

◆磷及关联产业工艺创新◆

熔融结晶技术在湿法磷酸制电子级磷酸中的应用 研究进展

高 瑞¹, 黄 欣^{1,2}, 王 霆^{1,2}, 王 娜^{1,2}, 郝红勋^{1,2}

(1. 天津大学 化工学院 国家工业结晶工程技术研究中心, 天津 300072; 2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

[摘 要] 电子级磷酸是半导体、光伏及液晶显示等高端制造的关键材料, 需满足99.999 9%以上的超高纯度要求, 对金属离子和非金属杂质控制严苛。相较于传统离子交换、吸附及膜分离技术, 熔融结晶技术通过熔融态磷酸的相变结晶实现杂质高效分离, 兼具低能耗、无溶剂污染的环保特性, 在湿法磷酸制备电子级磷酸领域展现出显著优势。综述熔融结晶技术在湿法磷酸制备电子级磷酸中的研究进展, 总结熔融结晶参数对电子级磷酸制备过程中晶体内部杂质去除的影响。提出未来需通过优化结晶器、多技术耦合、智能调控, 进一步提高产品的纯度以及生产效率。熔融结晶技术为湿法磷酸高值化提供了绿色路径, 契合电子化学品战略需求, 具有显著经济与环境效益。

[关键词] 熔融结晶技术; 湿法磷酸; 电子级磷酸; 工艺参数

[中图分类号] TQ126.3*5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 06-0035-10

Research progress on application of melt crystallization technology in production of electronic grade phosphoric acid from wet-process phosphoric acid

GAO Rui¹, HUANG Xin^{1,2}, WANG Ting^{1,2}, WANG Na^{1,2}, HAO Hongxun^{1,2}

(1. National Engineering Research Center of Industry Crystallization Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. The National Collaborative Innovation Centre of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin 300072, China)

Abstract: Electronic-grade phosphoric acid is a key material for high-end manufacturing such as semiconductors, photovoltaics, and liquid crystal displays. It needs to meet ultra-high purity requirements of over 99.999 9% and strictly control metal ions and non-metallic impurities. Compared with traditional ion exchange, adsorption, and membrane separation technologies, melt crystallization technology achieves efficient impurity separation through phase change crystallization of molten phosphoric acid, and has the environmental characteristics of low energy consumption and no solvent pollution. It has shown significant advantages in the field of preparation of electronic grade phosphoric acid from wet-process phosphoric acid. The research progress of melt crystallization technology in the preparation of electronic grade phosphoric acid from wet-process phosphoric acid is reviewed, and the influence of melt crystallization parameters on the removal of impurities inside the crystal during the preparation of electronic grade phosphoric acid is summarized. It is proposed that in the future, it is necessary to further improve the purity and production efficiency of products by optimizing crystallizers, coupling multiple technologies, and intelligent regulation. Melt crystallization technology provides a green path for high-value wet-process phosphoric acid, which meets the strategic needs of electronic chemicals and has significant economic and environmental benefits.

Key words: melt crystallization technology; wet-process phosphoric acid; electronic grade phosphoric acid; process parameters

0 引言

湿电子化学品 (Wet Electronic Chemicals) 作为电子制造工艺中的基础性支撑材料, 通常作为关键材料用于电子设备生产过程中, 支撑着现代通信、集成电路、光伏太阳能等一系列现代技术产业的发展^[1]。全球湿电子化学品领域的研发创新与工

业化生产布局呈现显著的地域集聚特征, 美国、德国、日本、韩国等发达国家以及中国汇聚了国际领

[收稿日期] 2025-03-24

[作者简介] 高 瑞 (2000-), 女, 宁夏银川人, 材料与化工专业在读硕士研究生。

[通信作者] 黄 欣, 副教授。

先的技术开发团队和规模化生产企业。其中全球市场占比排名前二的是欧美企业和日本企业，占比分别为31%和29%左右，中国台湾和中国大陆企业各自占15%左右。目前，国内湿电子化学品主要生产企业包括湖北兴福电子材料有限公司、安集微电子科技（上海）股份有限公司和广东天承科技股份有限公司等。

湿电子化学品的高要求体现在以下几个方面：一是纯度要求极高，由于半导体制造过程中对杂质非常敏感，湿电子化学品必须具有极高的纯度，任何微量的杂质都会影响到芯片的性能和生产过程的良率。二是湿电子化学品在使用过程中需要具备高度的稳定性和可靠性，避免在制造过程中对材料产生负面影响。三是针对性强，不同的生产工艺需要不同类型的化学品，如用于刻蚀的化学品、清洗剂等，它们需要根据不同的工艺需求进行精确调配。常见的湿电子化学品包括：氟化物，如氟化氢（HF），用于刻蚀和去除薄膜材料；磷酸，用于晶圆的清洗和刻蚀；氨水，用于晶圆清洗；氯化物，如氯化铵，用于某些化学反应中。湿电子化学品不仅应用于半导体行业，还广泛应用于太阳能电池、液晶显示器、触摸屏等领域。随着技术发展和对更高性能产品的需求，湿电子化学品的种类和技术也在不断创新和发展。

电子级磷酸作为一种超净高纯试剂，是电子行业中应用量较多的湿电子化学品之一，广泛应用于半导体制造、光电子、平板显示器、太阳能电池等行业。它与普通工业磷酸相比，具有更高的纯度和更严格的杂质控制要求，主要用于清洗、刻蚀、蚀刻和其他电子制造过程中。电子级磷酸的主要特性为：一是高纯度，电子级磷酸的纯度通常达到99.999 9%以上，杂质的含量极低。生产过程中严格控制杂质的来源和浓度，以避免在制造过程中对电子设备造成影响。二是低金属离子含量，磷酸中的金属离子如钠、钙、铁、铜等需要达到非常低的标准，避免其导致的半导体性能下降。三是高稳定性，它具有较强的化学稳定性，能够在较长时间内保持效能，适合用于电子制造中需要精确控制化学反应的工艺。

电子级磷酸制备中常见方法有离子交换法、吸附法、膜分离法、结晶法等。离子交换法和吸附法具有高效深度除杂能力，可去除多种金属离子（如铁、钠、钾等）及非金属杂质（如砷、硫酸根、硝酸根等），满足电子级磷酸对电性能（绝

缘耐压、电阻均匀性）的严苛要求。同时，通过交换树脂或吸附剂特定官能团对目标离子进行选择性去除，避免引入二次污染，尤其适用于湿法路线中对微量杂质的精细化控制需求^[2]。但是交换树脂或吸附剂需要频繁再生，且处理量有限。膜分离法分离选择性高，通过膜孔径和表面电荷的精准调控，可去除磷酸溶液中的金属离子（如铜、铅、镉）、有机溶剂残留及磷酸盐微粒。膜分离法^[3]操作条件温和，分离过程无需高温或强化学试剂，避免磷酸热分解或二次污染，适用于连续化生产。但与此同时，膜污染问题严重限制了该方法的普及，且前期投资较高。

