

三聚磷酸钾螯合性能及应用研究

孙玉翠, 师永林

(云南云天化股份有限公司 研发中心, 云南 昆明 650228)

[摘要] 研究三聚磷酸钾螯合铁、钙、镁能力; 探究三聚磷酸钾提供的聚合磷在15-15-15复合肥中对水不溶性钙、镁、铁等中微量元素的螯合作用。结果表明, 三聚磷酸钾对铁、钙、镁的螯合能力以质量计为 $Fe > Mg > Ca$, 以离子数量计为 $Mg > Fe \approx Ca$; 应用于复合肥中的最优工艺条件推荐为聚合磷占总磷的9%、 $w(P_2O_5_{聚合})$ 1.35%、三聚磷酸钾添加量3%。

[关键词] 三聚磷酸钾; 复合肥; 螯合能力

[中图分类号] TQ126.3⁺5 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 06-0046-03

Chelating properties and application of KTPP

SUN Yucui, SHI Yonglin

(R & D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

Abstract: The chelating ability of KTPP to iron, calcium and magnesium is studied; The chelating effects of polymeric phosphorus provided by KTPP on medium and trace elements such as water insoluble calcium, magnesium, and iron in 15-15-15 compound fertilizers are investigated. The results indicate that the chelating ability of KTPP for iron, calcium and magnesium is $Fe > Mg > Ca$ by mass, and $Mg > Fe \approx Ca$ by ions quantity; The optimal process conditions for compound fertilizer are recommended with polymerized phosphorus to total phosphorus mass ratio of 9%, polymerized phosphorus nutrients accounting for 1.35% and KTPP addition amount of 3%.

Key words: potassium triphosphate (KTPP); compound fertilizer; chelating ability

三聚磷酸钾 (KTPP), 分子式 $K_3P_3O_{10}$, 白色粉末, 相对密度2.54, 熔点 $620 \sim 640$ °C。三聚磷酸钾单独作为肥料使用时, $667 m^2$ 使用量500 g以内; 和硝基腐植酸复配后螯合微量元素可制成复合微量元素肥; 具有良好的溶解性, 可作为液体水溶肥的原料; 其水溶液呈碱性, 还可用于酸性土壤改良。

笔者前期进行的KTPP合成实验研究确定了以精制磷酸 ($w(H_3PO_4)$ 75%)、氢氧化钾 ($w(KOH)$ 48%) 为原料在实验室自制KTPP产品工艺条件: 温度 (390 ± 10) °C、 $n(K_2O):n(P_2O_5) = 5:3$ 、反应时间30 min。水解试验研究表明, 聚合态磷的水解是有条件的, 1:800倍水溶液培养富贵竹条件下, 水解时间约31 d, 证明了KTPP是一种缓释型磷钾肥^[1]。

聚磷酸盐类化合物均具有螯合金属离子的能力, 三聚磷酸钾也不例外。三聚磷酸钠钙螯合物均为六配位的八面体结构, 并且均关于水平镜面对

称, 结构相似。每一个三聚磷酸钠分子的3个磷酸基团各提供1个O原子与Ca离子配位, 由于O原子与离子配位形成的各个键长不等, 形成的螯合物的八面体结构略微拉长, 而非均匀的正八面体结构^[2]。

本研究以市场流通产品转鼓工艺生产的硝基基复合肥15-15-15、实验室自制的KTPP为主要原料, 开展KTPP在肥料中的应用实验, 探索KTPP的聚合磷螯合铁、钙、镁的能力及在15-15-15复合肥中对水不溶性钙、镁、铁等中微量元素的螯合作用。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

