

磷肥工业 三废治理

陕西省化学肥料工业研究所编

N FEI GONG YE SAN FEI ZHI LI

化学工业出版社

81.45
403

磷肥工业三废治理

陕西省化学肥料工业研究所编

化学工业出版社

内 容 提 要

这是一本主要介绍国内磷肥工业“三废”治理的书籍，书中简要叙述磷肥生产中含氟废气、废水、废渣以及粉尘的产生和它们的治理方法。本书可供磷肥厂工人、技术干部和有关人员参考。

磷肥工业三废治理

陕西省化学肥料工业研究所编

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $3^{7/8}$ 字数84千字印数1—7,350

1979年5月北京第1版1979年5月北京第1次印刷

书号15063·3079定价0.33元

· 限 国 内 发 行 ·

目 录

绪论	1
第一章 含氟废气的吸收	6
第一节 含氟废气的由来	6
第二节 含氟废气的吸收	9
第三节 吸收流程和设备	11
第四节 吸收设备的防腐	24
第二章 氟吸收液的加工利用	27
第一节 氟硅酸钠的生产	28
第二节 氟化钠的生产	30
第三节 氟化铝的生产	34
第四节 人造冰晶石	35
第五节 氟硅酸镁的生产	44
第六节 硅胶的综合利用	47
一、制水玻璃	47
二、制白炭黑	49
三、制分子筛	51
第七节 从氟硅酸吸收液中提碘	54
第三章 磷肥生产中的污水处理	59
第一节 电炉制磷中的污水处理	59
第二节 钙镁磷肥生产中的污水处理	65
第三节 普通过磷酸钙生产中的污水处理	72
第四章 磷肥生产中粉尘和废渣的治理	73
第一节 磷肥生产中粉尘的治理	73
第二节 磷石膏的综合利用	84
一、磷石膏的预处理	85
二、磷石膏制硫酸和水泥	89
三、磷石膏制糊墙板和灰泥粉刷料	92

34487

四、磷石膏制硫酸铵.....	94
第三节 电炉制磷副产物的综合利用.....	96
一、从泥磷中回收磷.....	97
二、黄磷炉渣的利用.....	103
三、磷铁的综合利用.....	108
第四节 镍磷铁的综合利用.....	110
一、火法冶炼——电解精炼制纯镍.....	110
二、氨浸法处理镍磷铁生产纯镍和磷酸三钠.....	116
附表1 与磷肥生产有关的“三废”排放标准及最高允许浓度.....	118
附表2 车间空气中有害物质最高允许浓度.....	119
附表3 居住区大气中有害物质最高允许浓度.....	119

绪 论

建国以来，我国磷肥工业发展很快，产量逐年增加。主要品种有普通过磷酸钙（简称普钙）和钙镁磷肥。其他品种如湿法磷酸、磷酸铵、重过磷酸钙、沉淀磷酸钙、脱氟磷肥等的生产以及电炉制磷工业也正在不断发展之中。这一切有力地支援了农业生产。

但是，在以湿法或是热法加工磷矿石得到磷肥的过程中，排放出大量含氟废气、废水和废渣，习惯上称它们为“三废”。“三废”中含氟废气的危害最为严重。在普钙生产中，每获得1吨鲜肥，就逸出含氟 $15\sim 25$ 克/米³的废气 $250\sim 300$ 米³；高炉生产钙镁磷肥时情况也是这样，废气不仅数量很大，含氟浓度也较高，一般为 $1.5\sim 3$ 克/米³。这些气体大量散入大气就会造成极大危害。

氟是构成人体的微量元素之一，正常的新陈代谢每人每天摄入和排出2毫克左右的氟。适量的氟有利于骨齿的坚实，并可防龋齿，但长期从外界摄入过量的氟会引起嗅觉失灵，鼻炎、支气管炎、肺气肿，甚至骨骼变形和瘫痪。氟化氢或四氟化硅气体对人体的危害要比二氧化硫气体大20倍。

含氟废气对牲畜的危害主要是由于氟在动物组织内的积累造成的。牛特别是乳牛对氟的反应要比猪、羊、马敏感。牛受氟毒害主要是因为食用了被氟污染的饲料。例如牛食用含氟量为0.002%的干草后，牙齿就会出现斑点，齿龈开始萎缩，牙齿逐渐松动。吃了氟含量为0.025%的干草就会引

