文章编号:1674-2869(2025)05-0502-06

膜技术在萃余酸梯级利用中的应用研究

张贺贺[1],郎剑涛[2],马 航[2],刘文彪[2],李 亮[1],季家友*[1]
1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205;
2. 云天化股份有限公司研发中心,云南 昆明 650228

摘 要:针对磷酸萃取工业中萃余酸因固相含量高、残留有机萃取剂及重金属离子富集而导致的资源化利用技术瓶颈,本研究设计了预处理+超滤+纳滤的三级耦合净化工艺,集成了气浮-板框压滤与40 nm碳化硅陶瓷膜超滤-耐酸膜纳滤装置,对萃余酸进行脱杂与组分梯级分离。结果表明:预处理阶段采用气浮-板框压滤技术,成功实现悬浮体系中粒径大于100 μm颗粒的有效沉降分离,同步完成44.37%有机溶剂的脱除;碳化硅超滤膜单元对萃余酸中磷元素回收率超过95%,截留液固相含量低于检测限,且未检出磷酸三丁酯残留,平均膜通量稳定维持在500 L/(h·m^2);纳滤单元进一步将总磷回收率提升至53.5%以上,其平均通量达6.4 L/(h·m^2),关键性指标倍半氧化物与五氧化二磷质量比降低至0.02。预处理与膜分离组合工艺实现萃余酸有价组分高值转化和综合利用,产品可用于生产磷酸二铵等高附加值产品。

关键词:萃余酸;湿法磷酸;纳滤;超滤;高值化利用
中图分类号:TQ126.3 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202503005

Application of membrane technology in the cascade utilization of raffinate acid

ZHANG Hehe[1], *LANG Jiantao*[2], *MA Hang*[2], *LIU Wenbiao*[2], *LI Liang*[1], *JI Jiayou*[*1]
1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Research and Development Center of YunnanYuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China

Abstract: To address the resource utilization challenges of raffinate acid in the phosphate extraction industry—caused by its high solid content, residual organic extractants, and enrichment of heavy metal ions—this study designed a three-stage integrated purification process including pretreatment, ultrafiltration (UF), and nanofiltration (NF). Specifically, this process used air flotationand plate-and-frame filter press in the pretreatment stage, 40 nm silicon carbide (SiC) ceramic membrane UF and acid-resistant membrane NF units to remove impurities and achieve cascade separation of components in the raffinate acid. The results demonstrated that the pretreatment stage effectively separated particles larger than 100 μm via sedimentation while simultaneously removing 44.37% of the organic solvents. The SiC ultrafiltration membrane unit achieved a phosphorus recovery rate exceeding 95%. The retentate showed solid content below the detection limit and no detectable tributyl phosphate (TBP) residues, with a stable average flux of 500 L/(h·m^2). The nanofiltration unit further enhanced cumulative total phosphorus recovery rate to over 53.5%, achieving an average flux of 6.4 L/(h·m^2) and reducing the critical mass ratio of sesquioxides to P_2O_5 to 0.02. The combined pretreatment and membrane separation process enables high-value conversion and comprehensive

收稿日期:2025-03-10
基金项目:国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目(U24A20554);湖北省重点研发专项(2023BAB100);贵州省重大专项(黔科合重大专项字[2024]012)
作者简介:张贺贺,博士研究生。Email:969374819@qq.com
***通信作者**:季家友,博士,教授。Email:Jijy@wit.edu.cn
引文格式: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.

utilization of valuable components in raffinate acid. The resulting products can be used to manufacture high-value products such as diammonium phosphate.

