



中华人民共和国国家标准

GB/T 33056—2016

含氟废气处理处置技术规范

Technical specification for fluorine waste gas treatment and disposal

2016-10-13 发布

2017-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
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、潍坊大耀新材料有限公司、厦门高普尔自动化设备有限公司、中化重庆涪陵化工有限公司、泉州市云尚三维科技有限公司、贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司、浙江省化工研究院有限公司、贵州省产品质量监督检验院、中海油天津化工研究设计院。

本标准主要起草人：林明卉、王强、冯建平、李兵、许华港、孟文祥、方路、陈建敏、钟宏波、龚宁、史婉君、赵美敬。

含氟废气处理处置技术规范

1 范围

本标准规定了含氟废气的主要成分、处理处置方法和环境保护要求。

本标准适用于湿法磷酸及磷肥生产过程中产生的含氟废气。

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 7744 工业氢氟酸

GB 7746 工业无水氟化氢

GB 14554 恶臭污染物排放标准

GB 16297 大气污染物综合排放标准

HG/T 4692 工业氟硅酸铵

3 含氟废气的主要成分

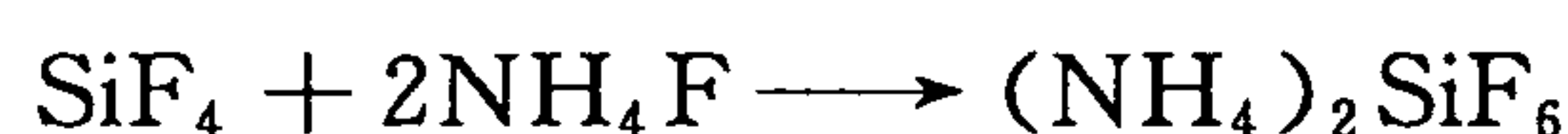
含氟废气的主要成分为四氟化硅(SiF_4)气体和氟化氢(HF)气体。

4 处理处置方法

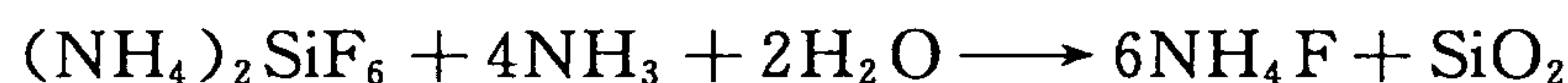
4.1 生产氟硅酸铵

4.1.1 原理

用氟化铵溶液吸收含氟废气,得到氟硅酸铵溶液,经冷却结晶,离心分离、干燥后即得成品。其反应方程式如下:



分离后的稀氟硅酸铵与氨反应,得到浓度较低的氟化铵溶液,氟化铵溶液可用于吸收含氟废气,其反应方程式如下:



也可用氟化铵溶液吸收含氟废气,得到氟硅酸铵溶液,不进行冷却结晶而直接通入氨气,可获得浓度较高的氟化铵溶液,氟化铵溶液可用于制取如氟化铵、氟化氢铵、氟化铝等多种无机氟盐。同时可加水稀释一部分浓度较高的氟化铵溶液,稀释后用于吸收含氟废气。

4.1.2 工艺流程

一塔和二塔用浓度15%~25%的氟化铵溶液作为吸收介质,三塔用水作为吸收介质,含氟废气经一塔和二塔吸收生成氟硅酸铵,此时含氟废气基本吸收完全,而用三塔吸收一塔和二塔未吸收完全的少量含氟废气,同时把一塔和二塔氟化铵溶液挥发出的氟化铵、氟硅酸铵及游离氨进行洗涤吸收。一塔吸

收后的氟硅酸铵经冷却结晶即可分离出氟硅酸铵产品,分离氟硅酸铵产品后的稀氟硅酸铵溶液用液氨氨化,获得浓度 15%~25% 的氟化铵溶液,返回一塔和二塔作为吸收介质,三塔的吸收液达到相应指标后加入到分离后的稀氟硅酸铵溶液内进行氨化或直接与氨气反应制取多种无机氟盐。

