

# 溶剂萃取法脱除湿法磷酸中Fe、Al、Mg的实验研究

涂忠兵<sup>1,2</sup>, 杨林<sup>3</sup>, 赵漫茹<sup>4</sup>, 晋艳茹<sup>3</sup>, 杨文娟<sup>1,2</sup>, 方竹堃<sup>1,2</sup>, 姜威<sup>1,2</sup>, 符义忠<sup>1</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;  
3. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065; 4. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

**[摘要]** 湿法磷酸中Fe、Al、Mg杂质严重影响浓缩、脱氟等工序, 为满足高品质饲料级磷酸钙盐的生产需要, 对溶剂萃取法脱除湿法磷酸中Fe、Al、Mg进行实验研究。采用四川大学自主研发的阳离子萃取剂, 系统考察相比(O/A)、温度、搅拌转速和时间对Fe、Al、Mg脱除效果及MER值的影响。结果表明: 通过溶剂萃取法可以显著降低磷酸中Fe、Al、Mg含量从而降低磷酸的MER值, 其中, 萃取剂对Fe的萃取效果优于Al和Mg; 在相比为4、萃取温度为60℃、萃取时间为30 min、搅拌转速为200 r/min条件下, 磷酸中Fe、Al、Mg的萃取率分别为58.5%、21.7%、7.7%; 采用草酸反萃时, 超过90%的Fe、Al、Ca和超过60%的Mg、K被反萃出来, 萃取剂可以实现循环使用。本研究为湿法磷酸净化提供了可行的技术路径。

**[关键词]** 溶剂萃取; 湿法磷酸; 金属杂质; 脱除; MER值; 饲料级磷酸钙盐; 反萃; 净化工艺

**[中图分类号]** TQ126.3<sup>5</sup>; TQ028.3<sup>2</sup> **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 10-0037-06

## Experimental study on removal of Fe, Al and Mg from WPA by solvent extraction method

TU Zhongbing<sup>1,2</sup>, YANG Lin<sup>3</sup>, ZHAO Manru<sup>4</sup>, JIN Yanru<sup>3</sup>, YANG Wenjuan<sup>1,2</sup>, FANG Zhukun<sup>1,2</sup>, JIANG Wei<sup>1,2</sup>,  
FU Yizhong<sup>1</sup>

(1. Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650600, China; 2. National Engineering and Technology Research Center for Development and Utilization of Phosphorus Resources, Kunming 650600, China; 3. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 4. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The impurities such as Fe, Al and Mg in WPA seriously affect the concentration and defluorination processes. To meet the production requirements of high-quality feed-grade calcium phosphate salts, the solvent extraction method for removing Fe, Al and Mg from WPA is studied. Using a cationic extractant independently developed by Sichuan University, the effects of phase ratio O/A, temperature, rotational speed and time on the removal efficiency of Fe, Al, Mg and MER value are systematically investigated. The results show that: The solvent extraction method can significantly reduce the contents of Fe, Al and Mg in phosphoric acid, thereby reducing the MER value of phosphoric acid. Among them, the extraction effect of the extractant on Fe is greater than that on Al and Mg. Under the conditions of phase ratio of 4, extraction temperature of 60℃, extraction time of 30 min and a rotational speed of 200 r/min, the extraction rates of Fe, Al and Mg in phosphoric acid are 58.5%, 21.7% and 7.7%, respectively. When oxalic acid is used for stripping, more than 90% of Fe, Al and Ca, and more than 60% of Mg and K can be stripped out, and the extractant can be recycled. This study provides a feasible technical pathway for the purification of WPA.

**Key words:** solvent extraction; wet-process phosphoric acid (WPA); metal impurities; removal; MER value; feed grade calcium phosphate; reverse extraction; purification process

## 0 引言

磷酸是支撑我国经济可持续发展的重要原料之一, 广泛用于化工、农业、食品、医药及新能源等领域<sup>[1]</sup>。根据生产工艺不同, 可分为热法磷酸和湿法磷酸, 其中热法磷酸纯度较高, 是精细磷酸盐制备的主要原材料, 但投入成本和能耗较高<sup>[2]</sup>。随着我国经济的高速发展, 社会对能源安全的关注度不

