

湿法磷酸除砷制备电子级磷酸研究进展

肖睿¹, 李韬², 任美洁^{1,3}, 黄一敏^{1,3}, 宁平^{1,3}, 刘繁松^{1,3}

(1. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650000;

2. 江西省地质局第七地质大队, 江西 赣州 341000;

3. 冶金及化工行业废气资源化国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650000)

摘要:湿法磷酸深度脱砷制备电子级磷酸是高质量发展磷化工行业并推动磷化工行业技术转型的重要技术环节。电子级磷酸要求砷质量分数低于 1×10^{-7} kg/kg, 但因砷和磷的理化参数相似, 因此如何实现从磷酸中深度分离砷成为了制备电子级磷酸的关键。系统梳理了国际和国内对电子级磷酸产品的主要质量标准, 并概述了砷对电子级磷酸蚀刻微电子元件的危害。针对湿法磷酸深度除砷技术, 重点总结了化学沉淀法、结晶法、电沉积法、电渗析法和吸附法的研究进展和优缺点, 并展望了湿法磷酸深度除砷制备电子级磷酸技术的发展趋势。

关键词:湿法磷酸; 砷; 深度脱除; 电子级磷酸; 制备; 危害; 研究进展

中图分类号: TF803.2; TQ126.4+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2024)05-0504-09

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2024.05.005

磷矿是不可再生的重要战略资源, 但我国磷矿丰而不富^[1], 平均品位仅为 16.85%, 高品位磷矿($w(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 30\%$)仅占查明资源储量的 11%左右^[2]。我国磷矿矿相主要以硅钙(镁)质磷块岩、钙(镁)质磷块岩和硅质磷块岩等为主, 常伴生铁、稀土和砷等杂质^[3]。目前, 磷酸的生产工艺主要分为热法和湿法^[4], 其中湿法工艺因采用硫酸直接浸出磷矿^[5], 对磷矿品位要求较低, 已成为我国磷酸生产的主要工艺, 每年采用该法生产的磷酸产量约占总产量的 69%^[6]。但该工艺需使用高浓度硫酸, 在直接浸出磷矿中的磷的同时, 还会引入钙、铁、锌和砷等杂质^[7], 需进行净化才能得到高值磷酸产品^[8]。因此, 湿法磷酸的净化技术已成为磷化工行业高质量发展的关键环节。

电子级磷酸作为高值磷酸产品, 需求逐年增加。近年来, 关于湿法除砷制备电子级磷酸的研究已有许多, 并取得了一些成果。本文简要介绍了国际和国内电子级磷酸产品的主要质量标准, 概述了砷对电子级磷酸蚀刻微电子元件的危害,

并在此基础上对主要的湿法磷酸除砷技术研究现状进行了重点总结, 包括沉淀法^[9]、结晶法^[10]、电渗析法^[11]等, 对比分析了各方法的优缺点, 展望了未来湿法磷酸深度除砷制备电子级磷酸技术的发展趋势, 以期改进现有湿法磷酸净化技术提供指导, 进一步为制备电子级磷酸、高质量发展磷产品提供有力支撑。

1 概述

1.1 电子级磷酸的质量标准

电子级磷酸作为重要的湿电子化学品已广泛应用于生产各类微电子元件^[12], 包括半导体制造、集成电路封装、液晶显示器的生产, 以及太阳能电池的制造等^[13]。近年来, 伴随着云计算、物联网、人工智能等新兴应用领域的快速发展, 高端集成电路、功率器件、射频器件等产品的需求也不断增加, 这进一步推动了传感器、连接芯片等芯片技术的创新^[14], 促使电子级磷酸需求量不断上涨。半导体材料中的 Si_3N_4 薄膜表面图案纹理的

收稿日期: 2024-06-21

第一作者简介: 肖睿(2001—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废酸深度净化。

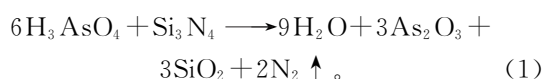
通信作者简介: 刘繁松(1993—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为有色冶金环境工程及微界面化学。E-mail: lfson@kust.edu.cn。

均匀度直接影响微电子元件的导电能力、开关速度和功耗等重要指标^[15]。不同的半导体制造工艺技术对磷酸中杂质含量的要求不同,电子级磷酸纯度越高,越利于蚀刻硅晶圆表面形成均匀和更窄的栅极^[16],从而促进微电子元件的光电转化效率、填充系数和峰值电压电流等诸多性能参数提升。

在国际上,电子级磷酸的质量标准由国际半导体设备与材料组织(Semiconductor Equipment and Materials International, SEMI)制定,按照应用范围被分为 SEMI-C1、SEMI-C7、SEMI-C8 和 SEMI-C12 四个等级^[17];而在我国,电子级磷酸被划分为 BV-I、BV-II、BV-III、BV-IV 和 BV-V 五个等级,其中 BV-III 级已达到制备国际 SEMI-C7 的质量标准——适用于 181 nm 半导体工艺技术的加工制作^[18]。国家标准《电子级磷酸》(GB/T 28159—2011)要求,E1 普通电子级磷酸中砷质量分数低于 1×10^{-7} kg/kg^[19]。由于湿法净化磷酸产品单耗约为热法磷酸能耗的 1/3,能极大降低生产成本^[20],因此,开发湿法磷酸净化技术对深度脱砷制备电子级磷酸、发展高质量磷品十分重要。

