◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

磷矿湿法加工过程中氟回收技术研究及其利用进展

何宾宾[1,2]，杨文娟[1,2]

（1. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心，云南 昆明 650600；
2. 昆明理工大学，云南 昆明 650031）

［摘 要］氟是一种宝贵的国家战略资源，但全球萤石资源量少，且开采利用量大；磷矿伴生了大量的氟资源，但湿法加工过程中氟平均回收率低于40%。针对这些问题，从氟的赋存矿物类型出发，阐述磷矿湿法加工过程中氟的赋存形态及转化机制，基于赋存形态提出了液相和固相氟的回收技术，并总结氟硅酸加工利用技术，包括生产无水氟化氢、氟硅酸钠和氟化钾；最后提出氟回收与利用技术发展方向。

［关键词］磷矿；湿法磷酸；氟回收；氟利用
［中图分类号］TQ126.3+5；TQ124.3 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2025）02-0071-10

Research of fluorine recovery and utilization technology in phosphate rock wet processing

HE Binbin[1,2], YANG Wenjuan[1,2]

(1. *National Engineering and Technology Research Center for the Development & Utilization of Phosphorous Resources, Kunming* 650600, *China*; 2. *Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650031, *China*)

Abstract: Fluorine is a valuable national strategic resource, but the global fluorite resources are small, and the exploitation and utilization amount is large, while the phosphate ore is associated with a lot of fluorine resources, but the average recovery rate is less than 40% in the wet processing process. To solve these problems, based on the mineral types of fluorine, the fluorine occurrence form and transformation mechanism in the wet process of phosphate rock processing are described, and recovery technology of liquid and solid phase fluorine is proposed. The processing and utilization technology of fluorosilicic acid are summarized, including production anhydrous hydrogen fluoride, sodium fluorosilicate and potassium fluoride. Finally, the development direction of fluorine recovery and utilization technology is put forward.

Key words: phosphate rock; wet-process phosphoric acid; fluorine recovery; fluorine utilization

1774年瑞典化学家舍勒在研究硫酸与萤石的反应时发现HF，对后续氟元素在各行各业的应用具有划时代的意义[1]。氟是自然界中最活泼的元素，没有正氧化态，电负性最大；标准电极电势F_2/F^-最大；F的原子半径小，导致氟分子中孤对电子的排斥力相当大，并且氟无可利用的d轨道，因此不能形成d-pπ键，使得F—F键键能非常小；氟化物中，氟与其他元素形成的化学键强，离子型的卤化物中，一般氟化物晶格能最大；共价型卤化物中，一般氟化物$\triangle fGm$最负。由于氟的特殊化学性质，氟化学在化学发展史上有重要的地位[2]。2023年我国氟化工产品产量达450万t，广泛应用于家电、汽车、轨道交通、航空航天、电子信息、新能源等工业部门和高新技术领域。

1 氟的赋存矿物

自然界中，氟元素主要赋存于两种矿物：一种是萤石（氟化钙），另一种是含氟磷矿石。两种矿物均是我国非金属战略资源[3]。

根据美国地质调查局（USGS）公布的数据，2023年年底世界萤石储量为2.8亿t，萤石以主要组分氟化钙计算，w(F) 平均为50%，则萤石中氟总量约1.4亿t[4]。依据USGS 2024年发布的数据，全球磷矿石储量为P_2O_5 740亿t，磷矿石的主要成分为氟磷酸钙，由于同晶取代作用及伴生杂质的影响，天然磷矿石往往比纯矿物品位低，以磷矿石中氟质量分数为3%计，磷矿石中伴生氟约为22.20亿t[5]。由此可知，全球可利用的氟资源在萤石中的占比仅

［收稿日期］2024-09-19
［作者简介］何宾宾（1985-），男，江西彭泽人，博士，正高级工程师，主要从事基础磷化工与伴生氟资源回收与利用技术开发工作。
［基金项目］云南省科技厅科技计划—技术创新人才培养对象项目（何宾宾）

为5.93%，在磷矿石中的比例高达94.07%，可见磷矿石中蕴含的氟资源量远远超过萤石，而现有氟化工行业中利用的氟90%以上来源于萤石，磷矿石中的氟占比不足10%。

2 磷矿湿法加工过程中氟回收与利用迫切性与可行性

（1）氟资源保障形势严重。随着我国氟化工及相关产业（新能源等）的发展，我国将面临严重的氟资源短缺问题[7]。

（2）磷矿湿法加工过程氟浪费严重。当前我国湿法磷酸生产过程中氟逸出率（以磷矿为基准）基本在40%以下，大部分氟进入磷产品、磷石膏中，不仅造成氟资源的浪费且对生态环境与人类健康造成潜在威胁[6]。我国年均磷矿开采量约1亿t，约有300万t的氟随着磷矿石被一同开采出来，折萤石矿（以CaF_2计）615万t，以此计算，磷矿中氟资源浪费严重，环境隐患严重，是当前磷化工生产的主要问题之一[8]。

（3）萤石法产业政策受限。由于当前国内萤石资源储量较低且为不可再生资源，我国2023年12月发布的《产业结构调整指导目录（2024本）》中，将新建萤石法无水氟化氢项目列为限制类产业[9]，给磷矿伴生氟的制备无水氟化氢提供了发展机遇。

（4）磷化工产业正向高质量绿色发展阶段迈进。磷化工当前的主要任务是提升产业档次和高端化水平，提高共伴生资源回收及综合利用水平，强化生态环境保护、绿色节能和安全发展[10]。

（5）氟硅酸生产氢氟酸技术成熟。当前磷化工副产氟硅酸生产无水氟化氢产品的技术已经成熟且已实现产业化，氟回收效率逐步提高，部分企业已为下游氟化工产业提供了优质的无水氟化氢原料[11]。氟化工产业技术水平不断提升，产业升级和转型不断推进，大大提高了磷矿伴生氟资源的价值，也为磷化工向氟化工延伸提供了极大的动力。产业链在多个环节上存在交叉和互补条件，有助于实现两产业在产业链条的耦合优化和升级发展。