起明显的氟中毒，长期食用含氟饲料的牛会发生骨质变软、跛足、瘫痪、丧失劳动能力直至死亡。另外蚕对氟化物也很敏感，当蚕喂以被氟污染的桑叶后，生长发育便受到严重影响，就会食欲衰退、发育不良、体驱瘦小、吐废丝乃至死亡。

含氟废气对植物的毒害作用比二氧化硫要大10~100倍。植物若在含有气态氟化物的大气中生长，即使氟浓度很低，由于氟化物对植物具有累积毒害作用，当叶片中氟含量积累到50~200ppm时，一般植物就会坏死。植物受到氟气伤害时，开始仅在叶尖和叶边出现受害症状，严重的几小时后便开始枯萎，同时绿色消失，变成黄褐色并逐渐向叶子中部扩展，二、三天后变成深褐色，干枯脱落。

氟气对植物的危害程度与植物种类、生长发育时间及气候因素有关。在气压低、气温高、湿度大的情况下，往往几小时内就会熏黑大片庄稼，谷类作物在抽穗、扬花季节受害更甚。植物中水稻、小麦、玉米对氟气最为敏感，松树、蕃茄、棉花、烟草、芹菜对氟气的抵抗力较强。

某些植物对氟气的敏感性及吸氟的特性可用以监测氟污染状况和从大气中脱除氟。能监测大气氟污染状况的植物有蘼菖蒲、葡萄、樱树等。蘼菖蒲在很低的氟浓度下，叶尖就会发生浅棕色伤斑，逐渐向下蔓延，伤斑与正常组织之间有明显的界线。大气中氟浓度越大，伤斑的长度与面积也越大。因此根据它的斑纹大小便能判断大气中氟污染的程度。扁豆、蕃茄、美人蕉、向日葵、蓖麻等草本植物有很强的吸氟能力，虽然它们抗氟性差，但恢复能力强，繁殖容易。丁香树、洋槐、女贞、月桂、木桔等吸氟抗氟能力都较强，因此，在厂区附近大量种植这些植物，既可绿化环境又可净化

大气。

同含氟废气一样，不加处理地将含氟含磷废水排入江河将污染水体，对人类、鱼类和农作物造成严重危害，特别是导致水生物的大量死亡。

磷肥生产中固体废渣的数量也是相当可观的，例如每生产1吨湿法磷酸就要副产4~5吨磷石膏，每生产1吨黄磷就要排出8~10吨炉渣。这些废渣的堆积不仅要占用大量的土地，而且经过风吹雨淋就会进一步污染大气和水源。此外磷肥生产过程中常伴有大量飞扬的粉尘，容易引起矽肺等疾病。

由上可见，磷肥生产中排出“三废”的危害性是很大的。但是，事物总是一分为二的，用之是宝。例如，近年来，从含氟废气中脱除氟并加以回收制造的各种氟制品，被广泛应用于炼铝、炼钢、陶瓷、玻璃、防腐、农药、冷冻剂、含氟塑料和润滑剂等的生产中。就我国目前磷肥生产能力而言，仅普钙一项，每年就可提供6万吨氟供制造各种氟制品之用。

氟制品中最有前途的是炼铝工业所需要的冰晶石和氟化铝。它们都是通过用水吸收含氟废气后进一步加工制得。

冰晶石的生产方法主要有氨法和直接合成法，关于这两个方法本书将详细介绍。除此以外，还有氟化铵—铝酸钠法和小野田法。氟化铵—铝酸钠法以氟硅酸、氢氧化铝、液氨、氢氧化钠为原料，并以部分纯碱代替烧碱。氨和氟硅酸作用得到氟化铵，同时析出活性硅胶。分离后，氢氧化铝和碱作用得到铝酸钠。此铝酸钠和氟化铵作用制得冰晶石。用此法制得的冰晶石纯度极高，氨也可循环使用。小野田法以氢氧化钠与氢氟酸作用得到氟化钠，用它和氢氧化铝合成冰晶石。此法生产冰晶石收率高，但只能利用脱氟磷肥生产过程中排出的含氟废气（氟化氢）。

