湿法磷酸净化脱硫技术研究

谢槟逊，吴邦文，王　崴，周　芳

（瓮福（集团）有限责任公司，贵州 贵阳　550005）

［摘　要］为实现湿法磷酸高值化利用，解决硫酸根杂质制约产品等级提升的难题，系统综述了湿法磷酸中硫酸根杂质的来源、危害及主流脱除技术，并重点对“溶剂萃取+钡盐精脱”这一组合工艺进行了实验研究。实验结果表明，该阶梯式工艺首先利用甲基异丁基酮（MIBK）对磷酸的高选择性实现硫酸根的初步分离，再通过精准控制碳酸钡用量进行深度脱硫，能有效克服单一技术的局限性；在优化条件下（萃取相比（O/A）=5∶1，碳酸钡用量为理论值的0.5倍），最终产品磷酸中的硫酸根质量分数可降至33×10^{-6}，显著优于食品级磷酸标准（≤50×10^{-6}）。该组合工艺兼具高效性与经济性，为工业化生产高纯磷酸提供了可行的技术路径。

［关键词］湿法磷酸；硫酸根；深度脱硫；组合工艺；溶剂萃取；钡盐精脱硫；阶梯式净化

［中图分类号］TQ126.3^{+}5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）07-0022-06

Research on desulfurization technology for purification of wet-process phosphoric acid

XIE Binxun, WU Bangwen, WANG Wei, ZHOU Fang

(*Wengfu*(*Group*) *Co.*, *Ltd.*, *Guiyang* 550005, *China*)

Abstract: To achieve high-value utilization of wet-process phosphoric acid and address the challenge of sulfate impurities limiting product grade improvement, the sources, hazards, and mainstream desulfurization technologies for sulfate impurities in wet-process phosphoric acid are reviewed systematically. The research focuses on experimental studies of the combined process of “solvent extraction + barium salt fine desulfurization”. The experimental results demonstrate that this stepwise process effectively overcomes the limitations of single technologies: First, methyl isobutyl ketone (MIBK) is used for highly selective phosphate extraction to achieve initial sulfate separation, followed by deep removal through precise control of barium carbonate dosage. Under optimized conditions (extraction phase ratio O/A=5∶1, barium carbonate dosage at 0.5 times of the theoretical value), the sulfate mass fraction in the final phosphoric acid product can be reduced to 33×10^{-6}, which is significantly superior to the food-grade standard (≤50×10^{-6}). This combined process offers both high efficiency and cost-effectiveness, providing a feasible technical pathway for industrial production of high-purity phosphoric acid.

Key words: wet-process phosphoric acid; sulfate; deep desulfurization; combined process; solvent extraction; barium salt fine desulfurization; stepwise purification

0　引言

作为磷化工产业链的基础原料，湿法磷酸广泛应用于农业、化工、食品及电子等领域。依据纯度与杂质含量，湿法磷酸主要可分为肥料级、工业级、食品级和电子级，而硫酸根（SO_4^{2-}）含量是区分各等级、保障下游产品性能的关键指标之一[1-2]。当前湿法磷酸生产的主流工艺是二水硫酸法，因其工艺简单高效，得到了大规模工业化生产应用[3]。该工艺在生产过程中不可避免地引入了过量的硫酸，这导致所得湿法磷酸（特别是作为大宗产品的肥料级磷酸）中，通常含有质量分数高达1%～4%的硫酸根。这些杂质不仅会加剧设备腐蚀、引发表面结垢与管道堵塞，更会严重影响后续高端磷酸盐产品的纯度与性能[4-5]。

随着磷化工产业向精细化、高值化转型，市场对高纯度磷酸（如食品级磷酸要求$w(SO_4^{2-})$ ≤

收稿日期:2026-01-20

作者简介:谢槟逊(1988—　),男,四川邻水人,工程师,研究方向为湿法磷酸净化。

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。

50×10^{-6}）的需求持续攀升，对杂质控制的标准也日趋严格。在此背景下，高效脱硫已成为湿法磷酸净化工艺中不可或缺的核心环节[6]。然而，传统的单一脱硫技术普遍存在效率、成本或二次污染等方面的局限，难以完全满足精细磷化工产业升级的需求。因此，开发新型高效、经济的复合脱硫技术已成为行业共识。

