

湿法磷酸生产中氟硅资源循环经济利用的 技术研究与实践

李朝波, 刘志平, 杨利春, 陈望, 魏权, 杨桥, 郑宇峰, 段小云

(云南三环中化化肥有限公司, 云南 昆明 650100)

[摘要] 以湿法磷酸副产氟硅酸为原料, 通过硫酸分解工艺生产无水氟化氢; 以无水氟化氢生产副产 SiO_2 作为脱氟剂进行湿法磷酸脱氟, 构建了氟硅资源产业链的循环经济模式。通过实验室实验对比研究无水氟化氢生产副产 SiO_2 与优质白炭黑作为脱氟剂的脱氟效果, 并进行工业化参数优化及全流程产业化验证, 无水氟化氢生产副产 SiO_2 作为脱氟剂, 吨 P_2O_5 氟硅酸收率提高15 kg以上, 成品磷酸中氟含量大幅度降低, 产生直接经济效益632.63万元/a。

[关键词] 湿法磷酸; 二氧化硅; 循环经济; 脱氟

[中图分类号] TQ126.3*5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 06-0084-05

Technical research and practice on the circular economy utilization of fluorine silicon resources in the production of wet-process phosphoric acid

LI Chaobo, LIU Zhiping, YANG Lichun, CHEN Wang, WEI Quan, YANG Qiao,
ZHENG Yufeng, DUAN Xiaoyun

(Yunnan Three Circles-Sinochem Fertilizer Co., Ltd., Kunming 650100, China)

Abstract: A circular economy model for the fluorine silicon resource industry chain is constructed. Using fluorosilicic acid, a by-product of wet-process phosphoric acid, as raw material, anhydrous hydrogen fluoride is produced through sulfuric acid decomposition process; Using SiO_2 , a by-product of anhydrous hydrogen fluoride production, as a defluorination agent for wet-process phosphoric acid defluorination. Through laboratory comparative research on the defluorination effect of SiO_2 , a by-product of anhydrous hydrogen fluoride production, and high-quality white carbon black as a defluorination agent, industrial parameter optimization and full process industrialization verification, it is found that using SiO_2 , a by-product of anhydrous hydrogen fluoride production, as a defluorination agent, the yield of fluorosilicic acid is increased by more than 15 kg for per ton P_2O_5 , the fluorine content in the finished phosphoric acid is significantly reduced, generating a direct economic benefit of 6.326 3 million RMB Yuan per year.

Key words: wet-process phosphoric acid; silicon dioxide; circular economy; defluorination

0 引言

磷矿石作为湿法磷酸生产的基础原料, 主要由氟磷酸钙和少量氟硅酸钙构成。其中, 伴生的氟资源在诸多领域有着广泛应用, 具备重要的经济与战略价值。磷矿石中 $w(\text{F})$ 约为3%, 随着传统氟资源(如萤石)供应日益紧张, 从磷矿中高效回收氟资源成为必然趋势。同时, 硅资源的合理利用对于提升资源综合效益也至关重要。在“双碳”目标以及资源安全战略的大背景下, 磷矿伴生资源的高效利用已成为磷化工产业绿色转型的核心方向。然而, 传统分离技术面临着氟逸出率低($< 20\%$)、

磷石膏污染严重(年排放量超过8 100万t, 干基 $w(\text{F}_{\text{水溶}})$ 为0.1%~0.5%)等难题。随着《循环经济发展战略规划(2021—2030)》对工业固废综合利用率提出明确要求, 开发“磷-氟-硅”产业链协同技术成为行业绿色转型的关键所在。

传统湿法磷酸脱氟工艺依赖优质白炭黑(比表面积 $> 150 \text{ m}^2/\text{g}$)作为脱氟剂, 但存在成本高昂(约4 000元/t)、固废量增加等缺陷。笔者研究发现,

[收稿日期] 2025-05-07; **[修回日期]** 2025-03-15

[作者简介] 李朝波(1988-), 男, 云南昭通人, 工程师, 从事湿法磷酸生产工艺技术管理工作。

生产无水氟化氢的副产物SiO₂（比表面积 < 10 m²/g, w(SiO₂) 约为90%, w(氟) 约为10%）表面的羟基基团能够通过Si—OH键与HF形成氢键，进而促进氟硅酸的分解反应，提高氟逸出率。通过园区内磷化工与氟化工企业副产物耦合，构建闭环产业链，有望实现资源高效利用与污染减排的协同优化。

