湿法磷酸生产中氟资源回收利用提升改造

刘文凯，李彦春

（云南云天化红磷化工有限公司，云南 开远 661699）

［摘 要］随着氟资源价值日益提高，其在化学工业中的重要性日益凸显。为响应市场变化和推动企业战略转型，某企业将湿法磷酸生产过程中的氟资源回收作为专项工作重点推进，通过实施精益化管控来加强氟资源的有效利用。探讨通过改进湿法磷酸工艺提高氟资源回收效率，并评估相应措施的实际效果。结果表明，在半水-二水磷酸装置中增设旋风式气液分离器及优化管道配置，在二水磷酸装置中增设旋风式气液分离器，以及在磷酸浓缩装置中优化氟吸收系统，既可提高氟、硅回收率，又可降低氟对环境的污染。这些措施的实施，不仅提高了企业的经济效益，而且产生了明显的环保效益。

［关键词］氟资源回收；湿法磷酸；技术改造；效益评估
［中图分类号］TQ126.3+5 ［文献标志码］B ［文章编号］2097-4566（2025）01-0079-05

Production transformation of wet-process phosphoric acid for improving fluorine resource recycling and utilization

LIU Wenkai, LI Yanchun

(*Yunnan Yuntianhua Red Phosphorus Chemical Industry Co., Ltd., Kaiyuan* 661699, *China*)

Abstract: With the economic value increasing of fluorine resources, its importance in the chemical industry is becoming increasingly prominent. In order to respond to market changes and promote corporate strategic transformation, a certain enterprise has made the recovery of fluorine resources in the production process of phosphoric acid a special focus, and strengthened the effective utilization of fluorine resources through the implementation of lean management and control. The improvemens process of wet-process phosphoric acid technology to enhance the efficiency of fluoride resource recovery are discussed, and the actual effectiveness of corresponding measures are evaluated. The results show that adding a cyclone gas-liquid separator and optimizing pipeline configuration in the hemihydrate dihydrate phosphoric acid plant, adding a cyclone gas-liquid separator in the dihydrate phosphoric acid plant, and optimizing the fluorine absorption system in the phosphoric acid concentration plant can not only improve the recovery rate of fluorine and silicon, but also reduce the pollution of fluorine to the environment. The implementation of these measures not only improves the economic benefits of enterprises, but also generates significant environmental benefits.

Key words: fluorine resources recycling; wet-process phosphoric acid; technological transformation; benefits assessment

0 引言

随着氟资源价值不断提高，其在化学工业中的地位也越来越重要。为适应市场变化，推进企业战略转型，某企业将磷酸生产过程中的氟资源回收作为重点工作推进，以精益化管控强化氟资源高效利用[1]。该企业拥有3套磷酸装置及5套磷酸浓缩装置，具体包括一套7万t/a的半水-二水磷酸装置、一套13万t/a二水磷酸装置、一套20万t/a二水磷酸装置，以及5套不同规模的磷酸浓缩装置（分别简称为1#浓缩至5#浓缩）。这些装置在生产过程中产生的副产品为$w(H_2SiF_6)$ 11.5%～13.0%的氟硅酸，副产氟硅酸被进一步加工成氟硅酸钠、氟硅酸镁、氟化铵等高附加值的产品。该企业通过改造现有设备，优化管理流程，实现氟资源“应收尽收”和“分级回收”，大幅度提高了氟资源的综合回收率与利用率，为企业创造了巨大的经济效益与社会效益。本研究旨在探讨如何通过改进湿法磷酸生产工

［收稿日期］2023-09-08； ［修回日期］2024-12-04

［作者简介］刘文凯(1992-)，男，云南个旧人，工程师，长期从事湿法磷酸生产工艺技术研究与管理。

艺来提高氟资源回收效率，并评估相应措施的实际效果。

1 氟资源回收率提升的可行性

1.1 尾气洗涤水回收与氟硅酸提浓

在 13 万 t/a 和 20 万 t/a 二水磷酸生产装置中，尾气洗涤水作为三次洗水直接用于过滤机滤饼清洗，没有经过进一步的处理来回收其中所含的氟资源。这是造成氟资源流失的主要原因。此外，为满足 1 万 t/a 氟硅酸镁装置对高浓度氟硅酸原料的需求，尝试在富氟体系中提高氟硅酸的浓度。然而，在此过程中，循环水中氟含量明显升高，并伴随着大量氟被吸收带走而损失。

