# 湿法磷酸精制与高纯磷酸制备技术研究进展

余刚奎[1]，代兴明[1]，王成圣[1]，任文春[1]，黄玲贵[1]，曹星煜[1]，向文军[2]

（1. 瓮福达州化工有限责任公司，四川 达州 635000；2. 四川文理学院 化学化工学院，四川 达州 635000）

［摘 要］湿法磷酸已成为磷酸工业的主流路线，但其含有的重金属、有机物等杂质限制了其在食品、医药、电子化学品及新能源材料等高端领域的应用。本文系统综述了湿法磷酸深度净化与高纯磷酸制备技术的研究进展：重点分析化学沉淀、溶剂萃取、离子交换、膜分离及多技术耦合工艺在金属离子脱除、脱氟、脱硫酸根、有机物去除及高纯磷酸制备中的适用性、局限性及协同机制；结合湿法磷酸精制过程中产生的含氟副产物、萃余酸及杂质资源化需求，探讨精制工艺与副产资源协同利用的技术路径。研究指出，未来湿法磷酸精制技术将向高选择性脱杂、低成本连续化、多单元耦合、绿色萃取剂开发、抗污染膜材料制备及电子级磷酸国产化方向发展。

［关键词］磷酸工业；湿法磷酸；精制技术；资源化利用

［中图分类号］TQ126.3+5 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2026）07-0041-10

## Research progress on wet-process phosphoric acid refining and high-purity phosphoric acid preparation technology

YU Gangkui[1], DAI Xingming[1], WANG Chengsheng[1], REN Wenchun[1], HUANG Linggui[1], CAO Xingyu[1], XIANG Wenjun[2]

(1. *Wengfu Dazhou Chemical Industry Co., Ltd., Dazhou* 635000, *China*;
2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Sciences, Dazhou* 635000, *China*)

**Abstract**: Wet-process phosphoric acid is currently the dominant production route in the phosphoric acid industry. However, wet-process phosphoric acid typically contains impurities, including heavy metals and organic compounds, which restrict its application in high-value sectors such as food processing, pharmaceuticals, electronic chemicals, and new-energy materials. The research progress in deep purification of wet-process phosphoric acid and the preparation technology of high-purity phosphoric acid are systematically reviewed, with a focus on analyzing the applicability, limitations, and synergistic mechanisms of chemical precipitation, solvent extraction, ion exchange, membrane separation, and integrated purification processes in metal ion removal, defluorination, desulfation, organic removal, and high-purity phosphoric acid production. In addition, this review discusses technical pathways for integrating purification processes with the synergistic utilization of by-product resources, including fluorine-containing by-products, raffinate acid, and recoverable impurities generated during wet-process phosphoric acid refining. Future developments in wet-process phosphoric acid purification are expected to focus on highly selective impurity removal, low-cost continuous processing, multi-unit process integration, the development of green extractants, fouling-resistant membrane materials, and the domestic production of electronic-grade phosphoric acid.

**Key words**: phosphoric acid industry; wet-process phosphoric acid; refining technology; resource utilization

## 0 引言

磷酸是磷化工产业链中的重要基础化学品，在国民经济和工业生产中具有广泛应用[1-2]。磷酸不仅是磷肥生产的关键中间体，同时还广泛应用于食品、医药、电子化学品、金属表面处理以及新能源材料等领域[3]。随着现代工业和农业的发展，对磷酸产品的需求持续增长，特别是高纯磷酸在电子信息、新能源电池及精细化工领域中的应用日益增加，使得磷酸生产技术的研究与发展受到越来越多的关注[4]。目前工业上生产磷酸主要采用热法和湿

**收稿日期**：2026-03-24

**作者简介**：余刚奎（1982— ），男，贵州金沙人，总工程师，长期从事磷化工方面技术研究。

**通信作者**：向文军（1975— ），男，湖北恩施人，教授，主要从事茂金属催化剂的合成与工艺研究工作。

**基金项目**：达州市科技计划项目（24ZDYF0014）；汽车特种高分子材料工程四川省重点实验室2023年度项目（TZGC2023ZB-03）

法两种技术路线[5-6]。热法磷酸是以黄磷为原料，经燃烧生成五氧化二磷后再经水化吸收制得磷酸，该方法生产的磷酸纯度较高，适用于食品级、医药级和电子级磷酸的生产[7-8]。然而，由于热法磷酸生产过程能耗高、生产成本高，其工业规模受到一定限制。湿法磷酸是以磷矿为原料，通过硫酸分解磷矿生成磷酸并副产磷石膏，该方法具有工艺流程简单、原料来源广泛、生产成本较低等优点，成为当前磷酸工业的主流方法[9]。尽管湿法磷酸生产技术已较为成熟，但在实际生产过程中仍面临诸多问题[10]。传统磷酸生产工艺还存在能源消耗较高、资源利用效率不足以及环境污染等问题。随着化工技术不断进步，磷酸生产工艺在反应技术、固液分离技术、浓缩技术以及磷酸精制技术等方面取得了显著进展。半水–二水法等新型湿法磷酸工艺逐渐得到推广应用，有效提高了磷的回收率并改善了磷石膏品质；同时，溶剂萃取、离子交换以及膜分离等技术的发展，为湿法磷酸的深度净化和高纯磷酸制备提供了新的技术路径[11]。

当前湿法磷酸生产仍面临磷收率偏低、副产磷石膏堆存压力大、高纯磷酸精制成本高等核心挑战。在“双碳”目标驱动下，如何通过工艺优化、精制技术升级及资源高效循环实现产业绿色转型，已成为磷化工领域亟待解决的关键问题。本文围绕上述问题，对磷酸工业的关键工艺技术、精制方法展开综述与分析，并展望未来发展趋势，为相关领域的研究和产业发展提供参考。

## 1 湿法磷酸工业生产主要技术路线

湿法磷酸生产具有明显的经济优势，因此在全球磷酸生产中占据主导地位。湿法磷酸生产工艺一般包括磷矿酸解反应、固液分离以及磷酸浓缩等主要步骤[12]，工艺路线见图 1。

