

◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

SiO₂在湿法磷酸中作为脱氟剂提升氟回收率的研究

任常志, 黄清艳, 易勇平, 王波, 杨一山, 周红, 周楠

(贵州开磷集团股份有限公司 矿肥公司, 贵州 贵阳 550302)

[摘要] 湿法工艺生产浓磷酸的过程中, 往往伴随着大量氟资源的浪费。贵州开磷集团股份有限公司矿肥公司磷酸生产过程中氟的回收率仅为62%, 意味着每年有4.46万t的氟元素未被回收利用。因此, 提升湿法磷酸生产中的氟回收率, 不仅可以降低对于环境的不利影响, 还能提高企业的经济效益。通过工艺技术改造以及可行性分析, 将无水氟化氢生产过程中的副产物SiO₂作为脱氟剂加入磷酸中, 并探究硅氟比对浓磷酸中氟含量、氟回收量、氟回收率及浓磷酸固含量、浓磷酸的澄清效果、稀磷酸加酸负荷的影响, 以及搅拌转速和预混温度对于浓磷酸中氟含量、氟回收率的影响, 得到最佳的工艺参数为: 硅氟比0.6、搅拌转速60 r/min、预混温度25℃, 氟回收率达到75.43%, 增长21.7%, 新增年直接经济效益613万元。

[关键词] 湿法磷酸; 氟回收率; 二氧化硅

[中图分类号] TQ124.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 11-0054-08

Study of SiO₂ as a defluorinating agent to enhance fluorine recovery rate in wet-process phosphoric acid

REN Changzhi, HUANG Qingyan, YI Yongping, WANG Bo, YANG Yishan, ZHOU Hong, ZHOU Nan
(Mineral Fertilizer Company, Guizhou Kailin Group Co., Ltd., Guiyang 550302, China)

Abstract: The producing of concentrated phosphoric acid using the wet process is often accompanied by a large amount of fluorine resources waste. The current F recovery rate is only 62% in Mineral Fertilizer Company, Guizhou Kailin Group Co., Ltd., which means that 44 600 tons of fluorine are not recycled every year. Therefore, improving the fluorine recovery rate in phosphoric acid not only reduces the adverse impact on the environment, but also enhances the company's economic benefits. Through process technology upgrades and feasibility analysis, the byproduct SiO₂ generated during the production of anhydrous hydrogen fluoride is added to phosphoric acid as a defluorination agent. The effects of the silicon fluorine ratio on fluorine content, fluorine recovery volume, fluorine recovery rate, solid content in concentrated phosphoric acid, clarification effect of concentrated phosphoric acid, acid loading of dilute phosphoric acid are investigated, as well as the effects of stirring speed and premix temperature on fluorine content and fluorine recovery rate in concentrated phosphoric acid. The optimal process parameters are determined to be silicon fluorine ratio of 0.6, stirring speed of 60 r/min, and premix temperature of 25℃, achieving an fluorine recovery rate of 75.43%, representing increase of 21.7%, with an additional annual direct economic benefit of 6.13 million RMB Yuan.

Key words: wet-process phosphoric acid; fluorine recovery rate; silicon dioxide

0 引言

湿法磷酸(WPA)作为磷化工的核心原料, 广泛应用于肥料、新能源材料及精细磷化学品领域。根据得到的磷石膏的不同形态进行分类, 湿法磷酸生产工艺可以分为二水法、半水法、无水物法、半水-二水法、二水-半水法等。其中, 二水法由于发展成熟、生产过程中参数控制可靠、对矿石的适应性强等优点, 在磷酸的工业生产中占据重要地位。据统计, 目前采用二水硫酸法生产的磷酸产量已占

世界磷酸总产量的80%左右^[1]。

用二水法对磷矿石进行加工制造磷酸的过程中, 由于氟回收技术的局限性导致大量宝贵的氟资源被浪费。同时, 磷矿中伴生氟在酸解过程中以HF、H₂SiF₆及金属氟络合物(如AlF₆³⁻、MgAlF₅·1.5H₂O)等形式进入液相, 导致成品磷酸氟质量分数高达

[收稿日期] 2025-07-31

[作者简介] 任常志(1986-), 男, 贵州贵阳人, 工程师, 从事磷铵、磷酸生产管理及工艺、产品研发。

0.8%~1.2%^[2-3]。磷酸中的氟含量较高不仅降低了其品质,影响后续工段所生产的产品质量,还会造成设备腐蚀、管道堵塞及环境污染等问题。

此外,近年来随着我国氟化工的快速发展,萤石资源的短缺问题日益突出^[4]。长期以来我国萤石(也称氟石)矿山企业对浅部、高品位的易采萤石资源超采滥用,导致我国萤石资源储备优势逐渐丧失,目前萤石储采比为9.75年,远低于世界平均水平,资源保障程度逐年下降^[5],未来可能会严重制约我国氟化工行业的发展。