熔融结晶工艺凭借其能耗较低和高效去除杂质的技术优势，在电子级磷酸的工业化生产过程中展现出重要的应用价值。熔融结晶过程先将磷酸加热至熔融状态，然后缓慢降温，使其从熔融态结晶出来^[4]。相较于溶液结晶法，熔融结晶技术通过温度调控即可完成晶体制备，其工艺优势在于摆脱了对溶剂的依赖。这种无溶剂结晶体系不仅省却了辅助原料的购置费用和后续回收工序，显著降低生产能耗，同时还避免了有机溶剂使用过程中产生的污染，具有环保效益和成本优势^[5]。同时，通过控制冷却速率和结晶条件，可以选择性地使磷酸结晶，杂质通常无法进入晶体结构。因此，熔融结晶法可以有效地除去磷酸中的杂质，能够得到纯度较高的磷酸，满足电子级磷酸对高纯度的严格要求。此外，与其他精馏或溶剂提取方法相比，熔融结晶的能耗较低，且熔融结晶方法操作相对简单，适合工业化规模化生产。

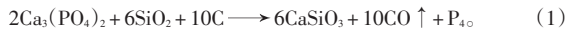
然而，熔融结晶工艺对电子级磷酸产品质量控制影响显著，过快或过慢的冷却速率都会影响最终的结晶效果和磷酸的纯度。与此同时，尽管熔融结晶法能够有效去除许多杂质，但某些极微量的杂质可能仍会残留，因此需要结合其他分离方法进一步纯化。笔者从电子级磷酸的制备方法、质量标准以及检测手段出发，综述熔融结晶技术在电子级磷酸制备中的优势和研究进展，阐述熔融结晶法在电子级磷酸制备过程中各参数对去除晶体内部杂质的影响，最后，对电子级磷酸结晶制备技术的发展做出展望。

1 电子级磷酸

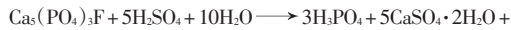
1.1 电子级磷酸制备方法

电子级磷酸是用于半导体行业、电子产品及高科技制造中的关键化学原料，具有极高的纯度要求。电子级磷酸的制备主要依据原料处理方式的差

异分为两种类型，一种为湿法，一种为热法。其中，热法磷酸涉及黄磷的燃烧，需要先制取黄磷，然后燃烧生成P₂O₅，再水合生成高浓度磷酸。这样得到的磷酸纯度更高，但能耗大，成本高。其中黄磷制备需要在电炉中用焦炭、硅石等和磷矿高温反应，反应式为：



湿法磷酸通常用硫酸和磷矿反应，生成磷酸和副产物石膏。这个过程包括酸解、过滤、浓缩等步骤。反应式为：



湿法磷酸中杂质含量较高，常见精制净化方法主要包括溶剂沉淀^[6-7]、溶剂萃取^[8]、乳化液膜分离^[3]、离子交换^[2]、电吸附^[9]、化学沉淀^[10]、结晶等方法，各净化方法的优缺点如表1所示。其中，结晶法是通过调节物质的溶解条件，促使其以固态晶体形态从体系中析出，从而实现物质纯化的分离技术。该方法在应用过程中有着显著的环保优势，分离效能优异，且经济性突出，能够在单次操作中同步清除溶液中的多种杂质，最终获得纯度等级较高的产物，是制备高纯磷酸的关键方法^[11]。

表1 湿法磷酸各净化方法的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of various purification methods for wet-process phosphoric acid

方法	优点	缺点
溶剂沉淀	操作简单,可选择性沉淀杂质;适用于去除金属离子和硫酸根	需消耗大量溶剂;可能引入有机杂质;部分沉淀剂成本高或难回收
溶剂萃取	分离效率高,可选择性提取磷酸	有机溶剂可能残留;设备投资大;溶剂回收成本高,环保压力大
乳化液膜分离	节能,无相变;可连续操作,适合大规模应用;选择性好	膜易污染或堵塞,寿命较短;预处理要求高;高浓度磷酸可能腐蚀膜材料
离子交换	可高效去除金属离子(如Fe ³⁺ 、Al ³⁺);操作灵活,适用于低浓度杂质去除	树脂再生需用酸碱,成本高;处理高浓度磷酸时树脂易溶胀或失效;产生的废液需处理
电吸附	低能耗,无二次污染;可选择性吸附带电离子;适合微量杂质去除	处理量小,效率低;电极材料成本高;高浓度磷酸中吸附效果受限
化学沉淀	成本低,操作简单;适合去除重金属和氟化物	需添加沉淀剂,可能引入新杂质;沉淀后需过滤,流程复杂;磷酸损失较高
结晶法	环境友好,分离效能优异,同时具备多离子同步净化能力,可实现对复杂杂质体系的一体化去除	设备复杂,工艺控制难度高;废液处理困难

1.2 电子级磷酸质量标准

我国国家标准《电子级磷酸》(GB/T 28159—2011)将产品划分为E1普通级和E2高纯级两个等

级类别^[11]，该标准对这两个等级中离子杂质的最高允许浓度、颗粒物尺寸范围等技术指标进行了明确限定(见表2)^[12]。

表2 GB/T 28159—2011《电子级磷酸》质量标准^[11]

Table 2 GB/T 28159—2011 “Electronic grade phosphoric acid” quality standard

等级	w(H ₃ PO ₄)/%	w(易氧化物)(以H ₃ PO ₄ 计)/%	w(NO ₃ ⁻)/(mg·kg ⁻¹)	w(SO ₄ ²⁻)/(mg·kg ⁻¹)	w(Cl ⁻)/(mg·kg ⁻¹)	w(Al)/(μg·kg ⁻¹)	w(B)/(μg·kg ⁻¹)	w(Sb)/(μg·kg ⁻¹)	w(As)/(μg·kg ⁻¹)	w(Ba)/(μg·kg ⁻¹)
E1	85~87	≤0.005	≤5	≤10	≤1	≤200		≤3 000	≤100	≤100
E2	85~87	≤0.001	≤0.5	≤5	≤0.5	≤50	≤50	≤300	≤20	≤20
等级	w(Cd)/(μg·kg ⁻¹)	w(Ca)/(μg·kg ⁻¹)	w(Cr)/(μg·kg ⁻¹)	w(Co)/(μg·kg ⁻¹)	w(Cu)/(μg·kg ⁻¹)	w(Ga)/(μg·kg ⁻¹)	w(Au)/(μg·kg ⁻¹)	w(Fe)/(μg·kg ⁻¹)	w(Pb)/(μg·kg ⁻¹)	w(Li)/(μg·kg ⁻¹)
E1	≤100	≤1 000	≤100	≤100	≤50	≤100	≤100	≤300	≤100	≤100
E2	≤20	≤50	≤20	≤20	≤20	≤10	≤10	≤50	≤20	≤10
等级	w(Mg)/(μg·kg ⁻¹)	w(Mn)/(μg·kg ⁻¹)	w(Ni)/(μg·kg ⁻¹)	w(K)/(μg·kg ⁻¹)	w(Ag)/(μg·kg ⁻¹)	w(Na)/(μg·kg ⁻¹)	w(Sn)/(μg·kg ⁻¹)	w(Sr)/(μg·kg ⁻¹)	w(Ti)/(μg·kg ⁻¹)	w(Zn)/(μg·kg ⁻¹)
E1	≤100	≤100	≤100	≤100	≤100	≤500		≤100	≤100	≤100
E2	≤20	≤20	≤20	≤20	≤20	≤50	≤10	≤20	≤50	≤50

