

磷化工中氟元素迁移转化规律及其回收利用现状

杨文贡^{1,2}, 首志欣^{1,2}, 项双龙^{1,2,3}, 张凯^{1,2}, 严正娟^{1,2}, 许德华^{1,2}, 王辛龙^{1,2}

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065; 2. 教育部磷资源综合利用与清洁加工工程研究中心, 四川 成都 610065; 3. 贵阳开磷化肥有限公司, 贵州 贵阳 551109)

[摘要] 磷、氟资源是我国的重要战略资源, 目前磷化工中大量的氟资源未能进行回收利用, 且氟化工中萤石面临短缺的问题, 将磷化工中氟进行回收利用具有很大的发展前景。综述氟元素在磷资源加工过程的迁移转化规律及其回收综合利用现状。基于目前磷化工氟回收现状, 提出了磷氟协同发展新技术思路和建议, 包括加强湿法磷酸脱氟技术创新、提高湿法稀磷酸浓缩过程氟回收率、开发低值含氟资源中氟回收技术、磷石膏中氟资源高效回收、氟硅酸或氟硅酸盐制备无水氟化氢工程化技术开发等。

[关键词] 磷化工; 氟回收; 低值含氟资源; 磷氟协同; 白肥

[中图分类号] TQ126.3⁵ **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 07-0011-05

The migration and transformation laws of fluorine element in phosphorus chemical industry and the current status of its recovery and utilization

YANG Wengong^{1,2}, SHOU Zhixin^{1,2}, XIANG Shuanglong^{1,2,3}, ZHANG Kai^{1,2}, YAN Zhengjuan^{1,2}, XU Dehua^{1,2}, WANG Xinlong^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Ministry of Education Research Center for Comprehensive Utilization and Clean Processing Engineering of Phosphorus Resources, Chengdu 610065, China; 3. Guiyang Kailin Fertilizer Co., Ltd., Guiyang 551109, China)

Abstract: Phosphorus and fluorine resources are important strategic resources in China. Currently, a significant amount of fluorine in the phosphorus chemical industry remains unrecovered, while the fluorite supply for fluorine chemical production faces shortages. Therefore, the recovery and utilization of fluorine from phosphorus chemical processes hold substantial development potential. The migration and transformation laws of fluorine during the processing of phosphorus resources, as well as the current status of fluorine recovery and comprehensive utilization are systematically reviewed. Based on the current state of fluorine recovery in phosphorus chemical processes, the technological strategies and recommendations for synergistic phosphorus-fluorine development are pointed out, including enhancing innovation in defluorination technology for wet-process phosphoric acid, improving fluorine recovery rate during the concentration of dilute wet-process phosphoric acid, promoting the utilization of fluorine in low-value resources containing fluorine, efficient recovery of fluorine resources from phosphogypsum, engineering technology development for the preparation of anhydrous hydrogen fluoride using fluorosilicic acid and fluorosilicic acid salts.

Key words: phosphorus chemical industry; fluorine recovery; low-value resources containing fluorine; phosphorus-fluorine synergy; white phosphate fertilizer

0 引言

磷矿主要成分是氟磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), 其中氟理论质量分数为3.77%, 截至2023年我国磷矿资源储量约38亿t, 磷矿中通常伴生有质量分数2.5%~3.5%的氟^[1]。目前, 我国每年磷矿石产量约为1亿t, 其中的氟资源为250万~350万t, 而我国萤石 (CaF_2) 产量约570万t/a, 磷矿石中伴生的氟

资源量与氟资源消耗 (萤石矿) 总量相当。随着我国萤石资源开采过度 (年开采量占世界总开采量的

[收稿日期] 2025-07-07

[作者简介] 杨文贡(2001-), 男, 江西抚州人, 在读硕士研究生, 研究方向为磷化工。

[通信作者] 许德华, 男, 副研究员, 研究方向为磷化工。

[基金项目] 中央高校基本科研业务费 (SCU2025D009)

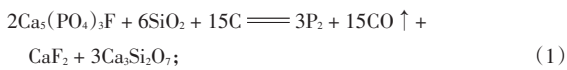
50%以上), 资源消耗过快, 国家对萤石资源的保护日渐重视, 萤石产量逐渐下调^[2]。为保障我国氟资源长期持续稳定供应, 从磷化工中回收氟资源变得尤为重要, 不仅可以有效缓解萤石资源短缺危机, 还可以减少磷化工因氟带来的环境污染等问题。

