

氟硅酸脱砷实验研究

骆吉林^{1,2}, 夏飞龙^{1,2}

(1. 贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司, 贵州 福泉 550500; 2. 磷矿及其伴生资源绿色高效开发利用全国重点实验室氟硅新材料成果转化基地, 贵州 福泉 550500)

[摘要] 磷肥副产氟硅酸(H_2SiF_6)资源化利用价值高,但其含有的砷(As)杂质危害产品质量和环境安全,亟须深度脱除。采用硫化钠沉淀法脱除氟硅酸中砷,重点考察脱砷时间、硫化钠添加量、搅拌转速对砷脱除率的影响,并研究其脱砷热力学行为。研究表明:在反应时间120 min、硫化钠与As摩尔比为2:1、搅拌转速500 r/min条件下,砷脱除率为89.25%。热力学研究表明:硫化氢将五价砷还原到三价砷,负二价硫与三价砷反应生成 As_4S_6 ,最后得到氟硅酸钠、单质硫及砷沉淀物。本技术可有效净化氟硅酸,保障其安全高值化利用,应用前景广阔。

[关键词] 磷肥副产氟硅酸;脱砷;化学沉淀;资源化利用

[中图分类号] TQ124.3

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-4566 (2025) 07-0120-05

Study on arsenic removal from fluorosilicic acid

LUO Jilin^{1,2}, XIA Feilong^{1,2}

(1. Guizhou Wengfu Lantian Fluorchem Co., Ltd., Fuquan 550500, China; 2. Fluorosilicon New Materials Achievement Transformation Base of State Key Laboratory of Green and Efficient Development of Phosphorus Resources, Fuquan 550500, China)

Abstract: The by-product fluorosilicic acid (H_2SiF_6) from phosphate fertilizer has high resource utilization value. However, the arsenic (As) impurities it contains endanger the product quality and environmental safety, and its deep removal is urgently needed. The sodium sulfide precipitation method is used to remove arsenic in fluorosilicic acid, the effects of reaction time, sodium sulfide addition amount and stirring speed on arsenic removal rate are investigated, and its arsenic removal thermodynamic behavior is studied. The research results show that under the conditions of a reaction time of 120 min, a molar ratio of sodium sulfide addition to arsenic of 2:1, and a stirring speed of 500 r/min, the arsenic removal rate is 89.25%. Thermodynamic research indicates that hydrogen sulfide reduces pentavalent arsenic to trivalent arsenic, and divalent sulfide ions react with trivalent arsenic to form As_4S_6 , and finally sodium fluosilicate, sulfur and arsenic precipitates are obtained. This technology can effectively purify fluorosilicic acid, ensure its safe and high-value utilization, and has broad application prospects.

Key words: by-product fluorosilicic acid from phosphate fertilizer; arsenic removal; chemical precipitation; resource utilization

氟硅酸(H_2SiF_6)作为一种重要的化工原料,主要来源于湿法磷酸生产副产物。湿法磷酸生产过程中酸解工序、浓缩工序会释放气态氟化氢(HF)和四氟化硅(SiF_4),二者经水吸收后即得到氟硅酸^[1-2]。该化合物常温下表现为无色透明的强酸性液体,具有强腐蚀性和热不稳定性(受热分解为HF和 SiF_4)。在工业应用领域,氟硅酸的核心价值主要体现在两大方向:(1)氟化盐合成。作为制备氟化钠(NaF)、氟化铝(AlF_3)、冰晶石(Na_3AlF_6)等关键氟化盐的直接原料,这些产品广泛用于电解

铝、陶瓷釉料及防腐剂生产。(2)无水氟化氢(AHF)生产。通过与浓硫酸反应,氟硅酸可转化为高纯度的无水氟化氢,后者是现代氟化工产业链的基础原料,用于制冷剂、含氟聚合物及含氟电子化学品合成^[3-6]。当前,氟硅酸的高值利用技术已