随着半导体集成技术的高速发展，国际半导体设备与材料协会(SEMI)对湿电子化学品的等级标准进行了统一规范，不断提高对电子级磷酸溶液

所含杂质及颗粒物的要求，SEMI最新标准是SEMI C36—1121《Specifications for Phosphoric Acid》^[13]。表3为已公开的各项要求。

表3 SEMI对于电子级磷酸的要求

Table 3 The requirements of SEMI for electronic grade phosphoric acid

级别	单项金属杂质 质量分数/ 10^{-9}	微粒粒径/ μm	颗粒数/ (个· mL^{-1})	IC 集成度
SEMI-C1、C2	≤ 100	≤ 1.0	≤ 25	64 K
SEMI-C7	≤ 10	≤ 0.5	≤ 25	4 M
SEMI-C8	≤ 1	≤ 0.5	≤ 5	256 M

1.3 电子级磷酸检测方法

电子级磷酸检测的目标是识别和定量各种杂质，特别是金属离子、有机物和其他无机杂质。以下是常见的电子级磷酸检测方法。

1) 原子吸收光谱法 (AAS)^[14] 原子吸收光谱法是一种常用于检测电子级磷酸中金属杂质的技术。通过分析样品中金属元素吸收特定波长光的能力，可以定量分析各种金属杂质的浓度。可用于检测磷酸中金属杂质，如铁、铝、钙、镁、铜等。该方法具有灵敏度高的优势，能检测到微量金属离子。

2) 电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)^[15-17] ICP-MS是一种非常高效的痕量分析技术，广泛应用于电子级磷酸中微量金属离子的检测。该技术通过电感耦合等离子体使样品发生气化及电离，进而运用质谱检测手段对产生的离子进行成分分析。可用于痕量金属元素的定量分析，特别适用于检测镍、钴、铅等低浓度金属杂质。ICP-MS具有极高的灵敏度和精确度，能够检测到 10^{-9} 级别及以下极低浓度的杂质^[18]。

3) 离子色谱分析法和颗粒计数器法^[19] 离子色谱分析技术作为检测高纯度超净化学试剂中阴离子的核心手段，具有高效、灵敏的检测特性。该方法可实现对多种阴离子的便捷连续分析，其检测灵敏度达到十亿分之一。在微粒检测方面，颗粒计数器通过加压进样技术排除气泡干扰，利用激光散射原理，基于微粒通过微米级光通道时产生的光散射效应，实现对液体中单个微粒的精准计数分析。

2 熔融结晶法制电子级磷酸

2.1 熔融结晶法

熔融结晶工艺凭借其环境友好、高分离效率及低能源消耗特性，在分离纯化领域具有巨大的应用潜力^[11]。熔融结晶技术已经被用于联苯^[20]、苯甲酸^[21]、2-氯-5-三氟甲基吡啶^[22]、邻碘苯胺^[23]、人造麝香^[24]、棕榈油^[25]、碳酸二甲酯 (DMC)^[26]

等日用品、食品和药品的分离纯化。吕静等^[26]采用熔融结晶工艺对精馏处理后的碳酸二甲酯 (DMC) 实施二次提纯，实现痕量杂质的高效去除，得到纯度 $\geq 99.99\%$ 的电子级DMC。熔融结晶法作为一种杂质去除率高的分离手段，在电子级化学品制备中具有很大的发展前景。

熔融结晶工艺依据操作模式的差异可分为两种类型，层熔融结晶以及悬浮熔融结晶。层熔融结晶，即原料在结晶器冷却表面直接形成晶体沉积层，待晶体累积至一定厚度后，通过升温发汗去除杂质实现提纯，最终获得高纯度产物，此方法在化工领域也被称为分步结晶技术。常见的层结晶有液膜结晶和静态熔融结晶两种操作模式^[27]。液膜结晶的晶体生长呈现动态特性，母液可回收至原料储罐进行循环利用，该操作既能提升原材料利用效率，又能实现晶体表面层的自清洁功能。沈澍等^[28]采用新型液膜熔融结晶法分离对二甲苯与甲苯混合物，得到纯度为99.5%的对二甲苯，证明了液膜结晶法操作状况稳定，易于得到高纯产品。静态熔融结晶的操作流程是：先将原料液全部装入结晶塔内，随后分阶段降低塔壳层热交换介质的温度，促使原料液在塔内持续冷却并析出晶体。这一过程通过精准控制传热介质的温度梯度，使物料在静态环境中实现逐层结晶^[29]。CONG等^[30]研究了静态熔融结晶法从四甲基苯同分异构体中分离纯化均四甲苯，在最佳结晶条件下，一次结晶可得到纯度高达99.06%的均四甲苯，为进一步提纯均四甲苯提供了一种环保、节能的方法。相比之下，悬浮熔融结晶是通过在配备搅拌装置的容器中，使熔融态物料迅速冷却形成悬浮晶体颗粒，再通过后续分离提纯工艺获取目标产物的结晶方法。刘琼^[31]用悬浮熔融结晶法实现了邻氯溴苯和对氯溴苯的有效分离，在最佳操作条件下，一次结晶收率达到62.74%，产品纯度达到99.15%，部分杂质的去除率接近100%，解决了传统方法能量消耗和操作成本高的缺点。

层熔融结晶、悬浮熔融结晶这两种方法在电子级磷酸净化工业中的相关研究日益增多，目前来看，两种方法都具有很好的应用前景。图1为 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图，根据该相图降低温度，使磷酸晶体析出，实现磷酸与杂质分离^[32]。通过熔融结晶，能够有效去除高浓度磷酸中的杂质，这个过程特别适合于需要超高纯度的应用，如半导体产业。相比于传统的液相提纯或蒸馏等技术，熔融结

晶技术的能量消耗较低，只需要加热到合适的熔点即可进行结晶。其设备通常较为简单，维护方便，且设备投资相对较低，在长期运行过程中，可以获得较好的经济效益。该方法适用于各种液态溶液，能够较好地处理复杂的含磷酸溶液，适应性较强。