断提升, 推动磷酸生产方式从热法工艺向低能耗、低成本的湿法工艺转型。统计数据显示, 2021年湿法磷酸产量首次超过热法磷酸, 且产量差距在继

**[收稿日期]** 2025-08-06

**[作者简介]** 涂忠兵(1988-), 男, 四川泸州人, 工程师, 从事磷化工过程废料资源化利用方向研究。

**[基金项目]** 中央引导地方科技发展资金(202407AA110008)

续增加<sup>[3]</sup>。

由于我国磷矿资源贫矿多富矿少,采用湿法工艺生产磷酸时磷矿伴生的Fe、Al、Mg等杂质溶于磷酸,带来诸多不利影响,如浓磷酸脱氟难度升高、管道结垢严重、浓缩蒸汽消耗增加、渣酸量增大、磷收率和氟逸出率降低等。因此,脱除湿法磷酸中Fe、Al、Mg杂质,是国内大部分磷化工企业亟须解决的关键共性难题。

目前,脱除湿法磷酸中金属离子的方法主要有沉淀法<sup>[4]</sup>、膜分离法<sup>[5]</sup>、离子交换法<sup>[6-7]</sup>、结晶法<sup>[8]</sup>和萃取法<sup>[9-10]</sup>等。其中,溶剂萃取法是利用物质在不同溶剂中溶解度的差异进行分离和纯化的技术,通过选择性传质实现目标物质的富集与杂质的去除。在湿法磷酸净化领域,该技术因其高效性和可控性已成为主流方法之一。

四川大学开发的阳离子萃取技术将金属阳离子从湿法磷酸中萃取出来,而磷酸保留在酸相中,实现净化磷酸的目标。JIN等<sup>[11]</sup>使用二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA)作为萃取剂萃取盐酸法湿法磷酸中的Fe<sup>3+</sup>,经过三级逆流萃取,Fe<sup>3+</sup>萃取率可达96.50%。余静等<sup>[12]</sup>使用二壬基萘磺酸(DNNSA)作为萃取剂净化湿法磷酸中的Mg<sup>2+</sup>,单级萃取率可达65%以上。黄懿等<sup>[13]</sup>使用自主研发的萃取剂萃取硫酸法湿法磷酸中的Mn<sup>2+</sup>,单级萃取率可达35%。吕妍鹭等<sup>[14]</sup>研发了一种溶剂萃取法脱除金属铝离子的工艺,在使用P-15萃取剂、磺化煤油与P-15萃取剂的质量比为2、萃取相比为4、萃取温度60℃、萃取时间30min条件下进行五级错流萃取,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>萃取率能够达到58.68%。上述研究结果证实,使用有机溶剂脱除湿法磷酸中的金属阳离子以实现湿法磷酸的净化技术可行。

为满足高品质饲料级磷酸钙盐的生产需要,云南磷化集团有限公司磷化工事业部急需一种有效的技术来降低湿法磷酸中Fe、Al、Mg等杂质,而目前还缺乏该方面的研究。因此,本研究以四川大学提供的阳离子萃取剂为溶剂开展实验,考察其脱除Fe、Al、Mg的效果,为该技术的工程化应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

湿法磷酸为云南磷化集团有限公司磷化工事业部提供的稀磷酸,化学成分见表1。湿法磷酸中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量较高,MER值(MER值= $(w(\text{Fe}_2\text{O}_3) + w(\text{Al}_2\text{O}_3) + w(\text{MgO})) / w(\text{P}_2\text{O}_5)$ )

为0.098,不满足饲料级磷酸钙盐生产要求的MER值(0.080~0.085)。萃取剂为四川大学自主研发的阳离子萃取剂。

表1 湿法稀磷酸化学成分

Table 1 Composition of wet-process dilute phosphoric acid

$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	MER值
0.82	0.83	0.91	0.25	26.04	0.098

### 1.2 实验方法

萃取实验的方法和步骤:(1)按一定相比取湿法磷酸和萃取剂至容器中;(2)将混合后的湿法磷酸和阳离子萃取剂预热到指定温度;(3)在设定的转速条件下搅拌一定时间;(4)待萃取反应完成后将混合溶液转移至分液漏斗中,静置分相;(5)分相完全后记录水相和油相质量,并从水相取样分析。萃取实验流程如图1所示。