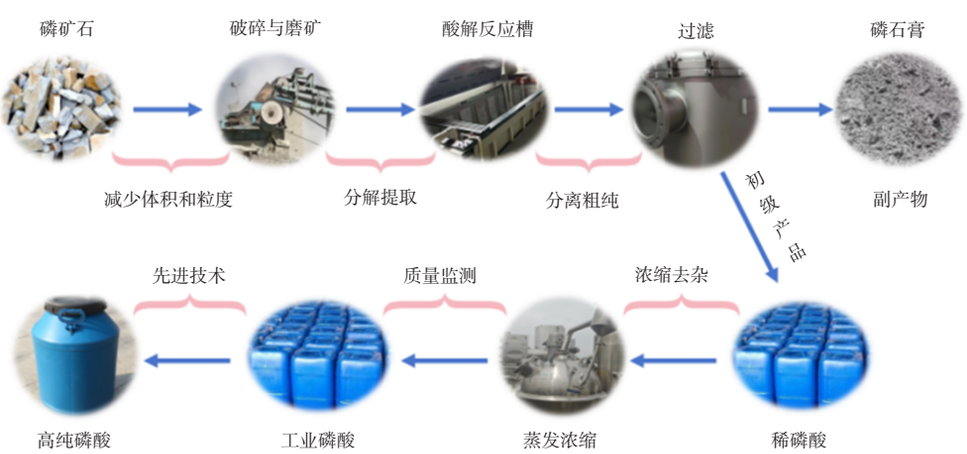


图 1 湿法磷酸生产技术路线图

Fig. 1 Technical roadmap of wet-process phosphoric acid production

根据硫酸钙结晶形态和工艺条件的不同，湿法磷酸生产工艺又可分为二水法、半水法以及半水–二水法等不同类型[13]，其工艺指标对比见表 1。二水法是目前应用最为广泛的湿法磷酸生产工艺，该工艺具有工艺稳定、操作条件较为温和以及设备腐蚀较小等优点，因此在工业生产中得到广泛应用；但二水法磷酸生产过程中磷的回收率相对较低，产品磷酸浓度较低，后续浓缩所需蒸汽消耗较高，且磷石膏中水溶性磷含量偏高，既增加了磷损失，也不利于石膏的资源化利用[14-15]。半水法则是在较高温度和硫酸浓度条件下进行反应，使生成的硫酸钙主要以半水硫酸钙的形式析出。与二水法相比，半水法具有磷回收率高、磷酸浓度高以及蒸发能耗较低等优点；但其反应温度高、操作条件较为苛刻，对设备材料和操作控制要求较高[16]。为了兼顾两种工艺的优势，工业上还发展出了半水–二水法工

表 1 湿法磷酸关键工艺的技术指标[15,17-19]

Table 1 Indicators of key technologies of wet-process phosphoric acid

| 技术指标 | $P_2O_5$ 回收率/% | 产品 $w(P_2O_5)$/% | 蒸汽消耗/(t·t$^{-1}$) | 磷石膏 $w$(水溶性 $P_2O_5$)/% | 磷石膏 $w$(结晶水)/% |
|---|---|---|---|---|---|
| 二水法 | 94 ~ 96 | 20 ~ 30 | 1.5 ~ 2.5 | 1.4 ~ 1.0 | 16 ~ 21 |
| 半水法 | 96 ~ 98 | 35 ~ 45 | 0.8 ~ 1.5 | ≤0.2 | 6 ~ 9 |
| 半水–二水法 | 98 ~ 99 | 30 ~ 35 | 1.0 ~ 1.8 | ≤0.3 | 16 ~ 21 |

艺，通过两步结晶过程既可以提高磷回收率，又能够改善磷石膏的过滤性能[20]，但工艺流程相对复杂，初始投资成本略高[18-19]。

## 2　湿法磷酸生产工艺及影响因素

### 2.1　磷矿酸解反应技术

磷矿酸解反应是湿法磷酸生产的核心环节，磷矿通常以氟磷灰石为主要成分，在硫酸作用下发生分解反应，生成磷酸、硫酸钙以及氟化物等副产物[21]。从湿法磷酸精制与高纯化制备角度看，磷矿酸解反应已不仅是实现磷矿分解和$P_2O_5$转化的基础单元，更是决定后续精制负荷和产品品质的源头环节。酸解过程中，磷矿粒度、硫酸用量、液固比、反应温度及停留时间等条件，不仅影响磷矿分解率和磷收率，也直接决定Fe、Al、Mg、F等杂质的释放程度及其在液相、固相中的分配行为。若酸解条件控制不当，易造成杂质过度进入磷酸液相，增加后续沉淀、萃取、离子交换和膜分离的处理难度。因此，未来酸解反应技术的发展重点不应局限于提高分解率，而应转向高效分解、源头控杂以及稳定粗磷酸品质的协同优化。通过精准调控反应条件、强化过程监测和优化磷矿适配性，可为湿法磷酸深度精制和高纯磷酸制备奠定更加稳定的原料基础。

### 2.2　硫酸钙结晶控制技术

在湿法磷酸生产过程中，硫酸钙的结晶行为对生产过程的稳定性以及磷酸产品质量具有重要影响。硫酸钙晶体的形态、粒径分布以及结晶速率都会直接影响固液分离效率以及磷酸回收率。通常情况下，硫酸钙结晶过程受温度、硫酸浓度、反应体系中杂质含量以及搅拌条件等多种因素的影响[22]。在适当的温度和硫酸浓度条件下，可以促进硫酸钙晶体的生长，从而获得较大粒径的晶体结构，有利于后续过滤分离。同时，通过控制反应体系中的杂质含量和晶种添加量，也可以改善硫酸钙晶体形态，提高结晶质量。随着结晶理论和过程强化技术发展，一些研究开始通过添加晶体调节剂或优化反应条件来控制硫酸钙晶体结构，从而提高磷石膏的过滤性能和产品质量。此外，利用先进的过程监测技术对结晶过程进行实时控制，也成为提高湿法磷酸生产效率的重要手段。硫酸钙结晶控制不仅关系到磷石膏过滤性能和$P_2O_5$回收率，也直接影响粗磷酸中悬浮物、胶体杂质及夹带离子的含量，是连接酸解反应与后续精制过程的关键环节。结晶过程中，过饱和度、温度、硫酸浓度、晶种条件及搅拌强度等因素共同决定硫酸钙晶体的晶型、粒径和形貌。若晶体细小、分布不均或夹带严重，不仅会增加滤饼水含量和磷损失，还会导致悬浮颗粒进入磷酸体系，加重后续精制过程问题。未来应加强结晶过程精准调控、晶体形貌定向控制及在线监测技术应用，为湿法磷酸深度净化和高纯化制备提供稳定前端保障。

### 2.3　固液分离技术

固液分离是湿法磷酸生产过程中的关键步骤，其主要目的是将反应生成的磷石膏与磷酸溶液有效分离，从而获得较高纯度的磷酸产品。固液分离效率不仅影响磷酸产品质量，还直接关系到磷回收率以及生产成本[23]。在工业生产中，常用的固液分离设备主要包括真空带式过滤机、转鼓真空过滤机以及水平带式过滤机等。真空带式过滤机由于具有处理能力大、连续操作以及过滤效率高等优点，在现代湿法磷酸生产装置中得到广泛应用。影响固液分离效率的因素主要包括硫酸钙晶体形态、浆料黏度以及过滤设备性能等。当硫酸钙晶体粒径较大且分布均匀时，可以显著提高过滤速度并降低磷酸损失。通过优化洗涤工艺和过滤条件，还可以进一步提高磷酸回收率并减少磷石膏中残留的磷酸含量。近年来，一些研究通过改进过滤设备结构或引入高效洗涤技术，在提高固液分离效率方面取得了一定进展。例如，多级洗涤过滤技术可以有效减少磷酸损失，同时提高磷石膏品质，为其后续资源化利用提供良好条件。固液分离不仅是磷酸与磷石膏的物理分离过程，更是控制粗磷酸品质和降低后续精制负荷的关键环节。过滤效率、滤饼洗涤效果和悬浮物去除程度，直接影响$P_2O_5$回收率、磷石膏夹带损失及粗磷酸中颗粒杂质含量。若分离不彻底，细小晶体、胶体和残余固体进入磷酸体系，易引发后续精制过程问题。

