

用离子液体负载树脂选择性富集磷酸

黄锐^{1,2}, 张新宇^{1,2}, 任浏祯^{1,2}, 王占昊^{1,2}, 包申旭^{1,2,3}, 杨思原^{1,2}

(1. 武汉理工大学 关键非金属矿产资源绿色利用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070;

2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;

3. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007)

摘要: 研究合成了一种对磷酸根离子具有高度选择性的新型离子液体负载树脂, 并用于富集湿法磷酸中磷酸, 考察了磷酸质量浓度、吸附时间、温度对磷酸根吸附量的影响。结果表明: 在优化吸附条件下, 磷酸根吸附量可提升至 307 mg/g; 该树脂能有效避免磷灰石浸出液中诸多阳离子的影响, 显著提高湿法磷酸纯度, 且具有一定的环保和经济效益。

关键词: 湿法磷酸; 离子液体; 负载树脂; 吸附; 富集; 提纯; 除杂

中图分类号: TF803.2; O647.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2617(2025)02-0171-09

DOI: 10.13355/j.cnki.sfyj.2025.02.005

磷灰石作为自然界中主要的磷矿资源之一, 已被列入国家战略性矿产资源目录, 高效利用磷矿石对于保障国内外磷资源供应具有重要意义^[1]。以磷灰石为原料制得的磷酸应用广泛, 产品纯度决定了应用领域。低纯度磷酸广泛服务于基础工业、农业及食品加工等领域, 而高纯度磷酸则被视为医药、微电子及新能源等高新技术行业的核心原料^[2-3]。最新研究与统计数据显示, 我国磷酸制品总产量呈现出持续增长的态势, 但其中大部分应用于工业、农业等领域, 附加值相对较低^[4-5]。近年来, 随着微电子、医药及新能源产业的迅速崛起, 国内市场对精制磷酸的需求急剧攀升^[6-8]。为适应发展未来新兴产业的发展, 提高磷资源利用率, 开发经济高效的磷酸净化技术尤为重要^[9]。

当前湿法磷酸净化除杂工艺主要可分为两类^[10]: 一类是除杂工艺, 将湿法磷酸中杂质离子去除, 将磷酸留在溶液中; 另一类是提纯工艺, 将磷酸从粗磷酸溶液中富集提取出来, 将杂质离子留在溶液中。采用除杂工艺时, 由于湿法磷酸中杂质成分复杂, 难以全部兼顾, 实际应用存在一定困难^[11-13];

提纯工艺主要包括萃取法、离子交换法和结晶法等。其中, 萃取法因技术最为成熟, 目前已在工业领域得到广泛应用^[14-16]。但该法也存在一定局限: 一是甲基异丁基酮(MIBK)与二丁醚等传统萃取剂对低浓度磷酸萃取率较低, 磷酸的预浓缩步骤成为提升萃取率的必要前提, 大大增加了生产能耗, 且五氧化二磷的实际回收率仍局限于 50%~60% 之间, 造成大量资源浪费^[17]; 二是少量萃取剂溶于萃余液, 使其黏稠甚至趋于乳化, 高黏度介质的存在, 无疑会导致传质与传热速率下降, 并可能诱发设备内部结垢问题, 严重干扰连续化生产的顺畅进行^[18]; 三是湿法磷酸萃取工艺中常用萃取剂往往易燃易爆、挥发性强, 还会发生设备腐蚀现象, 存在安全隐患, 也可能对环境造成严重污染^[19-20]。

近年来, 树脂选择性吸附技术因具有高效、环保等特点, 在磷资源回收领域受到广泛关注^[21]。目前, 关于树脂对磷酸根的吸附研究主要包括两个方面: 一是利用表面改性、包覆型树脂吸附磷酸中的杂质离子以提高磷酸浓度, 此法对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 In^{3+} 等常见金属离子及稀土元

收稿日期: 2024-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52374276); 国家重点研发计划项目(2022YFE0126800); 湖北三峡实验室开放基金资助项目(SC240017)。

第一作者简介: 黄锐(2001—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为离子选择性分离及提取。

通信作者简介: 杨思原(1990—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为矿物加工技术理论。E-mail: siyuan.yang@whut.edu.cn。

素的去除效果显著,但现有树脂通常只对其中一种或几种离子具有较好的吸附性能,而对 Na^+ 、 K^+ 的去除仍是树脂吸附法面临的一大难题^[22-24];二是利用树脂吸附法吸附磷酸根,之后再通过解吸获取精制磷酸,此法相较于传统液液萃取而言,更适用于低浓度体系,富集效果更好,可省去预先的浓缩过程,回收率更高,且对磷酸根选择性更好,能避免乳化现象发生,改善腐蚀与污染问题。用树脂选择性吸附磷酸根虽已逐渐成为解决精制磷酸萃取难题的潜在方法之一,但现有树脂对磷酸根的吸附量普遍不高,探索一种选择性好、吸附量大、循环性能优良的树脂迫在眉睫^[25-27]。