1 磷资源加工过程氟元素迁移转化规律

磷矿加工过程主要包括湿法和热法, 其中约90%的磷矿通过湿法加工, 10%的磷矿通过热法加工^[3]。

1.1 热法加工过程氟元素迁移转化规律

2024年我国黄磷产量85万t, 产能利用率约为60%。目前, 国内外均采用磷矿石、硅石和焦炭等在高温黄磷电炉中生产工业黄磷(热法), 后续再以黄磷为原料加工成各种含磷有机物质。黄磷生产过程主要反应如式(1)、式(2)所示。



通常情况下, 每生产黄磷1t产生黄磷渣8~10t, 磷矿中的氟元素约90%直接进入黄磷渣中, 其余部分随炉气逸出, 通过洗涤、分离等过程进入洗涤液、泥磷中, 而部分洗涤液作为冲渣水, 这一部分氟又进入炉渣中。从整个加工过程来看, 超过95%的氟进入黄磷渣中, 仅有微量的氟进入黄磷尾气中, 其余的氟从泥磷中带出^[4]。某企业典型的黄磷渣组成如表1所示。

由表1可以看出, 黄磷渣主要成分为钙、硅, $w(F)$ 约2%。以3万t/a黄磷厂为例, 产生渣量约

表1 某企业典型的黄磷渣组成

Table 1 Typical composition of yellow phosphorus slag in a certain enterprise %

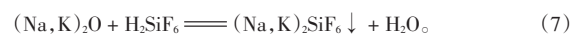
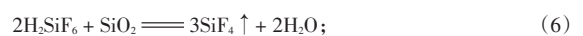
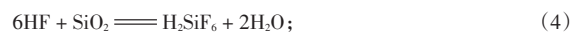
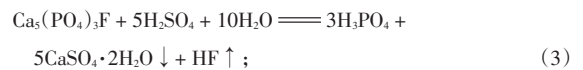
$w(P_2O_5)$	$w(SiO_2)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(F)$	$w(SO_3)$
3.23	36.68	46.81	5.33	2.24	1.13	1.99	1.27

30万t/a, 其中氟约0.6万t/a。资源量虽然可观, 但是目前为止, 现有技术难以经济有效提取这一部分氟资源。

1.2 湿法磷酸加工过程氟元素迁移转化规律

我国磷矿以中低品位为主, 通常需要经过浮选得到磷精矿, 副产磷尾矿。氟元素随着磷的富集主要进入磷精矿中, 但也有部分氟随氟磷灰石残留在磷尾矿中($w(F)$ 约1%)。在磷矿湿法加工过程中运用最广泛且成熟的是硫酸法, 其中又分为二水法、半水-二水法、半水法等。

现阶段磷酸湿法加工90%采用的是二水法, 以30万t/a二水法湿法磷酸装置为例, 磷精矿中70%~85%的氟以氟化物的形式进入磷酸中, 15%~30%的氟进入磷石膏中, 剩余的氟(3%~5%)则以气体形式逸出进入吸收装置进行回收或循环至磷酸系统^[5], 其过程涉及反应方程式见式(3)至(7):



国内外部分典型企业磷矿及磷酸的数据见表2,

表2 国内外部分典型企业磷矿及磷酸数据

Table 2 Phosphate rock and phosphoric acid data of some typical domestic and foreign enterprises

项目	$w(P_2O_5)/\%$	$w(CaO)/\%$	$w(MgO)/\%$	$w(Al_2O_3)/\%$	$w(Fe_2O_3)/\%$	$w(SO_3)/\%$	MER值	$w(F)/\%$	$m(P_2O_5)/m(F)$
A磷精矿	31.47	45.21	0.84	0.92	0.85		0.083	2.72	11.57
B磷精矿	32.30	46.26	1.07	0.83	0.85		0.085	3.44	9.39
C磷精矿	32.46	50.14	0.92	1.23	2.41		0.140	1.55	20.94
D磷精矿	30.42	45.06	2.69	1.16	0.96		0.158	3.06	9.94
E磷精矿	30.22	44.03	1.31	1.46	1.15		0.130	2.83	10.68
F磷精矿	36.70	51.40	1.50	0.25	0.57		0.063	1.25	29.36
G磷精矿	30.50	47.30	1.80	0.54	0.66		0.098	3.10	9.84
A稀磷酸	27.22		1.08	0.73	0.67	1.87	0.091	2.04	13.34
B稀磷酸	24.10		0.95	0.50	0.52	2.13	0.082	1.88	12.82
C稀磷酸	25.54		0.58	0.68	1.06		0.091	1.07	23.87
A浓磷酸	53.52		1.64	1.40	1.38	2.53	0.083	0.16	366.60
B浓磷酸	44.10		1.67	0.76	0.76		0.072	1.33	33.38
C浓磷酸	46.75		1.15	1.22	2.12		0.096	1.14	41.01

