

# 磷酸净化脱氟蒸汽热耦合再利用的工程应用

王 勃<sup>1</sup>, 高保亮<sup>2</sup>

(1. 贵州东华工程股份有限公司, 贵州 贵阳 550002;  
2. 云南三环中化化肥有限公司, 云南 昆明 650000)

**[摘要]** 云南三环中化化肥有限公司采用溶剂萃取法生产净化湿法磷酸, 反萃酸经浓缩和蒸汽汽提脱氟处理后作为电池级磷酸二氢铵的原料, 副产的萃余酸经浓缩后作为肥料级磷酸二铵装置的原料。提出在10万t/a净化湿法磷酸项目中应用净化磷酸汽提脱氟后的蒸汽作为萃余酸浓缩热源的热耦合新工艺, 对含氟蒸汽进行了资源化利用。通过设计特殊结构的双热源石墨换热器解决了含氟蒸汽与新鲜蒸汽混合利用时结构选型和材料选择困难的问题。脱氟蒸汽热耦合新工艺每年可节约蒸汽消耗7.5万t, 同时缩短了脱氟蒸汽单独冷却外排的流程, 降低设备投资约151.2万元。

**[关键词]** 湿法磷酸净化; 汽提脱氟; 热耦合; 石墨换热器

**[中图分类号]** TQ126.3<sup>5</sup> **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 04-0075-04

## Engineering application of thermal coupling reuse of defluorination steam of phosphoric acid purification

WANG bo<sup>1</sup>, GAO Baoliang<sup>2</sup>

(1. Guizhou East China Engineering Co., Ltd., Guiyang 550002, China;

2. Yunnan Three Circles-Sinochem Fertilizers Co., Ltd., Kunming 650000, China)

**Abstract:** Yunnan Three Circles-Sinochem Fertilizers Co., Ltd. uses solvent extraction method to produce purified wet-process phosphoric acid. After concentration and steam stripping defluorination treatment, the extracted acid is used as the raw material for battery grade ammonium dihydrogen phosphate. The by-product residual acid is concentrated and used as the raw material for fertilizer grade ammonium phosphate plant. A new thermal coupling process is proposed in the 100 kt/a purified phosphoric acid project to utilize the steam obtained from the defluorination of purified phosphoric acid as a heat source for the concentration of residual acid, and to recycle fluorine-containing steam. The problem of difficult structural and material selection in the mixed utilization of fluorine-containing steam and fresh steam has been solved by designing a special structure of dual heat source graphite heat exchanger. The new process of thermal coupling of defluorination steam can save 75 000 t steam consumption per year, the process of separately cooling and discharging defluorination steam is shortened, and the equipment investment is reduced by about 1.512 million RMB Yuan.

**Key words:** purification of wet-process phosphoric acid; defluorination by steam stripping; thermal coupling; graphite heat exchanger

## 0 引言

近年来随着新能源汽车工业飞速发展, 锂电池正极材料前驱体磷酸铁的需求猛增。磷酸铁生产一般采用较为成熟的磷酸二氢铵和硫酸亚铁合成工艺, 因此, 电池用磷酸二氢铵<sup>[1]</sup>市场迎来爆发式增长。2018年我国电池级磷酸二氢铵需求量仅为1.85万t, 到2021年超过了8万t, 预计2025年需求量将达到65万t。

制备电池级磷酸二氢铵的主要技术路线为热法磷酸工艺和湿法磷酸工艺。热法磷酸生产路线污染

严重、能耗高、投资大, 逐步被市场淘汰; 湿法磷酸生产路线具有能耗低、污染小、工艺路线简单等优点, 但产品杂质含量高, 用于生产电池级磷酸二氢铵产品时, 需要在传统湿法磷酸生产工业级磷酸二氢铵生产路线的基础上增加深度脱氟、脱色、脱重等除杂工序。云南三环中化化肥有限公司拥有大型磷肥生产装置, 具有明显的资源优势, 由贵州东

