

◆研究开发与生态设计◆

## 半水法湿法磷酸过程源头除杂工艺研究

周俊生<sup>1,2</sup>, 朱干宇<sup>1</sup>, 李会泉<sup>1,2</sup>, 孟子衡<sup>1</sup>, 张文娟<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 101408)

**[摘要]** 半水法湿法磷酸酸解过程中杂质影响半水石膏结晶, 导致半水石膏磷、氟含量高, 杂质脱除及后端利用难。针对上述问题, 笔者提出半水法湿法磷酸耦合矿浆萃取新工艺, 在湿法磷酸酸解过程实现杂质的原位脱除。研究表明: C3萃取剂可有效将半水石膏中二氧化硅、五氧化二磷杂质质量分数从5.89%、4.80%降低至1.08%、1.22%, 杂质总脱除率达78.00%, 同时萃取剂具有良好的循环性能; 10 kg级扩大实验结果表明, 磷综合收率可达98.71%, 硅、铝、铁杂质脱除率分别为53.00%、58.97%、33.91%。该工艺的进一步应用可为磷化工产业的可持续发展和绿色生产提供新方法和途径。

**[关键词]** 半水法湿法磷酸; 深度除杂; 矿浆萃取; 磷石膏

**[中图分类号]** TQ126.3<sup>5</sup> **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 08-0009-08

### Research on the source impurity removal process of hemihydrate wet-process phosphoric acid

ZHOU Junsheng<sup>1,2</sup>, ZHU Ganyu<sup>1</sup>, LI Huiquan<sup>1,2</sup>, MENG Ziheng<sup>1</sup>, ZHANG Wenjuan<sup>1</sup>

(1. National Engineering Research Center for Green Recycling of Strategic Metal Resources, Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

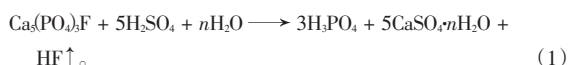
2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

**Abstract:** Impurities in the acid digestion process of hemihydrate wet-process phosphoric acid affect the crystallization of hemihydrate gypsum, resulting in high phosphorus and fluorine content of gypsum hemihydrate, and difficult impurity removal and back-end utilization. In view of the above problems, a new process of coupled slurry extraction of semi-aqueous wet-process phosphoric acid is proposed, which realizes the in-situ removal of impurities in the wet-process phosphoric acid digestion process. The results show that: C3 extractant can effectively reduce the impurity mass fraction of silica and phosphorus pentoxide in hemihydrate gypsum from 5.89% and 4.80% to 1.08% and 1.22%, and the total removal rate of impurities reaches 78.00%, meanwhile, the extractant has a good recycling performance; The results of the extended test show that the comprehensive yield of phosphorus can reach 98.71%, and the removal rates of silicon, aluminum and iron impurities are 53.00%, 58.97% and 33.91%, respectively. This process provides a new method for the sustainable development and green production of phosphorus chemical industry.

**Key words:** hemihydrate wet-process phosphoric acid process; deep impurity removal; pulp extraction; phosphogypsum

### 0 引言

磷酸是一种重要的化工原料, 是保障现代农业、医疗健康、新能源等战略性产业供应链安全的关键支撑化学品<sup>[1-3]</sup>。目前, 湿法磷酸工艺是磷酸生产的主流工艺, 其中硫酸法湿法磷酸工艺产能约占磷酸总产能的80%以上<sup>[4]</sup>, 反应如式(1)所示。



根据硫酸钙结合水的形式, 湿法磷酸生产工艺

具体可分为无水法、半水法、二水法, 以及半水-二水法、二水-半水法等<sup>[4-8]</sup>。近年来, 半水法工艺

**[收稿日期]** 2025-05-29

**[作者简介]** 周俊生(1999-), 男, 湖北恩施人, 在读硕士研究生, 研究方向为固体废弃物资源化利用。

**[通信作者]** 朱干宇(1988-), 男, 副研究员, 研究方向为固体废弃物资源化利用。

**[基金项目]** 国家重点研发计划项目(2022YFC3902701); 国家自然科学基金面上项目(22078344)

因可直接生产高浓度磷酸 ( $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  40% ~ 45%) 且产品磷酸中杂质含量相对较低<sup>[5,9]</sup>, 逐渐成为研究重点。湿法磷酸生产过程副产大量磷石膏, 产生量约8 000万 t/a, 综合利用率不足60%<sup>[10-12]</sup>, 堆存量已超过7亿 t, 不仅占用土地, 而且磷石膏中残留的可溶性磷、氟化合物随雨水浸出进入地下水、土壤、江河湖泊, 导致水体富营养化等一系列严重的环境问题<sup>[13-14]</sup>。因此, 磷石膏消纳已成为制约我国磷化工产业绿色高质量发展的重大难题。

