湿法磷酸净化的萃余酸脱镁渣利用技术开发

石通杉[1,2]，马培根[1,2]，刘　旭[1,2]，谢　娟[1,2]，杨　俊[1,2]

（1. 中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室，贵州 贵阳　550014；
2. 瓮福（集团）有限责任公司，贵州 贵阳　550001）

［摘　要］采用氟硅酸法对萃余酸脱镁具有工艺简单、成本低和脱镁效果好的优点，但副产的脱镁渣杂质含量高、成分复杂，未得到有效利用。将萃余酸脱镁渣与浓硫酸在高温下反应会产生含水蒸气、SiF_4及HF的混合气体，混合气体直接和萃余酸反应或先将混合气体吸收后再用于萃余酸脱镁，剩余的反应料渣为以硫酸镁为主的固体镁肥。考察硫酸添加比例、反应温度、返料比对反应的影响及材质和加热设备的选择。结果表明，通过优化工艺条件脱镁渣脱氟率达95%以上，实验室条件下，经过两级吸收可吸收绝大部分氟，吸收率达到92.24%，同时可得到质量分数32.42%的含氟酸用于脱镁，工艺整体可行。但由于经济性，目前难以实现工业化。

［关键词］萃余酸脱镁渣；硫酸；氟回收；镁肥
［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）02-0044-05

Development on utilization technology of demagging slag from residual acid of wet-process phosphoric acid purification

SHI Tongshan[1,2], MA Peigen[1,2], LIU Xu[1,2], XIE Juan[1,2], YANG Jun[1,2]

(1. *State Key Laboratory of Efficient Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang* 550014, *China*; 2. *Wengfu (Group) Co., Ltd., Guiyang* 550001, *China*)

Abstract: The removal of magnesium from raffinate by fluorosilicic acid process has the advantages of simple process, low cost and good removal effect, but the by-product demagging slag has high impurity content and complex composition, and has not been effectively utilized. The reaction of raffinate slag with concentrated sulfuric acid at high temperature will produce a mixture of water vapor, SiF_4 and HF, and the mixture gas will react directly with raffinate acid or absorb the mixture gas first and then be used to remove magnesium from raffinate acid. The remaining reaction slag is solid magnesium fertilizer with magnesium sulfate as the main component. The effects of sulfuric acid addition ratio, reaction temperature, return ratio and the selection of materials and heating equipment are investigated. The results show that the defluorination rate is over 95% by optimizing the process conditions. Under laboratory conditions, most of the fluorine can be absorbed by two-stage absorption, and the absorption rate reaches 92.24%. At the same time, the mass fraction of fluorine containing acid is 32.42% which can be used for the removal of magnesium. However, due to economic constraints, it is difficult to achieve industrialization currently.

Key words: demagging slag from residual acid; sulfuric acid; fluorine recovery; magnesium fertilizer

0　引言

磷酸是磷化工产业链上一种重要的中间无机酸原料，其分为热法磷酸和湿法磷酸，由于热法磷酸生产成本高、环境污染重，湿法磷酸逐渐占据磷酸市场[1]。瓮福（集团）有限责任公司目前拥有P_2O_5 100万t/a的净化磷酸（PPA）生产能力，PPA是通过萃取剂从湿法磷酸中萃取磷酸制得的净化磷酸，萃取后余下的酸称为萃余酸，当前PPA生产收率仅为50%～60%，即副产萃余酸规模也为P_2O_5 100万t/a左右[2]。萃余酸中$w(P_2O_5)$ 43%～48%，酸质较差，杂质多、难利用，其中对萃余酸利用影响最大的为镁离子，萃余酸中$w(Mg^{2+})$约3%，当

［收稿日期］2024-09-06

［作者简介］石通杉(1995-)，男，贵州平塘人，硕士，工程师，主要从事精细化工方向研究。

［通信作者］谢　娟(1993-)，女，贵州黔西人，硕士，工程师，长期从事磷化工及磷复肥研究工作。

［基金项目］贵州省科技计划项目(黔科合中引地[2023]004)

