湿法磷酸制备电池级磷酸二氢铵副产白肥工艺研究

张　娇[1]，卢玉莲[1]，张澜曦[1]，张富强[1]，韩　瑜[1]，张　钦[1,2]

（1. 贵州省化工研究院，贵州 贵阳　550002；2. 贵州盛源新材料股份有限公司，贵州 瓮安　550400）

［摘　要］针对中低品位磷矿及磷尾矿资源化利用的需求，采用新型选矿创新技术处理磷矿，获得高品质磷精矿，进而通过湿法磷酸工艺制备高纯度磷酸（$w(P_2O_5)$达30.92%，杂质含量低）。以此磷酸为原料，与氨进行中和反应除杂，再经浓缩结晶、重结晶等步骤，成功制备电池级磷酸二氢铵。合成电池级磷酸二氢铵的最佳工艺条件为反应温度120 ℃、搅拌转速400 r/min、反应时间40 min、趁热过滤；所得电池级磷酸二氢铵产品纯度达99.95%，符合HG/T 5742—2020《电池用磷酸二氢铵》要求。中和渣（含P_2O_5和N）经干燥、造粒制备白肥，实现了磷、氮的高效循环利用。该工艺缩短了传统净化流程，为磷化工行业提供了一条低成本、高值化的电池材料制备路径，助推新能源产业发展。

［关键词］湿法磷酸；电池级磷酸二氢铵；工艺优化；资源循环利用

［中图分类号］TQ126.3　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）01-0033-05

Study on process of producing battery grade ammonium dihydrogen phosphate and by-product white fertilizer from wet-process phosphoric acid

ZHANG Jiao[1], LU Yulian[1], ZHANG Lanxi[1], ZHANG Fuqiang[1], HAN Yu[1], ZHANG Qin[1,2]

(1. *Guizhou Chemical Research Institute*, *Guiyang* 550002, *China*; 2. *Guizhou Shengyuan New Material Co., Ltd.*, *Weng'an* 550400, *China*)

Abstract: To address the need for resource utilization of medium-low grade phosphate rock and phosphate tailings, a novel mineral processing technology is employed to treat phosphate rock, yielding high-quality phosphate concentrate. This concentrate is then processed with wet-process to obtain high-purity phosphoric acid (with P_2O_5 content reaching 30.92% and low impurity levels). Using this phosphoric acid as raw material, it is neutralized with ammonia to remove impurities. With the subsequent steps, including concentration, crystallization, and recrystallization, the battery grade ammonium dihydrogen phosphate is successfully produced. The optimal synthesis conditions for battery grade ammonium dihydrogen phosphate are determined to be reaction temperature of 120 ℃, stirring speed of 400 r/min, reaction time of 40 min, and hot filtration. The resulting battery grade ammonium dihydrogen phosphate product achieves a main content of 99.95%, complying with HG/T 5742—2020 "Ammonium dihydrogen phosphate for batteries materials". The neutralization residue (containing P_2O_5 and N) is dried and pelletized to produce white fertilizer, achieving efficient recycling of phosphorus and nitrogen. This process shortens the traditional purification route, offering a low-cost, high-value pathway for battery material production in the phosphorus chemical industry, thereby promoting the development of the new energy industry.

Key words: wet-process phosphoric acid; battery grade ammonium dihydrogen phosphate; process optimization; resource recycling and utilization

0　引言

随着经济的发展，我国农业和工业对磷酸的需求越来越大，磷矿资源的开采量也随之增加，我国磷矿的品位逐渐降低[1-2]。现阶段各类产业都在不断

收稿日期：2025-09-14

作者简介：张　娇（1991—　），女，贵州威宁人，工程师，从事磷化工工艺技术研究、工程技术应用。

通信作者：卢玉莲（1989—　），女，贵州惠水人，高级工程师，从事磷化工工艺技术研究、分析检测工作。

基金项目：贵州省科技计划项目"中低品位磷矿及磷尾矿新型选矿技术"（黔科合成果[2022]重点0041）；贵阳市科技计划项目"中低品位磷矿/磷尾矿热化选磷精矿深加工制备电池用磷酸二氢铵技术研究"（筑科合同[2023]3号）；贵州科学院青年科学基金"低镁磷精矿湿法制备农用聚磷酸铵的工艺技术研究"（黔科院J字[2023]9号）；贵州科学院青年科学基金"热化选磷精矿用于硫酸法萃取磷酸工艺技术研究"（黔科院J字[2024]24号）

