

湿法磷酸生产中提高氟收率的技术方案

刘正东^{1,2}, 姜 威^{1,2}, 龚 丽^{1,2}

(1. 云南磷化集团有限公司 磷化工事业部, 云南 昆明 650600;
2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650600)

[摘要] 阐述湿法磷酸生产中氟的存在状态, 对比现有脱氟技术的优缺点。介绍实际生产过程中提高氟收率的技术方案, 包括在反应工序生产中浓度氟硅酸, 优化工艺及设备, 提高浓缩气体的洗涤效率和浓缩过程氟的逸出量, 生产低氟含量的浓磷酸产品, 真空浓缩脱氟串联气提脱氟一体化技术的运用。总结氟回收前沿技术研究进展, 指出未来湿法磷酸氟回收技术的开发与研究应朝着更加节能、高效、环保、经济的方向发展。

[关键词] 湿法磷酸; 氟; 赋存形态; 氟收率

[中图分类号] TQ126.3³5 [文献标志码] A [文章编号] 2097-4566 (2025) 07-0041-05

Technical scheme for improving fluorine yield in wet-process phosphoric acid production

LIU Zhengdong^{1,2}, JIANG Wei^{1,2}, GONG Li^{1,2}

(1. Phosphorus Chemical Division, Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650600, China; 2. National Engineering and Technology Research Center for the Development and Utilization of Phosphorus Resource, Kunming 650600, China)

Abstract: The occurrence forms of fluorine in wet-process phosphoric acid production are elaborated and the advantages and disadvantages of existing defluorination technologies are compared. Technical solutions to improve fluorine yield in actual production processes are introduced, including production middle concentration of fluorosilicic acid in the reaction process, optimizing processes and equipment, improving the washing efficiency of concentrated gas and the amount of fluorine emitted during the concentration process, producing low fluorine content concentrated phosphoric acid products, the application of vacuum concentration defluorination and series gas defluorination integrated technology. The research progress of cutting-edge technologies for fluorine recovery are summarized. It is pointed out that the development and research of fluorine recovery technology for wet-process phosphoric acid in the future should move towards a more energy-efficient, efficient, environmentally friendly and economical direction.

Key words: wet-process phosphoric acid; fluorine; occurrence form; fluorine yield

氟资源作为现代工业体系中的关键战略元素, 其不可替代性已渗透至国民经济发展的核心领域, 它广泛应用于化工、冶金、电子、新能源等众多领域^[1]。我国氟化学工业发展历程可追溯至20世纪中叶, 自1950年起步以来历经3个关键发展阶段。经过六十余年的技术积累与产业升级, 当前全行业产能规模已突破640万t/a, 年度经济总量跨越千亿元门槛, 形成涵盖基础原料、功能材料及高附加值产品的立体化产业格局。具体而言, 氟化工产业体系囊括四大核心板块: 无机氟化学制品、氟碳化合物、高性能含氟聚合物以及高纯度氟精细化学品, 构建起从基础原料到终端应用的完整产业链条, 在产业规模与技术层级方面均达到国际先进水平。随着氟化工行业的蓬勃发展以及战略性新兴产业对氟

产品需求的急剧增加, 氟资源的重要性愈发凸显, 需求量不断增加。

当前全球工业化氟元素供给体系主要依托两种矿产资源——萤石与磷矿。我国作为氟化工产业大国, 截至2023年战略资源萤石的探明储量为4200万t, 但年度开采消耗量已达630万t, 静态保障年限不足7年, 直接导致萤石资源的战略价值急剧攀

[收稿日期] 2025-04-27

[作者简介] 刘正东(1969-), 男, 云南江川人, 高级工程师, 从事化工生产工艺管理和工程建设管理工作。

[通信作者] 姜 威(1985-), 男, 湖北鄂州人, 高级工程师, 主要从事磷化工质量监督和研发工作。

[基金项目] 云南省科技人才与平台计划项目“技术人才培养对象项目姜威”(202405AD350014); 云南省磷化工节能与新材料重点实验室(2019)

升。基于国家资源安全考量,自2016年起萤石已被正式纳入战略性矿产资源监管体系,通过开采总量控制、战略储备制度等政策工具强化资源管控,其战略地位等同于稀土、钨等关键矿产,这标志着我国氟化工产业的可持续发展已上升到国家资源战略层面。随着政策监管力度不断加大,开采量受到严格管控,从磷矿石伴生资源中回收氟成为满足氟化工行业原料需求的重要途径,同时也是磷化工行业实现绿色发展、治理环境污染的关键举措。

