

工业级磷酸一铵生产工艺及硫酸根对其生产过程的影响

李文玉, 张广忠, 李先亮, 艾孙阳

(松滋史丹利宜化新材料科技有限公司, 湖北 荆州 434200)

[摘要] 由于磷矿石存储量有限、价值较高, 磷酸生产中往往通过硫酸过量以确保磷矿的萃取率及洗涤率, 然而在工业级磷酸一铵生产过程中原料磷酸中的硫酸与氨反应生成可溶的硫酸铵, 难以分离, 影响产品纯度。为确定硫酸根对工业级磷酸一铵生产过程是否产生影响, 对工业级磷酸一铵用酸数据及生产过程、成品质量进行统计分析, 发现原料中硫酸根对沉降、压滤产生负面影响, 硫酸根通过提高pH的方式难以除尽, 进入清液中, 进而影响成品质量、产量, 因而采取适当手段(合理控制萃取槽硫酸根指标、稀磷酸脱硫等)控制磷酸中硫酸根指标, 可使工业级磷酸一铵纯度由97.69%升高到99.60%, $w(\text{硫酸盐})$ 由1.31%降至0.23%, 班组产量由61 t提高到115 t, 提高了工业级磷酸一铵系统的效益。

[关键词] 工业级磷酸一铵; 生产工艺; 硫酸根; 产量; 质量

[中图分类号] TQ442.14 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 09-0032-05

Production process of industrial grade monoammonium phosphate and influence of sulfate ions on its production process

LI Wenyu, ZHANG Guangzhong, LI Xianliang, AI Sunyang

(Songzi Stanley Yihua New Material Technology Co., Ltd., Jingzhou 434200, China)

Abstract: Due to the limited reserves and high value of phosphate rock, it is often necessary to ensure an excess of sulfuric acid to guarantee the extraction rate and washing rate of phosphate rock. However, in the production process of industrial grade monoammonium phosphate, sulfuric acid reacts with ammonia to form soluble ammonium sulfate, which is difficult to separate, thus affecting product purity. To determine whether sulfate ions have an impact on the production process of industrial grade monoammonium phosphate, statistical analysis is conducted on the acid data used for industrial grade monoammonium phosphate production, the production process and the quality of the finished product. It is found that sulfate ions in the raw materials has a negative impact on sedimentation and filtration. Sulfate ions are difficult to remove completely by increasing the pH and enter the clear liquid, thereby affecting the quality and output of the finished product. Therefore, appropriate measures should be taken to control the sulfate index in phosphoric acid (such as reasonable control of the sulfate index in the extraction tank and desulfurization of dilute phosphoric acid, etc.). After transformation, the purity of industrial grade monoammonium phosphate can be increased from 97.69% to 99.60%, the content of sulfate can be decreased from 1.31% to 0.23%, the production capacity of the team has increased from 61 tons to 115 tons, improving the benefits of the industrial grade monoammonium phosphate system.

Key words: industrial grade monoammonium phosphate; production process; sulfate ions; output; quality

工业级磷酸一铵有良好的阻燃性, 经常被用作磷系阻燃剂, 并且工业级磷酸一铵稳定性好, 经常被加工行业作为助剂。同时工业级磷酸一铵含有磷、氮, 并且含量极高, 可用作喷灌、微滴灌高档肥料, 也可作为三元(NPK)复混肥的优质基础原料, 并且可以作为生产聚磷酸铵、复混肥料的氮磷

原料。

近5年, 新能源汽车销量暴增, 2024年全球新能源汽车销量突破2 000万辆; 与此同时, 大量企

[收稿日期] 2025-06-08

[作者简介] 李文玉(1989-), 男, 湖北黄冈人, 中级注册安全工程师, 工艺主管。

业布局储能行业，新建大型储能电站，这两个行业的发展，都离不开磷酸铁锂电池，因而磷酸铁需求量急剧上升。趁着新能源的风口，国内主要磷化工（湖北祥云（集团）化工股份有限公司（简称湖北祥云）、湖北宜化集团有限责任公司（简称湖北宜化）等）企业进行产能升级，进军高端磷化工行业（萃取法精制磷酸）；部分企业（宜昌邦普宜化新材料有限公司、史丹利农业集团股份有限公司（简称史丹利）等）跨界进入磷化工，延伸自身产业链。铵法工艺为生产磷酸铁的主流工艺之一，工业级磷酸一铵为铵法工艺的主要原料，因而市场对工业级磷酸一铵的需求量进一步扩大。市场上大部分工业级磷酸一铵都是以稀磷酸为原料生产的，但稀磷酸的杂质较多，硫酸根也是其中之一，硫酸根对工业级磷酸一铵生产的影响不容忽视。