本文通过综合梳理湿法磷酸脱硫技术的研究进展，重点对比分析各类技术的脱硫原理、应用优势与局限性。在此基础上，深入研究“溶剂萃取+钡盐沉淀”组合脱硫技术，探讨其协同脱硫机制与工艺优化路径，以期为开发适应未来高端磷化学品生产需求的湿法磷酸净化方案提供参考。

1　湿法磷酸中硫酸根来源及影响

1.1　硫酸根的来源

湿法磷酸的生产过程会引入硫酸根杂质，其主要来源：磷矿石含有的硫酸盐矿在酸解过程中溶解释放出SO_4^{2-}，因磷矿石产地不同其中$w(SO_4^{2-})$在0.5%～3.0%；为确保磷矿充分分解而加入的过量硫酸（通常过量2%～5%），这是湿法磷酸中硫酸根最主要的来源，未反应的残余硫酸以及过滤时磷石膏的夹带是影响SO_4^{2-}的主要形式[7-8]。

1.2　硫酸根的影响

硫酸根杂质对生产设备、最终产品质量以及工艺的经济性均存在不利影响。SO_4^{2-}会增大磷酸黏度，降低流体输送效率。在磷酸浓缩阶段，硫酸钙易在换热器等关键设备表面形成坚硬的垢层，导致传热效率下降、能耗升高。在磷肥生产领域，硫酸根会降低产品中氮、磷的有效含量，造成产品质量下降、结块倾向增大。对于饲料级及更高纯度的磷酸盐产品，硫酸根含量超标会导致产品有效成分不达标，严重影响其产品等级与市场竞争力[9-11]。对于食品级、电子级等高纯度的磷酸，硫酸根属于需要严格控制的杂质，其含量超标不仅易因协同迁移效应导致铅、镉等重金属检测不合格，还会影响电子级磷酸在半导体制造工艺中的蚀刻精度与均匀性[12]。

2　湿法磷酸中硫酸根脱除技术及方法

2.1　化学沉淀法

化学沉淀法是最为传统且应用最广泛的硫酸根脱除方法，通过向磷酸体系中加入沉淀剂，使硫酸根转化为溶解度极低的硫酸盐沉淀，再经固液分离工序去除。该方法具有工艺简单、处理量大、成本相对可控的优势，且在某些条件下可实现多杂质协同脱除[13]。

2.1.1　钙盐法

钙盐法通常以石灰石粉（$CaCO_3$）、熟石灰（$Ca(OH)_2$）或返回的磷矿粉为沉淀剂，与硫酸根反应生成二水硫酸钙（$CaSO_4\cdot2H_2O$）[4, 14]。反应式可简化为：

$$H_2SO_4+CaCO_3+H_2O\longrightarrow CaSO_4\cdot2H_2O\downarrow+CO_2\uparrow。\quad(1)$$

该技术的核心在于结晶控制。通过维持适宜的反应温度（通常70～85 ℃）、过饱和度、搅拌转速和停留时间，并添加晶型改良剂，诱导生成粗大、规整的二水石膏晶体，以利于后续的沉降、过滤与洗涤。

该工艺的优点：沉淀剂廉价易得，工艺成熟，操作简单，且副产石膏经过滤、洗涤后可作为建筑材料（如纸面石膏板、水泥缓凝剂），实现资源化利用，符合循环经济理念。工艺缺点：引入新的杂质离子（Ca^{2+}），增加了后续工序除钙的负荷或限制了产品路线；脱硫深度有限，由于硫酸钙在磷酸溶液中仍有一定的溶解度（受磷酸浓度、温度影响），通常仅能将硫酸根降至$w(SO_4^{2-})$ 500～1 000 mg/kg水平，难以满足更高纯度的要求；产生大量固体废渣（湿基石膏），增加了过滤负荷和固体废渣的处理成本。

