◆磷氟产业耦合与高端材料创制◆

磷肥企业向氟化工布局探讨

程僖龙

（湖北大峪口化工有限责任公司，湖北 荆门 433009）

［摘 要］磷矿中伴生的氟资源主要以氟磷灰石的形式存在，在湿法磷酸生产过程中逸出的氟会被水吸收转化为氟硅酸。氟硅酸的回收利用或梯级利用是目前磷肥行业和氟化工行业研究的热点和重点，其可作为生产无水氟化氢的原料，不仅可以提升企业的经济效益，又有助于解决我国萤石资源短缺的难题。磷肥企业可依据氟硅酸法制无水氟化氢开发一条氟化工产业链，发展含氟湿电子化学品以及含氟电子特气，例如电子级氢氟酸、电子级氟化铵、四氟化碳以及三氟化硼等高端产品，提高产品的附加值。

［关键词］磷肥企业；氟硅酸；无水氟化氢；氟化工

［中图分类号］TQ124.3 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2024）09-0048-05

Layout of phosphate fertilizer enterprises towards fluorine chemical industry

CHENG Xilong

（*Hubei Dayukou Chemical Co., Ltd., Jingmen* 433009, *China*）

Abstract: Fluorine resources are often associated with phosphate rock, and the fluorine mainly exists in the form of fluorapatite. The fluorine released during the production process of wet-process phosphoric acid is absorbed by water and converted into fluorosilicic acid. The recycling or cascade utilization of fluorosilicic acid is currently a hot topic and focus of research in the phosphate fertilizer industry and fluorine chemical industry. It can be used as a raw material for producing anhydrous hydrogen fluoride, which can not only improve the economic benefits of enterprises, but also help solve the problem of fluorite resource shortage in China. Phosphate fertilizer enterprises can develop a fluorine chemical industry chain based on the fluorosilicic acid method to produce anhydrous hydrogen fluoride. They can develop high-end products such as fluorine-containing wet electronic chemicals and fluorine-containing electronic specialty gases, including electronic grade hydrofluoric acid, electronic grade ammonium fluoride, carbon tetrafluoride and boron trifluoride, to increase the added value of products.

Key words: phosphate fertilizer enterprises; fluorosilicic acid; anhydrous hydrogen fluoride; fluorine chemical industry

0 引言

2024年1月3日，工业和信息化部等八个部门联合发布《推进磷资源高效高值利用实施方案》，提出要基于伴生资源加快扩大氟硅酸法无水氟化氢产能。目前我国氟资源主要为萤石，但是随着萤石资源日益紧缺，亟须开辟一条新的氟资源获取路径。磷矿中伴生有质量分数2%～4%的氟，在湿法磷酸生产过程中以副产品氟硅酸的形式存在，企业可以合理利用氟硅酸，将其转化为附加值更高的氟化氢以及一系列含氟电子化学品，不仅能够缓解萤石资源短缺的问题，而且能够提高企业的经济效益。

目前国内有不少磷肥企业已经开始向氟化工行业进军，与氟化工行业龙头企业合作建设氟硅酸法无水氟化氢装置，但是磷肥行业内尚未布局无水氟化氢的下游产业链，仅仅只是将无水氟化氢产品外售给其余的氟化工企业，自身并没有将其进一步转化成更高附加值的产品。笔者将讨论磷肥企业布局氟化工产业链的可能性。

