

# 湿法磷酸脱氟工艺的研究现状与发展方向

袁鹏鹏, 彭朝凯, 刘成龙, 陈迎新, 翁孝卿, 李洪强

(武汉工程大学 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430205)

**摘要:**阐述了氟对湿法磷酸生产工艺的影响, 综述了针对湿法磷酸的主要脱氟工艺的原理、应用现状及优缺点。指出了目前湿法磷酸脱氟工艺存在的问题, 并分析了未来的研究发展方向, 以期为我国湿法磷酸中氟资源的综合利用提供参考。

**关键词:**湿法; 磷酸; 脱氟; 去除; 回收; 现状; 进展; 发展方向

**中图分类号:** TQ124.3; TF803.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)01-0009-06

**DOI:** 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.01.002

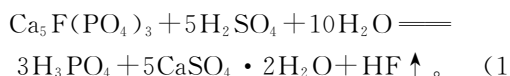
磷酸是制备新能源电池、肥料、饲料等产品的关键性原料<sup>[1-2]</sup>。当前, 磷酸生产工艺主要分为湿法和热法 2 种, 其中湿法磷酸工艺因具有操作简单、适用性更广等优点, 已成为我国磷酸生产的主流工艺<sup>[3-4]</sup>。在湿法磷酸工艺中应用最为广泛的工艺为二水硫酸法。据统计, 目前采用二水硫酸法生产的磷酸产量已占世界磷酸总产量的 80% 左右<sup>[5-7]</sup>。

湿法磷酸产品质量关键取决于生产原料磷矿石的品位。我国磷矿资源丰富, 储量位居世界前列, 但存在丰而不富的缺点<sup>[8]</sup>, 磷矿石平均品位仅为 17% 左右, 属于中低品位矿石<sup>[9]</sup>。矿石中杂质, 如氟、硅、镁、铝、铁等含量较高, 在湿法磷酸生产过程中, 上述杂质会不可避免地进入到磷酸中影响产品质量, 相较而言, 氟元素对湿法磷酸工艺的影响更为突出<sup>[10]</sup>。氟的存在不仅会降低湿法磷酸产品质量, 还有可能污染环境, 危害人体健康<sup>[11]</sup>。因此, 高效脱除湿法磷酸中的氟化物在磷化工领域一直被重点关注, 其对磷化工行业和氟化工行业而言均具有重要意义。

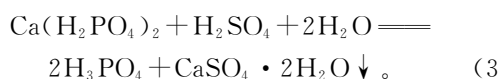
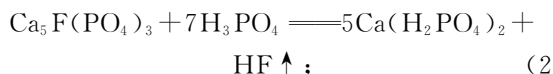
## 1 氟对湿法磷酸生产工艺的影响

二水硫酸法适于处理中低品位磷矿石, 主要是将硫酸和磷矿粉混合, 在一定温度下反应一定

时间后, 将所得产物进行固液分离即可得到磷酸溶液<sup>[12-13]</sup>。总反应方程式可表示为



但在实际工业生产过程中, 上述反应一般分两步进行: 第一步是磷矿溶解在过量的磷酸溶液中, 生成磷酸一钙; 第二步是磷酸一钙料浆和稍过量的硫酸继续反应, 生成二水硫酸钙结晶和磷酸溶液<sup>[14-15]</sup>。两步化学反应方程式如下:



我国磷矿石品位大多为中低品位, 其中伴生的氟品位约为 2%~4%。采用二水硫酸法生产磷酸时, 磷矿石中 65%~70% 的氟化物进入到磷酸, 15%~30% 的氟化物进入到磷石膏, 仅有 5%~10% 以气体形式逸出<sup>[16]</sup>。当大部分氟进入到磷酸时, 磷酸中的硅氟物质的量比会大大降低, 使得磷酸料浆变黏稠, 石膏结晶变细变长, 导致石膏结晶过滤困难, 对生产带来极大影响<sup>[17]</sup>。氟会在磷矿酸解液中生成氟硅酸盐、氟磷酸盐等配合物, 这些配合物在增大磷酸黏度的同时, 还会对二水硫酸钙的结晶和过滤产生不利影响, 造成磷酸运输

