



中华人民共和国国家标准

GB/T 38102—2019

湿法磷酸及磷肥生产中氟硅酸废液 处理处置方法

Treatment and disposal method for fluorine acid waste liquid in the production
of wet process phosphoric acid and phosphate fertilizer

2019-10-18 发布

2020-09-01 实施

国家市场监督管理总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1 — 2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会(SAC/TC 294)归口。

本标准起草单位:云南氟业环保科技股份有限公司、湖北省宏源药业科技股份有限公司、石狮市蓝新环保科技有限公司、深圳市中润水工业技术发展有限公司、深圳市长隆科技有限公司、贵州川恒化工股份有限公司、湖北宜化肥业有限公司、厦门市蓝水灵环保科技有限公司、无棣鑫岳化工集团有限公司、山东鲁北化工股份有限公司、翁福(集团)有限责任公司、江苏泰特联合环保科技有限公司、昆明理工大学、潍坊门捷化工有限公司、嘉善绿野环保材料厂、江苏盛勤环境工程有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人:陈建敏、金桥、雷莹、李润生、周雪芳、李剑秋、郭锐、吴秀琼、王斌、高强、王权顶、钱均、何德东、刘泉军、俞明华、张柯、李志林、舒伟锋、尹刚、蔡忠、张洪昌、栾爱华、宋涛、弓创周。

湿法磷酸及磷肥生产中氟硅酸废液 处理处置方法

1 范围

本标准规定了湿法磷酸及磷肥生产中氟硅酸废液的来源、处理处置方法及环境保护要求。

本标准适用于湿法磷酸及磷肥生产中氟硅酸废液的处理处置。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 4292 氟化铝

GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则

GB/T 7746 工业无水氟化氢

GB 8978 污水综合排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准

GB/T 23936 工业氟硅酸钠

GB/T 28653 工业氟化铵

GB/T 28655 工业氟化氢铵

HG/T 2768 工业氟硅酸镁

HG/T 4692 工业氟硅酸铵

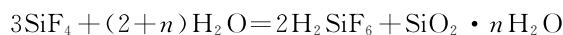
HG/T 4693 工业氟硅酸钾

YS/T 517 氟化钠

3 来源

湿法磷酸生产主要是以硫酸分解磷矿石,磷肥生产是以硫酸或磷酸与磷矿石反应,两种工艺都会产生含氟废气(主要成分是四氟化硅),经水洗涤吸收后,生成氟硅酸废液。

化学反应方程式如下:

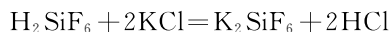
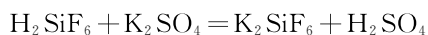
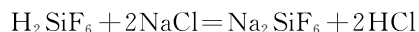
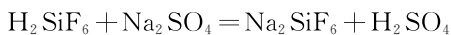


4 处理处置方法

4.1 生产氟硅酸钠、氟硅酸钾

4.1.1 方法提要

氟硅酸与硫酸钠(或氯化钠)或硫酸钾(或氯化钾)反应,生成氟硅酸钠(或氟硅酸钾)沉淀,经固液分离、洗涤、离心分离、干燥等工序制得产品。化学反应方程式如下:



4.1.2 工艺流程

在搅拌条件下,将一定浓度的硫酸钠(或氯化钠)溶液或硫酸钾(或氯化钾)溶液加入氟硅酸废液中进行反应,生成氟硅酸钠(或氟硅酸钾)沉淀,经固液分离、洗涤、离心分离、干燥等工序制得氟硅酸钠(或氟硅酸钾)产品。

