷凝后经过疏水阀、四级预热器预热废磷酸原液，然后流出，回用于锅炉。

一效分离器的二次蒸汽进入二效蒸发器壳程，换热冷凝后经过三级预热器壳程，利用完热量后进入三效蒸发器壳程闪蒸利用。

二效分离器的二次蒸汽进入三效蒸发器壳程，换热冷凝后经过二级预热器壳程，利用完热量后进入污冷凝液罐。

三效分离器的二次蒸汽进入冷凝器，部分进入一级预热器，冷凝后进入污冷凝液罐，通过污冷凝液泵排出，进入污水处理系统集中处理。

4.1.4.3 工艺流程图

磷酸废液浓缩回收法工艺流程见图 1。

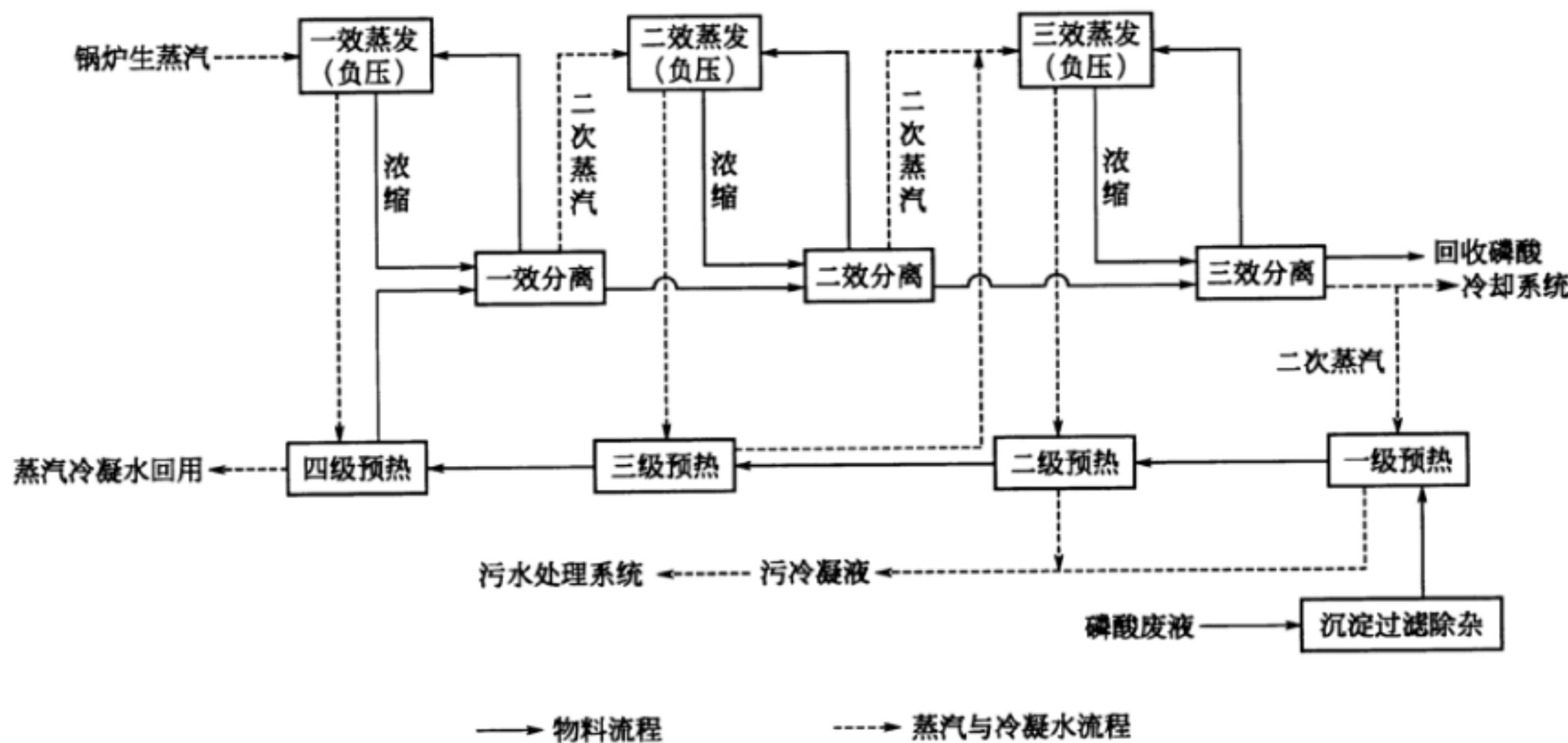


图 1 磷酸废液浓缩回收法工艺流程

4.1.5 工艺控制条件

磷酸废液浓缩回收法主要工艺过程控制参数见表 1。

表 1 磷酸废液浓缩回收法主要工艺过程控制参数

序号	项 目	一 效	二 效	三 效
1	各效加热蒸汽温度/℃	132±2 (汽相)	110±2 (汽相)	87±2 (汽相)
2	各效二次蒸汽温度/℃	110±2 (汽相)	87±2 (汽相)	60±2 (汽相)
3	各效料液温度/℃	116±2 (液相)	95±2 (液相)	72±2 (液相)
4	各效料液沸点温升/℃	6.0	6.0	12.0
5	各效有效传热温差/℃	15	15	15