1.2 砷对电子级磷酸蚀刻微电子元件的危害

砷的存在会增强磷酸蚀刻液的活性,加快磷酸与芯片上金属层之间的反应速率,导致微电子原件图案的尺寸偏小。同时,砷会改变磷酸与氮化硅(Si_3N_4)之间的反应速率,当磷酸中砷浓度大于 1.66×10^{-2} mol/L 时,其对硅的蚀刻速率会降至很低,甚至使蚀刻停止^[21];此外,砷的存在还会使蚀刻过程中 Si_3N_4 的去除速率不同,导致微电子元件的蚀刻深度不均匀,直接造成微电子元件的性能降低。如在 155 °C 下进行蚀刻时,砷酸杂质可能与 Si_3N_4 发生如下反应:



生成的 As_2O_3 和 SiO_2 沉积在芯片表面,不但会造成微细电路间短路,直接减缓磷酸的蚀刻效能^[22],而且会造成微电子元件发生腐蚀、漏电和积层等质量缺陷^[23]。

2 湿法磷酸除砷技术

目前,国内主要通过溶剂萃取法来实现湿法磷酸净化的工业化生产,同时辅以化学沉淀法、结

晶法等,以达到生产不同质量磷酸产品的目的^[24]。典型的国产溶剂萃取法工业化技术主要有 3 种:瓮福集团的溶剂萃取法湿法磷酸净化技术(瓮福技术)、四川大学和中化重庆涪陵化工有限公司合作开发的一种新型湿法磷酸净化技术(川大技术)、华中师范大学湿法磷酸精制技术(华师技术)。国内也有部分企业采用以色列技术和自有技术,以色列技术通过磷矿与盐酸反应,生成磷酸和氯化钙的混合液,再利用有机溶剂(如脂肪醇、丙酮、三烷基磷酸脂、胺或酰胺等)萃取分离形成磷酸;鲁北化工采用的是自有技术,即盐酸法磷酸净化制备技术,通过盐酸与磷矿粉反应生成粗磷酸,再通过萃取、洗涤、反萃等一系列工艺步骤来提纯磷酸,萃取过程中产生的含氯化钙的萃余液经进一步处理,制备无水氯化钙副产品。目前国内完全掌握湿法磷酸净化技术制备高浓度、高纯度磷酸产品的企业不多,主要生产企业概况见表 1^[25]。

表 1 湿法净化磷酸的主要生产企业概况^[25]

公司	产能/(万 t · a ⁻¹)	技术来源
瓮福集团	130	瓮福技术
兴发集团	10	瓮福技术(2004 年购入)
云天化	20	以色列技术
宏达股份	20	川大技术
六国化工	5	川大技术
史丹利	3.08(折纯)	华师技术
中化涪陵	10	川大技术
湖北三宁	1	华师技术
鲁北化工	0.5	自有技术
川金诺	10	川大技术
云图控股	30	川大技术
开磷集团	40	瓮福技术
合计	279.58	

我国湿法磷酸的生产主要集中在低端产品领域。湿法磷酸净化技术在不断进步,整体规模也不断扩大^[26]。因此湿法除砷工艺在不改变现有成熟工艺情况下,只考虑砷和磷在溶液体系下的深度分离,其技术路径如图 1 所示。湿法磷酸中的砷多以砷酸(H_3AsO_4)和亚砷酸(H_3AsO_3)形式存在^[22,27]。由于 P 和 As 处于同一族,P 和 As 的鲍林电负性平均值分别为 2.19 和 2.18, PO_4^{3-}

和 AsO_4^{3-} 的离子半径分别为 $2.38 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $2.48 \times 10^{-10} \text{ m}$ ^[28], PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} 的水合离子半径大小和电负性相似^[29]。 PO_4^{3-} 中的 P 和 AsO_4^{3-} 的 As 都是 sp^3 杂化的方式与氧构成离子, 基于物理吸附技术和孔道筛分等方法难以实现深度分离, 因此, 多借助化学手段或利用外场强化化学手段以实现湿法磷酸深度脱除。目前, 我国采用的湿法磷酸深度除砷技术主要包括化学沉淀法、结晶法、电沉积法、电渗析法和吸附法等。

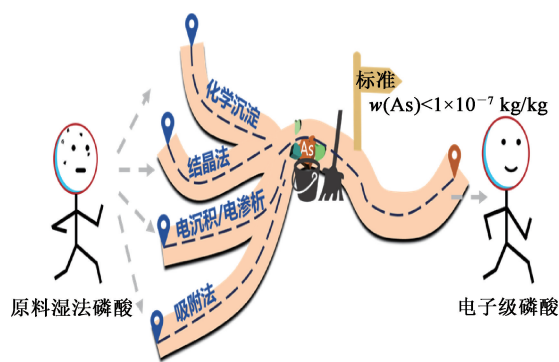


图 1 湿法磷酸除砷制电子级磷酸路径^[19]

2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是湿法磷酸除砷应用最广泛的方法之一^[30], 机制如图 2 所示。该法通过添加特定的化学沉淀剂, 将磷酸中的砷元素以难溶化合物形式有效沉淀出来, 从而实现除砷的目的。

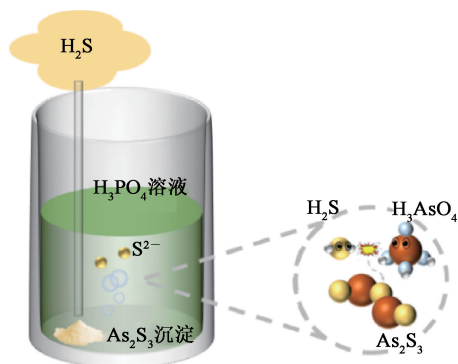
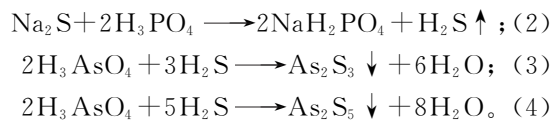


图 2 化学沉淀法的除砷机制^[28]

