



中华人民共和国国家标准

GB/T 37387—2019

工业废磷酸的处理处置规范

Treatment and disposal specification for waste phosphoric acid
from industrial manufacture

2019-03-25 发布

2020-02-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
中国国家标准化管理委员会

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/TC 294)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、蓝保(厦门)水处理科技有限公司、嘉兴市环科环保新材料科技有限公司、江苏永葆环保科技有限公司、江苏泰特联合环保科技有限公司、常州德帝士环保科技有限公司、无棣鑫岳化工集团有限公司、深圳市长隆科技有限公司、斯瑞尔环境科技股份有限公司、山东鲁北化工股份有限公司、中卫市江沅水务科技有限责任公司、瓮福(集团)有限责任公司、上海天汉环境资源有限公司、嘉善绿野环保材料厂、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:蒋晓春、李润生、陈荔英、金月祥、王桂玉、钱钧、邱伟平、王玉瑞、周勇、樊文星、吕天宝、王英、王权顶、杨颖胜、俞明华、孔令泉、徐阳、冯祥义、李吉智、严伟、王彦。

工业废磷酸的处理处置规范

1 范围

本标准规定了工业废磷酸的处理处置方法及环境保护要求。
本标准适用于工业废磷酸的处理处置过程。

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 611 化学试剂 密度测定通用方法
- GB/T 2091 工业磷酸
- GB/T 3049 工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1,10-菲啰啉分光光度法
- GB 8978 污水综合排放标准
- GB/T 9735 化学试剂 重金属测定通用方法
- 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/T 23769 无机化工产品 水溶液中 pH 值测定通用方法
- GB/T 23843 无机化工产品中五氧化二磷含量测定的通用方法
- GB/T 23947.2 无机化工产品中砷测定的通用方法 第 2 部分:砷斑法
- GB/T 30904 无机化工产品 晶型结构分析 X 射线衍射法
- HG/T 3927 工业活性氧化铝
- HJ 2025 危险废物收集、贮存、运输技术规范

3 工业废磷酸的处理处置

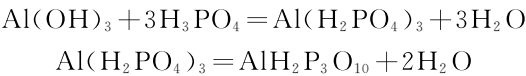
3.1 生产磷酸二氢铝或三聚磷酸二氢铝

3.1.1 适用范围

适用于磷酸清洗铝材工艺产生的含铝废磷酸的处理处置。

3.1.2 原理

废磷酸与氢氧化铝反应,生成磷酸二氢铝,磷酸二氢铝经聚合生成三聚磷酸二氢铝。



3.1.3 工艺流程

3.1.3.1 工艺流程描述

废磷酸经净化后与氢氧化铝以适当比例投入反应釜,在一定温度下酸溶反应,得到液体或固体磷酸

二氢铝，或者再经聚合，得到三聚磷酸二氢铝。

3.1.3.2 工艺流程图

废磷酸生产三聚磷酸二氢铝工艺流程见图 1。

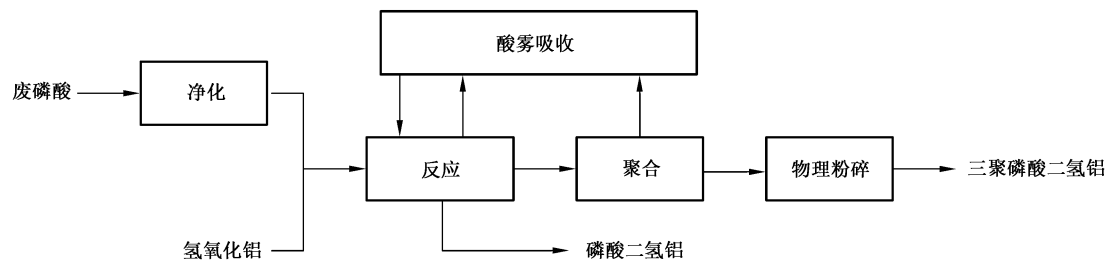


图 1 废磷酸生产磷酸二氢铝或三聚磷酸二氢铝工艺流程图

3.1.4 工艺过程及控制

3.1.4.1 工艺参数

生产工艺参数如下：

- 氢氧化铝的酸溶温度控制约 50 ℃开始升温至约 100 ℃，反应时间约 2 h；
- 聚合温度控制在 250 ℃~400 ℃，聚合时间约 2 h~10 h。

3.1.4.2 过程控制

生产过程控制如下：

- 对待处理的含铝废磷酸应进行检测；
- 废磷酸贮存在贮酸池中，使不同时段、不同浓度的废磷酸各组分混合均匀；
- 通过净化手段去除废磷酸中的重金属和有机物杂质等影响工艺安全和产品品质的成分；
- 酸溶过程应进行搅拌；
- 尾气吸收产生的吸收液回用至生产配料。

