

# 湿法磷酸净化副产萃余酸应用现状及展望

王 崑, 范 丹, 谢槟逊, 吴邦文

(瓮福(集团)有限责任公司 瓮福化工公司, 贵州 福泉 550501)

**[摘 要]** 萃余酸是溶剂萃取法生产湿法净化磷酸不可避免的副产物, 因其含有大量的杂质而难以回收利用, 带来的磷化工产业健康发展问题日益突出, 萃余酸高效高值利用是当前磷化工行业面临的难题。介绍萃余酸的来源及性质; 综述萃余酸在制备肥料级产品、饲料级产品、高附加值产品(工业级磷酸一铵、磷酸脲、三聚磷酸钠、磷酸二氢钾)以及作磷矿选矿调节剂方面的应用, 阐述萃余酸净化工艺研究进展, 并就萃余酸的综合利用进行展望。

**[关键词]** 湿法磷酸; 萃余酸; 利用; 净化技术; 展望

**[中图分类号]** TQ126.3<sup>5</sup> **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 01-0043-05

## Situation and prospect for application of residual acid from wet-process phosphoric acid purification

WANG Wei, FAN Dan, XIE Binxun, WU Bangwen

(Wengfu Chemical Company, Wengfu (Group) Co., Ltd., Fuquan 550501, China)

**Abstract:** Residual acid is an inevitable by-product of purification of wet-process phosphoric acid produced by solvent extraction method, which is difficult to recycle due to its large amount of impurities, and brings about an increasingly prominent problem of healthy development of the phosphorus chemical industry. It is a difficult problem for the phosphorus chemical industry to realize high value utilization of residual acid. The sources and properties of residual acids are introduced; The application of residual acid in the preparation of fertilizer grade products, feed grade products, high added value products (such as industrial grade monoammonium phosphate, urea phosphate, sodium tripolyphosphate, potassium dihydrogen phosphate), and as a phosphate ore dressing regulator are summarized. The research progress of residual acid purification technology is elaborated, and the comprehensive utilization of residual acid is prospected.

**Key words:** wet-process phosphoric acid; residual acid; application; purification technology; prospect

### 0 引言

溶剂萃取法是磷化工企业生产净化磷酸的主流方法, 具有产能大、能耗低、污染小等特点。萃余酸是溶剂萃取法净化湿法磷酸的副产物, 一般每生产净化磷酸 1 t 产生萃余酸约 1 t, 并且萃余酸中  $P_2O_5$  含量与湿法磷酸相近, 是磷化工企业不可舍弃的资源, 若不对这部分磷资源进行有效回收利用, 不仅会造成磷资源的损失, 还会限制上游净化磷酸装置的产能<sup>[1]</sup>。

随着我国的精细磷化工及新能源产业的迅速发展, 据相关研究机构预测, 2025 年我国净化磷酸总产能将从当前的 275 万 t/a 快速达到 659 万 t/a, 快速增长的净化磷酸产能势必造成萃余酸产生量大幅度增加。目前, 大部分萃余酸的利用局限于生产传统化肥产品, 但近年来传统磷复肥产能过剩, 磷肥

企业利润被进一步压缩。萃余酸的利用问题关系到磷化工产业的绿色可持续发展, 已成为磷化工领域的新挑战<sup>[2]</sup>。

### 1 萃余酸的来源及特征

溶剂萃取法净化湿法磷酸工艺分为预处理工段、净化工段、后处理工段, 见图 1。湿法磷酸经过预处理后进入到净化工段, 净化工段将预处理后的湿法磷酸通过有机溶剂萃取分离, 萃取相经后处理工段可得到工业级磷酸或食品级磷酸。大量磷酸被有机溶剂萃取至有机相之后, 不可避免地会有

