

◆磷氟分离回收◆

强化湿法磷酸中氟化物逸出回收研究

冷 慧¹, 刘永成¹, 严寅浩¹, 王丽娟¹, 陈迎新², 杨普佳², 赖士宣², 杨文龙², 李洪强²(1. 湖北宜化集团有限责任公司, 湖北 宜昌 443000;
2. 武汉工程大学 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430205)

[摘 要] 湿法磷酸中氟化物的高效回收利用对于磷氟化工的可持续发展意义重大。将新型高效脱氟剂纳米活性硅用于湿法磷酸中氟化物的强化回收, 探究脱氟剂强化氟回收的最优工艺及其反应动力学。结果显示, 纳米活性硅可有效促进湿法磷酸浓缩过程中氟化物的汽化, 当纳米活性硅用量为5 kg/t、搅拌转速为1 800 r/min、反应温度为90 ℃时, 湿法磷酸和脱氟渣中氟化物质量分数可降至0.341%和1.27%, 氟化物的回收率大幅度提升至85.27%。纳米活性硅和磷酸中氟化物的反应符合二级反应动力学模型, 反应活化能为16.42 kJ/mol。

[关键词] 湿法磷酸; 氟回收; 纳米活性硅; 动力学

[中图分类号] TQ126.3*5 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 07-0016-06

Study on the enhanced recovery of fluorine from wet-process phosphoric acid

LENG Hui¹, LIU Yongcheng¹, YAN Yin hao¹, WANG Lijuan¹, CHEN Yingxin², YANG Pujia², LAI Shixuan²,
YANG Wenlong², LI Hongqiang²

(1. Hubei Yihua Group Co., Ltd., Yichang 443000, China;

2. School of Resource and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: The efficient recovery and utilization of fluorine from wet-process phosphoric acid is of great significance for the sustainable development of phosphorus-fluorine chemical industry. Nano-active silicon is used as a new highly efficient fluorine spillover reagent for the enhanced recovery of fluorine from wet-process phosphoric acid. The optimal process and reaction kinetics are explored systematically. The results show that nano-active silicon can effectively promote the vaporization of fluorine during the concentration process of wet-process phosphoric acid. When the dosage of nano-active silicon is 5 kg/t, the stirring speed is 1 800 r/min, and the reaction temperature is 90 ℃, the fluorine contents in wet-process phosphoric acid and defluorination slag are reduced to 0.341% and 1.27% respectively. The recovery rate of fluorine is significantly increased to 85.27%. The reaction between nano-active silicon and fluorine in wet-process phosphoric acid conforms to the second-order reaction kinetics model, and the activation energy of the reaction is 16.42 kJ/mol.

Key words: wet-process phosphoric acid; fluorine recovery; nano-active silicon; kinetics

0 引言

随着新能源等行业的快速发展, 近年来, 氟资源的需求量快速增加, 进而造成萤石资源日渐短缺^[1]。然而, 磷矿(Ca₅(PO₄)₃F)中氟储量巨大, 世界磷矿石储量约600亿t, 其中共伴生的氟质量分数为2%~4%, 相对应的氟总量为12亿~24亿t, 远远高于现有萤石中氟资源储量^[2]。因此, 高效回收磷矿中的氟资源对解决当前磷氟化工行业氟资源需求量大难题意义重大。

目前工业上, 磷矿中氟资源的回收主要集中在湿法磷酸浓缩工段, 在该工段中, 企业大都采用水或氟硅酸稀溶液为吸收液, 以洗涤吸收的方式将蒸

发气体中的氟以氟硅酸的形式进行回收^[3]。但传统的蒸发浓缩工艺一直存在氟资源回收率低, 大量氟资源浪费的缺陷^[4]。数据显示, 当前国内领先的化工企业氟化物的回收率也只有40%左右^[5]。为解决此难题, 科研工作者们经过长期研究发现, 活性硅类药剂可以与湿法磷酸中HF反应, 促进SiF₄气体的生成, 进而提升氟化物的回收率, 故硅藻土、白