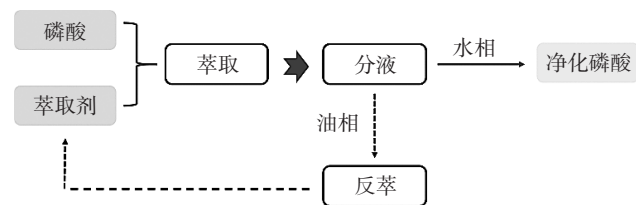


图1 萃取实验流程

Fig. 1 Flowchart of the extraction experiment

### 1.3 分析方法

(1)将水相溶液稀释后,使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定其中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO的含量。

(2)溶液中的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量采用重量法测定:在酸性条件下磷酸根与沉淀剂喹钼柠酮发生反应生成磷钼酸喹钼沉淀((C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N)<sub>3</sub>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12MoO<sub>3</sub>),将沉淀在180℃烘干至质量恒定,根据沉淀质量换算P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相比的影响

在萃取温度为60℃、搅拌转速为200r/min、萃取时间为30min条件下,相对磷酸中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量以及MER值的影响见图2。由图2a可见,随相比增加,磷酸中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量下降明显,萃取效果显著,w(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)由原磷酸的0.82%逐渐降低至0.34%,萃取率达58.5%,当相比大于4后,继续增加相比效果提升不明显。由图2b和图2c可知,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量随相比增加的降低幅度较小,该萃取剂对降低Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO有一定的效