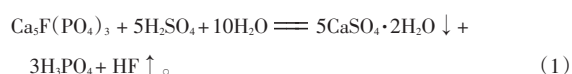
WPA中的氟资源化既能促进过程绿色化,又能增加经济效益^[6]。我国磷复肥年产量和磷矿石消费量占全球总量的比例超过1/3^[7-8],以磷矿石平均 $w(\text{F})$ 3.0%计算,我国及世界每年消耗磷矿石中氟质量分别约为179.5万t和400万t。同期全球萤石年需求量为400万~500万t^[9],折算成氟资源为195万~244万t。以贵州开磷集团股份有限公司矿肥公司(以下简称公司)为例,作为贵州磷化(集团)有限责任公司(简称集团)磷酸产能最大的生产基地,磷酸生产设计产能为120万t/a。而公司生产磷酸所用的原料,即磷矿石的组分经检测如下: $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 31.57%、 $w(\text{MgO})$ 2.41%、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 1.06%、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 0.87%、 $w(\text{CaO})$ 47.9%、 $w(\text{F})$ 3.26%。结合公司磷酸生产的磷矿石单耗(3t/t)来看,每年需要消耗360万t磷矿石,其中氟元素质量高达11.74万t(360万t×3.26%)。因此,在磷酸生产过程中,对伴生氟资源进行高效回收利用,不仅具有重要的环保意义,更蕴含着巨大的经济潜力和资源价值。

1 湿法磷酸生产中氟的特性与回收方法

1.1 氟的化学形态

氟在湿法磷酸中的存在形态以HF、H₂SiF₆为主,有着较强的挥发性,其中部分氟形态也会发生变化,很容易与铝离子、铁离子结合形成络合物,难以脱除^[10]。在湿法磷酸生产中,氟的唯一来源是磷矿石中的氟磷灰石(Ca₅F(PO₄)₃),氟质量通常占矿石质量的3%左右。在湿法磷酸生产的酸解反应阶段,氟磷灰石被硫酸分解,释放出挥发性的HF。

化学反应方程式如下:



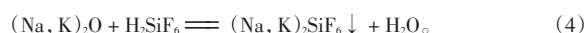
而HF在含有二氧化硅的环境中,又会迅速转化为氟硅酸(H₂SiF₆),化学反应方程式如下:



在高温环境下,氟硅酸(H₂SiF₆)又会分解生成SiF₄,化学反应方程式如下:



此外,由于磷矿石中含有各种金属离子杂质,可能会产生含有钠、钾离子的沉淀以及与金属阳离子生成的金属氟化物络合物,涉及的反应如下:



因此,在湿法磷酸生产中,氟的化学形态大致可以归纳为以下几种:HF、H₂SiF₆、SiF₆²⁻、SiF₄、F⁻、(Na, K)₂O、AlF₆³⁻、FeF₆³⁻。

1.2 氟回收的主要方法

1.2.1 汽提法脱氟

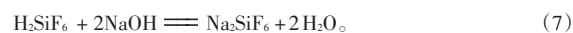
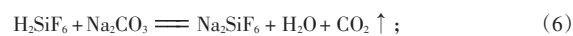
汽提法是湿法磷酸生产中一种应用广泛的脱氟技术,可以满足工业级或食品级磷酸的纯度要求。核心原理是利用氟硅酸(H₂SiF₆)在高温和蒸汽作用下可以分解为HF和SiF₄气体向外逸出,将其从磷酸液相中分离出来形成气相,然后去到氟吸收系统进行回收。湿法磷酸中的氟主要以氟硅酸(H₂SiF₆)及其解离离子(SiF₆²⁻)的形式存在。氟硅酸在加热和稀释条件下不稳定,会发生分解,生成具有挥发性的四氟化硅(SiF₄)气体,这是汽提法作为湿法磷酸脱氟的关键反应。

1.2.2 化学沉淀法脱氟

化学沉淀法的核心原理是向磷酸溶液中加入碱金属或碱土金属脱氟剂,引入阳离子(如Na⁺、K⁺、Ca²⁺等)与氟硅酸根离子(SiF₆²⁻)反应生成难溶性氟化物沉淀,然后过滤沉淀达成脱氟的目的。该方法操作相对简单、投资较低,适用于脱氟要求较低的工业级磷酸生产。

工业生产中常用的方法是钠盐沉淀法(生成氟硅酸钠(Na₂SiF₆)),常用沉淀剂为NaCl(食盐)、Na₂CO₃(纯碱)或NaOH(烧碱)。

主要化学反应如下:



1.2.3 溶剂萃取法脱氟

溶剂萃取法脱除湿法磷酸中的氟,其核心在于利用化学萃取机制,在有机溶剂中,氟离子和磷酸的溶解性不同,故将磷酸与有机溶剂接触后可以有效实现两者分离。磷酸在分离器中和非水溶性的萃取剂进行逆流接触,此时液体中的磷酸可以被有机溶剂萃取出水溶液,而F⁻会被留在水相中,分离两相,将含氟水相回收处理,接着再将有机相中的磷

酸用水反萃取出来得到提纯后的磷酸溶液^[11-13]。目前,溶剂萃取法除氟常用的萃取剂主要包括环乙醇、正丁醇、二丁亚砷、磷酸三丁酯以及一些胺类药剂等^[14]。溶剂萃取法最大的价值在于其卓越的深度脱氟能力,是生产超高纯度磷酸(电子级、食品级)不可或缺的关键技术。然而,其工艺流程复杂、投资运行成本高,存在溶剂使用量大,价格昂贵等缺点,限制了其在常规工业级磷酸生产中的广泛应用。

2 SiO₂在氟回收中的作用机制

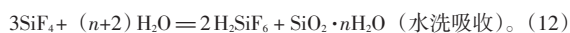
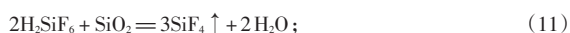
公司在磷酸生产过程中,回收氟资源来生产氟硅酸进而制得无水氟化氢,主要就是依靠汽提法。

