

湿法磷酸生产尾气氨洗法工业化技术研究

项双龙*, 吴有丽, 廖吉星

(贵州开磷集团股份有限公司, 贵州 贵阳 551109)

摘要:以氨水作为吸收剂, 采用逆流洗涤及氟硅料浆强制过滤技术, 依次经二氟洗涤塔、一氟洗涤塔及文丘里洗涤器吸收湿法磷酸含氟生产尾气, 研究得出, 最佳尾气氨洗法工艺为二氟洗涤液 pH 7.5, 温度 45℃, 停留时间 35 min, 喷淋密度 $6.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 及空塔气速 4.0 m/s , 该条件下, 系统尾气氟化物质量浓度为 6.31 mg/m^3 , 一氟洗涤塔离心滤液氟化物质量分数为 11.33%, 联产无水氟化氢及白炭黑转化直接经济效益 1 102.76 万元/a。

关键词:湿法磷酸; 含氟尾气; 氨洗法; 工业化技术

中图分类号: TQ426.91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)07-0121-03

Industrialized ammonia washing technology for fluoride-containing tail gas from wet-process phosphoric acid production

XIANG Shuang-long*, WU You-li, LIAO Ji-xing

(Guizhou Kailin Group Co., Ltd., Guiyang 551109, China)

Abstract: Ammonia is used as absorbent to absorb the fluorinated compound in tail gas from wet-process phosphoric acid production by countercurrent washing technology and forced filtration technology of fluosilicic slurry through the second fluorine scrubber, the first fluorine scrubber and Venturi scrubber. The results indicate that the fluoride concentration in tail gas and centrifugal filtrate of the first fluorine scrubber are $6.31 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ and 11.33%, respectively, under the following conditions: 7.5 of pH of second fluorine scrubbing solution, 45℃ of temperature, 35 minutes of residence time, $6.5 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ of spray density and 4.0 m/s of the superficial gas velocity. The direct economic benefit from the integrated production of anhydrous hydrogen fluoride and silica can reach 11.027 6 million RMB Yuan/a.

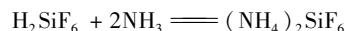
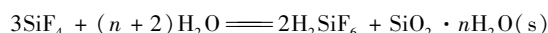
Key words: wet-process phosphoric acid; fluoride-containing tail gas; ammonia washing method; industrialization technology

湿法磷酸生产过程中, 萃取槽及过滤系统会产生大量含氟尾气, 需建立氟吸收系统对尾气洗涤吸收。当前, 磷酸生产尾气洗涤吸收工艺主要有生石灰及活性炭混合法^[1]、石灰水洗法^[2]、水洗法^[3-6]及氨洗法^[7-9], 其中生石灰及活性炭混合法工艺复杂, 造成氟硅资源浪费且存在环保隐患; 石灰水洗法主要以净化尾气为目的, 增加了氟硅资源回收利用难度; 水洗法工艺简单, 技术成熟, 应用广泛, 但副产 H_2SiF_6 溶液浓度较低, 直接生产氟硅化工产品成本较高, 作为吸收液循环洗涤尾气易产生氟硅酸盐、硅胶等积垢, 造成设备堵塞, 且随着溶液浓度提高, 气液传质速率降低, 洗涤吸收效果较差。若低浓度 H_2SiF_6 溶液返回磷酸生产系统易造成萃取槽及过滤系统结垢, 外排不仅增加污水处理难度, 同时造成氟硅资源浪费。而氨洗法是利用氨水洗涤吸收含氟尾气, 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、 NH_4F 及 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。该方法可将尾气中的氟硅资源转化为高附加值的无水氟化氢及白炭黑产品^[10], 具有较好社会效益, 符合化肥行业发展趋势^[11]。国内外科研机构相继就氨洗法工艺进行了研究, 但均未见相关工业化报道, 因此, 从环保及资源综合利用角度讲, 研发湿法磷酸

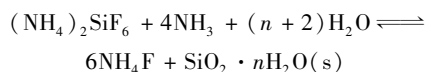
生产尾气氨洗法工业化技术具有重要意义。

1 基本原理

湿法磷酸生产尾气主要成分为 SiF_4 、水蒸汽及磷酸蒸气等。氨水洗涤吸收尾气将发生如下反应:



$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 易溶于水, 与过量的 NH_3 作用时可发生分解反应:



2 工艺流程

来自 40 万 t/a P_2O_5 萃取槽及过滤系统含氟尾气首先经除沫器 I 除沫后进入文丘里洗涤器, 经文丘里洗涤器两层洗涤后尾气进入一氟洗涤塔进行两层逆流洗涤, 之后尾气经除沫器 II 除沫后由尾气风机推入二氟洗涤塔经四层逆流洗涤吸收后高空排放。氨水作为吸收剂补充至二氟洗涤塔循环洗涤泵入口, 经循环洗涤吸收尾气后, 二氟洗涤塔底洗涤液逆流至一氟洗涤塔循环洗涤泵入口, 经一氟洗涤塔

及文丘里洗涤器循环洗涤吸收尾气后,一氟洗涤塔底含固量及浓度较高的洗涤液由渣浆泵输送至卧式螺旋离心机离心分离,离心滤液 $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$ 与 NH_4F 混合液用于无水氟化氢生产原料,离心滤渣 $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 用于白炭黑生产原料。

研究发现,由于氟硅料浆腐蚀性较高,硅胶沉降速度较慢,采用常规的液固分离技术难以实现料浆的高效分离,本技术结合氟硅料浆特性,首次创新采用高效耐磨耐腐蚀的连续式离心机,实现料浆的高效分离,且硅胶滤渣质量稳定,滤液含固量满足无水氟化氢生产要求。此外,本研究采用氨水与尾气逆流洗涤工艺,提高了尾气洗涤效率。

工艺中主要装置有除沫器 I、文丘里洗涤器、一氟洗涤塔、卧式螺旋离心机、除沫器 II、尾气风机及二氟洗涤塔等。其中文丘里洗涤器(喉管管径 $\Phi 1\ 300\ \text{mm}$,壁厚 $10\ \text{mm}$, $H=7\ 330\ \text{mm}$)两层喷头(每层 1 个喷头),一氟洗涤塔($\Phi 2\ 400\ \text{mm}$,壁厚 $10\ \text{mm}$, $H=16\ 700\ \text{mm}$)两层喷头(每层 6 个喷头)和 2 台循环洗涤泵[其一用于一层喷头喷淋洗涤($Q=500\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=40\ 000\ \text{mm}$);另一用于二层及文丘里洗涤器喷头喷淋洗涤($Q=300\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=52\ 000\ \text{mm}$)],二氟洗涤塔($\Phi 3\ 400 \times 10\ \text{mm}$, $H=40\ 000\ \text{mm}$)四层喷头(每层 6 个喷头)和 2 台循环洗涤泵[其一用于一、二层喷头喷淋洗涤($Q=600\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=50\ 000\ \text{mm}$);另一用于三、四层喷头喷淋洗涤($Q=800\ \text{m}^3/\text{h}$, $H=55\ 000\ \text{mm}$)],卧式螺旋离心机($Q=15\ \text{m}^3/\text{h}$)及尾气风机($Q=120\ 000\ \text{m}^3/\text{h}$)。

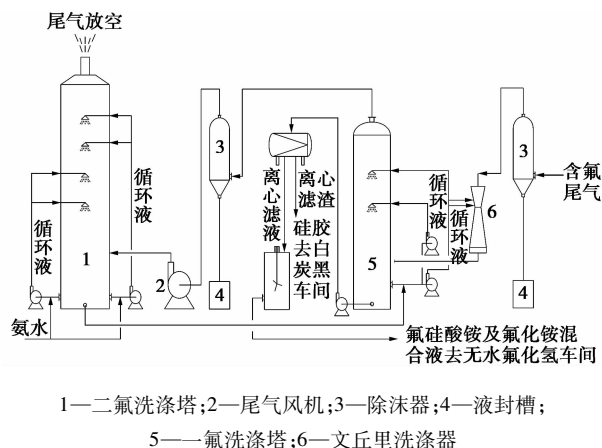


图 1 湿法磷酸生产尾气氨洗法工艺流程

3 工艺参数

3.1 二氟洗涤液 pH 对氟吸收效果影响

在二氟洗涤液温度 45°C ,停留时间 $35\ \text{min}$,喷

淋密度 $6.5\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 及空塔气速 $4.0\ \text{m/s}$ 条件下,考察二氟洗涤液 pH 对氟吸收效果的影响,结果如图 2 所示。由二氟洗涤塔顶尾气氟化物监测数据及一氟洗涤塔离心滤液检测数据可知,随着二氟洗涤液 pH 增加,尾气中氟化物浓度逐渐降低,一氟洗涤塔离心滤液氟化物浓度逐渐增加,当 pH 达到 7.5 时,各检测点氟化物浓度趋于稳定。这是由于该条件下氟化物在吸收相界面和液相主体浓度相等,由吸收双模理论及膜吸收速率方程 $N_A = k_L(c_i - c)$ 可知,吸收传质浓度差推动力接近于零,氟化物从相界面到液相主体的对流扩散速率为零,吸收和解析过程达到平衡。故二氟洗涤液 pH 以 7.5 为宜。