[收稿日期] 2025-06-30

[作者简介] 骆吉林(1973-),男,贵州思南人,高级工程师,主要研究方向为磷矿伴生氟硅资源综合利用。

[通信作者] 夏飞龙(1993-),男,贵州长顺人,工程师,主要研究方向为磷矿伴生氟硅资源综合利用。

成为推动磷化工与氟化工协同发展的关键节点，其产业化进程不仅体现了循环经济“减量化、再利用、资源化”原则，更为破解氟资源约束与环境污染双重难题提供了技术路径。

氟硅酸中高浓度砷杂质在无水氟化氢生产过程中随HF共挥发，导致无水氟化氢砷含量超标，不仅会造成氟化反应催化剂中毒，而且致使电子级氢氟酸因痕量金属污染丧失芯片蚀刻应用价值。目前脱砷技术研究聚焦于废水及低酸度体系，包括铁盐/铝盐共沉淀法、吸附剂捕集法、离子交换法及膜分离等方法^[7-11]。然而，针对湿法磷酸副产氟硅酸特有的高酸度复杂体系，目前深度脱砷研究仍属技术空白。

笔者以氟硅酸体系为研究对象，聚焦砷的高效、选择性脱除这一核心问题，旨在开发并优化一种兼具高脱除效率、优异选择性及良好经济可行性的创新脱砷工艺。通过对脱砷的深入探究及关键工艺参数的优化调控，致力于为氟硅酸的高纯化、清洁化利用（如制备高纯氟化学品、电子级氟化物等）提供技术支撑与系统的理论依据，从而有效解决制约相关行业可持续发展的关键痛点问题，如磷肥副产氟硅酸处理、氟化工行业原料来源。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

实验材料：氟硅酸溶液，某磷化工企业副产， $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 为30%， $w(\text{As})$ 为0.006%， $w(\text{Cl}^-)$ 为0.85%， $w(\text{SO}_4^{2-})$ 为0.035 2%， $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为0.021 3%；硫化钠，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司，用于提供硫源；去离子水，电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (25 °C)，用于溶液稀释与清洗。

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)，铂金埃尔默股份有限公司，检测条件：射频功率1 500 W，载气流速0.95 L/min，采样深度8 mm，砷元素检测限 (LOD) 为 0.02×10^{-9} (质荷比为75)，定量精度 (RSD) <2%。

1.2 实验方法

使用精密电子天平称取指定质量的分析纯硫化钠，溶解于去离子水中，定容至500 mL棕色容量瓶。将硫化钠储备液转移至带聚四氟乙烯旋塞的恒压滴液漏斗，漏斗经三颈法兰连接至反应器。在聚四氟乙烯内衬反应器中加入氟硅酸溶液，启动磁力搅拌。以恒速滴定模式滴加硫化钠溶液，通过微调旋塞开度控制液滴频率为2~3滴/s，反应全程维持密闭状态。反应结束后，立即将混合物转移至真空

抽滤，收集澄清滤液于预酸化聚乙烯瓶，并于4 °C冷藏。使用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 测定滤液砷浓度，并计算脱砷率。

2 实验结果与讨论

2.1 反应时间对脱砷效果的影响

实验固定条件：氟硅酸溶液 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 30%，硫化钠添加量 (硫化钠与As的摩尔比) 2:1，搅拌转速500 r/min。考察不同反应时间对氟硅酸脱砷效果的影响，实验结果见图1。

