

磷酸制备中的副产物综合利用与经济效益

李祥太 王小峰（湖北景深安全技术有限公司，湖北 宜昌 443000）

摘要：磷酸作为一种重要的化学品，在化肥和医药等领域有着广泛的应用。但是，在制备磷酸时，会生成磷石膏和黄磷渣等副产物。通过对副产物的合理开发，可以降低企业的环境保护成本，又可以打开新的利润空间，达到环境保护和经济效益的双赢，为我国磷酸制糖业的可持续发展提供强有力的支持。

关键词：磷酸制备；副产物；综合利用；经济效益

中图分类号：X78

文献标识码：A

文章编号：1674-5167 (2025) 023-0043-03

Comprehensive Utilization and Economic Benefits of By-products in Phosphoric acid Preparation

Li Xiangtai, Wang Xiaofeng (Hubei Jing Shen Safety Technology Co., LTD., Yichang Hubei 443000, China)

Abstract: Abstract: Phosphoric acid, as an important chemical, has extensive applications in fields such as fertilizers and medicine. However, when preparing phosphoric acid, by-products such as phosphogypsum and yellow phosphorus residue are generated. Through the rational development of by-products, the environmental protection costs of enterprises can be reduced, and new profit margins can be opened up, achieving a win-win situation of environmental protection and economic benefits, and providing strong support for the sustainable development of China's phosphoric acid sugar industry.

Key words: Phosphoric acid preparation By-product; Comprehensive utilization Economic benefits

1 磷酸制备行业现状

为了适应日益增加的市场需求，世界各地的磷酸产量一直在扩大。其制备技术目前主要有两种包括湿法磷酸和热法磷酸。湿法磷酸以其价格低廉的特点，在世界磷酸制备中占有绝对优势，占总产量的80%~90%。目前，我国的磷矿开采技术普遍采用硫酸法对磷矿进行分解，其反应过程十分复杂，包括磷矿中各种组分与硫酸发生化学反应，形成磷酸溶液，并伴随着大量的副产物，其中以磷石膏为主。

而热法磷酸是由黄磷燃烧水化法制得，尽管其产物纯度高，但其能源消耗大、成本高，只有10%~20%左右。在制备过程中，还会产生大量的副产物，如磷灰和炉渣。在日趋严格的环境保护和节能减排的背景下，磷酸的副产物越来越多。在环境方面，如果处理得不恰当，将会对土壤、水体和大气环境产生严重的污染。如磷石膏的长期堆置，占用了大量珍贵的土地资源，其中含有的重金属等有毒有害物质，也会因淋滤而对周围的土壤及地下水造成不可挽回的危害。在资源利用方面，副产物含有丰富的P、Ca、Si等元素^[1]。

2 磷酸制备技术与副产物的生成

2.1 湿法磷酸制备过程及其副产物的研究

湿法磷酸法是一种基于硫酸分解磷矿石的新工艺。其核心化学方程式是： $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{HF} \uparrow$ 。在制备过程中，

通过在反应槽中加入一定量的硫酸，通过对反应温度及反应时间的合理控制，实现了磷矿的充分分解。在此过程中，所得的磷酸液中含有较多的硫酸钙和一些没有完全反应的杂质。接着，从硫酸钙沉淀中分离磷酸溶液，获得粗磷酸。粗磷酸一般还要进行精制，除去氟、铁和铝等杂质，才能得到合格的磷酸制品。磷石膏(CaSO_4)是我国湿法磷酸最大的副产物，常含磷、氟化物和重金属等杂质。磷石膏的色泽多为灰白或淡黄，外形为粉状或细粒。

根据反应条件的差异，其晶体结构有二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、无水硫酸钙(CaSO_4)等。在磷矿分解时，其中的氟会以氟化氢等气态产生。由于其有毒性、腐蚀性较强，如果直接排放，将会给生态系统带来极大的威胁。废气中所含的氟也会与空气中的湿气结合，生成氟化氢的雾状物，破坏周围的植物及建筑。在湿法磷酸制备中，产生了大量的酸性污水。如果不做任何处理，就会造成受纳水域pH值的显著降低，对水环境造成一定危害，对水生生物的存活、繁衍产生不利影响^[2]。

