

ICS 65.020.20

CCS B 05

T/SNLT

团 体 标 准

T/SNLT 0011-2026

聚磷酸盐功能水溶肥调控工艺技术规范

2026-02-10发布

2026-02-13实施

石河子农产品流通协会 发布

目 次

前 言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 原理与工艺路线	2
4.1 原理	2
4.2 工艺路线	2
5 原料与辅料要求	3
5.1 磷源	3
5.2 有机单体	3
5.3 功能助剂 (可选)	3
5.4 中量/微量元素螯合物 (可选)	3
6 装备与设施	3
6.1 反应系统	3
6.2 梯度加药系统	3
6.3 在线检测	3
6.4 环保设施	4
7 链长调控关键工艺参数	4
7.1 配料比 (质量份数)	4
7.2 阶段控制	4
7.3 梯度添加曲线	4
7.4 终点判定	4
8 过程监测与在线控制	5
8.1 检测项目	5
8.2 频次	5
8.3 控制图	5
9 中间体验收指标	5
附录 A (规范性) 链长分布 ^{31}P -QNMR 测定细则	6
A.1 原理	6

A.2 试剂	6
A.3 仪器	6
A.4 步骤	6
A.5 峰位与积分 (25 °C, pH 值 6.5)	6
附录 B (资料性) 络合剂梯度添加程序示例	8
B.1 默认参数 (2 m ³ 反应釜)	8
B.2 控制参数	8

前 言

本文件按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》给出的规则起草。

本文件由石河子大学提出并归口。

本文件起草单位：石河子大学、新疆爱农生态科技有限公司、贵州磷化集团（有限）责任公司、新疆生产建设兵团第七师农业科学研究所。

本文件主要起草人：王开勇、孙梦瑶、龚之耀、刘宁宁、黄鸿、杨敬之、米贞文、樊华、张新疆、潘旭东。

聚磷酸盐功能水溶肥调控工艺技术规程

1 范围

本文件规定了聚磷酸盐链长结构精准调控的术语和定义、原理与工艺路线、原料与辅料要求、装备与设施、调控关键工艺参数、过程监测与在线控制。

本文件适用于以湿法或热法磷酸为磷源，采用水热-液相缩聚、原位 pH 值调控及络合剂梯度添加技术，连续或间歇生产短链聚磷酸酯功能水溶肥的工业装置。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本使用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 15580-2011 磷肥工业水污染物排放标准

GB 18599-2020 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和实验方法

GB/T 8573-2017 复混肥料中有效磷含量的测定

GB/T 17420-2020 微量元素叶面肥料

GB/T 23349-2020 肥料中砷、镉、铬、铅、汞含量的测定

NY/T 2274-2012 缓释肥料 效果实验和评价要求

NY/T 1973-2021 水溶肥料 水不溶物含量和 pH 的测定

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 磷-31 核磁共振波谱法 $^{31}\text{P-NMR}$