磷石膏利用主要集中在建材、土壤修复、生态调节、化工原料回收等方面, 但磷石膏中磷、氟、二氧化硅等杂质严重影响了产品后端性能<sup>[15-16]</sup>。例如磷石膏制备建筑材料时,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 会影响石膏的水化反应,  $\text{F}^-$ 会加速石膏硬化过程; 磷石膏在土壤修复和生态调节方面展现出潜力, 但因其可能含有残留的磷、氟化物以及重金属等杂质, 可能对环境造成二次污染<sup>[17]</sup>。因此, 杂质的高效脱除是影响磷石膏后端规模化利用的关键<sup>[18-20]</sup>, 常见的处理方法包括化学处理法<sup>[21]</sup>、物理处理法<sup>[22]</sup>、热处理法<sup>[23]</sup>、生物处理法<sup>[24-25]</sup>等。但由于磷石膏中杂质成分复杂、赋存状态多样, 后续处理流程烦琐、周期较长; 此外, 磷石膏杂质脱除主要集中在后端二次处理上, 难以避免杂质在反应过程中对磷石膏结晶的影响。首先, 磷矿杂质进入反应体系后影响湿法磷酸生产过程中硫酸钙的结晶: 二氧化硅杂质会导致石膏结晶诱导时间和结晶速率增加<sup>[26]</sup>; 溶液中存在的  $\text{SiF}_6^{2-}$  会与  $\text{Ca}^{2+}$  结合从而降低石膏晶体纵横比<sup>[27]</sup>;  $\text{Al}^{3+}$  会抑制半水硫酸钙晶须沿  $c$  轴生长, 形成短棒状的晶体<sup>[28]</sup>。以上杂质对石膏晶体形貌影响显著, 导致石膏晶体不规则、粒径较小, 降低过滤性能, 从而使磷石膏夹带大量可溶性磷、氟。其次, 磷矿中难溶性杂质 (如二氧化硅、二硫化亚铁等) 与副产物夹杂包裹, 进一步降低了磷石膏的品质<sup>[15,29]</sup>。因此, 磷石膏规模化利用的核心问题是湿法磷酸生产过程杂质源头脱除。

基于此, 笔者所在团队创新性提出了湿法磷酸工艺耦合矿浆萃取新技术, 即在磷矿酸解时, 采用杂质源头萃取脱除耦合硫酸钙结晶调控, 成功将二水法湿法磷酸副产物磷石膏中二氧化硅、五氧化二磷杂质质量分数分别降低至0.81%、0.37%<sup>[30-32]</sup>。但将耦合法引入半法水湿法磷酸体系仍存在以下问题需要进一步研究和明晰: (1) 半水法湿法磷酸工艺磷酸浓度 ( $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  40% ~ 50%) 及反应温度 (90 ~ 95 °C) 均远高于二水法 ( $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  25% ~

30%, 70 ~ 80 °C), 常规萃取剂容易变性失活导致难长时间稳定萃取, 降低杂质脱除效果, 且萃取剂水解产物污染磷酸酸液, 需要开发新萃取体系以实现杂质的深度脱除; (2) 半水硫酸钙属于介稳相, 且杂质严重影响半水硫酸钙物相及形貌, 半水石膏结晶不稳定, 且在浓磷酸介质中过滤困难, 残余磷、氟含量高。此外, 在半水反应过程中半水石膏难以长时间维持晶型稳定, 因此三相体系下半水石膏的物相和形貌稳定调控需要进一步研究。

本研究针对半水法湿法磷酸工艺中存在的关键性难题——杂质影响半水硫酸钙结晶过程导致石膏杂质含量高及资源化利用受限问题, 创新性地提出将半水法湿法磷酸工艺耦合矿浆萃取技术, 以实现杂质组分的源头高效脱除。通过XRF (X射线荧光光谱仪)、SEM (扫描电子显微镜)、XRD (X射线衍射仪) 对半水石膏组成、物相及形貌进行分析, 探究不同萃取剂对半水石膏杂质脱除效果, 进一步开展了10 kg级实验及整体物料衡算, 为湿法磷酸生产过程的绿色高质量发展提供有力保障。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及试剂

实验采用的磷矿由湖北某磷化工企业提供, 所选样品具有良好的代表性, 化学成分见表1, X射线衍射 (XRD) 分析结果如图1所示。

表1 磷矿主要化学成分

$w(\text{CaO})$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{其他})$
44.27	26.75	9.57	2.60	0.90	14.97

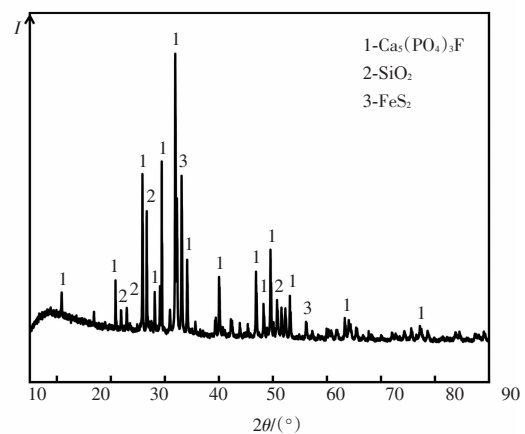


图1 磷矿XRD物相谱图

Fig. 1 XRD phase spectrum of phosphate rock

实验中使用的去离子水由Direct-Pure UP纯水仪 (电阻低于5 MΩ·cm, 上海乐枫生物科技有限公司

司)制备。实验过程中所采用的主要化学试剂:磷酸、硫酸(分析纯),购自西陇科学股份有限公司;正辛醇、双(2,4,4-三甲基戊基)磷酸、乙酸丁酯、C1、C3、甲基异丁基酮(MIBK,分析纯),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;油酸(分析纯),购自天津市科密欧化学试剂有限公司;磺化煤油(工业纯),购自江阴市五洋化工有限公司。

## 1.2 实验方法

采用半水法湿法磷酸工艺耦合矿浆萃取新技术,在酸解过程中实现杂质的原位脱除,具体步骤如下:

(1) 向玻璃反应器中加入110.79 g磷硫混酸(根据半水法湿法磷酸工艺配制混酸,其中浓磷酸产品按 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  40%计算, $w(\text{游离SO}_4^{2-})$  2.5%),预热溶液至反应温度下并控制搅拌转速为300 r/min,按照浆料液固质量比为3:1加入40.00 g磷矿,进行30 min磷矿预分解实验;

