

# 湿法磷酸脱氟工艺及氟资源回收利用研究进展

王 崴, 范 丹, 陈豆林, 缪 钊, 吴邦文

(瓮福(集团)有限责任公司 瓮福化工公司, 贵州 福泉 550501)

**[摘要]** 氟资源是我国重要的战略资源, 在材料、能源、化工、电子等多个领域有着广泛应用。氟化工行业的氟资源主要来源于天然萤石, 另外磷矿石中也蕴含了大量氟资源, 随着磷矿伴生氟资源回收生产无水氟化氢技术的突破与成熟, 磷矿石将逐渐取代萤石成为主要的氟来源。分析湿法磷酸生产过程中氟的迁移, 归纳总结湿法磷酸脱氟工艺及其优劣势, 包括化学沉淀法、真空蒸发浓缩法、汽提法、溶剂萃取法等, 梳理磷矿中氟资源回收利用的研究进展, 并对未来氟资源高效回收利用研究方向进行展望, 为提高磷矿石中氟资源利用率、推动磷氟产业耦合共生和绿色可持续发展提供参考。

**[关键词]** 湿法磷酸; 氟资源; 脱氟; 回收利用; 展望

**[中图分类号]** TQ126.3'5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 07-0031-10

## Research progress of defluorination process for wet-process phosphoric acid and recycling of fluorine resources

WANG Wei, FAN Dan, CHEN Doulin, MIAO Zhao, WU Bangwen

(Wengfu Chemical Company, Wengfu (Group) Co., Ltd., Fuquan 550501, China)

**Abstract:** Fluorine is a critical strategic resource in China, which is widely used in diverse fields including materials, energy, chemical engineering and electronics. The fluorine chemical industry derives its fluorine resources primarily from natural fluorite, and phosphate rock represents a substantial reservoir of fluorine resources. With the breakthrough and maturation of technologies for recovery of associated fluorine from phosphate rock for anhydrous hydrogen fluoride (AHF) production, phosphate rock is poised to increasingly supplant fluorite as the principal fluorine feedstock in industrial applications. The fluorine migration mechanisms during wet-process phosphoric acid production is investigated, while the advantages and disadvantages of defluorination methodologies including chemical precipitation, vacuum concentration, steam stripping, and solvent extraction method are summarized and analyzed. The research progress of recovery and utilization of fluorine resources in phosphate rock is reviewed, and the future research directions of efficient recovery and utilization of fluorine resources are proposed, providing reference for improving the utilization rate of fluorine resources in phosphate rock, promoting the coupling and symbiosis of the phosphorus and fluorine industry, and promoting green and sustainable development.

**Key words:** wet-process phosphoric acid; fluorine resources; defluorination; recovery and utilization; prospect

## 0 引言

氟资源是我国重要的战略资源, 自然界中含氟矿石可划分为3种类型, 以 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 为主要成分的磷矿石 ( $w(\text{F})$  在2%~4%)、以 $\text{CaF}_2$ 为主要成分的萤石 ( $w(\text{F})$  在49%)、以 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 为主要成分的冰晶石 ( $w(\text{F})$  在45%)。其中萤石资源储量低且不可再生, 国家已对其采取严格保护措施, 而以氟磷灰石为主要成分的磷矿分布广、储量丰富, 其伴生氟资源约占国内氟总量的87.4%<sup>[1]</sup>, 具有重大经济价值。然而由于缺乏成熟的技术工艺, 大量氟资源

在磷矿加工过程中以HF和 $\text{SiF}_4$ 的形式逸出进入气相或水相, 在磷肥产品中以CaF、 $\text{CaSiF}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 和 $\text{NH}_4\text{F}$ 的形式进入土壤, 导致磷矿伴生氟资源回收利用率较低, 造成环境污染及资源浪费。

随着新材料、半导体及新能源电池等战略性新

**[收稿日期]** 2025-04-11

**[作者简介]** 王 崴(1995-), 男, 贵州平塘人, 工程师, 主要从事精细磷化工方向研究。

**[通信作者]** 吴邦文(1975-), 男, 贵州黎平人, 高级工程师, 长期从事湿法磷酸净化生产技术研发及工业应用。

兴产业的高速发展,氟资源的需求持续攀升,据相关研究机构预测,到2027年国内氟化工产品产量将从当前的402万t增长到507万t,我国将成为全球最大的氟化工生产国和消费国,届时将面临严峻的氟资源短缺问题<sup>[2]</sup>。2023年工业和信息化部等八部门印发的《推进磷资源高效高值利用实施方案》明确提出:突破资源高效利用技术,开发提高磷酸及磷肥生产过程中氟逸出率和回收率的技术和装备。该方案从政策层面支持磷化工企业布局氟化工领域,有效推动磷氟产业耦合发展,着力构建磷氟化工一体化产业链。

磷矿中的氟主要赋存于氟磷灰石和氟硅酸钙中,在湿法磷酸生产过程中,一部分氟以含氟气体(四氟化硅和氟化氢)形式逸出,经吸收处理后制得氟硅酸,另一部分氟保留在磷酸中。含氟磷酸更具腐蚀性,而且若氟化物浓度过高,磷酸将不再适合作为磷肥的原料。基于下游产业对磷酸品质的要求,磷酸需要进行脱氟处理才能进一步使用,如果从磷酸中脱除的氟资源得不到合理的回收利用,将会造成严重的资源浪费和环境污染<sup>[3]</sup>。随着湿法磷酸生产过程中氟回收技术日臻成熟,磷矿伴生氟资源成为获取氟资源的重要渠道。磷化工企业依托伴生氟资源,以氟化氢为中间产品,正积极拓展氟化工业务版图,实现磷矿伴生氟资源的高价值回收利用,这对于我国磷氟化工与新能源产业实现可持续发展具有重大战略意义。

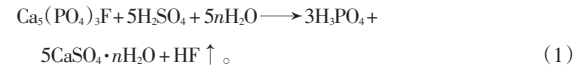
### 1 湿法磷酸生产过程中氟的迁移

在湿法磷酸工艺中,随着磷矿石的分解,磷矿伴生元素与酸溶液发生反应,导致杂质元素释放到料浆中并影响磷酸的质量<sup>[4]</sup>。根据研究数据,采用二水硫酸法每生产湿法磷酸(以P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>计)1t,可副产氟硅酸(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)0.05~0.06t。在二水硫酸法工艺中,硫酸分解磷矿时,生成的HF易与磷矿中的活性SiO<sub>2</sub>或硅酸盐反应生成H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>和少量SiF<sub>4</sub>,生成的SiF<sub>4</sub>与水反应继续生成H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>。氟元素的分布呈现明显相态差异,15%~30%进入磷石膏中,65%~70%留存于磷酸中,剩余少量(5%~10%)的氟在浓缩阶段以SiF<sub>4</sub>和HF气态形式逸出,经洗涤塔水吸收处理后,这些含氟气体可转化为质量分数18%~25%的氟硅酸溶液<sup>[5-6]</sup>。