### 2.4　磷酸浓缩技术

湿法磷酸在酸解反应后通常为低浓度磷酸溶液，一般需要通过蒸发浓缩将磷酸浓度提高至工业应用所需水平。在工业生产中，常见的浓缩设备包括单效蒸发器、多效蒸发器以及强制循环蒸发器等。其中，多效蒸发技术由于能够充分利用蒸汽热能，在降低能源消耗方面具有明显优势，因此在现代磷酸生产装置中得到广泛应用[24]。在磷酸浓缩过程中，需要重点控制温度、压力以及磷酸浓度等操作参数，以避免磷酸分解或杂质沉积。同时，由于湿法磷酸中含有一定量的杂质，

在浓缩过程中容易产生结垢和腐蚀问题，因此对设备材料和操作条件提出了较高要求。近年来，随着节能技术的发展，蒸发浓缩技术研究取得了一些进展。例如，采用多效蒸发系统或热泵蒸发技术，可以有效降低蒸汽消耗，提高能源利用效率。此外，通过优化设备结构和强化传热过程，也能够进一步提高浓缩效率。磷酸浓缩不仅是提高$P_2O_5$浓度的过程，也是杂质富集、形态转化和系统稳定性控制的重要环节。随着磷酸浓度升高，$Ca^{2+}$、$SO_4^{2-}$、氟硅酸盐及金属杂质更易发生结垢、沉积或共浓缩，进而影响换热效率、后续精制稳定性和腐蚀设备。因此，浓缩技术的优化不能只关注蒸发效率和能耗降低，还应兼顾杂质行为调控、结垢抑制和磷酸品质稳定。未来应推动低能耗浓缩、在线监测、防垢材料及预净化协同控制，为高纯磷酸制备提供稳定酸源。

### 2.5 小结

表2分析总结了湿法磷酸关键工序的优缺点，磷矿酸解反应技术决定磷资源转化效率，硫酸钙结晶控制技术影响磷石膏质量与过滤性能，固液分离技术关系到磷回收率，而磷酸浓缩技术则直接影响能源消耗与产品浓度。因此，在实际工业生产中，需要通过优化各工艺环节的操作条件并强化过程控制，实现湿法磷酸生产效率和资源利用率的综合提升。未来，通过不断优化关键工艺技术并引入先进的过程控制手段，有望进一步提高磷资源利用效率并降低生产过程对环境的影响，从而推动磷化工产业实现可持续发展。

**表2 湿法磷酸生产关键工序的优缺点分析**

**Table 2 Analysis of advantages and disadvantages of key process of wet-process phosphoric acid production**

| 技术类型 | 技术原理 | 关键操作参数 | 优点 | 缺点 | 工艺目标 | 主要优化方向 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 磷矿酸解反应技术 | 利用硫酸分解磷矿中的磷酸钙，生成磷酸与硫酸钙晶体 | 反应温度、硫酸过量系数、液固比、磷矿粒度、加酸方式 | 工艺成熟；原料利用率较高；适合大规模连续生产 | 反应过程中杂质进入磷酸体系；易产生副反应；设备腐蚀较严重 | 提高磷转化率；控制初始过饱和度；减少杂质溶出 | 多点分布式加酸控制局部过饱和度；高杂质磷矿预中和处理；在线监测过饱和度与反应进程；反应槽流场优化 |
| 硫酸钙结晶控制技术 | 通过调控温度、酸浓度和晶种等条件控制硫酸钙晶体形态和粒径 | 温度梯度、游离$SO_3$浓度、停留时间、晶种添加量、搅拌强度 | 可改善晶体形态；提高过滤性能及磷回收率 | 结晶过程控制复杂；受温度和杂质影响较大 | 获得粗大均匀晶体；改善过滤性能；提高磷回收率 | 晶种诱导改善晶体形貌与粒度分布；温度梯度控制晶型转化；结晶过程在线监测与反馈调控；消泡与防结垢技术 |
| 固液分离技术 | 利用过滤设备将磷石膏与磷酸溶液分离 | 过滤真空度、滤饼厚度、洗涤水温度与用量、滤布材质 | 处理能力大；连续化程度高；分离效率较高 | 过滤效率受晶体形态影响大；磷酸损失问题明显 | 降低滤饼含液率；减少水溶性磷损失；提高洗涤效率 | 多级逆流洗涤降低磷损失；滤布在线再生与防堵塞；智能过滤控制；滤饼吹扫与卸料优化 |
| 磷酸浓缩技术 | 通过蒸发去除水分，提高磷酸浓度 | 蒸发温度、真空度、循环流量、终酸浓度、换热面清洁度 | 可获得高浓度磷酸；技术成熟 | 能耗较高；易结垢腐蚀；设备维护成本高 | 提高磷酸浓度至工业要求，降低蒸汽消耗；延缓结垢 | 多效蒸发梯级利用蒸汽热能；热泵蒸发节能；阻垢剂延缓换热面结垢；强制循环防沉积 |

## 3 磷酸精制与高纯磷酸制备技术

湿法磷酸虽然具有原料成本低、生产规模大等优势，但由于磷矿中通常含有铁、铝、镁、钙以及有机物等多种杂质，这些杂质在酸解过程中会进入磷酸溶液，从而影响磷酸产品质量和应用范围。特别是在食品、医药以及电子工业等领域，对磷酸纯度要求较高，因此需要对湿法磷酸进行进一步精制处理，以去除其中的杂质并提高产品纯度。近年来，随着精细化工和电子工业的发展，高纯磷酸的需求不断增加，推动了磷酸精制与高纯磷酸制备技术的不断进步[25]。目前工业上常见的磷酸精制方法主要包括化学沉淀法、溶剂萃取法、离子交换法以及膜分离技术等[26]。不同精制方法在工艺原理、操作条件以及适用范围等方面各有特点，在实际生产中通常根据产品要求和生产条件选择合适的工艺路线。

