萃取法净化湿法磷酸生产工艺及防腐蚀保护

袁圣娟，孙国超

（中国石化集团南京工程有限公司，江苏 南京 211100）

［摘 要］以云南祥丰金麦化工有限公司10万t/a湿法磷酸净化装置为例，详细介绍溶剂萃取法净化湿法磷酸的工艺流程、腐蚀特性和防腐材料的应用。该工艺以磷酸三丁酯为主要萃取剂，通过预处理、萃取、脱硫、洗涤、反萃及浓缩等工序，成功将含杂质的湿法磷酸提纯为工业级磷酸。重点分析萃取工序、浓缩工序等关键环节的腐蚀环境，指出高温、高浓度磷酸及萃取剂对设备的腐蚀挑战。实践表明，采用钢衬聚四氟乙烯复合衬里材料可有效解决浓缩闪蒸室的高温高真空腐蚀问题，显著延长设备使用寿命，降低投资与运行成本。该技术为湿法磷酸净化装置的防腐设计提供了可靠工程实践与材料选择依据。

［关键词］湿法磷酸净化；溶剂萃取；磷酸三丁酯；腐蚀防护；钢衬聚四氟乙烯

［中图分类号］TQ126.3+5 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2025）10-0062-07

Production process of purifying wet-process phosphoric acid by extraction and its corrosion protection

YUAN Shengjuan, SUN Guochao

(*Sinopec Nanjing Engineering Co., Ltd., Nanjing* 211100, *China*)

Abstract: Taking the 100 kt/a wet-process phosphoric acid purification unit of Yunnan Xiangfeng Jinmai Chemical Co., Ltd. as an example, the process flow, corrosion characteristics, and application of anti-corrosion materials of solvent extraction method for purifying wet-process phosphoric acid are introduced in detail. This process uses tributyl phosphate as the main extractant, and successfully purifies wet-process phosphoric acid containing impurities into industrial grade phosphoric acid through pretreatment, extraction, desulfurization, washing, reverse extraction, and concentration processes. The corrosion environment of key processes such as extraction and concentration is analyzed, and the corrosion challenges of high temperature, high concentration phosphoric acid, and extraction agents on equipment are pointed out. Practice has shown that the use of steel lined polytetrafluoroethylene composite lining material can effectively solve the high temperature and high vacuum corrosion problem of concentration flash evaporation chamber, significantly prolong equipment life, and reduce investment and operating costs. This technology provides reliable engineering practice and material selection basis for the anti-corrosion design of wet-process phosphoric acid purification equipment.

Key words: purification of wet-process phosphoric acid; solvent extraction; tributyl phosphate; corrosion protection; steel lined polytetrafluoroethylene

磷酸是磷化工产业链中的重要中间产品[1]。目前，磷酸的生产方法主要有热法和湿法两种。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。近年来，由于环保要求逐步提高，能源和电力供应紧张，热法磷酸的生产与发展已受到严重限制。湿法磷酸生产能耗低、成本低、生产过程污染较少，但产品磷酸中杂质较多，需经过进一步净化才可得到高纯度产品。湿法磷酸净化生产技术和装置在国外均已过关，完全实现了工业化生产，其产品质量可与热法磷酸媲美，已经大量取代热法磷酸[2]，净化湿法磷酸取代热法磷酸的优越性日益显著。在湿法磷酸净化研究中，我国也做了大量工作[3-5]。溶剂萃取法净化湿法磷酸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[6]。目前，我

［收稿日期］2025-04-24

［作者简介］袁圣娟(1990-)，女，河北衡水人，工程师，主要从事磷化工的研究及设计工作。

国溶剂萃取法净化湿法磷酸技术开发也已进入工业化生产阶段，并趋于成熟。

在大型湿法磷酸和磷复肥生产企业中，利用湿法磷酸为原料净化后生产工业级、食品级磷酸及其磷酸盐，使得湿法磷酸得到合理的分级利用，提高了产品附加值，减少了能源浪费和环境污染，增加了企业经济效益。湿法磷酸净化后的残液可以用来生产肥料，不产生磷资源损耗。在《国家中长期科学和发展规划纲要》中，肥盐结合可以实现磷资源综合利用，符合科学发展观和循环经济的发展要求，属于制造业领域基础原材料的优先主题。

四川大学成功开发了溶剂萃取法精制工业磷酸成套技术，该技术能够得到纯度较高的产品，具有流程短、投资省、脱硫彻底、成本低、萃取溶剂易分离且不需精馏回收、操作稳定、弹性大、装备完全国产化等优势。云南祥丰金麦化工有限公司采用四川大学技术已建成10万t/a工业磷酸净化装置，现对10万t/a工业磷酸净化装置做以下介绍。

