萃余酸澄清液脱氟技术开发

汤建伟[1,4,5,6]，康银吉[1]，杨易金[1]，张　喆[1]，马培根[3,6]，刘　飞[3,6]，
刘　旭[3,6]，薛绍秀[3,6]，刘　咏[2,4,5,6]，王保明[1,4,5,6]，刘鹏飞[1,4,5,6]

（1. 郑州大学 生态与环境学院，河南 郑州　450001；2. 郑州大学 化工学院，河南 郑州　450001；3. 瓮福（集团）有限责任公司，贵州 贵阳　550002；4. 国家钙镁磷复合肥技术研究推广中心，河南 郑州　450001；5. 河南省减污降碳协同工程技术研究中心，河南 郑州　450001；6. 郑州大学–瓮福（集团）有限责任公司磷资源生态高效加工技术研发中心，河南 郑州　450001）

［摘　要］随着我国湿法磷酸产业的发展，解决萃余酸高效资源化利用具有重大意义。以碳酸钠为脱氟剂、硅藻土为助脱氟剂，对絮凝沉淀法净化萃余酸得到的澄清液进行脱氟处理。单因素实验表明，最优条件为搅拌转速300 r/min、时间60 min、温度50 ℃，在此条件下萃余酸净化液w(F) 降为0.17%，氟去除率为61%。基于响应面法（BBD）的多因素优化表明，搅拌转速对脱氟效果影响最显著，二次回归模型R^2=0.992 3，预测精度高。修正优化条件为搅拌转速350 r/min、时间54 min、温度51 ℃，3次平行实验实测萃余酸净化液w(F) 为0.162 1%，与预测值0.160 7%接近，氟去除率61.4%。本研究为萃余酸脱氟及资源化利用提供了工业化可行方案。

［关键词］萃余酸；净化；脱氟；化学沉淀法
［中图分类号］TQ126.3+5；TQ09　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）06-0016-06

Development of defluorination technology of residual acid clarifying liquid

TANG Jianwei[1,4,5,6], KANG Yinji[1], YANG Yijin[1], ZHANG Zhe[1], MA Peigen[3,6], LIU Fei[3,6], LIU Xu[3,6], XUE Shaoxiu[3,6], LIU Yong[2,4,5,6], WANG Baoming[1,4,5,6], LIU Pengfei[1,4,5,6]

（1. *College of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou* 450001, *China*; 2. *Department of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou* 450001, *China*; 3. *Wengfu* (*Group*) *Co., Ltd., Guiyang* 550002, *China*; 4. *National Research and Extension Center of Calcium, Magnesium and Phosphorus Fertilizer Technology, Zhengzhou* 450001, *China*; 5. *Henan Collaborative Engineering Technology Research Center for Carbon Reduction and Pollution Reduction, Zhengzhou* 450001, *China*; 6. *R. & D. Center of Phosphorus Resources Processing Technology with Ecological and Efficient Utilization, Zhengzhou University-Wengfu*(*Group*) *Co., Ltd., Zhengzhou* 450001, *China*）

Abstract: With the development of China's wet-process phosphoric acid industry, it is of great significance to solve the efficient resource utilization of the residual acid. Taking sodium carbonate as the defluorination agent and diatomite as the co-defluorination agent, defluorination treatment on the clarifying solution obtained from purifying residual acid by flocculation precipitation method is performed. The single-factor experiment shows that the optimal conditions are the stirring speed of 300 r/min, the time of 60 min, and the temperature of 50 ℃. Under these conditions, the fluorine content in residual acid is 0.17%, and the fluorine removal rate is 61%. The multi-factor optimization based on the response surface method (BBD) indicates that the stirring speed has the most significant influence on the defluorination effect. The quadratic regression model (R^2=0.992 3) has a high prediction accuracy. The modified and optimized conditions are the stirring speed of 350 r/min, the time of 54 min, and the temperature of 51 ℃. The measured fluorine content in the three parallel experiments is 0.162 1%, which is close to the predicted value of 0.160 7%. The fluorine removal rate is 61.4%. This study provids an industrialized feasible solution for the defluorination and resource utilization of the residual acid.

