



教育部高职高专规划教材

精细磷化工技术

冉隆文 编

第二版



化学工业出版社

7)



教育部 高职高专 规划教材

精细磷化工技术

冉隆文 编

第二版



化学工业出版社

· 北京 ·

元 60.00 · 价

本书是应相关学校磷化工教学和磷化工企业生产技术人员学习的需要而编写的一本兼顾教学、生产技术人员自学和培训需要的一本生产技术类书籍。本书以磷化工中的精细磷酸盐、磷化物及其衍生物部分作为主要内容,从磷矿及其资源分布、磷矿的初级加工产品——黄磷与磷酸,到无机精细磷酸盐、有机精细磷酸盐、磷化物的重要种类及典型品种的用途及生产方法进行了介绍,最后还介绍了磷化工中的“三废”治理与综合利用的相关知识。

本书可作为高职高专精细化工、无机化工及相关专业的教学用书,还可作为企业基层生产技术人员及基层生产管理人员的参考书籍。

图书在版编目 (CIP) 数据

精细磷化工技术/冉隆文编:—2版. —北京:化学工业出版社, 2014.9

ISBN 978-7-122-21398-3

I. ①精… II. ①冉… III. ①磷-化工产品-教材
IV. ①TQ126.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 165807 号

责任编辑:蔡洪伟

文字编辑:林媛

责任校对:李爽

装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张14½ 字数371千字 2014年10月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究



前言

《精细磷化工技术》一书自 2005 年第一版出版发行以来，取得了良好的社会效益，并受到了读者的普遍关注，许多读者纷纷致电编者提出宝贵的建议和意见，使编者受益匪浅。在接受广大读者建议和意见以及编者自己的多年教学经验基础上，2009 年第二次印刷时，对本书第一版中存在的一些错误及内容不合理的部分作了适当的修正，使本书更趋于完善。

但自 2005 年第一版编写出版至今近 10 年来，我国及世界精细磷化工市场、生产技术及内容等均发生了极大的变化，原书的编排有些内容已经不能适应目前市场和技术的需要，而一些新的产品、新的生产技术又有待添加和补充进来，精细磷化工行业规模有所增加，而分布格局已大大改变。因此应化学工业出版社的要求，编者对第一版作了适当的删减与增补，编排方式上从原来的分部式改为按章编排；同时根据精细磷化工市场情况，删减了原来的“磷化合物在国民经济中的地位和作用”、“过渡金属有机磷(Ⅲ)配合物”两章内容，将原来的全书共十三章减为十一章。在各章节内容上，则根据新的市场情况增加了一些新内容，如在第二章中增加了磷矿资源情况的介绍及热法磷酸净化等内容；第五章中增加了次、亚磷酸及盐联合生产技术；第六章中增加了磷酸铁锂、磷酸锰锂内容；第七章增加了氟磷酸锂盐；第十章删掉了中国市场被禁的甲基对硫磷，增加了毒死蜱和三唑磷两个新兴有机磷农药品种；在磷化工“三废”治理及综合利用方面，则对近年来发展起来的新技术、新方法作了介绍。

本版内容延续了第一版的特点，主要介绍精细磷化工产品中的典型无机精细磷酸盐、磷化物及其衍生物、有机磷化物、磷酸酯及亚磷酸酯、磷化工“三废”治理及综合利用等内容，产品介绍了市场上常见的和具有发展前景的品种。主要介绍了它们的性质、用途、生产原理和生产方法，限于篇幅，在生产工艺介绍方面，大部分产品只能作一个简略的介绍，无法作详细过程的阐述。

由于编者经验不足、对精细磷化工行业的认识和了解有限，编写水平和能力也有限，因此书中难免存在不足之处，敬请广大读者批评指正，编者在此表示感谢。

编者
2014 年 3 月



第一版前言

由于磷肥在农业中的大量应用以及磷化物广泛用于洗涤剂、水处理、动物饲料添加剂和农药等各行业，而使磷化工成为无机盐工业中的一个重要组成部分，在国民经济中发挥着十分重要的作用。特别是进入 21 世纪以来，中国磷化工得到了良好的发展，产品品种越来越丰富，应用领域越来越广泛，磷化工的内容已从以磷肥和黄磷为主的初级磷矿加工，发展成以磷及磷矿精细加工为主的精细磷化工产业。