公司在高浓度磷酸产品的生产过程中回收氟的流程如下:磷矿浆在萃取槽内反应后经过滤装置得到稀磷酸($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为26%),稀磷酸中的氟大多以氟硅酸(H_2SiF_6)的形式存在,后续采用强制循环真空蒸发浓缩工艺,将稀磷酸浓度提高至 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为48%。在这个过程中,氟硅酸会受热分解为 SiF_4 和 HF 逸出,然后进入第一、第二氟吸收器回收利用得到 H_2SiF_6 。

2.1 SiO₂与氯化物的化学反应

袁鹏鹏等^[15]针对汽提法脱氟提到,可在稀磷酸中添加过量富硅物质(如硅藻土等),将磷酸中 F^- 转化为 H_2SiF_6 ,在后续浓缩工段中,通过提高磷酸浓度和温度,将 H_2SiF_6 分解成 SiF_4 和 HF 气体,向外逸出去到氟吸收系统;而磷酸溶液中的 HF 会与富硅物质再次反应生成 H_2SiF_6 , H_2SiF_6 再分解成 SiF_4 气体,向外逸出再次去到氟吸收系统。此外,因为 SiF_4 的沸点为 $-86\text{ }^\circ\text{C}$, HF 的沸点为 $19\text{ }^\circ\text{C}$,高温浓缩环境中, SiF_4 相较 HF 更易逸出。上述流程不断重复,最终实现高效脱氟。

此过程涉及的反应如下:



2.2 使用SiO₂作为脱氟剂的可行性分析

在汽提法脱氟过程中,有时会向磷酸里面加入一些活性二氧化硅物质,如硅藻土、白炭黑等,这主要是考虑到在湿法磷酸氟化物气化过程中,相较于 HF , SiF_4 具有更大的蒸汽压,添加硅藻土、白炭黑等物质可以将磷酸溶液中的 HF 转化为挥发性更强的 SiF_4 ,从而提高磷酸中氟化物的逸出率^[16-17]。

周华波等^[18]提到,可向磷酸中添加二氧化硅(SiO_2),促进 HF 转化为 SiF_4 ,从而使氟化物以 SiF_4 气体形式逸出。李绪等^[19]提到,选用硅藻土作为助脱氟剂,能够促使 HF 转化为挥发性的 SiF_4 ,进一步提高氟逸出速率。

此外,公司在生产无水氟化氢的过程中,会伴有副产物硅渣(主要为 SiO_2)的生成,硅渣由磷酸装置消纳,消纳量大时影响磷石膏结晶生长,导致磷酸过滤效果变差。若将其加入磷酸中作为脱氟剂使用,不仅能提高氟资源的回收率,还可以解决硅渣的消纳难题。

综上所述,同时结合行业内已有企业成功利用 SiO_2 进行脱氟的生产案例,可以表明向磷酸中添加二氧化硅(SiO_2)作为脱氟剂,在理论与实践均具有科学性与可行性。

3 湿法磷酸生产中利用SiO₂脱氟的技术研究及成果

氟硅酸作为湿法磷酸生产过程中的重要副产品,其经济价值日益凸显,尤其是作为生产无水氟化氢(一种基础且高附加值的氟化工产品)的关键原料。然而,公司在磷酸生产过程中,对磷矿石中的伴生氟资源回收利用程度较低,氟回收率仅能达到62%,远低于集团的先进标杆值,也与行业领先水平存在差距。这种低效回收带来的直接后果是大量宝贵的氟资源未被有效捕捉和利用,不仅造成了经济效益的流失,也违背了企业“善用资源、造福人类”的企业使命。

此外,未回收的氟可能会残留在中间产品和最终产品中,导致浓磷酸氟含量较高, $w(\text{F})$ 通常超过1%。过高的氟含量会对浓磷酸的质量产生不利影响。氟含量高的磷酸在随后的储存、运输、进一步加工和处置过程中,会对相关的工艺管道、反应设备以及其他关键装置造成严重的腐蚀和结垢风险。氟离子的强腐蚀性和不溶性氟化物的易形成性会严重影响生产装置的平稳运行,增加了设备维护和意外停机的风险,限制了生产的连续性和经济效益。

因此,提高磷酸生产中氟回收效率是一项亟待解决的重大技术挑战。这不仅关系到宝贵氟资源的回收和利用,也是确保下游生产工艺安全、稳定和高效运行的重要一步。

3.1 磷酸浓缩工段添加SiO₂脱氟工艺技术改造

基于 SiO_2 作为磷酸脱氟剂的可行性分析,为了提高氟回收率进而增加氟硅酸产量,以及解决硅渣消纳难题,减少其对磷酸后续系统的不利影响,

公司决定对现有的磷酸浓酸工段进行脱氟工艺技术改造。

3.1.1 脱氟工艺技术改造的建设内容以及工艺流程

为提升湿法磷酸生产过程中伴生氟资源的综合回收效率，本研究实施了工艺改造，核心在于向稀磷酸中添加硅渣（主要成分为SiO₂）作为脱氟剂。主要改造有增设从磷酸二系列稀磷酸陈化槽压酸泵出口至无水氟化氢V-4600槽的管道，以及从无水氟化氢P-4601B泵出口至再浆稀磷酸缓冲槽的管道。

