◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

湿法磷酸除氟制冰晶石

段利中，高璐阳，王　硕，马红菊

（新洋丰农业科技股份有限公司，湖北 荆门　448000）

［摘　要］磷矿石中含有质量分数2%～3%的氟，硫酸浸取磷矿制湿法磷酸时氟会随之进入液相，导致湿法磷酸中氟含量过高，不利于后续湿法磷酸精制，也会对设备造成破坏，影响生产，造成经济损失。氟是一种稀缺资源，在湿法磷酸除氟的同时回收利用氟，可实现资源循环利用，降低生产成本，减少污染。通过在脱色湿法磷酸中添加氟化钠和氢氟酸，除氟的同时制取冰晶石，研究氟化钠和氢氟酸投加量、反应温度、反应时间、氟化钠投加方式、氢氟酸滴加速率对冰晶石分子比的影响。研究表明，在脱色湿法磷酸为400 g，氟化钠总投加量为28 g、分2次投加，氢氟酸总投加量为13 g、滴加速率为1.6 mL/min，反应温度为60 ℃，反应时间为1 h时，脱氟制得的冰晶石分子比高达2.92，达到GB/T 4291—2017中CH-1型高分子比冰晶石指标要求。

［关键词］湿法磷酸；精制；脱氟；高分子比冰晶石

［中图分类号］TQ124.3；TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2024）12-0045-05

Production of synthetic cryolite by wet-process phosphoric acid defluorination

DUAN Lizhong, GAO Luyang, WANG Shuo, MA Hongju

(*Xinyangfeng Agricultural Technology Co., Ltd., Jingmen* 448000, *China*)

Abstract: The mass ratio of fluorine in phosphate rock is 2% - 3% , when sulfuric acid is used to leach phosphate rock into wet-process phosphoric acid, fluorine will enter the liquid phase, resulting in a high fluorine content in the wet-process phosphoric acid, which is not conducive to the subsequent refining, can also damage equipment, affect production and cause economic losses. Fluorine is a kind of scarce resource, simultaneously recovering and utilizing fluorine in wet-process phosphoric acid can achieve resource recycling, reduce production costs and minimize pollution. By adding sodium fluoride and hydrofluoric acid to decolorized wet-process phosphoric acid, synthetic cryolite is prepared while removing fluoride. The effects of sodium fluoride and hydrofluoric acid dosage, reaction temperature, reaction time, addition method of sodium fluoride and droplet rate of hydrofluoric acid on the molecular ratio of synthetic cryolite are studied. The results show that, when the mass of decolorized wet-process phosphoric acid is 400 g, the total amount of sodium fluoride is 28 g, which is added twice, the total amount of hydrofluoric acid is 13 g, and the droplet rate is 1.6 mL/min, the reaction temperature is 60 ℃, the reaction time is 1 h, the molecular ratio of synthetic cryolite produced by defluorination is as high as 2.92, meeting the requirements of synthetic cryolite with high molecular ratio of CH-1 in GB/T 4291—2017.

Key words: wet-process phosphoric acid; refining; defluorination; synthetic cryolite with high molecular ratio

我国磷矿石储量位列世界第二，仅次于摩洛哥，但磷矿石呈现贫矿多富矿少的特点，整体品位不高，富矿（$w(P_2O_5)$ ≥30%）主要集中在云南、贵州、湖北等省[1-6]。富矿经过逐年开采，日益稀少，目前广泛应用的为中低品位磷矿。中低品位磷矿中含有大量的杂质元素，如氟、铁、铝、镁、钙、硅等，其中w(氟）为2%～3%，硫酸浸取磷矿石制湿法磷酸过程中，氟、铝等杂质会随之进入湿法磷酸中，为了将湿法磷酸梯级高值化利用，生产各种高品质的磷酸一铵、磷酸盐、精制磷酸等产品，必须对湿法磷酸中的氟和铝进行脱除[7-9]。

笔者利用湿法磷酸中含有1.5%左右的铝和2%左右的氟，同时含有少量钠的特点，开展湿法磷酸

［收稿日期］2024-09-06

［作者简介］段利中(1985-)，男，湖北监利人，工程师，新洋丰农业科技股份有限公司精细化工研究所所长，研究方向为磷酸净化、精细磷化工、氟化工等。E-mail：duanlizhong@163.com