2.2 热法磷酸工艺与副产物的

热法磷酸制备过程中，磷矿石和焦炭等原料在高温条件下发生反应，形成单质磷(P_4)。其基本反应方程式是： $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} = 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} \uparrow + \text{P}_4$ 。所产生的单质磷经过燃烧、水化等，最后得到磷酸。其流程为：将磷矿、二氧化硅等按照一

定的比例添加到电炉中，在1400—1500℃的高温下进行还原，得到单质磷蒸气，然后进入燃烧塔中与空气进行燃烧，得到五氧化二磷，然后通过水吸附将磷化物转化为磷酸。磷渣是一种以硅酸钙(CaSiO_3)为主，并含少量P、Fe等元素的热法磷渣。

磷渣外形多为黑、灰白色块状物、粒状，硬度高、化学稳定性好。由于原材料比例及加工技术不同，其矿物成分及物理性能也各不相同。在电炉冶炼磷矿和单质磷燃烧时，会生成大量的含磷粉尘，其主要成分有五氧化亚磷、未完全反应的磷和其他杂质，通常粒径小于 $10\mu\text{m}$ 。含磷粉尘既浪费资源，污染大气环境，影响空气品质，还损害人的呼吸功能等。在热法磷酸制备过程中，会产生大量的一氧化碳、氮气、氟等气体。高温炉气的温度很高，一般超过1000℃，热量很大。如果不能有效利用这些资源，将会浪费大量的能源，也会给环境带来较大的影响。

3 磷酸制备中的副产物综合利用途径

3.1 磷石膏的综合利用

3.1.1 建筑材料

磷石膏经合适的处理，可以用作水泥缓凝剂。其基本原理是：利用磷石膏中的硫酸钙与水泥中的三氧化二钙反应生成钙矾石，延迟水化反应速率，调控水泥凝固时间。实践中，磷石膏经干燥、磨细后，以3%~5%的比例掺入水泥制备工艺中。试验结果显示，磷石膏作为水泥缓凝剂，可以降低水泥制造费用，对水泥的稳定性、耐硫酸腐蚀等也有一定改善作用。石膏板材以磷石膏为主要原料，制备石膏板材，是其综合利用的重要途径。通过脱杂等工艺，将磷石膏转化为半水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)，再加入适当的纤维补强材料（如纸浆等），再加入缓凝剂等添加剂，通过成型等工艺制备石膏板。磷石膏板因其轻质、防火等特点，在建筑墙体等方面得到广泛的应用。

3.1.2 化学法制备水泥与硫酸

以磷石膏为原料制备硫酸、水泥是目前比较成熟的综合利用工艺。其基本原理是：将磷石膏和焦炭等原材料按照一定的配比，在较高的温度下煅烧。该方法利用磷石膏中的硫酸钙与焦炭反应生成二氧化硫(SO_2)，再经催化氧化和吸收，得到硫酸。通过反应产生的氧化钙(CaO)和二氧化硅(SiO_2)等成分，生成水泥熟料，并将其研磨成水泥。通过该项目的实施，既可以回收磷石膏中的硫钙资源，又可以制得两大化工产品，经济效益与环境保护双重效益显著。但是，其也有一定的缺点，如能耗高、设备要求高、投资费用高。

3.1.3 农业应用

由于磷石膏富含钙和硫等元素，可以用作改良酸性

土壤的改良剂。基本原理是：磷石膏中的钙离子可以与酸性土壤的氢离子进行交换，使土壤酸度下降；在土壤微生物的作用下，硫酸盐可以被氧化为硫酸，从而使土壤中的难溶性磷等营养元素得以释放，从而达到改良地力的目的。在制备实践中，通常是将磷石膏碾成粉末，均匀地洒在酸性土上，再进行耕翻，使其与土壤完全混合。结果表明，磷石膏的合理施用，可有效改善土壤结构与土壤酸碱度，达到增产增收目的^[3]。