磷化工产业的迅速发展，加快了有关磷化工生产、科研、应用等方面对磷化工知识和人才的需求。但有关磷化工方面的论著、图书非常少，适合学生和企业基层生产管理和技术人员使用的教材及科技图书更是凤毛麟角。有关企业和学校欲进行磷化工人才培养、培训，一直没有合适的教材。这次在化学工业出版社的大力支持下，由贵州科技工程职业学院冉隆文同志担任主编，在贵州磷酸盐厂副厂长杨彬同志参与下，共同编写了这本《精细磷化工技术》，一方面抛砖引玉，一方面为适应磷化工技术教育的急需。

本书重点以磷化工中的精细磷酸盐、磷化物及其衍生物以及磷化工企业的“三废”治理等为主要内容，对它们的性质、生产原理和生产方法、用途及应用，进行了较为系统的介绍，而对原料磷矿、黄磷、热法磷酸、湿法磷酸则只作简介。全书共分四篇十三章，除第五章由贵州磷酸盐厂杨彬同志编写外，其余各章由冉隆文同志完成，并由冉隆文统稿及绘制部分插图。

本书在编写过程中得到了化学工业出版社、贵州科技工程职业学院以及部分贵州磷化工企业等有关领导的帮助和支持，在此表示感谢。

由于作者经验不足、水平有限，书中的不足之处和错误，敬请广大读者批评指正，以便今后不断地将本书修订完善。

编者

2005 年 1 月



目 录

第一章 磷化工发展概况	1
第一节 磷、磷酸及盐和磷化合物发展简史	1
一、磷的发现	1
二、磷的制备和生产	1
三、热法磷酸	1
四、湿法磷酸	2
第二节 精细磷化工发展概况	2
一、世界精细磷化工发展概况	2
二、中国精细磷化工发展概况	3
第三节 磷化工产品的分类	4
一、无机磷化工产品	4
二、有机磷化工产品	7
三、磷化工材料	8
参考文献	8
第二章 磷化合物生产的原料	9
第一节 磷矿	9
一、磷矿的分类	9
二、磷矿的性质	10
三、中国磷矿资源的特点与现状	10
四、工业对磷矿的质量要求	11
第二节 湿法磷酸	12
一、湿法磷酸的生产方法	13
二、湿法磷酸的净化	13
第三节 热法磷酸	17
一、热法磷酸生产方法	17
二、热法磷酸的净化	17
第四节 过磷酸	19

参考文献	19
第三章 正磷酸盐	20
第一节 正磷酸钠盐	20
一、正磷酸钠盐的物理化学性质及用途	20
二、正磷酸钠盐的生产原理和相图	21
三、正磷酸钠盐的生产方法	25
四、正磷酸钠盐生产的主要设备	32
第二节 正磷酸钾盐	36
一、正磷酸钾盐的物理化学性质	36
二、正磷酸钾盐的生产原理和生产方法	38
第三节 正磷酸钙盐	47
一、正磷酸钙盐的性质	48
二、正磷酸钙盐的生产原理	49
三、正磷酸钙盐的生产方法	52
四、正磷酸钙盐生产的主要设备	57
第四节 正磷酸铵盐	58
一、正磷酸铵盐的物理化学性质	58
二、正磷酸铵盐的生产原理	59
三、正磷酸铵盐的生产方法	60
四、正磷酸铵生产的主要设备	62
第五节 正磷酸铝盐	64
一、正磷酸铝盐的种类、性质及用途	64
二、正磷酸铝	64
三、磷酸二氢铝	67
第四章 缩聚磷酸盐	68
第一节 缩聚磷酸盐基础理论	68
一、缩聚磷酸盐的分类与结构	68
二、缩聚磷酸盐的加热生成机理	69
三、缩聚磷酸盐的主要性质	70
第二节 焦磷酸钠盐	73
一、焦磷酸钠盐的物理化学性质	73
二、焦磷酸钠生产的化学原理	75
三、焦磷酸钠盐的生产方法	76
四、焦磷酸钠盐生产的主要设备	78
第三节 其他焦磷酸盐	79
一、焦磷酸钾	79
二、焦磷酸钙	82
第四节 聚磷酸钠盐	84
一、聚磷酸钠盐的种类	84
二、三聚磷酸钠	85
第五节 其他聚磷酸盐	92
一、聚磷酸钾	92