### 3.1 化学沉淀法

化学沉淀法是磷酸精制过程中应用较为广泛的一种方法，其基本原理是通过向磷酸溶液中加入适当的化学试剂（石灰乳、碳酸盐或硫化物等），使其中的杂质离子生成难溶沉淀，从而实现杂质的分离去除。化学沉淀法具有工艺简单、设备要求较低以及成本较低等优点，因此在工业生产中得到广泛应用[27]。该方法能够有效降低磷酸中部分金属杂质含量，从而提高磷酸产品质量。然而，该方法也存在一定局限性。例如，沉淀反应的选择性较差，部分有价元素可能同时被沉淀而造成资源损失。化学沉淀法更适合作为湿法磷酸精制的基础预处理工

艺。该方法通过加入适宜沉淀剂，使Fe、Al、Mg、Ca、F及部分重金属杂质转化为难溶沉淀并从磷酸体系中分离，可有效改善粗磷酸质量，为后续深度净化创造条件。针对湿法磷酸中F、Al、Mg等杂质共存且相互络合的问题，He等[28]提出了氟盐共沉淀调控思路，通过构建$Na^+$、$Al^{3+}$、$Mg^{2+}$与$F^-$之间的配位沉淀体系，使Al、Mg和F以$NaAlMgF_6$、$Na_3AlF_6$等难溶氟铝酸盐或复合氟盐形式同步析出。该类方法不再单纯追求单一杂质去除，而是利用氟与金属离子的竞争络合和晶体成核行为，实现脱氟与脱金属离子的耦合，显示出降低后续萃取负荷和改善粗磷酸品质的潜力。面向高Mg、高Al湿法磷酸体系，Chen等[29]研究以$Na^+/F^-$为沉淀调控组分，通过热力学分析、密度泛函理论（DFT）计算和沉淀物表征揭示了Na源、F源及晶体生长过程对Mg、Al脱除效果和磷酸收率的影响。结果表明，适当控制沉淀剂类型、反应温度、反应时间和老化条件，可促进Mg、Al向稳定复合氟盐晶相转化，从而在保持较高磷酸收率的同时降低MgO和$Al_2O_3$含量。Guo等[30]将三聚氰胺诱导沉淀与pH梯度碱性萃取耦合，用于湿法磷酸模拟体系中磷的回收和$Fe^{3+}$、$Al^{3+}$、$Mg^{2+}$的同步去除，该工作从实验和理论计算角度说明了三聚氰胺既可作为磷酸根沉淀剂，又可与金属阳离子发生选择性络合，其对金属结合强度$Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+}$，为有机沉淀剂选择性除杂及沉淀剂再生提供了新的研究方向。但由于湿法磷酸体系酸度高、杂质组成复杂，不同离子沉淀行为存在差异，化学沉淀法往往难以实现高选择性脱除，且可能带来磷损失和沉淀渣处理问题。因此，其优化重点应放在沉淀剂选择、反应条件控制和与后续精制工艺的衔接上。此外，沉淀过程中产生的废渣也需要进一步处理，从而增加了生产成本。尽管如此，由于化学沉淀法工艺成熟、操作简便，仍然是湿法磷酸初级净化中常用的技术之一。

### 3.2　溶剂萃取法

溶剂萃取法是近年来发展较为迅速的一种磷酸精制技术，其基本原理是利用有机萃取剂对磷酸和杂质离子的选择性分配差异，使磷酸在有机相和水相之间发生转移，从而实现杂质分离[31]。在萃取过程中，磷酸与有机萃取剂形成络合物并进入有机相，然后通过反萃取操作将磷酸重新转移到水相，从而获得纯度较高的磷酸产品。通过多级萃取和反萃取操作，可以显著降低磷酸中金属杂质和有机杂质的含量。溶剂萃取法是湿法磷酸由粗磷酸向高品质磷酸转化的重要精制手段，该方法实现磷酸的选择性分离与富集，较适合用于湿法磷酸的深度净化。其关键在于萃取剂的选择及萃取、洗涤、反萃等过程的匹配。Wang等[32]采用P-15萃取剂研究了湿法磷酸中磷酸与镁的分离行为，表明通过调节萃取剂浓度、相比和反萃条件，可以实现$Mg^{2+}$从磷酸体系中的有效迁移与分离，说明萃取法不仅可用于磷酸主体组分的提纯，也可作为高镁湿法磷酸中金属阳离子定向脱除的重要手段。Merroune等[33]提出了一种闭路萃取工艺，用于从工业湿法磷酸中选择性回收重金属和稀土元素，研究表明萃取工艺对稀土元素和重金属具有较强选择性；通过单级萃取、级联萃取和协同萃取，可实现湿法磷酸中有害重金属脱除与有价稀土元素富集的同步进行。Jin等[34]提出湿法磷酸萃余酸闭路净化工艺，通过溶剂萃取实现$P_2O_5$与金属离子的分离，并采用草酸铵反萃回收金属离子。结果显示，该工艺可从萃余酸中共萃取90.41%的$Fe^{3+}$、69.47%的$Al^{3+}$、48.86%的$Mg^{2+}$和56.56%的$Ca^{3+}$，同时$P_2O_5$回收率达到95%；反萃过程可获得高纯草酸钙、水滑石类产物和$Fe(OH)_3$，实现萃余酸净化与金属资源化利用的协同。溶剂萃取法不仅适用于主流程湿法磷酸精制，也可用于萃余酸的梯级利用和闭路循环处理。对于杂质组成复杂的湿法磷酸，萃取过程仍存在乳化、夹带、溶剂损耗和萃余酸处理等问题。因此，在实际工业应用中，需要通过优化萃取剂种类和操作条件来提高萃取效率并降低生产成本。近年来，随着新型萃取剂和萃取工艺的不断发展，溶剂萃取技术在磷酸精制领域的应用前景更加广阔。

### 3.3　离子交换法

离子交换法是一种利用离子交换树脂选择性吸附溶液中杂质离子的精制方法。该方法通过离子交换树脂与溶液中离子之间的交换作用，使金属杂质离子被树脂吸附，从而实现磷酸溶液的净化。离子交换法具有操作条件温和、选择性较好以及净化效果稳定等优点，特别适用于去除磷酸溶液中的微量金属杂质[35]。此外，该方法还可以通过再生操作重复使用离子交换树脂，从而降低运行成本。Yan等[36]发现在低pH磷酸体系中，Fe、Mg、Al的主要存在形态不同，影响其与树脂功能基团的交换和扩散过程；树脂在静态和动态条件下均表现出一定的金属离子选择性。杨虎等[37]通过化学接枝法将离子液体负载于树脂基体上，制备出可选择性吸附

磷的功能材料，对磷的平衡吸附量可达333.1 mg/g，显著高于对Fe、Al、Mg等杂质离子对磷的吸附量，其中磷与镁的分离系数达到636.83，该类材料兼具离子交换、络合吸附和功能化树脂可再生等特点，代表了离子交换法由传统强酸性阳离子树脂向功能化、选择性和复合吸附材料发展的趋势。然而，离子交换法也存在一定不足。离子交换法更适用于湿法磷酸精制的深度除杂环节，通过树脂功能基团与金属离子之间的选择性交换，进一步降低Fe、Al、Ca、Mg等微量杂质含量，提升磷酸品质。但湿法磷酸浓度高、杂质复杂，树脂易受污染或失活，且再生过程会产生废液，同时该方法对溶液中杂质浓度较为敏感，当杂质含量较高时，树脂吸附能力可能受到限制。因此，在实际生产中，离子交换法通常与其他精制方法配合使用，以达到更好的净化效果。