[收稿日期] 2025-05-19

[作者简介] 冷 慧(1972-), 女, 湖北随州人, 化工工艺工程师, 主要从事磷复肥生产技术及相关技术研发工作。

[通信作者] 李洪强(1985-), 男, 湖北武汉人, 教授, 博士生导师, 研究方向为磷矿及其伴生资源综合利用。

炭黑类药剂被应用于湿法磷酸浓缩工段，但该类药剂对氟化物回收率的提升有限^[6-7]。LI等^[8]研究发现相较于未加药浓缩，硅藻土、白炭黑类传统脱氟剂仅能将氟化物的回收率提升15%左右，这可能是因为这些传统脱氟剂活性硅组分含量不高且对氟化物有吸附性，阻碍了其与HF之间的充分气化反应^[9]。因此，进一步开发高效脱氟剂一直是磷氟化工行业从业者们努力的方向。

笔者基于湿法磷酸浓缩过程中活性硅与氟化物的反应机制，设计开发了一种新型高效脱氟剂纳米活性硅，将其应用于湿法磷酸中氟化物的强化逸出回收，系统研究高效脱氟剂的最优工艺，并揭示了其与氟化物之间的反应动力学与活化能，以期为湿法磷酸中氟资源的高效回收提供技术支持，也为湿法磷酸氟回收领域后续研究及实践工作提供一些参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用磷酸取自湖北宜化化工股份有限公司，磷酸样品组成如表1所示。

表1 湿法磷酸样品各元素含量

Table 1 The content of each elements in wet-process phosphoric acid

phosphoric acid								%
$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{SO}_4^{2-})$	$w(\text{F})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Mg})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Ca})$	$w(\text{Na})$	$w(\text{K})$
27.28	3.63	1.22	0.26	0.58	0.34	0.12	0.06	0.05

由表1可知，稀磷酸样品中 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 约为27.28%，适用于后续的浓缩实验；磷酸样品中 $w(\text{F})$ 约为1.22%，处于较高水平，需对其加以回收利用。

1.2 实验药剂

实验过程中使用的主要药剂如下：纳米活性硅（粒径0.023 mm，主要成分为活性 SiO_2 ， $w(\text{SiO}_2)$ 为93.34%），工业级，应用于浓缩实验。氢氧化钠、盐酸、硝酸、氟化钠、柠檬酸、柠檬酸钠，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；溴甲酚绿，分析纯，上海阿拉丁生化科技股份有限公司。以上药剂均用于湿法磷酸中氟含量的测定。本实验过程中所用的水均为超纯水。

1.3 实验方法

湿法磷酸减压浓缩实验在自制的密封装置中完成，装置如图1所示。

浓缩实验操作步骤如下：称取湿法稀磷酸样品200 g置于三口烧瓶中，加入不同用量纳米活性硅，用橡胶塞将烧瓶密闭；将烧瓶置于加热至一定温度的水浴锅内，在一定的搅拌转速下匀速搅拌溶

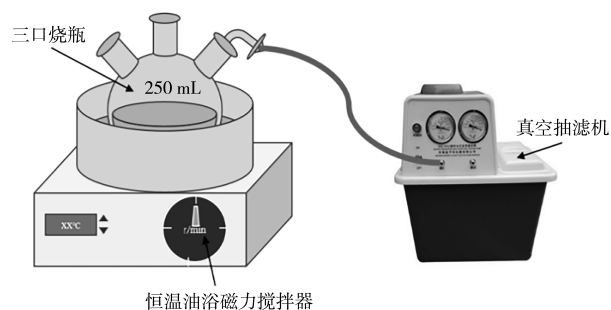


图1 湿法磷酸减压浓缩装置

Fig. 1 Vacuum concentration equipment of wet-process phosphoric acid

液；同时用橡胶管连接真空抽滤机，使得三口烧瓶内压力约为95 kPa，以创造减压环境；待磷酸溶液浓缩至原始质量的一半左右时，停止加热；将浓缩后磷酸溶液冷却析出杂质结晶，抽滤，记录浓缩后磷酸滤液和脱氟渣质量，并进行氟含量测定，通过式(1)计算氟化物回收率。