**[收稿日期]** 2024-02-02; **[修回日期]** 2024-11-19

**[作者简介]** 王 崑(1995-), 男, 贵州平塘人, 助理工程师, 主要从事磷化工生产过程研究。

**[通信作者]** 吴邦文(1975-), 男, 贵州黎平人, 高级工程师, 主要从事湿法磷酸净化生产技术研发及工业应用。

40%~45%的磷酸留在萃余相中，且不溶或微溶于有机溶剂的阴离子杂质和阳离子杂质以及固相物在萃余相中得到富集，使得萃余酸中杂质含量远高于湿法磷酸。

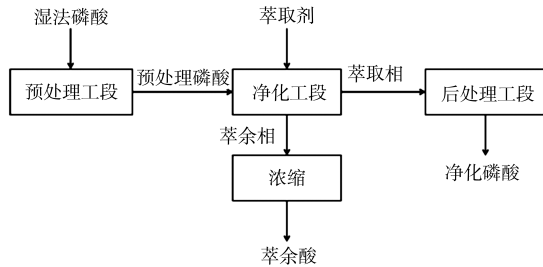


图1 湿法磷酸净化工艺流程

Fig. 1 Process flow of wet-process phosphoric acid purification

湿法磷酸、萃余酸化学组分对比见表1。萃余酸与一般湿法磷酸相比物化性质差别较大，具有杂质含量高、黏度大及输送困难等特点，根据杂质的溶解性可分为溶解性杂质和非溶解性杂质，溶解性杂质主要包括 $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $F^-$ 等离子杂质，尤其是 $Fe^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 等金属阳离子相对富集，通常为湿法磷酸中的1~2倍；非溶解性杂质主要包括硫酸盐、磷酸盐、氟化物及未分解的磷矿等。萃余酸高黏度、高杂质、高固含量的特性，严重制约了其在下游产业链中的广泛应用<sup>[3]</sup>。

表1 湿法磷酸、萃余酸化学组分对比

Table 1 Comparison of chemical components of wet-process phosphoric acid and residual acid %

| 项目   | $w(P_2O_5)$ | $w(F^-)$ | $w(SO_4^{2-})$ | $w(Fe^{3+})$ | $w(Mg^{2+})$ | $w(Al^{3+})$ | $w(固)$ |
|------|-------------|----------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| 湿法磷酸 | 48.5        | 0.58     | 4.54           | 0.49         | 1.47         | 1.25         | 0.74   |
| 萃余酸  | 47.6        | 0.66     | 0.58           | 1.39         | 3.95         | 2.74         | 1.38   |

## 2 萃余酸制备磷化工产品

萃余酸中有大量磷元素存在，有着较高的利用价值，国内磷化工企业对萃余酸的处理方式主要集中在生产肥料级磷铵。由于磷复肥产能过剩、市场价格波动较大等原因，萃余酸生产磷铵的优势已逐渐降低。因此，新路线、新产品的开发已成为当下萃余酸利用的热门课题之一。

### 2.1 萃余酸生产肥料级产品

#### 2.1.1 萃余酸制备肥料级磷酸一铵 (MAP)、磷酸二铵 (DAP)

许多磷化工企业将萃余酸与湿法磷酸按照一定配比形成的混酸，用于生产肥料级DAP和MAP。由于萃余酸中倍半氧化物含量较高，萃余酸和湿法磷酸的配比对产品质量有着较大影响，随着萃余酸添加量提高，金属离子杂质会形成继沉淀盐，降低

磷酸与氨的反应活性，造成产品养分水平低、料浆黏度高、反应困难、产品产出率低以及工艺管道易结垢等不良影响。如需生产 $w(总养分) 64\%$ DAP优等品，萃余酸添加量需控制在30%以下，否则无法满足优等品对氮含量的要求<sup>[4]</sup>。采取萃余酸与湿法磷酸混合生产肥料级MAP时，萃余酸配比在20%以下才能生产出符合要求的MAP产品。通过工艺优化、技术控制，可使萃余酸的影响最小化，但一些氮含量要求较高的产品，不考虑加萃余酸，整体萃余酸消耗量偏小。该方法的优点是工艺成熟、成本优势明显。目前 $w(总养分) 57\%$ 的DAP产品可使用全萃余酸生产，能较大程度减轻企业的萃余酸库存压力，在低端肥料市场价值逐渐下降的今天，依旧成为目前最主流的萃余酸消纳途径。

