湿法磷酸装置尾气氟回收技术改造

张天军，杨瑞山，李占荣

（甘肃瓮福化工有限责任公司，甘肃 金昌 737200）

［摘 要］介绍湿法磷酸生产过程中尾气氟吸收原理以及甘肃瓮福化工有限责任公司半水-二水磷酸装置尾气洗涤系统的运行情况，分析该系统存在的问题，包括尾气总氟排放指标难以持续达到国家排放标准，特别是尘氟指标控制困难；系统管道及设备容易堵塞，清理工作量较大；洗涤吸收不充分，造成氟化物后移；工艺布置及洗涤管道配置不合理。针对系统存在的问题，提出改造方案。技术优化改造实施后，取得了明显效果，吨P_2O_5氟硅酸回收量达到4.7 kg，排放尾气中氟达到国标允许排放质量浓度（≤9 mg/m^3），年产生直接经济利润112.8万元，减少维修费用超过50万元，取得良好的经济效益和社会效益。

［关键词］湿法磷酸装置；尾气洗涤；氟回收；技术改造；效果

［中图分类号］TQ126.3+5 ［文献标志码］A ［文章编号］ 2097-4566（2024）12-0063-05

Technological transformation of fluorine recovery in tail gas from wet-process phosphoric acid plant

ZHANG Tianjun, YANG Ruishan, LI Zhanrong

(*Gansu Wengfu Chemical Co., Ltd., Jinchang* 737200, *China*)

Abstract: The principle of fluorine absorption in tail gas of wet-process phosphoric acid production, and the operation of tail gas washing system of phosphoric acid plant with hemihydrate-dihydrate process in Gansu Wengfu Chemical Co., Ltd. are introduced. The problems existing in the system are analyzed, including the difficulty in continuously meeting the national emission standards for total fluorine emissions in tail gas, especially the difficulty in controlling dust fluorine emissions; System pipelines and equipment are prone to blockage, requiring a large amount of cleaning work; Insufficient washing and absorption, causing fluoride moving backwards; The process layout and washing pipeline configuration are unreasonable. A renovation plan for the existing problems is proposed. The implementation of technological optimization and transformation has achieved significant effect, with a recovery capacity of 4.7 kg fluorosilicic acid for per ton of P_2O_5, and exhaust emissions reaching the national standard allowable emission concentration (≤ 9 mg/m^3), generating a direct economic profit of 1.128 million RMB Yuan and reducing maintenance cost by over 0.5 million RMB Yuan annually, achieving good economic and social benefits.

Key words: wet-process phosphoric acid; tail gas washing; fluorine recovery; technological transformation; effect

0 引言

自然界中，氟主要来源于天然冰晶石、萤石及磷矿石。其中，天然冰晶石数量极少，工业开发价值低。我国氟化盐产品中，约88%的氟来源于萤石。随着氟化工产品需求与日俱增，萤石的消耗量也逐渐增大。据不完全统计，现有萤石储量仅能满足我国氟化工行业约20年的发展[1-2]。为此，国家出台了一系列限制萤石矿开采的政策，传统氟化工行业因资源限制也受到了严重影响。磷矿中氟主要赋存形态为氟磷酸钙（$Ca_5(PO_4)_3F$）和氟硅酸钙（$CaSiF_6$）。全球磷矿储量较为丰富，根据美国地质调查局2021年《矿产品商品摘要》统计数据，全球磷矿基础储量为710亿t，主要以海相沉积磷矿形式存在，分布在非洲、亚洲、美洲等的60多个国家和地区，其中，储量在10亿t以上的国家（地区）有摩洛哥、西撒哈拉、中国、阿尔及利亚、叙利亚、南非、约旦、俄罗斯、美国和澳大利亚，储量占全球总储量的94.99%。我国已探明磷矿基础储量约37亿t，占全球总储量的5.2%[3]，按照磷

［收稿日期］2024-06-17

［作者简介］张天军（1973-），男，甘肃武威人，高级工程师，长期从事磷化工项目研究工作。

［通信作者］李占荣（1975-），男，甘肃永昌人，工程师，长期从事磷化工生产工作。E-mail：tynf0935@126.com

矿 w(F) 平均3%计算，其伴生的氟资源量为 1.11 亿 t，占我国氟资源总量的 87.4%。因此，磷矿中蕴藏着巨大的氟资源[3]。为保证今后氟化工行业的可持续发展，亟需开发磷矿中氟资源综合利用技术，在消除环境污染的同时，给氟化工行业提供大量的氟资源[4]。

