硝酸磷肥产业链延伸新能源材料技术

李迎飞，李　巍，孟　涵，王　辉

（河南心连心化学工业集团股份有限公司，河南 新乡　453731）

［摘　要］采用硝酸法湿法磷酸技术来生产工业磷酸、工业磷酸一铵、硝酸磷肥、硝酸铵钙，产业链可延伸至磷酸铁、磷酸铁锂。介绍硝酸磷肥和工业磷酸一铵耦合技术的工艺流程，计算主要产品硝酸磷肥、磷酸一铵的生产成本。介绍磷酸铁的市场情况、生产企业及优势、生产方法。硝酸磷肥和工业磷酸一铵耦合技术一是减少磷石膏排放，二是产品工业磷酸一铵、工业磷酸可用于磷酸铁的生产，经济性极好，可实现企业高质量发展。

［关键词］硝酸磷肥；工业磷酸一铵；工业磷酸；耦合新技术；磷酸铁

［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2024）08-0032-03

Technology for nitrate phosphate fertilizer industry chain extending to new energy materials

LI Yingfei, LI Wei, MENG Han, WANG Hui

(*Henan Xinlianxin Chemical Industry Group Co., Ltd., Xinxiang* 453731, *China*)

Abstract: The wet-process phosphoric acid technology by nitric acid method is used to produce industrial phosphoric acid, industrial MAP, nitric acid phosphate fertilizer and calcium ammonium nitrate. The industrial chain can be extended to iron phosphate and lithium iron phosphate. The process flow of the coupling technology of nitrate phosphate fertilizer and industrial MAP is introduced, and the production costs of the main products such as nitrate phosphate fertilizer and MAP are calculated. The market situation, production enterprises, advantages and production methods of iron phosphate are introduced. The coupling technology is to reduce the emission of phosphogypsum, and the product industrial MAP and industrial phosphoric acid can be used for the production of iron phosphate, which has excellent economy and can achieve high-quality development of enterprises.

Key words: nitrate phosphate fertilizer; industrial monoammonium phosphate (MAP); industrial phosphoric acid; new coupling technology; iron phosphate

用硝酸法湿法磷酸技术来生产工业磷酸、工业磷酸一铵（MAP）、硝酸磷肥、硝酸铵钙，产业链可延伸至磷酸铁、磷酸铁锂，该方法一是减少磷石膏排放，二是经济性极好，可助力企业实现高质量发展。

1　硝酸磷肥和工业磷酸一铵耦合技术介绍

采用配置好的磷矿粉，利用冷冻法硝酸磷肥、硫酸（盐）法硝酸磷肥与硫酸湿法磷酸技术耦合来生产工业磷酸一铵和硝酸磷肥，工艺流程见图1。

该技术将冷冻法硝酸磷肥作为基础流程，进行一次脱钙（脱钙率80%）[1]，得到四水硝酸钙产物，然后添加少量硝酸铵溶液，制成全水溶性硝酸铵钙产品（产量为硝酸磷肥产量的64%）；二次脱钙采用硫酸法硝酸磷肥技术（或湿法磷酸技术），滤液中加入硫酸或硫酸铵，结晶后过滤2次（脱钙率99%以上），得到白色二水石膏产品（产量为硝酸磷肥产量的12.5%）；脱钙后的滤液经中和、压滤、浓缩造粒后，可生产硝酸磷肥（26-13）产品[2]；若不生产26-13硝酸磷肥，将滤液清液浓缩脱硝、中和压滤后，进行冷却结晶、烘干，得到工业级MAP产品；过滤后的滤渣或浓浆，复配磷酸一铵（调节可溶性磷满足产品质量达标）、钾盐，通过转鼓喷浆工艺来生产二元、三元硝酸磷肥[3]。

