热化选矿提升湿法磷酸浓缩脱氟性能的工艺研究

卢玉莲[1]，张澜曦[1]，张富强[1]，韩　瑜[1]，张　娇[1]，张　钦[1,2]

（1.贵州省化工研究院，贵州 贵阳　550002；2.贵州盛源新材料股份有限公司，贵州 瓮安　550400）

［摘　要］针对中低品位磷矿杂质多、反应活性低，导致湿法磷酸品质不佳、浓缩过程脱氟困难及氟资源回收率低等问题，提出采用热化选矿法预处理磷矿石，系统研究该工艺对湿法磷酸浓缩脱氟性能的影响。通过高温煅烧、热水消化及铵盐溶液浸取，有效脱除磷矿中的钙、镁等杂质，获得高品质低镁磷精矿（$w(P_2O_5)$ 36%～38%，$w(MgO)$ <0.8%）。将其用于硫酸法湿法磷酸工艺，所得过滤磷酸$w(P_2O_5)$约34%，浓缩后可达58%以上，淤渣量显著减少，浓缩脱氟率达70%以上。研究表明，热化选矿可显著提升磷矿反应活性，降低磷酸中杂质富集，改善浓缩过程中氟的逸出行为，为高效回收氟资源及中低品位磷矿的高值化利用提供了可行路径。

［关键词］湿法磷酸；浓缩脱氟；热化选矿；氟回收

［中图分类号］TQ126.3+5；TD97　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）10-0043-05

Study on enhancing performance of concentrated defluorination of wet-process phosphoric acid by thermal beneficiation

LU Yulian[1], ZHANG Lanxi[1], ZHANG Fuqiang[1], HAN Yu[1], ZHANG Jiao[1], ZHANG Qin[1,2]

(1. *Guizhou Chemical Institute*, *Guiyang* 550002, *China*;
2. *Guizhou Shengyuan New Material Co.*, *Ltd.*, *Weng'an* 550400, *China*)

Abstract: In response to the problems of high impurities and low reaction activity in medium and low-grade phosphate rock, which lead to poor quality of wet-process phosphoric acid, difficulty in defluorination during concentration process, and low recovery rate of fluoride resources, a thermal beneficiation method is proposed to pretreat phosphate rock. The influence of this process on the defluorination performance of wet-process phosphoric acid concentration is systematically studied. By high-temperature calcination, hot water digestion, and ammonium salt solution leaching, impurities such as calcium and magnesium in phosphate rock are effectively removed, resulting in high-quality low magnesium phosphate concentrate ($w(P_2O_5)$36% - 38%, $w(MgO)$< 0.8%). When it is used for wet-process phosphoric production with the sulfuric acid, the filtered acid $w(P_2O_5)$is about 34%, and after concentration, it can reach more than 58%. The amount of sludge is significantly reduced, and the concentration defluorination rate is over 70%. Research has shown that thermal beneficiation can significantly enhance the reactivity of phosphate rock, reduce impurity enrichment in phosphoric acid, improve the escape behavior of fluoride during the concentration process, and provide a feasible path for efficient recovery of fluoride resources and high-value utilization of low-grade phosphate rock.

Key words: wet-process phosphoric acid; concentrated defluorination; thermal beneficiation; fluorine recovery

磷酸作为工业与农业制品的重要原料，其高效制备已成为工业化进程中的重要课题。目前，国内外磷酸的生产主要采用湿法和热法两种工艺。两者相比，湿法工艺因产品成本较低，成为大多数磷化企业生产工业磷酸的方法，但是所得磷酸产品的质量较差，对磷矿石的品位及杂质含量要求较为严苛。随着工业和农业的发展，磷资源的需求量日益增加，加之对磷矿石的随意开采，我国的磷矿资源储量日益下降[1-2]。我国大多数磷矿资源为难以直接利用的中低品位磷矿[3]，同时含有较高的铁、

［收稿日期］2025-08-04

［作者简介］卢玉莲（1989-），女，贵州惠水人，高级工程师，从事磷化工工艺技术研究、分析检测工作。

［通信作者］张澜曦（1991-），女，吉林辽源人，高级工程师，从事磷化工工艺技术研究、工程技术应用。

［项目基金］贵州省科技计划项目（黔科合成果［2022］重点004）；贵阳市科技计划项目（筑科合同［2023］3号）；贵州科学院青年科学基金（黔科院J字［2023］9号）；贵州科学院青年科学基金（黔科院J字［2024］24号）