为了确保氟硅酸镁生产的用酸质量需求得到满足，探索了 5 套磷酸浓缩装置（1#浓缩至 5#浓缩）氟硅酸浓度提升的可能性。结果显示，1#浓缩装置、2#浓缩装置、3#浓缩装置和 4#浓缩装置在氟硅酸浓度提高后，第二级氟吸收塔循环洗涤液中氟硅酸浓度（$w(H_2SiF_6)$，下同）从≤4%上升到了 7%以上，增长超过 75%。值得注意的是，5#浓缩装置即使在氟硅酸浓度控制得当的情况下，其第二级氟吸收塔循环洗涤液中氟硅酸浓度仍能保持在 4%以下。在降低氟硅酸钠生产所需的氟硅酸总量的情况下，仍不能满足氟硅酸镁生产用酸需求，不足以支撑其持续生产。

1.2 循环洗涤液氟硅酸浓度控制优化与工艺改进方案

理想的第二级氟吸收塔循环洗涤液氟硅酸浓度应控制在 4%以内。由于第二氟吸收塔上部气相管直接连接大气冷凝器，实际生产过程中第二级氟吸收塔内喷漏的洗涤液有一部分被带入大气冷凝器而进入循环水系统，在循环水冷却过程中随蒸发气体进入大气。当第二级氟吸收塔循环洗涤液氟硅酸浓度超过这一临界值时，氟的损失将大幅度增加，氟回收效率就会明显下降。为了解决此问题，针对 1#至 4#磷酸浓缩装置第二级氟吸收塔循环洗涤液氟硅酸浓度升高的问题进行了深入对比剖析。通过对气相管道走向、管径、喷头分布情况、喷头选型、循环洗涤液流量、洗涤泵扬程等全方位对比，得出 5#磷酸浓缩装置的氟吸收系统相较于其他装置多设置了两级管道洗涤步骤，这可能是维持洗涤液中较低氟硅酸浓度的因素之一。

基于上述发现以及同行经验，提出了一种提升氟回收率的方法：即在湿法磷酸萃取工序消化槽顶部增设气液分离器，在其出口处安装管道清洗装置，并配备除沫装置和循环清洗泵，以实现对尾气中氟元素的捕集和回收 [2]。该方法不仅可以提高氟资源的总体回收率，而且可以有效地降低氟排放造成的环境污染，符合可持续发展战略的要求。通过本项目的实施，有望解决现有湿法磷酸生产工艺中氟资源回收利用率低的问题，为企业创造更高的经济效益。

2 湿法磷酸萃取系统氟资源回收改造

2.1 7 万 t/a 半水–二水磷酸装置氟资源回收改造

半水–二水磷酸装置相比二水磷酸装置而言，反应系统属于高温高浓反应，其反应温度高达 100 ~ 106 ℃，在此工艺生产过程中大量氟从反应槽和低位闪蒸室逸出，需要对不同位置产生的氟进行洗涤吸收。由于对氟资源重要性的认识不足，原有氟洗涤系统存在设备设施配套不完善、气体流向不合理等问题。为了提高氟的洗涤吸收效率，对低位闪冷氟洗涤吸收设施及尾气洗涤系统配套设施进行优化改造。

2.1.1 增设旋风式气液分离器及配套设备

对闪冷第二氟吸收塔出口氟洗塔与大气冷凝器之间的气相管道进行优化改造，增加了一台旋风式气液分离器、氟硅酸溶液收集箱、相应的氟硅酸输送泵及配套的电气、仪表设施。通过增加旋风式气液分离器 [3] 减少含氟洗涤液带入循环水造成氟损失和环境污染；增加氟硅酸溶液收集箱，将第一氟吸收塔和第二氟吸收塔的循环洗涤液进行分离，确保各级洗涤有相应的浓度梯度，配合使用旋风式气液分离器更好地捕捉废气中的氟组分，最大限度提高氟的回收率。通过以上优化改造，既可实现提高氟资源直接回收率的目的，又能降低有害物质的排放量，满足环境保护的需要。