利用磷元素在磁场中的核磁共振特性，通过谱图中不同磷信号的积分面积，计算聚磷酸盐中端基磷与中间链磷比例，从而确定平均链长的方法。

3.2 链长调控 Chain-length control

通过调节温度、pH 值、络合剂种类及添加模式，使聚磷酸盐主链聚合度 n 分布在目标范围的过程。

3.3 水热-液相缩聚 Hydrothermal liquid-phase polycondensation

在 80°C~120 °C、常压或微正压下，磷酸与羟基/胺基有机物脱水缩合形成聚磷酸酯/酰胺键的反应。

3.4 原位pH值调控 In-situ pH control

基于在线 pH 值信号实时反馈，自动加减酸碱，使体系 pH 值波动 $\leq\pm 0.2$ 的控制方式。

3.5 梯度络合剂添加 Gradient complexing-agent addition

按时间-浓度曲线分段加入柠檬酸、聚丙烯酸等，以抑制链过度增长并引入功能基团的工艺。

3.6 短链占比 Short-chain fraction

短链占比是指聚磷酸盐中聚合度为 3-8 的链段所占比例，通过核磁共振磷谱积分计算得出，以百分数表示。

3.7 聚磷酸酯氨基复合物 Polyphosphate-ester amino composite

以短链聚磷酸盐为主链，通过有机-无机杂化引入羧酸基、氨基、糖苷键等功能基团，具备钙镁螯合、磷素活化、耐盐促生等多重功效的水溶性磷肥活性物质。

4 原理与工艺路线

4.1 原理

在弱酸性条件、升温环境及络合剂作用下，磷酸根与醇胺类单体发生缩聚反应；络合剂与末端磷酸根发生瞬时配位，有效阻断分子链增长，实现短链聚磷酸盐的精准合成。

为进一步抑制聚磷酸盐在盐碱土壤中的固定损失，在二级缩聚后期引入 EDTA /酒石酸进行分级配位，通过分子间氢键作用与电荷调控机制，构建兼具“钙镁离子封锁-磷素靶向活化”的双功能位点；同时嵌入壳聚糖衍生物，形成可生物降解的控释网络结构，达成盐碱土壤中固定态磷的活化与养分缓慢释放的双重技术目标。

通过磷酸与尿素的预聚合处理，可稳定磷酸根与尿素在土壤中的存在形态，减少二者的淋溶流失风险，提升养分利用效率；借助有机-无机组分对磷酸根的协同缩聚作用，进一步优化聚磷酸盐水溶肥的功能特性，增强其在盐碱土壤中的适配性与应用效果。

4.2 工艺路线

目标产物制作工艺路线分为以下步骤：

- 1) 中间体 1 制备：原料→精准计量→均匀预混→水热预缩聚反应→一级梯度缩聚反应→二级杂化修饰反应→中和调节→冷却处理→过滤提纯→浓缩富集→中间体 1。
- 2) 中间体 2 制备：原料（磷酸与尿素）→精准计量→均匀预混→水热预缩聚反应→浓缩（二次聚合）→冷却处理→过滤提纯→中间体 2。

3) 成品复配: 中间体 1 与中间体 2 按预设比例进行精准复配→目标产物。

5 原料与辅料要求

5.1 磷源

1) 湿法磷酸: $P_2O_5 \geq 50\%$, $F \leq 0.2\%$, $As \leq 20 \text{ mg/kg}$;

2) 热法磷酸: $P_2O_5 \geq 62\%$ 。

总磷含量按 GB/T 8573-2017 进行检测与核算。磷源中重金属(砷、镉、铅、铬、汞)含量应符合 GB/T 23349-2020 的限量要求。

所涉及的聚磷酸盐链长结构调控, 其短链占比($n=3\sim 8$)的最终判定应符合附录 A 的规定。

5.2 有机单体

1) 乙醇胺: $\geq 99\%$, 水分 $\leq 0.5\%$;

2) 柠檬酸: 无水, 柠檬酸含量 $\geq 99.5\%$;

3) 聚丙烯酸(2000 Da~3000 Da): 固含量 $\geq 50\%$ 。

5.3 功能助剂(可选)

黄腐酸、壳寡糖、褐藻寡糖、甘露寡糖、氨基酸、EDTA-R、酒石酸、柠檬酸、葡萄糖等。所用肥料增效剂(如黄腐酸、氨基酸等)应符合 NY/T 2274-2012 中的技术规范。

5.4 中量/微量元素螯合物(可选)

Ca、Mg、S、Zn、Fe、Mn、Cu 螯合物, 以单质元素总量计 $\leq 1.5\%$, 并应满足 GB/T 17420 中对螯合性能的基本要求。应在二级杂化修饰段后段匀速加入, 停留时间缩短 10%, 防止额外链增长; 若启用, 成品螯合能力中钙离子(Ca^{2+})指标可放宽至 $\geq 110 \text{ mg/g}$, 其余验收指标不变。

