◆研究开发与生态设计◆

湿法磷酸净化过程微型化研究

黄志亮[1]，冷　慧[2]，刘永成[2]，朱显军[1]，陈　文[2]，罗发国[2]，李　军[3]，王玉滨[3]

（1. 湖北宜化化工股份有限公司，湖北 宜昌　443400；2. 湖北宜化化工科技研发有限公司，湖北 宜昌　443400；
3. 四川大学 化学工程学院，四川 成都　610065）

［摘　要］常规湿法磷酸净化过程中，液-液两相采用“分散-连续”传质模式，存在“混合越好则分相越难”的结构性矛盾，导致传质效率低、设备体积庞大、投资与运行成本高昂。针对这一问题，本文提出在微尺度空间内引入旋流场，实现液-液两相“连续-连续”传递的思路，以规避“混合-分相”的矛盾，并据此设计了微型旋流反应器。系统评估该反应器在湿法磷酸净化的萃取、脱硫和反萃等主要单元操作中的传质与分相性能，并与常规反应槽进行对比。结果表明：在微型旋流反应器中，达到一级传质理论平衡所需的传质时间在0.2 min以内，比常规反应槽减少1～2个数量级，分相时间缩短至1/10～1/5，时空产率提高1～2个数量级。对于萃取和反萃过程，仅需3级即可满足工业化要求，脱硫过程仅需1级，相比常规反应槽，传质级数和设备体积均显著减少。该研究为湿法磷酸净化过程强化与设备微型化提供了新思路，也为涉及液-液传质与反应的过程提供了新的技术支撑。

［关键词］磷酸净化；微型旋流反应器；萃取；脱硫；反萃

［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）05-0015-06

Study on the miniaturization of the purification process for wet-process phosphoric acid

HUANG Zhiliang[1], LENG Hui[2], LIU Yongcheng[2], ZHU Xianjun[1], CHEN Wen[2],
LUO Faguo[2], LI Jun[3], WANG Yubin[3]

(1. *Hubei Yihua Chemical Co., Ltd., Yichang* 443400, *China*; 2. *Hubei Yihua Chemical Technology Research and Development Co., Ltd., Yichang* 443400, *China*; 3. *College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

Abstract: In conventional wet-process phosphoric acid purification, the liquid-liquid two phases adopt a “dispersion-continuous” mass transfer mode, which suffers from the structural contradiction that “better mixing leads to more difficult phase separation”, resulting in low mass transfer efficiency, bulky equipment, and high investment and operating costs. To address this issue, a rotating field at the microscale is introduced to achieve a “continuous-continuous” mass transfer mode between the two liquid phases, thereby circumventing the “mixing-separation” contradiction. A micro-rotating reactor is designed accordingly. The mass transfer and phase separation performances of the micro-rotating reactor in the main unit operations of wet-process phosphoric acid purification, namely extraction, desulfurization, and stripping, are systematically investigated and compared with those of a conventional reaction tank. The results show that in the micro-rotating reactor, the mass transfer time required to reach the first-stage theoretical equilibrium is within 0.2 min, which is 1 - 2 orders of magnitude lower than that in the conventional tank; The phase separation time is reduced to 1/10 - 1/5, and the space-time yield is increased by 1 - 2 orders of magnitude. Only three stages are needed for extraction and stripping, and one stage for desulfurization in the micro-rotating reactor to meet industrial production requirements, representing significant reductions in both the number of mass transfer stages and equipment volume compared with the conventional tank. The study provides a new idea for process intensification in wet-process phosphoric acid purification and equipment miniaturization, and offers new technical support for processes involving liquid-liquid mass transfer and reactions.