#### 2.1.2 萃余酸制备重过磷酸钙

重过磷酸钙作为一种高浓度水溶肥可以直接作为磷肥使用或者用作掺混肥的原料。张克峰等<sup>[5]</sup>提出了一种采用萃余酸与磷矿为原料制取重过磷酸钙的方法，并对反应条件、磷酸浓度、酸矿比进行了单因素分析，确定了最佳反应条件。通过反应、化成、熟化、造粒等工序，可生产出达到GB 21634—2008中一等品要求的重过磷酸钙产品，并且生产中无污水排放，对环境污染小，满足清洁生产要求。重过磷酸钙产品对于磷酸品质的要求不高，符合萃余酸浓度较高、品质较差的特点，但是在生产过程中，出现了造粒困难、产品质量波动等问题，还存在进一步优化空间。

#### 2.2 萃余酸生产饲料级产品

徐春等<sup>[6]</sup>提出了一种以萃余酸为原料生产饲料级磷酸氢钙的方法，该方法采用三步法中和反应工艺制备饲料级磷酸氢钙。使用稀释后的萃余酸与石灰乳进行二段中和反应，第一段pH控制在1.6，第二段pH控制在3.1，产物经过固液分离后，固相返回磷酸系统生产磷酸，液相与石灰乳进行第三段中和反应，pH控制在7.5，经过固液分离，液相返回前端中和工序，固相经干燥后得到饲料级磷酸氢钙产品，实现萃余酸中磷资源的回收。该方法流程简单，环境友好，为萃余酸的综合利用提供了新思路。

罗建洪等<sup>[7]</sup>发明了一种利用萃余酸制取饲料级磷酸二氢钙、饲料级磷酸一二钙的方法，并申请了专利。该方法向萃余酸中加入一定量的硫酸反应1~3h，过滤得到萃余酸预处理酸，使用有机溶剂对萃余酸预处理酸进行萃取，分离获得有机相后使

用碳酸钠溶液进行反萃,得到净化萃余酸,指标满足生产饲料级磷酸二氢钙、饲料级磷酸一二钙对原料磷酸的要求。用碳酸钙溶液与净化萃余酸按照不同比例混合反应,经造粒、干燥、筛分,可得到饲料级磷酸二氢钙、饲料级磷酸一二钙。

### 2.3 萃余酸生产高附加值产品

#### 2.3.1 萃余酸制备工业级磷酸一铵

利用萃余酸生产工业级 MAP 有着较高的经济价值和使用价值,瓮福(集团)有限责任公司使用萃余酸作为磷源生产工业级 MAP,产品总养分质量分数( $w(\text{P}_2\text{O}_5+\text{N})$ )为72%~73%。该工艺是将萃余酸与液氨通入管式反应器进行中和反应,得到氯化除杂的磷铵料浆,经板框过滤机过滤,滤液进入双效浓缩工序,滤渣含有大量的枸溶性磷与氮元素,可作为磷复肥生产原料。经过浓缩的磷铵料浆进行冷却结晶,离心分离、流化干燥后得到水含量极低的工业级 MAP 产品。氨气同时作为氨源、除杂剂、pH 调整剂,通过控制反应体系的 pH 来实现 MAP 的结晶以及杂质的去除<sup>[8]</sup>。工业级 MAP 质量稳定,水溶解率极高,可作为优质的农业滴灌肥、消防阻燃剂,产品附加值远远大于肥料级 MAP。

#### 2.3.2 萃余酸制备磷酸脲

磷酸脲是一种磷酸复盐,具有较好的水溶性,是水溶肥生产较好的基础原料。杨心师等<sup>[9]</sup>提出了一种萃余酸制备磷酸脲的方法,并进行实验研究。该方法首先将萃余酸自然沉降,大大降低了萃余酸中的固含量,之后将萃余酸与尿素进行反应,然后经结晶、过滤、烘干得到磷酸脲产品。实验研究了萃余酸中 $\text{P}_2\text{O}_5$ 含量、物料比、结晶助剂、结晶时间对磷酸脲产品的影响,最终确定添加萃余酸质量0.06%的结晶助剂可改善结晶情况。在最佳实验条件下,制得的磷酸脲中 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 大于44%、 $w(\text{N})$ 大于17%,满足《工业磷酸脲》(GB/T 27805—2011)的要求。