我国地质勘查数据显示,磷矿资源作为战略性矿产的重要组成部分,探明总储量达36.9亿t。值得注意的是,其中赋存的伴生氟元素在全国氟资源总量中占比高达87%,构成我国氟化工产业的核心资源基础。如何把磷矿中的氟进行高效回收,是当前湿法磷酸生产中面临的重大挑战。

1 湿法磷酸中氟的存在形态

在湿法磷酸生产过程中,硫酸二水法工艺应用最多,产能占比超过90%,以该生产工艺为例,硫酸与磷矿在萃取槽中反应生成二水硫酸钙和稀磷酸,磷矿石中的氟反应后以3种存在状态,分别进入气相、固相和液相中。其中,反应后进入气相中的氟为5%~10%,进入磷石膏固相的氟占15%~20%,稀磷酸液相保留了70%~80%的氟^[2],目前气相氟和液相氟的回收利用成为各生产厂家研究开发的重点,固相氟的回收利用较为困难。

1.1 固相中的氟

进入固相的氟主要存在于磷石膏中。磷石膏是湿法磷酸生产的主要副产物,其中的氟一部分以难溶的氟化物形式存在,如 CaF_2 、 CaSiF_6 、 K_2SiF_6 / Na_2SiF_6 等。其中 CaF_2 、 CaSiF_6 与磷石膏晶格中的其他离子发生置换或吸附作用,例如,当反应条件控制不当时, CaF_2 、 CaSiF_6 会与 CaSO_4 共同结晶,使得磷石膏中的氟含量升高。此外,磷石膏中的氟还可能与其中的有机物、微量元素等相互作用,进一步影响其性质和后续的资源化利用。

1.2 液相中的氟

当磷矿与硫酸反应时,磷矿中的氟磷灰石($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)与硫酸作用,氟元素被释放出来,部分氟离子与体系中的硅元素结合生成氟硅酸。在磷酸液相中,氟主要以氢氟酸(HF)、氟硅酸(H_2SiF_6)及其盐类等形式存在。

此外,矿石中的氟还可能与其夹带的金属阳离子结合形成一些金属氟化物络合物,如 AlF_6^{3-} 、 FeF_6^{3-} 等^[3],这些络合物的存在会影响氟的回收效

率和回收工艺的选择。

1.3 气相中的氟

在磷矿石被酸分解过程中,磷矿石中的部分氟以气态形式逸出。气相中的氟以挥发性极强的氟化氢(HF)与四氟化硅(SiF_4)为主要存在形式,二者占比可达气相氟总量的85%以上。在酸解过程中,当体系中有活性 SiO_2 存在时,氟硅酸会与活性 SiO_2 发生反应,生成 SiF_4 气体释放到气相中。

稀磷酸真空浓缩过程中,液相氟会大量逸出转化成气态氟,逸出到气相的氟占磷矿中总氟的40%~45%。随着磷酸浓度提高,氟的逸出效率增加,且气相中HF与 SiF_4 摩尔比会发生变化。当磷酸 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 达到52%时,HF与 SiF_4 摩尔比 >2 ,此时在氟吸收系统中不会有硅胶析出^[4],有利于后续对气相氟的回收处理。

2 湿法磷酸生产中常用氟回收技术对比

目前湿法磷酸生产中氟回收技术主要有化学沉淀法、浓缩法、汽提法、溶剂萃取法。但这些方法都存在一定的局限性。化学沉淀法,一方面磷矿中伴生的铁、铝等金属杂质会对化学沉淀法脱氟产生干扰,从而降低氟的脱除率;另一方面,沉淀剂的加入量需要严格控制,加入过少则氟脱除不完全,加入过多则会引入新的杂质离子,影响磷酸产品的质量,同时酸中的固相物也会进入沉淀物中,对氟的深加工应用造成干扰^[5]。浓缩法能源消耗巨大,成本较高,氟收率低^[6]。汽提法,可以得到磷氟比值较高的产品,没有金属离子加入,所产脱氟磷酸品质高,但缺点是能耗较高,为了使氟有效逸出,需要将磷酸加热到较高温度,并且持续通入大量的蒸汽或惰性气体,不仅需要消耗大量的热量,还增加了脱氟设备的运行成本^[7]。此外,因为含氟气体具有较强的腐蚀性,汽提过程中对设备的耐腐蚀性要求较高,容易对设备造成损坏,增加了设备维护和更换的费用。溶剂萃取法,一方面,溶剂回收较为困难,需要复杂的蒸馏、精馏等操作,且在回收过程中溶剂容易损失,增加了生产成本;另一方面,该方法工艺流程复杂,需要多个萃取、反萃取步骤以及相应的设备,对操作条件要求严格,操作过程烦琐,不利于大规模工业化应用。

