

◆减污降碳协同与资源全元素高效利用◆

## 采用碳酸钙粉脱除饲料级浓磷酸中硫酸根技术研究

姜 威<sup>1,2</sup>, 涂忠兵<sup>1,2</sup>, 龚 丽<sup>1,2</sup>, 杨文娟<sup>1,2</sup>, 牛司江<sup>1,2</sup>, 高智诚<sup>1,2</sup>

(1. 云南磷化集团有限公司, 云南 昆明 650600; 2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650600)

**[摘要]** 采用湿法磷酸为原料生产饲料级磷酸钙盐过程中, 湿法磷酸中的硫酸根以硫酸钙的形式进入产品中, 导致饲料级磷酸钙的总磷、水溶磷含量降低, 产品指标不合格, 而且影响产品的物理特性, 进而引起产品结块。考察脱硫剂碳酸钙粉用量、反应温度、反应时间对浓磷酸脱硫效果的影响。研究表明, 浓磷酸脱硫效果与脱硫剂碳酸钙粉用量密切相关, 反应温度与时间对脱硫效果影响较小, 当碳酸钙粉用量为浓磷酸质量的4%时, 脱硫反应在1 h内基本完成, 脱硫率>90%, 脱硫后的沉淀物沉降速率快, 在2.5 h内基本沉降完成, 可不使用絮凝剂, 降低生产成本, 脱硫渣可直接返回萃取槽。

**[关键词]** 饲料级浓磷酸; 碳酸钙粉; 脱除硫酸根

**[中图分类号]** TQ126.3<sup>5</sup> **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 04-0079-05

### Research on technology of removing sulfate ions from feed grade concentrated phosphoric acid

JIANG Wei<sup>1,2</sup>, TU Zhongbing<sup>1,2</sup>, GONG Li<sup>1,2</sup>, YANG Wenjuan<sup>1,2</sup>, NIU Sijiang<sup>1,2</sup>, GAO Zhicheng<sup>1,2</sup>

(1. Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650600, China; 2. National Engineering and Technology Research Center for the Development and Utilization of Phosphorus Resources, Kunming 650600, China)

**Abstract:** In the process of producing feed grade calcium phosphate using wet-process phosphoric acid as raw material, the sulfate ions in wet-process phosphoric acid will enter the product in the form of calcium sulfate, reducing the total phosphorus and water-soluble phosphorus content of feed grade calcium phosphate, resulting in unqualified product indicators, and affecting the physical properties of the product, which can cause feed grade calcium phosphate products caking. The effects of calcium carbonate powder dosage, reaction temperature, and reaction time on the desulfurization efficiency of concentrated phosphoric acid are investigated using calcium carbonate powder as a desulfurizer. The results show that the desulfurization effect on concentrated phosphoric acid is closely related to the amount of desulfurizer calcium carbonate powder used. The reaction temperature and time have little effect on the desulfurization effect on concentrated acid. When the amount of calcium carbonate powder is 4% of the concentrated phosphoric acid, the desulfurization reaction is basically completed within 1 hour, and the desulfurization rate is greater than 90%. The sedimentation rate of the desulfurized sediment is fast, and it is basically completed within 2.5 hours, avoiding flocculants, reducing production costs, and the desulfurization slag can be directly returned to the extraction tank.

**Key words:** feed grade concentrated phosphoric acid; calcium carbonate powder; removing sulfate ions

### 0 引言

我国湿法磷酸90%以上采用硫酸分解磷矿制得。在硫酸萃取分解磷矿石时, 当硫酸含量低时, 部分 $\text{HPO}_4^{2-}$  (磷酸氢根离子) 代替 $\text{SO}_4^{2-}$ 与 $\text{Ca}^{2+}$ 结合, 形成磷酸钙结晶, 在过滤器过滤洗涤时被石膏带走, 造成磷损失。且钙离子在溶液中不能完全沉淀, 会引起后续工艺结垢, 导致装置运行周期变短, 进而影响生产效率。此外溶液中硫酸根含量低, 析出的磷石膏沉淀为细小的针状结晶, 随着溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度增大, 结晶变得更加细小, 难以过滤

