磷酸一铵–尿素法制备高水溶性聚磷酸铵研究

周　飞

（湖北祥云（集团）化工股份有限公司，湖北 武穴　435400）

［摘　要］水溶性聚磷酸铵（APP）因其高养分、高水溶性、缓释效果好、易复配等诸多优点，被广泛用作高浓度水溶肥和液体肥的基础原料。但目前市面上，高水溶性APP工业制备困难，且产品不多。通过对APP合成条件进行简单优化，来提高APP的溶解度，制备高水溶解产品。研究反应原料的物料比、反应温度和反应时间等对水溶性APP产品溶解度及其他指标参数的影响。结果显示，合成较优条件为原料尿素和磷酸一铵（MAP）物质的量之比为0.48，反应温度为200 ℃，反应时间为1.5～2.0 h。该方法生产的APP产品在100 g水中溶解度≥170 g，且其他指标均较优，远高于行业标准（HG/T 5939—2021）要求。该工艺提高了水溶性APP产品的溶解度，提升其产品市场竞争力，有助于高浓度水溶性肥相关产品的发展。

［关键词］聚磷酸铵；磷酸一铵；尿素；高水溶性

［中图分类号］TQ126.3+5　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）02-0033-05

Study on preparation of highly water-soluble ammonium polyphosphate by monoammonium phosphate-urea method

ZHOU Fei

(*Hubei Xiangyun (Group) Chemical Co., Ltd., Wuxue* 435400, *China*)

Abstract: Water-soluble ammonium polyphosphate (APP) is widely used as the basic raw material of concentrated water-soluble fertilizer and liquid fertilizer because of its high nutrients, high water-solubility, good slow-release effect, easy compounding and many other advantages. Nevertheless, the industrial preparation of high water-soluble APP remains a significant challenge, with a limited number of products currently available on the market. It is hoped to improve the water solubility of APP by simply optimizing the APP synthesis conditions to prepare highly water-soluble products. The impact of the ratio of reactants, temperature and time on the solubility and other index parameters of water-soluble APP products is studied. The results demonstrated that the optimal conditions for the synthesis are a 0.48 molar ratio of raw material urea to MAP, a reaction temperature of 200 ℃, and a reaction time of 1.5 - 2.0 h. The water solubility of APP products produced by this method is found to be ≥170 g in 100 g water, with all other indexes exhibiting superior performance and exceeding the requirements set forth by the industry standard (HG/T 5939—2021). The process enhances the water solubility of water-soluble APP products, thereby augmenting their market competitiveness and facilitating the advancement of products pertaining to high-concentration water-soluble fertilizers.

Key words: ammonium polyphosphate; monoammonium phosphate; urea; high water-soluble

0　引言

聚磷酸铵（APP）是一种无毒、可生物降解的无机聚合物，广泛应用于建筑、化工和农业领域。其中，低聚合度的水溶性APP已作为一种高浓度含氮、磷的新型肥料产品应用于农业领域[1-5]。水溶性APP作为水溶肥料具有养分含量高、水溶解性好，缓释性能好、螯合性能好、易复配和利用率高等诸多优点[6-8]。水溶性APP是发展水溶肥的基础原料，其高水溶性的特点可以满足高浓度透明液体肥料的要求，从而降低运输和水肥一体化系统农业应用相关的成本[8]。随着我国农业向集中化发展，滴灌、喷灌节水设施迅速发展，以及响应国家化肥使用量零增长行动，推动农作物化肥用量持续下降、利用效率不断提高的号召，高浓度水溶性APP产品受到肥料行业的广泛关注[9-11]。研发高水

［收稿日期］2024-11-29

［作者简介］周　飞(1986-)，男，湖北武穴人，工程师，长期从事磷化工生产技术管理工作。

溶性 APP 有助于水溶肥行业的发展，实现养分高效利用，资源节约和环境保护，符合现代农业发展要求，在我国具有巨大的应用前景[12]。因此，开发高水溶性 APP 在维持农业可持续发展方面具有良好的应用前景。