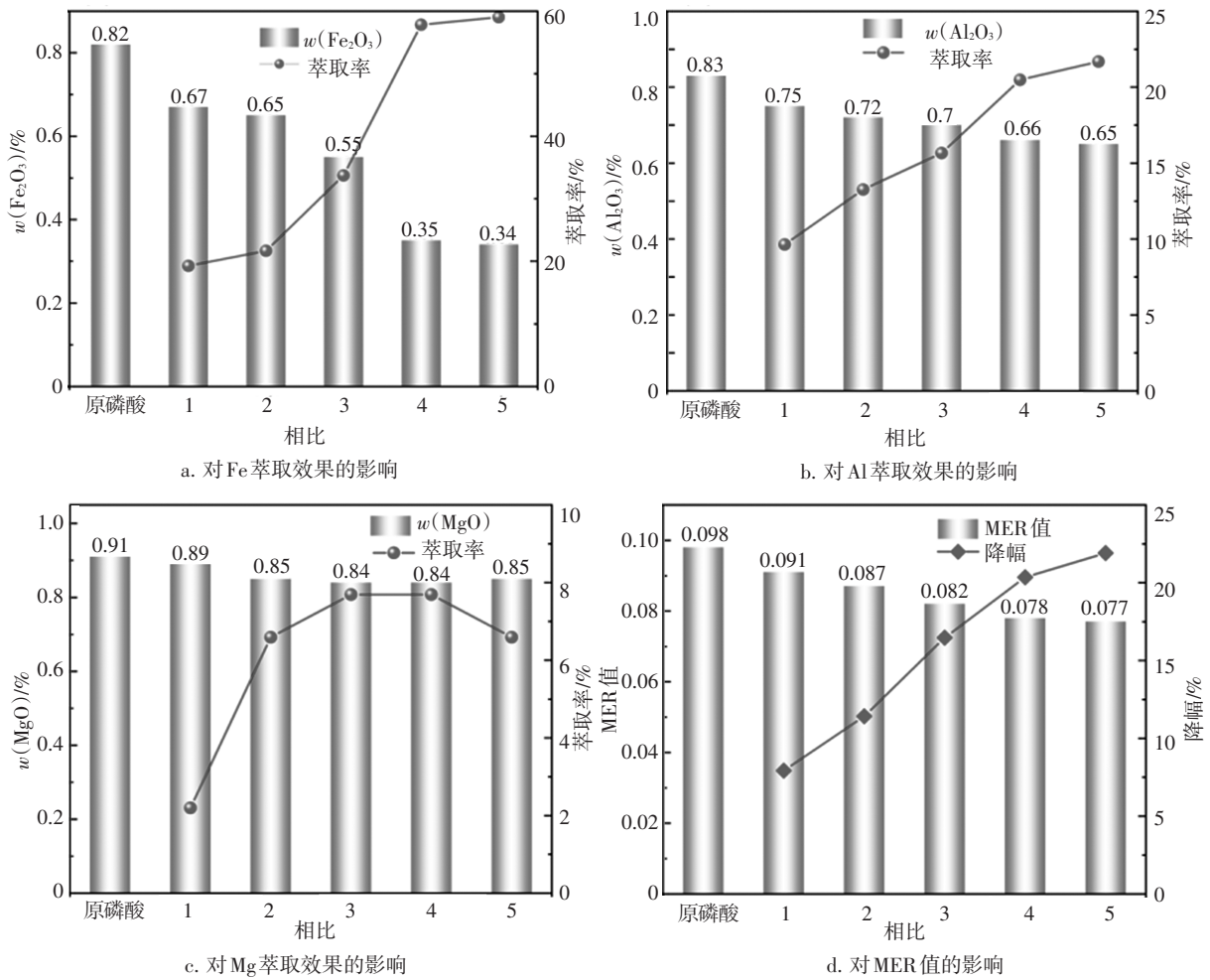


图2 相比对萃取效果的影响

Fig. 2 The influence of the ratio of oil phase to water phase on the extraction effect

果,但不如 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 明显。对比MER值可见,相比至少大于3才能满足饲料级磷酸钙盐生产用磷酸要求。虽然相比越高,萃取效果越好,但在实际工业生产中,相比增加会导致生产成本增加,综合考虑萃取效果和成本,相比以4为宜。

## 2.2 温度的影响

温度是影响萃取反应效率的重要因素,合适的温度能够推动反应快速达到平衡。在相比为4、萃取时间为30 min、搅拌转速为200 r/min的条件下,萃取温度对磷酸中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 含量和MER值的影响分别见图3至图6。由图3至图5可知,提高萃取温度会逐渐降低萃取后磷酸中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 含量,其中萃取温度对Fe的萃取效果影响最明显,在70℃时,Fe萃取率达56.1%,Al、Mg的萃取率小于Fe,分别为22.8%和7.6%。由于较高的萃取温度有利于加快传质和分相,同时,萃取温度的升高使磷酸和萃取剂的黏度降低,