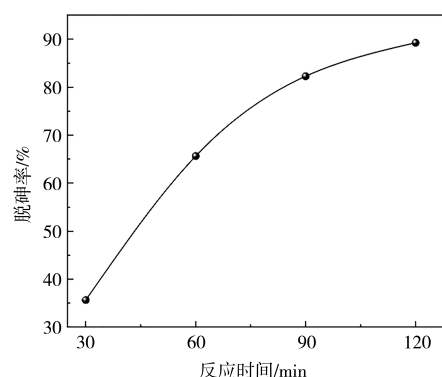


图1 反应时间对脱砷效果的影响

Fig. 1 The effect of reaction time on arsenic removal efficiency

由图1可知，砷脱除率呈现出对反应时间的显著依赖性，整体表现为随反应时间延长而持续升高的趋势。在反应初始阶段 (0~30 min)，脱砷率即达到35.65%，表明反应体系具备较快的初始反应活性。当反应时间延长至60 min时，脱砷率实现显著跃升，达到65.65%，较30 min时提升了30个百分点。继续反应至90 min，脱砷率进一步攀升至82.28%。在反应时间为120 min时，脱砷率高达89.25%。在反应初期，反应物浓度处于较高水平，反应驱动力强，反应速率较快，脱砷率在短时间内迅速上升。随着反应进程的推进，反应物被不断消耗，其浓度逐渐降低，导致瞬时反应速率呈现下降趋势。延长反应时间主要体现在：(1) 增加了反应物分子间有效碰撞的概率；(2) 促进了反应物和产物在溶液或固液界面的扩散传质过程；(3) 确保了反应向更彻底、更接近热力学平衡的方向进行。因此，尽管单位时间内的反应速率有所减缓，但累积反应量在足够长的时间内得以显著增加，最终实现了砷深度脱除，综合考虑，优选反应时间为120 min。

2.2 脱砷剂添加量对脱砷效果的影响

实验固定条件：氟硅酸溶液 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 30%，脱砷反应时间90 min，搅拌转速500 r/min。考察不同硫化钠添加量对氟硅酸脱砷效果的影响，实验结果见图2。

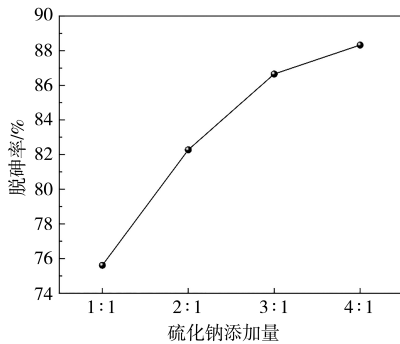


图2 不同硫化钠添加量对脱砷效果的影响

Fig. 2 The effect of different sodium sulfide addition amounts on arsenic removal efficiency

由图2可知，脱砷率表现出对硫化钠添加量的显著正相关关系，随硫化钠添加量增大呈持续上升趋势。当硫化钠与As的摩尔比为1:1时，脱砷率达到75.62%；将摩尔比提升至2:1后，脱砷率获得明显提升，达到82.28%，增幅约为6.66个百分点；继续增加硫化钠用量至3:1，脱砷率攀升至86.65%；当硫化钠投加量达到最高测试点（摩尔比4:1）时，脱砷率达到峰值，为88.32%。增加硫化钠投加量，脱砷率升高的原因在于直接提高了硫（S²⁻）的有效浓度。过量的硫确保与砷的反应更趋近于完全。然而，深入分析效率增幅变化发现：尽管脱砷率在测试范围内随硫化钠投加量单调递增，但效率提升的幅度（边际效益）随投加量增加而显著递减。这种显著的增幅衰减现象清晰地表明，当硫化钠投加量超过一定水平后，脱砷反应体系可能逐渐趋近于化学计量平衡或沉淀过程的饱和状态，继续过量投加硫化钠对脱砷效率的提升效果变得非常有限。综合考虑，优选硫化钠添加量为2:1。

2.3 搅拌转速对脱砷效果的影响

实验固定条件：氟硅酸溶液 $w(\text{H}_2\text{SiF}_6)$ 30%，硫化钠添加量为2:1，反应时间90 min。考察不同搅拌转速对氟硅酸脱砷效果的影响，实验结果见图3。

由图3可以看出，脱砷率对搅拌转速表现出强烈的正向响应，整体呈现显著的上升趋势。在较低搅拌强度（200 r/min）下，脱砷率已达到70.32%，表明即使初始混合条件，体系也具备一定的砷去除能力。当搅拌转速提升至500 r/min时，脱砷率跃升至82.28%，较搅拌转速为200 r/min时增幅高达11.96个百分点。这一显著的提升凸显了充分混合对反应过程的关键作用。继续增加搅拌强度至800 r/min，脱砷率进一步增长至85.62%，较500 r/min时提升了3.34个百分点，增幅虽仍为正，但已明显放缓。最终，在最高测试搅拌转速（1 100 r/min）