Keywords: raffinate acid; wet-process phosphoric acid; nanofiltration; ultrafiltration; value-added utilization

作为全球最大的磷化工生产国，我国磷矿石年开采量长期占全球总量的40%以上，磷化工产业规模已突破万亿元。截至2023年，全国已建成的溶剂萃取法净化磷酸装置产能达250万t/a，其中云南、贵州、湖北三省产能占比超过75%。该工艺路线以磷酸三丁酯（tributyl phosphate，TBP）为萃取剂，通过多级逆流萃取实现磷酸纯化，所得精制磷酸可作为电子级磷酸、食品添加剂及磷酸铁锂前驱体的核心原料，有力支撑了新能源、集成电路等战略性新兴产业发展[1-2]。然而，该工艺存在显著物料失衡问题，每生产1 t净化磷酸即副产（0.95±0.05）t萃余酸，萃余酸典型组成为P_2O_5与Fe_2O_3、Al_2O_3、MgO等金属化合物，并含有0.5%~1.8%的残留TBP及胶体硅等悬浮物，萃余酸中Fe_2O_3+Al_2O_3+MgO与P_2O_5的质量比[m(Fe_2O_3+Al_2O_3+MgO)/m(P_2O_5)，MER]高达0.15~0.25，远超工业磷酸国家标准[3-5]，已成为制约磷化工行业可持续发展的重大环境挑战。

膜分离技术具有节能、高效、简单、造价较低、易于操作等特点，可代替传统的精馏、蒸发、萃取、结晶等分离方法，被公认为是21世纪最有发展前景的分离技术之一[6-7]。Huang等[8]利用纤维球过滤（fiber filtration，FF）、超滤（ultrafiltration，UF）和反渗透（reverse osmosis，RO）装置联合开发了一套用于半导体废水回收三阶段系统，FF装置可去除95.8%的悬浮固体，经UF处理后可将浊度从30 NTU降到0.6 NTU以下，经RO装置处理后，出水电导率、浊度和总溶解度分别下降至69.2 μS/cm、0.06 NTU和53.5 mg/L以下。桑长波[9]将处理系统改造为物化法-膜分离技术的新型处理工艺，采用DF微滤膜装置，微滤膜兼有沉淀和过滤的作用，可代替传统的沉淀和过滤系统，DF膜可将重金属质量浓度降低至0.1 mg/L，重金属去除率达99%以上。Khaless等[10]评估使用预改性纳滤膜对预处理后的工业磷酸进行膜净化工艺的效率，该膜通过沉积高分子量的聚乙烯亚胺阳离子聚合物进行功能化处理，从而提高膜的分离效率、选择性和稳定性，该技术对预处理磷酸进一步提纯，分别使镉、铝、铁和稀土元素的浓度降低了94.81%、99.30%、99.63%和96.67%。然而，萃余酸中含残余磷酸、金属离子及胶体杂质，黏度大，分离与提纯难度高，腐蚀性强，对设备材质要求苛刻，常规膜材料难以适用于该体系[11-13]。

针对上述技术瓶颈，本研究以湿法磷酸溶剂萃取法中副产物——萃余酸为原料，采用预处理工艺，结合两级膜过滤的集成净化工艺，对萃余酸中残留萃取剂及固含物进行脱除，为纳滤系统稳定运行提供保障，同时利用纳滤工艺对萃余酸中富集的Fe^{3+}、Al^{3+}、Mg^{2+}等金属阳离子进行截留，经集成工艺处理的萃余酸实现分级利用，深度净化酸MER < 0.02，可直接用于湿法磷酸循环生产或制备高端磷酸二铵；浓缩液可生产过磷酸钙等低品位磷肥；同时分离出的TBP经精馏提纯后可回用于萃取工序，该技术为磷化工废弃物资源化提供了“深度净化-梯级利用-闭路循环”的创新解决方案。

1　实验部分

1.1　原料及设备

原料：湿法磷酸萃余酸原液①和原液②，分别取自云南天安化工有限公司的2个不同磷酸罐区。

实验设备：预处理反应装置（包含溶气罐、气浮机、板框过滤器等）；超滤系统（孔径为40 nm）；纳滤系统；酸度计（UB-7）；气相色谱质谱联用仪（gas chromatography-mass spectrometer，GC-MS，岛津，QP2020）；电感耦合等离子体质谱仪（inductively coupled plasma mass spectrometer，ICP-MS，赛默飞7400）。

