

高钾中低品位磷矿生产低钾工业级磷酸一铵的研究

梁富忠, 孙建鑫, 邓子昭, 蒋卓俊, 余金涛, 蔡园园

(新洋丰农业科技股份有限公司, 湖北 荆门 448000)

[摘要] 磷酸铁锂电池前驱体磷酸铁生产的主要磷源依赖于高品质的工业级磷酸一铵。我国磷矿资源多为中低品位胶磷矿且伴生钾, 由于钾的磷酸盐溶解度较高, 未除钾的磷酸生产的工业级磷酸铵中钾质量分数在2 000~5 000 mg/kg。但磷酸铁锂电池前驱体磷酸铁中钾质量分数需低于50 mg/kg。研究原料的氟硅钾组分配比、粗磷酸的陈化温度、杂质絮凝沉淀、陈化酸的氨中和料浆液固分离、浓缩液的降温结晶浆pH调节对工业级磷酸一铵中钾含量的影响。结果显示, 在原料矿配比不变的情况下, 粗酸陈化降温到50℃以下、絮凝杂质质量分数低于1%、酸氨中和pH \geq 4.0、调节浓缩料浆降温晶浆pH为7~9, 可获得钾质量分数低于300 mg/kg的工业级磷酸一铵, 满足磷酸铁生产的市场需求。

[关键词] 高钾中低品位磷矿; 低钾工业级磷酸一铵; 工艺

[中图分类号] TQ442.14 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 12-0044-07

Study on the production of low-potassium industrial-grade monoammonium phosphate from high-potassium medium-low grade phosphate rock

LIANG Fuzhong, SUN Jianxin, DENG Zizhao, JIANG Zhuojun, YU Jintao, CAI Yuanyuan

(Xinyangfeng Agricultural Technology Co., Ltd., Jingmen 448000, China)

Abstract: More than half of the phosphorus sources for the production of iron phosphate, a precursor of lithium iron phosphate batteries, rely on high-quality industrial-grade monoammonium phosphate. Most of China's phosphate rock resources are medium-low grade colophane associated with potassium. Due to the high solubility of potassium phosphate, the potassium content in industrial-grade ammonium phosphate produced from phosphoric acid without potassium removal is 2 000 - 5 000 mg/kg. However, the potassium content in iron phosphate needs to be lower than 50 mg/kg. The effects of the fluorine, silicate, potassium component ratio, the aging temperature of crude phosphoric acid, flocculation precipitation of impurity, solid-liquid separation of ammonia-neutralized slurry from aged acid, and pH adjustment of the cooling crystallization slurry of the concentrated solution on the potassium content of industrial-grade monoammonium phosphate are studied. The results show that when the raw material ratio remains unchanged, aging the crude acid at a temperature below 50 °C, keeping the flocculated impurity content below 1%, adjusting the pH of acid-ammonia neutralization to \geq 4.0, and adjusting the pH of the cooling crystal slurry of the concentrated slurry to 7- 9, industrial-grade monoammonium phosphate with a potassium content below 300 mg/kg can be obtained, meeting the market demand for iron phosphate.

Key words: high-potassium medium-low grade phosphate rock; low-potassium industrial-grade monoammonium phosphate; process

0 引言

工业级磷酸一铵 (MAP) 是一种无色透明的晶体, 它易溶解于水, 微溶于乙醇, 不溶于丙酮。其熔点为180℃, 水溶液呈酸性。磷酸一铵不具备氧化还原性, 在常温下保持稳定, 但在高温下会脱水形成黏稠的偏磷酸铵、聚磷酸铵等链状化合物^[1]。工业级磷酸一铵广泛应用于生产阻燃剂、灭火剂, 并且常被添加到纸张、木材和织物中作为阻燃剂^[2]。

在食品工业中, 它用作膨化食品的膨松剂、发酵过程中的养料、食品缓冲剂以及饲料添加剂。同时, 工业级磷酸一铵是一种无毒、全水溶的晶体化学原料, 含有氮和磷, 产品广泛应用于肥料以及新能源材料磷酸铁锂前驱体磷酸铁的合成。

[收稿日期] 2025-04-14

[作者简介] 梁富忠(1970-), 男, 湖北襄阳人, 工程师, 长期从事磷化工技术工作。

我国的双碳目标推动了新能源锂离子电池的快速发展。鉴于新能源镍钴锰三元电池资源的有限性和安全性问题^[3]，研究者倾向于选择磷酸铁锂作为正极材料。磷酸铁锂因具有环境友好、高比容量、稳定电压、低廉价格和高安全性、良好的循环性能等优点而受到市场的青睐。目前，国内磷酸铁锂的交付产能已超过240万t/a。磷酸铁不仅提供磷源，还提供铁源，其化学计量比与磷酸铁锂相同，因此已成为制备高性能磷酸铁锂的主流前驱体。