Key words: residual acid; purification; defluorination; chemical precipitation method

在磷化工行业中，氟的含量对产品质量及环境影响较大，特别是在饲料级磷酸氢钙的生产中，对原料中的氟含量有严格要求。高氟含量不仅会影响生产的安全性，还可能对动物健康造成潜在威胁。在湿法磷酸净化过程中，萃余酸作为副产物经常含有较高浓度的氟离子，这不仅影响其资源化利用，还可能对环境造成潜在危害[1]。因此，如何有效

［收稿日期］2025-06-01
［作者简介］汤建伟(1964-)，男，广东梅州人，教授，研究方向为磷资源加工与高效利用。
［通信作者］刘鹏飞(1991-)，男，博士，副研究员，研究方向为磷资源加工与高效利用。
［基金项目］贵州省科技计划项目(黔科合中引地[2023]004)；郑州大学-瓮福集团校企合作重点研发项目(WF-001-2023-JS-00001)

地降低萃余酸中的氟含量，成为萃余酸净化过程中亟待解决的问题。传统的脱氟方法，如溶剂萃取法[2]、汽提法[3]、化学沉淀法[4]、浓缩法[5]和离子交换法[6-7]，在一定程度上能够达到氟去除效果。然而，这些方法在实际应用中存在成本较高、处理效率不稳定等问题，且萃余酸原酸的黏度大、杂质含量高[8]，都在一定程度上限制了传统脱氟方法的实际应用。

本研究在我们团队对萃余酸通过絮凝沉淀法预处理得到的澄清液的基础上，探索合适的脱氟技术，优化脱氟工艺参数，如脱氟剂与助脱氟剂用量、反应条件等，旨在为萃余酸的资源化利用提供一种高效、经济且环境友好的脱氟解决方案。

1　实验材料与方法

1.1　实验仪器及材料

1）实验仪器　本研究所涉及的实验仪器如表1所示。

表1　主要实验仪器

Table 1　Main experimental instruments

仪器名称	型号/规格	生产厂家
手动单道移液器	1、5、10 mL	北京大龙兴创实验仪器有限公司
电子分析天平	TLE204E	梅特勒特里多仪器有限公司
恒温水浴锅	HH-l	青岛聚创环保集团有限公司
电热恒温干燥箱	101A-2	杭州卓驰仪器有限公司
高速搅拌器	S312	上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司
真空抽滤机	SHZ-De	上海力辰邦西仪器科技有限公司
氟离子选择性电极	PF-1	上海伟业仪器厂
参比电极	WY232	上海伟业仪器厂
真空泵	SHZ-D(Ⅲ)	河南予华仪器有限公司

2）实验材料　萃余酸，工业级，贵州某公司；碳酸钠、硅藻土、柠檬酸钠、溴甲酚绿、氢氧化钠、氟化钠，分析纯，天津科密欧化学试剂有限公司；硝酸、盐酸、柠檬酸、喹啉，分析纯，四川西陇科学有限公司。

1.2　实验原理

萃余酸净化后得到的萃余酸澄清液中氟含量仍较高，影响萃余酸澄清液的进一步利用，需要进一步脱氟处理。化学沉淀法脱氟简单易行、便于操作，且原料廉价易得，故采用化学沉淀法对萃余酸澄清液进行脱氟处理[9]。

化学沉淀法脱氟是通过向萃余酸澄清液中加入钠盐或钾盐，生成氟硅酸盐沉淀，通过过滤去除氟化物，实现脱氟[10-11]。在选择脱氟剂时，钾盐的脱氟效果优于钠盐，但使用钠盐能够降低工业生产成本，因此常选用钠盐（氯化钠、硫酸钠、碳酸钠）作为脱氟剂。加入氯化钠、硫酸钠后Cl^-、SO_4^{2-}将留在萃余酸净化液中，从而增加萃余酸净化液中的杂质。选用碳酸钠，不仅不会增加萃余酸净化液中的杂质，还可能在特定条件下由生成的二氧化碳气体带走氟化物气体，从而提高脱氟效率。因此，本研究选用碳酸钠作为脱氟剂。