同时，新增了1个具有钢结构操作平台的再浆稀磷酸缓冲槽、1台用于确保磷酸与SiO₂充分均匀混合的反应搅拌桨、4台保障物料稳定输送和循环的泵组、1台精确计量的流量计以及1台实时监测槽体液位的液位计。此外，为实现工艺的自动化监控与调节，将液位信号、泵运行电流及变频调速信

号通过信号线引入工厂分散控制系统（DCS），并配套新增1台低压变频控制柜。此次改造在DCS层面构建了针对槽体液位的实时监控与报警、泵的启停控制以及基于工艺需求（如流量、液位）的变频泵转速自动调节功能。

改造后的工艺流程如图1所示。其中，F-4250A/B/C/D为生产无水氟化氢工段中的压滤机，在脱氟工艺流程中起到提供硅渣（SiO₂）的作用，来自磷酸二系列稀磷酸陈化槽的稀磷酸与SiO₂在V-4600槽中进行充分的预混合。因压滤机提供的SiO₂水含量较低，需要用水或者酸进行再浆方便运输，考虑到实际生产问题，选择用稀磷酸进行再浆，配置成磷酸-二氧化硅混合液（即再浆稀磷酸），再浆稀磷酸和稀磷酸在供酸泵入口汇合后进入浓缩系统。

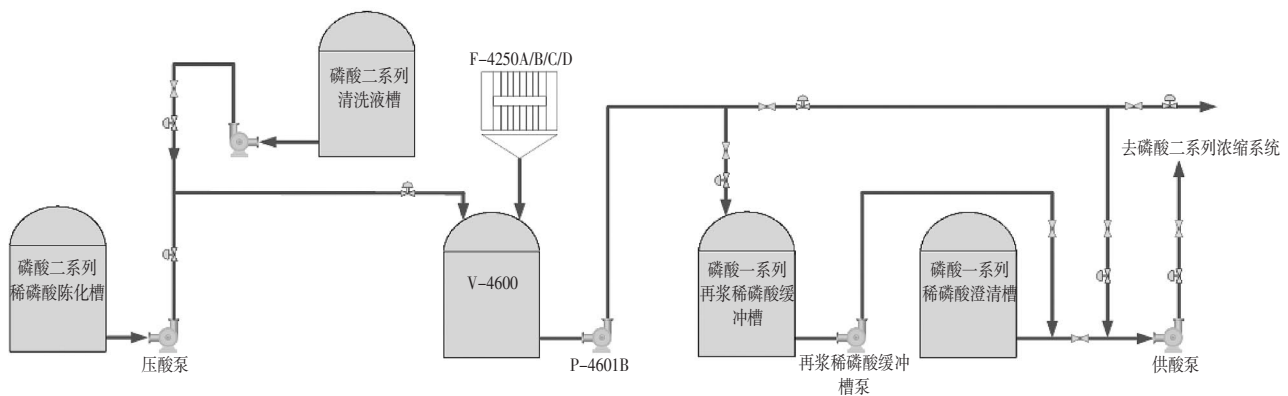


图1 磷酸中添加SiO₂进行脱氟的工艺流程

Fig. 1 Process flow of defluorination by adding SiO₂ to phosphoric acid

3.1.2 脱氟工艺技术改造的生产性试验

首先针对SiO₂的理论添加量进行了计算。2024年，公司稀磷酸中平均 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为26%，平均 $w(\text{F})$ 为2%；浓磷酸中平均 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为48%，平均 $w(\text{F})$ 为1%。

以化学反应式(9)为基础，分别以稀磷酸及浓磷酸中氟含量计算SiO₂理论添加量。

①最小添加量：浓磷酸 $w(\text{F})$ 平均为1%，假设未逸出的氟全部通过添加SiO₂逸出，得到在实际生产中每吨P₂O₅需添加的SiO₂最小量。

$$m_{\min} = \frac{1 \times 1\%}{0.48} \div \frac{1 \times 60}{4 \times 19} t = 0.016 t. \quad (13)$$

②最大添加量：稀磷酸中 $w(\text{F})$ 平均为2%，假设稀磷酸中的氟全部通过添加SiO₂而逸出，得到在实际生产中每吨P₂O₅需添加的SiO₂最大量。

$$m_{\min} = \frac{1 \times 2\%}{0.26} \div \frac{1 \times 60}{4 \times 19} t = 0.06 t. \quad (14)$$

为便于生产试验过程参数控制，假设稀磷酸中

硅含量为零，副产氟硅酸中的硅全部来自额外加入，则将计算出的SiO₂添加量全部以稀磷酸中硅氟比进行表示，则浓缩进酸硅氟比（质量比 w ）控制范围如下：

$$w_{\min} = 0.016 \div \left(\frac{1}{0.26} \times 2\% \right) = 0.21; \quad (15)$$

$$w_{\min} = 0.06 \div \left(\frac{1}{0.26} \times 2\% \right) = 0.78. \quad (16)$$

