◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

磷氟协同发展未来思考

刘海霞，杨华春，杨明霞

（河南省氟基新材料科技有限公司，河南 焦作 454191）

［摘 要］在“双碳”背景下，磷矿石伴生氟资源综合利用是保证氟化工行业健康可持续发展以及解决磷化工环保现状的重要途径。介绍了氟化工、磷化工行业现状，磷化工伴生氟回收、综合利用现状，以及磷氟协同发展成果，并对未来发展提出了思考和展望。

［关键词］磷化工；氟化工；氟硅酸；氟化氢；综合利用；协同发展

［中图分类号］TQ115；TQ124.3 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2024）06-0049-04

Future considerations for the synergetic development of phosphorus and fluorine

LIU Haixia，YANG Huachun，YANG Mingxia

（*Henan Fluoro-based New Material Technology Co.，Ltd.，Jiaozuo* 454191，*China*）

Abstract：In the context of “dual carbon”，the comprehensive utilization of fluorine resources associated with phosphate rock is an important way to ensure the healthy and sustainable development of the fluorine chemical industry and solve the environmental protection situation of phosphorus chemical industry. The current situation of fluorine and phosphorus chemical industries，the recovery and comprehensive utilization of fluorine produced in phosphorus chemical industry，as well as the achievements of synergetic development of phosphorus and fluorine are introduced. The thoughts and prospects for future development are put forward.

Key words：phosphorus chemical industry；fluorine chemical industry；fluorosilicic acid；hydrogen fluoride；comprehensive utilization；synergetic development

在“双碳”目标驱动下，新材料、新能源领域发展迅速，同时，磷化工行业成为我国供给侧结构性改革的重点对象。氟化工产品是绿色低碳背景下高端制造、新材料、新能源等战略性新兴产业的关键原料。氟化工行业的基础矿物原料主要来自萤石（分子式CaF_2，w（F）48.7%）和磷矿石（分子式$Ca_{10}F_2(PO_4)_6$，w（F）2.5%～3.5%）。据报道，全球氟资源供给92%来源于萤石，剩余8%来自磷矿石生产磷酸副产氟硅酸[1]。但萤石作为国家战略资源已限制开采，磷矿石伴生氟资源综合利用是保证氟化工行业健康可持续发展以及解决磷化工环保现状的重要途径。因此，氟化工与磷化工携手，实现磷氟资源高效高值利用，是当前行业的核心发展方向。

1 行业现状

氟化工产品分为无机氟化物、氟碳化学品、含氟聚合物、含氟精细化学品四大类，因具有高性能、高附加值，被广泛应用于化工、军工、新能源、电子化学品、制冷、生命健康等领域，是化工行业中发展最快、最具高新技术和前景的行业之一，被称为黄金产业。氟化工产品制备：以萤石与浓硫酸反应制备无水氟化氢，再以氟化氢为基础原料制备下游高附加值氟化工产品，如图1所示。

磷化工可分为磷肥工业和精细磷化工两大产业。磷肥生产主要是通过磷矿石和无机酸反应制备磷酸（湿法）后再转化为磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸盐等磷化合物。精细磷化学品一般由磷矿石经电炉法制得黄磷，再经氧化、水化、氯化等工序制成五氧化二磷、磷酸（热法）、三氯化磷等磷化物，如图1所示。磷化工与国计民生息息相关，其磷肥相关产品是农业的重要支撑，精细磷化学品则是新能源、电子化学品、食品等领域的关键原料。随着全球粮食需求的增长及对粮食安全的关注，叠加新

［收稿日期］2024-05-20

［作者简介］刘海霞（1973-），女，河南温县人，正高级工程师，长期致力于资源综合利用、新材料开发等，获得授权专利60余项，发表论文20余篇。E-mail：dfdyjs@126.com