考虑到磷酸在实际生产过程中的温度在60~70℃,温度越高蒸汽消耗量越大,能耗成本增加,萃取温度以60℃为宜。

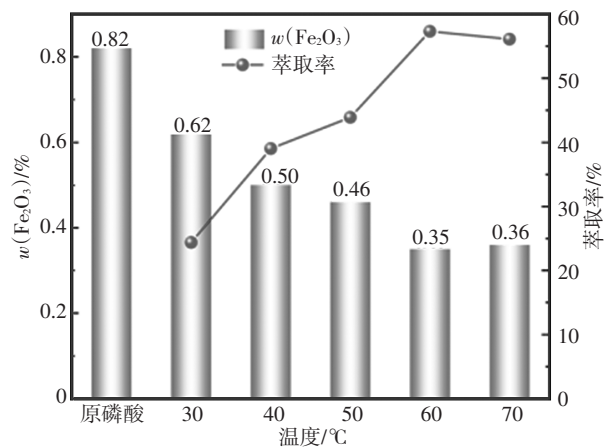


图3 萃取温度对Fe萃取效果的影响

Fig. 3 The influence of temperature on the extraction effect of Fe

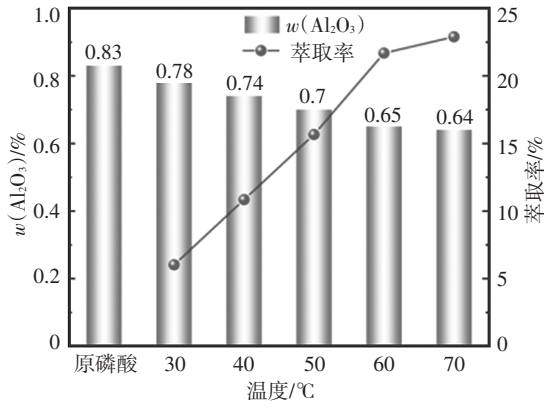


图4 萃取温度对Al萃取效果的影响

Fig. 4 The influence of temperature on the extraction effect of Al

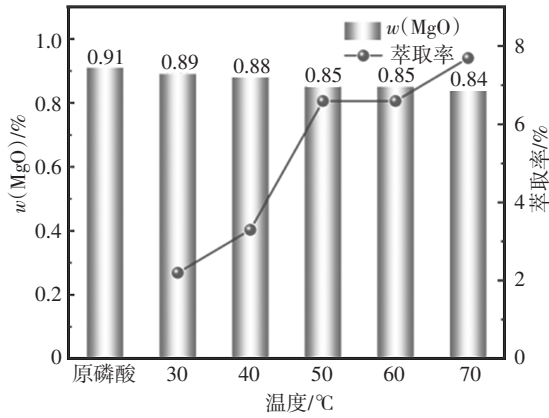


图5 萃取温度对Mg萃取效果的影响

Fig. 5 The influence of temperature on the extraction effect of Mg

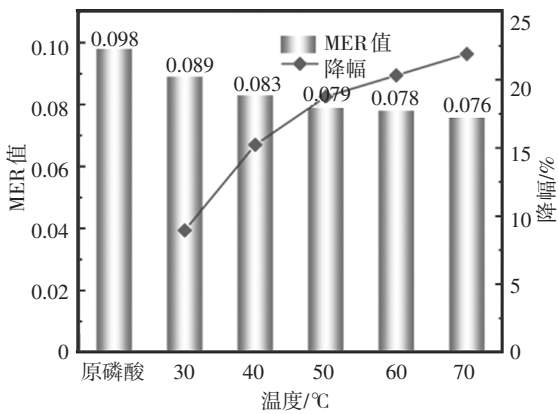


图6 萃取温度对MER值的影响

Fig. 6 The influence of temperature on MER

### 2.3 搅拌转速的影响

搅拌转速对萃取反应达到平衡所需时间有着重要影响。在相比为4、萃取时间为30 min、萃取温度为60 °C条件下，考察搅拌转速对磷酸中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量和MER值的影响，结果见图7至

图10。由图7至图9可知，提高转速有利于磷酸中Fe、Al、Mg向萃取剂转移。搅拌转速从100 r/min增加至200 r/min时，磷酸中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量降低明显，萃取率分别提高至58.5%、21.7%和