（6）政策鼓励。2023年工业和信息化部等八部委发布的《推进磷资源高效高值化利用实施方案》中要求“突破资源高效利用技术。开发提高磷酸及磷肥生产过程中氟逸出率和回收率的技术和装备”。我国高度重视氟资源的开发与利用，国家《产业结构调整指导目录（2024年本）》鼓励“中低品位磷矿、萤石矿采选与利用，磷矿、萤石矿伴生资源综合利用”[9]；2015年工业和信息化部《关于推进化肥行业转型发展的指导意见》[12]、2021年中国氟硅有机材料工业协会《中国氟化工“十四五”规划》，提出“做好磷矿资源中氟、硅、镁、钙、碘等资源的回收利用”、“重点完善我国氟化工产业链，构建氟化工全产业体系，减少进口依赖”[13]。因此，高效回收并利用氟不仅可有效解决湿法磷酸产业环境污染问题，而且还将为氟化工提供大量的原料来源，避免宝贵的氟资源流失。

3 磷矿湿法加工过程中氟流向

硫酸法湿法磷酸生产工艺流程如图1所示。即用硫酸分解磷矿（主要成分为$Ca_5(PO_4)_3F$），生成湿法磷酸与二水磷石膏[14]。

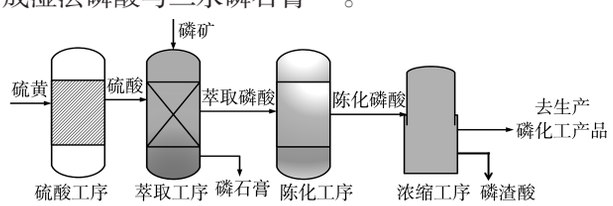


图1 磷矿湿法加工过程

Fig. 1 Wet processing of phosphate rock

其总化学反应式如式（1）：

$$Ca_5(PO_4)_3F+5H_2SO_4+10H_2O=\!=\!=3H_3PO_4+5CaSO_4\cdot 2H_2O\downarrow+HF。\quad(1)$$

在主反应的同时，生成的HF继续与二氧化硅、铁、铝、钠、钾等杂质反应。磷矿（伴生氟）与硫酸反应的料浆经转台过滤，滤液为含固相物的萃取磷酸，经陈化工序养晶后大颗粒固相物沉降形成渣返回萃取工序，部分氟进入磷石膏中。剩余细颗粒随陈化磷酸养晶进入浓缩工序浓缩至$w(P_2O_5)$ 45%~53%，进而生产磷化工产品（磷肥、饲料级磷酸钙盐等），氟也随湿法磷酸进入磷化工产品中。氟的具体流向见表1。

表1 磷矿湿法加工过程中氟流向

Table 1 Flow direction of fluorine during wet processing of phosphate rock

氟流向	比例/%	氟赋存产品形态
氟回收率	30~40	氟硅酸
浓缩磷酸	40~50	进入高品质磷复肥
磷渣酸	8~10	进入低品质磷复肥
磷石膏	9~10	堆存或进入磷石膏后续产品

4 氟回收技术研究

4.1 氟的赋存形态

4.1.1 萃取磷酸中氟的赋存形态

取某湿法磷酸装置生产的萃取磷酸（简称萃取酸）8 633.3 g，搅拌均匀后，用G4坩埚抽滤（真空过滤泵真空度p=0.08 MPa），实现固液分离。用

蒸馏水充分洗涤滤饼至pH=7.0，共用1 000 mL蒸馏水，滤饼于70 ℃烘干12 h，烘干后质量129.09 g，固相、液相质量比为1.5∶98.5。对萃取磷酸液相、固相组分别进行分析，氟质量分数用离子色谱（IC）分析，其他组分质量分数用电感耦合等离子体发射光谱（ICP）分析，分析结果见表2。从表2可知，液相中氟、钠、钾含量比萃取酸略有下降，固相中氟、钠、钾、钙与硫较高。

表2　萃取湿法磷酸组成分析

Table 2　Analysis of phosphoric acid composition by extraction wet process　%

组分	$w(P_2O_5)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$	$w(MgO)$	$w(CaO)$	$w(SO_4^{2-})$	$w(SiO_2)$	$w(F_{总})$	$w(Na_2O)$	$w(K_2O)$
萃取酸	24.13	0.85	1.10	1.27	0.17	1.87	0.35	1.47	0.23	0.25
液相	24.18	0.87	1.11	1.28	0.15	1.84	0.22	1.37	0.16	0.10
固相	0.70	0.034	0.14	0.017	19.90	33.99	3.11	13.47	4.96	10.04

利用激光粒度仪分析获得固相物粒径分布，结果如图2所示。由图2可知，固相粒径主要集中在10~100 μm。通过比表面及孔径分析仪获得，可知萃取磷酸固相物比表面积为995.20 m^2/kg，D_{50}为29.00 μm，D_{90}为125.00 μm（见表3）。根据离子色谱（IC）分析得到粒径与氟含量的关系，见表4，可知细粒级中氟含量高，随着粒径的增大，氟含量逐渐降低，结合表2中数据计算可知，氟在湿法磷酸中的固相与液相质量分配比为13∶87，氟主要赋存于萃取磷酸的液相中。

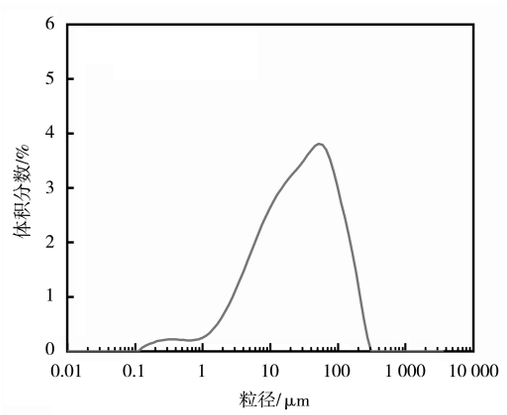


图2　萃取磷酸固相粒径分布

Fig. 2　Solid particle size distribution of extracted phosphoric acid

表3　萃取磷酸固相物比表面积与粒径分布

Table 3　Specific surface area and particle size distribution of the solid phase in extracted phosphoric acid

比表面积/($m^2 \cdot kg^{-1}$)	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm
995.20	3.87	29.00	125.00

取烘干固相样品开展扫描电子显微镜（SEM）与能谱仪（EDS）分析，其结果如图3与4所示。从图3、图4可知，根据颗粒的大小、色泽等因素，分析选定了6个样品点（EDS对应），固相物粒径基本在100 μm以下，其中较粗颗粒呈片状，如图3中A、B点，其主要由S、Ca元素组成；而细粒级如图3中C、D、E、F点，直径范围在1~5 μm，主要由Si、O、Ca、Al、F、K、Na等元素组成。

表4　萃取磷酸固相物氟含量与粒径分布

Table 4　Fluorine content and particle size distribution of the solid phase in extracted phosphoric acid