KTPP, $w(P_2O_5)$ 47.6%, $w(K_2O)$ 51.1%, $w(水$

[收稿日期] 2023-11-08

[作者简介] 孙玉翠(1984-), 女, 山东聊城人, 高级工程师, 主要从事新型肥料技术及产品开发。E-mail: 441970295@qq.com

[通信作者] 师永林(1973-), 男, 高级工程师, 主要从事磷复肥生产及新产品研究开发工作。E-mail: shiyonglin@yth.cn

不溶物) 0.05%，实验室自制，工艺条件为温度 $(390 \pm 10)^\circ\text{C}$ 、 $n(\text{K}_2\text{O}):n(\text{P}_2\text{O}_5) = 5:3$ 、反应时间 30 min；硝硫基复合肥 15-15-15，简称 0# 复合肥， $w(\text{N})$ 15%， $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 15%， $w(\text{K}_2\text{O})$ 15%， $w(\text{Ca})$ 2.0%， $w(\text{Mg})$ 0.5%， $w(\text{Fe})$ 0.05%， $w(\text{B})$ 0.15%， $w(\text{水不溶物})$ 5.00%，市场自购；其他工业级原料，硫酸铵 ($w(\text{N})$ 20.5%， $w(\text{水不溶物})$ 0.02%)，硝酸铵 ($w(\text{N})$ 34.5%)，七水硫酸镁 ($w(\text{Mg})$ 9.5%)，硼砂 ($w(\text{B})$ 11%， $w(\text{水不溶物})$ 0.01%)。中微量元素营养包 (简称营养包)，按 $m(\text{七水硫酸镁}):m(\text{硼砂})$ 为 5:1 配制。氯化铁、氯化钙和氯化镁均为分析纯试剂。

实验仪器包括粉碎机、圆盘造粒机、电子天平、鼓风干燥箱、恒温水浴振荡器、循环水式真空泵等。

1.2 实验方法

1.2.1 KTPP 螯合能力实验设计

精准配制 0.1 mol/L 的 KTPP、 FeCl_3 、 CaCl_2 、 MgCl_2 溶液；取 100 mL 0.1 mol/L 的 KTPP 溶液于 200 mL 锥形瓶中，分别缓慢滴入 0.1 mol/L 的氯化盐溶液，肉眼可见浑浊出现且浑浊在 5 min 内不消失时，停止滴定，记录加入的氯化盐溶液体积，每个实验平行 3 次，计算滴定用氯化盐溶液体积平均值 V 。 $w(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg}) = (m(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg})/m(\text{KTPP})) \times 100\%$ ，其中 $m(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg}) = (V(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg})/1\ 000) \times 0.1\ \text{mol/L} \times M(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg})$ ； $m(\text{KTPP}) = (100\ \text{mL}/1\ 000) \times 0.1\ \text{mol/L} \times M(\text{KTPP})$ 。 $w(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg})$ 代表 KTPP 螯合 Fe、Ca、Mg 的能力； $V(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg})$ 为消耗氯化盐溶液的体积，mL； $M(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg})$ 、 $M(\text{KTPP})$ 分别表示铁、钙、镁，以及 KTPP 的摩尔质量，g/mol。螯合离子数量 $n = m(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg})/M(\text{Fe}/\text{Ca}/\text{Mg})$ 。

1.2.2 KTPP 应用实验设计

将 0# 复合肥破碎处理后，为了验证 KTPP 中聚合磷的螯合能力，按照表 1 聚合磷含量分别添加计量 KTPP，部分替代复合肥中的有效 P_2O_5 ，同时补充计量硫酸铵、硝酸铵和营养包，混匀后采用圆盘造粒后烘干，制备含聚合磷的 15-15-15 复合肥，大、中、微量元素养分等同于初始配方，其他指标均符合 GB 15063—2020。具体的配方设计见表 2。

烘干后的肥料和初始肥料均按肥水质量比 1:9 溶于水，充分搅拌，待颗粒肥料完全溶解后过滤，分析水溶液中钙、镁、铁 3 种元素的含量变化，分析聚合磷螯合金属营养元素的能力。各项指标分析

方法参考 GB 15063—2020。烘干后的肥料在密封环境和自然环境存放，考察产品的吸湿性能。

表 1 聚合磷质量分数计划 %

实验处理	$w(\text{P}_2\text{O}_5\text{聚合})/w(\text{P}_2\text{O}_5\text{有效})$	$w(\text{P}_2\text{O}_5\text{聚合})$
1#	3	0.45
2#	6	0.90
3#	9	1.35
4#	12	1.80
5#	15	2.25
6#	18	2.70
7# ^①	75	11.25