在后续工业生产试验过程中，硅氟比按0.2~0.8进行控制，并以氟回收率提升效果确定最佳控制比例。

3.1.3 工业生产试验的数据及分析

为了验证SiO₂在磷酸中作为脱氟剂的使用效果，公司进行了为期3个月的生产性试验，试验内容如下：

(1) 硅氟比对浓磷酸氟含量、氟回收量、氟回收率、浓磷酸固含量、浓磷酸澄清效果以及稀磷酸加酸负荷的影响。在常温（25℃）预混、搅拌转速

为60 r/min的条件下,探究不同硅氟比对浓磷酸氟含量、氟回收量、氟回收率、浓磷酸固含量、浓磷酸澄清效果以及稀磷酸加酸负荷的影响,结果见图2、图3。

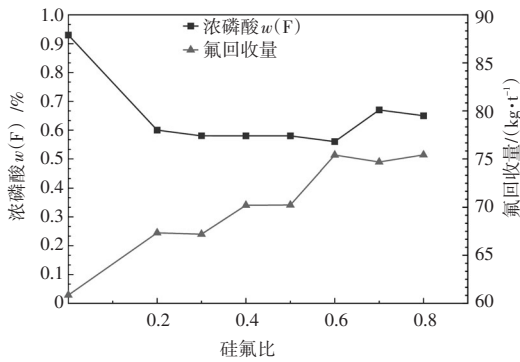


图2 常温条件硅氟比的变化对浓磷酸氟含量、氟回收量的影响

Fig. 2 Effect of changes in the silicon fluorine ratio under normal temperature conditions on the fluorine content of concentrated phosphoric acid, fluorine recovery amount

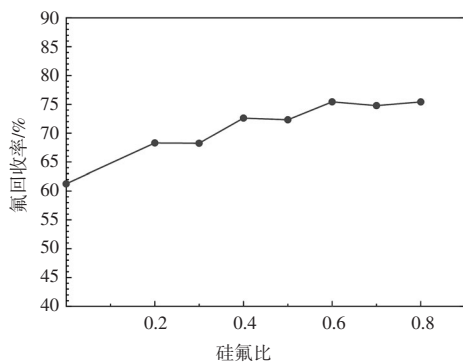


图3 常温条件硅氟比的变化对浓磷酸氟回收率的影响

Fig. 3 Effect of changes in the silicon fluorine ratio under normal temperature conditions on the fluorine fluorine recovery rate

结合图2、图3进行分析,得到如下结果。

初始状态 ($w = 0$): 浓磷酸中 $w(F)$ 0.93%, 对应的氟回收量为 60.84 kg/t, 氟回收率为 62%。

优化区间 ($w = 0.2 \sim 0.6$): 随着硅氟比增大, 氟回收量与氟回收率均呈现显著上升趋势。当硅氟比增至 0.6 时, 二者均达到最大值: 氟回收量为 75.41 kg/t (较 $w = 0$ 时增幅达 24%), 氟回收率为 75.43% (较 $w = 0$ 时增幅达 23%)。与此同时, 浓磷酸中氟含量则持续下降, 并在 $w = 0.6$ 时达到最低值 0.56%, 降幅达 40%。

饱和与波动区间 ($w = 0.6 \sim 0.8$): 当硅氟比超

过 0.6 后, 图 2 的平滑曲线趋势显示, 氟回收量与氟回收率的变化趋于平稳, 不再显著提升。然而, 浓磷酸中 $w(F)$ 出现异常波动, 先显著升高至 0.67% ($w > 0.6$), 随后略降低至 0.65% ($w = 0.8$)。这两个值均显著高于 $w = 0.6$ 时的最低残留值 (0.56%)。

基于氟回收工艺对高氟回收量、高氟回收率以及浓磷酸中低残留氟浓度的核心要求, 综合上述实验结果 (特别是在 $w = 0.6$ 时氟回收效率最高且残留氟浓度最低, 而 $w > 0.6$ 时浓磷酸中的氟含量显著回升), 暂定硅氟比 0.6 为最佳工艺参数, 后续需针对硅氟比对浓磷酸固含量、浓磷酸澄清效果以及稀磷酸添加负荷的影响进行辅佐验证。

前文结合图 2、图 3 对硅氟比的变化对浓磷酸氟含量、氟回收量、氟回收率的影响进行了分析, 将最佳硅氟比暂定为 0.6。此部分将继续探究硅氟比在 0.2 ~ 0.8 时对浓磷酸固含量、浓磷酸澄清效果以及稀磷酸添加负荷的影响进行研究, 结果见图 4、图 5、图 6。

由图 4、图 5 可知, 添加 SiO_2 会导致浓磷酸中的固含量显著上升, 平均增加 200%, 对澄清效果也有显著提升, 最大增长了 65%。当硅氟比控制在 0.6 ~ 0.8 (尤其是 0.7) 时综合表现最优: 浓磷酸 $w(\text{固})$ 最低, 为 2.19%, 且澄清 2 h 清酸占比最高 (84%, 表明沉降速度快、固液分离效率高); 硅氟比为 0.3 则降低沉降性能 (清酸占比仅 49%)。所有非零硅氟比样本的固含量 ($w(\text{固})$) 2.19% ~ 3.01% 与清酸占比 (59% ~ 84%, 除 0.3 外) 均显著优于原始磷酸的数据 ($w(\text{固})$ 0.89%, 清酸占比 51%)。

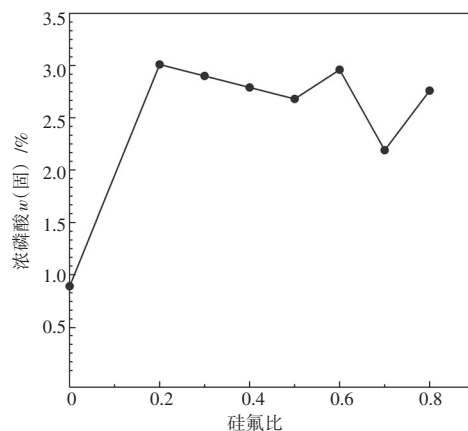


图4 常温条件硅氟比的变化对浓磷酸固含量的影响

Fig. 4 Effect of changes in the silicon fluorine ratio under normal temperature conditions on solid content of concentrated phosphoric acid