收稿日期: 2023-09-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904208, 51974205)。

第一作者简介: 袁鹏鹏(2004—), 男, 本科, 主要研究方向为湿法磷酸氟回收。

通信作者简介: 陈迎新(1996—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为湿法磷酸氟回收。E-mail: cyx971121@163.com。

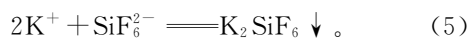
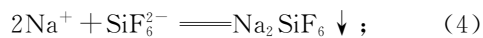
和储存困难;除此之外,磷矿石酸解过程中产生的HF腐蚀性很强,易造成设备损坏,还有可能对人体健康造成巨大威胁<sup>[18-19]</sup>。此外,磷矿石中的伴生氟除了对湿法磷酸生产过程产生较大影响外,还会对磷肥、饲料等后续产品造成很大影响<sup>[20-22]</sup>。因此,脱除湿法磷酸工艺中的氟化物十分重要。

## 2 湿法磷酸脱氟工艺现状

目前,湿法磷酸脱氟的常用方法主要有化学沉淀法、溶剂萃取法、汽提法、蒸发浓缩法、膜分离法、吸附法等。

### 2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是目前技术最成熟、湿法磷酸工业应用最广泛的脱氟方法之一。主要原理是在磷酸处理过程中,向磷酸中加入碱金属盐作为沉淀剂,如钠盐、钾盐等,其与氟化物反应生成氟硅酸钠或氟硅酸钾等沉淀,过滤分离含氟沉淀后,即可达到脱除氟化物的目的。一般情况下,为了强化脱除效果,还可加入助脱氟剂,如硅藻土、白炭黑等<sup>[23]</sup>。其反应方程式如下:



肖冠斌等<sup>[24]</sup>以 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 为脱氟剂脱除湿法磷酸中的氟化物,重点研究了 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 用量、反应温度、反应时间及搅拌速度等对氟化物脱除率的影响。结果表明,最佳试验条件下,磷酸中氟化物脱除率为42.68%。王保华<sup>[25]</sup>研究了以 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 为脱氟剂脱除湿法磷酸工艺中的氟,结果表明,在搅拌速度250 r/min、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 加入量为理论用量130%、反应时间90 min、反应温度50℃条件下,脱氟率可达80%以上。侯琳琳等<sup>[26]</sup>以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为脱氟剂、硅藻土为助脱氟剂,研究了 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量、硅藻土用量、反应时间、反应温度等对磷酸中氟化物脱除率的影响,结果表明,磷酸中氟化物质量分数由初始的0.740%降至0.149%,脱氟效果较好。任孟伟等<sup>[27]</sup>在磷矿酸解过程中加入钠盐,降低磷酸中的残余氟含量,考察了脱氟剂种类、用量、反应时间及反应温度对磷酸中氟化物脱除效果的影响,结果表明,钠盐中 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 脱氟效果最好,在 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量为理论用量、反应时间120 min、反应温度60℃最优条件下,磷酸中氟化物质量分数降至0.160%,可满足制备饲料级磷酸中氟化

物的要求。

化学沉淀法对设备要求不高,操作简便,且生产成本较低,已成为当前湿法磷酸工艺脱氟的主要工艺;但该法会引入杂质离子,无法实现对磷酸的深度除氟,从而导致脱氟渣的处理存在一定困难。此外,氟化物以沉淀形式脱除,难以得到有效回收,易造成氟资源浪费等<sup>[28]</sup>。

### 2.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法脱氟主要是根据氟离子和磷酸在有机溶剂中溶解度不同实现二者有效分离。该法是在分离器中,磷酸和非水溶性萃取剂进行逆流接触,磷酸被萃取进入有机相,而氟离子留在水相中实现分离,含氟水相进行回收处理,而有机相中的磷酸用水反萃取,经提纯后得磷酸产品<sup>[29-30]</sup>。目前,溶剂萃取法脱氟常用萃取剂主要包括环乙醇、正丁醇、二丁亚砷、磷酸三丁脂及胺类等。