1.2　萃余酸的预处理

萃余酸经管道输送至中转罐进行静置分层处理（停留时间≥2 h），随后通过离心泵抽取上层清液进入溶气气浮装置。其工艺过程可分为3个阶段：（1）溶气酸制备：通过空压机将压缩空气注入溶气罐，在0.4~0.6 MPa压力条件下实现气-液两相饱和溶解，以磷酸为介质生成溶气清酸（溶解效率≥80%）；（2）接触混合：溶气清酸经减压释放装置导入接触区，通过湍流扩散作用形成20~50 μm级微气泡[14-15]，萃余酸原液中的TBP分子通过疏水作用吸附于气泡表面，形成气-固复合体；（3）气浮分离：在密度差驱动下，气-固复合体上浮至液面形成浮渣层，经自动刮渣装置（频率2~3次/h）清除至污泥槽集中处理。工艺流程示意图如图1所示。

萃余酸经表面刮渣系统去除浮渣后，液相进入板框式压滤机实施固液分离（操作压力0.5 MPa）。压滤后清液进入超滤系统的循环浓缩罐，预处理过程中采用气相色谱质谱联用仪分析TBP质量分数（mg/kg），脱除率（η）按式（1）计算：

$$\eta = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \times 100\% \quad (1)$$

式（1）中：η为脱除率，ω_0为TBP的初始质量分数（mg/kg），ω为TBP处理后的质量分数（mg/kg）。

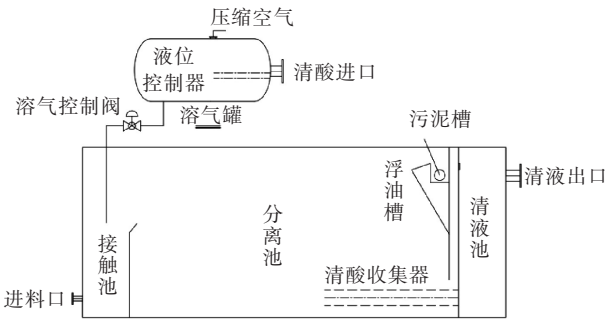

图1 预处理实验流程图

Fig. 1 Flow chart of pretreatment experiment

1.3 萃余酸两级膜深度净化实验

预处理后的萃余酸加入超滤系统，利用碳化硅陶瓷膜过滤，将萃余酸超滤清液加入纳滤循环罐中，当浓缩倍数（清液体积/浓缩液体积）大于5倍时，停止过滤，收集膜过滤后的萃余酸清液。膜分离中试装置运行时，主要工艺参数为进磷酸温度、进磷酸压力、进磷酸浓度、产磷酸流量、浓磷酸流量等。中试装置在现场累计运行超过30 d，累计处理萃余酸超过500 m^3，系统研究了萃余酸温度、膜分离压力、在线反冲洗、化学清洗等参数对膜分离系统的影响。

2 结果与讨论

2.1 萃余酸预处理的研究

预处理前后萃余酸原液的成分如表1所示，经系统预处理后，萃余酸固含量平均降低79.03%，TBP平均脱除率达44.37%，萃余酸体系中固含量的降低和有机溶剂的脱除可降低两级膜过滤系统的颗粒胶体等污染风险。

2.2 温度对两级膜系统的影响

为验证萃余酸温度对膜通量和膜系统的影响，分别考察了萃余酸进膜温度对两级膜系统通量及截留效果的影响。

2.2.1 *温度对碳化硅陶瓷膜的影响* 温度对膜分离性能的影响规律如图2（a）所示，陶瓷膜（操作压力0.35 MPa）通量随进膜温度升高呈典型Arrhenius型增长趋势。温度从30 ℃升高至60 ℃时，通量由412 L/(h·m^2)线性增长至(510±25) L/(h·m^2)，温度系数Q_{10}=1.14；当温度超过60 ℃后，通量增长速率显著降低，且高温导致纳滤系统分离效率下降。因而确定60 ℃为最佳膜过滤温度，此时膜通量达500 L/(h·m^2)。该温度参数平衡了膜通量提升与能耗控制间的矛盾，为后续工艺放大提供理论依据。

