溶剂萃取法净化湿法磷酸萃取剂再生技术研究及应用

余　波，肖尹朝，杨玉磊，于　飞，潘慧敏，宁德万，魏林松

（云南磷化集团海口磷业有限公司，云南 昆明　650113）

［摘　要］针对溶剂萃取法净化湿法磷酸工艺中，循环使用的磷酸三丁酯（TBP）萃取剂因杂质富集、降解乳化导致性能下降，进而影响装置产量与产品质量的问题，对萃取剂再生技术进行优化。关键在于以碟式分离机为核心，替代原有的转盘塔碱洗–水洗再生系统，构建“洗涤–混合反应–离心分离”的新工艺。工业应用结果表明，该技术能有效脱除萃取剂中的杂质，Fe、Mg、Si的脱除率提升分别达到75.0%、85.7%和99.6%，总有机碳（TOC）降低39.5%；系统性能得到全面提升，磷酸萃取率由52.5%提升至55.6%，装置日均五氧化二磷（P_2O_5）产量增加12 t；吨P_2O_5的氢氧化钠消耗量降低42.9%（至0.001 2 t），TBP收率提高4.9百分点（至90.2%）；同时，萃取剂外观由深棕变为浅黄、黏度降低，装置平均运行周期从30 d延长至65 d。本技术为解决湿法磷酸净化中萃取剂再生难题提供了一种高效、低耗且操作简单的工业化方案。

［关键词］湿法磷酸净化；溶剂萃取法；碟式分离机；磷酸三丁酯；再生

［中图分类号］TQ126.3⁺5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097–4566（2026）05–0046–06

Research and application of extractant regeneration technology of solvent extraction method for purifying wet-process phosphoric acid

YU Bo, XIAO Yinchao, YANG Yulei, YU Fei, PAN Huimin, NING Dewan, WEI Linsong

(*Yunnan Phosphate Group Haikou Phosphorus Industry Co., Ltd., Kunming* 650113, *China*)

Abstract: In response to the problem of performance degradation caused by impurity enrichment and degradation emulsification of the recycled tributyl phosphate (TBP) extractant in the solvent extraction purification of wet-process phosphoric acid, which affects the output and product quality of the device, the regeneration technology of the extractant has been optimized. The key is to use a disc separator as the core, replacing the original rotary tower alkali washing-water washing regeneration system, and constructing a new process of “washing-mixing reaction-centrifugal separation”. The industrial application results show that this technology can effectively remove impurities from the extractant. The removal rates of Fe, Mg, and Si reach 75.0%, 85.7%, and 99.6%, respectively, and the total organic carbon (TOC) is reduced by 39.5%. The system performance has been comprehensively improved. The phosphoric acid extraction rate has increased from 52.5% to 55.6%, and the daily production of phosphorus pentoxide (P_2O_5) in the device has increased by 12 tons. Sodium hydroxide consumption for one ton of P_2O_5 is decreased by 42.9% (to 0.001 2 t), and TBP yield is increased by 4.9 percentage points (to 90.2%). At the same time, the appearance of the extractant changes from dark brown to light yellow, and the viscosity decreases. The average operating cycle of the device is extended from 30 days to 65 days. This technology provides an efficient, low-cost, and easy to operate industrial solution to the problem of regenerating extractants in wet-process phosphoric acid purification.

Key words: wet-process phosphoric acid purification; solvent extraction method; disc separator; tributyl phosphate; regeneration

0　引言

磷酸作为磷化工产业链的重要中间产品[1]，其生产方法主要有热法和湿法两种[2]。热法磷酸以黄磷为原料，产品纯度高，净化比较容易，但生产过程能耗高、污染严重、成本高[2]。鉴于热法磷酸生产的诸多问题，近几年国内湿法磷酸净化技术得到