试验研究合成了一种新型的离子液体负载树脂并用于选择性吸附磷酸根,考察了磷酸质量浓度、吸附时间、吸附温度对提纯磷酸效果的影响,探讨了该树脂对磷酸根的吸附机制,以期为磷资源绿色高效的开发利用提供一种可选择的吸附材料。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

采用甘氨酸与氯甲基化聚苯乙烯树脂,通过加成反应合成一种新型的离子液体负载树脂(GR),合成原理如图1所示。通过超纯水中溶解定量的分析级磷酸,制备不同浓度的磷酸溶液,用以测试GR对磷酸根的吸附性能。

磷酸,纯度99%,购于上海麦克林生化科技股份有限公司;甘氨酸分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

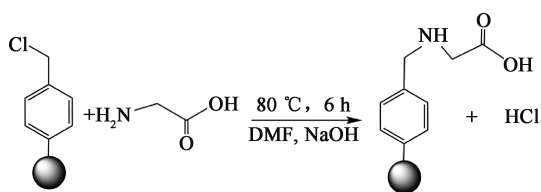


图1 离子液体负载树脂(GR)的合成原理

Fig. 1 Synthetic principle of ionic liquid loaded resin (GR)

1.2 试验步骤

在锥形烧瓶中,将16 mL配制好的磷酸溶液与0.5 g GR样品混合。混合物在恒温振荡箱中,在设定好的温度和时间下振荡,振荡频率为120 r/min。吸附完成后,过滤,取尾液通过ICP-MS测定其中剩余磷酸根浓度;树脂用超纯水冲洗

3次后,放入真空干燥箱中,于60 °C下干燥至恒重。GR对磷酸根的吸附量 q 由式(1)计算:

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (1)$$

式中: ρ_0 、 ρ_e —溶液中磷酸初始质量浓度、平衡质量浓度,mg/L; V —料液体积,L; m —GR质量,g。

2 试验结果与讨论

2.1 GR对磷酸的吸附

2.1.1 磷酸质量浓度对GR吸附量的影响

在室温(25 °C)、吸附时间9 h条件下,磷酸质量浓度对GR吸附磷酸根的影响试验结果如图2所示。

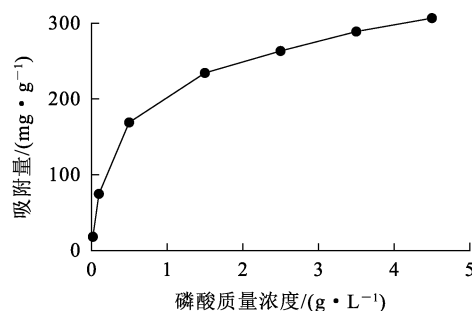


图2 磷酸质量浓度对GR吸附磷酸根的影响

Fig. 2 Effect of phosphoric acid mass concentration on adsorption of phosphoric acid by GR

由图2可知,随磷酸质量浓度增大,GR吸附量呈上升趋势:磷酸质量浓度为0.02 g/L时,GR对磷酸根的吸附量最低,仅为17 mg/g;随磷酸质量浓度增加,吸附量逐渐升高,在磷酸根质量浓度增至2.5 g/L时,吸附量达263 mg/g;之后随磷酸根质量浓度继续升高,吸附量升高幅度减缓;磷酸质量浓度增至4.5 g/L时,吸附量达到峰值,为307 mg/g。这可能是由于GR的吸附作用主要依赖于其表面的活性位点与磷酸根离子之间的配合作用。在低浓度下,磷酸根离子数量有限,易被树脂上的活性位点捕捉,故吸附量较高;但随磷酸质量浓度增大,过多的磷酸根离子可能导致树脂表面的活性位点饱和,使后续的磷酸根离子难以有效吸附,从而使吸附量降低。综合考虑,选择磷酸质量浓度以4.5 g/L为宜。

2.1.2 吸附时间对GR吸附量的影响

在室温(25 °C)、磷酸质量浓度为4.5 g/L条件下,吸附时间对GR吸附磷酸根的影响试验结果如图3所示。

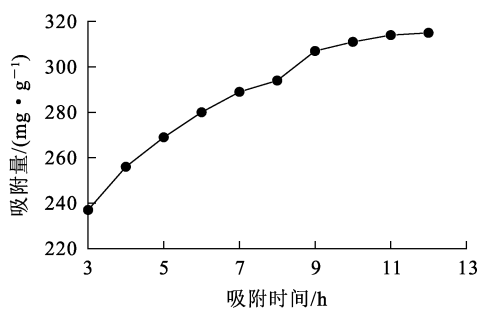


图 3 吸附时间对 GR 吸附磷酸根的影响
Fig. 3 Effect of adsorption time on adsorption of phosphoric acid by GR