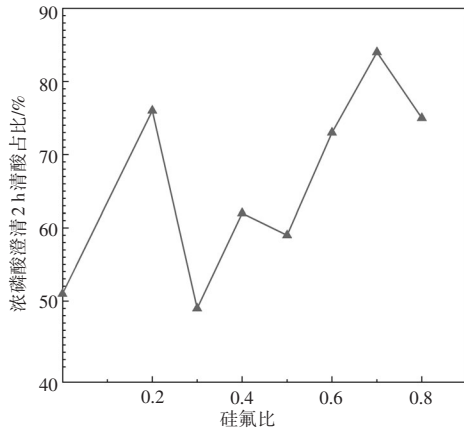


图5 常温条件下硅氟比的变化对浓磷酸澄清效果的影响

Fig. 5 Effect of changes in the silicon fluorine ratio under normal temperature conditions on clarification effect of concentrated phosphoric acid

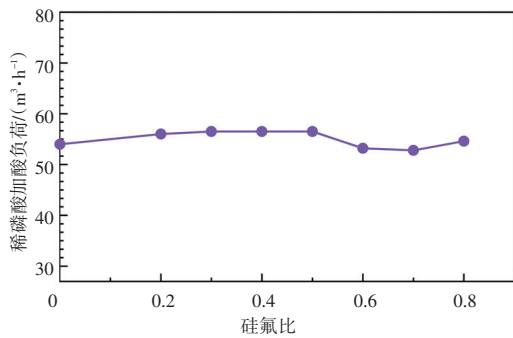


图6 常温条件硅氟比的变化对浓缩系统运行负荷的影响

Fig. 6 Effect of changes in the silicon fluorine ratio under normal temperature conditions on the operating load of concentration systems

由图6可知, 硅氟比为0时的稀磷酸加酸负荷为54 m³/h, 平均稀磷酸加酸负荷为55.17 m³/h, 同比上升2.17%, 最大值为56.5 m³/h, 同比上升4.62%, 最小值为52.8 m³/h, 同比下降2.22%, 硅氟比为0.6时的负荷为53.4 m³/h, 同比下降1.11%。可以看出硅氟比的变化对稀磷酸的加酸负荷影响不大, 即使是在前文所暂定的最佳硅氟比为0.6时的负荷, 对比初始负荷也仅下降了1.11%, 对于磷酸生产的产量无明显影响。

综上所述, 常温(25℃)、搅拌转速60 r/min时, 在硅氟比为0.2~0.8研究硅氟比的变化对浓磷酸中氟含量、氟回收量、氟回收率、浓磷酸固含量、浓磷酸的澄清效果以及稀磷酸加酸负荷的影响, 综合评估后得到了最佳硅氟比为0.6。

(2) 搅拌转速对浓磷酸中氟含量、氟回收率的影响。在最佳硅氟比0.6、预混温度为常温(25℃)的条件下, 探究不同搅拌转速对浓磷酸中氟含量、

氟回收率的影响, 结果如图7、图8所示。

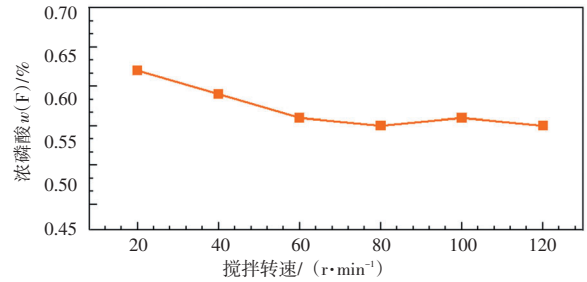


图7 搅拌转速对浓磷酸氟含量的影响

Fig. 7 Effect of stirring speed on the fluorine content of concentrated phosphoric acid

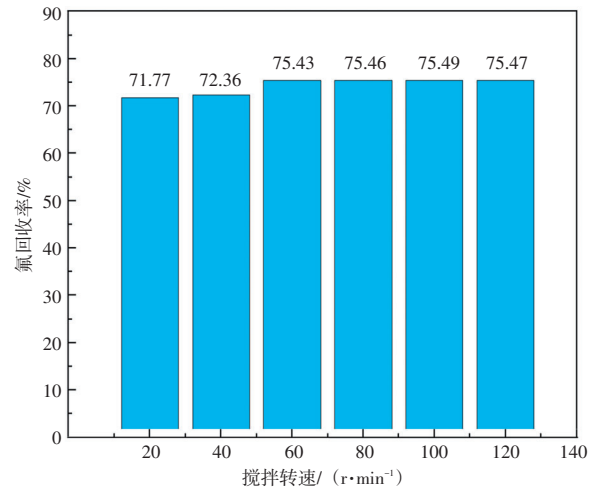


图8 搅拌转速对氟回收率的影响

Fig. 8 Effect of stirring speed on fluorine recovery rate

结合图7、图8进行分析, 可以发现当转速从20 r/min升至80 r/min时, 浓磷酸w(F)从0.62%降至0.55% (降幅11.3%), 氟回收率从71.77%升至75.56% (提升5.3%); 其中60~80 r/min为最优区间, w(F)稳定在0.55%~0.56%, 回收率在75.43%~75.56%, 这充分说明搅拌在促进反应物混合方面起到了关键作用。继续提升搅拌机转速可以发现, 浓磷酸氟含量以及氟回收率基本保持不变, 搅拌转速的提高对降低浓磷酸氟含量、提升氟回收率已无显著帮助。考虑到能源的消耗, 将反应体系的最佳搅拌转速确定为60 r/min。