Key words: phosphoric acid purification; micro-rotating reactor; extraction; desulfurization; stripping

收稿日期：2026-04-21

作者简介：黄志亮（1982—　），男，湖北大冶人，高级工程师，从事化工技术研究及研发管理工作。

通信作者：王玉滨，副教授，研究方向为磷化工技术、微化工技术、废水处理、分离纯化。

基金项目：湖北宜化-四川大学联合创新中心项目（第三代磷酸萃取新技术工业化开发）；国家自然科学基金（22208187）

0 引言

净化磷酸在新能源材料、精细化工、医药食品等领域具有广泛而重要的应用[1]。特别是在新能源产业中，高纯度磷酸是制备磷酸铁锂等电池正极材料的关键原料，其纯度直接决定了电池的电化学性能和安全性[2]。目前，湿法磷酸工艺因成本较低而成为主流生产工艺，但磷酸净化过程涉及萃取、脱硫、反萃等多个液–液传质与分相单元操作。在这些操作中，传统设备如混合澄清槽和各类萃取塔（如转盘塔等）普遍采用“分散–连续”的传质模式，即一相以液滴形式分散于另一相中[3-4]。这种模式存在“混合越好则分相越难”的结构性矛盾：强化混合虽有利于提高传质效率，却易导致液滴细小、乳化严重、分相困难，进而造成传质效率低、设备体积庞大、投资与运行成本高昂等问题[5]。因此，亟须发展新型过程强化技术与装备，以破解这一矛盾。

微化工技术通过将特征尺度缩小至微米级，显著增大了相间比表面积，缩短了分子扩散距离，已被证实可有效强化气–液、液–液等多相传递过程[6-7]。然而，目前针对液–液体系的微反应器研究大多仍沿用传统的“分散–连续”思路，即在一相中产生微细液滴以增加接触面积。尽管传质速率有所提升，但并未从根源上解决“混合–分相”的矛盾：高分散度带来的分相困难依然存在，甚至因液滴更小而加剧[8-9]。因此，迫切需要发展能够在强化传质的同时实现快速分相的新型微反应器。

针对上述问题，本文提出在微尺度空间内引入旋流场，实现液–液两相“连续–连续”传递的新思路，以规避传统“混合–分相”的矛盾，并据此设计了一种微型旋流反应器。该微型旋流反应器的工作原理为：两相流体在离心力作用下，因密度差异分别形成各自独立的螺旋流道；在微尺度约束下，两相以薄膜形式相互接触，传质距离极短，界面更新迅速，从而显著强化传质。同时，由于两相始终保持连续形态，避免了液滴分散所导致的乳化与分相困难，分相时间大幅度缩短。目前，该设备在湿法磷酸净化领域的应用效果尚不明确。

为此，本文将所开发的微型旋流反应器应用于湿法磷酸净化过程中的萃取、脱硫和反萃等主要单元操作，系统考察转速、处理通量等操作参数对传质性能（萃取效率、脱硫效率、反萃效率）、分相时间及时空产率的影响规律，并与常规反应槽的性能进行对比，以期为湿法磷酸净化过程强化提供新装置与理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验过程中采用的主要化学试剂：磷酸三丁酯（分析纯）、煤油（工业纯）、碳酸钙（分析纯）、氢氧化钠（分析纯）、氯化钡（分析纯）、喹钼柠酮试剂（现配制）、柠檬酸（分析纯）、硝酸（分析纯）和 $w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸（分析纯）。采用的主要实验仪器：自制微型旋流反应器、平流泵、电动搅拌器、紫外分光光度计、真空烘箱和水浴锅。