1　湿法磷酸净化装置工艺流程

原料浓缩磷酸的组成如表1所示。

表1　原料湿法浓缩磷酸组成

Table 1　The composition of concentrated phosphoric acid raw material　%

$w(P_2O_5)$	$w(Ca^{2+})$	$w(SO_4^{2-})$	$w(Fe^{3+})$	$w(F^-)$	$w(H_2O)$
46	0.086	3.422	0.428	0.526	45.39
$w(Mg^{2+})$	$w(Al^{3+})$	$w(Si)$	$w(As)$	$w(Zn^{2+})$	w(固)
1.176	0.893	0.011	0.005	0.063	2

该装置以$w(P_2O_5)$为46%的浓缩磷酸为原料，以磷酸三丁酯为主要萃取剂，采用“湿法磷酸预处理—萃取—萃取有机相脱硫—洗涤—反萃—萃取剂再生”的工艺，分别得到反萃稀酸和萃余酸。萃余酸去下游装置生产肥料级粉状磷酸一铵（MAP），反萃稀酸采用双效真空浓缩工艺脱砷、脱色后生产工业级磷酸。工艺流程如图1所示。

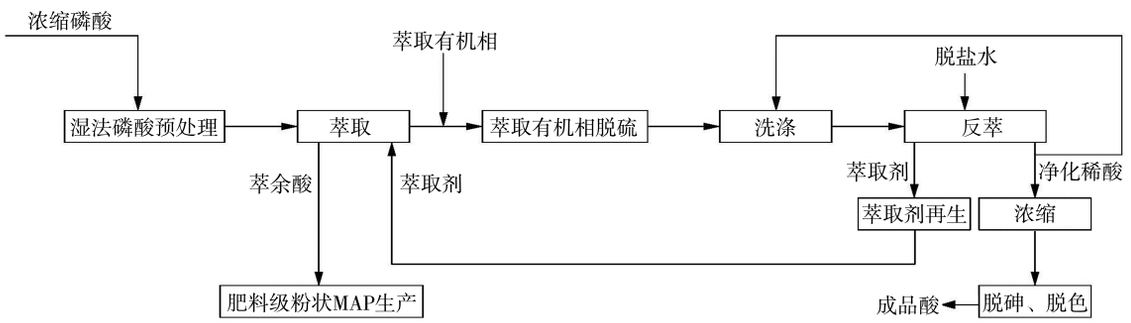

图1　湿法磷酸净化工艺流程

Fig. 1　Purifying process flow of wet-process phosphoric acid

1.1　湿法磷酸预处理

湿法磷酸预处理的目的是通过过滤降低磷酸中的固含量，滤液自流到预处理酸槽后送罐区预处理酸沉降槽；滤渣用生产水调浆后送原湿法磷酸装置罐区浓磷酸槽或反应槽。

1.2　萃取

来自罐区预处理酸沉降槽的$w(P_2O_5)$ 46%的磷酸依次进入萃取槽、萃取缓冲槽，萃取剂与磷酸在槽内逐级逆流接触，磷酸进入有机萃取剂中被萃出，称为萃取有机相；杂质离子则留在水相中，称为萃余酸。新鲜萃取剂从四级萃取槽补入，然后依次进入四级萃取缓冲槽、四级分相槽、三级萃取槽、三级萃取缓冲槽、三级分相槽、二级萃取槽、二级萃取缓冲槽、二级分相槽、一级萃取槽、一级萃取缓冲槽、一级分相槽，负载磷酸的萃取有机相进入脱硫工序。$w(P_2O_5)$ 46%的磷酸则从一级萃取槽进入，与萃取剂流程相反。经四级澄清分相后，得到的萃余酸（$w(P_2O_5)$约24%）去下游肥料级粉状磷酸一铵生产装置。

1.3　萃取有机相脱硫

硫酸法生产的湿法磷酸中硫酸根杂质含量最多，而工业磷酸对硫酸根杂质含量的要求又比较严格。因此，在湿法磷酸净化过程中，使用溶剂萃取法和化学沉淀法相结合的工艺除去硫酸根离子，以满足HG/T 4069—2022《工业湿法净化磷酸》工业磷酸产品硫酸根离子的要求。

该工艺采用磷酸三丁酯为萃取剂，磷酸被萃取进入有机相从而与留在水相的杂质分开。该萃取剂对阳离子的去除效果较好，但对阴离子的选择性萃取能力较弱，而原料湿法磷酸中硫酸根质量分数达3.422%，因此萃取有机相中，会有一定含量的硫酸根，这些硫酸根仅靠萃取–洗涤–反萃的过程无法充