目前钙盐法主要作为预脱硫的方法，经济地去除原料磷酸中80%以上的硫酸根，为后续的深度净化单元（如萃取、精脱硫）创造有利条件，降低其运行负荷与成本[15]。

2.1.2　钡盐法

钡盐法则利用硫酸钡（$BaSO_4$）的溶度积常数极低（$K_{sp}\approx1.1\times10^{-10}$）的特性，实现硫酸根的深度脱除。最常用的沉淀剂是碳酸钡（$BaCO_3$），其在磷酸中缓慢溶解，释放出的Ba^{2+}与SO_4^{2-}反应生成致密、稳定的$BaSO_4$沉淀。化学反应式如下：

$$BaCO_3+H_3PO_4\longrightarrow BaHPO_4+CO_2\uparrow+H_2O;\quad(2)$$

$$Ba^{2+}+SO_4^{2-}\longrightarrow BaSO_4\downarrow。\quad(3)$$

王宏等[16]通过系统的实验研究，系统探讨了磷酸浓度、反应温度、反应时间及$BaCO_3$用量等因素对脱硫效果的影响。正交优化结果表明，在一定范围内，较高的磷酸浓度有利于提高脱硫效率，这可能与酸度对反应动力学及钡离子形态的影响有关。钡盐法工艺优点：脱硫效率与深度极高，理论上可将硫酸根质量分数降至10^{-6}甚至10^{-9}级，反应彻底且产物稳定。

该工艺缺点：成本高，碳酸钡或氯化钡等沉淀剂价格昂贵，直接导致处理成本上升；固液分离困难，生成的$BaSO_4$晶体通常呈细微的针状或片状，

粒径常在亚微米级，导致其沉降速度慢、滤饼比阻大，常规过滤（如板框压滤）效率低下，通常需要借助精密滤布、添加助滤剂或采用昂贵的膜过滤技术（如陶瓷膜），增加了设备投资与操作复杂性；毒性风险，过量的钡离子（Ba^{2+}）具有生物毒性，若工艺控制不当导致沉淀不完全或过滤穿透，残留的Ba^{2+}会污染产品，带来安全风险。因此，必须精确控制沉淀剂用量和反应终点，并确保高效的固液分离。

钡盐法主要用于对硫酸根有严格限量要求的食品级、医药级及高纯工业级磷酸的“精脱硫”环节，作为最终的质量把关步骤。

2.1.3 复合沉淀法

复合沉淀法是钙盐法与钡盐法的工艺集成，旨在平衡经济成本与脱硫效果。通常采用“先钙后钡”的两段式流程：第一段用廉价的钙盐进行初级沉淀，快速、经济地去除大部分的硫酸根；第二段再使用少量但高效的钡盐对低硫磷酸进行深度脱硫处理，将硫酸根质量分数降至目标值（如100×10^{-6}或50×10^{-6}以下）[17]。

该工艺优点：显著减少了昂贵钡盐的消耗量（通常可减少70%以上），因此大幅度降低了整体脱硫成本。同时，初级脱硫产生的石膏量减少。工艺缺点：工艺流程相对复杂，需要两套或多套反应与分离装置，操作控制点增多；仍需面对钡盐法固有的过滤难题和毒性控制要求。

2.2 溶剂萃取法

溶剂萃取法是一种基于物质在不同液相间分配平衡差异的分离技术。它利用磷酸与硫酸在特定有机溶剂中溶解度的巨大差别，实现选择性分离。

常用萃取剂包括甲基异丁基酮（MIBK）、磷酸三丁酯（TBP）、异丙醚、二异丙醚等。这些溶剂对磷酸有较强的络合或溶剂化能力，而对强极性的硫酸分子或硫酸根离子的亲和力很弱。在萃取塔中，原料磷酸与有机相逆流接触，磷酸被选择性地萃取进入有机相，而硫酸根及其他大部分亲水性杂质（如金属离子）则保留在水相（萃余相）中。负载磷酸的有机相随后进入洗涤塔，用少量稀磷酸洗涤以去除夹带的杂质，再进入反萃塔，用纯水进行反萃，得到净化稀磷酸。反萃后的有机相经脱水等简单处理后即可循环使用[18-19]。

该方法优点：净化效率高，产品纯度高，能深度脱硫，也可同步去除氟、砷、铁、铝、镁等多种离子杂质，实现综合净化；连续化生产能力强，易于实现大规模、全连续的自动化操作，生产稳定，产品质量均一；无固体废弃物产生，过程不产生石膏等固体残渣，避免了固体废弃物处置问题；萃取剂循环使用，有机溶剂回收率高，可长期循环使用，运行物料成本相对可控。

