

氟洗涤新技术新工艺研究

杨 琴

瓮福(集团)有限责任公司 贵州福泉 550501

摘要: 在工业上生产磷酸时,通常使用酸性物质与磷矿物进行反应之后湿法提取磷酸及其附属产物。磷酸矿中含有大量的含氟物质,在生产中这些含氟物质会形成一种含氟气体直接排放到大气中会污染大气,并且对周围的作业人员造成身体健康的影响。因此现阶段工业生产中主要通过将含氟气体回收或生产中氟硅酸,来减少含氟气体的排放,本文主要结合本人的工作经验,对氟硅酸生产原理,影响氟收率的因素,并详细介绍了提高氟收率的方法。
关键词: 氟硅酸; 氟收率; 洗涤技术; 工艺研究

一、氟硅酸性质

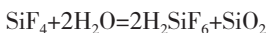
氟硅酸化学式: H_2SiF_6 ; 相对分子质量: 144.09; 性状: 无色透明液体。有盐酸气味,呈强酸性。对玻璃、陶瓷有腐蚀性。能与水混溶。对皮肤和黏膜有强烈腐蚀性。最小致死量(皮下) 140mg/kg。其水溶液为无色透明的发烟液体,有刺激性气味; 沸点 $108.5^\circ C$; 密度: 相对密度(水=1) 1.32(约); 稳定性: 13.3%最稳定。

二、装置现状

由于装置运行时间较长,设备衬里层老化脱落,系统运行中蒸发室绝压偏高,导致系统运行的不稳定,氟硅酸收率较低,只有50-60%,远远未达到设计时的83%,装置氟硅酸产能偏低。

三、氟硅酸生产原理

氟硅酸是湿法磷酸生产副产物。其反应化学方程式为: $6HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2H_2O$

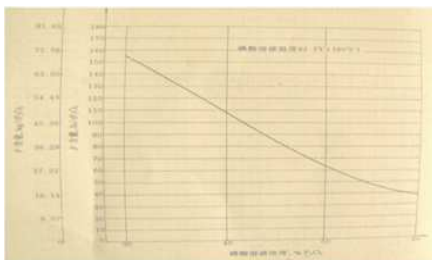


四、影响氟收率的主要因素

通过对装置氟平衡进行核算和排查,研究了系统运行的工艺条件和设备状况等基础数据收集,查找出装置氟收率偏低的主要因素。

1. 氟的逸出量与最终酸浓的关系

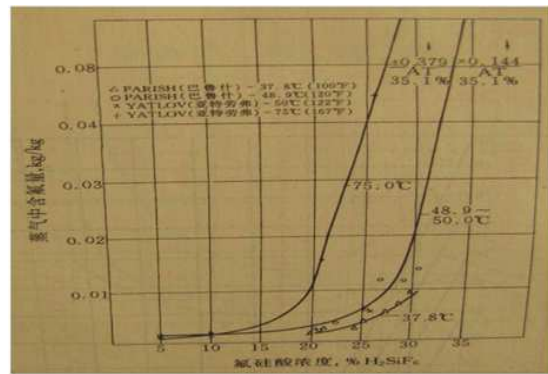
湿法磷酸副产氟硅酸生产过程中,同时如下图所示,浓磷酸浓度对氟逸出率影响较大,在浓磷酸浓度低于60%,随着磷酸浓度的升高,浓磷酸中氟含量下降。



真空蒸发后湿法磷酸中氟含量

2. 氟硅酸生产浓度控制和洗涤循环量的影响

在磷酸浓缩的工况条件下,如下图所示,当真空绝压为15kPa,氟吸收循环液温度 $50 \sim 60^\circ C$ 时,氟硅酸的最佳生产浓度为13.3%。



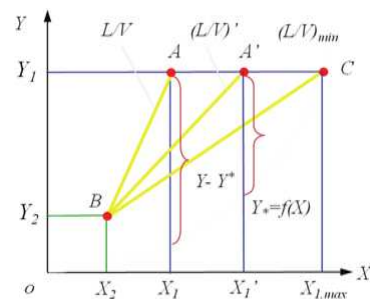
氟硅酸浓度与液面上蒸汽中含氟量的关系

在气体吸收过程中,根据传质量方程:

$$N = \frac{K_G P}{P_{Bm}} \times (P - P_i) = \frac{K_L C_m}{C_{SM}} \times (C_i - C)$$