(2) 使用蠕动泵缓慢加入32.61 g硫酸(硫酸用量根据硫酸与磷矿中金属氧化物物质的量之比( $n(\text{CaO}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=1:1$ ,  $n(\text{MgO}):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=1:1$ ,  $n(\text{Al}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=2:3$ 及 $n(\text{Fe}_2\text{O}_3):n(\text{H}_2\text{SO}_4)=2:3$ )计算),硫酸加入时间约2 h,待加完硫酸后开始计时,养晶30 min;

(3) 按照油/水体积比(O/A)为1将0.75 mol/L萃取剂加入反应料浆中进行湿法磷酸深度除杂与半水石膏结晶调控实验,控制反应温度波动 $\leq 2^\circ\text{C}$ ,搅拌转速为300 r/min,萃取时间为1 h;

(4) 反应结束后立即采用分液漏斗分离料浆与萃取剂,分液后将下层料浆进行抽滤,并用120.00 g的90℃去离子水洗涤滤饼,取部分湿基半水石膏分散于无水乙醇中进行微观形貌分析,剩余滤饼置于45℃电热鼓风干燥箱中干燥24 h,干燥后装袋密封用于物相结构与元素含量等分析。

10 kg级扩大实验原料添加量按照液固质量比5:1计算,实验工艺条件依据小试最优工艺条件设置,实验步骤与小试保持一致。其中杂质脱除率及磷综合回收率根据式(2)(3)计算。

$$\text{脱除率} = \frac{w_{\text{传统工艺}} - w_{\text{新工艺}}}{w_{\text{传统工艺}}} \times 100\%; \quad (2)$$

$$\text{磷综合回收率} = \frac{m_{\text{新工艺可回收磷总量}}}{m_{\text{原料磷投入量}}} \times 100\%。 \quad (3)$$

式中, $w_{\text{传统工艺}}$ 、 $w_{\text{新工艺}}$ 为半水石膏中杂质含量(以氧化物计);新工艺可回收磷包括反应后酸液、洗水、萃取剂中磷总量(以 $\text{P}_2\text{O}_5$ 计),原料磷投入量为磷矿及返酸中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 之和。

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 固体样品元素组成成分分析

固体样品的化学成分及含量采用X射线荧光光谱仪(XRF, AXI00S, PANalytical)进行测定。测定条件为:在入射光能量16.4 keV、光斑大小 $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ 、能量分辨率小于 $2 \times 10^4$ 条件下,进行信号采集,采集时间为3 min,根据样品中不同元素发射出特征波长和特定强度的荧光X射线,平行于截面抛光进行线扫,点信号采集时间3 s,从而快速有效地对多元素样品进行分析。

### 1.3.2 微观形貌分析

固体样品的微观形貌分析采用热场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7610F, JEOL)进行测试和分析。

详细制样过程为:首先将均匀分散于无水乙醇中的固体样品滴加到硅片表面,放置于红外灯下干燥后进行表面喷金处理,喷金时间150 s(喷金电流20 mA)后,观察不同样品的形貌。样品置于扫描电镜的真空系统中进行观察,工作条件为:低倍数图片采用低角度二次电子图像(LEI)探测器,加速电压为5~15 kV,工作距离为15.0 mm;高倍数图片采用二次电子图像(SEI)探测器,加速电压为15 kV,工作距离为10.0 mm。

### 1.3.3 物相分析

使用X射线衍射仪(XRD, D8 advanced, Bruker)对烘干后的固体粉末样品进行物相分析,测试条件为:靶材选用Cu靶, $K\alpha$ 线波长1.541 9 Å,管电流和管电压分别为40 mA和40 kV,扫描范围( $2\theta$ )为 $5^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描速率为 $15^\circ/\text{min}$ ,测试数据用Jade软件分析,然后根据数据库PDF-2004对样品物相进行识别并导出数据,采用Origin软件绘制出样品XRD谱图。

### 1.3.4 傅里叶变换红外光谱分析

采用配备DTGS和MCT双检测器及金刚石晶体ATR附件的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对测试样品的分子振动特性进行分析。将样品添加至ATR附件上,设定扫描分辨率不大于 $0.09\ \text{cm}^{-1}$ ,进行64次扫描,测试范围覆盖 $400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ ,以获取样品的骨架振动红外吸收峰。

## 2 结果与讨论

半水法湿法磷酸酸解反应工艺参数基于课题组前期半水法优化工艺条件<sup>[33]</sup>确定反应温度 $95^\circ\text{C}$ 、 $w(\text{游离SO}_4^{2-})$  2.5%;基于二水法湿法磷酸耦合矿浆萃取工艺<sup>[32]</sup>设置萃取剂浓度为0.75 mol/L、O/A为

1:1 以及萃取时间 1 h。

### 2.1 萃取剂筛选

选取6种具有代表性的中/酸性萃取剂，包括乙酸丁酯、MIBK、C1、油酸、AD-290、C3，使用磺化煤油及正辛醇（体积比7:3）作为稀释剂，分别按照萃取剂浓度为0.75 mol/L，在反应温度95℃、O/A为1:1以及萃取时间1h的条件考察不同萃取剂对杂质脱除效果的影响。半水石膏中二氧化硅、五氧化二磷及金属氧化物杂质含量如图2所示。

由图2a.可以发现，在相同萃取条件下，C3萃取剂对半水石膏的杂质脱除效果最好，其中二氧化硅杂质质量分数可由5.89%降低至1.08%，脱除率高达81.67%，五氧化二磷杂质质量分数由4.80%降