1.2 核心装置与实验流程

微型旋流反应器设备结构见图 1。如图 1 所示，自制的微型旋流反应器主要由旋转圆盘（直径 10 cm）与固定外壳体（直径 10.2 cm）构成，二者之间形成上下两个毫米级微通道腔体（上下间距均为 0.15 cm）。液–液两相经三通混合后，从反应器顶部入口进入上腔体微通道，在离心力作用下迅速布膜并由中心向四周流动；随后进入下腔体，沿周缘向中心汇聚，最终流出反应器。本工作中，将该微型旋流反应器分别应用于萃取、脱硫和反萃单元操作，其流程基本一致：首先启动电机，带动圆盘以设定转速旋转；通过平流泵按一定体积流量比将水相和有机相连续输送至反应器内。两相流出反应器后在烧杯中静置分相，记录分相时间，并分别对有机相中硫酸根和水相中磷酸含量进行分析。其中，水相中磷酸浓度采用喹钼柠酮重量法测定；有机相中的硫酸根则先经反萃处理，再利用硫酸钡浊度法测定[10-11]。上述操作条件均保持恒定，每组实验重复 3 次以确保数据可靠性。

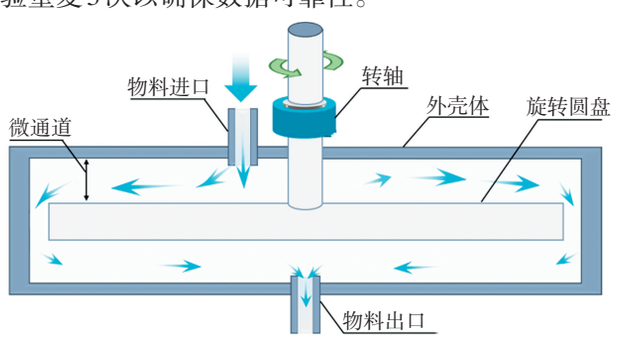


图 1 微型旋流反应器设备结构

Fig. 1 Structural of the micro-rotating reactor

1.3 表征参数定义

湿法磷酸净化过程中萃取级效率、萃取效率和脱硫效率的定义分别如下[12]：

$$\eta = \frac{w_1 m_1 - w_2 m_2}{w_1 m_1 - w_3 m_3} \times 100\%; \quad (1)$$

$$\eta_2 = \frac{w_1 m_1 - w_2 m_2}{w_1 m_1} \times 100\%; \quad (2)$$

$$\eta_1 = \frac{w_4 m_4 - w_5 m_5}{w_4 m_4} \times 100\%。 \quad (3)$$

式中，η和η_2分别表示萃取级效率和萃取效率，η_1表示脱硫效率。w_1、w_2和w_3分别代表萃取前、萃取后以及萃取达到平衡时水相中P_2O_5质量分数，w_4和w_5分别代表脱硫前和脱硫后有机相中的硫酸根离子质量分数。m_1、m_2和m_3分别代表萃取前、萃取后以及萃取达到平衡时水相的质量，m_4和m_5分别代表脱硫前和脱硫后有机相的质量。水相中平衡时的P_2O_5质量分数通过以下方法获得：在与微型旋流反应器内相同的相比和温度条件下，于烧杯中搅拌2 h使体系充分达到平衡，随后取样测定[12]。

2　结果与讨论

2.1　萃取过程微型化

2.1.1　转速的影响

在初始水相中P_2O_5的质量分数（w_1）为46.5%、处理通量（q_{vT}为水相和有机相流量总和）为350 mL/min、有机相与水相体积比（R）为4时，研究旋转圆盘转速对萃取级效率（η）的影响规律，结果见图2。由图2可知，随着转速增加，萃取级效率从45.4%增加到100%，但当转速增加到300 r/min时，萃取级效率已经达到最大，意味着萃取已经达到一级平衡。此外，当转速在300 r/min以内时，水相和有机相的分相时间在3 min以内，而当转速大于300 r/min之后，分相时间会随着转速增加而增加。导致上述现象产生的原因是，随着转速增加，在微尺度空间内施加的离心力和剪切力增加，促进了液–液两相界面的更新与湍动，从而有利于P_2O_5从水相中向有机相中传递，直至达到传质平衡。但若进一步增加转速，会导致有机相和水相受到的剪切力作用过大，二者之间会发生乳化从而导致分相困难。值得注意的是，在保持快速分相和高效萃取的条件下，微型旋流反应器内萃取时间小于0.08 min，基于此可知，微型旋流反应器内时空处理通量高达12.5 min^{-1}，显著高于常规的反应槽等设备。

