硝酸根对低聚合度聚磷酸铵产品关键指标的影响研究

舒艺周[1]，杨　先[1]，马　航[2]，白正斌[1]，张　恒[1]，黄照昊[1]

（1. 云南云天化以化磷业研究技术有限公司，云南 昆明　650228；
2. 云南云天化股份有限公司 研发中心，云南 昆明　650228）

［摘　要］聚磷酸铵（APP）生产中常用氨气、尿素、磷酸铵、磷酸脲等作为氮源。随着低成本原料开发成为趋势，原料引入的硝酸根对APP合成影响尚不明确。为研究硝酸根对APP合成的影响，以磷酸-尿素制备低聚合度APP为基础，采用硝酸作为硝酸根的供给源，探究硝酸根对低聚合度APP产品关键指标的影响。结果表明，硝酸根会与尿素发生反应，进而影响APP的合成反应，导致产品中有效P_2O_5、总N含量降低，聚合率及平均聚合度下降，聚合度$n\leqslant3$的低聚态磷占比增加，而$n\geqslant4$的长链形态磷占比减少。为保证产品总养分和聚合率指标，推荐硝酸根浓度控制在$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)<0.20$。

［关键词］聚磷酸铵；硝酸根；聚合度；聚合率；有效磷；总氮
［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）01-0051-05

Research on influence of nitrate on key indicators of low polymerization degree ammonium polyphosphate products

SHU Yizhou[1], YANG Xian[1], MA Hang[2], BAI Zhengbin[1], ZHANG Heng[1], HUANG Zhaohao[1]

（1. *Yunnan ICL-YTH Phosphate Research and Technology Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*;
2. *Research and Development Centre, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*）

Abstract: Ammonia, urea, ammonium phosphate, and urea phosphate are commonly used as nitrogen sources in the production of ammonium polyphosphate (APP). However, as the development of low-cost raw materials becomes a trend, the impact of nitrate introduced from raw materials on the synthesis of APP remains unclear. To study the effect of nitrate on the synthesis of APP, based on the preparation of low polymerization degree APP from phosphoric acid and urea, nitric acid is used as the supply source of nitrate to explore the influence of nitrate on the key indicators of low polymerization degree APP products. The results show that nitrate will react with urea, thereby affecting the synthesis reaction of APP, resulting in a decrease in the content of available P_2O_5 and total N in the product, a decline in the polymerization rate and average degree of polymerization, an increase in the proportion of oligomolyzed phosphorus with a degree of polymerization $n\leqslant3$, and a decrease in the proportion of long-chain phosphorus with a degree of polymerization $n\geqslant4$. To ensure the total nutrient and polymerization rate indicators of the product, it is recommended that the nitrate concentration be controlled at $n(HNO_3)/n(H_3PO_4)<0.20$.

Key words: ammonium polyphosphate; nitrate; polymerization degree; polymerization rate; available phosphorus; total nitrogen

0　引言

聚磷酸铵（Ammonium Polyphosphate，简称APP），是一种由磷酸根通过P—O—P键连接形成的长链无机聚合物，通式为$(NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1}$。根据聚合度（n）的差异，可分为低聚合度（$n<20$）和高聚合度（$n>20$）两类，低聚合度APP在农业高效肥料领域应用广泛，而高聚合度APP则主要用于阻燃材料领域。

氮源作为APP合成中提供氨基的核心原料，其种类和纯度直接影响反应过程和产品质量。目前，

收稿日期：2025-09-15
作者简介：舒艺周（1984—　），女，云南腾冲人，硕士，高级工程师，主要研究方向为磷化工、新型肥料开发。
通信作者：马　航（1981—　），男，博士，正高级工程师，主要研究方向为精细磷化工、新型肥料开发。