洗涤导致生产负荷降低, 运行成本升高。为降低磷酸中 $\text{Ca}^{2+}$ 含量, 需要提高 $\text{SO}_4^{2-}$ 的浓度, 使磷石膏晶体尺寸变大, 石膏更容易被过滤, 洗涤更彻底。因此湿法磷酸工艺为确保萃取工序较高的磷收率、磷

**[收稿日期]** 2024-09-04

**[作者简介]** 姜 威(1985-), 男, 湖北鄂州人, 高级工程师, 主要从事磷化工质量监督和磷化工研发工作。

**[基金项目]** 云南省科技人才与平台计划项目“技术人才培养对象项目姜威”(202405AD350014); 云南省磷化工节能与新材料重点实验室(2019)

石膏结晶颗粒大，一般都会加入过量的硫酸，从而导致了湿法磷酸中残留2%~5%的硫酸根<sup>[1-3]</sup>。

饲料级磷酸钙盐是可同时补充动物磷、钙营养元素的饲料添加剂，在饲料中的添加比例一般为1%~2%。饲料级磷酸盐的消费水平是一个国家农业和畜牧业发展水平的重要标志之一，产品执行的标准为GB 22548—2017《饲料添加剂 磷酸二氢钙》与GB 22549—2017《饲料添加剂 碳酸氢钙》，主要控制指标为总磷、水溶磷及总钙含量，在饲料级磷酸钙盐生产过程中，湿法磷酸中的硫酸根会以硫酸钙的形式进入产品中，降低了饲料级磷酸钙的总磷、水溶磷含量，导致产品指标不合格，而且影响产品的物理特性，如外观、吸湿性、流动性等<sup>[4-7]</sup>，饲料钙盐产品在储存一段时间后会结块等现象。

目前，去除湿法磷酸中 $\text{SO}_4^{2-}$ 的方法主要有化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法等<sup>[8]</sup>。化学沉淀法脱硫效果好，工艺流程短，经济适用，因而国内企业通常采用化学沉淀法脱硫<sup>[9]</sup>，脱硫剂一般选择钙盐或钡盐，常用的脱硫剂有磷矿粉、碳酸钙、碳酸钡等<sup>[10-15]</sup>。由于湿法磷酸中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 浓度直接影响磷酸的黏度， $\text{P}_2\text{O}_5$ 浓度越高，湿法磷酸黏度就越大。因此，为了便于湿法磷酸脱硫后 $\text{CaSO}_4$ 或者 $\text{BaSO}_4$ 沉淀沉降或者过滤，应尽可能选择在较低 $\text{P}_2\text{O}_5$ 浓度时进行脱硫。但是， $\text{P}_2\text{O}_5$ 浓度较低时，不仅 $\text{CaSO}_4$ 溶解度大，脱硫效率低，而且在湿法磷酸溶液中会引入大量 $\text{Ca}^{2+}$ ，导致后续浓缩过程中析出钙盐并在浓缩设备和管道上结垢，严重影响设备的运行效率。硫酸钡的溶度积远远小于硫酸钙，理论上讲钡盐的脱硫效果比钙盐要好，但由于单独采用钡盐作沉淀剂生成的硫酸钡晶体细小，工业上难以实现过滤，且钡盐成本高，因而工业上普遍采用磷矿粉与碳酸钙作为脱硫剂。韩增辉等<sup>[2]</sup>研究以磷精矿粉为脱硫剂脱除稀磷酸中硫酸根，工业上最佳脱硫条件为磷精矿粉用量为3%~5%，反应时间为1~2 h，脱硫率达到79.42%，难以满足深度脱硫要求；张片等<sup>[16]</sup>研究以磷精矿粉为脱硫剂，采用半水工艺脱除浓磷酸中硫酸根，在最佳工艺条件下脱硫率>90%， $w(\text{SO}_4^{2-}) < 0.55\%$ ，但是该工艺部分半水石膏很快转变为二水石膏，过滤困难且硫酸根未能深度脱除；周琼波等<sup>[5]</sup>针对不同浓度磷酸采用磷矿粉作为脱硫剂，在最佳工艺条件下，稀磷酸脱硫率达到82.84%，浓磷酸脱硫率达到95.09%，因此浓磷酸深度脱硫效果优于稀磷酸；黄燕等<sup>[8]</sup>研究脱硫剂添加量、反应温度、反应时间等对脱硫率影响，