目前，我国企业生产水溶性 APP 产品的方法主要有磷酸氨化法与磷铵尿素法两种[13-15]。生产方法比较简单、高效，但产品水溶性不是很高，且高水溶性 APP 产品的研发较少，如 WANG 等通过磷酸脲与磷元素补充剂高温合成高水溶性 APP[16]。在此，希望通过在原有磷铵尿素法生产基础上研究反应物料比、温度和时间等条件对水溶性 APP 产品溶解度及其他指标参数的影响，开发高水溶性 APP 产品的生产方法。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

实验原料：工业级磷酸一铵（质量分数 98%，湖北祥云集团化工股份有限公司），工业级尿素（质量分数 99.5%）。

实验设备：小型捏合机（10 L，山东龙兴化工机械集团有限公司）。

1.2 实验方案与步骤

1.2.1 实验方案

以磷酸一铵（MAP）和尿素为原料，采用磷酸铵盐-尿素法，通过捏合机反应生产水溶性 APP。本实验采用单因素控制变量法，在原有生产工艺的基础上，对合成条件进行更为详细筛选与优化。分别对合成条件中尿素与 MAP 的物质的量之比、反应温度、反应时间进行单一变量实验，研究其对水溶性 APP 产品水溶解度的影响。

1.2.2 实验步骤

将小型捏合机设置指定温度并升温，固定转速为 12.5 r/min，待捏合机升至指定温度并稳定后，称取指定物质的量之比的 MAP 与尿素并混合均匀，加入捏合机中。关闭捏合机，维持微正压，待达到指定反应时间后，开启捏合机，观察物料状况并取出产物。

将实验所得产品破碎研磨处理后进行 P_2O_5 含量与 N 含量、聚合率、水含量和溶解度测试与分析，对比分析各种实验条件对水溶性 APP 产品水溶解度的影响，综合考虑各方面要素筛选最佳实验条件。

1.3 测试方法

依据 HG/T 5939—2021《肥料级聚磷酸铵》中方法对产品各项指标进行测定分析。

2 实验结果与分析

2.1 物料比的影响

固定反应温度 200 ℃，反应时间 2 h，调节尿素与 MAP 物质的量之比为 0.47 ~ 0.55，研究尿素与 MAP 物质的量之比对水溶性 APP 产品溶解度、聚合率、P_2O_5 及总 N 含量的影响，结果分别见图 1、图 2、图 3、图 4。制备的水溶性 APP 产品全部固化，未出现未完全固化情况。针对全水溶 APP，聚合度测定方法误差太大，故用聚合率来判定其聚合程度。

由图 1、图 2 可知，尿素作为该聚合反应的缩合剂，随尿素比例升高，产物的聚合率逐渐增大后趋于稳定，其溶解度呈现先增大后减小的趋势，原因可能是适当增加反应中尿素的含量，有利于提高聚合反应的聚合率，使得低聚聚磷酸铵量增加，溶解度有所提高；再接着增大尿素比例产生溶解性差的高聚聚磷酸铵，导致溶解度降低。

由图 3、图 4 可知，尿素与 MAP 用量的微调对

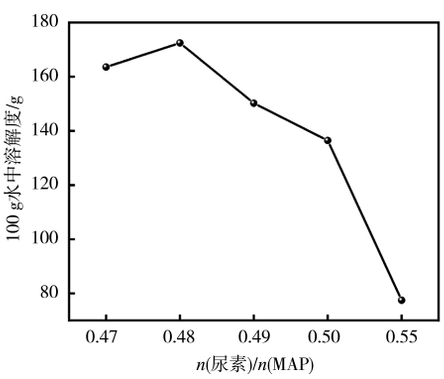

图 1 尿素与 MAP 不同物质的量之比对水溶性 APP 溶解度的影响

Fig. 1 Effect of different molar ratios of urea to MAP on the solulility of water-soluble APP

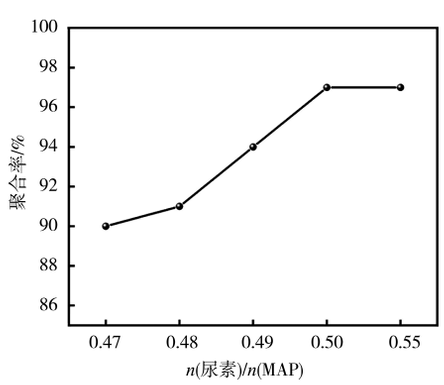

图 2 尿素与 MAP 不同物质的量之比对水溶性 APP 聚合率的影响

Fig. 2 Effect of different molar ratios of urea to MAP on the polymerization rate of water-soluble APP