1 湿法磷酸生产过程中氟回收工艺

1.1 湿法磷酸中含氟物流

湿法磷酸生产工艺中的氟回收主要集中在浓缩系统，小部分的氟在尾气洗涤部分被吸收。湿法磷酸生产过程的含氟物流如图1所示。

［收稿日期］2024-08-20

［作者简介］程僖龙（2000-），男，湖北武汉人，助理工程师，研究方向为磷氟化工。E-mail：2997364811@qq.com

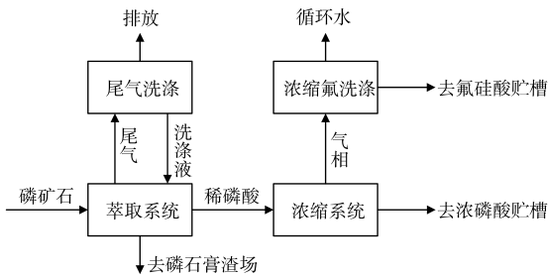

图 1　湿法磷酸生产中含氟物流

Fig. 1　Fluorine containing logistics in wet-process phosphoric acid production

1.2　浓缩系统氟回收工艺

在湿法磷酸浓缩过程中，大量的氟以 SiF_4 和 HF 的形式逸出，在氟洗涤塔中被水吸收生成 H_2SiF_6，并产生硅胶（$SiO_2 \cdot nH_2O$），化学反应式如下：

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6; \quad (1)$$

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

$$3SiF_4 + (n+2)H_2O = 2H_2SiF_6 + SiO_2 \cdot nH_2O; \quad (3)$$

$$H_2SiF_6 \xlongequal{\triangle} SiF_4\uparrow + 2HF\uparrow。 \quad (4)$$

湿法磷酸浓缩基本采取真空蒸发和强制循环，由蒸发器来的含氟气体经过除沫器后进入氟洗涤系统，氟洗涤系统采用双洗涤塔两级洗涤，第一氟洗涤塔中吸收的高浓度氟硅酸可作为成品氟硅酸排放至氟硅酸贮槽[1]。氟回收工艺流程见图 2。

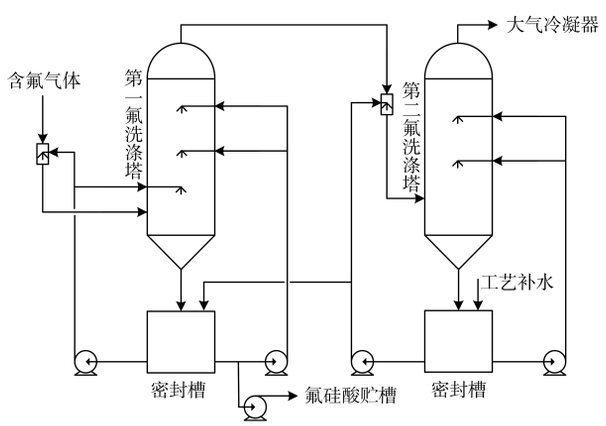

图 2　氟回收工艺流程

Fig. 2　Fluorine recovery process flow

2　氟硅酸制无水氟化氢

无水氟化氢是氟化工的重要基础原料，在新能源、电子、制冷剂、医药、橡胶等领域皆有重要的应用。氟硅酸制无水氟化氢是目前磷肥企业进入氟化工行业的一个重要切入点。能否做好无水氟化氢产业决定了企业是否能够向氟化工行业发展。

氟硅酸法制无水氟化氢关键在于氟和硅的分离以及氢氟酸的有效回收，按反应步骤和原理不同可归纳为以下 6 类：热解法、硫酸分解法、氟硅酸盐分解法、氟硅酸合成氟化钙制备氟化氢法、氟硅酸合成氟化氢钠/钾/铵（或氟化铵）制备氟化氢法、氟硅酸合成氟硅酸铵制备氟化氢联产氟化钠法[2]。目前国内氟硅酸法制无水氟化氢已实现工业化的工艺主要有两种，一是瓮福（集团）有限责任公司（以下简称瓮福集团）的硫酸分解法，二是多氟多新材料股份有限公司（以下简称多氟多）的氨水法。

2.1　浓硫酸与氟硅酸反应制无水氟化氢

瓮福集团采用浓硫酸与氟硅酸反应制备无水氟化氢，该工艺是目前较为成熟的氟硅酸法生产氟化氢的技术路线[3]，具有工艺简单、原料成本低等优点。浓硫酸在生产过程中不消耗，只是吸收水转变为稀硫酸（工艺流程见图 3），可回用到肥料生产系统，以降低生产成本。

