

# 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:** 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<sup>[1]</sup>。

### 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 ( $\text{CaSO}_4$ ) 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 ( $\text{CaSO}_4$ ) 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<sup>[2]</sup>。

#### 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 ( $\text{P}_4$ )。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( $\text{CaSiO}_3$ )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( $\text{SO}_2$ ),再经催化氧化和吸收,得到硫酸。通过反应产生的氧化钙( $\text{CaO}$ )和二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )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<sup>[3]</sup>。

#### 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( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )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( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )进行中和,得到氟化钠( $\text{NaF}$ ),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( $\text{SiF}_4$ ),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,将无水氟化氢与铋化物( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )进行反应,可以得到新型的含氟高分子材料——三氟化铋。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( $\text{SiO}_2$ ),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( $\text{NaOH}$ )混合,然后在高温下发生熔化反应,



将 SiO 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( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )。其反应方程式是: $\text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{SiO}_3$ 。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  $\text{m}^2$  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。