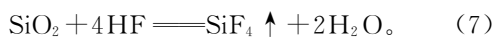
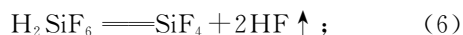
李春丽等<sup>[31]</sup>采用在水溶液中溶解性较低的磷酸三丁脂(TBP)及萃取性能较好的二异丙醚组成的萃取体系提取湿法磷酸中的氟化物,并研究了TBP体积分数、相比、萃取时间、搅拌速度及反萃取剂加入量对氟脱除的影响。结果表明:最优工艺条件为TBP体积分数50%,萃取相比 $V_a/V_o = 4/1$ ,萃取时间5 min,搅拌速度300 r/min,反萃取剂加入量为萃取剂质量的10%;该条件下反萃取后的净化磷酸中氟化物分配系数仅为0.1%,氟化物含量处于最低水平,约为0.051%。Zou Y. H.等<sup>[32]</sup>以磷酸三丁脂(TBP)和硅油(SIO)萃取磷酸中氟离子,研究了相比( $V_o/V_a$ )、有机相组成( $V(\text{TBP})/V(\text{SIO})$ )、pH、反应温度和时间对磷酸中氟脱除的影响,结果表明,在 $V_o/V_a = 1/5$ 、 $\text{pH} = 0.46$ 、 $V(\text{TBP})/V(\text{SIO}) = 7/3$ 、反应温度90℃优化条件下,氟可完全脱除。Amin等<sup>[33]</sup>以正辛醇、正乙醇和正丁醇为萃取剂,对比研究了3种有机相对磷酸中氟化物的萃取效果,结果表明,相同萃取条件下,正辛醇对氟的萃取效果最好,萃取后磷酸中氟质量分数可降至0.001%。徐浩川等<sup>[34]</sup>以TBP为萃取剂,再分别以磺化煤油、异戊醇、二异丙醚为稀释剂,研究了氟萃取机制,以及氟元素赋存状态对脱氟的影响。结果表明:TBP对氟的萃取机制主要是通过 $\text{P}=\text{O}$ 中的O与HF发生氢键缔合作用,同时,异戊醇和二异丙醚中的O也会与HF产生氢键,起到协同萃取氟作用;在有机相中,氟化物主要以 $\text{HF} \cdot \text{TBP}$ 形式

存在,在煤油、异戊醇和二异丙醚溶剂环境中的萃合物组成分别为  $0.900\text{HF} \cdot \text{TBP}$ 、 $1.400\text{HF} \cdot \text{TBP}$  和  $1.600\text{HF} \cdot \text{TBP}$ ;TBP 可有效萃取磷酸中的  $\text{F}^-$ 、 $\text{MgF}^+$ 、 $\text{CaF}^+$ ,但不适用于脱除磷酸中的  $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{AlF}_x^{3-x}$  ( $x=1\sim 6$ )。

溶剂萃取法具有脱氟深度大、不引入其他杂质离子、产品纯度高、对环境污染小等优势;但也存在溶剂价格昂贵且用量较大、损失率难以控制、设备投资成本高、大量余酸难以利用等问题<sup>[35]</sup>。

### 2.3 汽提法

湿法磷酸中氟化物的存在形式主要为  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  和  $\text{HF}$ ,在磷酸后续浓缩时, $\text{H}_2\text{SiF}_6$  可受热分解为  $\text{HF}$  和  $\text{SiF}_4$  气体,向外逸出。汽提法脱氟是将高压过饱和蒸汽通入反应釜,使磷酸溶液温度升高,溶液中的氟化物在高温下被气化,并随水蒸汽一起被真空泵抽走,同时少量  $\text{HF}$  气体也会进入到气相中,从而实现氟的脱除。汽提法脱氟过程中,有时需加入活性二氧化硅物质(如硅藻土、白炭黑等),使磷酸溶液中  $\text{HF}$  转化为挥发性更强的  $\text{SiF}_4$ ,进而提高磷酸中氟化物的逸出率<sup>[36-37]</sup>。该法的反应方程式如下:



黄平等<sup>[38]</sup>采用汽提法脱除湿法磷酸中的氟化物,研究了真空度、脱氟时间、原料酸浓度对脱氟效果及磷损失率的影响。结果表明:真空度和脱氟时间对脱氟率影响较大,最佳真空度为  $0.065\sim 0.070\text{MPa}$ ,最佳汽提时间为  $1.5\text{h}$ ,而磷酸浓度对脱氟率几乎没有影响;磷酸中  $\text{P}_2\text{O}_5$  浓度为  $52\%$  时,能耗最小,时间最短,此时磷酸中磷损失率在  $0.600\%$  以下;随汽提时间延长,磷酸中氟化物质量浓度下降, $1.5\text{h}$  后可降至  $10\text{mg/L}$ ,能满足食品级磷酸对氟化物的要求。何宾宾等<sup>[39]</sup>对比研究了常压空气脱氟、减压脱氟、蒸汽脱氟 3 种方式对脱氟的影响,并考察了汽提时间、磷酸温度、磷酸浓度及真空度的影响。结果表明:减压脱氟方式的脱氟效果最好;在磷酸质量分数  $50\%$ 、磷酸温度  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、真空度  $20\text{ kPa}$  条件下汽提  $1\text{h}$ ,磷酸中磷氟比可达  $286.970$ ,能满足饲料级磷酸氢钙对磷酸氟化物的要求。蒲江涛等<sup>[40]</sup>采用常压空气脱氟,研究了汽提温度、汽提时间、空气流量及  $\text{SiO}_2$  用量对脱氟效果的影响,结果表明,在  $\text{SiO}_2$  用量为理论用量 3 倍、汽提温度  $110\text{ }^\circ\text{C}$ 、汽

提时间  $230\text{ min}$ 、空气流量  $200\text{ L/h}$  最优条件下,磷酸中磷氟质量比可达  $700$  以上,优于生产饲料级磷酸二氢钙用磷酸的质量标准。目前,汽提法脱氟技术已经在云天化集团有限公司得到产业化应用。

汽提法脱氟效果优异,可获得高纯度磷酸,同时磷酸中氟化物也能被有效回收;但该方法存在设备投资大、效果不稳定,蒸汽用量较大及成本较高等缺点<sup>[41]</sup>。

### 2.4 蒸发浓缩法

蒸发浓缩法脱氟也是目前工业上最常用的脱氟方法之一,首先通过加入过量富硅物质(如硅藻土等),将磷酸中  $\text{F}^-$  转化为  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,之后再通过加热浓缩磷酸溶液,提高磷酸浓度和温度,将  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  分解成  $\text{SiF}_4$  和  $\text{HF}$  气体,向外逸出;而磷酸溶液中  $\text{HF}$  会与富硅物质再次反应生成  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , $\text{H}_2\text{SiF}_6$  再分解成  $\text{SiF}_4$  气体,向外逸出,上述流程不断重复,最终实现高效脱氟。磷酸中除氟外还含有铁、铝、钙、镁等杂质,这些杂质在浓缩过程中多会以偏磷酸盐或焦磷酸盐形式沉淀,因此,通过过滤即可简单除去<sup>[42]</sup>。该法的主要化学反应方程式为