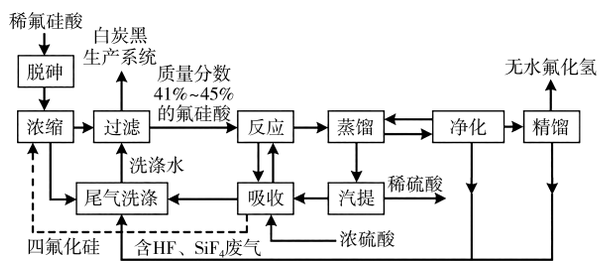

图 3　瓮福集团制备无水氟化氢工艺流程[4]

Fig. 3　Preparation process of anhydrous hydrogen fluoride in Wengfu Group

2.2　氟硅酸与氨水反应制无水氟化氢

多氟多自主研发了以氟硅酸与氨水反应制无水氟化氢联产白炭黑生产工艺[5]。该工艺所得产品纯度较高，且具有装置运行稳定、安全系数高、能耗低等优点，但反应流程较长（见图 4）。

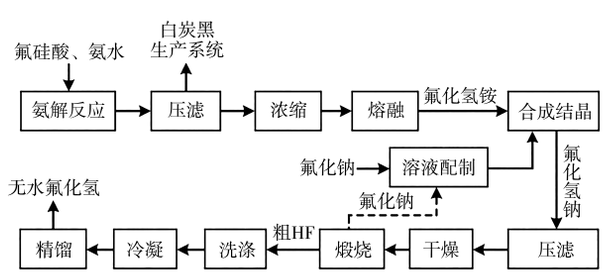

图 4　多氟多制无水氟化氢联产白炭黑工艺流程[4]

Fig. 4　Preparation process of anhydrous hydrogen fluoride and co-production white carbon black in Do-Fluoride

3　无水氟化氢下游产品方向

磷肥企业自身副产的氟资源是其天然的优势，但是目前仅对氟资源利用到无水氟化氢这一中间产品，并没有形成更高附加值的产品，后续的氟化工产业链是企业需要好好考虑的部分。

根据国内目前氟化工以及高端电子化学品的发展现状，无水氟化氢的下游产品方向主要包括两个，一是含氟湿电子化学品，二是含氟电子特气。

3.1 含氟湿电子化学品

湿电子化学品是指电子工业专用的化学品和化工材料，其产品的成分纯度通常大于99.99%，是一种对杂质离子和微粒数具有严格要求的液体化学试剂。目前湿电子化学品主要应用在集成电路、新型显示、印制电路板和光伏领域，主要作用为清洗液、刻蚀液、显影液等，具有非常好的发展前景。

含氟湿电子化学品主要包括电子级氢氟酸（HF）、电子级氟化铵（NH_4F）、电子级氟化氢铵（NH_4HF_2）、缓冲氧化蚀刻剂（BOE）（由电子级HF、电子级NH_4F按照一定比例配制而成）等。

3.1.1 电子级氢氟酸

1） 主要用途 应用于半导体集成电路、显示面板、光伏领域。（1）用于晶圆表面清洗、芯片加工过程中的清洗和蚀刻等工序；（2）在太阳能光伏行业中，用于硅片表面清洗、刻蚀等制程；（3）硅锭到硅片，再到电池片的第一道工艺程序清洗制绒环节会用到电子级氢氟酸；（4）在液晶显示器行业，用于玻璃基板清洗，氮化硅、二氧化硅蚀剂等；（5）还可用作分析试剂、原子能工业化学试剂和制备高纯度的含氟化学品。

2） 质量规范 湿电子化学品的应用场景对产品的等级要求有所不同，共分为EL、UP、UP–S、UP–SS、UP–SSS 5个等级。太阳能电池光伏领域对洁净度要求相对较低，仅需达到EL等级；显示面板领域一般要求达到UP、UP–S等级；半导体领域，分立器件对超净高纯试剂等级要求相对较低，基本集中在UP等级；集成电路用超净高纯试剂的纯度要求最高，中低端领域（8英寸及以下晶圆制程）要求达到UP–S、UP–SS等级，部分高端领域（大硅片、12英寸晶圆制程）要求达到UP–SSS等级。