工艺流程见图 1。

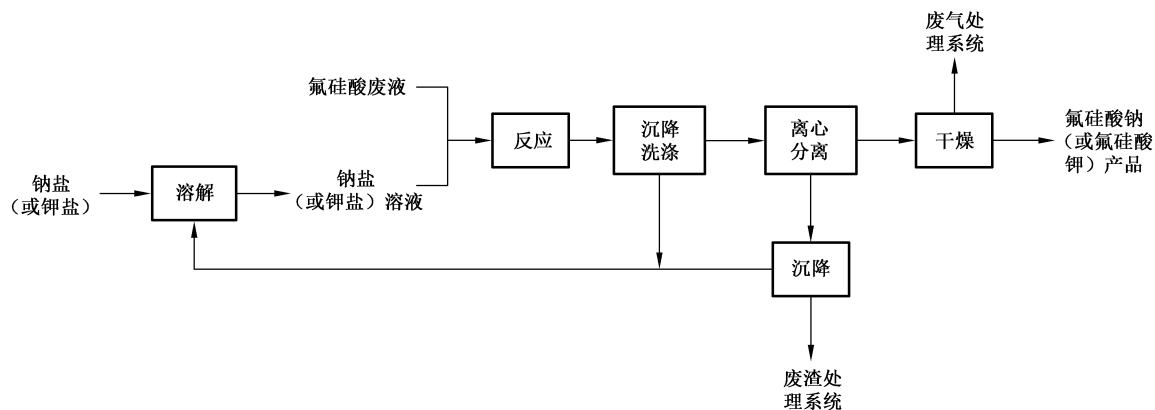


图 1 生产氟硅酸钠(或氟硅酸钾)工艺流程

4.1.3 主要设备

溶解槽、反应釜、沉降洗涤釜、离心机、通风设备、干燥设备及包装设备等。

4.1.4 控制条件

工艺控制参数如下:

——溶解温度:常温;

——反应物浓度: H_2SiF_6 不小于 8%、 Na_2SO_4 30%~35%(或 NaCl 15%~25%)或 K_2SO_4 30%~35%(或 KCl 15%~25%);

——反应温度:常温;

——反应时间:1.0 h~1.5 h;

——干燥温度:200 °C~250 °C。

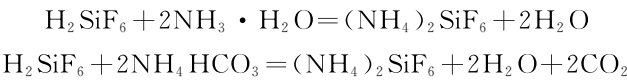
4.1.5 处理结果

制得的氟硅酸钠或氟硅酸钾产品应分别符合 GB/T 23936 或 HG/T 4693 要求。

4.2 生产氟硅酸铵

4.2.1 方法提要

用液氨(或碳酸氢铵)与氟硅酸反应后,经过除杂、蒸发结晶、离心分离、干燥等工序制得产品。化学反应方程式如下:



4.2.2 工艺流程

在搅拌条件下,将液氨(或碳酸氢铵)加入氟硅酸废液中进行反应,调节 pH 至 4~5,趁热过滤,除去不溶性杂质,再经蒸发结晶、离心分离、干燥,制得氟硅酸铵产品。

工艺流程见图 2。

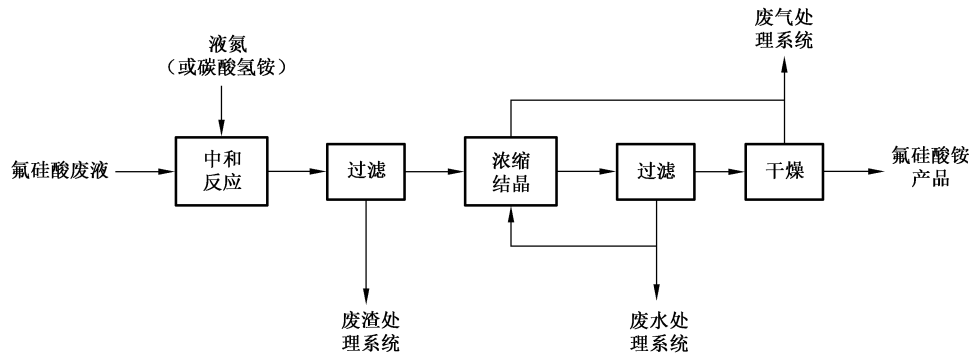


图 2 生产氟硅酸铵工艺流程

4.2.3 主要设备

反应釜、过滤设备、蒸发结晶设备、通风设备、干燥设备及包装设备等。

4.2.4 控制条件

工艺控制参数如下：

- 溶解温度：常温；
- 反应物浓度： H_2SiF_6 不小于 8%；
- 反应温度：35℃~50℃；
- 反应时间：1.0 h~1.5 h；
- 反应 pH：4~5；
- 蒸发温度：90℃~100℃；
- 干燥温度：200℃~250℃。

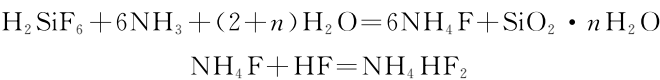
4.2.5 处理结果

制得的氟硅酸铵产品应符合 HG/T 4692 要求。

4.3 生产氟化铵及氟化氢铵

4.3.1 方法提要

液氨与氟硅酸反应,生成氟化铵和硅胶,经冷却陈化后过滤,除去硅胶及不溶性杂质,再经浓缩、结晶、过滤洗涤、干燥,制得氟化铵产品;在浓缩后加入氢氟酸,通过蒸发、结晶、过滤洗涤、干燥,制得氟化氢铵产品。化学反应方程式如下：