升级，新能源行业、精细磷化工行业快速发展[3]，对磷酸品质的要求和需求量大幅度提高。磷酸铁锂电池在新能源汽车领域的应用表现十分出色，具有更高的热稳定性，降低了热失控和起火的风险，这使其成为电动公交车和商用车辆等对安全性要求较高的应用场景中的理想选择。目前政策的支持也为磷酸铁锂电池在新能源汽车领域的发展提供了强有力的推动力，特别是在我国，政府的大力补贴和政策引导，使得磷酸铁锂电池成为国内新能源汽车市场的主流选择之一。磷酸铁锂是用磷酸铁或电池级磷酸二氢铵为原料来生产的[4]。但由于磷矿企业浮选后磷精矿品质不高，P_2O_5含量相对偏低，氧化镁含量偏高[5-7]，在用硫酸萃取磷精矿时反应活性较差，从而导致过滤酸P_2O_5含量低、杂质含量高，需要经过一系列的净化除杂后才能达到电池级磷酸的标准（用于磷酸铁锂电池的生产）。

目前磷化工企业大多数采用工业级磷酸二氢铵或肥料级磷酸二氢铵经除杂提纯生产电池级磷酸二氢铵[8]，工业级磷酸二氢铵生产工艺非常成熟，如：热法磷酸氨化法[9]、湿法磷酸净化后氨中和法[10]、复分解法等。湿法磷酸中存在大量杂质[11]，导致在制备磷酸二氢铵时工艺复杂，降低了五氧化二磷的收率，影响产品纯度，同时在提纯制备电池级磷酸二氢铵时杂质含量高[12]，需要多次净化后才能降到HG/T 5742—2020《电池用磷酸二氢铵》检出限以下。提供优质的湿法磷酸原料对电池级磷酸二氢铵的生产有着十分重要的意义。

肥料级磷铵是利用湿法磷酸经过料浆法加工生产制备，但由于现在市场上磷肥供大于求，同时新能源市场对磷酸二氢铵的需求还未达到饱和状态。为了更好地将磷资源高效精细化利用，以湿法磷酸为原料制备电池级磷酸二氢铵，既能为新能源提供优质材料，也能将副产的含有一定杂质的中和渣应用于农业。

1 原料及方法

1.1 原料磷酸

本实验所用的原料磷酸是将利用新型选矿技术[13]生产的磷精矿用于湿法磷酸工艺后生产的过滤酸（也就是文中的磷酸，主要成分见表1），原料磷酸未经过任何净化处理，直接用于本工艺技术中。

表1 原料磷酸主要成分

Table 1 Main components of raw material phosphoric acid %

$w(P_2O_5)$	w(CaO)	w(MgO)	w(F)	w(S)	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$
30.92	0.83	0.72	1.5	0.24	0.2	0.1

1.2 磷酸加氨除杂制备电池级磷酸二氢铵的工艺流程

将磷酸与氨中和两次陈化除杂，调节料浆pH后，过滤除渣，浓缩结晶后过滤，溶解重结晶，再经分离、干燥得到电池级磷酸二氢铵。实验过程中除杂洗水与过滤的磷铵溶液返回到中和反应，作为循环母液在磷酸二氢铵合成工艺中循环使用，过滤后所得滤渣经加氨、干燥、造粒，最后得到白色干燥固体，即为白肥。其主要反应式为：

$$NH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow NH_4H_2PO_4。 \quad (1)$$

