



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105347323 A

(43) 申请公布日 2016. 02. 24

(21) 申请号 201510923064. 3

(22) 申请日 2015. 12. 15

(71) 申请人 防城港博森化工科技股份有限公司

地址 538004 广西壮族自治区防城港市港口
区大西南临港工业园磷化工产业园

(72) 发明人 林明 印华亮

(51) Int. Cl.

C01B 25/40(2006. 01)

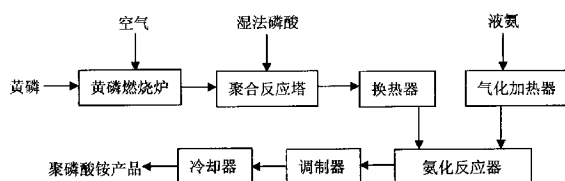
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法

(57) 摘要

本发明属于无机化学工业中的聚磷酸盐生产技术领域,是一种利用湿法磷酸与黄磷为原料来制取聚磷酸铵的新型生产技术。该方法创新采用以折 P_2O_5 含量为30%到55%的湿法磷酸与黄磷、液氨为主要原料来制取水溶性好的低聚合度聚磷酸铵产品。本方法可直接生产固体和液体两种形态的产品,生产易控制、能耗低、操作较容易、产品易包装、方便使用,大大降低了生产成本,所生产的低聚合度聚磷酸铵产品水不溶物小于1%,聚合度为2到10,聚合率为40%到80%,适合制作优质液体肥料,将能大大促进我国现代农业的飞速发展。



1. 一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,其主要工艺步骤如下:第一步,黄磷从黄磷贮槽或贮池以液态形式进入黄磷燃烧炉,与同时进入的空气发生燃烧反应后生成五氧化二磷烟气;

第二步,五氧化二磷烟气进入到聚合反应塔,在此与湿法磷酸发生反应,生成多聚磷酸;

第三步,所生成的多聚磷酸与少部分磷酸的混合液通过换热器适当降温,然后进入氨化反应器;

第四步,液氨通过加热器吸热后气化为氨气,然后进入氨化反应器,与多聚磷酸及少量磷酸的混合液发生氨化反应而制得以聚磷酸铵为主含有少量磷酸铵的混合物;

第五步,氨化反应所制得的聚磷酸铵与磷酸铵进入调制器进一步处理,然后冷却而制得聚磷酸铵产品。

2. 如权利要求1所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的湿法磷酸折 P_2O_5 含量为30%到55%。

3. 如权利要求1或2所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的燃烧炉为立式燃烧炉,燃烧炉四周带有水循环夹套换热和蒸汽泡,燃烧炉顶部带有水循环换热水盆。

4. 如权利要求1或2所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的燃烧炉为卧式燃烧炉,四周带有水循环夹套换热和蒸汽泡。

5. 如权利要求1所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的聚合反应塔与换热器之间有循环酸泵,经换热器后的循环管分为两条分支管,一条分支管流向氨化反应器,另一条分支管回流回聚合反应塔,再次与五氧化二磷反应。

6. 如权利要求1所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的氨化反应器采用管式反应器。

7. 如权利要求1所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的调制器采用喷雾干燥器,使所含有的部分水份以水蒸汽形式排除,再经冷却粉碎后可制得粉状聚磷酸铵产品,水不溶物小于1%,聚合度为2到10,聚合率为40%到80%。

8. 如权利要求1所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的调制器补充适量水,使所得聚磷酸铵水溶液经冷却后可制得各种浓度不同的聚磷酸铵水溶液产品,水不溶物小于1%,聚合度为2到10,聚合率为40%到80%。

9. 如权利要求8所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的聚磷酸铵水溶液产品中优选的一种是N含量为11%、 P_2O_5 含量为37%,水不溶物小于1%,聚合度为2到10,聚合率为50%到80%。

10. 如权利要求8所述的一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法,其主要特征在于,所述的聚磷酸铵水溶液产品中优选的一种是N含量为10%、 P_2O_5 含量为34%,水不溶物小于1%,聚合度为2到10,聚合率为45%到75%。

一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机化学工业中的聚磷酸盐生产技术领域,是一种利用湿法磷酸与黄磷为原料来制取聚磷酸铵的新型生产技术。