$w(Mg^{2+})$从约3.0%脱除至1.2%后萃余酸可直接返回PPA生产系统，PPA收率将得到很大提高。

在众多萃余酸脱镁技术中，氟硅酸法脱镁有着工艺简单、成本低和脱镁效果好的优点，逐渐在工业化中得以验证[3-5]。但副产的脱镁渣由于其杂质含量较高、成分复杂，并未得到有效利用，目前主要为堆存放置。脱镁渣如果没有得到妥善处理，不仅会给企业带来环保风险，同时会造成氟资源的浪费。因此，如何有效处理脱镁渣是目前氟硅酸脱镁技术亟须解决的问题。

1　实验部分

1.1　实验原料及仪器

1.1.1　实验原料

脱镁渣，产自瓮福紫金化工股份有限公司，其主要化学成分如表1所示，XDR检测结果如图1所示。由图1可以看出，该样品的晶面衍射峰均与菱方结构$MgSiF_6\cdot 6H_2O$的特征峰（ICDD no.00-001-0284）相对应。$w(H_2SO_4)$ 98%的硫酸（广西川金诺化工有限公司）；萃余酸（瓮福化工公司），主要化学成分如表2所示。

表1　脱镁渣主要化学成分分析结果

Table 1　Results of chemical composition analysis of demagnesia slag　%

$w(F)$	$w(Mg)$	$w(Fe)$	$w(Al)$	$w(Ca)$	$w(Na)$	$w(K)$
37.64	6.76	0.04	0.27	0.01	3.78	2.19

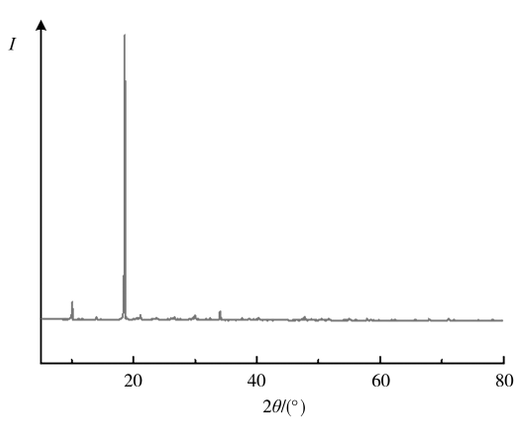


图1　脱镁渣XRD图谱

Fig. 1　XRD pattern of demagnesia slag

表2　萃余酸主要化学成分分析结果

Table 2　Results of chemical composition analysis of raffinate　%

$w(P_2O_5)$	$w(Mg)$	$w(Fe)$	$w(Al)$	$w(Ca)$	$w(Na)$	$w(K)$
47.58	3.039	0.106 4	1.062	0.897 5	0.521 6	0.103 5

1.1.2　实验仪器

恒温磁力搅拌器S10-2（上海司乐仪器有限公司）；电动搅拌机HD2010W（上海司乐仪器有限公司）；电子天平ME204E/02（梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司）；电热鼓风干燥箱（绍兴市上虞区泸越仪器设备厂）；回转电子炉HF-RZ10.15（咸阳鸿峰窑炉设备有限公司）。

1.2　实验原理及实验步骤

1.2.1　实验原理

采用强酸制弱酸的原理将脱镁渣中的氟回收继续用于萃余酸脱镁，即萃余酸脱镁渣与浓硫酸在高温下反应会产生含水蒸气、SiF_4及HF的混合气体，混合气体直接和萃余酸反应或先将混合气体吸收后再用于萃余酸脱镁，反应结束后剩余的反应料渣为以硫酸镁为主的固体镁肥。此工艺路线分为一步法和两步法，一步法指脱镁渣直接与硫酸反应；两步法指脱镁渣经高温分解待SiF_4和H_2O释放完全后，加入硫酸将剩余的氟释放出来，其反应方程式如下所示。

一步法反应：

$$MgSiF_6\cdot 6H_2O + H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} MgSO_4 + SiF_4\uparrow + 2HF\uparrow + 6H_2O。\quad (1)$$

两步法反应：

$$MgSiF_6\cdot 6H_2O \xrightarrow{\triangle} MgF_2 + SiF_4\uparrow + 6H_2O\uparrow;\quad (2)$$

$$MgF_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\triangle} MgSO_4 + 2HF\uparrow。\quad (3)$$