铝、镁、硅[4]等杂质。中低品位磷矿高效开发利用成了行业发展的关键。现阶段的选矿技术采用的是浮选工艺，这些杂质在选矿提升磷精矿品质过程中，无法得到完全脱除。浮选所得磷精矿中，$w(P_2O_5)$为25%左右，$w(MgO)$为1%～2%，其中还有一定量钙、铝和铁等杂质，且在湿法磷酸工艺中，杂质会消耗大量酸[5-6]，还会导致磷酸黏度增大、磷回收率低、浓缩能耗高、磷酸纯度降低、磷资源浪费等问题[7]。

随着磷矿资源化开发利用，中低品位磷矿利用得到了快速的发展与研究，并形成了大量关于中低品位磷矿化学处理制备高品质低镁磷精矿的技术，以解决现有磷矿浮选富集磷精矿所带来的环保风险。在磷酸生产领域，要获得高纯度磷酸产品，必须对萃取后产生的滤酸进行深度除杂处理。其中，氟的脱除是滤酸净化的关键环节之一，低温条件下难以将滤酸中的氟逸出[8]。湿法磷酸中氟的存在形态主要是HF、H_2SiF_6[9-10]，并且有较强的挥发性。磷酸中脱氟的方法主要有化学沉淀法、溶剂萃取法、气提法等[11-14]，但由于传统浮选所得磷精矿杂质较多，磷酸品质较差，滤酸浓缩脱氟、回收利用氟[15-16]的难度较大，导致氟资源利用率低，造成环境污染和伴生氟资源的浪费[17]。滤酸$w(P_2O_5)$低（25%左右），浓缩后提升有限，$w(P_2O_5)$最高仅能达到47%～48%，同时，浓缩过程中产生的淤渣占比高达30%左右，且氟的利用率仅维持在30%～40%，造成了严重的资源浪费。因此，脱氟工艺面临着工艺复杂性和资源优化利用等问题。

本研究针对上述问题，分别对原矿预处理，磷矿石源头除杂，新型选矿，磷矿石中钙、镁资源回收利用等技术开展研究，以提高湿法磷酸产品的纯度，有效解决湿法磷酸生产过程中氟的脱除和回收问题，实现磷矿资源的可持续利用。系统探讨热化选矿技术与湿法磷酸浓缩脱氟工艺的综合应用，旨在为提高磷酸产品质量、提升磷矿回收率及改善生态环境提供理论支持和实践经验参考，推动中低品位磷矿的综合利用以及磷化工行业的绿色发展，也将对环境保护和资源的可持续利用产生积极的影响。

1 工艺流程

热化选矿法[18]制备磷精矿及硫酸法萃取磷精矿制磷酸工艺流程见图1。

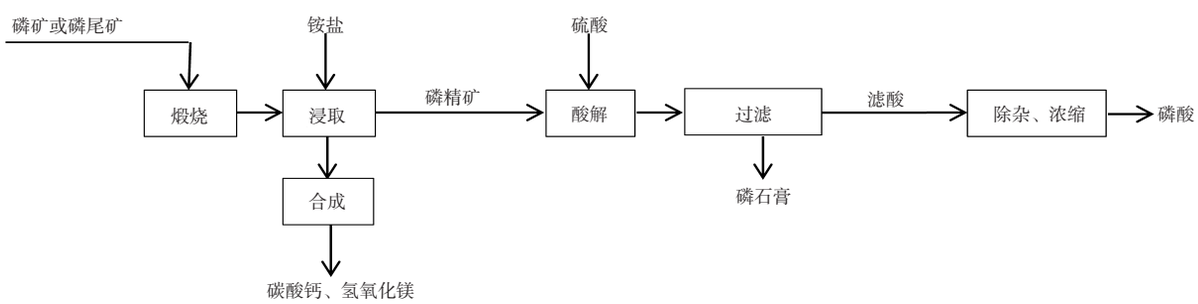

图1 热化选矿法制备磷精矿及硫酸法萃取磷精矿制磷酸工艺流程

Fig. 1 Process flow of preparing phosphate concentrate by thermal beneficiation method and extracting phosphate concentrate by sulfuric acid method for phosphoric acid production

