肥料级磷酸二氢钾化工行业标准修订编制说明

一、 磷酸二氢钾简介

磷酸二氢钾又名磷酸一钾, 英文名 Potass Iumdihydrogen phosphate, 简称 MKP, 结构或分子式 KH₂PO₄, 相对分子量或原子量 136.09, 相对密度 2.338, 熔点 252.6℃。其外观是一种无色四方晶体或白色结晶性粉末。磷酸二氢钾通常作为一种工业原料及农业肥料使用, 在工业上用作缓冲剂、培养剂; 也用作细菌培养剂合成清酒的调味剂,制偏磷酸钾的原料,酿造酵母的培养剂、强化剂、膨松剂、发酵助剂。在农业上,磷酸二氢钾是一种高浓度的高效磷钾复合肥,无氯钾肥及无毒、无害、无残留的绿色肥料,肥效优异,投入产出比非常理想,尤其可以弥补我国钾肥资源的匮乏,具有较好的低碳经济概念,有利于节能减排和保护环境,且符合国家产业政策。

磷酸二氢钾是一种高浓度的磷钾复合肥、优质无氯钾肥和重要的植物生长调节剂。磷酸二氢钾的盐值极低,具有营养成分高,w(P205)为52%,w(K20)为34%,养分H2P04-和K+可全部被农作物吸收,不含杂质和残渣。是理想的叶施肥料,少量施用,能广泛用于浸种,浸根,药物拌种、浇灌和叶面喷施,对农作物加速灌浆、促进代谢、抵御干热风及防止倒伏等方面均有显著效果。用作农作物底肥及农作物中后期叶面喷肥,用于叶面喷施时吸收利用率高达80%-90%,广泛施用于各种粮食和经济作物,对水果增加甜度和改善口感作用甚佳,尤其适用于烟草、柑橘、茶叶、花卉等忌氯作物。特别是近年来超常量施用磷酸二氢钾技术的成熟,更使得磷酸二氢钾在农业上的应用得到了迅速发展。

磷酸二氢钾是不含氯的水溶性速效肥,含量高,盐指数低,对农作物的种子、幼苗、根部、叶、花,果都没有灼烧的危险,物理化学性质稳定,属一致性溶解肥料,对土壤适应性强,因此可用于叶面喷洒,灌根、浸种、拌种、基肥、追肥等。无论在小麦,水稻、玉米、豆类、薯类、瓜类、果类、花生、棉花、烟草、花草、牧草、茶叶、蔬菜、葡萄、树木、山药、地黄、牛膝、菊花上,还是在中草药等作物上,均可广泛应用,具有用量少、肥效高、易吸收、见效快、使用方便、增产效果显著等特点。此外,磷酸二氢钾也可作为复合肥厂生产微肥和复合肥的原料及种子包衣原料。是农业部指定推广发展的优良化肥品种。

近年来,不仅发现磷酸二氢钾的显著增产、抗旱、耐寒作用,而且还发现其对防治作物 病虫害也有特殊作用。磷酸二氢钾具有促进农作物光合作用,迅速补充土壤有效营养元素,提 高土壤肥力,易为作物吸收利用,促进茎、杆、粒的生长,使作物苗旺杆壮、根粗叶茂、籽粒 饱满、早熟增收、增加千粒重、提高结实率、增强作物抗倒伏、抗寒、抗旱、抗病虫害能力, 改善作物品质等功能。

二、 不同用途磷酸二氢钾产品标准表

序号	用途	标准号和标准名称	备注		
1	农业	HG/T 2321-1992 化工行业标准《磷酸 二氢钾》(农用类)	2014年拟修订《肥料级磷酸二氢钾》		
2	工业	HG/T 4511-2013 化工行业标准《工业 磷酸二氢钾》	2014年3月1日起 实施		
3	化学试剂	GB/T 1274-2011 国家标准《化学试剂 磷酸二氢钾》	2011年12月1日起实施		
4	基准试剂	GB 6853-2008 国家标准《pH 基准试剂 磷酸二氢钾》	2009年6月1日起实施		
5	饲料	HG/T 2860-2011 化工行业标准《饲料级 磷酸二氢钾》	2012年7月1日起 实施		
6	食品	GB 25560-2010 食品安全国家标准《食品添加剂 磷酸二氢钾》	2011年2月21日起实施		
7	药品	《中华人民共和国药典》2010 年版用作药用辅料、pH 调节剂和缓冲剂等用途的"磷酸二氢钾"	已在药典增补本中 修订		

