

湿法磷酸浓缩过程中氟吸收率研究

何世禹 王 飞 刘佳羽 (黔南州应急管理局, 贵州 都匀 558012)

刘 海* (中低品位磷矿及其供伴生资源高效利用国家重点实验室,
瓮福(集团)有限责任公司, 贵州 福泉 550599)

摘 要: 分析磷酸浓缩氟回收率偏低的原因, 通过浓缩酸中添加活性二氧化硅(或含氟硅渣)和采用超重力技术氟吸收技术, 大幅度提高氟回收率, 提升磷矿伴生氟资源利用价值。

关键词: 湿法磷酸; 浓缩; 氟回收; 超重力; 研究

氟化工产品以其耐化学品、耐高低温、耐老化、低摩擦、高绝缘等优异的性能, 广泛应用于军工、化工、机械等领域。随着国际氟化工向我国的转移, 我国氟化工行业增长迅速, 年增长率超过 15%, 氟化工行业已成为我国化工行业中发展最快、最具高新技术代表性和最有前景的行业之一。

目前, 作为氟化工生产的主要原料无水氟化氢主要以萤石法生产。我国是氟资源大国, 萤石基础储量大, 全球每年耗用萤石 500 万 t, 其中约 260 万 t 来自中国。由于萤石消耗过快, 为保护这一战略资源, 国家有关部门已采取措施, 限制开采与出口萤石。萤石资源逐渐匮乏与国民经济发展对氟资源的高依赖性矛盾日益凸显, 寻找开辟新的氟资源成为氟化工行业发展的必然趋势。

磷精矿中氟含量约 3%, 主要以氟磷灰石的形式存在。在湿法磷酸生产过程中, 磷精矿中的氟资源大部分进入稀磷酸中, 在磷酸浓缩过程中逸出以氟硅酸的形式进行富集回收, 再加工成氟产品。回收磷精矿中的氟资源技术已成为磷化工企业积极研究的方向。

本文分析磷酸浓缩氟回收率偏低的原因, 通过技术攻关, 开发了磷酸浓缩过程中氟的强化回收技术, 提高磷酸在浓缩过程中氟的逸出率, 增加逸出氟的吸收率, 使磷酸浓缩过程中氟的总回收率从约 51% 提高到 70% 以上, 每年可以增加回收氟约 1 万 t。

1 氟收率偏低原因分析

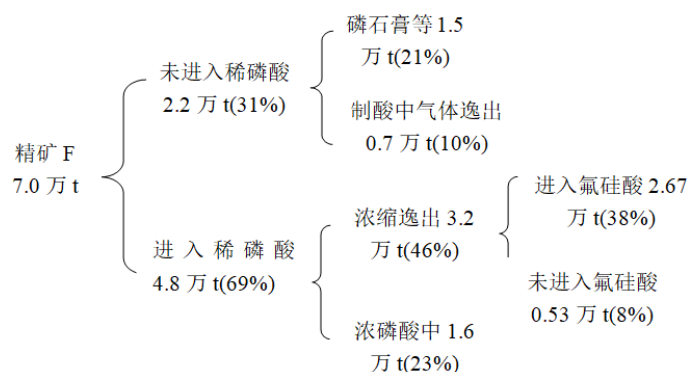


图1 湿法磷酸生产过程中氟的分布

近年来瓮福集团马场坪生产基地年消耗磷精矿约

220~230 万 t, 磷精矿中氟含量约 3.0%~3.1%, 即含氟总量约 7.0 万 t。稀磷酸中氟含量约 1.8%~2.0%, 浓缩后, 浓磷酸中氟含量约 1.2%, 根据生产数据和质检质量数据, 结合我们对生产各环节原料、产品、排放物的分析统计数据, 氟分布如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, 以氟硅酸计, 精矿中氟资源的回收率仅约 38%。原因分析, 仅有约 69% 的氟资源进入到待浓缩的稀磷酸中, 而在浓缩过程中, 磷酸中氟的逸出率约 67%, 逸出的氟的吸收率约 83%, 这使得磷酸浓缩过程中氟的总回收率约为 56%, 从而以氟硅酸计, 磷精矿中氟资源的总回收率仅约 38%。