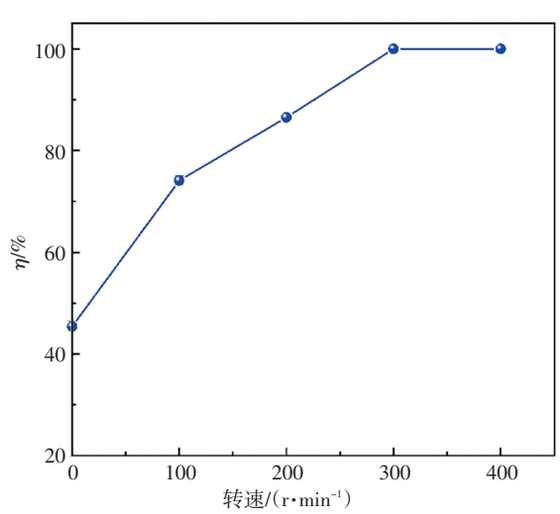


图2　转速对萃取级效率的影响

Fig. 2　Effect of rotational speed on extraction stage efficiency

2.1.2　处理通量的影响

处理通量直接反映了微型旋流反应器的处理能力，但其对萃取级效率的影响往往与停留时间密切相关。当固定转速为300 r/min、有机相和水相体积比为4、水相中初始P_2O_5质量分数为46.5%时，萃取级效率随处理通量变化规律见图3。由图3可知，当处理通量从250 mL/min增大至350 mL/min时，萃取级效率保持100%不变，而当处理通量进一步增加至450 mL/min，萃取级效率逐渐下降至89.5%。分相时间则随处理通量增加而增加，但在所考察的处理通量范围内均能保持在5 min以内。上述结果表明，在微型旋流反应器内过高通量虽然增强了界面湍动和表面更新速率，但停留时间缩短占据了主导地位，导致萃取效果下降。此外，在高通量条件下，时空处理通量也较高，而且还能保持较好的分相效果，展现出微型旋流反应器在处理能力、分相效果与萃取效率之间的良好平衡能力。

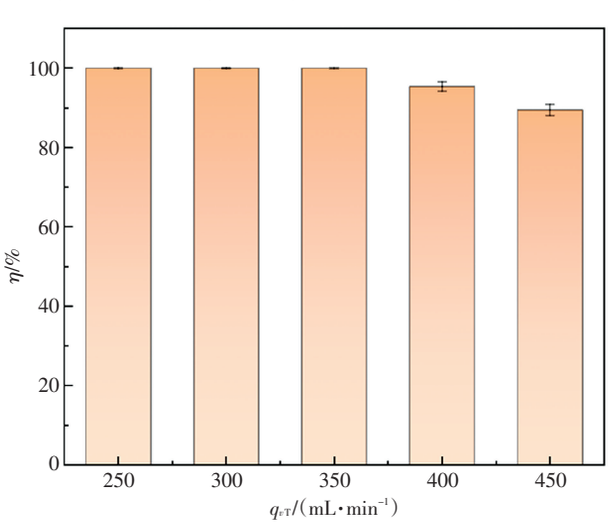


图3　处理通量对萃取级效率的影响

Fig. 3　Effect of processing throughput on extraction stage efficiency

2.1.3　与常规萃取槽比较

将微型旋流反应器（双膜微通道反应器）与常规搅拌槽的萃取性能进行直接对比，结果见表1。

在相同的处理通量（350 mL/min）和相比条件下，微型旋流反应器的单级萃取时间仅需0.08 min，而搅拌槽则需要30 min。从萃取效果来看，两者的一级萃取率基本持平（约39%），三级萃取率也无显著差异（分别为76.1% ± 0.4%、76.4% ± 0.3%）。这意味着微型旋流反应器能够在极短的时间内达到与常规设备相同的萃取水平。这一优势得益于微尺度空间内旋流场诱导的“连续-连续”接触模式，该模式从根本上规避了传统“分散-连续”模式中混合与分相难以兼顾的矛盾。通过对比可发现，与常规的搅拌槽相比，微型旋流反应器内萃取速率更快，时空处理通量更大，表明微型旋流反应器具有广阔的工业化应用前景。