收稿日期：2025–10–27

作者简介：余　波（1983—　），男，云南曲靖人，化工机械工程师，主要从事化工设备管理工作。

大力研究及应用，当前国内外湿法磷酸的净化技术有：溶剂萃取法、结晶法、沉淀法、电渗析法、离子交换法和吸附法等[3]。溶剂萃取法是国外应用广泛的湿法磷酸净化方法之一，更是唯一的大规模工业化方法[4]。国内湿法磷酸净化也是以溶剂萃取法作为主流技术，应用最多。其中四川大学溶剂萃取法净化湿法磷酸技术应用最为广泛[5-6]。据统计，国内精制磷酸（$w(H_3PO_4)$ 85%）总产能已接近400万t/a，湿法磷酸净化均采用溶剂萃取法[7]。湿法磷酸中存在大量来自磷矿的硅类化合物、氟化物、金属杂质及有机杂质，在磷酸萃取过程中，因萃取体系分配系数[3]及萃取剂选择性[3]的关系，这些杂质大部分进入萃余相[1]，剩余小部分会随着P_2O_5萃取进入萃取相。反萃时残留在萃取剂中的杂质一部分会进入反萃酸，导致净化产品杂质离子含量升高，影响产品质量[8-11]，另外一部分继续留存在萃取剂中，随着萃取剂的循环使用，萃取剂中杂质含量富集，降低萃取剂性能[7]，影响萃取率及产量。如何在尽可能降低消耗的前提下采用简单和较低成本工艺有效除去萃取剂中杂质离子仍然是湿法磷酸净化工艺研究的热点和难点[12-14]。目前对萃取剂优化处理主要有过滤、再生等方法。过滤只能除去其中固体物质，无法脱除其中的杂质离子。再生作为萃取剂优化的主流方法，通过加入碱液与其反应后分离，能有效去除其中的杂质离子，然而低耗、高效实现萃取剂再生是目前湿法磷酸净化的难题。再生中关键技术为萃取剂与碱液的反应效果及混合物的分离效果。

云南磷化集团海口磷业有限公司（以下简称公司）现有一套精制磷酸装置，所用萃取剂为磷酸三丁酯（TBP），在实际生产中发现装置运行一段时间后萃取剂会发生变质、乳化、杂质富集的情况，采用转盘塔，通过碱洗、水洗来实现萃取剂再生[7]。原萃取剂再生技术存在再生效果差、萃取率低（52.5%），NaOH消耗高（0.002 1 t/t），萃取剂收率低（85.3%）等问题。公司对萃取剂再生技术进行了优化，重点是将碟式分离机应用于再生过程中，并取得了良好的效果。

1　萃取剂再生的目的

1.1　降低杂质含量、提升产品质量

原料磷酸中的Fe、Mg、Al等金属离子，Si、F等非金属离子在萃取过程中会随着P_2O_5萃取进入萃取相，反萃时这些杂质离子会进入产品中，导致产品杂质含量高。萃取剂再生时通过加入NaOH溶液与萃取剂反应，能将萃取剂中Fe、Zn、Al、Mg、Si、TOC总有机碳等杂质含量降低，还可改善分相效果、减少系统夹带量，即可提升产品质量[8]。

1.2　提高萃取率、增加产量

因萃取剂降解、乳化后的产物不具备萃取作用，在系统运行时造成萃取剂有效循环量降低，导致萃取率下降；此外，Fe会与萃取剂形成稳定配合物而不能被反萃，造成萃取剂老化或中毒，从而降低萃取剂的萃取能力[8-9]。再生后可将萃取剂中的无效成分及Fe等杂质含量降低，从而提高萃取率、增加产量[7-8]。

1.3　减少系统堵塞、提高装置运行率

湿法磷酸中含量较多的杂质离子为Fe、Mg、Al、Si等，在系统中会造成物料黏度增加、流动性变差，还会形成各种沉淀物，造成系统堵塞。萃取剂再生后可降低萃取剂的黏度，降低杂质含量，减少系统堵塞，提高装置运行率[15-16]。

2　萃取剂再生的原理

2.1　降低金属离子含量

系统中金属离子Fe、Mg、Al、Zn均可与NaOH溶液发生化学反应，生成对应金属离子的沉淀物，降低系统中金属离子杂质含量，沉淀物通过排污或者分离即可排出系统。

其反应方程为：

$$M^{n+} + nOH^- \longrightarrow M(OH)_n\downarrow 。 \quad (1)$$

2.2　降低非金属离子含量

系统中非金属离子F、Si一般以SiF_6^{2-}形式存在，可与NaOH溶液发生化学反应，生成Na_2SiF_6沉淀物，降低系统中F、Si离子含量，沉淀物通过排污或者分离即可排出系统。