低聚合度APP生产常用的氮源包括氨气、尿素、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵及磷酸脲等[1]，这些原料中的氮形态以铵态氮（NH_4^+）和酰胺态氮（—$CONH_2$）为主，在APP反应体系中反应活性稳定，可有效保障产品质量。但随着资源节约与成本控制需求提升，开发低成本原料或工业废弃物合成APP的技术成为重要的发展方向。近年来，研究者开始尝试采用磷矿浮选尾矿、低纯度铵盐及工业含铵废液等低品位原料或副产物制备APP，以实现资源的高效循环利用[2-5]。然而，这些原料中会引入有别于传统原料的物质，硝酸根（NO_3^-）就是其中之一。硝酸根的化学性质与传统氮源存在明显差异，其在高温聚合反应中可能参与氧化还原反应或影响体系酸碱度，当其进入APP反应体系后，是否会对合成进程和产品质量产生影响尚未明确。基于此，本文以磷酸–尿素为基础反应体系，采用硝酸作为硝酸根的供给源，开展硝酸根对低聚合度APP产品有效养分和聚合度等核心指标的影响研究，探讨硝酸根的作用机制，为含硝酸根原料在低聚合度APP生产中的合理应用提供科学依据。

1 实验设计

1.1 实验原料

湿法净化磷酸，工业级，$w(H_3PO_4)$ 75%；尿素，$w(N)$ 46%；硝酸，$w(HNO_3)$ 64%。

1.2 主要设备及仪器

聚合反应器ZNH–60L，莱州市龙兴捏合酿造设备有限公司；电热恒温鼓风干燥箱DHG–9245A，上海一恒科技有限公司；分析天平、烧杯、温度计等。

1.3 实验方案

实验以湿法净化磷酸和尿素作为基础原料，以硝酸作为硝酸根离子的供给源，通过调控硝酸添加量，构建具有不同硝酸根浓度的反应体系，系统探究其对APP产品指标的影响。反应在聚合反应器中进行，首先将湿法净化磷酸预热至（80 ± 5）℃，随后按尿素与磷酸摩尔比1.15加入尿素，同时添加硝酸，混合均匀后升温至（180 ± 5）℃，聚合反应90 min，得到APP产品。为探究硝酸添加量的影响，设置不加硝酸为对照组，在此基础上设计硝酸添加量梯度实验，以硝酸与磷酸的摩尔比为变量（$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)$分别为0.04、0.08、0.12、0.16、0.20、0.24）。通过对比各组实验结果，系统分析硝酸添加量对APP产品指标的影响。

1.4 产品关键指标与检测方法

低聚合度聚磷酸铵产品的关键指标包括有效磷、总氮、聚合率和平均聚合度等，这些指标直接影响产品的性能和应用效果。各指标的检测方法如下。

有效磷含量（以P_2O_5计）：按照HG/T 5939—2021《肥料级聚磷酸铵》中规定的乙二胺四乙酸（EDTA）溶液提取法进行测定。

总氮（N）含量：依据GB/T 8572—2010《复混肥料中总氮含量的测定》，采用蒸馏后滴定法测定。

聚合率：参照HG/T 5939—2021《肥料级聚磷酸铵》中的离子色谱法测定。

平均聚合度、各聚合态磷：按照HG/T 5939—2021《肥料级聚磷酸铵》附录A中的肥料级聚磷酸铵聚合度分布离子色谱法测定。

2 实验结果与分析

2.1 硝酸添加量对产品养分的影响

有效磷和总氮含量作为评价农用APP产品养分质量的核心指标，其含量直接关联产品肥效特性。对不同硝酸添加量（$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)$）条件下合成的农用APP产品进行养分含量测定，结果如图1、图2所示。

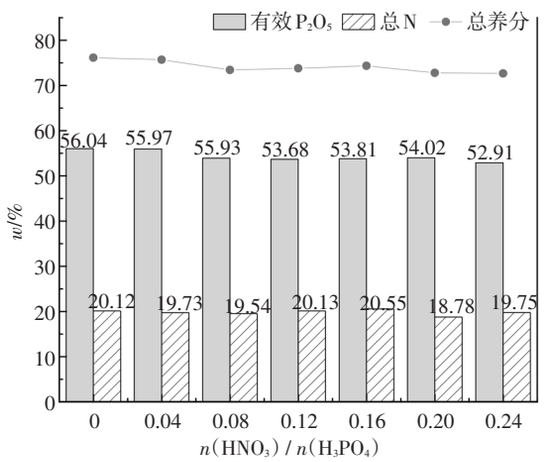

图1 不同硝酸添加量对APP产品养分含量的影响

Fig. 1 Effect of nitric acid addition amount on the nutrient content of APP products