电池级磷酸二氢铵生产工艺流程见图1。

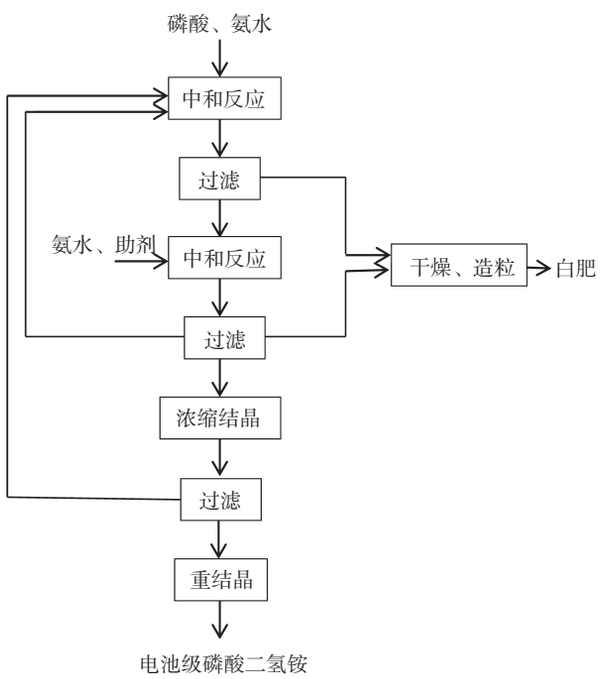


图1 磷酸制备电池级磷酸二氢铵工艺流程

Fig. 1 Process flow of preparing battery grade ammonium dihydrogen phosphate from phosphoric acid

1.3 分析测定方法

电池级磷酸二氢铵产品指标依据HG/T 5742—2020《电池用磷酸二氢铵》进行测定；依据GB/T 10511—2008《硝酸磷肥中氮含量的测定 蒸馏后滴定法》测定N含量；依据GB/T 10512—2008《硝酸磷肥中磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法》测定P_2O_5含量。

2 结果与讨论

2.1 加料方式对中和反应的影响

在温度为120 ℃、搅拌转速为400 r/min的条件下，进行磷酸与氨中和反应，根据工艺条件研究了两种加料方式（a，一次加入反应所用的氨与硫化铵（助剂）；b，分段加入氨，并在第二段加氨的同

时加入硫化铵），经过滤后得到磷铵溶液及中和渣。检测中和渣中P_2O_5和N含量，其结果如表2所示。

表2　加料方式对中和反应的影响

Table 2　Effects of feeding methods on neutralization reactions

加料方式	中和反应时间/min	$w(P_2O_5)$/%	w(N)/%
a	90	40.05	5.78
b	40	21.62①	4.44①
		23.52②	4.20①

注：①一段中和渣；②二段中和渣。

从表2可以看出，加料方式对中和反应的影响较大。将氨分两段加入中和反应，反应时间较短。这是由于磷酸在加氨反应后其中含有的Fe^{2+}、Mg^{2+}、F^-、SO_4^{2-}等杂质与氨结合形成白色絮状难溶性盐，使得反应料浆浓稠，易产生团聚现象，拉长了中和反应的时间。而分段加氨中和则料浆浓度低，黏稠度小，有利于加速中和反应。将两种加料条件所得中和渣进行检测分析，结果显示一次性加氨除杂所得中和渣中P_2O_5、N含量远远高于分段加氨除杂所得中和渣。由于原料过滤酸是以经过热化选后所得磷精矿为原料，在加热中和除杂的同时料浆中氟逸出并被回收，缩短了以浓磷酸为原料生产磷酸二氢铵的工艺流程。

2.2　过滤中和渣条件对产品的影响

在温度为120 ℃、搅拌转速为400 r/min的条件下，以1 000 g过滤酸与氨反应为例，进行热过滤和常温过滤对比实验，结果见表3。

表3　过滤温度对产品的影响

Table 3　Effect of filtration temperature on products

过滤条件	磷酸二氢铵溶液质量/g	中和渣质量/g
热过滤①	1 360	60.25
常温过滤②	1 080	119.82

注：①测定料浆中$w(P_2O_5)$ 21.62%，其中一段中和渣26.60 g（$w(P_2O_5)$为21.62%），二段中和渣33.65 g（$w(P_2O_5)$为23.52%）；②测定料浆中$w(P_2O_5)$为22.92%，其中一段中和渣66.60 g（$w(P_2O_5)$为41.82%），二段中和渣53.22 g（$w(P_2O_5)$为39.52%）。

从表3结果可知，过滤方式对产品有很大的影响。热过滤中和渣的质量远低于常温过滤，将料浆趁热过滤，缩短了过滤的时间，同时避免了磷酸二氢铵晶体富集到中和渣中，增加了电池级磷酸二氢铵产品产量。