［基金项目］荆门市2023年度“JD”技术攻关工程项目

除氟过程制冰晶石研究。冰晶石用途广泛，主要用作电解铝的助熔剂，砂轮、橡胶的耐磨填充剂，搪瓷的乳白剂，玻璃的遮光剂等[10-13]。冰晶石（Na_3AlF_6）按照钠铝分子比可以分为普通冰晶石（氟化钠与氟化铝的摩尔比（分子比）为1.0～2.8）和高分子比冰晶石（氟化钠与氟化铝的摩尔比（分子比）为2.8～3.0）两类，目前普通冰晶石在国外已经被淘汰，高分子比的冰晶石因具有杂质含量低、经济环保等诸多优点受到电解铝行业青睐[14-15]。传统冰晶石生产大多采用萤石法，分为干法和湿法。以萤石为原料，用硫酸浸取萤石制得氟化氢，氟化氢再与氢氧化铝和碳酸钠反应生产冰晶石。萤石法工艺流程长，对设备腐蚀大，会产生大量石膏，难以处理，造成环境污染，同时萤石是不可再生的国家战略资源，该法逐渐受到制约[16-17]。在湿法磷酸除氟过程中制冰晶石不仅可以实现湿法磷酸的净化除杂，也可以实现氟资源的回收利用，符合绿色发展的循环经济理念。本研究根据湿法磷酸中含氟、铝、钠等杂质元素的特点，根据冰晶石反应原理，以铝含量为基础计算所需添加的氢氟酸和氟化钠的量，研究反应温度、反应时间、氟化钠投加方式、氢氟酸滴加速率对冰晶石分子比的影响，找到最佳的工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原料、试剂和仪器

原料：来自某地的湿法磷酸，其中，$w(P_2O_5)$为20.9%，颜色呈浅绿色，主要成分见表1。

表1 湿法磷酸主要成分

Table 1 Main components of wet-process phosphoric acid %

$w(P_2O_5)$	$w(F^-)$	$w(Al)$	$w(Na)$	$w(SO_4^{2-})$	$w(Ca)$	$w(Cl^-)$	$w(Fe)$
20.9	1.86	1.47	0.08	0.15	0.06	0.014	0.014

试剂：氟化钠，质量分数98%，分析纯（AR）；氢氟酸，质量分数40%，AR。

仪器：Optima 8000型电感耦合等离子体发射光谱仪（美国珀金埃尔默股份有限公司）；AA6880型原子吸收光谱仪（日本岛津仪器有限公司）；BSA224S型万分电子天平（德国赛多利斯公司）；HPD-25B型真空泵（天津市恒奥科技发展有限公司）；HH.S21-4型恒温水浴锅（上海博迅医疗生物仪器股份有限公司）；101-1ES型电热鼓风干燥箱（北京永光明医疗仪器有限公司）。

1.2 实验步骤

用2 L烧杯称量湿法磷酸800 g，置于80 ℃恒温水浴锅内，加入磷酸质量0.5%的活性炭脱色，在110 r/min转速下搅拌45 min，然后在水浴中保温静置4 h，抽滤得到颜色清亮的脱色湿法磷酸。用烧杯称取400 g脱色湿法磷酸置于恒温水浴锅内，设置一定的反应温度，按照一定的量投加氟化钠（一次或多次加入），搅拌溶解完全，控制一定的滴加速率向烧杯中滴加氢氟酸，反应一段时间，静置1 h后抽滤，在干燥箱内于105 ℃烘干2 h得到冰晶石产品。

化学反应方程式如下：

$$3NaF + 3F^- + Al^{3+} \xlongequal{} Na_3AlF_6。 \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 氟化钠投加量对冰晶石分子比的影响

在脱色湿法磷酸400 g，氟化钠一次性投加，氢氟酸一次性投加、总投加量为10.4 g，反应时间0.5 h，反应温度60 ℃条件下，考察氟化钠投加量对冰晶石分子比的影响，结果见图1。

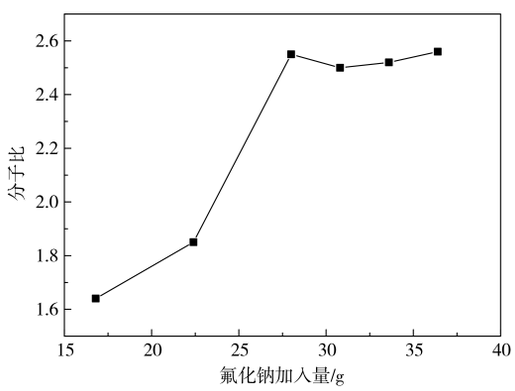

图1 氟化钠投加量对冰晶石分子比的影响

Fig. 1 The effect of sodium fluoride dosage on the molecular ratio of synthetic cryolite