注:A至E磷精矿为国内磷精矿,F、G磷精矿为国外磷精矿,A至C为国内某些企业从磷矿到浓磷酸数据。

磷矿中 $w(\text{F})$ 为1.3%~3.5%。通常情况下,沉积盐型磷矿中氟含量与磷含量有关系,如A矿、B矿、D矿和E矿。而火成岩矿中磷含量较高,氟含量低,如北方C矿和国外F矿。我国磷矿以沉积盐型磷矿为主,以此矿为原料生产的湿法稀磷酸中 $w(\text{F})$ 为1.0%~2.0%,磷按照96%的收率计算,氟元素主要从磷矿转移至液相,占比为70%~80%。稀磷酸经过浓缩后浓磷酸中的氟含量大幅降低,根据浓缩程度和工艺的不同,每生产 P_2O_5 1 t,可以回收氟硅酸50~80 kg(除北方C矿)。从磷氟质量比来看,磷矿和稀磷酸中的磷氟质量比差距不大,在磷矿萃取过程中可回收的氟较少,但是稀磷酸和浓磷酸的磷氟质量比差距较大,大部分氟可以在浓缩过程中被回收。A企业将磷酸浓缩到 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 53.52%,浓缩程度大,磷氟质量比从稀磷酸的

13.34提高到浓磷酸的366.60,氟大量逸出后被回收,而B、C企业将稀磷酸浓缩至 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 46%左右,磷氟质量比变化相对较小,浓磷酸磷氟质量比是稀磷酸的2~3倍。

近年来,半水法或半水-二水法工艺在国内得到了一定的发展,磷矿在较高的温度下酸解,有利于氟元素在酸解系统中逸出,氟逸出率在20%~35%,高于二水法工艺,相应地从磷矿转移至磷酸中的氟元素相对减少,不同地区的半水磷酸组成如表3所示。其中半水稀磷酸 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 在37%~42%, $w(\text{F})$ 在0.48%~2.25%,磷含量高的半水磷酸氟含量相对较低。其中J和K企业半水磷酸中磷氟质量比在30左右,I企业半水磷酸磷氟质量比能够达到87.94,相比于二水法磷酸(磷氟质量比为13~23),大部分氟在磷矿萃取过程中就已经逸出。

表3 不同地区半水磷酸组成

Table 3 Composition of hemihydrate phosphoric acid in different regions

项目	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{SO}_3)/\%$	MER值	$w(\text{F})/\%$	$m(\text{P}_2\text{O}_5)/m(\text{F})$
H磷精矿	34.33	48.36	1.10	0.64	0.94	1.36	0.078	2.54	13.52
H半水稀磷酸	41.49	2.14	0.78	0.43	0.19	1.23	0.034	2.25	18.44
H半水浓磷酸	53.12	0.08	0.99	0.53	0.26	0.95	0.033	0.49	108.41
I半水稀磷酸	42.21	0.07	1.06	0.34	1.02	2.08	0.057	0.48	87.94
J半水稀磷酸	39.14	0.19	2.08	0.34	0.45	0.95	0.073	1.33	29.43
K半水稀磷酸	37.10	0.11	1.41	0.18	0.31	0.65	0.051	1.21	30.66