分去除，需要采用化学方法去除。碳酸钡脱除硫酸根的效果非常好，但由于硫酸钡在结晶过程中极易爆发成核，晶体粒径普遍较小，难以过滤。郑卓超[7]的研究表明，钙离子能促进硫酸钡晶体粒径增大，利于硫酸钡晶体团聚。从经济角度考虑，碳酸钙的价格便宜，成本更低。

使用溶剂萃取法和化学沉淀法相结合的工艺，先用萃取剂萃取磷酸，同时部分硫酸根萃取到有机相中，用来自洗涤塔的洗涤酸将碳酸钡、碳酸钙配成酸溶液，萃取有机相在粗脱硫槽中与钙盐酸液充分混合并发生沉降反应，粗脱除硫酸根，混合料浆在粗脱硫分相槽中澄清分相，下层渣浆用压滤机压滤。粗脱硫后的萃取有机相溢流到精脱硫槽与钡盐酸溶液充分混合并发生沉降反应，进一步脱除硫酸根，混合料浆在精脱硫分相槽中澄清分相，下层渣浆用膜过滤器过滤，得到的底部浓浆与粗脱硫渣浆一起用压滤机压滤，压滤干渣送去界外。

磷酸三丁酯对F^-的分配系数很小，几乎不萃取氟离子[8]。本装置原料湿法磷酸中F^-含量较小，在脱硫过程中加入的钙离子和钡离子，也可以生成少量的氟硅酸钙或氟硅酸钡，使氟沉淀下来；而且在磷酸浓缩工序中，可采用真空浓缩法脱去部分氟，故不再使用化学法单独脱氟。

1.4 洗涤

精脱硫后的萃取有机相中会残留微量的硫酸根，也会有微量的钙、钡离子，为保证有机相中磷酸的品质，必须对萃取有机相进行洗涤。精脱硫后的有机相与净化后的部分反萃稀磷酸在洗涤塔中逆流接触洗涤，由于反萃稀磷酸中硫酸根、钙离子、钡离子的含量几乎为零，因此有机相中残留的硫酸根、钙离子、钡离子会在浓度差的推动下进入反萃稀磷酸中，从而进一步降低有机相中硫酸根、钙离子、钡离子浓度。同时，精脱硫有机相在分相过程中，会有一些微细的颗粒夹带在有机相中未能完全分离，在洗涤塔中重新分相时，这些微粒也会转移到反萃稀磷酸中，从而去除有机相中的颗粒物。从洗涤塔底分离出的洗涤酸去配制碳酸钙、碳酸钡溶液，塔顶分离的萃取有机相去一级反萃塔塔底。

1.5 反萃

洗涤塔顶部的萃取有机相进入一级反萃塔，与从二级反萃塔底部流出的酸液逆流接触，萃取有机相从塔顶部流至二级反萃塔。来自界外的脱盐水和浓缩工段产生的冷凝液混合加热后，与来自一级反萃塔的萃取有机相在二级反萃塔中逆流接触，塔底得到的反萃稀磷酸送罐区储存。同时，萃取剂得到再生，大部分萃取剂送萃取剂循环槽，经换热后进入萃取工序循环使用，小部分萃取剂送去再生。

1.6 萃取剂再生

金属离子及有机物在萃取工序中也会进入萃取剂中，并在循环使用过程中不断积累，造成萃取剂的萃取率降低，分相困难，还会在反萃时进入产品，影响产品品质。为保证萃取工序的分相及磷酸产品色度，应对循环使用的萃取剂进行脱色处理[9]。工业上一般采用吸附法脱色，脱色剂应对有机质具有很好的选择性和较大的吸附能力，且脱色剂本身不会和磷酸、萃取剂发生反应[10]。活性炭正好符合上述要求，且价格低、易量产，在工业上应用也较多。

从二级反萃塔塔顶溢流出的小部分萃取剂在萃取剂再生槽中与活性炭、质量分数5%的NaOH溶液进行反应再生，再生后的萃取剂用压滤机压滤，滤渣外排，滤液进入再生分相槽，在再生洗涤塔中用冷凝液进一步洗涤，洗涤后回系统使用。