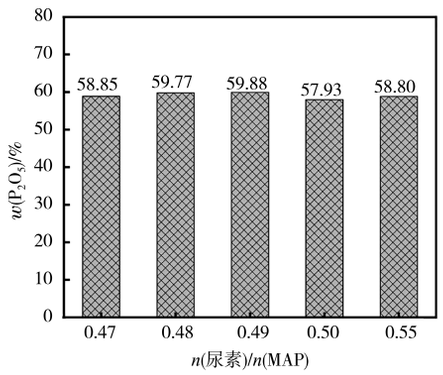

图3　尿素与MAP不同物质的量之比对水溶性APP P_2O_5含量的影响

Fig. 3　Effect of different molar ratios of urea to MAP on P_2O_5 content of water-soluble APP

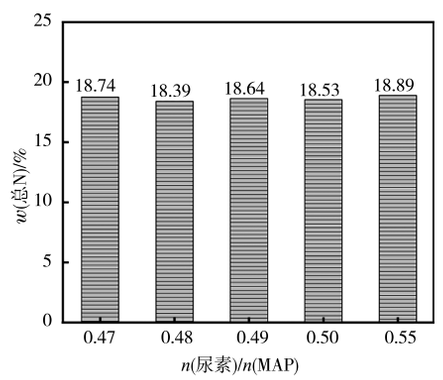

图4　尿素与MAP不同物质的量之比对水溶性APP总N含量的影响

Fig. 4　Effect of different molar ratios of urea to MAP on total nitrogen content of water-soluble APP

产物中P_2O_5含量、N含量的影响不是很大。整体上尿素与MAP物质的量之比在0.48时，制备的水溶性APP溶解度较高。

2.2　反应温度的影响

控制尿素与MAP物质的量之比为0.48，反应时间为2 h，微调反应温度（190～210 ℃），研究反应温度对水溶性APP产品溶解度、聚合率、P_2O_5含量及总N含量的影响，结果分别见图5、图6、图7、图8。除210 ℃条件下制备产品外，其余产品全部固化，210 ℃时出现微量熔融状态的聚磷酸铵，可能是反应温度过高导致的。

由图5、图6、图7、图8可以看出，随着反应温度升高，产品聚合率整体上呈降低的趋势，可能是温度逐步升高，导致尿素的分解加剧，参与聚合的尿素量减少导致。这与产品中总N含量随温度升高而降低相对应，而P_2O_5含量相对会略有提高。产品的水溶解度随着反应温度的提高先增大后减小，

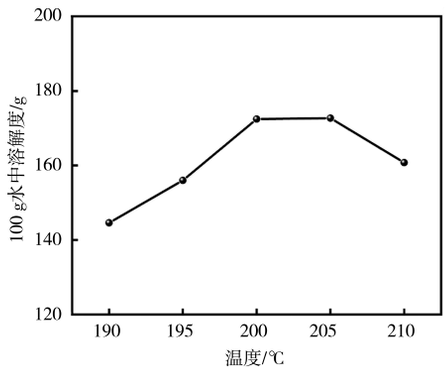

图5　不同反应温度对水溶性APP溶解度的影响

Fig. 5　Effect of different temperature on the solubility of water-soluble APP

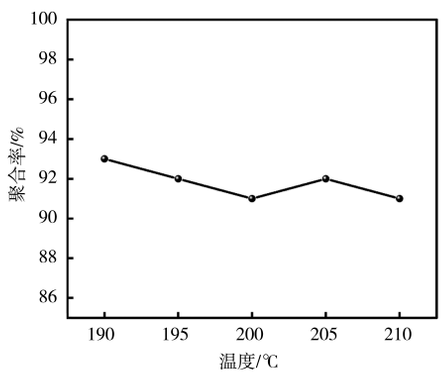

图6　不同反应温度对水溶性APP聚合率的影响

Fig. 6　Effect of different temperature on the polymerization rate of water-soluble APP