低至1.22%，脱除率可达74.58%。MIBK、C1、油酸、乙酸丁酯、AD-290对半水石膏中的二氧化硅与五氧化二磷杂质也有较好的分离效果。除此之外，由图2b.可以发现，6种萃取剂对半水石膏中的主要金属杂质也有较好的脱除效果，MIBK、C1、油酸、乙酸丁酯、AD-290虽然能大幅度降低半水石膏中金属杂质含量，但其杂质脱除效果略低于C3萃取剂。在相同萃取条件下，C3萃取剂可将半水石膏中氧化铝、氧化铁、氧化镁、氧化钠、氧化钾质量分数从0.25%、0.44%、0.035%、0.14%、0.29%分别降低至0.12%、0.13%、0.00%、0.10%、0.12%。结合上述分析，半水石膏总体杂质脱除率（硅、铝、铁、镁、钠、钾、磷）可达78.00%。

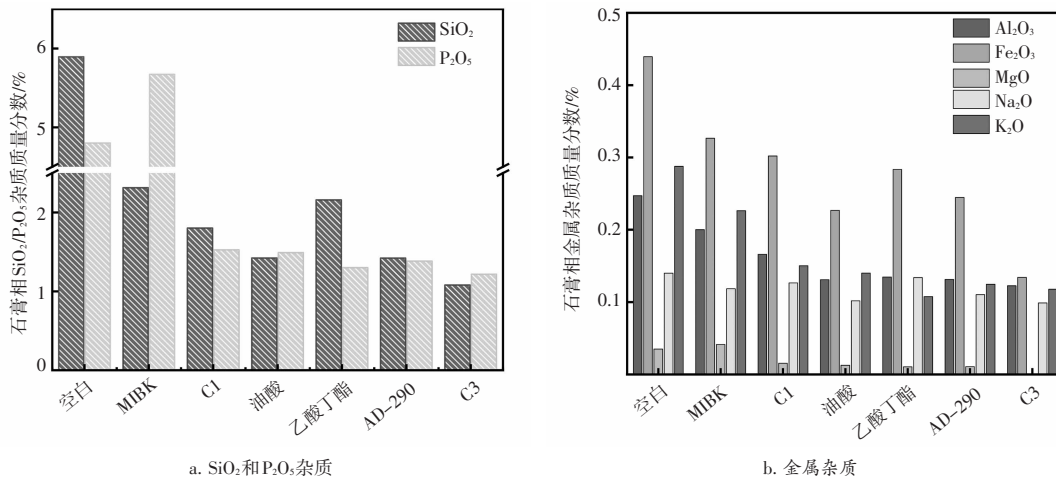


图2 不同萃取剂条件下半水石膏中杂质含量对比

Fig. 2 Comparison of impurity content in hemihydrated gypsum under different extractant conditions

### 2.2 萃取剂循环实验

开展萃取剂循环利用实验，评估其在多次使用中的稳定性、效能以及经济性，可以优化萃取剂使用寿命、降低工艺成本、降低环境影响、提升工艺的可持续性。基于萃取剂筛选实验，图3为半水反应过程耦合法新工艺优化及结晶调控过程中C3萃取剂分离过程的变化及再生实验现象图，可以在酸解反应过程中加入萃取剂可以将半水石膏中的黑色杂质（分离杂质）富集于有机相中从而呈现黑色悬浊液状态，通过过滤有机相即可实现萃取剂再生循环利用。因此可以推断，在C3萃取剂处理条件下反应过程中的硅、铝、铁等杂质容易富集到萃取相，从而实现磷石膏中杂质的分离。此外，与杂质结合的有机萃取剂无需经过反萃工艺，只需要简单过滤即可实现其再生。

基于上述过程，进一步开展了负载萃取剂过滤再生循环利用实验，并且对湿法磷酸生产过程深度

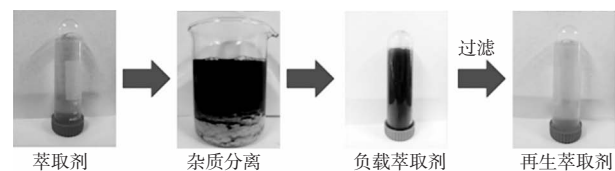


图3 萃取剂循环再生现象图

Fig. 3 Extractant recycling phenomenon diagram

除杂及半水石膏结晶调控过程中的杂质脱除性能及萃取剂的稳定性进行考察评价。图4为萃取剂循环利用不同级数之间磷石膏中硅、磷、铝、铁杂质含量变化。由图4可知，随着萃取剂循环次数增加，萃取剂对半水石膏中磷、硅、铝、铁杂质的处理能力并未出现衰减趋势。由4a.可以看出，在萃取剂循环利用过程中，二氧化硅及五氧化二磷杂质质量分数分别维持在0.8%和1.2%左右波动，并未出现杂质含量大幅度增加的趋势，杂质含量波动范围与实际反应情况有关。由图4b.可以看出，磷石膏中

残留铝、铁杂质质量分数始终稳定在0.12%、0.14%左右的较低水平波动。因此，可以看出负载杂质的萃取剂经过简单过滤即可实现杂质分离并循环利用，并且对半水石膏中硅、磷、铝、铁杂质的处理能力并未下降，可以初步证明萃取剂能在多次循环过程中性能稳定。

为进一步明确萃取剂在循环利用过程中的稳定性，通过红外光谱分析了萃取剂循环利用过程的官能团变化，萃取剂在每次循环过程中的红外谱图如图5a.所示，萃取剂完成5次萃取剂循环后，