2 工艺过程

2.1 化学处理磷矿

使用的中低品位磷矿来自贵州某磷化工企业，其化学组成如表1所示。

表1 中低品位磷矿化学组成

Table 1 Chemical composition of medium and low-grade phosphate rock %

$w(P_2O_5)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$	$w(F)$	w(酸不溶物)
20.57	44.16	9.38	0.26	0.54	2.44	0.69

对原料磷矿进行XRD图谱分析，可得磷矿石物相组成见表2。

表2 磷矿样品矿物相组成

Table 2 Mineral phase composition of phosphate rock %

w(氟磷灰石)	w(白云石)	w(石灰石)	w(其他)
49.42	43.15	7.15	0.28

煅烧磷矿与原料磷矿（原矿）的XRD图如图2所示。由图2可知，未煅烧的原矿以氟磷灰石、白云石、石灰石为主，其中大部分是氟磷灰石；煅烧磷矿也是以氟磷灰石为主，未见白云石，且有少量的石灰石未分解。煅烧磷矿中的氟磷灰石未见分

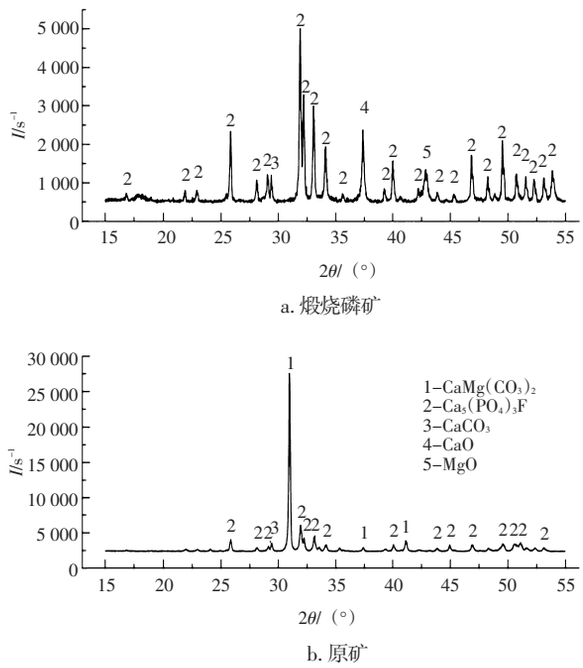

图2　煅烧磷矿与原矿的XRD图

Fig. 2　XRD patterns of calcined phosphate rock and raw phosphate rock

解，白云石与石灰石分解为氧化钙和氧化镁。

对煅烧磷矿开展如下实验：

（1）磷矿预处理与浸取：将磷矿置于高温环境下（900～1 100 ℃）煅烧1～2 h；煅烧后产物在60～80 ℃下进行恒温热水消化处理，停留时间控制在30～90 min；消化完成后，加入一定质量分数的铵盐溶液进行浸取，浸取温度与消化温度保持一致，浸取时间为1～2 h；最后通过过滤分离，得到磷精矿与含杂质的铵盐溶液，无磷尾矿产生。

（2）铵盐溶液再生：对过滤后得到的铵盐溶液，依次进行脱镁、脱钙处理，得到可循环利用的再生铵盐溶液。脱镁处理，浸取分离出的溶液，在反应槽内加入氨水沉淀出氢氧化镁，过滤后得到高品质氢氧化镁和铵盐溶液。脱钙处理，脱镁过滤得到的铵盐溶液，在碳化反应器内通入二氧化碳气体进行碳化，得到碳酸钙料浆，过滤后得到碳酸钙固体和循环再生铵盐溶液。

经对磷矿（中低品位磷矿或磷尾矿）煅烧，促使磷矿中的钙、镁成分充分分解，并利用热水消化处理而形成氢氧化钙、氢氧化镁，再利用铵盐溶液浸取使钙、镁成分溶解在铵盐溶液中，最后通过过滤得到磷精矿，并结合对消化处理温度与浸取处理温度的恰当控制，保障了所得磷精矿的品质，将其用于制备湿法磷酸后，提高了磷酸浓缩脱氟性能，降低了磷酸浓缩难度。在实验中，所述浸取是将铵盐溶液与消化处理好的磷矿加入浸取槽中后，以400～600 r/min的搅拌转速搅拌浸取。有助于加快钙、镁成分转化成硝酸钙、硝酸镁等成分而进入到溶液中，提高处理效率。