由图1可知，当氟化钠的投加量从16.8 g增加到28.0 g时，随着氟化钠投加量增大，冰晶石分子比从1.64升高到2.55。随着氟化钠投加量增大，有利于反应的充分进行，钠的质量分数增大，生成冰晶石的分子比随之升高。当氟化钠的投加量超过28 g后，冰晶石的分子比变化不大。因此，确定最佳的氟化钠投加量为28 g。

2.2 氢氟酸投加量对冰晶石分子比的影响

在脱色湿法磷酸400 g、氟化钠一次性投加28 g、氢氟酸一次性投加、反应时间0.5 h、反应温度60 ℃条件下，考察氢氟酸投加量对冰晶石分子比的影响，结果见图2。

由图2可知，随着氢氟酸投加量增加，冰晶石分子比先上升后下降。当氢氟酸投加量从10.4 g增加到13.0 g时，随着氢氟酸投加量增大，冰晶石分

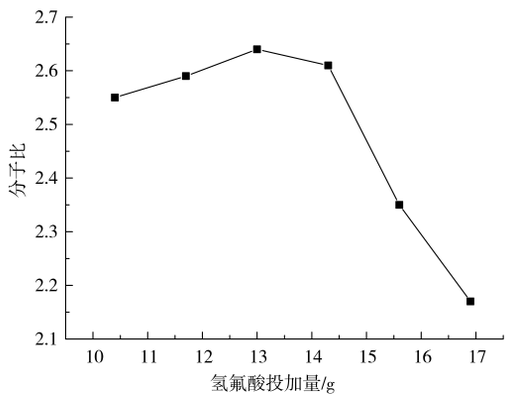

图 2　氢氟酸投加量对冰晶石分子比的影响

Fig. 2　The effect of hydrofluoric acid dosage on the molecular ratio of synthetic cryolite

子比从 2.55 升高到 2.64。继续增大氢氟酸投加量，冰晶石的分子比不再随着氢氟酸投加量的增大而升高，反而变小，因为过多的氢氟酸加入会导致部分冰晶石结构发生变化，导致分子比下降。因此，确定氢氟酸最佳投加量为 13 g。

2.3　反应温度对冰晶石分子比的影响

在脱色湿法磷酸 400 g，氟化钠一次性投加 28 g，氢氟酸总投加量 13 g、滴加速率 1.4 mL/min，反应时间 0.5 h 条件下，考察反应温度对冰晶石分子比的影响，结果见图 3。

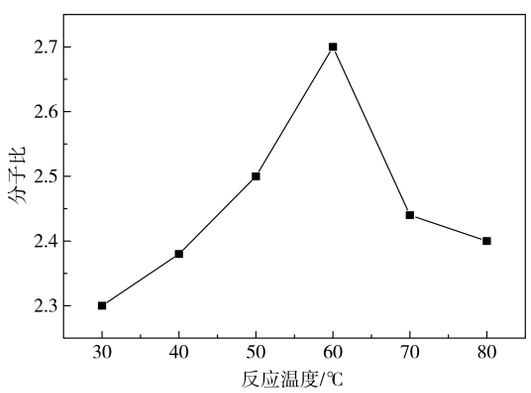

图 3　反应温度对冰晶石分子比的影响

Fig. 3　The effect of reaction temperature on the molecular ratio of synthetic cryolite

由图 3 可知，当反应温度从 30 ℃升高到 60 ℃时，随着反应温度升高，冰晶石分子比从 2.3 升高到 2.7。因为温度升高有利于氟化钠的溶解反应，生成冰晶石的纯度高，分子比随着升高。当反应温度超过 60 ℃后，冰晶石分子比开始呈现下降趋势，因为温度过高，氢氟酸会以氟化氢气体形式逸出，导致反应不充分，生产的冰晶石纯度不高，分子比降低。因此，确定最佳的反应温度为 60 ℃。

2.4　反应时间对冰晶石分子比的影响

在脱色湿法磷酸 400 g，氟化钠一次性投加 28 g，氢氟酸总投加量 13 g、滴加速率 1.4 mL/min，反应温度 60 ℃条件下，考察反应时间对冰晶石分子比的影响，结果见图 4。