3.2 含氟副产物的综合利用

3.2.1 氟硅酸制冰晶石

氟硅是湿法磷酸制备过程中，排出的废气中含有大量的氟化物。由氟硅石制备的冰晶石(Na_3AlF_6)是实现氟资源再利用的重要途径。其制备过程主要有中和合成等阶段。先用氟硅酸和纯碱(Na_2CO_3)进行中和，得到氟化钠(NaF)，其反应方程式是： $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6\text{NaF} + \text{SiO}_2 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。再将氟化钠与硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)混合，在特定的温度、pH值下，发生合成反应，制备冰晶石，其反应方程式是： $12\text{NaF} + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ ；再经过过滤、清洗和干燥，就可以制得冰晶石。冰晶石作为一种不可缺少的辅助材料，在我国的市场需求量较大。以含氟硅酸钠为原料，既可以回收氟资源，又可以为铝材制备提供重要原料，经济效益显著。

3.2.2 氟化氢与其他氟化物的制备

氟硅酸钠除可以制得冰晶石外，也可以用来制备氟化氢和其他氟化物。目前，氟化氢的制备方法有两种：硫酸分解法与热分解法。硫酸分解法是把氟硅石和浓硫酸混合，然后在受热的情况下发生反应，形成氟化氢气体和硅胶，其反应方程式是： $\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HF} \uparrow + \text{SiO}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ 。热分解法是把氟硅酸进行高温分解，产生氟化氢与四氟化硅(SiF_4)，其反应方程式为： $3\text{H}_2\text{SiF}_6 = 6\text{HF} \uparrow + 2\text{SiF}_4 \uparrow + \text{SiO}_2$ 。所制备的氟化氢气体经过净化和压缩，可以获得无水氟化氢。无水氟化氢在化工和电子等领域具有广阔的应用前景。比如，将无水氟化氢与锑化物(Sb_2O_3)进行反应，可以得到新型的含氟高分子材料——三氟化锑。通过氟化氢与其他氟化物的制备，可以进一步拓宽含氟资源的应用范围，提升含氟产品的附加值。

3.3 硅元素的回收利用：以磷石膏为原料提取硅

磷石膏中普遍含有二氧化硅(SiO_2)，其是一种重要的无机矿物。从磷石膏中制取硅，目前常用的工艺有酸浸法与碱熔法两种。酸浸工艺是以酸（如盐酸等）和磷石膏中二氧化硅反应，生成可溶硅酸，再经过滤等工艺实现硅的分离。碱熔原理是将磷石膏和氢氧化钠(NaOH)混合，然后在高温下发生熔化反应，

将 SiO₂ 转变成可溶的硅酸钠，再经酸化和沉淀得到硅制品。比如，以磷石膏为原料，在合适的反应条件下，将二氧化硅和硫酸发生反应，形成硅酸钠（Na₂SiO₃）。其反应方程式是：CaSiO₃+H₂SO₄=CaSO₄↓+H₂SiO₃。通过滤除硫酸钙沉淀，在滤液中添加氨水等沉淀剂，可以析出硅酸，再经过洗涤和煅烧，可以获得高质量的硅石制品。以磷石膏为原料制备硅矿，既可以循环再用，又可以减少其带来的环境污染，具有较好的经济效益和环境保护价值。

3.4 高温炉气余热利用

热法磷酸制备中产生的高温炉气有大量热能，如果不加以充分利用，将造成巨大的能源浪费。当前，在余热利用中，利用废热锅炉，可以将高温烟气中的热量转换成水蒸气，再用来驱动汽轮机，达到热—电转换目的。以我国某年产 10 万 t 的热法磷酸厂为例，利用废热锅炉对其进行余热回收，一年可产生 2800 多万度的电，按照 0.6 元 / 度的行业电价，每年可获得 1680 万元的利润。还可以利用废热产生的水直接回用，如在磷酸浓缩过程中取代普通的燃煤蒸汽，或者为工厂其他有蒸汽需求的工艺提供热源，以降低能源的购买成本。还可以将高温烟气的余热用于预热，如将进料（磷矿、二氧化硅等）加入电炉中，提高原材料的初温，减少电炉冶炼时的能量消耗。通过测算，采用原料预热后，电炉单位产品能耗可以减少 8% ~ 12%，达到节能降耗目的。