1 工业级磷酸一铵主流生产工艺流程

1.1 精制酸法

采用精制酸的反萃酸生产工业级磷酸一铵，由于反萃酸杂质含量较少，该流程减少了除杂过程，相较于使用稀磷酸作为原料，流程较短，占地少，投资省，但对进入系统的原材料要求高，工艺流程见图1。

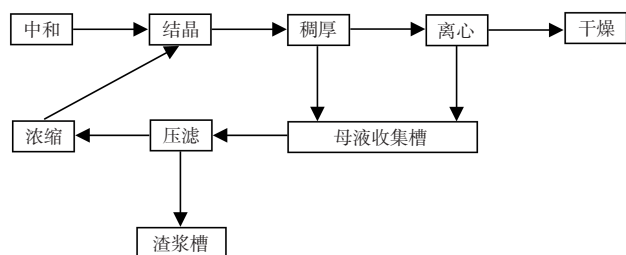


图1 精制酸法生产工业级磷酸一铵工艺流程

Fig. 1 Production process of industrial monoammonium phosphate by refined acid method

该方法多采用连续结晶方式，但是不同设计院采用的流程仍然会存在一定的差别，武汉江汉化工设计有限公司采用“双效逆流+连续结晶”，中石化南京化工研究院采用“三效顺流连续结晶（三效即为结晶器）”，两种流程各有利弊。

1.2 稀磷酸法

磷矿生产稀磷酸的过程中硫酸过量^[1]，由于磷酸中含有大量杂质，需要对中和物料进行除杂，磷酸与氨反应时，磷酸中的铁、镁、铝、氟、硫酸根等杂质^[2]以复盐的形式从液相析出，而磷酸一铵的溶解度较高，通过澄清、压滤的方式进行固液分离，磷酸中和料浆中存在的大量可溶及易溶杂

质，为保障工业级磷酸一铵成品品质达到产品标准，通过结晶的方式促使磷酸一铵从液相中析出，再通过稠厚、离心进行固液分离，固体即为磷酸一铵晶体，经过干燥除去晶体水分，得到工业级磷酸一铵成品。稀磷酸法流程，每个公司存在区别：氨化方式分为一次中和与二次中和，浓缩分为双效顺流浓缩与双效逆流浓缩，结晶方式分为间歇结晶和连续结晶，工艺流程如下。

双效顺流浓缩^[3]（湖北鄂中生态工程股份有限公司（简称鄂中生态）、中化涪陵化工有限责任公司（简称中化涪陵）：磷酸一铵滤液先进入一效浓缩与新鲜蒸汽进行换热，再经过二效浓缩与二次蒸汽（一效闪蒸室蒸发的水蒸气）换热，达到终点密度（连续结晶密度在1.35 g/mL左右，间歇结晶在1.38 g/mL左右）后，送往结晶系统。双效逆流浓缩^[4]（湖北祥云、新洋丰农业科技股份有限公司（简称新洋丰）、史丹利）：磷酸一铵滤液先进入二效浓缩与二次蒸汽换热，再经过一效浓缩与新鲜蒸汽换热，达到终点密度后，送往结晶系统。两种方式差别：送往结晶系统的原始物料温度不一致（顺流110℃左右，逆流85℃左右）。