生产氟硅酸铵工艺流程图见图 1。

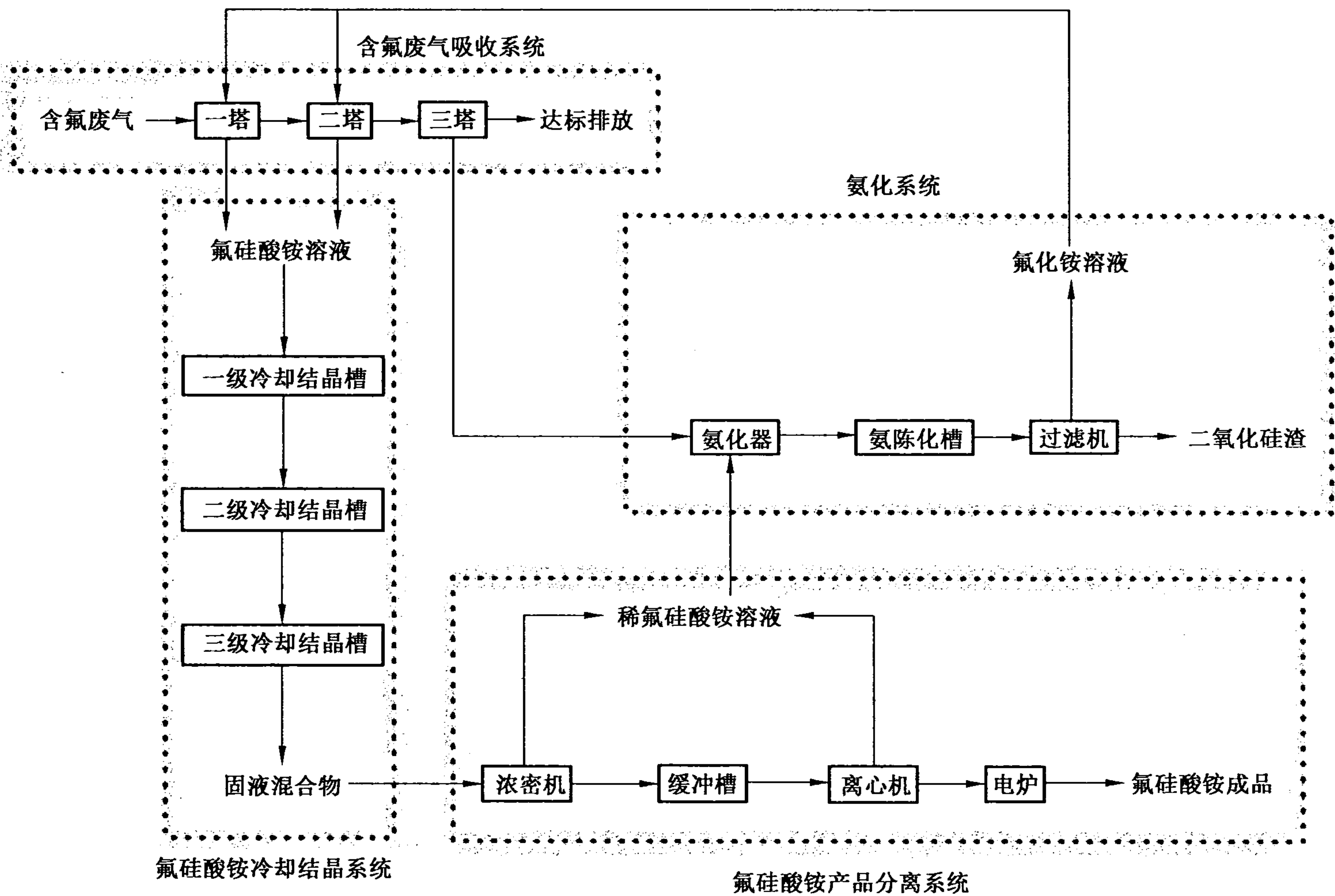


图 1 生产氟硅酸铵工艺流程图

4.1.3 工艺控制条件

一塔和二塔用浓度为 15%~25% 的氟化铵溶液作为吸收介质,吸收时一般控制 pH 为 2.5~3.0 即达到相应指标,达到指标后氟化铵溶液全部吸收含氟废气后反应为氟硅酸铵。一般吸收时氟化铵溶液从二塔加入,然后溢流至一塔,达到指标后排尽一塔内吸收介质,然后从二塔补入新鲜的氟化铵溶液用作吸收介质,二塔内原来的氟化铵溶液溢流至一塔。控制一塔吸收液的 pH 为 2.0 ± 0.5 ,吸收液达到该 pH 即排出一塔内的吸收液,排出吸收液后从二塔补入新的氟化铵作为吸收介质。而三塔吸收一塔和二塔未吸收完全的少量含氟废气,同时把一塔和二塔氟化铵溶液挥发出的氟化铵、氟硅酸铵及游离氨进行洗涤吸收。三塔通过控制波美度以控制三塔内吸收液浓度,波美度控制不超过 20,测量吸收液温度,然后用量程为 0~35 的波美比重计测量波美度,波美度达到 20 即把吸收液排出并加水用于三塔吸收,三塔的吸收液中含氟硅酸、氟化铵、氟硅酸铵,可加入到分离后的稀氟硅酸铵溶液内进行氨化或直接与氨气反应制取多种无机氟盐。