项目	固相质量/g	w(F)/%	m(F)/g
≤1 μm	1.98	32.00	0.63
>1~10 μm	19.57	25.00	4.89
>10~100 μm	67.80	11.00	7.46
>100 μm	10.65	4.60	0.49
合计	100.00	--	13.47

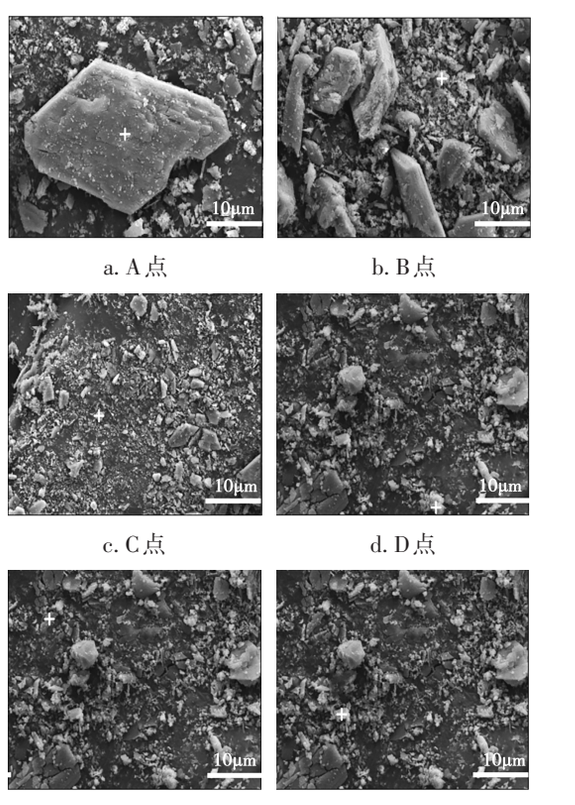


图3　萃取磷酸固相SEM图

Fig. 3　SEM diagram of solid phase extraction of phosphoric acid

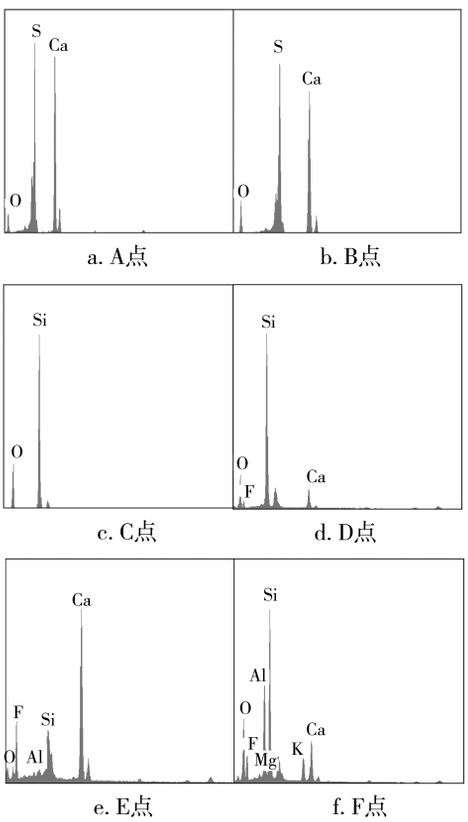


图 4　萃取磷酸固相 EDS 图（A、B、C、D、E、F 点与图 3 相对应）

Fig. 4　EDS diagram of extracted phosphoric acid solid phase (points A, B, C, D, E, F correspond to Figure 3)

对烘干样品进行 X 射线衍射（XRD）分析，结果如图 5 所示。从图 5 可知，萃取磷酸中固相氟主要由 K_2SiF_6、Na_2SiF_6、未反应的磷矿（$Ca_5(PO_4)_3F$）与少量的 AlF_3 等物相组成，其中 Al、K、Si、F、Na、K 等元素均来自磷矿石，在与硫酸反应过程中，元素之间形成了多种氟化物沉淀，构成了萃取磷酸中固相氟的主要物相。

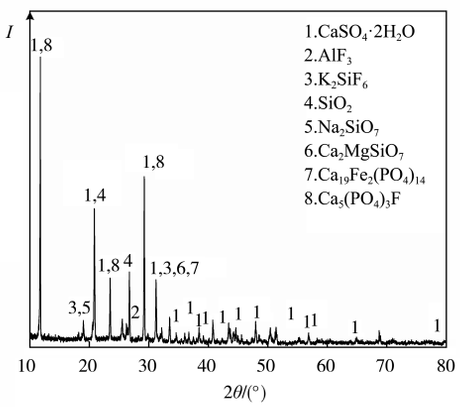


图 5　萃取磷酸固相 XRD 图

Fig. 5　XRD pattern of solid phase from phosphoric acid extraction

4.1.2　陈化磷酸中氟的赋存形态

取陈化 1 d 后的磷酸 7 866.2 g，过滤前搅拌均匀，用 G4 坩埚过滤（真空过滤泵真空度为 0.08 MPa），滤饼用 1 000 mL 蒸馏水（电导率为 10 μS/cm）洗涤，70 ℃烘干 12 h，固体质量 147.2 g，其主要化学组分见表 5。

表 5　陈化磷酸组分分析结果

Table 5　Analysis results of aged phosphoric acid components　%

组分	$w(P_2O_5)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$	$w(MgO)$	$w(CaO)$	$w(SO_4^{2-})$	$w(SiO_2)$	$w(F_{总})$	$w(Na_2O)$	$w(K_2O)$
陈化磷酸	24.06	0.850	1.100	1.27	0.21	1.30	0.34	1.30	0.19	0.16
液相	24.09	0.860	1.110	1.28	0.20	1.29	0.22	1.21	0.15	0.11
固相	0.56	0.047	0.087	0.15	24.99	43.80	2.44	5.17	1.72	3.43

从表 5 可以看出，过滤后的液相氟含量比原磷酸略有降低，而固相氟含量较高，固相、液相氟质量比为 6.3∶93.7，固相质量有所增加，主要因为从萃取磷酸进入陈化后温度有所降低，磷酸中析出固体。

从陈化磷酸固相物比表面积（见表 6）和粒径分布（见图 6）可以看出，陈化磷酸固相物比表面积为 656.90 m^2/kg，比萃取磷酸固相物降低；粒径

表 6　陈化磷酸固相物比表面积与粒径分布

Table 6　Specific surface area and particle size distribution of aged phosphoric acid solid

比表面积/($m^2 \cdot kg^{-1}$)	D_{10}/μm	D_{50}/μm	D_{90}/μm
656.90	6.32	42.70	132.00