磷矿中的钙80%～85%转化为副产物硝酸钙或硝酸铵钙，是良好的全水溶性硝态氮和钙肥[4]，因此，附加值更高，经济性更好。经测算，合成氨成

［收稿日期］2023-09-06

［作者简介］李迎飞（1973-），男，山西运城人，长期从事硝酸及硝酸盐、磷肥、复肥、钾肥、新材料等生产技术研发和管理工作。E-mail：lyf710@126.com

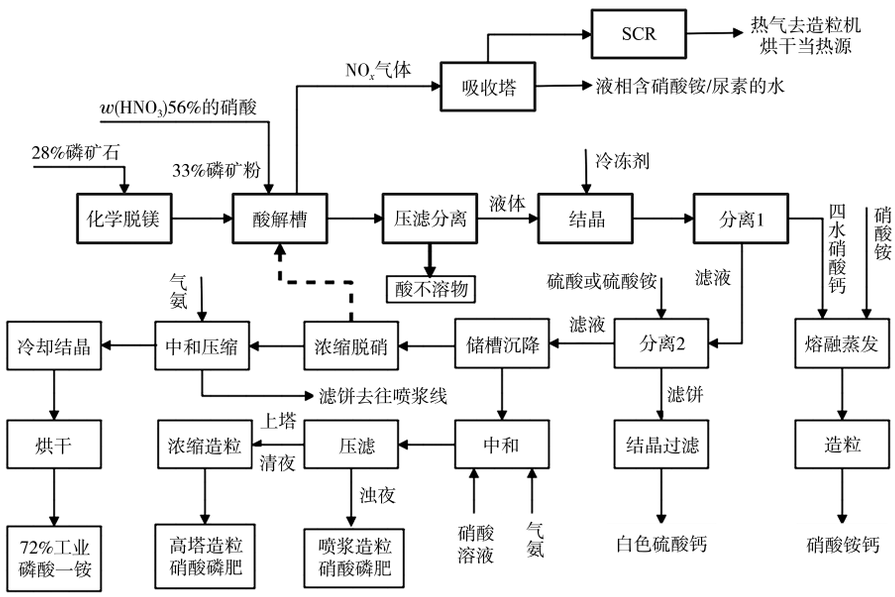


图 1　硝酸磷肥和湿法磷酸耦合工艺流程

Fig.1　Coupling process of nitrate phosphate fertilizer and wet-process phosphoric acid

本为 2 600 元/t 时，26–13 硝酸磷肥制造成本在 1 550 元/t 以内（剔除副产物后），利润在约 800 元/t。26–13 硝酸磷肥成本占比见图 2。

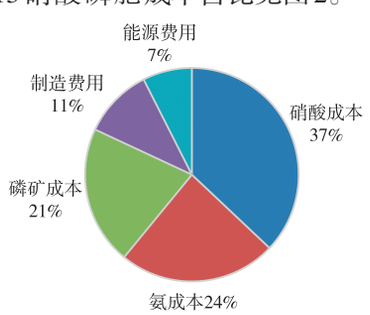


图 2　硝酸磷肥 26–13 成本占比

Fig.2　Cost ratio of 26–13 nitrate phosphate fertilizer

该工艺中，采用净化酸解液制取工业磷酸一铵，因副产物变成产品利用，工业磷酸一铵成本较硫酸法降低 600 ~ 800 元/t。利用该法继续生产新能源前驱体磷酸铁，更具竞争力。

2　磷酸铁的市场情况及生产方法

磷酸铁锂材料作为正极材料的新型锂电池可以为混合电动汽车和纯电动汽车提供动力，并且还能储存来自风电、光电、火电的能量，以解决智能电网的间歇问题。

2.1　市场情况

2023 年上半年磷酸铁锂电池产量为 400 GW·h，同比增加超过 43%，其中储能电池产量 75 GW·h，新能源动力电池产量 152 GW·h，锂电池产品出口额也同比增长 69%。磷酸铁是制备磷酸铁锂的一种重要前驱体，磷酸铁制备磷酸铁锂工艺由于工艺简单、原材料利用率高、重复性好、正极材料活性高，生产技术成熟，已逐渐发展成为主流工艺。磷酸铁质量在磷酸铁锂中的占比接近 100%；按照 1 GW·h 电池消耗磷酸铁锂 0.25 万 t 测算，2023 年磷酸铁锂正极材料需求量达到 200 万 t，磷酸铁需求量也是 200 万 t。预计到 2025 年，磷酸铁需求量达到 300 万 ~ 350 万 t。