目前，磷酸铁生产工艺路线主要有钠法、铵法、铁粉法、肥料磷酸法、氧化铁红法、磷酸氢钙法6种工艺^[4]。当下较主流的磷酸铁生产工艺路线为铵法（又称工铵法，硫酸亚铁+磷酸一铵）、钠法（又称磷酸法，磷酸+液碱+硫酸亚铁）和铁粉法。铵法路线磷源主要是工业级磷酸一铵，其主要副产物为硫酸铵，硫酸铵为化肥的重要原材料之一，具有经济价值，而且铵法生产工艺较为稳定，企业选择较多。作为铵法主要原料的工业级磷酸一铵需求逐年增加，国内对高品质工业级磷酸一铵的需求量已超过150万t/a。

工业级磷酸一铵的生产方法主要分为两类：一种是通过热法或湿法工业级磷酸与氨直接反应的合成工艺；另一种是湿法粗磷酸氨中和料浆压滤清液浓缩结晶工艺^[5]。近年来，我国精细磷酸铵盐行业发展迅速，产品大量出口至韩国和日本。我国工业级磷酸一铵的生产能力持续增长，但这些产品大多采用热法磷酸作为原料^[5]，而热法磷酸工艺能耗较大，导致生产成本较高。随着能源成本持续攀升，采用能耗更低的湿法磷酸替代热法磷酸已成为一种趋势^[6-7]。利用湿法磷酸生产工业级磷酸一铵，能够提升磷酸盐生产企业的经济效益^[8-10]。因此，湿法粗磷酸氨中和料浆压滤清液浓缩结晶工艺凭借其较低的生产成本，市场占有率逐渐上升。

我国磷矿资源主要为中低品位胶磷矿且伴生钾^[11-12]，含钾磷矿主要通过煅烧^[13]、浮选^[14]、湿法酸浸取^[15]处理后再进行利用，生产出钙镁磷肥、过磷酸钙、磷酸、重过磷酸钙、磷酸铵等多种产品。由于钾离子磷酸盐的溶解度较高，导致钾离子被大量带入后续产品中，用未除钾的磷酸生产的农用工业级磷酸一铵中 $w(K)$ 通常在2000~5000 mg/kg，钾被视为农业用肥料中的关键元素之一，与氮和磷同等重要，因此在磷酸铵及其生产所用的矿石中，并未设定明确的钾含量指标。某工厂实际使用的矿石中钾的具体含量见表1，生产所

配矿石各组分含量见表2，用所配的磷矿石作为原料生产的工业级磷酸一铵各指标见表3。由表3可知，所得工业级磷酸一铵中 $w(K)$ 平均值为3650 mg/kg。然而，对于磷酸铁锂电池而言，钾对电池电化学反应的影响要求其前驱体磷酸铁的 $w(K)$ 必须低于50 mg/kg^[16]，而且磷酸铁中的钾离子主要是在磷源中被带入的，因此使用低钾型的工业级磷酸一铵作为磷酸铁生产的原料磷源能够大大降低磷酸铁的生产难度。在实际氨法磷酸铁生产中，磷酸一铵中 $w(K)$ 小于2000 mg/kg即可满足生产指标需求，然而目前市场上，众多磷酸一铵产品的 $w(K)$ 在3000~5000 mg/kg，低钾工业级磷酸一铵的工业制备较为困难，且产品种类有限。

因此，开展针对高钾含量中低品位磷矿石生产低钾工业级磷酸铵，并应用于新能源领域中磷酸铁锂电池前驱体——磷酸铁^[17]的合成研究，具有重要的意义。

表1 不同磷矿钾含量

Table 1 Potassium content in different phosphate rock

矿样来源	$w(P_2O_5)/\%$	$w(K)$ 平均值/ ($mg \cdot kg^{-1}$)	$w(K)$ 最低 值/($mg \cdot kg^{-1}$)	$w(K)$ 最高 值/($mg \cdot kg^{-1}$)
东杨	25	5320	5300	5340
焦坡	25	4390	4300	4400
麒龙	25	4004	3900	4200
昌达	28	4359	3800	4700
楚龙	23	3414	3000	3700
丰源	22	1394	1100	1700
峰厚	22	3185	2800	3600
麒龙	22	2859	2600	3000
玉森	22	2615	2100	3200
中磷	22	3051	2500	3400

表2 生产所配矿石各组分含量

Table 2 Content of each component in the prepared rock for production

项目	$w(P_2O_5)$	$w(MgO)$	$w(CaO)$	$w(K_2O)$	$w(Na_2O)$
1	26.40	1.4	42.20	0.384	0.180
2	28.20	1.6	42.80	0.447	0.448
3	26.60	2.0	41.40	0.428	0.375
4	27.10	2.0	42.70	0.206	0.107
5	26.30	1.8	40.70	0.385	0.311
6	27.60	1.6	42.90	0.200	0.123
7	27.70	1.7	42.80	0.211	0.117
8	25.60	2.1	40.10	0.351	0.297
9	26.40	1.6	40.00	0.426	0.337
10	26.80	1.5	40.10	0.363	0.212
11	25.60	1.7	38.40	0.410	0.314
12	26.80	1.9	40.60	0.273	0.165
13	27.66	1.6	42.10	0.245	0.090
14	26.26	1.7	40.08	0.471	0.340
平均值	26.79	1.7	41.21	0.340	0.240