由图 3 可知,随吸附时间延长,GR 吸附量呈上升趋势:吸附 3 h 时,GR 对磷酸根的吸附量仅为 237 mg/g;吸附 8 h 内,磷酸根吸附量仍较低,不足 300 mg/g;随吸附继续进行,磷酸根吸附量逐渐升高,吸附 9 h 后,吸附量变化平缓,说明此时吸附达到饱和状态。吸附初始阶段,吸附速率较快,这是由于更多的空余活性位点与磷酸根进行反应;随吸附进行,树脂上的活性位点逐渐被占据,吸附速率降低,最终达到动态平衡状态,此时 GR 已经基本完成对磷酸根的吸附。考虑到经济效益、料液的流动性和吸附量等因素,选择最佳吸附时间为 9 h。

2.1.3 吸附温度对 GR 吸附量的影响

在吸附时间 9 h、磷酸质量浓度为 4.5 g/L 条件下,温度对 GR 磷酸根吸附量的影响试验结果如图 4 所示。可以看出,随吸附温度升高,磷酸吸附量呈上升趋势:在低温环境下,GR 对磷酸的吸附量相对较低;而随温度升高,吸附量逐渐提高,总体在 310 mg/L 上下浮动;温度升至 65 °C 时,吸附量达 324 mg/g。这可能与吸附热力学性质相关:在低温下,吸附过程受到热能限制,吸附速率相对较慢;随温度升高,分子运动加快,有利于

磷酸根与树脂表面接触,从而使吸附量增大。值得一提的是,温度为 25 °C 时,GR 对磷酸的吸附量已达 307 mg/g,这与最大吸附量仅相差 17 mg/g。考虑到经济效益、树脂高温易变性等因素,选择室温(25 °C)为最佳吸附温度即可。

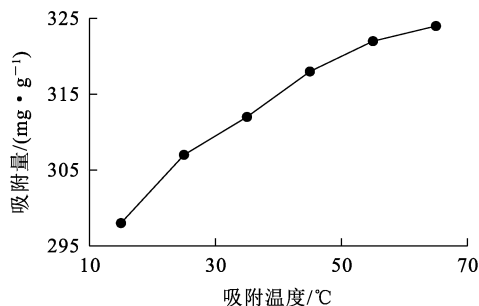


图 4 吸附温度对 GR 吸附磷酸根的影响
Fig. 4 Effect of adsorption temperature on adsorption of phosphoric acid by GR

2.2 吸附机制

2.2.1 等温吸附

根据试验数据,通过线性拟合判定更符合 GR 对磷酸根吸附过程的等温吸附模型,并根据方程计算出相应的未知参数。Langmuir 和 Freundlich 是 2 种常用的等温吸附模型^[22],方程式如下:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{\rho_e}{q_m}; \quad (2)$$

$$\lg q_e = \lg k_F + \frac{1}{n} \lg \rho_e. \quad (3)$$

式中: q_e —平衡吸附量,mg/g; ρ_e —溶液中磷酸根平衡质量浓度,mg/L; q_m —最大吸附量,mg/g; k_L —Langmuir 吸附平衡常数,L/g; k_F —Freundlich 吸附等温常数, $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$; n —Freundlich 等温吸附模型吸附强度的相关系数。

GR 吸附磷酸根的 Langmuir、Freundlich 吸附等温拟合曲线如图 5 所示。

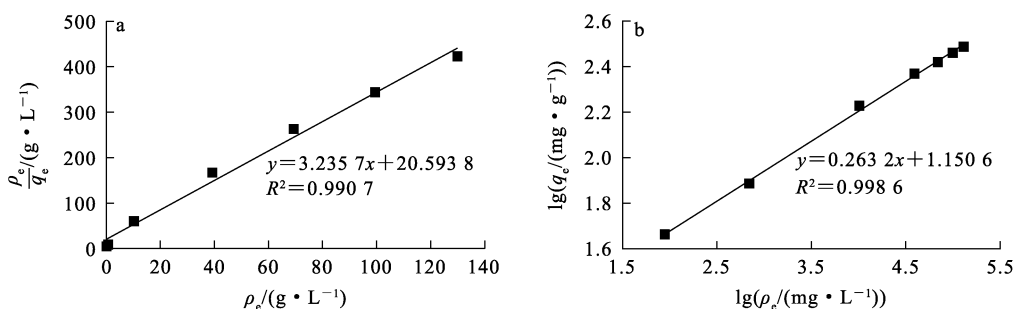


图 5 GR 吸附磷酸根的 Langmuir(a)、Freundlich(b)等温吸附拟合曲线

Fig. 5 Langmuir (a)、Freundlich (b) adsorption isotherm fitting curves of GR for phosphate groups

由图 5 看出: Freundlich 等温吸附模型的拟合优度 R^2 (0.998 6) 大于 Langmuir 等温模型的拟合优度 R^2 (0.990 7), 更接近于 1。说明 GR 对磷酸根的吸附过程更适合用 Freundlich 等温吸附模型来描述, 即吸附位点以多分子层的形式分布^[28]。根据 Freundlich 等温吸附模型的拟合结果可知, GR 在水溶液中对磷酸根的吸附性能较好, 且为多分子层吸附。