该工艺中氟流失途径包含两部分:一部分氟与磷矿石中的金属杂质K、Al、Na等发生络合反应,生成AlF<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>等难溶化合物,最终进入磷石膏;另一部分氟随着磷酸进入下游产品,

或进行下一步脱氟处理,氟资源没有得到合理利用。

(1) 磷矿石与硫酸反应:



(2) HF与磷矿石中的SiO<sub>2</sub>反应生成H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>:



(3) H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>受热分解为SiF<sub>4</sub>和HF:

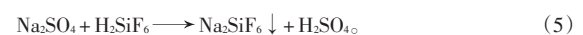
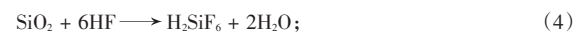


## 2 湿法磷酸脱氟工艺

湿法磷酸生产过程中氟迁移表明,大部分磷矿伴生氟资源进入磷酸中,主要以H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>和HF形式存在,质量分数为1.5%~2.0%。氟化物的腐蚀性不仅加速设备损坏,更存在职业健康风险隐患。值得注意的是,工业级、食品级净化磷酸,饲料级磷酸钙盐及磷酸铵盐等磷化工下游产品对氟含量均有严格限制。氟杂质的存在严重制约磷酸在精细磷化工领域中的应用,凸显磷酸中氟杂质脱除的必要性。国内外常用的湿法磷酸脱氟工艺主要有化学沉淀法、真空蒸发浓缩法、汽提法、溶剂萃取法等。不同氟形态对应差异化的脱氟机制,各工艺参数的影响规律也显著不同,其中真空蒸发浓缩法、化学沉淀法、汽提法已经实现规模化应用<sup>[7]</sup>。

### 2.1 化学沉淀法

化学沉淀法脱氟是目前应用广泛、工艺技术成熟的工业化脱氟方案,其原理是根据氟在磷酸中的存在形式及硅酸盐在磷酸中的溶解度,选择特定的碱金属盐类(钾盐、钠盐等)作为氟沉淀剂,并辅以脱氟助剂(硅藻土、白炭黑等)强化脱氟效果,生成难溶的氟硅酸钠(钾)盐,经固液分离后,实现氟的分离与回收,从而降低磷酸中的氟含量,得到的脱氟磷酸可直接用于饲料级磷酸盐生产,而富含氟硅酸盐的滤饼可用作生产缓释磷肥的原料。以硫酸钠与硅藻土按比例作为沉淀剂为例,反应方程式如式(4)(5)所示。



HE等<sup>[8]</sup>设计了不同摩尔比例的金属离子(Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和Al<sup>3+</sup>)和氟离子(F<sup>-</sup>)在水溶液和磷酸体系中进行共沉淀实验。实验结果表明,当n(Na<sup>+</sup>):n(Al<sup>3+</sup>):n(Mg<sup>2+</sup>):n(F<sup>-</sup>)=5.0:1.5:1.0:6.0时,以NaAlMgF<sub>6</sub>和Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>共沉淀形式同时除去Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和F<sup>-</sup>,Al<sup>3+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、F<sup>-</sup>的脱除效率可以达90%以上,并使用XRD表征和DFT计算验证了NaAlMgF<sub>6</sub>。

共沉淀结构的稳定性。任孟伟等<sup>[9]</sup>系统研究了不同钠盐对脱氟效率的影响,结果显示,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>相较于其他钠盐展现出最优的脱氟效果,最佳工艺条件为反应温度60℃、时间120 min、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>加入量为理论值,该条件下磷酸中氟化物质量分数可降低到0.16%。卢群等<sup>[10]</sup>使用Ca(OH)<sub>2</sub>浆液(质量分数为10%~20%)对湿法磷酸中氟进行化学沉淀法脱除,通过控制反应体系pH,考察反应终点pH对磷酸中磷、氟含量的影响。结果显示,在pH升高过程中,钙离子与氟、磷结合形成氟化钙及磷酸钙盐等沉淀,根据溶度积原理,氟化钙溶度积较小,优先反应,使磷酸中氟含量大幅度下降,考虑到磷损失问题,pH控制在2.7~3.1时,磷酸中氟含量能满足GB 22549—2017饲料级磷酸氢钙的生产要求,且磷损失较小。李绪等<sup>[11]</sup>对化学沉淀法脱氟中杂质影响进行了研究,揭示了铝杂质对脱氟的抑制机制,Al<sup>3+</sup>通过配位反应,使SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>向AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>转变,生成稳定的、不可挥发的F-Al络合物,并以微细晶体或溶解于酸的形式存在,导致有效脱氟组分减少。在酸性条件下AlF<sub>6</sub><sup>3-</sup>稳定存在,阻碍氟硅酸钠晶体形成,使得化学沉淀法脱氟效率大大降低。

化学沉淀法具有流程简捷、运行成本低及易实现工业化等优势,适用于饲料级、肥料级产品的原料磷酸脱氟;由于湿法磷酸中包含其他杂质,当湿法磷酸MER值( $w(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ )较高时,化学沉淀法脱氟效率衰减,原因是氟极易与金属阳离子杂质形成络合物并悬浮在溶液中,阻碍了氟的有效回收和随后的磷酸净化,氟与金属阳离子的络合能力顺序为:Al<sup>3+</sup>>Fe<sup>3+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup><sup>[12]</sup>。此外,脱氟剂的加入通常会引入新的离子,增加后续净化的难度,脱氟渣的高值化利用也是亟待解决的问题。化学沉淀法适用于预脱氟工艺,如需达到更高品质磷酸的标准,可考虑与其他脱氟工艺结合脱氟。

## 2.2 真空蒸发浓缩法

真空蒸发浓缩法因其工艺简单、经济性好而得到广泛应用,是磷矿伴生氟资源回收生产无水氟化氢的必要环节。由于磷化工下游产品对磷酸浓度有特定需求,通过强制循环真空蒸发浓缩,将澄清后的稀磷酸由 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  23%~25%浓缩至 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  45%~52%的高浓度磷酸,并且在浓缩过程中添加含硅物质,促进氟化物转化为H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>,随着磷酸浓度和温度上升,磷酸中的H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>会分解为SiF<sub>4</sub>和HF气体,且氟-金属络合物会溶解,氟逸出,经吸收

塔洗涤回收后生成质量分数18%~25%的氟硅酸溶液,实现磷酸脱氟及氟资源同步回收,但较低的氟收率降低了磷酸的品质,对下游应用带来不利影响,并造成了部分氟资源浪费。