6 装备与设施

6.1 反应系统

316L 不锈钢或搪玻璃反应釜, 容积 $0.5 \text{ m}^3 \sim 5 \text{ m}^3$, 设计压力 $-0.1 \text{ MPa}/+0.3 \text{ MPa}$, 带外循环泵、在线 pH 值、温度、电导仪。

6.2 梯度加药系统

双流体喷嘴, 流量精度 $\pm 1\%$, 与 DCS 连锁。梯度加药控制逻辑与参数设定可参考附录 B。

6.3 在线检测

^{31}P -NMR 快速探头（分辨率 ≤ 0.1 ppm）或拉曼磷酸盐特征峰（位移 890 cm^{-1} ）校准模型，用于实时监测聚磷酸盐链长分布。

6.4 环保设施

环保设施包含尾气洗涤塔（二级碱洗），循环水冷却，应急泄爆片 0.35 MPa 。

生产过程中产生的废气、废水及固体废弃物应分别处理并满足以下要求：

- 1) 废水排放应符合 GB 15580 中的规定；
- 2) 固废贮存与处置应符合 GB 18599 中的规定。

7 链长调控关键工艺参数

7.1 配料比（质量比）

以磷酸（ P_2O_5 50%）的质量为 100 份作为基准计算；乙醇胺 12~15 份；柠檬酸（或酒石酸、葡萄糖）3~5 份；聚丙烯酸 1~2 份；壳寡糖（或褐藻寡糖、甘露寡糖）0.5~1 份；黄腐酸 0~5 份；水 40~60 份；中量/微量元素螯合物：0~2 份（以单质元素总量计 $\leq 1.5\%$ ），二级杂化修饰段后段匀速加入，停留时间缩短 10%，成品螯合 Ca^{2+} 能力 $\geq 110\text{ mg/g}$ 即可。m（尿素）：m（磷酸）=（1.6~2）：1 进行预混及一、二级聚合。

7.2 阶段控制

聚磷酸盐生产过程各阶段的关键工艺控制指标见表 1。

表 1 生产阶段工艺控制指标表

阶段	温度 $^{\circ}\text{C}$	pH 值	停留 (min)	搅拌 r/min	短链占比目标
预混	60 ± 2	5.0 ± 0.2	30	80	—
一级缩聚	95 ± 2	5.5 ± 0.2	60	120	$\geq 70\%$
二级缩聚	110 ± 2	6.0 ± 0.2	90	150	$\geq 80\%$
中和	≤ 60	6.5 ± 0.2	20	100	—

7.3 梯度添加曲线

0 min~30 min 柠檬酸 50%；30 min~60 min 聚丙烯酸 100%；60 min~120 min 壳寡糖 100%；流速按一级动力学模型控制： $C_t=C_0e^{-ket}$ 。中量/微量元素螯合物若在 120 min~130 min 脉冲加入，总量 ≤ 0.3 份，10 min 内完成。梯度添加程序示例参见附录 B。

7.4 终点判定

在线 ^{31}P -NMR 短链面积 $\geq 80\%$ 且螯合 Ca^{2+} 能力 $\geq 120\text{ mg/g}$ ，（启用微量元素时螯合 Ca^{2+} 能力 ≥ 110

mg/g)，DCS 自动报警提示出料。

8 过程监测与在线控制

8.1 检测项目

温度、pH、电导、短链占比、螯合能力、氧化还原电位（ORP），其中短链占比测定方法按附录 A 执行。

8.2 频次

温度、pH 值和电导，连续记录，1 次/min；短链占比，每批至少 2 次（一级、二级缩聚各 1 次）；螯合能力，每批 1 次（出料前）；氧化还原电位（ORP），连续记录，1 次/min。