2.3　结晶及产品形貌表征

经过磷酸加氨除杂中和反应后过滤得到磷酸二氢铵溶液，将所得磷酸二氢铵溶液进行五氧化二磷（P_2O_5）、氮（N）含量及pH检测，其结果如表4所示。

表4　磷酸二氢铵溶液组分及pH

Table 4　Components and pH of ammonium dihydrogen phosphate solution

$w(P_2O_5)$/%	w(N)/%	pH
17.80	4.37	4.5

磷酸二氢铵溶液经过陈化，过滤出少量穿滤的中和渣后，经浓缩、冷却、结晶、分离，得到磷酸二氢铵半成品；磷酸二氢铵半成品再次加入纯水，经浓缩、冷却、结晶、分离、干燥得到磷酸二氢铵产品（见图2、图3），滤液返回到循环工艺系统中。控制适宜的冷却温度及搅拌转速能使磷酸二氢铵结晶良好，结晶晶型规整，呈针状体结构。



图2　磷酸二氢铵产品实物图

Fig. 2　Physical image of ammonium dihydrogen phosphate product

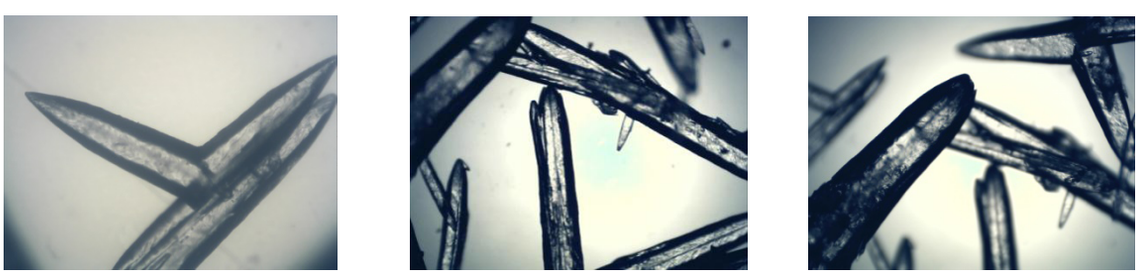


图3　磷酸二氢铵产品显微镜特征图

Fig.3　Microscopic characteristic image of ammonium dihydrogen phosphate product

2.4 本工艺技术产品与某磷化工企业产品比较

经过两次加氨除杂、趁热过滤、浓缩结晶、溶解浓缩重结晶等工艺流程制备出磷酸二氢铵。产品磷酸二氢铵相关指标及与某磷化工企业产品比较见表5。

表5 磷酸二氢铵产品指标对比

Table 5 Comparison of product indicators for ammonium dihydrogen phosphate

检测项目	HG/T 5742—2020要求	某磷化工企业产品	本技术产品
$w(NH_4H_2PO_4)$/%	≥99.0	99.0	99.95
w(总氮)/%	≥11.8	11.8	11.94
pH(10 g/L水溶液)	4.2～4.8	4.4～4.8	4.37
$w(H_2O)$/%	≤0.2	0.2	0.2
w(水不溶物)/%	≤0.1	0.1	
氟化物w(F)/(mg·kg^{-1})	≤15	10	5
硫化合物$w(SO_4^{2-})$/(mg·kg^{-1})	≤50	48	23.58
氯化物w(Cl)/(mg·kg^{-1})	≤50	35	20
w(As)/(mg·kg^{-1})	≤2	1.52	0.002
w(Pb)/(mg·kg^{-1})	≤5	3.55	0.22
w(Ca)/(mg·kg^{-1})	≤20	15	9.42
w(Mg)/(mg·kg^{-1})	≤10	8	6.53
w(Fe)/(mg·kg^{-1})	≤30	27.03	5.23
w(Al)/(mg·kg^{-1})	≤10	5.66	2.46
w(Na)/(mg·kg^{-1})	≤50	20	3.01
w(K)/(mg·kg^{-1})	≤50	32	1.08
w(Zn)/(mg·kg^{-1})	≤10	6	0.3
w(Ni)/(mg·kg^{-1})	≤10	5.5	0.08
w(Cu)/(mg·kg^{-1})	≤10	6.8	0.04
w(Mn)/(mg·kg^{-1})	≤5	2.98	0.34
w(Ti)/(mg·kg^{-1})	≤10	6.99	2.76
w(Cr)/(mg·kg^{-1})	≤15	10	3.95
w(Co)/(mg·kg^{-1})	≤10	5.1	1.88
w(Cd)/(mg·kg^{-1})	≤5	3.07	0.04