萃取剂中 $1\ 230\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $\text{P}=\text{O}$ 双键、 $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 及 $1\ 466\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $-\text{CH}_2-$ 键等主要官能团特征峰均未发生偏移，虽然萃取剂在 $1\ 010\ \text{cm}^{-1}$ 处出现较为明显的 $\text{P}-\text{O}$ 峰，但是在萃取循环过程中未发生变化，这是由于在高浓度磷酸中，萃取剂会萃取少量磷酸，但并未影响萃取剂萃取效果，萃取剂经过过滤简单水洗即可脱除磷酸（图5b.）。此外，萃取剂循环利用过程中，萃取剂的结构并未因为高温强酸的条件发生改变，表明该萃取剂在半水法湿法磷酸耦合矿浆萃取新工艺中可以实现杂质的稳定脱除。

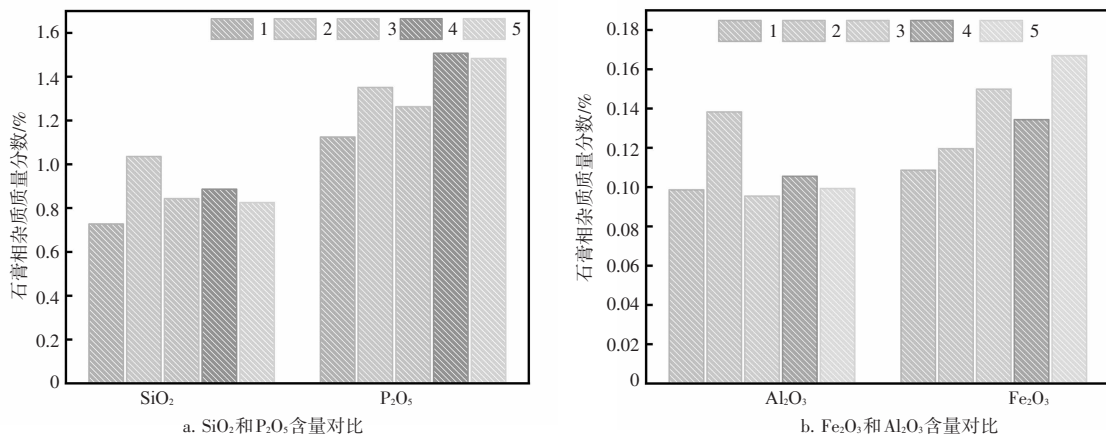


图4 不同循环次数半水石膏杂质含量对比

Fig. 4 Comparison of impurity content of hemihydrate gypsum in different cycles

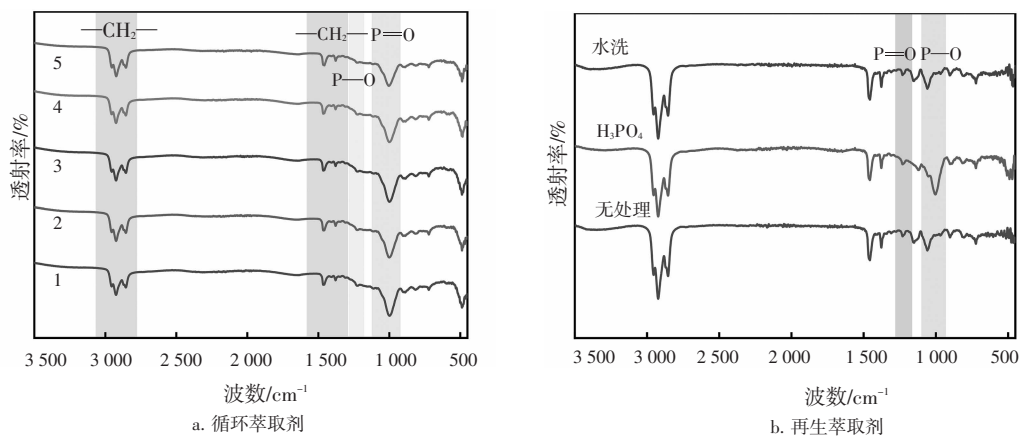


图5 萃取剂红外谱图

Fig. 5 FT-IR of extractant

### 2.3 10 kg级扩大实验

#### 2.3.1 扩大实验石膏分析

基于前期萃取剂考察实验结果，进一步开展了10 kg级扩大实验，以验证和评估工艺可行性。对半水法湿法磷酸耦合矿浆萃取新工艺扩大实验所得石膏杂质含量、物相及形貌进行分析。首先对半水反应过程耦合法新工艺扩大实验所得石膏进行杂质

含量分析，结果如图6所示。扩大实验所得石膏中二氧化硅、五氧化二磷杂质质量分数分别为1.59%、1.85%，虽然与小试工艺结果相比杂质含量有所增加，但相比于传统工艺半水石膏二氧化硅、五氧化二磷杂质含量大幅度降低。此外经过半水法湿法磷酸耦合矿浆萃取新工艺后半水石膏中氧化铝、氧化铁杂质质量分数可降低至0.097%、