### 3.4 膜分离技术

膜分离技术是一种近年来发展迅速的新型分离技术，其基本原理是利用膜材料对不同组分的选择性透过性能，实现溶液中各组分的分离。常见的膜分离技术包括纳滤、反渗透以及电渗析等。在磷酸精制过程中，膜分离技术可以有效去除溶液中的部分金属离子、有机物以及胶体杂质，从而提高磷酸纯度[38]，并在酸回收和废液减量方面具有一定优势。与传统分离方法相比，膜分离技术具有能耗低、操作简单以及环境友好等优点，因此在高纯磷酸制备领域具有较好的应用前景。Zhong等[39]采用Nafion阳离子交换膜，通过透析去除湿法磷酸中的Fe、Al和Mg离子，金属离子通量顺序为$Mg^{2+}>Al^{3+}>Fe^{3+}$，这与金属离子在湿法磷酸中的络合形态、膜相扩散系数和溶液黏度密切相关；提高磷酸浓度和操作温度有利于增强金属离子的迁移速率，其中$Mg^{2+}$因主要以自由离子形态存在，更易通过阳离子交换膜迁移。Khaless等[40]报道了预改性纳滤膜用于预处理工业湿法磷酸的净化研究，该工艺首先通过预处理去除硫酸根、氟和砷等杂质，再利用纳滤膜进一步降低Cd、As、Al、Fe和稀土元素含量，研究表明纳滤技术在湿法磷酸深度净化中不仅可以去除常规金属杂质，也可用于重金属和稀土杂质的控制。Tian等[41]采用聚乙烯亚胺和三聚氯氰通过界面聚合制备了具有s–三嗪环结构的耐酸纳滤膜应用于近似工业磷酸纯化条件，该膜具有优异的性能，对Fe、Al、Mg的截留率达到56%，同时磷透过率超过97%，动态酸渗透实验表明其具有较好的耐酸稳定性，该类膜材料为强酸性磷酸体系中金属杂质的选择性分离提供了新的材料设计路径。然而，在实际应用中湿法磷酸浓度高、黏度大、杂质复杂，膜污染、结垢和耐酸稳定性仍是限制其应用的主要问题。湿法磷酸中含有较多杂质和悬浮颗粒，这些物质容易在膜表面沉积并导致膜通量下降。因此，在实际应用中通常需要对磷酸溶液进行预处理，以提高膜分离效率并延长膜使用寿命。膜分离技术更适合作为组合精制工艺中的辅助或深度处理单元。

### 3.5 高纯磷酸制备技术

随着电子工业和新能源产业的发展，对高纯磷酸的需求不断增加。高纯磷酸通常用于半导体制造、集成电路清洗以及新能源材料生产等领域，对杂质含量要求极为严格。因此，高纯磷酸的制备成为磷酸精制技术研究的重要方向。目前，高纯磷酸主要通过热法磷酸生产或湿法磷酸深度精制获得。热法磷酸由于原料纯度较高，其产品通常具有较高纯度，适用于电子级磷酸的生产。然而，由于热法磷酸生产成本较高，其应用范围受到一定限制。通过对湿法磷酸进行多级精制处理，也可以获得较高纯度的磷酸产品。例如，通过结合溶剂萃取、离子交换以及膜分离等技术，可以逐步降低磷酸中杂质含量，从而获得满足电子工业要求的高纯磷酸。近年来，一些研究通过开发新型萃取剂和高性能膜材料，在提高磷酸纯度方面取得了显著进展。余留洋等[42]系统总结了电子级磷酸的产品标准、杂质离子检测方法及纯化精制技术，指出高端电子级磷酸对杂质控制已达到$10^{-9}$水平。高端电子级磷酸对化工分离纯化技术提出了极高要求，研究认为结晶法在磷酸深度净化中具有明显优势，可通过晶体生长过程中杂质在固液两相之间的分配差异实现深度除杂，并适合作为电子级磷酸制备中的关键精制单元。Xu等[43]通过分子拓扑工程构筑了多齿膦酸萃取剂用于湿法磷酸中多金属杂质的靶向萃取，研究表明该萃取剂在较高浓度磷酸体系中仍具有较强稳定性，对Fe、Al、Cr、V、Ti、Zr、U及稀土元素等多种杂质离子表现出良好萃取能力。后续发展应重点提高湿法精制路线的稳定性和杂质控制水平，使其更好地满足食品级、电子级及新能源材料领域对高纯磷酸的需求。

### 3.6 小结

表3对比了不同磷酸精制方法的优缺点及适用性，不同磷酸精制方法在分离效率、操作复杂度及

工业应用程度等方面存在明显差异。化学沉淀法适用于粗磷酸初步净化，而溶剂萃取法、离子交换法及膜分离技术更适用于磷酸的深度精制。在实际工业生产中，通常采用多种方法组合的工艺路线，以获得高纯磷酸产品。总体来看，随着分离技术和材料科学的发展，磷酸精制与高纯磷酸制备技术将不断得到优化。未来，通过多种分离技术的协同应用，有望进一步提高磷酸产品纯度并降低生产成本，从而满足高端产业对高纯磷酸日益增长的需求。

**表3　不同磷酸精制方法的优缺点及适用性**[44-47]

**Table 3　Advantages，disadvantages and applicability of different phosphoric acid refining methods**

| 方法 | 工业应用成熟度 | 相对投资成本 | 相对运行成本 | 适用规模/（kt·a$^{-1}$） | 产品纯度等级 | 废液处理难度 | 磷收率/% | 精制成本/（元·t$^{-1}$） | 优点 | 缺点 | 适用阶段 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 化学沉淀法 | 高 | 低 | 低 | 不限 | 工业级 | 中等 | 85～90 | 4 000～5 000 | 工艺简单、设备要求低 | 选择性差、产生固废 | 粗磷酸初步净化 |
| 溶剂萃取法 | 高（主流精制技术） | 高 | 中高 | 50～200 | 工业级/食品级 | 较高 | ＞95 | 5 000～6 500 | 分离效率高、选择性好 | 流程复杂、溶剂消耗大 | 工业级/食品级磷酸生产 |
| 离子交换法 | 中 | 中 | 中 | ≤50 | 食品级/电子级 | 中 | 90～95 | 6 000～8 000 | 净化效果稳定、选择性好 | 树脂易污染、处理能力有限 | 深度精制 |
| 膜分离技术 | 中低（示范应用阶段） | 中高 | 中 | ≤30 | 电子级 | 低 | 90～95 | | 能耗低、环境友好 | 膜污染、材料成本高 | 深度分离 |
| 蒸馏法（热法磷酸） | 高 | 高 | 高 | | 电子级 | 低 | | | 产品纯度极高 | 能耗高、成本高 | 电子级磷酸制备 |

