



# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

## 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 of fluorine acid waste liquid in the production of wet  
process phosphoric acid and phosphate fertilizer

(征求意见稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 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：中海油天津化工研究设计院有限公司等

本标准主要起草人：

# 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。

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，仅所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 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 28653 工业氟化铵

GB 28655 工业氟化氢铵

HG/T 2768 工业氟硅酸镁

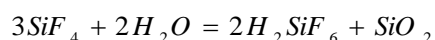
HG/T 4692 工业氟硅酸铵

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。化学反应方程式如下：

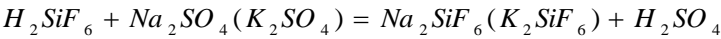


## 4 处理处置方法

### 4.1 生产氟硅酸钠、氟硅酸钾

#### 4.1.1 方法提要

将氟硅酸与硫酸钠（或氯化钾）溶液反应，生成氟硅酸钠沉淀，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

湿法磷酸及磷肥生产中的废气，经氟吸收装置吸收后得到氟硅酸，在搅拌条件下加入一定浓度的硫酸钠（或氯化钾）溶液反应，生成氟硅酸钠沉淀，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。

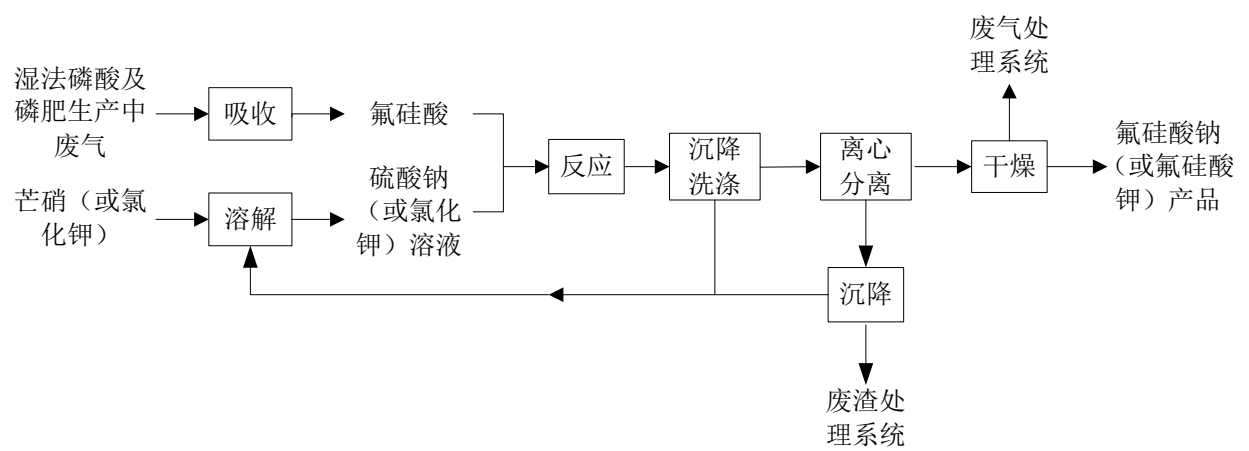


图1 生成氟硅酸钠(或氟硅酸钾)工艺流程

4.1.3 主要设备

主要设备有：吸收装置、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： $H_2SiF_6$  8 %~10 %、 $NaSO_4$  15 %~25 %（或 $KCl$  15 %~25 %）；
- 反应温度：常温；
- 反应时间：1.0 h~1.5 h；
- 反应pH：8~9；
- 干燥温度：不大于250 ℃。

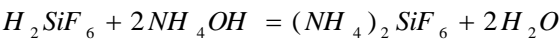
4.1.5 处理结果

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

用氨水中和氟硅酸，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

湿法磷酸及磷肥生产中的废气，经氟吸收装置吸收后得到氟硅酸，在搅拌条件下加入一定浓度的氨水进行中和至pH8左右，趁热过滤，除去不溶性杂质，然后经蒸发结晶、离心分离、干燥，制得氟硅酸铵产品。