在实验室中对中低品位磷矿进行热化选磷精矿处理，得到磷精矿和铵盐溶液，铵盐溶液经脱镁、脱钙后形成再生铵盐溶液；为了提高浸取效率，缩短处理时间，在浸取过程中采用500 r/min的搅拌转速进行搅拌处理，具体磷精矿制备过程的工艺参数如表3所示。

表3　磷精矿制备过程工艺参数

Table 3　Process parameters for the preparation of phosphate concentrate

磷矿	m(磷矿)/g	煅烧		消化		浸取			
		温度/℃	时间/ h	温度/℃	时间/h	铵盐用量/mL	时间/h	w(铵盐)/%	温度/℃
样品1	100	700	2.0	70.0	1	1 400	2	25	70.0
样品2	100	800	2.0	70.0	1	1 400	2	25	65.0
样品3	100	900	1.0	60.0	1	1 400	2	25	60.0
样品4	100	950	1.0	65.0	1	1 400	2	25	65.0
样品5	100	980	2.0	68.5	1	1 400	2	25	68.5
样品6	100	1 000	1.5	78.5	1	1 400	2	25	78.5
样品7	100	1 050	2.0	80.0	1	1 400	2	25	80.0
样品8	100	1 100	1.5	75.0	1	1 400	2	25	75.0
样品9	100	1 200	1.5	70.0	1	1 400	2	25	70.0

将表3条件下所得的磷精矿（样品1至样品9）进行五氧化二磷（P_2O_5）、氧化镁（MgO）含量检测，其结果如表4所示。

由表3、表4可知，磷矿在900 ℃以上高温煅烧条件下，呈现出较高反应活性，磷矿在60～80 ℃进行消化和浸取反应得到高品质低镁磷精矿。

表4 磷精矿组分分析

Table 4 Composition analysis of phosphate concentrate %

磷精矿	$w(P_2O_5)$	$w(MgO)$	$w(F)$
样品1	37.12	0.61	3.67
样品2	36.87	0.54	3.54
样品3	38.46	0.48	3.46
样品4	38.37	0.49	3.41
样品5	38.64	0.45	3.49
样品6	38.71	0.43	3.51
样品7	38.65	0.47	3.42
样品8	38.74	0.39	3.47
样品9	38.19	0.44	3.48

2.2 硫酸萃取磷精矿

将样品1至样品9分别利用硫酸萃取制备磷酸，萃取时间控制在3.0～3.5 h，萃取温度控制在69～72 ℃，硫酸质量分数为70%，具体按照硫酸法湿法磷酸工艺进行磷酸制备，得到过滤磷酸。检测过滤磷酸中P_2O_5和F含量，其结果见表5。

表5 过滤磷酸中P_2O_5和F含量

Table 5 Content of P_2O_5 and F in filtered phosphoric acid %

样品	$w(P_2O_5)$	$w(F)$	样品	$w(P_2O_5)$	$w(F)$
1	30.73	1.65	6	34.31	1.67
2	30.42	1.64	7	34.08	1.70
3	33.98	1.69	8	34.21	1.64
4	33.87	1.68	9	34.13	1.63
5	34.16	1.68			

由表5可知，热化选矿技术所得低镁磷精矿经湿法磷酸工艺生产后过滤磷酸的P_2O_5质量分数在30%以上，磷酸的品质好。

2.3 过滤磷酸浓缩

将表5中所得过滤磷酸采用换热浓缩，并在浓缩过程中观察淤渣沉积情况，待出现淤渣沉积时，停止浓缩，并检测浓缩后磷酸中P_2O_5和F含量，结合表5计算F逃逸率（F逃逸率=［（浓缩前F含量−浓缩后F含量）÷浓缩前F含量］×100%。），其结果如表6所示。

表6 浓缩过程中F逸出情况

Table 6 Leakage of F in concentration process %

样品	$w(P_2O_5)$	$w(F)$	F逃逸率	样品	$w(P_2O_5)$	$w(F)$	F逃逸率
1	46.23	1.05	36.4	6	57.94	0.41	75.4
2	47.15	1.10	32.9	7	58.17	0.37	78.2
3	56.34	0.48	71.6	8	58.43	0.32	80.5
4	56.28	0.40	76.2	9	52.76	0.76	53.4
5	59.83	0.27	83.9				