2.2.2 吸附动力学

吸附动力学是探究固体吸附的常见方法^[28],

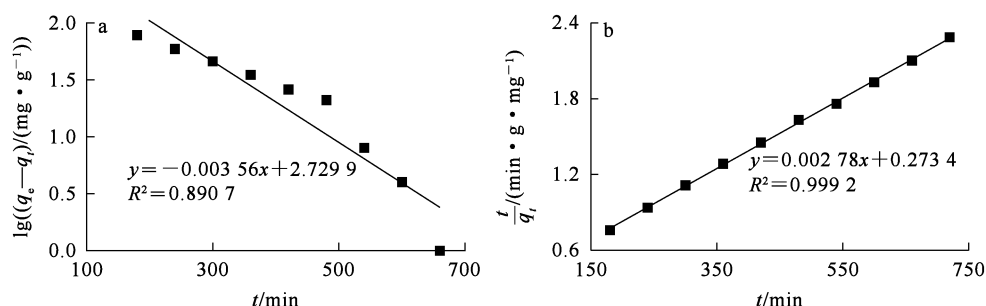


图 6 GR 吸附磷酸根的伪一阶(a)和伪二阶(b)动力学拟合曲线

Fig. 6 Pseudo-first-order (a) and pseudo-second-order (b) kinetic fitting curves of GR for phosphate groups

由图 6 可知, GR 吸附过程中伪二级动力学方程的拟合优度 R^2 (0.999 2) 远高于伪一级动力学方程的拟合优度 R^2 (0.890 7)。伪二级动力学方程的理论吸附量为 304.287 mg/g, 与试验值(307 mg/g)接近。说明, 伪二级动力学方程能较好地拟合 GR 的吸附过程, 吸附过程主要是化学吸附。

2.2.3 吸附热力学模拟

利用热力学方程拟合 GR 对磷酸根的吸附过程, 考察 GR 的吸附行为。吸附热力学模拟按照公式(6)~(8)拟合:

$$k_c = \frac{q_e}{\rho_e}; \quad (6)$$

$$\ln k_c = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}; \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (8)$$

式中: k_c —热力学平衡常数 L/mg; T —热力学温度, K; R —理想气体常数, 8.314 J/(mol · K); ΔH —焓变, kJ/mol; ΔS —熵变, J/(mol · K); ΔG —吉布斯自由能变化, kJ/mol。

结合 Freundlich 等温模型, 试验进一步利用伪一阶(式(4))和伪二阶(式(5))动力学模型对试验数据进行拟合, 结果如图 6 所示。

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t; \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}. \quad (5)$$

式中: q_e —平衡吸附量 mg/g; q_t —吸附 t 时间时吸附量, mg/g; k_1 —伪一阶动力学模型吸附常数, min^{-1} ; k_2 —伪二阶动力学模型吸附常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$; t —吸附时间, min。

图 7 为 $\ln k_c - 1/T$ 关系曲线, 热力学参数计算结果见表 1。可以看出: ΔH 和 ΔS 均为正值, 说明该吸附过程为吸热反应, 两相界面间无序度的升高证实这是一个熵增反应, 说明温度升高有利于吸附; 不同温度下的 ΔG 为负值, 表明反应可以自发进行^[29]。此外, ΔG 随温度升高而减小, 说明温度越高, 吸附反应越易发生^[30]。

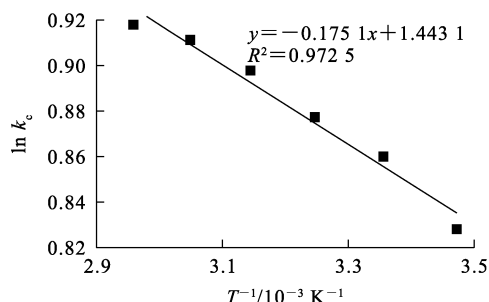


图 7 $\ln k_c - 1/T$ 关系曲线

Fig. 7 Relation curve of $\ln k_c - 1/T$

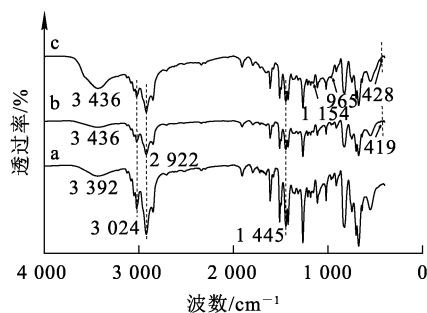
表 1 GR 吸附磷酸根的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of adsorption of phosphate groups by GR

$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$					
		288 K	298 K	308 K	318 K	328 K	338 K
1.455 8	11.997 9	-1.999 6	-2.119 6	-2.239 5	-2.359 5	-2.479 5	-2.599 5