6	各效传热系数/[W/(m ² ·K)]	450	420	390

4.1.6 主要设备

蒸发器、分离器、预热器、冷凝器、原料罐、污冷凝液罐、气液分离罐、成品罐、离心泵、真空泵等。

4.1.7 处理结果

浓缩回收得到的磷酸，其技术指标要求可参照 GB/T 2091 的有关规定或以企业自控标准为准。

4.2 制备聚氯化铁

4.2.1 适用范围

适用于钢铁行业金属表面酸洗过程中产生的不含有机物的含磷废液。废液中磷酸含量（以 H₃PO₄ 计）不小于 10 %，未掺入其他工业废液和废水。

4.2.2 方法提要

用含磷废液、含铁废盐酸、氯化亚铁按照一定比例进行配料后，泵入反应釜中，在密闭反应釜中经催化氧化、水解、聚合反应制得聚氯化铁。

4.2.3 原辅料

钢铁行业金属表面酸洗过程产生的含磷废液、含铁废盐酸（不含有机物）、氯化亚铁、（副产）盐酸（不含有机物）、催化剂、吸收液。

4.2.4 工艺流程

反应釜中投入适当比例的含铁废盐酸、氯化亚铁、（副产）盐酸，根据需要补加适量的含磷废液，搅拌均匀，泵入反应釜，以纯氧为氧化剂、亚硝酸钠（或硝酸）为催化剂，经催化氧化聚合得到液体成品聚氯化铁。尾气经吸收液（氢氧化钠溶液）吸收后用于配制亚硝酸钠溶液。工艺流程见图 2。