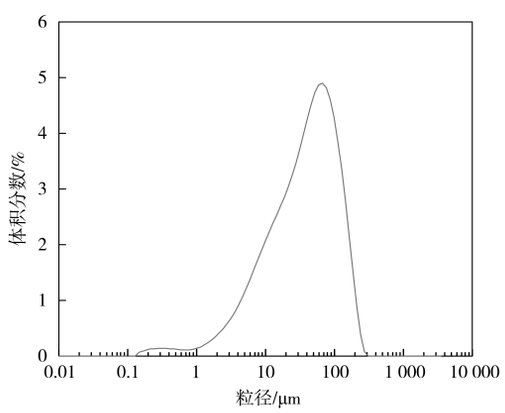


图 6　陈化磷酸固相物粒径分布

Fig. 6　Particle size distribution of aged phosphoric acid solid phase

集中在10～100 μm，其中D_{50}为42.70 μm，高于萃取磷酸，说明陈化养晶工序促进固形物颗粒长大。

陈化酸固相物中氟含量与粒径分布关系见表7。从表7中粒径与氟含量关系可知，与萃取酸相比，陈化酸固相氟总量降低，说明萃取磷酸中含氟高的细颗粒经陈化养晶后形成粗颗粒，沉降后进入固体渣中，使液相中固相氟含量降低。

表7　陈化磷酸固相物中氟含量与粒径分布

Table 7　Fluorine content and particle size distribution in aged phosphoric acid solid phase

项目	固相质量/g	w(F)/%	m(F)/g
≤1 μm	0.65	2.8	0.18
>1～10 μm	11.90	1.2	1.43
>10～100 μm	76.85	4.3	3.31
>100 μm	10.60	2.4	0.25
合计	100.00	5.17	5.17

取烘干固体样品开展扫描电子显微镜（SEM）与X射线能谱（EDS）表征，结果分别如图7、图8，共选取了6个点，从6个点比较可知，固相物大小形貌和色泽不一致，粒径均小于100 μm。大的颗粒如图7中A、B点，从EDS分析结果可知主要由S、Ca元素组成，细小颗粒图7中C、D、E、F点由F、K、Si、Na等元素组成。

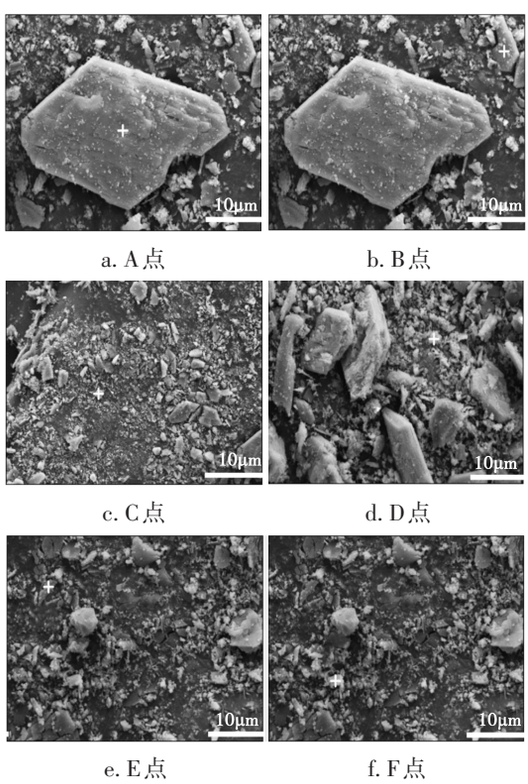


图7　陈化磷酸固相SEM图

Fig. 7　SEM images of solid phase of aged phosphoric acid

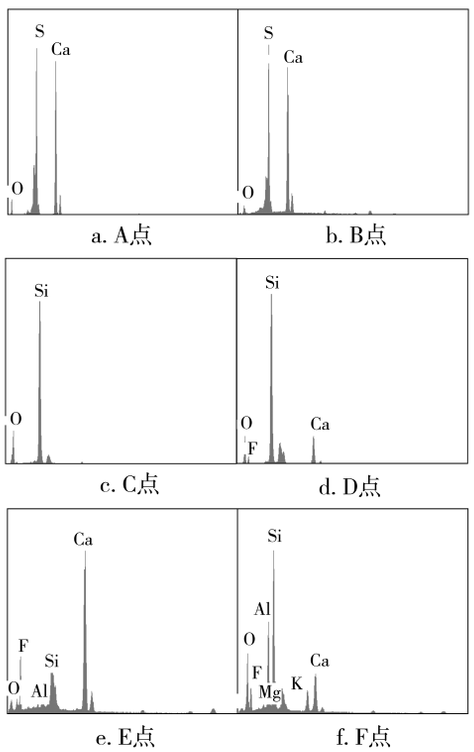


图8　陈化磷酸过滤固相EDS图（A、B、C、D、E、F点与图7相对应）

Fig. 8　EDS diagram of aged phosphoric acid filtration in solid phase （points A, B, C, D, E and F correspond to Fig. 7）

对烘干的陈化磷酸固相物进行了XRD分析，结果如图9。

从图9中可以看出，陈化磷酸中固相氟主要以K_2SiF_6、Na_2SiF_6以及未反应的磷矿（$Ca_5(PO_4)_3F$）等物相组成，与萃取磷酸中固相物相基本相同。

综上所述，湿法磷酸中固相氟含量低，主要由氟硅酸钾、氟硅酸钠及未反应的磷矿组成，粒径较细，与其他杂质分均匀分散，经济性回收难度大。所以相关企业一方面要减少湿法磷酸中固相氟的产生，另一方面开技术先进经济可行的回收方案。

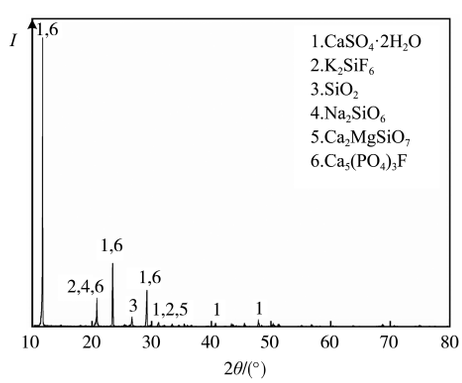


图9　陈化磷酸固相XRD

Fig. 9　Solid phase XRD of aged phosphoric acid

4.1.3 液相氟与磷石膏中氟的组成

结合 ^{19}F NMR、XRD、XPS 等分析表征，解析了其湿法磷酸稀酸中液相氟的主要赋存形态为 H_2SiF_6、HF、Al^{3+}-F 络合物（见图 10），磷石膏固相氟主要为湿法磷酸体系下稳定的 CaF_2、Na_2SiF_6、K_2SiF_6（见图 11），磷渣酸固相氟主要为 $Al_2[(OH)_{0.5}F_{0.5}]_6$（见图 12），通过化学平衡理论模型与密度泛函软件 Materials Studio 5.5 计算，发现 Al^{3+} 与游离 F^- 形成稳定的络合物，且以 AlF_4^-、AlF^{2+} 为主（见表 8）。

