

磷精细化学品生产工艺

主编 张俊

云南科技出版社

江苏工业学院图书馆

7Q126-3
32

藏书章

磷精细化学 品生产工艺

LIN JINGXI HUAXUEPIN SHENGCHAN GONGYI

主编：张俊

云南科技出版社

责任编辑：李永丽

封面设计：程舟行

磷精细化学品生产工艺

LIN JINGXI HUAXUEPIN SHENGCHAN GONGYI

张俊 主编

云南科技出版社出版发行（昆明市书林街100号）

昆明新星印刷厂印装 新华书店经销

开本：787×1092 1/16 印张：19 字数：44万字

1998年12月第1版 1998年12月第1次印刷

印数：0001—1500

ISBN 7-5416-0804-1/O·21 定价：32.00元

若发现印装错误请与承印厂联系

第一章 磷酸净化及聚磷酸

第一节 热法磷酸净化

热法磷酸要满足医药、食品、催化剂及试剂的要求，必须进行净化。

热法磷酸的杂质主要为：砷来源于原料，铁和重金属来源于设备，阴离子杂质主要来源于反应水。典型分析数据见表 1—1，表 1—2。

表 1—1

热法磷酸净化前后的数据分析

	净化前	净化后	
外观	无色液体	纯的 85% H_3PO_4 清澈如水	化学纯的 85% H_3PO_4 清澈如水
气味		无	无
密度 (克/厘米 ³)		1.686	1.686
P_2O_5		61%~62%	61%~62%
H_3PO_4	85%	85.5%	85.5%
按 H_3PO_3 计的还原物		100ppm	20ppm
H_2S		<0.1ppm	<0.1ppm
As_2O_3	0.01%	<0.1ppm	<0.1ppm
F		<20ppm	<2ppm
Fe	0.02%~0.05%	<20ppm	<10ppm
重金属	0.03%	10ppm	<5ppm
Cl^-	0.001%~0.002%	15ppm	<5ppm
NO_3^-	0.005%	5ppm	<5ppm
SO_4^{2-}	0.002%~0.005%		

表 1-2 热法磷酸及热法磷酸作为食品添加剂、电子工业清洗剂的典型组成

名 称	典型热法酸	食品添加剂 (GB3149-82)	电子工业清洗剂 (ASTMO 级)
色度		≤20 号	
H ₃ PO ₄ 含量 %	85	≥85	≥85
砷 (As %)	0.01~0.1	≤0.0001	0.00005
氟 (F %)	0.02	≤0.001	
重金属 (以 Pb 计 %)	0.03	≤0.001	
氯化物 (以 Cl ⁻ 计 %)	0.001~0.002	≤0.0005	0.0001
硫酸盐 (以 SO ₄ ²⁻ 计 %)	0.005~0.006	≤0.005	0.003
易氧化物 (以 H ₃ PO ₃ 计 %)	0.015~0.03	≤0.012	
硝酸盐 (以 NO ₃ ⁻ 计 %)	0.005		0.0005
挥发酸 (以 CH ₃ COOH 计 %)			0.001
铁 (Fe %)	0.02~0.05		0.001
钠 (Na %)			0.001
镁 (Mg %)			0.001
钾 (K %)			0.0005
钙 (Ca %)			0.002
镍 (Ni %)			0.0005
铜 (Cu %)			0.0005
锰 (Mn %)			0.0005
锌 (Zn %)			0.001
镉 (Cd %)			0.0005
锑 (Sb %)			0.0001
铅 (Pb %)			0.0005

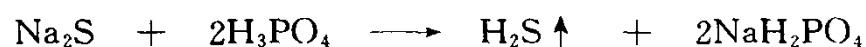
热法磷酸的净化主要是除砷、铅。其方法有：化学净化法、电化学净化法及结晶净化法等。

一、化学净化法

1. 硫化氢化学净化法

这个方法目前应用最为广泛，它的主要优点是对砷和重金属净化很彻底，成本低。但是彻底分离胶态硫和环境污染方面有些麻烦。

未经脱砷的磷酸随磷矿中含砷量不同而不同，一般含砷量从 0.002%~0.8%，而我国食品级磷酸的标准为 1ppm，因此需脱砷。用 H₂S 脱砷及脱重金属的反应如下：



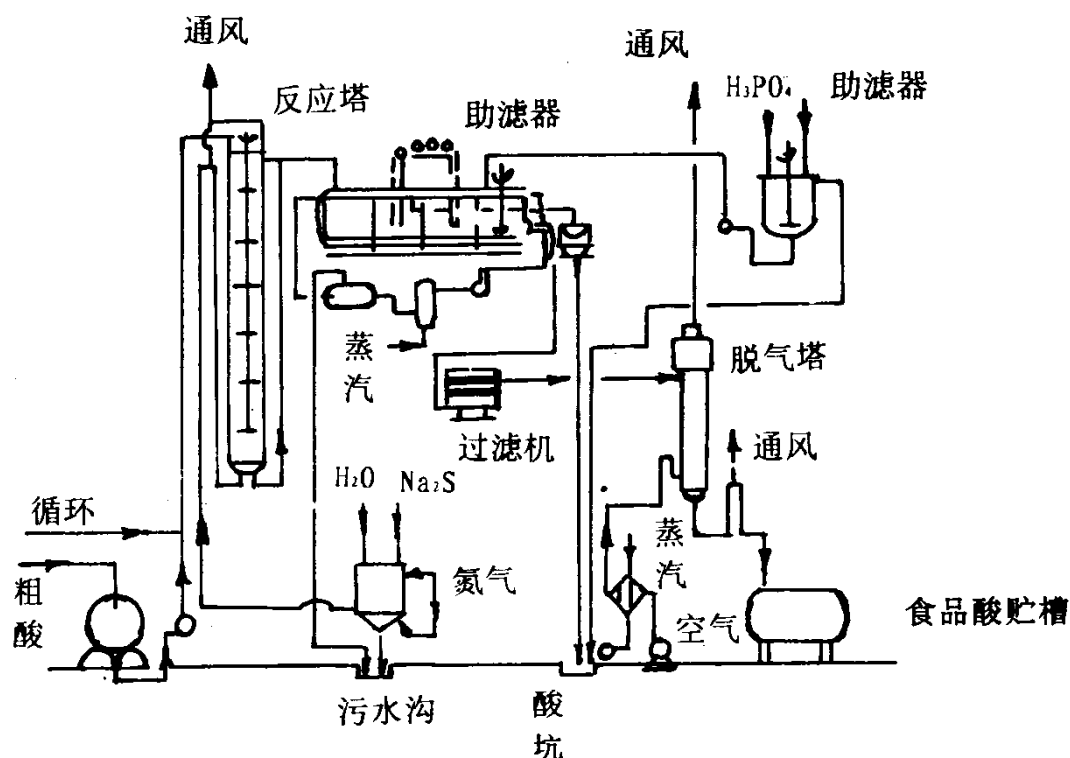
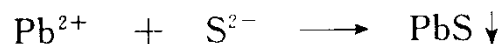


