

提高湿法磷酸浓缩脱氟效率的工艺优化

周华波, 张 猛, 刘文凯

(云南云天化红磷化工有限公司, 云南 开远 661699)

[摘 要] 湿法磷酸是磷化工中重要的中间产物, 但是其常含有氟等杂质, 不仅影响产品的质量和纯度, 而且会造成环境污染; 随着氟资源日趋稀缺, 降低湿法磷酸氟含量、提高氟资源回收利用效率已成为重要课题。综述湿法磷酸化学反应脱氟、物理吸附脱氟、真空浓缩脱氟的原理; 介绍云南云天化红磷化工有限公司在湿法磷酸生产中加入脱氟剂提高脱氟效率的探索。通过对湿法磷酸浓缩工艺进行优化和添加二氧化硅脱氟剂, 产品磷酸中的氟含量显著降低, $w(\text{F})$ 由1.6%降低至0.93%, 氟回收率大幅度提高, 吨 P_2O_5 氟回收量由43.70 kg提升至64.90 kg, 带来可观的经济效益。将脱氟剂应用于湿法磷酸生产, 不仅可以提高磷酸产品品质, 提高氟资源利用率, 而且可以有效降低生产成本, 减少环境污染。

[关键词] 湿法磷酸; 脱氟; 磷酸品质; 脱氟效率

[中图分类号] TQ124.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 06-0045-05

Process optimization for improving defluorination efficiency of wet-process phosphoric acid concentration

ZHOU Huabo, ZHANG Meng, LIU Wenkai

(Yunnan Yuntianhua Red Phosphorus Chemical Co., Ltd., Kaiyuan 661699, China)

Abstract: Wet-process phosphoric acid is an important intermediate product in phosphorus chemical industry, but it often contains impurities such as fluorine, which not only affects the quality and purity of the product, but also causes environmental pollution; With the increasing scarcity of fluorine resources, reducing the fluorine content in wet-process phosphoric acid, improving the efficiency of fluorine resource recovery and utilization have become important issues. The principles of chemical reaction desorption defluorination, physical adsorption defluorination, and vacuum concentration defluorination for wet-process phosphoric acid are summarized; The exploration of adding defluorination agents in wet-process phosphoric acid production to improve defluorination efficiency in Yunnan Yuntianhua Red Phosphorus Chemical Co., Ltd. is introduced. By optimizing the wet-process phosphoric acid concentration process and adding silica defluorination agent, the fluorine content in the phosphoric acid product is significantly reduced, with $w(\text{F})$ decreasing from 1.6% to 0.93%. The fluorine recovery rate is greatly improved, and the fluorine yield is increased from 43.70 kg to 64.90 kg for per ton of P_2O_5 , bringing considerable economic benefits. Applying defluorination agents to wet-process phosphoric acid production can not only improve the quality of phosphoric acid products and increase the utilization rate of fluorine resources, but also effectively reduce production costs and environmental pollution.

Key words: wet-process phosphoric acid; defluorination; quality of phosphoric acid; defluorination efficiency

0 引言

随着全球经济一体化的发展, 磷化工作为我国农业、粮食生产的支柱产业, 其重要性日益凸显^[1]。磷是植物生长所必需的一种营养元素, 磷酸是生产磷肥的主要原料。磷酸的工业生产方法可分为两大类^[2]: 一类是热法生产工艺, 制得的产品称为热法磷酸, 产品磷酸质量较好, 通常用于制造磷酸盐产品或食品级磷酸盐; 另一类是湿法生产工艺, 产品称为湿法磷酸, 产品磷酸的质量较差, 含有较多杂

质, 且随着使用磷矿品质的不同, 磷酸中杂质含量不同, 通常用于生产肥料, 或经除杂净化处理后, 用于制造某些磷酸盐产品^[3]。

湿法生产工艺是以硫酸、硝酸和盐酸等无机酸为原料, 将磷矿分解而制备磷酸产品, 具有操作简单、成本低等优点, 已成为磷酸主流生产工艺。湿

[收稿日期] 2024-12-03

[作者简介] 周华波(1981-), 男, 云南昭通人, 高级工程师, 长期从事湿法磷酸生产工艺技术研究与管理。

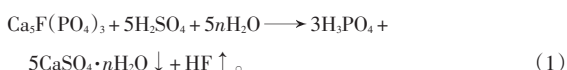
法磷酸通常含有氟、硫和金属离子等杂质，这些杂质不仅会降低磷酸的纯度，还会影响后续产品的性能，甚至会造成环境污染^[4]。