氟作为湿法磷酸生产过程中产生的对环境有害的污染物，传统工艺主要通过加水吸收的方式进行洗涤回收，磷酸装置萃取槽尾气经过洗涤处理，产生的含氟洗涤液冲洗磷 石膏后，随石膏渣浆排至渣场，经沉淀、澄清后含氟回水返回磷酸过滤工序使用，确保整个磷酸系统水平衡，但也造成了氟资源流失。

甘肃瓮福化工有限责任公司（以下简称公司）半水–二水磷酸装置尾气处理系统一直采用传统的水洗吸收流程，含氟洗涤液不能回收使用，全部排入渣场，加之目前尾气洗涤系统的洗涤泵及工艺管道频繁出现堵塞问题，造成生产装置日常清理工作量较大，尾洗系统洗涤效率较低，尾气总氟排放指标难以持续达到国家排放标准，特别是尘氟指标超标，造成现场操作环境差，严重制约了磷酸装置产能的正常发挥。

1 湿法磷酸装置尾气氟吸收原理

众所周知，湿法磷酸生产工艺包括半水法、二水法、半水–二水法、二水–半水法，其中以二水法工艺最为成熟。无论采取哪种生产工艺，都不可避免地有硫酸分解磷矿过程。硫酸和磷矿石反应时，氟以氟化氢的形式存在。由于磷矿石中还含有大量的二氧化硅，氟化氢和二氧化硅反应生成氟硅酸，氟硅酸和二氧化硅反应生成四氟化硅和水，四氟化硅和水反应生成氟硅酸和水合二氧化硅，其反应式为[5]：

$$6HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2H_2O; \quad (1)$$

$$2H_2SiF_6 + SiO_2 = 3SiF_4\uparrow + 2H_2O; \quad (2)$$

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2\cdot H_2O; \quad (3)$$

$$H_2SiF_6 = 2HF\uparrow + SiF_4\uparrow。 \quad (4)$$

氟最终以氟化氢和四氟化硅气体的形式逸出。水洗吸收含氟气体时，若气体中 HF 与 SiF_4 的摩尔比小于2:1时，SiF_4 气体过量，过量的 SiF_4 与水反应生成氟硅酸的同时产生硅胶。而磷酸装置尾气中 SiF_4 含量通常是过量的，所以在回收尾气中氟资源时，往往会有大量硅胶产生，容易堵塞管线，增加清理难度和工作量[6-7]。

2 改造前尾气洗涤系统及存在的问题

2.1 公司现有尾气洗涤工艺流程

磷矿与浓硫酸、回磷酸在反应槽混合反应，反应槽产生的含氟气体及水蒸气在尾气引风机产生的微负压下，首先抽吸进入文丘里洗涤器，经洗涤泵在文丘里洗涤器喉管处用水大流量喷淋洗涤，洗涤液流入第一尾气洗涤塔，然后再依次经过文丘里洗涤器、第二尾气洗涤塔进行喷淋洗涤，最后经尾气引风机进入烟囱排空，烟囱下部的分离器将尾气中夹带的含氟粉尘收集，排放至污水收集池。使用渣场回水和部分工艺水作为第二尾气洗涤塔补充水，第二尾气洗涤塔洗涤液溢流至第一尾气洗涤塔，第一尾气洗涤塔洗涤液外排作为磷石膏冲洗水。