#### 2.3.3 萃余酸制备三聚磷酸钠

钟雪莲等<sup>[10]</sup>提出了一种萃余酸净化后制取三聚磷酸钠的方法。该方法采用加入沉淀剂对萃余酸进行净化除杂,随后将净化后的萃余酸与碳酸钠进行中和反应,生成磷酸氢二钠和磷酸二氢钠的溶液,后经干燥、高温烘焙、冷却、粉碎后得到合格的三聚磷酸钠产品。研究发现氟化钠和氨水组成的除杂沉淀剂对沉淀析出有较好效果,通过控制反应的 pH 来脱除铁、镁、铝等金属盐,随着反应 pH 升高,杂质以沉淀的形式析出。在最佳实验条件下,

其产品质量分数可达90.41%,达到GB/T 9983—2004中一等品的要求。此工艺具有工艺流程简单、生产成本低等优点。

#### 2.3.4 萃余酸制备磷酸二氢钾

周静等<sup>[11]</sup>提出了一种萃余酸制备磷酸二氢钾的方法,并对试剂用量和反应条件进行了单因素分析,获得了最佳反应条件。以活性炭和过氧化氢为除杂剂,脱除萃余酸中的杂质后加入KOH溶液反应,经过滤、浓缩、干燥后得到磷酸二氢钾。在最佳条件下,产品磷酸二氢钾质量分数在98%左右,萃余酸利用率在85%以上。尤彩霞等<sup>[12]</sup>在萃余酸中加入KCl溶液反应得到磷酸二氢钾和HCl,采用正丁醇为有机萃取剂,利用HCl在有机相与萃余相中溶解度不同的特点,从而使磷酸二氢钾在萃余相中富集,最终达到过饱和后结晶析出。经离心过滤、干燥得到磷酸二氢钾产品。在最佳条件下,利用有机溶剂脱除HCl,实现了利用萃余酸制备质量分数达96%以上的磷酸二氢钾产品,为萃余酸制备磷酸二氢钾提供了一种高效、经济的方法。

### 3 萃余酸作磷矿选矿调节剂

董继发等<sup>[13]</sup>研究了单独使用稀释后的萃余酸和萃余酸与硫酸混用在磷矿浮选中的效果,二者均能获得良好的选矿指标。实验研究了萃余酸与硫酸混合配比对浮选结果的影响,结果表明,当萃余酸与硫酸以质量比3:2混用时,可获得达到现场生产指标的磷精矿与尾矿,且经济效益最好。该方法可节约硫酸用量,降低选矿成本,为萃余酸在磷矿浮选中的利用提供了新思路。傅英等<sup>[14]</sup>提出了一种将萃余酸作为磷矿选矿调整剂的方法,采用1次粗选1次精选工艺流程进行试验,对产出的磷精矿指标进行对比。结果显示,添加pH为2的酸性回水稀释后的萃余稀酸作调整剂时,可达到原调整剂浮选效果, $\text{P}_2\text{O}_5$ 回收率、精矿 $\text{P}_2\text{O}_5$ 品位均符合生产要求,与全硫酸流程相比,稀释后的萃余稀酸用量较低,成本与全硫酸流程较为接近。由于稀释后的萃余稀酸黏度降低,不易在浮选过程中引发管道堵塞,可有效降低设备清理成本,提高装置的运行率。

### 4 萃余酸净化工艺研究进展

关于萃余酸的净化多数处于实验室研究阶段,由于成本限制、净化后渣的走向等原因,暂时未见成熟的工业化萃余酸净化装置。目前较为常用的净化方法有沉淀净化法、溶剂萃取法以及扩散渗析法,3种净化方法的对比见表2。