3.1.5 成品控制

磷酸二氢铝和三聚磷酸二氢铝的产品质量应符合表 1 的要求。

表 1

项目	指标			分析方法
	磷酸二氢铝		三聚磷酸二氢铝	
	液体	固体		
鉴定试验	—	—	与标准谱图对应	按 GB/T 30904
密度(25 ℃)/(g/mL)	1.46	—	—	按 GB/T 611
氧化铝(Al ₂ O ₃)w/%	≥ 8.7±0.5	17±1	15.5	按 HG/T 3927
五氧化二磷(P ₂ O ₅)w/%	≥ 34±2	65±2	66.0	按 GB/T 23843
铁(Fe)w/%	≤ 0.001 0	0.002 0	0.005 0	按 GB/T 3049
砷(As)w/%	≤ 0.000 5	0.000 5	0.000 5	按 GB/T 23947.2

表 1（续）

项目		指标			分析方法
		磷酸二氢铝		三聚磷酸二氢铝	
		液体	固体		
重金属(以 Pb 计) $w/\%$	$\leq$	0.001 5	0.003 0	0.003 0	按 GB/T 9735
pH		2±0.04	—	—	按 GB/T 23769

3.1.6 设备要求

- 3.1.6.1 酸溶设备:应耐温、耐腐蚀。
- 3.1.6.2 过滤设备:宜为耐腐蚀压滤机。
- 3.1.6.3 尾气处理设备、酸雾吸收设备:应使用耐腐蚀材质。

3.2 废磷酸浓缩-萃取再生工艺

3.2.1 适用范围

适用于薄膜晶体管液晶显示屏等电子产品的玻璃基板蚀刻产生的[化学需氧量(COD)小于 1×10^3 mg/L,溶解性固体总量(TDS)小于 1×10^5 mg/L]废磷酸。

3.2.2 方法提要

利用沉降剂和脱色剂对废磷酸进行预处理,除去部分杂质,预处理后经蒸汽加热,使其蒸发浓缩和剩余杂质的富集;浓缩装置出口的磷酸经冷却后,利用重金属捕捉剂和脱色剂进行后处理。后处理完成后的磷酸经过萃取、反萃后除去杂质得到稀磷酸,稀磷酸经二次浓缩后得到质量浓度不小于 75%的再生磷酸。

3.2.3 工艺流程描述

3.2.3.1 预处理

来自收集储槽的废磷酸用泵送至沉降槽,同时采用管道混合器混入重金属捕捉剂。去除重金属后的废磷酸进入脱色加热器,加热完成后进入吸附脱色过滤器进行吸附过滤,过滤完成后进入一次浓缩中间罐。

3.2.3.2 一次浓缩

一次浓缩原液罐内的废磷酸用泵送至预热器,经预热后进入强制循环蒸发系统蒸发浓缩,蒸发浓缩磷酸浓度达到 60%~65%,经冷却器冷却后排入后处理中间罐,冷凝污水经污水处理系统处理后达标排放。

3.2.3.3 后处理

来自后处理中间罐的废磷酸用泵送至沉降槽,同时采用管道混合器混入重金属捕捉剂。去除重金属后的废磷酸进入脱色加热器,加热完成后进入吸附脱色过滤器进行吸附过滤,过滤完成后进入萃取中间罐。

3.2.3.4 萃取-反萃

来自萃取中间罐的废磷酸用泵经计量后送至萃取槽,采用多级逆流萃取的方式实现磷酸和杂质的分离,萃取液再用去离子水经多级逆流反萃取得到稀磷酸,进入二次浓缩中间罐。

3.2.3.5 二次浓缩

二次浓缩中间罐内的废磷酸用泵送至预热器,经预热后进入强制循环蒸发系统蒸发浓缩,蒸发浓缩磷酸浓度达到 75% 以上,经冷却器冷却后排入再生酸罐储存,冷凝污水经污水处理系统处理后达标排放。