$$n = \left(1 - \frac{m_1 w_1 + m_2 w_2}{mw}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中： n ，氟化物回收率，%； m_1 ，浓缩后磷酸质量，g； w_1 ，浓缩后磷酸中氟化物质量分数，%； m_2 ，浓缩后脱氟渣质量，g； w_2 ，浓缩后脱氟渣中氟化物质量分数，%； m ，磷酸原液质量，g； w ，湿法稀磷酸中氟化物质量分数，%。

2 结果与讨论

2.1 纳米活性硅用量对氟化物强化逸出的影响

在反应搅拌转速为1800 r/min、反应温度为90℃的条件下，探究纳米活性硅用量对磷酸中氟化物强化逸出的影响，结果如图2所示。

由图2可知，随着纳米活性硅用量不断增加，湿法磷酸和脱氟渣中的氟含量都在不断降低，在纳米活性硅用量为5 kg/t时，磷酸中的氟含量降到最低水平，后续再增加纳米活性硅用量，磷酸中的氟含量趋于稳定；在纳米活性硅用量为3 kg/t时，脱氟渣中的氟含量降到最低，继续提高用量同样趋于稳定，这主要是因为增加纳米活性硅用量可以促进磷酸中的氟与高效脱氟剂反应，使得磷酸中的氟含量降低，同时尽量减少氟硅酸钾、氟硅酸钠等的生成，因此脱氟渣中的氟含量也有降低。氟化物回收率随着高效脱氟剂纳米活性硅用量增大而增大，但当纳米活性硅用量 ≥ 5 kg/t，氟化物回收率趋于稳定。

因此，从工业方面评价，在综合考虑成本以及后续产品的需求后，使用5 kg/t的纳米活性硅进行后续实验。

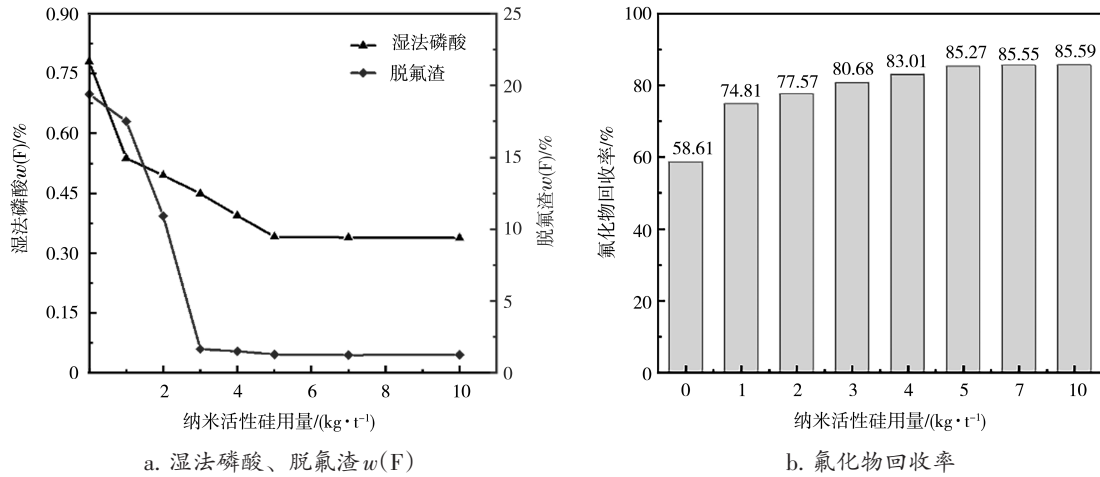


图2 纳米活性硅用量对湿法磷酸、脱氟渣氟含量以及氟化物回收率的影响

Fig. 2 Effects of nano-active silicon dosage on fluorine content of wet-process phosphoric acid and defluorination slag, and fluoride recovery rate