其反应方程为：

$$SiF_6^{2-} + 2Na^+ \longrightarrow Na_2SiF_6\downarrow 。 \quad (2)$$

2.3　降低有机杂质含量

系统中有机杂质主要是磷酸三丁酯降解的产物及其他酯类物质，在与NaOH混合时发生皂化反应，将不溶于水的有机杂质转化为水溶性的物质，随重相（废碱液）进入排渣系统，降低系统中有机杂质的含量。

其反应方程为：

$$(RCOO)_3C_3H_5 + 3NaOH \longrightarrow 3RCOONa + C_3H_5(OH)_3。 \quad (3)$$

3　原再生技术

3.1　流程简介

萃取剂原再生流程如图1所示。来自系统的再生前萃取剂进入再生反应塔下部，NaOH溶液进入

再生反应塔上部，两种物料在塔内逆流接触，在转盘塔塔板的搅拌作用下充分混合，完成化学反应。反应后废碱液下降至再生反应塔下部扩大段分相后排出，萃取剂上升至再生反应塔上部扩大段分相后进入再生洗涤塔下部，与来自再生洗涤塔上部的冷凝水逆流接触，在转盘塔塔板的搅拌作用下充分洗涤。洗涤后废水从再生洗涤塔底部扩大段排出，萃取剂上升至再生洗涤塔上部扩大段分相后返回系统。

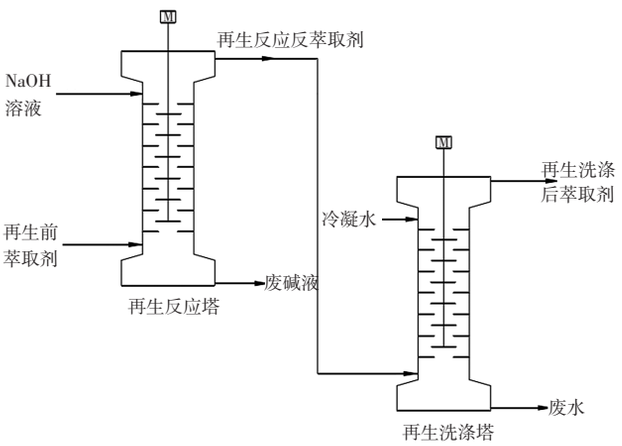

图1　萃取剂原再生流程

Fig. 1　Original regeneration process of extractant

3.2　存在问题

3.2.1　再生效果差

再生反应塔及再生洗涤塔直径为0.6 m，高度为10 m，因容积较小，导致两种物料在塔内停留时间不足，反应及分离不充分，再生效果差[8]。

3.2.2　消耗大

由于反应不充分，NaOH溶液加入量增加，导致NaOH溶液消耗高。再生反应塔及再生洗涤塔实现分相功能的扩大段容积小，导致萃取剂及废碱液相互夹带，造成萃取剂及碱液消耗高[8]，萃取剂回收率低也加剧了其消耗量。

3.2.3　操作难度大

加入再生反应塔及再生洗涤塔的NaOH溶液、萃取剂及冷凝水量较小，难以精准控制，出再生反应塔及再生洗涤塔的废碱液、废水也面临相同问题。由于进出物料难以平衡，再生反应塔及再生洗涤塔的界面难以控制[8]，生产连续性受到破坏，影响装置正常运行。