2.2.4 FT-IR 分析

为了进一步验证 GR 对磷酸根的吸附机制,用 FT-IR 分别对氯甲基化聚苯乙烯树脂、GR 及吸附磷酸根后 GR 结构进行分析,结果如图 8 所示。



a—氯甲基化聚苯乙烯树脂; b—GR;
c—吸附磷酸根后 GR。

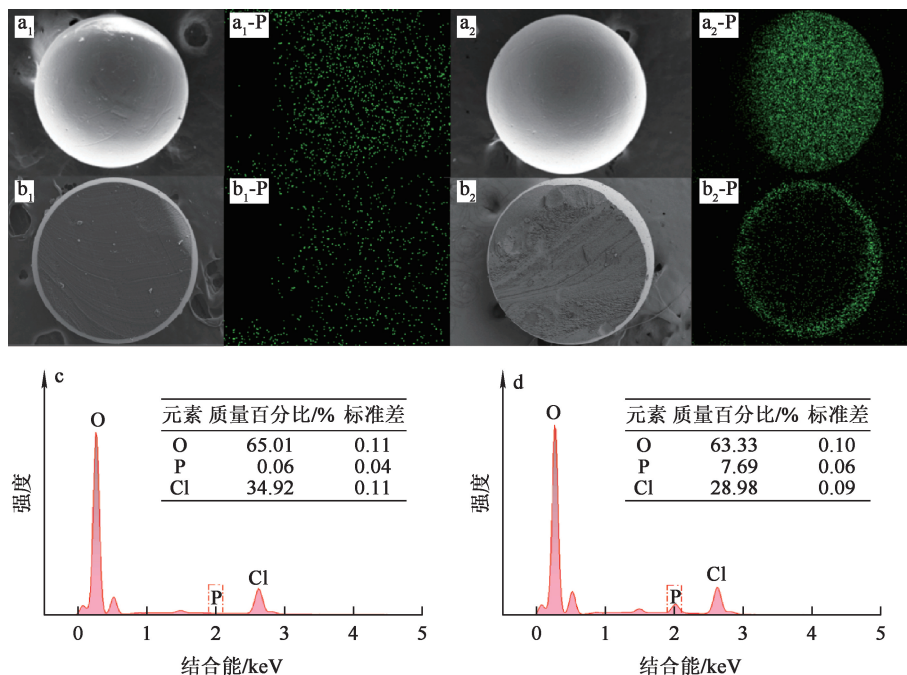
图 8 FT-IR 分析结果

Fig. 8 Analysis results of FT-IR

由图 8 看出:1 445 cm^{-1} 处的吸收峰为芳香烃骨架振动特征吸收峰,2 922 和 3 024 cm^{-1} 处的吸收峰为 $-\text{CH}_2$ 和苯环的 $\text{C}-\text{H}$ 拉伸振动峰^[31]。对比 a、b 谱线,可以看出:上谱线中 419 cm^{-1} 处出现了新的特征吸收峰,为 $\text{N}-\text{H}$ 的拉伸振动峰,表明甘氨酸与树脂发生反应,成功制得 GR^[32]。c 谱线中,965 和 1 154 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别是磷酸根中 $\text{P}-\text{O}$ 的对称伸缩振动峰和 $\text{P}=\text{O}$ 的拉伸振动峰,表明磷酸成功地与树脂表面活性位点发生配合反应^[33]。此外,与 a 谱线相比,c 谱线中位于 3 236 cm^{-1} 的特征吸收峰明显偏移了 56 cm^{-1} ,且该特征峰峰型明显变得更深更宽,推断是 OH^- 和磷酸根之间形成分子间氢键^[34-35] 所致;与 b 谱线相比, $\text{N}-\text{H}$ 的拉伸振动峰发生明显偏移,由 419 cm^{-1} 偏移至 428 cm^{-1} ,这可能是磷酸根吸附的影响所致。

2.2.5 SEM-EDS 分析

为了更直观地观察 GR 在制备、吸附过程中的元素分布变化,用 SEM-EDS 对吸附磷酸根前、后的 GR 球面及切面进行了分析。结果如图 9 所示。



a₁、b₁、c—吸附前,SEM-EDS;a₂、b₂、d—吸附后,SEM-EDS;
a₁-P—吸附前,前表面的 P 元素分布;b₁-P—吸附前,横切面的 P 元素分布;
a₂-P—吸附后,前表面的 P 元素分布;b₂-P—吸附后,横切面的 P 元素分布。

图 9 GR 吸附磷酸根前、后的 SEM-EDS 分析结果

Fig. 9 SEM-EDS analysis results of before and after GR adsorption of phosphate groups

由图 9(a₁-P)、(a₂-P)、(b₁-P)(b₂-P)可知,P 元素的浓度低于 SEM 的检测阈值,这说明吸附前 GR 表面和内孔道不含 P 元素。由图 9(a₂-P)可知,P 元素密集分布在 GR 表面,这说明 GR 对磷酸根具有良好的吸附效果。结合图 9(b₂-P)看出,P 元素点主要分布在 GR 表面,而在 GR 横截面中的 P 元素点极少,这说明吸附磷酸根的基团主要分布在树脂表面。由图 9(c)可知,在未吸附磷酸根之前,GR 树脂表面不含磷。由图 9(c)可知,磷质量百分比为 7.69%,表明磷酸根已经和