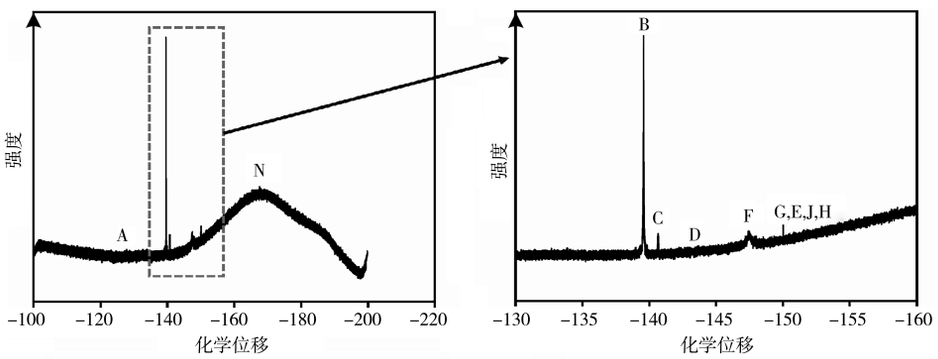


图 10 湿法磷酸液相氟的 ^{19}F NMR（A、D、G：Fe–F 络合物；C、E、H、J：Al–F 络合物；B：H_2SiF_6；F：F^-；N：HF）

Fig. 10 ^{19}F NMR of liquid fluorine in wet-process phosphate （A， D， G： Fe-F complex； C， E， H， J： Al-F complex； B： H_2SiF_6； F： F^-； N： HF）

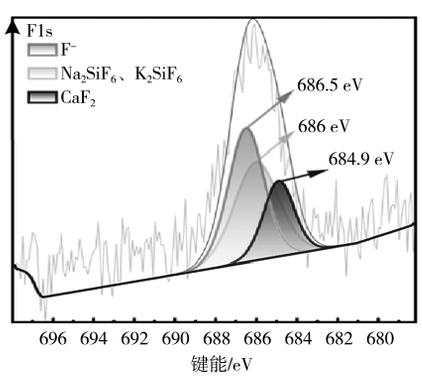


图 11 磷石膏 XPS 图

Fig. 11 Phosphogypsum XPS diagram

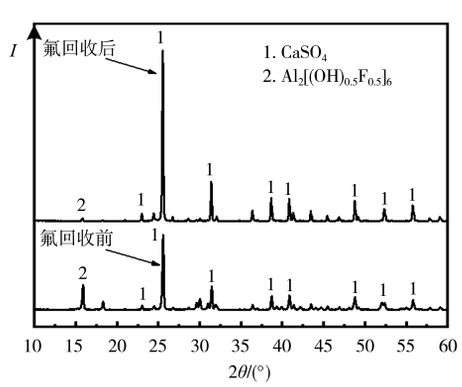


图 12 磷渣酸 XRD 图

Fig. 12 XRD pattern of phosphoric slag acid

表 8 湿法磷酸中不同氟络合物的结合能

Table 8 Binding energy of different fluorine complexes in wet process phosphoric acid

赋存形态	结合能/eV	赋存形态	结合能/eV
AlF_4^-	27.48	AlF_2^+	51.43
AlF^{2+}	38.64	AlF^3	51.70
AlF_5^{2-}	42.99	AlF_6^{3-}	60.68

4.2 氟回收技术

4.2.1 固相氟的回收

萃取磷酸与陈化磷酸中固含量低，氟含量较低，暂时不具备回收的经济性与技术性。而另外一种固相氟——磷渣酸中固相氟 $Al_2[(OH)_{0.5}F_{0.5}]_6$ 通过溶解平衡–解离机制转化迁移至液相回收（见图 13）。针对磷渣酸中固相氟，研制了多级温控塔（图

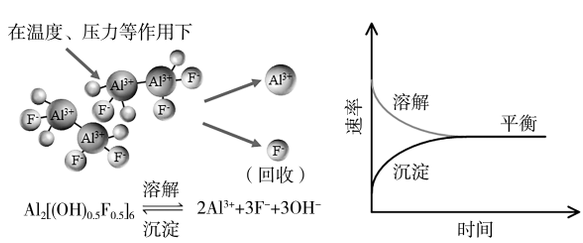
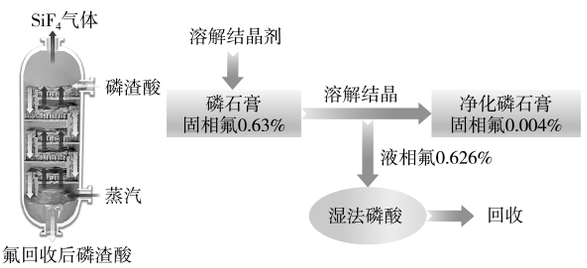


图 13 磷渣酸溶解平衡–解离机制

Fig. 13 Dissolution equilibrium and dissociation mechanism of phosphoric acid

14a.），控制各级塔的温度（均在 100 ~ 130 ℃）及气相分压（10 ~ 30 kPa），提高液相氟的逸出推动力，使 $Al_2[(OH)_{0.5}F_{0.5}]_6$ 经溶解平衡–解离进入液相，以 SiF_4 逸出并阶梯式回收，w（F）从 4.6%降至 0.5%。



a. 多级温控塔　　b. 磷石膏固相氟迁移至液相示意

图 14　多级温控塔及磷石膏固相氟迁移至液相示意

Fig. 14　Schematic diagram of multistage temperature control tower and Schematic of phosphogypsum solid phase fluorine migration to liquid phase