1.7 磷酸浓缩

磷酸浓缩工艺流程如图2所示。

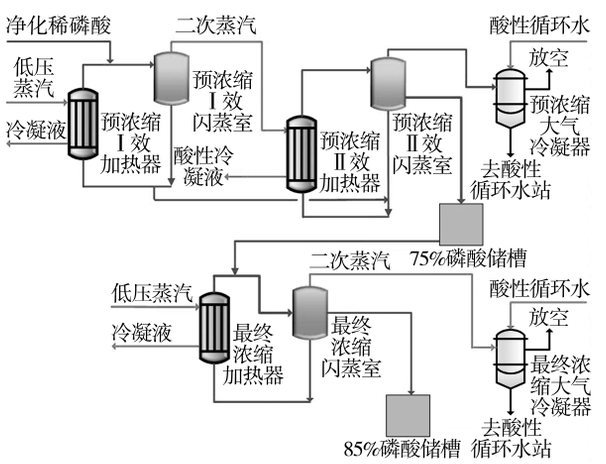

图2 磷酸浓缩工艺流程

Fig. 2 Process flow of phosphoric acid concentration

采用两效蒸发技术将$w(P_2O_5)$ 26%～28%的稀磷酸浓缩到$w(H_3PO_4)$ 75%，其每级过程与单级蒸发类似。浓缩循环回路由闪蒸室、循环泵、加热器及附属管道组成。使用0.4 MPa的低压蒸汽作为Ⅰ效加热器热源，使用Ⅰ效闪蒸室中蒸发的二次蒸汽作为Ⅱ效加热器热源。蒸汽冷凝液分别进入冷凝水槽，经泵送至罐区冷凝水槽。Ⅱ效闪蒸室中蒸发的二次蒸汽去预浓缩大气冷凝器，使用酸性循环水直接冷凝其中的水汽，不凝气经真空泵后放空。

将$w(H_3PO_4)$ 75%的磷酸浓缩至$w(H_3PO_4)$ 85%的循环回路同样由闪蒸室、循环泵、加热器及附属管道组成。使用0.4 MPa的低压蒸汽作为加热热源，闪蒸室中蒸发的二次蒸汽去最终浓缩大气冷凝器，使用酸性循环水直接冷凝其中的水汽，不凝气经最终浓缩真空泵后放空。

$w(H_3PO_4)$ 75%的H_3PO_4浓缩工艺条件：Ⅰ效闪蒸，115 ℃，常压；Ⅱ效闪蒸，90 ℃，10～13 kPa（表压）。$w(H_3PO_4)$ 85%的H_3PO_4浓缩工艺条件：120 ℃，6～8 kPa（表压）。

1.8 脱砷、脱色

该工艺采用P_2S_5对磷酸进行脱砷处理[11]。磷酸中的砷主要源自磷矿，在湿法磷酸中主要是以砷酸（H_3AsO_4）和亚砷酸（H_3AsO_3）的形式存在，因砷酸及其盐氧化性不强，向湿法磷酸中加入P_2S_5时As^{5+}首先被还原成As^{3+}，然后再发生反应生成As_2S_3、S及PbS等硫化物[12]，上述硫化物在磷酸中的溶解度很低，以沉淀形式析出，经过滤除去，从而达到脱除磷酸中砷及重金属的目的。发生的化学反应如下：

$$P_2S_5 + 8H_2O = 5H_2S\uparrow + 2H_3PO_4; \quad (1)$$

$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + H_2O + S\downarrow; \quad (2)$$

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S = 6H_2O + As_2S_3\downarrow; \quad (3)$$

$$Pb^{2+} + S^{2-} = PbS\downarrow。 \quad (4)$$

湿法磷酸通常会夹带一些有机杂质，使磷酸呈现颜色，在磷酸浓缩后颜色会更加明显，为符合HG/T 4069—2022《工业湿法净化磷酸》产品色度要求，需要对$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸进行脱色处理。该工艺采用活性炭来吸附酸液中的有机物。

该工艺采用少量冷却降温后的$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸来配制P_2S_5溶液，因为P_2S_5与水反应生成H_3PO_4，溶液中的H_3PO_4会抑制反应的进行，减少H_2S的大量逸出。配制好的酸溶液与大量的$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸在脱砷槽中进行脱砷反应。脱砷后溢流至脱色槽与活性炭进行脱色处理。脱色后的磷酸溶液溢流至曝气槽，将空气鼓进曝气槽顶部内伸管，将曝气槽内未反应的H_2S气体吹脱出来并送至尾气洗涤塔，用质量分数5%的NaOH溶液进行两级碱洗，气体达标后经烟囱排放。脱色酸用过滤器过滤，滤液送曝气塔再次吹脱H_2S气体，经降温后送罐区储槽，底部稠浆用压滤机压滤，滤渣作为危废外送处理。