表3 用所配磷矿石生产的工业级磷酸一铵指标

Table 3 Indexes of industrial-grade monoammonium phosphate produced from the prepared phosphate rock

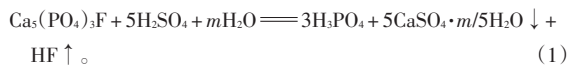
项目	$w(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)/\%$	$w(\text{As})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{K})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Na})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{S})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Ca})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Mg})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$	$w(\text{Mn})/(\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1})$
1	99.4	34.5	3 252	175	818	31.2	36.3	36.30
2	99.5	31.0	3 828	201	780	24.0	29.0	24.00
3	99.3	33.2	4 100	211	898	39.0	29.0	36.00
4	99.3	25.6	4 344	206	993	40.0	38.0	23.00
5	99.2	39.9	3 300	107	765	26.0	49.0	9.00
6	99.2	29.3	3 073	191	751	37.2	54.0	17.80
平均值	99.32	32.25	3 650	182	834	32.9	39.2	24.35

1 实验部分

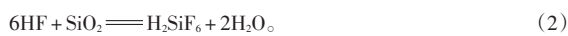
1.1 实验原理

1.1.1 湿法磷酸降钾的原理

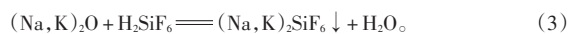
伴生钾的胶磷矿通过多级破碎、湿磨制备出 $w(\text{固}) 65\%$ 、粒径 $\leq 0.150 \text{ mm}$ (100目) 占比85%的矿浆, 采用硫酸法分解制取 $w(\text{P}_2\text{O}_5) 18\% \sim 26\%$ 的粗磷酸, 磷矿中的氟、硅、钾在分解过程发生副反应并在降温陈化时形成氟硅酸钾沉淀析出。磷矿主要化学成分为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, 当它和硫酸反应时生成磷酸和难溶性的硫酸钙结晶, 其化学反应式如下:



反应生成的 HF 与磷矿中带入的 SiO_2 反应生成 H_2SiF_6 。



然后磷矿中的钠、钾杂质将发生下列反应:



溶液 pH 一定时, 随着温度升高, 氟硅酸钾的平衡溶解度^[18]增加; 同一温度下, 随着 pH 降低, 氟硅酸钾的溶解度增加 (见表4)。这主要是由于 pH 降低, 溶液中的氢离子浓度增加, 促进了氟硅酸根与氢离子结合生成氟硅酸氢根, 降低了溶液中的氟硅酸根浓度, 从而促进了氟硅酸钾的溶解^[19]。湿法磷酸中含有大量游离态的 K^+ 、 Na^+ 、 SiF_6^{2-} , 因此, 可以利用氟硅酸钾 (钠) 的溶解度随温度下降而降低的

表4 温度和 pH 对氟硅酸钾溶解度的影响

Table 4 Effect of temperature and pH on solubility of potassium fluorosilicate

温度/ ℃	不同 pH 下氟硅酸钾溶解度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			
	1.5	2.0	2.5	3.5
0	1.104 3	0.752 9	0.605 4	0.585 7
10	1.297 8	1.037 2	0.914 0	0.820 4
20	1.656 2	1.415 1	1.292 5	1.128 6
30	2.253 2	1.993 1	1.817 2	1.486 4
40	3.224 3	2.837 9	2.540 3	2.176 4

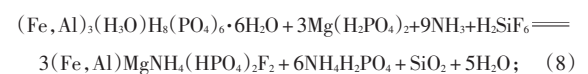
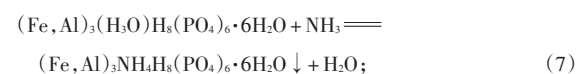
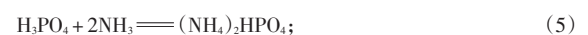
特性, 在降温陈化过程中实现钾和钠离子的去除。

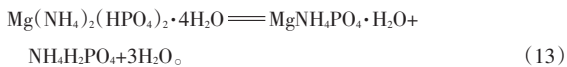
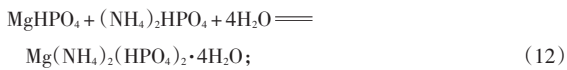
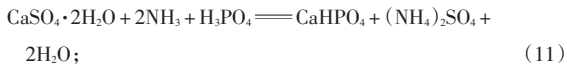
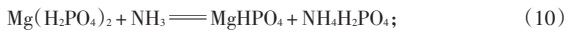
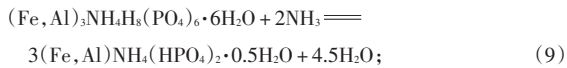
1.1.2 氨酸中和降杂质的原理