## 4　磷酸生产资源综合利用技术

磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的主要副产物，其主要成分为二水硫酸钙，同时还含有少量未反应磷酸、氟化物以及有机杂质等。通常情况下，每生产1 t磷酸产生4～5 t磷石膏[48]。由于磷石膏产量巨大，如果长期堆存不仅占用大量土地资源，还可能对土壤和地下水环境造成污染，因此其资源化利用一直是磷化工领域的重要研究方向。目前，磷石膏资源化利用主要集中在建材领域。磷石膏还可用于农业领域，通过适当处理后的磷石膏可以作为土壤改良剂，用于改善盐碱土结构，提高土壤肥力。从磷石膏渗滤液中回收磷酸盐和氟也是较为经济且简单的资源化方式[49]。

在湿法磷酸生产过程中，含氟气体通常通过吸收塔进行吸收处理，使其转化为氟硅酸溶液[42]。氟硅酸是一种重要的化工原料，可用于生产氟化盐类产品，例如氟硅酸钠和氟硅酸钾等。这些产品在冶金、玻璃以及水处理等行业具有广泛应用。此外，通过进一步加工氟硅酸，还可以生产氟化氢或其他氟化工产品，从而实现氟资源的高效利用。从湿法磷酸体系中回收稀土元素，不仅能够减少稀土资源浪费，还为磷化工产业提供了新的经济增长点[50]。

在磷酸生产过程中，还会产生一定量的废水，其中可能含有磷酸盐、氟化物以及部分金属离子。通过合理的废水处理与资源回收技术，可以实现废水的循环利用。利用膜分离技术可以进一步去除废水中的溶解性杂质，从而实现废水回用。

磷酸生产过程中的资源综合利用主要体现在磷石膏资源化、含氟资源回收、伴生元素提取以及废水循环利用等方面。通过构建多途径协同利用体系，不仅能够实现副产物的高值化利用，还可有效减少环境污染并提高资源利用效率。随着分离提取与资源回收技术不断发展，磷化工产业正逐步向资源高效利用与绿色循环发展的方向转型，为实现磷资源的可持续利用提供了重要技术支撑。

尽管资源综合利用取得进展，但技术经济瓶颈依然突出。磷石膏建材化受困于预处理成本过高：水洗或中和去除可溶性磷、氟及重金属的成本普遍超过80元/t，导致综合成本高于天然石膏，市场化推广依赖政策补贴[51-52]。氟回收以氟硅酸为主，进一步制备无水氟化氢虽已工业化，但装置规模大、投资高，中小磷肥企业难以复制，亟须开发千吨级模块化技术与降本工艺[53-54]。未来需以低成本净化与小型化氟转化技术为突破方向，推动资源利用从“环保倒逼”转向“经济内生”。

## 5　结论与展望

随着全球工业和农业的发展，对磷酸产品的需求持续增长，同时也对磷酸生产技术提出了更高要求。综述现有磷酸工业技术路线可以看出，湿法磷酸仍然是当前磷酸生产的主体路线，在资源利用效率、生产规模和成本控制方面具有明显优势。二水法、半水法和半水–二水法各有适用边界，反映出

湿法磷酸工艺正在从单纯追求稳定生产转向兼顾回收率、能耗和副产物品质的综合优化。在后续净化环节，溶剂萃取法仍是工业级和食品级磷酸生产中最具代表性的主流技术，化学沉淀法更多承担预处理或粗净化功能，离子交换和膜分离技术则主要用于深度净化或特定杂质脱除。副产物资源化方面，磷石膏、含氟副产物以及伴生元素虽然都形成了较为丰富的利用路径，但制约其规模化推广的关键因素并不仅是技术可行性，而是杂质控制难度、产品稳定性和处理成本之间的矛盾，其中磷石膏资源化经济性不足仍是影响行业绿色转型的突出问题。

从当前产业发展阶段来看，磷酸工业仍面临几个绕不开的问题。湿法磷酸生产过程还没有完全解决高$P_2O_5$回收率、高产品酸浓度、低蒸汽消耗和高品质副产石膏之间的协同统一，过程强化和源头提质仍然是核心方向。随着新能源材料、电子化学品和高端精细磷化工的发展，高纯磷酸的需求不断提高，杂质控制标准也明显趋严，这使得传统净化工艺在深度脱除金属离子、氟和硫酸根等方面面临新的压力。与此同时，磷石膏及伴生资源综合利用要真正实现产业化，还需要进一步降低预处理成本，提升产品附加值，并缓解区域消纳能力不足的问题。未来竞争的焦点已经不只是“能不能做出来”，而是“能否稳定、经济、成规模地做出来”。面向2030年，磷酸工业的技术演进大概率会沿着几条更清晰的路径展开。硫酸法湿法磷酸仍将保持主体地位，但在磷石膏减排压力和资源条件差异不断加大的背景下，硝酸法、盐酸法等替代或补充路线可能会在特定场景中获得更多关注。高纯磷酸需求的持续增长，也会推动湿法磷酸精制工艺由单一单元向多技术耦合方向发展，溶剂萃取、离子交换和膜分离等方法之间的协同组合将更加重要。磷石膏治理思路也会逐步从末端消纳转向源头减排、过程调控和高值利用协同推进，行业发展重点将不再只是扩大产能，而是更加重视绿色化、精细化和高值化。

## [参考文献]


[1] Yang Qizhu, Xiang Ze, Liu Taoyong, et al. Study on the Mechanical Properties of Cast-In-Situ Phosphogypsum as Building Material for Structural Walls[J]. Materials, 2023, 16(4): 1481.

[2] 任韬宇,李亚琳,王朋顺,等.磷化工产业链副产物资源农业全量利用途径分析[J].现代化工,2024,44(11):18-23.
Ren Taoyu, Li Yalin, Wang Pengshun, et al. Potential pathways for utilization of phosphorus chemical industrial chain by-products in agriculture [J]. Modern Chemical Industry, 2024,44(11):18-23.

[3] Liu Renlong, Long Youqin, Zhou Yuhe, et al. Rigid-Flexible Combined Impeller Enhancement in Leaching of Phosphate Rock: a Kinetics Study [J]. ACS omega, 2021, 6(48): 33206-33214.

[4] 周华波.精益管理助力湿法磷酸生产降本增效的实践与探索[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(12):122-128.
Zhou Huabo. Practice and exploration of lean management for reducing costs and increasing efficiency in wet-process phosphoric acid production [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025,40(12):122-128.