［通信作者］杨明霞（1986-），高级工程师，长期从事氟化工及电池材料研发工作。E-mail：dfd3642@dfdchem.com

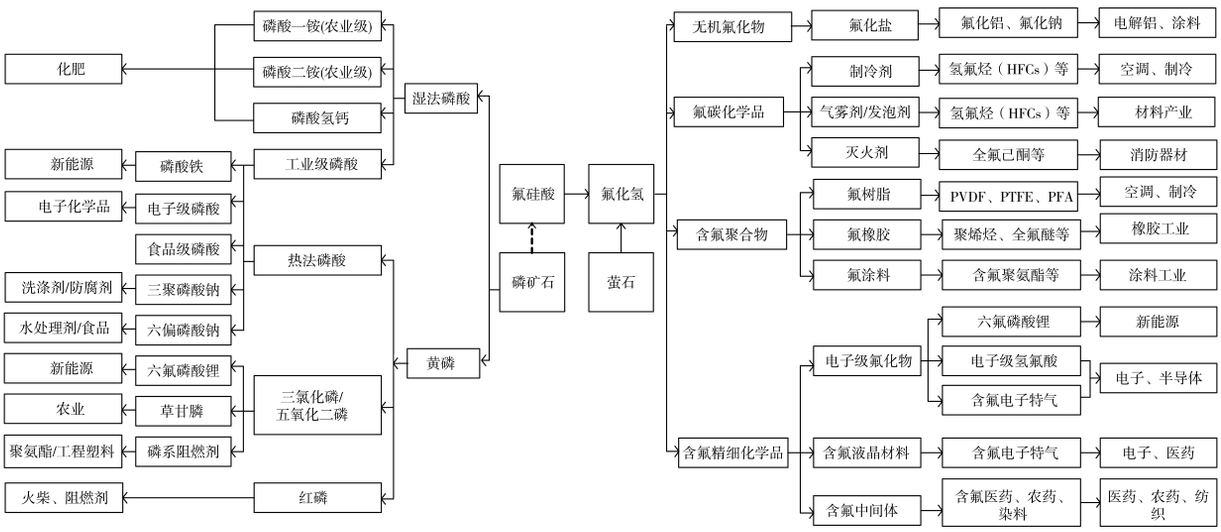

图 1　磷化工、氟化工产业链

注：PVDF 指聚偏氟乙烯；PTFE 指聚四氟乙烯；PFA 指可溶性聚四氟乙烯。

能源行业的快速发展，带动上游磷化工产品需求持续增长。

氟化氢是氟化工的基础原料[2]，萤石、磷矿石是生产氟化氢的主要矿物原料，磷化工、氟化工因氟结缘。

参照美国地质调查局（USGS）数据，2022 年，全球萤石总储量（以 CaF_2 计）约为 2.6 亿 t，我国 4 900 万 t，占比 18.9%；全球磷矿石储量 720 亿 t，我国约有磷矿石资源 36.9 亿 t，占全球 5.1%。全球磷矿石中氟储量大约是萤石中的 17 倍，我国磷矿石中氟储量约是萤石中的 4.6 倍，磷矿石伴生氟资源丰富。而我国萤石储采比严重失衡，资源保障能力严重不足，加上萤石精粉价格高涨，严重制约了我国氟化工行业的发展。因此，磷矿伴生氟资源是战略资源萤石的优势替代品。

据北京国化新材料技术研究院有限公司（ACMI）统计，2022 年，我国无水氟化氢产能约 317.1 万 t/a，产量约 197.5 万 t，其中 95% 的产能来自萤石硫酸法。磷矿伴生氟资源在磷矿加工过程中以氟硅酸的形式产出，氟硅酸路线制备氟化氢现有产能仅占我国氟化氢总产能的 5% 左右。

在政策方面，我国《产业结构调整目录（2024 年本）》在“石化化工”领域将“磷矿、萤石矿伴生资源综合利用”列为鼓励类；我国氟化工行业“十四五”发展规划指出，鼓励磷肥副产氟硅酸制氟化氢（氢氟酸）技术的应用和新技术研发，提高磷肥企业含氟尾气的利用率和利用价值；2024 年 1 月 3 日，工业和信息化部等八部门印发《推进磷资源高效高值利用实施方案》，提出推动磷化学品产业链向新能源材料、电子化学品、功能性精细化学品等领域延伸，强化与氟化工耦合，大力开发高端含氟新材料。

以磷化工副产氟硅酸制氟化氢为契机，实现磷氟协同发展，符合国家政策、市场及行业发展需求。

2　磷化工伴生氟产出及回收现状

磷矿石通过加工，80% ~ 90% 用于湿法磷酸生产，10% ~ 20% 用于黄磷制备。湿法磷酸中 85% 用于磷肥行业，10% 作为饲料级磷酸钙原料，5% 用于生产净化磷酸（工业级磷酸）。磷复肥产量占我国磷肥总产量的 95% 以上。磷矿石中的氟在加工过程中主要呈 HF、SiF_4 形式逸出，经水吸收后以氟硅酸的形式被回收利用。