LI等<sup>[13]</sup>采用有机液体甲基三氯硅烷(MTS)作为汽化试剂用于磷酸浓缩过程,促进氟的回收,并考察了MTS投加量、吸附水初始质量、加入阶段、搅拌转速、磷酸浓度、温度等重要参数对氟回收效果的影响。结果显示,在最佳条件下,氟的回收率由40.36%提升至87.94%,原因是MTS的加入抑制了液态HF和H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>向固态Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>和K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>的转化,有利于SiF<sub>4</sub>气体的产生,并且MTS可以在不影响磷酸品质的情况下选择性地高效回收氟,与硅藻土和白炭黑等传统脱氟试剂相比,其氟回收率更高。CHEN等<sup>[14]</sup>使用硅粉(SP)来提高磷酸浓缩过程中氟的回收率,考察反应体系和吸收体系下的动力学行为。结果表明,SP对氟的回收率提升明显。在最优条件下,氟回收率达到81.13%,较空白显著提高31.08%。逸出动力学表明SP与氟的反应速率较慢,表观反应级数为0.56。在磷酸浓缩过程中,SP更倾向于与H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>和HF反应。SP的加入增加了SiF<sub>4</sub>气体的生成,减少了氟沉淀物的形成,这两种途径是提高氟回收率的主要原因。陈迎新<sup>[15]</sup>针对磷酸浓缩过程氟收率偏低的问题展开研究,开发了一种液体有机硅药剂,既可与磷酸中的氟化物反应生成SiF<sub>4</sub>,提升气相氟占比,又可减少氟硅酸盐沉淀的形成,通过降低固液两相氟化物含量来强化脱氟,原理为有机硅药剂与磷酸发生水解反应生成含Si—OH键和Si—H键的HSi(OH)<sub>3</sub>,HSi(OH)<sub>3</sub>与磷酸中氟化物反应生成SiF<sub>4</sub>气体,在用量为0.03 mL/g、温度90℃、搅拌转速1 800 r/min、采用分段加入药剂的最佳条件下,氟回收率达到87.94%,较常规工艺有较大提升。李季等<sup>[16]</sup>对湿法磷酸浓缩和氟逸出吸收过程进行了热力学分析,构建了H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O和H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O氟逸出气液分配比模型,并基于热力学分析,采取高浓度氟硅酸逆流吸收及降低尾气洗涤水温度等措施,使尾气氟回收率达到99%以上,并在贵州川恒化工股份有限公司建成了含氟尾气高效回收工程示范项目。

真空蒸发浓缩法可以在磷酸浓缩过程中将氟含量降至较低水平,并且能有效回收氟资源,是获得氟硅酸的重要来源,但鉴于蒸汽用量、设备腐蚀严重等问题,浓缩温度一般控制在80~88℃,温度过高易导致设备腐蚀,温度过低会导致氟化物无法

分解, 氟回收率较低。当磷酸达到一定浓度后脱氟效果不明显, 最终浓缩后的磷酸  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  维持在 48% ~ 52%, 氟回收率在 50% ~ 60%, 部分氟资源伴随磷酸进入下游磷肥、磷酸盐产品, 造成潜在的环境污染风险与资源浪费。

### 2.3 汽提法

汽提法是一种高效深度脱氟的方法, 将过饱和蒸汽作为介质通入磷酸中, 当体系压力低于磷酸蒸汽压时, 磷酸溶液开始沸腾, 磷酸中的氟化物在高温下被加速气化解为  $\text{SiF}_4$  和  $\text{HF}$  气体, 以气泡状态上升到磷酸液面上, 气泡破裂释放出氟气体, 并伴随着水蒸气一起被真空泵带走到氟回收工序, 通过不断改变气液相平衡状态, 加快含氟气体的逸出速度, 从而实现氟化物深度净化目标。

HE 等<sup>[17]</sup>模拟了不同体系下通过汽提法在不同脱除温度 (60 ~ 110 °C) 和脱除时间 (0 ~ 120 min) 下的氟回收机制, 以及氟的存在形式、 $\text{Al}^{3+}$  含量、活性二氧化硅的添加对氟脱除率的影响。结果表明, 以  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  形式存在的氟比以  $\text{HF}$  形式存在的氟更容易从磷酸溶液中释放。当溶液中存在  $\text{Al}^{3+}$  时, 由于形成铝-氟络合物, 氟的释放受到抑制。添加活性二氧化硅可促进溶液中  $\text{HF}$  向  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  转化, 并显著提高氟的释放速率。何宾宾等<sup>[18]</sup>系统研究了湿法磷酸汽提法脱氟过程, 重点考察了磷酸温度、磷酸浓度、汽提时间、汽提方式及真空度等关键操作参数对脱氟效果的影响。实验数据表明, 在真空条件下, 在  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  为 50% 的湿法磷酸中加入氟含量两倍的白炭黑, 磷酸升温至 100 °C, 脱氟时间 1 h, 汽提脱氟效果最好, 可使磷酸中的磷氟质量比  $\geq 250$ , 满足饲料级磷酸氢钙生产对湿法磷酸的需求。张海燕<sup>[19]</sup>采用氮气作为介质, 对磷酸中的氟进行深度脱除, 在时间为 120 min、温度为 90 °C、搅拌转速为 300 r/min、通气量 0.5 ~ 0.6 L/min、硅藻土加入量为氟理论含量 2 倍的最佳条件下, 脱氟率可达到 85% 以上。蒲江涛等<sup>[20]</sup>研究了蒸汽汽提脱氟时汽提时间、汽提温度、二氧化硅用量、空气流量对脱氟效果的影响, 确定最佳的汽提脱氟条件为: 汽提时间 250 min, 体系温度 110 °C, 空气流量 100 L/h, 活性二氧化硅用量为理论用量。在此优化条件下, 磷酸脱氟后的磷氟质量比达到 700 以上, 完全达到饲料级磷酸氢钙生产用酸需求。杨雄俊等<sup>[21]</sup>利用汽提法脱氟淤渣 (主要成分为  $\text{SiO}_2$ ) 作为脱氟剂, 对磷酸进行沉降脱氟, 结果显示, 在淤渣添加量为磷酸质量的 10%、温度为 70 ~

75 °C、搅拌反应 2 h 条件下, 脱氟率可达到 42% ~ 49%, 可减少新鲜脱氟剂消耗量, 实现资源二次利用。

汽提法脱除磷酸中氟化物效果显著, 适用于高纯度磷酸深度脱氟处理, 同时磷酸中脱除的氟资源也能被有效回收再利用, 但该方法存在蒸汽用量较大、设备投资规模大及运行成本较高等缺点。

### 2.4 溶剂萃取法

溶剂萃取法脱氟是基于萃取原理, 通过有机溶剂与磷酸充分接触, 利用磷酸与杂质离子在有机溶剂中溶解度差异, 实现磷酸向有机溶剂中转移, 而杂质保留在水相, 完成有效分离。通过纯水反萃取有机相中的磷酸, 获得纯度高的磷酸产品<sup>[22]</sup>。目前, 溶剂萃取法脱氟常用的萃取溶剂主要包括磷酸三丁酯、胺类溶剂、环己醇、二丁亚砷、正丁醇等有机溶剂。