2 腐蚀环境分析

萃取法净化湿法磷酸生产中的腐蚀性主要体现在磷酸的腐蚀性和萃取剂的腐蚀性。

2.1 预处理工序腐蚀环境分析

预处理工序介质为湿法磷酸，腐蚀性环境同湿法磷酸。湿法磷酸由于含有多种杂质使得其腐蚀性变得复杂，加速材料腐蚀的杂质有SO_4^{2-}、Cl^-、F^-。

SO_4^{2-}：主要是为使磷矿完全分解而加入的过量硫酸所致，单独作用时对材料的腐蚀性较小，但和Cl^-、F^-共同作用时会加剧材料的腐蚀[13]。

Cl^-：能吸附在金属表面，阻碍金属表面形成钝化膜，加快腐蚀。当$w(Cl^-)$小于0.02%时，对金属材料的腐蚀影响不大，当$w(Cl^-)$大于0.08%时，Mo_3Ti和316L都会发生严重的点蚀[13]。

F^-：半径较小，能与多种金属离子形成络合物。如果原料矿中氟含量较高而硅（磷矿中的活性SiO_2能与HF反应生成四氟化硅或氟硅酸）、铝（与氟离子生成复盐）、镁（与氟离子生成复盐）含量较低，则溶液中游离态的氟含量会较高，显著增加钝化态下不锈钢的腐蚀速度，并减慢不锈钢表面的钝化速度，加速对材料的腐蚀。

减缓材料腐蚀的杂质有活性SiO_2、Al^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}等。Fe^{3+}对不锈钢表面钝化膜的形成有促进作用，当磷酸中铁质量分数大于1%时，能降低磷酸对不锈钢的腐蚀。

2.2 萃取工序腐蚀环境分析

磷酸净化的萃取过程温度通常在50～60 ℃，主要设备有萃取槽、萃取缓冲槽、分相槽、脱硫槽、洗涤塔及反萃塔等，均为常压操作。腐蚀介质为稀磷酸、萃取剂和萃取有机相（萃取剂和稀磷酸的混合物）。

萃取工序磷酸的浓度不高，$w(P_2O_5)$通常在25%左右，但萃取剂的存在使得设备及管道的材料不同于湿法磷酸生产，不能使用衬胶、衬塑料等普通非金属衬里材质。若生产工业级磷酸可采用316L不锈钢材质，或2205、2507等双相钢材质；若生产食品级磷酸，为避免金属离子进入酸中影响磷酸品质，可采用衬聚四氟乙烯（PTFE）材质的设备和管线。

早期萃取工序操作环境中大多能闻到萃取剂的气味，现行的设计通过对挥发逸出的萃取剂进行负压收集及冷凝回收，改善了操作环境，并回收了萃取剂。因有萃取剂逸出的可能，萃取工序的建筑物防腐应尽量减少使用油漆。

2.3 浓缩工序腐蚀环境分析

浓缩工序中因磷酸浓度较高，工艺操作温度也

较高，普通的316L不锈钢材质无法耐受高温磷酸（> 60 ℃）的腐蚀。早期，厂家采用904L来制造浓缩部分的换热器、闪蒸室等关键设备，通过对成品（$w(H_3PO_4)$ 85%）中金属离子的检测，推测在生产过程中有金属离子自设备和管道进入成品磷酸中，导致浓缩磷酸无法达到食品级磷酸的要求。石墨材质较稳定，可用于闪蒸室的制作，但设备的规格不易做大，且石墨设备价格相对较高，越来越多的厂家在闪蒸室选型时选用钢衬聚四氟乙烯复合衬里。

2.4 罐区腐蚀环境分析

鉴于大型储罐使用钢衬聚四氟乙烯复合衬里有衬里脱落的风险，目前大多数厂家的$w(H_3PO_4)$ 75%和85%的磷酸贮罐采用2205材质，这就要求送入罐区储存的$w(H_3PO_4)$ 75%和85%的磷酸需进行冷却处理，将温度降至60 ℃以下。

3 防腐蚀材料

3.1 磷酸净化装置中常用的耐腐蚀合金

磷酸净化装置中常用的防腐蚀材料与湿法磷酸装置基本相同，但在$w(H_3PO_4)$ 75%或85%的磷酸浓缩工况下，对材料的耐腐蚀要求变高，从使用效果看，应优先考虑钢衬聚四氟乙烯复合衬里或石墨材质。其他工况可以使用316L、2205、2507、CD4MCu和904L等耐蚀合金材料。常用合金的化学成分见表2。

表2 常用合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of common alloy %

种类	w(C)	w(Ni)	w(Cr)	w(Mo)	w(Cu)	w(N)
316L	≤0.03	10.0 ~ 14.0	16.0 ~ 18.0	2.00 ~ 3.00		
904L	≤0.02	24.0 ~ 27.0	19.0 ~ 22.0	4.00 ~ 5.00	1.00 ~ 2.00	
2205	≤0.03	4.50 ~ 6.50	21.0 ~ 23.0	2.50 ~ 3.50		0.08 ~ 0.20
2507	≤0.03	6 ~ 8	24 ~ 26	3 ~ 5		0.24 ~ 0.32
CD4MCu	≤0.04	4.75 ~ 6.00	24.5 ~ 26.5	1.75 ~ 2.25	2.75 ~ 3.25	