从表5可以看出，本工艺技术制备的磷酸二氢铵产品指标优于某磷化工企业产品，$NH_4H_2PO_4$质量分数为99.95%，且杂质含量低，满足HG/T 5742—2020 电池用磷酸二氢铵指标要求。该技术经过两次中和反应，加入氨水与助剂可将磷酸中的杂质脱除，杂质脱除率95%以上，氟在中和反应过程（加热反应）逸出。将该工艺条件产业化后可回收氟，因氟产品价值可观，加工氟精细化产品有较好的经济效益。

2.5 中和渣制备白肥工艺

本技术所采用的磷酸为热化选矿后磷矿制酸所得，磷酸含有Ca^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}和F^-等杂质离子，加入氨水和助剂有白色絮状沉淀，控制反应温度（120 ℃）及搅拌转速（400 r/min），保证中和反应充分，过滤得到固体物质即为中和渣。将一段中和渣、二段中和渣与部分循环除杂后磷酸二氢铵母液混合形成料浆，再经浓缩、造粒后得白肥。两次中和渣成分见表6。

表6 中和渣成分

Table 6 Composition of neutralized slag %

项目	$w(P_2O_5)$	w(N)	w(CaO)	w(MgO)	w(F)	w(S)	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$
一段中和渣	21.62	4.54	13.34	22.45	0.02	2.03	2.15	1.10
二段中和渣	23.52	5.20	13.90	6.20	0.02	4.23	4.11	2.08

注：以1 000 g磷酸中和反应后中和渣为例。

加氨除杂时的反应温度在120 ℃，伴随着浓缩，为方便后续进行压滤、洗涤，在反应时需要控制合适的料浆浓度。料浆浓度过高不便于过滤，同时温度降低时有磷酸二氢铵结晶析出，使得中和渣中P_2O_5含量增高。料浆浓度控制在1%～2%时便于过滤，中和渣中不会残留大量的磷酸二氢铵。

2.6 预期经济效益

以生产电池级磷酸二氢铵1 t为例进行经济效益分析，结果见表7。

表7 电池级磷酸二氢铵经济效益分析

Table 7 Economic benefit analysis of battery grade ammonium dihydrogen phosphate

项目	名称	消耗定额/(t·t^{-1})	单价/(元·t^{-1})	成本/(元·t^{-1})
原料	磷酸(以P_2O_5计)	0.68	4 000	2 720
	氨水①	1.2	850	1 020
	助剂	0.001 5	2.2	3.3
	蒸汽	3.5	200	700
	煤②	0.052	500	26
	水	4	4.0	16
	电	120③	0.7④	84
	包装物	25⑤	3.0⑥	75
	人工及附加			500
	合计			5 144.3
产品	电池级磷酸二氢铵	1	9 500	9 500
	白肥	0.25	600	150
	合计			9 650
毛利润				4 505.7

注：①$w(NH_3)$ 20%；②热值21 756.8 kJ/kg；③单位为kW·h/t；④单位为元/(kW·h)；⑤单位为个/t；⑥单位为元/个。

由表7可知，每生产1 t电池级磷酸二氢铵产品毛利润为4 505.7元。

3　结论

（1）原料所用的磷酸是经过新型选矿创新技术处理后的高品质低镁磷精矿，再经湿法磷酸工艺制得原料高品质磷酸（杂质含量低），无需经过脱色、脱氟、萃取等工艺过程，直接加氨中和反应后，经过滤、浓缩、结晶制备高附加值电池级磷酸二氢铵产品。该工艺流程简单，原料、产品优于目前企业的原料与产品，降低了从湿法磷酸或是热法磷酸制备电池级磷酸二氢铵的综合成本；同时也缩短了工艺流程，减少了分步化学沉淀-萃取、脱砷、脱氟、脱硫等工艺路线，为磷化工行业合成电池级磷酸二氢铵改善了工艺方法。

（2）该工艺条件过滤所得中和渣含N、P养分（$w(P_2O_5)$ >21.62%，$w(N)$ >4.54%），可以与循环除杂后磷酸二氢铵母液混合生产白肥，同时也可以单独生产复合肥料（20-10-0），将磷资源充分利用。

［参考文献］

［1］ 杜春丽，黄曼，洪诗佳.我国磷矿资源开发利用研究综述[J].中国国土资源经济，2019，32(4)：32-38.
DU C L，HUANG M，HONG S J.Research Review on Development and Utilization of Phosphate Resources in China [J].Natural Resource Economics of China，2019，32(4)：32-38.