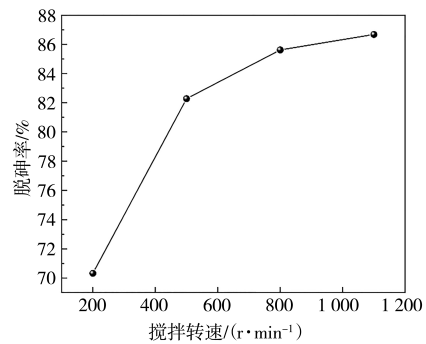


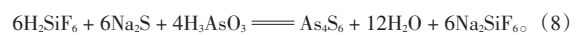
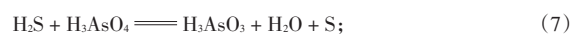
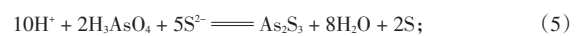
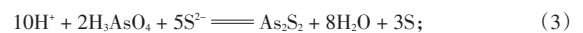
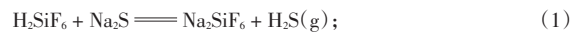
图3 不同搅拌转速对脱砷效果的影响

Fig. 3 The effect of different stirring speeds on arsenic removal efficiency

下，脱砷率达到峰值86.68%，但相较于800 r/min时的提升幅度仅为1.06个百分点，效率增益已微乎其微。搅拌加速硫扩散，促进砷与S²⁻的接触反应，同时防止硫化砷（As₂S₃）沉淀包裹活性位点；反应控制区搅拌转速超过临界值（800 r/min）后传质阻力基本消除，脱砷率增幅趋缓。综合考虑，反应搅拌转速优选500 r/min。

2.4 脱砷热力学研究

氟硅酸溶液脱砷可能涉及的化学反应见式（1）至（8）。温度取0~50℃，基于NIST（美国国家标准与技术研究院）数据库提供的基础数据推导计算吉布斯自由能，吉布斯自由能作为恒温恒压体系过程自发性的核心判据，其计算遵循热力学状态函数特性。基本原理由定义式 $G=H-TS$ 出发，计算结果如图4所示。



由图4可知，反应（1）至（8）都能进行自发反应，反应发生的优先顺序为：（4）>（5）>（3）>（8）>（1）>（6）>（2）>（7）。对比脱砷反应的吉布斯自由能，其产物生成的优先顺序为：As₄S₆>As₂S₃>As₂S₂。同时热力学研究表明硫先发生脱砷反应，然后再生成硫化氢气体将五价砷还原为三价砷。最后会得到氟硅酸钠、硫单质及砷沉淀物。