1.2.2　实验步骤

称取一定量的萃余酸脱镁渣与硫酸进行预混合，高温下混合料渣发生分解，分解产生的含氟气体通入萃余酸中进行脱镁，由于脱镁渣与硫酸混合后加热过程中会出现物料成团现象，不利于均匀加热，故选择返料的方式改善加热过程中物料的形态，反应结束后得到镁肥，具体的实验工艺流程如图2所示。

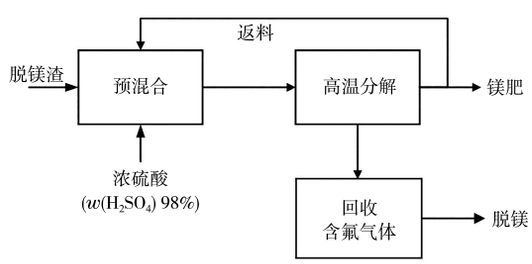


图2　工艺流程

Fig. 2　Process flow

2　结果与讨论

2.1　硫酸添加比例的影响

取脱镁渣20 g，分别按m(硫酸)/m(脱镁渣)

（酸渣比）为0.23、0.25、0.27、0.29、0.31、0.33、0.35、0.37、0.39、0.41的比例将硫酸与脱镁渣预混合后送入烘箱反应，反应温度175 ℃，反应时间2 h，不同硫酸添加量对氟逸出率的影响如图3所示。由图3可知，随着硫酸量增加，脱镁渣中氟的逸出率升高，当酸渣比为0.35时脱氟率可达到96.72%以上，综合考虑生产成本，因此优选酸渣比为0.35。

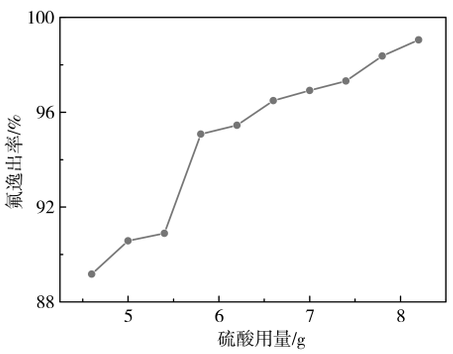


图3　不同硫酸添加量对氟逸出率的影响

Fig. 3　Effect of different sulfuric acid addition on fluorine escape rate

2.2　反应温度的影响

取脱镁渣20 g，酸渣比为0.35将硫酸与脱镁渣预混合后，分别在温度为90、105、130、145、160、175、190、215 ℃的烘箱中进行反应，反应时间2 h，反应温度对氟逸出率的影响如图4所示。由图4可知，当温度小于160 ℃时，随着温度升高，氟逸出率急剧增加，而温度大于160 ℃时氟逸出率随温度变化不大，为确保较高的氟逸出率，反应温度优选160 ℃。

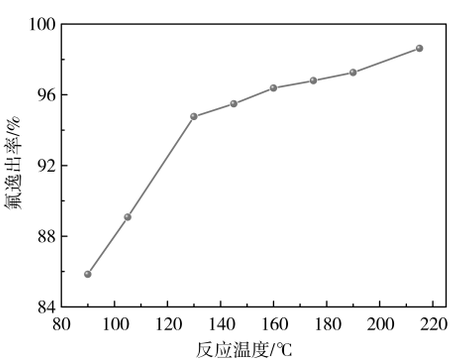


图4　不同反应温度对氟逸出率的影响

Fig. 4　Effect of different reaction temperature on fluorine escape rate

2.3　返料比的影响

按m(脱镁渣)/m(返料）为0.25、0.30、0.50、1.00、1.50，且硫酸添加量与脱镁渣质量比为0.35，三者混预混合后放入烘箱中加热反应，反应温度为165 ℃、反应时间2 h，目的是通过控制返料与脱镁渣的质量比，确保脱镁渣在反应过程中保持分散的状态，返料比对脱氟的影响见表3。由表3可知，当脱镁渣质量与返料质量比小于1时，反应过程中脱镁渣保持颗粒的状态；当脱镁渣与返料质量比大于1时，脱镁渣在反应过程中物料成团，影响物料传热和设备的正常运行，因此优选脱镁渣和返料的质量比为1。