氟是氟化学工业中一种重要的化工原料。氟化工行业的基础矿物原料主要来源于萤石和磷矿石^[5]，全球氟资源供给中92%来自萤石。随着氟化学工业的快速发展，萤石资源日趋枯竭，已作为国家战略资源限制开采。随着氟资源，特别是天然萤石储量不断减少，从磷矿中提取氟资源已成为氟化学工业发展的必然选择。尽管磷矿中的氟含量很低， $w(\text{F})$ 只有3%~4%，但是由于磷矿储量巨大，每年开采的磷矿中蕴含大量的氟。2023年工业和信息化部等八部门印发《推进磷资源高效高值利用实施方案》，提出“推进中低品位磷及尾矿综合利用，加大钙、氟、硅、碘、镁等伴生资源利用，提高资源开采回采率、选矿回收率和综合利用率，实现磷矿资源的全元素高效利用。”从磷矿中大量回收氟资源，发展循环经济，对提高磷酸品质、提高氟资源利用水平、保护环境意义重大。

1 湿法磷酸中氟的来源与影响

1.1 湿法磷酸中氟的来源

在湿法磷酸生产中，氟主要来源于磷矿。磷矿石中氟多以氟磷灰石($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)的形式存在，在湿法磷酸生产过程中，磷矿石经无机酸(如硫酸、硝酸等)分解后，氟被释放出来，并形成氟化氢(HF)或其他氟化物，这些氟化物部分溶于磷酸中，形成杂质。化学反应方程式如下：



由于湿法磷酸中氟含量较高，采用常规的过滤、沉淀法难以完全将其脱除，导致最终磷酸产品氟含量偏高，不仅限制了其应用，也影响了部分后续产品的品质。另外，由于湿法磷酸生产过程中产生了大量的含氟废水和废气，污染了周边环境^[6]。因此，对湿法磷酸中氟的控制与去除一直是磷化学工业面临的一个重要课题。

1.2 湿法磷酸中氟的影响

湿法磷酸生产过程中伴生的氟污染问题，已成为制约我国磷化工行业可持续发展的关键性技术瓶颈。氟杂质不仅显著影响产品品质，更对生态环境造成多重危害，同时导致氟资源的严重浪费，亟待通过工艺革新实现综合治理。

氟化物对湿法磷酸产品的纯度有很大的影响，影响湿法磷酸的后续应用。由于湿法磷酸中杂质较

多，特别是氟含量较高，在化肥、食品和制药工业中的应用受到很大限制。化肥中氟含量过高会对农作物造成毒害，降低肥效；食品、医药等行业对产品纯度的要求越来越高，含氟磷酸很难直接达到这些产品的用酸标准，需要进一步脱氟纯化，增加了生产成本。

湿法磷酸生产过程产生大量的氟，严重影响了环境。如果将氟化物直接排放到环境中，不仅会造成水、土、气的污染，而且还会对生态系统和人体健康产生危害。含氟废水会引起周边土壤中氟的富集，从而影响动植物的正常生长。含氟废气扩散到空气中，生成酸性物质，腐蚀植物叶片和建筑，甚至危害周围居民的身体健康。

同时，如果不能对湿法磷酸中的氟进行有效回收，将会造成资源浪费。对湿法磷酸脱氟工艺进行改进，可有效提高磷酸产品品质，实现氟资源回收利用，促进循环经济的发展。

2 湿法磷酸脱氟原理

2.1 化学反应脱氟

化学反应脱氟是湿法磷酸生产中常用的一种脱氟方法，其核心思想是在磷酸溶液中加入碱金属或碱土金属脱氟剂，使氟在溶液中发生化学反应，生成难溶的氟化物，通过固液分离去除，从而达到除氟的目的。在此过程中，氟元素以氟硅酸根离子(SiF_6^{2-})的形式存在，通过与碱金属或碱土金属离子反应生成氟硅酸钠(Na_2SiF_6)或氟硅酸钾(K_2SiF_6)等难溶的氟化物沉淀。化学反应方程式如下：