2.2　生产企业及优势

磷酸铁生产企业分类见表 1。

表 1　磷酸铁生产企业分类

Table 1　Iron phosphate production enterprises classification

序号	企业类型	发展方向	生产企业
1	磷酸铁锂正极材料生产企业	布局上游	深圳市德方纳米科技股份有限公司、湖南裕能新能源电池材料股份有限公司、贵州安达科技新能源股份有限公司、湖北万润新能源科技股份有限公司、江西升华新能源股份有限公司
2	磷化工和钛白粉企业	发展下游新能源	新洋丰农业科技股份有限公司、四川发展龙蟒股份有限公司、昆明川金诺化工股份有限公司、贵州川恒化工股份有限公司、云南云天化股份有限公司、成都云图控股股份有限公司、安徽省司尔特肥业股份有限公司、龙佰集团股份有限公司、中核华原钛白股份有限公司、安徽安纳达钛业股份有限公司
3	自购原材料生产和销售的企业	依靠技术/客户资源	合纵科技股份有限公司
4	三元正极材料及电解液生产企业	配置协同产业的锂电材料企业	广州天赐高新材料股份有限公司、贝特瑞新材料集团股份有限公司、当升科技（常州）新材料有限公司、宁德厦钨新能源材料有限公司

磷酸铁锂和磷酸铁成本结构分别见图3、图4。

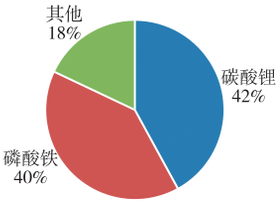


图3　磷酸铁锂成本结构

Fig.3　Lithium iron phosphate cost structure

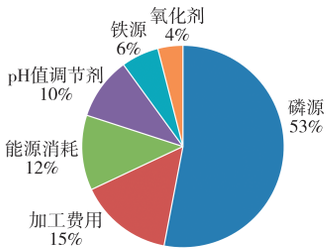


图4　磷酸铁成本结构

Fig.4　Iron phosphate cost structure

从成本结构来看，磷源成本占到磷酸铁生产成本的53%；加工费用各企业相差无几；能源消耗主要是电力消耗。自发电或电价有优势企业，以及拥有磷资源配套等的磷化工企业具有生产磷酸铁的成本优势。

2.3　磷酸铁的生产方法

工业化生产磷酸铁的方式，可分为“硫酸亚铁+工业磷酸一铵”、“硫酸亚铁+磷酸”、“铁块+磷酸”工艺。反应液用氨水调节pH又叫铵法工艺；用氢氧化钠调节pH叫钠法工艺。