2.2 搅拌转速对氟化物强化逸出的影响

在纳米活性硅用量为5 kg/t、反应温度为90 °C的条件下，探究搅拌转速对磷酸中氟化物强化逸出的影响，结果如图3所示。

由图3可以看出，增大或降低浓缩过程时的搅拌转速，对湿法磷酸氟含量没有显著影响，但是脱氟渣的氟含量随着搅拌转速增大缓慢下降，而氟

化物的回收率随搅拌转速增大基本保持不变。这可能是因为浓缩过程中本就在负压环境下，磷酸中的氟已经和高效脱氟剂反应相当剧烈，增加或降低搅拌转速对反应没有较大的影响；同时，考虑到过高搅拌转速不仅会造成磷酸液体飞溅，也会增加能源消耗。因此，确定反应体系的最佳搅拌转速为1 800 r/min。

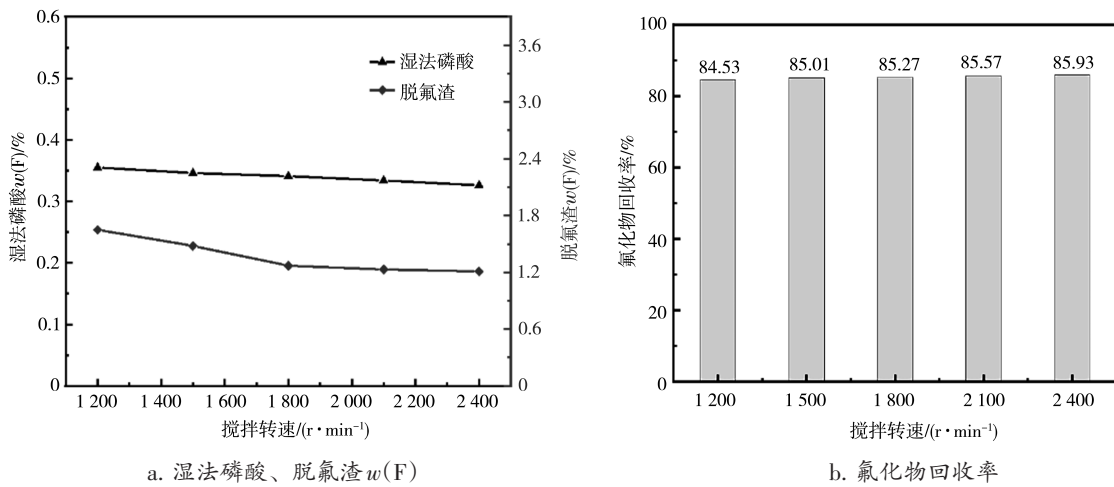


图3 搅拌转速对湿法磷酸、脱氟渣氟含量以及氟化物回收率的影响

Fig. 3 The influence of stirring speed on the fluorine content of wet-process phosphoric acid and defluorination slag, and fluoride recovery rate

2.3 反应温度对氟化物强化逸出的影响

在高效脱氟剂纳米活性硅用量为5 kg/t、搅拌转速为1 800 r/min的条件下，探究反应温度对磷酸中氟化物强化逸出的影响，结果如图4所示。

由图4可知，随着反应温度逐渐增加，湿法磷酸的氟含量基本保持不变，脱氟渣的氟含量缓慢降低，同样氟化物的回收率也基本保持同一个水平。

这同样是因为高效脱氟剂的活性较强，低温下已经能与磷酸中的氟进行充分反应，同时温度升高可能会增加氟硅酸盐沉淀的溶解度，使脱氟渣变少，同时脱氟渣的氟含量降低。然而温度升高会大幅度增加工业应用的成本。因此，综合考虑，确定体系的反应温度保持在90 °C，在节约成本的情况下最大限度降低脱氟渣的氟含量。