化学反应脱氟是将氟化物转变成一种可通过简单过滤分离去除的难溶固体。所用的化学脱氟剂有氯化钠、硫酸钠、碳酸钠、氯化钾等碱金属盐等。其中，碱金属盐与氟硅酸反应更彻底，生成的氟化物稳定性好，不易溶出，因此具有良好的脱氟效果。此外，碱土金属盐中的Ca也可以通过与溶液中氟化物结合形成氟化钙(CaF_2)沉淀，从而达到一定的脱氟效果。

该法除氟效果好，适合工业化生产，但也有其局限性。化学反应脱氟过程中可能引入钠、钾等新离子，从而影响磷酸产品质量。另外，氟化物沉淀还需进一步处理，以免造成二次污染。因此，在实际生产过程中，通常采用物理吸附、真空浓缩等其他方法来提高脱氟效率，在保证磷酸品质的同时降

低环境污染。

2.2 物理吸附脱氟

物理吸附脱氟是利用吸附材料的孔结构及大比表面积实现对湿法磷酸脱氟。该方法拟利用含氟离子的磷酸溶液与具有强吸附能力的材料接触,将氟离子吸附于材料表面,实现氟离子与磷酸的分离^[7-8]。这一过程依赖于材料本身的孔结构及表面性质,通过物理作用实现对氟的捕集。常用的吸附材料有活性炭、沸石、氧化铝等,这些材料具有较大的比表面积,对氟离子具有较强的吸附能力。物理吸附脱氟具有明显的优势,尤其在选择性上表现良好。该类材料一般能优先吸附氟化物,不会引入新的杂质离子,避免了二次污染,在高纯度磷酸产品制备方面具有独特的应用前景。另外,物理吸附脱氟法对磷酸的化学性质无影响,因而具有广阔的应用前景。

然而,物理吸附法去除氟离子也存在诸多问题。首先,吸附剂的成本比较高,尤其是大规模生产时,会增加生产成本。其次,吸附剂的再生与处置比较复杂,吸附饱和后的吸附材料需经过特殊处理才能使其恢复吸附性能,这一过程往往涉及高温、化学溶剂等,难度大、成本高。因此,在实际应用中,通常采用物理吸附法与其他脱氟方法相结合,形成复合脱氟工艺,既能改善脱氟效果,又能降低脱氟成本。

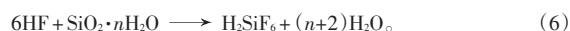
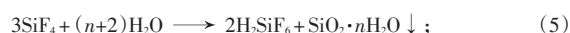
物理吸附脱氟法适用于高氟含量的磷酸脱氟,尤其适用于食品级、医药级磷酸的制备,但存在成本高、脱氟剂再生困难等问题。

2.3 真空浓缩脱氟

在高浓度磷酸生产过程中,真空浓缩脱氟是一种常用的脱氟方法,特别适合于磷肥企业生产中由低浓度稀磷酸($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为22%~25%)浓缩至高浓度($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为45%~50%)的工艺。稀磷酸中的氟大多以氟硅酸(H_2SiF_6)的形式存在,采用真空浓缩工艺,提高磷酸浓度和温度可使氟硅酸在高温真空环境中分解为四氟化硅和氟化氢逸出,大大提高了脱氟效率。

程德富^[9]对湿法磷酸在真空浓缩过程中氟的逸出进行了实验研究,结果表明,湿法磷酸浓缩时,氟逸出率与磷酸浓度成正比。随着磷酸浓度增加,逸出的含氟气体组成也发生了变化。在低磷酸浓度条件下($w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 40\%$),逸出的氟化物主要以四氟化硅(SiF_4)形式存在,氟逸出量较低;当磷酸浓度逐渐提高至 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 50%时,氟逸出量