图 1-1 热法磷酸精制流程图 (一)

其工艺过程见图 1-1。主要工艺参数如下：反应设备工业上采用带有搅拌器的反应塔（约高 9 米，直径 0.4 米），H₂S 从反应塔下部通入，磷酸从塔顶加入。H₂S 在塔内鼓泡并与酸成逆流，将亚砷酸沉淀为硫化砷（As₂S₃）。如果少量的 Na₂O 不发生干扰，也可采用稀 Na₂S 溶液代替 H₂S，因为 Na₂S 和酸反应可生成所需的 H₂S。

处理后的酸从塔底经助滤器流入过滤机。过滤机可用压滤机或预涂层旋转过滤。酸脱除 As₂S₃ 后，再于脱气塔中脱气，除去过剩 H₂S。脱气塔一般高 5 米，直径 0.4 米，塔内设有几块泡罩板，空气于 60℃ 下通过塔板与酸逆流，所得磷酸无气味并清澈如水，符合食品级要求。

除采用带有搅拌的反应塔外，也有的厂采用填料反应塔（约高 7.3 米，直径 0.5 米）其流程如图 1-2。

在硫化钠溶液配制缸（22）配置浓度约为 5% 的硫化钠溶液，用泵（或压缩空气压送）送到反应塔（4）的底部，磷酸从塔顶加入，顺塔往下，与硫化钠溶液逆流接触反应，（借助塔内填料增大接触面）完成脱砷过程。含有砷渣和过量硫化氢的磷酸被送到加助滤剂缸（5），在此加入助滤剂（硅藻土）和脱色剂（活性炭），搅拌均匀后，经布袋过滤器（6）滤去固态物（砷渣、硅藻土等），滤后磷酸送入磷酸缸（14），布袋过滤器有两台，一台过滤，另一台清洗，切换使用。清洗即用水洗布袋连同渣一起冲至污水池（13），含渣污水再送到旋转真空过滤器（3）以便回收酸，在这里再加入配置好的磷酸硅藻土混合液，这是一台连续过滤设备，滚筒外层为渣层，用刮刀刮下装入砷渣筒内，磷酸从滚筒中心流出，一部分循环用来制备硅藻土混合液，一部分可送磷酸除雾系统作配制喷淋酸用。

经布袋过滤后的含有气态硫化氢的磷酸，送到 2 个串联的脱气塔（7 I）和（8 II），脱气

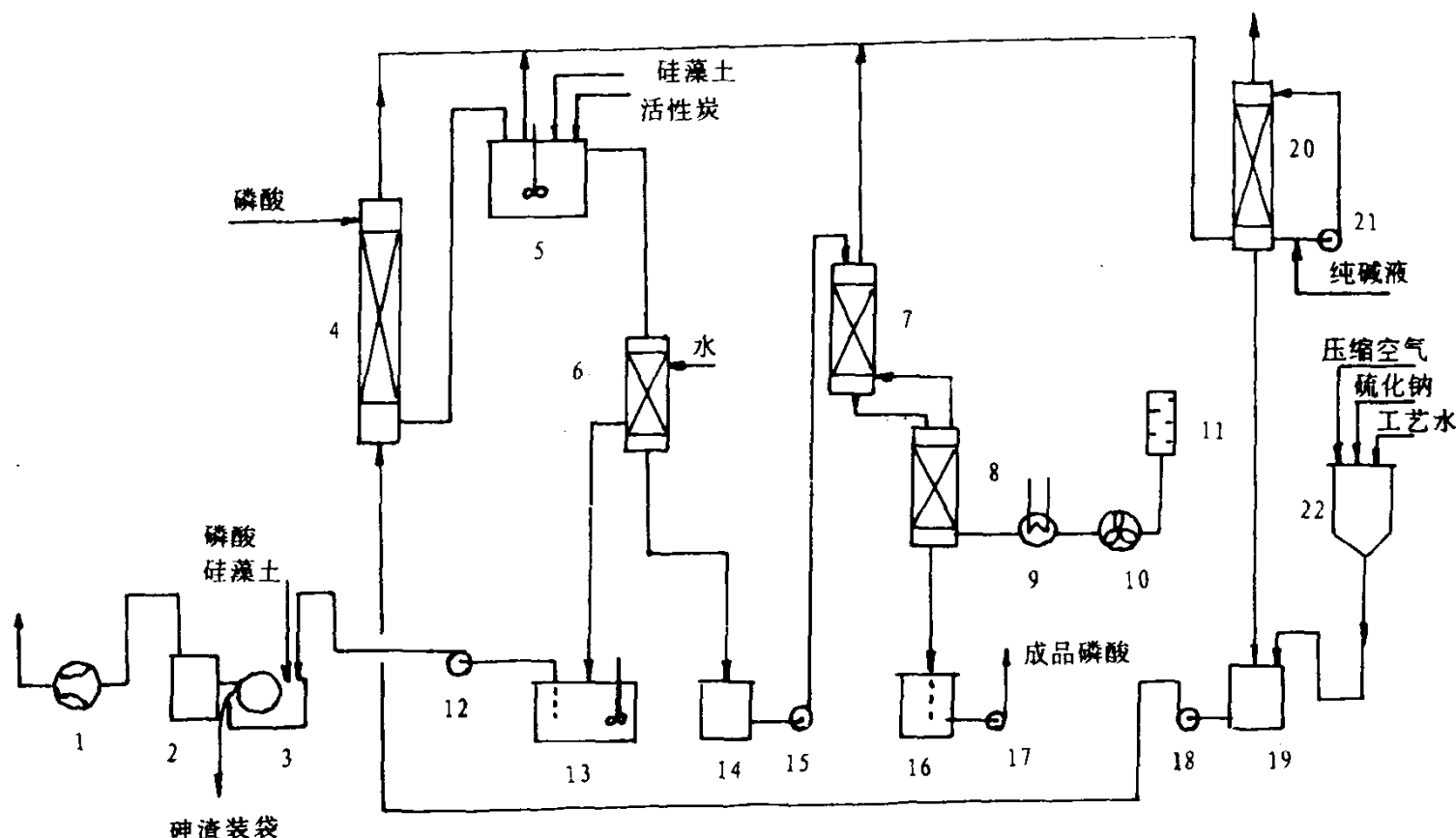


图 1-2 热法磷酸精制流程图 (二)