三、肥料级磷酸二氢钾标准存在的问题

自 2014 年 3 月 1 日起,工业用磷酸二氢钾不再执行 HG/T 2321-1992,而是执行 HG/T 4511-2013《工业磷酸二氢钾》。工业级产品单独制定行业标准后,HG/T 2321-1992 中的农用肥料级磷酸二氢钾即将修订。标准中部分检测项目的分析方法已较为落后,用重量法测定磷含量进而折算出磷酸二氢钾和容量法测定磷酸二氢钾含量会被不法企业钻空子;而且各企业管理水平、质量意识的不同,产品质量存在着较大差别,为顺应磷化工技术的进步、工艺更新以及农业应用技术的飞速发展,修订该标准技术内容以引领和规范行业发展已非常迫切。现行标准存在的问题具体如下:

1. 部分指标缺乏要求

现行的 HG/T 4511-2013 工业磷酸二氢钾标准中对于氯离子的界定 w/%≤0.2,对比 HG2860-2011 饲料级磷酸二氢钾的标准中氯离子含量为 w/%≤1,工业级的标准制定要求相对较高;现行的 HG/T 2321-1992 农业级磷酸二氢钾标准中未对氯离子含量作要求,造成了许多不

法分子采用以氯化钾冒充磷酸二氢钾的假冒肥料。因此应根据农业级产品特点加上氯的限量要求;有利于溶剂法磷酸二氢钾制备工艺的推广,同时节约生产厂家的生产成本及装置建设成本,防止假冒肥料。

2. 对于指标检测应提出多项指标对比检测,减少产品造假风险

现有市场上存在用氯化钾冒充磷酸二氢钾假冒肥料的现象: 主要为磷酸二氢钾标准中规定了 K_2O 含量 $\geqslant 31.8\%$ 、 KH_2PO_4 含量 $\geqslant 92\%$,但没有农用级产品氯含量的限量要求。其测定 K_2O 含量的方法与氯化钾一致,测定 KH_2PO_4 含量的方法是由 P_2O_5 含量推算出来的,而测定 P_2O_5 含量的方法与测定磷酸铵中 P_2O_5 的方法一致,因此,造假者用氯化钾冒充磷酸二氢钾的现象分两种:一是用氯化钾直接冒充磷酸二氢钾,二是用氯化钾与磷酸铵的混合物冒充磷酸二氢钾。一般进货单位只选主要养分作为验收的标准,如果选 K_2O 含量作验收依据,则产品中含有一定量的氯化钾即可通过验收;如果选 KH_2PO_4 含量作为验收的依据,则产品中含有一定量的磷酸铵即可通过验收。第一种情况产品中含有大量的氯且不含磷,第二种情况产品中含有大量的氯和铵态氮,而真正的磷酸二氢钾不含铵态氮,含微量的氯。因此应在肥料级磷酸二氢钾标准中加入氯离子指标。

3. 随着市场的变化和生产工艺的改进,农业级标准是否还有存在的必要

通过对市场的调查,目前我国磷酸二氢钾生产企业生产的产品基本上都能够达到工业级水平,部分肥料厂家制定的生产指标都已达到或超过行业指标中的工业级一等品指标,同时现在的肥料销售商基本上都出售含量达到工业级的产品,农民对98%的磷酸二氢钾产品的购买度较高,因此对于标准是否还分为工业级和农业级指标还有待验证。

4. 根据产品的实际情况,对于水分指标要求可以适度提高。

磷酸二氢钾作为高浓度水溶肥,在长期储存过程中容易结块,影响产品外观,主要是在生产过程中带有水分和磷酸二氢钾长期放置吸潮结块,可以适当将产品水分降低,减少产品结块。

5. 生态指标的引入

随着社会文明的进步,人们越来越重视生态环保问题。2009 年中化任命共和国国家质量监督检疫免疫总局和中国国家标准化管理委员会联合发布了关于"肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标"的国家标准 GB/T 23449-2009。使得肥料中生态指标的监测正式纳入范畴,此次修订肥料级磷酸二氢钾行业标准也应参照上述标准,对生态指标有一定的要求。