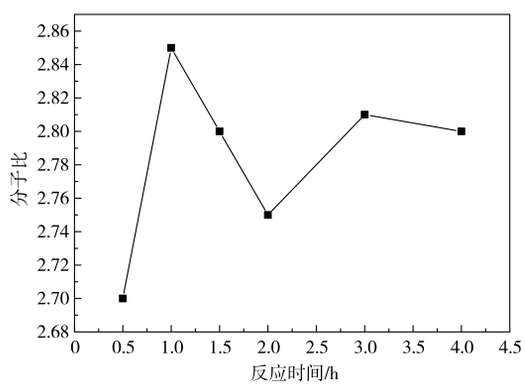

图 4　反应时间对冰晶石分子比的影响

Fig. 4　The effect of reaction time on the molecular ratio of synthetic cryolite

由图 4 可知，当反应时间从 0.5 h 延长到 1.0 h，随着反应时间延长，冰晶石分子比从 2.70 升高到 2.85。因为适当延长反应时间有利于反应的充分进行，生成的冰晶石分子比随着升高。当反应时间超过 1.0 h 后，冰晶石分子比提高不明显，甚至略有下降，冰晶石分子比在 2.80 左右，但反应时间过长会降低生产效率或导致设备尺寸过大。因此，确定最佳的反应时间为 1.0 h。

2.5　氟化钠投加方式对冰晶石分子比的影响

在脱色湿法磷酸 400 g，氟化钠总投加量 28 g，氢氟酸总投加量 13 g、滴加速率 1.4 mL/min，反应温度 60 ℃，反应时间 1 h 条件下，考察氟化钠投加方式对冰晶石分子比的影响，结果见图 5。

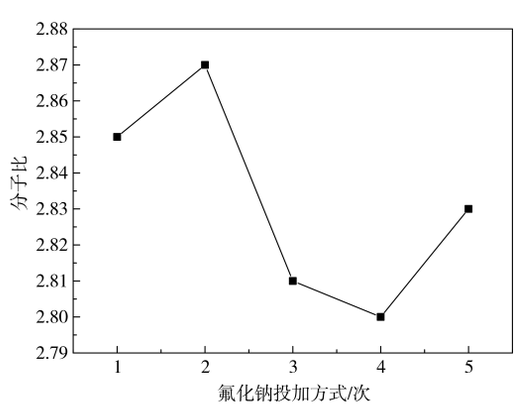

图 5　氟化钠投加方式对冰晶石分子比的影响

Fig. 5　The effect of sodium fluoride addition method on the molecular ratio of synthetic cryolite

由图5可知，改变氟化钠的投加方式，当氟化钠投加次数从1次投加变成分2次投加时，冰晶石分子比从2.85升高到2.87。因为一次性投加氟化钠的量较多，导致进入反应系统的氟化钠太过集中，部分氟化钠来不及参与反应便被冰晶石包裹，造成冰晶石的纯度不高，分子比相对较低。当氟化钠分3次甚至5次投加进入系统参加反应时，冰晶石的分子比有所下降。因此，确定最佳的投加方式为氟化钠分2次投加。

2.6 氢氟酸滴加速率对冰晶石分子比的影响

在脱色湿法磷酸400 g，氟化钠总投加量28 g、分2次投加完成，氢氟酸总投加量13 g，反应温度60 ℃，反应时间1 h条件下，考察氢氟酸滴加速率对冰晶石分子比的影响，结果见图6。

由图6可知，当氢氟酸的滴加速率从1.2 mL/min增大到1.6 mL/min时，冰晶石分子比从2.84升高到2.92。因为适当地增大氢氟酸的滴加速率有利于促进反应向冰晶石生成的方向进行，冰晶石的纯度会提高，分子比随之提高。当氢氟酸的滴加速率超过1.6 mL/min后，继续提高滴加速率，冰晶石的分子比开始下降，因为滴加速率过快会导致反应过于强烈，氢氟酸逸出加快，导致冰晶石的纯度下降，分子比下降。因此，确定最佳的氢氟酸滴加速率为1.6 mL/min。

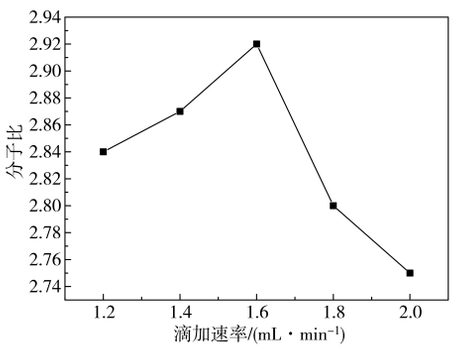

图6 氢氟酸滴加速率对冰晶石分子比的影响

Fig. 6 The effect of hydrofluoric acid droplet rate on the molecular ratio of synthetic cryolite