3 湿法磷酸实际生产过程中提高氟收率的技术方案

二水法湿法磷酸生产中,在反应、浓缩过程中,大量的氟逸出到气相中,提高气相中氟的收率是提高氟收率的主要手段。现阶段生产上采用控制不同浓度的氟硅酸产品、改进含氟尾气洗涤系统

等措施提高洗涤吸收效率。

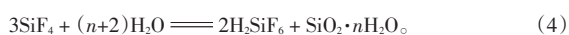
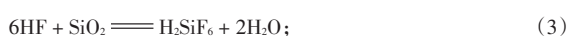
3.1 反应工序生产中浓度氟硅酸

反应槽中硫酸与磷矿石反应，矿石中5%~10%的氟进入反应尾气中。传统磷酸生产过程中，在这段只是进行气体洗涤，不产出氟硅酸，氟没有得到充分利用。通过工艺技术优化，在反应尾气进入原洗涤系统前增加一级洗涤塔，出塔后的气体再进入原洗涤系统，通过循环提浓产出 $w(\text{F})$ 8%~10%的稀氟硅酸，每吨磷酸($w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 100%)可以产出纯氟硅酸5~6 kg。

3.2 提高浓缩气体的洗涤效率

在湿法磷酸生产流程中二水法工艺得到的稀磷酸初始 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 仅为24%~26%，无法满足后续工艺生产的要求，因此需将稀磷酸浓度进行提升，通常采用减压浓缩工艺，磷酸通过循环在石墨换热器中被间接加热升温，从换热器出来的磷酸立即进入闪蒸室中，因压力突降，磷酸沸点降低，酸中的水分大量蒸发，磷酸浓度提高，同时磷酸中的含氟物质也大量逸出到水蒸气中形成含氟气体(HF、 SiF_4)，用洗涤液循环洗涤含氟气体、提浓得到 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 18%左右的氟硅酸溶液，作为产品供后续装置作为原料使用。

在湿法磷酸浓缩工艺中，氟硅酸的热分解动力学受体系酸浓度调控显著。当系统处于浓缩启动阶段或磷酸 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 低于50%时，分解产物的气相组分呈现HF与 SiF_4 的摩尔比 <2 的特征(典型值为1.2~1.8)。在此工况下，采用水吸收工艺处理含氟尾气时，过量 SiF_4 与 H_2O 发生水解反应，该过程伴随硅酸 H_4SiO_4 中间体的形成，并在酸性环境中经缩聚作用生成胶态二氧化硅($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。这种硅胶的析出会造成管道结垢、堵塞，严重影响装置连续运行周期。而当磷酸浓度突破 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 50%阈值时，液相中游离 F^- 活度提升，促使分解平衡向HF方向偏移($n(\text{HF})/n(\text{SiF}_4) > 2$)，此时四氟化硅的传质驱动力显著降低，其水解反应被热力学抑制，从而有效规避硅胶生成风险。



浓缩工序氟尾气洗涤的目的就是将闪蒸室顶部出来的含氟气体中的氟通过洗涤系统处理转化为可以深加工利用的 H_2SiF_6 ，含氟气体中的HF和 SiF_4 进入两级逆流吸收系统，借助气液接触界面从气相转

移至液相。

浓缩氟回收系统采用两级逆流循环洗涤，每级洗涤系统由洗涤塔、洗涤液循环槽、洗涤液循环泵、循环管道、环管及多组喷头组成，浓缩闪蒸出来的含氟气体首先切线进入第一级洗涤系统，洗涤后的含氟气体再进入第二级洗涤系统，第二级的洗涤液作为第一级洗涤的补充液，氟硅酸由第一级洗涤系统产出。