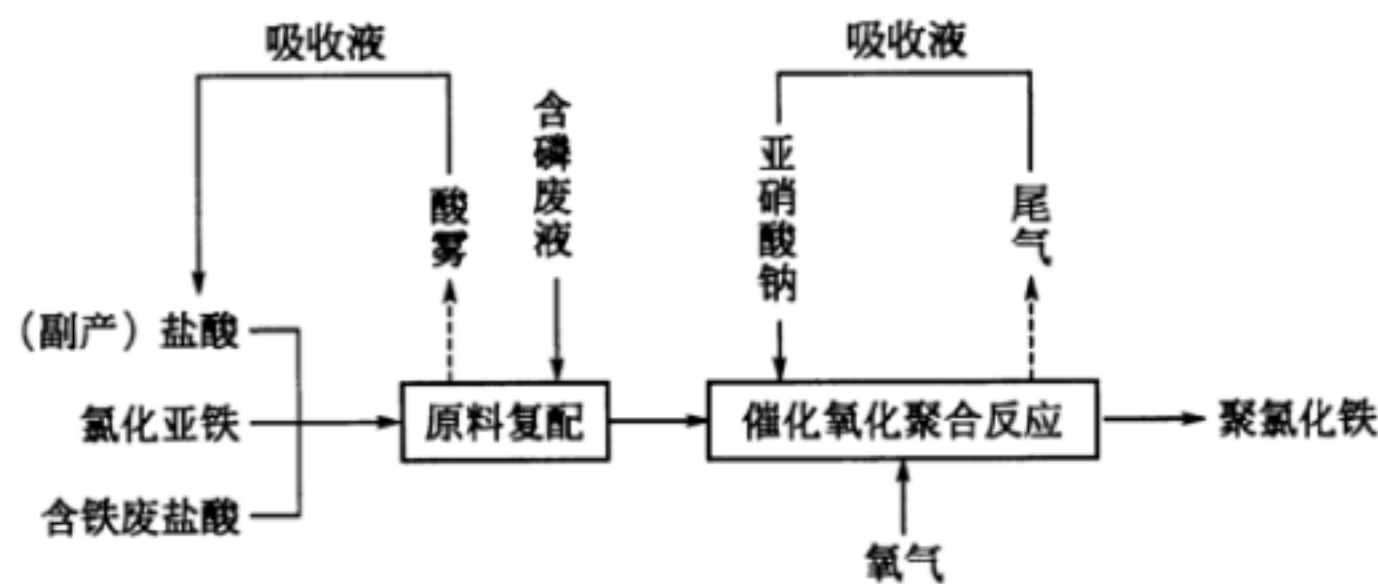


图 2 制备聚氯化铁工艺流程

4.2.5 工艺控制条件

利用含磷废液制备聚氯化铁的工艺控制条件如下：

- a) 控制氧化聚合温度不大于 70 ℃；
- b) 尾气吸收液质量分数不小于 10 %；
- c) 催化氧化聚合过程压力不大于 0.2 MPa；
- d) 催化氧化聚合过程中，投加氧化剂应少量多次，通氧气流量应根据压力及时调整；
- e) 定时检测尾气吸收液，及时更换。

4.2.6 主要设备及配件

配料池、反应釜、尾气吸收装置、储罐、泵、管道（非塑料材质）。

4.2.7 处理结果

利用含磷废液制备的聚氯化铁产品按照 HG/T 4672 规定的试验方法检测，应符合表 2 的规定。

表 2 利用含磷废液制备的聚氯化铁产品质量要求

项 目	指 标
铁 (Fe ³⁺) w/%	≥ 8.0
亚铁 (Fe ²⁺) w/%	≤ 0.2
盐基度 w/%	5.0~30.0
水不溶物 w/%	≤ 0.3
密度 (20 ℃)/(g/cm ³)	≥ 1.20
锌 (Zn) w/%	≤ 0.1
砷 (As) w/%	≤ 0.000 5
铅 (Pb) w/%	≤ 0.002
汞 (Hg) w/%	≤ 0.000 05
镉 (Cd) w/%	≤ 0.001
铬 (Cr) w/%	≤ 0.005

4.3 氨中和法制备磷酸一铵

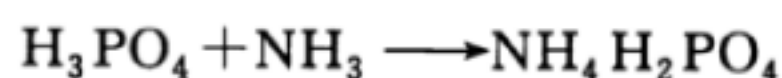
4.3.1 适用范围

适用于净化湿法磷酸生产过程中产生的萃余酸。萃余酸中磷含量（以 P₂O₅ 计）不小于 42 %，

未掺入其他工业废液和废水。

4.3.2 方法提要

萃余酸经脱硫、脱氟净化后与氨在氨化反应器中进行中和反应生成磷酸一铵。主要反应方程式如下：



4.3.3 原辅料

萃余酸、氨、脱硫剂、脱氟剂。

4.3.4 工艺流程

萃余酸中游离硫酸根与脱硫剂（钙盐）反应生成硫酸钙沉淀，过滤脱硫。在经过脱硫处理的萃余酸中加入脱氟剂（活性二氧化硅及碱金属等）使萃余酸中的氟生成不溶的氟硅酸盐，过滤脱氟。净化后的萃余酸进入中和反应槽，通入氨进行中和反应，料液过滤，滤液在浓缩系统中达到过饱和状态，经结晶器降温结晶得到结晶磷酸一铵，干燥后得到成品磷酸一铵。工艺流程见图 3。