2.1.2 优化工艺管道及洗涤方式

结合现场位置对氟吸收塔进出口气相管道连接位置进行重新设计优化，把原来气相上进下出与洗涤液顺流接触吸收模式，改变为含氟气体低进高出与洗涤吸收液逆流冲击接触模式，同时对部分工艺管路布置进行了相应的优化，降低管道阻力。这一设计改造使含氟气体由塔底向塔顶排出，形成逆流洗涤工艺。相对于传统的顺流洗涤，逆流洗涤能使使洗涤吸收液进一步雾化，增大与含氟气体的接触面积，使含氟气体更好地与洗涤吸收液进行接触，大大提高清洗效率和脱氟效果。另外，在此基础上进行一系列精细的清洗流程管理，进一步确保氟资源的高效回收。

2.1.3　成品磷酸脱氟与浓缩提浓

为降低成品半水磷酸的氟含量，在酸性溶液中添加专门的脱氟剂。随后，采用强制循环型列管式换热器磷酸浓缩装置[4]对半水磷酸酸液中的氟进行了进一步脱除。在此基础上，采用化学助剂+重力沉淀除杂技术，对浓磷酸进行二次沉淀，将浓磷酸中含有的杂质尽可能去除。这一系列措施不仅有效控制了最终产品的质量，同时也显著增强了整个生产过程中氟资源的回收利用率，为后续的高效利用奠定了坚实基础。

2.2　二水磷酸装置氟资源回收改造

2.2.1　增设旋风式气液分离器及配套设备

在消化槽顶部新增了一台旋风式气液分离器，并配备了一个旋风式气液分离器液封槽。同时，为了加强清洗效果，对旋风式气液分离器的出水管进行了加宽处理，配置了双层喷嘴用于管道清洗。为使尾气中的氟组分得到更好地吸收与捕集，增加了除沫塔及循环清洗泵。为保证收集到的氟硅酸能顺利地被输送到下一处理环节，又增设了氟硅酸输送泵。

2.2.2　改进现有洗涤系统

将原清洗管下的玻璃纤维槽拆掉，连接的弯头用新的零件替换。将原有的玻璃纤维容器回收，用作氟硅酸回收槽，实现设备资源循环利用。这种改进不仅提高了系统的总体工作效率，而且减少了材料的浪费[5]。

2.2.3　优化气体流向及管道连接

在反应槽顶部气管连接管法兰上加设聚丙烯材料弯头，将气流转向旋风除雾装置。反应尾气通过侧面切线方向进入除沫器，并从顶部排出。随后，废气再经双层喷头洗涤塔净化，最后经一根位于除沫塔高度 2 m 的聚丙烯管流入氟硅酸收集槽。循环洗涤液提浓至 $w(H_2SiF_6)$ 8% ~ 10%后，通过高位溢流管溢流入氟硅酸收集槽，确保了氟硅酸的有效回收和储存。

为了支持上述改造措施，浇筑了混凝土基础，并对整个工艺管线进行了优化调整。同时，安装了必要的电气和仪表设施，以确保整个系统的稳定运行。改造后二水磷酸装置的氟资源回收率明显提高，工艺安全可靠。