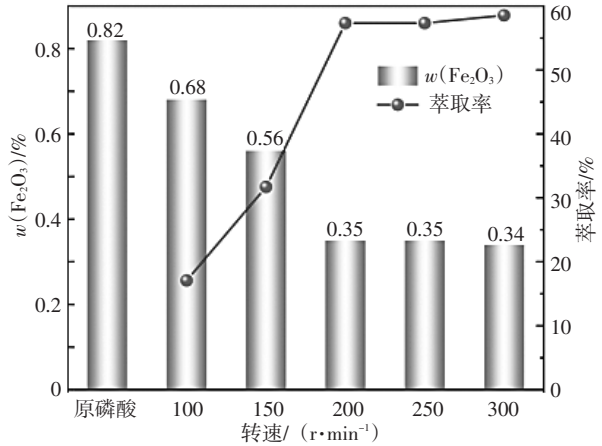


图7 搅拌转速对Fe萃取效果的影响

Fig. 7 The influence of rotational speed on extraction effect of Fe

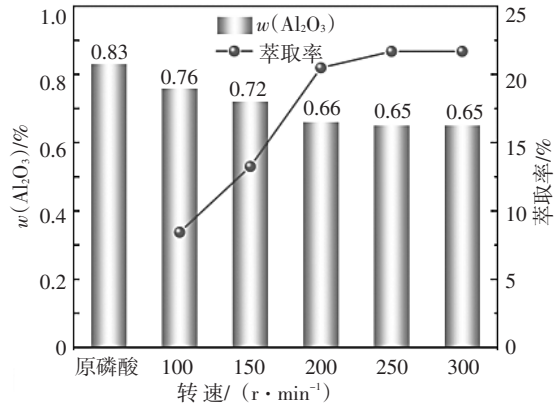


图8 搅拌转速对Al萃取效果的影响

Fig. 8 The influence of rotational speed on extraction effect of Al

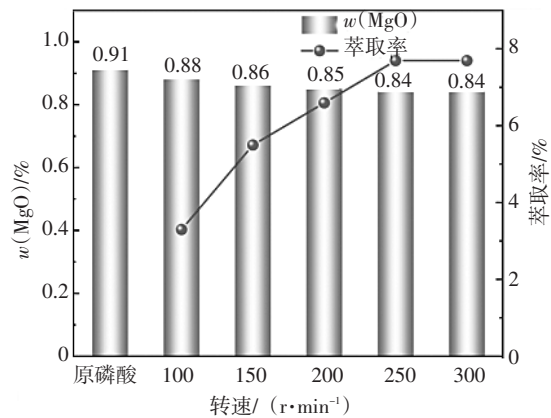


图9 搅拌转速对Mg萃取效果的影响

Fig. 9 The influence of rotational speed on extraction effect of Mg

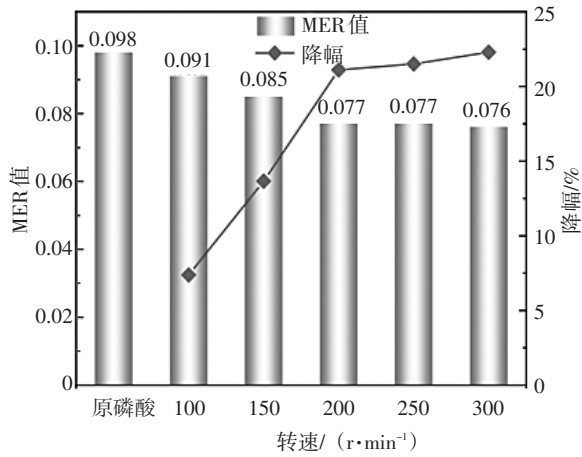


图10 搅拌转速对MER值的影响

Fig. 10 The influence of rotational speed on MER

7.7%，搅拌转速大于200 r/min以后，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量基本保持不变，搅拌转速以200 r/min为宜。

#### 2.4 萃取时间的影响

由于湿法磷酸黏度较高，传质阻力大，过短的萃取时间可能导致未达平衡，降低萃取率。在相比为4、转速为200 r/min、萃取温度为60℃条件下，考察萃取时间对磷酸中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量和MER值的影响，结果见图11。由图11可知，当萃取时间为10~30 min时，随萃取时间延长，磷酸中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO含量和MER值下降明显，而萃取时间大于30 min后，基本不发生变化，表明萃取过程已达到平衡。因此，选择最佳萃取时间为30 min。