表2 萃余酸净化方法比较

Table 2 Comparison of residual acid purification methods

| 净化方法  | 工艺                       | 优点               | 缺点            |
|-------|--------------------------|------------------|---------------|
| 沉淀净化法 | 溶液中加入沉淀剂,使阳离子与沉淀剂结合形成沉淀  | 沉淀剂价格较低,除杂效率高    | 装置易形成结垢,需定期清理 |
| 溶剂萃取法 | 利用有机溶剂萃取的方法,分离萃余酸中杂质和磷酸  | 有机溶剂成本低,工艺简单     | 磷损失较高,磷回收率较低  |
| 扩散渗析法 | 利用离子的选择透过性,通过交换膜去除萃余酸中杂质 | 除杂效果好,交换膜可回收重复使用 | 成本较高,选择透过性单一  |

#### 4.1 沉淀净化法

吴邦文等<sup>[15]</sup>提出了一种利用浓硫酸脱除萃余酸中镁离子的工艺。通过单因素实验和正交实验,研究了物料比、反应时间、反应温度对反应结果的影响。结果表明,在最佳条件下,萃余酸中镁离子的脱除效率可达到90%以上。该方法脱镁效率高、成本低,为萃余酸净化提供了一种简单高效的方法。

杜怀明等<sup>[16]</sup>提出了一种利用氟硅酸脱除萃余酸中镁离子的方法。通过氟硅酸与镁离子结合,形成难溶的氟硅酸镁沉淀,经过固液分离达到脱除萃余酸中镁离子的目的。在最佳条件下,萃余酸脱镁率可达到53.46%,并建立了预测镁离子脱除率的数学模型,模型预测值与实际测量值误差不超过5%。

#### 4.2 溶剂萃取法

杜怀明等<sup>[17]</sup>提出了一种利用溶剂萃取法净化萃余酸中杂质离子的方案,采用乙醇和异丙醇的混合液作为有机溶剂,萃取 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为45%左右的萃余酸。实验结果表明,在最佳条件下,萃余酸中铝离子和铁离子脱除率达90%以上,镁离子脱除率达75%以上,溶剂也可回收后循环利用。但这种方法存在着磷回收率和溶剂回收率较低等缺点。

罗建洪等<sup>[18]</sup>提出了一种萃余酸净化的方法并申请了专利。该方法以乳化液膜体系为萃取载体,萃取完成后体系快速分层,在若干实施例中,镁离子去除率最高达97.5%,铝离子去除率最高达87.3%。显然,萃取工艺对于萃余酸净化时 $\text{P}_2\text{O}_5$ 回收、阳离子杂质脱除以及后续磷肥的制备都起到了较好的作用。

#### 4.3 扩散渗析法

扩散渗析法是一种利用离子交换膜为分离组件,以两侧浓度差作为推动力的膜分离技术。黄春梅等<sup>[19]</sup>提出一种采用扩散渗析法分离纯化萃余酸的技术思路。研究表明, $\text{P}_2\text{O}_5$ 的扩散渗析系数与Fe、Mg、Al的扩散渗析系数存在较大差异,特定

生产的离子交换膜在动态扩散渗析实验中具有良好的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和金属阳离子分离效果。在最佳条件下,萃余酸中铝离子截留率达94%,镁离子截留率达99%以上,铁离子截留率达86%以上,分离纯化后的萃余酸可直接返回湿法磷酸生产系统。该方法杂质去除率高,为萃余酸的循环利用提供了技术参考。

## 5 结论及展望

利用好萃余酸对磷化工行业转型升级发展至关重要,无论是萃余酸制备高附加值磷化工产品、萃余酸在选矿中应用、萃余酸深度净化提纯技术,都是磷化工企业磷资源高价值化利用的重要途径。攻克以上难题对于解决萃余酸与磷化工产品间的平衡生产具有重要意义,应加大研发力度,提升萃余酸综合利用能力以推动行业绿色可持续发展。