4.3.2 工艺流程

在搅拌条件下,将液氨加入氟硅酸废液中进行反应至 pH 不小于 8 后,冷却、陈化、过滤,除去硅胶及不溶性杂质(用于生产白炭黑),经真空浓缩、冷却结晶、过滤洗涤、干燥,制得氟化铵产品;在真空浓缩后氟化铵溶液中加入一定量的氢氟酸进行反应,调节 pH 至 2~3 后,再经冷却结晶、过滤洗涤、干燥,制得氟化氢铵产品。

工艺流程见图 3。

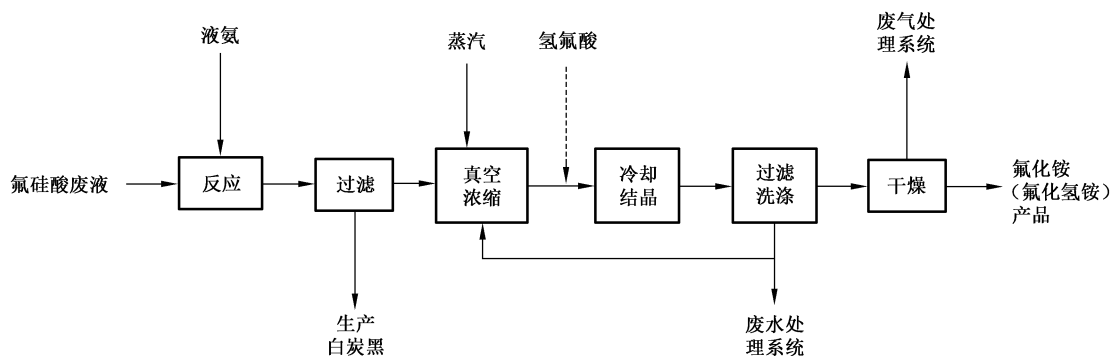


图 3 生产氟化铵(氟化氢铵)工艺流程

4.3.3 主要设备

反应釜、过滤设备、真空浓缩、冷却结晶设备、通风设备、干燥设备及包装设备等。

4.3.4 控制条件

工艺控制参数如下:

- 反应温度:20℃~40℃;
- 反应时间:0.5 h~1.0 h;
- 浓缩温度: NH_4F 不大于 80℃, NH_4HF_2 80℃~100℃;
- 真空度:不大于 0.06 MPa;
- 干燥温度:100℃~110℃空气流;
- 生产氟化铵控制 pH:不小于 8;
- 生产氟化氢铵控制 pH:2~3。

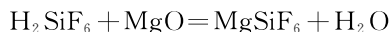
4.3.5 处理结果

制得的氟化铵、氟化氢铵产品应分别符合 GB/T 28653、GB/T 28655 要求。

4.4 生产氟硅酸镁

4.4.1 方法提要

菱苦土和氟硅酸反应,生成氟硅酸镁溶液,经过滤、真空浓缩、冷却结晶、过滤、干燥等工序制得产品。化学反应方程式如下:



4.4.2 工艺流程

在搅拌条件下,将菱苦土浆液加入氟硅酸废液中进行反应,控制 pH 至 3~4,得到氟硅酸镁溶液,

经过滤、真空浓缩、过滤、真空浓缩、冷却结晶、过滤、干燥等工序制得氟硅酸镁产品。

工艺流程见图 4。

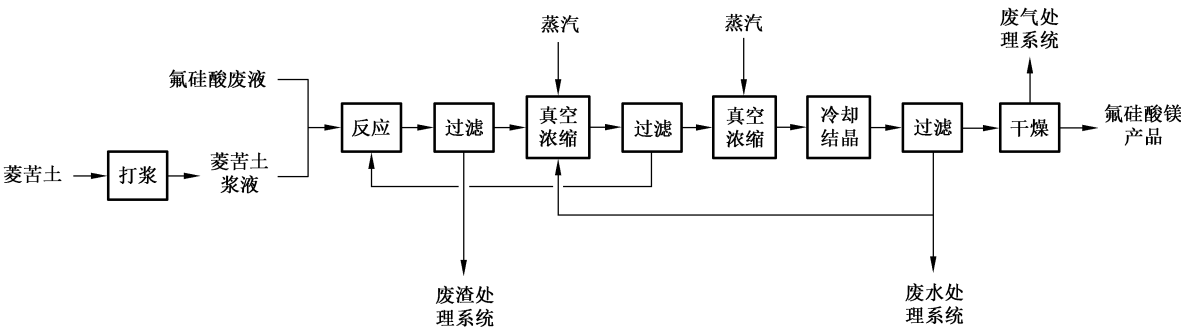


图 4 生产氟硅酸镁工艺流程

4.4.3 主要设备

打浆槽、反应釜、过滤设备、真空浓缩设备、冷却结晶设备、通风设备、干燥设备及包装设备等。

4.4.4 控制条件

工艺控制参数如下：

- 反应温度：常温；
- 反应时间：0.5 h～1.5 h；
- 反应 pH：3～4；
- 浓缩温度：80 ℃～100 ℃；
- 真空度：不大于 0.06 MPa；
- 干燥温度：100 ℃～110 ℃。