0.223%。

对扩大实验所得石膏物相及微观形貌进行分析，图7a.为新工艺下半水石膏XRD图，可以发现10 kg级扩大实验所得石膏以半水硫酸钙物相为主，

无水硫酸钙衍射峰较低。图7b.为新工艺下半水石膏微观形貌，半水石膏形貌规整均匀，石膏结晶良好。因此，10 kg级扩大实验可以实现半水硫酸钙的结晶调控。

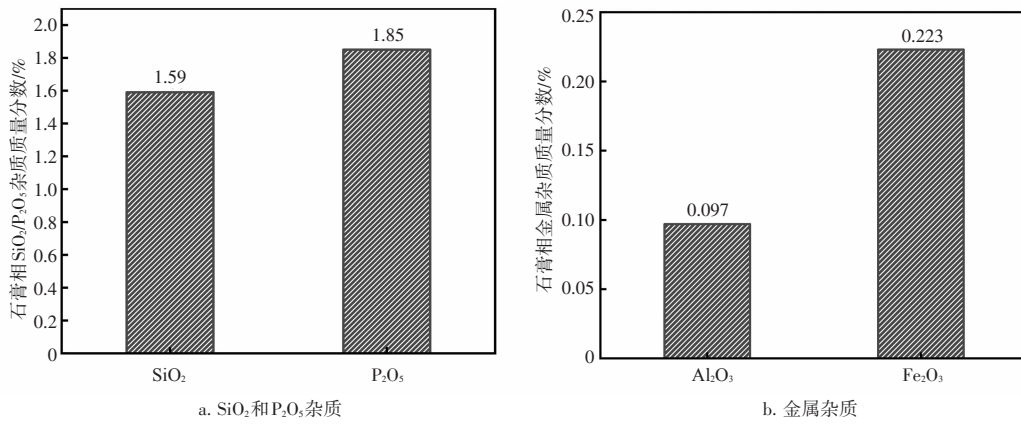


图6 新工艺石膏相杂质含量

Fig. 6 The impurities content of the new process gypsum phase

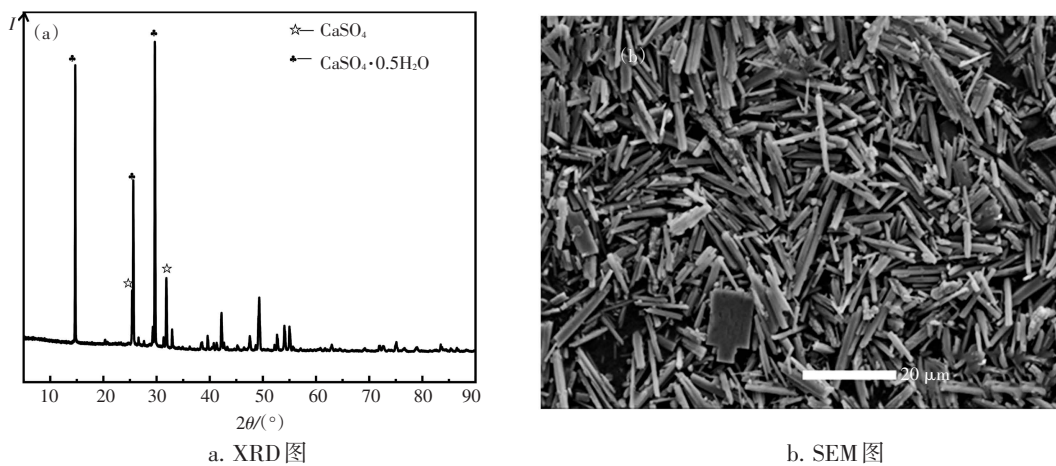


图7 半水石膏XRD图与SEM图

Fig. 7 XRD and SEM images of hemihydrated gypsum

### 2.3.2 物质流分析

物料衡算可以体现新工艺反应过程目标元素及杂质元素的流动分布情况，对新工艺10 kg级扩大实验中目标元素磷及杂质元素铝、铁、硅在酸解反应过程中的走向及分布进行物料衡算，结果如图8所示。

物质流分析结果表明， $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  42.02%的成品磷酸可实现90.28%的磷元素回收率，其中磷石膏循环洗水、萃取剂夹带回收分别占8.26%和0.17%，系统综合回收率达到98.71%。磷矿原料含SiO<sub>2</sub> 465.58 g，主要分布于分离杂质(43.37%)、磷酸产品(26.24%)和磷石膏(20.20%)，其余通过循环洗水(0.55%)、萃取剂(9.63%)等途径迁

移。以磷矿为唯一来源(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 126.49 g)，铝元素主要富集于萃取剂(57.30%)和磷酸产品(33.56%)，少量分布于磷石膏(4.52%)、循环洗水(2.96%)及分离杂质(1.67%)。磷矿所含Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(43.79 g)在磷酸产品中占比32.70%，其余分布于磷石膏(30.05%)、分离杂质(22.29%)、循环洗水(3.33%)及萃取剂(11.62%)。

综上所述，半水法湿法磷酸耦合矿浆萃取新工艺可有效降低石膏相及酸液中铝、铁、硅等杂质含量，磷综合回收率可达98.71%；酸液和洗水磷质量占总质量的98.54%，萃取剂分离杂质硅、铝、铁质量分别占总质量的53.00%、58.97%、33.91%。