2.2.2 *温度对耐酸纳滤膜的影响* 研究通过热力学-传质耦合分析阐明了温度对纳滤性能的双重效应，如图2（b）所示。当进膜温度由30 ℃升高至60 ℃时，纳滤膜通量（操作压力5.5 MPa）由3.5 L/(h·m^2)呈指数增长至(7.3±0.6) L/(h·m^2)，符合Arrhenius温度依赖关系（Q_{10}=1.37）。此现象源于温度升高导致溶液动态黏度由34.7 mPa·s（30 ℃）降至16.4 mPa·s（60 ℃）。同步监测显示多价离子分离效率呈显著负温度效应[图2（c）]：当温度高于55 ℃时，Mg^{2+}、Fe^{3+}等离子扩散系数增加，导致分离效率下降。综合考虑纳滤系统通量及分离效率确定55 ℃为最优温度点，此时通量维持在6.4~6.8 L/(h·m^2)，MER值稳定在0.02~0.03区间。

2.3 进膜压力对两级膜系统的影响

由图3（a）可知，随着进膜压力的增加，超滤膜通量逐步增大，当超滤进膜压力大于0.35 MPa时，膜通量增长缓慢，该现象符合经典膜污染模型，高压驱动下胶体颗粒在膜面形成致密滤饼层，导致传质阻力增加，当压力过大时萃余酸中高固物及

表1 萃余酸原液成分

Table 1 Component of the rawraffinate acid

萃余酸		$\omega(P_2O_5)$/%	$\omega(MgO)$/%	$\omega(Fe_2O_3)$/%	$\omega(Al_2O_3)$/%	固含量/(mg/L)	TBP质量分数/(mg/kg)	MER
原液①	预处理前	29.726	1.761	1.290	1.663	3518	578	0.159
	预处理后	25.836	1.576	0.989	1.503	519	331	0.157
原液②	预处理前	29.920	1.606	0.984	1.810	2925	461	0.147
	预处理后	24.333	1.494	0.955	1.508	832	247	0.163

有机溶剂会透过膜孔，污染超滤清液。由图3(b)可知，由于随着进膜压力的增加，溶液的对流传递增强，通过“溶剂拖拽效应”携带更多离子透过膜孔，纳滤膜表面的水流速度会明显加快[16-19]；溶液速度加快减缓了纳滤膜两侧的萃余酸浓差极化程度，使PO_4^{3-}等离子透过率提高；膜表面离子浓度升高，降低有效电荷排斥，电荷排斥减弱，增加离子传递速度。基于上述研究，选择0.35 MPa为超滤进膜压力，确定5.5 MPa为纳滤进膜压力。