1） 对产品总N含量的影响

从图1中数据可以看出，当硝酸添加量较低时，产品总氮含量随硝酸添加量增加而逐渐降低；当硝酸添加量$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)$达0.12以上时，氮含量呈现先升高后降低的趋势。对产品中硝态氮含量的分析（见图2）表明，硝酸的引入导致体系总氮中含有硝态氮，且其含量随硝酸添加量的增加呈线性递增趋势。值得注意的是，在硝态氮含量升高的同时，总氮含量较对照组相当或略有下降。这一现

象表明硝酸的存在可能导致APP合成体系中的氮源尿素发生副反应，促使尿素转化为无法与磷酸发生聚合的化学形态，进而影响氮源的有效利用率，说明硝酸对APP反应体系的氮素分布具有明显的影响。

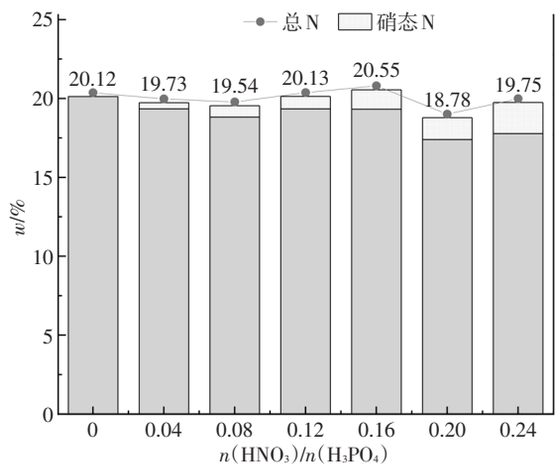

图2　不同硝酸添加量下APP中N含量

Fig. 2　N content in APP with varying nitric acid additions

2）　对产品总磷含量的影响

图1中有效磷的结果显示，当$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)=0.04$时，产品有效磷含量与对照组无差异，但随着硝酸添加量增加，有效磷呈现下降趋势，这一现象可能与聚磷酸铵分子结构中部分磷形态的转变有关。

3）　对产品总养分的影响

以总N和有效P_2O_5含量之和计算的总养分数据显示，仅在$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)=0.04$时，总养分含量与空白对照组基本持平，其余条件下的总养分均低于对照组。但$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)=0.16$条件下，总N含量高于对照组，而有效P_2O_5含量未达到对照组的指标。说明硝酸的引入影响磷酸–尿素高温反应体系的化学平衡，导致产品氮磷养分失衡。

2.2　对聚合态磷的影响

1）　对平均聚合度的影响

APP是由磷酸通过缩聚反应形成的直链型聚磷酸与铵离子结合生成的无机聚合盐[6]，通式为$(NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1}$，其分子结构中含有多个磷酸铵长链，用n表示聚合度，$\tilde{n}$表示平均聚合度，是表征APP分子链长度的关键参数。对不同硝酸添加量条件下得到的APP产品进行平均聚合度检测，结果如图3所示。由图3分析曲线数据可知，对照组$\tilde{n}$为4.45，随着硝酸添加量增加，产品平均聚合度值呈下降趋势，当$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)$为0.20及以上时，产品$\tilde{n}$约为3.6，明显降低。结果表明，硝酸根浓度会抑制长链聚磷酸铵形成，导致产品平均聚合度降低，从平均聚合度考虑，硝酸加量$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)$应小于0.20。

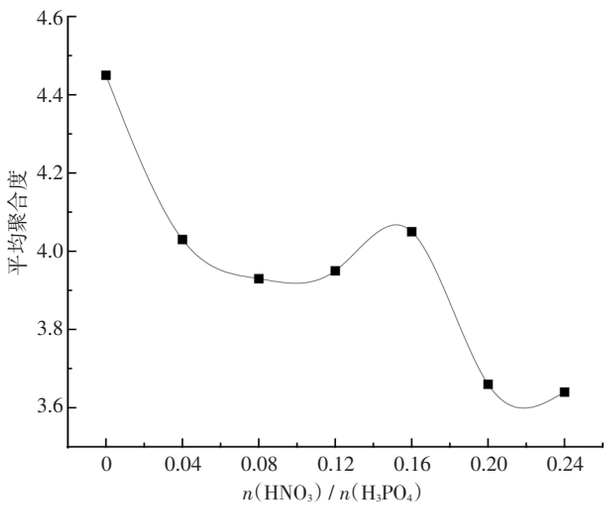

图3　不同硝酸添加量对APP平均聚合度的影响

Fig. 3　Effect of nitric acid addition amount on average polymerization degree of APP