徐浩川等<sup>[23]</sup>通过量子化学计算方法, 建立磷酸三丁酯 (TBP) 萃取体系模型及几何构图, 揭示了萃取脱氟机制和氟化物赋存形态对萃取脱氟的影响。结果显示, 在该体系有机相中, 氟主要存在形式为  $\text{HF} \cdot \text{TBP}$ , 原因在于  $\text{HF}$  与磷酸三丁酯的  $\text{P}=\text{O}$  键中的氧原子发生氢键缔合作用, 同时, 二异丙醚、异戊醇作为稀释剂, 其中的氧原子也会与  $\text{HF}$  产生氢键, 实现协同脱氟。该方法适用于磷酸中  $\text{MgF}^+$ 、 $\text{CaF}^+$ 、 $\text{FeF}_x^{3-x}$ 、 $\text{F}^-$  萃取, 不适用于  $\text{AlF}_x^{3-x}$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$  脱除。ZUO 等<sup>[24]</sup>开发了一种基于气泡膜的萃取方法, 与传统的液-液萃取工艺中有机相的官能团与氟发生化学反应相比, 这种气泡膜方法主要是根据氟的物理特性, 通过控制 pH 值和温度等反应条件来去除氟。氟离子以  $\text{HF}$  小气泡的形式通过界面液膜进入有机相, 在最佳条件下, 通过扩散控制和界面反应控制, 磷酸中氟的萃取率达到 98.4%。YANG 等<sup>[25]</sup>通过化学计量法与光谱法相结合的手段, 系统探究以三辛胺 (TOA) 作为萃取剂提取氟硅酸的萃取机制。结果表明, 该萃取体系中存在  $(\text{R}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6)_3$  和  $[(\text{R}_3\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6]_2$  两种混合物, 进一步研究发现, TOA 通过氢键作用实现对氟硅酸的萃取, 并通过该体系的平衡相图计算分配系数与分离因子, 评估 TOA 对氟硅酸的萃取性能, 结果表明 TOA 具有优异的选择性。YANG 等<sup>[26]</sup>采用苯甲醇为萃取剂对氟硅酸水溶液进行萃取。通过单因素实验确定影响因素, 利用响应面法和 Design-Expert 13 软件对实验数据进行非线性二次多项式模型回归和统计分析, 该模型可靠、准确,  $p$  值低 ( $< 0.000 1$ ),

模型方程预测值与实验数据具有显著的一致性, 基于该模型进行了大量的优化, 得到了苯甲醇萃取氟硅酸的最佳工艺条件: 相比为7:1, 萃取时间120 min, 萃取温度39.70 °C, 氟硅酸的最佳质量浓度为26.68%。为了提高氟硅酸的浓度, 对稀氟硅酸溶液进行了三级逆流萃取, 在优化的萃取条件下, 质量分数17.43%的氟硅酸溶液可浓缩至37.46%。用精馏法回收萃取剂苯甲醇, 回收率可达98%。

溶剂萃取法脱氟具有产品纯度高、环境污染小、不引入其他杂质等优点, 但也存在溶剂价格昂贵、设备投资高等问题。该领域研究聚焦于萃取剂的选择, 发展方向呈现由单一溶剂萃取法延展为多种溶剂混合萃取法。磷酸厂家往往会使用溶剂萃取法来净化湿法磷酸中大部分杂质, 再结合汽提法进行精脱氟, 使磷酸达到工业级/食品级磷酸标准。定向氟萃取技术目前是行业研究热点, 但尚未见工业化应用报道。

### 2.5 其他脱氟方法

除了上述湿法磷酸中氟脱除方法外, 还存在吸附法<sup>[27]</sup>、溶剂浮选法<sup>[28]</sup>、膜过滤法<sup>[29]</sup>、冷却结晶法<sup>[30]</sup>、电渗析法<sup>[31]</sup>、离子交换法<sup>[32]</sup>等, 这些方法在实验室研究时展现出了脱氟潜力, 但仍存在许多的局限性, 如工艺复杂、操作难度大、运行成本高、原料来源有限及设备投资高等, 尚未突破工业化应用瓶颈。

### 2.6 方法对比

湿法磷酸脱氟主要方法的原理及优劣势对比见表1。

表1 湿法磷酸主要脱氟技术比较

Table 1 Comparison of main defluorination techniques of wet-process phosphoric acid

方法	脱氟原理	优势	劣势
化学沉淀法	加入能与氟形成沉淀的碱金属盐, 生成难溶性的氟硅酸盐沉淀	操作简单, 成本低, 沉淀物易于分离	会引入新离子, 不能深度脱氟, 需要考虑脱氟渣走向
汽提法	将饱和蒸汽通入磷酸中, 氟化物在高温下被气化, 随后被抽走	脱氟效率高, 氟资源能得到回收, 可用在高品质磷酸脱氟过程中	能耗较高, 设备投资大, 对设备腐蚀性较强
真空蒸发浓缩法	磷酸浓缩时, 磷酸中的H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> 受热分解为HF和SiF <sub>4</sub> 气体而逸出	操作简单, 借助磷酸浓缩过程, 无需增加投资	氟回收率低, 对设备腐蚀性较强, 对磷酸浓度有要求
溶剂萃取法	利用氟离子与磷酸在有机相中的溶解性不同而实现分离	产品纯度高, 环境污染小	萃取剂的选择和回收需要额外的成本和技术支持

### 3 磷矿伴生氟资源回收利用

磷矿伴生氟资源属于低品位氟资源, 常与磷矿石中的金属、非金属元素紧密共生, 回收利用难度大。传统二水法生产的磷酸中杂质含量高、种类复杂, 易与氟形成氟化物进入废渣和磷石膏中, 是限制磷矿伴生氟资源回收的原因之一。现有的氟硅酸利用技术主要有氟硅酸制氟化盐工艺、氟硅酸制氟化氢工艺、氟硅酸制取四氟化硅和冰晶石工艺等几大种类。氟硅酸利用工艺技术介绍如表2所示。

表2 氟硅酸利用工艺技术

Table 2 Process technologies for fluorosilicic acid utilization

技术名称	产品	技术特点	收率与经济性
氟硅酸与硫酸制取氟化氢	氟化氢、四氟化硅	设备投资大、工艺易于控制、需对废酸处理	收率较高, 经济性高
氟硅酸与氨水制取氟化氢	氟化氢、白炭黑	流程复杂、难以控制、能耗高、废水多	收率高, 经济性中等
氟硅酸氨法制备氟化盐	各类氟化盐	难以控制、分离困难、水消耗量大	收率较低, 经济性差
氟硅酸湿法制备氟化铝	氟化铝、白炭黑	生产成本低、控制较难、危险性高	收率较低, 经济性较高
氟硅酸与石灰石制备氟化钙	氟化钙、白炭黑	反应时间长、分离较为困难	收率较高, 经济性中等
氟硅酸钙法制备四氟化硅	四氟化硅、氟化钙	过滤困难、收率提升困难	收率较高, 经济性中等

#### 3.1 氟硅酸制取无水氟化氢

氟化氢作为氟化工的关键基础原材料, 其衍生品涵盖六氟磷酸锂、电子级氢氟酸、高纯四氟化硅等高附加值产品, 常应用于电池电解质材料、半导体蚀刻液及光纤制备等新兴领域。氟化氢传统上来源于不可再生的萤石, 对萤石的不可持续依赖促使寻找其他方法生产氟化氢。其中湿法磷酸副产氟硅酸制备无水氟化氢是当前磷矿伴生氟资源回收利用的重要技术路线, 该工艺不仅可以降低磷酸中氟杂质含量, 还可以为氟化工行业提供低成本氟来源, 有效缓解萤石资源紧缺的局面, 但也存在实际回收利用率低的问题, 导致湿法磷酸中大量未回收的氟资源在磷酸生产过程中被浪费, 进入下游化工产品, 进而进入土壤、水和空气, 对自然环境和人体健康造成不良影响<sup>[33]</sup>。