6. 检测方法优化

部分氧化钾检测项目的分析检测方法落后,不能很好地指导现有生产。可在标准中增加温度滴定法,可快速检测。

四、标准修订任务来源

由工业和信息化部下达,上海化工研究院、中化化肥有限公司、云南云天化股份有限公司、中化涪陵化工有限公司、金正大生态工程集团股份有限公司一起起草。

五、 国内外情况

我国磷酸二氢钾的生产厂家约有 60 家,主要集中在四川和湖北两地,是世界上最大的生产国和消费国,生产能力 100 万 t/a。磷酸二氢钾由于其特殊的性质,广泛应用于现代化工、医药、食品、农牧业、石油、造纸、洗涤剂等部门。

现收集到相关生产企业产品信息见表二。

表二、不同厂家农用磷酸二氢钾指标情况

指标	厂家 1	厂家 2	厂家 3	厂家 4	厂家 5	厂家 6
	中化重庆涪 陵化工有限 公司	云南云天化 股份有限公 司	达州瓮福蓝 剑化工有限 责任公司	四川什邡 易达化工 有限公司	金正大生态 工程集团股 份有限公司	青州市广 汇化工厂
产品名称	腾升牌农用 磷酸二氢钾	磷酸二氢钾	工业级磷酸 二氢钾	易兴牌磷 酸二氢钾	宜生源磷酸 二氢钾	广汇磷酸 二氢钾 (一等品)
通用名称	磷酸二氢钾	磷酸二氢钾	磷酸二氢钾	磷酸二氢 钾(农用)	大量元素水 溶肥	磷酸二氢 钾
磷酸二氢钾含量(以 KH ₂ PO ₄ 干 基计)%≥	98.0	98.0	99	99		98.0
五氧化二磷含量 P ₂ O ₅ %≥	51.2	52.0	51.6	51.2	50	
氧化钾含量 (K ₂ O 以干基计) % ≥	33.8	33.8	34.0	34.0	29	
氯化物(以 CI 计)%≤	0.8	0.3	0.05		3	0.2
水不溶物%≤	0.1	0.3	0.1	0.1	0.2	0.3
pH 值	4.3-4.7	4.3-4.7	4.2-4.7	4.3-4.7		4.4-4.6
水分	0.2	0.5			0.2	
砷及其化合物的质量分数(以 As 计)%≤		0.005	0.003	0.003		0.005
铅及其化合物的质量分数(以 Pb 计)%≤		0.01	0.0004	0.005		0.005
SO ₄ ≤%			0.005			_
备注					含有锌、硼、 锰、铁、铜、 钼	

上表中可以看出不同厂家的产品差异比较大。

磷酸二氢钾国际标准(ISO6353-3:1987(E)P79)各项指标见表三,国际标准并没针对磷酸二氢钾的用途来分别制定各项指标。

表三: 现行磷酸二氢钾行业标准与国际标准对比表

+V+= 7+ I V	IS06353-3:1 987 (E) P79	HG2321-92				
指标对比		工〉	<u>lk</u>	农业		
		一等品	合格品	一等品	合格品	
磷酸二氢钾						
(KH ₂ PO ₄ 以干基	99. 5	98.0	97.0	96.0	92.0	
计)含量,%≥						
水分 ≤	0.2	2.5	3.0	4.0	5.0	
PH 值	4. 2-4. 5	4. 3-4. 7		4. 3-4. 7		
水不溶物含量≤		0.2	0.5	_		
氯化物(C1)含	0. 0005	0. 2	_			
量≤	0.0000	0.2				
铁 (Fe) 含量≤	0.02	0.003		_		
砷 (As) 含量≤	_	0.005	_			
重金属(以 Pb	0.01	0.005				
计)含量≤	0.01	0.005				
氧化钾(以 K ₂ O	_	33.9	33.5	33. 2	31.8	
干基计)含量≥		JJ. J	JJ. J	აა. 4	31.0	
总氮(N)	0.001	_				
硫酸根 (SO ₄ ²⁻)	0.005	_				
钠(Na ⁺)含量	0.02	_				

六、 修订内容

随着磷酸二氢钾工艺的成熟,提高磷酸二氢钾标准化水平,确保磷酸二氢钾质量,标准是保证质量的依据,没有高标准便没有高质量;使国内各个生产厂家产品共同性,减少不正当竞争,规范磷酸二氢钾市场秩序,使国内的磷酸二氢钾的生产、销售能够与世界接轨,本次修订了以下几方面:

(1) 肥料级磷酸二氢钾的等级

现行行业标准中农用磷酸二氢钾等级中没有优等品,我公司生产的磷酸二氢钾有 98%以上的指标能满足优等品。

本次肥料级磷酸二氢钾标准将原来的一等品和合格品修订为优等品、一等品和合格品。

(2)磷酸二氢钾总含量

随着萃取法等生产磷酸二氢钾技术的创新与发展,使其纯度得到了很大程度上的提升。经长期监测中化涪陵磷酸二氢钾含量发现:97%以上的占比 98.9%,98%以上的占比 89.03%。