背景技术

[0002] 聚磷酸铵又称多聚磷酸铵或缩聚磷酸铵(简称 APP),是一种含 N 的聚磷酸盐,根据具体使用需求的不同,可生产出低聚、中聚以及高聚 3 种不同聚合程度的产品,其聚合度越高水溶性越小,反之则水溶性越大。按其结构可以分为结晶形和无定形,结晶态聚磷酸铵为长链状水不溶性盐。聚磷酸铵的分子通式为 $(\text{NH}_4)_{(n+2)}\text{P}_n\text{O}_{(3n+1)}$,当 n 为 $2 \sim 20$ 时,为水溶性;当 n 大于 20 时,为难溶性。高纯度高聚合度水不溶性长链状聚磷酸铵被用于制备高级防火涂料、阻燃塑料。低聚合度水溶性的产品可作为阻燃剂使用,也可用于高级植物营养液(液体肥),含氮 11%、五氧化二磷 37% 的多磷酸铵溶液常用作扑灭森林和山地火灾的基本化学品,也可作建筑用木材、纺织品的防火浸渍剂。聚磷酸铵无毒无味,不产生腐蚀气体,吸湿性小,热稳定性高,是一种性能优良的非卤阻燃剂,是目前磷系阻燃剂比较活跃的研究领域。在 20 世纪 70 年代初,日本、前西德、前苏联等开始生产,目前应用较多。我国从 20 世纪 80 年代开始研制该类产品,主要用作阻燃剂。

[0003] 聚磷酸铵目前常用的生产方法主要是高温热聚合法,生产高聚合度的聚磷酸铵。即磷酸(磷酸铵)的尿素热聚法:聚合温度约为 $205 \sim 300^\circ\text{C}$,反应过程维持一定的氨分压,以防止 APP 分解。国内主要采用正磷酸—尿素缩合法,一直处于规模小、水平低的状况,用正磷酸与尿素直接混合,控制一定的反应温度和反应时间,进行缩合反应制得 $n \approx 30$ 的短链状产品,由于作为原料的正磷酸中含有大量的游离水,使得反应过程逸出废气量大,对反应设备材质要求高且废气的处理系统庞大,而反应物料粘壁又影响了该工艺的规模化连续生产。以上反应所使用的磷酸均为质量较好的热法磷酸。

[0004] 此外,如日本公开特许昭 49-30356:采用正磷酸铵盐(如磷酸二氢铵)与尿素混合加热脱水来制取水不溶性高纯度高聚合度聚磷酸铵产品的方法,由于其反应进程缓慢,生产控制困难,产率低,能耗高,从而影响了其工业化的实施推广。国内专利 200410079634.7 介绍了用热法聚磷酸与尿素、三聚氰胺等缩合剂在 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$,和 $0.01\text{MPa} \sim 0.35\text{MPa}$ 的压力下缩合反应生产得到聚合度 $n \leq 20$ 的中低聚合度聚磷酸铵以及高聚合度 ($n \geq 120$) 聚磷酸铵,所得中低聚合度聚磷酸铵只能部分水溶、不能全水溶。而当聚磷酸铵聚合度 $n > 5$ 时,聚磷酸铵水溶液水不溶物将大于 0.2%,已无法用于现代农业飞速发展的飞机喷施森林灭火和液体肥料飞机喷施,而当聚磷酸铵聚合度 $n \geq 8$ 时,聚磷酸铵水溶液水不溶物将大于 1%。防城港博森化工有限公司对用热法聚磷酸与碳酸铵直接反应生产得到低聚合度聚磷酸铵水溶液进行了研究。还有其他生产方法,如气态 P_2O_5 、 NH_3 和水蒸气反应;低级磷酸铵加热脱水等,但这些方法都因各自缺陷而较少工业化采用。农用聚磷酸铵目前在中国仅有少量生产,还未形成大规模商品出售。

[0005] 磷酸生产方法主要有湿法和热法,窑法磷酸正处于开发中。热法磷酸主要是将磷

矿在电炉中冶炼、升华、冷凝得到的黄磷燃烧、后水合、再脱砷净化而制得,具有产品浓度高、纯度高优点,但能耗高、成本高。湿法磷酸的生产方式是用无机酸与磷矿石分解反应制得磷酸,湿法磷酸的浓度低、杂质多,但成本较低,现在也出现了一些净化湿法磷酸以生产质量较好的磷酸。