改造前后的尾气氟回收工艺流程分别如图 1 和图 2 所示。

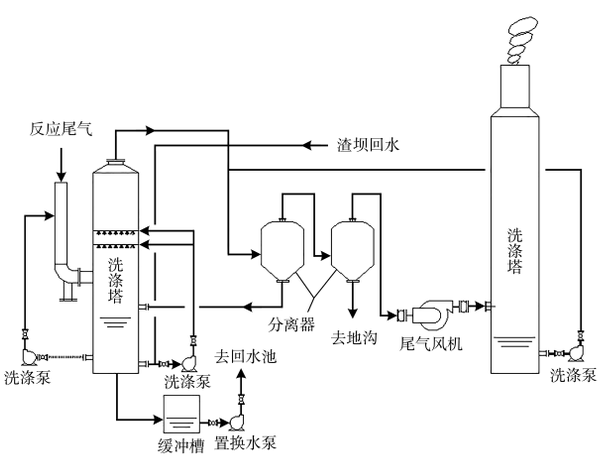

图 1　改造前尾气氟回收工艺流程

Fig. 1　Process flow of tail gas fluorine recovery before renovation

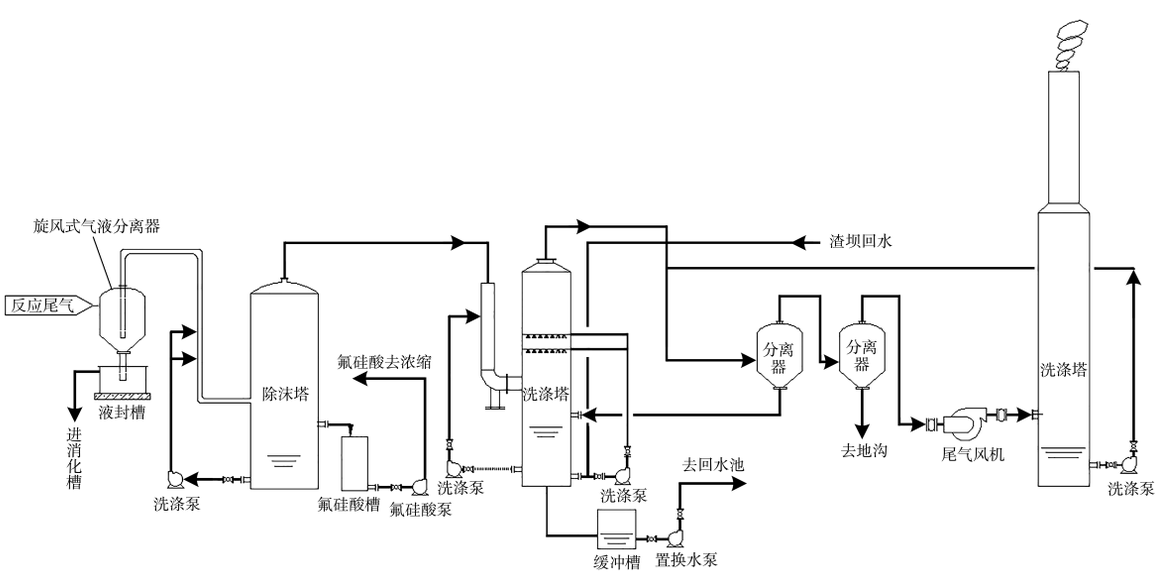

图 2　改造后尾气氟回收工艺流程

Fig. 2　Process flow of tail gas fluorine recovery after renovation

3 磷酸浓缩装置氟资源回收改造

为提高氟资源综合利用效率，对现有 4 套磷酸浓缩装置进行了系统改造。首先，检修时拆去每套装置第一级、第二级氟吸收塔入口直管段，在对应位置开孔安装两套法兰短管，法兰短管间距 2 m，每组法兰短管均装有两组聚丙烯材料喷管，增加气体与洗涤液的接触面积，提高氟吸收效果 [6]。同时，为保证系统的密封性，在每套装置的一次氟吸收塔旁及原来的氟吸收循环泵进口处增设密封槽。此外，新增设的设备亦采用 316L 不锈钢底座，加强结构稳定及抗腐蚀性能。为满足更大流量要求，将原第一级氟吸收塔底部管口更换为口径较大的法兰短管。另外，在每一套设备上都增加了一台工程塑料泵，以提高循环洗涤液的输送能力，使整个系统的运行效率得到进一步优化 [7]。