3.2.4 工艺流程图

废磷酸浓缩-萃取再生工艺流程见图 2。

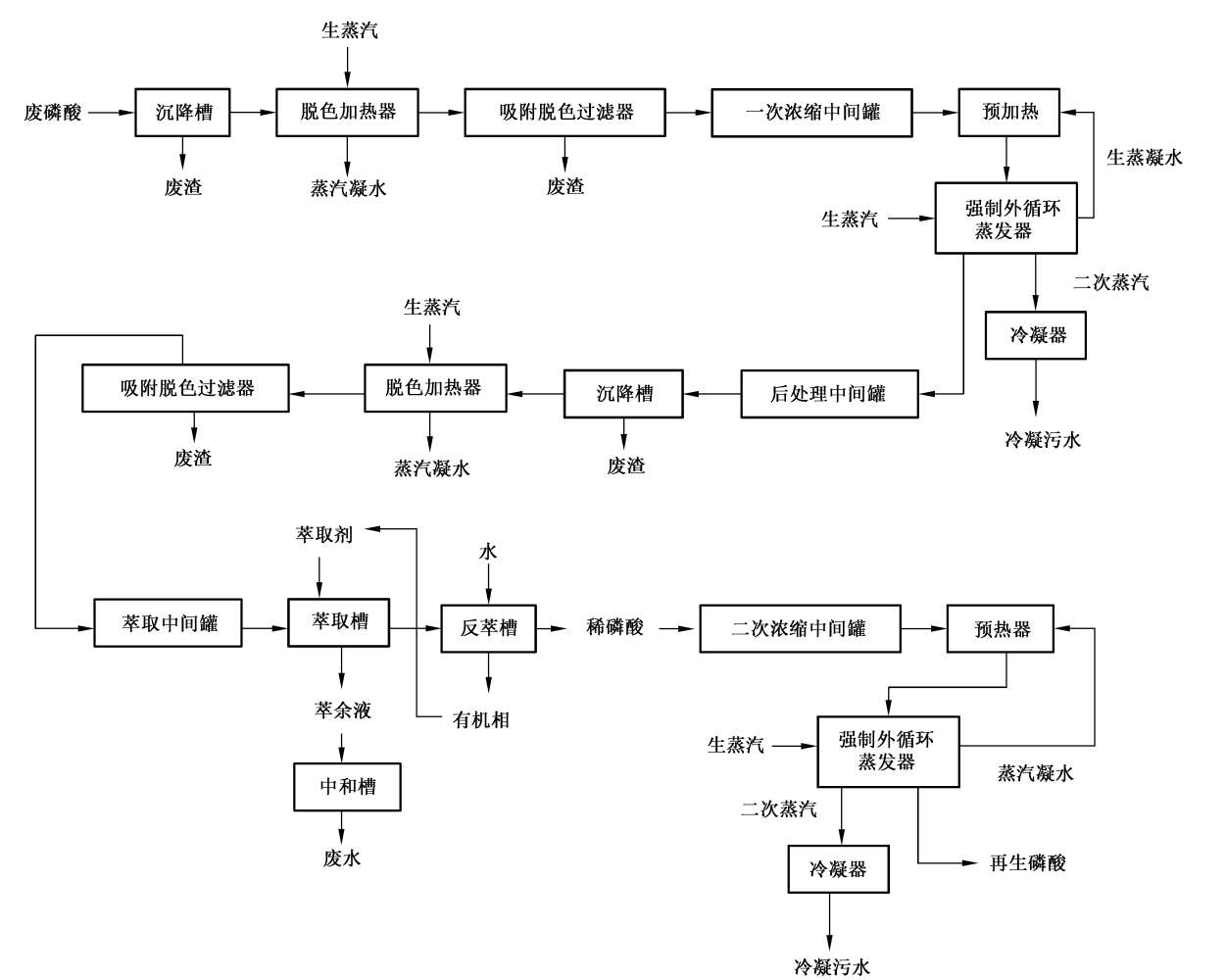


图 2 废磷酸浓缩-萃取再生工艺流程图

3.2.5 工艺过程控制

3.2.5.1 工艺参数

工艺参数如下：

- 预处理工序中沉降槽物料停留时间 ≥ 12 h,脱色罐加热温度控制 90 ℃;
- 一次浓缩工序控制温度 75 ℃~85 ℃,控制压力(绝对压力)60 kPa~70 kPa;
- 后处理工序中沉降槽物料停留时间 ≥ 12 h,脱色罐加热温度控制 90 ℃;
- 萃取-反萃工序中五级逆流萃取相比 O/A 1 : 1,三级逆流反萃相比 O/A 1 : 1.5;
- 二次浓缩工序中控制温度 120 ℃~125 ℃,控制压力(绝对压力)10 kPa~20 kPa。