五价砷的还原活化（动力学控制步骤）体系中存在的硫化氢（H₂S）优先将热力学稳定的五价砷（H₃AsO₄）还原为三价砷。

热力学特征： $\Delta G(25\text{ }^\circ\text{C}) = -77.5\text{ kJ/mol}$ （中等

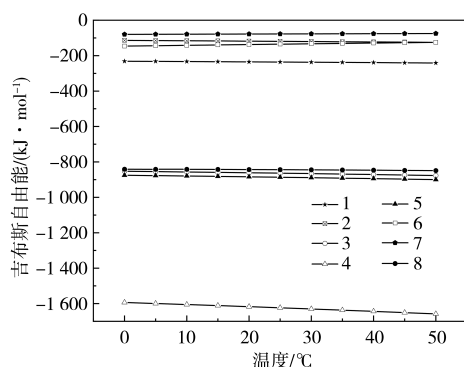


图4 反应的吉布斯自由能

Fig. 4 The gibbs free energy of reaction

推动力), $K = 3.2 \times 10^{15}$ ($\text{Lg}K = 15.5$), 熵减明显 ($\Delta S = -92.8 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), 表明反应受分子有序化约束。此步骤是脱砷的必经前置路径, 其适中的热力学推动力 ($K \approx 3.2 \times 10^{15}$) 决定了还原速率较慢, 成为整体过程的动力学瓶颈。三价砷的硫化沉淀 (热力学主导步骤), 活化的三价砷与硫 (S^{2-}) 发生不可逆沉淀反应, 热力学特征: $\Delta G(25 \text{ }^\circ\text{C}) = -135.1 \text{ kJ}/\text{mol}$ (强推动力), $K = 4.8 \times 10^{23}$ ($\text{Lg}K = 23.7$), 熵减幅度大 ($\Delta S = -424 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), 反映固相生成的有序化过程。超大的平衡常数 ($K > 10^{23}$) 驱动反应完全向右进行, 使 As_2S_3 成为砷的最终稳定固相, 实现砷的深度脱除。氟硅酸盐的协同强化机制: 体系中存在氟硅酸根 (SiF_6^{2-}), 发生多相沉淀耦合反应。热力学特征: $\Delta G(25 \text{ }^\circ\text{C}) = -843.8 \text{ kJ}/\text{mol}$, $K = 6.9 \times 10^{147}$ ($\text{Lg}K = 147.8$), Na_2SiF_6 沉淀的生成 ($\Delta G_f^\circ = -128.5 \text{ kJ}/\text{mol}$) 显著降低体系自由能。氟硅酸根通过形成 Na_2SiF_6 沉淀移除 Na^+ , 促使 Na_2S 解离平衡右移, 提升硫有效浓度, 间接加速 As_2S_3 沉淀。还原步骤温度对反应级联的调控效应 ($\text{As}(\text{V}) \rightarrow \text{As}(\text{III})$): 升温导致 ΔG 负值减小 (0 $^\circ\text{C}$ 时 ΔG 为 $-79.7 \text{ kJ}/\text{mol}$, 50 $^\circ\text{C}$ 时 ΔG 为 $-75.1 \text{ kJ}/\text{mol}$), 削弱还原效率。沉淀步骤 (As_2S_3 生成), ΔG 几乎不随温度变化, 表明沉淀反应温度适应性宽。

2.5 脱砷动力学方程拟合计算

为了建立脱砷反应的动力学方程, 需要综合考虑反应时间 (t)、硫化钠添加量 (S) 和搅拌转速 (r) 对脱砷率 (η) 的影响。实验数据表明, 脱砷率随这3个因素的增加而提高, 但增长趋势逐渐减缓, 因此笔者采用幂律型动力学方程来描述这一过程。

$$\frac{d\eta}{dt} = k \cdot S^a \cdot r^b \cdot (1-\eta)^n \quad (9)$$

式中: η 是脱砷率 ($0 \leq \eta \leq 1$); k 是表观速率常数; a 、 b 分别代表硫化钠添加量和搅拌转速的反

应级数; n 是反应进度的影响因子。

1) 时间依赖性分析 (固定条件 $S=2:1$, $r=500 \text{ r}/\text{min}$)

实验数据显示, 脱砷率随时间增长, 但增速逐渐减慢, 符合一级动力学特征。对数据进行对数线性化, 得 $\ln(1-\eta) = -k_{\text{obs}} \cdot t$ 。速率常数 $k_{\text{obs}} = 0.015 \text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.98$ (说明模型高度吻合)。

2) 硫化钠添加量的影响 (固定条件 $t=90 \text{ min}$, $r=500 \text{ r}/\text{min}$)

实验数据表明, 硫化钠浓度增加会提高脱砷率, 但增幅逐渐减小 (如从 2:1 到 4:1 时仅提升 2%)。因此假设 $k_{\text{obs}} \propto S^a$, 拟合数据后得到: 硫化钠反应级数 $a=0.18$, $R^2=0.95$ 。该值较小, 说明硫化钠浓度对反应速率的影响较弱, 可能因为反应主要受传质控制而非化学计量控制。

3) 搅拌转速的影响 (固定条件 $t=90 \text{ min}$, $S=2:1$)

搅拌转速增加会提高脱砷率, 但超过 800 r/min 后提升幅度减小, 说明反应可能受扩散控制。假设 $k_{\text{obs}} \propto r^b$, 拟合后得到: $b=0.22$ 。