目前,针对浓缩法脱氟已有大量研究。程德富<sup>[43]</sup>研究了湿法磷酸浓缩过程中气相中氟化物的组成。结果表明:氟逸出率及气相中氟化物的组成与磷酸的  $\text{P}_2\text{O}_5$  浓度密切相关;气相中  $\text{SiF}_4$  和  $\text{HF}$  气体的物质的量比主要取决于磷酸浓度,磷酸浓度较低( $\leq 40\%$ )时,氟逸出率较小,气相中主要是  $\text{SiF}_4$ ;随磷酸浓度升高,氟逸出率增大,气相中  $\text{HF}$  含量增大;磷酸浓度增至  $52\%$  时, $\text{SiF}_4$  和  $\text{HF}$  物质的量比接近  $2$ ,此时氟化物较易逸出;气相中  $\text{HF}$  含量占比过低时,浓缩反应过程中会有硅胶产生,进而影响氟吸收系统的稳定运行,因此,浓缩时磷酸终点浓度需控制在  $50\%$  以上。刘荣等<sup>[44]</sup>研究了不同表面活性剂及其用量对磷酸中氟逸出率、沸点和蒸发强度的影响,结果表明,以聚丙烯酰胺和十二烷基苯磺酸钠为表面活性剂时,磷酸浓缩蒸发强度较大,二者用量分别为  $7,300\text{ mg/kg}$  时,可使磷酸沸点降低  $4\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ ,磷酸蒸发强度提高  $7\%\sim 12\%$ ,氟逸出率提高  $23\%\sim 25\%$ 。赵淑贤等<sup>[45]</sup>采用强制循环蒸发系统进行磷酸浓缩,研究了浓缩出口浓度、酸循环流量、脱氟剂种类及其

添加量对脱氟效果的影响。结果表明:硅藻土的脱氟效果较好,最佳用量为理论用量,改变系统酸循环流量几乎对脱氟效果无影响;脱氟率与浓缩出口浓度呈正相关关系,出口磷酸浓度约为55.1%时,脱氟率约为88.6%。石书敬等<sup>[46]</sup>考察了磷酸分段浓缩对脱氟率的影响,结果表明,在两段浓缩条件下,磷酸浓度浓缩至46%左右时,磷氟比可达450以上,能完全满足生产饲料磷酸盐对氟化物含量的要求。

蒸发浓缩法可将湿法磷酸中的氟化物降至较低水平,实现深度脱氟,并能有效回收磷酸中的氟资源;但目前仍存在氟回收效率较低,设备损失严重等缺陷<sup>[47]</sup>。

### 2.5 其他方法

除上述方法外,近些年研究人员还提出了一些湿法磷酸脱氟方法,如吸附法、电凝聚法、反渗透法、离子交换法等<sup>[48-50]</sup>;但这些方法目前都具有很大局限性,仅停留在实验室阶段,尚未在实际工业中推广应用。

## 3 存在的问题及发展方向

### 3.1 存在的问题

氟化工产品广泛应用于电子行业、轻工业、矿物冶金、农业和医药等领域,氟资源日益得到重视,是重要的战略资源。萤石是提取氟元素的主要来源,但由于不断被开采,资源日渐紧缺,特别是酸级萤石已面临枯竭。而我国磷矿资源储量较大,磷矿中伴生氟资源占全球总氟资源的87%左右<sup>[51]</sup>,蕴藏量巨大,因此,回收利用磷矿和湿法磷酸中的伴生氟资源具有重要意义。

经过几十年的发展,我国的湿法磷酸脱氟工艺已取得非常大的突破,已开发出化学沉淀、溶剂萃取、汽提、蒸发浓缩等一系列脱氟方法,且都已进行工业化应用。化学沉淀法、溶剂萃取法在一定程度上忽略了氟资源的回收和再利用;汽提法可回收利用磷酸中的氟资源,但操作复杂,效果不稳定,目前仅在部分企业中应用,很难在工业上推广;蒸发浓缩法也可回收利用磷酸中氟资源,且工艺流程短,操作简单,已成为当前工业上磷酸脱氟的首选方法,但该方法目前仍存在氟回收率低、氟资源不能充分利用等缺点。据统计,目前我国领先的磷化工企业,在湿法磷酸脱氟处理过程中,氟回收率也仅为40%左右<sup>[52]</sup>,因此,对氟的回收利用

还有待进一步加强研究。

### 3.2 发展方向

针对目前湿法磷酸脱氟工艺存在的问题,建议今后应从以下几方面加强研究:

1)加强对新型高效的助脱氟药剂的研发。当前常用的硅藻土、白炭黑等助脱氟剂,虽可在一定程度上提升氟化物脱除率,但效果欠佳,大量氟资源仍得不到有效脱除、利用。因此,有必要进一步加强氟化物与活性硅类物质的表观与微观作用机制的研究,研发更高效的助脱氟剂。

2)开发原位氟回收工艺。通过在湿法磷酸酸解萃取过程中加入富含活性硅类物质,实现湿法磷酸氟化物在萃取阶段的高效回收。该工艺的优势在于在萃取阶段脱除湿法磷酸中氟化物,可在一定程度上消除氟化物对后续磷酸及相关产品质量的影响,且能降低脱氟能耗,节约成本。因此,原位氟回收工艺具有一定的发展前景。

3)开发湿法磷酸脱氟耦合工艺。湿法磷酸脱氟是一个复杂的过程,特别是随着新能源电池等产业的迅速发展,对磷酸的品质要求也越来越高,单一方法很难将氟化物处理至达标水平。因此,有必要在当前湿法磷酸脱氟工艺基础上,加强对新型高效的氟脱除药剂的研发,开发多工艺联合脱氟技术,如汽提-浓缩法共脱氟、溶剂萃取-浓缩法共脱氟等联合工艺,取长补短。

## 4 结语

脱氟对于湿法磷酸生产工艺十分重要,是保证磷酸产品质量的关键。目前工业上常用的化学沉淀法、溶剂萃取法、汽提法、蒸发浓缩法等脱氟工艺均能降低湿法磷酸中氟化物含量,但同时也存在氟化物回收率低、大量氟资源浪费等缺陷。因此,建议今后应在现有脱氟工艺基础上,研发高效的助脱氟剂,加强对原位氟回收工艺的研究,开发多工艺联合脱氟工艺,从而降低脱氟能耗,节约成本,实现湿法磷酸氟化物的深度脱除与高效回收。

### 参考文献:

- [1] LI H Q, MAO Y X, ZHENG H F, et al. Impact of geological origin on flotation separation of apatite from dolomite using  $\beta$ -naphthyl sulfonate formaldehyde condensate as depressant [J]. Minerals Engineering, 2022, 176. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2021. 107323.