为了支持上述改造措施的有效实施，项目中还包括了一系列基础设施建设工作，包括浇筑混凝土基础，以提供稳固的支持平台；优化流程管路布置，保证物流顺畅，减少不必要的阻力损耗；同时，安装了控制柜、传感器等与之配套的电气设备，使整个生产过程达到精确监测与自动控制的目的。经过一系列改造，不仅可大幅度提高氟资源回收率，而且可提高生产过程的安全可靠度，具有显著的经济效益与环保效益。

4 实施效果评价

4.1 半水–二水磷酸装置氟资源回收改造效果

在 7 万 t/a 半水–二水磷酸装置中，通过在萃取尾气洗涤塔后增设旋风式气液分离器及优化管道配置，显著提高了氟资源的回收效率。具体措施包括：在原氟洗塔气相出水管上增加旋风式气液分离器、氟硅酸溶液收集箱、氟硅酸输送泵和有关的电气设备；氟洗塔气体入口由高入低出改为低入高出，实现了逆流洗涤，促进了含氟气体与洗涤液的充分接触，提高了清洗效率，提高了脱氟效果。在此基础上，通过添加脱氟剂对成品半水磷酸进行脱氟处理，然后经浓缩提浓降低成品磷酸中氟含量，再利用沉降除杂技术实现二次沉淀，有效提高半水磷酸的纯度，提高氟回收率。

改造后，7 万 t/a 半水–二水磷酸装置运行平稳，氟回收率大幅度提高，产品磷酸氟含量大幅度降低，取得了预期效果。这些措施不仅提高了磷酸产品的质量，而且降低了对环境的污染。通过对改造前后的数据进行对比分析，氟收率的提高及其带来的经济效益非常明显。

4.2 二水磷酸装置氟资源回收改造效果

对于 13 万 t/a 和 20 万 t/a 的二水磷酸装置，主要通过在消化槽顶部增加旋风式气液分离器、液封槽等设备来实现氟资源的有效回收。具体措施包括：增设旋风式气液分离器及与之配套的液封槽，扩大出水管路，配置双层喷头清洗管路，增设新型除雾塔及循环清洗泵，强化对尾气中氟的捕捉与吸收。另外，拆除原来的玻璃纤维槽，改为氟硅酸回收槽，对弯头进行重新连接，优化气流流动方向，保证气流从侧面切线方向进入旋风式气液分离器，由顶部引出，经双层喷嘴喷淋洗涤净化后，再经聚丙烯管流入氟硅酸收集槽。循环洗涤液经过提浓至 $w(H_2SiF_6)$ 8% ~ 10%后，通过高位溢流管溢流入氟硅酸收集槽，确保了氟硅酸的有效回收和储存。

改造后系统运行稳定，氟资源回收率大幅度提高，进入渣坝返水的氟含量大大降低，环境风险也随之下降。通过一系列的改造，不仅提高了氟源的回收率，而且提高了系统的综合稳定性，为后续生产提供了可靠的原料保证。

4.3 磷酸浓缩装置氟资源回收改造效果

针对 4 套磷酸浓缩装置，通过一系列的改造措施，进一步提高了氟资源的回收效率。具体措施包括：利用检修时机，将第一级、第二级氟吸收塔入口直管段拆掉，在相应位置开孔安装两套法兰短管。在每套装置的第一氟吸收塔旁以及原氟吸收循环泵和新安装的氟吸收循环泵进口处各制作并安装了一个密封槽；为新增设备制作了 316L 不锈钢基础。拆除原第一氟吸收塔底部管口，安装了口径更大的法兰短管。在每一套设备上均增加一台工程塑料泵以提高循环冲洗液的输送能力。进行了一系列基础设施建设工作，包括浇筑混凝土基础、优化工艺管线布局、安装配套的电气和仪表设施。

改造后的系统能够正常、稳定地运行，在控制氟硅酸浓度增加的情况下，任一种浓缩设备都能满足生产氟硅酸的品质要求，并消除因氟硅酸浓度升高而导致的氟收率下降的问题。另外，氟洗塔清洗液回流减少，循环水质量得到改善，系统综合性能得到进一步提高。