[5] 彭操,史姗姗,叶罕章,等.硝酸分解磷矿技术现状与展望[J].云南化工,2025,52(10):9-13.
Peng Cao, Shi Shanshan, Ye Hanzhang, et al. Status and Prospect of Nitric Acid Decomposition Technology for Phosphate Ore[J]. Yunnan Chemical Technology, 2025,52(10):9-13.

[6] 赵瑞祥,李义海,鲍文军.膜法分离技术组合在湿法磷酸净化中的应用进展[J].生态产业科学与磷氟工程,2026,41(2):35-40.
Zhao Ruixiang, Li Yihai, Bao Wenjun. Application progress of membrane separation technology combination in WPA purification [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2026,41(2):35-40.

[7] 任飞,刘禹辰,刘佳,等.我国磷化工产业现状与发展趋势:从资源驱动到创新引领[J].生态产业科学与磷氟工程,2026,41(2):6-12.
Ren Fei, Liu Yuchen, Liu Jia, et al. Current situation and development trends of phosphorus chemical industry in China: From resource-driven to innovation leads [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2026,41(2):6-12.

[8] 林雪.磷化工产业的低碳发展路径探究[J].化工管理,2025(20):80-85.
Lin Xue. Low carbon development path of phosphorus chemical industry [J]. Chemical enterprise management, 2025(20): 80-85.

[9] 李海军.湿法磷酸中和净化生产工业级磷酸一铵工艺研究[J].化工时刊,2026,40(1):30-32.
Li Haijun. Research on the Production Process of Industrial Grade Ammonium Phosphate through Neutralization and Purification of Wet Process Phosphoric Acid [J]. Chemical Industry Times, 2026,40(1):30-32.

[10] 周俊生,朱干宇,李会泉,等.半水法湿法磷酸过程源头除杂工艺研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(8):9-16.
Zhou Junsheng, Zhu Ganyu, Li Huiquan, et al. Research on the source impurity removal process of hemihydrate wet-process phosphoric acid [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(8):9-16.

[11] 李元元,程维,王玲华,等.磷化工行业节能降碳措施探讨[J].云南化工,2024,51(12):149-152.
Li Yuanyuan, Chen Wei, Wang Linghua, et al. Overview of Energy-saving and Carbon Reduction Measures in the Phosphorus Chemical Industry [J]. Yunnan Chemical Technology,2024,51(12):149-152.

[12] Wang Xingxing, Hu Mingyang, Li Ying, et al. Safety risk analysis of high dosage of phosphogypsum in limestone soil and yellow soil: a case study of potted amaranth [J]. Scientific Reports, 2026, 16(1): 6214.

[13] 杨靖娴,马丽萍,何宾宾,等.磷石膏基固废碱激发胶凝材料研究进展[J].硅酸盐通报,2025,44(11):3934-3946,3886.
Yang Jingxian, Ma Liping, He Binbin, et al. Research Progress on Phosphogypsum-Based Solid Waste Alkali-Activated Cementitious Materials [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2025,44(11):3934-3946,3886.

[14] 曾宁,郭振江,陈建华,等.二水湿法磷酸工艺中非水溶磷的分子动力学模拟[J].化工学报,2025,76(9):4539-4550.
Zeng Ning, Guo Zhenjiang, Chen Jianhua, et al. Molecular dynamics simulation of water-insoluble phosphorus in dihydrate wet-process phosphoric acid[J]. CIESC Journal, 2025,76(9): 4539-4550.

[15] 杨培发,陈军民,陈志华.我国湿法磷酸生产技术对比[J].磷肥与复肥,2020,35(1):24-26.
Yang Peifa, Chen Junmin, Chen Zhihua. Comparison of WPA production technology in China [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022,35(1):24-26.

[16] 潘政州,韩朝应,张片.半水石膏转晶二水石膏工艺研究[J].硫磷设计与粉体工程,2024(1):12-15,48.
Pan Zhengzhou, Han Chaoying, Zhang Pian. A Study into the Conversion of Gypsum Hemihydrate to Dihydrate [J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2024(1):12-15,48.

[17] 梁万达,廖莉.新一代半水法流程湿法磷酸工艺[J].磷肥与复肥,2022,37(1):26-29.
Liang Wanda, Liao Li. A new generation of hemihydrate wet-process phosphoric acid process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022,37(1):26-29.

[18] 操能,杨哲,左义兵,等.湿法磷酸生产工艺对比及其副产磷石膏资源化利用现状[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(12):82-90.
Cao Neng, Yang Zhe, Zuo Yibing, et al. Comparative analysis of wet-process phosphoric acid production processes and current status of phosphogypsum resource utilization [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(12):82-90.

[19] 宜都兴发化工有限公司.一种半水－二水湿法磷酸工艺生产磷石膏的方法:202211310519.0[P].2024-03-29.

[20] 霍学坚.湿法磷酸工艺优化及磷石膏晶形调控与水化行为研究[D].重庆:重庆大学,2024.
Huo Xuejian. Study on the wet-process phosphoric acid process optimization and crystal shape control and hydration behavior of phosphogypsum[D]. Chongqing: Chongqing University,2024.

[21] Guerrero J L, Pérez-Moreno S M, Mosqueda F, et al. Radiological and physico-chemical characterization of materials from phosphoric acid production plant to assess the workers radiological risks[J]. Chemosphere, 2020, 253(c): 126682.

[22] 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,2025,54(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, 54(11):50-52,61.

[23] 张文超.磷石膏库渗滤液的处理方法探讨[J].磷肥与复肥,2024,39(1):40-41.
Zhang Wenchao. Discussion on treatment method of phosphogypsum reservoir leachate [J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2024,39(1):40-41.

[24] 卢玉莲,张澜曦,张富强,等.热化选矿提升湿法磷酸浓缩脱氟性能的工艺研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(10):43-47.
Lu Yulian, Zhang Lanxi, Zhang Fuqiang, et al. Study on enhancing performance of concentrated defluorination of wet-process phosphoric acid by thermal beneficiation [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025,40(10):43-47.

[25] 王波.从“可用”到“好用”——湿法磷酸精制的进阶路径与挑战[J].中国石油和化工,2026(1):50-52.

[26] 陈爱梅.熔融悬浮结晶法提纯湿法磷酸[D].上海:华东理工大学,2012.
Chen Aimei. Purification of Phosphoric Acid by Melt Suspension Crystallization[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.

[27] He Binbin, Zhu Yuanzhi, Zu Yun, et al. Designing an efficient fluorine recovery strategy for wet-process phosphoric acid purification by disclosing competitive complexation behavior between fluorine species and metal cations [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 320: 124219.

[28] He Binbin, Fu Ying, Zu Yun, et al. Simultaneous removal of $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$ and $F^{-}$ from wet-process phosphoric acid achieved by a co-precipitation strategy [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 341: 126855.

[29] Chen Chunling, Long Hui, Luo Yangyang, et al. Removal of magnesium and aluminum from wet phosphoric acid by ralstonite precipitation: Thermodynamic and performance analysis, mechanistic studies and precipitate characterization [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 354(93): 128873.