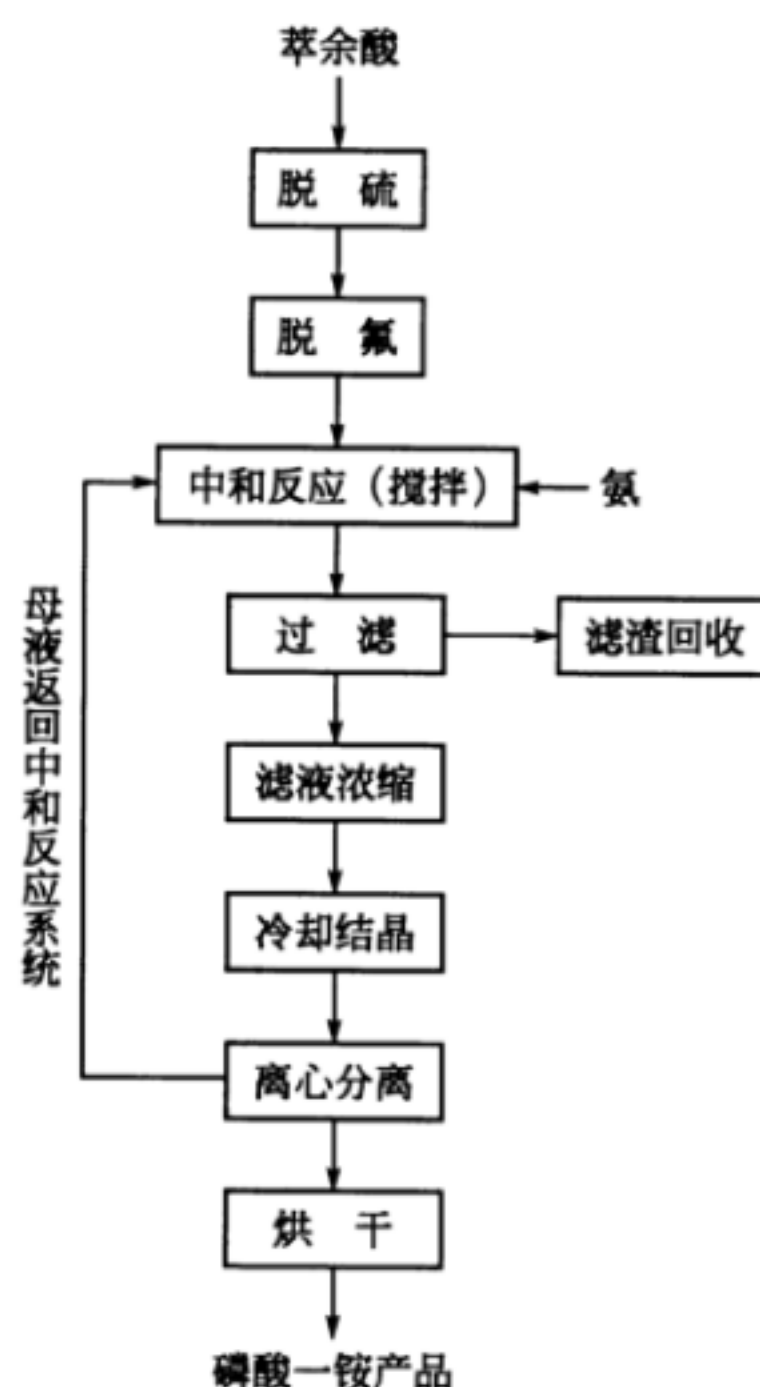


图 3 氨中和法制备磷酸一铵工艺流程

4.3.5 工艺控制条件

萃余酸氨中和法制备磷酸一铵的工艺控制条件如下：

- 脱硫反应温度为 65℃～80℃，硫酸根含量降至 0.4% 以下；
- 脱氟反应温度为 70℃～85℃，氟含量降至 0.2% 以下；
- 过滤压力不大于 0.5 MPa；
- 过滤温度不大于 50℃；
- 结晶终点温度为 25℃。

4.3.6 主要设备

中和反应槽、脱硫反应槽、脱氟反应槽、过滤机、结晶器、离心机、干燥器、冷却塔、储槽、储罐等。

4.3.7 处理结果

苯余酸氨中和法制备的磷酸一铵产品质量应符合表 3 的要求。

表 3 苯余酸氨中和法制备的磷酸一铵产品质量要求

项 目	指 标
氮磷 (N+P ₂ O ₅) w/%	≥ 71.0
总氮 (以 N 计) w/%	≥ 11.0
有效磷 (以 P ₂ O ₅ 计) w/%	≥ 59.5
水分 w/%	≤ 0.50
水不溶物 w/%	≤ 0.10
pH (10g/L 溶液)	4.5~5.5
砷 (As) w/%	≤ 0.005 0
镉 (Cd) w/%	≤ 0.001 0
铅 (Pb) w/%	≤ 0.020 0
铬 (Cr) w/%	≤ 0.050 0
汞 (Hg) w/%	≤ 0.000 5

4.4 高温氧化法制备粗品磷酸盐

4.4.1 适用范围

适用于草甘膦生产过程中产生的含磷废液。废液中磷含量 (以 P 计) 不小于 2 %，未掺入其他工业废液和废水。

4.4.2 方法提要

用草甘膦生产过程中产生的含磷废液与调节剂按照一定比例进行配料后，经焚烧炉高温氧化制得粗品磷酸盐。

4.4.3 原辅料

草甘膦生产过程中产生的含磷废液、调节剂、氧化剂。

4.4.4 工艺流程

将草甘膦生产过程中产生的含磷废液经氧化剂氧化、蒸发浓缩、过滤等预处理后得到浓含磷废液。预处理后的浓含磷废液与调节剂按一定比例进行配料，然后喷入焚烧炉中，在设计温度下进行高温氧化反应。在焚烧炉底部得到白色或灰白色固体粗品磷酸盐产品。焚烧尾气经二次燃烧后通过尾气吸收装置处理后达标排放，收集的灰分循环至焚烧炉再利用。工艺流程见图 4。

