

湿法磷酸生产过程中含氟废气吸收系统的研究

梁世军

瓮福(集团)有限责任公司 贵州福泉 550501

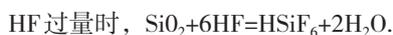
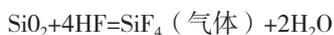
摘要:现阶段湿法工艺是生产磷酸的主要方法,但在磷酸生产过程中会产生一定的氟尾气。因为再以磷矿石和硫酸为主要原料进行湿法生产磷酸,在萃取环节会有7%~8%的氟以气体的状态散发出来,氟主要存在形式为SiF₄、HF,这些气体排放的空气中会污染自然环境,若生产人员长期吸入这种气体,还会对身体造成很大的危害,严重的甚至会引发毒发身亡,因此在生产过程中必须通过一定的方法减少氟气体的排出。本文主要结合本人的工作经验,对工业湿法磷酸生产过程中的氟废气吸收系统的改造进行简单的探讨。

关键词:磷矿石;磷酸;氟废气;吸收

一、国内含氟气体的产生原因及处理方法

磷酸是社会各类生产中应用较为广泛的一种中强性无机酸,其中在农业化肥生产中运用的最为广泛,也是生产多种复合肥的重要原材料。在金属生产中也经常使用磷酸作为一种混合化学抛光剂,从而实现保证金属表面光度和减少腐蚀的作用,食品领域也有将磷酸作为一种食品添加剂增加食品口感,尤其是一些口味偏重的小零食里面,磷酸系列的添加剂更是比较多,比如最常喝的多种碳酸锂饮料里面都包含的有磷酸,磷酸在医学化工中的应用的更是相对普及。现在工业上磷酸的生产方法主要为湿法生产工艺,通过控制石膏结晶来保证磷酸质量。现阶段生产工艺变得越来越多,磷酸的生产质量和生产成本也得到了大幅度提高,无论通过哪一种生产工艺,在生产中都是以磷矿石和硫酸为主要的生产物质,通过萃取反应而获得符合生产条件的中强磷酸。

在通过硫酸与磷矿石生产磷酸的过程中,会导致一定的含氟废弃物的出现。现阶段在湿法磷酸生产中都是通过废气清洗、过滤、吸收,或者通过其他化学物质反应吸收氟,将氟进行固化,所生成的化合物可以再次投入反应或进行回收处理,化学反应的化学公式如公式1所示。



含氟气体经过化学反应之后会形成沉淀物,沉淀物的形式一般表现为纤维状和凝胶状两种。在化学反应进行中,沉淀物会将氟硅酸到系统内部从而造成堵塞的情况,而磷矿中又含有大量的氟离子以及二氧化硅。在生成磷酸反应的时候,反应器的温度越高,那么SiF₄也就越容易逃逸的空气中。在经过沉淀反应之后,形成的沉淀量也就会越大,越容易引发堵塞的发生。在生产环节

中所逃逸出去的含氟气体会夹带着一些钙、铁、铝等诸多化学物质,在气体挥发的过程中会附着在管道壁上从而导致管道壁上产生富含钙铁铝等离子体的硅胶沉淀。这些沉淀物会堵塞正常循环的气体管道或液体管道,弱化的反应中的循环量,因此化学吸收效果也会受到影响,从而影响到正常的生产操作。由于无法彻底吸收反应中所产生的废气,从而使废气的排放量超越安全标准。

二、我国湿法磷酸含氟废气的吸收的发展现状

1. 行业发展现状

现阶段我国在湿法磷酸生产过程中对于含氟气体处理方法都基本相似,将反应所产生的含氟气体进行吸收和萃取洗涤,不同的处理工艺所使用的反应设备和萃取反应液可能存在着不同。由于含氟的水溶性比较好,所以有些公司直接用水来吸收含氟气体,但含氟气体的水溶性有限,因此吸收的并不是很彻底,有些企业为了减少含氟气体的排放会使用弱碱性溶液吸收,无论是哪一种吸收液在与含氟气体融合之后,都会对应产出氟硅酸或氟硅酸盐。但是在溶液萃取槽中所提纯到的含氟废气量并不高,只能够提取磷矿总量的7%左右。受生产工艺和浓度等多方面的影响,循环产生的吸收液并没有太大的价值,其主要的意义就是为了收集尾气,以免含氟气体融入空气中污染环境,因此含氟溶液在经过循环之后,一般都是在返回到系统之中或者说低价出售。

行业里面将吸收磷酸含氟尾气的装置统称为废气洗涤系统,工业里面常用的几种洗涤系统,主要包括有文丘里、冲击式洗涤系统、错流喷淋洗涤器等多种系统。现阶段工业生产磷酸的时候会使用到文丘里进行反应,不过,通过一级文丘里很难将含氟废气处理到排放标准,因此在实际的工业生产中,文丘里后面还会跟随着有一级和二级的洗涤塔以及循环池,整体的系统构造如图1