**[收稿日期]** 2024-03-08; **[修回日期]** 2024-12-29

**[作者简介]** 王 勃(1984-), 男, 宁夏西吉人, 高级工程师, 长期从事磷化工设计工作。

华工程股份有限公司总承包设计、施工的10万 t/a 电池用磷酸二氢铵项目于2022年11月份投产达标，项目配套11.5万 t/a  $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$  75%的净化湿法磷酸装置，净化湿法磷酸采用溶剂萃取法生产。净化的反萃酸经浓缩和蒸汽汽提脱氟处理<sup>[2-4]</sup>后作为电池级磷酸二氢铵的原料，副产的萃余酸经浓缩后作为肥料磷酸二铵装置的原料。实现了磷资源的高效梯级利用，提高了企业的整体效益。

该装置的湿法磷酸脱氟工序采用对磷酸原料加入NaOH反应生成 $\text{NaSiF}_6$ 沉淀的化学反应脱氟<sup>[5]</sup>、采用萃取剂萃取 $\text{P}_2\text{O}_5$ 后大量氟通过萃余酸带走的萃取剂脱氟<sup>[6-7]</sup>、采用蒸汽间接加热浓缩闪出HF的浓缩闪蒸脱氟<sup>[8]</sup>和采用过热蒸汽直接汽提残余HF的蒸汽汽提脱氟<sup>[9]</sup>相结合的方法<sup>[10-12]</sup>，脱氟流程见图1。通过脱氟工序处理后，所得净化磷酸中的氟含量降低到符合使用要求（见表1）。

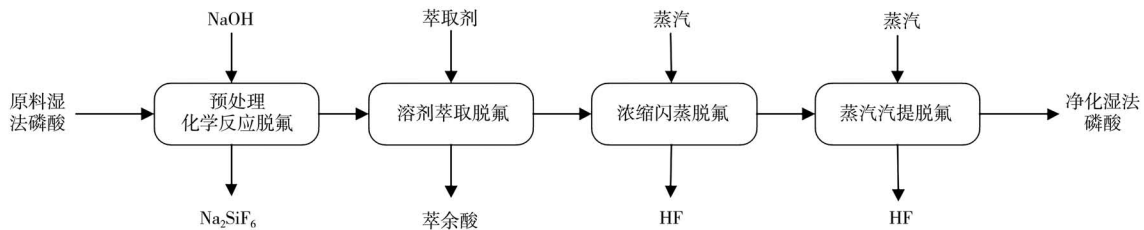


图1 湿法磷酸脱氟流程

Fig. 1 Defluorination process flow chart of wet-process phosphoric acid

表1 湿法磷酸经各级脱氟处理后的磷、氟含量

Table 1 Phosphorus and fluoride content of wet-process phosphoric acid after various levels of defluorination treatment

项目	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{F})/\%$
原料磷酸	47	1.500
预处理后磷酸	46	1.000
溶剂萃取脱氟后磷酸	23	0.015
浓缩闪蒸脱氟后磷酸	54	0.005
蒸汽汽提脱氟后磷酸	23	0.001

在装置上创新应用汽提后的脱氟蒸汽热耦合加热浓缩萃余酸，对其进行资源化利用，在简化流程、减少设备投资的同时大大降低了净化磷酸装置萃余酸浓缩的蒸汽消耗。

### 1 传统湿法磷酸净化汽提工艺现状

由于湿法磷酸汽提脱氟塔出来的蒸汽含氟量和温度较高，增加了二次蒸汽的腐蚀性，对其进行能量回收利用存在设备结构选型和材质选型困难等问题<sup>[13]</sup>。传统工艺是将此脱氟蒸汽采用直接冷凝的方式进行冷却后送回湿法磷酸装置，详见图2。