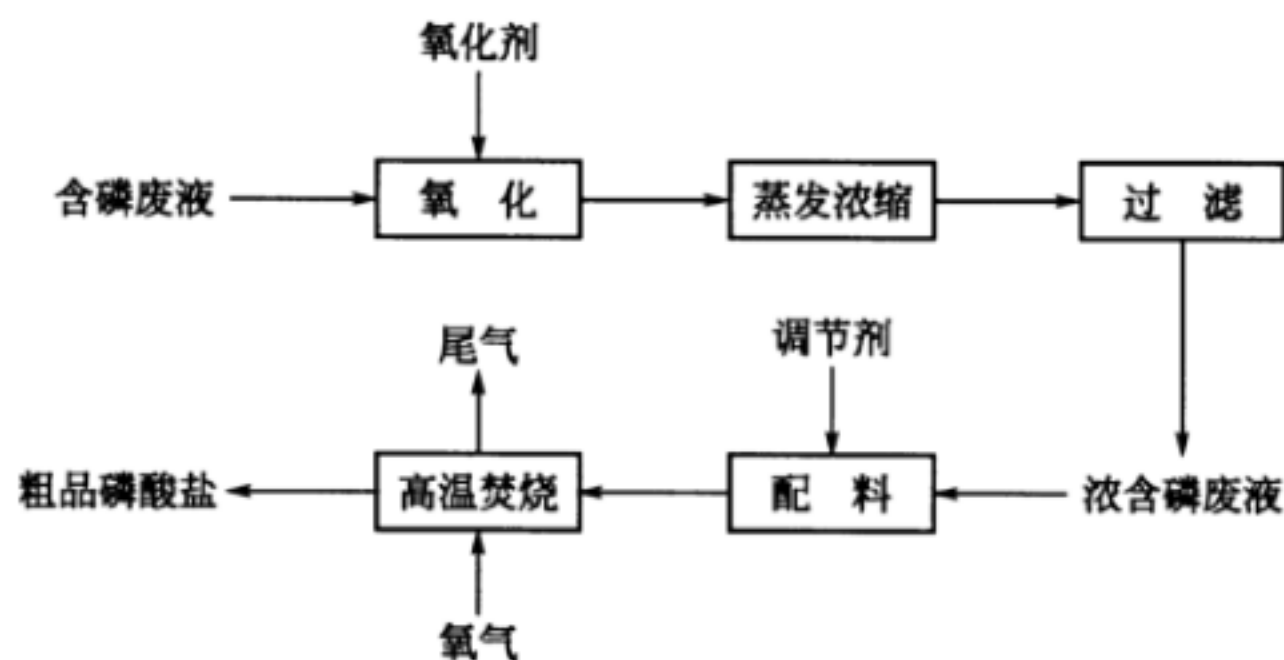


图 4 高温氧化法制备粗品磷酸盐工艺流程

4.4.5 工艺控制条件

利用草甘膦含磷废液经高温氧化法制备粗品磷酸盐的工艺控制条件如下：

- a) 废液预处理时氧化反应温度为 80℃～160℃；
- b) 钠（Na）与磷（P）配料摩尔比为 2.0～5.0；
- c) 物料在高温氧化装置内的平均停留时间不小于 15 min；
- d) 焚烧炉高温氧化反应温度为 650℃～1 000℃；
- e) 尾气二次燃烧温度不低于 1 100℃。

4.4.6 主要设备

高温氧化装置（焚烧炉等）、蒸发浓缩装置、尾气吸收装置、配料池、储罐等。

4.4.7 处理结果

利用草甘膦含磷废液经高温氧化法制备的粗品磷酸盐产品质量分数应不小于 80 %。

5 环境保护与安全

- 5.1 在处理处置过程中产生的废气、废水、废渣应尽量循环回用，无法再利用的应集中处置，严禁无组织排放。
- 5.2 在处理处置过程中产生的废气经处理后应符合 GB 16297 的废气排放要求。
- 5.3 在处理处置过程中产生的废水经处理后应符合 GB 8978 的废水排放要求。
- 5.4 含磷废液（涉及危险废物的）及其在处理处置过程中产生的废渣，应按 GB 18597 和 HJ 2025 的要求进行收集、贮存、运输，并交由有资质单位进行处理。
- 5.5 处理设备设施应具有安全防护措施，操作人员在操作过程中应穿戴相应的防护用品；操作人员应严格遵守安全操作规程。