间歇结晶法工艺流程见图2，采用该法的企业有湖北祥云、湖北三宁化工股份有限公司、成都云图控股股份有限公司、河北黎河肥业有限公司、云南云天化股份有限公司云峰分公司。

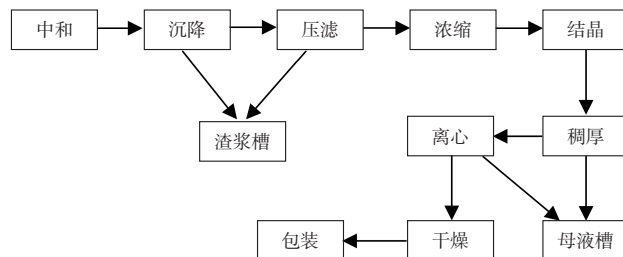


图2 间歇结晶法工艺流程

Fig. 2 The process flow of intermittent crystallization method

连续结晶法工艺流程见图3，采用该法的企业有新洋丰、史丹利、鄂中生态、中化涪陵。

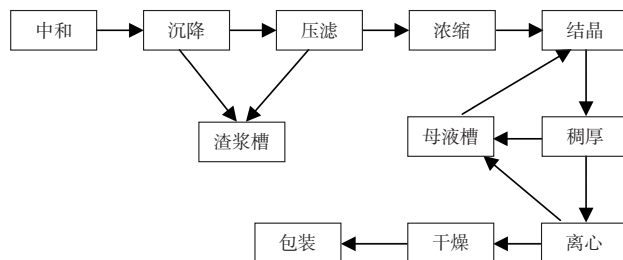


图3 连续结晶法工艺流程

Fig. 3 The process flow of continuous crystallization method

两种结晶方式的差别:

连续结晶工艺为确保连续结晶器稳定的过饱和度, 结晶器内部物料温度基本恒定(一般控制在60℃, 难以确保晶体的成长时间)。但是系统原料存在波动(如磷矿杂质、精矿浆质量, 以及原料酸中三氧化硫、母液回收比例等), 由于部分杂质含量严重偏高, 导致其在60℃的条件下大量析出, 出现晶体长不大、硬度不够等, 从而进一步影响离心(离心水分、母液夹带、成品收率)、干燥(肥团量偏多、偏大, 成品晶体不佳)效果。同时连续结晶器是一个密闭系统, 无法通过肉眼观察系统晶体成长情况, 需要等物料排出系统才能观察晶体状况, 调整指标存在一定的延迟性, 并且由于系统是连续的, 调整指标后系统需要长时间进行置换, 但通过稳定系统原料, 或许可以确保整个生产的稳定, 但是对原料的要求较高。

间歇结晶法是从一效浓缩往外送料, 进入结晶器的温度在90℃以上, 由90℃降温到40℃(放料温度)需要作业3h, 视晶体情况进行放料, 可以比较容易确保晶体的硬度及杂质的析出量, 成品的合格率也会相应提高。通过后期对系统不断优化, 成品质量合格率可以达到92%以上(要确保成品质量, 需要确保酸的质量, 同时酸的质量会影响产量)。

两种方式的优劣:

(1) 间歇结晶法是一个比较稳定、成熟的工艺, 但是存在难以实现完全自动化的情况(结晶釜清理及结晶釜底部阀门堵塞)。连续结晶法目前还处在进一步摸索状态, 还有很多地方需要进一步完善, 但是由于控制点位较少, 可实现连续生产, 比较容易实现自动化。

(2) 在操作方面, 间歇结晶法由于需要精细控制的点位少, 比较容易操作, 作业人员上手快。而连续法需要稳定控制结晶器的真空压力, 但影响真空压力波动因素较多, 操作困难。如: 往结晶器进料量(输送泵、结晶器内部真空度、二效真空度)、往结晶器送料温度(二效沸点温度、环境温度), 都会影响结晶闪蒸室的闪蒸量, 从而对结晶器内部真空产生影响, 需要频繁调节真空泵稳定结晶器内部的结晶温度, 使结晶器内物料始终处于一个稳定的过饱和度(但是过饱和度的大小, 需要进一步找到平衡点)。虽然目前连续结晶仍然存在各种各样的问题, 但是后期随着技术的革新, 也会实现稳定生产。

(3) 间歇结晶法厂房投资大, 需要重点考虑厂房承载力, 设备多、占地面积大、并列流程多, 如果不提前规划, 后期更改流程难度大; 连续结晶法占地面积小、设备少, 后期更改流程较间歇结晶法容易。