4.1.4 主要设备

高压离心风机、喷淋式吸收塔、耐腐砂浆泵、烟囱、冷却结晶槽、浓密机、缓冲槽、离心机、电炉、稀氟硅酸铵储槽、振动流化床、旋风除尘器、液氨储罐、氨化器、氨陈化槽、过滤机、上悬式离心机、稀氟化铵储槽、稀氟化铵输送泵等。

4.1.5 产品质量

氟硅酸铵产品质量应符合 HG/T 4692 的规定。

4.2 生产无水氟化氢

4.2.1 原理

含氟废气通过吸收制得稀氟硅酸,提浓后与浓硫酸反应的方法。在反应器中浓硫酸将浓氟硅酸分解,生成氟化氢和四氟化硅。通过蒸馏得到粗氟化氢气体,再经预净化、冷凝和精馏制成无水氟化氢产品,四氟化硅气体进入氟硅酸浓缩器对稀氟硅酸进行提浓。

4.2.2 工艺流程

4.2.2.1 含氟废气吸收系统

含氟废气通过两级逆流吸收得到稀氟硅酸(一级吸收塔采用工艺水作为补充液)。

4.2.2.2 脱砷系统

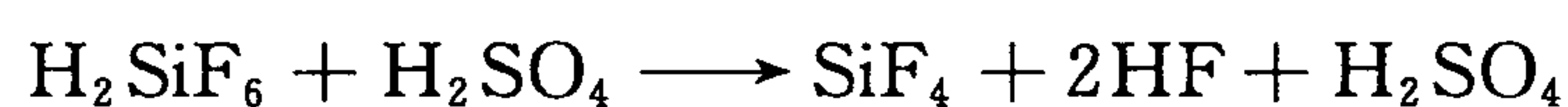
稀氟硅酸经脱砷系统脱砷后,进入尾气洗涤系统(原料中砷含量低于相关要求的不需经过该系统)。

4.2.2.3 尾气洗涤系统

稀氟硅酸送入尾气洗涤系统吸收装置产生的含氟气体。尾气经多级洗涤达标排放,吸收液送入氟硅酸浓缩器。

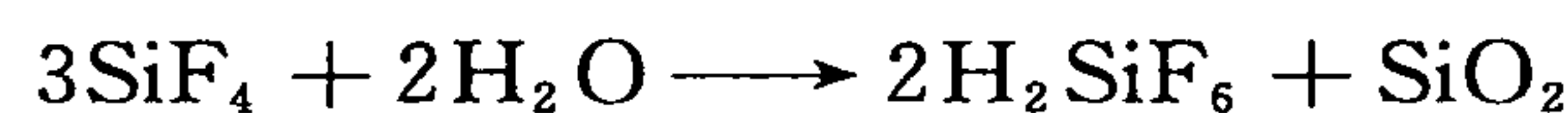
4.2.2.4 反应系统

浓硫酸经硫酸吸收塔吸收蒸馏塔出来气体中残留的氟化氢后进入反应器。在反应器中,浓硫酸将浓氟硅酸分解,生成氟化氢和四氟化硅。其反应方程式如下:



4.2.2.5 氟硅酸浓缩系统

反应器出来的四氟化硅进入浓缩吸收器,对尾气系统输送来的稀氟硅酸进行提浓。其反应方程式如下:



4.2.2.6 过滤系统

氟硅酸浓缩过程中产生二氧化硅沉淀通过过滤机分离,二氧化硅渣用于生产其他产品,浓氟硅酸进入反应器。

4.2.2.7 蒸馏系统

反应器来的含氟硫酸进入蒸馏系统进行蒸馏得到粗氟化氢气体和稀硫酸。

4.2.2.8 汽提系统

来自蒸馏系统的硫酸,进入汽提塔,脱除少量的氟化氢,稀硫酸送到其他装置使用。

4.2.2.9 预净化系统

粗氟化氢气体进入预净化系统脱除大部分杂质。

4.2.2.10 冷凝系统

来自预净化系统的粗氟化氢气体经过冷凝得到粗氟化氢液体。

4.2.2.11 精馏系统

液相的粗氟化氢进入精馏塔进行精馏提纯,再经冷凝为液相后得到无水氟化氢。

4.2.2.12 包装储存系统

来自精馏系统的氟化氢进入贮槽储存,按要求进行包装。

生产无水氟化氢工艺流程图见图 2。

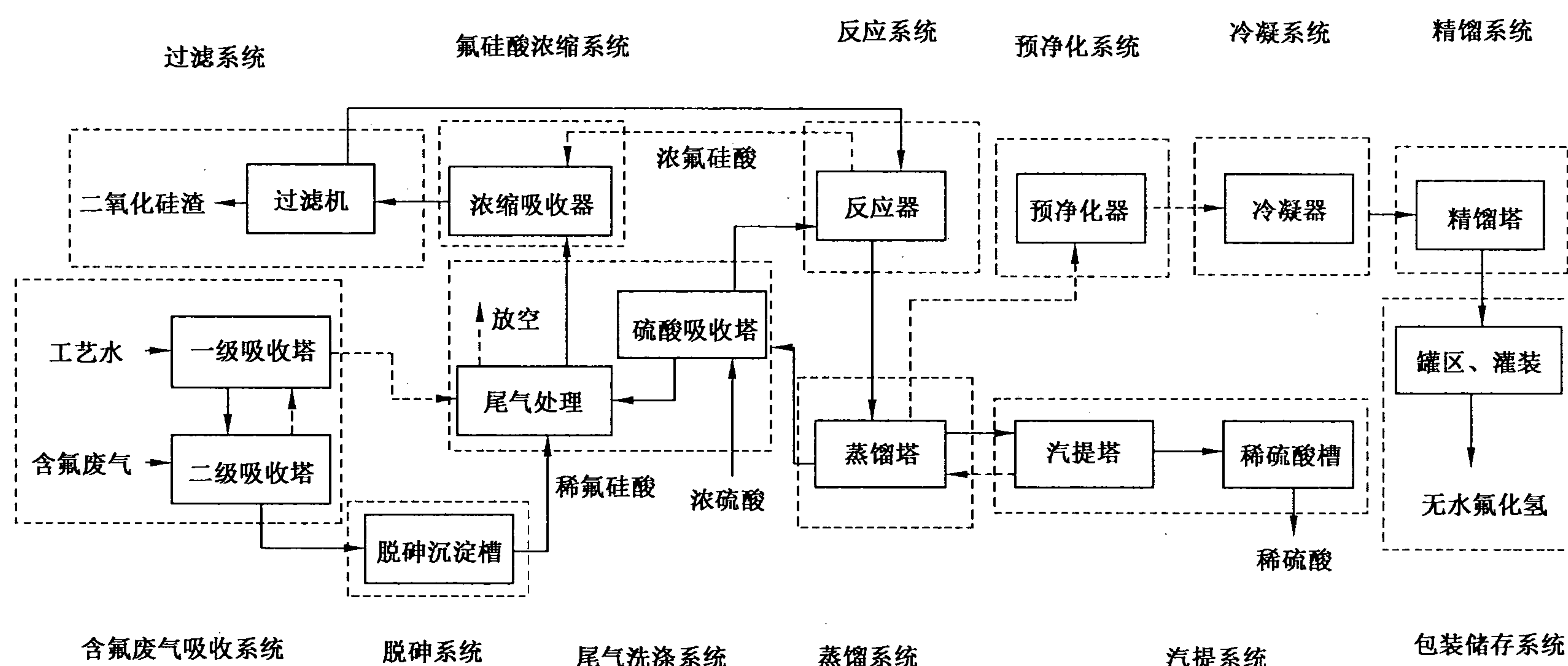


图 2 生产无水氟化氢工艺流程图

4.2.3 工艺控制条件

- 4.2.3.1 稀氟硅酸浓度： $\geq 18\%$ 。
- 4.2.3.2 浓硫酸浓度： $\geq 98\%$ 。
- 4.2.3.3 稀硫酸浓度： $60\% \sim 75\%$ 。
- 4.2.3.4 蒸汽压力：中压蒸汽。
- 4.2.3.5 粗氟化氢槽液位： $\leq 80\%$ 。
- 4.2.3.6 精馏塔塔压： $\leq 0.3 \text{ MPa}$ 。
- 4.2.3.7 精馏塔塔顶温度： $\leq 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.2.3.8 精馏塔塔釜温度： $\leq 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 4.2.3.9 产品储槽液位： $\leq 80\%$ 。
- 4.2.3.10 尾气风机真空度： $\leq 7 \text{ kPa}$ 。