在湿法磷酸生产中，萃取步骤逸出氟占磷矿石中氟总量的 5% ~ 10%，磷酸浓缩过程氟逸出率占 38% ~ 45%，进入二水磷石膏中的氟占 25% ~ 30%[2]，剩余 15% ~ 32% 残留于浓磷酸中进入后续产品中，氟总回收率为 43% ~ 55%；在黄磷生产过程中，有 96.4% 的氟以氟化钙的形式存在于硅渣中，0.9% 的氟随二氧化碳尾气排放[3]，难以回收利用。

由此可见，从磷矿到下游产品的生产过程中，仅湿法磷酸生产中氟能得到回收利用，磷矿伴生氟的回收率仅 34.4% ~ 44.0%（按 80% 磷矿石用于生产湿法磷酸计算）。2022 年我国磷矿石产量 10 474.5 万 t，伴生氟含量约 314 万 t，推算氟回收量在 108 万 ~ 138 万 t；在实际产业化过程中，每生产 1 t 湿法磷酸（折 P_2O_5）副产 0.05 ~ 0.06 t 氟硅酸（以 $w(H_2SiF_6)$ 100% 计，下同），2022 年我国磷肥及其他产品用湿法磷酸量分别为 1 736 万、143

万 t，副产氟硅酸约为 94 万 ~ 113 万 t，折合氟回收量为 74 万 ~ 89 万 t。与推算结果相比，磷化工中磷矿伴生氟实际回收率低于 30%，亟待提高。

3　磷化工伴生氟资源综合利用现状

在各种磷产品生产过程中，氟一般以气、固、液三态存在，气态氟以四氟化硅、氟化氢为主，经吸收形成氟硅酸或氟硅酸盐；液态氟主要为氟硅酸溶液或氟化物溶液；固态氟主要指尾矿、磷石膏、磷渣、磷泥、硅渣中的氟化物。因固态氟成分复杂，氟含量低，氟提取工艺繁杂、能耗高、环保处理费用高，其综合利用率较低。所以，目前磷化工副产氟化物能加以高值利用的仅为氟硅酸及其下游产品，可制备得到氟硅酸盐、氟化盐、冰晶石、基础原料氟化氢等多种氟化工产品，如图 2 所示。

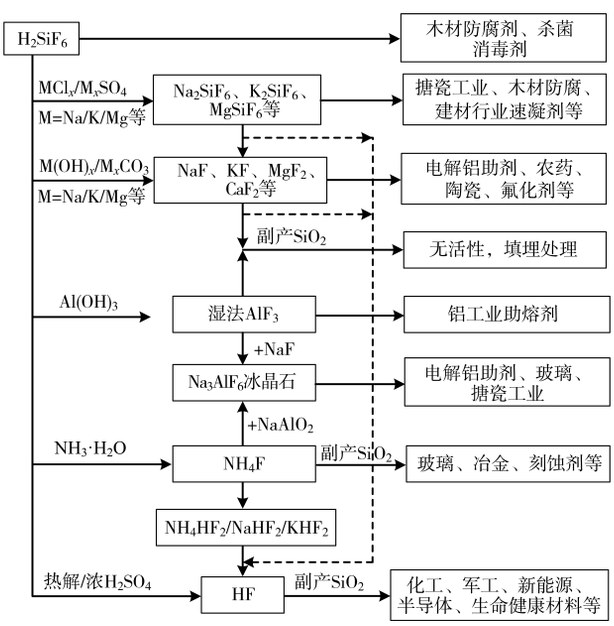

图 2　磷化工副产氟硅酸综合利用路线

在生产技术方面，氟硅酸钠是氟化钠的主要原料。氟硅酸钠主要利用氟硅酸与钠盐（氯化钠或硫酸钠）反应来制备。氟化钾、氟化镁、氟化钙等主要使用相应氟硅酸盐碱解反应制得，氟化铵、氟化氢铵一般利用氟硅酸氨解或氨解后浓缩生成。冰晶石生产工艺分为两种，一种是氟硅酸氨解后与铝酸钠反应制备，另一种是将氟硅酸与钠化合物反应制得的氟化钠溶液，以及氟硅酸与氢氧化铝反应制得的氟化铝溶液，按照配比制备。

磷化工副产氟硅酸制备氟化氢工艺，技术路线主要有氟硅酸热解法、浓硫酸分解法、氟硅酸盐分解法、氟硅酸盐浓硫酸法、氟化盐浓硫酸法和氟化氢盐热分解法，氟的反应迁移路线如图 3 所示 [4]。受技术瓶颈和成本问题限制，目前实现大规模产业化的仅有浓硫酸分解法和氟化氢盐分解法。