树脂表面的活性位点发生配合反应,进一步证明 GR 对磷酸根具有良好的吸附性能。对比图 9(c)、(d)可知,吸附磷酸根后 GR 表面的氯质量百分比由 0.11%降至 0.09%,由此可知,GR 表面少量的氯离子可能与溶液中的多种磷酸根发生了离子交换^[36]。

综合 FT-IR 和 SEM 分析结果,推测 GR 对磷酸根的吸附可能是以配合为主,并伴有离子交换协同作用,反应可自发进行,其作用机制如图 10 所示。

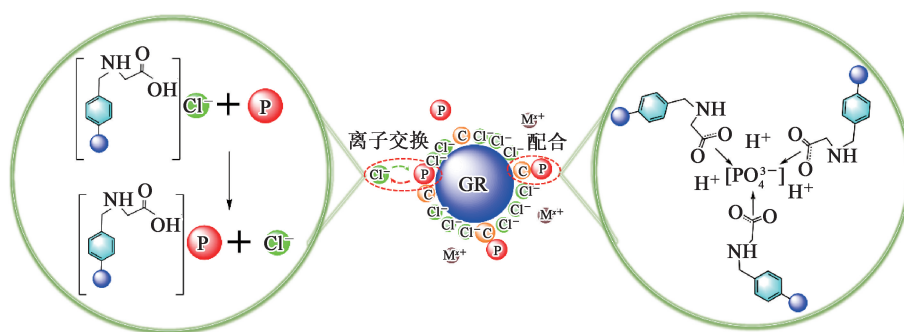


图 10 GR 对磷酸根的吸附作用机制

Fig. 10 Mechanism of adsorption of phosphate groups by GR

3 结论

以甘氨酸与氯甲基化聚苯乙烯树脂为原料,研究通过加成反应合成了一种新型的离子液体负载树脂(GR),并用于吸附磷酸根,结论如下:

1)在室温(25 ℃)、吸附时间 9 h 优化条件下,当磷酸质量浓度 4.5 mg/L 时,GR 对磷酸根吸附量达最大值,为 307 mg/g,随磷酸质量浓度增大,吸附量增长趋缓,说明 GR 对磷酸根有一定的饱和吸附特性,相较于现有树脂,GR 对磷酸根的吸附量更大。

2)GR 对磷酸根的吸附是自发反应,磷酸根在 GR 表面多层吸附,主要为化学吸附过程,升高温度可提高吸附量。在常温下即可自发进行吸附反应,能大大减少能耗。

3)针对磷酸根浓度较低的溶液,GR 表面活性位点与磷酸根离子的配合能力较强,吸附量较大。但随磷酸根浓度增大,GR 表面活性位点趋于饱和,导致磷酸根吸附量增长趋缓,这可能由于随磷酸根浓度增大,树脂内部孔隙越发阻滞所致。

GR 对低浓度磷酸溶液具有较好的吸附能力,可有效提升磷酸根回收率,有望在磷酸提纯领域得到广泛应用。

4)GR 吸附磷酸根前、后的 FT-IR 分析结果表明,GR 与磷酸根间的化学吸附涉及氢键等多种机制;SEM-EDS 分析结果可证实 GR 表面氯离子与磷酸根发生了微量离子交换,推测 GR 吸附磷酸根是配合反应及阴离子交换协同作用的结果。下一步还有必要加强对 GR 吸附磷酸作用机制的深入研究,以合成吸附量更大、选择性更好的树脂。

参考文献:

[1] 许大纯,薄志平,孙雪东,等.中国矿产资源报告(2022)[J].自然资源情报,2023(1):2.
XU Dachun,BO Zhiping,SUN Xuedong,et al.China mineral resources report (2022)[J].Natural Resource Information,2023(1):2.

[2] WANG B,ZHOU Z X,XU D H,et al.A new enrichment method of medium-low grade phosphate ore with high silicon content[J].Minerals Engineering,2022,181.DOI:10.1016/j.mineng.2022.107548.