在常规设计上氟的洗涤方式为管道洗涤+塔内洗涤的组合洗涤方式，第一氟洗涤塔采用3个管道喷头+3组塔洗涤喷头，第二氟洗涤塔为3个管道喷头+2组塔洗涤喷头，每组塔喷头利用循环泵通过环形管道输送洗涤液。喷头数量多且单个喷头流量小，管道内液体流速较慢，硅胶颗粒溶液易在喷头处沉积堵塞，导致循环液流量下降，气体直接短路，洗涤效果明显变差。进喷头前的环管采用等径设置，管子为内衬防腐材料的钢管，使用一段时间后出现结垢，造成洗液流量下降。特别是靠尾端的喷头由于压力低，水量小，极易出现堵塞影响洗涤效果。

为了解决洗涤系统存在的洗涤效率差的问题，对原洗涤系统的喷淋装置进行优化，提高装置的洗涤效率，避免氟未被洗涤回收而转移至循环水，影响生产系统。

(1) 将原等径钢制环形管替换为八边形模块化钢架分配器，采用快拆式法兰连接，设计制作、拆装清理极为方便。为减少温度变化导致的形变压力对分配器设备的影响，在每个环形分配器的出口处加装膨胀节，见图1。

(2) 环管材质由刚性结构升级为钢骨架聚乙烯复合管，该复合管具有一定的韧性、耐敲打，抗冲击能力强，拆卸清理、恢复安装效率高，密封性好，不会出现滴漏，耐腐蚀，内壁光滑输送阻力小，不易结垢。

(3) 八边形模块化钢架分配器采用变径设计，以减少环管尾端因流速下降造成硅胶沉积而引发堵塞，有效解决堵塞导致的洗涤效率下降问题。

(4) 合理调整喷头口径，喷头口径由DN80和DN100优化为DN150，减少原喷头口径偏小容易出现小块状结垢物堵在喷头出口处使整个喷头堵塞造成洗涤失效的现象，改善洗涤状况，提升洗涤效率。改造后，循环泵流量没有相应变大，为减少因喷头口径变大导致流量不足的问题发生，将第一氟洗涤塔下面一组喷头取消，第二氟洗涤塔的管道洗涤喷头减少一半，通过合理减少喷头数量确保每个

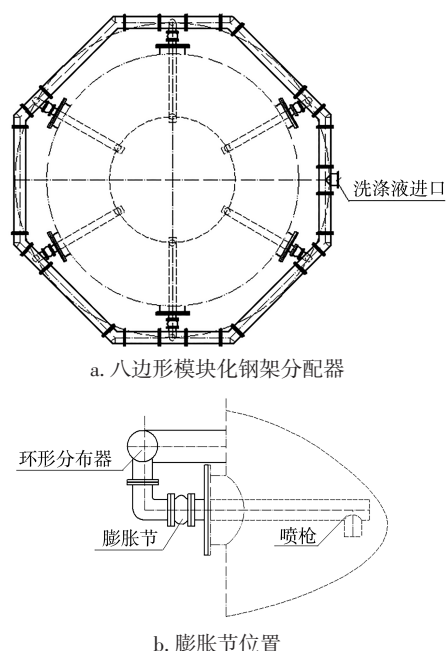


图1 八边形模块化钢架分布器结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of octagonal modular steel frame distributor structure

喷头流量满足需求^[8]。

磷酸在浓缩过程中，磷酸中的氟有60%~70%逸出到气体中，洗涤效率的提高有利于提高氟收率，减少氟进入酸性循环水中造成的氟损失。通过上述优化，氟的洗涤收率由75%提升到85%，每吨 P_2O_5 的氟回收量增加了7 kg以上。

3.3 提高浓缩过程氟的逸出量

常规磷酸浓缩过程中氟的逸出量为稀磷酸中氟的60%~70%，将一级浓缩工艺改成分段浓缩工艺，一段浓缩将磷酸 $w(P_2O_5)$ 提升至40%~42%，进入澄清槽，澄清分离后上部清酸再送到二段浓缩，同时在酸中加入相应比例的脱氟剂（如硅藻土），在浓缩过程中脱氟剂中的硅与磷酸中的氟反应变成四氟化硅气体逸出，从而使磷酸中的氟进一步降低，有效提升氟的逸出量，每吨 P_2O_5 氟的逸出量增加8~10 kg，效果非常明显。