工艺流程见图2。

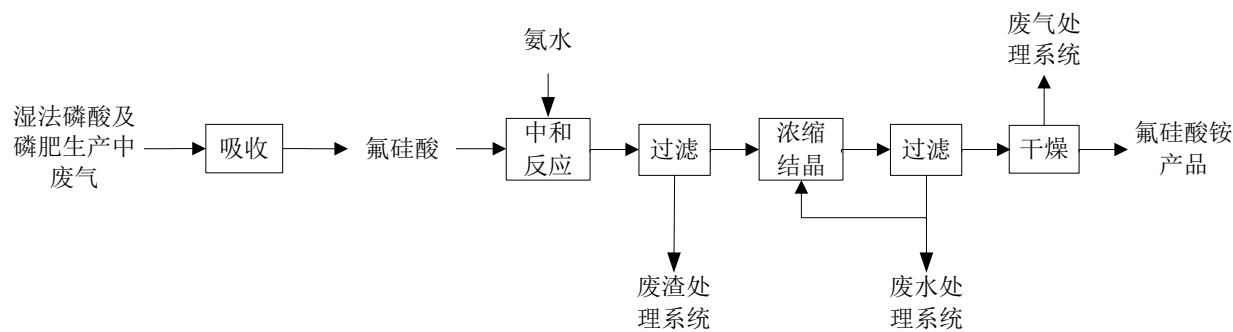


图2 生成氟硅酸铵工艺流程

4.2.3 主要设备

主要设备有：吸收装置、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： $H_2SiF_6$  8 %～10 %、氨水 20 %～30 %；
- 反应温度：35 ℃～50 ℃；
- 反应时间：1.0 h～1.5 h；
- 反应pH：8～9；
- 蒸发温度：不大于100 ℃；
- 干燥温度：不大于250 ℃。

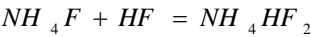
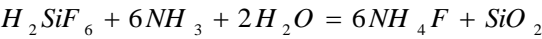
4.2.5 处理结果

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

氨与氟硅酸反应，生成氟化铵和二氧化硅，经冷却陈化后过滤，除去二氧化硅及不溶性杂质，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

湿法磷酸及磷肥生产中的废气，经氟吸收装置吸收后得到氟硅酸，在搅拌条件下加入氨水进行反应后，冷却、陈化、过滤，除去二氧化硅及不溶性杂质（用于白炭黑生产），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。

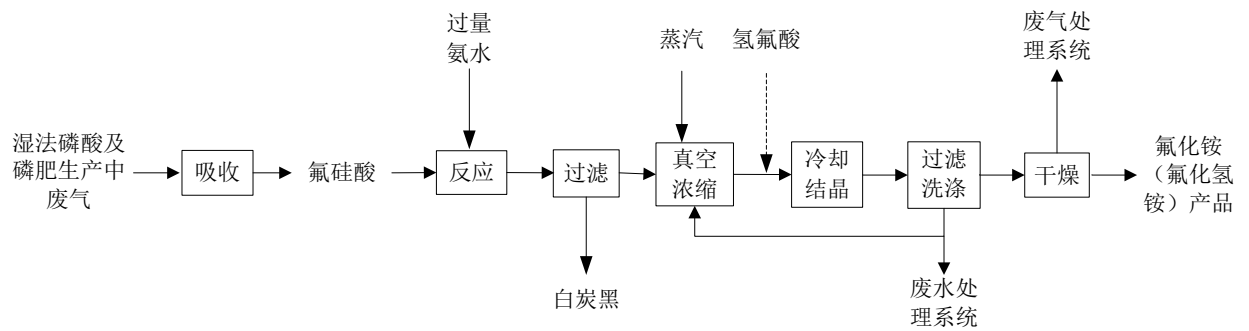


图3 生成氟化铵(氟化氢铵)工艺流程

4.3.3 主要设备

主要设备有：吸收装置、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：60℃～100℃；
- 干燥温度：100℃～110℃空气流；
- 生产氟化铵控制pH：≈4.0；
- 生产氟化氢铵控制pH：2.0～3.0。

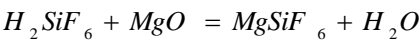
4.3.5 处理结果

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

4.4 生产氟硅酸镁

4.4.1 方法提要

把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

湿法磷酸及磷肥生产中的废气，经氟吸收装置吸收后得到氟硅酸，在搅拌条件下加入菱苦土浆液，反应生成氟硅酸镁溶液，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。