氟化铝的工业生产方法有两个。一个是用氢氧化铝直接和氟硅酸溶液作用，经分离、结晶、灼烧制得氟化铝；另一方法是用氨同氟硅酸溶液反应制得氟化铵，然后过滤除去硅胶和磷酸盐，将三水氧化铝脱水后再与氟化铵加热到 107°C ，在7大气压下得到半成品 $[(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 + \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 。此半成品在 $250\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下逐渐与氧化铝反应制得成品三氟化铝。反应放出的氨用水吸收经气提压缩成液氨循环使用。这个方法流程复杂，但产品中磷酸盐脱除较彻底。

氟化氢是制取氟塑料和氟利昂的重要原料，由氟硅酸制氟化氢是一项很有价值的研究课题。

磷肥生产中排放废水的处理也已引起普遍重视，不少工厂在废污水处理方面做了大量工作，取得了一定效果，做到了废水经处理后可循环使用，这样既消除了污染又节约了用水。

在废渣中，磷石膏已被用来制造硫酸、水泥、硫铵和各种石膏建筑材料，半水-二水物流程副产的石膏由于杂质含量少，质量高，因而在用作石膏建筑材料等方面发展特别快。此外，用磷石膏制取元素硫的工作已引起很大注意，因为用元素硫生产硫酸能完善工艺和强化过程。

除上述外，还可利用制磷炉渣制砖和水泥，从硅胶制白炭黑、水玻璃和分子筛，从氟硅酸吸收液提碘，从湿法磷酸中分离铀，从泥磷回收磷，从镍磷铁回收镍、钴等有色金属等等。这些我们在有关章节中将要进一步加以讨论。

上面我们简要地叙述了磷肥生产中“三废”的危害及如何进行“三废”的处理回收利用问题。目前，我们虽然在“三废”治理上采取了某些措施，也收到了一定的成效，但是存在的问题还不少，譬如：有的单位对“三废”治理重视

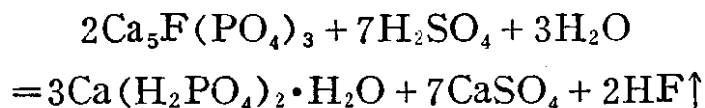
不够，再则氟产品的回收加工问题还比较多，产品质量不够稳定，有些治理措施尚处在试验摸索阶段，技术还不过关等。这些有待于今后进一步的试验研究，进行技术攻关才能解决。

第一章 含氟废气的吸收

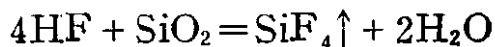
第一节 含氟废气的由来

磷矿石是磷肥生产的主要原料，按其在自然界中的成因，可分为磷灰石和磷块岩两类。磷灰石系火成岩，它是由熔融的岩浆冷却结晶而成。磷灰石矿物组成通常可表示为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{R}'$ （式中 R' 为F，Cl或OH等）。在自然界中常见的是氟磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 。磷块岩系水成岩，主要是由海水中的磷酸钙沉积而成。磷块岩中的磷酸盐物质，主要是由极分散的氟磷灰石或与它相似的矿物组成。常含有结晶水，且多与碳酸盐矿共生，其结构式可写成 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} \cdot n\text{RCO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ （式中R为Ca或Mg等）。所以自然界中常见的磷矿石通常都含有氟。纯净的氟磷灰石含氟量为3.77%，含 P_2O_5 为42.24%。随着磷矿品位的降低，氟含量也相应降低。

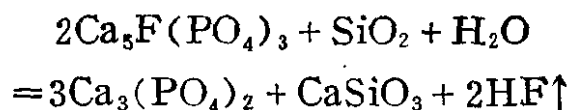
磷肥生产中，无论是湿法还是热法加工，磷矿中的一部分氟通常以气态氟化物的形式逸出。当用酸法加工分解磷矿时，逸出气中氟化物主要为四氟化硅。硫酸和磷矿粉作用时，除了生成过磷酸钙外，还生成氟化氢气体。