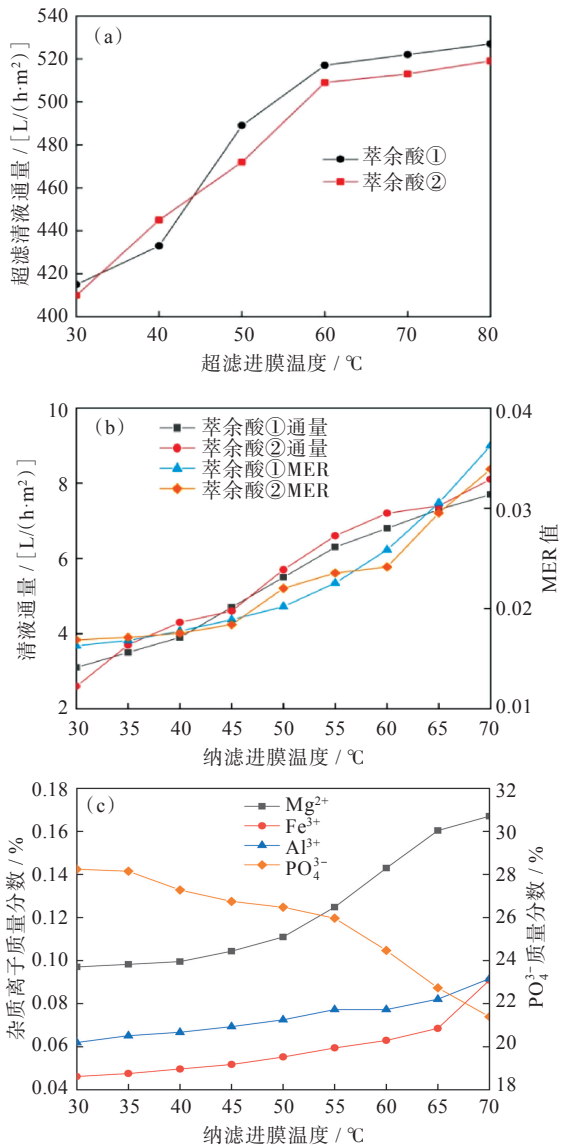

图2　萃余酸进膜温度对超滤膜分离效率的影响：(a)温度-超滤膜通量，(b)温度-纳滤膜通量及MER值，(c)温度-纳滤分离效率

Fig. 2　Effect of raffinate acid inlet temperature on the separation efficiency of ultrafiltration membranes: (a) temperature-ultrafiltration membrane flux, (b) temperature-dependent nanofiltration membrane flux and MER, (c) temperature-nanofiltration separation efficiency

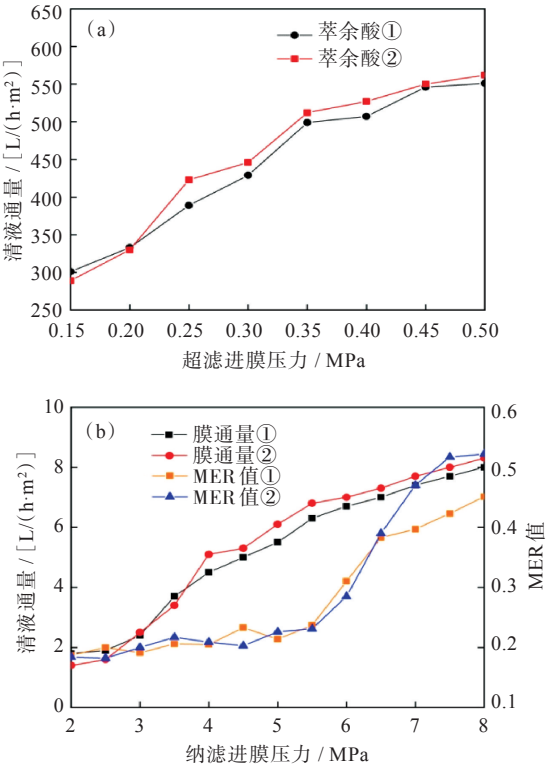

图3　萃余酸进膜压力对膜分离效率的影响：(a)压力-超滤膜通量，(b)压力-纳滤膜通量及分离效果

Fig. 3　Influence of the feed pressure of raffinate acid efficiency of membrane separation: (a) pressure-ultrafiltration membrane flux, (b) pressure-nanofiltration membrane flux and separation effect

2.4 在线反冲洗对两级膜系统的影响

本研究在超滤系统中集成了在线压缩空气反冲洗系统：利用压缩空气和过滤清液定期反冲洗膜层以减轻萃余酸对膜的污堵，改善膜的运行稳定性。基于工艺可行性分析，固定反冲压力为0.5 MPa，系统研究反冲间隔时间(t=20，30，40 min)对膜通量衰减行为的影响规律，结果如图4所示。