1. 真空泵 2. 缓冲缸 3. 旋转真空过滤器 4. 反应塔 5. 加助滤剂缸 6. 布袋过滤器 7. 脱气塔 I 8. 脱气塔 II 9. 空气加热器 10. 风机 11. 空气过滤器 12、15、21. 泵 13. 污水池 14. 磷酸缸 16. 精制酸缸 19. 缓冲缸 20. H₂S 洗涤塔 22. Na₂S 溶液配制缸

塔实际上是气提塔，用空气进行气提，将磷酸中所包含的 H₂S 气提出来。从脱气塔 (8) 底部出来的磷酸即为精制后的成品酸即食品磷酸。

含有 H₂S 的气体从脱气塔 (7) 顶部出来进入 H₂S 洗涤塔 (20) 底部，塔顶用预先配制好的纯碱溶液喷淋，气体自下而上，碱液自上而下，在塔内完成下列反应：



回收的硫化钠溶液可循环使用。含有 CO₂ 和未被吸收的 H₂S 气体放空，其废气排空指标为：

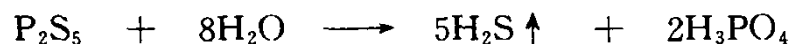
数量 2 000 标准立方米/小时 (以年产 80 000 吨磷酸/年计)；温度 60℃；含 H₂S 10 毫克/标准立方米。

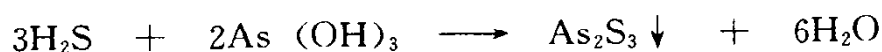
每吨 75% 磷酸的消耗大约为：

硅藻土 0.15 千克；活性炭 0.12 千克；硫化钠 (60%) 0.2 千克。

一般未经脱砷的磷酸含砷量为 0.1%~0.8%，(视磷矿质量而定) 并且磷酸带色，经脱砷、脱色处理后磷酸为透明无色，含砷量降至 0.1ppm 以下，符合食品级磷酸标准。

也可采用五硫化磷作脱砷剂：





粗磷酸一般含砷 50~150ppm，每吨粗磷酸加入 2 千克 P_2S_5 ，80℃ 搅拌下维持 2 小时，用双氧水氧化、活性炭脱色。脱砷后经石英砂、棉滤布过滤，成品酸含砷小于 2ppm，有的可达 0.5ppm 以下。 As_2S_3 渣子埋入泥土， H_2S 废气用毛呢过滤放空。此法缺点是 P_2S_5 比 Na_2S 昂贵并且 H_2S 不能回收重复使用。

2. 氯化氢化学净化法

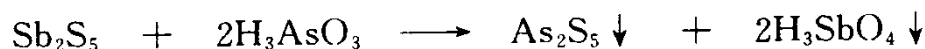
氯化氢与亚砷酸的反应如下：



三氯化砷沸点是 130℃，在系统中蒸汽压高，不少专利是利用磷酸与氯化氢的共蒸发来脱砷的，它可使蒸发浓缩至 85% H_3PO_4 (HCl 含量为 0.1%) 的砷含量降至 0.01ppm。它是一种很好的化学反应（气化方式）脱砷法，但需要稀酸浓缩和严格的工厂尾气处理及防腐措施。

3. 硫化锑化学净化法

硫化锑与亚砷酸的反应如下：



此法用于浓磷酸（80%~85%）脱砷。由于磷酸中生成的锑酸，其离解能力 ($K_1 = 4 \times 10^{-5}$) 和溶解度都很低，反应向右进行。开始形成的锑酸尘及硫化砷尘逐渐凝聚并成沉淀，都具有固相吸附的属性。在添加一定量的 Sb_2S_5 时，磷酸可脱砷至 1ppm 以下。脱砷剂硫化锑既不溶于磷酸也不被水解出 H_2S ，净化磷酸的后处理优于其他硫化物脱砷的方法。但价格较贵，且若含锑化氢毒性非常大。

4. 精制矿物原料法

在电热法磷酸系统中，有计划的精制矿物原料，再生产黄磷及磷酸，是工业大生产纯磷酸的好方法。加拿大电还原公司申请的美国专利介绍将粉矿与一般的磷酸按 $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 3 : 1$ 混合，将混合物干燥，粉碎并在 1200~1300℃ 下通入少量水蒸气进行烧结，使砷挥发。在磷矿中含砷 21ppm，经烧结含砷 2ppm，这种烧结矿以电热法制成黄磷再制成磷酸可直接制食品级磷酸。缺点是能耗高。

5. 选择性气化法

前苏联用选择性气化法，将固体 P_2O_5 升华净化，制得用于半导体元件的清洗酸，其砷及重金属净化至 $10^{-4}\% \sim 10^{-6}\%$ 以下。

二、电解净化法

用细孔铜丝网作阴极电解净化 85% H_3PO_4 ，可制得化学纯磷酸。

在电解净化中，磷酸流过几个敞开的长方形槽，槽中在垂直于流动方向固定着许多张装于框架中的细孔铜丝网。这些网（大约 450 目/厘米²）覆盖着整个槽横截面，每两个铜丝网间悬吊着一根铂丝作为阳极。磷酸流速约为 4 厘米/时，通过系统的直流电电压为 2~3 伏。阳极负荷为 0.1 安培/厘米² 左右，阴极的电流密度仅有 0.0001 安培/厘米² 左右。在阴极上重金属离子得到分离，生成的初生态氢将亚砷酸还原成砷，并以非常细的粉末形式分离出来。由于阳极上生成氧，因而使磷的低价氧化物和酸发生氧化。磷酸通过铜丝时被过滤，可得化学纯磷酸。这种方法的缺点是生产成本较高，产量较低。

三、结晶净化法

瑞士电冶炼公司生产结晶无水磷酸。根据正磷酸温度和浓度的不同，可从正磷酸溶液中结晶出无水磷酸和半水磷酸 ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$)。 H_3PO_4 和 H_2O 在温度高于 43°C 时可以任何比例生成单一液相。从这个温度冷却，首先出现的结晶化合物根据组成不同而不同，在 $0\sim 62.5\%\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 的浓度范围内是冰；在 $62.5\%\sim 94.75\%$ 范围内是半水酸 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ；在 $94.75\%\sim 100\%$ 范围内是无水磷酸。

H_3PO_4 浓度较高的正磷酸水溶液非常粘，会产生过冷现象，因而只能加入相应的平衡结晶相晶种获得平衡温度时或接近平衡温度时的结晶。若往高度过冷的酸中添加晶种，酸会立即固化并放出大量热。无水 H_3PO_4 的结晶热为 2.63 千卡/摩尔， $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 为 3.9 千卡/摩尔。