(3) 预混温度对浓磷酸中氟含量、氟回收率的影响。在图1所示流程图中, V-4600槽中设置有加热盘管, 通过温度控制器改变槽内温度, 研究了最佳硅氟比(0.6)、最佳搅拌转速(60 r/min)的条件下, 不同预混温度对于浓磷酸中氟含量、氟回收率的影响, 结果如图9、图10所示。

由图9、图10可知, 随着预混温度逐渐增加,

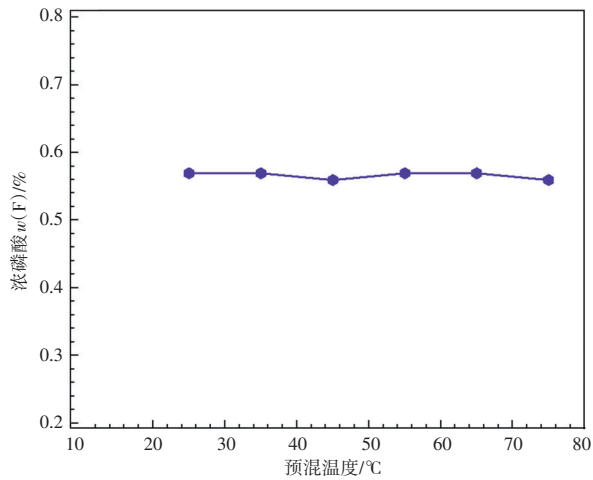


图9 预混温度对浓磷酸氟含量的影响

Fig. 9 Effect of pre-mixing temperature on fluorine content of concentrated phosphoric acid

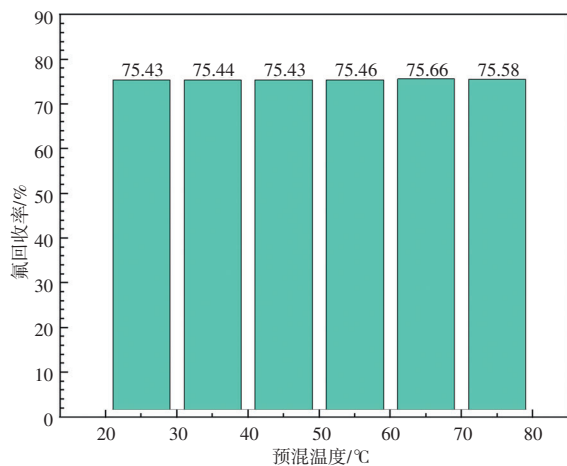


图10 预混温度对氟回收率的影响

Fig. 10 Effect of pre-mixing temperature on fluorine recovery rate

浓磷酸氟含量基本保持不变，同样氟回收率基本也保持同一水准，并无显著升高或降低。这可能是因为浓缩过程本就是一个高温环境，稀磷酸在浓缩的过程中，氟和硅渣的反应已经相当剧烈，提升前段工序中的预混温度对于反应无较大影响，常温的充分预混已能保证达到预期的脱氟效果，无须再进行加热预混物料。综合考虑，预混阶段的温度仍维持在常温下，即25℃。

综上，针对使用无水氟化氢副产物硅渣作为脱氟剂的工艺流程，最佳的工艺条件为：硅氟比0.6、搅拌转速60 r/min、预混温度25℃。

为了验证此参数的可靠性以及可重复性，公司做了为期5 d的平行实验，平均氟回收率达到了72%，相较于未添加硅渣的62%，增长了16.1%，达到预期效果。

3.2 脱氟工艺技术改造的经济效益

直接经济效益：技术改造后，氟硅酸年产量提升1.44万t。按市场价格450元/t计算，年新增销售收入为648万元（ $1.44 \times 10^4 \text{ t} \times 450 \text{ 元/t}$ ）。工艺新增用电功率82 kW，年运行时间按6 750 h计，电价按0.62元/(kW·h)计算，则年新增电费支出约为35万元（ $82 \text{ kW} \times 6 750 \text{ h} \times 0.62 \text{ 元/(kW}\cdot\text{h)}$ ）。因此，产生的年直接净经济效益为613万元。项目总投资估算为195万元，投资回收期约为0.32年，约4个月。

间接经济效益：该技术有效消纳了硅渣（主要成分为SiO₂），显著降低了硅渣对磷酸生产系统的负面影响，减少了设备维护和清理频次，提高了整体磷酸生产装置的运行稳定性，降低了停机率，综合生产成本降低。同时，浓磷酸产品中氟含量降低，提升了磷酸产品的质量，这一改善也对后续利用该磷酸生产肥料带来了正面效果，有助于提高最终肥料产品的质量。