3.4 生产低氟含量的浓磷酸产品

采用空气气提脱氟技术，将浓缩得到的浓磷酸经澄清分离，清酸送到气体脱氟塔中，同时在酸中加入一定比例的白炭黑作为脱氟剂，脱氟塔中的酸通过循环酸泵输送进入石墨换热器中与蒸汽进行间接换热，控制酸温到105℃，加热后的磷酸从脱氟塔上部喷头喷出，下落的酸与风机抽吸从脱氟塔下部进入的空气逆流接触，气液间进行传质传热，酸中的氟与白炭黑反应生成的四氟化硅气体进

入空气被带出，酸中的氟不断下降，生产中可做到 $m(P_2O_5)/m(F) \geq 300$ ，得到 $w(F) \leq 0.16\%$ 的磷酸产品，使每吨折纯磷酸的氟硅酸收率达到78 kg，大幅度提高单位磷酸的氟硅酸收率。

3.5 真空浓缩脱氟串联气提脱氟一体化技术

生产上将浓缩分为两段浓缩， $w(P_2O_5)$ 40%左右的一段浓缩酸经澄清后进入二段浓缩，在酸中加入脱氟剂，控制循环酸温度在80~84℃，将磷酸浓缩到 $w(P_2O_5)$ 48%时，浓缩出来的酸直接串接气提脱氟装置，气提脱氟装置采用相同系列的四级脱氟塔串联生产，控制酸温在102~105℃，脱氟合格酸作为成品酸使用，浓缩脱氟与气提串联脱氟技术的综合运用，提高了装置的生产效率，脱氟效率提升30%。

4 氟回收的前沿技术研究进展

4.1 共沉淀技术

近期，昆明理工大学化学工程学院磷化工团队开发了共沉淀技术用于实现湿法磷酸中氟回收和金属杂质的同时去除。该团队通过设计金属阳离子(Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+})与 F^- 在水溶液和磷酸体系中不同摩尔比的组合，探索共沉淀规律。

研究表明，在水溶液中当 $n(Na^+):n(Al^{3+}):n(Mg^{2+}):n(F^-) = 5.0:1.5:1.0:6.0$ 时， Na^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 和 F^- 最终以 $NaAlMgF_6$ 和 Na_3AlF_6 的形式共沉淀，氟去除率可达90%以上。通过密度泛函理论(DFT)计算联合X射线衍射(XRD)表征进一步证实了 $NaMgAlF_6$ 沉淀结构最稳定。在此基础上，在工业湿法磷酸(WPA)中额外加入 Na^+ 和 F^- ，使 Na^+ 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 和 F^- 以 $NaAlMgF_6$ 的形式共沉淀，在最佳工艺条件下，氟的脱除率可达90%以上。此外，还实现了 Na^+ 和 F^- 的低成本循环回收^[9]。该技术为磷矿及其他矿石中氟资源的高效利用提供了新的思路和方法，具有重要的经济和环境意义。

4.2 磷石膏固相氟回收新技术

为解决磷石膏中氟回收的难题，一些研发团队开发了磷石膏固相氟回收新技术。该技术通过对磷石膏进行预处理，改变其中氟的赋存形态，使其更易于分离回收。例如，采用特定的化学试剂对磷石膏进行浸泡、反应，使其中的难溶性氟化物转化为可溶性氟化物，然后通过水洗、过滤等操作将氟从磷石膏中分离出来，从而将固相氟转变为液相氟加以利用，提高了磷矿石中氟的收率。

还有研究利用高温煅烧等方法，使磷石膏中的氟在高温下以气态形式逸出，再对逸出的含氟气体进行收集处理。通过优化煅烧温度、时间等工艺参

数,提高氟的逸出率和回收效率^[10]。

新技术的开发为磷石膏综合利用开辟了新途径,不仅可以回收氟资源,还能降低磷石膏中氟含量,提高磷石膏的品质,减少其对环境的潜在危害。

4.3 液相氟梯级逆流-减压浓缩耦合回收新技术

针对磷酸中液相氟回收效率低的问题,云南磷化集团有限公司国家磷资源开发利用工程技术研究中心研发了液相氟梯级逆流-减压浓缩耦合回收新技术。该技术将梯级逆流萃取与减压浓缩相结合,充分利用了不同浓度、温度、压力下磷酸中氟的挥发特性。在梯级逆流过程中,通过多级反应,逐步将磷酸溶液中的氟从液相转移到气相中,提高气相中氟的富集程度。然后,对装置进行减压浓缩,降低体系压力,使氟在较低温度下以气态形式逸出,便于吸收回收。该技术相比传统的浓缩法和气提法^[11],具有能耗低、氟回收率高的优点,同时减少了设备的腐蚀问题,为液相氟的高效回收提供了一种可行的解决方案。