结晶磷酸的制法是将 75% 的磷酸加热蒸发到 95% 的 H_3PO_4 的浓度。加热是采用红外线辐射酸表面的方式进行的，酸中应添加有氧化剂以防止生成缩合酸。随后将磷酸冷却和结晶。生成的结晶从母液中离心分离出来。得率约为 70%。

生产设备是两个扁平槽，槽外都围有低压外罩，罩内装有红外线辐射源。外罩与低压鼓风机相连。两槽串联，进料磷酸成薄层流过两槽。当达到所需的 68% P_2O_5 浓度后，酸经热交换器进入装有低速搅拌器的结晶器。结晶料浆中的单个结晶约长 1 毫米，从结晶器放出后送往离心机。结晶磷酸纯度很高用衬聚乙烯的袋包装。

第二节 湿法磷酸净化

一、生产方法

1. 概 述

在湿法磷酸中存在的杂质主要来源是磷矿中所含的溶解杂质，而在富集过程所用的化学药剂，硫酸（或盐酸、硝酸）以及由于设备腐蚀和磨损所引入的杂质是次要来源。这些杂质的相对含量因各生产部门所采用不同的原料和生产方法有很大差别。

几种典型湿法磷酸见表 1—3，表 1—4，表 1—5。

由于湿法磷酸所含杂质多，可直接作生产肥料使用，但作其他工业应用必须净化。由于热法磷酸能耗成本所占比例很大，石油危机以后，矿石、电费高涨，其对湿法磷酸的竞争力继续下降，对日本、西欧的影响特别大。在此情况下，1970 年以来，以湿法磷酸为原料开发净化方法非常活跃。市售湿法磷酸产品可达到与热法磷酸相同的质量。另外，由于矿石品位逐年下降，即使制造液体肥料也必须将萃取磷酸进行净化。因此，关于湿法磷酸净化的专利迅速增加，特别是应用溶剂萃取净化的方法最多（见表 1—6 所示）。

近年来，由于有机萃取剂应用于净化湿法磷酸，使高质量磷酸的来源有了一个新的变化。溶剂萃取经济而有效地综合除去湿法磷酸的大量杂质，如硫酸根、氟、硅、铁、铝等。目前各种净化磷酸的用途范围可用图 1—3 表示。

表 1-3

磷矿石的典型组成 (%)

产地 组分	(美) 佛罗里达	摩洛哥	(苏) 科拉	中 国	
				晋 宁	锦 屏
P ₂ O ₅	31.18~35	32~36	38.85	34.18	31.49
CaO	45.05~51	46~54	52.05	46.47	40.65
F	3.60~3.89	2.5~5.0	2.23	3.21	2.76
Fe ₂ O ₃	0.84~1.33	0.7~1.6	0.85	1.11	2.50
Al ₂ O ₃	0.56~1.76	0.7~1.6	1.08	1.03	3.71
有机物	1.70~2.18	0.1	0.17	—	—
SiO ₂	2.02~9.48	1.60	1~2.6	10.87	10.24
CO ₂	2.98~3.48	0.22	2.8~4.4	1.23	—
SO ₃	0.66~1.05	0.15	0.62~1.32	—	0.15
MgO	0.4	0.5	—	0.2	1.3~3.6

表 1-4

典型湿法磷酸组成 (%)

产地 组分	(美) 佛罗里达	摩洛哥	(苏) 科 拉	中 国	
				晋 宁	锦 屏
P ₂ O ₅	30.18	31.12	2.5~3.0	31.10	28.20
SO ₃	1.65	2.00	1.8~2.8	2.95	2.42
CaO	0.07	0.10	0.2~0.4	微	微
Fe ₂ O ₃	0.70	0.26	0.8~1.1	0.87	0.25
Al ₂ O ₃	0.67	0.28	0.5~1.1	1.04	微
MgO	0.21	0.22	—	—	1.4~2
Na ₂ O	0.10	0.06	—	—	—
K ₂ O	0.07	0.02	—	—	—
SiO ₂	0.54	0.51	—	—	—
F	1.88	1.99	1.5~1.8	2.40	1.75

表 1-5

粗磷酸、工业级磷酸、食品级磷酸的典型组成 (%)

组 分	粗酸 (绿色酸)	工 业 级	食 品 级
P ₂ O ₅	32	32	58
SO ₄ ²⁻	2.50	0.10	0.005
Si	0.06	0.03	0.006
F	0.20	0.05	<0.0005
Cl ⁻	0.02	0.002	<0.0005
Fe	0.60	0.003	0.0005
Al	0.50	0.003	0.0005
Ca	0.80	0.002	<0.0001
Mg	0.30	0.001	<0.0001
As	0.001	0.001	0.00001
Pb	0.001	0.001	0.00001

表 1-6

净化法专利分类

申请年 方 法	(批 准 年)	1970 年前	1970 年	1971 年	1972 年	1973 年	1974 年	1975 年	总计
预 精 制	除 SO_4^{2-}	5	2	1		2	1		11
	除 F 和 Si	7	1	2	3	1	1		15
	除有机物	2	1			1		1	5
	氧化脱色	1							1
	预萃取	1					1		2
	部分中和	4		2		1		2	9
	尿素磷酸盐						1	1	2
	澄 清	3							3
溶剂萃取	醇	25	9	3	4	4	3	5	53
	酯	12		2				1	15
	醚	5				2			7
	水溶性溶剂	1	8		1	3	7	3	23
	胺	4	2			1			7
	混合溶剂	1				2			3
	其他溶剂	4	3	2					9
	固液萃取	1			1				2
	溶剂磷酸复合法			1		1		2	4
浓 缩	结 晶	2							2
	溶剂萃取和结晶				2			1	3
	硅胶脱 F	2							2
	蒸汽脱 F					1			1
最终净化	除 As 及有机物					1			1
离子交换电解	离子交换树脂	13		2					15
	溶剂萃取及离子交换树脂	2							2
	电 解	1						2	3
总 计		96	26	15	11	20	14	18	200