3） 生产工艺 生产工艺流程见图5。电子级氢氟酸主要由无水氟化氢通过精馏制得，工艺中关键在于精馏前的预处理步骤，通过强氧化剂作用，使得原料中的部分杂质氧化成更高价态，从而改变杂质的物理性质，方便后续去除[6]。

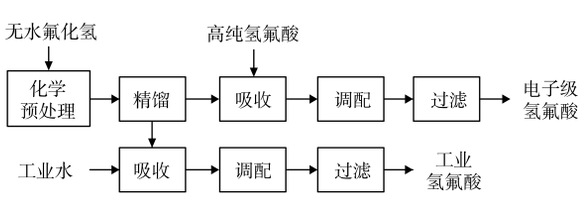

图5 电子级氢氟酸生产工艺流程

Fig. 5 Electronic grade hydrofluoric acid process flow

4） 市场行情 据百川盈孚数据统计，2024年4月30日，EL、UP、UP–S、UP–SS、UP–SSS级氢氟酸价格分别为6 300、6 800、8 300、9 800、13 000元/t。2022—2024年电子级氢氟酸价格走势见图6。

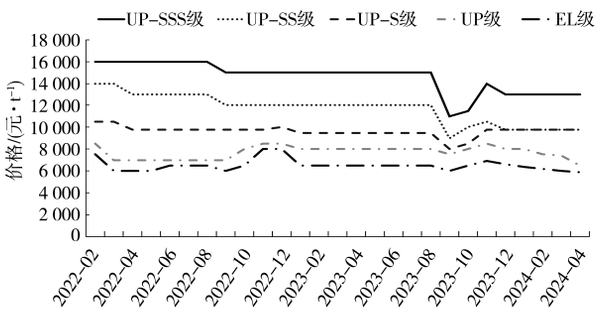

图6 2022—2024年电子级氢氟酸价格走势

Fig. 6 Price trend of electronic grade hydrofluoric acid from 2022 to 2024

3.1.2 电子级氟化氢铵腐蚀液

氟化氢铵是一种重要的无机化合物，常用于金属表面处理、冶金工业、半导体、光伏发电等领域，其主要作用为玻璃刻蚀剂、金属表面处理剂、半导体清洗刻蚀等。

生产工艺：氟化氢铵的主要生产工艺包括氟化氢–液氨法、氟硅酸–氨法、氢氟酸中和法等。

（1）氟化氢–液氨法[7]：根据工艺的不同还分为液相法和气相法，但是反应原理均相同，氟化氢和液氨以2∶1的摩尔比通入反应釜中反应。液相法主要优点是成本低、工艺条件温和且生产过程易控制；气相法则相反，但是气相法因产品不含水所以纯度更高且更易储存。化学反应式如下：

$$2HF + NH_3 \longrightarrow NH_4HF_2。 \quad (5)$$

（2）氟硅酸–氨法：采用氟硅酸和氨水在一定条件下反应制取氟化铵，然后通入无水氟化氢制得氟化氢铵[8]，主要流程分为两个部分，一是氟化铵的合成，包括晶种制备、氨解和过滤洗涤；二是氟化氢铵的合成，包括合成、过滤和干燥，同时该工艺还能联产白炭黑。化学反应式如下：

$$H_2SiF_6 + 6NH_3\cdot H_2O + nH_2O = 6NH_4F + SiO_2\cdot nH_2O + 4H_2O; \quad (6)$$

$$NH_4F + HF = NH_4HF_2。 \quad (7)$$

市场行情：根据2023年氟化氢铵市场分析，目前氟化氢铵的市场供需相对平衡。2022年我国氟化氢铵总产量约24.72万t，需求量约22.87万t，产品均价11 286元/t。2014—2022年我国氟化氢铵行业供需情况及产品价格见图7。