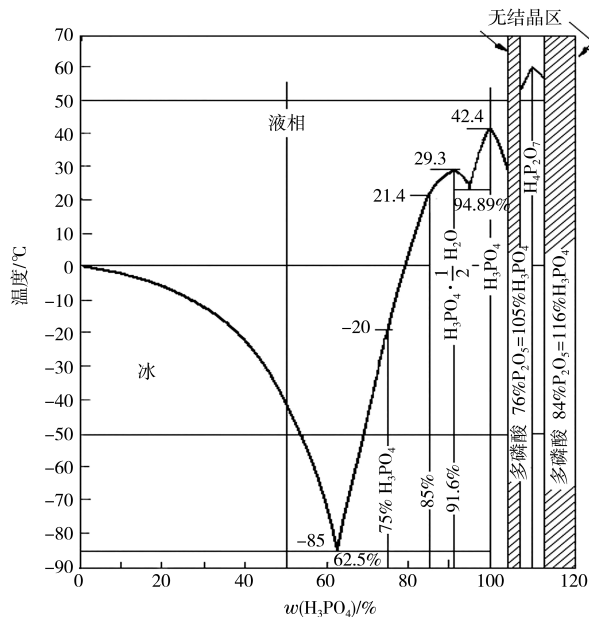


图1 H₃PO₄-H₂O体系相图^[32]

Fig. 1 Phase diagram of H₃PO₄-H₂O system

2.2 熔融结晶法在电子级磷酸生产中的应用

层熔融结晶技术被普遍应用于电子级磷酸的生产工艺中。王静康等^[33]研发出一种基于液膜结晶技术的新型工艺，用于生产电子级磷酸。该工艺具有步骤精简、生产高效且成品纯度较高的特点。该团队还开发了一种新型结晶工艺^[34]，通过控制反应温度在15~28℃，在结晶塔中对食品级磷酸原料进行提纯处理，采用引入晶种以及多级母液梯度排放技术，实现杂质逐层分离，最后通过加热使得到的晶体融化，经液相收集装置处理，获得符合电子工业标准的高纯度磷酸产品。他们还在结晶塔中加入食品级磷酸，在15~28℃条件下加入晶种，然后分多次逐级排出母液，提高晶体的纯度，最后加热使得到的晶体融化，收集产品，可得到电子级磷酸^[34]。朱健^[35]将工业级磷酸经过初步除砷、挂晶膜后，使结晶管升温，结晶器加入磷酸进行循环，让晶层生长并保持结晶管的温度，静置后升温融化晶层，用温度在磷酸半晶体熔点附近的清洗液清洗晶层。经过结晶和发汗阶段后，可以得到合格电子级磷酸。再经清洗阶段后可以得到达到FCC4标准的高纯度电子级磷酸。该工艺纯化效果

显著且具有绿色环保特性，仅需采用结晶与发汗两个核心工艺步骤即可制得符合标准的电子级磷酸产品，若后续引入清洗工序进行优化，则能有效提升产品纯度至更高等级水平。此外，KIM^[36]利用静态层结晶成功地从含有硝酸、乙酸、磷酸和金属元素的废酸蚀刻液中回收磷酸，通过四步层熔融结晶，金属杂质被减少到10⁻⁹级别。这种纯化磷酸可以作为半导体工艺中的蚀刻液进行回收，节省了原材料成本。另外，在熔融结晶设备创新方面，林军等^[37]研发出一种基于U型管静态多级熔融结晶技术的电子级磷酸生产工艺，该方法以食品级磷酸液体为原料酸，将晶种加在U型结晶管壁上，U型结晶管内通入冰盐水冷却原料酸，将原料酸装入反应槽中，待晶层质量达到原料酸质量的30%~40%时，停止通入并排尽U型管内的冰盐水，排出液相，加热系统，晶层逐渐熔融，进行四级发汗，调节磷酸的温度及浓度制得成品电子级磷酸。该工艺所获产物纯度高，环境友好，展现出良好的应用前景与可观的经济效益。

悬浮熔融结晶法制备电子级磷酸主要的操作方式是在低温（如0~10℃）下缓慢降温并搅拌，促使磷酸形成均匀悬浮的微小晶体，低溶解度杂质（如金属离子、硫酸盐等）残留在母液中，实现初步纯化。卫宏远^[38]在专利中提及，湿法磷酸通过沉淀、吸附等纯化工序后，进一步采用三级悬浮熔融结晶技术对其进行处理，但制备的产品并未完全达到SEMI C36—0301电子级磷酸要求。WANG等^[39]使用配备双夹套结构的圆柱形玻璃结晶装置，系统探究了多种工艺参数在悬浮熔融结晶法精制磷酸过程中的影响规律。通过调控冷却速率与磷酸熔体原料配比进行多组对比实验。针对所得结晶产物进行发汗实验，系统探究了发汗时长、晶体内部包藏物初始浓度及杂质组分含量对提纯效率的影响规律。实验发现，当冷却速率提升时，晶体内部包藏物占比呈现显著上升趋势。在发汗纯化过程中，初始包藏物浓度较高且杂质含量较低时对半水合磷酸晶体的提纯具有协同增强效应。此外，CHEN等^[40]研究了悬浮熔融结晶纯化磷酸过程以及不同条件下磷酸在重力洗涤塔中分离纯化的特点（见图2）。在结晶器中加入质量分数为84%~86%的H₃PO₄，通过悬浮熔融结晶法有效脱除工业磷酸中存在的镁、铁、铝、钙、锌等金属离子杂质，最终制得符合食品级标准的高纯度磷酸^[41]。而肖立华^[42]选择食品级磷酸作原料，使用悬浮熔融结晶法，系统分析了结晶

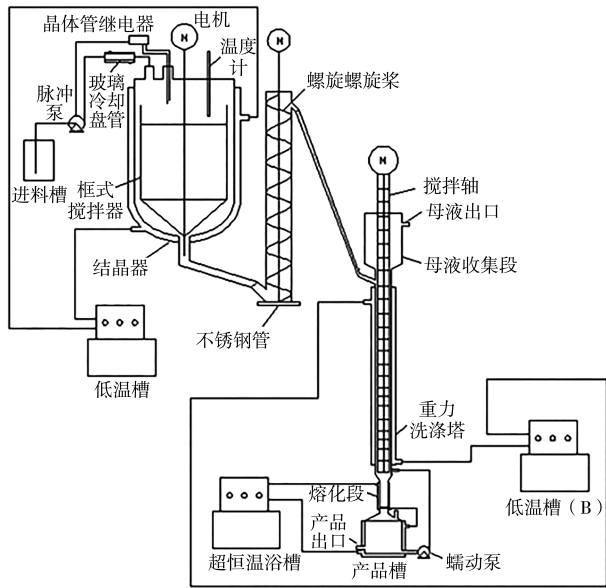


图2 磷酸提纯示意图^[40]

Fig. 2 Schematic diagram of phosphoric acid purification

温度、时间、搅拌速度、晶种投加量及溶液浓度等关键参数的单因素影响规律，通过正交实验设计优化得到最优工艺组合。采用电感耦合等离子体原子发射光谱等方法对产物进行表征，实验数据表明所得磷酸产品各项指标均达到LCD级电子级磷酸产品要求。

目前熔融结晶法制备电子级磷酸的工艺方法的研究主要集中在结晶器的设计和工艺参数的调控等方面。通过设计不同形貌和厚度的新型结晶器，如U型管静态多级结晶器、双夹套玻璃结晶器等，显著提高了传热效率和晶层均匀性，实现温度精准控制。然而，目前该方法面临磷酸杂质多样性、工艺参数高度敏感、发汗阶段温度梯度控制要求严苛、能耗与成本高、规模化生产瓶颈等众多问题。虽然当前熔融结晶技术已实现从工业级到电子级磷酸的跨越（见表4），但需在杂质精准分离、工艺放大和设备创新方面突破瓶颈。