4　新再生技术

4.1　流程简介

萃取剂新再生流程如图2所示。

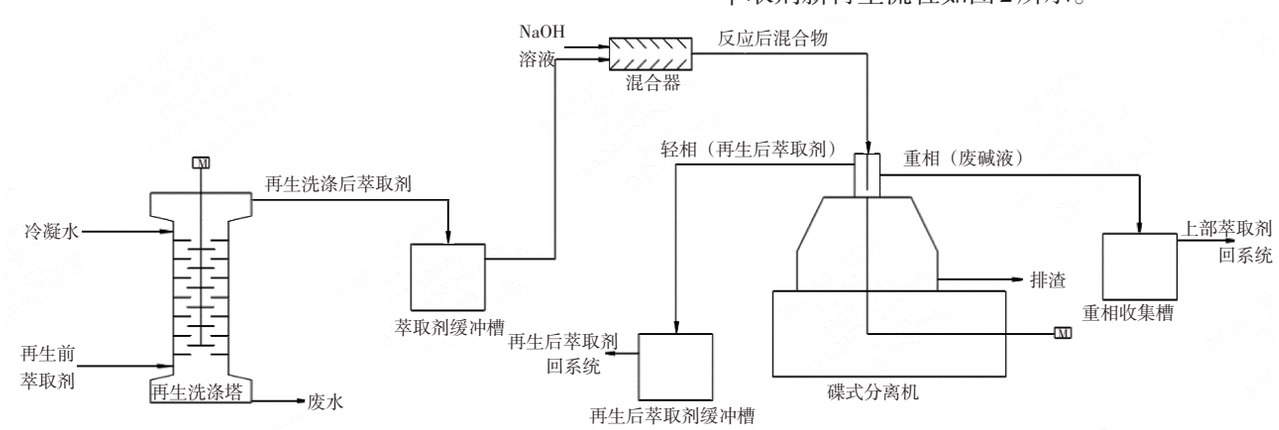

图2　萃取剂新再生流程

Fig. 2　New regeneration process of extractant

再生前萃取剂与冷凝水在再生洗涤塔内逆流接触洗涤，洗涤结束后废水从再生洗涤塔底部扩大段排出，萃取剂从再生洗涤塔上部扩大段溢流进萃取剂缓冲槽，萃取剂与NaOH溶液一同进入混合器完成混合反应，反应后的混合物进入碟式分离机，在分离机内部转鼓高速离心力的作用下实现分离，轻相（再生后萃取剂）溢流进入缓冲槽后再回到系统使用，重相（废碱液）溢流进重相收集槽内静置。

4.2　碟式分离机

4.2.1　结构简介

公司采用江苏巨能机械有限公司生产的DHC211型号的碟式分离机，其结构如图3所示。安装于转鼓上的一组碟片是实现分离功能的主要部件，其结构为锥形薄片，每个碟片中间开有进料口及中性孔；传动系统安装液力耦合器及增速齿轮，带动转鼓及碟片高速旋转，提供强大离心力，以此实现高效分离[17-18]。

4.2.2　工作原理

碟式分离机工作原理见图4，待分离的物料通过进液管道进入转鼓内部，经过一组碟片束的分离间隔，以碟片中性孔为分界面，在强大离心力作用下，密度较大的液体（重相）沿碟片壁向中性孔外

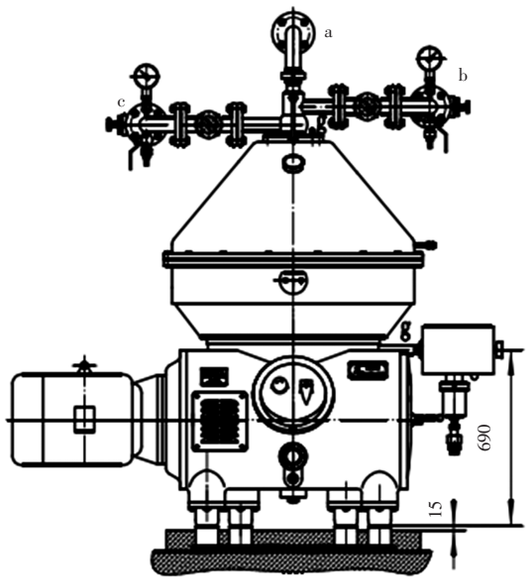

图3　蝶式分离机结构简图

Fig. 3　Structural diagram of disc separaton

运动，流向大向心泵处。密度较小的液体（轻相）沿碟片壁向内向上运动，汇聚至小向心泵处；轻重相分别由小向心泵和大向心泵输出；沉渣则进入沉渣区，从排渣口排走。当物料的特性有所变化时还可以通过调节比重环的大小来获得最佳分离效果[19-20]。