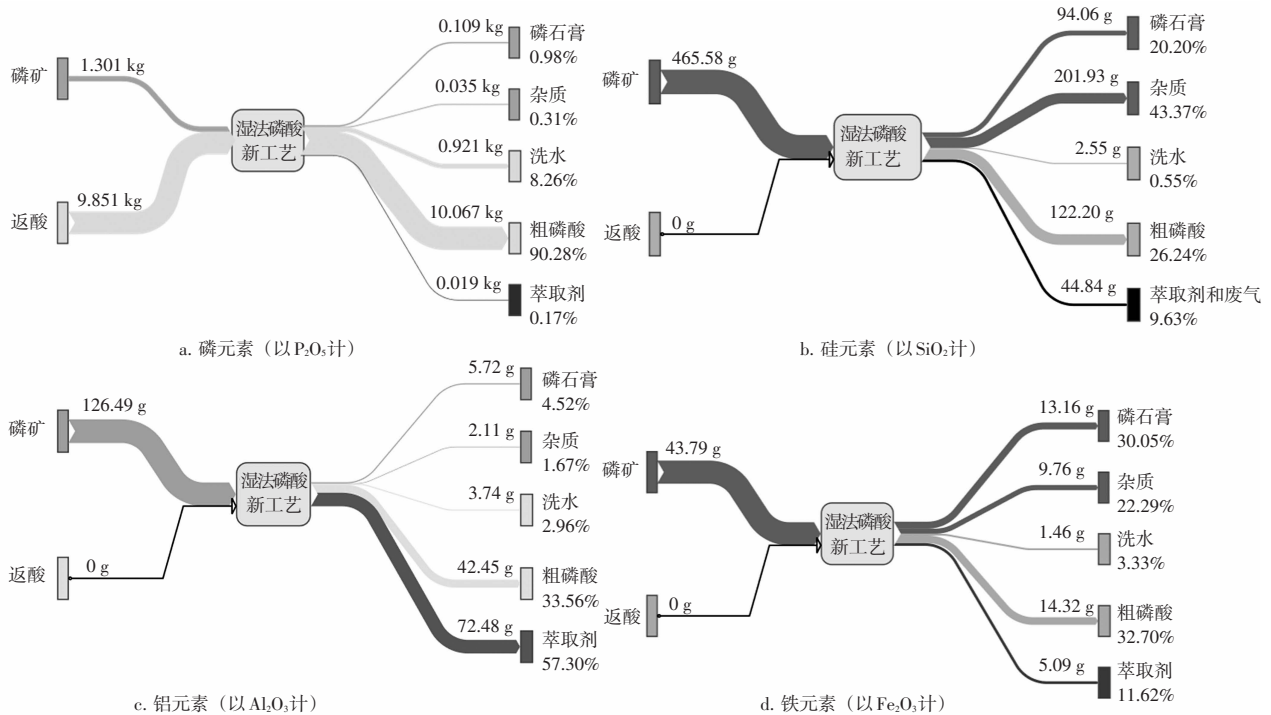


图8 工艺扩大实验元素物料衡算

Fig. 8 Process expansion test element material balance

### 3 结论

半水法湿法磷酸耦合矿浆萃取新工艺过程中,研究不同萃取剂、循环次数及10 kg级扩大实验对半水石膏中杂质含量的影响,结论如下:

(1) 半水法湿法磷酸反应过程中添加C3萃取剂可有效实现杂质源头脱除,其中二氧化硅、五氧化二磷杂质质量分数由5.89%、4.80%降低至1.08%、1.22%,同时半水石膏总体杂质脱除率(硅、铝、铁、镁、钠、钾、磷)可达78.00%;

(2) 萃取剂可通过简单过滤的方式实现再生,经过5次循环后,C3萃取剂仍稳定萃取杂质,半水石膏中Si、P、Fe、Al维持在较低水平;

(3) 10 kg级扩大实验可将半水石膏中二氧化硅、五氧化二磷杂质质量分数分别降低至1.59%、1.85%,同时氧化铝、氧化铁杂质质量分数降低至0.097%、0.223%,磷综合回收率可达98.71%;酸液及石膏中硅、铝、铁等杂质脱除率分别为53.00%、58.97%、33.91%。

#### [参考文献]

[1] 饶媛媛,徐懋,胡在京,等.提锂尾渣制备电池用磷酸铁工艺研究[J].广东化工,2025,52(5):37-40.  
RAO Y Y, XU M, HU Z J, et al. Research on the Process of Preparing Battery Grade Iron Phosphate from Lithium Extraction Tailings [J]. Guangdong Chemical Industry, 2025, 52(5): 37-40.

[2] 宋学文,梁颖,李丹,等.基于磷酸二氢铵-氯化钾的新型氮磷

钾水溶肥制备工艺及氯含量调控研究[J].化工矿物与加工, 2024, 53(11): 30-37.

SONG X W, LIANG Y, LI D, et al. Research on the preparation process of new nitrogen-phosphorus-potassium water-soluble fertilizers and chlorine content control based on ammonium dihydrogen phosphate/potassium chloride [J]. Industrial Minerals & Processing, 2024, 53(11): 30-37.

[3] 汪朝强,唐浩,明大增,等.磷酸二氢钾生产方法现状及发展前景[J].无机盐工业,2017,49(6):7-11.  
WANG C Q, TANG H, MING D Z, et al. Discussion on current situation and prospects of potassium dihydrogen phosphate production methods [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(6): 7-11.

[4] 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: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648: 129297.

[5] 王佳才,李进,李子军.川恒化工半水湿法磷酸装置生产技术概要[J].硫磷设计与粉体工程,2015(2):38-42, 12.  
WANG J C, LI J, LI Z J. Summary of Production Technology for Hemihydrate Process Phosphoric Acid Plant in Chuanheng Chemical [J]. Sulfur and Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2015(2): 38-42, 12.

[6] 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.  
YANG P F, CHEN J M, CHEN Z H. Comparison of WPA production technology in China [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(1): 24-26.

[7] 霍云飞,陈俊.二水物法、半水物法、半水和二水物再结晶法湿法磷酸工艺的应用比较[J].磷肥与复肥,2013,28(4):32-36.