表4 熔融结晶法在电子级磷酸制备中的关键步骤、工艺条件及其优势和结果

Table 4 Key steps, process conditions, advantages and results of the melt crystallization method in the preparation of electronic grade phosphoric acid

方法	关键步骤、工艺条件	优势、结果	参考文献
层熔融结晶	液膜结晶, 15~28 °C加晶种, 分次排母液, 加热融化晶体	流程短、效率高, 杂质含量低, 得到电子级磷酸	[33-34]
	工业级磷酸除杂, 挂晶膜, 升温循环, 结晶后发汗, 清洗液酸清洗	纯化程度高, 达到FCC4标准, 环境友好	[35]
	静态层结晶四步纯化废酸蚀刻液	金属杂质质量分数降至10 ⁻⁹ 级	[36]
	U型管静态多级结晶, 冰盐水冷却, 四级发汗	以食品级磷酸液体为原料酸, 得到成品电子级磷酸	[37]
悬浮熔融结晶	湿法磷酸净化后三级悬浮结晶	未完全达到SEMI C36-0301标准	[38]
	研究冷却速率、进料组成对结晶的影响, 发汗实验优化参数	研究发现高夹杂量、低杂质含量有利于磷酸的纯化	[39]
	重力洗涤塔分离纯化, 质量分数84%~86%的H ₃ PO ₄ 熔融结晶	去除Mg、Fe、Al等金属, 获食品级磷酸	[40-41]
	单因素优化结晶温度、时间、搅拌速率、晶种量, 正交实验确定最佳工艺	以食品级磷酸为原料, 达到LCD级电子级磷酸要求	[42]

3 熔融结晶参数对电子级磷酸提纯净化的影响

熔融结晶技术应用在电子级磷酸中主要包括结晶和发汗两个操作步骤。熔融液逐步降温时，目标组分由于过饱和而发生晶体成核析出，并逐步长大，但晶体内部和表面还残留部分杂质，需要对结晶后的粗晶体进一步发汗提纯净化^[13]。其中工艺参数包括冷却速率、发汗时间与温度、杂质分配系数等，通过控制熔融结晶过程关键参数，可有效控制晶体内部及表面黏附杂质析出，提升产品纯度与质量^[39]。

3.1 冷却速率

在静态分层熔融结晶工艺中，磷酸需要加热至完全熔融，然后冷却至熔点以下结晶，冷却速率和温度梯度是熔融结晶法制备高纯磷酸的关键参数，直接影响结晶效率、晶体纯度及工艺稳定性^[43]。不同冷却速率和温度梯度对晶体生长速率有较大的

影响，高温梯度会加速熔体局部过冷，促进成核和晶体快速生长。但与此同时，可能导致晶体缺陷增加（如位错、包裹体）、晶体尺寸不均，形成枝晶或破碎晶体，影响后续分离等问题。低温梯度下生长速率平缓，晶体结构更完整，但可能导致结晶时间过长，降低效率。此外，由于冷却速率会影响晶体的生长速率，因此在不同冷却速率下形成的晶体中含有不同的夹杂物量。熔融夹杂物被包裹在晶体中并黏附在晶体表面，通过控制生长条件，可以在一定程度上减少熔体夹杂物的数量。WANG等^[39]探究晶体中夹杂物和杂质含量与 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 84%磷酸冷却速率的关系（见表5），证明夹杂物质量分数随冷却速率的增加而增加，随着冷却速率增大，各杂质含量也呈现出相同的增加趋势。此外，姜晓滨^[29]探究了冷却速率对晶层生长速率和分离

效果的影响（见图3），当冷却速率和初始原料 H_3PO_4 浓度增加时，晶层生长速率也随之增加，这是因为冷却速率增加的作用本质上是逐步增加或者保持晶层和液膜的固液界面处过冷度，冷却面温度也随之快速下降，晶层生长一直不能趋于稳定，杂质包藏随之增加，分离效果随之变差。

表5 冷却速率对晶体中夹杂物和杂质含量的影响^[39]

Table 5 Effects of cooling rate on the inclusions and impurity content in crystals

冷却速率/ ($K \cdot min^{-1}$)	w (夹杂物)/ %	w (Mg)/ ($ng \cdot g^{-1}$)	w (As)/ ($ng \cdot g^{-1}$)	w (Sb)/ ($ng \cdot g^{-1}$)	w (Pb)/ ($ng \cdot g^{-1}$)
0.05	11.57	2 119	750	469	67
0.10	13.19	2 475	860	584	71
0.20	20.64	2 933	1 138	716	83

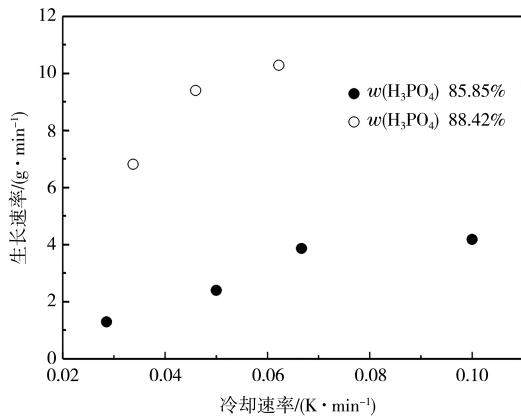


图3 冷却速率对晶层生长速率的影响^[29]

Fig. 3 The effect of cooling rate on crystal layer growth rate

因此，需要设计合理的冷却速率和温度梯度，结合定向温度场（如垂直梯度）强化杂质向熔融相扩散，减少晶格掺杂，提高纯度。LI等^[44]模拟静态分层熔融结晶工艺中不同初始温度（303.15 K和296.15 K）下磷酸的静态晶化过程（见图4），发现

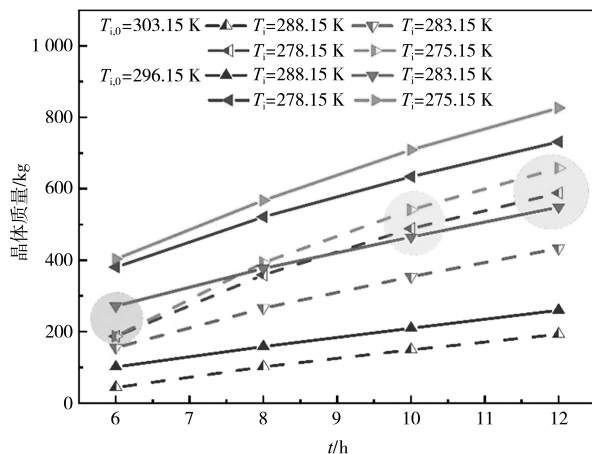


图4 不同初始温度下的晶体质量^[44]