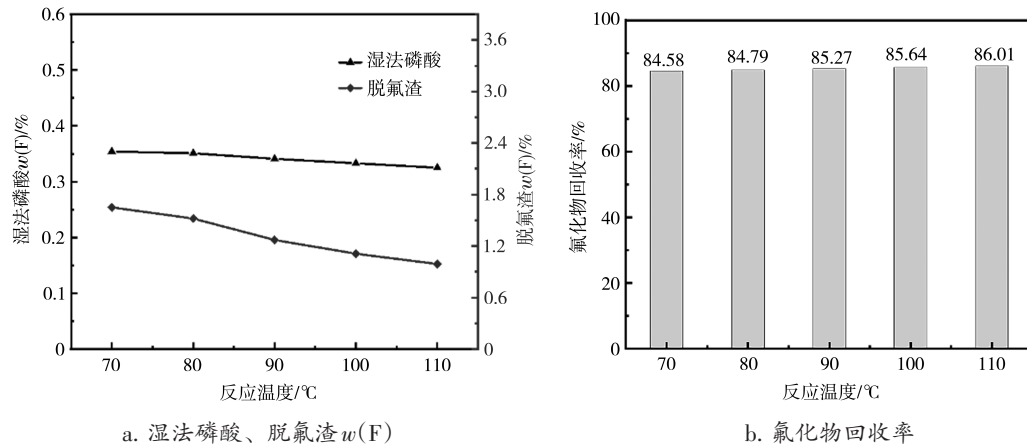


图4 反应温度对湿法磷酸、脱氟渣氟含量以及氟化物回收率的影响

Fig. 4 The influence of reaction temperature on the fluorine content of wet-process phosphoric acid and defluorination slag, and fluoride recovery rate

2.4 脱氟剂对比实验

为了进一步验证纳米活性硅高效脱氟剂的反应性能,本研究选择传统的脱氟剂石英粉、白炭黑和硅藻土进行了对比实验,各组实验的反应条件相同,其工艺条件为:4种脱氟剂用量均为5 kg/t,体系中反应温度为90 °C,搅拌转速为1 800 r/min,结果如图5所示。

由图5可知,在未加脱氟剂的条件下,浓缩后磷酸和脱氟渣中氟化物含量均处于较高的水平,其

氟化物的回收率只有58.61%,说明不添加脱氟剂很难在磷酸浓缩过程中促进氟化物的逸出;向浓缩系统中加入脱氟剂,传统的脱氟剂石英粉、硅藻土和白炭黑均能在一定程度上降低磷酸中氟化物的含量并促进氟化物的强化逸出,且逸出程度相当,氟化物的回收率约为73%。而与传统脱氟剂相比,纳米活性硅不仅能降低湿法磷酸中氟化物的含量,而且能够显著降低脱氟渣中氟化物含量,使得氟化物的回收率大幅度提高至85.27%,提升效果显著。

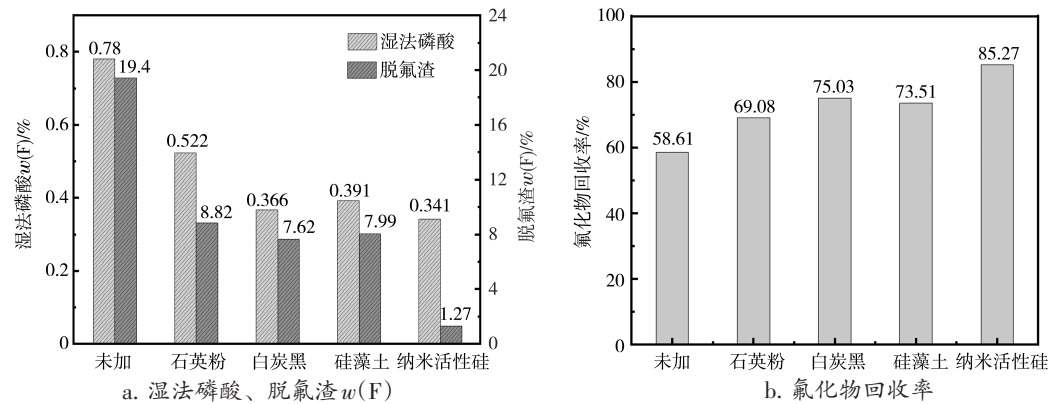
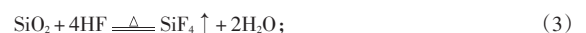