通过降温陈化方式初步降钾的粗磷酸与氨中和反应生成磷酸铵盐, 随着氨酸中和过程 pH 的调整, 粗磷酸中的杂质与氨反应生成不溶于水的“S”化合物, 再通过降温沉淀、板框隔膜压滤实现液固分离, 将压滤清液再浓缩结晶就获得了工业级磷酸一铵。通过氨析结晶, 在浓缩结晶过程中调节氨用量提高结晶浆料的 pH, 让析出的磷酸一铵晶体钾含量继续降低, 结晶浆料的 pH 决定磷酸一铵的氮磷含量, 随着 pH 上升, 磷含量降低, 氮含量上升 (氨酸反应中和度决定生成的磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵的比例, 氨酸反应中和度 (氨酸摩尔比) 为 1 时生成物是磷酸一铵, 氨酸反应中和度为 2 时生成物是磷酸二铵, 氨酸反应中和度为 3 时生成物是磷酸三铵, 氨酸反应中和度为 1~2 就是磷酸一铵与磷酸二铵的不同比例混合物, 氨酸反应中和度介于 2~3 就是磷酸二铵与磷酸三铵的不同比例混合物)。

湿法磷酸通入氨气中和到不同 pH 时, 会生成各种化合物, 如 $(\text{Fe}, \text{Al})_3\text{NH}_4\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Al})\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2\text{F}_3$ 、 CaHPO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 、 $(\text{Fe}, \text{Al})\text{NH}_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等, 这些复合物绝大多数是不溶性的, 以沉淀的形式析出, 在工艺中通过沉降、压滤的形式进行固液分离, 这样就可以得到相对较纯的磷酸一铵溶液。

湿法磷酸与氨中和发生的反应如下:





上述化学反应中，在体系 pH 为 2.3 左右时形成水溶性物质和枸溶性物质；当 pH 升到 4.3 时，则生产铁铝复合物，同时析出磷酸氢钙和磷酸氢镁；pH 进一步升高到 5.6 以上，会形成磷酸铵镁和磷酸氢钙，见表 5。故可以通过控制湿法磷酸氨化中和 pH 在 7~9（中和度 2~3）来使金属离子大量沉降下来，对氨化料浆进行固液分离后，滤液即为低杂质含量的磷酸一铵溶液。

表 5 氨化料浆 pH 对应的沉淀物

Table 5 Precipitates of ammoniated slurry at different pH values

氨化料浆 pH	沉淀物组成
1.0~1.6	$(Fe, Al)_3NH_4H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$
>1.6~2.2	$(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2 \cdot H_2O$
2.3	$(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$
>2.3~<3.5	$(Fe, Al)NH_4HPO_4F_2$
3.5	$(Fe, Al)_3NH_4H_8(PO_4)_6 \cdot 6H_2O$ 、 $(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ 、 $(Fe, Al)Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_3$
4.3	$(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ 、 $(Fe, Al)Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_3$
5.6	$(Fe, Al)NH_4(HPO_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ 、 $(Fe, Al)Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2F_3$
>8	$(Fe, Al)_2NH_4(PO_4)_2OH \cdot 2H_2O$ 、 $(Fe, Al)(NH_4)_2H_2(PO_4)_2F \cdot nH_2O$

湿法磷酸降钾生产低钾磷酸铵工艺流程见图 1。

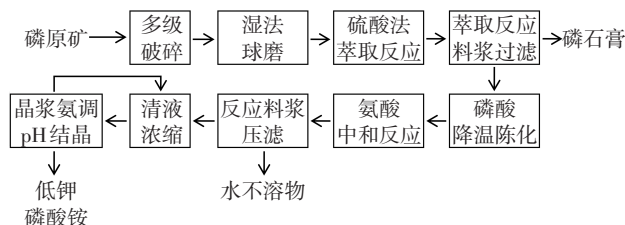
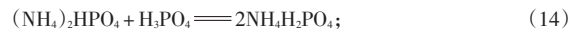


图 1 湿法磷酸降钾生产低钾磷酸铵工艺流程

Fig. 1 Production process of low-potassium ammonium phosphate by reduction of potassium in WPA

该流程生产的低钾磷酸铵是磷酸一铵、磷酸二铵、磷酸三铵的混合物，因磷酸二铵、磷酸三铵的化学稳定性不如磷酸一铵，且磷酸二铵、磷酸三铵

的水溶液呈碱性（磷酸二铵的水溶液 pH 为 8~9，磷酸三铵的水溶液 pH 为 11~12），对部分电池级磷酸铁的生产工艺不适用，故可以用精制磷酸将该晶体的水溶液 pH 降低到 4.0~4.5 后浓缩再结晶，得到低钾电池级工业磷酸一铵，发生的化学反应如下：