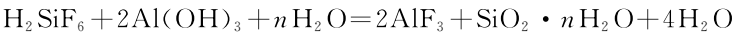
4.4.5 处理结果

制得的氟硅酸镁产品应符合 HG/T 2768 要求。

4.5 生产氟化铝

4.5.1 方法提要

氢氧化铝与氟硅酸反应生成氟化铝，经结晶、过滤洗涤、灼烧，制得产品。化学反应方程式如下：



4.5.2 工艺流程

在搅拌条件下，将氢氧化铝加入氟硅酸废液中，95 ℃～105 ℃进行反应，于 90 ℃左右保温 3 h～5 h 后，过滤除去氟化铝溶液中的硅胶（用于生产白炭黑），经结晶、过滤洗涤、灼烧，制得氟化铝产品。

工艺流程见图 5。

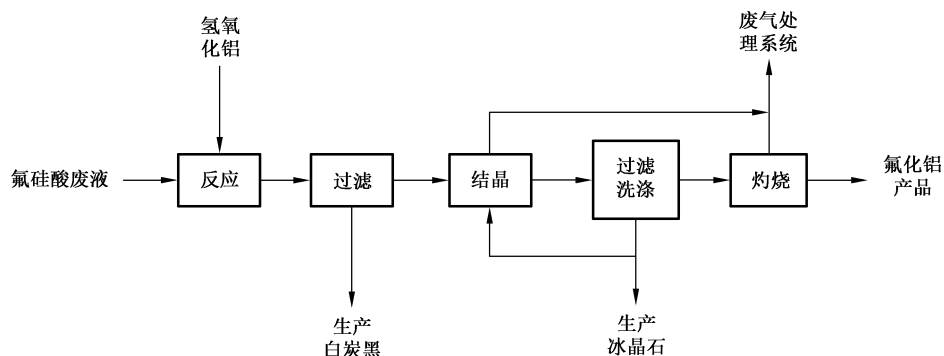


图 5 生产氟化铝工艺流程

4.5.3 主要设备

反应釜、过滤设备、浓缩结晶设备、通风设备、沸腾炉及包装设备等。

4.5.4 控制条件

工艺控制参数如下：

- 反应温度：95℃～105℃；
- 反应时间：0.5 h～1.5 h；
- 反应 pH：2.0～2.5；
- 保温温度：90℃±2℃；
- 保温时间：3.0 h～5.0 h；
- 灼烧温度：600℃±25℃。

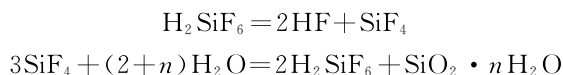
4.5.5 处理结果

制得的氟化铝产品应符合 GB/T 4292 要求。

4.6 生成无水氟化氢

4.6.1 方法提要

在浓硫酸介质中，氟硅酸进行分解反应，产生四氟化硅和氢氟酸和硫酸的混酸，混酸再经蒸发、净化得到无水氟化氢。化学反应方程式为：



4.6.2 工艺流程

在浓硫酸介质中，控制反应温度 100℃～150℃，使氟硅酸废液发生分解反应，产生四氟化硅、氢氟酸和硫酸的混合溶液，再经蒸发、净化后，制得无水氟化氢产品。产生的四氟化硅经过吸收系统吸收后变成氟硅酸和硅胶的混合物，经分离后，硅胶用于生产白炭黑，氟硅酸返回前段工艺。

