

# Study on Removal Technology of Hydrofluoric Acid in Fluorine-Containing Hydrochloric Acid

Jiahuan Xu, Yan Su, Chenyue Yu, Lei Li, Zhouyang Lian\*, Wuji Wei

College of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing Jiangsu  
Email: 271126412@qq.com, \*lianzhy@njtech.edu.cn

Received: May 26<sup>th</sup>, 2020; accepted: Jun. 9<sup>th</sup>, 2020; published: Jun. 16<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

The removal of hydrogen fluoride from hydrogen chloride or hydrofluoric acid in hydrochloric acid during the production of difluoromethane is one of the important that needs to be resolved. In this paper, the ordinary waste glass was used as the defluorination agent, and the defluorination study was carried out on the mixed acid solution with hydrochloric acid concentration of 345 g/L and hydrofluoric acid concentration of 400 mg/L. The results showed that the defluorination effect was the best after 7 hours of reaction at a temperature of 35 °C and a flow rate of 0.50 m/s; When the excess defluorination agent was added, the change in surface area of the defluorination agent had little effect on the defluorination effect. After repeated use of the defluorination agent, the defluorination effect slightly fluctuates, but the overall tends to be stable. The defluorination agent can be recycled.

## Keywords

Hydrochloric Acid, Hydrofluoric Acid, Defluorination Agent, Influencing Factors

---

# 含氟盐酸中氢氟酸的脱除技术研究

徐佳欢, 苏彦, 余晨月, 李磊, 连洲洋\*, 魏无际

南京工业大学, 环境科学与工程学院, 江苏 南京  
Email: 271126412@qq.com, \*lianzhy@njtech.edu.cn

收稿日期: 2020年5月26日; 录用日期: 2020年6月9日; 发布日期: 2020年6月16日

---

\*通讯作者。

文章引用: 徐佳欢, 苏彦, 余晨月, 李磊, 连洲洋, 魏无际. 含氟盐酸中氢氟酸的脱除技术研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(4): 252-258. DOI: 10.12677/hjct.2020.104032

## 摘要

二氟甲烷生产过程中氯化氢中氟化氢或盐酸中氢氟酸的脱除是需要解决的重要问题之一。以普通废旧玻璃为脱氟剂,对盐酸浓度345 g/L、氢氟酸浓度400 mg/L的混酸溶液进行脱氟研究。结果表明,在温度为35℃、流速为0.50 m/s条件下,反应7 h,脱氟效果最佳;投加过量脱氟剂时,脱氟剂表面积的变化对脱氟效果影响较小;脱氟剂重复使用后脱氟效果略有波动,但整体趋于平稳,脱氟剂可以循环使用。

## 关键词

盐酸, 氢氟酸, 脱氟剂, 影响因素

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

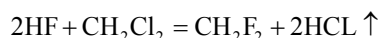
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来,二氟甲烷的开发利用是氟化工行业的一个重要研究方向[1]。二氟甲烷在常温下是一种无色、无味、无毒的气体,具有优良的制冷性能和热物性[2],可用于替代传统 HCFC-22 型制冷剂[3] [4] [5] (二氟一氯甲烷,破坏臭氧层),同时也是配置混合制冷剂的重要原料之一[6]。通常采用二氟甲烷氟化法来制备二氟甲烷[7]-[12],该方法具有成本低、产量高、操作简便等优点,其反应方程式如下:



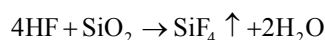
副产物氯化氢可以转化为盐酸,经济附加值较高,但由于氟化氢反应不完全的混入使得盐酸中氟离子含量偏高。含氟盐酸的再利用价值低,甚至只能作为废液处理,易对环境产生危害[13]-[18]。因此,对氯化氢中氟化氢或盐酸中氢氟酸的脱除是二氟甲烷生产过程中需要解决的重要问题。

本文以盐酸和氢氟酸的混酸溶液为研究对象,通过投加脱氟剂来脱除混酸中的氢氟酸,探讨温度、时间、流速及脱氟剂表面积对脱氟效果的影响,并考察脱氟剂的重复使用效果。

## 2. 实验

### 2.1. 脱氟原理

本研究以常见的普通废旧玻璃(约含 75% SiO<sub>2</sub>,比表面积 1 cm<sup>2</sup>/g)为脱氟剂,将其投入盐酸和氢氟酸的混酸溶液中,脱氟剂与盐酸不反应,与氢氟酸反应生成四氟化硅气体,以达到脱氟目的。反应方程式如下:



### 2.2. 实验方法

#### 2.2.1. 混酸溶液的配制

二氟甲烷生产工艺中,副产物为 30 wt%盐酸,其中氟离子含量约为 370 mg/L。本研究采用 37 wt%盐酸和 40 wt%氢氟酸配制盐酸浓度为 345 g/L、氢氟酸浓度为 400 mg/L 的混酸溶液。

### 2.2.2. 脱氟剂失重与氟离子浓度变化关系曲线的绘制

通过失重法测定实验前后脱氟剂的质量变化,同时采用离子选择性电极法测定混酸溶液中氟离子浓度[19][20],建立脱氟剂失重与氟离子浓度变化的关系。

### 2.2.3. 影响因素探讨

量取一定体积的混酸溶液置于聚乙烯塑料瓶,称取一定量的脱氟剂加入混酸溶液,考察温度(20℃、25℃、30℃、35℃、40℃)、时间(1、3、5、7、9 h)、流速(0、0.50、1.00、1.50、2.00 m/s)及不同脱氟剂表面积对脱氟效果的影响。实验结束后取出脱氟剂用蒸馏水冲洗,烘干并称重。

使用同一组脱氟剂,依照实验步骤重复进行5次脱氟实验,考察脱氟剂的重复使用效果。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 脱氟剂失重与氟离子浓度变化关系曲线

于一定体积混酸溶液中加入40 g脱氟剂,在35℃下反应1~9 h,得到脱氟剂失重与混酸溶液中氟离子浓度的变化关系如图1所示。

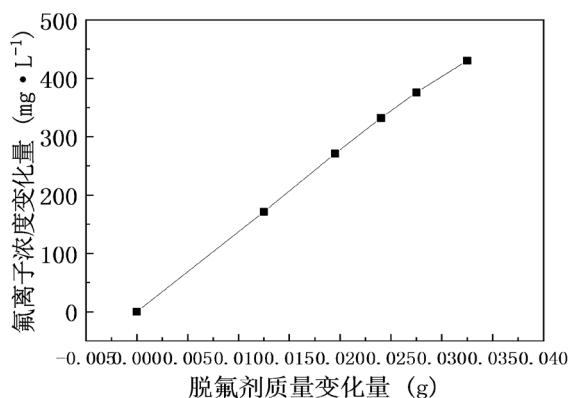


Figure 1. Relationship between fluoride ion concentration change and defluorinator mass change  
图 1. 氟离子浓度变化量与脱氟剂质量变化量的关系

由图1可以得到脱氟量与脱氟剂质量减少量的关系,计算公式如下:

$$y = 166.66\Delta x + 0.0983 \quad (1)$$

式中:  $y$ —脱氟量,  $10^{-1}$  mg/g;  $\Delta x$ —脱氟剂质量减少量, g。

在以后的实验过程中,可根据拟合出的关系式,由脱氟剂质量减少量计算出脱氟量。

### 3.2. 反应温度的影响

静置条件下,固定反应时长5 h,研究反应温度(20℃、25℃、30℃、35℃、40℃)对脱氟效果的影响,结果如图2所示。

由图2可以看出,当温度在20℃~35℃范围内时,脱氟量随温度升高而增大;随后温度升高,脱氟量略有降低。当实验温度为35℃左右时,脱氟量较大,混酸溶液中氢氟酸的去除率较高。静置条件下,温度较低时溶液中离子活性和迁移速率较低。随着温度升高,离子活性和迁移速率升高,加之反应过程中由于二氧化硅溶解所产生微气泡( $\text{SiF}_4$ )的搅拌作用,离子的迁移速率也得到了加快,反应加快。但35℃之后,反应生成的氟硅酸增多,使得脱氟量略有下降[21]。