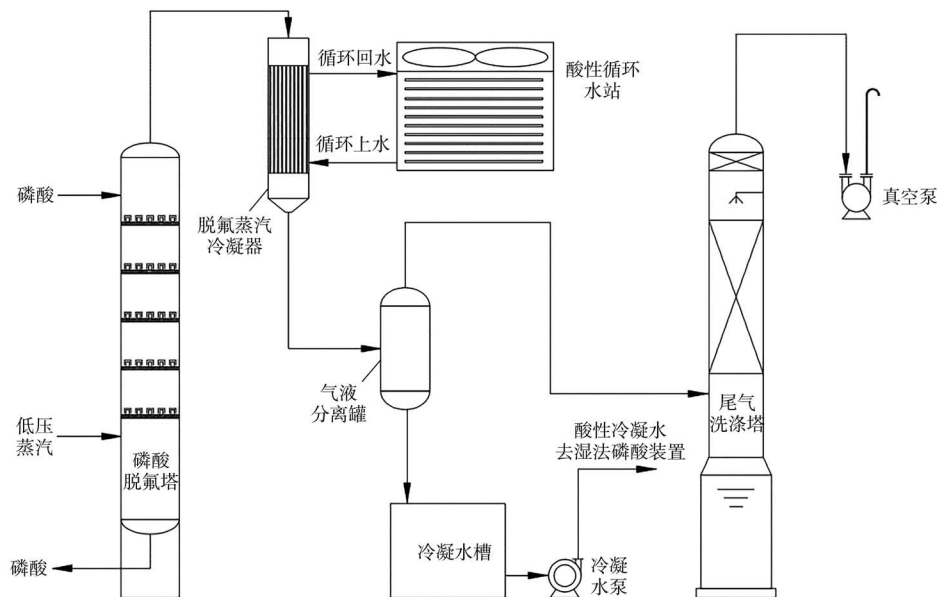


图2 传统脱氟蒸汽直接冷凝工艺流程

Fig. 2 Traditional process flow of direct condensation technology for defluorination steam

## 2 脱氟蒸汽热耦合再利用的新工艺

### 2.1 工艺流程简介

本装置副产萃余酸需要浓缩后才能满足肥料磷酸二铵装置的生产要求。10万 t/a 湿法磷酸净化装

置副产萃余酸浓缩需要消耗蒸汽约 10.37 万 t/a，若全部采用新鲜蒸汽，则过程中的能量消耗巨大。

本装置创新应用湿法磷酸汽提的脱氟蒸汽作为萃余酸浓缩的热源，工艺流程如图 3 所示。

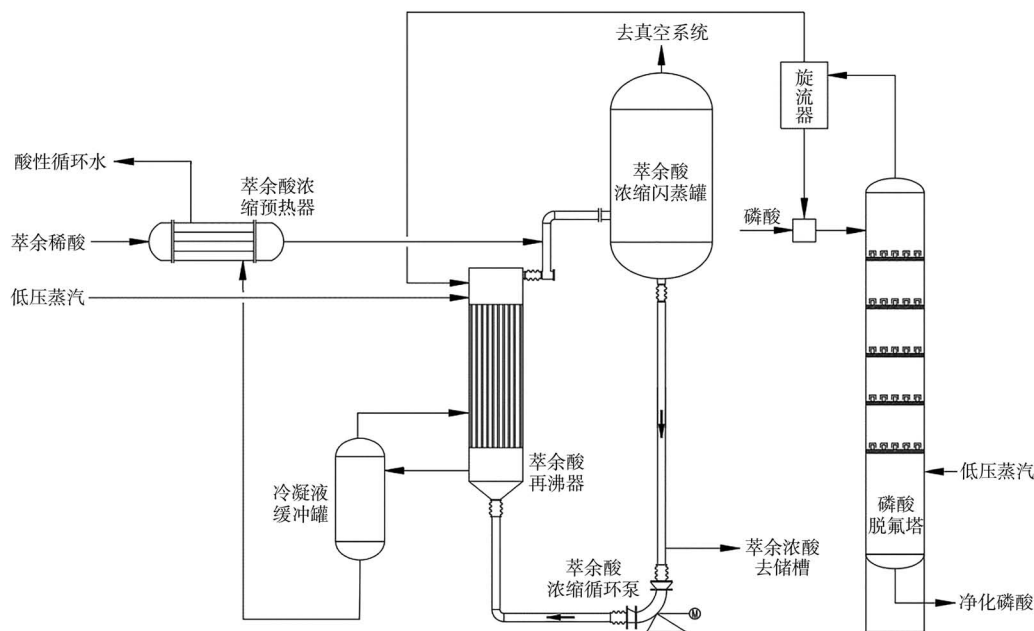


图3 脱氟蒸汽用于萃余酸浓缩热耦合的新工艺流程

Fig. 3 New process flow of utilizing defluorination steam for thermal coupling of residual acid concentration