并建立模型预测反应条件对脱硫率的影响，研究表明脱硫剂用量影响最大。张翠微等<sup>[13]</sup>研究表明，采用碳酸钙与磷矿粉都可以脱除磷酸中 $\text{SO}_4^{2-}$ ，要使 $\text{SO}_4^{2-}$ 脱除率>98%，碳酸钙粉需要过量20%，磷矿粉则需要过量30%以上，虽然脱硫率较高，但是脱硫剂使用量大，残留氧化钙含量高，残留钙离子与磷酸反应生成磷酸二氢钙，造成磷损失。

离子交换法原理为利用不溶性高分子共聚物的活性交换基团与杂质离子交换后经过洗脱去除硫酸根。赵显铭<sup>[17]</sup>采用331弱碱性阴离子交换树脂脱除硫酸根，树脂选择性一般，会脱除磷酸体系中大量的磷酸氢根，且树脂再生困难，处理成本高。溶剂萃取法是利用磷酸各组分在有机萃取剂中溶解度不同而分离，常用的萃取剂为二异丙醚或二异丙醚和异丁醇的混合溶剂、二异丙醚和磷酸三丁酯、正丁醇、磷酸三丁酯，萃取剂用量大，回收困难，仅仅在实验室研究阶段，尚无工业应用报道。

大多数研究人员关注磷矿粉脱硫，但磷矿粉脱硫存在引入杂质，工艺流程长、难以控制，磷酸出现不沉降等问题。因此本研究选择饲料级浓磷酸作为研究对象，采用钙盐沉淀法脱硫，为了不引入杂质离子，采用碳酸钙作为脱硫剂，讨论了不同反应条件下的脱硫效果，获得最佳脱硫条件，以便为后续工业化应用提供技术参考。

## 1 实验原料及方法

### 1.1 实验原料

本实验所使用的浓磷酸来源于云南省某磷化工企业，用于生产饲料级磷酸钙盐，因而磷酸品质较好，化学成分见表1，硫酸根质量分数为2.80%；碳酸钙粉，白度81.0%，化学成分分析结果见表2，碳酸钙质量分数为98.22%。

表1 磷酸的化学成分

Table 1 Chemical composition of phosphoric acid %

$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{As})$	$w(\text{Pb})$	$w(\text{SO}_4^{2-})$
48.86	0.08	1.15	1.04	1.10	0.002 6	0.001 8	2.80

表2 碳酸钙粉的化学成分

Table 2 Chemical composition of calcium carbonate

powder					%
$w(\text{CaCO}_3)$	$w(\text{H}_2\text{O})$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{MgO})$	
98.22	0.16	0.019	0.013	0.14	

### 1.2 实验方法

将100 g浓磷酸在水浴锅中加热至一定的温度，加入不同剂量的碳酸钙粉，分别反应一定的时间，取样离心分离5 min，移取上层清液进行分析检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳酸钙粉用量实验

将100 g浓磷酸升温至80 ℃，加入不同剂量的碳酸钙粉，反应1 h后取样离心5 min，移取上层清液进行ICP检测，结果见表3。从表3可知，随着碳酸钙粉用量增加，磷酸中硫酸根含量下降，脱硫率逐步上升，当碳酸钙粉用量为4 g， $w(\text{SO}_4^{2-})$ 降至约0.18%，脱硫率>93%，且磷酸中 $w(\text{CaO})$ 为约0.58%，随着碳酸钙粉用量继续增加，硫酸根含量下降趋势平缓，脱硫率增加趋势缓慢，残留氧化钙含量增加1倍以上，残留钙含量增加，后工序管道结垢概率增大。且磷酸温度在45~70 ℃时，加入6、8、10 g钙粉后，物料比较黏稠，经过离心后无法分离。综合考虑，碳酸钙粉用量为4 g。

表3 碳酸钙粉用量实验结果

Table 3 Results of calcium carbonate powder dosage test

m(碳酸钙粉)/g	磷酸指标		脱硫率/%
	w(CaO)/%	w(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/%	
2	0.048 6	1.083 0	61.32
4	0.584 2	0.176 3	93.70
6	1.664 0	0.081 7	97.08
8	1.188 0	0.053 3	98.10
10	1.060 0	0.043 0	98.46