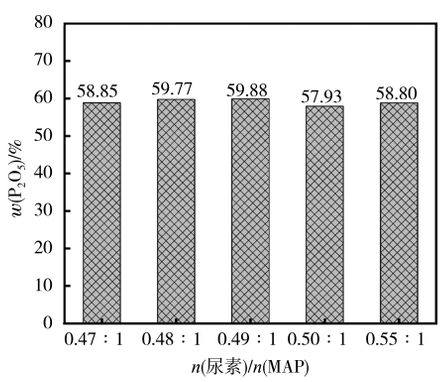

图7　不同反应温度对水溶性APP P_2O_5含量的影响

Fig. 7　Effect of different reaction temperatures on the P_2O_5 content of water-soluble APP

在200～205 ℃时溶解度最大。原因可能是温度适当增加有助于难溶的高聚APP裂解为水溶性较好的低聚APP，温度增加太多导致尿素过量分解不利于MAP与尿素的聚合，导致产品质量降低。考虑到溶解度以及节约能耗，选择200 ℃作为较优反应温度。

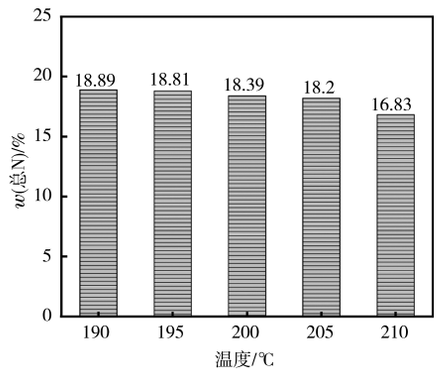

图 8　不同反应温度对水溶性 APP 总 N 含量的影响

Fig. 8　Effect of different temperature on the total nitrogen content of water-soluble APP

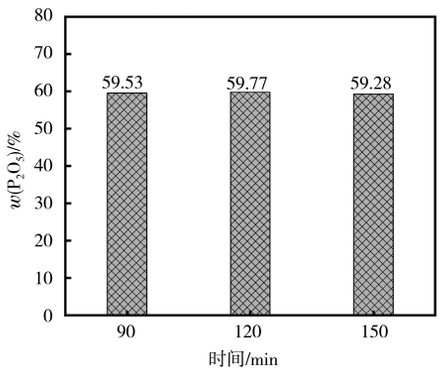

图 11　不同反应时间对水溶性 APP P_2O_5 含量的影响

Fig. 11　Effect of different reaction times on the P_2O_5 content of water-soluble APP

2.3　反应时间的影响

控制尿素与 MAP 物质的量之比为 0.48，反应温度定为 200 ℃，微调反应时间（1.5 ~ 2.5 h），研究反应时间对 APP 产品指标的影响，结果见图 9、图 10、图 11、图 12。