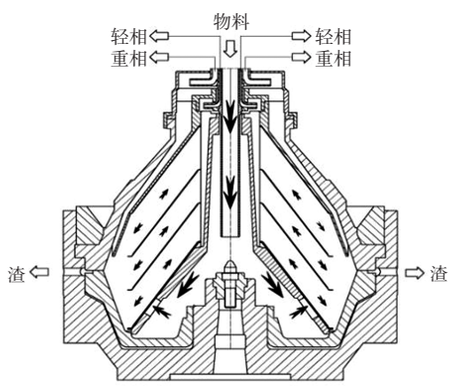

图4　蝶式分离机工作原理简图

Fig. 4　Working principle of disc separaton

4.3　优点

4.3.1　反应充分、再生效果好

萃取剂与NaOH溶液的混合物进入碟式分离机内部后，在分离机进口装置、转鼓、碟片组等部件中会增加停留时间，在混合器中未反应完全的物料仍会继续反应，使反应更充分。碟式分离机的转鼓转速高达6 500 r/min，可提供强大的离心力，重相中含有反应生成的沉淀物，轻重两相密度差进一步增加，配合转鼓强大的离心力作用，使得分离效果优异，再生效果好[21]。

4.3.2　操作简单、降耗明显

将主反应放入混合器进行，不存在控制相比、界面、夹带等问题，操作简单；封闭的混合器反应高效且无泄漏，萃取剂及NaOH溶液消耗低，碟式分离机优异的分离效果及高回收率也降低了萃取剂的损耗。

4.3.3　回收重相萃取剂、提高收率

碟式分离机重相中会夹带微量萃取剂，统一收集于槽中，静置后上层分离出部分萃取剂，可回收进系统继续使用，进一步提高了萃取剂的收率。

5　效果验证

5.1　杂质含量降低

对萃取剂再生技术改造前后各1个月的运行情况进行统计分析，萃取剂中各杂质平均含量如表1所示。由表1可知，改造后萃取剂内各杂质含量均有下降。金属Fe、Mg离子降低很明显，是因为Fe、Mg离子与NaOH反应生成极难溶于水的氢氧化物沉淀；而Zn、Al下降不明显，是因为Zn、Al离子与NaOH反应生成的沉淀物不稳定，当NaOH过量时，会部分溶解，随萃取剂进入系统。

其反应原理第一步为：

$$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3\downarrow ; \quad (4)$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2\downarrow 。 \quad (5)$$

NaOH过量时：

$$Al(OH)_3\downarrow + OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^- ; \quad (6)$$

$$Zn(OH)_2\downarrow + 2OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} 。 \quad (7)$$

表1　再生技术改造前后萃取剂中杂质含量

Table 1　Impurities contents in the extractant before and after regeneration

项目	改造前 $w/10^{-6}$	改造后 $w/10^{-6}$	脱除率提升/%
Fe	0.40	0.10	75.0
Al	0.56	0.47	16.1
Mg	0.14	0.02	85.7
Zn	0.44	0.30	31.8
Si	172	0.60	99.6
TOC	0.04	0.03	39.5

5.2　萃取率及产量提升

对萃取剂再生原技术及新技术各6个月运行情况进行统计分析，如表2所示。由表2可知，萃取率及产量均有明显提升。

表2　再生前后萃取率及产量

Table 2　Extraction rate and yield before and after regeneration

项目	萃取率/%	日均P_2O_5产量/t
原技术	52.5	172
新技术	55.6	184

5.3 外观改善，分相加快

萃取剂再生前及采用新技术再生后颜色见图5。如图5所示，经过再生后，会导致色素富集的TOC杂质及显色离子Fe含量下降，因此萃取剂颜色由深棕色变为浅黄色；再生前悬浮于萃取剂内的微小固体颗粒再生时被分离出系统，萃取剂吸光度由0.5降至0.4，萃取剂变得清澈透明，黏度降低，利于分相。



a. 再生前　　b. 再生后

图5　萃取剂颜色变化

Fig. 5　Color change of extractant

5.4 减少系统堵塞，提高运行周期

采用新技术对萃取剂再生前后系统变化见图6。如图6所示，萃取剂再生时将系统中容易形成难溶沉淀及络合物的Fe、Mg、Al、Si等含量降低，减缓了萃取槽及相关管道的堵塞情况。通过统计，装置平均运行周期由原来的30 d，提高至再生后的65 d[8]。



a. 再生前　　b. 再生后

图6　萃取系统变化

Fig. 6　Changes in extraction system

5.5 消耗降低，收率提高

对装置6个月运行情况进行统计分析，结果如表3所示。由表3可知，再生技术改造后，吨P_2O_5的NaOH消耗量降低了0.000 9 t，TBP收率提升了4.9百分点。