### 2.2 反应温度实验

将100 g浓磷酸升温至不同温度，加入碳酸钙粉4 g，反应1 h后取样离心5 min，移取上层清液进行ICP检测，实验结果见表4。从表4可知，当温度在45 ℃以上，脱硫率>90%，表明反应温度对脱硫率影响较小。工业上湿法磷酸生产过程中磷酸温度在60~80 ℃，在此区间， $w(\text{SO}_4^{2-})$ 均<0.2%，脱硫率均>90%，因而后续工业化应用无需对反应温度进行改变，湿法磷酸生产温度即可满足脱硫需求，节约能耗。

表4 反应温度实验结果

Table 4 Results of reaction temperature test

反应温度/℃	磷酸指标		脱硫率/%
	w(CaO)/%	w(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/%	
45	0.580 2	0.158 6	94.33
50	0.431 6	0.181 7	93.51
60	0.579 4	0.129 7	95.37
70	0.488 9	0.197 5	92.94
80	0.584 2	0.176 3	93.70

### 2.3 反应时间实验

将100 g浓磷酸升温至60 ℃，加入碳酸钙粉4 g，反应一段时间后取样离心5 min，移取上层清液进行ICP检测，考察反应时间对脱硫效果的影响，实

验结果见表5。从表5可知，浓磷酸与碳酸钙粉反应迅速，只需要15 min即可反应完全，脱硫率均>90%。考虑后续工业化，若碳酸钙粉加入过快，局部产生二氧化碳过多，存在安全隐患，且工业化装置不能像实验室一样混合均匀，因而反应时间建议控制在1 h，在湿法磷酸生产过程中，磷酸都需要陈化，陈化时间均>3 h，满足脱硫时间1 h要求。

表5 反应时间实验结果

Table 5 Results of reaction time test

反应时间/min	磷酸指标		脱硫率/%
	w(CaO)/%	w(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/%	
15	0.587 2	0.178 6	93.62
30	0.613 2	0.141 9	94.93
60	0.579 4	0.129 7	95.36
90	0.587 5	0.122 6	95.62
120	0.590 6	0.115 7	95.86
150	0.597 7	0.111 2	96.03
180	0.617 0	0.112 1	95.60

### 2.4 脱硫渣沉降实验

在工业上采用磷矿粉脱除硫酸根时，出现因磷矿浆未能均匀加入导致磷石膏晶体细小，在过滤过程中穿滤，磷酸固含量增大且固体物质在陈化过程中沉降，因此补充碳酸钙作为脱硫剂的沉降实验。

量取500 g饲料级浓磷酸，在水浴中缓慢加热至70 ℃，缓慢加入16 g钙浆（碳酸钙粉配制成 $w(\text{固})$ 60%的水乳液），在14 min加完，控制总反应时间为1 h，将反应物倒入100 mL量筒中观察沉降情况，结果见图1。从图1可知，沉淀物在150 min内基本沉降完成，最终沉淀渣量15 mL，沉降速率快，且上清液清亮透彻，产业化后可不使用絮凝剂进行沉降，降低生产成本。

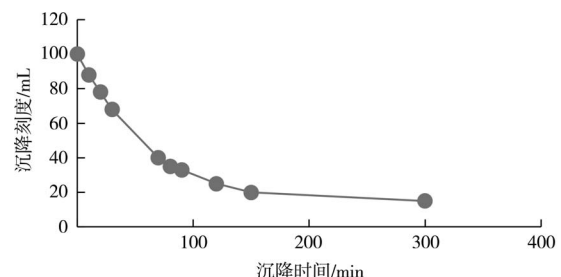


图1 沉降实验结果

Fig. 1 Settlement test results

### 2.5 脱硫渣表征

对脱硫渣进行粒度筛分，筛分结果见表6，对脱硫渣采用SEM表征，结果见图2。从表6可知，脱硫渣的粒径主要集中在50~150 μm，占比约

80%，平均粒径相比一般磷肥副产磷石膏要大。脱硫渣主要成分为二水硫酸钙，从图2可知，脱硫渣绝大部分呈薄片状，尺寸较大，部分夹杂细小晶体，尺寸大、层状、薄片状有利于过滤洗涤。因此工业上可将过滤洗涤后脱硫渣作为晶种直接返回萃取槽，改善萃取槽磷石膏结晶情况，增加磷石膏结晶粒径，提高磷石膏过滤洗涤效率，提高磷收率，从而提高经济效益。