注:H为国内某企业半水法从磷矿到磷酸数据,I至K为国内某些企业半水稀磷酸数据。

1.3 湿法磷酸加工过程磷、氟分离

不管是二水法还是半水法生产的湿法磷酸一般不作为终端产品出售或者应用,通常情况需要加工成各种磷酸盐产品^[6]。湿法磷酸加工过程分为两大类,一类是不经过蒸发浓缩直接加工成产品,例如料浆磷铵、工业级磷酸一铵、饲料级磷酸氢钙等产品的生产,这类加工路线氟元素均进入最终肥料产品中,没有被进一步充分利用,其占比超过50%。另一类是需要经过蒸发浓缩然后进一步加工成各种磷酸盐产品,例如磷酸二铵(DAP)、饲料级磷酸二氢钙/磷酸一二钙(MCP、MDCP)、精制磷酸等,这类加工路线氟随着蒸发浓缩以气相形式逸出,再以氟硅酸的形式回收,加工成后续各类含氟产品。蒸发浓缩脱氟进行磷、氟分离是目前磷化工行业回收氟资源最主要的方式^[1,7]。

1) 蒸发浓缩脱氟

二水法湿法磷酸中 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 在22%~27%,需要对其进行蒸发浓缩后($w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为42%~52%)

才能满足后续生产DAP、MDCP/MCP等磷化工产品的需要。在浓缩过程中氟元素会以 SiF_4 和HF的形式逸出,进一步吸收可以得到氟硅酸。由于蒸发浓缩是目前磷资源加工过程氟元素回收利用最主要的方式,大量学者或者企业研发人员围绕该过程进行研究,笔者所在课题组^[8-10]开发的溶剂萃取法脱除湿法磷酸金属阳离子技术可将湿法磷酸MER值降低至0.06以下,磷酸的黏度随MER值的降低而降低,氟逸出效率升高,使得浓缩脱氟效率达到90%以上。何宾宾等^[11]开发的湿法磷酸浓缩净化氟回收工艺采用两段浓缩的方式进行氟回收,利用天然气燃烧后与大量热空气混合所得蒸汽加热磷酸使磷酸的氟以气体形式逸出后生产氟硅酸,整个过程氟回收率达到60%以上。LI等^[12]首次采用低成本的有机液体甲基三氯硅烷(MTS)作为气化试剂用于湿法磷酸浓缩过程,促进了氟的回收。MTS的加入抑制了液态HF和 H_2SiF_6 向固态 Na_2SiF_6 和 K_2SiF_6 的转化,有利于 SiF_4 气体的产生,湿法磷酸中氟的回收

率能够达到87.94%。

2) 湿法磷酸沉淀脱氟

湿法磷酸生产工业级磷酸一铵 (MAP)、磷酸氢钙 (DCP)、MCP/MDCP时, 产品对杂质含量特别是F含量有更高的要求, 通常情况下需要净化除杂。根据不同的产品, 需要有针对性的净化除杂措施。生产工业级MAP时, 通过氨化中和净化除杂得到MAP净化液和净化渣^[13-14], 部分企业净化渣组成如表4所示, 分析可知净化渣中磷氟质量比达到3.26~5.17, 与原矿(约10.0)相比, 大幅度降低,

氟元素实现富集。生产饲料级DCP时, 中和过程会副产白肥, 我国近年来DCP产量为260万t/a, 每生产DCP 1 t副产白肥0.6~0.8 t^[15-17], 部分企业白肥组成如表4所示, 分析可知白肥中磷氟质量比能够达到1.7~3.3, 相比于MAP净化渣, 氟元素富集程度更高。上述产生的这些脱氟渣, 通常成为限制企业或者是行业发展的瓶颈, 通常情况下以价值较低的肥料为载体最终进入土壤中。生产MCP或MDCP时, 通过加入钠盐脱氟剂和硅藻土、白炭黑等脱氟剂将湿法磷酸中的氟脱除后得到氟硅酸钠^[18-19]。

表4 部分企业工业级MAP净化渣及白肥组成

Table 4 Composition of industrial grade MAP purification residue and white fertilizer for some enterprises

项目	w(P ₂ O ₅)/%	w(SiO ₂)/%	w(CaO)/%	w(MgO)/%	w(Al ₂ O ₃)/%	w(Fe ₂ O ₃)/%	w(F)/%	w(N)/%	m(P ₂ O ₅)/m(F)
A净化渣	36.43	10.31	7.04	9.57	4.02	0.87	11.19	6.54	3.26
B净化渣	38.48	3.19	14.60	7.44	5.62	1.13	10.01	6.40	3.84
C净化渣	38.06	2.95	7.21	5.72	5.15	4.35	10.42	6.95	3.65
D净化渣	40.94	3.19	3.43	9.33	4.28	1.56	7.92	7.67	5.17
A白肥	26.44	0.70	30.90	1.15	7.46	1.07	9.89		2.67
B白肥	27.20	1.48	21.20	1.50	8.92	4.46	8.23		3.30
C白肥	23.30	4.66	39.10	1.38	1.29	2.39	14.01		1.66