选用硅藻土作为助脱氟剂，能够促使氟化氢转化为挥发性的四氟化硅，进一步提高氟逸出速率[12]。

将脱氟剂碳酸钠和助脱氟剂硅藻土添加至萃余酸澄清液中后，发生的化学反应如下：

$$Na_2CO_3 + H_2SiF_6 = Na_2SiF_6\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow ; \quad (1)$$

$$6HF + SiO_2 = H_2SiF_6 + 2H_2O; \quad (2)$$

$$4HF + SiO_2 = SiF_4\uparrow + 2H_2O; \quad (3)$$

$$2H_2SiF_6 + SiO_2 = 3SiF_4\uparrow + 2H_2O。 \quad (4)$$

1.3　实验方法

取一定量经净化处理后的萃余酸澄清液于250 mL烧杯中，置于恒温水浴锅中加热搅拌，按一定比例加入复合脱氟剂（包括脱氟剂和助脱氟剂），搅拌一定时间后，取出烧杯，并让溶液在常温下静置一段时间后，经真空抽滤得到滤液，测定滤液氟含量。实验工艺流程见图1。

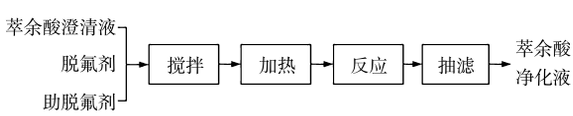


图1　萃余酸澄清液脱氟工艺流程

Figure 1　Flow chart of defluorination process for residual acid clarifying liquid

1.4　氟离子含量测定

通过氟离子选择电极法，利用电极电位差和能斯特斜率计算公式，测定磷酸中的氟含量。

2　结果与讨论

2.1　单因素实验

2.1.1　碳酸钠用量对脱氟效果的影响

在实验中，硅藻土的用量设定为其理论用量的1倍，搅拌转速为200 r/min，搅拌时间为30 min，反应温度保持在50 ℃。设定不同的碳酸钠用量，分别为其理论用量的60%、80%、100%、120%和140%，考察不同碳酸钠用量对萃余酸澄清液脱氟效果的影响，实验结果如图2所示。

由图2可以看出，随碳酸钠用量增加，净化液中的氟含量呈下降趋势，当碳酸钠用量为其理论用量的100%时，w(F）降至0.220 8%，继续增加碳酸钠用量至理论用量的120%和140%，脱氟效果趋于

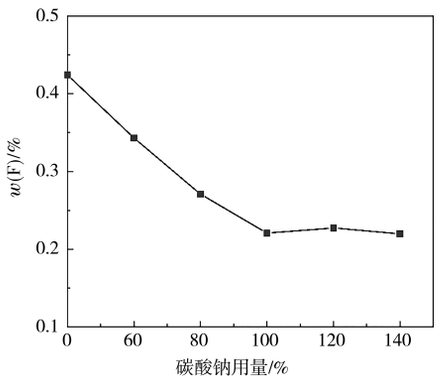


图 2　碳酸钠用量对脱氟效果的影响

Fig. 2　Effect of sodium carbonate dosage on defluorination effect

平缓，氟含量变化较小，未显著提高脱氟效果。从结果中可以看出，碳酸钠用量对脱氟效果的影响显著，但在达到一定用量后，增加碳酸钠的量不会进一步提高脱氟效果，反而可能导致资源浪费。因此，选择碳酸钠用量为理论用量的 100%，此时净化液 w(F) 为 0.220 8%，氟去除率为 47.4%。