- [2] LI H Q, CHEN Y X, ZHENG H F, et al. Effect of geological origin of apatite on reverse flotation separation of phosphate ores using phosphoric acid as depressant [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 172. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107182.
- [3] 杨培发, 陈军民, 陈志华. 我国湿法磷酸生产技术对比[J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(1): 24-26.
- [4] 张文静, 张建刚, 陈焯, 等. 盐酸法湿法磷酸工艺研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(1): 193-196.
- [5] 宁培栋. 净化湿法磷酸的生产与应用[J]. *磷肥与复肥*, 1997(1): 41-45.
- [6] FOROUZESH M, FATEHIFAR E, KHOSHBOUY R, et al. Experimental investigation of iron removal from wet phosphoric acid through chemical precipitation process[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, 189: 308-318.
- [7] ZHOU Y H, ZHENG G C, LONG Y Q, et al. Advanced oxidation processes for wet-process phosphoric acid: enhanced phosphorus recovery and removal of organic matters[J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 210. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105842.
- [8] 王莹, 熊先孝. 中国磷矿成矿系列、成矿规律与找矿方向[J]. *地球学报*, 2023, 44(4): 625-634.
- [9] 邹泽, 张正虎, 闫雅雯, 等. 2019 年中国磷矿选矿年评[J]. *化工矿物与加工*, 2020, 49(12): 29-33.
- [10] 严远志, 吴桂英, 金放. 湿法磷酸副产氟硅酸合成的硅铝 MCM-41 分子筛作为磷酸吸附脱氟剂的研究[J]. *山东化工*, 2019, 48(12): 19-21.
- [11] 彭伟, 王振杰, 刘洪波, 等. 盐酸法生产磷酸氢钙过程中脱氟试验研究[J]. *湿法冶金*, 2022, 41(2): 160-163.
- [12] 齐亚兵, 张思敏. 湿法磷酸净化技术研究新进展及应用现状[J]. *应用化工*, 2022, 51(9): 2798-2804.
- [13] 马超, 吴元欣, 金放, 等. 磷酸的工业生产研究现状与展望[J]. *化学工程*, 2013, 41(6): 74-78.
- [14] LI H Q, GE W, ZHANG J, et al. Control foaming performance of phosphate rocks used for wet-process of phosphoric acid production by phosphoric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 195. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105364.
- [15] MAO Y X, ZHANG W, LI H Q, et al. Utilization of Fenton oxidation approach in wet phosphoric acid process for mitigating foam generation[J]. *Colloids and Surfaces: A*, 2022, 648. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.129297.
- [16] 杨雄俊, 李建闻. 食品级硅藻土脱湿法磷酸中氟的实验研究[J]. *磷肥与复肥*, 2017, 32(11): 6-8.
- [17] 雷学联. 硅氟变化对湿法磷酸生产的影响及应对措施[J]. *硫磷设计与粉体工程*, 2005(3): 30-32.
- [18] EL-ASMY A A, SERAG H M, MAHDY M A, et al. Purification of phosphoric acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 61(3): 287-292.
- [19] MA J Q, SHEN Y, SHEN C S, et al. Al-doping chitosan-Fe(III) hydrogel for the removal of fluoride from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248: 98-106.
- [20] WANG J, XU W H, CHEN L, et al. Excellent fluoride removal performance by CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> nanocages in water environment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231: 198-205.
- [21] 周帼红, 柳惠平, 徐旺生. 含氟废气的危害及其回收利用[J]. *化肥设计*, 2011, 49(5): 39-41.
- [22] TAO W, ZHONG H, PAN X, et al. Removal of fluoride from wastewater solution using Ce-AlOOH with oxalic acid as modification[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121373.
- [23] 张海燕, 明大增, 吉晓玲, 等. 浅析湿法磷酸脱氟反应原理[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(1): 9-12.
- [24] 肖冠斌, 丁一刚, 邓伏礼, 等. 湿法磷酸液相氟制备氟化铵的工艺研究[J]. *化工矿物与加工*, 2015, 44(11): 14-17.
- [25] 王保华. 湿法磷酸净化脱氟的实验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2014, 43(7): 14-16.
- [26] 侯琳琳, 陈静. 湿法磷酸化学沉淀法脱氟的研究[J]. *应用化工*, 2007(12): 1187-1189.
- [27] 任孟伟, 汤建伟, 芦雷鸣, 等. 湿法磷酸工艺脱氟研究[J]. *无机盐工业*, 2018, 50(10): 14-16.
- [28] 张海燕, 杨劲, 明大增, 等. 湿法磷酸深度脱氟技术研究进展[J]. *化学工程师*, 2014, 28(4): 42-45.
- [29] HANNACHI A, HABAILI D, CHTARA C, et al. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures[J]. *Separation & Purification Technology*, 2007, 55(2): 212-216.
- [30] 田文航, 张才华, 陈元辉, 等. 溶剂萃取法湿法磷酸净化技术应用现状[J]. *磷肥与复肥*, 2019, 34(3): 24-26.
- [31] 李春丽, 刘海洋, 郭祖鹏, 等. 磷酸三丁酯和二异丙醚溶剂萃取体系脱除湿法磷酸中氟的研究[J]. *化学世界*, 2013, 54(5): 257-259.
- [32] ZUO Y H, CHEN Q L, LI C Q, et al. Removal of fluorine from wet-process phosphoric acid using a solvent extraction technique with tributyl phosphate and silicon oil[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(7): 11593-11601.
- [33] AMIN M I, ALI M M, KAMAL H M, et al. Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105(1/2): 115-119.
- [34] 徐浩川, 孙泽, 于建国. 磷酸三丁酯体系萃取分离磷酸中氟化物机理[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 46(5): 589-597.
- [35] 何宾宾. 饲料级湿法磷酸脱氟技术综述及发展思路[J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(10): 28-30.
- [36] KIJKOWSKA R, PAWLOWSKA-KOZINSKA D, KOWALSKI Z, et al. Wet-process phosphoric acid obtained from Kola apatite: purification from sulphates, fluorine, and metals [J]. *Separation & Purification Technology*, 2002, 28(3):