工程上，合金材料的耐腐蚀性主要归结于自身的热力学稳定性、钝化和形成有保护作用的腐蚀膜。加入适当的合金元素，可以进一步提高材料的热力学稳定性，或提高材料钝化能力及形成表面保护膜的能力，从而提高材料的耐蚀性[14]。

Cr、Ni、Mo是提高合金耐磷酸腐蚀能力的主要合金元素。Cr能提高钢在磷酸中的钝化能力，从而降低腐蚀速度。Mo能显著提高钢在还原性介质和含氯离子介质中的耐腐蚀性，含Mo合金材料在磷酸中有优良的耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能。Ni是奥氏体形成元素，能使钢获得良好的耐腐蚀性能和机械性能。

316L是普通Cr–Ni奥氏体不锈钢，是二水法湿法磷酸装置生产中的常用材料。Mo的存在使其耐磷酸及氯化物的腐蚀性能明显提高，但耐磨性较差。在80 ℃以下，$w(Cl^-)$ ≤0.03%时316L具有较好的耐腐蚀性。

904L是高合金Cr–Ni奥氏体不锈钢，w(Ni) 高达25%。其耐氯离子腐蚀能力较普通Cr–Ni奥氏体不锈钢好。904L可用于$w(Cl^-)$ ≤0.05%的磷酸，可用于制造搅拌桨、槽罐和磷酸泵，但不适合制造固含量较高、磨损严重的磷酸料浆泵。

CD4MCu属于双相不锈钢，其组织中铁素体和奥氏体约各占一半，耐腐蚀和耐磨损性能较强，优于普通Cr–Ni奥氏体不锈钢，部分性能优于904L，适合用来制作稀磷酸泵和浓磷酸泵（尤其在磷酸含有固体的情况下）的叶轮、壳体和轴套等。

2205双相不锈钢具有适中的化学成分，具有优良的耐腐蚀性能和力学性能。在含Cl^-的工况下，2205的抗腐蚀性能与904L相当，远优于316L。2205具有较高的耐高氯磷酸腐蚀性能，若磷酸中同时存在Cl^-和F^-时，2205双相不锈钢的耐腐蚀性能也比316L好[15]。当前，2205价格略高于316L，远低于904L，是用来制造磷酸搅拌桨、槽罐和泵的优良材料。

2507不锈钢的合金成分比2205更高，含有更多的铬、镍、钼和氮等元素，具有更高的机械强度和抗腐蚀性能。一般环境下，2507不锈钢的耐腐蚀性能比2205更好，对氯化物、硫化物和其他有害物质具有更好的抵抗力，另外还具有更高的冲击韧性和塑性，可以承受更高的压力和温度。

3.2 磷酸净化装置中常用的非金属材料

磷酸净化装置在$w(H_3PO_4)$ 75%或85%的磷酸浓缩工况下，耐腐蚀要求变高，应优先考虑聚四氟乙烯复合衬里材料或石墨材质。

聚四氟乙烯复合材料，具有出色的耐腐蚀性、耐热性、电绝缘性、自润滑性、不黏性、耐大气老化性，以及低摩擦系数等优异特性[16]。工业中，常被作为防腐涂层、防老化涂层、容器内衬、管材内衬等，广泛应用于建筑、化工、机械等众多领域[17]。

钢衬聚四氟乙烯复合衬里的大型储槽中主要包括内部的聚四氟乙烯复合衬里和金属外壳，由于两者膨胀系数差异较大，导致聚四氟乙烯复合衬里膨胀时，常常对板材进行拉扯，使板材出现断裂的现象，特别是在容器的两端部位。板材断裂会不断对衬里造成干扰，导致衬里逐渐损坏，最终使整个容器无法正常使用[18]。钢衬聚四氟乙烯复合衬里大型防腐蚀容器有衬里脱落的风险，使用较少。在磷酸净化装置中，钢衬聚四氟乙烯复合衬里主要用于小型储槽、泵、管道、管件、阀门等设备，也广泛用作垫片、密封环等。

石墨是一种比较特殊化的非金属材料，已成为化工防腐设备制造中非常理想的材料。石墨有着非常好的物理机械性能以及加工性能，同时具备非常优质、难得的耐腐蚀性，导热率较高。石墨制化工设备类型较多，在磷酸净化装置中的应用有以下几类。