表3　返料比对脱氟的影响

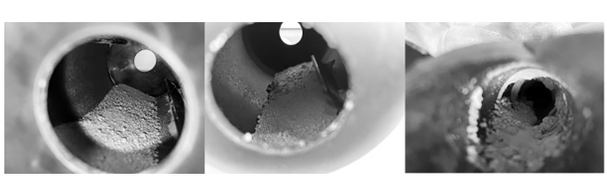
Table 3　Effect of return ratio on defluorination

m(脱镁渣)/m(返料)	成团情况	最终反应料渣w(F)/%
0.25	不成团	0.88
0.30	不成团	1.40
0.50	不成团	1.32
1.00	不成团	0.45
1.50	成团严重	1.13

2.4　材质选择和腐蚀实验

由于脱镁渣是在高温下反应，过程中会同时产生大量的水蒸气和含氟气体（H_2SiF_6、HF、SiF_4等），这就要求反应装置材质要耐高温、耐酸腐蚀。通过查阅文献[6-8]，耐高温且耐含氟酸腐蚀的材质有无压烧结的碳化硅、烧结的聚四氟乙烯涂层及哈氏合金（HC276）。此外，由于反应料渣在加热过程中对不同材质的黏附性不同，实验测试了物料在1:1返料、硫酸加入量为脱镁渣的0.35倍、反应温度190 ℃、反应时间2 h下对不同材质的粘结情况，见图5。由图5可知，物料在HC276、碳化硅和烧结聚四氟乙烯图层的反应器中均能保持颗粒或粉状，未出现明显的粘结，表明这3种材质均能运用于脱镁渣的反应中。但考虑了设备成本及后期的加工、维护，本研究暂时选择了HC276合金作为反应装置的材质，并在不同工况下进行了腐蚀性测试，结果如表4和图6所示。

由表4可知，HC276合金在各种工况下均有良好的耐腐蚀性能（腐蚀速率小于0.5 mm/a），由此可知干法工艺反应设备可采用HC276材质。



a. HC276　b. 聚四氟乙烯烧结涂层　c. 碳化硅材质

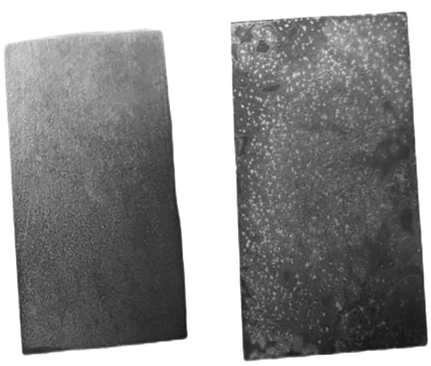
图5　脱镁渣在不同材质反应后情况

Fig. 5　The condition of demagnesia slag after reaction of different materials

表4　HC276材质在各种工况下的腐蚀情况

Table 4　Corrosion of HC276 material under various working conditions

工况	温度/℃	蚀斑情况	腐蚀速率/(mm·a^{-1})
w(HF)30%氟硅酸	80	明显蚀斑	0.06
脱镁渣	80	轻微蚀斑	0.02
脱镁渣+硫酸(w(H_2SO_4)35%)	140	明显蚀斑	0.21
脱镁渣+返料(质量比1:1)	140	明显蚀斑	0.05



a. 轻微腐蚀　　b. 严重腐蚀

图6　轻微腐蚀和严重腐蚀的HC276试片

Fig. 6　HC276 test plates of slightly corroded and severely corroded

2.5　加热设备选择

由于该工艺路线需要在高温环境下进行反应，除了主要反应能耗外，脱镁渣中大量的结晶水和自由水蒸发也需要热量，带来了一定的设备投资和能耗成本。因此，根据实验结果反馈，分别从直接加热、间接加热和微波加热不同的加热方式角度，选择了几种对应的设备进行了成本测算。

1）直接加热　直接加热设备选择转筒鼓风干燥机，直接加热方式会导致大量热空气带出且热无法回收，能耗较高，以燃煤热风折算，每1 kg脱镁渣需要标准煤0.25 t，吨脱镁渣能源成本约400元。外排气体组成如表5所示，此时含氟气体中氟含量较少，有大量出口尾气，其出口温度较高（设计温度120 ℃），因此吸收设备需要额外设置耐氟硅酸的石墨换热器进行强制降温。