萃余稀酸  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  26%、温度 60 °C，先进入萃余酸浓缩预热器，与浓缩蒸汽冷凝液换热，被预热至 80 °C 后，进入萃余酸浓缩再沸器的管程出口，与循环酸混合后进入萃余酸浓缩闪蒸室，闪蒸浓缩至  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  46%，其中部分浓缩萃余酸完成液在萃余酸浓缩循环泵的进口管处排出（去储槽），大部分物料通过浓缩循环泵加压，经过再沸器循环加热。浓缩闪蒸的二次负压蒸汽由闪蒸罐的顶部排出。

磷酸汽提脱氟塔使用新鲜低压蒸汽对  $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$  75% 的浓缩闪蒸脱氟后的净化磷酸进行汽提脱氟，磷酸中的氟通过汽提进入蒸汽，产生  $w(\text{F})$  约  $800 \times 10^{-6}$ 、压力约 0.2 MPa 的含氟饱和蒸汽，出汽提塔经旋流器除去夹带的磷酸液沫后，与新鲜蒸汽按比例一起进入萃余酸浓缩再沸器的壳程，加热管程的循环萃余酸。萃余酸再沸器产生的冷凝液进入萃余酸浓缩预热器的壳程预热萃余稀酸后，外排去湿法磷酸装置。

脱氟蒸汽热耦合工艺相对于传统汽提脱氟蒸汽直接冷凝外排工艺，大大简化了流程，省去了脱氟蒸汽冷凝器、气液分离罐等设备，以及冷却循环水系统。

### 2.2 关键设备选型的解决方案

针对含氟蒸汽腐蚀性强的特点，本装置设计并应用一种双热源分层进料的双热源石墨换热器，解决了含氟蒸汽与新鲜蒸汽混合利用的设备选型和选材困难的问题，详见图 4。

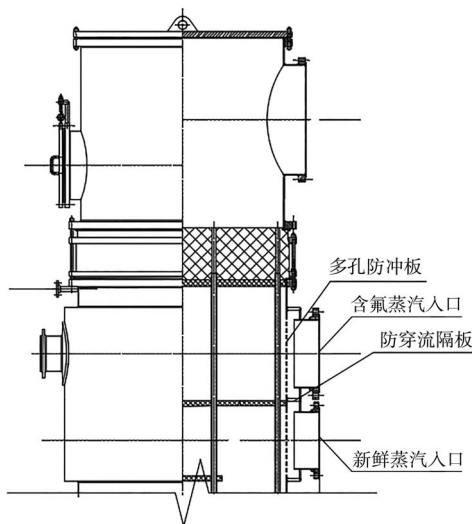


图4 双热源石墨换热器简图

Fig. 4 Schematic diagram of dual heat source graphite heat exchanger

管程采用石墨材质可耐高温磷酸，壳程采用双相不锈钢 904L 可耐高含氟蒸汽。通过设置中间防穿流隔板、分层进汽结构防止双汽源进汽对冲，采用多孔防冲板的特殊结构，在提高蒸汽分布效果的同时，减小了局部流量不平衡的对冲，避免产生振动。

### 3 新工艺技术的经济性分析

本工艺实施后，具有较好的节能和经济效益，对比操作费用和减少的投资费用进行经济分析如下。

#### 3.1 操作费用比较

10 t/h 的含氟蒸汽作为萃余酸浓缩的部分热源，在节约萃余酸浓缩消耗新鲜蒸汽的同时，减排相应量的含氟酸性冷凝液，降低了运行成本。较同类装置节约低压蒸汽 10 t/h，按每吨蒸汽 200 元成本、年运行 7 200 h 计，企业每年可节约蒸汽运行成本 1 440 万元；同时可减少冷却循环水泵及真空泵的电耗约 72 万元/a。节能共计降低成本约 1 512 万元/a，成本费用减少显著。

#### 3.2 投资费用比较

脱氟蒸汽热耦合工艺相对于传统工艺脱氟蒸汽直接冷凝外排工艺减少的设备及费用见表 2。

表 2 热耦合工艺相对传统工艺减少设备投资费用

Table 2 Equipment investment cost reduction of thermal coupling process compared to traditional processes