综合上述分析, 得到脱砷动力学方程:

$$\eta = 1 - \exp\left(-0.015 \cdot t \cdot S^{0.18} \cdot \left(\frac{r}{500}\right)^{0.22}\right) \quad (10)$$

为了验证所建立动力学模型的准确性, 选取了3组不同实验条件下的数据进行对比分析: 第1组实验条件为反应时间 60 min、硫化钠添加量 2:1、搅拌转速 500 r/min 。实验测得脱砷率为 65.65%, 模型预测值为 63.21%, 相对误差为 -3.7%, 表明在中等反应时间条件下, 模型预测结果与实验数据吻合良好。第2组实验条件为反应时间 90 min、硫化钠添加量 3:1、搅拌转速 500 r/min 。实验测得脱砷率达到 86.65%, 模型预测值为 84.97%, 相对误差仅为 -1.9%。这一结果说明在较高硫化钠添加量条件下, 模型仍能保持较高的预测精度。第3组实验条件为反应时间 90 min、硫化钠添加量 2:1、搅拌转速 800 r/min 。实验测得脱砷率为 85.62%, 模型预测值为 83.14%, 相对误差为 -2.9%。该结果表明模型对高搅拌转速条件下的脱砷率变化具有较好的预测能力。

3 结论

本研究采用硫化钠对氟硅酸体系中的砷进行脱除, 在硫化钠添加量为 2:1、搅拌转速 500 r/min 、反应时间 120 min 条件下, 砷脱除率为 89.25%。同时热力学研究表明: 负二价硫与砷反应生成 As_4S_6 ,

剩余硫生成硫化氢将五价砷还原到三价，最后得到氟硅酸钠、单质硫及砷沉淀物。

[参考文献]