由图 9、图 10、图 11、图 12 可知，整体上，

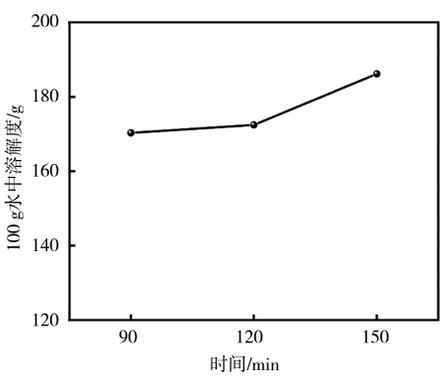

图 9　不同反应时间对水溶性 APP 溶解度的影响

Fig. 9　Effect of different time on the solubility of water-soluble APP

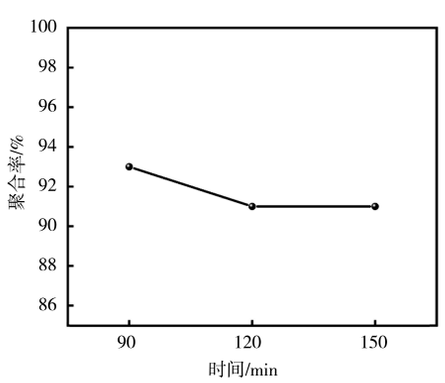

图 10　不同反应时间对水溶性 APP 聚合率的影响

Fig. 10　Effect of different time on the polymerization rate of water-soluble APP

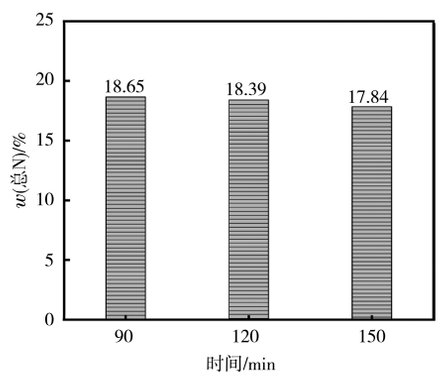

图 12　不同反应时间对水溶性 APP 总 N 含量的影响

Fig. 12　Effect of different time on the total nitrogen content of water-soluble APP

随反应时间延长其溶解度有所增加，而聚合率略有下降，有效磷含量变化不大，总 N 含量呈现下降趋势。结合所有数据分析，猜测随着反应时间延长可能存在难溶的高聚 APP 裂解，形成易溶解低聚 APP，这一点可以从溶解度增大，聚合率降低来判断。聚合率的测定原理是通过水溶后的正磷酸根含量来判断的，低聚的聚磷酸铵比高聚聚磷酸铵更易水解产生正磷酸盐。总 N 含量的下降，可归因于过高温度或长时间的反应易使聚磷酸铵脱 NH_3 形成磷酸基团，期间可能产生磷酸和多聚磷酸，这是升高温度或延长反应时间导致产品呈现一些未凝固的熔融态的原因。综合考虑物料状态、聚合率、溶解度以及总有效磷含量和总 N 含量来判断，较优反应时间应控制在 1.5 ~ 2.0 h。

3　结论

在已有生产工艺基础上，调控水溶性 APP 合成的反应条件，实现了其溶解度的提升。所得水溶性 APP 产品在 100 g 水中的溶解度从 120 g 提升至 170 g，溶解性相对于原来产品提升了 41.7%，是一个较大

的突破。

实验所得到的较优反应条件：尿素与MAP物质的量之比为0.48，反应温度200 ℃，反应时间1.5～2.0 h。得到的水溶性聚磷酸铵产品参数为$w(P_2O_5)$ ≥59%，$w(N)$ ≥18%，聚合率＞90%，100 g水中溶解度≥170 g，符合市售商品行业标准HG/T 5939—2021《肥料级聚磷酸铵》要求。

目前该产品生产方案已进行吨规模的中试实验，其结果与小试结果接近。该方案的全面生产应用，有助于提升水溶性APP产品的溶解性，增大其市场竞争力。高水溶性APP产品同样有助于农业集中化发展下滴灌施肥的有效实行，实现养分高效利用，资源节约和环境保护，符合现代农业发展要求。

[参考文献]

[1] 刘国藩，王一杰，尚润，等.水溶性聚磷酸铵合成方法研究进展[J].化学工程师，2023，37(4)：67-72.
LIU G F，WANG Y J，SHANG R，et al. Synthesis methods of water-soluble ammonium polyphosphate overview[J]. Chemical Engineer，2023，37(4)：67-72.

[2] 许德军，钟本和，张志业，等.水溶性聚磷酸铵的制备及应用研究进展[J].化工进展，2021，40(1)：378-385.
XU D J，ZHONG B H，ZHANG Z Y，et al. Research progress of preparation and application of water-soluble ammonium polyphosphate[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2021，40(1)：378-385.

[3] 王瑶，田娟，汪东远，等.农用水溶性聚磷酸铵合成工艺条件研究[J].化肥工业，2017，44(3)：26-28.
WANG Y，TIAN J，WANG D Y，et al. Research on process conditions of synthesis of agricultural water-soluble ammonium polyphosphate[J]. Chemical Fertilizer Industry，2017，44(3)：26-28.