表3　NaOH消耗及TBP收率对比

Table 3　Comparison of NaOH consumption and TBP yield

项目	吨P_2O_5的NaOH消耗量/t	TBP收率/%
原技术	0.002 1	85.3
新技术	0.001 2	90.2

6　结论

云南磷化集团海口磷业有限公司工业化应用结果表明：本技术能有效解决溶剂萃取法净化湿法磷酸中萃取剂的变质、乳化、杂质富集等问题，改善了产品质量，提升了萃取率及产量。此外本技术还具有消耗低、收率高、操作简单等优点[21]。

[参考文献]

[1] 冉瑞泉，金央，刘辉，等.溶剂萃取法净化盐酸法湿法磷酸的研究进展[J].无机盐工业，2021，53(7)：18-22.
RAN R Q，JIN Y，LIU H，et al. Research progress purification of solvent extraction of wet-process phosphoric acid by hydrochloric acid route[J]. Inorganic Chemicals Industry，2021，53(7)：18-22.

[2] 袁圣娟，孙国超.萃取法净化湿法磷酸生产工艺及防腐蚀保护[J].生态产业科学与磷氟工程，2025，40(10)：62-68.
YUAN S J，SUN G C. Production process of purifying wet-process phosphoric acid by extraction and its corrosion protection [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluoride Engineering，2025，40 (10)：62-68.

[3] 齐亚兵，张思敬.湿法磷酸净化技术研究新进展及应用现状[J].应用化工，2022，51(9)：2798-2804.
QI Y B，ZHANG S J. New research progress and present application situation of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. Applied Chemical Engineering，2022，51 (9)：2798-2804.

[4] 钟本和，李军，郭孝东，等.湿法磷酸净化技术研究现状及发展方向[J].无机盐工业，2008，40(2)：9-12.
ZHONG B H，LI J，GUO X D，et al. Current research status and development direction of purification technology of wet-process phosphoric acid[J]. Inorganic Chemicals Industry，2008，40 (2)：9-12.

[5] 张团慧，向鹏，李国斌，等.湿法磷酸净化技术的研究进展[J].材料导报，2015，29(15)：113-117.
ZHANG T H，XIANG P，LI G B，et al. Researches of Purification Technology for Wet-process Phosphoric Acid[J]. Materials Report，2015，29 (15)：113-117.

[6] 钟本和，陈亮，李军，等.溶剂萃取法净化湿法磷酸的新进展[J].化工进展，2005，24(6)：596-602.
ZHONG B H，CHEN L，LI J，et al. New Progress in Purification of Wet-process Phosphoric Acid by Solvent Extraction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2005，24 (6)：596-602.

[7] 薛河南，师永林.溶剂萃取法精制工业磷酸优化技术研发及产业化应用[J].生态产业科学与磷氟工程，2025，40(3)：30-35.
XUE H N，SHI Y L. Optimization technology research and industrial application of solvent extraction method for refining industrial phosphoric acid[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2025，40 (3)：30-35.

[8] 云南磷化集团海口磷业有限公司.一种磷酸三丁酯再生装置:CN201921752631.3[P].2020-06-23.

[9] 岳海荣,应建康.络合沉淀法脱除湿法磷酸中铝镁杂质的统计分析[J].无机盐工业,2009,41(6):51-53.
YUE H R, YING J K. Statistical analysis on removing Al-Mg impurities in wet-process phosphoric acid by complex-precipitation method[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2009, 41(6): 51-53.

[10] 吉乌里尼化学两合公司.湿法磷酸的纯化方法:CN98800222.1[P].1999-05-26.

[11] 黄伟九,张俊.溶剂沉淀法净化湿法磷酸技术的现状与进展[J].化工进展,1997(6):39-43.
HUANG W J, ZHANG J. Progress in the Field of Purifying Wet-process Phosphoric Acid by Solvent Precipitation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 1997(6): 39-43.

[12] 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):715-716,733,740.
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):715-716,733,740.

[13] 涂忠兵,杨林,赵漫茹,等.溶剂萃取法脱除湿法磷酸中Fe、Al、Mg的实验研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(10):37-42.
TU Z B, YANG L, ZHAO M R, et al. Experimental study on removal of Fe, Al and Mg from WPA by solvent extraction method[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(10): 37-42.