- [3] 苗俊艳,王艳语,许秀成. 中低品位磷矿及磷尾矿的综合利用现状[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2019(6):11-13.
MIAO Junyan, WANG Yanyu, XU Xiucheng. Current utilization of medium-and low-grade phosphate ore and tailing[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2019(6):11-13.
- [4] 金鑫,汪庭语,赵松,等. 二-(2-乙基己基)磷酸萃取剂中铁离子的洗脱与萃取剂的再生[J]. 湿法冶金, 2012, 31(6):396-398.
JIN Xin, WANG Tingyu, ZHAO Song, et al. Stripping of iron(III) from di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid and regeneration of the extractant[J]. Hydrometallurgy of China, 2012, 31(6):396-398.
- [5] 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 Yabing, ZHANG Sijing. New research progress and present application situation of purification technology for wet-process phosphoric acid[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(9):2798-2804.
- [6] 袁鹏鹏,彭朝凯,刘成龙,等. 湿法磷酸脱氟工艺的研究现状与发展方向[J]. 湿法冶金, 2024, 43(1):9-14.
AI Pengpeng, PENG Chaokai, LIU Chenglong, et al. Research status and development direction of defluorination technology of wet-process phosphoric acid[J]. Hydrometallurgy of China, 2024, 43(1):9-14.
- [7] 冉孟杰,杨润德,任国兴. 电子级磷酸的制备工艺及研究进展[J]. 化肥设计, 2024, 62(2):1-3.
RAN Mengjie, YANG Runde, REN Guoxing. Preparation process and research progress of electronic grade phosphoric acid[J]. Chemical Fertilizer Design, 2024, 62(2):1-3.
- [8] 余留洋,刘书博,贾晨哲,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.
YU Liuyang, LIU Shu, JIA Shengzhe, et al. Current status and research progress of purification technology of electronic grade phosphoric acid[J]. CIESC Journal, 2024, 75(1):1-19.
- [9] 张大洲,龙辉,卢文新,等. 电子级磷酸研究现状及发展趋势分析[J]. 化肥设计, 2022, 60(4):1-4.
ZHANG Dazhou, LONG Hui, LU Wenxin, et al. Analysis of existing researches and development trends of electronic-grade phosphoric acid[J]. Chemical Fertilizer Design, 2022, 60(4):1-4.
- [10] 钟本和,方为茂,李军,等. 中国湿法磷酸净化技术(工程)进展情况[J]. 无机盐工业, 2013, 45(2):8-10.
ZHONG Benhe, FANG Weimao, LI Jun, et al. Progress in purification technology (engineering) of wet process phosphoric acid in China[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(2):8-10.
- [11] 颜学芳,甄红刚,杨林. 用 Sinco-430 阳离子交换树脂从磷酸中选择性脱除镁铝离子[J]. 湿法冶金, 2022, 41(5):452-456.
YAN Xuefang, ZHEN Honggang, YANG Lin. Selective removal of magnesium and aluminum ions from phosphoric acid by Sinco-430 cation exchange resin[J]. Hydrometallurgy of China, 2022, 41(5):452-456.
- [12] 刘洪波,王振杰,彭伟,等. 采用氧化-沉淀法从湿法磷酸中去除杂质试验研究[J]. 湿法冶金, 2020, 39(4):352-355.
LIU Hongbo, WANG Zhenjie, PENG Wei, et al. Removal of impurity in wet-process phosphoric acid by oxidation-precipitation process[J]. Hydrometallurgy of China, 2020, 39(4):352-355.
- [13] 周权宝,李步通,左林桂,等. 湿法磷酸中金属离子净化技术研究进展[J]. 应用化工, 2017, 46(7):1417-1423.
ZHOU Quanbao, LI Butong, ZUO Lingui, et al. Research progress on purification technology of metal ions in wet process phosphoric acid[J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(7):1417-1423.
- [14] 张俊,韩喜超,潘继斐,等. 国内湿法磷酸净化技术的工业化应用[J]. 磷肥与复肥, 2020, 35(11):30-31.
ZHANG Jun, HAN Xichao, PAN Jifei, et al. Industrial application of domestic WPA purification technology[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(11):30-31.
- [15] 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 Ruiquan, JIN Yang, LIU Hui, 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.
- [16] 田文航,张才华,陈元辉,等. 溶剂萃取法湿法磷酸净化技术应用现状[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(3):24-26.
TIAN Wenhong, ZHANG Caicheng, CHEN Yuanhui, et al. Application status of purification technology of WPA by solvent extraction method[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2019, 34(3):24-26.
- [17] 侯炎学,郭荣伟,黄华,等. 溶剂萃取-离子交换法精制湿法磷酸: I [J]. 湿法冶金, 1995, 14(1):21-27.
HOU YanXue, GUO RongWei, HUANG Hua, et al. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction-ion exchange method: I [J]. Hydrometallurgy of China, 1995, 14(1):21-27.
- [18] CHEN H, SUN Z, SONG X F, et al. Efficient extraction of phosphoric acid with a trialkyl amine-based solvent mixture[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 61(1):438-443.
- [19] GONG X D, HU C, JIN Y R, et al. Preparation of refined phosphoric acid with recycling of raffinate acid by the extraction of metal impurities[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 434. DOI:10.1016/j.jclepro.2023.140158.
- [20] PENG B, MA Z, ZHU Y, et al. Release and recovery of fluorine and iodine in the production and concentration of wet-process phosphoric acid from phosphate rock[J]. Minerals Engineering, 2022, 188. DOI:10.1016/j.mineng.2022.107843.