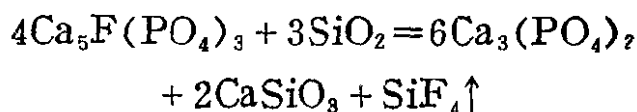
产生的氟化氢又与磷矿粉中的硅作用，生成四氟化硅气体：



当以热法加工磷矿时（如钙镁磷肥，脱氟磷肥或熔融磷肥等），物料中的水分在高温下和磷矿中一部分氟磷酸钙发生脱氟反应形成氟化氢，其反应式是：



当水蒸汽较少时，同时发生下列反应：



因此，热法磷肥生产的废气中同时含有氟化氢和四氟化硅，通常在脱氟磷肥和旋风熔融磷肥尾气中，氟化物是以氟化氢为主，含量可达90%以上。

在电炉制磷时逸出的炉气中除含90%左右CO外，也含有气态氟化物和磷化物。

各种磷肥生产中氟的逸出率是不同的，具体见表1所示。

表 1 几种磷肥生产中氟的逸出率

磷肥品种	氟逸出率，%	磷肥品种	氟逸出率，%
普 钙	20~40	脱氟磷肥	10
磷 酸	35~50	电炉制磷	8
钙镁磷肥	30~40		

磷肥生产中氟的逸出率（进入气相的氟量占磷矿中总氟量的百分率）与所用的磷矿品种，添加辅助原料的种类以及生产方法有关。例如普钙生产中氟的逸出率与以下一些因素有关：

（1）磷矿粉中氟和硅的含量。如硅（活性二氧化硅）

含量过低，则部分氟就不能以 SiF_4 气体的形态逸出而残留在肥料中。

(2) 磷矿粉中碱金属、三价金属氧化物的含量。若含量高则残留于肥料中的氟盐，氟硅酸盐类就多，氟的逸出率就低。

(3) 硫酸浓度。如用较高浓度的硫酸，则可使前期反应中的磷酸浓度相应得到提高，磷酸浓度的提高，使四氟化硅的平衡蒸气压上升，导致氟的逸出率升高。

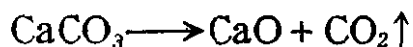
(4) 硫酸温度。适当提高硫酸的温度，能使普钙生产中的混合化成温度相应提高，从而导致残留在物料中的氟盐和氟硅酸盐分解成四氟化硅和氟化氢气体逸出。

除这四个因素外，氟的逸出率还与硫酸用量，搅拌强度有关。硫酸用量多，搅拌强度大，氟的逸出率也就高。

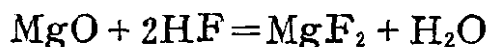
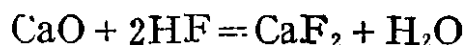
普钙生产中大部分氟化物是在混合器与化成室内逸出，一小部分是在以后的处理和储存过程中逸出。每生产1吨普钙，在混合器与化成室内约有 $250\sim 300\text{米}^3$ 废气逸出。通常氟的逸出率为 $20\sim 40\%$ ，废气中氟浓度为 $15\sim 25\text{克/立方米}$ 。

高炉钙镁磷肥生产中氟的逸出率，视所用原料不同而异。主要的影响因素是助熔剂。以蛇纹石作助熔剂时，废气中的含氟量为 $1\sim 8\text{克/立方米}$ ，氟的逸出率约为 $30\sim 60\%$ ；以白云石作助熔剂时，废气中的含氟量为 $0.2\sim 0.5\text{克/立方米}$ ，氟的逸出率小于 10% 。废气中的含氟量还随着磷矿品位的提高和入炉磷矿用量的增加而增加。

以白云石作助熔剂为什么会使磷矿中氟逸出率降低呢？原来白云石的化学成分主要是碳酸钙和碳酸镁。分子式为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 。它在受热至 $720\sim 750^\circ\text{C}$ 时，碳酸镁首先分解，至 $900\sim 920^\circ\text{C}$ 时碳酸钙大量分解。分解反应式如下：