改造前尾气洗涤系统工艺流程见图1。

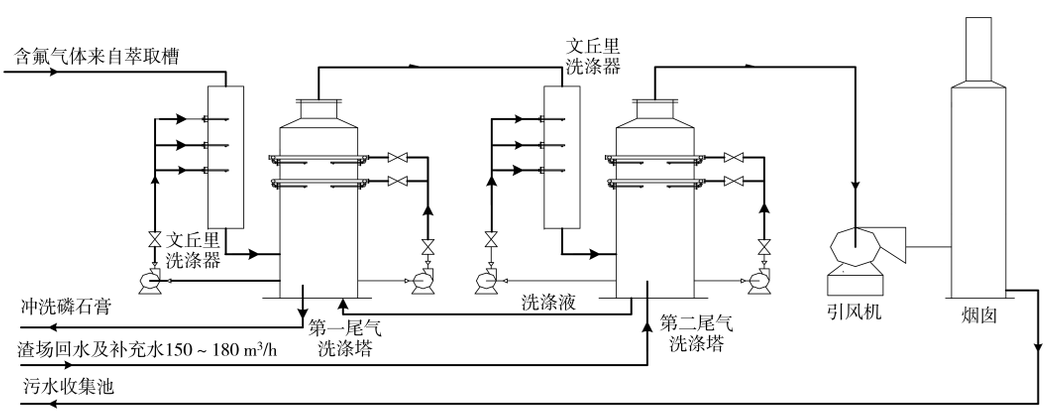


图1 改造前尾气洗涤系统工艺流程

Fig. 1 Process flow of tail gas washing system before renovation

2.2 公司现有尾气洗涤系统主要存在问题

1） 尾气总氟排放指标难以持续达到国家排放标准，特别是尘氟指标控制困难

国家标准要求磷酸装置排放尾气 ρ(F) ≤ 9 mg/m³，现有磷酸装置尾气日常测定范围多处在 ρ(F) 9 ~ 12 mg/m³，为实现磷酸尾气含氟指标满足环保部门监测的要求，磷酸装置通常采取降低反应槽投矿负荷和加大尾气洗涤循环水补水置换量的方

式进行调节控制，造成磷酸装置反应槽不能满负荷生产、磷酸装置电耗增加等一系列问题；同时由于尾气处理系统前段洗涤塔洗涤效果差，尾洗气体经过除沫器从烟囱排放后夹带一定量的含氟颗粒物，含氟颗粒物飘落在生产现场，影响生产现场环境卫生和职工操作环境。

2） 系统管道及设备容易堵塞，清理工作量较大

现有的磷酸尾气洗涤系统每间隔 1 周需要在线冲洗、清理气相管路 2 次，每月磷酸反应装置至少要计划停车 1 次，对尾气管道和尾气风机进出口及叶轮彻底进行清理，每次清理时间约 8 h，清理工作量大；加之反应尾气管道内氟浓度高，清理人员在管道和洗涤塔内进行人工清理作业时，易发生眼和上呼吸道刺激、支气管炎、肺炎，重者发生肺水肿，极高浓度时可发生反射性窒息。由于清理风险高，清理作业人员连续清理 2 h 后，都要脱离作业现场至空气新鲜处，保持呼吸道通畅后再进行清理作业。

3） 洗涤吸收不充分，造成氟化物洗涤吸收后移

现有的磷酸尾气处理系统运行一段时间后，受尾气洗涤系统产生的硅胶易沉积堵塞管道和喷头的影响，会出现含氟气体未被充分洗涤吸收就直接进入后段烟囱排入大气的情况，造成排放尾气氟含量超标，系统需要频繁停车清理管道、疏通喷头，严重的时候，每间隔 2 d 就要停车清理 1 次，严重影响磷酸生产系统的正常运行。

4） 工艺布置及洗涤管道配置不合理，应进行优化

从洗涤流程可以看出，文丘里洗涤和塔洗涤没有设置循环槽，很容易使结晶、硅胶等杂物堵塞喷头及管道，造成氟洗涤系统恶性循环，大量氟后移超标排放，反应系统被迫停车清理。

3　改造方案及技术措施

3.1　工艺流程改造

氟作为一种不可再生的稀缺资源，在保证尾气达标排放的前提下，可以通过对现有尾气洗涤设备及工艺进行适当调整和优化，实现氟资源的回收利用和尾气洗涤系统长周期稳定运行。

1） 增加循环槽和第三尾气洗涤塔，重新配置洗涤管道

在第一尾气洗涤塔进口管道下部增加一个循环槽，此处氟的浓度最高，且有大量的硅胶产生，宜采用大口径、高循环量的洗涤方式，防止硅胶生成大块结晶而堵塞喷淋洗涤系统。

第一尾气洗涤塔重新配置喷淋洗涤系统，将第一尾气洗涤塔循环量增加到 600 m^3/h，每层喷淋 300 m^3/h，选用低扬程、大流量的循环洗涤泵，使循环液在塔内自然形成搅动状态，防止硅胶结晶生成而堵塞管道。