Fig. 4 Crystal quality at different initial temperatures

较高初始温度的结晶产率较低，主要有两个原因：一是冷却剂从磷酸熔体中带走热量，首先使熔体温度降至熔点，然后熔体结晶成固体，当熔体初始温度较高时，冷却熔体带走的热量较大，而相变带走的热量较小，因此使结晶产率较低。二是当操作时间相同，当初始温度较高时，用于冷却熔体的时间增加，而用于晶体层生长的时间减少。肖立华^[42]研究结晶温度对电子级磷酸产品合格率的影响，发现10~17℃时产品合格率在90%~100%，温度太高无法形成结晶体，温度太低结晶量大且结晶速度快，通常形成细长的针状或薄且宽的片状，晶体不具有流动性，除杂的效果差。

3.2 发汗时间和温度

在熔融结晶技术中，发汗阶段作为结晶后的关键精制步骤，可有效提升晶体的纯度并实现粗晶体分离。物料体系中的杂质主要分布于两个区域：一是以表面吸附形式存在于晶体外层，二是以夹带形态滞留于晶体间的微隙结构中。这种物理分布特征使得发汗操作能够通过调控参数实现杂质与晶体的选择性分离，发汗时间和温度是其中的重要参数。WANG等^[39]研究了晶体中杂质含量与发汗时间的关系（见图5）。结果表明，在磷酸中Mg、As、Sb和Pb的去除率与发汗时间有较强的相关性。磷酸中Mg、As、Sb、Pb的含量随发汗时间的延长而降低，在120 min后基本保持不变。图5还显示了4种杂质的纯化速率系数和最终含量的不同。这可能是由于晶体中杂质分布系数不同造成的。

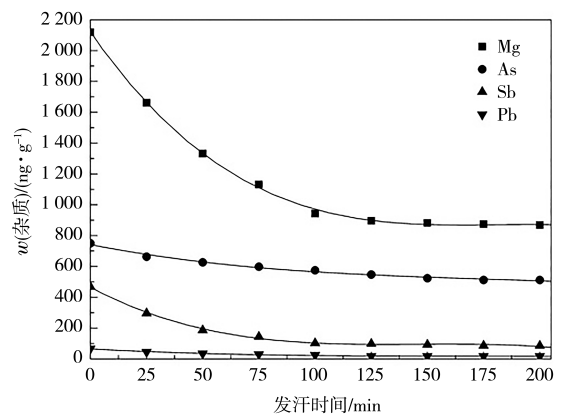


图5 发汗过程中 $H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$ 晶体中不同杂质的含量^[39]

Fig. 5 The content of different impurities in the $H_3PO_4 \cdot 0.5H_2O$ crystal during the sweating process

姜晓滨^[29]研究了发汗终点温度对分离效果与收率的影响，实验结果表明（见图6），随着发汗终点温度升高，夹带着汗液排出量明显增加，分配系数和产率都随之降低，当终点温度大于某一特定

温度时, 晶体层中下部开始发生断裂, 大量晶体夹带着汗液而排出, 造成了产率大幅度下降。

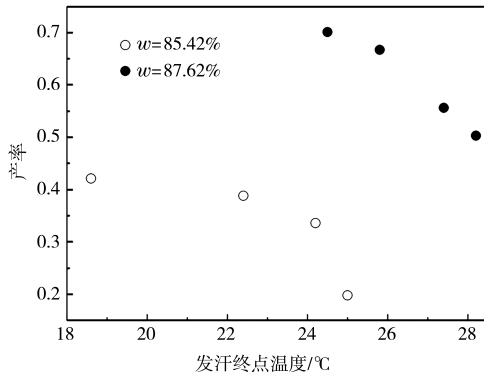


图6 发汗终点温度对产率的影响^[29]

Fig. 6 The influence of the end temperature of sweating on the yield

3.3 杂质分配系数

熔融结晶过程中, 杂质的分配系数可表述为结晶层内的杂质浓度和熔体中杂质浓度之比, 如式(3)所示:

$$k = x_{i,c} / x_{i,m} \quad (3)$$

式中, k 是杂质分配系数; $x_{i,c}$ 是每克晶层中杂质 i 的物质的量, mol/g, $x_{i,m}$ 是每克熔体中杂质 i 的物质的量, mol/g。

在熔融结晶体系中, 由于熔融态物质所含杂质浓度极低, 一般可假设熔体内杂质含量始终保持初始水平而不发生变化。基于此假设, 杂质分配系数可定义为晶体相内杂质离子的浓度与熔体初始杂质离子浓度的比值。当晶体层在生长过程中发生母液包覆现象时, 分配系数能够有效表征母液的包覆情况。分配系数越低, 母液包覆的越少, 分离效果越好^[45]。刘刚等^[46]分析了杂质分配系数随温度的变化规律, 发现F的分配系数随磷酸熔体起始浓度的降低而降低, 随冷却终点温度的下降而减小。这种现象的机制可解释为: 当体系内磷酸浓度降低或结晶终点温度下降时, 结晶界面生长动力学过程被显著抑制, 导致晶格结构的母液包藏量减少, 从而有效提升了杂质的分离效率。JIA等^[47]研究了影响杂质分配系数的几个关键因素。结果表明高生长速率或高液相残留速率会导致较高的 k_c 值, 更多的夹杂物被截留在晶柱中。高熔体流动速率 q_m 和低液速 q_l 使得 k_c 值较低, 导致较差的分离效率。

在电子级磷酸提纯方面, 熔融结晶技术已构建起较为系统的工艺框架, 核心步骤包括结晶与发汗。目前的研究虽已初步阐明熔融结晶法提纯电子

级磷酸的关键参数影响规律, 然而, 在多参数协同优化、杂质差异化去除及工业化放大等方面仍有待突破。例如, 将冷却速率、发汗温度和时间、杂质分配系数相互耦合, 以实现效率与纯度的动态平衡。像高冷却速率虽提升效率, 但会使杂质截留增多; 低发汗温度虽然可提高收率, 却可能残留更多表面杂质。此外, 还需解析其分布系数与晶体结构的相互作用机制, 以及温度场均匀性、杂质扩散效率等问题。未来, 若能将机制研究、智能调控与设备创新相结合, 有望实现高纯度电子级磷酸的高效、稳定生产。

4 结论与展望

电子级磷酸作为一种电子级化学品, 广泛应用于半导体行业、电子产品制造及高端化学品中。熔融结晶是一种通过利用不同物质之间熔点差异来实现分离和提纯的工艺方法, 在生产高纯电子化学品领域具有重要作用。因此, 熔融结晶技术在电子级磷酸的制备中, 具有独特的优势。

首先, 具有高纯度分离效果。熔融结晶技术能够在较高的纯度下分离磷酸。通过熔融结晶, 能够有效去除磷酸中的杂质, 获得纯度达到电子级要求的磷酸。其次, 能量效率高。相比于传统的液相提纯或蒸馏等技术, 熔融结晶技术的能量消耗较低。熔融过程只需要加热到合适的熔点即可进行结晶, 相较于液态过程中的蒸发与凝结, 能量消耗较为经济。再次, 熔融结晶制备电子级磷酸具有较高的效率。熔融结晶技术能够快速从液体中结晶出纯度较高的磷酸, 分离效率较高, 减少了时间和资源的消耗。最后, 熔融结晶法制电子级磷酸设备简单, 成本低。熔融结晶技术的设备通常较为简单, 维护方便, 且设备投资相对较低。在长期运行过程中, 可以获得较好的经济效益。