硫化钠 (Na_2S) 沉淀法的原理是通过在磷酸中加入沉淀剂 (Na_2S), 使 Na_2S 与 H_3PO_4 反应生成 H_2S , H_2S 再与可溶性砷化合物发生反应, 生成难溶的硫化砷 (As_2S_3), 从而达到除砷的目的。

Na_2S 除砷的反应方程式如下:



未经深度净化的湿法磷酸中砷质量浓度为 $3 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ kg/L}$, 经硫化钠除砷处理后可降至 $1 \times 10^{-6} \text{ kg/L}$ 以下。清华大学和翁福集团^[31]提出用 H_2S 湿法净化磷酸高效除砷, 在湿法磷酸溶液 (85%) 和 H_2S 体积比 1 : 10、温度 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 0.5 MPa、反应时间 10 s 条件下, 磷酸中砷质量浓度从 $2.7 \times 10^{-6} \text{ kg/L}$ 降至 $2.3 \times 10^{-8} \text{ kg/L}$, 砷脱除率为 99.91%, 产品可达到电子级磷酸标准。Doukkali 等^[9]用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 化学沉淀法脱除 28% 磷酸中的砷, 当 28% 磷酸中砷质量浓度在 $1 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5} \text{ kg/L}$ 范围内时, 通过加入 $8 \times 10^{-5} \text{ kg/L}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 砷脱除率接近 100%。Gou J. H. 等^[32]研究了采用硫还原菌处理砷质量浓度为 $4.2 \times 10^{-5} \text{ kg/L}$ 的废磷酸, 结果表明, 生物反应器生成的 H_2S 有利于 $\text{As}(\text{V})$ 的还原和 $\text{As}(\text{III})$ 的共沉淀, 砷脱除率达 99.9%。

化学沉淀法对操作控制要求不高, 化学沉淀剂价格低廉, 能大大降低生产成本; 但该法产生的 H_2S 气体极易污染操作环境并危害人体健康, 且在净化过程中还会引入 S^{2-} 、 Na^+ 等杂质^[33], 影响产品质量。目前, 工业上常采用化学沉淀法对湿法磷酸进行预处理初步除砷, 然后在此基础上联合其他技术手段串联协同处置, 以达到深度脱除砷, 提纯并生产电子级磷酸的目的。

2.2 结晶法

结晶法分为冷却结晶、熔融结晶和流动层析等方法, 具有能耗低、成本低廉、操作流程简单, 以及对磷酸原料利用率高等优点^[34]。该法的基本原理是通过调控外场环境 (如温度、压力、pH 或溶剂组成等) 诱导过饱和磷酸溶液形成磷酸结晶, 进而实现磷酸晶体与溶液中杂质 (如砷) 的有效分离, 达到提纯的目的。结晶法提纯磷酸分为生成过饱和溶液、成核与生长、除杂、分离晶体与母液、重复结晶等过程^[35]。

王保明等^[36]研究了采用悬浮结晶法对工业级磷酸进行提纯并制备电子级磷酸。首先通过搅拌和降温使磷酸溶液达饱和状态, 考虑到磷酸黏度高、分子扩散慢、不易成核结晶, 因此通过加入适量晶种以促进磷酸结晶, 并在磷酸浓度为

84%、88%条件下,分别进行 3 次和 4 次重复结晶操作;最后借助真空抽滤技术分离得半水磷酸晶体。研究表明,Li 等杂质含量均可达到美国典型半导体磷酸产品标准要求,该法对湿法磷酸脱砷制备电子级磷酸技术具有重要参考价值。李天祥等^[37]提出了一种制备电子级磷酸的新工艺。以热法磷酸或湿法净化磷酸为原料,在 15~30 °C 下进行结晶,同时向溶液中加入 0.1%~10% 的晶种;结晶 0.1~3.0 h 后,通过梯度降温方式促使晶体形成,过滤得磷酸晶体;晶体再经洗涤和重结晶后,所得产品中砷质量浓度为 4.3×10^{-9} kg/L,能满足生产 BV-I 级标准电子级磷酸的要求。该法对设备要求不高,操作简便,且对环境影响较小。孟文祥等^[22]以工业级湿法磷酸为原料,研究了用重结晶法脱除湿法磷酸中的砷。先采用 H_2S 对工业磷酸进行预脱砷,使砷质量分数由 1.47×10^{-2} 降至 5.0×10^{-6} ;再用空气鼓泡和抽气方式除去磷酸中过剩的 H_2S ;之后进行结晶和重结晶再次脱砷,使砷质量分数降至 1.0×10^{-6} 以下,达到生产电子级磷酸的标准。姜晓滨等^[38]以 84.5%~86% 的食品级磷酸为原料,采用液膜结晶和静态多级熔融结晶法联合优化法,先对原料进行一次液膜结晶,再以发汗后的汗液作为二次结晶原料,待二次结晶后再进行静态熔融结晶,净化后磷酸中砷质量分数为 1.8×10^{-6} ,能达到《电子级磷酸》(GB/T 28159—2011) 的 E2 标准。肖立华^[39]对食品级磷酸进行预处理脱砷,再结合冷却结晶技术,成功提纯了电子级磷酸。首先通过正交试验确定了最佳工艺条件为温度 13 °C、结晶时间 3 h、搅拌速度 200 r/min,在该条件下将食品级磷酸进行一次冷却结晶,使其纯度达 LED 级别;再进一步进行水洗和重复结晶去除部分离子杂质,使所得产品杂质含量满足半导体级生产要求。王静康等^[40]采用了一种液膜结晶塔技术,对食品级磷酸进行 2 次半水磷酸结晶,在 10~30 °C 范围内通过调节结晶塔壁温度进行二级结晶,使产品中砷质量浓度降至 7×10^{-8} kg/L,达到电子级磷酸标准。林军等^[41]开发了一种创新的 U 型管结晶技术,以食品级磷酸液体为原料,经结晶、四级熔融发汗(每级发汗后接取熔融酸液量依次为晶层重量的 30%、20%、20% 和 30%) 等处理提纯磷酸并制得电子级磷酸。该法能提升磷酸与冷却介质之间的热交换效率,加速晶体生长速率,并