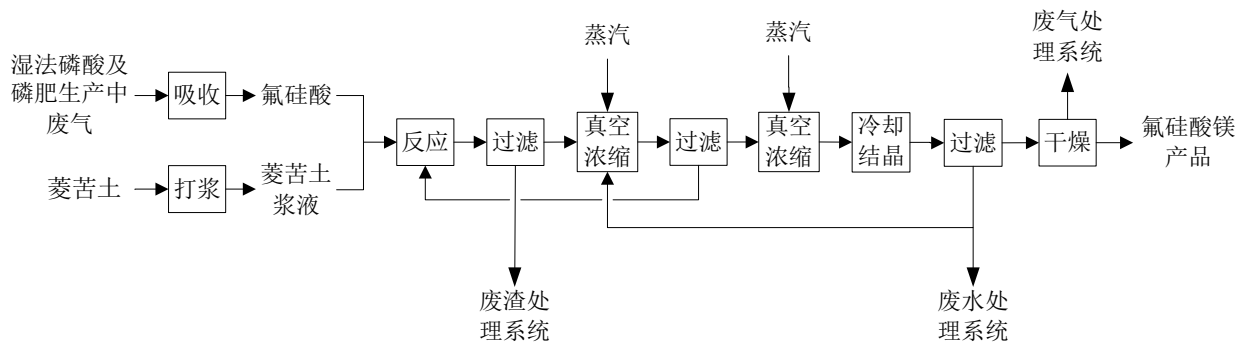


图4 生成氟硅酸镁工艺流程

4.4.3 主要设备

主要设备有：吸收装置、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 ℃；
  - 干燥温度：100 ℃~110 ℃。

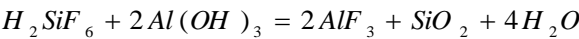
4.4.5 处理结果

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。化学反应方程式如下：



4.5.2 工艺流程

湿法磷酸及磷肥生产中的废气，经氟吸收装置吸收后得到氟硅酸，在搅拌条件下加入氢氧化铝进行反应，在90℃下保温3h~5h后，过滤除去氟化铝溶液中的硅胶（用于白炭黑生产），经浓缩、结晶、过滤洗涤、灼烧，制得氟化铝产品。

工艺流程见图5。

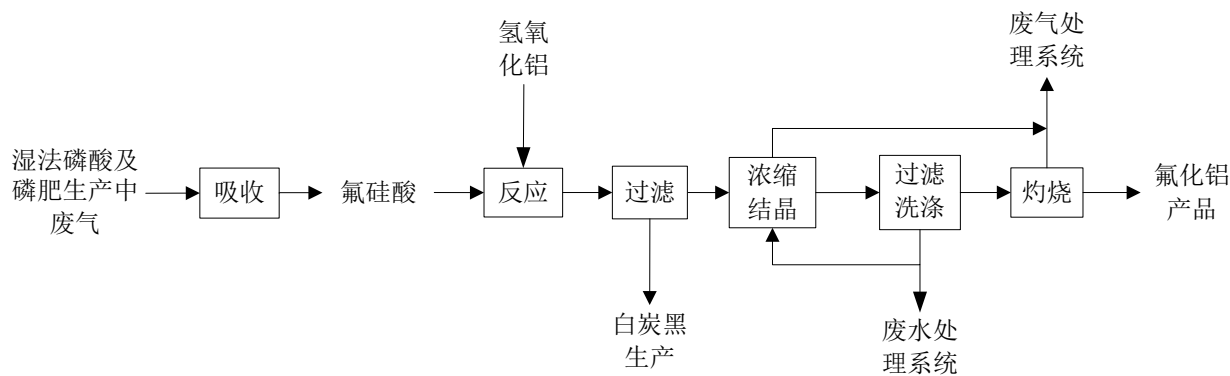


图5 生成氟化铝工艺流程

4.5.3 主要设备

主要设备有：吸收装置、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：≈100℃；
- 反应时间：0.5 h~1.5 h；
- 反应pH：2.0~2.3；
- 保温温度：≈90℃；
- 保温时间：3.0 h~5.0 h；
- 浓缩温度：60℃~100℃；
- 灼烧温度：≈600℃。