该方法缺点：初始投资巨大，需要耐腐蚀的萃取塔、洗涤塔、反萃塔、储罐、泵及精密控制系统，设备投资远高于沉淀法；操作技术要求高，对相比（O/A）、温度、流比、界面控制等参数敏感，需要精细调控；萃取剂损耗与环保问题，溶剂在运行中会有一定的溶解损失、夹带损失和挥发损失，不仅增加成本，还需对废气、废水进行妥善处理以防止环境污染；部分萃取剂还存在易燃易爆的安全风险。

2.3 主流脱硫技术对比

各脱硫技术的性能差异显著，需根据目标产品等级、原料特性及经济效益进行针对性选择。主流脱硫技术综合对比见表1。

表1 湿法磷酸主流脱硫技术综合对比

Table 1 Comprehensive comparison of mainstream desulfurization technologies for wet-process phosphoric acid

方法	核心原理	核心优势	主要劣势
钙盐法	生成$CaSO_4$沉淀	成本低，操作简单，原料易得	引入Ca^{2+}，脱硫深度不足，产生石膏渣
钡盐法	生成$BaSO_4$沉淀	脱硫深度高，效率稳定	成本高，过滤难，有Ba^{2+}残留风险
复合沉淀法	钙盐预脱+钡盐精脱	成本与效果平衡，脱硫深度可控	工艺较复杂，需两套装置
溶剂萃取法	液液分配差异分离	产品纯度高，连续化操作，无固废产生	投资大，操作复杂，有萃取剂损耗

3 多级连续组合脱硫技术实验研究

基于前述组合工艺思想，本文研究了“溶剂萃取预脱硫+钡盐沉淀精脱”这一针对高硫原料磷酸进行的脱硫技术方案。该方案旨在利用萃取法高效分离大部分硫酸根，再以钡盐法精准脱除残余硫酸根，以期在规模化处理能力和深度净化效果间取得平衡。

3.1 技术原理与流程设计

本组合技术的核心在于溶剂萃取与钡盐精脱的两级梯度脱硫。

1）萃取预脱硫　磷酸与MIBK混合接触后，MIBK与磷酸分子形成氢键络合物，从而使磷酸大量进入到有机相中。由于硫酸极性较磷酸更强、在MIBK中分配系数极低（通常比磷酸低2个数量级以上），在用MIBK萃取磷酸时绝大部分硫酸与氟、金属离子等杂质一同保留在水相（萃余相）中，从而达到去除磷酸中绝大部分硫酸根的目的。

2）钡盐精脱硫　将负载有机相输送至精脱硫反应单元，在此反应单元中与含碳酸钡（$BaCO_3$）的水相（脱硫酸相）进行接触。由于两相间硫酸根的浓度存在差异，负载有机相中的SO_4^{2-}会逐步向含碳酸钡的水相扩散，并与水相中的Ba^{2+}反应生成$BaSO_4$沉淀。由于反应发生在水相，沉淀不会污染有机相，实现对负载有机相中硫酸根的深度“剥离”。

3）后续工序　精脱后的负载有机相进入洗涤塔，用低硫稀磷酸洗涤去除可能夹带的微量钡离子或其他杂质，最后在反萃塔中用纯水反萃，得到净化的磷酸产品。有机相经回收后循环使用。沉淀单元产生的底酸部分返回脱硫单元，部分与萃余相一起储存后续做妥善处理。

3.2　实验部分

3.2.1　实验原料与设备

原料：肥料级湿法磷酸，$w(P_2O_5)$ ≥46%，$w(SO_4^{2-})$ 4%～5%；碳酸钡（$BaCO_3$），分析纯，纯度≥99%；甲基异丁基酮（MIBK），工业级，纯度≥99%；低硫洗涤酸，自制，$w(P_2O_5)$ 18%，$w(SO_4^{2-})$ <0.1%；去离子水。

设备：离心萃取机（模拟萃取预脱硫）、蠕动泵、多级混合澄清槽（模拟碳酸钡精脱硫）。

3.2.2　实验过程

实验在常温下进行湿法磷酸净化操作。

（1）萃取预脱硫。将MIBK与原料磷酸按预设体积比（相比，O/A）输送至离心萃取机中逆流接触。平衡后分离负载有机相和萃余水相，分别取样分析P_2O_5和SO_4^{2-}含量，计算分配系数与脱硫率。