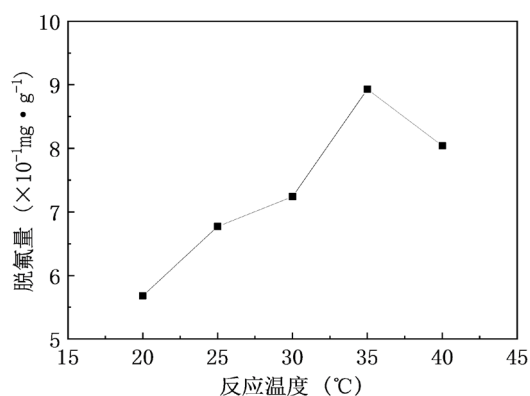


Figure 2. Effect of reaction temperature on defluorination effect

图 2. 反应温度对脱氟效果影响

### 3.3. 反应时间的影响

静置条件下, 固定反应温度 35°C, 研究不同反应时长(1、3、5、7、9 h)对脱氟效果的影响, 结果如图 3 所示。

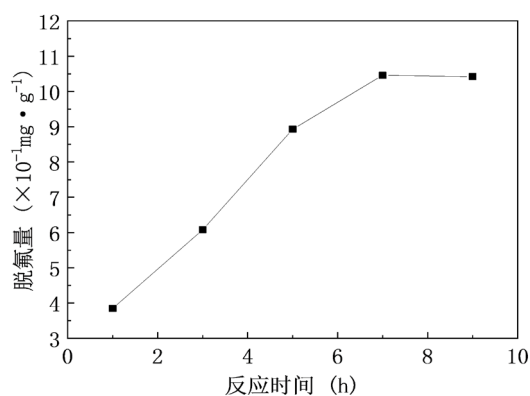


Figure 3. Effect of reaction time on defluorination effect

图 3. 反应时间对脱氟效果影响

由图 3 可以看出, 当反应时长为 1~7 h 范围内时, 反应时间越长, 脱氟量越大; 反应至 7 h 后, 脱氟量基本保持稳定。理论上, 反应时间越长, 反应进行的越充分, 脱氟量越高。在反应初期, 反应速度快, 脱氟量随时间的延长而不断增加, 但随着反应的进行, 混酸内氢氟酸逐渐减少, 反应速率开始减缓, 至 7 h 后反应基本结束, 脱氟量稳定。

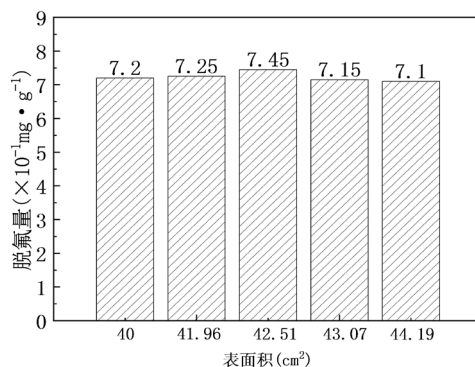
### 3.4. 脱氟剂表面积的影响

静置条件下, 固定反应温度 35°C、反应时长 5 h, 研究脱氟剂表面积逐渐增加时对脱氟效果的影响, 结果如图 4 所示。

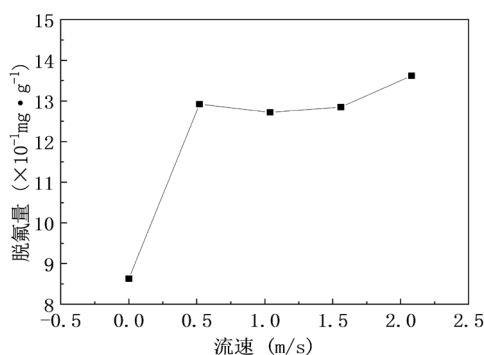
由图 4 可以看出, 在实际投加脱氟剂过量时, 脱氟剂表面积的变化对脱氟效果影响不大。

### 3.5. 流速的影响

固定反应温度 35°C、反应时长 5 h, 表面积 40 cm<sup>2</sup>, 研究不同流速(0、0.50、1.00、1.50、2.00 m/s)对脱氟效果的影响, 结果如图 5 所示。



**Figure 4.** Effect of surface area of defluorination agent on defluorination effect  
**图 4.** 脱氟剂的表面积对脱氟效果的影响

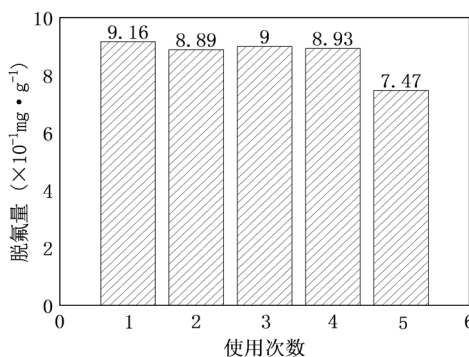


**Figure 5.** Effect of flow rate on defluorination effect  
**图 5.** 流速对脱氟效果的影响

由图 5 可以看出, 静置和搅拌对脱氟量的影响较大。静置反应时, 脱氟量为 0.863 mg/g, 当混酸溶液流动且流速仅为 0.52 m/s 时, 脱氟量就迅速提高至 1.292 mg/g。溶液的流动加速了氟离子的迁移速度, 缩短了其与脱氟剂的接触时间, 单位面积脱氟剂的脱氟量增多。之后再增大流速, 脱氟量增加缓慢, 这主要是因为混酸溶液中氟离子浓度较低, 此时离子迁移已经不是主要控制步骤。

### 3.6. 脱氟剂重复使用效果

静置条件下, 固定反应温度 35℃、反应时长 5 h, 研究脱氟剂的使用次数(1、2、3、4、5 次)对脱氟效果的影响, 实验结果和脱氟剂表面的变化情况如图 6 和图 7 所示。