通过有效利用黄磷燃烧过程中产生的余热,降低电子级磷酸生产成本,制备 3 种不同纯度等级的电子级磷酸产品。

结晶法通过多次结晶方式能高效脱除磷酸中的砷,但由于磷酸本身具有黏度较高(85% 磷酸溶液,20 °C 下的黏度为 47 mPa/s,约是水的 50 倍)的特性,导致磷酸母液与晶体难以分离,从而限制了该方法在大规模生产电子级磷酸中的应用^[42]。

2.3 电沉积法

电沉积法是通过在电极上发生氧化还原反应去除磷酸中砷的方法,即在通电条件下,磷酸溶液中的 As(III) 或 As(V) 在阴极得到电子并被还原为固态单质砷与砷基合金,从而实现砷的深度去除。电子级磷酸对 As 和 Zn、Al 等阳离子浓度有严格标准要求,采用电沉积法可以利用电场作用促使微量 As 与 Zn 形成砷合金等高值半导体材料,使砷危废的源头减量,进而实现砷高值化利用。

彭想军等^[43]采用恒电流法研究了砷在铜柱电极上的电沉积行为(图 3),并分析了电流密度对砷沉积的影响规律,优化了砷沉积的工艺条件。结果表明:在温度 80 °C、电流 -0.6 mA 条件下对含砷磷酸溶液电解 8 h,砷质量分数可从 1.1×10^{-3} 降至 4.7×10^{-5} ,能达到食品级磷酸标准,但电流效率仅为 8.7%,亟需提升。Bisang 等^[44]通过阴极沉积法对 85% 工业级磷酸进行电解脱砷,使用旋转铜圆柱电极能将磷酸中砷质量浓度从 5.7×10^{-5} kg/L 降至 3×10^{-6} kg/L,达到食品级磷酸标准,三维阴极的电化学反应器中试脱砷试验结果表明,该法在实际应用中是可行的,能以粉末形式回收砷元素。

电沉积法在除砷过程中不会产生二次污染,控制阴极电流和电压即可在电极表面沉积并分离砷。该法操作简单,运行成本低,但单独使用所制备产品很难达到电子级磷酸标准。目前,该法在耐腐电极材料的选择、电流电压的控制、电解液中 As 和阳离子的迁移运动、电化学反应动力学的研究、系统稳定性等方面仍需深入探索,如何提升砷去除率是限制电沉积技术的关键问题^[45]。此外,在实际操作过程中,必须严格控制电流强度,避免因电流过大而产生砷化氢等剧毒气体,未来应通过技术创新与工艺优化,不断提升电沉积法的处理效率与稳定性。

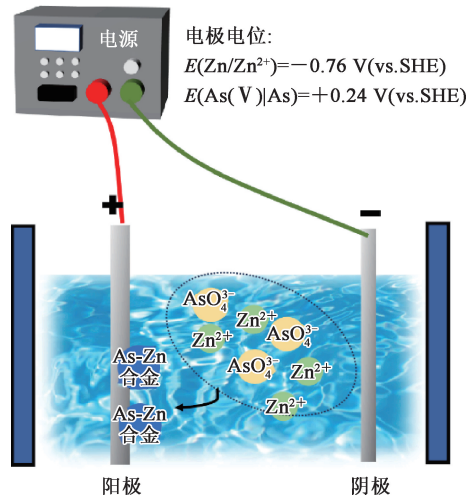


图 3 湿法磷酸电沉积除砷机制^[43]

2.4 电渗析法

电渗析法是一种高效的电化学分离技术,利用外加电场强化阴、阳离子的迁移运动,并通过特制的离子交换膜实现阴阳离子的深度分离,从而提纯所需的化学产品。电渗析法除砷机制如图 4 所示^[46]。基于这一技术原理,许多研究者对电渗析法的具体工艺装备与操作条件进行了持续改进和优化。

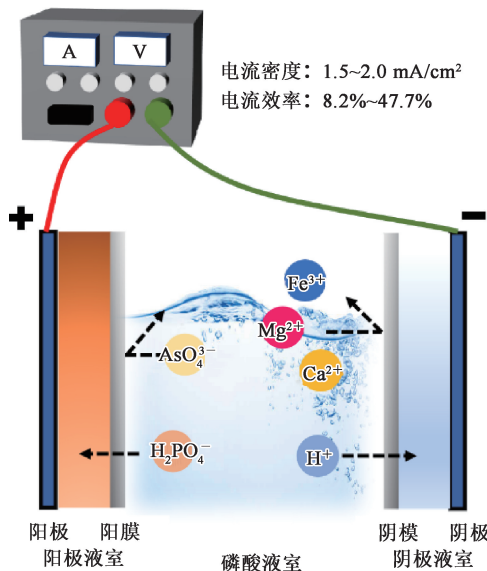


图 4 湿法磷酸的电渗析法除砷机制^[46]