二、聚磷酸铵	92
三、聚磷酸铝	94
第六节 偏磷酸盐	95
一、偏磷酸盐的生成机理	95
二、长链状结晶偏磷酸盐	95
三、六偏磷酸钠	96
参考文献	98
第五章 次、亚磷酸盐	99
第一节 概述	99
第二节 次磷酸盐	100
一、次磷酸及其盐的物理化学性质	100
二、次磷酸盐的生产原理	103
三、次磷酸盐的生产方法	103
四、次磷酸的生产方法	108
第三节 亚磷酸盐	108
一、亚磷酸及其盐的种类和性质	108
二、亚磷酸及其盐的生产原理和生产方法	111
参考文献	113
第六章 其他磷酸盐	114
第一节 磷酸铁、钴、镍盐	114
一、磷酸铁	114
二、磷酸钴	115
三、磷酸镍	115
第二节 磷酸锰、铬盐	116
一、磷酸锰	116
二、磷酸铬	118
第三节 磷酸铅、锌盐	118
一、磷酸铅	118
二、磷酸锌	120
第四节 磷酸复盐	121
一、尿素磷酸盐	121
二、氯化磷酸钠	124
三、单氟磷酸钠	127
四、磷酸铁锂	128
五、磷酸锰锂	132
第五节 磷酸锆、磷酸钛和复杂成分磷酸盐	134
一、磷酸锆	134
二、磷酸钛	134
三、复杂成分磷酸盐	135
参考文献	137
第七章 磷化物	138
第一节 卤化磷	138

75	一、三卤化磷	138
75	二、五卤化磷	141
75	第二节 氧化磷	143
75	一、三氧化二磷 (P_2O_3 或 P_4O_6)	143
75	二、五氧化二磷 (P_2O_5 或 P_4O_{10})	143
75	第三节 硫化磷	145
80	一、三硫化四磷 (P_4S_3)	145
80	二、五硫化四磷 (P_4S_5)	145
80	三、七硫化四磷 (P_4S_7)	146
80	四、十硫化四磷 (P_4S_{10} 或 P_2S_5)	146
80	第四节 磷酰卤	146
80	一、磷酰卤 [三氯氧磷 ($POCl_3$)]	147
80	二、其他均式磷酰卤化合物	147
80	第五节 硫代磷酰卤	148
80	一、硫代磷酰氯 [三氯硫磷 ($PSCl_3$)]	148
80	二、其他均式硫代磷酰卤	148
80	第六节 氟磷酸锂盐	148
80	一、六氟磷酸锂	149
80	二、全氟烷基磷酸锂	152
80	第七节 金属磷化物	153
80	一、概述	153
80	二、I A 和 II A 族金属磷化物	154
80	三、III A 族、镧系和锕系金属磷化物	154
80	四、II B 和 IV A 族金属磷化物	155
80	五、过渡金属磷化物	155
80	参考文献	156
80	第八章 含磷-碳键化合物	157
80	第一节 概述	157
80	第二节 磷和磷盐	157
80	一、磷	157
80	二、磷盐	160
80	第三节 磷酸及其衍生物	160
80	一、烷基磷酸	160
80	二、烷基磷酸酯	163
80	三、烃基氧磷	164
80	第九章 磷酸酯和亚磷酸酯	165
80	第一节 概述	165
80	第二节 亚磷酸酯	166
80	一、亚磷酸酯的性质	166
80	二、亚磷酸酯的生产方法	168
80	三、重要亚磷酸酯的产品及其应用	169
80	第三节 磷酸酯	170