2 硫酸根对工业级磷酸一铵生产的影响

某企业湿法磷酸分析数据见表1。

表1 湿法磷酸化学组成

Table 1 Chemical composition of wet-process phosphoric acid

$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$\rho(\text{SO}_3)/(\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{F})/\%$
20.8	0.04	1.20	0.49	0.78	1.4

1) 中和过程除硫酸根

有一次中和与二次中和两种方法, 以一次中和法为主, 一次中和pH控制在3.5左右; 二次中和法的一次中和pH控制在3.0~3.5, 二次中和(沉降后再中和)pH控制在4.0左右。

杂质析出与pH关系如图4^[5]所示。

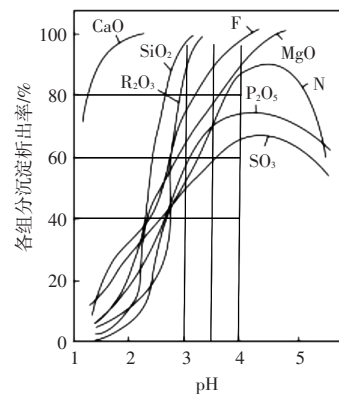


图4 杂质析出率与pH关系

Fig. 4 The relationship between impurity precipitation rate and pH

由图4可知, 一次中和法: Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 SiO_2 基本上在中和料浆中析出; F^- 析出率接近90%, Mg^{2+} 析出率接近80%; SO_4^{2-} 析出率在60%, 仍然有40%在液相里。

二次中和法: 一次中和 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 SiO_2 析出率在90%左右; F^- 析出率接近80%, Mg^{2+} 析出率达到60%; SO_4^{2-} 析出率有50%。经过二次中和后, Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 SiO_2 基本在溶液中析出; F^- 析出率超过90%, Mg^{2+} 析出率达到85%; SO_4^{2-} 析出率为65%, 仍有35%在液相。

从以上结果可以得出, 无论采用一次中和还是二次中和的方式, 想通过提高pH值完全除去硫酸

根, 都不现实。

2) 硫酸根对沉降及板框压滤的影响

反应后液相中仍然存在大量硫酸根, 因而增大了液相密度, 为固相物提供的浮力增大, 从而影响固相物的沉降效率^[6], 进入板框料液固含量增高, 板框滤室空间有限, 进而缩短板框的进料时长。并且板框主要拦截中和料浆的固相物, 对清液可溶解杂质影响不大, 因而清液中含有大量的硫酸根, 清液分析结果见表2。

表2 压滤清液分析数据

Table 2 Analysis data of the filtrate

编号	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	相对密度	$w(\text{SO}_3)/\%$
1	19.45	1.23	3.05
2	19.02	1.23	3.17
3	18.40	1.21	2.78
4	17.64	1.21	3.15
5	18.93	1.22	3.34
6	19.07	1.23	3.69
7	18.20	1.22	3.24

3) 硫酸根对结晶的影响

由于磷酸与氨反应过程中, 硫酸根同时与氨反应生成硫酸铵, 硫酸根析出状况以硫酸铵为主, 硫酸铵溶解度曲线见图5^[7]。

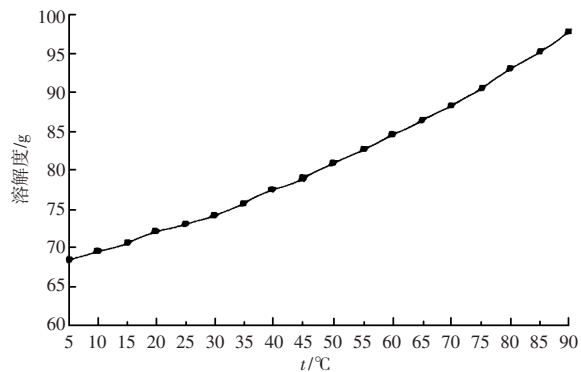


图5 硫酸铵溶解度曲线

Fig. 5 Solubility curve of ammonium sulfate

间歇结晶法一般结晶温度在45℃左右, 由图5可知, 此时硫酸铵溶解度为78 g, 连续结晶法的结晶温度在60℃左右, 此时硫酸铵的溶解度为84 g, 但连续结晶法为提高磷收率, 会对系统母液进行回收, 硫酸铵会进一步富集到母液中, 对系统造成不利影响。