(a)当t=20 min时，平均通量达589 L/(h·m²)，运行20 min后通量降至413 L/(h·m²)以下，反冲周期内超滤清液通量衰减平均幅度为29.88%，表明膜孔道再生不完全，影响在线反冲洗效率。

(b)延长至t=40 min后，通量衰减速率显著加快，运行35 min后通量降至150 L/(h·m²)以下，周期平均通量下降至477 L/(h·m²)，运行35 min时超滤清液通量衰减平均幅度为68.55%，证明过长反冲间隔时间会加剧不可逆污染，影响膜处理的整体效率。

(c)优化反冲间隔时间t=30 min时，系统呈现最佳综合性能：平均通量稳定在540 L/(h·m²)，通量恢复率始终大于98%[衰减幅度70.2%对应恢复至518 L/(h·m²)]，经10次连续污染-反冲循环后，

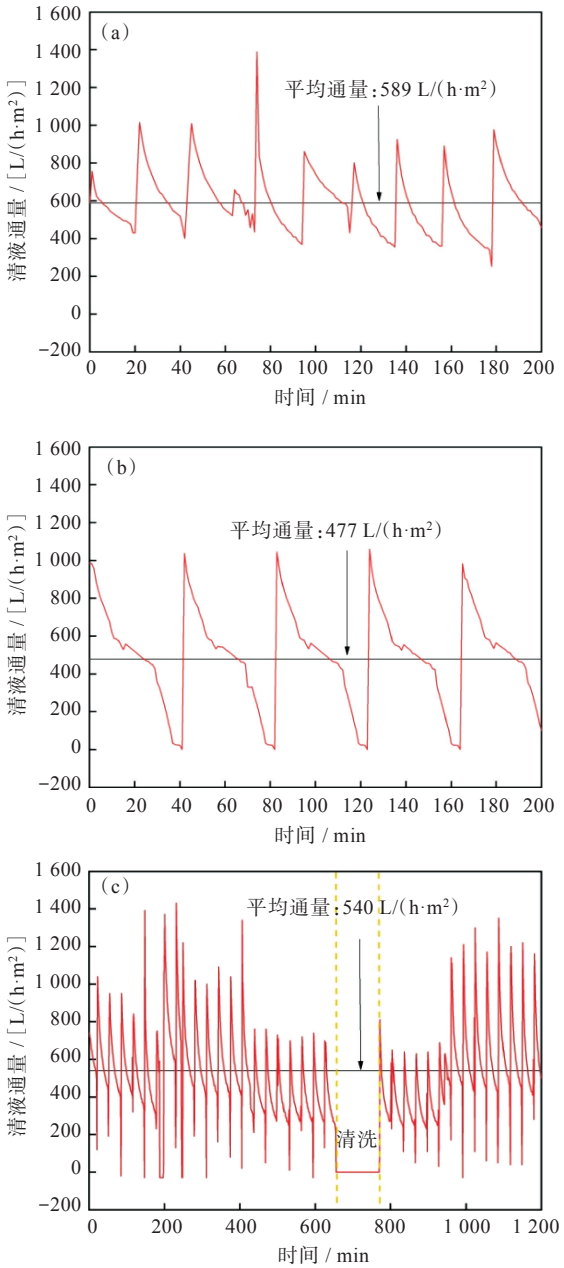

图4 超滤膜反冲洗时间间隔对超滤膜通量的影响:(a) 20 min,(b) 40 min,(c) 30 min

Fig. 4 Influence of the time interval of the backwashing of the ultrafiltration membrane on the flux of the ultrafiltration membrane:(a) 20 min,(b) 40 min,(c) 30 min