1 氟硅资源产业链循环经济利用技术体系

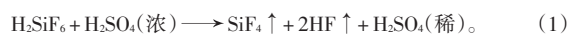
在湿法磷酸生产过程中，氟回收主要集中于磷酸浓缩蒸发工序，但该工序氟逸出率较低，致使大部分氟留存于浓磷酸中。残留在磷酸中的氟对后续生产加工以及产品质量产生严重影响。云南三环中化化肥有限公司（以下简称三环中化）具备年产120万t粒状磷酸二铵、160万t工业硫酸、60万t肥料级商品磷酸、10万t电池级磷酸二氢铵的生产能力。其磷酸生产采用二水法磷酸工艺，当前的氟回收工艺是浓缩水洗回收，吨P₂O₅氟硅酸收率约为59 kg，在行业内处于相对较高水平。然而，成品磷酸中w(F) 仍达1.5%以上，下游生产过程中，仍需进一步脱氟以满足产品指标。

三环中化所处工业园区内的瓮福云天化氟化工科技有限公司（以下简称瓮福云天化），以三环中化湿法磷酸生产副产的氟硅酸和w(H₂SO₄) 98%的浓硫酸为原料生产氟化氢，同时产生w(H₂SO₄) 74%的稀硫酸及副产物SiO₂。由于副产物SiO₂未经提纯处理，存在产品品质差、杂质含量高、水含量高、活性低、黏度高等问题，只能返回磷石膏渣浆系统处理堆存，这不仅造成资源浪费，还加重了磷石膏污染，增加了后续处置难度。

笔者依托三环中化与瓮福云天化的园区协同优势，构建如下循环经济体系。

氟资源正向利用：三环中化湿法磷酸生产副产的氟硅酸（w(H₂SiF₆) 约18%）输送至瓮福云天化，通过硫酸分解工艺生产无水氟化氢。

主反应为：

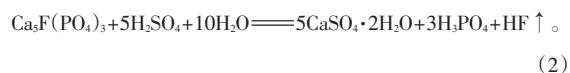


硅资源反向回用：瓮福云天化氟化氢生产副产的SiO₂（w(H₂O) 50%~65%，粒径5~10 μm）经板框过滤后，通过螺旋输送机输送至以稀磷酸为载体的混合槽（液固体积比为30:1），通过输送泵连续添加至三环中化磷酸浓缩系统，作为脱氟剂。

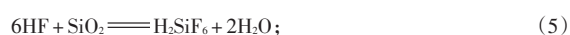
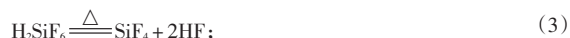
2 湿法磷酸脱氟技术原理

磷矿浆中的氟主要以Ca₃F(PO₄)₃和氟硅酸盐两种形式存在，湿法磷酸生产过程中成品磷酸中氟占65%~80%，磷石膏带走15%~30%，气相逸出

3%~5%，其反应原理：



HF与SiO₂反应生成H₂SiF₆，部分氟硅酸受热分解生成SiF₄、HF。



除少量的SiF₄和HF逸出外，大部分氟留在磷酸中，且不易从磷酸中分离。磷酸在换热器中被蒸汽间接加热升温后进入到闪蒸室中，水分大量蒸发的同时，酸中的氟化物也分解逸出到蒸汽中形成含氟气体，含氟气体用洗涤液进行循环洗涤回收，当一氟洗涤循环液的氟硅酸浓度达到指标要求时，从循环液中取出部分成为氟硅酸产品。

磷酸中的氟硅酸受热分解逸出时，随磷酸浓度变化，气体中HF与SiF₄的比例也在变化，因SiF₄较为容易从系统挥发出来，在向系统内补充二氧化硅后，按照反应式(5)(6)进行反应，提高四氟化硅逸出率，用水吸收后生成氟硅酸。

3 副产物SiO₂作为湿法磷酸脱氟剂的应用研究

对瓮福云天化副产物SiO₂和优质白炭黑作湿法磷酸脱氟剂进行适用性及经济性对比，开展氟硅酸及二氧化硅资源循环经济利用研究及产业化应用。通过实验室实验、工业化试验、加入点调整试验摸索、产业化方案形成，最终完成氟收率提升的产业化应用，以实现氟收率提升目标。