为确定硫酸根对间歇结晶产量的影响, 收集结晶产量及清液相关数据, 见表3。

由于进入结晶器的物料均需要保持合适的浓度, 因而采用 $m(\text{P}_2\text{O}_5)/m(\text{SO}_3)$ 与单釜产量进行对

比, 结果如图6所示。

表3 单釜产量及压滤清液分析数据

Table 3 Single-reactor yield and analysis data of the filtrate

编号	压滤清液		单釜产量/t
	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$	$w(\text{SO}_3)/\%$	
1	19.45	3.05	3.18
2	19.02	3.17	2.97
3	18.40	2.78	3.48
4	17.64	3.15	2.93
5	18.93	3.34	2.85
6	19.07	3.69	1.58
7	18.20	3.24	2.22

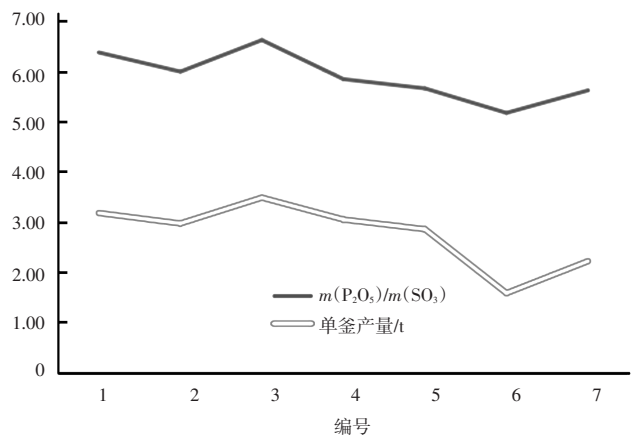


图6 $m(\text{P}_2\text{O}_5)/m(\text{SO}_3)$ 与单釜产量折线图

Fig. 6 Linegraph of $m(\text{P}_2\text{O}_5)/m(\text{SO}_3)$ versus single-reactor yield

从图6可以发现, 硫酸根含量与结晶产量密切相关, 主要因为随着温度降低, 硫酸铵在结晶溶液中析出, 操作人员发现晶型^[8]发生变化, 会提高结晶放料温度, 导致磷酸一铵结晶量减少, 并且会使磷酸一铵晶体硬度发生变化, 在离心过程中产生大量细粉, 大量晶体从筛网穿过, 进一步降低单釜产量。

未脱硫磷酸作为原料生产的工业级磷酸一铵产品情况如表4所示。

为确保进入工业级磷酸一铵系统磷酸的质量, 后期采用矿浆对稀磷酸脱硫^[9], 并对脱硫后磷酸作为原料生产的工业级磷酸一铵产品情况进行跟踪, 相关数据如表5所示。

对比表4与表5可以看出, 磷酸 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 由21.11%提高到22.38%, $\rho(\text{SO}_3)$ 由0.035 g/mL降低至0.024 g/mL; 所得工业级磷酸一铵纯度由97.69%升高到99.60%, $w(\text{硫酸盐})$ 由1.31%降至0.23%,

表4 未脱硫酸磷酸作为原料生产的工业级磷酸一铵产品情况

Table 4 Production of industrial grade monoammonium phosphate from phosphoric acid without desulfurization

项目	磷酸		工业级磷酸一铵				班组 产量/ t
	w(P ₂ O ₅)/ %	ρ(SO ₃)/ (g·mL ⁻¹)	w(MAP)/ %	w(硫酸 盐)/%	w(P ₂ O ₅)/ %	w(N)/ %	
1	20.23	0.037	98.12	1.00	60.54	12.01	45
2	20.56	0.036	97.89	1.45	60.40	11.85	43
3	21.22	0.039	97.58	1.47	60.21	12.06	71
4	21.55	0.034	97.52	1.18	60.17	12.06	70
5	21.78	0.032	97.57	1.53	60.20	12.00	61
6	21.31	0.032	97.47	1.25	60.14	12.10	75
平均值	21.11	0.035	97.69	1.31	60.28	12.01	61

表5 脱硫后磷酸作为原料生产的工业级磷酸一铵产品情况

Table 5 Production of industrial grade monoammonium phosphate from phosphoric acid after desulfurization