通量波动系数小于2.3%,验证了该参数的长期可靠性。

上述数据表明,反冲间隔时间通过影响污染物沉积-清除动态平衡,对膜性能产生非线性调控作用,最终确认30 min为最优反冲间隔时间。

2.5 连续运行对两级膜系统运行的影响

经碳化硅陶瓷膜系统处理后,萃余酸澄清度显著提高,固体悬浮物完全脱除,处理后溶液澄清透明。两级膜过滤系统料液产出参数如表2所示:碳化硅陶瓷膜平均通量稳定在500 L/(h·m²),超滤系统萃余酸清液产出率达95%以上,反冲洗后膜通量可完全恢复;后续纳滤工艺中,膜平均通量维持在6.4 L/(h·m²),磷酸清液产出率超过70%,两级膜系统运行稳定。

表2 两级膜过滤系统料液产出参数

Table 2 Output parameters of the product liquid in a two-stage membrane filtration system

工艺过程	平均清液通量 / [L/(h·m²)]	清液产率 / %
超滤	> 500	> 95
纳滤	> 6	70~80

2.6 工艺过程物料平衡分析

计算萃余酸①工艺过程磷回收率[19-20],得到P_2O_5综合收率:m(纳滤清液P_2O_5)/m(原液P_2O_5)大于51.9%,物料平衡见表3。

表3 萃余酸①脱杂降MER物料平衡表

Table 3 Material balance sheet for removing impurities and reducing MER of raffinate acid

名称	总质量 / kg	组分质量 / kg				
		P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	CaO
原液	2 000	594.52	25.8	33.26	35.22	6.2
超滤洗水	100	0	0	0	0	0
纳滤洗水	100	0	0	0	0	0
溶气清酸	150	0	0	0	0	0
输入总计	2 350	594.52	25.8	33.26	35.22	6.2
超滤浓液	98.7	24.75	0.97	1.52	1.56	0.14
纳滤清液	1 589.42	308.67	1.35	2.32	3.29	0.51
纳滤浓液	661.88	245.23	22.39	25.35	26.55	2.56
超滤洗水液	96.4	6.36	0.11	0.12	0.14	0.01
纳滤洗水液	98.2	10.7	0.48	0.44	0.53	0.01
预处理酸渣	85.5	7.67	1.01	3.9	2.8	1.41
损失	18.6	15.89	0.46	1.13	1.91	1.7
输出合计	2 350	594.52	25.8	33.26	35.22	6.2

2.7 两级膜深度净化对MER的影响

深度处理后萃余酸指标分别如表4所示,工艺处理各阶段MER值如图5所示。结果表明:碳化硅陶瓷膜对萃余酸中有机溶剂及高固悬浮物净化效果明显,萃余酸超滤清液中未检测出TBP等有机溶剂;深度净化后Fe_2O_3、Al_2O_3、MgO含量大幅降低,MER平均值为0.019,经前端净化的萃余酸在纳滤系统中表现出较好的运行稳定性,纳滤系统中多价阳离子被纳滤高效截留。

表4　萃余酸经过两级膜深度净化后的成分

Table 4　Composition of raffinate acid after deep purification by two-stage membrane process

膜处理萃余酸样	$\omega(P_2O_5)$/%		$\omega(MgO)$/%		$\omega(Fe_2O_3)$/%		$\omega(Al_2O_3)$/%		TBP质量分数/(mg/kg)		固含量/(mg/L)	
	萃余酸①	萃余酸②	萃余酸①	萃余酸②	萃余酸①	萃余酸②	萃余酸①	萃余酸②	萃余酸①	萃余酸②	萃余酸①	萃余酸②
超滤清液	24.94	24.33	1.442	1.598	1.037	1.065	1.552	1.501	0	0	0	0
超滤浓缩液	25.08	25.55	1.578	1.532	0.982	0.895	1.537	1.652	2 760	1 870	16 120	15 470
纳滤清液	19.42	19.07	0.207	0.171	0.085	0.066	0.146	0.158	0	0	0	0
纳滤浓缩液	37.10	37.81	4.012	3.994	3.383	3.504	3.83	3.882	0.01	0.01	0	0.10