1.2 实验原料与设备

1.2.1 实验原料

实验原料见表 6。

表 6 实验原料

Table 6 Experimental raw materials

名称	规格	生产厂家
湿法粗磷酸	w(P ₂ O ₅) 19%	新洋丰农业科技股份有限公司钟祥基地
工业磷酸一铵生产浓缩晶浆		新洋丰农业科技股份有限公司钟祥基地
氨水	GR(优级纯)	西陇科学股份有限公司
硫酸	GR(优级纯)	西陇科学股份有限公司
磷酸	GR(优级纯)	西陇科学股份有限公司
纯水	电导率<10 μS/cm	新洋丰农业科技股份有限公司钟祥基地
盐酸	GR(优级纯)	西陇科学股份有限公司
磷酸一铵	AR(分析纯)	上海诚心化工有限公司

1.2.2 实验仪器设备

实验仪器设备见表 7。

表 7 实验仪器设备

Table 7 Experimental instruments and equipment

名称	型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	上海力辰邦西仪器科技有限公司
恒流泵	BS100-1A	保定齐力恒流泵有限公司
循环水式多用真空泵	SHZ-D(III)	上海力辰邦西仪器科技有限公司
pH 计	FE28	梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司
电感耦合等离子体光谱仪	安捷伦 5800	安捷伦科技有限公司
电热鼓风干燥箱	101 型	北京光明医疗仪器有限公司
X 射线衍射分析仪	miniflex 600	日本理学公司

1.3 实验方案与步骤

1.3.1 实验方案

利用高钾含量的中低品位磷矿石，以粗磷酸和氨作为原料，通过料浆法磷酸铵工艺制备低钾磷酸一铵，研究原料酸的陈化温度^[20]、氨酸中和过程的 pH、分离中和后的料浆、浓缩分离清液以及控制晶体浆料的 pH 等对工业级磷酸一铵生产过程中钾含量的影响。

1.3.2 实验步骤

1.3.2.1 粗磷酸恒温陈化

取湿法磷酸生产线粗磷酸，将粗磷酸置于75℃水浴中恒温1h，随后趁热使用慢速滤纸进行初步过滤，接着采用0.45 μm滤膜进行二次过滤，确保滤液存放在干净的容器中。过滤后的滤液温度和存放温度应不低于72℃，以保持滤液为浅黄色透明状态。在存放过程中，应确保无明显固体物质析出，以便于检测和对比降温前后粗磷酸钾含量的变化。接着，各取1500g的粗磷酸放在2L烧瓶内，分别置于70、65、60、55、50、45℃的恒温水浴锅内，恒温搅拌2h，转速恒定为200 r/min。之后，趁热使用0.45 μm滤膜进行过滤，并及时对滤液进行取样检测，以确定陈化温度对降低粗磷酸中钾含量的影响。

1.3.2.2 氨酸中和控制反应pH

取湿法磷酸生产线粗磷酸，按上一步骤最佳陈化温度进行处理，将处理后的粗磷酸存放在干净的容器中，并在45℃的环境下进行保存，在存放过程中，应确保无明显固体物质析出，取样进行元素含量检测，作为空白样0#。接着，各取1500g的粗磷酸于2L烧瓶内，并在55℃的恒温水浴锅中恒定转速200 r/min搅拌30 min，以确保温度稳定。之后，使用氨将物料的pH分别调整至1.5~2.0、2.0~2.5、2.5~3.0、3.0~4.0、4.0~4.5。在pH稳定后，恒温搅拌反应1h。反应完成后，趁热将料浆进行过滤，首先使用慢速滤纸进行一次过滤，然后用0.45 μm滤膜进行二次过滤，迅速取滤液进行元素含量检测。以探索氨酸中和程度对降低氨化滤液中钾含量的效果。

1.3.2.3 氨化晶浆再酸化

按上两步骤优选陈化温度和pH后制作晶浆，取1500g的浓缩晶浆于2L烧瓶内，置于85℃的水浴锅中进行保温搅拌，搅拌转速恒定为200 r/min，随后，取出100g晶浆在室温下进行降温处理，接着使用慢速滤纸对降温后的物料进行固液分离，并对所得的固相进行干燥和检测。对于剩余的保温晶浆，继续在85℃水浴锅中加氨中和，调节料浆的pH至7~9的范围。在这一条件下，料浆中会析出大量晶体。此时，再次使用慢速滤纸进行固液分离，并对固相进行干燥和检测。最后，取适量的晶体用去离子水溶解，然后用 $w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 85%的磷酸将溶液的pH调整至4.0~4.5，并对该溶液进行蒸发浓缩，直至析出大量晶体，对所得的固相进行干燥