表6 脱硫渣粒径

**Table 6 Particle size of desulfurization slag**

粒径/mm	产率/%	正累积/%	w(CaO)/%
> 0.150(+100目)	11.13	11.13	31.43
> 0.075(+200目)	34.50	45.63	33.08
> 0.048(+300目)	34.77	80.41	32.90
> 0.038(+400目)	11.67	92.08	32.80
> 0.025(+500目)	4.76	96.85	31.65
≤ 0.025(-500目)	3.15	100.00	24.28

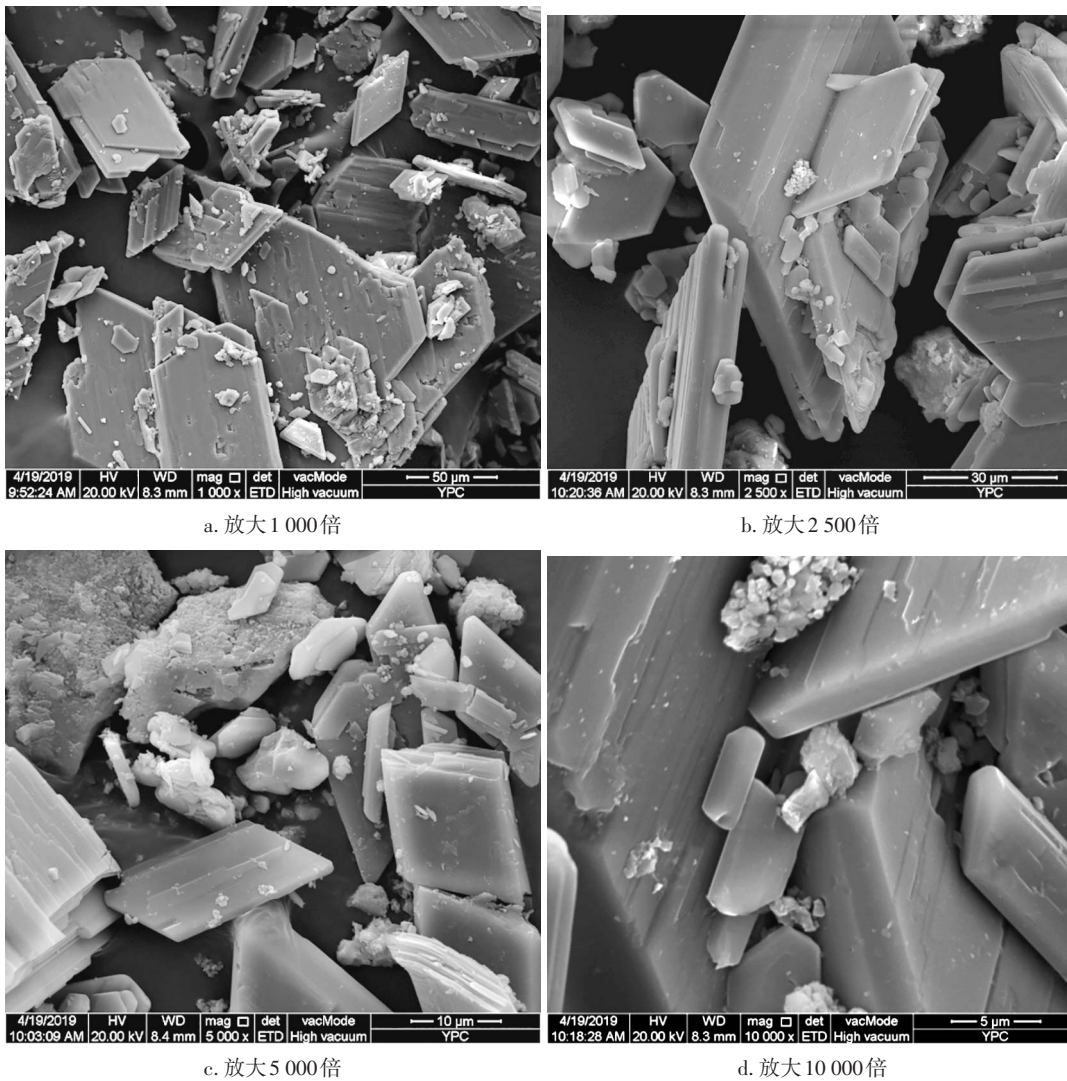


图2 脱硫渣SEM图

Fig. 2 SEM image of desulfurization slag

### 2.6 脱硫后磷酸生产饲料级磷酸钙盐对比

取相同浓磷酸2份， $w(\text{SO}_4^{2-})$ 为2.89%。其中一份采用碳酸钙脱硫剂脱除硫酸根（残留 $w(\text{SO}_4^{2-})$ 为0.31%）。2份磷酸采用相同条件生产饲料级磷酸钙盐，结果见表7。从表7可知，脱硫磷酸生产的饲料级磷酸钙盐， $w(\text{总P})$ 提升2.25百分点， $w(\text{枸溶P})$ 提升2.05百分点， $w(\text{水溶P})$ 提升1.03百分

表7 不同硫酸根含量磷酸生产饲料级磷酸钙盐结果

**Table 7 Results of production of feed calcium phosphate from phosphoric acid with different sulfate content**

编号	磷酸指标		饲料磷酸钙盐指标			