第二尾气洗涤塔的管道洗涤及塔洗涤采用一台洗涤泵即可，洗涤后 55 ℃含有少量氟及大量水蒸气的尾气，在新增第三尾气洗涤塔内经 180 ~ 200 m^3/h 循环水冲洗降温后，经风机及烟囱排入大气。

气相部分：二水及半水萃取槽出来的含氟气体从第一尾气洗涤塔管道洗涤器独立循环洗涤后，进入第一尾气洗涤塔，与循环泵送的洗涤液逆流接触洗涤，除去大部分硅胶及氟化氢后，气 体进入第二、第三尾气洗涤塔洗涤后，经引风机送至烟囱，在烟囱内设有斜板除沫器，气体经斜板除沫器除去夹带的液沫后排入大气。

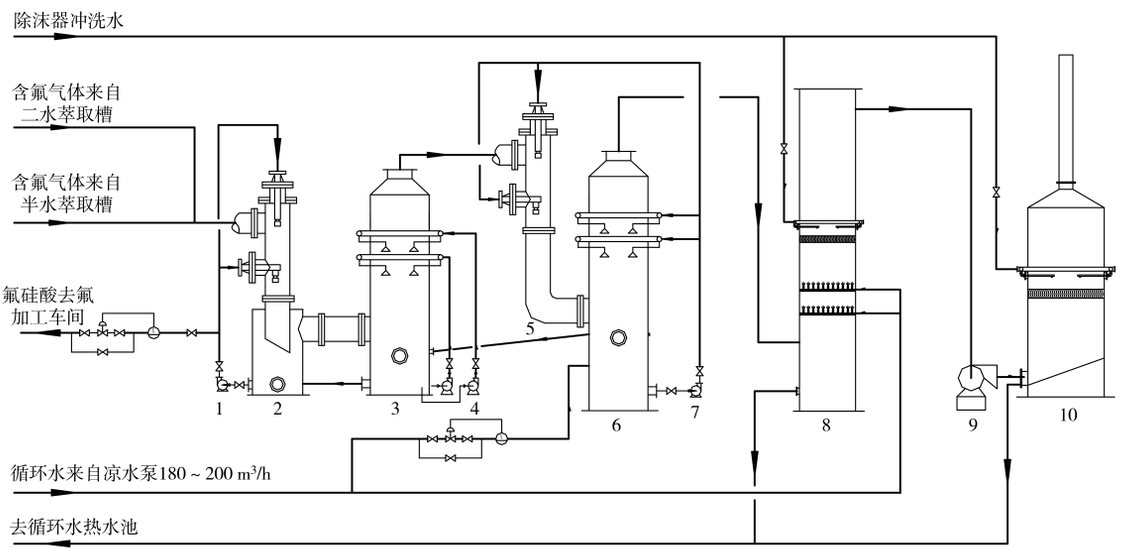
液相部分：系统补充水从第二尾气洗涤塔进入，与气体逆流接触洗涤后流入第一尾气洗涤塔，经第一尾气洗涤塔循环泵循环洗涤后流入管道洗涤器，洗涤后的氟硅酸溶液浓度达到要求时，经泵送入氟加工工序。进入第三尾气洗涤塔的尾气含有大量低温水蒸气，因此在第三尾气洗涤塔采用喷射洗涤除雾的方法，采用 180 ~ 200 m^3/h 循环水冲洗洗涤后，洗涤水进入系统循环水热水池。

2） 优化工艺操作指标，提高氟收率

由于氟硅酸在不同温度和浓度条件下的氟吸收率有明显差异，气相中氟含量也会随之变化，一般遵循的规律是：气相中氟含量随着氟硅酸溶液温度升高而升高，随着氟硅酸溶液浓度升高而升高。为了提高尾气洗涤系统的氟收率，保证排放尾气氟含量达标，重点要控制洗涤液的浓度和温度指标[8]。