明显增加,同时逸出气体中氟化氢(HF)的比例逐渐升高。当磷酸 P_2O_5 质量分数达到50%以上时, HF与 SiF_4 的物质的量比接近2,在这种情况下,氟更容易逸出。为提高氟化物的逸出速率,可向酸中添加二氧化硅(SiO_2),促进HF转化为 SiF_4 ,从而使氟化物以 SiF_4 气体形式逸出。在下一步处理期间,放出的氟化物气体可被水吸收,化学反应方程式如下:



由以上化学反应可知,当HF与 SiF_4 的物质的量比低于2时,除了生成氟硅酸(H_2SiF_6)外,同时还生成 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,硅溶胶的生成也会使氟吸附系统的吸附效率下降,从而增加了处理的难度。

然而,随着湿法磷酸 P_2O_5 浓度提高,溶液中Al、Fe、Mg等杂质组分逐渐饱和,部分形成沉淀析出,使磷酸黏度增大,造成蒸发操作困难和设备腐蚀等问题。真空浓缩的温度一般控制在85℃以下,以防止设备损坏,提高运行效率,磷酸终点浓度一般维持在 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 约50%。另外,氟的逸出也造成了氟资源的流失。为解决这一难题,浓缩过程中通过调控反应条件(温度、真空度、磷酸浓度等)和工艺优化等手段,进一步降低氟资源的损耗,实现氟的有效控制。

3 湿法磷酸脱氟技术改造及改造效果

云南云天化红磷化工有限公司(以下简称公司)湿法磷酸生产过程中副产品为 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 11%~15%的氟硅酸。该氟硅酸主要应用于氟硅酸钠、氟硅酸镁、氟化氨等含氟产品的生产。随着磷矿资源日趋复杂,磷矿品质逐年下降,杂质含量不断增多,磷酸中氟含量不断增加。这不仅影响磷酸产品质量,而且使氟资源利用率下降,生产成本增加。因此,如何提高氟化物资源的利用率,降低磷酸中的氟含量,是公司亟须解决的技术难题。

3.1 添加脱氟剂降低磷酸中氟含量的探索

经过查阅相关资料及实验室实验,发现添加有效二氧化硅质量分数达90%以上的脱氟剂能有效降低磷酸中的氟含量。 SiO_2 是一种具有较大比表面积的多孔材料,能有效将磷酸中的氟脱除。对添加二氧化硅对磷酸浓度和氟含量的影响进行实验,结果如表1所示。

实验结果表明,在磷酸浓缩过程中加入二氧化硅可明显提高氟的逸出率,降低磷酸中的氟含量。

表1 添加二氧化硅后磷酸浓度和氟含量变化情况

Table 1 Changes of phosphoric acid concentration and fluoride content after adding silica

序号	SiO ₂ 添加量/(kg·t ⁻¹)	磷酸w(P ₂ O ₅)/%	磷酸w(F)/%
1	0	22.95	1.66
2	0	47.02	1.60
3	3	47.10	1.35
4	4	47.06	1.12
5	5	47.00	1.01

3.2 磷酸浓缩装置脱氟工艺技术改造

基于实验室实验结果，为降低磷酸中的氟含量，提升氟的逸出率，提高氟的回收效率，公司将二氧化硅加入磷酸浓缩装置中，观察其对磷酸中氟含量的影响。

从2022年10月起，为在湿法磷酸装置稀磷酸中加入二氧化硅，对浓缩工艺进行技术改造。主要改造有修复闲置的渣酸槽作为脱氟剂溶解槽，新配置液下泵1台及增加变频器，配置安装搅拌桨及电气设施、液位计。新建脱氟剂储槽，配置搅拌桨、脱氟剂给料泵及电气设施、液位计，同步配套优化工艺管线。改造后磷酸浓缩脱氟工艺流程如图1所示。