- HUO Y F, CHEN J. Comparison of application of dihydrate method, hemihydrate method, hemihydrate and dihydrate recrystallization method for WPA production [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2013, 28(4): 32–36.
- [8] FANG K N, XU L, YANG M, et al. One-step wet-process phosphoric acid by-product  $\text{CaSO}_4$  and its purification [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123048.
- [9] 伍洋, 刘代俊, 王章露. 半水法磷酸生产工艺研究[J]. *磷肥与复肥*, 2013, 28(6): 11–13.  
WU Y, LIU D J, WANG Z L. Study on hemihydrate process for WPA production [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2013, 28(6): 11–13.
- [10] CAO W X, YI W, PENG J H, et al. Preparation of anhydrite from phosphogypsum: Influence of phosphorus and fluorine impurities on the performances [J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 318: 126021.
- [11] 李纯, 薛鹏丽, 张文静, 等. 我国磷石膏处置现状及绿色发展对策[J]. *化工环保*, 2021, 41(1): 102–106.  
LI C, XUE P L, ZHANG W J, et al. Disposal status of phosphogypsum in China and countermeasures for green development [J]. *Chemical Environmental Protection*, 2021, 41(1): 102–106.
- [12] 杜程, 李恒, 王洁军, 等. 磷石膏制硫酸联产水泥发展现状及前景分析[J]. *居业*, 2023(5): 186–189.
- [13] WU F H. The treatment of phosphogypsum leachate is more urgent than phosphogypsum [J]. *Environmental Research*, 2024, 262: 119849.
- [14] YANG Z, MA L, WEN H, et al. Advancing phosphorus recovery from phosphogypsum leachate with solvent-activated nanofiltration membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 712: 123260.
- [15] ENNACIRI Y, BETTACH M. The chemical behavior of the different impurities present in Phosphogypsum: a review [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2024, 199(2): 129–148.
- [16] XIA Y H, TANG L, HE Z Y, et al. Study on mechanical properties, hydration mechanism and carbon emission of phosphogypsum-based sustainable cementitious materials [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2025, 45: 102016.
- [17] AKFAS F, ELGHALI A, ABOULAICH A, et al. Exploring the potential reuse of phosphogypsum: A waste or a resource? [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 908: 168196.
- [18] LOU X Y, LIANG J X, LIU S, et al. From Grave to Cradle: Treatment, Resource Recycling, and Valorization of Phosphogypsum Wastes [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2024, 11(9): 908–919.
- [19] LI J J, LI J Q, ZHU K Y, et al. Utilizing waste stone powder for improving properties of phosphogypsum-based composite prepared by semi-dry method [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 426: 136095.
- [20] ZHANG J X, CUI K, CHANG J, et al. Phosphogypsum-based building materials: Resource utilization, development, and limitation [J]. *Journal of Building Engineering*, 2024, 91: 109734.
- [21] PHUONG D N, CHI N K, LAM T D. Comparative study of fresh phosphogypsum treatment by sulfuric acid and neutralization with NaOH and  $\text{CO}_2$  [J]. *Vietnam Journal of Chemistry*, 2024, 62(1): 21–28.
- [22] SHI H D, REN L Y, BAO S X, et al. Mechanism of quartz flotation separation from gypsum using tetradecyl trimethyl ammonium chloride: Guiding the improvement of phosphogypsum quality [J]. *Minerals Engineering*, 2025, 225: 109218.
- [23] HUA Y, ZHANG Z C, YUAN L, et al. Effect of soluble phosphate on strength development of anhydrite calcined from phosphogypsum [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2025, 157: 105920.
- [24] XIANG J C, QIU J P, ZHENG P K, et al. Usage of biowashing to remove impurities and heavy metals in raw phosphogypsum and calcined phosphogypsum for cement paste preparation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138594.
- [25] WU F H, REN Y C, QU G F, et al. Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 114957.
- [26] WANG F, DAVIS T E, TARABARA V V. Crystallization of Calcium Sulfate Dihydrate in the Presence of Colloidal Silica [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(22): 11344–11350.
- [27] ZHANG Y Y, YANG L, LIU X T, et al. Effect of  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , and  $\text{Al}^{3+}$  ions on the crystal growth process and morphology of  $\alpha$ -type hemihydrate calcium sulfate in phosphoric acid solution [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2023, 603: 127000.
- [28] LI X Q, XU D, YANG X S, et al. Influence of Aluminum on Morphologies and Crystallization Kinetics of Hemihydrate Calcium Sulfate in the Hemihydrate Process of Phosphoric Acid Production [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(28): 10069–10077.
- [29] ZENG L, WANG W T, ZHU J Y, et al. Conversion mechanisms of fluorine and phosphorus impurities during the preparation of phosphorus-anhydrite II via low-temperature calcination method [J]. *Construction and Building Materials*, 2025, 476: 141176.
- [30] 李会泉, 张文娟, 贺雷, 等. 磷资源清洁高效利用技术前沿分析与耦合法湿法磷酸新工艺概述 [J]. *生态产业科学与磷氟工程*, 2024, 39(6): 28–32.  
LI H Q, ZHANG W J, HE L, et al. Analysis of the frontiers in clean and efficient utilization technology of phosphorus resources and overview of the new coupling process of WPA [J]. *Eco-industry Science & Phosphorus and Fluorine Engineering*, 2024, 39(6): 28–32.
- [31] 贺雷, 朱干宇, 郑光明, 等. 湿法磷酸体系磷石膏结晶过程与机理研究 [J]. *无机盐工业*, 2022, 54(7): 110–116.  
HE L, ZHU G Y, ZHENG G M, et al. Study on crystallization process and mechanism of phosphogypsum in wet process phosphoric acid system [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(7): 110–116.
- [32] ZHU G Y, YANG Y R, HE L, et al. Novel Synergistic Process of Impurities Extraction and Phosphogypsum Crystallization Control in Wet-Process Phosphoric Acid [J]. *ACS Omega*, 2023, 8(31): 28122–28132.
- [33] 苏晓丹, 朱干宇, 李会泉, 等. 湿法磷酸半水工艺考察与石膏结晶过程研究 [J]. *化工学报*, 2023, 74(4): 1805–1817.  
SU X D, ZHU G Y, LI H Q, et al. Optimization of wet process phosphoric acid hemihydrate process and crystallization of gypsum [J]. *CIESC Journal*, 2023, 74(4): 1805–1817.