图5 不同脱氟剂对湿法磷酸、脱氟渣氟含量以及氟化物回收率的影响

Fig. 5 The influence of defluorination agent on the fluorine content of wet-process phosphoric acid and defluorination slag, and fluoride recovery rate

前期研究表明,湿法磷酸中氟化物的存在形式主要为HF、H₂SiF₆和金属氟络合物,其中金属氟络合物的存在形式比较稳定,因此,提升氟化物回收的主要途径是促进HF和H₂SiF₆两者向SiF₄气体的转化^[10]。本研究开发的脱氟剂具有更高的氟化物回收率,这主要是因为相较于传统脱氟剂,开发的脱氟剂纳米活性硅中活性二氧化硅含量更高,在湿法磷酸浓缩过程中,这些活性二氧化硅会优先和磷酸

中的HF和H₂SiF₆反应,生成SiF₄气体向外逸出,如方程(2)至(4)所示。



此外,由于脱氟剂的加入,磷酸中的H₂SiF₆被优先反应,其含量一直处于较低水平,即其无法与磷酸中的Na⁺和K⁺反应生成Na₂SiF₆和K₂SiF₆沉淀,

进而阻止了氟化物向固相脱氟渣的转移。通过这两种途径，脱氟剂促进了磷酸中氟化物向气相的转移，大幅度提升了氟化物回收率。

因此，可以发现，纳米活性硅可以显著促进磷酸中氟化物的强化逸出，是一种新型、高效的脱氟剂。

2.5 反应动力学研究

反应动力学对揭示纳米活性硅和氟化物之间的反应效率尤为重要。因此，本研究在上述最优工艺的基础上，在80、90、100℃条件下进行了动力学研究，结果如图6所示。

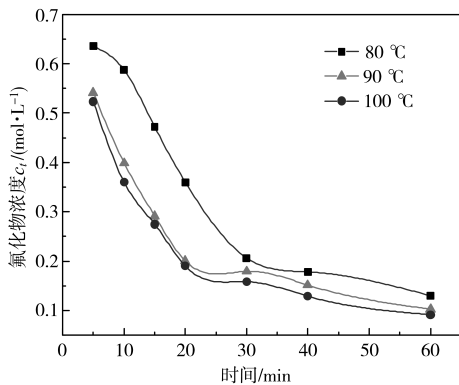


图6 不同温度下纳米活性硅与氟化物反应动力学

Fig. 6 Reaction kinetics of nano-active silicon and fluoride at different temperatures

由图6可知，随着反应温度逐渐升高，磷酸中

氟化物达到平衡浓度需要时间逐渐缩短。当体系的反应温度为80℃时，氟化物达到平衡浓度需要30 min，而将体系反应温度升高至90℃和100℃时，氟化物仅需20 min就可达到平衡浓度。升高温度，分子间运动加剧，高效脱氟剂与氟化物之间的碰撞概率大大增加，两者之间的反应速率加快^[11]。