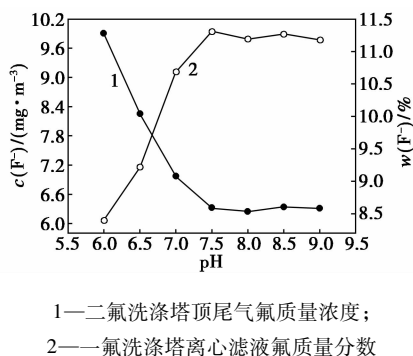


图 2 二氟洗涤液 pH 对氟吸收效果影响

3.2 二氟洗涤液停留时间对氟吸收效果影响

在二氟洗涤液 pH 7.5,温度 45°C ,喷淋密度 $6.5\ \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 及空塔气速 $4.0\ \text{m/s}$ 条件下,考察二氟洗涤液停留时间对氟吸收效果的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着二氟洗涤液停留时间增加,尾气中氟化物浓度逐渐降低,一氟洗涤塔离心滤液氟化物浓度逐渐增加,当停留时间达到 $35\ \text{min}$ 时,各检测点氟化物浓度趋于稳定,氟化物吸收和解析过程达到平衡。考虑氟吸收系统工作效率,故二氟洗涤液停留时间为 $35\ \text{min}$ 最佳。

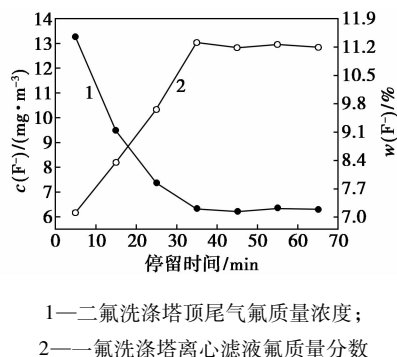
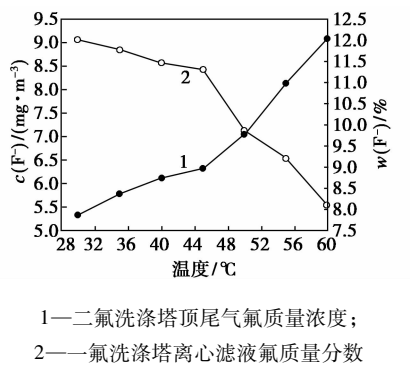


图 3 二氟洗涤液停留时间对氟吸收效果影响

3.3 二氟洗涤液温度对氟吸收效果影响

在二氟洗涤液 pH 7.5,停留时间 $35\ \text{min}$,喷淋

密度 $6.5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 及空塔气速 4.0 m/s 条件下,考察二氟洗涤液温度对氟吸收效果的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可知,随着二氟洗涤液温度增加,尾气中氟化物浓度逐渐增加,一氟洗涤塔离心滤液氟化物浓度逐渐降低,这是由于氟化物在相同气相分压下,溶解度随温度的升高而降低所致,考虑系统中起到一定尾气冷却作用的氨水补充量需 $\leq 15\text{ m}^3/\text{h}$,以保证一氟洗涤液质量分数要求 $\geq 11\%$,故二氟洗涤液温度以 45°C 为宜。

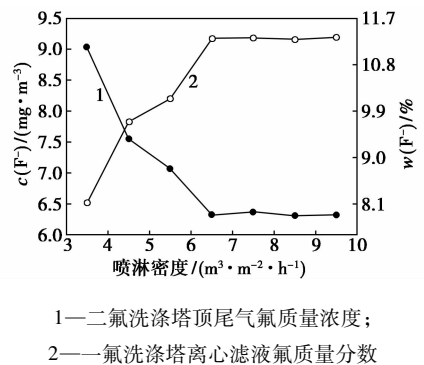


1—二氟洗涤塔顶尾气氟质量浓度;
2—一氟洗涤塔离心滤液氟质量分数

图 4 二氟洗涤液温度对氟吸收效果影响

3.4 二氟洗涤液喷淋密度对氟吸收效果影响

在二氟洗涤液 pH 7.5, 温度 45°C , 停留时间 35 min 及空塔气速 4.0 m/s 条件下,考察二氟洗涤液喷淋密度对氟吸收效果的影响,结果如图 5 所示。随着二氟洗涤液喷淋密度增加,尾气中氟化物浓度逐渐降低,一氟洗涤塔离心滤液氟化物浓度逐渐增加,当喷淋密度达到 $6.5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 时,各检测点氟化物浓度趋于稳定,氟化物吸收和解析过程达到平衡。考虑氟吸收系统喷淋装置性能及工作效率,故二氟洗涤液喷淋密度以 $6.5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 为宜。