4.2.4 主要设备

含氟废气一级吸收塔、含氟废气二级吸收塔、尾气吸收器、硫酸吸收塔、反应器、蒸馏塔、预净化器、冷凝器、精馏塔、产品贮槽、汽提塔、稀硫酸槽、浓缩吸收器、过滤机、脱砷沉淀槽等。

4.2.5 产品质量

无水氟化氢产品质量应符合 GB 7746 的规定。

4.3 生产氢氟酸

4.3.1 原理

将含氟废气按 4.2 制成无水氟化氢后,用脱盐水或纯水配置而得。制取氢氟酸原理同 4.2.1。

4.3.2 工艺流程

将无水氟化氢送入氟化氢吸收器,用脱盐水或纯水吸收得到氢氟酸,氢氟酸送入贮槽储存。不凝气体用真空泵送入无水氟化氢装置尾气洗涤器。生产氢氟酸工艺流程图见图 3。

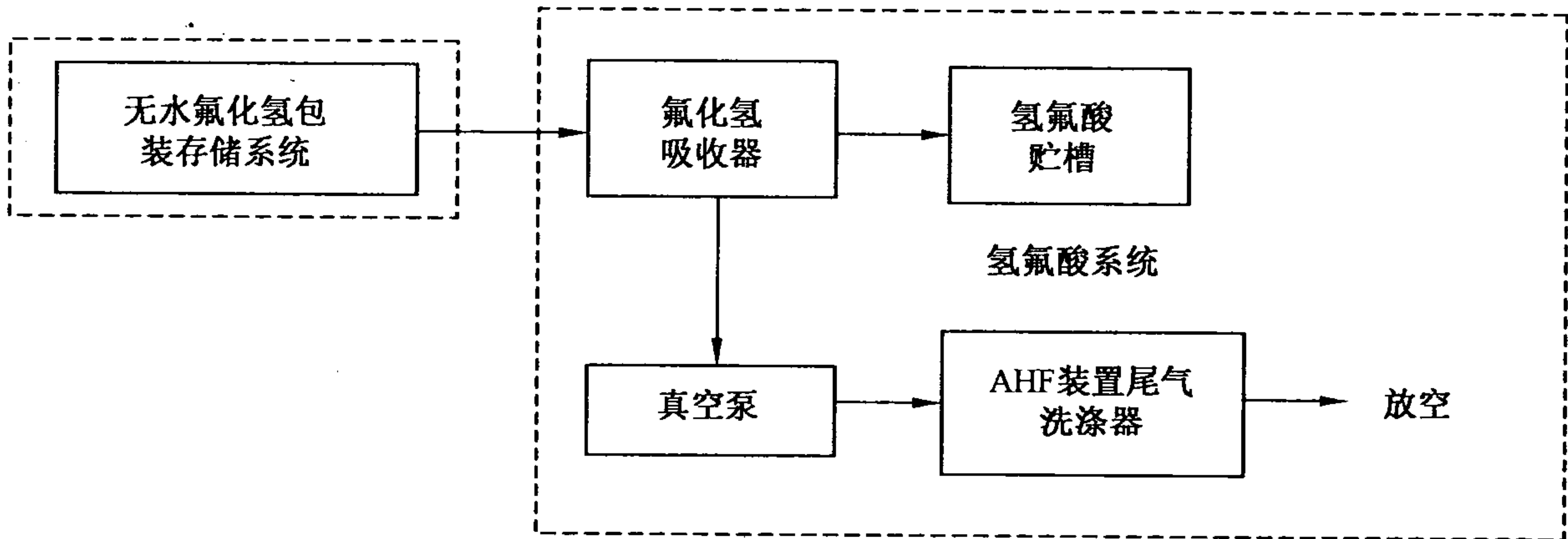


图 3 生产氢氟酸工艺流程图

4.3.3 工艺控制条件

- 4.3.3.1 真空度: ≤ 10 kPa。
- 4.3.3.2 氢氟酸贮槽液位: $\leq 80\%$ 。

4.3.4 主要设备

氟化氢吸收器、氢氟酸贮槽、真空泵、装置尾气洗涤器等。

4.3.5 产品质量