- [1] 高永璋.基于我国战略性矿产萤石及磷矿的氟资源供应形势研究及建议[J].中国矿业,2024,33(10):44-53.
GAO Y Z. Research and suggestions on the supply situation of fluorine resources based on China's strategic mineral resources of fluorite and phosphate rock[J]. China Mining Magazine,2024,33(10):44-53.
- [2] 张楠,王永怀,陈铅,等.磷矿石伴生氟资源高效利用技术研究进展[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(8):52-55.
ZHANG N, WANG Y H, CHEN Q, et al. Research progress on efficient utilization technology of fluorine resources associated with phosphate rock [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(8):52-55.
- [3] 邓智,龙秉文,张逸,等.磷化工副产氟硅酸湿法合成氟化铝的工艺研究[J].无机盐工业,2025,57(3):71-77.
DENG Z, LONG B W, ZHANG Y, et al. Study on wet synthesis process of aluminum fluoride from fluosilicic acid by-product of phosphorus chemical industry [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2025, 57(3):71-77.
- [4] 王建萍,薛旭金,薛峰峰.氟硅酸制备高纯氟化铝新工艺研究[J].无机盐工业,2024,56(3):86-90.
WANG J P, XUE X J, XUE F F. Study on new process of preparing high-purity aluminium fluoride from fluosilicic acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(3):86-90.
- [5] 张小霞.利用氟硅酸与电石灰制备四氟化硅工艺研究[J].无机盐工业,2021,53(9):88-91.
ZHANG X X. Study on preparation process of silicon tetrafluoride from fluosilicic acid and electric lie [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(9):88-91.
- [6] 夏飞龙,刘光木,冯胜波,等.磷矿伴生氟资源制备无水氟化氢工艺研究进展[J].浙江化工,2023,54(6):1-4.
XIA F L, LIU G M, FENG S B, et al. Research Progress on Preparation of Anhydrous Hydrogen Fluoride from Phosphate Ore-Associated Fluorine Resources [J]. Zhejiang Chemical Industry, 2023, 54(6):1-4.
- [7] 肖睿,李韬,任美洁,等.湿法磷酸除砷制备电子级磷酸研究进展[J].湿法冶金,2024,43(5):504-512.
XIAO R, LI T, REN M J, et al. Research Progress on Preparation of Electronic Grade Phosphoric Acid by Removing Arsenic from Wet-process Phosphoric Acid [J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(5):504-512.
- [8] 饶铁晟,杨晓健,张红,等.湿法磷酸净化脱砷的研究现状[J].化工进展,2020,39(S1):219-224.
RAO Y S, YANG X J, ZHANG H, et al. Research status of removal of arsenic by wet process phosphoric acid [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(S1):219-224.
- [9] 何宾宾,张晖,周琼波,等.湿法稀磷酸预处理实验研究[J].无机盐工业,2016,48(8):55-56,66.
HE B B, ZHANG H, ZHOU Q B, et al. Study on Pretreatment of Wet-Process Dilute Phosphoric Acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(8):55-56,66.
- [10] 张殿彬,张得伟,赵红梅,等.含砷硫酸铵溶液深度脱砷工艺研究[J].世界有色金属,2022(12):132-134.
ZHANG D B, ZHANG D W, ZHAO H M, et al. Study on Deep Arsenic Removal Process of Arsenic-containing Ammonium Sulfate Solution [J]. World Nonferrous Metals, 2022(12):132-134.
- [11] 徐英杰,夏洪应,蒋桂玉,等.水体脱砷技术的研究现状[J].工业水处理,2023,43(4):11-21.
XU Y J, XIA H Y, JIANG G Y, et al. Research status of arsenic removal technology in water [J]. Industrial Water Treatment, 2023, 43(4):11-21.
- [3] 丁德承,王畅.湿法磷酸的脱氟技术[J].磷肥与复肥,2010,25(6):29-32.
DING D C, WANG C. The fluorine removal technology of WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2010, 25(6):29-32.
- [4] 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.
CHENG D F. Release of Fluorine and Defluorination in Depth in Vacuum Evaporation of Wet-Process Phosphoric Acid [J]. Chemical Fertilizer Industry, 1997, 24(3):17-20.
- [5] 董占能,张皓东,张召述.云南湿法磷酸化学沉淀法脱氟研究[J].昆明理工大学学报(理工版),2003,28(6):96-98.
DONG Z N, ZHANG H D, ZHANG S S. Research on the Defluorination of Wet-process Phosphoric Acid in Yunnan by Chemical Precipitation [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology), 2003, 28(6):96-98.
- [6] 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.
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.
- [7] 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.
- [8] 金伟潮,刘正东,姜威.提高湿法磷酸浓缩工序氟回收率的技术优化措施[J].磷肥与复肥,2023,38(2):25-27.
JIN W C, LIU Z D, JIANG W. Technical optimization measures to improve fluorine recovery rate in concentrated process of WPA [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(2):25-27.
- [9] HE B B, ZHU Y Z, XIE D L, et al. Removal of Al³⁺ and Mg²⁺ ions in wet-process phosphoric acid via the formation of aluminofluoride complexes [J]. Environmental Technology, 2021(7):21-28.
- [10] 孔霞,罗康碧,李沪萍,等.硫酸酸浸法除磷石膏中杂质氟的研究[J].化学工程,2012,40(8):65-68.
KONG X, LUO K B, LI H P, et al. Removing impurity fluorine from phosphogypsum by sulfuric acid leaching method [J]. Chemical Engineering (China), 2012, 40(8):65-68.
- [11] 何宾宾,张晖,傅英,等.湿法磷酸生产中减压热空气法脱氟技术开发[J].磷肥与复肥,2016,31(8):14-15.
HE B B, ZHANG H, FU Y, et al. Development on defluorination technology by reduced pressure hot air method in wet-process phosphoric acid production [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2016, 31(8):14-15.
- [12] 钟文婧,纪利俊,付全军,等.湿法磷酸脱氟渣回收技术研究[J].化学工程,2019,47(1):70-73.
ZHONG W J, JI L J, FU Q J, et al. Study on recycling of the fluoride residue from wet-process phosphoric acid [J]. Chemical Engineering (China), 2019, 47(1):70-73.

(上接第45页)