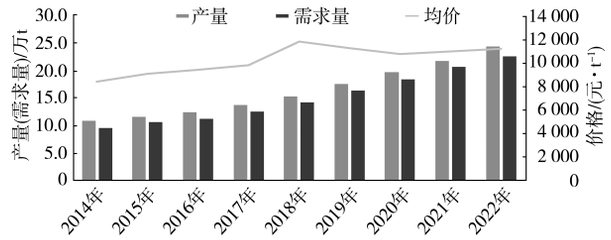

图7　2014—2022年我国氟化氢铵市场供需及产品价格

Fig. 7　Supply and demand of ammonium hydrofluoride market and product prices in China from 2014 to 2022

3.2　含氟电子特气

电子气体包括大宗电子气体和特种电子气体，是集成电路、显示面板、半导体照明、光伏等行业生产制造过程中不可或缺的关键材料，是集成电路制造的第二大材料，仅次于硅片，占晶圆制造成本的15%左右。特种电子气体主要应用于光刻、刻蚀、成膜、清洗、掺杂、沉积等工艺环节。电子特气按制程可分类为外延、注入/掺杂、刻蚀、成膜和清洗阶段，具体可见表1，其中含氟电子特气占据了不少部分。

表1　电子特气分类

Table 1　Classification of electronic special gases

制程	气体品种
外延	SiH_4、Si_2H_6、Si_3H_8、SiH_2Cl_2、$SiHCl_3$、$SiCl_4$、Si_2Cl_6、SiF_4、Si_2F_6、$^{28}SiHCl_3$、$^{28}SiF_4$、$SiH(CH_3)_3$、$Si(CH_3)_4$、$SiH[N(CH_3)_2]_3$、$Si[N(CH_3)_2]_4$、GeF_4、HCl、GeH_4、Ge_2H_6、$Ge(CH_3)_4$、$Ge(CH_3)_3H$、H_2S、H_2Se、SbH_3、SnH_4…
注入/掺杂	PH_3、AsH_3、PF_3、PF_5、AsF_3、AsF_5、BF_3、$^{11}BF_3$、GeF_4、$^{72}GeF_4$、BCl_3、BBr_3、B_2H_6、$B(CH_3)_3$、$B(C_2H_5)_3$…
刻蚀	CH_3F、CH_2F_2、CHF_3、CF_4、C_2HF_5、C_2F_6、C_3F_6、C_3F_8、CF_3I、C_4F_6、C_4F_8、C_5F_8、NF_3、SF_6、XeF_2、HCl、Cl_2、HBr、BCl_3、COS、CO…
成膜	WF_6、MoF_6、IrF_6、TeF_6、NH_3、N_2O、NO、C_3H_6、CH_4、C_2H_4、C_3H_8…
清洗	CH_3F、CH_2F_2、CHF_3、CF_4、C_2HF_5、C_2F_6、C_3F_6、C_3F_8、C_4F_8、C_5HF_7、HF、F_2、NF_3、SF_6、COF_2、ClF_3、BrF_3、HCl、F_2/N_2、CO_2…

2018—2023年我国含氟电子特气市场规模及增速见图8。从图8中可以看出，我国含氟电子特气市场规模呈逐年上涨趋势。

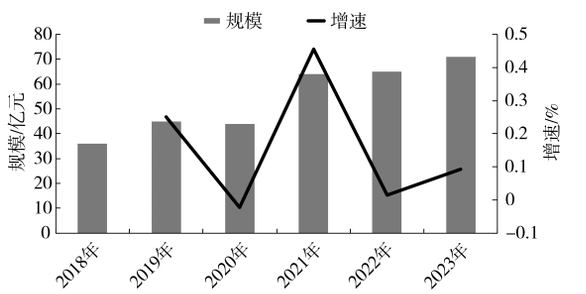

图8　2018—2023年我国含氟电子特气行业市场规模及增速

Fig. 8　Market size and growth rate of fluorinated electronic special gases in China from 2018 to 2023

3.2.1　三氟化硼（BF_3/$^{11}BF_3$）

三氟化硼有着广泛的应用领域，可用于半导体器件和集成电路生产的离子注入和掺杂，规格要求分别为BF_3/5N（99.999%）、^{11}BF3/3N（99.9%）。除此之外，BF_3还可应用于：（1）有机反应催化剂；（2）焊接用焊剂，也可作钢或其他金属表面硼化处理剂的组分；（3）制造火箭的高能燃料；（4）光纤工业重要原料之一。