2.5.1 动力学模型推导与反应级数确定

本研究中，以零级、一级和二级反应动力学模型对上述数据进行拟合。

零级反应动力学模型：

$$c_t - c_0 = k_0 t \tag{5}$$

一级反应动力学模型：

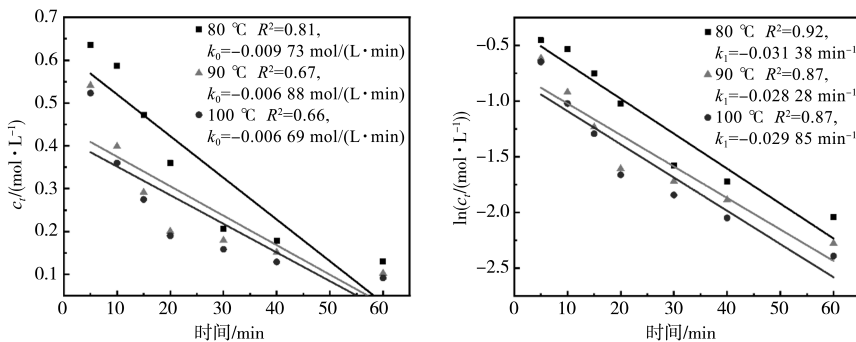
$$\ln c_t = \ln c_0 - k_1 t \tag{6}$$

二级反应动力学模型：

$$\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0} = k_2 t \tag{7}$$

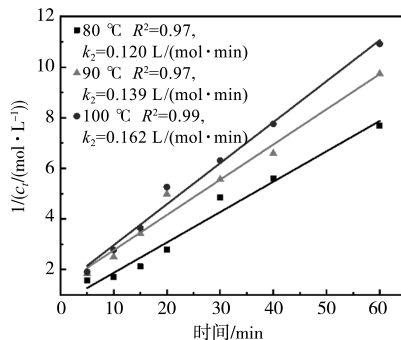
式中： c_0 和 c_t 分别表示初始时间和 t 时间氟化物浓度； k_0 、 k_1 和 k_2 分别为零级、一级、二级反应速率常数。

使用3种模型对动力学数据进行拟合，结果见图7。由图7可知，与零级和一级反应动力学模型相比，3个温度下，二级反应动力学模型的拟合度 R^2 更高（分别为0.97、0.97和0.99），表明3种反应温度下，高效脱氟剂和磷酸中氟化物的反应均符合



a. 零级反应动力学拟合

b. 一级反应动力学拟合



c. 二级反应动力学拟合

图7 零级、一级和二级反应动力学拟合

Fig. 7 Fitting of zero order, first-order and second-order reaction kinetics

二级反应动力学模型；同时，随着反应温度不断升高，二级反应速率常数 k_2 逐渐增加，更加表明升高温度可以提高高效脱氟剂和氟化物之间的反应速率，继而促进含氟气体的生成与逸出。

2.5.2 反应活化能确定

为进一步揭示高效脱氟剂和氟化物之间的反应行为，在上述反应动力学的基础上，利用 Arrhenius 公式对反应活化能进行计算^[12]：

$$k_2 = A \exp(-E/(RT)) \quad (8)$$

取对数得：

$$\ln k_2 = \ln A - E/(RT) \quad (9)$$

式中， k_2 为二级反应的反应速率常数，L/(mol·min)； A 和 E 都是近似与温度无关的常数； A 为指前因子， E 为反应的活化能，J/mol； R 为气体常数，8.314 J/(mol·K)； T 为反应温度，K。

通过式(9)对数据进行拟合，结果见图8。由图8可知，高效脱氟剂和氟化物反应的活化能 E 为16.42 kJ/mol，处于较低水平，表明高效脱氟剂较为容易与氟化物发生反应，继而促进磷酸中氟化物的强化逸出，提高氟化物的回收率^[12]。