[30] Guo Jing, Li Bing, Zheng Guochan, et al. Unraveling competitive cation-melamine complexation for efficient wet-process phosphoric acid purification via precipitation and gradient alkaline extraction [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,524: 169357.

[31] 张洪,李军.净化湿法磷酸浓缩酸性含氟冷凝水回用工艺研究[J].无机盐工业,2026,58(1):67-73.
Zhang Hong, Li Jun. Study on reuse process of acidic fluorine-containing condensate in concentration section of purified wet process phosphoric acid [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2026,58(1):67-73.

[32] Wang Baoqi, Zhou Qinglie, Chen Chuan, et al. Separation of phosphoric acid and magnesium from wet process phosphoric acid by solvent extraction [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2023, 62(4): 791-802.

[33] Merroune A, Ait brahim J, Achiou B, et al. Closed-loop purification process of industrial phosphoric acid: Selective

recovery of heavy metals and rare earth elements via solvent extraction[J]. Desalination, 2024, 580: 117515.

[34] Jin Yanru, Jiang Ting, Hu Chao, et al. Closed-Loop Purification Process for Wet-Process Phosphoric Acid Raffinate: Separation of $P_2O_5$ and recovery of metal ions via solvent extraction [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2025, 221: 354-367.

[35] 刘安荣,李敬,王振杰,等.离子交换法脱除湿法磷酸中铁、铝杂质的研究[J].化工矿物与加工,2019,48(5):57-59.
Liu Anrong, Li Jing, Wang Zhenjie, et al. Removal of iron and aluminum impurities in wet-process phosphoric acid by ion exchange[J]. Industrial Minerals & Processing, 2019,48(5): 57-59.

[36] Yan Xuefang, Zhen Hanggang, Wang Bo, et al. Selectivity and competitive mechanism of cation exchange resin for Fe, Mg, and Al ions in phosphoric acid[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2024, 102(3): 1272-1288.

[37] 杨虎,杨思原,罗梦恒,等.负载型离子液体制备及其对湿法磷酸提纯研究[J].现代化工,2025,45(7):112-118.
Yang Hu, Yang Siyuan, Luo Mengheng, et al. Preparation of loaded ionic liquids and study on their application in purification of wet process phosphoric acid [J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(7):112-118.

[38] 张贺贺,郎剑涛,马航,等.膜技术在萃余酸梯级利用中的应用研究[J].武汉工程大学学报,2025,47(5):502-507,515.
Zhang Hehe, Lang Jiantao, Ma Hang, et al. Application of membrane technology in the cascade utilization of raffinate acid [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2025,47(5): 502-507,515.

[39] Zhong Qin, Li Jieyu, Yang Lin, et al. Removal of iron, aluminum and magnesium ions from the wet-process phosphoric acid solutions via Donnan dialysis[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 697: 122451.

[40] Khaless K, Chanouri H, Amal S, et al. Wet process phosphoric acid purification using functionalized organic nanofiltration membrane[J]. Separations, 2022, 9(4): 100.

[41] Tian Zhuangzhuang, Yin Yun, Wang Jiandong, et al. Cyanuric Chloride with the s-Triazine Ring Fabricated by Interfacial Polymerization for Acid-Resistant Nanofiltration [J]. Membranes, 2025, 15(8): 231.

[42] 余留洋,刘书博,贾晟哲,等.电子级磷酸的纯化精制技术发展现状与研究进展[J].化工学报,2024,75(1):1-19.
Yu Liuyang, Liu Shubo, Jia Shengzhe, et al. Current status and research progress of purification technology of electronic grade phosphoric acid[J]. CIESC Journal, 2024, 75(1):1-19.

[43] Xu Chengjin, Zhang Miaomiao, Liu Yifan, et al. Construction of multidentate phosphoric acid ligand for targeted multi-metal extraction toward purification of wet-process phosphoric acid: mechanistic insights into $Fe^{3+}$ chelation [J]. Chemical Engineering Journal, 2025,521: 166957.

[44] 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.

[45] 王彦峰,郑鸿雁.磷化工园区萃余酸资源化利用及工艺控制分析[J].化学工程与装备,2024(1):49-51.

[46] 钟本和,李军,方为茂,等.我国溶剂萃取法净化湿法磷酸新技术的开发[J].硫磷设计与粉体工程,2010(6):1-4,51.
Zhong Benhe, Li Jun, Fang Weimao, et al. Development of New Technology in China for Purification of Wet-process Phosphoric Acid by Solvent Extraction[J]. S P & BMH Related Engineering,2010(6):1-4,51.

[47] 黄欣雨,甘晨,张名扬,等.湿法磷酸萃取技术发展现状与研究进展[J].工程科学报,2024,46(11):1948 - 1959.
Huang Xingyu, Gan Chen, Zhang Mingyang, et al. Development status and research progress of wet phosphoric acid extraction technology [J]. Chinese Journal of Engineering, 2024, 46 (11): 1948-1959.

[48] Zhang Yi, Tao Zhong, Wu Lei, et al. Study on Effect of Nano-$CaCO_3$ on Properties of Phosphorus Building Gypsum[J]. Materials, 2023, 16(9): 3354.

[49] Zhao Mengxuan, Li Xiaodi, Yu Junxia, et al. Highly efficient recovery of phosphate and fluoride from phosphogypsum leachate: Selective precipitation and adsorption[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 367: 122064.

[50] He Binbin, Zhu Yuanzhi, Zu Yun, et al. Efficient and cost-effective fluorine recovery from liquid-phase wet-process phosphoric acid via two-step precipitation method [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124687.

[51] Boumaza B, Kechiched R, Chekushina T V. Trace metal elements in phosphate rock wastes from the Djebel Onk mining area (Tébessa, eastern Algeria): A geochemical study and environmental implications[J]. Applied Geochemistry, 2021, 127: 104910.

[52] 崔荣政,修学峰,王臣.我国磷石膏综合利用现状及“十五五”发展思考和建议[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(11):1-6.
Cui Rongzheng, Xiu Xuefeng, Wang Chen. Current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum in China and thoughts and suggestions for its development during the “15th Five-Year Plan” period[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(11): 1-6.

[53] 王辛龙,钟艳君,许德华,等.我国磷化工产业现状、发展趋势及高质量发展路径[J].生态产业科学与磷氟工程,2024,39(7):9-21.
Wang Xinlong, Zhong Yanjun, Xu Dehua, et al. Current situation, development trends and high-quality development pathways of China's phosphorus chemical industry[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(7): 9-21.

[54] 姜国庆,陈宏坤.氟硅酸法制备无水氟化氢工艺概述[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(1):69-73.
Jiang Guoqing, Chen Hongkun. Overview of preparation of anhydrous hydrogen fluoride by fluosilicic acid method [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering,2025, 40(1):69-73.