［2］ 张汉泉，周峰，许鑫，等.中国磷矿开发利用现状[J].武汉工程大学学报，2020，42(2)：159-164.
ZHANG H Q，ZHOU F，XU X，et al. Development and Utilization of Phosphate Ore in China [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology，2020，42(2)：159-164.

［3］ 陈铭，娄伦武，卓知杰，等.湿法磷酸净化生产工业级磷酸一铵的工艺技术现状[J].化肥工业，2019，46(1)：5-7，38.
CHEN M，LOU L W，ZHUO Z J，et al. Current Status of Process Technology for Production of Industrial Grade Monoammonium Phosphate by Wet Phosphoric Acid Purification [J].Chemical Fertilizer Industry，2019，46(1)：5-7，38.

［4］ 马艺翔.锂离子电池行业发展现状及风险分析[J].中国国情国力，2024(6)：29-32.

［5］ 韦仕朝，冉春勇.中低品位磷矿制磷酸研究[J].磷肥与复肥，2022，37(4)：23-25.
WEI S C，RAN C Y. Phosphoric acid production from medium and low grade phosphate rock[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2022，37(4)：23-25.

［6］ 杨文娟，何宾宾，朱桂华，等.磷矿制湿法磷酸技术综述[J].磷肥与复肥，2022，37(8)：26-28.
YANG W J，HE B B，ZHU G H，et al. Review on the technology of wet-process phosphoric acid from phosphate rock [J].Phosphate & Compound Fertilizer，2022，37(8)：26-28.

［7］ 丁威，包申旭，辛椿福，等.中低品位磷矿制备湿法磷酸及净化技术研究进展[J].化工进展，2025，44(4)：2274-2284.
DING W，BAO S X，XIN C F，et al. Research progress on preparation and purification technology of wet-process phosphoric acid from middle-low-grade phosphorus ore[J].Chemical Industry and Engineering Progress，2025，44(4)：2274-2284.

［8］ 李荐，陶升东.肥料级磷酸一铵料浆提纯制备电池级磷酸一铵研究[J].磷肥与复肥，2017，32(9)：26-28.
LI J，TAO S D.Study on preparation of MAP for battery by purifying slurry of fertilizer MAP [J].Phosphate & Compound Fertilizer，2017，32(9)：26-28.

［9］ 庞士花.工业磷酸一铵国内外研究现状[J].广东化工，2016，43(10)：129，125.
PANG S H. Industry Research Status at Home and Abroad MAP [J]. Guangdong Chemical Industry，2016，43(10)：129，125.

［10］ 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.
WANG X L，XU D H，ZHONG Y J，et al. Future trend and development course of phosphorus chemical industry for sixty years in China[J].Inorganic Chemicals Industry，2020，52(10)：9-17.

［11］ 庄艳萍.湿法磷酸制备工业级磷酸一铵试验研究[J].磷肥与复肥，2009，24(5)：14-16.
ZHAUNG Y P. Trial study on preparation of industrial-grade MAP by WPA [J].Phosphate & Compound Fertilizer，2009，24(5)：14-16.

［12］ 刘正东，金伟潮，刘庆，等.湿法磷酸高温脱氟装置材料的选择与应用[J].磷肥与复肥，2023，38(10)：43-45.
LIU Z D，JIN W C，LIU Q，et al. Selection and application of materials for high temperature defluorination unit of wet-process phosphoric acid[J].Phosphate & Compound Fertilizer，2023，38(10)：43-45.

［13］ 张娇，张澜曦，韩瑜，等.热化选磷精矿用于硫酸法萃取磷酸的技术优势分析[J].化工矿物与加工，2021，50(10)：14-17，27.
ZHANG J，ZHANG L X，HAN Y，et al. Study on the technical advantages of phosphoric acid extraction from thermal-chemical phosphate concentrate by sulfuric acid process [J].Industrial Minerals & Processing，2021，50(10)：14-17，27.