2.1.2　硅藻土用量对脱氟效果的影响

保持以上优化后的实验条件不变，设置硅藻土的用量为其理论用量的 60%、80%、100%、120% 和 140%，考察不同硅藻土用量对萃余酸澄清液脱氟效果的影响，实验结果如图 3 所示。

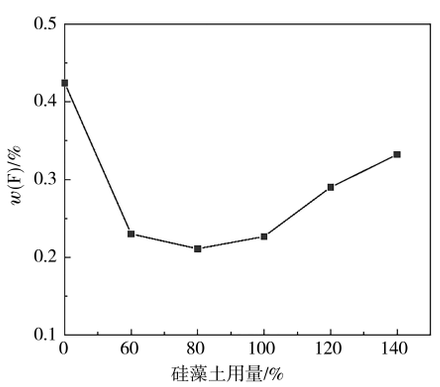


图 3　硅藻土用量对脱氟效果的影响

Fig. 3　Effect of diatomite dosage on defluorination effect

由图 3 可以看出，硅藻土用量增加有助于氟的去除。当硅藻土用量为理论用量的 80%时，达到最佳脱氟效果，净化液 w(F) 为 0.211 2%。随着硅藻土用量进一步增加，氟含量有所回升。硅藻土用量增加到理论用量的 140%时，脱氟效果显著下降，这表明硅藻土的用量应严格控制，在一定范围内增加用量能促进氟的去除，但过量使用可能会形成胶体导致滤渣积聚，从而影响后续的过滤和洗涤过程，使脱氟效果降低。因此，选择硅藻土用量为理论用量的 80%，此时净化液 w(F) 为 0.211 2%，氟去除率为 49.7%。

2.1.3　搅拌转速对脱氟效果的影响

保持以上优化后的实验条件不变，设置搅拌转速为 100、200、300、400、500 r/min，考察不同搅拌转速对萃余酸澄清液脱氟效果的影响，实验结果如图 4 所示。

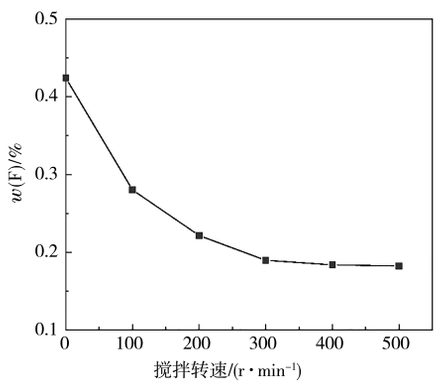


图 4　搅拌转速对脱氟效果的影响

Fig. 4　Effect of stirring speed on defluorination effect

由图 4 可以看出，随着搅拌转速提高，净化液氟含量逐渐降低。当搅拌转速为 300 r/min 时，w(F) 降至 0.189 8%。搅拌转速在 400 r/min 和 500 r/min 时，氟含量趋于稳定，过高的搅拌转速对脱氟效果的提升有限，综合考虑工艺操作成本，确定最佳的搅拌转速为 300 r/min，此时净化液 w(F) 为 0.189 8%，氟去除率为 54.8%。

2.1.4　搅拌时间对脱氟效果的影响

保持以上优化后的实验条件不变，设置搅拌时间为 20、40、60、80、100 min，搅拌时间对脱氟效果的影响如图 5 所示。

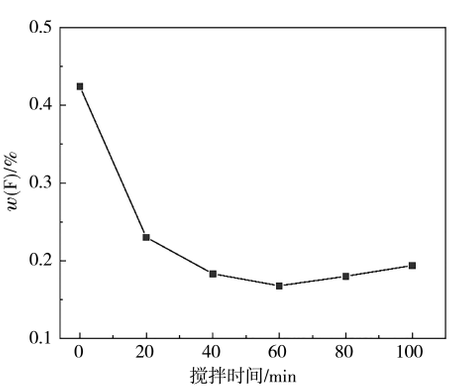


图 5　搅拌时间对脱氟效果的影响

Fig. 5　Effect of stirring time on defluorination effect

由图 5 可以看出，随着搅拌时间延长，脱氟效

果逐步增强。当搅拌时间为60 min时，净化液w(F)为0.167 8%。但搅拌时间为80 min和100 min时氟含量出现轻微的回升。这表明，适当延长搅拌时间能够提高脱氟效果，但过长的搅拌时间可能导致其他副反应发生，从而影响最终的脱氟效率，最佳的搅拌时间为60 min，此时净化液w(F)为0.167 8%，氟去除率为60%。