2）　对聚合率及各形态磷分布的影响

基于对平均聚合度的实验结果，进一步分析APP产品聚合率及各形态磷的分布情况，检测结果如图4所示，其中不同形态磷占比指标以各形态磷含量与总磷含量的比值表示。由于目前离子色谱法中能制作标准曲线的标准样品仅涵盖正磷酸盐(PO_4^{3-})、焦磷酸盐($P_2O_7^{4-}$)和三聚磷酸盐($P_3O_{10}^{5-}$)，对于聚合度更高的多聚磷酸盐，因缺乏相应标准物质构建校准曲线，无法实现定量检测，该部分未被

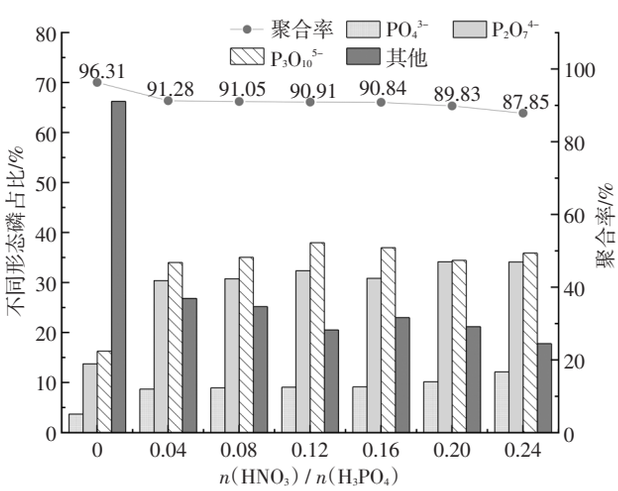

图4　不同硝酸添加量对APP聚合率及磷形态分布的影响

Fig. 4　Effect of nitric acid addition amount on APP polymerization rate and distribution of phosphorus forms

明确表征的磷在图中归类为“其他”，主要成分为聚合度 $n \geq 4$ 的高聚磷酸盐。

由图 4 中曲线可以看出，随着硝酸添加量增加，APP 产品的聚合率逐渐下降，对照组的聚合率为 96.31%，当硝酸添加量 $n(HNO_3) / n(H_3PO_4)$ 为 0.04 时，聚合率降至 91.28%，较对照组下降 5.03 百分点，当 $n(HNO_3) / n(H_3PO_4) \geq 0.20$，聚合率低于 90%，进一步将 $n(HNO_3) / n(H_3PO_4)$ 增至 0.24 时，聚合率为 87.85%，较对照组下降 8.46 百分点。图 4 不同形态磷占比的统计结果显示，对照组 APP 产品中，正磷酸盐形态的 PO_4^{3-} 占比最低，仅为 3.69%，二聚态 $P_2O_7^{4-}$ 和三聚态 $P_3O_{10}^{5-}$ 的占比分别为 13.5% 和 16.2%，而聚合度 $n \geq 4$ 的聚合态磷占比高达 66% 左右，显著高于其他形态的磷。添加硝酸后，APP 产品的磷形态发生变化，正磷酸盐形态的 PO_4^{3-} 占比提升至 8% ~ 12%，二聚态 $P_2O_7^{4-}$ 和三聚态 $P_3O_{10}^{5-}$ 的占比分别处于 30% ~ 34% 和 34% ~ 38%，均高于对照组，但聚合度 $n \geq 4$ 的聚合态磷占比仅为 20% ~ 27%，显著低于对照组。这一实验结果与图 3 中平均聚合度降低的趋势形成呼应，表明硝酸的引入会抑制 APP 的聚合反应，导致体系中磷的聚合度整体下降，且添加量越高，抑制作用越显著。