当第一尾气洗涤塔洗涤液的氟硅酸质量分数按≤5.0%控制时，其管道洗涤器下部循环槽液位将快速上升，氟硅酸质量分数难以达到 10.0%的要求。更为严重的是在第一尾气洗涤塔管道洗涤器进气口形成液封而堵塞气体进塔通道。当第一尾气洗涤塔洗涤液的氟硅酸质量分数>5.0%时，氟收率下降，风机出口尾气氟含量超标。经分析对比，确定第一尾气洗涤塔洗涤液温度控制在 50 ~ 55 ℃，氟硅酸质量分数控制在 4.0% ~ 5.0%为宜。当洗涤液中的氟硅酸质量分数提高至 4.0% ~ 5.0%后，在第一尾气洗涤塔管道洗涤器循环槽继续吸收提浓。

在循环洗涤过程中，每隔 30 min 人工监测第一尾气洗涤塔洗涤液和管道洗涤器循环槽内循环液的相对密度，当洗涤液相对密度达到 1.04 时，将洗涤液送至第一尾气洗涤塔管道洗涤器循环槽，确保排放尾气中氟含量达标；当第一尾气洗涤塔管道洗涤器循环槽内循环液相对密度达到 1.08 时，将循环液排至氟硅酸中间槽，以提高氟吸收率。待第一尾气洗涤塔管道洗涤器液封槽液位降至约 20%时，关闭外送输出阀，然后补充工艺水，往复循环提浓吸收。改造后的工艺流程见图 2。



1–循环取水泵；2–管道洗涤器；3–第一尾气洗涤塔；4–循环洗涤泵 A/B；5–管道洗涤器；6–第二尾气洗涤塔；7–循环洗涤泵；8–第三尾气洗涤塔；9–引风机；10–烟囱

图 2　改造后工艺流程

Fig. 2　Process flow after renovation

3.2　设备配置改造

1）　第一尾气洗涤塔

第一尾气洗涤塔将现有循环洗涤泵由一开一备改为分别供一层环管，重新配置泵出口管道及环形喷淋管，确保液体管道流速在 2 m/s，进口管道增加一个循环槽和一台循环洗涤泵，管道洗涤器使用 2 只 DN200 喷头，其中 1 只喷头安装在管道顶部，另一只安装在管道中部，这样的管道喷头配置方式，可以防止因喷头堵塞而导致大量结晶的生成；第一尾气洗涤塔喷头选用 DN150 喷头，使其可以满足洗涤塔循环洗涤量的要求。

2）　第二尾气洗涤塔

第二尾气洗涤塔，因循环洗涤液浓度较低，采用一台泵供管道喷淋及塔喷淋环管，选用口径 DN100 喷头。管道洗涤器需要配置 2 个喷头强化洗涤，其中气相管道弯头处设置 1 个喷头，管道中部设置 1 个喷头，这种喷头布置设计可以有效地消除洗涤管路内形成的盲区，预防管路结垢，解决因管道结垢严重，尾洗气体流通截面积不足，导致反应槽烟气正压外溢，影响现场生产操作环境的问题；洗涤塔喷淋环管配置两层，每层设置 4 个 DN100 喷头，上下两层喷头按水平方向错开 45°进行安装，确保洗涤塔全方位、无差别的充分洗涤，提高了洗涤塔的洗涤效率。

3）　第三尾气洗涤塔

第三尾气洗涤塔用利旧洗涤塔进行改造，在上层增加除沫层及除沫器冲洗层，下部设置两层喷射除雾层，用大量的循环水进行喷射除雾。洗涤塔内配置除沫层及除沫器冲洗层，强化了洗涤液的雾化效果，提高了尾气洗涤率，同时减少了带入尾气风机的硅胶和洗涤液量，提高了尾气风机的运行效率。下部设置喷射除雾层，喷头全部朝上安装，强化了循环水在塔内的雾化洗涤，洗涤液液滴经历先上行再下落的过程，延长了尾气的洗涤流程。第三尾气洗涤塔结构示意见图 3。

4）　烟囱

烟囱用现有设备，在烟囱 4 000 mm 段上增加斜板除沫器，在其上方加装冲洗装置，使用清洁水进行冲洗，消除了含氟颗粒物飘出的风险，增强了洗涤效果，确保尾气达标排放。斜板除沫器一般采