表1 磷酸萃取性能比较

Table 1 Comparison of phosphoric acid extraction performance

设备名称	萃取时间/min	处理量(总通量)/(mL·min^{-1})	一级萃取率/%	三级萃取率/%
微型旋流反应器	0.08	350	39.1 ± 0.5	76.1 ± 0.4
搅拌槽	30.00	350	39.2 ± 0.4	76.4 ± 0.3

2.2 脱硫过程微型化

2.2.1 转速的影响

脱硫单元的净化原理和萃取有所不同，主要是脱硫涉及化学反应，在过程中会生成细小的固体颗粒，因此相分离相对来说困难些，但转速对过程的影响机制存在共性。在初始有机相中硫酸根离子质量分数（w_4）为2 200×10^{-6}、处理通量为200 mL/min、有机相和水相体积比为1的条件下，脱硫效率随旋转圆盘转速的变化规律见图4。由图4可知，当转速从0升高至200 r/min时，脱硫效率由20.9%快速上升至86.3%，硫酸根质量分数满足脱硫工艺要求的达到300×10^{-6}以下；继续提高转速至300 r/min，效率增幅趋缓，提高至90.9%。与此同时，当转速提高到200 r/min后，分相时间出现了明显延长，由5 min增加到20 min。产生这一趋势的原因是：适中的转速促进了有机相中硫酸根向水相的传递，同时保持了两相的良好流动性；而过高转速则导致体系过度分散甚至乳化，并且产生的固体颗粒粒径更小，反而阻碍分相。因此，脱硫过程中存在一个最优转速区间（150 ~ 250 r/min），在该区间内可兼顾脱硫效率与分相速度。

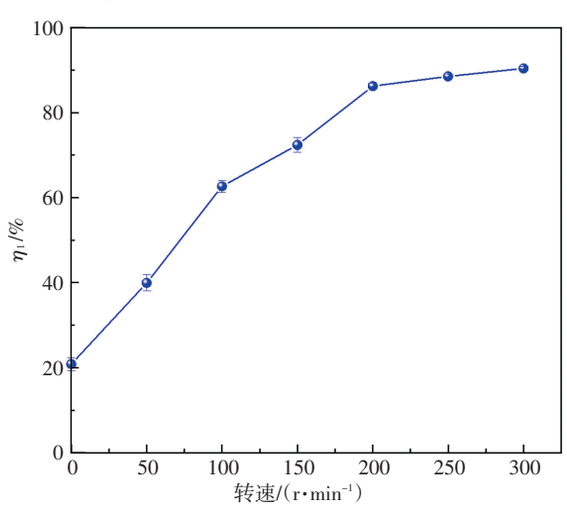


图4 转速对脱硫效率的影响

Fig. 4 Effect of rotational speed on desulfurization efficiency

2.2.2 处理通量的影响

与转速的影响不同，处理通量对脱硫效率的作用呈现更为单调的趋势。如图5所示，在转速为200 r/min、有机相和水相体积比为1、初始硫酸根质量分数（w_4）为2 200 × 10^{-6}的条件下，随着处理通量从100 mL/min增大至300 mL/min，脱硫效率从91.4%缓慢下降至84.1%。分相时间虽随处理通量增加而增加，但处理通量在200 mL/min之内，分相时间都能在5 min内完成，而一旦超过200 mL/min，分相时间会明显增加。这一现象不难理解：处理通量增加意味着两相在微通道内的接触时间线性减少，尽管高流速增强了界面更新，但接触时间缩短成为传质的主要限制因素，这就导致脱硫效率在一定程度降低，但总体下降幅度不大。而分相时间则由于处理通量增加，导致内部的湍动增加，混合加剧，生成的颗粒碰撞变小和液-液两相之间可能存在乳化导致的。尽管如此，在所考察的高通量和较