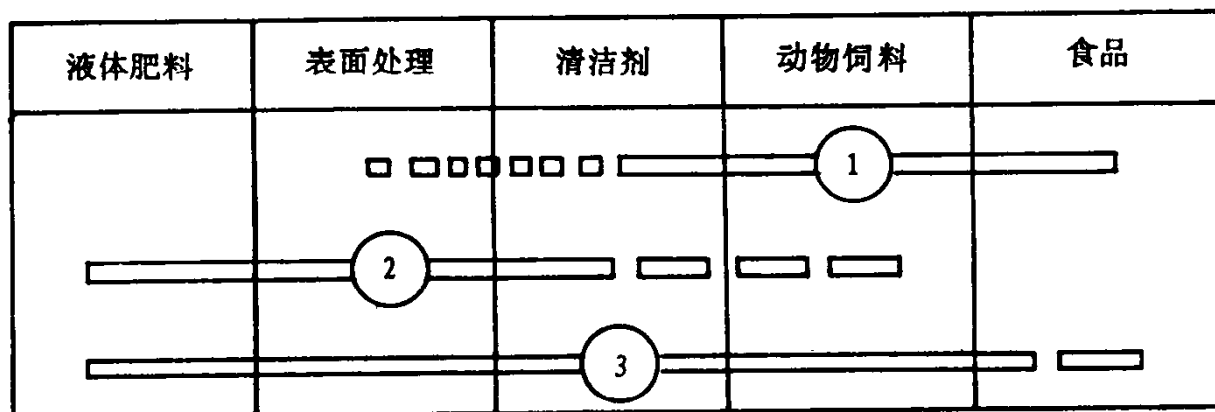


图 1-3 磷酸用途范围

范围：□ 正常；□ 受价格限制；□ 受质量限制。

磷酸品种：①热法磷酸；②湿法磷酸，化学处理；③湿法磷酸，溶剂萃取。

目前将湿法磷酸提纯作为技术级酸和食品级酸的工艺已经开发了多种，其中溶剂萃取法使用最广泛，它是工业化生产提纯装置的基础。

2. 溶剂萃取法

在溶剂萃取工艺中，溶剂的选择相当重要。选择的溶剂必须在磷酸与杂质之间有较好的选择性；保证有机相和溶剂相能很好的分离；从载酸溶剂中回收磷酸的操作要简单；以及最初的萃取效率要高；另外一个重要的选择因素是溶剂的价格，易得性及稳定性。目前已经进行试验并实际应用于工业化萃取磷酸装置的溶剂有以下几种：

甲基—异丁基—（甲）酮，二异丙醚，二异丙醚/丁醇，异丁醇，正丁醇，甲醇，异丙醇，庚醇，磷酸三丁酯，磷酸三丁酯/异丙醚。

上述萃取剂的主要性能比较如图 1-4，图 1-5，表 1-7。

表 1-7

杂质在醇中的选择性

名 称	温 度 (C)	$K_{H_3PO_4}$	选 择 性				
			β_{Fe}	β_{Al}	$\beta_{SO_4^{2-}}$	β_{Si}	β_F
正丁醇	25	0.454	3.85	3.66	1.52	2.84	3.24
	60	0.464	2.95	10.8	1.26	1.32	2.04
异丁醇	25	0.414	5.52	5.59	1.51	3.00	3.54
	60	0.384	3.76	8.93	1.10	1.25	2.02
异戊醇	25	0.287	6.52	1.58	1.78	2.14	2.96
	60	0.254	6.40	8.15	1.04	0.63	1.89

注：①分配系数 (K_m)

$$K_m = \frac{\text{溶剂相中 } M \text{ (克/升)}}{\text{水相中 } M \text{ (克/升)}}$$

②选择性 (β)