骆吉林等^[47]提出了用电渗析法生产高纯电子级磷酸的工艺。以 75% 工业(食品)级磷酸为原料,先通过化学预处理、过滤分离去除部分杂

质,再采用电渗析装置和膜分离技术进行渗析,最后配以反渗透、浓缩等一系列工序,产品中砷质量浓度从 1.47×10^{-4} kg/L 降至 4×10^{-8} kg/L,各项指标均能达到 MOS 级电子级磷酸标准要求。Ortuga 等^[48]研究了用混合离子交换/电渗析工艺去除水中的砷,设备在中央格装满阴离子交换树脂,由阴离子交换膜分隔,2 个相邻格的两端装有阳离子膜,2 个冲洗格的两边连接电极。结果表明:含不同质量浓度($2.1 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5}$ kg/L)砷的水溶液经该法处理后,砷质量浓度可降至 1×10^{-8} kg/L 以下,能达到饮用水标准;电流效率在 8.2% ~ 47.7% 之间,去除 As(V) 的能耗在 7.5 ~ 63.9 kW·h/kg 之间。Duan X. L. 等^[49]研究制备了膜电阻较低,尺寸稳定性、热稳定性和机械稳定性良好的季铵聚砷(QAPSU)阴离子交换膜,并用于电渗析净化磷酸,结果表明,该法对选用的代表性金属离子(0.11% Fe, 0.07% Mg, 0.04% Ca)的去除率为 90% 左右。此外,该团队还设计了一种含 C4 至 C16 烷基侧链的梳状聚砷阴离子交换膜,其中含有十六烷基侧链的 C16-QAPSU5 膜,在电渗析系统中对磷酸中杂质去除率最高,达 1.55 mol/kg,且所有膜的电渗析能耗均低于 2.7 kW·h/kg^[50]。曾娟等^[51]研究了采用电渗析—双极膜电渗析工艺处理质量浓度 6.62×10^{-3} kg/L 的高砷废酸,经真空过滤、两级电渗析串联处理后,再在电流密度为 1.5 mA/cm² 下双极膜电渗析处理 90 min,砷去除率达 99.4%。

电渗析法是基于高选择性的离子交换膜对砷进行高效分离,其工艺流程简单,条件温和,安全性好,但该工艺目前还处于研究阶段,现大多研究针对于湿法磷酸中典型金属离子(Fe、Mg 等)去除,而对砷的研究较少。研发具有高机械强度、不易结垢且成本低的自清洁交换膜是目前膜技术的研究热点,而如何提升电流效率,设计大容量和耐高酸的反应器是限制电渗析技术脱砷制备电子级磷酸的瓶颈^[52]。

2.5 吸附法

吸附法是一种高效的磷酸脱砷技术,利用对砷具有高亲和性的吸附材料,通过强选择性吸附砷离子,从磷酸中有效脱除砷,该法的关键在于吸附材料的选择。金属基材料、分子筛材料、碳基材料等作为吸附剂,在脱砷方面已取得了一些研究成果,对磷酸脱砷具有一定参考价值。

2.5.1 金属基材料

金属基材料因易于调控表面形态、控制结构(中空微球结构、分级多孔结构、层状结构、纳米花结构等)且具有丰富的表面活性位点而得到了广泛应用,通常通过配体交换机制实现对砷的吸附。Chiavola 等^[53]先用混凝絮凝和砂过滤工艺对砷污染地下水进行预处理,使砷质量浓度(9.85×10^{-6} kg/L)降低 80%左右;再用纳米氧化铁颗粒材料作为吸附剂进行深度净化,处理后的地下水砷质量浓度可降至 1×10^{-8} kg/L 以下。Xi Y. H. 等^[54]研究了用硫酸铜与零价铁联合去除废酸中的砷。 Cu^{2+} 首先与零价铁发生置换反应产生大量铜,铜附着在零价铁表面起到了持续稳定的活化作用,防止铁钝化,促使形成铁-铜电化学电池体系;大量新鲜的活性磁铁矿和羟基自由基不断生成,通过吸附和沉淀等各种机制去除废水中的砷;废酸中砷质量浓度在 30 min 内从 5.25×10^{-6} kg/L 降至 1.04×10^{-6} kg/L,去除率高达 99.80%;该法除砷环境和磷酸类似,可在其基础上进行改性以达到生产电子级磷酸要求。Hu W. B. 等^[55]用富含羟基的 CeO_2 吸附剂回收强酸溶液中 8.86×10^{-4} kg/L 的砷,质子化的羟基降低了 As(III) 氧化性能,并通过在强酸溶液中形成新的活性位点来促进砷的吸附,对于强酸溶液中的砷 (8.86×10^{-4} kg/L) 去除率达 98.11%。林秋洪等^[56]利用类水滑石的结构与组成特征,采用过饱和度控制法调控原位形成 ZnFe-LDH 以处理含砷废水,能够将废水中砷质量浓度从 1×10^{-4} kg/L 降至 9×10^{-8} kg/L,去除效果较好。

2.5.2 分子筛材料

分子筛材料因具有许多孔径均匀的孔道和排列整齐的孔穴结构,近年来也常被用于吸附砷。Li J. H. 等^[57]采用 ZSM-5 分子筛负载铁制备 ZSM-5/Fe 吸附剂,并用于解决饮用水和工业废水中的砷污染问题。ZSM-5/Fe 可以利用非骨架 Si-Al 相自发调节 pH,实现从弱酸到弱碱的有效吸附,吸附后砷质量浓度从 1×10^{-4} kg/L 降至 6×10^{-9} kg/L,砷去除率达 99.99%。

2.5.3 碳基材料

碳基材料包括活性炭、碳纳米管和石墨烯等,具有 π - π 的共轭结构和良好的机械、热和化学稳定特性,以及高化学活化和功能化选择性等优

势。Khodakarami 等^[58]通过冻干技术制备了基于聚多巴胺和碳纳米管功能化壳聚糖的光热自漂浮气凝胶 (PDA@CNT/Ch) 并用于处理 1×10^{-5} kg/L 的含砷废水,PDA@CNT/Ch 中 C—OH、—NH₂ 等活性基团和 As(V) 配位可达到除砷效果,在 1 h 内即可达到吸附平衡,砷去除率达 98.5%。