本次肥料级磷酸二氢钾标准将磷酸二氢钾含量从原来的一等品(96.0%), 合格品(92.0%) 分别修订为优等品(98.0%), 一等品(96.0%)和合格品(94.0%或92.0%)。

(3) 水分指标要求过低

磷酸二氢钾作为高浓度水溶肥,在长期储存过程中容易结块,影响产品外观,主要是在生产过程中带有水分和磷酸二氢钾吸潮结块,可以将产品水分降低,减少产品结块。

经长期监测中化涪陵磷酸二氢钾中水分含量发现:水分≤0.3%的数据有988个,占比91.06%;水分≤0.4%的数据有1050个,占比96.77%;水分≤0.5%的数据有1074个,占比98.99%。

本次肥料级磷酸二氢钾标准将水分含量从原来的一等品(4.0%),合格品(5.0%)分别修订为优等品(0.5%),一等品(1.0%)和合格品(1.5%)。

(4) 缺乏水不溶物指标

磷酸二氢钾在农业领域作为水溶性速效肥的应用已极其广泛,尤其是作为叶面肥,每年一度政府会公开招标采购"一喷三防"药肥。而现行大量元素水溶肥等标准中均包含水不溶物指标,结合应用实际补充水不溶物指标。

经长期监测中化涪陵磷酸二氢钾中水不溶物含量发现:水不溶物≤0.1%的数据有1058个,占比99.53%。考虑肥料中要求水不溶物含量,主要是为了防止在施肥过程中堵塞喷嘴,一方面现行化工行业标准 HG/T4365-2012 中规定"水不溶物指标为≤0.5%";另一方面,考虑到今后工艺的变革可能造成水不溶物含量增加。因此建议设置优等品水不溶物指标为0.3%。

本次肥料级磷酸二氢钾标准将水不溶物含量分别修订为优等品(0.3%),一等品(0.4%)和合格品(0.5%)。

(5) 氯离子指标的制定

由于现行磷酸二氢钾农用标准中没有规定氯离子检测指标,导致现有市场上存在用氯化钾冒充磷酸二氢钾的假冒肥料,因此应在农业级磷酸二氢钾标准中加入氯离子指标。

经长期监测中化涪陵磷酸二氢钾中氯离子含量发现: 氯含量 \leq 1.0%的数据有 975 个,占比 89.86%; 氯含量 \leq 1.3%的数据有 1063 个,占比 97.97%; 氯含量 \leq 1.5%的数据有 1072 个,占比 98.8%。

本次肥料级磷酸二氢钾标准将氯离子含量修订为优等品(1.0%),一等品(1.5%)和合格品(2.0%或3.0%)。此时,产品中可添加的氯化钾含量已经非常少了,足以规避产品造假的问题。

(6) 部分检测项目的分析检测方法已落后

现行的磷酸二氢钾行业标准 HG2321-1992 中部分检测项目的分析方法已落后。

①氧化钾含量的测定 (四苯硼酸钾重量法)

现行 HG2321-1992 标准中,为防止铵离子影响,加入甲醛溶液(30%或 37%(m/m))使存在的铵离子转变成六次甲基四铵。但该方法经过多年的运用验证,甲醛的加入与否对分析结果基本没有影响,而甲醛的毒性较大,对分析人员的健康有一定影响,废液处理也较麻烦。复混肥料中钾含量的测定(GB/T8574-2010)已取消该步骤。建议在本次行业标准的修订时,氧化钾含量的测定中取消使用甲醛溶液。

②氧化钾含量的测定(四苯硼酸钾重量法)

现行 HG2321-1992 标准中采用四苯硼酸钾重量法,在样品处理后采用冷却、过滤、转移、烘干等步骤,耗时较长,无法满足现代化肥生成实时监控的要求。而且人工操作步骤复杂,结果对操作者要求较高,劳动成本高。

经本公司长期进行对比实验分析,可以采用温度滴定法测定氧化钾含量。为氧化钾含量的 测定节省很多时间,提高工作效率。

(7) 生态指标

随着社会文明的发展进步,对环保的要求逐渐提高,建议在本次标准修订中增加砷、铅、 铬、镉、汞生态指标,满足肥料级要求。

> 标准起草小组 2015-09-01