3 讨论

3.1 硝酸根对磷酸–尿素反应进程的潜在影响

磷酸和尿素缩合法合成 APP 过程中，磷酸与尿素首先发生反应，尿素分子中的—NH_2 基团与磷酸发生作用，逐步形成中间体，中间体之间进一步聚合形成聚磷酸铵。反应中气相需维持足够氨浓度以促进聚磷酸铵脱水缩聚，尿素可同时提供氨源并发挥缩合作用。其主反应方程式如下 [1]：

$$nH_3PO_4 + (n-1)CO(NH_2)_2 \longrightarrow (NH_4)_{n+2}P_nO_{3n+1} + (n-4)NH_3\uparrow + (n-1)CO_2\uparrow。 \quad (1)$$

在反应过程中，还伴随大量的副反应，主要包括以下反应：

$$2H_3PO_4 + CO(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow 2NH_4H_2PO_4 + CO_2\uparrow； \quad (2)$$

$$H_3PO_4 + CO(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4 + CO_2\uparrow； \quad (3)$$

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \longrightarrow CO_2\uparrow + 2NH_3\uparrow； \quad (4)$$

$$NH_4H_2PO_4 \longrightarrow NH_4PO_3 + H_2O。 \quad (5)$$

在这一过程中，若引入硝酸，硝酸根的存在可能会改变反应的路径和产物分布。低温时，硝酸与尿素发生复合反应，生成硝酸脲 [7]，而硝酸脲在 150 ~ 170 ℃会发生分解，释放出气体，反应方程式为 [8-9]：

$$CO(NH_2)_2 + HNO_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3； \quad (6)$$

$$CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3 \longrightarrow CO_2\uparrow + NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O。 \quad (7)$$

而且硝酸作为强氧化性酸，可将尿素中的（—NH_2）基团氧化为 N_2、NO 或 NO_2 等气体，同时自身被还原，反应方程式：

$$5CO(NH_2)_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 5CO_2\uparrow + 8N_2\uparrow + 13H_2O。 \quad (8)$$

硝酸与尿素反应会消耗体系中的尿素，从而改变了磷酸与尿素的物质的量之比，进而影响聚磷酸铵的合成反应。由于尿素是提供氨源和作为缩合剂的关键原料，其含量的变化会直接影响聚磷酸铵的聚合度和产品质量。如果尿素被硝酸根过度消耗，可能导致聚磷酸铵的聚合度降低，产品中低聚合度的聚磷酸铵含量增加，影响产品的有效养分。

另外，在磷酸和尿素缩合反应中，会生成一系列的中间产物，如氨气、磷酸铵等，硝酸根还可能与这些中间产物中的某些基团发生反应，改变中间产物的结构和性质，从而影响聚磷酸铵的最终生成。其中，尿素分解产生的 NH_3 可能与硝酸发生中和反应：

$$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3。 \quad (9)$$

硝酸根与磷酸铵也可能发生离子交换反应，生成硝酸铵等物质，如果反应体系中硝酸铵的含量增加，可能会改变体系的酸碱度和离子强度，影响聚磷酸铵的聚合反应速率和产物的稳定性。在反应体系中，磷酸盐和硝酸铵还可能进一步形成混合铵盐，如：

$$NH_4NO_3 + NH_4H_2PO_4 \longrightarrow (NH_4)_2NO_3H_2PO_4。 \quad (10)$$

这一系列可能发生的反应，会影响磷酸–尿素体系的化学平衡，进一步对聚磷酸铵的合成产生影响。

3.2 硝酸根对 APP 产品指标的影响机制

从产物聚合磷指标来看，硝酸根对 APP 的聚合率、平均聚合度和不同形态磷含量均有明显的影响。当硝酸根参与反应导致尿素消耗时，参与 APP 聚合反应的尿素量减少，根据聚合反应原理，原料量的改变会直接影响聚合反应的进程。若尿素量不足，聚磷酸铵分子链的增长受到限制，难以形成较长的分子链，从而导致聚合率降低。在对照组的聚合反应中，充足的尿素可以使磷酸分子之间充分连接，形成平均聚合度为 4.45、聚合率达 96.31% 的 APP，不同形态磷占比分布也显示其高聚态的磷含量较高；但当引入硝酸根，消耗了部分尿素后，磷酸分子的连接受到阻碍，只能形成较短链的 APP，相较于对照组，表现为平均聚合度降低，聚合率下降，高聚态磷含量降低。