氟硅酸法制备氟化氢的工艺重点是氟硅的有效分离及氟的回收, 其工艺流程为: 以氟硅酸和硫酸为原料, 用稀氟硅酸溶液吸收酸解工序产生的四氟化硅气体, 经固液分离得到氟硅酸清液和副产二氧化硅; 氟硅酸清液经浓缩后与硫酸发生酸解反应,

生成氟化氢和四氟化硅气体；氟化氢气体经硫酸吸收形成氟磺酸（氟化氢与硫酸的混酸）；通过净化、精馏和冷却等工序去除杂质后，最终得到无水氟化氢产品。含氟稀硫酸则返回于磷酸生产系统使用，逸出的四氟化硅气体经稀氟硅酸溶液吸收后循环至氟硅酸浓缩阶段使用，副产二氧化硅可作为化学沉淀法脱氟的脱氟剂。生产无水氟化氢1 t约消耗氟硅酸1.33 t，有望替代部分萤石资源需求。硫酸分解氟硅酸制取无水氟化氢工艺流程见图1。

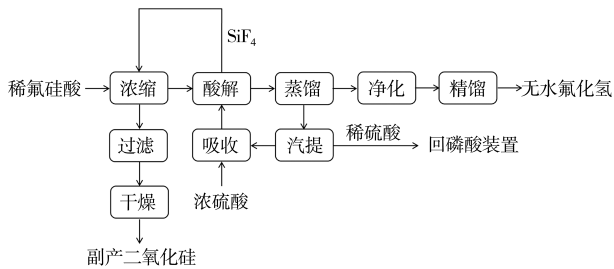


图1 硫酸分解氟硅酸制取无水氟化氢工艺流程  
Fig. 1 Production process of AHF by decomposing fluorosilicic acid with sulfuric acid

该工艺具有技术成熟、产品纯度高、附加值高等优势。与萤石法相比，其在资源利用、政策支持、生产效益及市场竞争力等方面具有显著优势。但该工艺对控制精度、原料稳定等方面有较高要求，硅的存在往往会形成胶体颗粒堵塞过滤器，导致过滤效率降低，且大量的含氟稀磷酸需要磷酸生产装置消纳，导致小规模企业准入门槛较高。因此，具备完善产业链配套、持续研发能力、资源整合优势的大型磷化工企业，更能满足该工艺的产业化实施要求。

利用氟硅酸制备氟化氢主要包括两大技术路线：直接法和间接法，直接法是用浓硫酸或热量直接分解氟硅酸制备氟化氢；间接法是将氟硅酸转化为氟硅酸盐或氟化铵等氟化物，如氟化钙、氟硅酸钙、氟硅酸钠、氟硅酸镁、氟化钾、氟化钠和氟化铵等，再利用浓硫酸或热量分解氟化物制备氟化氢<sup>[34]</sup>。

瓮福（集团）有限责任公司作为氟硅酸制无水氟化氢技术领域的开拓者，率先完成工业化应用，成为掌握磷矿伴生氟资源制取无水氟化氢成套产业化技术的磷化工企业<sup>[35]</sup>，拥有多项技术成果及授权专利，并获得国家制造业单项冠军产品，为我国战略性氟资源获取开辟一条绿色循环的新路径，被中国氟硅有机材料工业协会列为“行业里程碑事件”。该项技术不仅可以稳定生产无水氟化

氢，而且分离出的活性硅也得到了有效利用，实现了氟、硅资源循环利用，同时有效降低环境污染。截至2025年年初，瓮福（集团）有限责任公司已在贵州、福建、湖北、云南等地建成多套无水氟化氢装置<sup>[36]</sup>。与此同时，云南云天化股份有限公司、贵州川恒化工股份有限公司、新洋丰农业科技股份有限公司等多家磷化工企业正在积极布局氟化工相关项目，磷氟化工一体化已成为产业发展的必然趋势，这对缓解萤石资源近乎枯竭的问题具有重大意义。

### 3.2 氟硅酸制备氟化铝

氟化铝的生产方法主要有氢氟酸湿法、氟化氢干法、氟硅酸法3种，氟硅酸法由于成本优势，逐渐取代了其余两种方法。在加热后的氟硅酸溶液中加入氢氧化铝进行反应，得到二氧化硅滤饼和氟化铝滤液，氟化铝滤液经过结晶、过滤、洗涤后得到氟化铝水合物，对氟化铝水合物进行干燥、煅烧后得到氟化铝产品。在结晶过程中添加氟化铝晶种和聚乙二醇改性剂，可以显著提高产品粒径及松装密度<sup>[37-38]</sup>。氟硅酸制备氟化铝工艺流程如图2所示。反应方程式：

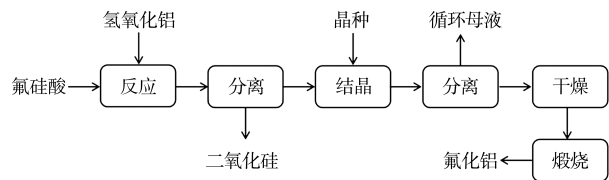
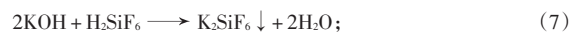


图2 氟硅酸制备氟化铝工艺流程  
Fig. 2 Production process of aluminum fluoride from fluorosilicic acid

### 3.3 氟硅酸制备氟化钾

在湿法磷酸副产物氟硅酸中加入一定配比的氢氧化钾混合溶液至弱酸性。在一定温度下，继续加入一定配比的氢氧化钾，严格控制氢氧化钾用量，控制好反应料浆的pH。反应结束后，过滤分离出二氧化硅滤饼，得到氟化钾溶液，再经蒸发结晶、干燥制得氟化钾产品，同时将二氧化硅滤饼用工艺水洗涤后，烘干即可得到二氧化硅副产品<sup>[39]</sup>。将洗涤水返回系统溶解氢氧化钾，可提高氟化钾产品收率<sup>[40]</sup>。该方法生产出的氟化钾产品纯度较高，满足HG/T 2829—2008《工业无水氟化钾》一等品指标，同时满足高活性氟化钾要求。该法生产工艺流程如图3所示。主要反应方程式为：



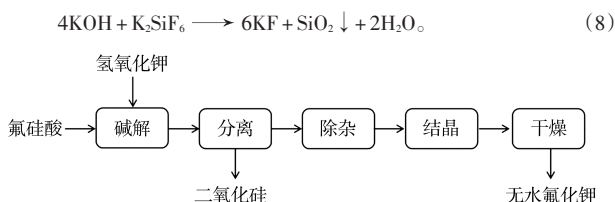


图3 氟硅酸制备无水氟化钾工艺流程

Fig. 3 Process flow for the preparation of anhydrous potassium fluoride from fluorosilicic acid