[0006] 能溶于水的低聚合度聚磷酸铵是重要的液体肥料基础原料,基础液肥可与氮溶液、钾肥生产液体复混肥。我国目前有研究采用热法磷酸、热法聚磷酸在较高温度下氨化、脱水、再制成固体或液体聚磷酸铵肥料。湿法磷酸杂质含量高,浓缩至高浓度过程易结垢,固化,聚合困难,一般不采用湿法磷酸生产制备聚磷酸铵。据测算,普通湿法磷酸比热法磷酸成本要低 20%到 40%,净化湿法磷酸比热法磷酸成本要低 10%左右,普通湿法磷酸所含杂质比热法磷酸要成倍增加,如果能利用普通湿法磷酸来制得合乎质量要求的全水溶性低聚合度聚磷酸铵,则可使生产成本大大降低,对液体肥料行业意义重大。

[0007] 随着国家在未来 20 年,要求在化肥用量零增长的前提下,通过肥料实施质量替代数量、提高效率,保证我国的粮食安全。同时,土地流转等政策的逐步推动,随着劳动力成本的不断上升,农业现代化不断推进,发展现代农业急需大量优质液体肥料用于喷施、滴灌。

[0008] 故为了解决发展现代农业所急需大量全水溶性聚磷酸铵系列优质液体肥料、为了解决目前生产全水溶性聚磷酸铵所采用热法磷酸成本较高、产品不能全溶于水等问题,本发明特研究利用湿法磷酸与黄磷为原料来制取聚磷酸铵的新型生产技术,以能降低生产成本、为现代农业提供大量全水溶性聚磷酸铵做为优质液体肥料原料。

发明内容

[0009] 本发明创新采用湿法磷酸与黄磷为主要原料来制取聚磷酸铵,是一种全新的全水溶性低聚合度聚磷酸铵生产技术。该法研究采用湿法磷酸和黄磷为主要原料,以能降低生产成本,又便于生产操作,提高聚磷酸铵产品的水溶性,克服了已有常规聚磷酸铵生产技术所采用热法磷酸及磷酸盐为原料生产成本较高、不易全溶于水的不足,具有实现低成本大规模连续化生产全水溶性聚磷酸铵系列优质液体肥料的广阔应用前景和巨大商业价值。

[0010] 本发明创新采用湿法磷酸与黄磷为原料为主要原料,与氨气反应制取全水溶性低聚合度聚磷酸铵,其主要工艺步骤如下:

[0011] 第一步,黄磷从黄磷贮槽或贮池以液态形式进入黄磷燃烧炉,与同时进入的空气发生燃烧反应后生成五氧化二磷烟气;

[0012] 第二步,五氧化二磷烟气进入到聚合反应塔,在此与湿法磷酸发生反应,生成多聚磷酸;

[0013] 第三步,所生成的多聚磷酸与少部分磷酸的混合液通过换热器适当降温,然后进入氨化反应器;

[0014] 第四步,液氨通过加热器吸热后气化为氨气,然后进入氨化反应器,与多聚磷酸及少量磷酸的混合液发生氨化反应而制得以聚磷酸铵为主含有少量磷酸铵的混合物;

[0015] 第五步,氨化反应所制得的聚磷酸铵与磷酸铵进入调制器进一步处理,然后冷却而制得聚磷酸铵产品。

[0016] 磷酸生产方法主要有湿法和热法,热法磷酸是将磷矿在电炉中冶炼、升华、冷凝得到的黄磷燃烧、后水合、再脱砷净化而制得,具有产品浓度高、纯度高优点,但能耗高、成