2.7 最佳条件下产品的品质

在脱色湿法磷酸400 g，氟化钠总投加量28 g、分2次投加完成，氢氟酸总投加量13 g、滴加速率1.6 mL/min，反应温度60 ℃，反应时间1 h条件下进行湿法磷酸除氟制冰晶石实验。将得到的冰晶石产品送检，分子比为2.92，其他指标检测结果与国标GB/T 4291—2017《冰晶石》[18]中指标要求对比见表2。

表2 产品品质检测结果与国标对比

Table 2 Comparison between product quality inspection results and national standards %

项目	$w(F^-)$	$w(Al)$	$w(Na)$	$w(SO_4^{2-})$	$w(CaO)$	$w(SiO_2)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(P_2O_5)$	w(湿存水)	w(烧减量)
GB/T 4291—2017 高分子比 CH-1指标	≥52.0	≥12.0	≤33.0	≤0.80	≤0.15	≤0.36	≤0.05	≤0.03	≤0.40	≤2.5
产品	52.31	12.47	31.02	0.13	0.08	0.15	0.02	0.02	0.31	1.5

由表2可知，在最佳条件下得到的冰晶石产品各项指标满足国标中CH-1牌号的高分子比冰晶石的指标要求，并且分子比为2.92 > 2.80，属于高分子比冰晶石。

3 结论

（1）往湿法磷酸中添加氟化钠和氢氟酸不仅可以除氟还可以制得冰晶石，最佳的反应条件为：脱色湿法磷酸400 g，反应温度60 ℃，反应时间1 h，氟化钠总投加量28 g、分2次投加，氢氟酸总投加量13 g、滴加速率为1.6 mL/min。

（2）在最佳反应条件下得到的冰晶石的分子比为2.92，其他指标也满足国标GB/T 4291—2017中牌号为CH-1的高分子比冰晶石的指标要求。

[参考文献]

[1] 段利中.湿法磷酸制饲料级磷酸氢钙清洁除氟工艺的研究[D].武汉:武汉科技大学,2011.
DUAN L Z. Clean defluorination technology for making feed-grade dicalcium phosphate with wet-process phosphoric acid [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2011.

[2] 段利中,颜家保,范宝安.盐酸法制备低氟含量饲料级磷酸氢钙的工艺研究[J].化学研究,2010,21(5):21-24.
DUAN L Z, YAN J B, FAN B A. Technology for preparing feed-grade dicalcium phosphate with low content of fluorine via hydrochloric acid route[J]. Chemical Research, 2010, 21(5): 21-24.

[3] 范宝安,段利中,颜家保.磷酸浸取磷矿制磷酸氢钙除氟工艺研究[J].化工矿物与加工,2011,40(3):1-4.
FAN B A, DUAN L Z, YAN J B. Research on defluorination technology on the production of dicalcium phosphate by digesting phosphate ore with phosphoric acid [J]. Industrial Minerals & Processing, 2011, 40(3):1-4.

[4] 段利中,黄国虎,范宝安.湿法磷酸精制技术的研究及其工业化进展[J].化工矿物与加工,2013,42(5):35-38.
DUAN L Z, HUANG G H, FAN B A. New development of

wet-process phosphoric acid purified technology and its industrialization[J]. Industrial Minerals & Processing, 2013, 42(5):35-38.

[5] 刘乃富.湖北省中低品位磷矿合理利用的分析与建议[J].化工矿物与加工,2005,34(11):1-4.
LIU N F. Analysis and proposal about rational utilization of middle-low grade phosphate rock in Hubei province[J]. Industrial Minerals & Processing, 2005, 34(11):1-4.

[6] 李强,宋宪生,惠争卜,等.我国磷矿资源特点及开发利用建议[J].内蒙古煤炭经济,2017(18):46-49.
LI Q, SONG X S, HUI Z B, et al. Characteristics of phosphate ore resources in China and suggestions for development and utilization[J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2017(18): 46-49.

[7] 段利中.有机溶剂萃取制精制磷酸中氟含量的测定研究[J].肥料与健康,2024,51(4):67-70.
DUAN L Z. Determination of fluorine content in refined phosphoric acid produced by organic solvent extraction[J]. Fertilizer & Health, 2024, 51(4):67-70.