注：①7# 只是为了检验高聚合磷含量条件下对钙、镁、铁金属离子的螯合能力，因添加量高，成本高，不做成本核算对比分析。

表 2 含聚合磷 15-15-15 复合肥配方设计 g

实验处理	$m(0\# \text{复合肥})$	$m(\text{KTPP})$	$m(\text{硝酸铵})$	$m(\text{营养包})$	$m(\text{硫酸铵})$	总质量
1#	970	10	12.90	2.1	5.00	1 000
2#	940	20	25.70	4.2	10.10	1 000
3#	910	30	38.60	6.3	15.10	1 000
4#	880	40	51.40	8.4	20.20	1 000
5#	830	50	77.15	12.6	30.25	1 000
6#	820	60	77.10	12.6	30.30	1 000

2 结果分析

2.1 KTPP 螯合能力分析

KTPP 螯合 Fe、Ca、Mg 离子的能力见表 3。

表 3 KTPP 螯合 Fe、Ca、Mg 离子的能力

元素	螯合值 $w/\%$	螯合离子数量 n/mol
Fe	5.28	0.094
Ca	3.70	0.093
Mg	4.20	0.175

由表 3 可知，100 g KTPP 固体，配制成溶液后可以螯合 5.28 g 铁元素、3.70 g 钙元素、4.20 g 镁元素。100 g KTPP 约 0.223 mol，可以螯合 0.094 mol 铁元素、0.093 mol 钙元素和 0.175 mol 镁元素。KTPP 对铁、钙、镁的螯合能力，以元素质量衡量时为 $\text{Fe} > \text{Mg} > \text{Ca}$ ，以螯合离子的数量衡量时为 $\text{Mg} > \text{Fe} \approx \text{Ca}$ 。出现此结果的原因之一可能是 KTPP 螯合基团的选择性及原子间引力或斥力差异导致的；原因之二可能是镁原子的离子半径小容易被 KTPP 螯合，钙、铁原子的离子半径大不易被 KTPP 螯合。KTPP 对不同元素的螯合能力是有差异的，因此，需进一步对钙、镁、铁螯合物的结构进行详细研究与探讨。

2.2 KTPP 应用于复合肥实验分析

KTPP 应用于复合肥时钙、镁、铁的溶解性见表 4。

表4 不同肥料溶液中钙、镁、铁的质量浓度

肥料编号	聚合磷占比/%	$\rho(\text{Ca})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Mg})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Fe})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
0#	0	0.016	0.012	0.001
1#	3	0.011	0.017	0.002
2#	6	0.012	0.036	0.004
3#	9	0.014	0.055	0.011
4#	12	0.016	0.072	0.017
5#	15	0.015	0.097	0.024
6#	18	0.019	0.110	0.030
7#	75	0.060	0.350	0.110

(1) KTPP可以螯合钙、镁、铁金属离子，使0#复合肥中难溶于水的金属离子溶于水中。

(2) 表4中分析结果显示，随着聚合磷占比增加，溶液中镁、铁的含量均呈增加趋势，说明三聚磷酸根对镁离子和铁离子的螯合能力较强，其中螯合镁离子的能力最大；溶液中钙离子含量变化不大，说明在1#至6#溶液中，三聚磷酸根对钙离子的螯合能力一般。

(3) 表4中，在聚合磷占比高达75%时，和0#和1#肥料相比溶液中的钙离子增加了2.75~4.45倍。此占比条件下， $\rho(\text{Mg})$ 增加了20~28倍、 $\rho(\text{Fe})$ 增加了54~109倍，更进一步说明KTPP对镁离子、铁离子的螯合能力较强。此结果和KTPP螯合铁、钙、镁的螯合值大小是一致的。