由表3、表5、表6可知：通过恰当的煅烧、消化、浸取处理工艺，有助于提升硫酸法湿法磷酸工艺所得磷酸的浓缩效率，降低浓缩难度，并且有助于改善浓缩过程氟逃逸率，提高氟回收率。表6中浓缩过程中F逸出情况表明，在样品5的煅烧条件下，进行消化、浸取、萃取、浓缩工艺后浓缩磷酸中$w(P_2O_5)$可以达到59.83%，F含量最低，逃逸率最高。因此，在煅烧温度为980 ℃，消化、浸取温度为68.5 ℃，搅拌转速为500 r/min的最优工艺条件下湿法磷酸浓缩脱氟率最高。

在样品5的基础上，改变消化和浸取过程的温度后开展硫酸法萃取磷精矿制磷酸实验，并检测F含量，计算F逃逸率，实验结果如表7所示。

表7 过滤磷酸浓缩F逸出情况

Table 7 Leakage of F in concentration process of filtered phosphoric acid

项目	消化温度/℃	浸取温度/℃	浓缩前$w(F)$/%	浓缩后$w(F)$/%	F逃逸率/%
变化1	68.5	70	1.69	0.63	62.7
变化2	68.5	60	1.68	0.68	59.5

由表6和表7可知，消化处理过程的温度与浸取处理过程的温度不一致时，将会影响硫酸法湿法磷酸制备过滤磷酸浓缩后的F逃逸率。当浸取温度高于消化温度时，浸取后磷精矿中钙离子、镁离子杂质残余量降低，湿法磷酸中氟以挥发性形态（HF、H_2SiF_6）为主，浓缩时可通过加热逸出并回收。当磷精矿钙镁杂质残留降低时，Ca^{2+}会减少消耗HF生成非挥发性的CaF_2沉淀，升高过滤酸中挥发性氟的比例；Mg^{2+}降低也会降低酸液黏度，有利于氟化物分子的扩散与迁移，进一步影响湿法磷酸工艺中磷酸浓缩回收F的效率。

3 结果与讨论

（1）经过热化选后磷精矿的活性要高于传统浮选法得到的磷精矿，磷矿石经过高温煅烧后其中的白云石分解为氧化钙和氧化镁，提高了磷矿在消化和浸取时的反应活性，所得磷精矿的品位较高（$w(P_2O_5)$ 36%～38%，$w(MgO)<0.8\%$，本文采用的磷矿石与传统浮选法磷矿石品位相同）、杂质少，磷资源的利用率高，无磷尾矿产生，为磷下游产品的精深加工提供了优质的原料。

（2）热化选后的磷精矿用于硫酸法萃取磷精矿制磷酸时，由于磷矿经一定高温煅烧、消化、浸取分离出钙、镁，硫酸的用量低于传统浮选法，节约了硫酸，缩短了反应时间，降低了反应温度，循环萃取后提高了过滤磷酸中P_2O_5的含量，同时磷石膏

的白度比传统石膏白。该方法整个工艺的生产成本低，提升设备的生产能力。

（3）热化选出磷精矿活性提高，杂质少，磷矿用于湿法磷酸工艺路线所得产品磷酸中P_2O_5含量提升，提升浓缩法脱氟的效率，降低了磷酸浓缩的难度；有助于浓缩时氟的逸出，磷酸浓缩脱氟率达到70%以上，提高了湿法磷酸工艺所得磷酸的浓缩脱氟性能。

［参考文献］

［1］ 苗俊艳，王艳语，许秀成.中低品位磷矿及磷尾矿的综合利用现状[J].硫磷设计与粉体工程，2019(6)：11-13.
MIAO J Y，WANG Y Y，XU X C. Current Utilization of Medium-and Low-grade Phosphate Ore and Tailing[J].S P & BMH Related Engineering，2019(6)：11-13.

［2］ 杜春丽，黄曼，洪诗佳.我国磷矿资源开发利用研究综述[J].中国国土资源经济，2019，32(4)：32-38.
DU C N，HUANG M，HONG S J. Research review on development and utilization of phosphate resources in China[J]. Natural Resource Economices of China，2019，32(4)：32-38.

［3］ 张汉泉，周峰，许鑫，等.中国磷矿开发利用现状[J].武汉工程大学学报，2020，42(2)：159-164.
ZHANG H Q，ZHOU F，XU X，et al. Development and utilization of phosphate ore in China[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology，2020，42(2)：159-164.