未达平衡的两相接触离平衡浓度越远,液相浓度差值愈大,过程传质推动力越大,传质过程进行越快。

在气体吸收过程中,不同液气比 L/V 下的操作线如下图所示。



为保证吸收效果,实际液气比应是最小液气比的1.25 ~ 2倍。在操作压力较低条件下,可考虑增加循环量来保证气体的吸收。

3. 吸收流向选择和喷淋效果的影响

在气、液两相进、出塔浓度相同的情况下，逆流操作的平均推动力大于并流，从提高吸收传质速率出发，逆流优于并流。因此工业吸收一般多采用逆流，与并流相比，逆流操作时上升的气体将对借重力往下流动的液体产生一曳力，阻碍液体向下流动，因而限制了吸收塔所允许的液体流率和气体流率，这是逆流操作不利的一面。

磷酸装置在进行氟吸收工艺设计时，采用的是并流洗涤+旋风分离，设计时喷淋强度：

$$q = \frac{W}{S} = \frac{150}{\pi \times \frac{2.4^2}{4}} = 33.17 \text{ t} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$$

喷淋密度大于 $22 \text{ t} / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ，设计达到气体吸收要求，但喷淋密度较低，气液接触不充分，因此氟收率提升困难。要提高喷淋密度，增大气液接触面积，保证气体吸收率，可采用增大吸收液循环量或减少吸收塔直径予以补偿。

4. 吸收操作环境温度

气体吸收过程中，在一定温度下达到平衡时，溶液的浓度随气体压力的增加而增加。如果要使一种气体在溶液中里达到某一特定的浓度，必须在溶液上方维持较高的平衡压力，气体的溶解度与温度有关，一般来说，温度下降则气体的溶解度增高。

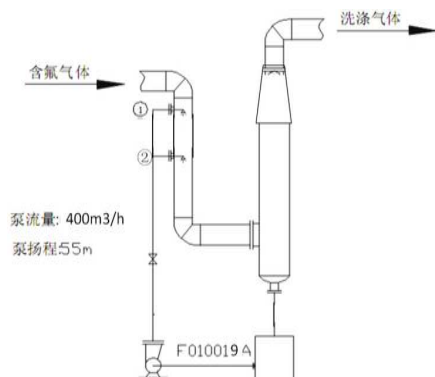
五、提高氟收率的技术措施

国内湿法磷酸生产装置大都采用管内并流、塔内逆流加分离生产工艺，并将吸收液循环量提高到 $400 \text{ m}^3/\text{h}$ ；吸收塔喷头采用聚四氟乙烯（TEFLON）防堵型喷头和优质的不锈钢材料防堵型喷头。