（1）铵法工艺：硫酸亚铁溶液与磷酸一铵等反应，经沉淀过滤后，再用氨水中和过量的酸得到磷酸铁，该法副产物是硫酸铵。工艺流程见图5。

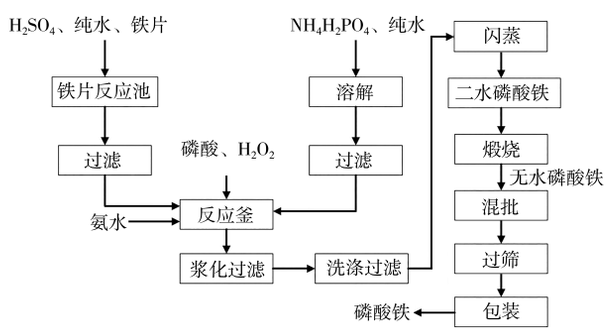


图5　铵法工艺流程

Fig.5　Process flow by ammonium method

（2）钠法工艺：硫酸亚铁用磷酸酸化后与过氧化氢反应，生成磷酸二氢铁，再用氢氧化钠溶液调节pH为2左右，生成磷酸铁，该法副产物是硫酸钠。钠法工艺流程见图6。

以上都属于沉淀法制备磷酸铁，具有设备要求低、成本较低等优点，通过控制反应条件可以制得较理想的电池用磷酸铁，易实现大规模工业化生产，所以，目前工业上制备电池级磷酸铁的主要方法为沉淀法。磷酸铁的合成方式还有水热法、溶胶凝胶法、空气氧化法、控制结晶法等，工业化难度大。各生产方法对比与评价见表2。

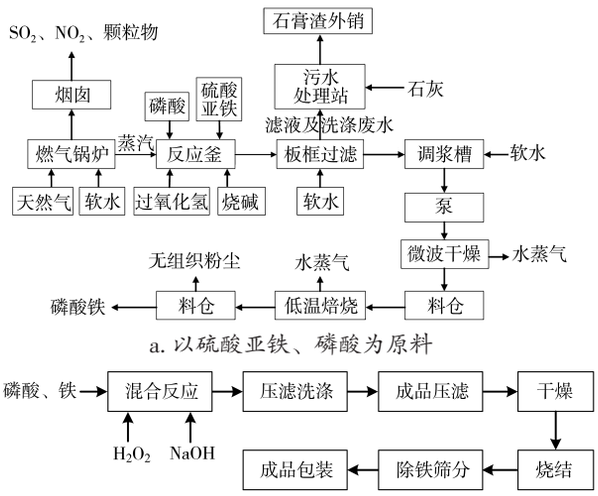


图6　钠法工艺流程

Fig.6　Process flow by sodium method

表2　磷酸铁各生产方法对比与评价

Table 2　Comparison and evaluation of production methods of iron phosphate

序号	原料	工艺评价	产品性能	备注
1	工业磷酸一铵、硫酸亚铁等	副产硫酸铵，环保上需处理氨氮废水	产品稳定性好、压实和容量、更加平衡，低温性更好，压实密度2.5	工业磷酸一铵消耗量0.75 t/t
2	磷酸、硫酸亚铁等	副产硫酸钠，废水控制好浓度可直排	产品稳定性好、压实密度2.6，低温性差一些	磷酸消耗量0.88 t/t
3	铁块、磷酸	工艺路线短、废水少，但磷酸价格高	产品稳定性相对差	

磷酸铁前驱体（包括二水磷酸铁和无水磷酸铁）的化学成分、结构、物理化学性质、反应活性决定了制得的磷酸铁锂的综合性能。

3　结语

用硝酸法分解磷矿石，拓展至新能源材料产业链，是磷肥企业实现高质量发展的可选之路。

［参考文献］

［1］ 纳比列夫M H. 硝酸磷肥[M].北京：化学工业出版社，1983.
NABILEV M H. Nitrophosphate fertilizer[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1983.

［2］ 谢为杰，孙继商，许秀成，等.化肥工业大全[M].北京：化学工业出版社，1989.
XIE W J, SUN J S, XU X C, et al. The complete book of fertiliser industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.

［3］ 宁延生，陈嘉甫，贡长生，等.无机盐工艺学[M]. 北京：化学工业出版社，2013.
NING Y S, CHEN J F, GONG C S, et al. Inorganic salt processing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.

［4］ 李兵，刘作华，陶长元.湿法磷酸绿色制造[M]. 重庆：重庆大学出版社，2019.
LI B, LIU Z H, TAO C Y. Green manufacturing of wet process phosphoric acid chongqing[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2019.