和检测。

本阶段实验是将现生产线的浓缩晶浆进行高中和度(>2)氨化，对其氨化滤液进行浓缩晶化，再对晶体进行溶解酸化，得到低杂质含量的磷酸一铵晶体，主要目的是验证该方案的可行性，确定能否得到高品质低钾工业级的磷酸一铵。

1.4 检测方法

1.4.1 杂质元素的检测

杂质元素采用电感耦合等离子体光谱仪测定^[21]：称取1g左右的样品于烧杯中，加入10 mL体积比1:1盐酸后加热溶解，冷却倒入250 mL容量瓶中进行定容，用安捷伦科技有限公司的电感耦合等离子体光谱仪检测。

1.4.2 X射线衍射分析

取商品磷酸一铵与自制磷酸一铵进行X射线衍射(XRD)分析，对比两XRD谱图是否一致，验证自制晶体是否为高纯度磷酸一铵。

2 实验结果与分析

2.1 粗磷酸恒温陈化的实验结果及分析

不同陈化温度对粗磷酸中钾含量的影响见表8。

表8 不同温度陈化后磷酸中杂质含量

Table 8 Impurity content in phosphoric acid after aging at different temperatures

水浴温 度/℃	$w(\text{固})$ / %	$w(\text{K})$ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$w(\text{Na})$ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$w(\text{Si})$ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$w(\text{Al})$ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$w(\text{Ca})$ / ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)
70	0.74	4 720	2 550	1 540	601	3 132
65	0.80	3 834	2 490	1 280	403	2 781
60	0.83	3 478	2 222	1 276	393	2 758
55	0.84	3 134	2 053	955	282	2 591
50	0.85	2 818	1 322	434	334	2 126
45	0.88	2 342	1 263	255	144	1 557

由表8可以看出，在不同温度下经过等时间陈化处理，粗磷酸中析出的固体物质量呈现逐渐上升的趋势。这一现象主要归因于温度的降低导致钾(K)、钠(Na)、铝(Al)、钙(Ca)、硅(Si)等杂质盐的溶解度下降，进而促使这些杂质沉淀析出，减少了粗磷酸中的杂质含量。特别是钾的含量下降趋势尤为显著，陈化温度从70℃降至45℃时，钾离子的脱除率达到了50%。通过降温陈化的方法来降低杂质含量，不仅效果显著，而且无需额外增加大量设备，具有较高的可行性。优化后的陈化温度为45℃。

2.2 氨酸中和控制反应pH的实验结果及分析

固定磷酸陈化温度为45℃，研究不同氨酸中和pH^[22]对中和料浆过滤清液钾含量的影响，结果见表9。

表9 氨酸不同pH中和料浆清液杂质元素含量

Table 9 Impurity content in clear liquor of amino acid neutralized slurry at different pH values

样品编号	pH	w(Mn)/(mg·kg ⁻¹)	w(Zn)/(mg·kg ⁻¹)	w(Al)/(mg·kg ⁻¹)	w(Ca)/(mg·kg ⁻¹)	w(Na)/(mg·kg ⁻¹)	w(S)/(mg·kg ⁻¹)	w(Cr)/(mg·kg ⁻¹)	w(K)/(mg·kg ⁻¹)	w(Ti)/(mg·kg ⁻¹)	w(Fe)/(mg·kg ⁻¹)
0#	0.70	281	20	4 217	2 001	1 330	7 472	1 516	1 107	28	4 093
1#	1.92	257	18	3 757	1 336	1 170	6 307	14	819	25	3 750
2#	2.36	247	17	2 552	1 172	1 080	6 069	9	625	1	1 599
3#	2.87	231	13	567	893	1 059	6 197	4	502	0	372
4#	3.53	197	8	192	658	1 040	6 379	2	465	0	178
5#	4.41	128	5	44	307	998	6 380	1	448	0	82

由表9数据可知，陈化磷酸在与氨进行中和反应后，滤液中不仅K含量降低，其他金属杂质含量也随着反应pH的升高而逐渐降低，pH上升到2.87以后，滤液中钾含量下降趋势已不明显，w(K)完全能够达到小于500 mg/kg的水平；这主要是氨酸中和反应pH达到2.3以后酸中的铁、镁、铝、氟、硅等与氨开始生成水不溶物及多元素结合的“S”化合物，不溶的“S”化合物絮凝吸附部分含钾化合物析出。将粗磷酸pH调整到4.0~4.5，钾离子的脱除率达到了50%，铝(Al)、铬(Cr)、钛(Ti)、铁(Fe)元素的脱除率几乎达到了100%。其中硫元素是湿法磷酸生产端引入过量硫酸导致的，稳定存在于液相中，受pH变化的影响不大，可在晶化过程中利用硫酸铵和磷酸铵的结晶温度不同进行分离，只有少量的硫以共晶的方式引入磷酸铵中。该方法在生产线上不用增加其他设备，只需调控工艺节点即可，在现有生产线上可行性高，可操作性强。粗磷酸氨化后较佳pH为4.0~4.5。