基于熔融结晶技术的电子级磷酸制备中, 结晶器的设计和工艺参数的控制是得到高纯且高产率产品的关键。电子级磷酸结晶器的核心设计方向在于通过增设辅助装置或完善多级升温发汗流程等手段, 对结晶器结构实施创新性调整, 从而显著提升杂质分离效能。工艺参数包括发汗时间与温度、冷却速率、杂质分配系数等。目前的工艺参数研究重点在工艺参数协同优化, 并已在熔融结晶法提纯电子级磷酸的关键参数影响规律方面有了重大突破, 但仍需进一步突破结晶器的设计优化、多参数协同优化、杂质差异化去除及工业化放大等瓶颈, 从而实现电子级磷酸的高效提纯。

此外,在未来的研究中,熔融结晶技术的生产过程可以与膜分离技术、吸附法、溶剂萃取法等其他高效分离技术相结合,形成综合性的生产工艺,以解决结晶效率、杂质去除等方面的问题,进一步提升其在电子级磷酸生产中的应用价值。也可以与人工智能、大数据分析等技术结合,提升生产过程的精度、效率与自动化程度,这将为提高电子级磷酸的生产效率和质量提供新的突破。随着半导体、光伏产业及高端化学品市场的快速增长,未来对电子级磷酸的需求不断增加。熔融结晶技术将会有更广泛的市场应用前景,尤其是在对产品纯度和质量要求极高的行业中,需求潜力巨大。

[参考文献]

- [1] 刘飞,李天祥.电子级磷酸的纯化技术及其发展现状[J].无机盐工业,2011,43(3):11-13.
LIU F, LI T X. Purification technology of electronic grade phosphoric acid and present development status thereof [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(3): 11-13.
- [2] TANG C, QIU Y, WANG Y, et al. Kinetic studies on Al^{3+} removal from phosphoric acid by cation exchange resin [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018, 96(4): 944-954.
- [3] LUO J H, LI J, WANG B M. Study on Mg^{2+} removal from ammonium dihydrogen phosphate solution by an emulsion liquid membrane [J]. Hemijska Industrija, 2014, 68(3): 341-346.
- [4] 李丽.熔融结晶技术及应用进展[J].山东化工, 2015, 44(6): 62-63.
LI L. Advances in Research and Application of Melt Crystallization Technology [J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(6): 62-63.
- [5] 齐亚兵,贾宏磊.熔融结晶技术分离纯化有机化合物的研究进展[J].化工进展, 2023, 42(1): 373-385.
QI Y B, JIA H L. Progress on separation and purification for organic compounds by melt crystallization [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(1): 373-385.
- [6] 李新柱,郭宗端,贾亮,等.甲醇沉淀法净化湿法磷酸制备工业级磷酸一铵[J].无机盐工业, 2016, 48(2): 40-41, 67.
LI X Z, GUO Z D, JIA L, et al. Preparation of industrial mono-ammonium phosphate from wet process phosphoric acid purified by methanol precipitation method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(2): 40-41, 67.
- [7] 尤彩霞,李军,黄平,等.甲醇沉淀法净化湿法稀磷酸制磷酸氢二铵[J].无机盐工业, 2008, 40(6): 27-29.
YOU C X, LI J, HUANG P, et al. Preparation of ammonium dihydrogen phosphate from dilute wet-process phosphoric acid purified by methanol precipitation method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2008, 40(6): 27-29.
- [8] ASSUNCAO M C, COTE G, ANDRE M, et al. Phosphoric acid recovery from concentrated aqueous feeds by a mixture of di-isopropyl ether (DiPE) and tri-n-butylphosphate (TBP): extraction data and modelling [J]. RSC Advances, 2017, 7(12): 6922-6930.
- [9] 张伟,路超,刘宾宾,等.电吸附法净化湿法磷酸中铁铝的工艺研究[J].化学世界, 2010, 51(12): 715-716.
ZHANG W, LU C, LIU B B, et al. Studies on Purification of Wet Phosphoric Acid from Iron and Aluminum by Electric Adsorption [J]. Chemical World, 2010, 51(12): 715-716.
- [10] 李青,姚美焕,王超,等.湿法磷酸两步净化及工业级磷酸二氢铵的制备[J].化工矿物与加工, 2016, 45(8): 23-26.
LI Q, YAO M H, WANG C, et al. Purification of wet process phosphoric acid in two steps and preparation of industrial grade ammonium dihydrogen phosphate [J]. Industrial Minerals & Processing, 2016, 45(8): 23-26.
- [11] 董举,余留洋,贾晟哲,等.电子级磷酸的结晶精制技术发展现状与研究进展[J].化工学报, 2025, 76(2): 438-453.
DONG J, YU L Y, JIA S Z, et al. Current Status and Research Progress of Crystallization Technology of Electronic Grade Phosphoric Acid [J]. GIESC Journal, 2025, 76(2): 438-453.
- [12] 冉孟杰,杨润德,任国兴.电子级磷酸的制备工艺及研究进展[J].化肥设计, 2024, 62(2): 1-3, 16.
RAN M J, YANG R D, REN G X. Preparation Process and Research Progress of Electronic Grade Phosphoric Acid [J]. Chemical Fertilizer Design, 2024, 62(2): 1-3, 16.
- [13] 张大洲,龙辉,卢文新,等.电子级磷酸研究现状及发展趋势分析[J].化肥设计, 2022, 60(4): 1-4, 20.
ZHANG D Z, LONG H, LU W X, et al. Analysis of Existing Researches and Development Trends of Electronic-grade Phosphoric Acid [J]. Chemical Fertilizer Design, 2022, 60(4): 1-4, 20.
- [14] 杨艳慧,冯平,边丽娜,等.原子吸收光谱法检测食品中重金属的原理、优势与应用[J].中国食品工业 2024(23): 119-121.
YANG Y H, FENG P, BIAN L N, et al. The principle, advantages and applications of atomic absorption spectrometry for detecting heavy metals in food [J]. China Food Industry, 2024 (23): 119-121.
- [15] 王德志,李宗惠.电感耦合等离子体发射光谱法测定磷酸中钙、镁、铁、铝[J].光谱实验室, 1991(3): 42-45.
WANG D Z, LI Z H. Determination of calcium, magnesium, iron and aluminum in phosphoric acid by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1991(3): 42-45.
- [16] 辛仁轩.等离子体光谱光源技术的研究进展[J].中国无机分析化学, 2019, 9(1): 17-26.
XIN R X. The Research Progress in Plasma Spectral Light Source Technology for Atomic Emission Spectroscopy [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 17-26.
- [17] 邓全道,许光,林冠春,等.微波消解-耐氢氟酸系统进样电感耦合等离子体发射光谱法测定锰矿中铝磷镁铁锌镍[J].冶金分析, 2011, 31(1): 35-39.
DENG Q D, XU G, LIN G C, et al. Determination of aluminum, phosphorus, magnesium, iron, zinc and nickel in manganese ore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with hydrofluoric acid resistant sampling system after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(1): 35-39.
- [18] 许光,邓全道,罗虎,等.电感耦合等离子体发射光谱法同时测定电子级磷酸中14种杂质元素[J].化工技术与开发, 2011, 40(5): 42-45.