2.1.5　反应温度对脱氟效果的影响

保持以上优化后的实验条件不变，设置反应温度为30、40、50、60、70 ℃，考察不同反应温度对萃余酸澄清液脱氟效果的影响，实验结果如图6所示。

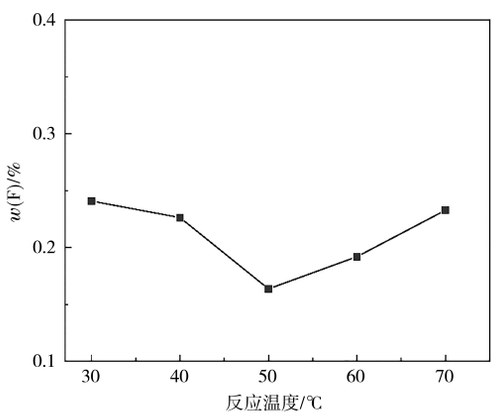


图6　反应温度对脱氟效果的影响

Fig. 6　Effect of reaction temperature on defluorination effect

由图6可以看出，在反应温度从30 ℃升温至50 ℃时，氟含量不断下降，达到最佳脱氟效果，净化液w(F)为0.162 3%。当温度继续升高至60 ℃和70 ℃时，氟含量略有回升，说明高温可能促进了氟化物沉淀的溶解，导致反应逆转，过高的温度可能反而不利于脱氟。因此，最佳反应温度为50 ℃，此时净化液w(F)为0.162 3%，氟去除率为61%。

2.1.6　小结

综上所述，通过单因素实验发现最优工艺条件为：碳酸钠用量为理论用量的100%，硅藻土用量为理论用量的80%，搅拌时间60 min，搅拌转速300 r/min，反应温度为50 ℃。在此条件下净化液w(F)为0.17%，氟去除率为61%。

2.2　响应面曲线分析

2.2.1　响应面实验设计及结果

根据单因素实验的结果与讨论，选择搅拌转速、搅拌时间和反应温度为实验因素进行BBD响应面实验，碳酸钠和硅藻土的用量分别为其理论用量的100%和80%。

本研究采用的是三因素三水平的BBD拟合响应面设计，总共设计15个实验，其中有3次重复实验为零点，另有12个分析实验，响应值为萃余酸净化液氟含量，实验结果如表2所示。

表2　BBD响应面实验方案与结果

Table 2　Experimental scheme and results of BBD response surface

实验编号	搅拌转速/(r·min^{-1})	搅拌时间/min	反应温度/℃	w(F)/%
1	300	80	40	0.210 8
2	200	60	60	0.205 1
3	400	80	50	0.189 5
4	300	80	60	0.191 9
5	300	40	40	0.193 9
6	400	40	50	0.171 9
7	300	40	60	0.191 8
8	300	60	50	0.162 8
9	300	60	50	0.162 6
10	400	60	40	0.191 1
11	300	60	50	0.165 7
12	200	40	50	0.213 1
13	400	60	60	0.191 7
14	200	80	50	0.217 1
15	200	60	40	0.229 7

2.2.2　氟含量模型建立与分析

根据Design Expert对表2数据进行回归方程的分析，选择二次拟合，最终得到萃余酸净化液中氟含量的三元二次回归方程模型，方程如式（5）所示。其中Y是萃余酸净化液氟含量，A、B、C为自变量的编码值。

$$Y = 0.163\,7 - 0.015\,1A + 0.004\,8B - 0.005\,6C + 0.003\,4AB + 0.006\,3AC - 0.004\,2BC + 0.020\,8A^2 + 0.013\,5B^2 + 0.019\,9C^2 \text{。}(5)$$