虽然我国对萃余酸生产磷化工产品及萃余酸净化提纯等方面取得了一定的进展,但还存在着产品种类少、利用率低等问题,建议从以下几个方向加强研究。

(1) 提升磷酸萃取过程中的萃取率。国内溶剂萃取法净化湿法磷酸的 $\text{P}_2\text{O}_5$ 萃取率一直停留在55%~65%,跟国外相比还有着较大差距,可以进一步优化湿法净化磷酸工艺,提高萃取率,从源头降低萃余酸的产出量。

(2) 加强萃余酸深度净化提纯技术研究。杂质高、固含量大是制约萃余酸利用的主要因素之一,现今没有成熟的萃余酸净化工业化路径,实验室研究大多存在有效磷损失大和成本较高等不足,因此加强萃余酸深度净化提纯技术研究,低成本、高效地减少萃余酸中的金属杂质、固相物含量,降低酸黏度,从而提升萃余酸的品质,可以减轻常见的堵塞管道、产品质量波动等问题,是今后一个重要的研究方向。

(3) 萃余酸高价值化利用。萃余酸生产低端化肥的效益逐年下降,可以考虑对萃余酸进行除杂后,混配或不混配磷酸生产多种类高附加值产品,如聚磷酸铵、三聚磷酸钠、消防级磷酸一铵等,提高萃余酸生产高品质产品的能力,不仅可以消纳萃余酸,还增加了磷资源的高价值利用率,对湿法净化磷酸企业的绿色可持续发展具有重要意义。

#### [参考文献]

- [1] 王玉训. 磷化工园区萃余酸资源化利用及工艺控制[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(4): 31-33, 38.  
WANG Y X. Resource utilization and process control of raffinate