2.5.4 其他吸附材料

有机聚合物、功能性配位材料和生物炭材料等吸附材料也常用于砷的去除。He Z. F. 等^[59]制备了一种新型添加了锰的好氧颗粒污泥 (Mn-AGS),并研究了在序批式反应器 (SBR) 中处理 2.5×10^{-5} kg/L 的含砷有机废水进水,结果表明,添加 1.9×10^{-5} kg/L 的 Fe(II) 会引发 Fenton 反应和水铁矿强吸附作用,出水中砷质量浓度可降至 4×10^{-6} kg/L 以下。杨晓健等^[60]使用某功能性配位材料对湿法磷酸中的砷杂质进行脱除,在 40 °C 下对酸与材料质量比为 400:1 的混合溶液搅拌 4 h,可将湿法磷酸中的砷质量浓度从 1.1×10^{-6} kg/L 降至 1×10^{-7} kg/L,基本达到《电子级磷酸》(GB/T 28159—2011) 标准要求。

吸附法根据吸附剂对砷的多吸附机制(化学、物理、氢键和离子交换等)和表面的特殊基团(羧基、氨基、巯基和羟基等)与砷离子配合、形成共价键或离子键达到高效除砷目的,是一种关注度较高的除砷方法^[61]。使用先进的新型功能材料,如石墨氧化物、金属有机框架^[62](与金属离子和有机连接剂连接形成配位键的多孔材料)、碳纳米管和设计其他创新形式的功能材料能高效去除砷;但目前,对砷有强亲和性、高选择性的吸附剂均存在难以再生问题,溶液环境易造成金属基吸附剂团聚导致脱砷性能急剧下降,因此,限制了其大规模推广和工业化应用。

综上所述,各种湿法磷酸除砷技术的优缺点见表 2。化学沉淀法作为传统的除砷技术发展较为成熟,但过剩硫化物易污染环境;危害人体健康;结晶法采用悬浮熔融结晶设备和倾斜塔结晶技术可实现深度净化;电沉积法更注重精确控制沉积砷金属或合金和资源回收;而电渗析法采用高分子膜材料可特定分离砷;吸附技术无外场驱动,十分依赖吸附剂对砷的亲合力,因此难以实现深度脱砷的要求。

表 2 湿法磷酸除砷技术的优缺点对比

除砷技术	优点	缺点	文献
化学沉淀法	操作简单,生产成本低,选择性高	过剩硫化物易污染环境及危害身体健康;易引入新的杂质,产生大量的杂质残渣	[24]
结晶法	净化彻底,工艺流程短	能耗高;磷酸母液与晶体难以分离;难以进行大规模生产	[37][63]
电沉积法	不会产生二次污染,环境友好,砷可资源化回收,处理简单	需精确控制电流密度;处理效率低	[43]
电渗析法	工艺流程简单,条件温和,安全性好,选择性高	基础研究薄弱;膜污染;运行成本高	[44][60]
吸附法	设计简单,操作程序简便,稳定性好	对砷的选择性不高;再生复杂或成本较高	[59]

3 结语与展望

由于砷和磷的理化性质相近,导致砷磷的深度分离成为了磷化工行业的难题。湿法磷酸是一种的高酸溶液,具有极强的腐蚀性,且组成复杂,因此开发成本更低、效率更高且稳定性更强的新型湿法磷酸深度脱砷技术成为了研究难点。但该技术的突破对于推动磷化工行业的高质量发展至关重要,更是完成从化肥到高值磷产品的产业转型的关键所在,因此建议今后应从以下几个方面进行探索与优化:

1)化学沉淀法作为一种传统的磷酸纯化技术,其沉淀反应动力学是影响深度脱砷效能的关键,应不断优化;为了改善湿法磷酸净化工段环境,应减少过剩 H_2S 的生成;同时,应集成先进的自适应智能控制系统,以实现脱砷过程动力学的精确控制,提高磷产品质量的一致性和稳定性。

2)结晶法的研究应用主要局限于实验室规模和小规模企业中试,尚未实现工业化生产,应聚焦于悬浮熔融结晶设备的创新和倾斜塔结晶技术研究,以深化对净化过程中多物理场对磷酸快速成核与晶体生长的理解,并优化溶质迁移及 As 等杂质离子的分布控制。

3)电沉积法有望通过配位电化学技术等强化电解液中离子迁移和避免浓差极化,并通过不对称/耐酸腐电极材料的开发以减缓电化学极化对砷/砷合金沉积动力学的影响;电渗析技术的关键在于研发具有高机械强度、不易结垢且成本较低的自清洁交换膜,这也是全球膜科学技术的研究前沿。针对基于电化学技术的深度脱砷技术研究以提升电流效率是突破技术瓶颈的重要方向之一。为了实现此目标,需要设计并开发大容量和耐高酸

的反应器及其相应的智能化调控响应系统。

4)吸附技术作为传统除杂技术均无法满足深度脱砷要求,如需进一步应用推广,关键在于开发具有高选择性和低成本的吸附剂,同时解决吸附剂易团聚和易结垢等问题。

参考文献:

[1] 周海. 磷酸对磷矿的浸出影响及动力学研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.

[2] 陈莉. 我国磷矿资源供需预测研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.

[3] 王海平, 吕凤翔. 我国主要磷矿床类型地质特征及资源战略分析[J]. 矿床地质, 2002, 21(增刊 1): 921-924.

[4] 石通杉, 刘旭, 杨俊. 湿法磷酸净化技术研究现状及发展[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(6): 26-28.

[5] 田昊一, 康明雄, 刘根炎, 等. 我国磷酸生产工艺分析与展望[J]. 化工矿物与加工, 2011, 40(1): 1-5.