（2）钡盐精脱硫。配制不同浓度的$BaCO_3$溶液。将上述负载有机相与$BaCO_3$溶液按不同相比输送至混合澄清槽进行接触。反应后分离有机相和含$BaSO_4$沉淀的水相。

（3）洗涤与反萃。精脱后的有机相用低硫磷酸逆流洗涤，去除夹带的微量杂质离子。洗涤后的有机相用去离子水进行反萃（相比约为8∶1），得到净化磷酸产品。反萃后有机相循环使用。

（4）分析检测。SO_4^{2-}浓度采用ICP-OES法直接测定或经适当稀释后测定；P_2O_5浓度采用国家标准（GB/T 2091—2008）喹钼柠酮重量法或容量法测定。

3.3　不同实验条件数据分析

3.3.1　萃取相比的影响

固定接触时间和温度，考察不同有机相（MIBK）与水相（原料磷酸）体积比（O/A）对预脱硫效果的影响，结果如表2所示。

表2　不同萃取相比条件下的脱硫效果

Table 2　Desulfurization effect under different extraction phase ratios

序号	相比(O/A)	萃取相$w(SO_4^{2-})$/%	萃余相$w(SO_4^{2-})$/%
1	4∶1	0.87	6.46
2	5∶1	0.79	6.53
3	6∶1	0.68	6.81

由表2可知，随着相比（O/A）增大，即有机相比例增加，负载有机相中的硫酸根绝对浓度逐渐降低，这是因为更多的有机相稀释了从水相中夹带或分配过来的硫酸根。萃余相中的硫酸根浓度变化不大，甚至略有升高，这是因为相比增大意味着萃余相量相对减少，更多的硫酸根被浓缩在萃余相中。计算硫酸根的分配系数（有机相中SO_4^{2-}浓度与水相中SO_4^{2-}浓度之比）可见，分配系数值均远小于1（在0.10～0.14），且随相比增大而减小，证实了MIBK对硫酸根的选择性极差，硫酸根主要留存于水相。从脱硫的角度看，不同相比下，被萃取到有机相中的硫酸根总量（有机相体积×浓度）差异并不显著。因此，综合考虑溶剂用量和磷酸收率情况，选择相比为5∶1作为较优的溶剂脱硫条件。

3.3.2　碳酸钡溶液相比的影响

以相比为5∶1的预脱硫后负载有机相（$w(SO_4^{2-})$约0.79%）为原料，根据其硫酸根含量计算其理论完全沉淀所需碳酸钡的化学计量用量，记为X。在固定$BaCO_3$用量为0.3X的条件下，改变精脱硫单元中水相（含$BaCO_3$的酸液）与有机相的体积比（A/O），考察其对脱硫深度的影响，结果如表3所示。

在固定钡盐用量的前提下，增大水相与有机相的体积比（A/O），用于承载反应和沉淀的水相量更大，有机相中残余硫酸根向水相扩散传质的推动力（浓度梯度）增强，同时水相中Ba^{2+}的相对浓度被稀释，有利于减少$BaSO_4$。结果表明，随着A/O

表3　不同碳酸钡溶液相比下的脱硫效果

Table 3　Desulfurization effect under different barium carbonate solution ratios

序号	相比(A/O)	脱硫萃取相$w(SO_4^{2-})$/%
1	20∶1	0.12
2	25∶1	0.08
3	30∶1	0.07
4	40∶1	0.04
5	50∶1	0.03

从20∶1增大到50∶1，精脱后有机相中硫酸根质量分数从0.12%显著下降至0.03%，脱硫效率从85%提升至96%以上。这说明在精脱硫阶段，提供充足的液–液接触界面和传质容量至关重要。较高的A/O实现了对有机相中微量硫酸根的高效“萃取”与沉淀脱除。

3.3.3　碳酸钡用量的影响

固定萃取相比（O/A）=5∶1，精脱硫相比（A/O）=50∶1，系统考察碳酸钡实际加入量（以理论化学计量X的倍数表示）对最终反萃酸产品中硫酸根含量的影响，结果见表4。