- acid in phosphorus chemical industry park [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2021, 36(4): 31–33, 38.
- [2] 罗珍,曾波,罗康碧,等.湿法磷酸萃取净化副产萃余酸利用研究进展[J].*化工矿物与加工*, 2014, 43(12): 60–63.  
LUO Z, ZENG B, LUO K B, et al. Progress on research of utilization of extraction residual acid by-product of extraction purification of wet-process phosphoric acid [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2014, 43(12): 60–63.
- [3] 韦昌桃,王智娟,赵彤.精制磷酸副产萃余酸的应用现状及建议[J].*云南化工*, 2023, 50(3): 8–13.  
WEI C T, WANG Z J, ZHAO T. Application Situation and Suggestion for Raffinate Acid By-product in the Process of Phosphoric Acid Extraction [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2023, 50(3): 8–13.
- [4] 舒艺周,马航,匡家灵,等.湿法磷酸萃余酸用于肥料制备的研究综述[J].*磷肥与复肥*, 2022, 37(11): 19–21, 24.  
SHU Y Z, MA H, KUANG J L, et al. Review on application of raffinate acid from WPA purification in fertilizer preparation [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2022, 37(11): 19–21, 24.
- [5] 张克峰,刘春,何兵兵,等.利用萃余磷酸制取重过磷酸钙的工艺条件研究[J].*无机盐工业*, 2015, 47(7): 38–41.  
ZHANG K F, LIU C, HE B B, et al. Research on preparation process of tripe superphosphate from raffinate phosphoric acid [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2015, 47(7): 38–41.
- [6] 徐春,王国鑫,邹凯文.一种湿法磷酸副产物萃余酸生产饲料级磷酸钙盐的方法:CN116395653A[P]. 2023–07–07.  
XU C, WANG G X, ZOU K W. A method for producing feed grade calcium phosphate by raffinate acid from wet-process phosphoric acid purification; CN116395653A[P]. 2023–07–07.
- [7] 罗建洪,舒爱桦.一种利用萃余酸制备MCP、MDCP的方法: CN111086977B[P]. 2021–07–06.  
LUO J H, SHU A H. A method for preparing MCP and MDCP using raffinate; CN111086977B[P]. 2021–07–06.
- [8] 范益堃.萃余酸生产工业级磷酸一铵工艺优化及氨化数值模拟[D].武汉:武汉工程大学, 2016.  
FAN Y K. The Process optimization of using raffinate acid to produce industrial-grade monoammonium phosphate and numerical simulation of ammoniation [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016.
- [9] 杨心师,匡家灵,杨欢,等.湿法磷酸净化萃余酸制备磷酸脲工艺研究[J].*磷肥与复肥*, 2023, 38(7): 17–20.  
YANG X S, KUANG J L, YANG H, et al. Preparation of urea phosphate with raffinate acid from wet-process phosphoric acid purification apparatus [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(7): 17–20.
- [10] 钟雪莲,尤彩霞,李富兰,等.萃余酸净化制三聚磷酸钠研究[J].*无机盐工业*, 2013, 45(3): 28–30.  
ZHONG X L, YOU C X, LI F L, et al. Preparation of sodium tripolyphosphate by purification of raffinate [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2013, 45(3): 28–30.
- [11] 周静,周骏宏,柏任流,等.萃余酸萃取法制高纯磷酸二氢钾研究[J].*化学研究与应用*, 2015, 27(3): 378–383.  
ZHOU J, ZHOU J H, BAI R L, et al. Study on the extraction raffinate acid of high purity potassium dihydrogen phosphate [J]. *Chemical Research and Application*, 2015, 27(3): 378–383.
- [12] 尤彩霞,杨政发,王贵珍,等.溶剂萃取法净化萃余酸制磷酸二氢钾[J].*无机盐工业*, 2014, 46(1): 56–58.  
YOU C X, YANG Z F, WANG G Z, et al. Preparation of potassium dihydrogen phosphate with raffinate from phosphoric acid purification by extraction method [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2014, 46(1): 56–58.
- [13] 董继发,康鹏鹏,卢昌,等.湿法磷酸净化萃余酸在磷矿反浮选中的应用研究[J].*磷肥与复肥*, 2023, 38(4): 31–32, 39.  
DONG J F, KANG P P, LU C, et al. Application of raffinate acid from wet-process phosphoric acid purification apparatus in reverse flotation of phosphate rock [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2023, 38(4): 31–32, 39.
- [14] 傅英,刘文彪,王静明,等.渣酸、萃余酸作磷矿选矿调整剂试验研究[J].*化工矿物与加工*, 2021, 50(6): 20–24.  
FU Y, LIU W B, WANG J M, et al. Experimental study on beneficiation of phosphate rock using sludge acid and raffinate as regulators [J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2021, 50(6): 20–24.
- [15] 吴邦文,蒋世国,田仁道,等.湿法磷酸净化副产萃余酸脱镁技术研究[J].*磷肥与复肥*, 2021, 36(6): 28–30.  
WU B W, JIANG S G, TIAN R D, et al. Study on removal of magnesium in raffinate acid produced in WPA purification process [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2021, 36(6): 28–30.
- [16] 杜怀明,罗容珍,刘兴勇,等.氟硅酸化学沉淀法净化萃余酸中的镁[J].*数理统计与管理*, 2013, 32(3): 391–400.  
DU H M, LUO R Z, LIU X Y, et al. Using  $H_2SiF_6$  to Precipitate Magnesium from Raffinate of Wet-process Phosphoric Acid Purification by Chemical Precipitation [J]. *Journal of Applied Statistics and Management*, 2013, 32(3): 391–400.
- [17] 杜怀明,罗容珍,刘兴勇,等.溶剂沉淀法净化萃余酸工艺研究[J].*磷肥与复肥*, 2011, 26(4): 17–19.  
DU H M, LUO R Z, LIU X Y, et al. Study on the process for raffinate acid purification by solvent precipitation methods [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2011, 26(4): 17–19.
- [18] 罗建洪,刘端,周钰洁,等.一种萃余酸净化的方法:CN 111115595A[P]. 2020–05–08.  
LUO J H, LIU D, ZHOU Y J, et al. A method for purifying raffinate Acid; CN111115595A[P]. 2020–05–08.
- [19] 黄春梅,陈泽恩,张峰,等.扩散渗析法分离纯化萃余酸技术研究[J].*磷肥与复肥*, 2020, 35(5): 11–14.  
HUANG C M, CHEN Z E, ZHANG F, et al. Study on the technology of separation and purification of extraction residual acid by diffusion dialysis [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2020, 35(5): 11–14.