2.3 氨化晶浆再酸化的实验结果及分析

控制浓缩晶浆浓度稳定，研究pH对晶浆结晶钾含量的影响，将获得的晶体工业级磷酸一铵^[24]再用磷酸反调到pH 4.0~4.5，可获得不同规格的工业级磷酸一铵；晶浆分离液返回系统生产对钾不作特别要求的产品。

取适量浓缩晶浆，置于75℃水浴锅内保温搅拌，取出少许晶浆于室温下降温，将降温物料进行固液分离，对固相a进行干燥检测；剩余晶浆保温于75℃水浴锅内，加入氨调节pH至7~9，直到75℃的料浆中出现大量不溶晶体，对固相b进行干燥后检测；再取适量该晶体用去离子水溶解，用工业级磷酸将溶液pH调整到4.0~4.5，对该溶液进行蒸发浓缩，直至析出大量晶体，对该固相c进行干燥后检测，结果见表10。

由表10可知，对高钾晶浆进行先调高pH再用酸降低pH的方法，能够大幅度将高钾、钠的磷酸铵晶体进行提纯，所得工业级磷酸一铵中钾、钠质

表10 pH对晶浆结晶钾、钠含量的影响

Table 10 Effect of pH on potassium and sodium

contents in crystals of crystal slurry mg/kg

项目	固相a		固相b		固相c	
	w(K)	w(Na)	w(K)	w(Na)	w(K)	w(Na)
水平1	5 284	2 142	1 755	1 599	240	201
水平2	5 099	1 001	827	643	104	104

量分数可从原5 000 mg/kg下降到300 mg/kg以内。对固相c进行XRD表征，自制的磷酸一铵和商品磷酸一铵谱图见图2。从图2可知，其自制的磷酸一铵晶体与商品磷酸一铵谱图所对应的峰位置相同，晶系皆为I42d(122)四方晶系，自制磷酸一铵峰强度发生变化是因为(200)晶面生长优先，故自制的磷酸一铵晶体长得相对较大，且纯度较高。

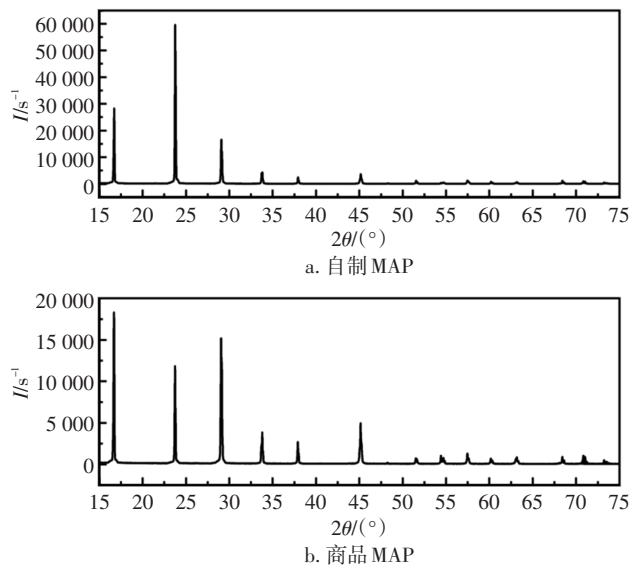


图2 自制磷酸一铵与商品磷酸一铵的XRD谱图对比

Fig. 2 XRD pattern comparison between self-made monoammonium phosphate and commercial monoammonium phosphate

该方案中需要对粗制磷酸先进行初步除杂、氨化除杂后，经浓缩结晶，再用氨对晶浆调整pH，利用氨析结晶即获得低钾工业级磷酸一铵。本阶段实验获得的优化条件为粗酸陈化温度45℃、氨酸

中和反应pH 4.0~4.5, 氨酸反应料浆清液浓缩晶浆pH为7~9, 再对晶体反调pH至4.0~4.5。

3 结论

通过粗磷酸除杂技术、氨化程度的精细控制以及氨化晶体进行氨酸中和的方法来优化相关工艺流程。在利用高钾低品位磷矿石的条件下, 成功生产出低钾工业级磷酸一铵。从理论分析入手, 随后通过实验进行验证。在粗磷酸除杂环节, 通过降温陈化过滤处理, 将粗磷酸温度降至约45℃, 有效将原酸钾含量减少至50%; 在氨化程度的研究中, 将氨化料浆的pH值提升至约4.4, 实现了将氨化滤液中的钾含量减少一半。这两种方法无需额外投入大量设备, 也无需对现有生产流程进行大规模调整, 在现有生产线上即可实现, 具有很高的实施可行性和操作性。至于氨化晶体进行氨酸中和再结晶的方法, 能够获得高纯度的工业级磷酸一铵晶体。铵法磷酸铁生产工艺也可使用该过程的中间体(实验氨化晶体再酸化中的固相b)进行生产, 故该工艺路线产物可为水热合成磷酸铁锂或前驱体磷酸铁生产提供优质磷源。