本高。湿法磷酸是用无机酸与磷矿石分解反应制得磷酸，湿法磷酸的浓度低、杂质多，但成本较低。能溶于水的低聚合度聚磷酸铵是重要的液体肥料基础原料，我国目前有研究采用热法磷酸在较高温度下聚合、氨化、脱水，再制成聚磷酸铵肥料。本发明采用折 P_2O_5 含量一般为 30% 到 55% 的湿法磷酸为主要原料，克服解决湿法磷酸杂质含量高、浓缩过程易结垢等问题，创新采用湿法与热法相结合，首先将黄磷流入燃烧炉中高温燃烧，燃烧炉采用立式燃烧炉或卧式燃烧炉，燃烧炉四周带有水循环夹套换热和蒸汽泡，立式燃烧炉顶部带有水循环换热水盆，以黄磷高温燃烧所生成的 P_2O_5 相助于杂质含量高的湿法磷酸的浓缩聚合。湿法磷酸浓缩聚合的设备主要采用聚合反应塔，聚合反应塔内的混合液体温度较高，采用循环耐酸泵、耐酸管道与换热器相连接以控制液温，经换热器后的循环管分为两条分支管，一条分支管流向氨化反应器，另一条分支管回流回聚合反应塔，再次与湿法磷酸、五氧化二磷等一起反应。经换热器流向氨化反应器的反应物与液氨经气化所得氨气相遇，发生酸碱氨化反应制得聚磷酸铵。氨化反应器可采用逆流气液反应器、优先采用管式反应器。所得高温的聚磷酸铵能一方面进入调制器经喷雾形成固体聚磷酸铵，所含有的水份以水蒸汽形式排除，再经冷却打粉后得到粉状固体聚磷酸铵产品，产品水不溶物小于 1%，聚合度为 2 到 10，聚合率为 40% 到 80%。另一方面，高温的聚磷酸铵进入调制器经加适量水调节形成各种浓度不同的聚磷酸铵水溶液，再经冷却后制得各种浓度不同的聚磷酸铵水溶液产品，所得产品水不溶物小于 1%，聚合度为 2 到 10，聚合率为 40% 到 80%；上述所制得的聚磷酸铵水溶液产品中优选的一种是 N 含量为 11%、 P_2O_5 含量为 37%，水不溶物小于 1%，聚合度为 2 到 10，聚合率为 50% 到 80%；上述所制得的聚磷酸铵水溶液产品中优选的另一种是 N 含量为 10%、 P_2O_5 含量为 34%，水不溶物小于 1%，聚合度为 2 到 10，聚合率为 45% 到 75%。

[0017] 本发明与原有技术相比，具有以下有益效果：

[0018] (1) 创新采用湿法磷酸与黄磷为主要原料来制取全水溶性低聚合度聚磷酸铵，对比现有的采用热法磷酸、热法聚磷酸、磷酸盐为主要原料来制取中低聚合度聚磷酸铵，大大降低了生产成本；

[0019] (2) 本发明采用的湿法磷酸原料不需要预先除质净化，其中有些杂质直接可以成为所制聚磷酸铵肥料产品中的其他营养元素硅、钙、镁、铝、铁等，不仅降低除杂成本，同时有益于聚磷酸铵肥料产品的综合肥效；

[0020] (3) 本发明所制得的聚磷酸铵产品，水不溶物小于 1%，聚合度为 2 到 10，聚合率为 40% 到 80%，对比现有的采用热法磷酸、热法聚磷酸、磷酸盐为主要原料来制取的中低聚合度聚磷酸铵，水不溶物要大大减少，提高了聚磷酸铵产品质量。

附图说明

[0021] 图 1 为本发明一种用湿法磷酸与黄磷为原料制取聚磷酸铵的方法的生产工艺流程图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图对本发明的实施步骤作进一步详细说明，以利于更加清楚明白的理解本发明的目的、技术方案和优点。有必要在此指出的是，以下所描述的具体实施例只用于对本发明进行的进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的技术熟练人

员可以根据上述本发明内容作出一些非本质的改进和调整：

[0023] 首先将黄磷流入燃烧炉中燃烧,生成高温 P_2O_5 烟气后进入聚合反应塔,折 P_2O_5 含量为 30% 到 55% 的湿法磷酸同时进入聚合反应塔,在聚合反应塔内的湿法磷酸、 P_2O_5 等组成的混合物发生聚合,当聚合混合物液体温度较高时,采用循环耐酸泵、耐酸管道与换热器相连接以控制液温,经换热器后的循环管分为两条分支管,一条分支管流向氨化反应器,另一条分支管回流回聚合反应塔,再次与湿法磷酸、五氧化二磷等一起反应。聚合混合物液体中磷酸的聚合率达到 45% 至 90% 时、一部分经换热器冷却后流向氨化反应器,液氨经加热气化所得氨气也流向氨化反应器,二者相遇,发生酸碱氨化反应制得聚磷酸铵。根据不同情况,当需要生产粉状固体聚磷酸铵产品时,使氨化反应所制得高温的聚磷酸铵进入调制器经喷雾干燥形成固体聚磷酸铵,所含有的水份以水蒸汽形式排除,再经冷却打粉后得到粉状固体聚磷酸铵产品,产品水不溶物小于 1%,聚合度为 2 到 10,聚合率为 40% 到 80%。另一方面,当需要生产全水溶性聚磷酸铵水溶液产品时,使氨化反应所制得高温的聚磷酸铵进入调制器经加适量水调节形成各种浓度不同的聚磷酸铵水溶液,再经冷却后制得各种浓度不同的聚磷酸铵水溶液产品,所得产品水不溶物小于 1%,聚合度为 2 到 10,聚合率为 40% 到 80%。