针对磷石膏基于溶解、结晶原理，构建了溶解结晶动力学方程（B_0=264$G^{1.72}MT^{0.61}$，G 为晶体的生长速率，m/s；MT 为晶浆的悬浮密度，g/m^3），通过加入溶解结晶剂 A，停留时间为 1 h，温度为 50 ~ 100 ℃，使磷石膏固相氟 CaF_2、Na_2SiF_6、K_2SiF_6 溶解为 H_2SiF_6 并迁移至液相，磷石膏溶解的 Ca^{2+} 和加入的 SO_4^{2-} 生成粗大磷石膏晶体，易于洗涤过滤（图 15）。在设备创新方面，开发了循环串级溶解结晶反应器，将 CaF_2、Na_2SiF_6、K_2SiF_6 转移至液相形成 H_2SiF_6，作为磷酸洗涤水进入湿法磷酸装置再加以回收（图 14b.），磷石膏固相 w（F）由 0.63%降至 0.004%以下。

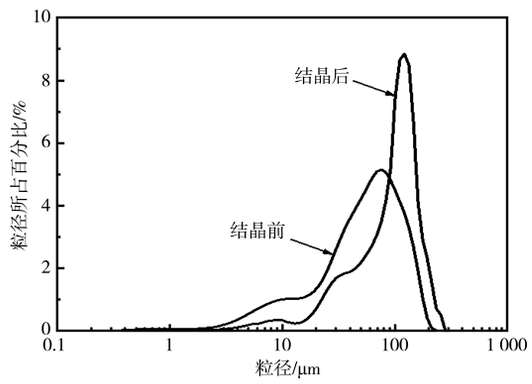


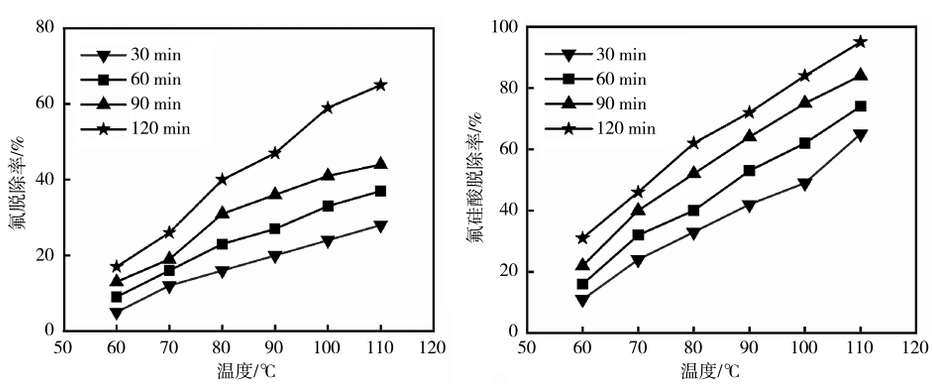
图 15　磷石膏晶体粒径对比

Fig. 15　Comparison between phosphogypsum particle size

4.2.2　液相氟的回收

针对磷矿湿法加工过程中液相氟回收率低的难题，国内外开展了大量技术研究，但鉴于湿法磷酸中氟的赋存形态不清晰，导致常规浓缩技术氟回收率低，尤其随着我国磷矿日益低品质化，杂质铝含量上升，氟回收率进一步下降，实现磷矿湿法加工过程中液相氟高效回收意义重大[15]。

取 100 g 湿法磷酸（w（P_2O_5）24%，w（$F_{总}$）1.21%，w（$F_{H_2SiF_6}$）0.49%，w（Al^{3+}）0.58%），分别在 60、70、80、90、100、110 ℃反应 30、60、90、120 min，通过滴加蒸馏水保持磷酸浓度不变，研究湿法磷酸氟脱除率随时间与温度的变化曲线，结果如图 16 所示。



a. 总氟脱除率　　b. 氟硅酸脱除率

图 16　湿法磷酸中总氟与氟硅酸脱除率随温度与时间的变化

Fig. 16　Removal rates of total fluorine and fluorosilicic acid in wet-process phosphoric acid as a function of temperature and time

从图 16a.中看出，随着温度上升，湿法磷酸中氟的脱除率显著提高，且脱除幅度增大；同时，随着脱氟时间延长，氟脱除率也显著提高。说明湿法磷酸中氟的逸出与温度、反应时间均有关系，这与纯体系是一致的。此外，从图 16b.中可以看出，H_2SiF_6 在同温度同时间脱除率明显高于总氟脱除率，表明在湿法磷酸中氟硅酸比 HF 与氟金属络合物更易脱除，这与纯体系研究所得的结论一致，也

进一步证明了 H_2SiF_6 的饱和蒸气压比 HF 大是主要原因。

取上述实验过程在 110 ℃反应 120 min 后的样品进行红外分析，结果如图 17 a.所示。从图 17 a.中可以看出，湿法磷酸中 HF 与 H_2SiF_6 在 738.50 cm^{-1} 与 482.60 cm^{-1} 的 2 个共有特征峰均随着脱氟时间的增加，逐渐变小，证明在 110 ℃汽提脱氟能够脱除湿法磷酸中的氟。上述样品进行 ^{19}F NMR 分析，结果如图 17 b.所示。从图 17 b.中可以看出，在 0 min 的初始湿法磷中酸氟的特征峰较多，强度大，主要为 HF（B）、H_2SiF_6（A）、Fe^{3+}–F 与 Al^{3+}–F 峰。随着脱氟时间的延长，特征峰变小，尤其是氟硅酸的特征峰显著降低。在反应 120 min 后，大部分氟脱除。

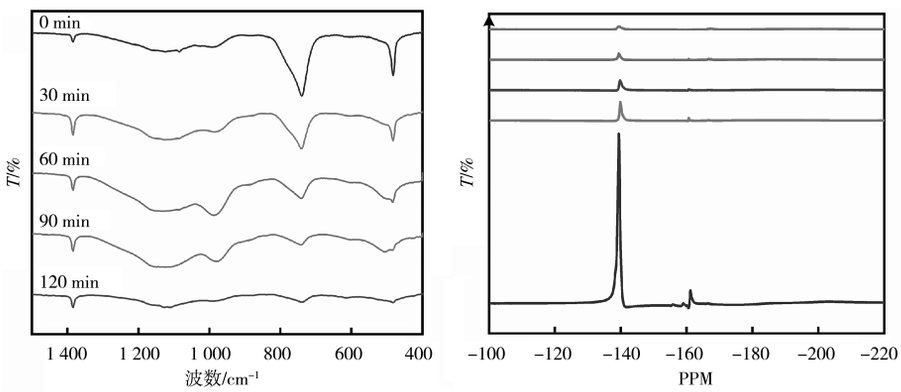


图 17　湿法磷酸空气汽提脱氟 FI–IR 与 ^{19}F NMR 变化

Fig. 17　Changes of FI-IR and ^{19}F NMR for defluorination by wet process phosphoric acid air stripping