[6] 李朝荣, 苏殊, 杨秀山, 等. 硝酸法湿法磷酸工艺的研究进展[C]. //中国环境科学学会. 2020 中国环境科学学会科学技术年会论文集: 第一卷. 北京: 中国环境科学出版社, 2020: 5.

[7] 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, 48(11): 29-30.

[8] 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.

[9] DOUKKALI C. Comparison of chemical methods for arsenic removal from phosphoric acid: adsorption on bentonite versus chemical precipitation with lime[J]. Journal of Xidian University, 2023, 17(10): 257-270.

[10] ZHANG B Y, YANG L, WANG H L, et al. Experiment and modeling of static layer melt crystallization in a crystallizer with an inner cooling tube[J]. Journal of Crystal Growth, 2022, 593. DOI:10.1016/j.jcrysgro. 2022. 126739.

[11] STRATHMANN H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications[J]. Desalination, 2010, 264(3): 268-288. DOI:10.1016/j.desal. 2010. 04. 069.

[12] 欧阳贻德, 唐正姣, 王存文, 等. 电子级磷酸的制备与研究

- 进展[J]. 现代化工, 2009, 29(3): 22-26.
- [13] 杨着, 姜飞. 电子级磷酸在电子工业中的应用及发展[J]. 当代化工研究, 2021(15): 101-102.
- [14] 汪明飞. 我国集成电路产业链的发展现状与对策建议[J]. 智能制造, 2024(1): 38-41.
- [15] 王丹宇, 李泰亨, 白晓鹏, 等. 一种磷酸蚀刻液及制备方法和应用; CN202211105892. 2[P]. 2022-11-25.
- [16] 刘钊成. 基于微桌面加工系统的深硅刻蚀工艺研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2019.
- [17] 张碧玉. 电子级磷酸熔融层结晶的实验、模型和模拟研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2022.
- [18] 范相虎, 周聪, 袁军, 等. 电子级磷酸研发现状及芯片级磷酸展望[J]. 粘接, 2019, 40(5): 61-64.
- [19] 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.
- [20] 梅毅, 方晓峰. 湿法磷酸净化与热法磷酸竞争力分析[J]. 云南化工, 2007(5): 18-22.
- [21] COLLINS S D. Etch stop techniques for micromachining [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(6): 22-42.
- [22] 孟文祥, 吴松, 陶志. 以湿法工业级磷酸生产电子级磷酸的脱砷技术[J]. 磷肥与复肥, 2014, 29(1): 47-48.
- [23] 殷宪国. 电子级磷酸制备中杂质的吸附与膜分离技术进展[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2010, (5): 11-13.
- [24] 郝成龙. 磷酸生产工艺分析及展望[J]. 南方农机, 2017, 48(4): 83.
- [25] 华创证券. 磷化工行业专题研究报告: 深度梳理磷系产业链 [EB/OL]. (2021-11-02) [2024-06-04]. <https://new.qq.com/rain/a/20211102A028H100>.
- [26] 王辛龙, 许德华, 钟艳君, 等. 中国磷化工行业 60 年发展历程及未来发展趋势[J]. 无机盐工业, 2020, 52(10): 9-17.
- [27] 张芷紫, 廖秋实, 肖林波, 等. 精制磷酸脱砷技术研究[J]. 辽宁化工, 2023, 52(10): 1456-1458.
- [28] REGENSPURG S, PEIFFER S. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite[J]. Applied Geochemistry, 2005, 20(6): 1226-1239.
- [29] PARK S W, KIM C W, LEE J H, et al. Comparison of arsenic acid with phosphoric acid in the interaction with a water molecule and an alkali/alkaline-earth metal cation [J]. The Journal of Physical Chemistry: A, 2011, 115(41): 11355-11361.
- [30] 李兴平, 刘阳, 刘伟, 等. 湿法磷酸脱砷实验研究[J]. 山东化工, 2017, 46(21): 188-189.
- [31] 饶铁晟, 杨晓健, 张红, 等. 湿法磷酸净化脱砷的研究现状[J]. 化工进展, 2020, 39(增刊 1): 219-224.
- [32] GOU J H, XIA J T, LI Y, et al. A novel sulfidogenic process via sulfur reduction to remove arsenate in acid mine drainage: insights into the performance and microbial mechanisms [J]. Water Research, 2024, 254. DOI: 10.1016/j.watres. 2024. 121423.
- [33] BAHSAINE K, MEKHZOUM M E M, BENZEID H, et al. Recent progress in heavy metals extraction from phosphoric acid: a short review [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 115: 120-134.
- [34] 陈爱梅, 朱家文, 武斌, 等. 熔融悬浮结晶法提纯湿法磷酸 [J]. 化学工程, 2012, 40(8): 52-56.
- [35] CHEN A M, ZHU J W, CHEN K, et al. Melt suspension crystallization for purification of phosphoric acid [J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2013, 8(3): 354-361.
- [36] 王保明, 李军, 齐亚兵, 等. 结晶法提纯工业磷酸的数学模型与实验研究[J]. 高校化学工程学报, 2012, 26(2): 203-209.
- [37] 李天祥, 解田, 刘飞, 等. 一种电子级磷酸的生产方法: CN200610051073. 9[P]. 2006-10-25.
- [38] 姜晓滨. 熔融结晶法制备高纯磷酸过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [39] 肖立华. 冷却结晶法制电子级磷酸的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- [40] 王静康, 姜晓滨, 侯宝红, 等. 液膜结晶制备电子级磷酸的方法: CN201010104321. 8[P]. 2010-07-14.
- [41] 林军, 吴小海, 苏杰文, 等. 一种 U 型管结晶生产电子级磷酸的方法: CN201310744582. X[P]. 2014-04-30.
- [42] 叶楷, 李沪萍, 罗康碧, 等. 湿法磷酸净化脱氟、硫、砷的研究进展[J]. 化工科技, 2017, 25(4): 59-64.
- [43] 彭想军, 田琦峰, 袁华, 等. 工业级磷酸中砷的电化学沉积工艺研究[C]//中国化工学会. 第五届全国化工年会论文集. 西安: 化学工业出版社, 2008: 1-8.
- [44] BISANG J M, BOGADO F, RIVERA M O, et al. Electrochemical removal of arsenic from technical grade phosphoric acid [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(4): 375-381.
- [45] LUONG J H T, LAM E, MALE K B. Recent advances in electrochemical detection of arsenic in drinking and ground waters [J]. Analytical Methods, 2014, 6(16): 6157-6169.
- [46] XU T W, HUANG C H. Electrodialysis-based separation technologies: a critical review [J]. AIChE Journal, 2008, 54(12): 3147-3159.
- [47] 骆吉林, 李军, 杨三可, 等. 电渗析法制电子级高纯磷酸 [J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(3): 33-36.
- [48] ORTEGA A, OLIVA I, CONTRERAS K E, et al. Arsenic removal from water by hybrid electro-regenerated anion exchange resin/electrodialysis process [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 184: 319-326.
- [49] DUAN X L, WANG C W, WANG T L, et al. A polysulfone-based anion exchange membrane for phosphoric acid concentration and purification by electro-electrodialysis [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 552: 86-94.
- [50] DUAN X L, WANG C W, WANG T L, et al. Comb-shaped anion exchange membrane to enhance phosphoric acid purification by electro-electrodialysis [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 64-72.
- [51] 曾娟, 张玉凤. 一种含砷废酸的处理方法: CN202210960881. 6 [P]. 2022-12-20.