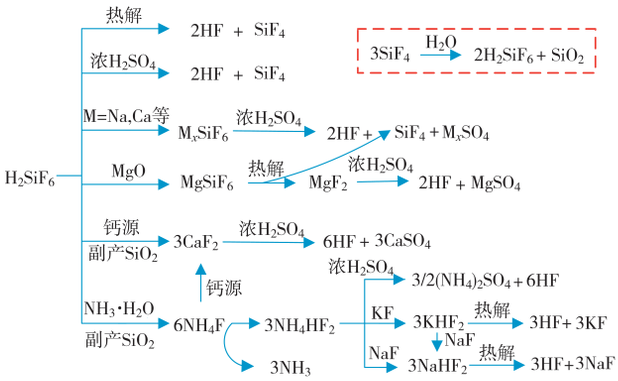

图 3　磷化工副产氟硅酸制氟化氢技术路线 [4]

浓硫酸分解法制备氟化氢，以氟硅酸为原料，经浓硫酸脱水，分解的氟化氢被硫酸吸收为氟磺酸，逸出的 SiF_4 气体用稀氟硅酸溶液吸收处理后返回使用，硫酸吸收液解析出氟化氢产品。该工艺产业化的代表为瓮福（集团）有限责任公司，资源消耗低，成本低，但存在副产大量含氟硅渣与 70% 左右稀硫酸、项目建设区域受限等缺点。

氟化氢盐分解法，由副产氟硅酸与氨水反应制备氟化铵，经浓缩得到氟化氢铵，然后和氟化钠（或氟化钾）反应制备氟化氢钠（或氟化氢钾），经热分解、精馏提纯得到无水氟化氢。该工艺产业化的代表为多氟多新材料股份有限公司，原料成本低，氟、硅转化率高，同时实现氟、硅资源的高效利用；氟化铵和氟化氢铵可以作为中间产品出售；工艺闭路循环，无“三废”排放，项目建设地不受限制。缺点是流程长。

目前，我国磷化工副产氟硅酸有 40% 用于制备氟硅酸钠，其余用于生产氟化铝、冰晶石和无水氟化氢。从市场端来看，低附加值的氟硅酸钠、氟化盐产能基本处于饱和状态，未来需求增长缓慢。随着新能源、半导体等高端产业的快速发展，对其上游关键原料无水氟化氢的需求大幅度增长，磷化工副产氟硅酸制氟化氢产能亟须提高。

4　磷氟协同成果

多氟多新材料股份有限公司是全球规模领先、技术先进的无机氟化工领军企业，致力于高性能氟基新材料、新能源材料、电子信息材料和锂电池相关产品研究，在磷肥副产氟资源综合利用方面，围绕“氟硅巧分家”进行了三次革命，取得了巨大成果：

第一次，以磷肥副产物为原料，开发出氟硅酸钠法制高分子比冰晶石联产优质白炭黑生产技术，实现低品位氟、硅资源综合利用，被原国家计委列

为“国家高技术产业化示范工程”。

第二次，将副产的氟硅酸制备成无水氟化氢和白炭黑，再将无水氟化氢用于生产高附加值的无水氟化铝、电子级氢氟酸和六氟磷酸锂；氟硅酸制电子级氢氟酸联产高品质白炭黑技术获 2023 年中国石油和化学工业联合会科技进步一等奖，入选《石化绿色工艺名录（2020 年版）》。

第三次，氟硅酸盐热解制备四氟化硅，副产氟化物回用于冶金行业；再以四氟化硅为原料制备高纯无水氟化铝、气相法白炭黑，高纯四氟化硅、硅烷、乙硅烷、高纯硅、纳米硅粉和硅碳负极等高附加值产品，实现氟、硅资源的高值高效利用。