2 磷化工中低值含氟资源磷氟协同综合利用技术

磷矿加工过程会产生各种低值含氟资源, 例如磷尾矿、饲料级DCP副产白肥等, 同时产生各种难以高效利用的含磷尾酸(浓缩渣酸、萃余酸), 笔者所在课题组提出了含磷尾酸(渣)和低值含氟资源协同利用制备聚磷酸盐肥料及回收氟新思路^[20-21]。以磷酸浓缩渣酸为酸源, 充分活化磷尾矿中的钙、镁、磷元素, 成功制备出含钙、镁、磷等大量及中微量元素的聚磷酸钙镁(CMPP)肥料, 如图1、图2所示, 肥料表面呈粗糙多孔结构, 氟元素逸出率大于64.40%^[22]。以萃余酸作为酸源活化磷尾矿, 制备出的CMPP产品平均聚合度为2.41, 磷聚合率86.94%, 氟元素逸出率达到65.37%。CMPP作为聚合态钙镁磷肥具备缓释性, 在10 mmol/L柠檬酸中释放周期可达20 d以上。在此基础上, 还引入饲料级DCP副产白肥, 利用萃余酸、饲料级DCP副产白肥和磷尾矿协同制备了CMPP缓释肥, 磷的聚合率为92.14%, 氟元素逸出率有所增加, 达到73.59%。进一步还以脱氟磷酸渣作为酸源, 充分活化磷尾矿后成功制备一款平均聚合度2.98和聚合率86.82%的CMPP, 氟元素逸出率为64.64%^[23]。

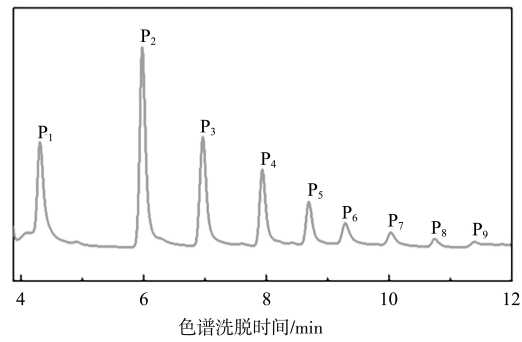


图1 CMPP磷形态分布

Fig. 1 Distribution of CMPP phosphorus forms

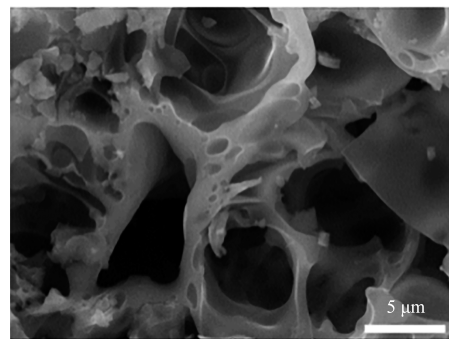


图2 CMPP的SEM图

Fig. 2 SEM image of CMPP

3 结论与展望

笔者概述了氟元素在磷资源加工过程的迁移转化规律及其回收综合利用现状。磷矿中氟资源丰富,我国每年磷矿石产量约为1亿t,其中的氟资源有250万~350万t。当前,稀磷酸蒸发浓缩是磷化工行业最主要的氟回收利用手段,但仍有大量氟元素流向肥料产品,进一步强化磷化工中氟资源的回收利用,实现磷氟协同具有重要现实意义。基于磷化工中氟元素迁移转化规律及其回收利用现状,提出以下思路和建议:(1)强化湿法稀磷酸中氟回收,从源头上将氟进行回收,减少氟元素向肥料产品迁移;(2)采取措施提高湿法稀磷酸浓缩过程中氟回收率,如利用萃取法脱除湿法磷酸中金属阳离子技术降低金属离子含量、汽提脱氟等;(3)开发磷化工生产过程副产低值含氟资源中氟回收技术;(4)磷石膏中氟含量虽然较低,但磷石膏的产量很大,这部分氟资源量非常可观,需要加强磷石膏中氟回收技术开发,提高磷石膏中氟的回收率;(5)进一步开发氟硅酸或氟硅酸盐制备无水氟化氢的工程化技术。