(4) KTPP的添加量是2%时，聚合磷占比6%，和0#复合肥相比，溶液中铁离子增加了3倍，镁离子增加了2倍，钙离子几乎没有变化，效果不显著。因此如果作为功能助剂添加到0#复合肥中，建议KTPP的添加量为3%，此时聚合磷占比9%，和0#复合肥相比，溶液中镁离子增加了3.6倍，铁离子增加了10.0倍。

2.3 成本分析

随着聚合磷占比增加，KTPP的添加量增多，成本增加。1#复合肥中聚合磷占比为3%时，1t复合肥中KTPP添加量为10kg，0#复合肥的用量减少了约3%，同时选用了成本更低的硫酸铵、硝酸铵等原料，综合计算，总体成本增加了63元/t；其他处理的成本增加核算过程参考1#复合肥。

含聚合磷15-15-15复合肥成本核算及成本增加情况表见表5。1#至6#肥料样品分别添加1%、2%、3%、4%、5%、6%的KTPP，和0#复合肥相比，成本分别增加63、126、188、251、287、377元/t。

KTPP作为螯合功能助剂添加到复合肥中，综

合成本和效果，建议KTPP的添加量为3%，聚合磷占比9%，滤液中镁离子增加了3.6倍，铁离子增加了10倍，成本增加约188元/t。

表5 含聚合磷15-15-15复合肥成本核算及成本增加情况 元/t

肥料编号	各原材料成本					成本统计	较0#复合肥成本增加
	0#复合肥	KTPP	硝酸铵	营养包	硫酸铵		
1#	2 910	120	25.8	3.57	3.50	3 063	63
2#	2 820	240	51.4	7.14	7.07	3 126	126
3#	2 730	360	77.2	10.71	10.57	3 188	188
4#	2 640	480	102.8	14.28	14.14	3 251	251
5#	2 490	600	154.3	21.42	21.18	3 287	287
6#	2 460	720	154.2	21.42	21.21	3 377	377

注：原料0#复合肥、KTPP、硝酸铵、营养包、硫酸铵价格按2023年1—3月市场价格平均值，分别为3 000、12 000、2 000、1 700、700元/t。

3 结论及建议

(1) KTPP应用于复合肥中，可以螯合钙、镁、铁金属离子，使复合肥生产时原料带入的难溶于水的有益金属离子钙、镁、铁等溶于水中，易于被农作物吸收，增加了肥料有益元素的利用效率。

(2) KTPP应用于复合肥中，对铁、镁的螯合作用较强，对钙的螯合能力一般。本研究证明100gKTPP固体，配制成溶液后可以螯合5.28g(0.094mol)铁元素、3.70g钙元素(0.093mol)、4.20g镁元素(0.175mol)。100g不同厂家三聚磷酸钠平均可以螯合10.89g(0.272mol)钙元素^[3]。三聚磷酸钠和三聚磷酸钾都是聚磷酸盐，钠和钾元素隶属于第I主族，具有碱金属元素通性；但和磷聚合后也具有其特殊性，从螯合铁、钙、镁能力上就可以看出其区别。KTPP螯合金属元素机制有待于进一步研究；螯合物的稳定性以及分子结构也需要深入的探讨。

(3) KTPP应用于15-15-15复合肥，建议最优工艺条件为：聚合磷占总磷比9%，聚合磷养分占比1.35%；KTPP添加量3%。此条件下，成本增加不多，同时可以起到较好的螯合镁、铁与钙的效果，增加施用复合肥后作物吸收铁、镁、钙的能力，提高复合肥料产品的品质，增加市场接受程度。

[参考文献]

[1] 孙玉翠,马航,杨晓龙,等.三聚磷酸钾合成与水解试验研究[J].云南化工,2022,49(11):46-48.
 [2] 何春芳,叶近婷,高阳,等.三聚磷酸钠与柠檬酸钠钙螯合机理和螯合能力的对比分析[J].分子科学学报,2015,31(3):198-202.
 [3] 周骏宏,况紫燕,雷莉莉.三聚磷酸钠的钙螯合力影响因素研究[J].无机盐工业,2009,41(4):38-39.