项目	磷酸		工业级磷酸一铵				班组 产量/ t
	w(P ₂ O ₅)/ %	ρ(SO ₃)/ (g·mL ⁻¹)	w(MAP)/ %	w(硫酸 盐)/%	w(P ₂ O ₅)/ %	w(N)/ %	
1	22.76	0.015	99.53	0.28	61.41	11.97	102
2	22.94	0.016	99.77	0.11	61.56	11.91	121
3	22.25	0.034	99.51	0.26	61.40	12.00	106
4	22.30	0.024	99.71	0.10	61.52	11.96	122
5	22.25	0.030	99.54	0.32	61.42	11.97	121
6	21.78	0.026	99.51	0.28	61.40	11.96	118
平均值	22.38	0.024	99.60	0.23	61.45	11.96	115

班组产量由61 t提高到115 t, 可以证明磷酸中的硫酸根对连续结晶法工业级磷酸一铵成品质量^[10]及产量均产生负面影响。

3 结论

(1) 每个公司磷酸品质存在较大的差异, 工业级磷酸一铵生产路线存在多样性, 新建装置可根据自身条件及需求, 选择合适的工艺路线, 以确保效益最大化;

(2) 原料磷酸中硫酸根对沉降、压滤产生负面影响, 硫酸根通过提高pH的方式难以除尽, 进入清液中, 进而影响工业级磷酸一铵成品质量、产量。因而需采取适当手段(合理控制萃取槽硫酸根指标、稀磷酸脱硫等)控制磷酸中硫酸根指标, 确保工业级磷酸一铵系统效益最大化。

[参考文献]

[1] 潘浩, 李军, 金央, 等. 硫酸分解塞内加尔磷矿制磷酸工艺条件研究[J]. 化工矿物与加工, 2015, 44(7): 3-6.
PAN H, LI J, JIN Y, et al. Research on conditions of decomposing phosphate rock[J]. Industrial Minerals & Processing, 2015, 44(7): 3-6.

[2] 王智娟, 韦昌桃. 工业级磷酸二氢铵生产工艺研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(6): 118-122, 198.
WANG Z J, WEI C T. Research progress on production process of industrial grade ammonium dihydrogen phosphate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(6): 118-122, 198.

[3] 孟琪莉, 孙冲, 陈翔, 等. 双效蒸发系统深度节能工艺的探索[J]. 浙江化工, 2021, 52(4): 42-46.
MENG Q L, SUN C, CHEN X, et al. Exploration of Deep Energy Saving Process for Double-Effect Evaporation System[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2021, 52(4): 42-46.

[4] 邸云伟. 双效低温碱液蒸发浓缩热泵系统的构建与理论分析[D]. 南京: 东南大学, 2020.
DI Y W. Cycle construction and theoretical analysis of double effect low temperature evaporation of lye heat pump system[J]. Nanjing: Southeast University, 2020.

[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 磷铵 重钙技术与设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

[6] 杨心师, 陈红琼, 杨欢, 等. 影响磷酸一铵中水不溶物沉降速率的因素探究[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(1): 13-15.
YANG X S, CHEN H Q, YANG H, et al. Influence factors of sedimentation rate of water-insoluble substances in MAP[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(1): 13-15.

[7] 徐欢欢. 硫酸铵结晶工艺研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2012.
XU H H. Study on the crystallization process of ammonium sulfate[D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2012.

[8] 韩永红. 硫酸根离子对磷酸二氢铵晶体的生长及形貌控制的影响研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
HAN Y H. The study of influence of sulfate ion on crystal growth and morphology of ammonium dihydrogen phosphate[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2018.

[9] 张片, 潘政州, 韩朝应. 湿法磷酸脱硫工艺条件研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2023(4): 13-14.
ZHANG P, PAN Z Z, HAN C Y. Research on Process Conditions for Desulfurization of Wet Process Phosphoric Acid[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering, 2023 (4): 13-14.

[10] 周宾. 工业级磷酸一铵生产中SO₄²⁻、SiF₆²⁻等阴离子的脱除对产品的影响[J]. 中国化工贸易, 2014, 6(18): 205.