3.2.5.2 过程控制

- 过程控制如下:
- 运行前,应全面检查设备安装的正确性、安全性,检查仪表的准确度和精密度应符合要求,所有泵应符合运行条件;
 - 操作过程中,严格控制蒸汽流量、蒸汽温度、蒸汽压力、萃取相比;
 - 设备的正常运转过程中不允许中断物料;
 - 定时检测尾气吸收液,及时调整及排放尾气吸收液;
 - 工序中产生的废渣统一收集后,委托有危废处置资质的单位处置。

3.2.6 成品控制

废磷酸浓缩-萃取再生得到的再生磷酸成品按 GB/T 2091 规定的试验方法检测应符合表 2 的规定。

表 2

项 目	指 标
磷酸(H_3PO_4) $w/\%$	≥ 75.0
氯化物(以 Cl 计) $w/\%$	$\leq 0.000\ 5$
硫酸盐(以 SO_4 计) $w/\%$	≤ 0.01
铁(Fe) $w/\%$	≤ 0.005
砷(As) $w/\%$	≤ 0.01
重金属(以 Pb 计) $w/\%$	≤ 0.005

3.2.7 设备和自控要求

废磷酸浓缩-萃取再生工艺中使用的储酸设备、沉降槽、脱色加热器、吸附脱色过滤器、废酸预热器、废酸蒸发器、冷凝器、萃取槽等设备在相应工况条件下应耐温、耐腐蚀。

采用 PLC(可编程序控制器)或 DCS(集散控制系统),温度、压力、流量、液位采用自动联锁控制,当发生紧急事故时自动控制系统可自主启动安全应急联锁控制程序。

3.3 废磷酸净化-浓缩回用工艺

3.3.1 适用范围

适用于电极箔化成工艺产生的废磷酸的处理处置。

3.3.2 工艺流程描述

废磷酸用过滤器去除颗粒物等杂质,经膜分离技术或离子交换树脂吸附等技术净化,得到洁净度较

高的稀磷酸,净化后的稀磷酸利用负压蒸发浓缩装置,进行负压多效蒸发,将磷酸浓度提升到回用的浓度。

3.3.3 工艺流程图

废磷酸净化-浓缩回用工艺流程见图 3。

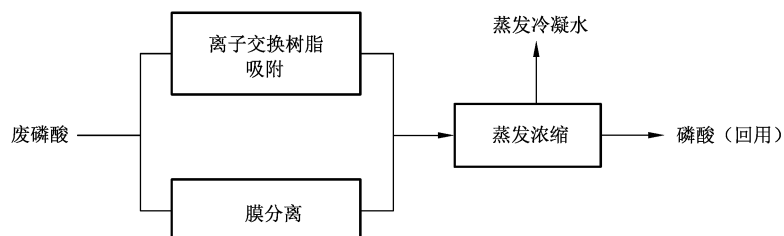


图 3 废磷酸净化-浓缩回用工艺流程图

3.3.4 工艺过程控制

蒸发浓缩工段主要工艺控制条件见表 3。

表 3

序号	项目	一效	二效	三效
1	各效加热蒸汽温度/℃	140±2(汽相)	113±2(汽相)	92±2(汽相)
2	各效二次蒸汽温度/℃	113±2(汽相)	92±2(汽相)	60±2(汽相)
3	各效料液温度/℃	114±2(液相)	93±2(液相)	72±2(液相)
4	各效料液沸点温升/℃	1.0	1.0	12.0
5	各效有效传热温差/℃	25	20	20
6	各效传热系数	450	450	420

3.3.5 设备要求

废磷酸净化-浓缩回用工艺中使用的离子交换树脂装置、电渗析或者纳滤装置、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、真空泵等设备在相应工况条件下应耐温、耐腐蚀。

3.3.6 处理结果

经处理得到的磷酸,应符合 GB/T 2091 的要求或符合企业循环使用磷酸的自控标准。

4 环境保护要求

4.1 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。

4.2 在处理处置过程中产生的废气经处理后应符合 GB 16297 废气排放要求。

4.3 在处理处置过程中产生的废水经处理后应符合 GB 8978 废水排放要求。

4.4 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。

4.5 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。