$$\beta = \frac{K_{H_3PO_4}}{K_{Fe} \text{ (或 } K_{Al})}$$

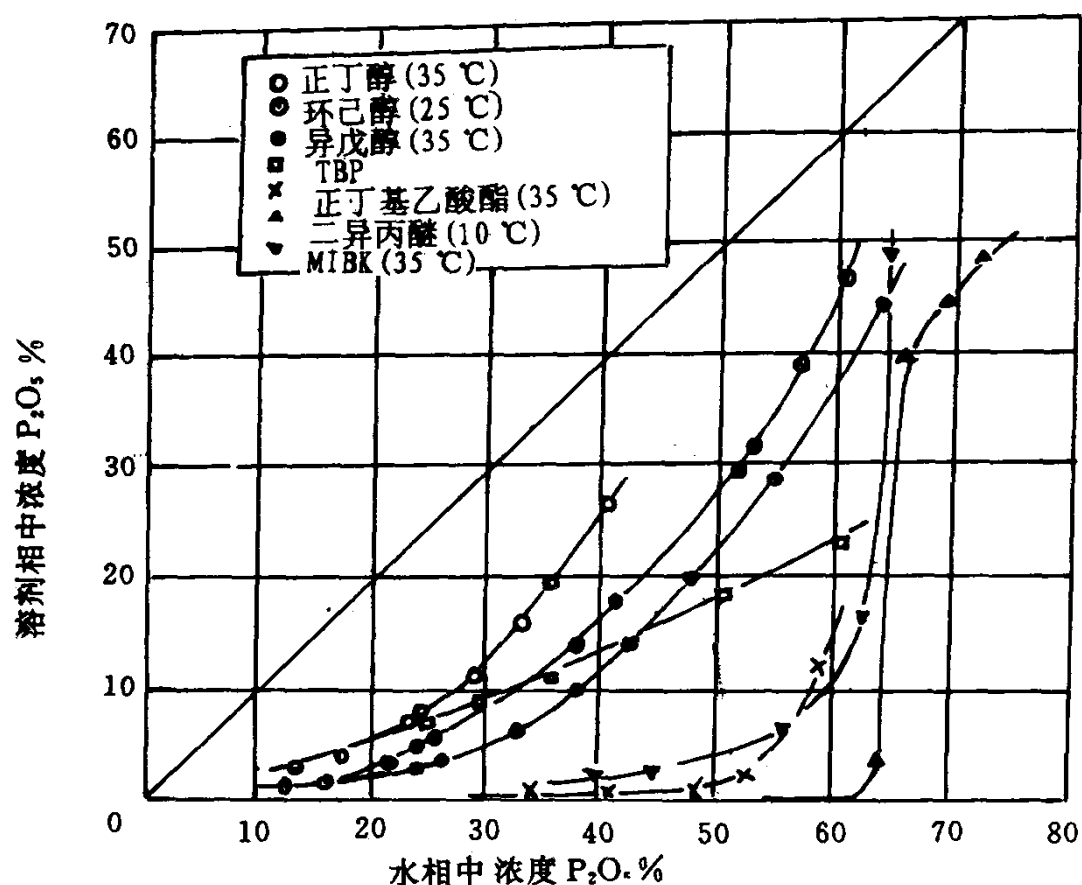


图 1-1 H_3PO_4 在不同溶剂中的分配曲线

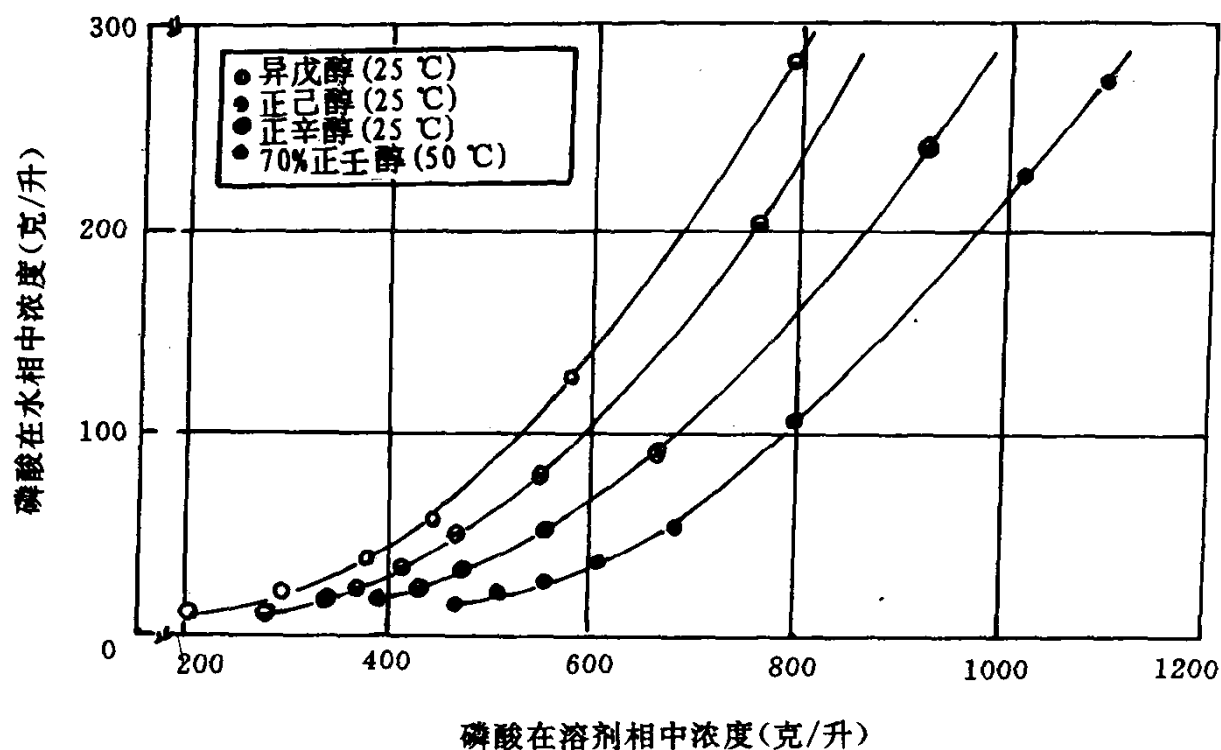


图 1-5 粗酸-脂肪醇系统中 H_3PO_4 的分配曲线

(1) 脂肪醇溶剂萃取法

专利中使用最多的溶剂是脂肪醇，其中大多为碳原子数 4~6 的脂肪醇。典型的特别熟知的有正丁醇，异丁醇，异戊醇等。

这类溶剂的特点如图 1-4 所示。与其他溶剂相比对磷酸的萃出力极大。但随着碳原子数

的增加。正辛醇、壬醇等高级脂肪醇则在低浓度范围内几乎没有磷酸萃出能力（如图 1-5）。

低级脂肪醇的特点。

优点：①低浓度范围内磷酸的萃出能力大；②阳离子杂质除去性能好（见图 1-6）；③适宜于 P_2O_5 浓度 25%~40% 的湿法磷酸的净化（见图 1-4）；④分相性优良；⑤溶剂为泛用性，价廉。