	MER	$w(\text{SO}_4^{2-})/\%$	$w(\text{总P})/\%$	$w(\text{枸溶P})/\%$	$w(\text{水溶P})/\%$	$w(\text{Ca})/\%$
MCPA1	0.048	0.31	23.88	23.77	21.68	14.96
MCPA6	0.048	2.89	21.63	21.72	20.65	13.93

点,  $w(\text{Ca})$  增加1.03百分点, 产品品质大幅度提升。

### 3 结论

对湿法浓磷酸开展了脱硫实验, 得出以下结论:

(1) 以饲料级浓磷酸为研究对象, 采用碳酸钙粉为脱硫剂, 可有效脱除湿法磷酸中  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

(2) 浓磷酸脱硫效果与脱硫剂碳酸钙粉用量密切相关, 反应温度与时间对浓磷酸脱硫效果影响较小, 当脱硫剂使用量为浓磷酸质量的4%, 控制反应温度  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 脱硫反应在1 h内基本完成, 脱硫率高于90%, 氧化钙残留量低, 可保证装置长周期运行, 提高生产效率与产品质量。

(3) 脱硫后的沉淀物沉降速率快, 在150 min内基本沉降完成, 产业化后可不使用絮凝剂, 降低了生产成本, 同时脱硫渣可作为晶种直接返回萃取槽, 改善萃取槽磷石膏结晶情况, 提高磷石膏过滤洗涤效率。