**Figure 6.** Effect of flow rate on defluorination effect  
**图 6.** 流速对脱氟效果的影响



**Figure 7.** Comparison chart of changes in defluorination agent before and after reaction  
**图 7.** 脱氟剂反应前后整体变化对比图

如图 7 所示, 脱氟剂使用 5 次后与未使用时相比, 有明显纹路浮现, 原本光滑、透亮的玻璃表面出现明显被破坏的点蚀痕迹, 不再清澈透亮。

#### 4. 结论

以普通废旧玻璃为脱氟剂, 对盐酸浓度 345 g/L、氢氟酸浓度 400 mg/L 的混酸溶液进行脱氟, 在温度为 35°C、流速为 0.50 m/s 条件下, 反应 7 h, 脱氟效果最佳; 投加过量脱氟剂时, 脱氟剂表面积的变化对脱氟效果影响较小; 脱氟剂重复使用后脱氟效果略有波动, 但整体趋于平稳, 脱氟剂可以循环使用。

#### 基金项目

国家自然科学基金项目(21676144)资助。

#### 参考文献

- [1] 李雨农. 二氟甲烷制冷剂泄漏及着火特性的模拟和实验研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [2] 韩升, 唐晓博, 秦越, 等. 催化合成二氟甲烷的研究进展[J]. 工业催化, 2016, 24(9): 6-11.
- [3] 刘援, 孙丹妮, 等. 中国履行《蒙特利尔议定书(基加利修正案)》减排三氟甲烷的对策分析[J]. 气候变化研究进展, 2018, 14(4): 423-428.
- [4] Devotta, S., Padalkar, A.S. and Mali, K.V. (2016) Low GWP Refrigerants as Alternatives to HCFC-22 in Room Air Conditioners. *Science and Technology for the Built Environment*, **22**, 1128-1135.  
<https://doi.org/10.1080/23744731.2016.1226091>
- [5] Li, Z.F., Bie, P.J., Wang, Z.Y., et al. (2016) Estimated HCFC-22 Emissions for 1990-2050 in China and the Increasing Contribution to Global Emissions. *Atmospheric Environment*, **132**, 77-84.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.038>
- [6] 孙惠. 环保型制冷剂二氟甲烷(R32)的合成研究进展[J]. 杭州化工, 2013, 43(2): 9-13.
- [7] 张学良. 气相氟化法合成二氟甲烷的研究进展[J]. 化工生产与技术, 2004, 11(6): 7-10.
- [8] 延凤英, 翟光杰. 二氟甲烷生产工艺介绍[J]. 盐科学与化工, 2018, 47(7): 23-25.
- [9] 杨金燕, 苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. 生态环境学报, 2017, 26(3): 506-513.
- [10] 李明月, 丁芹, 陈科峰. 二氟甲烷的合成研究进展[J]. 有机氟工业, 2010(3): 16-20.
- [11] 祝庆丰. 二氟甲烷(HFC-32)合成技术研究[J]. 有机氟工业, 2012(4): 23-25, 43.
- [12] 李绍媛, 黄永锋. 含氟废水处理方法的研究[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(4): 193-193.
- [13] 史先威, 黄志达, 等. 氟污染水体生态修复技术研究进展[J]. 环境科技, 2019(4): 74-78.
- [14] Yuan, L.Z., Wang, J.N., Ma, C.Y. and Guo, S.H. (2019) Fluorine Speciation in Soil and the Remediation of Fluorine Contaminated Soil. *The Journal of Applied Ecology*, **30**, 10-20.
- [15] Kim, J., Kwon, W.S., Rahman, M.S., et al. (2015) Effect of Sodium Fluoride on Male Mouse Fertility. *Andrology*, **3**,

544-551. <https://doi.org/10.1111/andr.12006>

- [16] 雷绍民, 郭振华. 氟污染的危害及含氟废水处理技术研究进展[J]. 金属矿山, 2012, 41(4): 152-155.
- [17] 杨先. 磷肥行业副产氟硅酸的综合利用研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2005.
- [18] 戴力维. 饮水氟含量与人体健康[J]. 中国城乡企业卫生, 2017, 32(11): 30-33.
- [19] 刘宝友, 李凤. 离子选择性电极法测定离子液体中的氟离子[J]. 广州化学, 2019, 44(1): 41-46.
- [20] 李建国, 李菊梅. 氟离子选择电极法在测试中应注意的问题[J]. 分析实验室, 2001, 20(1): 97-98.
- [21] 赵孟钢. 二氧化硅的氢氟酸缓冲腐蚀研究[J]. 科技信息, 2013(13): 196-197.