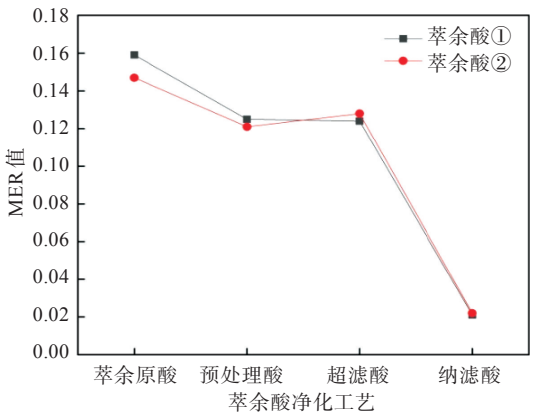

图5　萃余酸经过不同净化阶段后MER值

Fig. 5　The MER of raffinate acid after different purification stages

2.8　萃余酸产品的多级综合利用分析

经两级膜系统集成净化后，萃余酸各组分实现精准筛分，超滤-纳滤联产后的萃余酸清液残留的磷酸（质量分数15%~25%）可制备氮磷比精确的复合肥料（包括但不限于缓释型磷酸铵镁等高附加值产品）；预处理酸渣及超滤浓缩液，萃取剂回收后可重新利用，副产物经中和后，可转化为多孔钙、镁、硫基质土壤复合调理剂[20-21]，其钙镁硫总含量达42%~48%，可使酸性土壤pH提升12%~15%；纳滤浓缩液中P_2O_5与重金属离子浓度较高，经过中和与沉淀处理后，可以用于生产低品位钙镁磷肥、过磷酸钙等肥料，为作物提供磷、钙、镁等营养元素，形成“高值化学品-环境材料-低耗磷肥”三级产品链。

3　结　论

本研究针对湿法磷酸萃取副产萃余酸构建了预处理-膜分离集成净化体系，成功实现杂质梯级脱除与资源多级转化。

（1）预处理实验基于气泡浮选模型，采用微纳气泡发生器与板框压滤协同工艺，实现了萃取剂TBP的分离，降低了萃余酸的黏度与比重，萃余酸固含量平均降低80.1%，TBP平均脱除率达44.37%，预处理效果为后续膜装置稳定运行提供支持。

（2）萃余酸超滤清液产出率大于95%，平均通量大于500 L/(h·m²)，超滤处理后的萃余酸经检测无残余有机溶剂和固体悬浮物，萃余酸在各集成膜装置中过滤清液通量稳定，纳滤平均通量大于6 L/(h·m²)。通过优化膜分离工艺参数，纳滤清液产出率大于70%，深度净化后萃余酸Fe_2O_3、Al_2O_3、MgO含量大幅降低，MER平均值小于0.02，纳滤P_2O_5收率大于51.5%。

（3）经处理后的梯级磷酸均可得到利用，深度净化后的萃余酸经处理后可满足高品质磷酸二铵磷肥生产；副产物浓缩液等均可用于低品位磷肥生产及生成多孔硅钙基质材料，对环境友好，处理成本低，成功实现萃余酸梯级高值化利用。

参考文献

[1]　陶隆海，王永杰，段家堂，等. 湿法磷酸副产渣酸和萃余酸研究进展与展望[J]. 无机盐工业，2024，56(3)：12-18，79.

[2]　王崴，范丹，谢槟逊，等. 湿法磷酸净化副产萃余酸应用现状及展望[J]. 生态产业科学与磷氟工程，2025，40(1)：43-47.

[3]　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.

[4]　LI X，LI J，LUO J H，et al. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction using cyclohexanol [J]. Solvent Extraction Research and Development，Japan，2017，24(1)：23-35.

[5]　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.

[6]　DENG Y Q，BAI X Q，LIN J L，et al. A case study on recycling industrial wastewater with nanofiltration membrane separation technology [J]. Membranes，2024，14(12)：266.

（下转第515页）