(4) 湿法磷酸脱除硫酸根后生产饲料级磷酸钙盐产品, 产品总磷、枸溶磷、水溶磷、总钙含量都大幅度提升, 产品品质提升, 形成企业拳头产品, 经济效益显著增加。

### [参考文献]

- [1] 江善襄.磷酸、磷肥和复混肥料[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [2] 韩增辉,周琼波,谢建新,等.磷精矿脱除湿法稀磷酸中硫酸根的实验研究[J].无机盐工业,2021,53(7):83-85,104.  
HAN Z H, ZHOU Q B, XIE J X, et al. Experimental research on sulfate removal from wet process phosphoric acid using phosphate concentrate[J]. Inorganic chemicals Industry, 2021, 53(7):83-85, 104.
- [3] 黄美英,李军,龚海燕,等.浓缩湿法磷酸中硫酸根的脱除研究[J].化肥工业,2004,31(2):18-20,25.  
HUANG M Y, LI J, GONG H Y, et al. Study of removal of sulfate radical from concentrated wet-process phosphoric acid[J]. Chemical Fertilizer Industry, 2004, 31(2):18-20, 25.
- [4] 段利中,黄国虎.饲料级磷酸氢钙生产工艺的研究进展[J].饲料工业,2013,34(5):12-15.  
DUAN L Z, HUANG G H. Research progress on the processing technique of feed-grade dicalcium phosphate[J]. Feed Industry, 2013, 34(5):12-15.
- [5] 周琼波,韩增辉,张晖,等.饲料级湿法磷酸脱除硫酸根技术研究[J].无机盐工业,2017,49(12):27-28,60.  
ZHOU Q B, HAN Z H, ZHANG H, et al. Research on the  $\text{SO}_4^{2-}$  removal in feed grade wet-process phosphoric acid[J]. Inorganic Chemical Industry, 2017, 49(12):27-28, 60.
- [6] 韩永红.硫酸根离子对磷酸二氢铵晶体的生长及形貌控制的影响研究[D].武汉:武汉工程大学,2018.  
HAN Y H. Study on the influence of sulfate ions on the growth and morphology control of ammonium dihydrogen phosphate crystals[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.
- [7] 刘洪友,詹光健,李宇琴.原料磷酸中硫酸根含量对饲料级磷酸二氢钙产品质量的影响与调控措施[J].磷肥与复肥,2024,39(4):28-29.  
LIU H Y, ZHAN G J, LI Y Q. Influence of sulfate ions in phosphoric acid on the quality of feed grade mono Calcium phosphate product and regulatory measures [J]. Phosphate & Compound Fertilizers, 2024, 39(4):28-29.
- [8] 黄燕,傅亚男,胡健,等.湿法磷酸的脱硫研究[J].贵州工业大学学报(自然科学版),2001,30(3):68-74.  
HUANG Y, FU Y N, HU J, et al. Investigation on desulfurization of wet-process phosphoric acid[J]. Journal of Guizhou University of Technology(Natural Science Edition), 2001, 30(3):68-74.
- [9] 孙志岩.净化湿法磷酸产品中硫含量偏高的原因分析及对策[J].现代化工,2006,26(9):55-56,58.  
SUN Z Y. Analysis of High Sulfur Content in Purified Phosphoric Acid Product by Wet Process and its improvement [J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26(9):55-56, 58.
- [10] 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.  
HE B B. Review of WPA and its thinking of feed grade WPA and its development thinking [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(10):28-30.
- [11] 陈雪萍.湿法磷酸脱氟净化研究[D].昆明:昆明理工大学,2007.  
CHEN X P. Study on Fluorination Purification of Wet Process Phosphoric Acid[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007.
- [12] 牛司江,姜威,龚丽,等.湿法磷酸装置连续脱硫技术改造[J].磷肥与复肥,2023,38(1):29-30.  
NIU S J, JIANG W, GONG L, et al. Technological transformation of continuous desulfurization of WPA plant [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(1):29-30.
- [13] 张翠微,钟本和,李军.湿法磷酸净化脱硫新工艺[J].硫磷设计与粉体工程,2004(6):10-13,57.  
ZHANG C W, ZHONG B H, LI J. New desulfurization technology for purification of wet phosphoric acid [J]. S P & BMH Related Engineering, 2004(6):10-13, 57.
- [14] 马先林,付全军,罗蜀峰,等.湿法磷酸脱硫工艺研究[J].磷肥与复肥,2015,30(4):7-9.  
MA X L, FU Q J, LUO S F, et al. Study on desulfurization process of wet-process phosphoric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(4):7-9.
- [15] 马海生,李义海,王晓松.降低湿法磷酸中过量硫酸的研究[J].化肥工业,2017,44(6):11-13,63.  
MA H S, LI Y H, WANG X S. Study of reducing excess sulfuric acid in wet-process phosphoric acid [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2017, 44(6):11-13, 63.
- [16] 张片,潘政州,韩朝应.湿法磷酸脱硫工艺条件研究[J].硫磷设计与粉体工程,2023(4):13-14.  
ZHANG P, PAN Z Z, HAN C Y. Research on process conditions for desulfurization of wet process phosphoric acid [J]. Sulfur and Phosphorus Design and Powder Engineering, 2023(4):13-14.
- [17] 赵显铭.试剂磷酸纯化工艺的研究[J].化学试剂,1990(6):376-377,383.