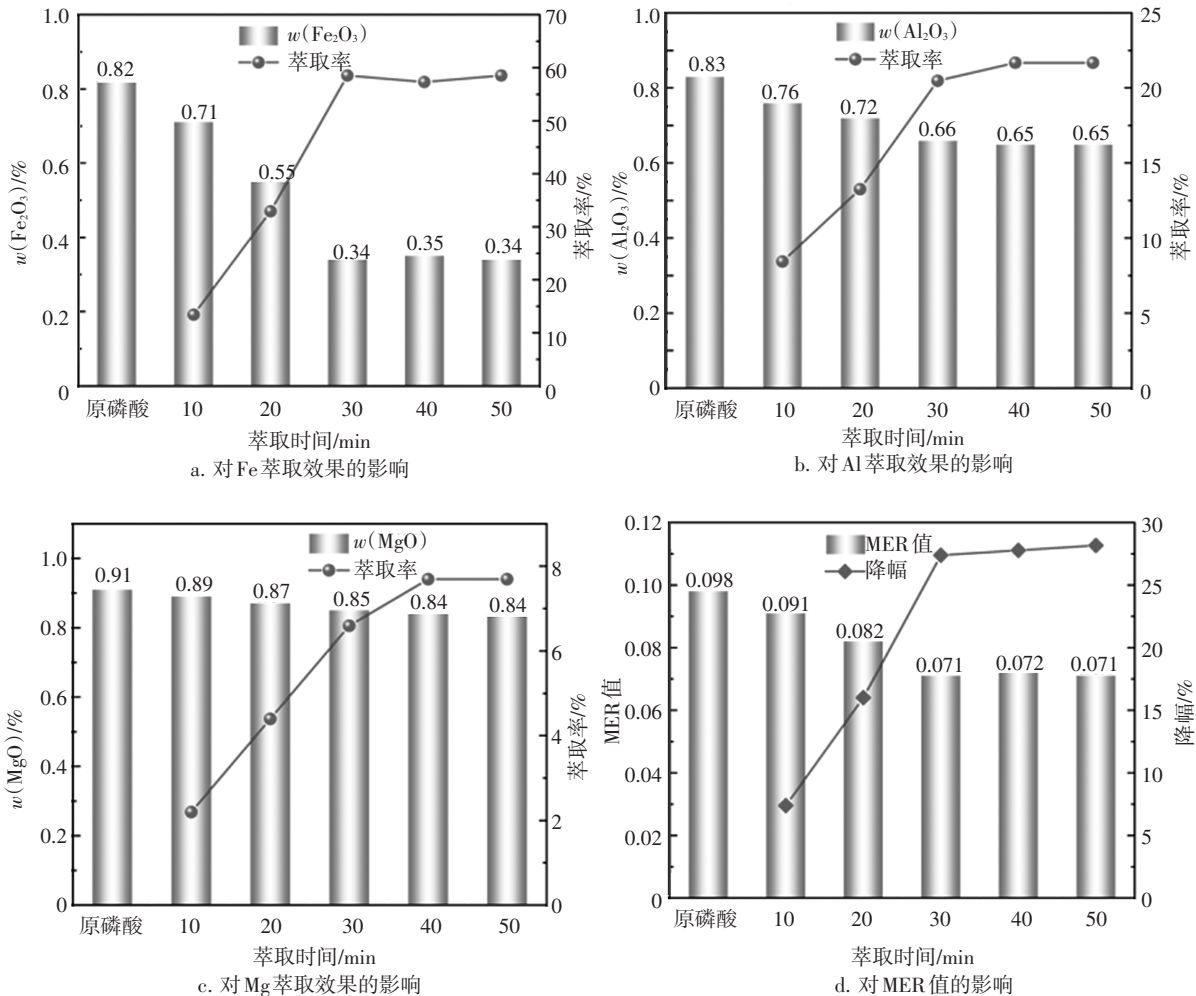


图11 时间对萃取效果的影响

Fig. 11 The influence of time on the extraction effect

#### 2.5 反萃效果

为将萃取剂中的Fe、Al、Mg分离，并实现萃取剂的循环利用，需要对萃取剂进行反萃。反萃实验

使用14%的草酸溶液进行，然后用10%的硫酸进行洗涤，经2级反萃后，反萃效果如表2所示。该方法能将萃取剂中超过90%的Fe、Al、Ca和超过60%的

Mg、K反萃出来。由于进入萃取剂的Mg较少,未反萃出Mg对后续萃取几乎没有影响,因此不必实现Mg的完全反萃,萃取剂可以进行循环使用。

表2 萃取剂的反萃效果

Table 2 The desorption effect of extracting agent

元素	反萃率/%
Fe	99.6
Al	93.4
Mg	62.6
Ca	95.2
K	65.2

### 3 结论

为满足高品质饲料级磷酸钙盐的生产需要,开展了溶剂萃取法降低湿法磷酸中Fe、Al、Mg等杂质的实验研究,得出以下结论:

(1) 通过溶剂萃取法可以显著降低磷酸中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及MgO含量,从而降低磷酸的MER值。其中,萃取剂对Fe的萃取效果大于Al和Mg。

(2) 萃取最佳实验条件为:相比为4,萃取温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ ,萃取时间为30 min,搅拌转速为200 r/min。在此条件下,磷酸中 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 由0.82%降低至0.34%,萃取率为58.5%, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 由0.83%降低至0.65%,萃取率为21.7%, $w(\text{MgO})$ 由0.91%降低至0.84%,萃取率为7.7%。