据公开资料显示，瓮福（集团）有限责任公司于 2008 年实现我国首套磷化工副产氟硅酸制无水氟化氢产业化装置，目前产能已达到 16 万 t/a，在建/规划产能 5 万 t/a，总产能 21 万 t/a [5]。其中，子公司云南瓮福祥丰氟硅新材料有限公司，开工建设 2 万 t/a 电子级氢氟酸项目；贵州川恒化工股份有限公司，现有氟硅酸制氟化氢产能 3 万 t/a，在建/规划产能 2 万 t/a，下游用于制造六氟磷酸锂或聚偏氟乙烯（PVDF）等产品；湖北祥云（集团）化工股份有限公司与中国化学工程股份有限公司成立合资公司建设磷氟新材料项目，正在建设 6 万 t/a 无水氟化氢、2 万 t/a 电子级氢氟酸装置；新洋丰农业科技股份有限公司已建 3 万 t/a 无水氟化氢装置，并规划 2 万 t/a 白炭黑和 1 万 t/a 六氟磷酸锂项目；湖北三宁化工股份有限公司在建无水氟化氢生产线产能为 3 万 t/a；成都云图控股股份有限公司在建/规划氟资源综合利用项目为 2 万 t/a 无水氟化氢和 1.2 万 t/a 六氟磷酸锂项目。

国内头部企业均在积极布局无水氟化氢及其下游产品如半导体用电子级氢氟酸，新能源用六氟磷酸酸锂、PVDF 等。我国现有磷化工副产氟硅酸制氟化氢装置产能约 19.5 万 t/a，在建产能约 43.5 万 t/a。现有产能占 2022 年我国无水氟化氢总产能（白皮书，317.1 万 t）的 6%，已建、在建及规划总产能总计约 63 万 t/a，约占现有氟化氢产能的 20%。

5　未来思考

近年来，经过不断科技创新，磷氟协同发展取得了一系列成果，国内采用磷矿副产氟硅酸生产高附加值产品的工艺技术逐渐突破瓶颈，但进一步提升氟元素利用率，以及实现氟、硅、磷元素的高值利用，制备更高性能氟/硅/磷产品，仍是磷化工和氟化工企业发展的重点和难点。

5.1　强化创新提升氟回收率

以 2022 年数据推算，若湿法磷酸伴生氟、回收氟均用于生产无水氟化氢，则相应氟化氢产能可分别达到 169 万、70 万 t/a，分别占现有氟化氢总产能的 53%、22%；若湿法磷酸、整体磷化工行业氟回收率分别提升 10%，理论上可分别新增无水氟化氢产能约 8 万 t、28 万 t/a，分别占现有氟化氢总产能的 2.5%、9.0%。叠加磷肥行业增长缓慢，未来磷化工企业需加大氟回收资金和人力投入，整合内外部资源，加强技术和装备创新，攻克现有湿法磷酸生产过程中氟回收率低及黄磷制备过程氟难回收的技术瓶颈，才能进一步提高氟硅酸法氟化氢产能占比，实现磷氟协同发展。

5.2　技术升级提高氟硅酸法氟化氢市场竞争力

氟硅酸制氟化氢产业化的工艺仅有浓硫酸法分解和氟化氢盐分解法。萤石硫酸法生产 1 t 无水氟化氢需要萤石粉 2.20 t、98%硫酸 1.80 t、105%硫酸 0.71 t，随着萤石价格高涨，其原料成本在 8 000 元/t 左右；以氟硅酸为原料生产 1 t 无水氟化氢需要消耗氟硅酸（折 $w(H_2SiF_6)$ 100%）1.3 ~ 1.6 t，其原料成本在 1 950 ~ 2 400 元/ t。氟硅酸为原料制无水氟化氢较萤石硫酸法制无水氟化氢有显著的原料成本优势。但氟硅酸为原料时制无水氟化氢设备投资大，能耗高，副产大量低活性二氧化硅，抬高了其制造成本。未来仍需加强副产硅资源技术创新，加速技术迭代升级，实现氟硅酸为原料时提产降耗及副产二氧化硅高值利用，进一步降本增效，提高氟硅酸法氟化氢市场竞争力，从效益端增强磷化工企业对氟回收和氟综合利用的积极愿景。

5.3　磷氟携手延链强链补链

磷化工、氟化工领域的龙头企业，在产业结构上具有较强的互补性，双方合作符合自身发展战略，有利于发挥强强联合、效益突出的发展优势，将塑造产业融合发展、协同发展的新格局，对实现氟、磷、硅等多产业耦合发展具有重要的战略意义。

在氟产业链方面，重点提高副产氟硅酸中氟的附加值，将氟硅酸转化成氟化工最基础的原料——氟化氢，继而纵深开发以无水氟化氢为原料的电子信息材料和新能源材料、光学材料，如电子级氢氟酸、电子级氟化铵、六氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、二氟磷酸锂、晶体氟化物等，向产业链末端、价值链高端延伸，实现磷化工副产氟资源的高效高值利用和氟化工低成本氟原料的补充。

（下转第 80 页）