序号	设备名称	设备参数	设备费用/万元
1	脱氟蒸汽冷凝器	$S = 450 \text{ m}^2$	90.0
2	气液分离罐	$\phi 800 \text{ mm} \times 1\,500 \text{ mm}$	2.5
3	冷凝水槽	$\phi 3\,000 \text{ mm} \times 3\,000 \text{ mm}$	38.4
4	冷凝水泵	$q_v = 20 \text{ m}^3/\text{h}, H = 40 \text{ m}$	3.2
5	尾气洗涤塔	$\phi 700 \text{ mm} \times 5\,000 \text{ mm}$	5.1
6	真空泵	$q_v = 2\,000 \text{ m}^3/\text{h}$	20.0
7	冷却循环水站系统	$q_v = 650 \text{ m}^3/\text{h}$	115.0

由表 2 可知，采用脱氟蒸汽热耦合工艺后，共可减少设备投资费用 274.2 万元。

蒸汽再利用于萃余酸浓缩系统，因石墨换热器材料升级等因素产生的设备造价增加约为 123 万元。

由上可见，热耦合工艺相对于传统工艺投资费用减少为 151.2 万元（274.2 万元 - 123.0 万元），设备投资费用减少，优势明显。

### 4 应用效果

本工艺在新装置中应用 1 年多来，运行平稳，

设备性能良好，共节约新鲜蒸汽约 9.48 万 t，降低成本约 1 900 万元。萃余酸由  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  26% 浓缩至  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  46%，浓度和产量均达到设计要求。 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$  75% 精制磷酸的  $w(\text{F})$  从汽提前进料的  $70 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$  降低至汽提后  $5 \times 10^{-6} \sim 9 \times 10^{-6}$ ，优于《工业湿法净化磷酸》(HG/T 4069—2008) 中工业级优等品  $w(\text{F}) \leq 20 \times 10^{-6}$  的要求，也达到了 GB 1886.15—2015《食品安全国家标准食品添加剂磷酸》中  $w(\text{F}) \leq 10 \times 10^{-6}$  的要求。

### 5 结论

采用汽提脱氟蒸汽尾气浓缩副产萃余酸的热耦合新工艺，在 10 万 t/a 净化湿法磷酸装置中成功应用，不但节约了萃余酸浓缩蒸汽 7.2 万 t/a，而且减排了同流量的含氟酸性冷凝液，每年节约蒸汽成本 1 440 万元；同时取消了脱氟蒸汽单独冷却外排的流程及相关设备，降低设备投资约 151.2 万元，同时节约电耗约 72 万元/a；共计节能降耗效益约 1 663.2 万元/a。

脱氟蒸汽的热耦合利用新工艺在降低操作成本的同时节约了工程投资，推动了净化磷酸节能降耗的新技术发展应用。本工艺在湿法磷酸精制行业中具有较好的推广应用前景。

#### [参考文献]

- [1] 祁晓萌. 湿法磷酸生产电池用磷酸二氢铵的工艺探索[J]. 云南化工, 2023, 50(8): 119-123.  
QI X M. Process Exploration of Wet-process Phosphoric Acid Production of Ammonium Dihydrogen Phosphate for Batteries [J]. Yunnan Chemical Technology, 2023, 50(8): 119-123.
- [2] 阳杨, 盛勇, 周佩, 等. 湿法磷酸浓缩后的氟分配及脱氟工艺研究[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(9): 31-33, 37.  
YANG Y, SHENG Y, ZHOU P, et al. Research on distribution of F and defluorination process for concentrated WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(9): 31-33, 37.
- [3] 黄平, 李军, 尤彩霞. 净化精制磷酸深度脱氟研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(11): 44-46.  
HUANG P, LI J, YOU C X. Study on deep defluorination of purified phosphoric acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(11): 44-46.
- [4] 张海燕, 杨劲, 明大增, 等. 湿法磷酸深度脱氟技术研究进展[J]. 化学工程师, 2014, 28(4): 42-45.  
ZHANG H Y, YANG J, MING D Z, et al. Development in research on de-fluorination technology of wet phosphoric acid [J]. Chemical Engineer, 2014, 28(4): 42-45.
- [5] 张海燕, 明大增, 吉晓玲, 等. 浅析湿法磷酸脱氟反应原理[J]. 无机盐工业, 2015, 47(1): 9-12.  
ZHANG H Y, MING D Z, JI X L, et al. Analysis on de-fluorination

(下转第 128 页)