所示。

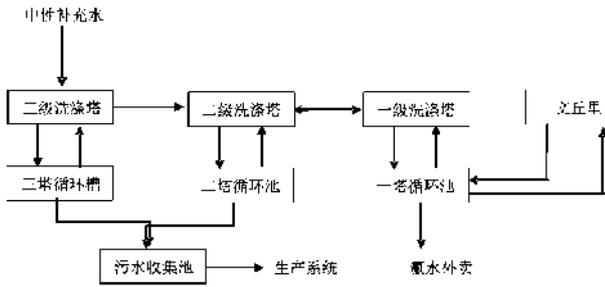


图1 含氟废气吸收系统示意图

其中一级洗涤塔直接在文丘里后面，因此水中所融入的含氟气体量也就比较高，长时间循环之后可以形成浓度相对高的氟水，直接卖给需要的企业并产生一定的经济效益。通常来说一级洗涤处理之后的废气很难达到排放标准，就算后面有二级洗涤塔和三级洗涤塔，处理之后尾气仍很难达到排放标准。其中效果最好的应当是卧式横流喷淋洗涤发，对气体的洗涤效率更高，从工艺水平来说能达到99%的效率。不过受制于其工作原理影响，在投入使用之后洗涤过程中所产生的各种硅胶可能会堵塞系统。

一些生产磷肥的企业在制造磷酸的时候主要是根据二水法工艺，该生产方法所得到的磷酸中的氟含量为整个原磷矿物的70%~75%。在后期制作磷肥时不管是采用哪一种生产工艺都需要对磷酸以及相关的矿物质进行加热提浓，而在加热过程中必然有大量的含氟气体蒸发，而溢出的含氟气体量与加热的温度和浆料成分浓度之间存在着正相关关系。也就是当温度和浓度值越高时，那么含氟气体逸出量也就越高。同时蒸发的水蒸气会将含氟气体带出，并最终在冷凝系统中相融合，因此在工业生产的时候，会通过喷淋或管洗喷淋等方式，促进循环液和含氟废气的充分融合。在促进含氟气体与循环液融合的时候，如果使用单级的喷淋塔，那么含氟气体的吸收率和融合率也就有限。若使用两极塔吸收，但空塔气速和尾气的带沫量也就减低，但同时厂家的投资和生产面积也就有所增加。

2. 行业发展趋势

现在磷酸生产企业针对于含氟废气的吸收和处理的技术方向主要有两个，分别是环境保护和提高化工产业链利用的效率。因为这些年来我国不断的强化环境保护制度，以及职业健康安全的防护力度。含氟气体由于自身存在的毒性，会对直接的工作人员身体造成毒害影响，排到空气中就会污染的环境。因此从环保的角度来说，企业在生产中需要通过各种措施减少含氟气体的直接对外排放。同时国家相关监督单位要加大对相关企

业的监察力度。因为要想确保含氟废气处理到位，必然会增加企业的各项措施费的投入，因此会增加产品的生产成本，以防企业为了提高自身的经济效益将含氟废气处理的系统作为形式化的系统。同样从企业发展的角度来说，研发高效低成本的含氟废气处理系统也是现在行业发展的一个需求。

无论通过何种方式去收集含氟废气，最终所产生的含氟废水再处理的时候也需要一定的成本，直接排放也会污染的环境，因此在含氟废气处理体系中应重视通过对含氟废水的综合利用，尽量将含氟废水经济化，提高循环水的价值性，从而也符合现在碳达峰碳中和的发展策略。因此从磷酸行业发展的角度来说，下一步必然会加大关于磷酸生产过程中各种副产品处理技术的研发，以及提高副产品经济价值性的研发，使产业综合化全能化。

三、含氟废气的吸收体系的不足及改进

1. 不足分析

如图2所示为含氟废气吸收塔在工作时的理论示意图。

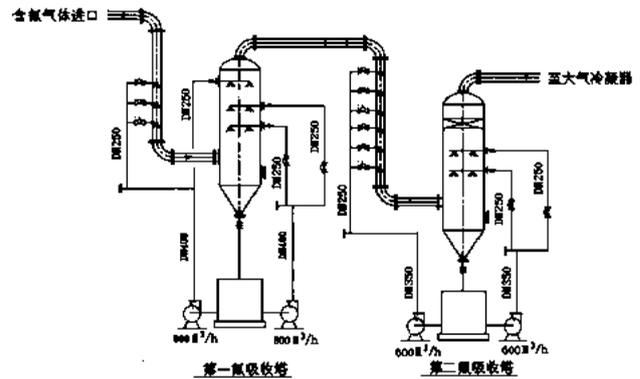


图2 含氟废气吸收塔工作室的理论示意图

在实际生产中洗涤塔经常存在的问题主要分为以下几点。

洗涤塔中输送洗涤液的控制难度比较高，虽然在刚启动的时候整体的系统都是自动化控制，但随着反应的进行会产生大量的含氟沉淀堵塞管道，严重影响到各种仪表的精度，到后期甚至导致仪表根本无法使用。如果经常清理那么必然会影响到系统的正常运行，如果不清理的话必然会导致仪表的损坏。如果通过人工控制的话，也会消耗大量的人力物力，而且人工又无法根据实际情况进行量化精准控制，导致反应控制的准确性较差。