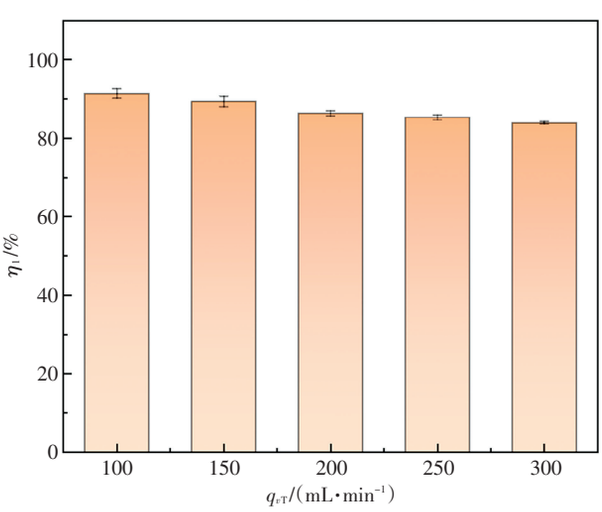


图5 处理通量对脱硫效率的影响

Fig. 5 Effect of processing throughput on desulfurization efficiency

好分相效果条件下，脱硫效率仍能达到86%以上（可满足脱硫后硫酸根离子质量分数≤300×10^{-6}的要求），表明微型旋流反应器具有较宽的操作弹性，可满足不同处理负荷的需求。

2.2.3　与常规脱硫槽比较

表2汇总了微型旋流反应器与常规搅拌槽的脱硫性能对比数据。在相同处理通量（200 mL/min）下，微型旋流反应器的反应时间仅为0.14 min，而搅拌槽需30 min。分相时间方面，微型旋流反应器为5～20 min，工业搅拌槽为45～60 min，前者减少幅度较大。更重要的是，两者的硫酸根脱除率十分接近（86.3%±0.7%、86.7%±0.6%），说明微型旋流反应器在极短时间内即可达到与常规设备相当的脱硫效果。这一优势主要归因于微尺度旋流场内两相以连续薄膜形式接触，避免了传统模式中的乳化难题，从而实现了传质与分相的双重强化。

表2　脱硫性能比较

Table 2　Comparison of desulfurization performance

设备名称	反应时间/min	处理量（总通量）/（mL·min^{-1}）	分相时间/min	硫酸根脱除率/%
微型旋流反应器	0.14	200	5～20	86.3±0.7
搅拌槽	30.00	200	45～60	86.7±0.6

2.3　反萃过程微型化

2.3.1　转速的影响

反萃作为萃取的逆过程，其对流体力学条件的响应既有相似性，也有独特之处。图6给出了反萃酸浓度随转速变化的关系。实验条件为：负载有机相$w(P_2O_5)$ 9.1%、反萃剂（水相）初始P_2O_5质量分数为0、处理通量为360 mL/min、有机相与水相体积比为5。可以看出，反萃效果（也就是水相中$w(P_2O_5)$）随转速增加呈现先增加后保持不变的趋势：在转速150～250 r/min区间，一级反萃酸$w(P_2O_5)$由22.4%提高至24.7%；当转速超过250 r/min后，酸浓度基本保持稳定。但研究还发现，随着转速增加到300 r/min后，分相时间会增加，在300 r/min之内，液–液两相会在5 min之内分相，而当转速大于300 r/min后，液–液两相的分相时间会明显增加。分析认为，适中的转速有效促进了负载有机相中磷酸向水相的反向传质，而过高转速则引发乳化，使后续分相变得困难。因此，在实际反萃操作中，应优先选择能够达到传质平衡的最低临界转速，以兼顾效率与分相性能。