一、磷酸酯的结构及性质	170
二、磷酸酯的生产原理和生产方法	172
第四节 硫代磷酸酯	175
一、硫代磷酸酯的生产原理	175
二、硫代磷酸酯的生产方法	177
第五节 焦磷酸酯和多磷酸酯	178
参考文献	179
第十章 有机磷农药	180
第一节 概述	180
一、有机磷农药工业的发展概况	180
二、有机磷农药的分类与命名	181
三、有机磷农药制备的主要化学反应类型	182
第二节 杀虫剂(含杀螨剂)	184
一、敌百虫	184
二、敌敌畏	186
三、毒死蜱	187
四、三唑磷	189
第三节 杀线虫剂	190
一、克线磷	190
二、灭克磷	192
第四节 杀菌剂	193
一、稻瘟净	193
二、甲基立枯磷	194
第五节 含磷除草剂	195
参考文献	197
第十一章 磷化工“三废”治理和综合利用	198
第一节 黄磷生产中“三废”的治理和利用	198
一、黄磷尾气的净化及一氧化碳的利用	198
二、磷泥的回收和利用	201
三、磷铁	202
四、黄磷炉渣的利用	202
五、黄磷渣废热综合利用	202
六、黄磷废水处理	203
第二节 氟的回收和利用	203
一、氟的回收	203
二、氟吸收液的利用	204
第三节 磷石膏的处理与综合利用	213
一、磷石膏的处理	213
二、磷石膏的综合利用	213
第四节 有机磷农药的“三废”治理	216
一、废气的治理	216
二、废液与废渣的处理	217

217	三、废水的处理	217
219	第五节 伴生元素的回收	219
219	一、铀的回收	219
220	二、镧系元素的回收	220
220	三、碘的回收	220
221	四、锶、钒和其他元素	221
221	参考文献	221

第一章 磷化工发展概况

第一节 磷、磷酸及盐和磷化合物发展简史

一、磷的发现

磷是德国汉堡一个叫布朗特 (Hennig Brand) 的商人于 1669 年在强烈蒸发人尿欲炼黄金的过程中, 他没有制得黄金, 却意外地得到一种像白蜡一样的物质, 在黑暗的小屋里闪闪发光。这从未见过的白蜡模样的东西, 虽不是布朗特梦寐以求的黄金, 可那神奇的蓝绿色的火光却令他兴奋得手舞足蹈。他发现这种绿火不发热, 不引燃其他物质, 是一种冷光。于是, 他就以“冷光”的意思命名这种新发现的物质为“磷”。磷的拉丁文名称 Phosphorum 就是“冷光”之意, 它的化学符号是 P, 英文名称是 Phosphorus。

单质磷常见有 3 种同素异形体, 其中, 白磷 (又称黄磷) 是无色或淡黄色的透明结晶或蜡状固体, 密度 1.82g/cm^3 , 熔点 44.1°C , 沸点 280°C , 着火点 40°C , 剧毒, 几乎不溶于水, 易溶解于二硫化碳溶剂中。黑磷是白磷在高压下加热而得的, 密度为 2.70g/cm^3 , 为黑色有金属光泽的晶体、在磷的同素异形体中反应活性最弱, 在空气中不会点燃, 化学结构类似石墨, 可导电。赤磷 (或红磷) 是白磷经放置或在 250°C 隔绝空气加热数小时或暴露于光照下转化而得的。红磷是红棕色粉末, 无毒, 不溶于水, 密度 2.34g/cm^3 , 熔点 59°C , 沸点 200°C , 着火点 240°C 。

二、磷的制备和生产

在 1737 年以前黄磷的制备方法一直是保密的, 最早黄磷生产是 1830 年有人用骨灰、硫酸和炭进行小规模生产出的, 1888 年英国的 James Burgess Redman 首先用电炉试生产出了黄磷, 世界上第一台工业黄磷电炉是 1891 年在法国 Coignet 开始运转的。除了电炉法黄磷外, 1868 年英国人和法国人就相继取得了高炉法黄磷生产专利, 在 19 世纪末还建成了中试工厂, 但因为产品纯度及成本关系未能大量推广。此外, 20 世纪前苏联还研究了天然气还原制磷, 但至今未实现工业化。