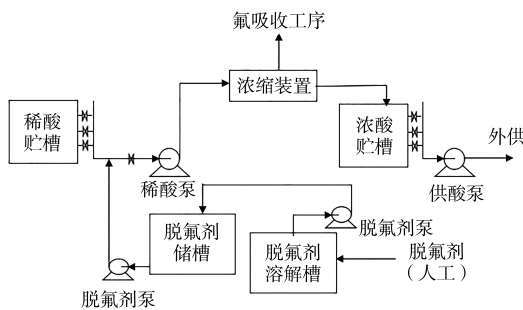


图1 改造后磷酸浓缩脱氟工艺流程

Fig. 1 Modified process flow of defluorination in phosphoric acid concentration

装置通过改造后投入运行，按照吨P₂O₅添加脱氟剂4~6 kg，添加脱氟剂后浓缩装置氟硅酸取出量明显增加。

为了验证二氧化硅脱氟剂在实际生产中的应用效果，公司对加入脱氟剂前后的磷酸浓度和氟含量进行了分析和记录，具体数据分别见表2、表3。测试数据显示，脱氟剂添加后，浓缩磷酸氟含量明显降低。

由表2可见，脱氟剂添加前，浓缩磷酸的平均P₂O₅质量分数为47.33%，平均w(F)为1.60%；由表3可见，添加脱氟剂后，平均P₂O₅质量分数为

表2 添加脱氟剂前磷酸浓度和氟含量变化

Table 2 Changes of phosphoric acid concentration and fluoride content before adding defluorination agent

项目	稀磷酸		浓磷酸	
	w(P ₂ O ₅)/%	w(F)/%	w(P ₂ O ₅)/%	w(F)/%
1	23.45	1.64	46.79	1.66
2	23.36	1.63	47.07	1.67
3	23.62	1.64	48.14	1.46
平均	23.48	1.64	47.33	1.60

表3 添加脱氟剂后磷酸浓度和氟含量变化

Table 3 Changes of phosphoric acid concentration and fluoride content after adding defluorination agent

项目	稀磷酸		浓磷酸	
	w(P ₂ O ₅)/%	w(F)/%	w(P ₂ O ₅)/%	w(F)/%
1	23.40	1.60	46.83	0.97
2	23.50	1.67	48.55	0.76
3	23.46	1.68	46.72	1.06
平均	23.45	1.65	47.37	0.93

47.37%，w(F)降低至0.93%，下降了41.88%。以上结果表明，在磷酸浓度变化不大的情况下，添加脱氟剂后磷酸中氟含量明显下降。二氧化硅的加入可明显提高氟的逸出率，并能有效降低成品磷酸氟含量。同时，脱氟处理对磷酸沉降效果没有影响，设备运行稳定。

3.3 改造后氟资源回收效果

二氧化硅作为一种新型的除氟剂，在磷酸生产过程中可以有效地降低氟的含量，提高氟的回收率^[10]。经过对二氧化硅脱氟效果的初步验证，公司于2023年对其他湿法磷酸浓缩装置进行优化改造，利用现有设施在磷酸浓缩装置中添加二氧化硅，提高氟逸出率，以提高产品质量。为了更好地验证脱氟剂的实际效果，公司对过去4年氟收率的变化进行了统计，详细数据列于表4。

表4 2021—2024年氟收率统计

Table 4 Statistics of fluorine yield from 2021 to 2024

项目	氟收率 ^① /(kg·t ⁻¹)
2021年	43.70
2022年	51.94
2023年	62.33
2024年(1—10月)	64.90

注：①以每吨P₂O₅计。

从表4可以看出，自2021年至2024年，公司磷酸装置氟收率大幅度提高，氟硅酸产量稳步增长。2021年氟收率为43.70 kg/t，到2023年已提升至62.33 kg/t，2024年1—10月达到64.90 kg/t，较

2021年提升了近50%。脱氟剂二氧化硅的应用,大大提高了氟硅资源的回收率和氟硅酸的产量。

3.4 改造后经济效益

磷酸浓缩工艺采用脱氟剂,既可提高氟资源回收率,又可提高产品附加值。数据表明,使用脱氟剂可以为企业创造良好的经济效益。具体而言,自公司2022年使用脱氟剂二氧化硅后,氟收率提高12.96 kg/t。市场上质量分数90%以上的二氧化硅脱氟剂采购价为4 000元/t左右,脱氟剂用量按照4~6 kg/t进行添加,根据添加的人工费及设备设施电耗等计算,生产运行成本共增加20元/t左右,但氟收率的提升使得磷酸副产物氟硅酸的产量大幅度提升。结合公司近2年生产的约80万t浓磷酸计,氟硅酸产量增加约1万t,使用氟硅酸生产氟硅酸钠、氟硅酸镁带来可观的经济效益。氟收率的提升,还使得磷酸中氟含量下降,提高磷酸品质,有利于化肥的生产。