- [52] ELLEUCH M B C, AMOR M B, POURCELLY G. Phosphoric acid purification by a membrane process: electro-deionization on ion-exchange textiles[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51(3): 285-290.
- [53] CHIAVOLA A, D'AMATO E, SIRINI P, et al. Arsenic removal from a highly contaminated groundwater by a combined coagulation-filtration-adsorption process [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2019, 230(4): 1-12.
- [54] XI Y H, ZOU J T, LUO Y G, et al. Performance and mechanism of arsenic removal in waste acid by combination of CuSO_4 and zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375. DOI: 10.1016/j.cej.2019.121928.
- [55] HU W B, YANG L M, SHAO P H, et al. Proton self-enhanced hydroxyl-enriched cerium oxide for effective arsenic extraction from strongly acidic wastewater[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(14): 10412-10422.
- [56] 李青竹, 柴立元, 林秋洪, 等. 一种双滴法原位形成锌铁类水滑石处理三价砷废水的方法: CN201910464225. 5[P]. 2021-08-13.
- [57] LI G H, QI X J, YANG N N, et al. Novel iron-supported ZSM-5 molecular sieve remove arsenic from wastewater by heterogeneous nucleation with pH limit breaking[J]. *Chemosphere*, 2022, 301. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134676.
- [58] KHODAKARAMI M, HONAKER R. Photothermal self-floating aerogels based on chitosan functionalized with polydopamine and carbon nanotubes for removal of arsenic from wastewater[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 912. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.169519.
- [59] HE Z F, ZHANG Q Y, WEI Z, et al. Multiple-pathway arsenic oxidation and removal from wastewater by a novel manganese-oxidizing aerobic granular sludge [J]. *Water Research*, 2019, 157: 83-93.
- [60] 杨晓健, 胡国涛, 王诗瀚. 功能性配位材料脱除湿法磷酸中砷的研究[J]. *化工技术与开发*, 2022, 51(7): 32-35.
- [61] ALKA S, SHAHIR S, IBRAHIM N, et al. Arsenic removal technologies and future trends: a mini review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 278. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.123805.
- [62] 管荟茹. 稀土金属有机框架复合材料的制备及其性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2023.
- [63] 孟文祥, 吴松. 一种湿法磷酸生产电子级磷酸脱砷的方法: CN201210202915. 1[P]. 2012-10-03.

Research Progress on Preparation of Electronic Grade Phosphoric Acid by Removing Arsenic from Wet-process Phosphoric Acid

XIAO Rui¹, LI Tao², REN Meijie^{1,3}, HUANG Yimin^{1,3}, NING Ping^{1,3}, LIU Fansong^{1,3}

- (1. *School of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China;*
 2. *The Seventh Geological Brigade of Jiangxi Bureau of Geology, Ganzhou 341000, China;*
 3. *National-Regional Engineering Center for Recovery of Waste Gases from Metallurgical and Chemical Industries, Kunming 650000, China*)

Abstract: The preparation of electronic grade phosphoric acid by deep removing arsenic from wet-process phosphoric acid is an important technical link to develop phosphorus chemical industry with high quality and promote the technological transformation of phosphorus chemical industry. Electronic grade phosphoric acid requires a mass fraction of arsenic less than 1×10^{-7} kg/kg, but because the physicochemical parameters of arsenic and phosphorus are similar, how to achieve the deep separation of arsenic from phosphoric acid has become the key to the preparation of electronic grade phosphoric acid. In this paper, the main international and domestic quality standards for electronic grade phosphoric acid products are systematically reviewed, and the harm of arsenic to electronic grade phosphoric acid etched microelectronic components is summarized. The research progress, advantages and disadvantages of chemical precipitation, crystallization, electrodeposition, electrodialysis and adsorption are summarized, and the development trend of electron grade phosphoric acid prepared by wet phosphoric acid is prospected.

Key words: wet-process phosphoric acid; arsenic; deep purification; electronic grade phosphoric acid; preparation; harm; research progress