换热器类：是应用领域最广、使用量最大的一类，主要使用的是列管式和块孔式换热器。

列管式换热器结构简单，制造方便。石墨材料利用率高，单位换热面积造价低于其他结构形式，用于处理量较大的换热过程[19]。流体阻力小，允许使用的压力较低。传热效率低于块孔式换热器。由于管子、管板和黏结剂的热膨胀系数不一致，使用中在温度、应力作用下，接缝易损坏，所以允许的使用温度较低。

块孔式石墨换热器由石墨块体承受主要压应力，充分利用石墨材料抗压强度高的特点，提高操作压力。设备结构紧凑，占地面积小；适应性强，可用于加热、冷却、蒸发等化工过程；零件的互换性好，采用“积木式”的可拆卸组合结构，拆卸、安装、清洗、检修和运输方便；不需要用黏结剂连接，因此可在较高温度下使用，寿命较长；传热系数较高。

塔类：主要有筛板塔、泡罩塔、闪蒸室等。

泵类：主要有轴流泵、离心泵等，用于输送温度较高、浓度较高的磷酸。

管道、管件：主要指已系列化的石墨管、弯头、管端盖等。

3.3 $w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸浓缩闪蒸室的腐蚀控制

浓缩闪蒸室是制备$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸的关键设备，其耐腐蚀性能严重影响闪蒸室的使用寿命，有效解决其防腐蚀问题成了行业的迫切需求。

前几年，$w(H_3PO_4)$ 85%磷酸的制备工艺技术和设备均为国外垄断，国内少数生产厂家也是引进国外工艺技术和装备。随着国内生产工艺技术逐渐成熟和市场需求逐步扩大，对生产设备的国产化需求十分紧迫，国内设备生产厂家也不断加强研发，推出相应的设备，并相继投入应用，但效果与国外同类产品相比仍有差距。下面就国内外设备情况进行分析比较。

（1）$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸浓缩闪蒸室的工艺条件，工作温度为110～130 ℃，真空度为6～8 kPa，磷酸含有氟、氯、硫、砷及其他腐蚀性介质，就腐蚀性而言是一种混酸，在高温条件下其腐蚀机制极其复杂，腐蚀强度极高，在金属材料中难以选择一种合金材料来抵抗腐蚀，因此国内外都采取非金属材料和金属材料复合的办法来解决此腐蚀问题。

（2）国外$w(H_3PO_4)$ 85%的H_3PO_4浓缩闪蒸室采用石墨加钢壳体的结构来制作，石墨有良好的耐腐蚀性和耐热性，但结构强度差，所以外部用钢壳体加强，这样既能达到防腐、耐温的要求，又能满足结构强度要求，设备在实际使用中取得比较好的效果，为国外厂家大量采用。但由于石墨块的多孔性结构，要达到防渗漏，不仅要在高压下压缩，还必须用树脂浸渍将微孔堵塞才能达到防渗漏效果，其使用效果受到石墨密度、浸渍树脂的性能及浸渍技术的制约。国外采用的树脂性能和浸渍技术均比较先进，其生产的钢衬石墨浓缩闪蒸室使用效果比较稳定，运行状态较好，但价格昂贵，投资巨大。

（3）国内近年来也开始采用钢衬石墨技术生产$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸浓缩闪蒸室，取得了一定的效果，但与国外相比，还存在着使用寿命相对较短、设备价格较高等问题。其主要原因是浸渍树脂的性能和浸渍技术与国外产品存在较大差距，使用时出现树脂在高温、高真空作用下从石墨微孔中析出，使得石墨的防渗性失效，酸从微孔中渗出。同时析出的树脂又成了污染源，增加了产品杂质，降低了产品品质。因此国产钢衬石墨磷酸浓缩闪蒸室生产工艺仍需改进，以满足$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸生产工艺的需求。

（4）无锡氟士德防腐科技有限公司在2014年推出的钢衬聚四氟乙烯复合衬里结构的$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸浓缩闪蒸室，经过到目前8年左右时间和多个厂家的应用，取得了令人满意的效果。众所周知，聚四氟乙烯具有优良的耐腐蚀、耐高温、高纯无杂质等优良特点，尤其针对$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸浓缩闪蒸室这样的复杂混酸环境，其优越性更