1. 优化氟吸收系统喷头

(1) 喷头采用聚四氟乙烯（TEFLON）防堵型雾化效果好的旋流式喷头。

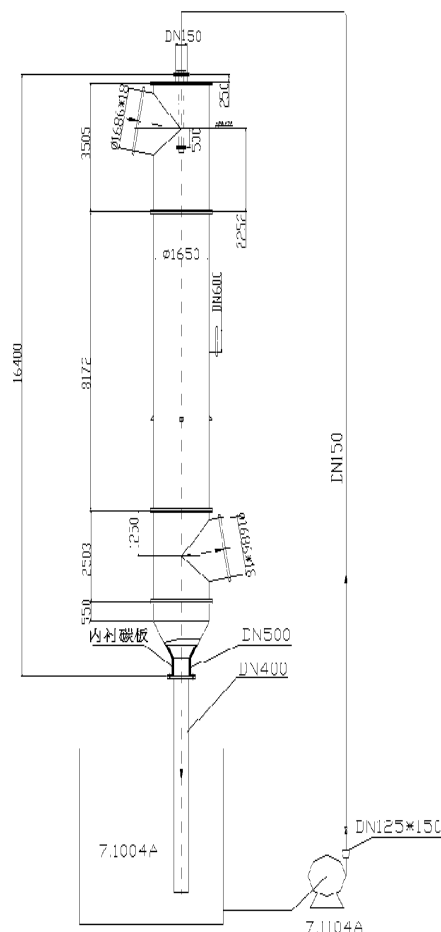
(2) 喷头安装见下图：



如上图，在分离器进一氟塔之间管道①②位置安装两个4寸喷头，安装角度为 90° 。

2. 增大系统循环量

磷酸装置氟回收系统为单级并流循环洗涤，通过氟洗涤循环泵将氟洗涤密封槽内洗涤液送至氟吸收器顶部进行循环喷淋，待氟洗涤密封槽内氟硅酸浓度达到所需浓度时，自动打开泵出口排酸阀将氟硅酸排至氟硅酸槽，流程图如下：



该装置自建成投用以来，生产状况为：a、循环量小：最大循环喷淋量为 $153 \text{ m}^3/\text{h}$ ；b、酸浓度低：平均氟硅酸浓度仅在18%左右；c、收率低：氟回收率只有63%左右；d、酸产量低：单系列平均每天生产氟硅酸为 130 m^3 。

经过对氟吸收工艺设备进行核算后进行了生产试验改造，整改内容如下：

① 氟洗涤循环泵改造：原氟洗涤循环泵（规格： $Q = 153 \text{ m}^3/\text{h}, H = 50 \text{ m}$ ；电机： $N = 55 \text{ KW}, n = 1450 \text{ r}/\text{min}$ ）不变，并联增加一台 $240 \text{ m}^3/\text{h}$ 氟洗涤循环泵（规格： $Q = 240 \text{ m}^3/\text{h}, H = 45.8 \text{ m}$ ；电机： $N = 75 \text{ KW}, n = 1450 \text{ r}/\text{min}$ ）。

② 循环喷淋点更改：

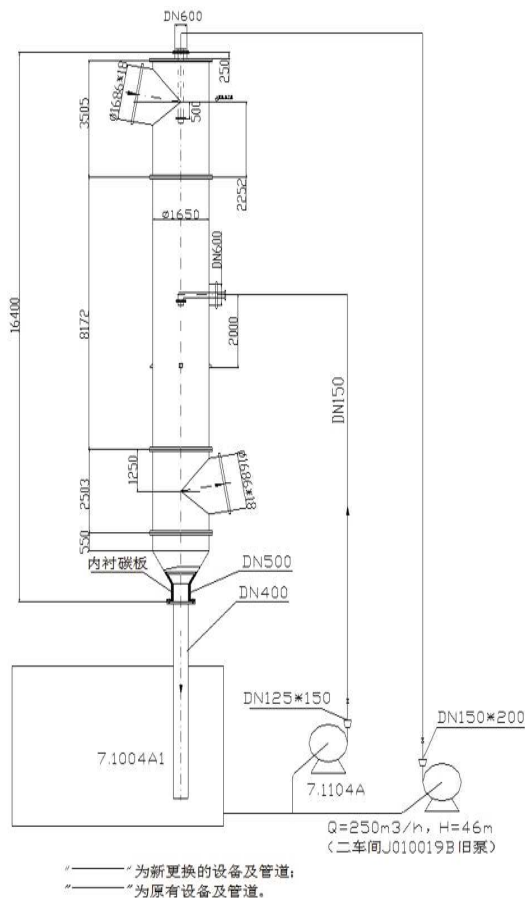
a、氟洗涤循环泵出口喷头下移至盲板，在盲板处开口作为原氟洗涤循环泵出口 DN150 喷头接口。

b、吸收器顶部喷头法兰改为 DN600 接口，作为新增泵出口 DN240 喷头接口。

③下液管改造：将原DN250下液管改为DN400。

④氟洗涤密封槽原6m³氟洗涤密封槽氟改为总容积为16m³。

⑤将氟洗涤循环量由原来的200m³/h增加到450m³/h。
整改流程图为：



六、氟吸收系统改造后效果

1. 喷头试用效果

采用聚四氟乙烯 (TEFLON) 防堵型雾化效果好的旋流式喷头进行试验, 试验运行参数如下:

单个流量	安装角度	喷嘴孔径	畅通直径
200m ³ /h	90°	63.5mm	15.9mm

喷淋效果见下图:



经过试验, 喷头堵塞情况减轻, 喷头的强度得到加强, 运用到现在未出现喷头脱落现象。

2. 改造前后的生产数据统计如下: (A系列是改造后的, B系列未改造)

表1 生产时间为1.5小时的统计分析结果

内容	装置	取样时间			平均值	最大值	最小值
		4.26	4.27	4.28			
氟硅酸浓度%	A	21.59	20.56	26.49	22.88	26.49	20.56
	B	18.54	18.22	21.99	19.58	21.99	18.22
	A与B差	3.05	2.34	4.5	3.30	4.5	2.34
氟回收率%	A	71.79	70.32	70.86	70.99	71.79	70.32
	B	67.34	66.52	64.12	65.99	67.34	64.12
	A与B差	4.45	3.8	6.74	5.00	6.74	3.80

表2 生产时间为2小时的统计分析结果

内容	系列	取样日期				平均值	最大值	最小值
		4.26	4.27	4.28	4.29			
氟硅酸浓度%	A	20.56	20.09		23.22	21.29	23.22	20.09
	B	17.86	15.72	19.52	19.56	18.17	19.56	15.72
	A与B差	2.70	4.37		3.66	3.58	4.37	2.70
氟回收率%	A	69.42	71.03		72.66	71.04	72.66	69.42
	B	63.98	64.09	66.25	66.50	65.20	66.498	63.98
	A与B差	5.44	6.94		6.162	6.18	6.94	5.44

根据以上统计数据可知浓缩A系列氟硅酸氟收率提高明显。改造后氟硅酸的生产时间为1.5h就能满足下游装置质量要求, 比以前提前了近1个小时/槽的时间, 系统氟收率提高到70%。

七、结论

(1) 改原来的塔内逆流洗涤为管道并流洗涤, 延长了气体洗涤行程, 增加了气液接触时间, 使气体被吸收得更充分。

(2) 增加氟洗涤循环量, 加大了过程传质推动力, 传质速率加快。

其他主要创新点为新材料在氟吸收系统的成功应用, 保证了设备的运行效果, 提高了系统的运行率。

该技术成功应用, 生产18%高浓度的氟硅酸工艺氟收率达到70%以上, 达到世界同行业先进水平。

参考文献:

- [1] 汤正河, 谭蕾. 湿法磷酸生产中含氟气体的处理现状及存在问题[J]. 云南化工, 2008, 35(5): 2.
- [2] 陈靖宇. 磷酸厂的氟处理[J]. 化肥设计, 2011, 49(3): 2.
- [3] 汤正河, 谭蕾, 汤德元, 等. 湿法磷酸生产中含氟气体的处理现状及存在的问题[J]. 贵州化工, 2008(4): 2.
- [4] 刘庭章, 黄喜秀. 大型磷酸厂的氟气处理[J]. 化肥工业, 1991, 18(6): 4.
- [5] 陈玺. 湿法磷酸生产过程中含氟废气吸收系统的改造[D]. 武汉工程大学, 2018.
- [6] 蒲文焱. 关于磷酸生产中氟的回收利用分析[J]. 华东科技: 学术版, 2013(5): 2.
- [7] 严山, 郭国清, 杨培发, 等. 湿法磷酸生产中含磷氟废水的处理系统.