三、热法磷酸

热法磷酸是生产磷酸盐的中间原料。第一次世界大战后, 由于黄磷实现大规模生产和磷

酸盐在水处理方面的应用,使热法磷酸有了很大的发展。热法磷酸于1890年在英国用Redman的专利第一次生产出来。热法磷酸生产经历了一段法和二段法两个阶段。一段法是直接将电炉产生的含磷气体氧化、水合制得磷酸;二段法是先经电炉法制得黄磷,再对黄磷进行氧化、水合而制得磷酸。由于二段法制得的产品质量优良,现已为世界各国普遍采用。另外,为了降低能耗,目前在中国采用的窑法磷酸则是将磷矿与煤炭混合成型后煅烧,然后将含磷气体燃烧并用水吸收制取磷酸,烧渣则用作建筑用砖。窑法磷酸品质优于湿法磷酸但不及传统热法磷酸好,成本则比热法磷酸低,但比湿法磷酸高。

四、湿法磷酸

湿法磷酸是用强无机酸(常用硫酸)分解磷矿而制得的磷酸。1850年开始小量生产,德国于1870~1872年间第一次实现工业化。早期的湿法磷酸均采用间歇法生产,直至1915年引进连续过滤器,才在工艺上和经济上取得重大进展,1932年道尔公司开发出了更为起步的、至今仍在采用的料浆循环法生产工艺,使湿法磷酸的生产得到了快速发展,后来主要在提高磷酸浓度方面作了一些改进,出现了浓酸法生产工艺,如半水法、半水-二水法等直接生产高浓度的湿法磷酸。湿法磷酸由于成本比热法低得多,因此产量比热法磷酸大得多,产品主要用于生产化肥,约有20%或更多用于制造磷酸盐。但随着湿法磷酸净化技术的发展,越来越多的湿法磷酸用于精细磷酸盐的生产,据报道,现在已可以湿法磷酸为原料生产医药级甚至电子工业级的磷酸或磷酸盐产品。

第二节 精细磷化工发展概况

一、世界精细磷化工发展概况

正磷酸钠盐是研究较早的磷酸盐,特别是20世纪30年代开始将其大量用于水处理后,对其性质、相图、制法进行了大量研究。多年来正磷酸钠盐的生产工艺变化并不大,主要在浓缩结晶器的改进方面做了较多的工作。

正磷酸钾盐则因主要在医药、肥料和电子材料方面的特殊应用而得到发展。

正磷酸铵盐主要用作肥料,20世纪60年代后大量用作阻燃剂、灭火剂以及食品添加剂、饲料添加剂、污水处理等而得到发展。

正磷酸钙盐在20世纪40年代以后,随着配合饲料的发展而快速发展。目前其产量仅次于三聚磷酸钠,成为精细磷酸盐中第二大生产和消费品种。特别是近年来不断发生的疯牛病、口蹄疫事件,以及禽流感的流行,许多国家已禁止在动物饲料中添加动物骨粉,因而饲料磷酸钙盐的生产和应用得到了前所未有的发展。近年来磷酸钙盐还在牙膏、涂料以及人工生物材料等方面得到广泛应用。

其他正磷酸盐如正磷酸锌、正磷酸铝、正磷酸铅等,因其在防锈涂料等某些领域里的特殊用途而得到发展。

聚磷酸盐是继正磷酸盐在水处理中应用后发展起来的磷酸盐,由于其具有配合能力、胶合能力和调节pH能力等,因此在水处理和洗涤剂等方面得到了大量应用,且还向食品、钻井、电子等许多方面扩展。

缩聚磷酸盐包括焦磷酸盐、偏磷酸盐、聚磷酸盐、超磷酸盐,也常称为“分子脱水磷酸盐”。第二次世界大战后,由于合成洗涤剂的发展,聚磷酸盐作为洗涤剂助剂获得了很大发展,特别是三聚磷酸钠,其产量在磷酸盐中占绝对优势,是磷酸盐中产量最大的产品。后来