分解后的产物氧化钙和氧化镁在炉子熔融区的上部与磷矿、焦炭形成白云石煅烧区。在煅烧区下部即为熔融区，温度约为1250~1500℃，在这里煅烧白云石与磷矿共熔而成肥料。磷矿在熔融过程中，在高温和水蒸汽的作用下，约有30~50%的氟被脱出而进入炉气，这时气体含氟最高。炉气在上升过程中，正好与料层很高的煅烧白云石相遇，就发生化学反应，大量的氟与氧化钙、氧化镁作用生成氟化钙、氟化镁，少部分则被其它炉料所吸附，余下的少量氟才随炉气逸出高炉。反应式为：



反应生成的氟化钙、氟化镁熔点分别高达1392℃和1396℃，它并不预先熔化而是随炉料下降，在熔融区很快与炉料共熔成肥料，氟也就进入肥料中。当然氟化钙、氟化镁在高温和水蒸汽的作用下，在熔化前和熔融时，仍有一部分氟又重新分解出来，参加炉内氟的循环，但最终氟是大部分进入肥料中，少部分随炉气排出。

用硫酸分解磷矿制二水物萃取磷酸时，氟的逸出率随磷酸浓度增加而增加。当磷酸浓缩到含43% P_2O_5 时，氟的逸出率为43%左右；当浓缩到含50% P_2O_5 以上时，氟的逸出率可达60%以上。

第二节 含氟废气的吸收

一、干法吸收

干法吸收是将含氟废气通过装填有块状、泡沫状或粉状固体吸收剂的容器，使氟化氢和四氟化硅与吸收剂相互作用而将氟除去的一种方法。

常用的固体吸收剂有：

- (1) 块状石灰石，它与氟作用生成氟化钙；
- (2) 氧化铝，它与氟作用生成三氟化铝；
- (3) 固体氟化钠粉末，它仅将氟化物吸附，故再生后可循环使用。

干法吸收除氟在磷肥生产中很少采用，在冶金工业中有时用此法脱除冶炼气中的氟等有害气体。采用干法吸收时要求气体中其他杂质和水蒸汽含量少。

二、湿法吸收

湿法吸收是使含氟废气通过液体吸收剂而将气体中的氟除去的一种方法。常用的液体吸收剂有：

(1) 石灰乳吸收剂，它由煅烧石灰石或电石渣和水调制成。吸收过程中氟以氟化钙的形式沉淀而除去。这种吸收剂的优点是可减少氟对吸收设备的腐蚀，来源广，但获得的氟化钙需再行处理。

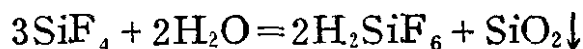
(2) 碱液吸收剂，通常由烧碱或纯碱和水配制成。也有的采用氨水作吸收剂。这种碱性吸收剂不仅可减少氟对吸收设备的腐蚀，而且可将氟加工成所需要的产品。但它要耗用较多的碱或氨水。