(3) 采用草酸对萃取剂进行反萃,超过90%的Fe、Al、Ca和超过60%的Mg、K能反萃出来,萃取剂可以实现循环使用。

#### [参考文献]

- [1] 景绍慧,李军,李传义,等.湿法磷酸净化工艺研究现状及未来展望[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):31-37.  
JING S H, LI J, LI C Y, et al. Research status and future prospects of WPA purification process[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(1):31-37.
- [2] 路超,张伟,刘杰,等.氧化-沉淀法净化湿法磷酸的研究[J].无机盐工业,2011,43(9):49-51.  
LU C, ZHANG W, LIU J, et al. Study on purification of wet-process phosphoric acid by oxidation and precipitation methods[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011,43(9):49-51.
- [3] 张俊,韩喜超,潘继斐,等.国内湿法磷酸净化技术的工业化应用[J].磷肥与复肥,2020,35(11):30-31.  
ZHANG J, HAN X C, PAN J F, et al. Industrial application of WPA purification technology[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020,35(11):30-31.
- [4] 纳海莺,蒋丽红,陈雪萍.化学沉淀-溶剂沉淀法脱除湿法磷酸中氟的研究[J].云南大学学报(自然科学版),2010,32(1):68-72.  
NA H Y, JIANG L H, CHEN X P. Defluorination of wet-process phosphoric acid with chemical precipitation-solvent precipitation[J]. Journal of Yunnan University (Natural Science Edition), 2010,32(1):68-72.
- [5] 刘代俊,李建明,张允湘,等.磷资源加工研究进展:4.湿法磷酸的膜分离净化与杂质捕集[J].磷肥与复肥,2009,24(3):11-13.  
LIU D J, LI J M, ZHANG Y X, et al. Research progress of phosphorus resource processing: 4. Removal of impurities from wet-process phosphoric acid by membrane separation[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2009,24(3):11-13.
- [6] 程文龙,周学克,阮云刚,等.离子交换树脂脱除湿法磷酸中铁和钙的研究[J].磷肥与复肥,2015,30(9):11-13.  
CHENG W L, ZHOU X K, RUAN Y G, et al. Research on removal of Fe, Ca from wet-process phosphoric acid with duolite[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015,30(9):11-13.
- [7] LENG X K, ZHONG Y J, XU D H, et al. Mechanism and kinetics study on removal of Iron from phosphoric acid by cation exchange resin[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019,27(5):1050-1057.
- [8] 周权宝,李步通,左林桂,等.湿法磷酸中金属离子净化技术研究进展[J].应用化工,2017,46(7):1417-1423.  
ZHOU Q B, LI B T, ZUO L G, et al. Research progress on purification technology of metal ions in wet process phosphoric acid[J]. Applied Chemical Industry, 2017,46(7):1417-1423.
- [9] FEKI M, AYEDI H F. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with methyl isobutyl ketone: Systematic study of impurity distribution[J]. Separation Science and Technology, 1998,33(16):2609-2622.
- [10] HMAMOU M, AMMARY B, BELLAOUCHOU A, et al. Liquid-liquid extraction of zinc from phosphoric acid solution by acid di(2-ethylhexyl) phosphoric[J]. Materials Today: Proceedings, 2020,24:1-6.
- [11] JIN Y, MA Y J, WENG Y L, et al. Solvent extraction of  $\text{Fe}^{3+}$  from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014,20(5):3446-3452.
- [12] 余静,刘代俊,杜怀明,等.反胶团萃取磷酸溶液中的镁[J].高校化学工程学报,2008,22(3):401-406.  
YU J, LIU D J, DU H M, et al. Reverse micelles extraction of magnesium from phosphoric acid solution[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008, 22(3): 401-406.
- [13] 黄懿,张志业,王辛龙,等.溶剂萃取法脱除湿法磷酸中锰离子的实验研究[J].磷肥与复肥,2018,33(4):5-7.  
HUANG Y, ZHANG Z Y, WANG X L, et al. Study on removal of manganese from WPA by solvent extraction method[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018,33(4):5-7.
- [14] 吕妍鹭,鲜磊,杨林.溶剂萃取法分离含铝磷酸废液中铝离子的工艺研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(12):10-15.  
LYU Y L, XIAN L, YANG L. Study on the process of separating aluminum ions from phosphoric acid waste solution containing aluminum by solvent extraction method[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024,39(12):10-15.