由于污染和磷富营养化问题,产量有所下降,但在其他方面的用途还在不断扩大。并且通过多年来的研究证明,造成富营养化问题的原因是多方面的,如化肥的大量不恰当使用,未经处理的人畜排泄物排入江河湖泊等,而由于洗涤剂造成的水中磷增加只占10%~20%。亚洲、非洲等发展中国家还在普遍使用含磷洗涤剂,即使发达国家也只是部分禁磷或限磷。因而作为洗涤剂助剂,其仍有很大的市场。

有机磷化合物的生产则主要是因其在农药、水处理、医药、润滑油、塑料添加剂等中的应用而发展起来的。现正向阻燃剂、抗氧化剂、催化剂、造纸、印染、电镀、表面活性剂等领域拓展。

磷系新型功能材料如聚磷腈功能材料、羟基磷灰石类生物材料、磷酸锆无机离子交换剂、磷酸铝系分子筛等近年来发展也很快,特别是六氟磷酸锂、磷酸铁锂等电池材料由于近年来绿色能源的发展而发展迅猛。

国外磷化工发展大致是以下几种趋势:肥料已从单一低效肥料转成了高效复合肥,并正朝高效、高浓、多元复合肥、有机复合肥、生物肥料、精细肥料方向发展,特别是近年来为适应滴灌技术的普及而发展起来的滴灌肥正迅速发展着;精细磷化工产品则主要向食品、饮料、饲料、洗涤剂、生物材料、电子电气、陶瓷、搪瓷、涂料、建材以及其他特殊材料、功能材料等方向发展。

目前全世界生产的无机磷化合物约有200多种(不包括磷肥和农药),加上同一品种的不同规格,总数达300种以上,总生产能力约2700万吨/年(以 P_2O_5 计),每年以4%的速度增长。其中美国和日本有200多种,中国通过近几十年的发展,种类正逐渐增加,有60种左右。全世界有机磷化合物有多达近1000种,主要是磷酸酯、亚磷酸酯、麟酸酯、硫代磷酸酯、卤代磷酸酯等。

二、中国精细磷化工发展概况

中国精细磷化工发展较晚,在1949年以前,全国仅台湾有3万吨/年普通过磷酸钙生产,其他省市均没有磷肥生产,磷的精细化工更是空白。新中国成立后,随着国民经济的发展,在20世纪50年代能生产磷酸氢二钠、磷酸铵、马日夫盐等三个产品,60年代后可生产正磷酸钠盐、钙盐、钾盐、锌盐以及聚磷酸钠盐、钾盐等26个品种。80年代可生产包括正磷酸铝、三聚磷酸二氢铝、聚磷酸铵、氯化磷酸钠、活性磷酸钙等53个品种、76种规格,基本上各省均有1~3个品种。20世纪90年代以来,具有丰富磷矿资源的云、贵、川、鄂地区,因其资源和能源的双重优势,磷酸盐生产发展非常迅速。中国的精细磷化工产品品种、产量和创汇方面占有重要的地位。2010年^[1],我国精细磷化工行业总产能(不包括磷肥、复肥)超过16Mt/a,产品品种超过100个,产量约为10Mt,无机磷化工产品生产厂家已达500多家,已成为全球第一大磷化工生产国。目前,我国磷化工产品生产能力在100kt/a以上的有10多种,如磷酸二氢钾、五硫化二磷、磷酸氢二钠(DSP)、六偏磷酸钠(SHMP)、磷酸钠(TSP)、三氯化磷、磷酸氢钙(DCP)等。我国黄磷的产能和产量占世界的80%;磷酸、三聚磷酸钠和饲料磷酸盐等产量均居世界第一。磷化工从以黄磷为主的初级磷矿加工发展成为以黄磷深加工和磷酸精细加工为主的精细化工产业,产品的精细化和专用化更加丰富,从资源开采到基础原料的生产,从各种大宗磷化工产品生产,到精细的无机、有机磷化工产品的生产,基本能够满足国内各行业的需求,并有大量产品出口。其中,出口量较大的有黄磷、磷酸、三聚磷酸钠、饲料和牙膏级磷酸氢钙、次磷酸钠等。从高中端产品来看,我国精细磷化工产品技术还不够成熟,必须依靠国外进口才能满足行业需求,如有机磷产品需求增长较快,每年需