### 3.4 氟硅酸制备氟硅酸钠

氟硅酸钠是氟硅酸盐中规模较大的产品，是工业生产中重要的化工原料。生产工艺为：在氟硅酸溶液中加入质量分数23%~25%的硫酸钠溶液，搅拌反应生成氟硅酸钠结晶，对反应产物进行固液分离，得到氟硅酸钠沉淀和稀硫酸溶液。对氟硅酸钠进行洗涤、烘干和粉碎，制备成氟硅酸钠产品，副产的稀硫酸返回磷矿制酸装置或磷矿选矿装置，充分回收磷、氟资源。在反应过程中添加十二烷基硫酸钠作为表面活性剂可有效控制粉体团聚<sup>[41]</sup>。沉淀法制备氟硅酸钠工艺流程如图4所示。反应方程式为：

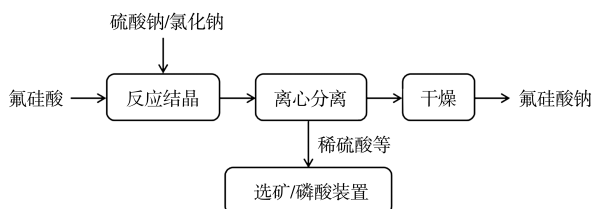
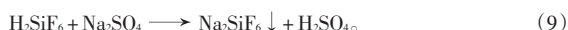


图4 沉淀法制备氟硅酸钠工艺流程

Fig. 4 Production process of sodium fluorosilicate by precipitation method

### 3.5 氟硅酸制备高纯硅

高纯硅指的是纯度>99.999 99%的硅，在太阳能电池、光电子、特种玻璃行业有广泛的应用。生产工艺为：在氟硅酸溶液中加入质量分数99%的氯化钙溶液生成氟硅酸钙。氯化钙的加入量约为45%，生产的氟硅酸钙在300℃下进行热解反应生成四氯化硅气体，四氯化硅气体经吸附、纯化后得到高纯四氯化硅气体。高纯四氯化硅气体与四氢铝钠在高温高压下反应得到粗品硅烷，再经吸附、冷冻后得高纯硅烷。高纯硅烷在800~900℃下裂解得到高纯硅。氟硅酸钙热解温度不宜过低，过低会导致四氯化硅水分和杂质含量过高，难以制备满足要求的高纯硅<sup>[42]</sup>。氟硅酸制备高纯硅工艺流程如图5所示。

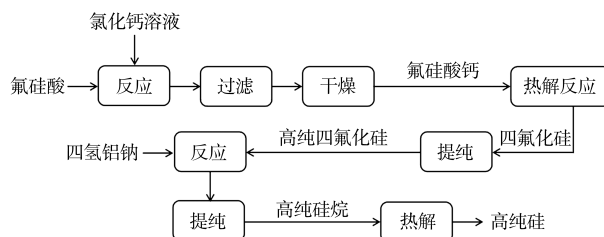


图5 氟硅酸制备高纯硅工艺流程

Fig. 5 Production process of high purity silicon from fluorosilicic acid

### 3.6 氟硅酸制备氟硼酸钾

在质量分数30%的氟硅酸溶液中加入规定计量的硼酸搅拌反应，反应温度控制在60℃，生成氟化硼、二氧化硅和水，经密闭振动分离器分离出来的固相进入洗涤、烘干工序后，得到白炭黑产品。液相的氟硼酸与硫酸氢钾在反应釜中充分搅拌反应，将夹杂氟硼酸钾的合成液输送至密闭振动分离器进行固液分离，固相进入洗涤、烘干工序后，得到氟硼酸钾产品。液相中的稀硫酸与轻烧镁反应后，经过蒸发结晶、离心分离、流化烘干等步骤，得到七水硫酸镁<sup>[43]</sup>。该工艺优点为氟硅酸用量大，固废危废量少，主产品纯度高，副产品可作为基础原料或农业肥料使用，该技术为行业提供了一种可行的氟硅酸利用路线。该法生产工艺流程如图6所示，其反应方程式：

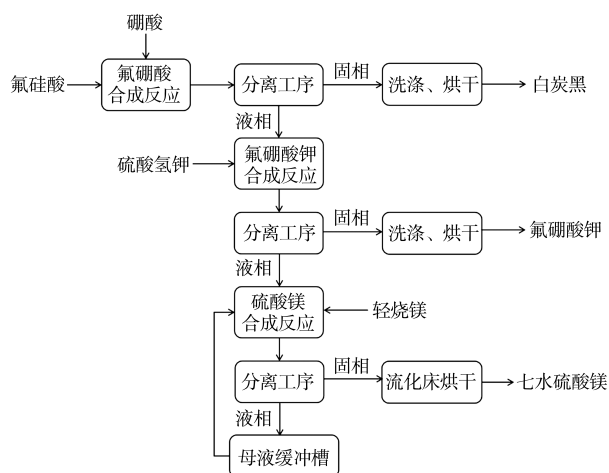
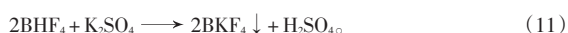
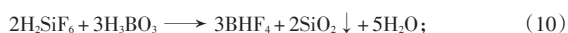


图6 氟硅酸制备氟硼酸钾联产七水硫酸镁和白炭黑工艺流程

Fig. 6 Production process of potassium fluoroborate and magnesium sulfate heptahydrate and silica from fluorosilicic acid

### 3.7 脱氟渣中氟资源回收利用

脱氟渣是化学沉淀法脱氟产生的固体废料，主要成分为氟硅酸钠（钾）、二氧化硅、氟化物、磷

酸、硫酸钙等。脱氟渣因成分复杂、酸性较强且氟含量高,资源化利用路径受到严重制约,通常当作废渣低价转售给其他企业用于低端磷复肥生产,既导致经济价值流失,又存在潜在的环保风险。因此,探索脱氟渣中磷、氟资源回收技术,对于实现脱氟渣高值化利用和降低环境风险具有双重意义。

钟文婧等<sup>[44]</sup>采用硫酸分解脱氟渣(主要成分为 $\text{CaF}_2$ )回收磷、氟资源,当硫酸与氟硅酸钠物质的量比为2.6,在反应温度 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应1 h,可实现 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ 分解为含氟气体进入回收系统后得到氟硅酸溶液,脱氟渣的氟分解率达到98%以上,该过程产生的酸解残渣主要成分为 $\text{NaHSO}_4$ ,将其代替脱氟剂进行脱氟时,仍能达到82.8%的脱氟率,并且脱氟渣中所含的磷得以返回系统,实现脱氟渣中磷、氟资源协同回收利用。张程等<sup>[45]</sup>采用浸取法对脱氟渣中的磷、氟资源进行回收,在液固质量比为2:1、温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下用纯水浸取脱氟渣30 min,得到氟的浸取率为11.56%、磷的浸取率为92.38%,浸取液通过浓缩后可有效提升磷氟比,并且满足饲料级磷酸氢钙生产要求。残渣经氨解处理后可进一步制备氟化钠产品。付子启等<sup>[46]</sup>用不同的有机溶剂浸取脱氟渣,考察时间、温度、液固比对磷、氟浸取率的影响。结果显示,选择甲醇作为浸取剂,在固液质量比3:1、温度 $33.5\text{ }^\circ\text{C}$ 下用甲醇浸取脱氟渣60 min,磷浸取率达到97.13%,浸出液磷氟质量比为50.96,且甲醇在多次循环使用后仍能保持良好的浸取性能。