[8] 段利中.萃取法净化湿法磷酸工艺中杂质系数的研究[J].肥料与健康,2024,51(3):56-58.
DUAN L Z. Research on impurity coefficient in wet process phosphoric acid purification by extraction method[J]. Fertilizer & Health, 2024, 51(3):56-58.

[9] 段利中,邓国平.磷酸基废蚀刻液净化制工业磷酸[J].磷肥与复肥,2022,37(10):11-13.
DUAN L Z, DENG G P. Purification of phosphoric acid based waste etching solution to produce industrial phosphoric acid[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022, 37(10): 11-13.

[10] 丁慧萍.冰晶石产品的生产技术及市场状况[J].云南冶金,2004,33(3):64.
DING H P. Production technology and market situation of cryolite products[J]. Yunnan Metallurgy,2004,33(3):64.

[11] 冯双青.冰晶石生产方法综述[J].甘肃联合大学学报(自然科学版),2006,20(4):3-5.
FENG S Q. Summary on the process of producing cryolite[J]. Journal of Gansu Lianhe University (Natural Sciences),2006, 20(4):3-5.

[12] 王春梅,黄小卫,崔大立,等.利用氟铝络合物溶液合成冰晶石的研究[J].稀有金属,2009,33(5):737-741.
WANG C M, HUANG X W, CUI D L, et al. Synthesis of cryolite by fluoride aluminum complex solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(5): 737-741.

[13] 晁夫奎.高浓度含氟工业废水综合处理及资源化利用研究[D].徐州:中国矿业大学,2020.
CHAO F K. Study on the Comprehensive Treatment and Resource Utilization of Industrial Wastewater with High Concentration of Fluorine[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.

[14] 刘玉强.磷肥副产氟资源生产高分子比冰晶石的方法探讨[J].硫磷设计与粉体工程,2022(5):19-22.
LIU Y Q. Discussion on the Method of Producing High Molecular Ratio Cryolite from Fluorine Resources as by-product of Phosphate Fertilizer[J]. Sulfur Phosphorus & Bulk Materials Handing Related Engineering, 2022 (5): 19-22.

[15] 刘瑞然.用工业氟硅酸钠制备冰晶石的研究[D].长沙:中南大学,2013.
LIU R R. Preparation of cryolite from industrial grade sodium fluorosilicate[D]. Changsha: Central South University, 2013.

[16] 段利中,苏贝贝,范相虎,等.电子行业含氟废液资源化的研究进展与展望[J].广州化工,2022,50(19):23-25.
DUAN L Z, SU B B, FAN X H, et al. Research progress and prospects of recycling fluorine-containing waste liquid in electronics industry[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2022, 50(19): 23-25.

[17] 王贺云.由磷肥副产氟硅酸制取冰晶石的过程研究[D].南昌:南昌大学,2006.
WANG H Y. Process study of prepared the cryolite from fluosilicic acid-a by-product of a phosphate fertilizer factory[D]. Nanchang: Nanchang University, 2006.

[18] 中华人民共和国国家监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.冰晶石:GB/T 4291—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration of the People's Republic of China. Synthetic cryolite: GB/T 4291—2017[S]. Beijing: Standards Press of China,2017.

(上接第9页)

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.农业用硫酸钾:GB/T 20406—2017[S].北京:中国标准出版社,2017.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, National Standardization Administration of the People's Republic of China. Potassium sulfate for agricultural use: GB/T 20406—2017[S]. Beijing:Standards Press of China,2017.

[8] 中华人民共和国住房和城乡建设部,中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.民用建筑热工设计规范:GB 50176—2016[S].北京:中国建筑出版社,2016.
Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China,General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Code for thermal design of civil building: GB 50176—2016[S]. Beijing:China Architecture Press,2016.

[9] 雷亮,雷高明,高亚娟.曼海姆法硫酸钾装置综合改造及建议[J].硫酸工业,2021(1):20-24.
LEI L, LEI G M, GAO Y J. Comprehensive transformation and suggestions of potassium sulfate by Mannheim process[J]. Sulphuric Acid Industry,2021(1):20-24.

[10] 李东星.挤压造粒法在颗粒硫酸钾生产中的应用[J].磷肥与复肥,2019,34(6):24-25.
LI D X. Application of extrusion granulation process in granular potassium sulfate production[J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2019,34(6):24-25.