- [21] LENG X K, ZHONG Y J, XU D H, et al. Mechanism and kinetics study on removal of iron from phosphoric acid by cation exchange resin[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(5): 1050-1057.
- [22] ZHEN H G, YAN X F, CHEN C J, et al. Removal of Fe(III)/Al(III)/Mg(II) by phosphonic group functionalized resin in wet-process phosphoric acid: mechanism and intrinsic selectivity[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023(30): 74754-74770.
- [23] HORI H O, YASUKAWA T, MORITA R, et al. Recovery of rhenium from aqueous mixed metal solutions by selective precipitation: a photochemical approach[J]. Hydrometallurgy, 2019, 183: 151-158.
- [24] 陈晓亮, 刘军深, 高学珍, 等. 伯胺 N1923 溶剂浸渍树脂吸附 In(III) 的性能及机理[J]. 鲁东大学学报(自然科学篇), 2020, 36(4): 366-370.
- CHEN Xiaoliang, LIU Junshen, GAO Xuezhen, et al. Adsorption properties and mechanism of indium(III) by primary amine N1923 solvent impregnated resins[J]. Journal of Ludong University(Natural Science Edition), 2020, 36(4): 366-370.
- [25] 吴梦, 张大超, 徐师, 等. 废水除磷工艺技术研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(2): 101-107.
- WU Meng, ZHANG Dachao, XU Shi, et al. Research progress of dephosphorization technology on wastewater[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, 10(2): 101-107.
- [26] DING Y, DAI X, WU B, et al. Targeted clean extraction of phosphorus from waste activated sludge: from a new perspective of phosphorus occurrence states to an innovative approach through acidic cation exchange resin[J]. Water Research, 2022, 215. DOI: 10. 1016/j. watres. 2022. 118190.
- [27] DU Z, LI J, LIU D, et al. Strategy for clean phosphate recovery from polymerized aluminum chloride-treated sludge by alkaline anion exchange resins: high alkalinity and desorption[J]. Separation and Purification Technology, 2024. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2024. 128295.
- [28] ZHOU J H, BAO S H X, ZHANG Y M, et al. Adsorption property and mechanism of vanadium(V) by supported bifunctionalized ionic liquid[J]. Colloids and Surfaces: A, 2024, 681. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2023. 132753.
- [29] RAHMANI-SANI A, HOSSEINI-BANDEGHARAEI A, HOSSEINI S H, et al. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on sorption of uranium and thorium from aqueous solutions by a selective impregnated resin containing carminic acid[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 286: 152-163.
- [30] LIU Z S, HUANG J, ZHANG Y M, et al. Separation and recovery of vanadium and aluminum from oxalic acid leachate of shale by solvent extraction with Aliquat 336[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 249. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2020. 116867.
- [31] BASU P B, DEY T K, GHOSH A, et al. An efficient one-pot synthesis of industrially valuable primary organic carbamates and N-substituted ureas by a reusable Merrifield anchored iron(II)-anthra catalyst [Fe-II (Anthra-Merf)] using urea as a sustainable carbonylation source[J]. New J Chem, 2020, 44(6): 2630-2643.
- [32] LI Y, DAI Y, DAI W, et al. Bifunctional solid-state ionic liquid supported amidoxime chitosan adsorbents for Th(IV) and U(VI): enhanced adsorption capacity from the synergistic effect[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257. DOI: 10. 1016/j. ijbiomac. 2023. 128708.
- [33] ZENG Z Y, SU X, GAO Y, et al. Separation of lutetium using a novel bifunctionalized ionic liquid based on phosphonate functionalization[J]. Sep Purif Technol, 2021, 264. DOI: 10. 1016/j. seppur. 2021. 118439.
- [34] HU Y Y, ZHANG W L, XUE M Z, et al. Adsorption mechanism of Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, and Al³⁺ ions in phosphoric acid-nitric acid solution on 001×7 and S957 resins[J]. RSC Advances, 2024, 14(10): 7234-7240.
- [35] LI Y, PENG Z, SUN Y, et al. Recovery of triethylamine and phosphoric acid from wastewater using a novel hybrid process of bipolar membrane electrodialysis and resin adsorption[J]. Desalination, 2024, 576. DOI: 10. 1016/j. desal. 2024. 117363.
- [36] SUN Y, FENG X, FU S. Application of response surface methodology for optimization of oxytetracycline hydrochloride degradation using hydrogen peroxide/polystyrene supported iron phthalocyanine oxidation process[J]. Water Science and Technology, 2020. DOI: 10. 2166/wst. 2020. 229.

Selective Enrichment of Phosphoric Acid by Ionic Liquid Loaded Resin

HUANG Rui^{1,2}, ZHANG Xinyu^{1,2}, REN Liuyi^{1,2}, WANG Zhanhao^{1,2},

BAO Shenxu^{1,2,3}, YANG Siyuan^{1,2}

(1. *School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology,*

Wuhan 430070, China;

2. *Key Laboratory of Green Utilization of Critical Non-metallic Mineral Resources, Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;*

3. *Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, China)*

Abstract: A new ionic liquid loaded resin with high selectivity for phosphate ions was synthesized and used to enrich phosphoric acid in wet process phosphoric acid. The effects of phosphoric acid mass concentration, adsorption time and temperature on phosphoric acid adsorption were investigated. The results show that the adsorption capacity of phosphoric acid can be increased to 307 mg/g under optimized adsorption conditions. The resin can effectively avoid the influence of many cations in apatite leaching solution, significantly improve the purity of wet-process phosphoric acid, and has certain environmental protection and economic benefits.

Key words: wet-process phosphoric acid; ionic liquid; loaded resin; adsorption; enrichment; purification; impurity removal