- XU G, DENG Q D, LUO H, et al. Determination of 14 Elements in Electronic Phosphoric Acid by Inductively Coupled Plasma-atomic Emissions Spectrometric [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2011, 40(5): 42-45.
- [19] 黄千钧. 电子级磷酸的研究与生产进展[J]. *无机盐工业*, 2012, 44(2): 1-5.
HUANG Q J. Progresses in research and production of electronic grade phosphoric acid [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2012, 44(2): 1-5.
- [20] QI Y B, LI J, ZHOU K, et al. Study on segregation process and equilibrium distribution coefficients of impurities during zone refining of ibenzyl [J]. *Separation Science and Technology*, 2013, 48(5): 820-826.
- [21] 李亚楠. 苯甲酸提纯工艺的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2017.
LI Y N. Study on the purification technology of benzoic acid [D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2017.
- [22] 胡猛, 于万金, 董青青, 等. 熔融结晶法提纯2-氯-5-三氟甲基吡啶[J]. *现代化工*, 2015, 35(4): 65-67, 69.
HU M, YU W J, DONG Q Q, et al. Purification of 2-chloro-5-(trifluoromethyl) pyridine by melt crystallization [J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(4): 65-67, 69.
- [23] 许奎, 朱静, 胡雪, 等. 熔融结晶法提纯邻碘苯胺工艺[J]. *现代化工*, 2019, 39(3): 136-138, 140.
XU K, ZHU J, HU X, et al. Purification of o-iodoaniline by melt crystallization [J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(3): 136-138, 140.
- [24] 叶青, 裘兆蓉, 王车礼, 等. 用熔融结晶技术提纯人造麝香DDHI[J]. *精细化工*, 2001(5): 260-261, 277.
YE Q, QIU Z R, WANG C L, et al. Refinement of musk DDHI by melt crystallization [J]. *Fine Chemicals*, 2001(5): 260-261, 277.
- [25] 陆超. 棕榈油熔融层结晶分离技术的研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
LU C. The study on fractionation of palm oil using melt layer crystallization [D]. Tianjin: Tianjin University, 2020.
- [26] 吕静, 党彦平, 安继民, 等. 一种反应精馏与结晶耦合制备电池级碳酸二甲酯的方法及装置: CN115073293B [P]. 2024-02-02.
- [27] 刘海岛, 尹秋响. 熔融结晶及其耦合技术研究的进展[J]. *化学工业与工程*, 2004(5): 367-371.
LIU H D, YI Q X. Progress in Melt Crystallization and Its Hybrid Technique [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2004(5): 367-371.
- [28] 沈澍, 李士雨. 熔融结晶法分离提纯对二甲苯[J]. *化工进展*, 2017, 36(5): 1605-1611.
SHEN S, LI S Y. Purification of p-xylene by melt crystallization [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2017, 36(5): 1605-1611.
- [29] 姜晓滨. 熔融结晶法制备高纯磷酸过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
JIANG X B. Research on Melt Crystallization Preparation Process of Hyperpure Phosphate Acid [D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
- [30] CONG S, LIU Y, LI H, et al. Purification and separation of durene by static melt crystallization [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(3): 505-509.
- [31] 刘琼. 对氯溴苯熔融结晶过程研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2021.
LIU Q. Study on the Melt Crystallization Process of P-Chlorobromobenzene [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2021.
- [32] TANG H. Purification of phosphoric acid by melt crystallization [D]. Saxony-Anhalt: Martin Luther University, 2016.
- [33] 天津大学. 液膜结晶制备电子级磷酸的方法: CN101774555B [P]. 2011-08-31.
- [34] 天津大学. 静态多级熔融结晶法制备电子级磷酸: CN102198937A [P]. 2011-09-28.
- [35] 朱健. 熔融结晶法制备电子级磷酸的方法: CN1843900 [P]. 2006-10-11.
- [36] KIM K J. Purification of phosphoric acid from waste acid etchant using layer melt crystallization [J]. *Chem Eng Technol*, 2006, 29(2): 271-276.
- [37] 林军, 吴小海, 苏杰文, 等. U型管静态多级熔融结晶法制备电子级磷酸: CN103754848B [P]. 2016-06-08.
- [38] 北京泓远迪绿色技术有限公司. 结晶法净化湿法磷酸的方法: CN1312030C [P]. 2007-04-25.
- [39] WANG B M, LI J, QI Y B, et al. Phosphoric acid purification by suspension melt crystallization: parametric study of the crystallization and sweating steps [J]. *Crystal Research and Technology*, 2012, 47(10): 1113-1120.
- [40] CHEN A, ZHU J W, CHEN K, et al. Melt suspension crystallization for purification of phosphoric acid [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2013, 8(3): 354-361.
- [41] 陈爱梅, 朱家文, 武斌, 等. 熔融悬浮结晶法提纯湿法磷酸[J]. *化学工程*, 2012, 40(8): 52-56.
CHEN A M, ZHU J W, WU B, et al. Purification of wet-process phosphoric acid by melt suspension crystallization [J]. *Chemical Engineering (China)*, 2012, 40(8): 52-56.
- [42] 肖立华. 冷却结晶法制电子级磷酸的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
XIAO L H. Research on the Preparation of Electronic Grade Phosphoric Acid by Cooling Crystallization Method [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [43] 李萍萍, 李士雨, 顾鑫. 熔融结晶法浓缩稀硫酸[J]. *现代化工*, 2017, 37(11): 187-190.
LI P P, LI S Y, GU X. Concentration dilute sulfuric acid by melt crystallization Method [J]. *Modern Chemical Industry*, 2017, 37(11): 187-190.
- [44] LI Y, ZHANG B Y, WANG H L, et al. CFD simulation, design and scale-up of a static layer melt crystallizer with an inner cooling tube [J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 305: 121199.
- [45] MYASNIKOV S K. Melt entrapment and the effective distribution coefficient during the growth of a crystallayer [J]. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2003, 37(1): 45-50.
- [46] 刘刚, 陈葵, 邵阳康, 等. 层熔融结晶法制备高纯度磷酸[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(1): 21-25.
LIU G, CHEN K, SHAO Y K, et al. Preparation of high purity phosphoric acid by layer melt crystallization [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(1): 21-25.
- [47] JIA S Z, YU L Y, GAO Z G, et al. Performance and analysis of key factors on the design of melt crystallization-based separation process [J]. *AIChE Journal*, 2023, 69(8): e18117.