缺点：①阴离子杂质除不尽（见图 1-6）；②溶剂在水中溶解度大，回收溶剂费用高；③不适于高浓度磷酸的净化，得到的精制磷酸为低浓度。

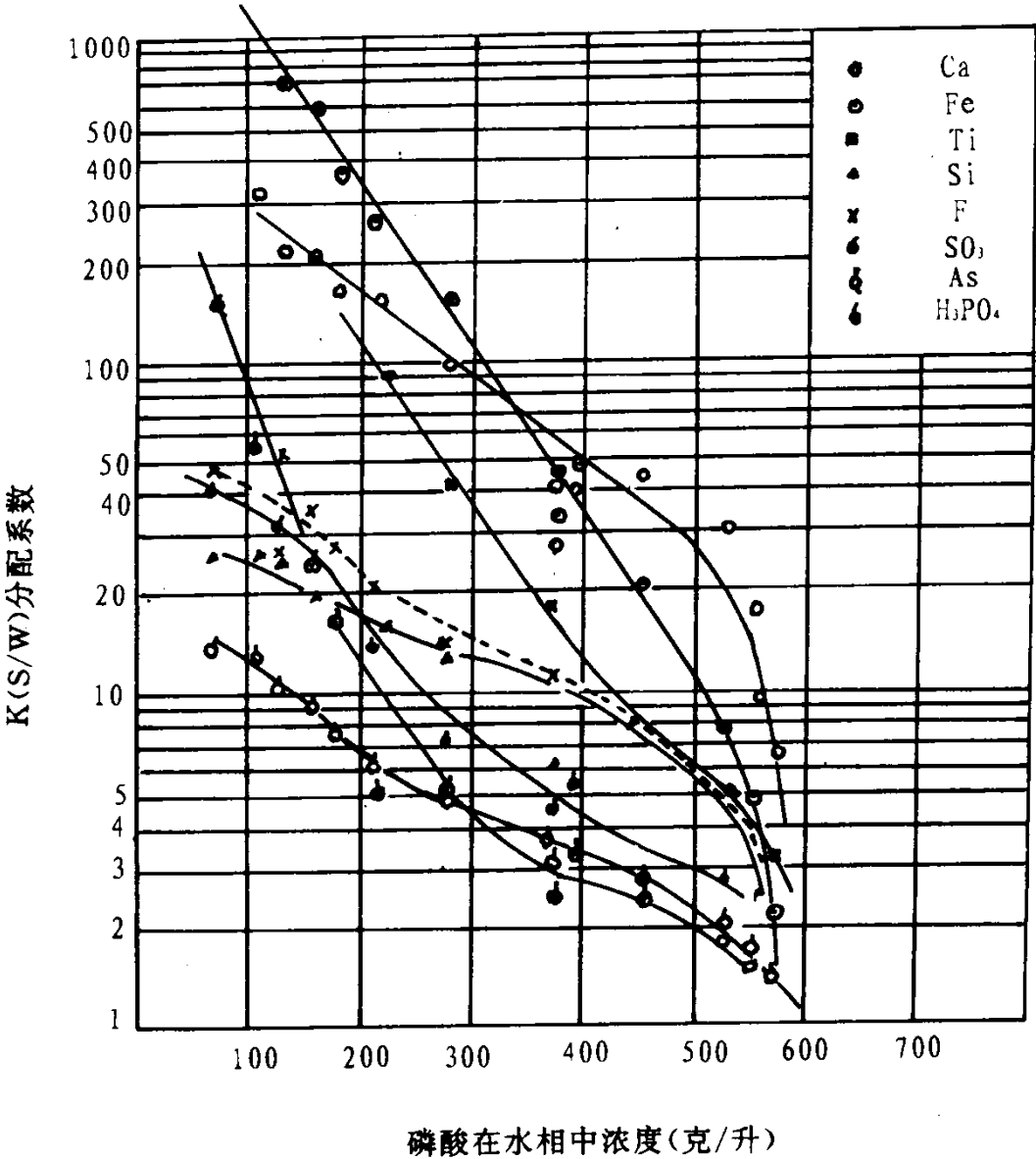


图 1-6 粗酸—正丁醇系统中杂质分配系数的变化

溶剂萃取净化法工艺组成基本上包括：萃取——精制——反萃取等工序，其原则性流程见图 1-7。

①萃取工序

从湿法磷酸萃出磷酸时，磷酸浓度降低，分配系数 $K(S/W)$ 变小（见表 1-8），存在萃取率有一定的界限及结合态磷酸形成沉淀物等问题。因此，改进萃取工序，提高萃取率是问题的焦点。例如，使用水不饱溶剂提高萃出率的方法，使用含饱和水 40%~50% 的溶剂（如异丁醇）萃出磷酸时，为了使水移入溶剂在比原料酸浓度高的区域内进行萃取操作，磷酸分配系数 $K(S/W)$ 也高。此外得到水不饱溶剂时，将溶剂用氢氧化钠水溶液处理即可，因此适宜于净化磷酸与磷酸盐同时生产的流程。

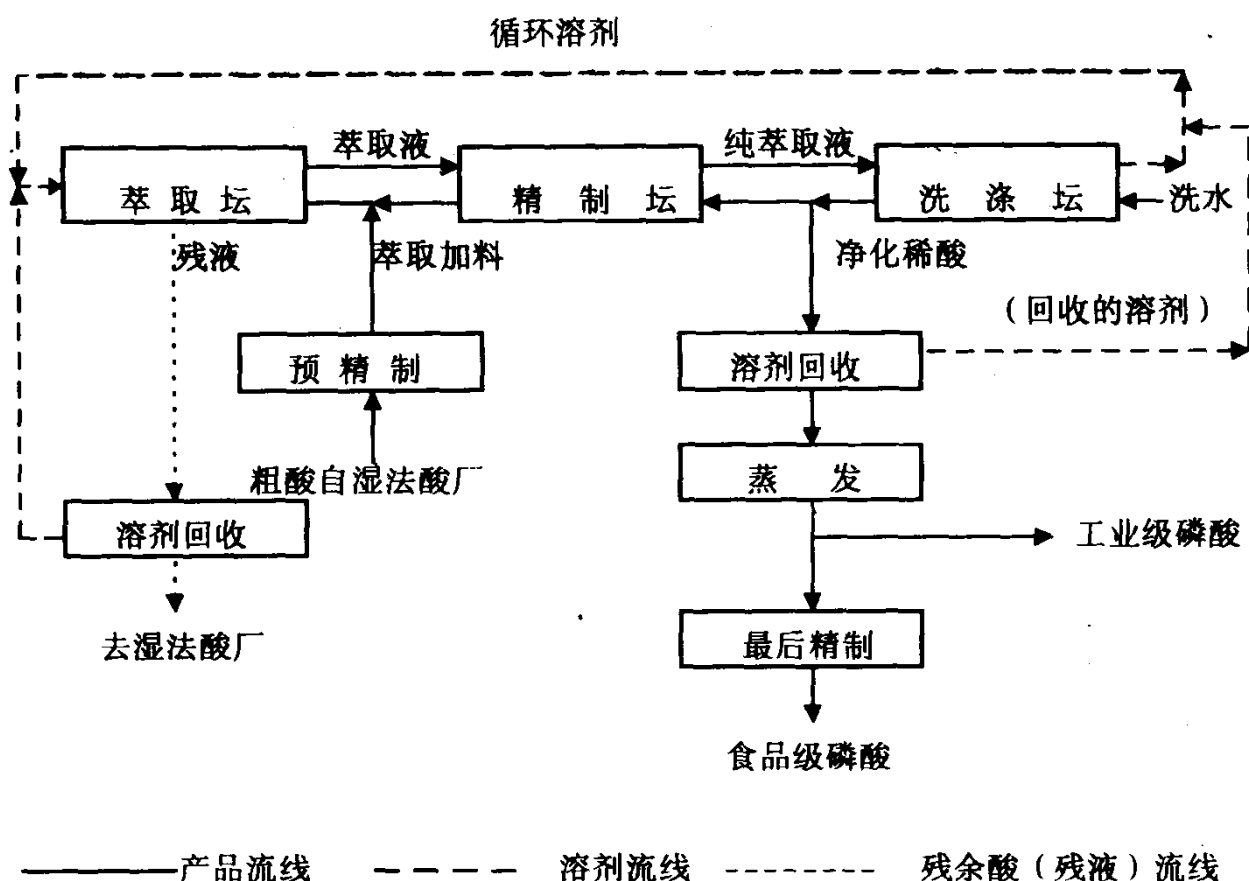


图 1-7 湿法磷酸净化流程

表 1-8

异丁醇中水含量对 H_3PO_4 分配系数的影响

处理后酸中的 P_2O_5	16% 水饱和的异丁醇中 K	含 8% 水的异丁醇中 K
30%	0.17	0.26
20%	0.12	0.20
10%	0.06	0.14
5%	0.05	0.12

提高萃取率的其他方法：如在萃取工序中添加盐酸或硫酸使结合态磷酸进入溶剂相变成可萃出磷酸。使用盐酸时因不能除去形成氯络合离子的物质所以要调整盐酸至最佳加入量。此外，使用硫酸时，难于除去硫酸根，必须设法将萃取剂以钙化合物处理，调整萃取工序的流量比以及硫酸加入量，减少混入精制磷酸中的硫酸根。

②精制工序

萃出相的精制以水或稀磷酸进行逆流洗涤。除水洗涤外，还有用离子交换树脂，有机胺进行精制的方法；利用形成络合物以改变分配系数的方法；氧化还原改变化合价提高净化程度的方法。

使用低级脂肪醇时，一般在溶剂萃取操作前（预精制）以钙化合物除去硫酸根，也有将萃取剂直接以钡化合物处理，再分离溶剂中悬浮 $BaSO_4$ 的方法。此外，脱氟、脱硅也有类似的作法。用预先生成 Na_2SiF_6 沉淀再分离后的原料酸，还是在萃取剂中除去 F、Si 其差异不大。