由氢氟酸作为原料的BF_3合成路线有以下两种。

（1）由硼砂和液体氢氟酸制备。硼砂逐渐地加到氢氟酸中，当反应完毕后，升高温度以使水分蒸发，然后和硫酸反应制得BF_3。

（2）由硼酸和氟化氢制备，化学反应式如下：

$$H_3BO_3 + 3HF \longrightarrow BF_3\cdot 3H_2O; \quad (8)$$

$$BF_3\cdot 3H_2O \longrightarrow BF_3 + 3H_2O。 \quad (9)$$

三氟化硼的水络合物经过加压和减压两次蒸馏分解，同时还生产氟硼酸，其浓水溶液加热时分解，并析出三氟化硼和氟化氢，化学反应式如下：

$$HBF_4 \longrightarrow BF_3 + HF。 \quad (10)$$

市场行情：^{11}B和$^{11}BF_3$的市场需求量大，且呈现上升趋势。据估计，2023年全球^{11}B和$^{11}BF_3$的市场规模达10亿美元，其中$^{11}BF_3$占比约为80%。截至2023年11月，5N级BF_3市场价格为2 500～2 800元/kg。

3.2.2　四氟化碳（CF_4）

CF_4是微电子工业中用量较大的等离子蚀刻气体，用于硅薄膜材料的蚀刻和电子器件表面清洗。电子级CF_4已在国内集成电路企业批量使用，实现了部分替代进口。CF_4主要采用氟–碳/石墨直接化合法生产，也可采用HF作原料制备。

以HF为原料之一的CF_4合成路线有以下几种[9]。

（1）烷烃直接氟化法：在催化剂存在下，使甲烷与Cl_2和HF于气态下反应制备CF_4。化学反应式如下。

$$CH_4 + 4Cl_2 + 4HF \longrightarrow CF_4 + 8HCl。 \quad (11)$$

（2）氟氯甲烷氟化法：在填充CrO_2F_2催化剂的流化床反应器中使CF_3Cl与HF反应，通过多段反应生产高纯CF_4。所用催化剂可通过Cr（Ⅲ）氢氧化物与HF在200～600 ℃下反应，或$CrF_3\cdot 3H_20$在O_2存在下于350～750 ℃下加热制得。化学反应式如下。

$$CF_3Cl + HF \longrightarrow CF_4 + HCl。 \quad (12)$$

市场行情：目前我国半导体工厂的四氟化碳50%来自日本，国内广东华特气体股份有限公司、江苏南大光电材料股份有限公司、昊华成都科技有

限公司、江苏雅克科技股份有限公司、中国船舶集团有限公司第七一八研究所等企业均在积极布局氟碳类气体，其中，成都科美特特种气体有限公司四氟化碳年产能为1 200 t，气体纯度高、质量稳定。四氟化碳的需求将会显著增加，2021年大陆地区四氟化碳需求量超过3 000 t，2025年有望超过8 000 t。

3.2.3 氟甲烷（CH_3F）

氟甲烷是一种在常温常压下无毒、可液化的气体，其广泛应用于集成电路中，作为等离子刻蚀材料用于蚀刻硅化物的薄膜。

以无水氟化氢（AHF）作为原料的CH_3F合成路线有以下几种。

（1）一氯甲烷（CH_3Cl）与AHF反应[10]，化学反应式如下。

$$CH_3Cl + HF \xrightarrow[\text{催化剂}]{\triangle} CH_3F + HCl。 \quad (13)$$

（2）甲醇（CH_3OH）或二甲醚（CH_3OCH_3）与AHF反应[10]，化学反应式如下。

$$CH_3OH + HF \xrightarrow[\text{催化剂}]{\triangle} CH_3F + H_2O; \quad (14)$$

$$CH_3OCH_3 + 2HF \xrightarrow[\text{催化剂}]{\triangle} 2CH_3F + H_2O。 \quad (15)$$