表4　不同碳酸钡用量下的脱硫效果

Table 4　Desulfurization effect with different dosages of barium carbonate

序号	样品	$BaCO_3$加入量	反萃酸$w(SO_4^{2-})$/%
1	对比组	0	2.248 0
2	实验组1	0.1X	0.794 6
3	实验组2	0.2X	0.159 6
4	实验组3	0.3X	0.053 2
5	实验组4	0.4X	0.013 7
6	实验组5	0.5X	0.003 3

由表4数据可知，最终产品磷酸的硫酸根含量与碳酸钡用量呈极强的负相关。当碳酸钡用量仅为0.1X时，脱硫效果有限，产品$w(SO_4^{2-})$为0.794 6%。随着用量增加，产品中硫酸根浓度急剧下降。当用量达到0.4X时，反萃酸中$w(SO_4^{2-})$已降至0.013 7%，当用量提升至0.5X时，$w(SO_4^{2-})$可进一步降至33 $\times10^{-6}$，该工艺产品达到食品级磷酸标准，且钡盐的实际消耗量低于直接对原料磷酸进行钡盐沉淀法脱硫所需的量（通常需要>0.9X），这得益于萃取预脱硫去除了绝大部分硫酸根负荷，体现了组合工艺经济性优势。

3.4　结果分析

“溶剂萃取+钡盐精脱”组合工艺通过梯级净化实现了高硫原料磷酸的高效脱硫。工艺参数对脱硫效果影响显著：萃取相比（O/A）在（4～6）∶1范围内对总脱硫效率影响较小，结合溶剂损耗成本，选择5∶1作为最优萃取相比。在精脱硫阶段，脱硫酸相与萃取相相比（A/O）越大脱硫效果越优，当相比达到50∶1时，脱硫后萃取相$w(SO_4^{2-})$可降至0.03%；在0.5X碳酸钡用量条件下经过洗涤萃取后所得反萃酸$w(SO_4^{2-})$降低至33 $\times10^{-6}$，达到食品级磷酸标准。

4　结论

随着食品级、电子级磷酸标准日益严格，开发高效、经济的深度脱硫技术已成为行业精细化发展的必然方向，湿法磷酸中硫酸根的有效脱除是实现产品高值化的关键。当前单一脱硫技术均存在一定局限，因此，通过“预脱硫–主脱硫–精脱硫”的阶梯式组合，实现技术间的协同与互补，成为应对原料复杂性与产品多元化需求的有效途径。

实验表明，“溶剂萃取+钡盐精脱”组合工艺具有良好的应用潜力，可在将硫酸根质量分数降至10^{-6}级的同时，兼顾了规模化处理能力和深度净化效果，为高纯磷酸的工业化生产提供了可行方案。后续研究将进一步优化工艺参数，开发新型高效、低成本的萃取剂与沉淀剂，提升运行稳定性与适应性，从而推动湿法磷酸脱硫技术向更高效、经济的方向发展。

［参考文献］

［1］ 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 Pian，Pan Zhengzhou，Han Chaoying. Research on process conditions for desulfurization of wet process phosphoric acid[J].S P&BMH Related Engineering，2023(4)：13–14.

［2］ 王磊，曹永范. 二水物湿法磷酸净化处理研究与工业应用[J].化肥工业，2019，46(5)：12–15，20.
Wang Lei，Cao Yongfan. Purification Research and Industrial Application of Dihydrate Wet Process Phosphoric Acid [J]. Chemical Fertilizer Industry，2019，46(5)：12–15，20.

［3］ 白付明，娄伦武，单东升，等.湿法磷酸脱硫及提浓工业化试验[J].肥料与健康，2020，47(2)：40–43.
Bai Fuming，Lou Lunwu，Shan Dongsheng，et al. Industrial Test of Wet-Process Phosphoric Acid Desulfurization and Concentration [J].Fertilizer & Health，2020，47(2)：40–43.

［4］ 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 Zenghui，Zhou Qiongbo，Xie Jianxin，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.

［5］ 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 Meiying, Li Jun, Gong Haiyan, et al. Study of removal of sulfate radical from concentrated wet-process phosphoric acid[J]. Chemical Fertilizer Industry,2004,31(2):18-20,25.