回归方程模型和因素的方差分析如表3所示。

表3　回归模型方差分析

Table 3　Variance analysis of regression mode

来源	Y纵横比模型	
	F值	p值
模型	71.43	< 0.000 1
A–搅拌转速	202.36	< 0.000 1
B–搅拌时间	20.66	0.006 1
C–反应温度	28.08	0.003 2
AB	5.13	0.072 9
AC	17.61	0.008 5
BC	7.82	0.038 1
A^2	176.37	<0.000 1
B^2	74.10	0.000 3
C^2	163.03	<0.000 1
失拟项	4.32	0.193 5
R^2=0.992 3　Adj R^2=0.978 4		

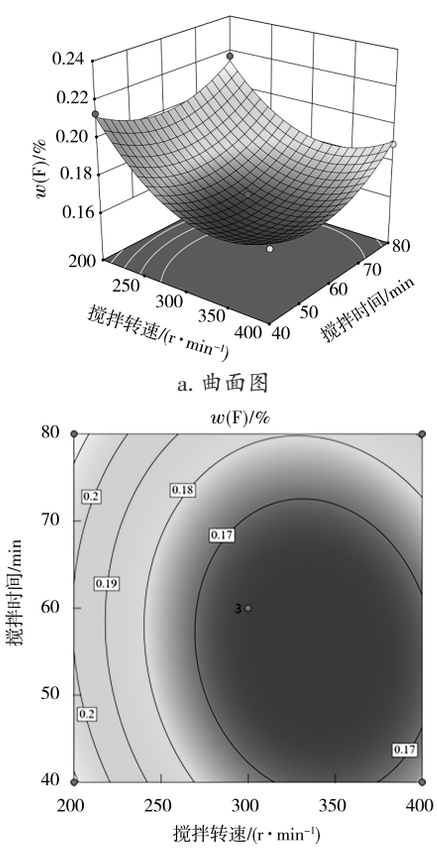
由表 3 所示，所建立的二次回归模型中 F 值为 71.43，p 值小于 0.000 1 和 0.001，说明模型拟合程度较高。同时模型回归系数 R^2=0.992 3，调节后的 R^2=0.978 4，表明 97.84% 的数据可用该模型解释，实验失拟项 p=0.193 5>0.05，说明所建立的模型模拟的数据与实验结果之间的误差较小，无失拟因素存在，可以用该方程模拟值代替实际实验来对最终的实验结果进行分析。

通过表 3 中数据可以看出，A、B、C、AC、A^2、B^2、C^2 项的 p<0.01，对响应值 Y 的影响显著。根据二次回归方程 3 个一次项的系数绝对值大小顺序是 A、C、B，说明对萃余酸净化液中氟含量的影响大小顺序为搅拌转速>反应温度>搅拌时间。

2.2.3 各因素的交互作用

基于回归模型构建结果，借助响应面曲面图及等高线图的形状，分析搅拌转速、搅拌时间和反应温度条件改变对氟含量的影响。响应面曲面图和等高线可以很好地反映自变量之间的相互作用。

搅拌转速和搅拌时间交互作用对氟含量的影响如图 7 所示，交互曲面中氟含量变化坡度随搅拌转速的增加呈先降低后增加的趋势，当搅拌转速较小时，氟含量随搅拌时间的增加呈先降低后增加的趋势，当搅拌转速较大时，氟含量随搅拌时间的增加呈逐渐增加的趋势，等高线图呈椭圆形，说明搅拌时间和搅拌转速之间存在较强的交互作用，且氟含量随搅拌转速的变化陡峭程度大于搅拌时间，说明搅拌转速对氟含量的影响大于搅拌时间的影响。