在现有生产工艺的基础上, 通过调控原料粗酸的降温陈化条件, 实现了中和用酸钾含量的降低; 调控氨酸中和不同pH, 中和料浆清液钾含量也有一定程度的降低; 调控浓缩晶浆pH的变化, 实现了晶浆过滤结晶钾含量大幅度降低。所得工业级磷酸铵中钾质量分数可从4 000 mg/kg下降到300 mg/kg, 钾质量分数相对于原来产品下降了75%, 是一个显著的突破。

实验得到的较优控制条件为: 粗酸陈化降温至50℃, 氨酸中和反应pH 4.0, 氨酸反应料浆清液浓缩晶浆pH 7~9, 晶体再反调pH 4.5; 使用生产所配的磷矿石作为原料(具体指标参考表2), 得到的工业级磷酸铵产品参数为 $w(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 48\%$, $w(\text{N}) \geq 16\%$, $w(\text{K}) \leq 0.03\% \sim 0.08\%$, $w(\text{S}) 0.05\% \sim 0.07\%$, 符合市售标准GB/T 10205—2009《磷酸一铵 磷酸二铵》要求。

目前, 该产品生产方案已进行吨规模的中试实验, 其结果与小试结果相近。该方案的全面推广应用, 将有助于提升我国高钾中低品位磷矿生产低钾工业级磷酸铵的技术水平, 增强其在农业及新能源磷酸铁锂前驱体应用市场的竞争力。

[参考文献]

[1] 化学工业部化肥司, 中国磷肥工业协会. 磷酸生产操作与管理

[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1991.

- [2] 化学工业部化肥司, 中国磷肥工业协会. 磷酸生产分析[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1991.
- [3] 梁广川, 宗继月, 崔旭轩. 锂离子电池用磷酸铁锂正极材料[M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [4] 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.
- WANG X L, ZHONG Y J, XU D H, et al. Current situation, development trends and high-quality development path ways of China's phosphorus chemical industry [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(7): 9-21.
- [5] 化学工业部建设协调司, 化工部硫酸和磷肥设计技术中心. 磷酸 磷酸 重钙技术与设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 338.
- [6] 梅毅, 樊蕾, 梁雪松, 等. 热法磷酸与湿法工业磷酸的技术经济分析[J]. 无机盐工业, 2011, 43(1): 4-7.
- MEI Y, FAN L, LIANG X S, et al. Techno-economic analysis on phosphoric acid by furnace process and phosphoric acid by wet process [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43(1): 4-7.
- [7] 张团慧, 向鹏, 李国斌, 等. 湿法磷酸净化技术的研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(15): 113-117.
- ZHANG T H, XIANG P, LI G B, et al. Researches of purification technology for wet-process phosphoric acid [J]. Materials Review, 2015, 29(15): 113-117.
- [8] ZAITSEVA N, CARMAN L, SMOLSKY I, et al. The effect of impurities and supersaturation on the rapid growth of KDP crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 204: 512-524.
- [9] 罗洪波, 邱礼有, 应建康, 等. 湿法磷酸净化过程的实验研究[J]. 磷肥与复肥, 1999(2): 17-19.
- LUO H B, QIU L Y, YING J K, et al. Experimental investigation on purification process of wet-process phosphoric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 1999(2): 17-19.
- [10] 党亚固, 费德君, 胡秀英, 等. 杂质对于磷酸二氢钾结晶的影响研究[J]. 高校化学工程学报, 2008, 22(6): 911-914.
- DANG Y G, FEI D J, HU X Y, et al. Effects of Impurities on Crystallization Process of Potassium Dihydrogen Phosphate [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2008, 22(6): 911-914.
- [11] 复学惠, 袁俊宏, 杜家海, 等. 中国沉积磷矿床分布特征及资源潜力[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(2): 6-11.
- XIA X H, YUAN J H, DU J H, et al. Distribution characteristics and resource potential of sedimentary phosphatite deposits in China [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(2): 6-11.
- [12] 吕莉, 张允湘. 汉源磷钾矿矿石性质及工艺特性研究[J]. 矿产综合利用, 2004(2): 28-31.
- LÜ L, ZHANG Y X. Mineralogical Compositions and Technological Characteristics of Phosphate-potassium Ore, Hanyuan [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2004(2): 28-31.
- [13] 云南民族大学. 一种含钾页岩与低品位磷矿综合利用的方法: 201610881790.8[P]. 2017-03-08.
- [14] 齐越超, 蒋海勇, 张辉, 等. 含钾磷矿综合利用研究现状[J]. 材料研究与应用, 2020, 14(2): 159-163.

(下转第68页)