除了含氟沉淀结垢，而且含氟废气与各种物质反应会形成硅胶，长时间积累会对喷淋管头塔体管道造成阻塞，影响到正常的管道通流效率进一步影响到了喷淋量，而且还会增加整个喷淋系统的工作压力。

经处理之后的含氟气体量仍然未达到排放标准,按照国家要求,含氟气体排放标准应达到每立方米要低于9毫克。但很多企业的含氟废气处理系统经过123级处理塔之后,单位系里的含氟量要远高于国家的排放标准。通常来说会通过增大吸收塔清水的量来提高含氟气体的吸收率,从而减少含氟气体的排放量,但该方法成本较高,且效果并不是很明显。

2. 改进研究

针对沉淀堵塞仪器仪表的问题,可以通过增加喷淋密度,提高液化比的方式,除去气体中所包含的各种杂质。将传统的银饰喷头改装为螺旋喷头和涡流喷头,加密水木网的封锁线。同时要结合实际合理控制水雾和水滴的量,水雾的优点是与气体的接触面积大因子融合性能更好,但由于水雾自身比较轻,因此容易跟着气流带走。而水滴的话又无法与含氟气体进行充分的融合,但水滴对于颗粒物的捕捉性能比较好。因此文丘里也就不需要更换喷头了,因为在反应的最前端要尽可能的促进液体对含氟气体的吸收。但后面的洗涤系统要尽可能的减少水雾的产生。

适当的调整喷头的数量和位置。可以根据实际生产的除氟需求,适当的增加喷淋塔中的喷头量,来保证洗涤的效果,喷头的覆盖角度不小于120度。同时也要根据实际的生产需要增加洗涤的级数,确保必要的洗涤循环来提高对于含氟废气的吸收率。循环水在排入污水池的时候要进行适当的冷却,避免高温导致的含氟气体逸出。

四、结束语

含氟气体回收也是磷酸生产行业需要面对的一个问题之一,在企业生产中受制于多种原因影响,可能会出现含氟气体回收率低下或排放不达标的问题。严重威胁到了工作人员的身体健康和自然环境。企业应当不断的优化含氟气体的吸收体系,保障含氟气体的处理效率满足国家的相关要求,促进行业的健康发展。

参考文献:

[1]YAN Yong-hua (严永华), LIU Qi-chong (刘期

崇), XIA Dai-kuan (夏代宽), et al. Reaction kinetics of phosphate ore in phosphoric acid (磷酸分解磷矿石的动力学) [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 1998, 12 (3): 265-270.

[2]张倩倩, 田雷雷, 庄全超. 六氟磷酸锂工厂生产安全及其含氟废气、废水的治理[J]. 天津化工, 2011, 25 (2): 3.

[3]王先炜, 张伟. 湿法磷酸尾气吸收系统技改及氟、硅资源回收[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30 (11): 34-36.

[4]王庆光, 杨瑞江, 张会学. 磷酸装置生产中含氟废物的吸收及利用[J]. 化工科技市场, 2000.

[5]罗运红, 周秀梅, 湖金荣, 等. 磷肥生产中含氟废气吸收利用的途径[J]. 云南化工, 2010, 037 (006): 61-64.

[6]张慧芳, 张冬冬, 宁平, 等. 含氟废气的治理及资源化利用研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2018, 33 (11): 36-41.

[7]LIU Dai-jun (刘代俊), ZHONG Ben-he (钟本和), ZHANG Yun-xiang (张允湘). Reaction kinetics of phosphoric acid complex system (I) experimental study on digestion kinetics of phosphate ore particle system (磷酸复杂系统液固相反应动力学(II)磷矿颗粒系统硫酸解动力学实验研究) [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报), 2001, 52 (1): 28-34.

[8]罗运红, 周秀梅, 湖金荣, 杨斌, 陈外六, 匡家灵. 磷肥生产中含氟废气吸收利用的途径[J]. 云南化工, 2010 (6): 4.

[9]LIU Dai-jun (刘代俊), ZHONG Ben-he (钟本和), ZHANG Yun-xiang (张允湘). Liquid and solid phase reaction kinetics of phosphoric acid complex system () diffusion and reaction mechanism in fractal media (磷酸复杂系统液固相反应动力学(I)分形介质中的扩散与反应机理) [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报), 2000, 51 (5): 620-625.