③反萃工序

通常制取精制磷酸时以水为萃取剂，制取磷酸盐时系采用碱溶液。由于以水为萃取剂时制得的精制酸比原料酸低，所以有使用第二溶剂的方案。第二溶剂有丙烷、丁烷、苯等烃类，二氯乙烯、三氯乙烯等卤代烃类，将这些溶剂用于反萃工序将浓精制磷酸分离后再蒸馏混合溶剂以回收第二溶剂。从实际情况来看，需要将第一、第二溶剂完全分离，若没有较多的第二溶剂则效果差。

使用较高级脂肪醇如 2-辛醇，正庚醇的方法较少。

在溶剂的特性上与后述高浓度用溶剂（醚、酮、酯）的方法相似。用高级脂肪醇溶剂时，杂质选择性优良，但在低浓度时萃取磷酸的能力很差，所以必须将原料酸浓缩至 P_2O_5 50% 以上。另萃出率有一定界限，这是此溶剂的缺点。

(2) 磷酸酯溶剂萃取法

磷酸酯类溶剂用于湿法磷酸精制的有 TBP（磷酸三丁酯），以 TBP 为溶剂重点进行研究的公司有 Dow Chemical（美），FMC（美），Pechiney—Saint—Gobain（法），中央玻璃公司（日）。着重研究萃出率 95%~96% 的高收率方法和制取低硫酸根制品的方法。

TBP 重要特征如图 1-4 所示，在广泛的磷酸浓度范围内具有大的磷酸萃出能力，而且硫酸根的选择性优良。

TBP 的特点。

优点：①在广泛的磷酸浓度范围内对磷酸都具有萃出能力；②对金属杂质的选择度优良且硫酸根、氟的除去率也大（见表 1-9）；③即使高浓度酸也适宜（如图 1-4）；④水中溶解度为 0.04%，因此溶剂回收比较容易。

缺点：①价昂；② Cl^- 、 NO_3^- 等离子促进其水解；③因密度及粘度高分相性差，一般以煤油、正己烷等进行稀释。

表 1-9

杂质选择性比较

选 择 性	TBP	正 丁 醇
βSO_4^{2-}	6.85	2.11
βF	8.06	3.05
βFe	66.2	4.48
βAs	2.16	1.52

由于 TBP 对磷酸的萃取特性与低级脂肪醇比较相类似，所以过程结构也相同，为提高萃取率也与脂肪族醇类相同在萃取工序加入硫酸，但添加过量则使产品中硫酸根混合量增加而抵消了 TBP 对硫酸根选择性高的特点。于是设法将湿法磷酸以钙化合物脱硫酸根后，在萃取工序中在水相加入硫酸以防止萃取液中混入硫酸根。由 TBP 精制而得的含低硫酸根的产品见表 1-10。

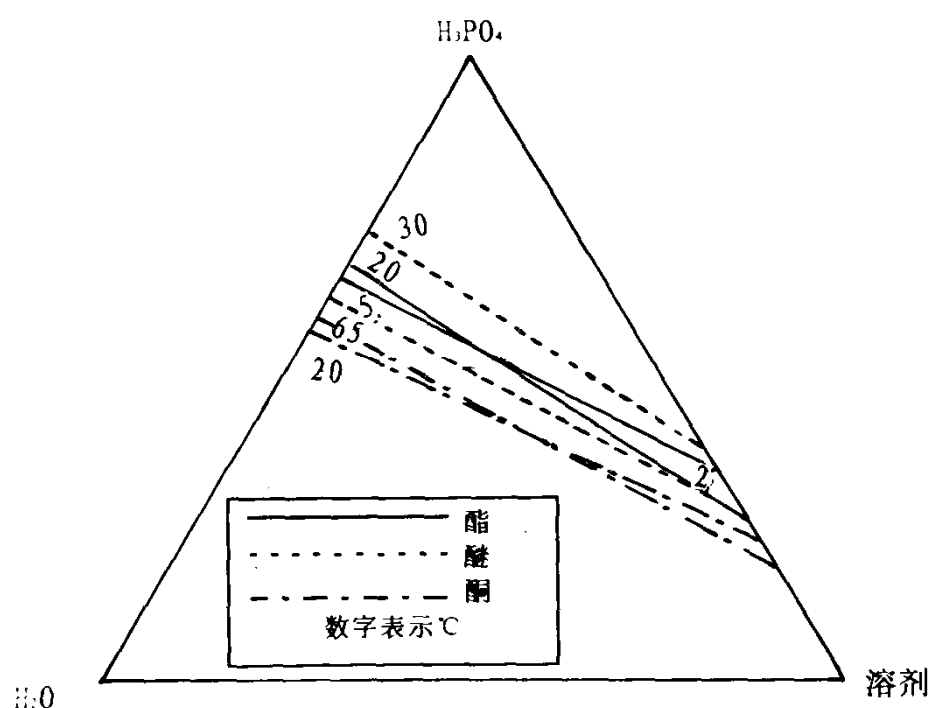


图 1-8 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 溶剂系统中的分配情况和温度的关系

表 1-10

使用 TBP 的磷酸净化

成分 (以 P_2O_5 为基性)	圣 一 哥 班 公 司		中 央 玻 璃 公 司	
	原 料 酸	产 品	原 料 酸	产 品
SO_3	3.18%	0.41%	8.58%	32ppm
Fe	1.6%	60ppm	1.71%	6ppm
V	247ppm	4ppm	—	—
Mn	298ppm	1.8ppm	—	—
Ca	4 050ppm	44ppm	—	—
Mg	1 920ppm	37ppm	—	—
F	9 700ppm	1 500ppm	1.13%	160ppm
Al	6 600ppm	16ppm	1.09%	3ppm
SiO_2	4 000ppm	1 500ppm	4 100ppm	320ppm
Cr	208ppm	8ppm	—	—

(3) 醚溶剂萃取法

湿法磷酸净化中以醚为溶剂的有名的方法为 IMI 的 Cleaning 法, 工业上以二异丙醚作溶剂最为有效, 已在墨西哥工业化。醚的主要特点是在低浓度区几乎无磷酸萃出能力, 但在高浓度区萃出能力急速上升, 同时随温度不同磷酸萃出能力有很大变化。

优点: ①高浓度区萃出能力大; ②萃出能力随温度变化大; ③阳离子杂质去除率高; ④沸点低蒸发潜热非常小, 溶剂回收经济 (二异丙醚沸点 68.5°C , 潜热 6.82 卡/克)。

缺点: ①萃出率最高为 $60\%\sim 65\%$; ②容易引起火灾、爆炸、难处理; ③阴离子杂质去除不完全。