[6] 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 Shaohui, Li Jun, Li Chuanyi, et al. Research status and future prospects of WPA purification process[J].Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(1):31-37.

[7] 杨文娟,何宾宾,朱桂华,等.磷矿制湿法磷酸技术综述[J].磷肥与复肥,2022,37(8):26-28.
Yang Wenjuan, He Binbin, Zhu Guihua, et al. Review on the technology of wet-process phosphoric acid from phosphate rock[J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2022,37(8):26-28.

[8] 杨雄俊,马付云,徐强连.湿法磷酸生产过程中控制硫酸钙结晶的研究[J].山东化工,2025(11):50-52,61.
Yang Xiongjun, Ma Fuyun, Xu Qianglian. Study on Controlling the Crystallization of Calcium Sulfate in the Production of Wet Phosphoric Acid[J]. Shandong Chemical Industry, 2025(11): 50-52,61.

[9] 闫涛,张广忠,严东宁,等.湿法磷酸脱硫提高磷酸一铵产品质量[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(12):51-56,81.
Yan Tao, Zhang Guangzhong, Yan Dongning, et al. Improving the quality of MAP by desulfurization of phosphoric acid [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(12):51-56,81.

[10] 姜威,涂忠兵,龚丽,等.采用碳酸钙粉脱除饲料级浓磷酸中硫酸根技术研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(4):79-83.
Jiang Wei, Tu Zhongbing, Gong Li, et al. Research on technology of removing sulfate ions from feed grade concentrated phosphoric acid [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(4):79-83.

[11] 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 Hongyou, Zhan Guangjian, Li Yuqin. Influence of sulfate ions in phosphoric acid on the quality of feed grade monocalcium phosphate product and regulatory measures [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2024,39(4):28-29.

[12] 刘美霞,郭举,张丹.电池级磷酸铁中硫酸根的脱除研究[J].云南化工,2017,44(5):20-22.
Liu Meixia, Guo Ju, Zhang Dan.Study on removal of sulfate impurity in battery-grade ferric phosphate[J]. Yunnan Chemical Technology,2017,44(5):20-22.

[13] 叶楷,李沪萍,罗康碧,等.湿法磷酸净化脱氟、硫、砷的研究进展[J].化工科技,2017, 25(4): 59-64.
Ye Kai, Li Huping, Luo Kangbi, et al. Removal of fluorine, sulfur and arsenic from wet process phosphoric acid [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2017, 25(4): 59-64.

[14] 薛河南.湿法磷酸预处理工艺实验研究及技术应用[J].磷肥与复肥,2020,35(5):27-30.
Xue Henan.Experimental study and technical application of WPA pretreatment process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020,35(5):27-30.

[15] 孟永涛,乔文芩,代贺朋,等.湿法磷酸净化预处理的实验研究[J].广州化工,2014, 42(5): 66-67, 89.
Meng Yongtao, Qiao Wenqin, Dai Hepeng, et al. Experimental Study on Purification Pretreatment of WPA [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(5): 66-67, 89.

[16] 王宏,代应洪,刘义明.钡盐沉淀法脱出湿法磷酸中硫的影响因素研究[J].化工技术与开发,2023, 52(11): 83-85.
Wang Hong, Dai Yinghong, Liu Yiming. Influence Factor Study on Removal of Sulfur from Wet Phosphoric Acid by Barium Salt Precipitation [J]. Technology & Development of Chemical Industry,2023, 52(11): 83-85.

[17] 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 Xianlin, Fu Quanjun, Luo Shufeng, et al. Study on desulfurization process of wet-process phosphoric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2015,30(4):7-9.

[18] 冯孟黎,张笑盈,杨利仙,等.萃取法净化磷酸精脱硫工艺研究[J].云南化工,2019,46(8):107-109.
Feng Mengli, Zhang Xiaoying, Yang Lixian, et al. Study on desulphurization process of purified phosphate by extraction method[J].Yunnan Chemical Technology,2019,46(8):107-109.

[19] 杨楠,李军.胺类萃取剂萃取湿法磷酸中硫酸根的研究[J].无机盐工业,2019,51(3):41-44.
Yang Nan, Li Jun. Extraction of sulfate ion from wet process phosphoric acid by amine extractants [J]. Inorganic Chemicals Industry,2019,51(3):41-44.