［4］ 侯翠红，李英翔，许秀成，等.磷资源可持续利用新模式研究[J].化工矿物与加工，2017，46(5)：1-3，67.
HOU C H，LI Y X，XU X C，et al. Study on new patterns of sustainable utilization of phosphate resources[J]. Industrial Minerals & Processing，2017，46(5)：1-3，67.

［5］ 韦仕朝，冉春勇.中低品位磷矿制磷酸研究[J].磷肥与复肥，2022，37(4)：23-25.
WEI S C，RAN C Y. Phosphoric acid production from medium and low grade phosphate rock[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2022，37(4)：23-25.

［6］ 丁威，包申旭，辛椿福，等.中低品位磷矿制备湿法磷酸及净化技术研究进展[J].化工进展，2025，44(4)：2274-2284.
DING W，BAO S X，XIN C F，et al. Research progress on preparation and purification technology of wet-process phosphoric acid from middle-low-grade phosphorus ore[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2025，44(4)：2274-2284.

［7］ 杨文娟，何宾宾，朱桂华，等.磷矿制湿法磷酸技术综述[J].磷肥与复肥，2022，37(8)：26-28.
YANG W J，HE B B，ZHU G H，et al. Review on the technology of wet-process phosphoric from phosphate rock[J].Phosphate & Compound Fertilizer，2022，37(8)：26-28.

［8］ 刘正东，金伟潮，刘庆，等.湿法磷酸高温脱氟装置材料的选择与应用[J].磷肥与复肥，2023，38(10)：43-45.
LIU Z D，JIN W C，LIU Q，et al. Selection and application of materials for high temperature defluorination unit of wet-process phosphoric acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2023，38(10)：43-45.

［9］ 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.

［10］ 晏明朗.湿法磷酸净化及盐类生产技术：7.湿法磷酸浓缩脱氟生产磷酸氢钙[J].磷肥与复肥，2012，27(6)：42-46.
YAN M L. Purification of WPA and its salts production technology：7. Calcium hydrogen phosphate production by using WPA concentration defluorination method[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2012，27(6)：42-46.

［11］ 王崴，范丹，陈豆林，等.湿法磷酸脱氟工艺及氟资源回收利用研究进展[J].生态产业科学与磷氟工程，2025，40(7)：31-40.
WANG W，FAN D，CHEN D L，et al. Research progress of defluorination process for wet-process phosphoric acid and recycling of fluorine resources[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2025，40(7)：31-40.

［12］ 哀鹏鹏，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，2024，43(1)：9-14.

［13］ 何宾宾，傅英，张儒学，等.湿法磷酸中伴生氟的赋存形态与回收现状及展望[J].磷肥与复肥，2023，38(12)：30-36.
HE B B，FU Y，ZHANG R X，et al. Present situation and prospect of occurrence and recovery of associated fluorine in WPA[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2023，38(12)：30-36.

［14］ 方竹堃，何宾宾.湿法磷酸深度脱氟生产技术优化[J].磷肥与复肥，2023，38(9)：22-24.
FANG Z K，HE B B. Optimization on production technology of deep defluorination of wet-process phosphoric acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2023，38(9)：22-24.

［15］ 叶楷，李沪萍，罗康碧，等.湿法磷酸净化脱氟、硫、砷的研究进展[J].化工科技，2017，25(4)：59-64.
YE K，LI H P，LUO K B，et al. Removal of fluorine sulfur and arsenic from wet-process phosphoric acid[J]. Chemical Technology，2017，25(4)：59-64.

［16］ 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.

［17］ 赵淑贤，张利，谭伟，等.磷酸浓缩过程中的脱氟研究[J].磷肥与复肥，2012，27(2)：15-17.
ZHAO S X，ZHANG L，TAN W，et al. Study on the defluorination in phosphoric acid concentration process[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2012，27(2)：15-17.

［18］ 张娇，张澜曦，韩瑜，等.热化选磷精矿用于硫酸法萃取磷酸的技术优势分析[J].化工矿物与加工，2021，50(10)：14-17，27.
ZHANG J，ZHANG L X，HAN Y，et al. Study on the technical advantages of phosphoric acid extraction from thermal-chemical phosphate concentrate by sulfuric acid process[J]. Industrial Minerals & Processing，2021，50(10)：14-17，27.