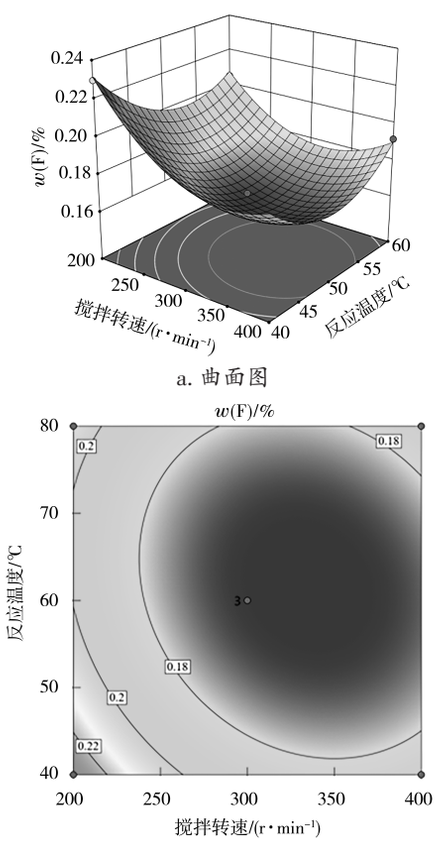


a. 曲面图　b. 等高线图

图 7　搅拌转速和搅拌时间对氟含量的响应曲面图和等高线图

Fig. 7　Response surface plot and contour plot of fluorine content as a function of stirring speed and stirring time

搅拌转速和反应温度的交互作用对氟含量的影响如图 8 所示，交互曲面中氟含量的变化坡度随反应温度升高呈先降低后增加的趋势，随搅拌转速增加呈先降低后增加的趋势，当反应温度较低时，氟含量随着搅拌转速增加逐渐降低，等高线图呈椭圆形，说明反应温度和搅拌转速之间存在显著的交互作用，氟含量随搅拌转速的变化陡峭程度大于反应温度，说明搅拌转速对氟含量的影响大于反应温度的影响。

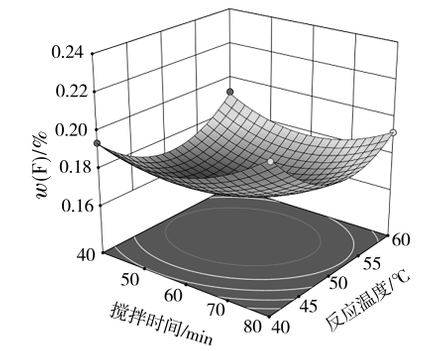


a. 曲面图　b. 等高线图

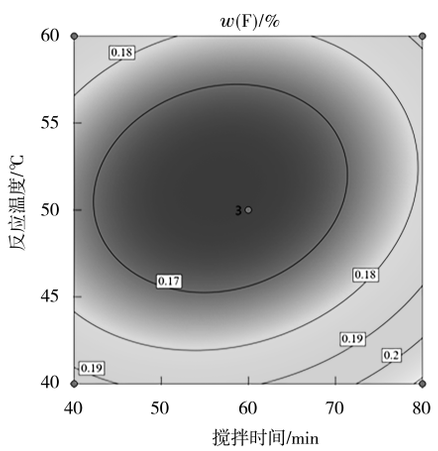
图 8　搅拌转速和反应温度对氟含量的响应曲面图和等高线图

Fig. 8　Response surface plot and contour plot of fluorine content as a function of stirring speed and reaction temperature

搅拌时间和反应温度交互作用对氟含量的影响如图 9 所示，交互曲面中氟含量的变化坡度随搅拌时间增加呈先降低后增加的趋势，随着反应温度增加，氟含量先降低后增加，等高线图呈椭圆



a. 曲面图



b. 等高线图

图9　搅拌时间和反应温度对氟含量的响应曲面图和等高线图

Fig. 9　Response surface plot and contour plot of fluorine content as a function of stirring time and reaction temperature