- 197-205.
- [37] 陈玖毅,符义忠,姜威,等. 磷酸浓缩预脱氟耦合汽提深度脱氟生产饲料级磷酸工艺技术[J]. 磷肥与复肥,2022,37(10):25-26.
- [38] 黄平,李军,尤彩霞. 真空汽提法脱氟净化湿法磷酸的研究[J]. 磷肥与复肥,2009,24(3):17-18.
- [39] 何宾宾,周琼波,张晖,等. 湿法磷酸汽提法脱氟技术研究[J]. 无机盐工业,2016,48(9):49-50.
- [40] 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.
- [41] 黄平,李军,尤彩霞. 净化精制磷酸深度脱氟研究[J]. 无机盐工业,2008(11):44-46.
- [42] 晏明朗. 湿法磷酸净化及盐类生产技术;湿法磷酸浓缩脱氟生产磷酸氢钙[J]. 磷肥与复肥,2012,27(6):42-46.
- [43] 程德富. 湿法磷酸在真空浓缩过程中氟的逸出和深度脱氟[J]. 化肥工业,1997(3):15-18.
- [44] 刘荣,潘健,孙琳,等. 不同添加剂对磷酸浓缩影响的实验研究[J]. 磷肥与复肥,2010,25(6):22-23.
- [45] 赵淑贤,张利,谭伟,等. 磷酸浓缩过程中的脱氟研究[J]. 磷肥与复肥,2012,27(2):15-17.
- [46] 石书敬,陈红琼,岳海荣,等. 磷精矿湿法制磷酸及脱氟工艺研究[J]. 化工矿物与加工,2009,38(6):5-7.
- [47] 方竹堃,杨文娟,彭桦,等. 湿法磷酸净化技术概述[J]. 云南化工,2021,48(11):29-30.
- [48] ZHANG J C, TIAN C T, XU Y, et al. Effective removal of fluorine ions in phosphoric acid by silicate molecular sieve synthesized by hexafluorosilicic acid [J]. Separation & Purification Technology, 2023, 305. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2022. 122395.
- [49] 周骏宏,李军,黄平,等. 结晶净化法提纯磷酸的研究[J]. 无机盐工业,2011,42(2):46-48.
- [50] 赵鹤谦. 高浓度含氟工业废水除氟技术研究进展[J]. 辽宁化工,2022,51(12):1748-1750.
- [51] HE B B, ZHU Y Z, ZU Y, et al. Efficient and cost-effective fluorine recovery from liquid-phase wet-process phosphoric acid via two-step precipitation method [J]. Separation & Purification Technology, 2023, 325. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2023. 124687.
- [52] HE B B, ZHU Y Z, ZU Y, et al. Designing an efficient fluorine recovery strategy for wet-process phosphoric acid purification by disclosing competitive complexation behavior between fluorine species and metal cations [J]. Separation & Purification Technology, 2023, 325. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2023. 124219.

## Research Status and Development Direction of Defluorination Technology of Wet-process Phosphoric Acid

AI Pengpeng, PENG Zhaokai, LIU Chenglong, CHEN Yingxin, WENG Xiaoqing, LI Hongqiang  
(School of Resource and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

**Abstract:** The influence of fluorine on the production wet-process phosphoric acid is described. The principle, application status, advantages and disadvantages of the main defluorination process of wet phosphoric acid are reviewed. The problems existing in the current defluorination process of wet phosphoric acid are pointed out, and the future development direction is put forward in order to provide reference for the comprehensive utilization of fluorine resources in wet phosphoric acid in our country.

**Key words:** wet-process; phosphoric acid; defluorination; removal; recovery; status; progress; development direction