加显著。既能满足防腐蚀要求，也不产生任何金属杂质，不会对精制酸产生任何污染。聚四氟乙烯表面光洁，不会产生附着和结垢，耐久性好，使用长期稳定，对$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸浓缩闪蒸室而言是一种极为理想的防腐蚀材料。但聚四氟乙烯的热膨胀系数比钢材大近10倍，机械性能也相对弱一些，采用常规的复合衬里方法不能满足$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸浓缩闪蒸室高温高真空要求，在这个基础上，该公司创新发明了一种新的衬里工艺，采用衬里外侧抽真空方式，尽可能使衬里内外真空度基本相同，防止因内侧真空、外侧常压导致衬里脱离钢体，有效解决了常规衬里工艺耐不住高温高真空的问题。近几年来，在不断的生产实践中，钢衬聚四氟乙烯复合衬里磷酸浓缩闪蒸室得到更加广泛的应用，产品技术水平不断提高，日臻完善，为成功解决$w(H_3PO_4)$ 85%的磷酸浓缩闪蒸室的腐蚀问题闯出了一条新路。

4 结语

通过云南祥丰金麦化工有限公司年产10万t/a湿法磷酸净化装置的生产情况可以得出如下结论：溶剂萃取法精制湿法磷酸工艺流程简单，操作性强，技术成熟可靠，设备运行稳定，适合大规模生产；该技术先进，与传统磷化工企业相比，企业具有更强的竞争优势；应扩大非金属材料代替金属材料的使用范围，使用聚四氟乙烯复合衬里设备，可以降低成本，节省投资。

[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] 宁培栋.净化湿法磷酸的生产与应用[J].磷肥与复肥，1997(1)：39-43.

[3] 温倩.我国湿法磷酸净化技术及其工业化进展[J].化学工业，2012，30(8)：20-23.
WEN Q. Development in Technology and Industry of Purification of Wet-process Phosphoric Acid in China [J]. Chemical Industry，2012，30(8)：20-23.

[4] 李翠莲，杨碧云.湿法磷酸净化技术及发展[J].资源节约与环保，2019(3)：4.

[5] 方竹堃，杨文娟，彭桦，等.湿法磷酸净化技术概述[J].云南化工，2021(11)：29-30.
FANG Z K，YANG W J，PENG H，et al. Purification technology of wet phosphoric acid[J]. Yunnan Chemical Technology，2021(11)：29-30.

[6] 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.

[7] 郑卓超.净化磷酸有机相脱硫的工艺研究[D]. 成都：四川大学，2021.
ZHENG Z C. Study on the removal of sulfate ion in the organic phase loaded with phosphoric acid [D]. Chengdu：Sichuan University，2021.

[8] 李鑫，丁一刚，杨昌炎，等.萃取剂在湿法磷酸净化中的选择性研究[J]. 化工矿物与加工，2010(3)：6-7.
LI X，DING Y G，YANG C Y，et al. Research on the selectivity of four kinds of extractant in the wet-process phosphoric acid[J]. Industrial Minerals & Processing，2010(3)：6-7.

[9] 龚海燕.杂质对磷酸萃取过程的影响研究[D].成都：四川大学，2006.

[10] 张颖.磷酸三丁酯—煤油体系脱色活性炭再生及吸附性能研究[D].重庆：三峡学院，2023.

[11] 骆德池.由工业磷酸连续操作生产食品级磷酸[J].硫磷设计与粉体工程，2005(6)：27-29.
LUO D C. Production of Food Grade Phosphoric Acid by Continuous Operation of Industrial Phosphoric Acid[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering，2005(6)：27-29.

[12] 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 H N. Experimental study and technical application of WPA pretreatment process [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2020，35(5)：27-30.

[13] 郭有兴.不锈钢在湿法磷酸生产中耐腐蚀性评析[J].硫磷设计与粉体工程，1996(3)：42-45.

[14] 左禹，熊金平.工程材料及其耐蚀性[M].北京：中国石化出版社，2008.

[15] 刘焕安，叶际宣.湿法磷酸工业用典型氮合金化双相不锈钢评述[J].腐蚀科学与防护技术，2012，24(5)：365-367.
LIU H A，YE J X. Review on Nitrogen Alloyed Dual Stainless Steels for Wet Processing of Phosphoric Acid Production [J]. Corrosion Science and Protection Technology，2012，24(5)：365-367.

[16] 任夫健.钢衬聚四氟乙烯设备的加工、设计与应用[J].塑胶工业，2003(6)：19-20.

[17] 刘海辉，张兴祥，王宁.四氟乙烯基可熔融加工全氟聚合物研究进展[J].化工新型材料，2010，38(1)：1-4.
LIU H H，ZHANG X X，WANG N. Advances in melt processing perfluorinated polymers base on tetrafluoroethylene [J]. New Chemical Materials，2010，38(1)：1-4.

[18] 薛光磊，陈璐，郭琦，等.聚四氟乙烯衬里大型防腐蚀容器的特点、技术性能及其应用分析[J].产业与科技论坛，2017，16(10)：43-44.

[19] 王振民，殷志军.石墨制换热、吸收设备在纯碱行业中的应用[J].纯碱工业，2006(3)：47-48.