[0024] 实施例 1 如下：

[0025] 首先将黄磷流入卧式燃烧炉中高温燃烧,燃烧炉四周带有水循环夹套换热和蒸汽泡,产生的热水和蒸汽通入黄磷池、黄磷槽及黄磷管的夹套内供热升温与保温,黄磷燃烧生成的高温 P_2O_5 烟气进入聚合反应塔,折 P_2O_5 含量为 40% 的湿法磷酸同时进入聚合反应塔,在聚合反应塔内的湿法磷酸、 P_2O_5 等组成的混合物发生聚合反应,生成多聚磷酸,混合物温度较高,采用循环耐酸泵、耐酸管道与换热器相连接以控制液温,经换热器后的循环管分为两条分支管,一条分支管通向氨化反应器,当通过在聚合反应塔下部的取样管检测发现多聚磷酸的占比达到 75% 左右时、打开此条分支管的控制阀门,使部分多聚磷酸流向氨化反应器;另一条分支管始终保持回流回聚合反应塔,再次与湿法磷酸、五氧化二磷等一起反应。经换热器流向氨化反应器的反应物与液氨经气化所得氨气相遇,发生酸碱氨化反应制得聚磷酸铵,所制得的高温聚磷酸铵混合物进入调制器经加适量水调节形成各种浓度不同的聚磷酸铵水溶液,再经冷却后制得一种是 N 含量为 11%、 P_2O_5 含量为 37%,水不溶物小于 1%,聚合度为 2 到 10,聚合率为 72%。

[0026] 实施例 2 如下：

[0027] 首先将黄磷流入卧式燃烧炉中高温燃烧,燃烧炉四周带有水循环夹套换热和蒸汽泡,产生的热水和蒸汽通入黄磷池、黄磷槽及黄磷管的夹套内供热升温与保温,黄磷燃烧生成的高温 P_2O_5 烟气进入聚合反应塔,折 P_2O_5 含量为 50% 的湿法磷酸同时进入聚合反应塔,在聚合反应塔内的湿法磷酸、 P_2O_5 等组成的混合物发生聚合反应,生成多聚磷酸,混合物温度较高,采用循环耐酸泵、耐酸管道与换热器相连接以控制液温,经换热器后的循环管分为两条分支管,一条分支管通向氨化反应器,当通过在聚合反应塔下部的取样管检测发现多聚磷酸的占比达到 70% 左右时、打开此条分支管的控制阀门,使部分多聚磷酸流向氨化反应器;另一条分支管始终保持回流回聚合反应塔,再次与湿法磷酸、五氧化二磷等一起反应。经换热器流向氨化反应器的反应物与液氨经气化所得氨气相遇,发生酸碱氨化反应制得聚磷酸铵,所制得高温的聚磷酸铵进入调制器经喷雾形成固体聚磷酸铵,所含有的水份

以水蒸汽形式排除,再经冷却打粉后得到粉状固体聚磷酸铵产品,产品水不溶物小于 1%,聚合度为 2 到 10,聚合率为 55%。

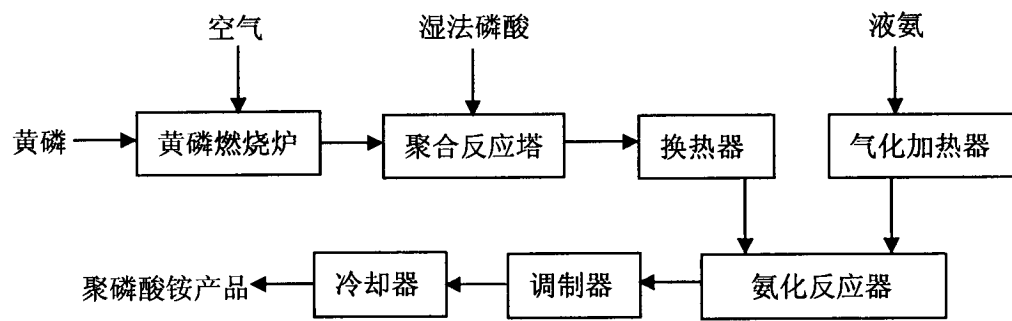


图 1