#### 4 展望

综上所述,近年来,研究人员在湿法磷酸脱氟及磷矿伴生氟资源回收利用领域已取得显著进展,一系列脱氟工艺和氟资源回收利用技术已进行了工业化应用,氟资源回收利用率正在逐步提高。但磷化工企业正处在拓展氟化工领域初期阶段,将面临人才储备不足、技术积累薄弱等挑战。为此,建议加强以下几个方向研究。

(1) 加强在氟资源回收利用领域的新技术开发。氟资源的回收利用有着较高的技术门槛,全面突破阻碍氟资源回收利用工作的各项工艺技术瓶颈,降低能耗,优化工艺流程,提高生产效率,提升氟资源回收率,为下游产品提供优质原料保障,构建环境友好的磷、氟、硅资源循环体系。

(2) 推进含氟固废中氟资源回收研究。作为工业副产的脱氟渣中含有大量氟资源,亟待通过技术创新手段合理地回收利用。磷石膏中虽然氟含量较

低,但磷石膏的体量巨大,若其中的氟资源得不到妥善处置,将导致资源浪费及生态风险。针对这两类含氟渣的赋存特性,开发高效回收利用技术,可同步破解资源浪费与环保隐患双重风险。

(3) 构建磷、氟化工产业协同生态。磷化工企业应与具有市场或技术优势的氟化工行业耦合共生、优势互补。发挥磷化工企业的资源、产业优势及氟化工企业的市场、技术优势,共同攻克工程化难题,加大产业化投入落地,将磷矿伴生氟资源广泛应用到氟化工行业,实现两大产业有效协同、循环经济发展。

#### [参考文献]

- [1] 张文超.无水氟化氢生产工艺技术研究进展[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(2):81-87,117.  
ZHANG W C. Research progress on production process technology of anhydrous hydrogen fluoride [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(2): 81-87, 117.
- [2] 杨磊.关于磷化工企业布局氟化工业务的思考[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(12):1-5.  
YANG L. Considerations on the integration of fluorine chemical business within phosphorus chemical enterprises [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(12): 1-5.
- [3] GUENDOUZI E M, RIFAI A, SKAFI M. Properties of fluoride in wet phosphoric acid processes: Fluorosilicic acid in an aqueous solution of  $\text{H}_2\text{SiF}_6\text{-H}_2\text{O}$  at temperatures ranging from 298.15 K to 353.15 K [J]. Fluid Phase Equilibria, 2015, 396: 43-49.
- [4] ZHAO Y X, LI X D, YU J X, et al. Migration and transformation behaviors of phosphorus and associated elements in wet-process phosphoric acid: Acidolysis process and mechanism study [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13 (3) : 116327.
- [5] 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.
- [6] 何宾宾,杨文娟.磷矿湿法加工过程中氟回收技术研究及其利用进展[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(2):71-80.  
HE B B, YANG W J. Research of fluorine recovery and utilization technology in phosphate rock wet processing [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(2): 71-80.
- [7] HE B B, ZHU Y Z, ZU Y, et al. Efficient and cost-effective fluorine recovery from liquid-phase wet-process phosphoric acid via two-step precipitation method [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124687.
- [8] HE B B, YING F, YUN Z, et al. Simultaneous removal of  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{F}^-$  from wet-process phosphoric acid achieved by a co-precipitation strategy [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 341: 126855.
- [9] 任孟伟,汤建伟,芦雷鸣,等.湿法磷酸工艺脱氟研究[J].无机盐工业,2018,50(10):14-16,44.  
REN M W, TANG J W, LU L M, et al. Study on fluorine

- purification of wet process phosphoric acid [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2018, 50(10): 14-16, 44.
- [10] 卢群, 赵定, 林泽梅. 湿法磷酸净化副产苯胺制饲料级磷酸氢钙工艺研究[J]. *生态产业科学与磷氟工程*, 2024, 39(10): 18-20, 54.
- LU Q, ZHAO D, LIN Z M. Research on production process of feed grade dicalcium phosphate with by-product residual acid from WPA purification [J]. *Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering*, 2024, 39(10): 18-20, 54.
- [11] 李绪, 龚世伟, 金重阳, 等. 净化湿法磷酸简化脱氟工艺的研究[J]. *磷肥与复肥*, 2017, 32(1): 28-29.
- LI X, GONG S W, JIN C Y, et al. Study on simplified process of defluorination from purification wet-process phosphoric acid [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2017, 32(1): 28-29.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] CHEN Y X, GARCIA-MEZA J V, ZHOU B W, et al. Efficient recovery of fluorine from wet-process phosphoric acid using silicon powder as a new and eco-friendly reagent [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 337: 126435.
- [15] 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.
- [16] 李季, 王佳才, 马永强, 等. 湿法磷酸含氟尾气高效资源化利用热力学分析与工程实践[J]. *化工学报*, 2025, 76(4): 1484-1492.
- LI J, WANG J C, MA Y Q, et al. Thermodynamic analysis and engineering practice of high efficiently recycle of fluorine contained in tail gas from wet-process phosphoric acid plant [J]. *CIESC Journal*, 2025, 76(4): 1484-1492.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 张海燕. 湿法磷酸深度脱氟精制食品级磷酸工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- ZHANG H Y. Research on the process of refining food grade phosphoric acid by deep defluorination of wet process phosphoric acid [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [20] 蒲江涛, 周贵云. 浓缩湿法磷酸空气气提脱氟的研究[J]. *磷肥与复肥*, 2013, 28(4): 24-25.
- PU J T, ZHOU G Y. Study on defluorination of concentrated WPA by the air stripping [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2013, 28(4): 24-25.
- [21] 杨雄俊, 徐强连, 马付云, 等. 湿法磷酸净化技术中脱氟淤渣的循环利用研究[J]. *山东化工*, 2023, 52(8): 243-246, 250.
- YANG X J, XU Q L, MA F Y, et al. Study on Recycling of Defluorinated Sludge in Wet Phosphoric Acid Purification Technology [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2023, 52(8): 243-246, 250.
- [22] 石通杉, 刘旭, 杨俊. 湿法磷酸净化技术研究现状及发展[J]. *磷肥与复肥*, 2023, 38(6): 26-28, 52.
- SHI T S, LIU X, YANG J. Research status and development of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(6): 26-28, 52.
- [23] 徐浩川, 孙泽, 于建国. 磷酸三丁酯体系萃取分离磷酸中氟化物机理[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 46(5): 589-597.
- XU H C, SUN Z, YU J G. Mechanism of Extracting and Separating Fluoride in Phosphoric Acid by TBP System [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2020, 46(5): 589-597.
- [24] ZUO Y H, CHEN Q L, LI C Q, et al. Removal of Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid Using a Solvent Extraction Technique with Tributyl Phosphate and Silicon Oil [J]. *ACS Omega*, 2019(7): 11593-11601.
- [25] YANG L S, LI T X, YANG J Y, et al. Study on the Extraction Mechanism and the Phase Equilibrium of Fluorosilicic Acid with Trioctylamine [J]. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2025, 27(1): 11-22.
- [26] YANG J Y, LI T X, XIE J, et al. Application of Response Surface Methodology for concentration of fluorosilicic acid by extraction technique with benzyl alcohol as extractant [J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2024, 101(11): 101384.
- [27] 赵鹞, 石翎, 张栋强, 等. 沉淀法合成氧化镁吸附剂及其对氟化物的吸附机理[J]. *化工进展*, 2025, 44(2): 971-981.
- ZHAO Y, SHI L, ZHANG D Q, et al. Synthesis of magnesium oxide adsorbent through the precipitation method and its adsorption mechanism for fluoride [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025, 44(2): 971-981.
- [28] 汤德元, 汤正河, 谭蕾. 溶剂浮选法净化湿法磷酸中氟的新工艺[J]. *贵州工业大学学报(自然科学版)*, 2004(1): 75-78.
- TANG D Y, TANG Z H, TAN L. Study of Removing Fluorine from Wet-Process Phosphoric Acid by Solvent Flotation [J]. *Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition)*, 2004(1): 75-78.
- [29] 牛司江, 周云刚, 洪朝育. 超滤膜过滤技术在饲料级磷酸净化中的应用[J]. *磷肥与复肥*, 2018, 33(8): 28-29.
- NIU S J, ZHOU Y G, HONG C Y. Application of ultrafiltration membrane filtration technology in feed grade phosphoric acid purification [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2018, 33(8): 28-29.
- [30] 刘鸿飞. 高氟废水除氟新技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- LIU H F. Research on new technology of defluorination of high fluoride wastewater [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.