综上所述，无论从直接经济效益（高回报率、短回收期）还是间接经济效益（降低运营成本、提升产品质量）来看，本次脱氟工艺技术改造均带来了可观的经济效益。

4 结论

本研究通过工艺技术改造与生产性实验，验证了SiO₂作为脱氟剂在湿法磷酸浓缩系统中提升氟回收率的可行性与有效性，得到以下结论。

(1) 将SiO₂加入磷酸中有效促进了其中HF向挥发性更强的SiF₄转化，提高了氟化物的气化逸出效率，为脱氟工艺提供了理论支撑。

(2) 使用硅渣作为脱氟剂的工艺流程，最佳的工艺参数为：硅氟比0.6、搅拌转速60 r/min、预混温度25℃。此时氟回收率达75.43%，浓磷酸w(F)降至0.56%，较改造前（氟回收率62%和浓磷酸w(F) 0.93%）具有显著改善。

(3) 针对最佳工艺参数下氟回收率稳定达72%，预计年氟回收量增加1.44万t；浓磷酸固含量可控（ $w(\text{固}) \leq 2.96\%$ ），澄清效率提升（澄清2 h清酸占比达73%，未改造前占比为51%）；稀磷酸加酸负荷波动小于5%，对生产连续性无显著影响。

(4) 经济效益显著，氟硅酸增产年增收648万元，扣除新增其他费用后净收益613万元。此外，还帮助系统解决了消纳副产物硅渣的难题，提高系统运行稳定性。提升了磷酸产品质量，为下游肥料生产提供优质原料。

[参考文献]

- [1] 宁培栋.净化湿法磷酸的生产与应用[J].磷肥与复肥,1997,12(1):41-45.
- [2] 段利中,高璐阳,王硕,等.湿法磷酸除氟制冰晶石[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(12):45-49.
DUAN L Z, GAO L Y, WANG S, et al. Production of synthetic cryolite by wet-process phosphoric acid defluorination [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(12):45-49.
- [3] 刘文凯,李彦春.湿法磷酸生产中氟资源回收利用提升改造[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):79-83.
LIU W K, LI Y C. Production transformation of wet-process phosphoric acid for improving fluorine resource recycling and utilization [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(1):79-83.
- [4] 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.
- [5] 张必欣,李政,陈从喜,等.中国萤石资源形势分析及开发利用现状研究[J].中国矿业,2025,34(2):306-313.
ZHANG B X, LI Z, CHEN C X, et al. Analysis of the situation of fluorite resources in China and research on the current status of development and utilization [J]. China Mining Magazine, 2025,34(2):306-313.
- [6] 曹骥,张志业,王辛龙.磷化工副产氟硅酸的利用及无水氟化氢的生产研究进展[J].无机盐工业,2010,42(5):1-4.
CAO Q, ZHANG Z Y, WANG X L. Utilization of fluorosilicic acid by-produced from phosphorus chemical industry and research progress in anhydrous hydrogen fluoride [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(5): 1-4.
- [7] 王莹,方俊文,李博.2019年我国磷复肥行业运行情况及发展趋势[J].磷肥与复肥,2020,35(8):1-8.
WANG Y, FANG J W, LI B. Production and developing trends of phosphate and compound fertilizer industry in China in 2019 [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(8): 1-8.
- [8] PATRICK Z. Comprehensive recovery and sustainable development of phosphate resources [J]. Procedia Engineering, 2014, 83: 37-51.
- [9] 王智娟,韦昌桃.湿法磷酸净化技术研究进展[J].化工矿物与加工,2019,48(10):50-55.
WANG Z J, WEI C T. Progress on research of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. Industrial Minerals & Processing, 2019, 48(10): 50-55.
- [10] 徐玮,杜建侠,宫小康.湿法磷酸净化脱氟工艺优化[J].磷肥与复肥,2023,38(6):29-30.
XU W, DU J X, GONG X K. Optimization of defluorination process in wet-process phosphoric acid purification [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(6): 29-30.
- [11] HANNACHI A, HABAILI D, CHTARA C, et al. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures [J]. Separation and Purification Technology, 2006, 55(2): 212-216.
- [12] 田文航,张才华,陈元辉,等.溶剂萃取法湿法磷酸净化技术应用现状[J].磷肥与复肥,2019,34(3):24-26.
TIAN W H, ZHANG C H, CHEN Y H, et al. Application status of purification technology of WPA by solvent extraction method [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(3): 24-26.
- [13] 齐亚兵,张思敬.湿法磷酸净化技术研究新进展及应用现状[J].应用化工,2022,51(9):2798-2804.
QI Y B, ZHANG S J. New research progress and present application situation of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(9): 2798-2804.
- [14] 钟本和,陈亮,李军,等.溶剂萃取法净化湿法磷酸国内近况[J].硫磷设计与粉体工程,2006(6):1-6,53.
ZHONG B H, CHEN L, LI J, et al. Current Status of Purifying Wet-process Phosphoric Acid by Solvent Extraction Method in China [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2006(6): 1-6,53.
- [15] 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 C 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.
- [16] 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.
- [17] KIJKOWSKA R, PAWLOWSKA-KOZINSKA D, KOWALSKI Z, et al. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals [J]. Separation and Purification Technology, 2002, 28(3): 197-205.
- [18] 周华波,张猛,刘文凯.提高湿法磷酸浓缩脱氟效率的工艺优化[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(6):45-49.
ZHOU H B, ZHANG M, LIU W K. Process optimization for improving defluorination efficiency of wet-process phosphoric acid concentration [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(6):45-49.
- [19] 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.