4 结语

将脱氟剂应用于湿法磷酸生产,可大幅度提高磷酸产品质量及氟资源回收效率,改善下游产品质量,对提升磷酸产品附加值、促进环境保护具有重要意义。

以二氧化硅为代表的脱氟剂可以有效脱除磷酸中氟杂质,不仅可使磷酸纯度得到优化,而且可减少氟的排放量,满足日益严格的环保要求。脱氟剂的使用,对磷酸工业降低生产成本、提高资源利用效率具有重要意义。随着我国磷化学工业不断发展,环保法规不断完善,脱氟工艺将会得到越来越广泛的应用。未来,开发新型高效廉价的脱氟剂,并对脱氟过程进行进一步的优化是湿法磷酸工业发展的重点。通过技术创新和工艺改进,脱氟技术有望在提升磷酸生产效率、降低环境负担、推动可持续发展方面发挥更加重要的作用。希望今后能不断完善脱氟工艺,为磷酸工业的发展贡献一份智慧与力量。

[参考文献]

- [1] 袁鹏鹏,彭朝凯,刘成龙,等.湿法磷酸脱氟工艺的研究现状与发展方向[J].湿法冶金,2024,43(1):9-14.
 - [2] 何宾宾,傅英,张儒学,等.湿法磷酸中伴生氟的赋存形态与回收现状及展望[J].磷肥与复肥,2023,38(12):30-36.
 - [3] 江善襄.磷酸、磷铵和复混肥料[M].北京:化学工业出版社,1999:167-168.
 - [4] 刘正东,金伟潮,刘庆,等.湿法磷酸高温脱氟装置材料的选择与应用[J].磷肥与复肥,2023,38(10):43-45.
 - [5] 刘海霞,杨华春,杨明霞.磷氟协同发展未来思考[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(6):49-52.
 - [6] 方竹堃,何宾宾.湿法磷酸深度脱氟生产技术优化[J].磷肥与复肥,2023,38(9):22-24.
 - [7] 徐玮,杜建侠,宫小康.湿法磷酸净化脱氟工艺优化[J].磷肥与复肥,2023,38(6):29-30.
 - [8] 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.
 - [9] 程德富.湿法磷酸在真空浓缩过程中氟的逸出和深度脱氟[J].化肥工业,1997,24(3):17-20.
 - [10] 潘建.纳米二氧化硅对高浓湿法磷酸脱氟率影响的实验研究[J].上海化工,2018,43(4):24-26.
- AI P P, PENG C K, LIU C L, et al. Research status and development direction of defluorination technology of wet-process phosphoric acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(1):9-14.
- HE B B, FU Y, ZHANG R X, et al. Present situation and prospect of occurrence and recovery of associated fluorine in WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(12):30-36.
- LIU Z D, JIN W C, LIU Q, et al. Selection and application of materials for high-temperature defluorination unit of wet-process phosphoric acid device [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(10):43-45.
- LIU H X, YANG H C, YANG M X. Future considerations for the synergetic development of phosphorus and fluorine[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(6):49-52.
- FANG Z K, HE B B. Optimization on production technology of deep defluorination of wet process phosphoric acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(9):22-24.
- XU W, DU J X, GONG X K. Optimization of defluorination process in wet-process phosphoric acid purification[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(6):29-30.
- ZHANG H Y, MING D Z, JI X L, et al. Analysis on defluorination reaction principle of wet process phosphoric acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2015, 47(1):9-12.
- CHENG D F. The escape release of fluorine and defluorination in depth in vacuum evaporation of wet-process phosphoric acid[J]. Chemical Fertilizer Industry, 1997, 24(3):17-20.
- PAN J. Experimental study on the effect of nano-silica on the defluorination rate of concentrated wet-process phosphoric acid [J]. Shanghai Chemical Industry, 2018, 43(4):24-26.