[4] 刘续，汤建伟，刘咏，等.水溶性农用聚磷酸铵的研究与应用进展[J].无机盐工业，2020，52(12)：7-11.
LIU X，TANG J W，LIU Y，et al. Research and application progress of water-soluble agricultural ammonium polyphosphate[J]. Inorganic Chemicals Industry，2020，52(12)：7-11.

[5] YAN Z J，WANG Y，XU D H，et al. Hydrolysis Mechanism of Water-Soluble Ammonium Polyphosphate Affected by Zinc Ions[J]. ACS Omega，2023，8(20)：17573-17582.

[6] 徐保明，徐思思，唐强，等.水溶性聚磷酸铵的合成工艺进展[J].无机盐工业，2017，49(4)：5-8.
XU B M，XU S S，TANG Q，et al. Synthesis progress of water-soluble ammonium polyphosphate[J]. Inorganic Chemicals Industry，2017，49(4)：5-8.

[7] 燕子红，范东升，赵彦梁，等.全水溶聚磷酸铵-稀土缓释肥的研制及其对蔬菜的施用效果[J].中国农业科技导报，2022，24(1)：157-163.
YAN Z H，FAN D S，ZHAO Y L，et al. Development of Fully Water-soluble Ammonium Polyphosphate-rare Earth Slow-release Fertilizer and Its Application Effect to Vegetables[J]. Journal of Agricultural Science and Technology，2022，24(1)：157-163.

[8] 马娟，李军，段潇潇，等.水溶性聚磷酸铵制备微量元素螯合物的实验研究[J].磷肥与复肥，2011，26(1)：8-10.
MA J，LI J，DUAN X X，et al. Preparation of trace element chelates from water soluble ammonium polyphosphate[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2011，26(1)：8-10.

[9] ZHOU X H，XU D J，XU D H，et al. Solid-Liquid Phase Equilibrium of Ammonium Dihydrogen Phosphate and Agricultural Grade Ammonium Polyphosphate (Degree of Polymerization Ranging from 1 to 8)for Mixed Irrigation Strategy[J]. ACS Omega，2022，7：35885-35900.

[10] 兰国志，顾丽莉，明大增，等.水溶性聚磷酸铵合成技术最新研究进展[J].化工科技，2016，24(2)：64-66.
LAN G Z，GU L L，MING D Z，et al. Synthesis technology of water-soluble amonium polyphosphate[J]. Science & Technology in Chemical Industry，2016，24(2)：64-66.

[11] YUAN H B，WANG J C，XU S X，et al. Stable preparation of highly water-soluble ammonium polyphosphate by ion regulation[J]. Chemical Engineering Journal，2023，467：143437.

[12] MA C J，PUIG-BARGUÉS J，WANG X J，et al. Application of long-chain ammonium polyphosphate to control inorganic fouling in agricultural saline water distribution systems[J]. Environmental Technology & Innovation，2023，32：103274.

[13] 陆忠海，李永翔，杨先，等.水溶性聚磷酸铵肥料合成工艺研究[J].云南化工，2023，50(12)：30-32.
LU Z H，LI Y X，YANG X，et al. Study on Synthesis Process of Water-soluble Ammonium Polyphosphate Fertilizer[J]. Yunnan Chemical Technology，2023，50(12)：30-32.

[14] 马赛，刘咏，化全县，等.水溶性聚磷酸铵的合成工艺研究[J].化工矿物与加工，2014，43(10)：14-17.
MA S，LIU Y，HUA Q X，et al. Research on synthesis technology of water-soluble ammonium polyphosphate[J]. Industrial Minerals & Processing，2014，43(10)：14-17.

[15] 周凌翔，杨晶旭，张志业，等.水溶性聚磷酸铵连续可控制备技术研究[J].磷肥与复肥，2020，35(12)：9-12.
ZHOU L X，YANG J X，ZHANG Z Y，et al. Study on continuous controllable preparation technology of water-soluble APP[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2020，35(12)：9-12.

[16] WANG B M，LV Z H，YU M M，et al. One-pot synthesis and hydrolysis behavior of highly water-soluble ammonium polyphosphate[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering，2022，10(39)：13037-13049.