对于氮、磷含量，硝酸根的影响机制较为复

杂。一方面，硝酸根参与的潜在反应会消耗尿素，而尿素是提供氮源的重要原料，尿素的损耗会直接导致APP产品中氮含量降低。虽然$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)$为0.12和0.16两个实验组所得APP的总N高于对照组，但其总N含量中包含了部分硝态氮，表明硝酸根的引入直接改变了产品中氮的组成和含量。另一方面，APP中的磷主要来自磷酸，硝酸根虽然不直接参与磷的反应，但由于其对尿素的消耗影响了聚合过程，可能改变磷的结合方式，间接改变磷在产物中的存在形式和含量，导致磷含量发生变化。

4　结论

在磷酸–尿素制备低聚合度APP的过程中，硝酸根会与尿素发生潜在反应，消耗作为氮源和缩合剂的尿素，进而影响APP的合成反应，导致产品关键指标受到影响，且随着硝酸根添加量增加，影响越明显。具体表现为：硝酸根的加入会导致APP产品中有效P_2O_5和总N含量出现不同程度的降低，同时导致APP产品的聚合率下降，平均聚合度降低，各形态磷的分布与对照组相比发生变化，表现为聚合度$n\leqslant3$的低聚态磷占比增多，而$n\geqslant4$的长链形态磷占比减少。综合产品养分和聚合磷指标变化情况，在低聚合度APP的合成过程中，为保证产物具有较高的聚合率，应严格控制硝酸根浓度，推荐将硝酸根浓度控制在$n(HNO_3)/n(H_3PO_4)<0.20$的范围内。

本文通过设置不同梯度硝酸添加量进行实验，对APP产品关键指标进行了检测和结果分析，明确了硝酸根对APP聚合反应产生负面影响，但目前对于硝酸根参与反应的具体步骤和中间产物的形成与转化过程，尚未形成深入的认识，建议后续研究可采用更先进的原位表征技术，实时监测反应过程中化学键的变化以及分子结构的演变，从而揭示硝酸根在反应中的微观作用机制。

［参考文献］

［1］ 骆介禹，骆希明，孙才英，等.聚磷酸铵及应用［M］.北京：化学工业出版社，2005：45–57.
LUO J Y，LUO X M，SUN C Y，et al. Ammonium Polyphosphate and Applications［M］. Beijing：Chemical Industry Press，2005：45–47.

［2］ 周飞.利用工业磷酸一铵滤渣制备含聚磷酸铵的二元肥料［J］.生态产业科学与磷氟工程，2025，40（3）：51–55.
ZHOU F. Preparation of binary fertilizer containing APP from industrial MAP filter residue［J］. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2025，40（3）：51–55.

［3］ 赵波，汤建伟，刘松林，等.磷酸脲母液综合利用研究进展［J］.化学工业与工程，2025，42（4）：84–90.
ZHAO B，TANG J W，LIU S L，et al. Research progress of comprehensive utilization of urea phosphate mother liquor［J］. Chemical Industry and Engineering，2025，42（4）：84–90.

［4］ 李玉芳.聚磷酸铵合成技术研究进展［J］.精细与专用化学品，2025，33（7）：47–49.
LI Y F. Synthesis technology research progress of ammonium polyphosphate［J］. Fine and Specialty Chemicals，2025，33（7）：47–49.

［5］ 云南云天化股份有限公司.一种萃余酸制备阻燃型聚磷酸铵制备方法：CN116262606A［P］.2023–06–16.

［6］ 杨荣杰，仪德启.聚磷酸铵［M］.北京：科学出版社，2015：2–5.
YANG R J，YI D Q. Ammonium Polyphosphate［M］. Beijing：Science Press，2015：2–5.

［7］ 李新柱，刘广富，李伟，等.硝酸脲的制备与应用［J］.山东化工，2013，42（12）：38–40，45.
LI X Z，LIU G F，LI W，et al. Preparation and Application of Urea Nitrate［J］. Shandong Chemical Industry，2013，42（12）：38–40，45.

［8］ OXLEY J C，SMITH J L，NAIK S，et al. Decompositions of urea and guanidine nitrates［J］. Journal of Energetic Materials，2009，27（1）：17–39.

［9］ TOKMAKOV I V，ALAVI S，THOMPSON D L. Urea and urea nitrate decomposition pathways：a quantum chemistry study［J］. The Journal of Physical Chemistry A，2006，110（8）：2759–2770.