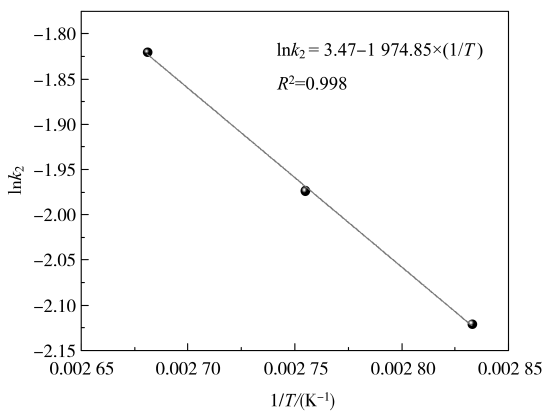


图8 二级反应活化能拟合

Fig. 8 Fitting of activation energy for second-order reaction

3 结论

(1) 纳米活性硅是一种新型高效脱氟剂，相较于传统脱氟剂，其可以大幅度强化磷酸中氟化物的逸出、回收。

(2) 纳米活性硅强化氟逸出回收的最佳工艺条件为：纳米活性硅用量5 kg/t，搅拌转速1 800 r/min，反应温度90 ℃。此工艺下，磷酸和脱氟渣中 $w(F)$ 可分别降至0.341%和1.27%，氟化物的回收率提升至85.27%，较空白浓缩提升了26.66个百分点。

(3) 纳米活性硅和磷酸中氟化物的反应符合二级反应动力学模型，其反应活化能为16.42 kJ/mol。

[参考文献]

- [1] 马建明,冉启洋.氟—我国矿产资源开发利用的新矿种[J].国土资源情报,2014(4):13-16.
MA J M, RAN Q Y. Fluorine—A New Type of Minerals Exploited and Utilized in China[J]. Natural Resources Information, 2014 (4):13-16.
- [2] 段思勤,蔡杰,姜威,等.湿法磷酸装置提高氟收率技术改造[J].生态产业科学与磷氟工程, 2025,40(3):73-77.
DUAN S Q, CAI J, JIANG W, et al. Technical transformation of wet-process phosphoric acid plant to increase fluorine yield [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(3):73-77.
- [3] 厉华.湿法磷酸含氟尾气中氟回收工艺现状与进展[J].生态产业科学与磷氟工程, 2025,40(4):67-74.
LI H. Status and progress of fluorine recovery process in WPA production [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(4):67-74.
- [4] 方竹莹,杨文娟,彭桦,等.湿法磷酸净化技术概述[J].云南化工,2021,48(11):29-30.
FANG Z K, YANG W J, PENG H, et al. Purification Technology of Wet Phosphoric Acid[J]. Yunnan Chemical Technology, 2021, 48(11):29-30.
- [5] 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.
AI P P, PENG Z 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.
- [6] PENG B X, MA Z, ZHU Y B, et al. Release and recovery of fluorine and iodine in the production and concentration of wet-process phosphoric acid from phosphate rock [J]. Minerals Engineering, 2022,188:107843.
- [7] HE B B, ZU Y, NIE Y X, et al. Investigation on the fluorine recovery mechanism by air stripping for synthetic and industrial wet process phosphoric acid[J]. Carbon Letters, 2023, 33(7): 2313-2325.
- [8] LI H Q, LIU C L, PENG Z K, et al. Utilization of methyltrichlorosilane as a novel and efficient reagent to enhance fluorine recovery from wet-process phosphoric acid [J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 444:141295.
- [9] XIANG B, TANG J X, FENG X J, et al. Preparation of aluminium-hydroxide-modified diatomite and its fluoride adsorption mechanism[J]. Scientific Reports, 2023, 13(1):3871.
- [10] HE B B, ZHU Y Z, ZU Y, et al. Designing an efficient fluorine recovery strategy for wet-process phosphoric acid purification by disclosing competitive complexation behavior between fluorine species and metal cations[J]. Separation and Purification Technology, 2023,320:124219.
- [11] 陈迎新.湿法磷酸生产中氟化物溢出行为强化及机理研究[D].武汉:武汉工程大学,2023.
CHEN Y X. Study on The Promotion and Mechanism of Fluorine Spillover in The Production of Wet-process Phosphoric Acid[D]. Wuhan:Wuhan Institute of Technology, 2023.
- [12] 林晓璇,王如意.臭氧/过硫酸氢钾体系降解酮洛芬的动力学研究[J].广州化工,2022,50(6):55-57,71.
LIN X X, WANG R Y. Study on Ketoprofen Degradation Kinetics under Ozone/Potassium Peroxy Monosulfate[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(6):55-57,71.