从氟分布图中可以看出, 磷石膏等进入渣场的 F 资源占总量的约 21%, 浓缩过程中未回收的 F 资源占总量的 32%, 这两项合计超过氟资源总量的一半, 是造成氟回收率低的主要原因。

磷酸浓缩过程中, 磷酸溶液中氟硅酸部分分解成 HF 和 SiF_4 , 并逸出到蒸发气体中。一般情况下, 当 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 40% 时, 氟逸出率急剧增加, 当 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 48%~52% 时, 氟的逸出率约为 60%; $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 55%~57% 时, 氟的逸出率约为 85%。马场坪生产基地出于保障生产产能的要求, 实际生产时控制 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 46%~47%, 磷酸中氟的逸出率仅为 61%。

氟吸收过程是蒸发气体中的氟化物从气相转移到液相的传质过程, 传质速率和传质效率主要取决于传质推动力。氟吸收效率与吸收级数, 氟吸收液温度、浓度、流量以及氟吸收器的结构有关。多级氟吸收比单级效率高, 但投资成本增加。氟吸收在液相 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6) \leq 18\%$ 、液相温度 $\leq 50^\circ\text{C}$ 时进行比较有利, 吸收效率较高。增加氟吸收器直径和高度, 降低蒸发气体的流速, 延长停留时间, 可提高吸收效率; 但流速太低, 停留时间过长, 氟吸收器庞大, 投资较高。增大氟吸收液的循环流量, 可提高喷淋密度和雾化效果, 从而提高吸收效率。

2 提高浓缩氟溢率

磷酸浓缩添加适量活性 SiO_2 , 可使浓缩过程中 F 溢出率从现在 60% 左右提高 80% 以上, 为降低成本, 用瓮福蓝天公司 2 万 t/a 无水 AHF 装置产生含氟硅渣替代

活性二氧化硅也有同样效果。

通过添加含氟硅渣浓磷酸中氟含量从 1.2% 降到 0.8% 左右, F 逸出总量提高了, 但增加的四氟化硅气体导致氟回收系统结垢严重。

3 超重力技术用于含氟蒸汽的吸收

超重力技术在强化传热和传质过程方面效果显著, 以小的设备体积、短的停留时间获得较高的吸收效率, 较为适合磷酸浓缩过程中氟的回收。该技术应用于磷酸浓缩过程中氟的吸收, 相比现有氟吸收装置, 具有装置小、吸收率高的特点。

3.1 超重力技术原理

超重力技术理论依据: 在重力加速度 $g \rightarrow 0$ 时, 两相接触过程的动力因素即浮力因子 $\Delta \rho g \rightarrow 0$, 两相间不会因密度差而产生相间流动。此时, 分子间力(如表面张力)将会起主要作用, 液体团聚至表面积最小的状态而得不到伸展, 相间传递失去两相充分接触的前提条件, 使相间传递作用越来越弱, 分离无法进行。反之, g 越大、 $\Delta \rho g$ 越大, 流体相对速度也越大, 巨大的剪切应力克服了表面张力, 使得相间接触面积增大, 从而导致相间传递过程的极大加强。超重力技术正是通过填料的高速旋转, 产生强大的离心力来模拟超重力环境, 增大 $\Delta \rho g$, 从而达到强化相间传递过程的效果, 所用设备称为超重力机或旋转填料床。

旋转填料床与常规传质设备的明显区别在于: 流体流动由重力环境变成了超重力环境, 流体力学特性和气液之间的传质、传热规律显著不同, 在旋转填料床内, 不同相间物料强制性的接触运动, 液体被分散成薄膜或微小液滴, 极大地提高了相界面积, 剧烈湍动, 使速度、浓度、温度的边界层变得极薄, 且表面更新极快, 传热、传质系数提高 1~3 个数量级。在国际上被称为 High Gravity Engineering and Technology, 在国内称为超重力技术。