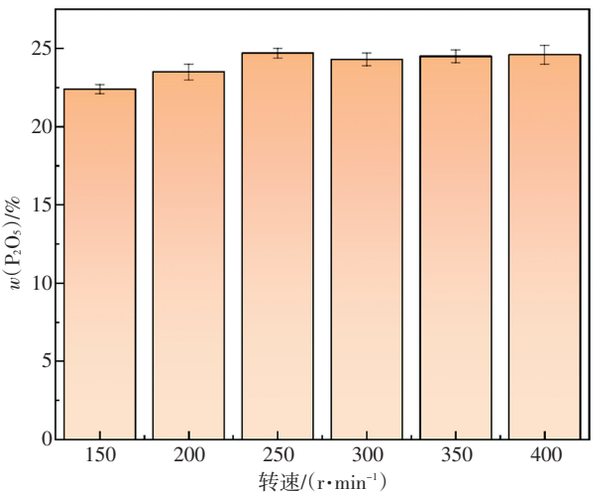


图6　转速对反萃效率的影响

Fig. 6　Effect of rotational speed on stripping efficiency

2.3.2　处理通量的影响

图7展示了处理通量对反萃酸浓度的影响规律。固定转速为300 r/min、有机相和水相体积比为5，当处理通量从180 mL/min增加至360 mL/min时，酸浓度几乎保持不变，说明此时都达到了一级反萃平衡，分相时间随处理通量增加而延长，但在所考察范围内均能实现较快分相。此外，当处理通量从360 mL/min增加到480 mL/min，一级反萃酸$w(P_2O_5)$由24.4%下降至21.9%。这一趋势与萃取和脱硫过程类似：处理通量增加缩短了接触时间，尽管湍动增强有利于传质，但接触时间减少占主导。值得注意的是，在能实现快速分相和高效传质（达到一级反萃平衡）的条件下，反萃时间不到0.1 min，这意味着微型旋流反应器是高效的反萃过程强化装备。

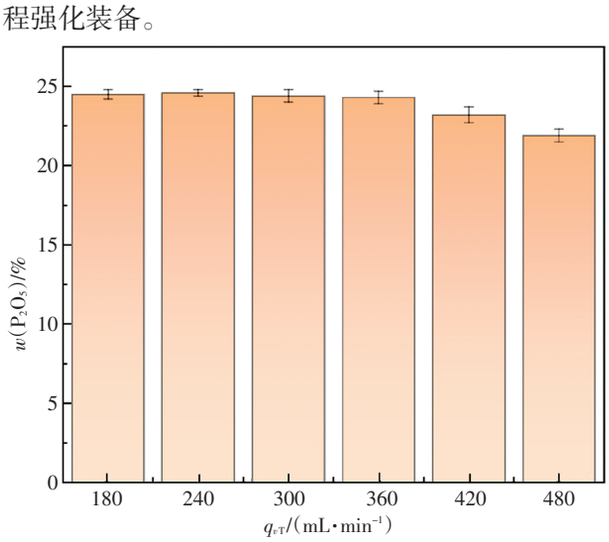


图7　处理通量对反萃效率的影响

Fig. 7　Effect of processing throughput on stripping efficiency

2.3.3 与常规反萃槽比较

微型旋流反应器与常规搅拌槽内反萃性能对比见表3。由表3可知，在相近的处理通量（360 mL/min）下，微型旋流反应器的反萃时间仅为0.08 min，而搅拌槽需要30 min，后者是前者的约375倍。从反萃效果看，一级反萃酸$w(P_2O_5)$两者相当（分别为24.3% ± 0.4%、24.5% ± 0.4%），三级反萃酸$w(P_2O_5)$也基本一致（分别为32.3% ± 0.5%、32.1% ± 0.6%）。上述结果充分证明，微型旋流反应器能够在极短时间内实现与常规设备相同的反萃效果，显著提高了时空产率。