3.1 实验室实验

实验室实验主要研究副产SiO₂作为脱氟剂的可行性。通过模拟湿法磷酸生产真实工况，研究了SiO₂与HF、SiF₄反应的动力学特性，开展副产SiO₂与优质白炭黑对比实验。副产SiO₂与优质白炭黑物化性能见表1。精确控制稀磷酸浓度、反应温度、时间等变量，研究不同脱氟剂对氟逸出行为的影响。

表1 脱氟剂物化性能对比

Table 1 Comparison of physicochemical properties of defluorination agents

指标	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	羟基基团密度/ (mmol·g ⁻¹)	w(F)/ %	堆积密度/ (kg·m ⁻³)	单价/ (元·t ⁻¹)
副产SiO ₂ (未处理)	≤10	0.35	13.36	850	忽略不计
优质白炭黑 (GBT 32678—2019)	150~380	4.2~5.5	<0.1	200~300	4000

使用瓮福云天化副产二氧化硅作为脱氟剂的优

势：(1) 杂质协同效应。副产 SiO₂ 含约 10% 的包裹态 H₂SiF₆，酸性条件下缓慢释放 HF，形成“原位氟补充”，促进 SiF₄ 生成。(2) 传质优势。5~10 μm 颗粒在磷酸中形成多孔团聚体，搅拌强化下有效传质面积增加，弥补比表面积不足。(3) 成本优势。瓮福云天化副产 SiO₂ 成本可忽略不计，而优质白炭黑成本在 4 000 元/t，成本优势明显。

取 3 份 500 g 稀磷酸，分别设置空白对照组、添加副产 SiO₂ 组，添加优质白炭黑组。添加副产 SiO₂ 组每吨 P₂O₅ 加入副产 SiO₂ 5 kg，添加优质白炭黑组每吨 P₂O₅ 加入优质白炭黑 3 kg。将 w(P₂O₅) 约

为 26% 的稀磷酸浓缩至 w(P₂O₅) 46%~48%，并维持在此浓度条件下进行脱氟实验，保证反应时间充足 (6 h)，模拟工业试验磷酸浓缩时强制循环效果，结果见表 2。不同脱氟剂、脱氟剂用量、反应时间对磷酸指标的影响见表 3。

表 2 使用不同脱氟剂的磷酸指标对比

Table 2 Comparison of different defluorination agents %

项目	空白对照组		添加副产 SiO ₂ 组		添加优质白炭黑组	
	w(P ₂ O ₅)	w(F)	w(P ₂ O ₅)	w(F)	w(P ₂ O ₅)	w(F)
原磷酸	26.25	1.93	26.25	1.93	26.25	1.93
脱氟后磷酸	47.28	1.62	47.58	0.91	46.98	0.77

表 3 脱氟剂种类、用量、反应时间对脱氟效果的影响

Table 3 Effects of defluorination agents, dosages and reaction times

反应时间/h	原磷酸 w(F)/%	加入不同量(kg/t)优质白炭黑脱氟后磷酸 w(F)/%			加入不同量(kg/t)副产 SiO ₂ 脱氟后磷酸 w(F)/%			
		1	3	5	3	5	7	10
0	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
1.0	2.26	2.04	2.10	1.98	2.07	2.06	1.99	2.02
2.0	1.98	1.77	1.69	1.60	1.81	1.61	1.66	1.71
2.5	1.97	1.67	1.65	1.44	1.73	1.57	1.54	1.59
3.0	1.88	1.55	1.49	1.26	1.63	1.45	1.22	1.26
4.0	1.77	1.32	1.29	1.03	1.44	1.22	1.03	1.06
5.0	1.64	1.14	1.06	0.88	1.26	1.06	0.91	0.95
6.0	1.60 ^①	1.12 ^②	0.92 ^③	0.69 ^④	1.21 ^⑤	0.88 ^⑥	0.81 ^⑦	0.76 ^⑧

注：处理 6 h 后，①w(固)为 2.60%；②w(固)为 2.20%；③w(固)为 1.30%；④w(固)为 1.82%；⑤w(固)为 2.66%；⑥w(固)为 3.02%；⑦w(固)为 3.26%；⑧w(固)为 4.06%。