工艺流程见图 6。

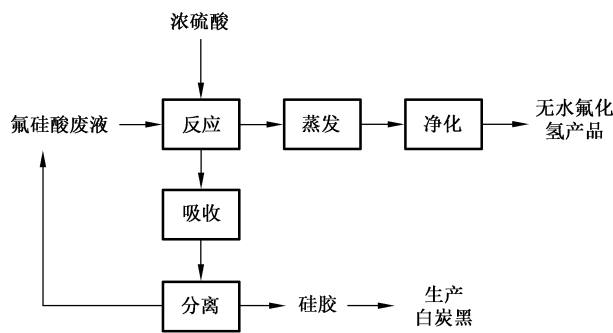


图 6 生产无水氟化氢工艺流程

4.6.3 主要设备

吸收装置、反应釜、蒸发设备、净化设备、通风设备及包装设备等。

4.6.4 控制条件

工艺控制参数如下：

- 反应温度：100℃～150℃；
- 反应时间：0.5 h～1.5 h；
- 蒸发温度：60℃～100℃。

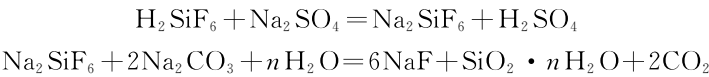
4.6.5 处理结果

制得的无水氟化氢产品应符合 GB/T 7746 要求。

4.7 生产氟化钠

4.7.1 方法提要

氟硅酸与硫酸钠反应得到氟硅酸钠和硫酸，过滤洗涤后，加碳酸钠与氟硅酸钠反应生成氟化钠和硅胶，经沉降、水洗、过滤、干燥后制得氟化钠。化学反应方程式为：



4.7.2 工艺流程

在搅拌条件下，将一定浓度的硫酸钠溶液加入氟硅酸废液中，反应生成氟硅酸钠和硫酸，过滤洗涤，除去硫酸后，加碳酸钠溶液与氟硅酸钠反应生成氟化钠和硅胶，沉降分层后，抽出上层硅胶絮状溶液用于生产白炭黑，下层的氟化钠经过滤、干燥制得氟化钠产品。

工艺流程见图 7。

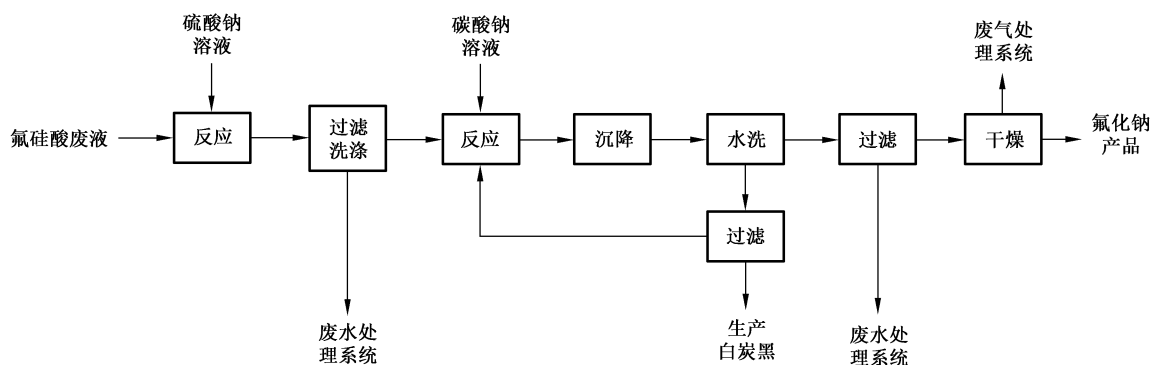


图 7 生成氟化钠工艺流程

4.7.3 主要设备

反应釜、过滤设备、蒸发浓缩设备、干燥设备、通风设备及包装设备等。

4.7.4 控制条件

工艺控制参数如下：

- 氟硅酸浓度：不小于 8%；
- 硫酸钠溶液：30%～35%；
- 加硫酸钠反应温度：常温；
- 加硫酸钠反应时间：1.0 h～1.5 h；
- 碳酸钠溶液：20%～30%；
- 加碳酸钠反应温度：不小于 80 ℃；
- 加碳酸钠反应时间：不小于 2 h；
- 加碳酸钠反应 pH：不小于 9；
- 氟化钠干燥温度：100 ℃～110 ℃。

4.7.5 处理结果

制得的氟化钠产品应符合 YS/T 517 要求。

5 环境保护要求

5.1 废水

在处理处置过程中产生的废水，应经综合处理后，能循环使用的送至生产工艺，不能循环的，排放应符合 GB 8978 的要求。

5.2 废气

在处理处置过程中产生的废气，进行无害化处理，排放应符合 GB 16297 的要求。

5.3 废渣

在处理处置过程中产生的废渣，应按 GB 5085.7 的规定进行鉴别，并符合下列规定：

- a) 经鉴别属于危险废物,应根据自身条件进行深度无害化处理,或交由有资质的专业危险废物处理机构进行处理;
 - b) 经鉴别属于一般固体废物,应按 GB 18599 的要求进行处理。
-