市场行情：未来在电子特气行业景气度提升等积极因素推动下，我国电子级氟甲烷市场空间将有所扩展。我国电子级氟甲烷行业集中度较高，龙头企业占据市场主导地位。中船（邯郸）派瑞特种气体股份有限公司、金宏气体股份有限公司等为我国电子级氟甲烷代表企业。金宏气体股份有限公司专注于特种气体以及大宗气体的生产及销售，公司正在积极推进电子级八氟环丁烷、电子级氟甲烷以及电子级六氟丁二烯产业化建设；公司半年报显示，2023年上半年公司实现营收11.3亿元，同比增长21.9%。

4 结束语

由目前国内政策可以看出，磷肥企业发展磷氟化工向高端精细化工方向形成产业链是必然的。并且，根据近几年国内磷肥市场行情可以看出，随着磷矿石等原料价格上涨和磷肥产品附加值普遍偏低，仅发展磷肥产品无法给企业带来非常高的经济效益。磷肥企业想要提高自身的经济效益必须进行转型发展，利用好磷氟资源向高端精细化工产品发展，但是目前电子化学品行业的进入门槛较高，存在较长的产品验证期，投资回报期较长，企业需要结合自身和市场来考虑发展方向。

[参考文献]

[1] 化学工业部建设协调司,化工部硫酸和磷肥设计技术中心.磷酸 磷铵 重钙技术与设计手册[M].北京:化学工业出版社,1996.
Construction Coordination Department of the Ministry of Chemical Industry, Sulfuric Acid and Phosphate Fertilizer Design Technology Center of the Ministry of Chemical Industry. Technical and Design Manual for Phosphoric Acid, Ammonium Phosphate and Triple Superphosphate [M]. Beijing: Chemical Industry Press,1996.

[2] 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. Process Technology and Research Progress of Hydrofluoric Acid Production from by - Product Fluosilicic Acid in Phosphate Rock Processing [J]. Henan Chemical Industry, 2023, 40(9): 12-15.

[3] 冯胜波,何勇岗,陈维,等.一种氟化氢的生产方法及系统:CN116409751A[P].2023-07-11.
FENG S B, HE Y G, CHEN W, et al. A method and system for producing hydrogen fluoride: CN116409751A[P]. 2023-07-11.

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

[5] 李世江,杨华春,周小平,等.一种无水氟化氢的制备方法及装置:CN114804030A[P].2022-07-29.
LI S J, YANG H C, ZHOU X P, et al. A method and device for preparing anhydrous hydrogen fluoride: CN114804030A[P].2022-07-29.

[6] 杨英春,曹玉宽.一种电子级氢氟酸的生产工艺方法:CN111825060A[P]. 2020-10-27.
YANG Y C, CAO Y K. A production process method for electronic grade hydrofluoric acid: CN111825060A [P]. 2020-10-27.

[7] 叶文龙,黄少清,丛海辉.我国氟化铵、氟化氢铵生产、技术现状及发展趋势[J].化工生产与技术,2011,18(6):12-14.
YE W L, HUANG S Q, CONG H H. The Current Situation and Development Direction of Ammonium Fluoride and Ammonium Bifluoride Production Technology in China [J]. Chemical Production and Technology,2011,18(6):12-14.

[8] 张梅.氟硅酸法制氟化氢铵联产优质白炭黑工艺研究[J].无机盐工业,2010,42(1):55-56.
ZHANG M. Study on technology of co-preparing ammonium Bifluoride and silica white by fluorosilicic acid process [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(1): 55-56.

[9] 于剑昆.四氟化碳的合成与开发[J].化学推进剂与高分子材料,2004,2(3):14-17.
YU J K.Synthesis and development of carbon tetrafluoride [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2004,2(3):14-17.

[10] 耿谦,张琴,姚刚.一氟甲烷制备与提纯技术研究进展[J].低温与特气,2022,40(2):5-8.
GENG Q ,ZHANG Q ,YAO G. Progress in the preparation and purification of fluoromethane [J]. Low Temperature and Specialty Gases,2022,40(2):5-8.