形，说明搅拌时间和反应温度具有较强的交互作用，且氟含量随反应温度的变化陡峭程度大于搅拌时间，说明反应温度对氟含量的影响大于搅拌时间的影响。

综上所述，对脱氟效果影响的交互作用大小顺序为：搅拌转速/反应温度 > 搅拌时间/反应温度 > 搅拌时间/搅拌转速。

2.2.4　验证实验结果

根据响应面曲线回归方程模型，得到预测的最优条件：搅拌转速为349.501 r/min、搅拌时间为54.216 5 min、反应温度为51.291 ℃，根据实验实际条件，将条件修正为搅拌转速为350 r/min、搅拌时间为54 min、反应温度为51 ℃。在此最优条件下经3次平行实验净化液实际w(F) 为0.162 1%，与预测值w(F) 0.160 7%相近，氟去除率为61.4%。

3　结论

本研究对萃余酸絮凝净化所得萃余酸澄清液进行化学沉淀法脱氟处理，实验结果总结如下：

（1）本研究通过单因素实验研究了碳酸钠用量、硅藻土用量、搅拌转速、搅拌时间和反应温度对萃余酸澄清液脱氟效果的影响。单因素实验结果表明，碳酸钠和硅藻土的用量对脱氟效果有显著影响，最佳用量分别为理论用量的100%和80%。最佳搅拌转速为300 r/min，最佳反应温度为50 ℃，最佳搅拌时间为60 min，在此条件下净化液w(F)为0.17%，氟去除率为61%。

（2）基于单因素实验结果，采用响应面设计（BBD）进行了多因素优化实验。通过回归分析，建立了萃余酸澄清液中氟含量的二次回归方程模型，模型的拟合度较高（R^2=0.992 3），表明该模型能够有效预测脱氟效果。响应面分析表明，搅拌转速对脱氟效果的影响最大，搅拌转速和反应温度的交互作用显著，对脱氟效果影响的交互作用大小顺序为：搅拌速度/反应温度 > 搅拌时间/反应温度 > 搅拌时间/搅拌速度。修正后的最优工艺条件为搅拌转速350 r/min、搅拌时间54 min、反应温度51 ℃，在此最优工艺条件下经3次平行实验测得实际w(F) 为0.162 1%，与预测值w(F) 0.160 7%相近，氟去除率为61.4%，为脱氟工艺的优化提供了科学依据，具有较好的工业应用前景。

[参考文献]

[1] 任孟伟.湿法磷酸反应过程脱氟技术研究[D].郑州:郑州大学,2018.

[2] 张团慧,向鹏,李国斌,等.湿法磷酸净化技术的研究进展[J].材料导报,2015,29(15):113-117.
ZHANG T H, XIANG P, LI G B, et al. Researches of Purification Technology for Wet process Phosphoric Acid [J]. Materials Reports,2015,29(15):113-117.

[3] 蒲江涛,周贵云.浓缩湿法磷酸空气气提脱氟的研究[J].磷肥与复肥,2013,28(4):24-25.
PU J T, ZHOU G Y. Study on defluorination of concentrated WPA by the air stripping[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2013,28(4):24-25.

[4] 郭昌明,黎铉海,李雪琼.湿法磷酸化学法脱氟的研究进展[J].辽宁化工,2006(9):537-539.
GUO C M, LI X H, LI X Q. Progress of Chemical Defluorination of Wet Process Phosphoric Acid [J]. Liaoning Chemical Industry, 2006(9): 537-539.

[5] 周权宝,李步通,左林桂,等.湿法磷酸中金属离子净化技术研究进展[J].应用化工,2017,46(7):1417-1423.
ZHOU Q B, LI B T, ZUO L G, et al. Research progress on purification technology of metal ions in wet process phosphoric acid[J]. Applied Chemical Industry, 2017,46(7):1417-1423.

[6] 李燕凤.生产饲料级磷酸氢钙用湿法磷酸净化技术探讨[J].硫磷设计与粉体工程,2020(4):22-26.
LI Y F. Discussion on Wet-process Phosphoric acid Purification

（下转第78页）