表5　直接干燥法含氟气体组成

Table 5　Fluorine gas composition by direct drying method　　%

w(SiF_4+HF)	w(H_2O)	w(CO_2)	w(N_2)	w(O_2)
15.66	24.05	16.59	40.80	2.90

2）间接加热　经过比较，间接加热设备选择真空桨叶和管束式干燥机较为合适，真空桨叶由于对强度要求较高，桨叶厚度需达到10 mm以上，而管束干燥机通常要求桨叶厚度3~5 mm，干燥强度通常在4~6 kg/m^2。真空桨叶干燥机蒸汽消耗约1.2 kg/kg，管束干燥机蒸汽消耗约1.3 kg/kg。由选材实验可知，针对该工艺路线，能用于工业化装置的金属材质为HC276，当前HC276材质约25万元/t。由此推算出1万t/a脱镁渣的处理量对于设备投资和能耗如表6所示，对比之下间接加热方式投资巨大，工业化存在一定难度。此外，碳化硅材质价格和HC276价格相当（1.0万~1.2万元/m^2），而烧结聚四氟乙烯涂层虽然价格便宜（约2 000元/m^2），但耐磨性较差，加工设备受烧结炉尺寸限制，同时没有相关使用案例。

表6　真空桨叶干燥机和管束干燥机投资和运行费用

Table 6　Investment and operating costs of vacuum blade dryer and tube bundle dryer

项目	蒸汽消耗/(t·t^{-1})	能源成本/(元·t^{-1})	设备面积/m^2	反应设备投资/万元
真空桨叶干燥机	0.972 0	194.4	225	810
管束干燥机	1.012 5	202.5	250	300

3）微波加热　接着思考采用隧道窑式全封闭微波反应器加热，微波能耗约为1.5 kW·h/kg，每吨产品能源消耗约为850元，1万t/a处理量设备投资约1 000万元。经测算，处理1 t脱镁渣回收折纯氟硅酸0.43 t，硫酸消耗0.35 t，回收镁肥0.58 t，氟硅酸按400元/t，镁肥按800元/t，硫酸450元/t，则处理成本在478.5元时才能保持收支平衡。

综上所述，可知该干法路线目前难以实现收支平衡。

2.6　萃余酸吸收含氟气体脱镁实验

将20 g脱镁渣、7 g浓硫酸和一定质量的返料在聚四氟乙烯瓶内搅拌均匀后，放置在165 ℃的电热板上反应2 h。首先开展了萃余酸直接吸收含氟气体脱镁实验，吸收前后如图7所示，萃余酸与含

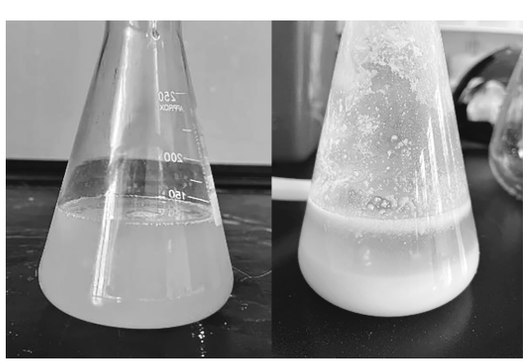


图7　吸收含氟气体前后萃余酸中的现象

Fig. 7　Phenomena of raffinate before and after absorption of fluorine gas

氟气体接触后立即产生明显白色沉淀，但沉淀较为细小，导致过滤困难，且小规模反应难以控制气液结晶反应过程，遂未开展萃余酸直接吸收含氟气体的深入研究。后续思考改用先吸收后脱镁的方式，即采用三级吸收含氟气体，一级吸收液为含氟溶液，二级吸收液、三级吸收液均为自来水，整个吸收过程保持处于微负压状态。脱镁渣中分解出的含氟气体经过三级吸收，实验情况如表7所示。

表7　含氟气体吸收实验结果

Table 7　Results of fluorine gas absorption test

项目	反应前		反应后			吸收率/%
	质量/g	w(F)/%	质量/g	w(F)/%	F增量/g	
预混合渣	53.55	12.03	26.060	0.95	−6.20	−96.15
一级吸收液	167.07	30.69	175.50	32.42	5.63	90.79
二级吸收液	299.75	0	300.60	0.03	0.09	1.45
三级吸收液	168.29	0	159.84	0.00	0.00	0