在上述空气汽提脱氟技术研究成果的基础上，在湿法磷酸中添加硅基助剂 A（添加量占湿法磷酸 P_2O_5 总质量的 2%），使 HF 等先转化为 SiF_4，再转化为 H_2SiF_6，改变氟的赋存形态，从而有利于氟的快速逸出。在 110 ℃下反应不同的时间，结果对比如图 18 所示。从图 18 可知，在湿法磷酸中添加硅基助剂后，脱氟效率显著提高，在 120 min 时，氟脱除率高达 95.3%。

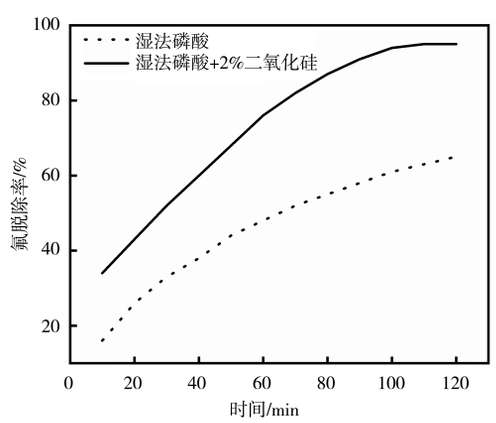


图 18　硅基助剂对湿法磷酸空气汽提脱氟的影响

Fig. 18　Effect of on defluorination by wet process phosphoric acid air stripping

4.3　氟利用技术

4.3.1　氟硅酸生产无水氟化氢

国内瓮福（集团）有限责任公司、浙江蓝天环保高科技股份有限公司和中国信达资产管理股份有限公司 3 家股东单位引进瑞士 BUSS Chem Tech 公司收购的波兰中试技术（硫酸分解法，1 000 t/a w（HF）70%氟化氢）建成了 2 万 t/a 浓硫酸分解氟硅酸制备无水氟化氢的工业生产装置[16]。在反应器中用浓硫酸与 w（H_2SiF_6）45%的氟硅酸溶液进行分解反应，分解反应的产物为气体四氟化硅以及液体氟化氢与硫酸的混酸（也称氟磺酸）。氟化氢与硫酸混酸经蒸发、净化得到无水氟化氢产品。离开反应器的四氟化硅气体用稀氟硅酸原料液进行吸收以提高氟硅酸质量分数至 45%，然后过滤掉析出的二氧化硅后送反应器进行分解反应。氟化氢与硫酸的混酸经蒸馏氟化氢后得到质量分数为 70%~75%的含氟稀硫酸，送到磷酸萃取槽用于分解磷矿，其工艺流程如图 19 所示。

该方法工艺过程简单，通过控制浓硫酸和氟硅酸的热解条件，在热解工序实现四氟化硅和氟化氢的分离。缺点是理论转化率仅为 33.0%，氟化氢与水分离效率也较低，因此物料循环处理量大、系统氟损失较高，收率低；此外，硫酸分解氟硅酸的过程中氟化氢也会随四氟化硅挥发，同时副产大量质量浓度 70%~75%的硫酸与难以利用的硅渣，如果采用这种工艺必须结合磷酸生产以消耗副产硫酸，并且必须与磷酸生产工艺相匹配。另

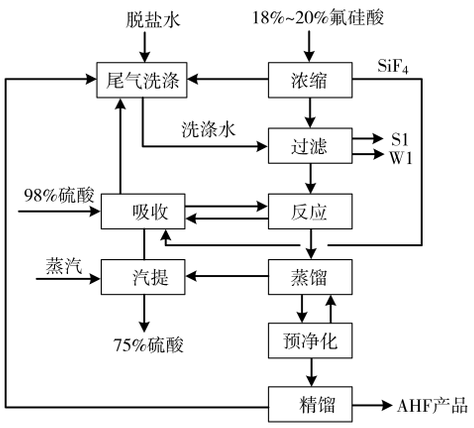


图 19　硫酸直接分解氟硅酸生产氟化氢工艺流程

Fig. 19　Process flow of direct decomposition of fluorosilicic acid by sulfuric acid to produce hydrogen fluoride

外，该工艺因温度较高，且所有的介质腐蚀性强，选材要求高。

4.3.2　氟硅酸生产氟硅酸钠

在氟硅酸溶液中加入 24% ~ 26%的氯化钠饱和溶液进行搅拌反应生成氟硅酸钠结晶。氯化钠的加入量约 25%，生成的氟硅酸钠经离心分离并洗涤，然后在气流干燥器中于 300 ℃以下的温度进行干燥，再经粉碎后即得成品[17]。控制反应体系的料浆浓度不宜过高，过高则产生的氟硅酸钠晶体颗粒细小，主要制备流程如图 20 所示。

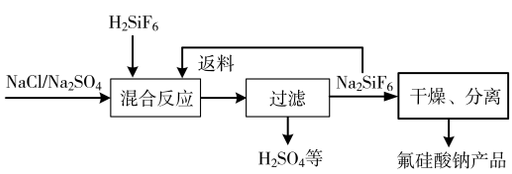


图 20　沉淀法制备氟硅酸钠

Fig. 20　Preparation of sodium fluosilicate by precipitation

4.3.3　氟硅酸生产氟化钾

在反应器中加入制造磷肥或湿法磷酸副产的氟硅酸，然后在搅拌下加入过量 20% ~ 25%（质量分数）的氯化钾进行复分解反应。将反应产生的沉淀氟硅酸钾过滤，用水洗至洗涤液 pH > 5。然后向洗涤后的氟硅酸钾中加入 95 ℃左右的热水将其充分水解，水解产物为氟化钾、氟化氢和硅酸沉淀[18]。过滤分离出硅酸，再将滤液经过浓缩、结晶、过滤、干燥即得粗产品氟化钾，粗产品氟化钾可进一步纯化。一般都是通入氟化氢生成氟化氢钾，氟化氢钾在结晶后加热逐出氟化氢，即可得精制氟化钾。水解法工艺较为复杂，且产品纯度较低，但其生产原料来自磷肥厂含氟尾气经水吸收副产的氟硅酸，所以生产成本较低。上述反应中可以用硫酸钾代替氯化钾。也可以将所得的氟硅酸钾用氨水水解、过滤，滤饼为副产品二氧化硅（白炭黑）；滤液浓缩，逸出氨，加热至 500 ℃逸出氟化氢，即得氟化钾。该法生产工艺流程示意如图 21 所示。反应方程式：