- [31] 余超,刘飞峰,徐龙乾,等.新型电渗析工艺的技术发展与应用[J].工业水处理,2021,41(1):30-37.  
YU C, LIU F F, XU L Q, et al. Development and application of new electrodialysis technologies[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(1):30-37.
- [32] 姜科,赵甘林,陈琳.基于氟铝配位的离子交换法对氟的吸附研究[J].浙江化工,2021,52(2):41-43.  
JIANG K, ZHAO G L, CHEN L. Study on Adsorption of Fluorine by Ion Exchange Method Based on Coordination of Fluorine and Aluminum[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2021, 52(2):41-43.
- [33] YANG H C, LI S J, YU H H, et al. Production of anhydrous hydrogen fluoride from fluorosilicic acid: A review[J]. Frontiers in Chemistry, 2024, 12: 1372981.
- [34] 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 Fluosilicic Acid in Phosphate Rock Processing[J]. Henan Chemical Industry, 2023, 40(9):12-15.
- [35] 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.
- [36] 姜国庆,陈宏坤.氟硅酸法制备无水氟化氢工艺概述[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):69-73.  
JIANG G Q, CHEN H K. Overview of preparation of anhydrous hydrogen fluoride by fluosilicic acid method [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(1):69-73.
- [37] CHEN G X, YANG X D, QU J Y, et al. Kinetic Study on the Preparation of Aluminum Fluoride Based on Fluosilicic Acid[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2021, 23(3):10-16.
- [38] 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.
- [39] 李泽坤,丁一刚,龙秉文,等.湿法磷酸副产物氟硅酸制备氟化钾工艺研究[J].无机盐工业,2018,50(11):45-48.  
LI Z K, DING Y G, LONG B W, et al. Study on preparation of potassium fluoride by hydrofluosilicic acid, a by-product of wet process phosphoric acid[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(11):45-48.
- [40] LONG B W, WANG Z L, ZHANG Q, et al. Improved process to prepare high-purity anhydrous potassium fluoride from wet process phosphoric acid[J]. Chemical Engineering Communications, 2018, 205(10):1342-1350.
- [41] 隋岩峰,刘松林,秦红,等.沉淀法制备纳米氟硅酸钠的实验研究[J].应用化工,2019,48(S2):140-142,148.  
SUI Y F, LIU S L, QIN H, et al. Experimental study on preparation of nano-sodiumfluosilicate by precipitation method [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(S2):140-142, 148.
- [42] 胡专.氟硅酸制备高纯硅副产氟化盐的工艺研究[J].河南化工,2020,37(6):23-25.  
HU Z. Study on the Preparation of High Purity Silicon and by-Product Fluoride Salt from Fluorosilicic Acid [J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(6):23-25.
- [43] 徐怀建.氟硅酸综合利用产业化研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2021.  
XU H J. Research on industrialization of comprehensive utilization of fluorosilicic acid [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2021.
- [44] 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):70-73,78.  
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, 78.
- [45] 张程,钟文婧,纪利俊,等.湿法磷酸脱氟渣中磷和氟的浸取回收[J].化学工程,2019,47(8):1-5,21.  
ZHANG C, ZHONG W J, JI L J, et al. Recovery of phosphorus and fluorine in defluorination sludge from wet-process phosphoric acid by leaching [J]. Chemical Engineering (China), 2019, 47(8):1-5, 21.
- [46] 付子启,张程,盛勇,等.有机溶剂浸取湿法磷酸脱氟渣制备磷酸的研究[J].无机盐工业,2022,54(7):129-134.  
FU Z Q, ZHANG C, SHENG Y, et al. Study on preparation of phosphoric acid by leaching fluoride residue from wet-process phosphoric acid with organic solvents [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(7):129-134.

(上接第15页)

- [19] 任孟伟,汤建伟,芦雷鸣,等.湿法磷酸工艺脱氟研究[J].无机盐工业,2018,50(10):14-16,44.  
REN M W, TANG J W, LU L M, et al. Study on fluorine purification of wet process phosphoric acid[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(10):14-16, 44.
- [20] 王辛龙,苗林平,许德华,等.磷酸渣的资源化利用方法:CN113277885A[P].2021-08-20.
- [21] MIAO L P, YAN Z J, WANG X L, et al. A novel hierarchical structured calcium magnesium ammonium polyphosphate for high-performance slow-release fertilizer [J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 181: 105413.
- [22] 苗林平,许森,王辛龙,等.聚磷酸钙镁的制备研究[J].无机盐工业,2022,54(9):63-68.  
MIAO L P, XU M, WANG X L, et al. Study on preparation of calcium magnesium polyphosphate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(9):63-68.
- [23] SHOU Z X, XU D H, YANG W G, et al. A novel process for preparing calcium magnesium polyphosphate and recovering fluorine by utilizing the fluorine-containing phosphoric acid residue and phosphate tailings[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 519: 165160.