4 磷酸制备中的副产物综合利用的经济效益

4.1 磷石膏综合利用的经济效益

以磷石膏为原料配制水泥缓凝剂，在制备过程中加入 5% 的磷石膏，通过计算得出，每制备 1t 水泥可以节约 15~20 元的成本。在年产 100 万吨水泥的情况下，采用磷石膏作缓凝剂，一年可节约 1500 万~2000 万元。就磷石膏制膏板而言，以年产 10 万 m² 磷石膏板为例，与采用天然石膏相比，其原材料价格可以下降 30%。按照 15 元一张的价格，加上 25% 的毛利率，除去设备折旧和人工成本，公司的年纯利润在 3000 万~4000 万元之间。然而，用化学方法制备硫酸、水泥，尽管初始投入较大，但在建成后，如果能年产 20 万吨硫酸，100 万吨水泥，按照市场平均价格 400 元 / 吨，水泥 400 元 / 吨计算，年销售收入为 4.8 亿元，扣除制备成本和运营费用后，年利润为 6000 万~8000 万元。

4.2 含氟副产物利用的经济效益

以含氟硅酸制冰晶石为原料，目前市场售价在 6000 元 / 吨左右，以 1 万吨冰晶石制备线为例，其原材料成本在 40% 左右，刨去能耗、人工等成本，每年

盈利 1500 万~2000 万元。在氟化氢和其他氟化物的制备中，目前市场上的无水氟化氢售价在 10000 元 / 吨左右，一条 5000t 的无水氟化氢制备线，年销售额为 5000 万元，除去设备折旧等费用，纯利润为 20% ~ 25%，年盈利 1000 万~1250 万元。随着新能源和半导体产业对氟材的需求量不断增加，氟材的综合利用效益也将进一步提高。

4.3 硅元素回收利用的经济效益

以磷石膏为原料，通过浸出法制取二氧化硅，目前市场上二氧化硅的价格在 8000~10000 元 / 吨左右，以 5000t 的规模来看，其原材料的成本相对低廉，主要费用是能源消耗及设备维修费用。根据测算，该公司每年能获得 1200 万~1500 万元的盈利。如果将磷渣掺入 20%，则制备 1t 水泥可以减少 10~15 元的原材料费用，较大规模的水泥企业每年可节省上千万元。另外，从含磷尘中提取硅元素，制备硅酸钠等产品，每年盈利为 500 万~800 万元。

另外，从含磷粉尘中提取磷，采用沉淀法制备的磷酸钙，市场价在 3000 元 / 吨左右，如果一年能回收 1000t 磷，刨去成本，约可获得 200 万~300 万元的利润。总之，在我国磷酸制造业中，全面实施副产物综合利用，可以为我国磷酸制造业带来 10% ~ 15% 的利润空间。

5 结论

磷酸制备中的副产物具有丰富的资源潜力，对其进行综合利用，可以有效解决环境保护问题，又可以为企业带来可观的经济效益。通过对磷酸制备中的副产物综合利用，可以降低制备成本，创造更大的利润空间，磷酸副产物的资源化利用呈现产业绿色、低碳的发展趋势。

参考文献：

- [1] 饶程, 刘茂涵, 孟方友, 王江河, 陈梦萍. 基于响应面法黄磷副产物磷铁制备磷酸钠的研究 [J]. 河南化工, 2024, 41(11):15-18.
- [2] 任韬宇, 李亚琳, 王朋顺, 贾燕翔, 肖亚楠, 朱齐超. 磷化工产业链副产物资源农业全量利用途径分析 [J]. 现代化工, 2024, 44(11):18-23.
- [3] 王诗瀚, 张红, 胡国涛, 王凤霞, 张丹, 苏凯, 杨晓健. 黄磷生产副产物泥磷酸制备肥料级磷酸二氢钾工艺研究 [J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(01):12-14.

作者简介：

李祥太 (1985—)，男，汉族，湖北宜都人，学士学位，中级工程师，研究方向：化工。

王小峰 (1988—)，男，汉族，湖北麻城人，学士学位，中级工程师，研究方向：职业卫生检测与评价。