从表 2 中可以看出，未加脱氟剂的稀磷酸，浓缩 6 h 后，w(F) 从 1.93% 降至 1.62%，降幅为 15.5%，而使用脱氟剂后，w(F) 降幅能提升至 50% 以上，并且使用优质白炭黑效果更佳。

由表 3 可知，(1) 不加入脱氟剂，磷酸浓缩到 w(P₂O₅) 46.0%~48.0%，w(F) 从 1.93% 降至 1.60%；(2) 加入脱氟剂，有助于氟逸出，降低成品磷酸氟含量，能有效提高氟逸出率；(3) 白炭黑加入量越高，氟含量降低越多，综合考虑氟逸出率、硅胶产生量、磷酸固含量及脱氟剂成本等，优质白炭黑加入量为 3 kg/t，副产 SiO₂ 加入量 (干基) 5~7 kg/t，吨 P₂O₅ 氟硅酸收率可以提高 16 kg 以上。瓮福云天化副产 SiO₂ 可作为湿法磷酸生产脱氟剂。

3.2 工业化试验

在三环中化现有生产工艺条件下 (浓缩氟回收

工艺流程见图 1)，将瓮福云天化副产 SiO₂ 作为脱氟剂加入磷酸浓缩系统，SiO₂ 加入量为 5~20 kg/t，观察磷酸中氟逸出率的变化情况。原料分析结果见表 4。

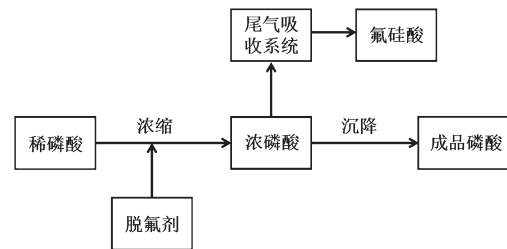


图 1 浓缩氟回收工艺流程

Fig. 1 Process flow of concentration fluorine recovery process
第一阶段 SiO₂ 加入量为 5~7 kg/t，脱氟效果不明显；逐步添加至 20 kg/t，试验数据见表 5。

由表 5 可知，添加瓮福云天化副产 SiO₂ 后，可

表 4 原料分析结果

Table 4 Analysis results of raw materials

样品编号	w(Al ₂ O ₃)	w(CaO)	w(Fe ₂ O ₃)	w(K ₂ O)	w(MgO)	w(P ₂ O ₅)	w(SiO ₂)	w(F)	w(H ₂ O)
瓮福云天化副产物 SiO ₂	0.044	未检出	1.03	2.600	0.18	未检出	89.96	13.36	68
稀磷酸	1.350	0.19	1.08	0.057	1.00	26.12	0.84	1.93	

表5 试验数据汇总表

Table 5 Summary of experimental data

原料磷酸			脱氟磷酸			脱氟剂消耗 ^① / (kg·t ⁻¹)	w(F)下降 百分点	氟硅酸收率提高/ (kg·t ⁻¹)
w(P ₂ O ₅)/%	w(F)/%	w(固)/%	w(P ₂ O ₅)/%	w(F)	w(固)			
46.53	2.40	8.40	46.33	1.83	8.05	18.25	0.57	15.54

有效提高磷酸中氟逸出率，采用浓缩氟回收技术吨P₂O₅氟硅酸收率可提高15 kg以上。

受生产工艺影响，瓮福云天化副产SiO₂ w(H₂O)在50%~70%，部分水进入浓缩系统，降低浓磷酸浓度（同等条件下），需多消耗部分蒸汽。

3.3 加入点优化与工艺改进

为降低瓮福云天化副产SiO₂高含湿、低活性特点对装置的影响，将脱氟剂添加至萃取槽（料浆）和稀磷酸进行试验，脱氟剂添加量按每吨P₂O₅

20 kg，结果见表6。稀磷酸中添加脱氟剂后浓磷酸氟含量变化见表7。

由表6可知，在萃取料浆和稀磷酸中添加脱氟剂后，液相氟含量升高，这是由于SiO₂部分可溶于物料中而释放其中所含的氟，扣除此影响后液相中氟含量变化很小。由表7可知，在稀磷酸中添加脱氟剂所得稀磷酸经过浓缩后的成品浓磷酸，氟含量和氟硅酸收率提升效果不明显。因此，SiO₂通过萃取料浆和稀磷酸中添加的方式不可行。