$$H_2SiF_6 + KCl = K_2SiF_6\downarrow + 2HCl; \quad (2)$$

$$K_2SiF_6 + 4KOH = 6KF + SiO_2\downarrow + 2H_2O。 \quad (3)$$

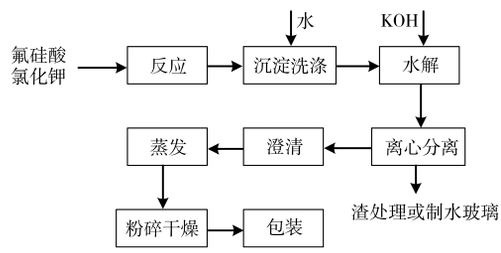


图 21　水解法制备氟化钾工艺流程

Fig. 21　Process of preparing potassium fluoride by hgdrolgsis

5　氟回收与利用技术发展方向

1）磷石膏中的氟分为水溶氟与不溶氟，虽然在磷石膏中含量较低，但因为磷石膏的体量巨大，所以开发这方面的综合利用技术也非常有价值。其中水溶氟可通过云南磷化集团有限公司与昆明理工大学自主开发的技术实现回收[19]。不溶氟通过溶解结晶的方法也可实现，但回收率仍较低。

2）国内氟硅酸制备无水氟化氢技术已经实现产业化，但氟的收率低，产生大量的稀硫酸与硅渣，亟需开发氟、硅两种资源均全量化利用并生产无水氟化氢的全新技术。

3）目前成品磷酸主要生产肥料，成品磷酸中氟含量较高，环境风险高，需尽快开发低成本高效率的湿法浓磷酸氟回收技术。

4）磷矿热法加工过程中氟未回收，考虑减低炉渣与循环水中氟的含量，从而实现氟的回收。

［参考文献］

［1］ 杨旭，袁鑫，李育彪，等.萤石与浓硫酸反应制备氢氟酸动力学研究[J].非金属矿，2024，47(4)：1-5.
YANG X，YUAN X，LI Y B，et al. Study on the Preparation Kinetics of Hydrofluoric Acid Using Fluorite and Concentrated Sulfuric Acid[J]. Non-Metallic Mines，2024，47(4)：1-5.

［2］ 黄舰.天然晶质鳞片石墨氟化氢铵提纯研究[D].成都：成都理工大学，2022.
HUANG J. Research on purification of natural crystalline flake graphite with ammonium hydrogen fluoride [D]. Chengdu：Chengdu University of Technology，2022.

[3] ZHU W X, KANG J h, ZHANG D X, et al. Utilisation of sodium oleate/alkylamide collectors for the selective separation of fluorite and calcite[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 413(1): 125925.

[4] ALMOHAMMED A H, BHUI U K, RAY D. Spectroscopic characterization of fluorite of Amba Dongar, Gujarat, India: Linking chemical composition with color[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2024, 318(5): 124464.

[5] GIULIA B, ANNA G, ELISA M, et al. Unraveling marine phosphogenesis along the Miocene coast of Peru: Origin and sedimentological significance of the Pisco Formation phosphorites[J]. Marine and Petroleum Geology, 2024, 167: 106941.

[6] 湛景震,高志勇,范才兵,等.我国萤石资源利用现状和战略规划分析[J].矿业研究与开发,2024,44(5):251-259.
ZHAN J Z, GAO Z Y, FAN C B, et al. Utilization status and strategic planning of fluorite resources in China[J]. Mining Research and Development, 2024, 44(5): 251-259.

[7] 柴梦婷,万翔,吴晓煦,等.利用地质固废处置磷石膏废水新途径[J].工业安全与环保,2024,50(9):101-106.
CHAI M T, WAN X, WU X X et al. A new way to treat phosphogypsum wastewater by geological solid waste[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2024, 50(9): 101-106.

[8] 连政,汪东,殷豫江,等.若羌盖吉克萤石矿地质特征及成矿构造环境分析[J].新疆地质,2024,42(2):250-253.
LIAN Z, WANG D, YIN Y J, et al. Geological characteristics and ore-forming tectonic environment analysis of the Gajike fluorite deposit in Ruoqiang Couaty, XinJiang[J]. Xinjiang Geology, 2024, 42(2): 250-253.

[9] 佚名.国家发改委发布《产业结构调整指导目录(2024年本)》[J].纸和造纸,2024,43(1):51.

[10] 王裕平,卢昌云,龙飞,等.产教深度融合赋能磷矿资源高端化利用[J].当代贵州,2024(31):65.
WANG Y P, LU C Y, LONG F, et al. Deep integration of production and education enables high-end utilization of phosphate rock resources[J]. Contemporary Guizhou, 2024(31): 65.

[11] 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 orck[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(6): 31-36.

[12] 原野.解读《关于推进化肥行业转型发展的指导意见》[J].氮肥技术,2015,36(5):50-53.
YUAN Y. Interpretation of the Guiding Opinions on Promoting the Transformation and Development of Fertilizer Industry[J]. Nitrogen Fertilizer Technology, 2015, 36(5): 50-53.

[13] 王连心.中国氟硅行业"十四五"规划编制工作全面启动[J].化学推进剂与高分子材料,2020,18(2):37.
WANG L X. The preparation of the 14th Five-Year Plan for China's fluoro-silicon Industry has been fully started[J]. Chemical Propellants and Polymer Materials, 2020, 18(2): 37.

[14] 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 technology of wet-phosphoric acid from phosphate ore[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(8): 26-28.

[15] 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.

[16] 张永明.磷矿加工中副产氟硅酸制氢氟酸工艺技术及研究进展[J].河南化工,2023,40(9):12-15.
ZHANG Y M. Progress technology and research progress of hydrofluoric acid production from by-product fluoro-silicic acid in phosphate rock processing[J]. Henan Chemical Industry, 2023, 40(9): 12-15.

[17] 马海生,席四川.氟硅酸钠生产工艺技术改造[J].化学世界,2019,60(11):829-832.
MA H S, XI S C. The technical transformation of sodium fluorosilicate production process[J]. Chemical World, 2019, 60(11): 829-832.

[18] 谷正彦.高品质氟化钾制备新工艺研究[J].河南化工,2020,37(3):31-34.
GU Z Y. Study on the new technology of high quality potassium fluoride preparation[J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(3): 31-34.

[19] 周云刚,何宾宾.我国磷石膏综合利用现状与建议[J].磷肥与复肥,2023,38(5):11-16.
ZHOU Y G, HE B B. Current situation and suggestions of comprehensive utilization of phospogypsum in China[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(5): 11-16.