表3 磷酸反萃性能比较

Table 3 Comparison of phosphoric acid stripping performance

设备名称	反萃时间/min	处理量(总通量)/(mL·min^{-1})	一级反萃酸$w(P_2O_5)$/%	三级反萃酸$w(P_2O_5)$/%
微型旋流反应器	0.08	360	24.3 ± 0.4	32.3 ± 0.5
搅拌槽	30.00	360	24.5 ± 0.4	32.1 ± 0.6

3 结论

本文针对湿法磷酸净化传统“分散–连续”传质模式中“混合–分相”的结构性矛盾，提出了微尺度旋流场内液–液两相“连续–连续”传递的新思路，并设计了微型旋流反应器。系统研究表明，该反应器在萃取、脱硫和反萃单元中均表现出优异的传质与分相性能：萃取与反萃过程仅需3级、脱硫仅需1级即可达到工业化要求，传质时间（≤0.14 min）较常规搅拌槽缩短1～2个数量级，分相时间缩短至1/10～1/5，时空产率提高1～2个数量级，且各级效率与常规设备相当。该反应器通过微尺度旋流场诱导的薄膜接触模式，从根本上规避了“混合越好则分相越难”的矛盾，实现了传质与分相的双重强化，为湿法磷酸净化过程提供了高效、紧凑的新装备，同时也为其他液–液传质与反应体系的过程微型化提供了技术指导和装置支撑。

[参考文献]

[1] 刘帅杰.磷系新能源材料发展现状及前景展望[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(11):7-12.
LIU S J. Development status and prospects of phosphorus-based new energy materials [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024,39(11):7-12.

[2] CHEN T, LI M, BAE J. Recent Advances in Lithium Iron Phosphate Battery Technology: A Comprehensive Review [J]. Batteries, 2024,10(12):424.

[3] ASADOLLAHZADEH M, TORAB-MOSTAEDI M, TORKAMAN R. Holdup and flooding measurements in an asymmetric rotating disc column[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2016,109:97-103.

[4] ALIREZA H, MEISAM T M, MEHDI A. Mass transfer coefficients in a Kühni extraction column[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015,93:747-754.

[5] BURNS J R, JAMIL J N, RAMSHAW C. Process intensification: operating characteristics of rotating packed beds-determination of liquid hold-up for a high-voidage structured packing [J]. Chemical Engineering Science, 2000,55(13):2401-2415.

[6] PAN Y Q, ZHAO S Y, WANG L J, et al. Large-scale production of cefazolin in a microreactor with a low impurity content and high yield [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497:154887.

[7] WANG Y B, TANG T Y, YAN Z F, et al. Liquid-liquid dispersion and flow characteristics in a miniaturized annular rotating device [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,454:140374.

[8] BAI C Y, CHEN J J, WANG G L, et al. Continuous countercurrent liquid-liquid extraction in a milli-scale annular extractor [J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 529: 172783.

[9] WANG G L, XIE P, BAI C Y, et al. Flow and mass transfer characteristics of gas-liquid systems with higher viscosity in a capillary-embedded ultrasonic microreactor [J]. Separation and Purification Technology, 2026, 380(P3): 135469.

[10] 赵远方,高有飞,杜招鑫.转盘塔内甲基异丁基酮萃取湿法磷酸实验研究[J].无机盐工业,2021,53(12):105-108,145.
ZHAO Y F, GAO Y F, DU Z X. Experimental research on purification of wet process phosphoric acid by methyl isobutyl ketone in rotating disccolumn[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021,53(12):105-108,145.

[11] 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 N, LI J. Study on extraction of sulfate from wet-process phosphoric acid with amine extractants[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019,51(3):41-44.

[12] WANG Y B, LI J, JIN Y, et al. Liquid-liquid extraction in a novel rotor-stator spinning disc extractor [J]. Separation and Purification Technology, 2018,207:158-165.