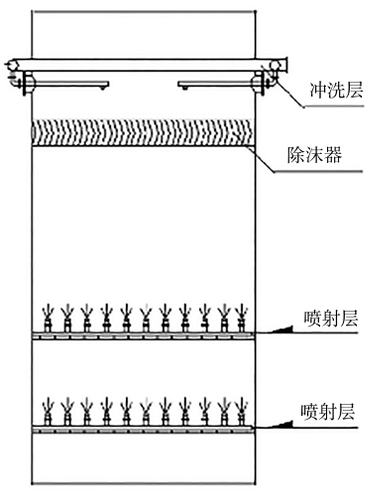


图3　第三尾气洗涤塔结构

Fig. 3　Structure of the third tail gas washing tower

用二层斜形收水器对折摆放，能较好地实现对尾气中尘氟颗粒的二次沉降分离，使其附着在斜板上。

4　改造效果及效益

4.1　经济效益

（1）实施改造后，尾洗系统每6 h可送$w(H_2SiF_6)$ 10%～12%的氟硅酸溶液1次，每次约9.8 m^3，按30万t/a湿法磷酸产能折算，每天可回收氟硅酸4.7 t，吨P_2O_5可回收氟硅酸4.7 kg，年回收氟硅酸1 410 t，产生直接经济利润112.8万元。

（2）实施改造后，在第三尾气洗涤塔内设置除沫器和冲洗装置，减少了带入尾气风机的硅胶量，机壳和叶轮结垢量少，尾气风机运行平稳，清理周期由每周1次延长至每2个月1次，减轻了清理人员的劳动强度，装置开车率大幅提高，每年减少维修费用超过50万元。

4.2　环保效果

实施改造后，公司磷酸装置排放尾气ρ(F)降至5～6 mg/m^3，达到国家标准要求（烟囱允许排放ρ(F) ≤9 mg/m^3，允许排放速率≤1.0 kg/h），改善了生产操作环境和周围居住环境，降低了安全环保风险，对环境保护和资源的利用贡献较大。

5　结语

通过对湿法磷酸装置尾气洗涤系统进行流程优化和改造，规范操作指标，使尾气洗涤系统实现达标排放，既改善了生产环境、降低了操作人员的劳动强度，又实现了尾洗中氟资源回收，增加了氟硅酸产量，创造了良好的社会效益和经济效益。

［参考文献］

［1］ 谢祖义，李进.湿法磷酸装置尾气洗涤系统技改总结[J].化肥工业，2019，46(2)：21-23.
XIE Z Y，LI J.Summary of Technical Improvement of Tail Gas Washing System in Wet-Process Phosphoric Acid Unit [J]. Chemical Fertilizer Industry，2019，46(2)：21-23.

［2］ 王跃林，廖吉星，吴有丽，等.湿法磷酸萃取尾气中氟硅资源回收利用工业化技术研究[J].磷肥与复肥，2017，32(10)：31-33.
WANG Y L，LIAO J X，WU Y L，et al. Study on industrial technology of recovery and utilization of fluoride & silicon resources from tail gas of wet-process phosphoric acid extraction [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2017，32(10)：31-33.

［3］ 何宾宾，傅英，张儒学，等.湿法磷酸中伴生氟的赋存形态与回收现状及展望[J].磷肥与复肥，2023，38(12)：30-36.
HE B B，FU Y，ZHANG R X，et al. Present situation and prospect of occurrence and recovery of associated fluorine in WAP [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2023，38(12)：30-36.

［4］ 徐旺生，聂鹏飞，柳惠平，等.磷化工生产中含氟废气回收和综合利用的新工艺[J].武汉工程大学学报，2010，32(9)：6-8.
XU W S，NIE P F，LIU H P，et al. Research of predicting alumina concentration based on orthogonal transformation [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology，2010，32(9)：6-8.

［5］ 蒋维钧，雷良恒，刘茂林，等.化工原理：下册[M].3版.北京：清华大学出版社，2010.

［6］ 张允湘.磷肥及复合肥料工艺学[M].北京：化学工业出版社，2008.

［7］ 张存康，严达攀，徐明成.湿法磷酸生产中萃取尾气氟资源回收利用[J].磷肥与复肥，2024，39(2)：31-33.
ZHANG C K，YAN D P，XU M C. Recovery and utilization of fluorine resources from extracted tail gas in WPA production[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2024，39(2)：31-33.

［8］ 化学工业部建设协调司，化工部硫酸和磷肥设计技术中心.磷酸 磷铵 重钙技术与设计手册[M].北京：化学工业出版社，1997.