[14] 黄恒,辜其隆,罗攀,等.湿法磷酸净化萃取剂磷酸三丁酯的再生研究[J].生态产业科学与磷氟工程,2025,40(2):27-32,94.
HUANG H, GU Q L, LUO P, et al. Study on the regeneration of TBP as extractant for wet-process phosphoric acid purification[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(2): 27-32,94.

[15] 冉瑞泉,冯云飞,颜克春.溶剂萃取法净化湿法磷酸萃取率的影响因素研究[J].磷肥与复肥,2015,30(8):16-17.
RAN R Q, FENG Y F, YAN K C. Study on influencing factors on extraction rate in purification of wet-process phosphoric acid by solvent extraction process[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(8): 16-17.

[16] 张俊.清除净化湿法磷酸装置结垢的关键技术与应用[J].化工管理,2017(34):151.

[17] 汪家琼,蒋万明,孔繁余,等.固液两相流离心泵内部流场数值模拟与磨损特性[J].农业机械学报,2013(11):53-60.
WANG J Q, JIANG W M, KONG F Y, et al. Numerical Simulation of Solid-liquid Two-phase Turbulent Flow and Wear Characteristics of Centrifugal Pump[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013(11): 53-60.

[18] SHEN S H, ZHOU F Q, FU S C, et al. Optimization and test study of centripetal pump in disc-stack centrifuge based on flow field analysis[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, 153: 105200.

[19] BELL G R A, SYMONS D D, PEARSE J R. Mathematical model for solids transport power in a decanter centrifuge[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 107(1): 114-122.

[20] 孙启才,金鼎五.离心机原理结构与设计计算[M].北京:机械工业出版社,1987.

[21] 刘晔,胡煜纬,袁惠新,等.碟式分离机在润滑油净化中的应用[J].广东化工,2020,47(19):123-124,134.
LIU Y, HU Y W, YUAN H X, et al. Application of Disc Centrifuge in Lubricating Oil Purification[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(19): 123-124,134.

（上接第30页）

[14] HOUBEN S, MEMBRADO M M, VAN BELLEGHEM L, et al. Chemical recycling of nitrogen containing polymers: processes and industrial prospects[J]. Prog Polym Sci, 2025, 168: 102002.

[15] CHEN X L, ZENG F R, LI W X, et al. Durable flame-retardant, smoke-suppressant, and thermal-insulating biomass polyurethane foam enabled by a green bio-based system[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 162: 179-188.

[16] 王刚, 袁博, 贾蕊汀, 等. 生物基阻燃剂在高分子材料阻燃领域中的应用研究进展[J]. 塑料科技, 2025, 53(3): 168-175.
WANG G, YUAN B, JIA R T, et al. Application Research Progress in Bio-based Flame Retardants in Flame Retardants Field of Polymer Materials[J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(3): 168-175.

[17] ENGELS H W, PIRKL H G, ALBERS R, et al. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(36): 9422-9441.

[18] XU Z J, LIANG Y Y, MA X, et al. Recyclable thermoset hyperbranched polymers containing reversible hexahydro-s-triazine[J]. Nature Sustainability, 2020, 3(1): 29-34.

[19] MO Y P, CHENG Z R, XIE Y H, et al. A Bio-Based Polyol with Synergetic Phosphorous and Nitrogenous Effect for Constructing Intrinsic Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foam[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2024, 32(7): 3142-3158.

[20] DING H, HUANG K, LI S, et al. Synthesis of a novel phosphorus and nitrogen-containing bio-based polyol and its application in flame retardant polyurethane foam[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 128: 102-113.

[21] 瞿发海, 张振环, 查坐统, 等. 磷系阻燃剂阻燃机制及高分子材料阻燃技术研究进展[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(5): 71-79.
QU F H, ZHANG Z H, ZHA Z T, et al. Mechanism of phosphorus-based flame retardants and research progress on flame retardant technology for polymeric materials[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2025, 40(5): 71-79.

[22] WANG J, ZHOU S, ZHANG Q, et al. Tannic acid as cross-linker and flame retardant for preparation of flame-retardant polyurethane elastomers[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 181: 105454.

[23] SHEN C, SHAO R Q, WANG W, et al. Progress of flame retardant research on flexible polyurethane foam[J]. European Polymer Journal, 2024, 220: 113478.