8.3 控制图

采用 X-R 控制图，短链占比控制限：中心线 82%，上限 88%，下限 76%，超限自动回流返工。

9 中间体验收指标

中间体的验收指标与检测方法参照标准如下：

- 1) 总 P_2O_5 ：28%~32%，按 GB/T 8573-2017 检测。
- 2) 短链（ $n=3\sim 8$ ）占比： $\geq 80\%$ ，按 CN 1047929A 方法测定。
- 3) 螯合 Ca^{2+} 能力： $\geq 120\text{ mg/g}$ ，微量元素时螯合 Ca^{2+} 能力 $\geq 110\text{ mg/g}$ ，参考 GB/T 17420-2020 方法测定。
- 4) 水不溶物： $\leq 0.3\%$ ，按 NY/T 1973-2021 执行。
- 5) pH（1%）：6.0~6.8，按 GB/T 6682-2008 配制溶液。

附录 A

(规范性)

链长分布 ^{31}P -NMR 测定细则

本附录测定方法适用于聚磷酸盐样品中短链 ($n=3\sim 8$) 占比的定量分析。

A.1 原理

在 9.4 T 磁场下, 不同聚合度 n 的聚磷酸根末端磷 (P_{end})、中间磷 (P_{mid}) 及环状磷 (P_{cyc}) 具有特征化学位移。以 85% H_3PO_4 为外标 (0 ppm), 通过积分计算短链 ($n=3\sim 8$) 占比。

A.2 试剂

D_2O (99.9%) ; DTPA 溶液 (0.1 molL^{-1} , 消除多价金属宽峰); 磷酸外标 (毛细管封装)。

A.3 仪器

$\geq 400 \text{ MHz}$ 超导核磁共振仪, 5 mm 宽带探头, 自动锁场匀场系统, 控温 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

A.4 步骤

称取 $0.500 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ 样品 \rightarrow 加 1.0 mL D_2O + 10 μL DTPA \rightarrow 0.22 μm 过滤 \rightarrow 装入 5 mm 核磁管 \rightarrow 插入外标 \rightarrow 锁场匀场 (线宽 $\leq 1.0 \text{ Hz}$) \rightarrow 测试参数。

测试参数为: 脉冲角 30° , 弛豫延迟 5 s, 扫描 1024 次, 谱宽 200 ppm, 采样时间 0.5 s, 线展宽 0.3 Hz。

A.5 峰位与积分 (25°C , pH值6.5)

表 A.1 聚磷酸盐不同磷信号的化学位移归属表

化学位移 (ppm)	磷类型	链长 n
-6.2~ -6.5	P_{end}	任意
-18.5~ -19.2	P_{mid}	≥ 4
-20.8~ -21.3	P_{mid}	≥ 6
-22.0~ -22.5	P_{cyc}	环状

短链占比公式:

$$D_s = \frac{\sum A_{n=3-8}}{\sum A_{\text{total}}} \times 100\% \quad \text{A.1}$$

D_s ——短链占比;

$\sum A_{n=3-8}$ ——聚合度为 3~8 的磷信号积分面积和;

ΣA_{total} ——总磷信号积分面积。

两次平行测定相对偏差 $\leq 2\%$ ，结果保留一位小数。

全国团体标准信息平台

附录 B

(资料性)

络合剂梯度添加程序示例

B.1 默认参数 (2 m³反应釜)

表 B.1 络合剂分阶段梯度添加流量控制程序表

时段 / min	柠檬酸 50%溶液	聚丙烯酸 50%溶液	壳寡糖 20%溶液
0-30	0→6 L h ⁻¹ 线性	0	0
30-60	6 L h ⁻¹ 恒流	0→8 L h ⁻¹ 线性	0
60-120	关闭	8 L h ⁻¹ 恒流	0→4 L h ⁻¹ 线性
20-150	关闭	关闭	4 L h ⁻¹ 恒流

B.2 控制参数

$$U_i = K_p [e_t + \frac{1}{T_i} \int_0^t e(t) dt + T_d \frac{de(t)}{dt}] \quad \text{B.2}$$

比例系数 $K_p(P) = 1.2$, 积分时间 $T_i(I) = 2 \text{ min}$, 微分时间 $T_d(D) = 0.1 \text{ min}$,
累积误差 $\leq \pm 1\%$ 。

DCS 自动输出 CSV: 时间、瞬时流量、累积流量、报警信息, 保存 5 年。