[参考文献]

- [1] 张志业,王励生.由磷肥厂副产氟硅酸生产无水氟化氢[J].硫磷设计与粉体工程,2006(2):6-9,53.
ZHANG Z Y, WANG S. Production of Anhydrous Hydrogen Fluoride with Byproduct Fluorosilicic Acid from Phosphate Fertilizer Plant[J]. S P & BMH Related Engineering, 2006(2): 6-9, 53.
- [2] 张丹仙,亢建华,黄红军,等.萤石资源开发利用现状与战略意义[J].过程工程学报,2023,23(1):1-14.
ZHANG D X, KANG J H, HUANG H J, et al. Exploitation and utilization of fluorite and its strategic significance[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(1): 1-14.
- [3] 黄美英,杨三可,李军,等.溶剂萃取法净化湿法磷酸的工艺研究[J].磷肥与复肥,2004,19(4):9-11.
HUANG M Y, YANG S K, LI J, et al. Study on technology for purification of WPA by solvent extraction process[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2004, 19(4): 9-11.
- [4] 汤敏,汤德元,赵辉.黄磷生产中氟分布研究[J].贵州工业大学学报,1999(3):50-53.
TANG M, TANG D Y, ZHAO H. Research on fluorine distribution in production of elemental phosphorus[J]. Journal of Guizhou University of Technology, 1999(3): 50-53.
- [5] 张海燕,杨劲,明大增,等.湿法磷酸深度脱氟技术研究进展[J].化学工程师,2014,28(4):42-45,75.
ZHANG H Y, YANG J, MING D Z, et al. Development in research on de-fluorination technology of wet phosphoric acid[J]. Chemical Engineer, 2014, 28(4): 42-45, 75.
- [6] 王辛龙,钟艳君,许德华,等.我国磷化工产业现状、发展趋势及高质量发展路径[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(7):9-21.
WANG X L, ZHONG Y J, XU D H, et al. Current situation, development trends and high-quality development pathways of China's phosphorus chemical industry[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(7): 9-21.
- [7] 刘帅杰,姜国庆,高璐阳.磷矿伴生氟资源生产氟化氢的前景分析[J].磷肥与复肥,2023,38(6):31-36.
LIU S J, JIANG G Q, GAO L Y. Prospect analysis of hydrogen fluoride production from fluorine resources associated with phosphate rock[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(6): 31-36.
- [8] 杨林,晋艳茹,姜婷,等.从湿法磷酸中回收金属阳离子的方法:CN119503888A[P].2025-02-25.
- [9] 杨林,晋艳茹,刘海峰,等.从湿法磷酸中梯级回收金属阳离子的方法:CN119265410A[P].2025-01-07.
- [10] 周清烈,王宝琦,张志业,等.萃取法脱除湿法磷酸金属阳离子新工艺开发[J].无机盐工业,2023,55(3):84-91.
ZHOU Q L, WANG B Q, ZHANG Z Y, et al. Development of new process of removing metal cations from wet-process phosphoric acid by extraction[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(3): 84-91.
- [11] 何宾宾,姜威,周琼波,等.一种提高氟回收率的湿法磷酸浓缩净化的方法:CN117069080A[P].2023-11-17.
- [12] 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.
- [13] DILLARD E F, WILLIAM F A, WOODIS T C, et al. Precipitated impurities in 18-46-0 fertilizers prepared from wet-process phosphoric acid[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 30(2): 382-388.
- [14] 居丽,何俊,孔小雁,等.一种工业磷酸一铵中和渣浆中氟的回收方法:CN107827113B[P].2020-05-15.
- [15] 雷武.饲料磷酸氢钙生产技术进展[J].无机盐工业,2007,39(1):11-13.
LEI W. Technology progress on the production of feed-grade calcium hydrogen phosphate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2007, 39(1): 11-13.
- [16] 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.
- [17] 盛国臣,张灿,龚孝祥.利用脱氟渣回收氟制取氟产品的方法研究[J].硫磷设计与粉体工程,2016(4):20-22.
SHENG G C, ZHANG C, GONG X X. Study of Method to Prepare Fluorine Products with Fluorine Recovered from Defluorination Sludge[J]. S P & BMH Related Engineering, 2016(4): 20-22.
- [18] 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.

(下转第40页)