表6 稀磷酸与料浆中添加SiO₂试验结果

Table 6 Test results of adding SiO₂ to dilute phosphoric acid and slurry

样品	样号	添加时间/h	脱氟剂添加	w(P ₂ O ₅)/%	w(MgO)/%	MER值	液相w(F)/%
稀磷酸	1#	0	未添加	27.95	1.24	0.125	4.01
	2#	10	添加	27.22	1.12	0.116	4.41
	3#	15	添加	27.48	1.14	0.116	4.86
	4#	20	添加	27.82	1.15	0.117	4.15
	5#	25	添加	27.72	1.14	0.117	4.05
萃取料浆	1#	0	未添加	27.19	1.05	0.108	3.11
	2#	10	添加	27.37	1.13	0.116	3.37
	3#	15	添加	27.36	1.13	0.116	6.63
	4#	20	添加	27.92	1.09	0.110	4.87
	5#	25	添加	27.91	1.10	0.110	3.51

表7 添加SiO₂后浓磷酸指标及氟硅酸收率

Table 7 Index and fluorosilicic acid yield of concentrated phosphoric acid obtained by adding SiO₂ to dilute phosphoric acid

浓缩原料	w(P ₂ O ₅)/%	w(F)/%	氟硅酸收率/(kg·t ⁻¹)
原磷酸	47.25	1.73	55.80
脱氟磷酸	47.28	1.62	58.80
	47.24	1.64	58.23
	46.89	1.71	56.02
	47.01	1.65	57.74

3.4 磷酸产品质量提升对下游生产的影响

磷酸二铵（DAP）由磷酸与氨反应生成，反应式为：



在该过程中，磷酸中的氟化物可能会与氨发生反应，生成氟化铵（NH₄F），这不仅造成氨的浪费，还可能导致产品中氟含量超标。同时，氟化物可能干扰结晶过程，影响DAP颗粒的尺寸和形

状，降低产品的收率和质量。电池级产品对化学稳定性和电化学性能要求更高，因此对磷酸中的杂质含量有着严格的控制。

同时，在磷酸二铵生产过程中，需通过预处理工序对原料磷酸进行矿浆脱硫、液碱脱氟，加入絮凝剂使生成的硫酸钙、氟硅酸钠及原料中未反应或带入的固相物在絮凝剂作用下自由沉降分离，再由膜过滤器过滤清液，从而得到低固含量、低硫氟的预处理成品磷酸。不同脱氟原料磷酸对预处理脱氟过程中液碱加入量与成品磷酸氟含量的影响见表8。

经过对比研究分析，对比未脱氟原料磷酸（空白）与脱氟原料磷酸中氟含量变化情况，预处理成品磷酸w(F)降低0.027百分点，预处理液碱消耗由0.038 t/t降至0.020 t/t。同时预处理反应后渣酸返回磷酸萃取槽输送量大幅度减少，渣酸中钠离子含量降低66%，有效缓解湿法磷酸萃取过程中系统结垢、堵塞问题。

表8 不同脱氟原料磷酸对预处理液碱消耗及成品磷酸氟含量的影响

Table 8 Effects of different defluorinated raw phosphoric acids on alkali consumption of pre-treated liquid and fluoride content in finished phosphoric acid

项目	原料磷酸 $w(F)/\%$	液碱添加量/ $(t \cdot t^{-1})$	成品磷酸 $w(F)/\%$
未脱氟磷酸 (空白)	1.35	0.038	0.673
不同脱氟 原料磷酸	1#	1.33	0.035
	2#	1.32	0.031
	3#	0.95	0.014
	4#	0.93	0.002
	5#	0.96	0.020
	6#	0.94	0.018
	平均值	1.07	0.020