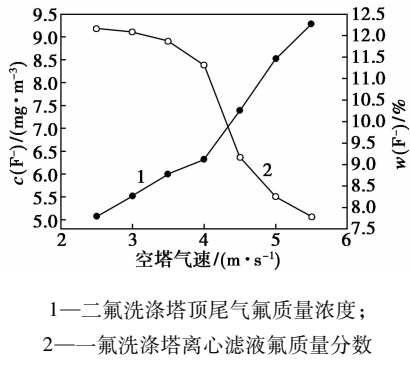
1—二氟洗涤塔顶尾气氟质量浓度;
2—一氟洗涤塔离心滤液氟质量分数

图 5 二氟洗涤液温度对氟吸收效果影响

3.5 空塔气速对氟吸收效果影响

在二氟洗涤液 pH 7.5, 温度 45°C , 停留时间 35 min 及喷淋密度 $6.5\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 条件下,考察空塔气速对氟吸收效果的影响,结果如图 6 所示。由

图 6 可知,随着空塔气速增加,尾气中氟化物浓度逐渐增加,一氟洗涤塔离心滤液氟化物浓度逐渐降低,这是由于随着空塔气速的增加,膜吸收过程液膜传质阻力逐渐增加所致,考虑氟吸收系统吸收塔径大小及工作效率,故空塔气速以 4.0 m/s 为宜。



1—二氟洗涤塔顶尾气氟质量浓度;
2—一氟洗涤塔离心滤液氟质量分数

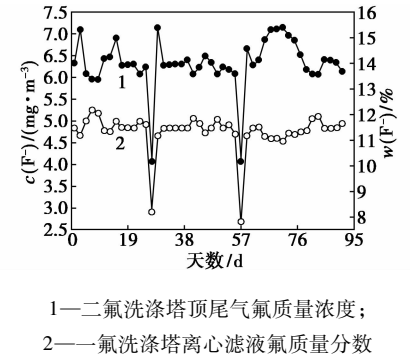
图 6 空塔气速对氟吸收效果影响

4 一氟洗涤塔离心滤液滤渣利用

湿法磷酸尾气氟吸收系统装置以配套磷酸萃取车间 40 万 t/a P_2O_5 产能设计,该系统副产 8.40 kt/a $11\%\text{ F}^- [w(\text{含固}) < 0.5\%]$ 和 1.40 kt/a $100\%\text{ SiO}_2 [w(\text{SiO}_2) = 41.01\%, w(\text{P}_2\text{O}_5) = 0.75\%, w(\text{H}_2\text{O}) = 61.72\%, w(\text{F}^-) = 4.23\%]$, F^- 滤液辅以磷酸浓缩车间副产 H_2SiF_6 作为 20 kt/a 无水氟化氢车间生产原料,硅胶滤渣辅以无水氟化氢车间副产 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 作为白炭黑车间生产原料。无水氟化氢以 6 300 元/t,白炭黑以 3 500 元/t 价格计算,该氟吸收系统可转化直接经济效益为 1 102.76 万元/a。

5 装置运行情况

湿法磷酸生产尾气氨洗法工业化装置 90 d 连续运行情况如图 7 所示。该运行区间尾气中氟化物平均质量浓度为 6.31 mg/m^3 , 低于《大气污染物综



1—二氟洗涤塔顶尾气氟质量浓度;
2—一氟洗涤塔离心滤液氟质量分数

图 7 湿法磷酸生产尾气氨洗法工业化装置 90 d 连续运行情况

2 能量回收装置的选择

柴油加氢处理工艺中,反应器和管路中的柴油都是高温高压液体,加入的能量回收装置在投入使用之后的泄漏情况和振动情况直接影响工艺过程的稳定性。图 2 是液力透平辅助驱动式,以电机作为水泵的第一驱动,液力透平为水泵的第二驱动,只有在液力透平转数超过电机转数时,超越离合器才啮合。电机按额定功率选取,以保证在没有透平驱动的情况下足以带动高压进料泵。但这种结构中,由于加氢进料泵转速过高,而且机械密封国产化后,泵的密封常常处在微渗状态,且液力透平的机械密封失效问题也很严重,像静环破裂、滑动轴承磨损等,所以泄漏情况时有发生^[2]。超越离合器经常处于高速啮合和脱开工况,从而导致超越离合器经常损坏,加之超越离合器的更换成本较高,所以不采用这种液力透平辅助驱动式,而是采用透平增压泵。