4.4 浓缩渣酸氟回收技术

四川大学开发了含磷氟渣的氟回收工艺技术,在含磷氟渣中加入硫酸和空气进行气提,气提后的固相再通过反应生产出磷酸回收使用,氟、硅、磷的回收率可以达到95%以上,大幅度提升资源的综合利用率。渣酸氟回收利用工艺流程见图2^[12]。

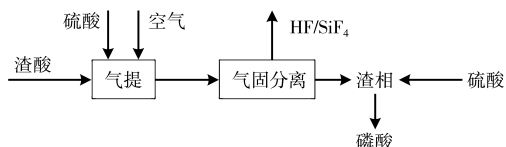


图2 渣酸氟回收利用工艺流程

Fig. 2 Schematic diagram of recycling and utilization of fluorine in slag acid

湿法磷酸浓缩及储存过程中,会有相应的继沉淀盐产生,含有这些沉淀物的磷酸杂质含量高,品质下降,只能用来生产低品质的化肥产品,由于这部分酸中的固相物氟含量较高($w(\text{F})$ 4%左右),酸中的氟进入化肥中,造成氟的损失增加,降低单位磷酸氟的回收率,作为化肥施用还会对环境造成影响。利用该技术对浓缩过程中产生的渣酸中的氟、硅、磷进行回收,可大幅度提升资源利用率。

5 结论与展望

5.1 结论

随着氟资源战略地位日益提升以及磷化工行业环保要求不断提高,提高湿法磷酸生产中氟回收率

具有重要的现实意义。在实际生产中,通过在反应工序生产中浓度氟硅酸,浓缩工序提高气体洗涤效率及氟逸出量,生产低氟含量浓磷酸产品,应用真空浓缩脱氟串联气提脱氟一体化技术,可大幅度提高氟收率。

近年来,共沉淀技术、磷石膏固相氟回收及渣酸中氟的回收等新技术以及液相氟梯级逆流-减压浓缩耦合回收技术等前沿技术的研究取得了显著进展,为湿法磷酸氟回收提供了新的技术路线和方法。这些新技术在提高氟回收率、降低能耗、实现资源综合利用等方面展现出了良好的应用前景。

5.2 展望

未来,湿法磷酸氟回收技术的开发与研究应朝着更加节能、高效、环保、经济的方向发展。一方面,需要进一步深入研究氟在不同体系中的赋存形态和迁移转化规律,为开发更优化的回收技术提供理论基础。例如,加强对复杂体系中氟与其他元素相互作用机制的研究,以便更精准地设计回收工艺。另一方面,应加大对新技术的研发和推广力度。通过技术创新,不断改进现有技术的不足,如提高共沉淀技术中沉淀的选择性和稳定性,优化磷石膏固相氟回收技术的工艺流程以降低成本,完善液相氟梯级逆流-减压浓缩耦合回收技术的设备和操作条件等。同时,加强产学研合作,促进科研成果的快速转化和工业化应用,推动磷化工行业向绿色、可持续方向发展。

此外,还应关注氟回收过程中的副产物处理和综合利用问题。例如,在化学沉淀法中产生的沉淀废渣、溶剂萃取法中回收溶剂后的残留废液等,渣酸氟回收产生的固相物需要开发有效的处理方法,实现资源的综合化利用,减少对环境的影响。通过多方面的努力,有望实现湿法磷酸氟回收技术的重大突破,为氟化工行业和磷化工行业的协同发展提供有力支撑。

[参考文献]

- [1] 陈石义,张寿庭.我国氟化工产业中萤石资源利用现状与产业发展对策[J].资源与产业,2013,15(2):79-83.
CHEN S Y, ZANG S T. Approaches to use and development of fluorite resource in China's fluorine chemical industry [J]. Resources & Industries, 2013, 15 (2): 79-83.
- [2] 刘正东,姜威.高效磷酸钙盐生产技术[J].磷肥与复肥,2021,36(11):21-24.
LIU Z D, JIANG W. High-efficiency calcium phosphate production technology [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2021,36(11):21-24.

(下转第124页)