进口。

我国是全球最大的磷酸盐生产国和出口国，但并非生产磷酸盐的强国，主要存在下列问题。

① 生产规模小。国内精细磷酸盐的生产企业大多规模小，生产能力多在万吨/年以下。

② 产品品种少。目前全世界生产的无机磷化合物有 200 多种，加上同一品种的不同规格，总数达 300 种以上。中国才达 100 多种，基本上都是中、低端产品，与世界水平差距相当大。

③ 工厂分散、布局不合理。全国二十多个省市几乎都有磷化工厂，有的多达 30 多家，小厂分散在各地区、各县。原料多由西南三省供给或进口，成本高且未形成集中优势。但近年来形势有所改变^[1]，“十五”、“十一五”期间，在国家产业政策和市场机制的共同作用下，中国磷化工生产布局趋于合理，物流成本降低，生产效率提高。黄磷、热法磷酸、三聚磷酸钠、湿法磷酸、饲料磷酸盐等基础和通用产品生产向磷资源优势地（云、贵、鄂、川 4 省）集中，形成云南云天化、贵州瓮福、湖北兴发、四川龙蟒等大型磷化工企业。电子、医药、食品、农药、材料等专用含磷精细化学品生产向消费市场集中，在沿海形成众多精细磷化工生产企业。

④ 工艺水平低、技术落后。智能化、自动化程度低，手工操作多、劳动条件差、效益低。

⑤ 产品规格单一、性状单一、用途单一等。

中国磷酸盐工业经过几十年的努力和发展，在某些方面也形成了自己的特色，有一些具有世界先进水平的技术，如喷射除雾制热法磷酸，连续法干燥脱水，池炉熔聚制六偏磷酸钠等；在磷酸钠生产中还引用了 DTB 结晶器，大大提高了浓缩、结晶效率。在产品开发方面，陆续制得了国外近年才开发出的新产品，正在逐渐向国际先进水平接近，如聚磷酸铵、三聚磷酸二氢铝、氯化磷酸钠、活性磷酸钙、次磷酸盐、六氟磷酸锂、磷酸铁锂、人工生物材料羟基磷灰石等。特别是三聚磷酸钠的生产已处于世界领先地位。

中国磷酸盐行业面临的问题是需开发新产品、增加产品规模、加强应用研究、扩大产品用途、提高产品质量、提高技术水平、合理布局、原料综合利用，向大型化、自动化、集约化方向发展。

第三节 磷化工产品的分类

磷化工产品主要可分为无机磷化工产品、有机磷化工产品和磷系化工材料。目前生产的主要是无机磷化工产品，但从发展前景来看，有机磷化工产品、磷系化工材料更具有发展潜力。磷化工产品的分类方法很多，如按磷的氧化数分类、按组成分类、按产品用途分类等。这里先就无机磷化工产品、有机磷化工产品和磷系化工材料三类来进行介绍。

一、无机磷化工产品

含磷无机物分类见表 1-1。

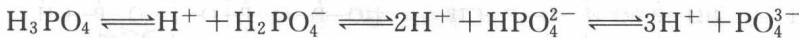
表中正磷酸（ H_3PO_4 ）为最常见的磷含氧酸，其磷酸根为磷与氧结合构成的四面体。纯磷酸为无色结晶性固体（熔点 $42.35^\circ C$ ），极稳定， $350^\circ C$ 以下无氧化能力。商品磷酸有含 H_3PO_4 分别为 75%、80%、85% 的产品，因具有相当强的以氢键结合的缔合结构，故黏度很高，而对金属的反应性弱。其分子结构如图 1-1 所示。