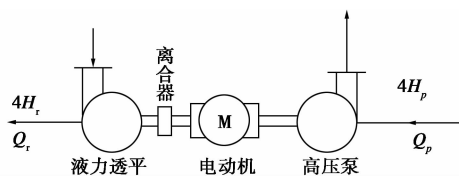
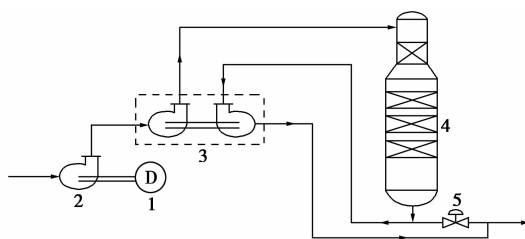


图 2 液力透平辅助驱动式

如图 3 所示,透平和增压泵全部封装于壳体内。透平增压泵工作时与一级泵串联工作,分级提升加氢柴油的压力,将贫液打入反应塔。由于透平增压泵没有外伸轴和动密封,不需要更换、维护机械密封,可以做到零泄露,而且透平轴直接驱动水泵叶轮,没有中间环节,透平轴较短摩擦损失少,效率高。透平增压泵采用进出料柴油作润滑,所以不需要独立的外供润滑油系统,避免了润滑油与加氢进出料油的相互渗漏。透平和叶轮均采用单级叶轮,流道短易于气体快速释放至低压罐。透平采用筒型液体



1—电机;2—一级供料泵;3—透平增压泵;

4—加氢反应塔;5—液位调节旁路阀

图 3 透平增压泵能量回收方式

自润滑轴承,轴承采用高耐磨坚硬陶瓷制成。透平泵极少的零部件组成、集成化设计使得它体积小、重量轻、易于安装维护,解体大修工作在 1~4 h 全部完成。透平泵投资较小,资金回收期短,作为新一代

(上接第 123 页)

合排放标准》(GB 16297—1996)二级标准 9 mg/m^3 限值,一氟洗涤塔离心滤液氟化物平均质量分数为 11.33%,完全满足无水氟化氢生产要求。生产装置运行平稳,满足设计要求。

6 结语

湿法磷酸生产尾气氨洗法工业化技术的研发填补了国内外相关领域技术空白,该氟吸收系统尾气排放完全满足《大气污染物综合排放标准》二级标准限值要求,社会效益显著,联产无水氟化氢及白炭黑可转化直接经济效益 1 102.76 万元/a,具有广泛推广价值。本研究对加快磷化工关键技术攻关,促进磷氟硅化工产业耦合共生,推进循环经济技术和节能环保技术集成研发应用,提高资源综合利用率和增值率起到积极促进作用。

参考文献

[1] 董涛. 萃取磷酸生产装置的尾气干法处理工艺[J]. 硫磷设计

与粉体工程,2012,108(3):5-8.

[2] 齐庆杰,于贵生,刘建忠,等. 石灰石/石膏法烟气脱氟反应的动力学研究[J]. 燃料化学学报,2008,36(2):208-211.

[3] 张卫红,杨俊杰. 萃取尾气洗涤吸收系统技改,提高氟吸收率[J]. 硫磷设计与粉体工程,2011,(2):44-45.

[4] 李忠,许文科. 湿法磷酸生产反应尾气处理系统改造[J]. 磷肥与复肥,2010,25(5):28-31.

[5] 闫小勇. 湿法磷酸尾气排放指标优化改造[J]. 磷肥与复肥,2012,27(6):37-41.

[6] 殷雷. 湿法磷酸尾气洗涤器的选型及使用情况[J]. 硫磷设计与粉体工程,2006,75(6):42-44.

[7] 谭蕾,汤正河. 氨水吸收湿法磷酸生产尾气中氟化物的初探[J]. 化工技术与开发,2009,38(1):51-52.

[8] 许海霞,王拥军. 利用湿法磷酸厂废气制取白炭黑和氟化钠[J]. 资源节约和综合利用,2000,(3):28-29.

[9] 夏克立. 利用含氟废气生产无机氟化物和白炭黑的新方法[J]. 磷肥与复肥,2002,17(3):59-62.

[10] 陈文兴,田娟,周昌平. 利用磷肥企业副产氟硅酸制备无水氟化氢的技术[J]. 现代化工,2013,33(5):92-94.

[11] 孙先良. 我国化肥工业发展新方向和新战略[J]. 现代化工,2014,34(1):1-9. ■