4.5.5 处理结果

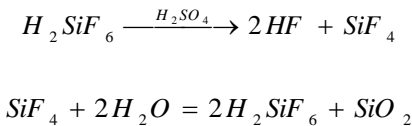


制得的氟化铝产品应符合GB/T 4292要求。

4.6 生成无水氟化氢

4.6.1 方法提要

浓硫酸与一定浓度的氟硅酸溶液进行分解反应，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

浓硫酸与一定浓度的氟硅酸溶液进行分解反应，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二氧化硅的混合物，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。

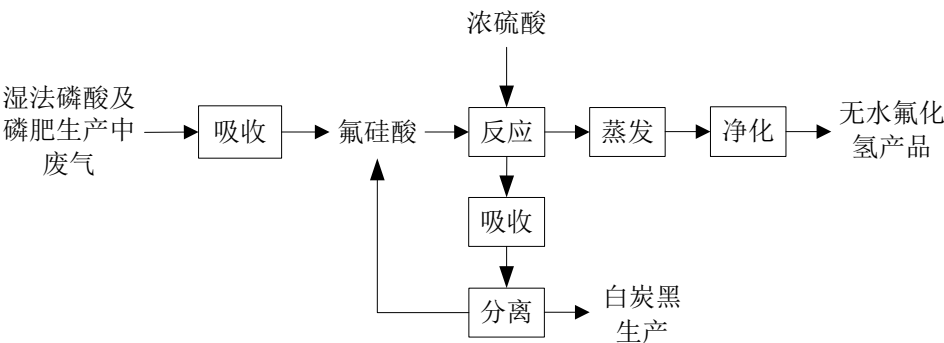


图6 生成无水氟化氢工艺流程

4.6.3 主要设备

主要设备有：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℃。

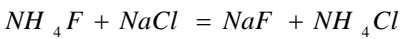
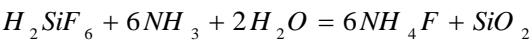
4.6.5 处理结果

制得的无水氟化氢产品应符合GB 7746要求。

4.7 生成氟化钠

4.7.1 方法提要

氟硅酸与氨水进行反应得到白炭黑和氟化氨溶液，过滤后氟化氨溶液与氯化钠反应制得氟化钠。化学反应方程式为：



4.7.2 工艺流程

湿法磷酸及磷肥生产中的废气，经氟吸收装置吸收后得到氟硅酸，在搅拌条件下加入氨水进行反应后得到二氧化硅和氟化氨溶液，过滤除去氟化铵溶液中的硅胶（可用于白炭黑生产），加入氯化钠溶液进行反应后，再经过滤、干燥制得氟化钠产品，滤液用于氯化铵生产。

工艺流程见图7。

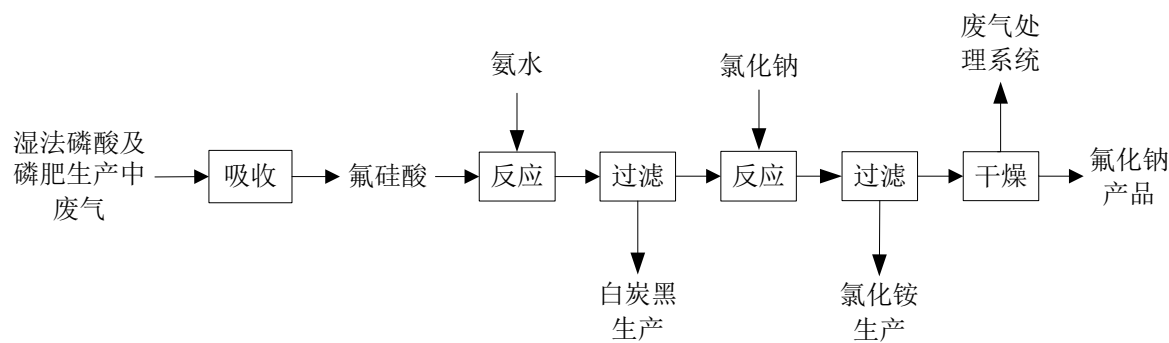


图7 生成氟化钠工艺流程

4.7.3 主要设备

主要设备有：吸收装置、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：

- 加氨水反应温度：20℃～40℃；
- 加氨水反应时间：0.5 h～1.0 h；
- 加氯化钠反应温度：20℃～40℃；
- 加氯化钠反应时间：1.0 h～1.5 h；
- 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

### 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，应采用专业的喷淋吸收等，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。

---