(3) 水吸收剂，用水吸收含氟废气中的氟是目前磷肥生产中最常用的一种吸收方法。采用这种方法不仅经济、吸收液易得，而且氟吸收液便于再加工。缺点是氟吸收液腐蚀性强。

本章主要介绍以水作吸收剂的湿法除氟过程。

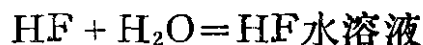
四氯化硅和氟化氢在常温下很容易溶解于水，分别生成氟硅酸和氢氟酸。

四氯化硅被水吸收生成氟硅酸和硅胶：



与四氯化硅呈平衡的氟硅酸溶液的浓度见图 1。

氟化氢被水吸收生成氢氟酸：



与氟化氢呈平衡的氢氟酸的浓度见图 2。

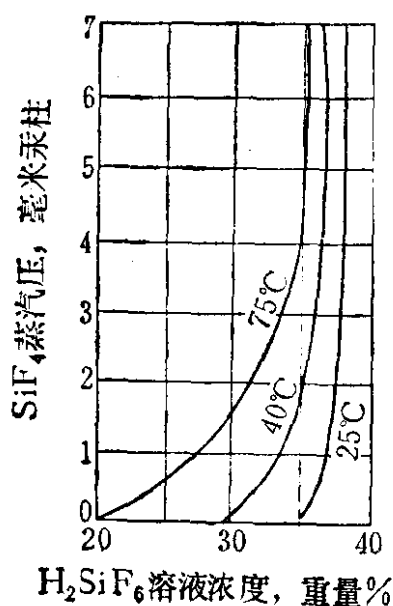


图 1 氟硅酸水溶液面上
四氯化硅的蒸汽压

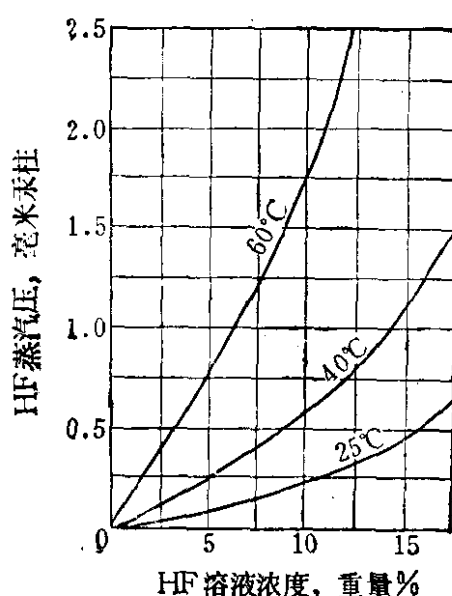


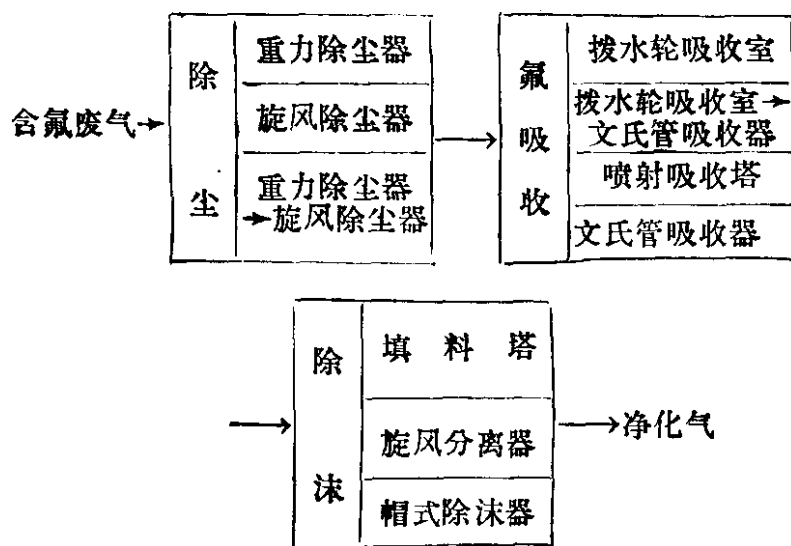
图 2 在稀氢氟酸水溶液面
上氟化氢的蒸汽压

第三节 吸收流程和设备

一、氟吸收流程

磷肥生产中含氟废气的处理，很少是采用单一设备来完成的，这是因为不仅要满足尾气中氟的排放标准，而且必须除去含氟废气携带的粉尘和湿法除氟后尾气夹带的酸性雾

沫。因此，含氟废气的处理通常由除尘、氟吸收和除沫等几个步骤组成。由于磷肥品种、生产方法、含氟废气的组成、氟吸收液的处理方法都不相同，所以含氟废气处理的流程和设备也因厂而异，但可总括示意如下：



在普钙厂含氟废气中，粉尘较少，大多数工厂在吸收前均无除尘设备。只有少数工厂为了保证吸收液的纯净，在吸收之前使废气先经过除尘。吸收部分大都采用拨水轮吸收室，有的厂还加文氏管作第二级吸收器。尾气经除沫器后排空。

高炉钙镁磷肥含氟废气含尘量高，气量大、氟浓度低、一氧化碳含量高，必须先经过重力除尘器和旋风除尘器将固体微粒除去，然后再进行除氟。吸收部分主要采用喷射吸收器或文氏管吸收器。除氟后的废气通过热风炉燃烧后，经脱硫、除沫排入大气。在旋风炉附烧熔融磷肥含氟烟气的处理中，采用文氏管作为脱氟除尘器，而不用另外的除尘设备。

磷肥生产中含氟废气的处理可根据各厂生产的特点，和对尾气排放的要求，选用合适的流程和设备。现举例简介