氢氟酸产品质量应符合 GB 7744 的规定。

5 环境保护要求

- 5.1 处理后的恶臭物质应符合 GB 14554 的排放要求。
- 5.2 处理后的废气、粉尘应符合 GB 16297 的排放要求。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
含氟废气处理处置技术规范
GB/T 33056—2016

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

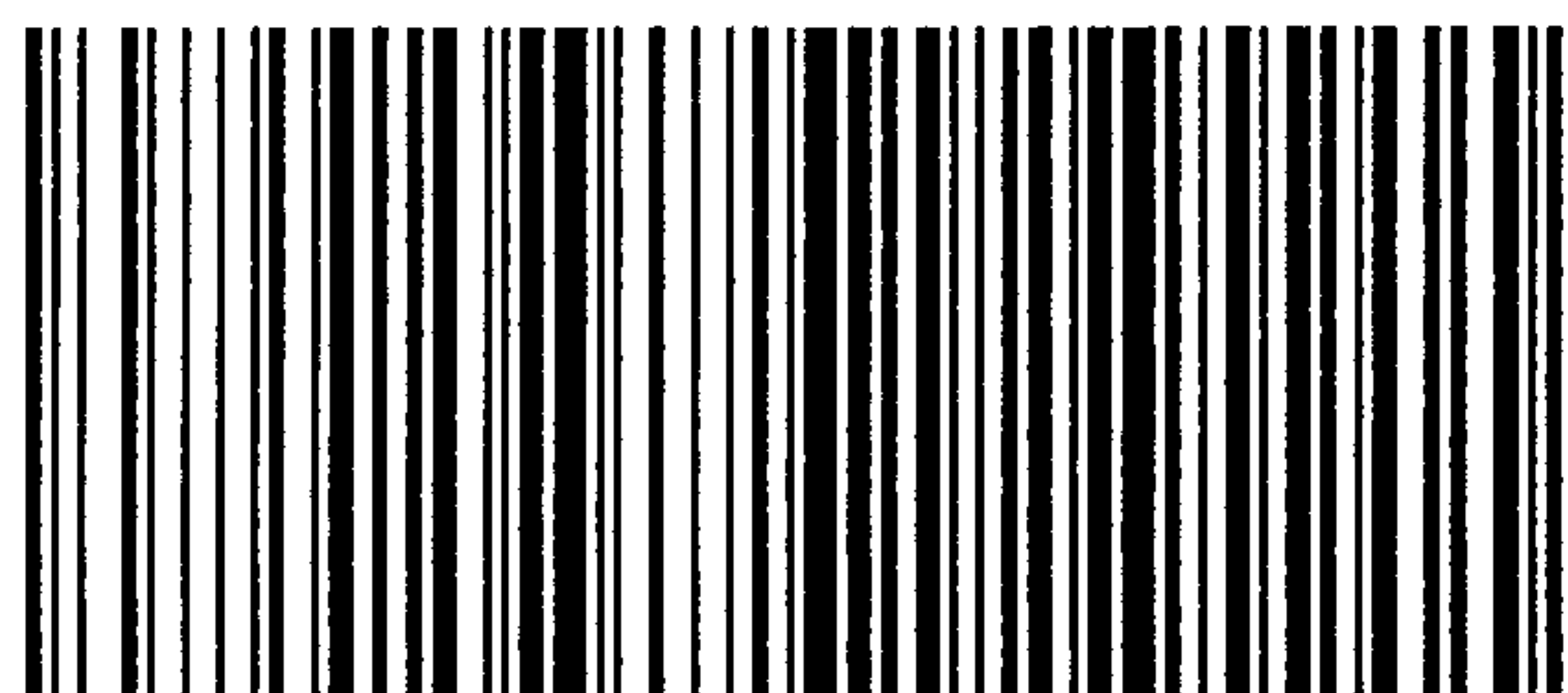
*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字
2016 年 11 月第一版 2016 年 11 月第一次印刷

*

书号: 155066·1-54821 定价 16.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68510107



GB/T 33056-2016