4 结论与展望

4.1 结论

在湿法磷酸生产过程中，氟的回收主要集中于磷酸浓缩蒸发工序，但氟逸出率较低，氟流失问题严重。在行业内同等条件和装置下，通常采用添加优质白炭黑作为脱氟剂来提升氟逸出率、降低磷酸氟含量。本项目充分利用工业园区氟硅资源的产业链优势，创新性地利用瓮福云天化副产废物 SiO_2 作脱氟剂，成功构建氟硅资源产业链循环经济模式。该模式实现了氟硅资源的变废为宝和循环利用，提高了资源综合利用率，减少了副产物对磷石膏的污染；有效降低了成品磷酸氟含量，提升了磷酸品质，为下游生产提供了优质原料，降低了下游DAP生产中液碱(NaOH)的消耗成本，同时缓解了引入 Na^+ 导致系统结垢等问题；与传统使用优质白炭黑作为脱氟剂相比，具有流程简单、操作方便、系统性强、生产成本低等优势。利用瓮福云天化副产 SiO_2 作为脱氟剂，在湿法磷酸浓缩系统中实现了氟硅资源的高效循环，吨 P_2O_5 氟硅酸收率提升15 kg以上，产生直接经济效益632.63万元/a。该技术兼具良好的经济性与环境效益，为磷矿伴生资源综合利用提供了可复制、可推广的工程化方案。

4.2 未来研究方向展望

脱氟剂性能优化：深入研究副产 SiO_2 的改性与优化方法，进一步提高其脱氟性能与活性，探索其在不同工艺条件下的更广泛应用，以适应不断变化的生产需求。

产业链延伸：积极探索氟硅酸制备高端氟化物(如六氟磷酸锂)、硅基材料(如白炭黑)的技术路径，不断拓展资源利用价值，提升氟硅资源产业链

的附加值。

智能化升级：开发脱氟过程参数智能调控系统，实现脱氟剂添加量与浓缩工艺的动态匹配，进一步提高资源回收效率，降低生产成本，推动磷化工行业向智能化、绿色化方向发展。

[参考文献]

- [1] 李志祥,明大增,钟英.磷矿伴生氟资源的综合利用[J].磷肥与复肥,2008,23(1):64-66.
LI Z X, MING D Z, ZHONG Y. Comprehensive Utilization of Fluorine Resources Associated with Phosphate Rock [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2008, 23(1): 64-66.
- [2] 何宾宾.对我国磷氟协同发展的思考与建议[J].云南化工, 2024, 51(S1): 20-24.
HE B B. Thoughts and Suggestions on the Coordinated Development of Phosphorus and Fluorine in China [J]. Yunnan Chemical Technology, 2024, 51(S1): 20-24.
- [3] 何宾宾,周琼波,张晖,等.湿法磷酸汽提法脱氟技术研究[J].无机盐工业,2016,48(9):49-50.
HE B B, ZHOU Q B, ZHANG H, et al. Study on defluorination for purifying wet-process phosphoric acid by steam stripping [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(9): 49-50.
- [4] 姜威,龚丽,聂鹏飞,等.副产白炭黑在湿法磷酸脱氟中的应用研究[J].磷肥与复肥,2021,36(8):9-11.
JIANG W, GONG L, NIE P F, et al. Study on the application of by-product silica in defluorination of WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021, 36(8): 9-11.
- [5] 龚丽,杨文娟,姜威,等.降低工业副产白炭黑中氟的研究[J].磷肥与复肥,2023,38(1):10-12.
GONG L, YANG W J, JIANG W, et al. Reducing fluorine in industrial by-product white carbon black [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(1): 10-12.
- [6] 夏克立.我国磷肥生产中氟资源的利用及其经济效益[J].磷肥与复肥,2009,24(4):64-67.
XIA K L. Elementary description of fluorine resource in phosphate fertilizer production and its economic benefits [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2009, 24(4): 64-67.
- [7] 张永明.磷矿加工中副产氟硅酸制氢氟酸工艺技术及研究进展[J].河南化工,2023,40(9):12-15.
ZHANG Y M. Process technology and research progress of hydrofluoric acid production from by-product fluo silicic acid in phosphate rock processing [J]. Henan Chemical Industry, 2023, 40(9): 12-15.
- [8] 刘帅杰,姜国庆,高璐阳.磷矿伴生氟资源生产氟化氢的前景分析[J].磷肥与复肥,2023,38(6):31-36.
LIU S J, JIANG G Q, GAO L Y. Prospect analysis of hydrogen fluoride production from fluorine resources associated with phosphate rock [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(6): 31-36.
- [9] 崔荣政,高永峰,王臣,等.磷氟产业协同发展势在必行[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(8): VI-VII.
CUI R Z, GAO Y F, WANG C, et al. Collaborative development of phosphorus and fluorine industry is imperative [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(8): VI-VII.