4.4 经济效益与环境效益

2022 年 3 月，技改项目所有施工完成，并投入运行。截至目前，氟回收项目运行正常。为验证系统改造效果，统计近 3 年的氟收率和氟硅酸产量，见表 1。

由表 1 可以看出，通过本项目的实施，不仅提

表1　2021—2023年氟收率和氟硅酸产量

Table 1　Fluorine yield and fluorosilicic acid production in 2021—2023

项目	氟收率/(kg·t^{-1})	氟硅酸产量/t
2021年	43.70	21 285
2022年	51.94	21 415
2023年1—8月	61.47	17 683

高了磷酸生产装置的氟收率，而且提高了氟硅酸的产量。具体来说，2021年至2023年（1至8月）期间，氟收率从43.70 kg/t提高到61.47 kg/t，增长了近40%。实践证明，改造后的氟资源回收率明显提高，经济效益显著。据测算，改造后产生的年经济效益为895.6万元。

此外，这些技术改造也产生了明显的环境效益。通过改造氟资源回收效率提高，氟排放量降低，减少了环境污染，具有重要意义。同时，氟资源回收率的提高，降低进入渣坝回水的氟含量，降低环境风险，有利于企业履行社会责任，实现可持续发展，具有重要意义。

综上，通过一系列的技术改造措施，在提高氟资源回收率方面取得了显著成效。这些措施不仅提升了经济效益，还带来了显著的环境效益，为企业未来的可持续发展奠定了坚实的基础。

5　结语

回收湿法磷酸生产中的氟可采用多种工艺方法，需要考虑实际生产情况并选出更合理有效的氟回收利用方式，这不仅可以减少氟对环境的影响，还可以实现氟资源的循环利用。

随着环保要求不断提高以及技术进步，湿法磷酸生产过程中氟资源的回收利用将会得到进一步的研究。企业须持续关注新技术、新工艺的开发，探索更加高效、环境友好的氟化物回收方法，对磷酸生产中氟的回收利用方法进行深入的研究，以实现更大程度的企业效益。同时，可以通过进一步优化现有设备和流程，提高系统的自动化和智能化水平。此外，加强与国内外科研院所的合作，开展创新研究，对促进氟资源循环利用、推动产业可持续发展具有重要意义。通过不断地技术创新，优化管理，力争在氟资源回收领域取得新突破，进一步提高竞争力。

［参考文献］

［1］ 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 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.

［2］ 杜云川.汽水分离器的研究现状与展望[J].酒·饮料技术装备，2022(2)：44-47.
DU Y C. Research status and prospects of soda water separator[J]. Brew & Beverage Technology and Equipment，2022(2)：44-47.

［3］ 江善襄.磷酸、磷铵和复混肥料[M].北京：化学工业出版社，1999：167-168.
JIANG S X. Phosphoric acid，ammonium phosphate，and compound fertilizers[M]. Beijing：Chemical Industry Press，1999：167-168.

［4］ 徐明成，张存康，母云冲，等.湿法磷酸氟回收系统技术改造[J].磷肥与复肥，2023，38(7)：39-40.
XU M C，ZHANG C K，MU Y C，et al. Technical improvement of fluorine recovery system in wet-process phosphoric acid plant[J]. Phosphate & Compound Fertilizers，2023，38(7)：39-40.

［5］ 王磊.低温浓缩在湿法磷酸氟回收中的应用[J].肥料与健康，2021，48(5)：49-52.
WANG L. Application of Low Temperature Concentration in Fluorine Phosphate Recovery of Wet Process Phosphoric Acid[J]. Fertilizer & Health，2021，48(5)：49-52.

［6］ 王喜恒，孙文哲.湿法磷酸过程氟回收技术研究进展[J].无机盐工业，2020，52(8)：25-29.
WANG X H，SUN W Z. Research progress on fluorine recovery technology in wet process phosphoric acid[J]. Inorganic Chemicals Industry，2020，52(8)：25-29.

［7］ 杨业信.提高湿法磷酸氟回收率的探索和研究[J].化工管理，2018(20)：7-8.
YANG Y X. Exploration and research on improving the recovery rate of wet process fluorine phosphate[J]. Chemical Engineering Management，2018(20)：7-8.