超重力技术用于磷酸浓缩过程的降温脱氟除湿将具有以下优点:

①气液在旋转填料床中比在重力场具有更高的表面更新速率和相接触面积, 强化传热、传质效果显著, 操作液气比小, 运行费用低;

②可实现快速降温脱氟除湿, 设备体积可能仅为塔设备的 1/10;

③填料层具有自清洗作用, 不易结垢、堵塞;

④设备体积小, 成本低、占地面积小;

⑤开停车操作快速(2min 即可完成)、简单, 安装、维修方便。

3.2 工艺流程图

来自侧线的饱和气体经气体流量计计量后, 由超重力机下部的气体进口进入, 自下而上穿过旋转的填料。来自循环泵出口的吸收液经换热冷却和流量计计量后, 沿超重力进液管进入旋转填料的内缘, 在强大的超重力作

用下, 液体沿径向自内而外通过填料层, 在填料层内被粉碎成液滴、液丝及附着在填料表面上的液膜。气液两相在高湍动、大相界面及相界面高速更新的情况下完成吸收液对饱和气体的降温吸收。未冷凝的气体沿轴向向上, 经除沫器将夹带的少量液体分离后, 从超重力气体出口排出。吸收氟和饱和水蒸汽后的吸收液, 在重力作用下沿超重力液体出口流入循环槽。循环槽中的液体运行一段时间后, 如果浓度达到要求, 则连续排出一部分, 根据液体总量确定是否需要同时补充液体。

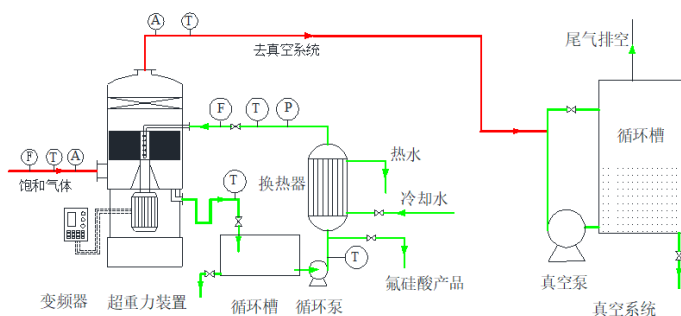


图2 超重力法湿法回收氟工艺流程示意图

通过 10 万 t/a 磷酸浓缩装置工业化试验, 浓缩溢出率达 81%, 溢出 F 的收率 91.7%, 稀酸中 F 的收率 74%, 提高 23%, 回收氟硅酸达到矿中总 F 的 51%, 增加 13%。氟硅酸产量增加 30% 以上。

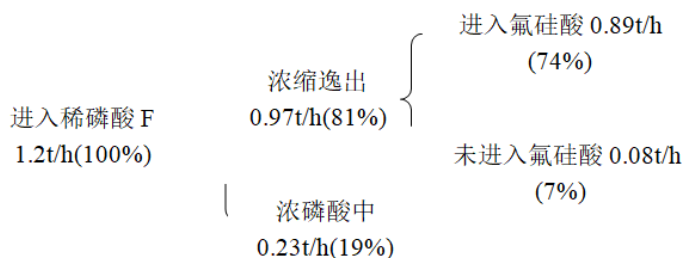


图3 湿法磷酸生产过程中氟的分布

4 结束语

通过添加活性二氧化硅(或含氟硅渣)大幅度提高浓缩 F 溢出率, 采用超重力技术将氟吸收率提高 90% 以上, 氟硅酸增产 30% 以上, 大幅度提升磷矿伴生氟资源利用率。

作者简介:

何世禹(1973-), 男, 高级工程师, 主要从事化工生产安全管理及研究工作。

王飞(1981-), 男, 高级工程师, 主要从事化工安全生产及技术管理研究工作。

刘佳羽(1994-), 男, 助理工程师, 主要从事安全生产管理研究工作。

通讯作者:

刘海(1975-), 男, 工程技术应用研究员, 主要从事磷化工、精细磷化工、氟碘化工研究及生产管理工作。