由表8可知，脱镁渣中氟逸出率可达到95%以上，且逸出的含氟气体绝大部分在第一级吸收中被吸收，吸收后的w(F)可达32.42%，前两级吸收占比92.24%，其中氟吸收率较低可能是由于实验过程中的跑冒滴漏导致。一级吸收中的氟浓度完全满足萃余酸脱镁的浓度要求，按萃余酸实物量的10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%添加一级吸收液与萃余酸混合进行脱镁，实验结果见表8，萃余酸经一级吸收液脱镁后，w(Mg)基本在1%以下。由此可见该工艺路线从技术上来看是完全可行的。

表8　一级吸收液-萃余酸脱镁实验

Table 8　Primary absorption-raffinate demagnesium test

m(一级吸收液)/m(萃余酸)	w(Mg)/%	m(一级吸收液)/m(萃余酸)	w(Mg)/%
0.10	1.43	0.30	0.56
0.15	0.98	0.35	0.37
0.20	0.85	0.40	0.24
0.25	0.66		

3　结论

（1）两步法工艺路线从技术上可行，通过优化工艺条件预混合渣脱氟率达95%以上，实验室条件下，经过两级吸收可回收绝大部分氟，吸收率达到92.24%，同时可得到质量分数32.42%的含氟酸用于脱镁，工艺整体可行。

（2）一步法工艺路线从经济上较难实现收支平衡，由于产物的价值较低，操作条件较为苛刻，结合设备投资和运行成本来看，较为合适的反应器为管束干燥机，但管束干燥机仍难以实现收支平衡。

（3）结合技术和经济来看，在未找到更合适的工艺和更可靠、廉价的材料时，该路线目前难以实现工业化，但值得继续深究。

［参考文献］

［1］ 陶隆海，王永杰，段家堂，等.湿法磷酸副产渣酸和萃余酸研究进展与展望[J].无机盐工业，2024，56(3)：12-18，79.
TAO L H，WANG Y J，DUAN J T，et al. Research progress and prospects of sludge acid and raffinate acid by-product of wet-process phosphoric acid [J]. Inorganic Chemicals Industry，2024，56(3)：12-18，79.

［2］ 吴邦文，蒋世国，田仁道，等.湿法磷酸净化副产萃余酸脱镁技术研究[J].磷肥与复肥，2021，36(4)：28-30.
WU B W，JIANG S G，TIAN R D，et al. Study on removal of magnesium in raffinate acid produced in WPA purification process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2021，36 (4)：28-30.

［3］ 杨俊，石通杉，张灿，等.一种湿法磷酸循环脱镁的工艺：CN202410038101.1[P].2024-04-12.

［4］ 曹宇，王永红，张启万，等.萃余酸生产工业级磷酸一铵、磷酸二氢钾和肥料级磷酸一铵的方法：CN202011636619.3[P].2021-04-09.

［5］ 杜怀明，罗容珍，刘兴勇，等.氟硅酸化学沉淀法净化萃余酸中的镁[J].数理统计与管理，2013，32(3)：391-400.
DU H M，LUO R Z，LIU X Y，et al. Using H_2SiF_6 to precipitate magnesium from raffinate of wet-process phosphoric acid purification by chemical precipitation [J]. Journal of Applied Statistics and Management，2013，32(3)：391-400.

［6］ CROOK P，MANNING P.哈氏合金在无机化学品中的耐蚀性[C]//中国石油和化学工业协会，中国化工学会，中国防腐技术协会.2002中国国际腐蚀控制大会论文集.北京：[出版者不详]，2002：298-302.
CROOK P，MANNING P. Corrosion resistance of Hastelloy alloys in inorganic chemicals[C]//China Petroleum and Chemical Industry Association，China Chemical Society，China Anti Corrosion Technology Association. Proceedings of the 2002 China International Corrosion Control Conference. Beijing：[s.n.]，2002：298-302.

［7］ 薛蕊楠，樊乾国，杨浩，等.一种硅酸铝-碳化硅耐高温耐硅蒸汽腐蚀涂层及其制备方法：CN202210621984.X[P].2023-02-10.

［8］ 董清世，张浩霖，陈荣.一种聚四氟乙烯涂层钢辊：CN202223262593.8[P].2023-04-07.