表 1-1 含磷无机物的分类

分 类		实 例			
元 素		P			
氧化值为+5的化合物	化 合 物	酸	正磷酸 缩聚磷酸 五氧化二磷(磷酸酐) 过氧磷酸	H_3PO_4 $(HPO_3)_n$ P_2O_5 H_3PO_6	
			磷 酸 盐	单盐	正盐 酸式盐
	缩聚盐	链状(聚)		焦磷酸盐	$Na_4P_2O_7$
				短链 低聚 长链	$Na_5P_3O_{10}$ $Ca_4P_6O_{19}$ $(NaPO_3)_n$
		环状(偏)磷酸盐		网状分支结构	
	超磷酸盐	$Mg_2(PO_3)_4$			
	含氮磷酸盐	$NH_4HPO_3NH_2$			
	非 结 晶 物	磷酸盐玻璃	网状磷酸盐玻璃 离子性磷酸盐玻璃	$Ca-P_2O_5$	
		其他非晶物	凝胶 CVD, 无序物等	ACP(无定形磷酸钙) LISICON	
	混 (复) 合 物	固溶体 夹杂化合物 复合肥料 复合材料 泥浆类	网状磷酸盐玻璃 离子性磷酸盐玻璃	$Ca_3(PO_4)_2-Ca_2SiO_4$ $Zr(HPO_4)_2 + \text{有机物}$ $(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + KCl$ 磷酸盐+塑料+纤维 磷灰石+其他物质	
1 3 3 4 2,4		次磷酸及盐(P^1-) 亚磷酸及盐(P^3-) 焦亚磷酸及盐(P^3-O-P^3) 连二磷酸及盐(P^4-P^4-) P^2-P^4 酸及盐	HPH_2O_2 或 $H[H_2PO_2]$ H_2PHO_3 $H_2P_2H_2O_5$ $H_4P_2O_6$ $H_3P_2HO_5$		
氧化值为+4以下的化合物	其他磷化物	金属磷化物 磷-卤化合物, 磷-硫化物	GaP $PCl_3, PNCl_2, P_2S_5$		

注：表中 P^1 、 P^2 、 P^3 、 P^4 分别表示磷在分子中的化合价数为+1、+2、+3、+4。

正磷酸为三盐基酸，在水溶液中按下式离解：



物质的量浓度为 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸，在 25°C 时的离解常数为：

$$K_{a_1} = 7.51 \times 10^{-3}, K_{a_2} = 6.33 \times 10^{-8}, K_{a_3} = 4.73 \times 10^{-13}$$

次磷酸为一盐基强酸 ($pK_a = 1.2$)，加热后分解为 PH_3 、 H_2 及 H_3PO_4 。其分子结构如图 1-2 所示。从结构式可以看出，虽然分子中有三个氢原子，但只有羟基中的氢能够电离出来，因而属一元酸。次磷酸及盐具有强还原性及弱氧化性，常用作强还原剂。

亚磷酸中有正、偏、焦亚磷酸几种，其中偏、焦亚磷酸在水溶液中迅速转化为正磷酸。正亚磷酸为二盐基酸，其结构式如图 1-3 所示。纯的正亚磷酸为一种吸潮性固体，熔点

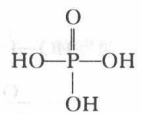


图 1-1 正磷酸分子结构

70.1℃，酸性比正磷酸强，有弱氧化性和强还原性，亚磷酸常用作强还原剂。

连二磷酸为一种酸度与焦磷酸相同的酸。其结构如图 1-4。连二磷酸可看作缩聚磷酸的一种，对氧化剂、还原剂稳定，溶液加热分解为亚磷酸和正磷酸。

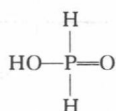


图 1-2 次磷酸分子结构

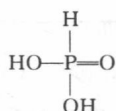


图 1-3 亚磷酸分子结构

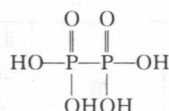


图 1-4 连二磷酸分子结构

缩聚磷酸及其盐类包括焦磷酸、偏磷酸、聚磷酸、超磷酸等。而在过磷酸 (H_3PO_4 含量大于 100%) 中，随 P_2O_5 浓度不同，各种缩聚磷酸及其盐的含量也不同， P_2O_5 浓度越高，长链状聚磷酸根比例越大。磷酸盐中随金属氧化物与五氧化二磷之比 (用 R 表示) 的不同，可形成不同的缩聚磷酸盐，见表 1-2。

表 1-2 随 M_2O (金属氧化物) 与 P_2O_5 之比值不同而形成的各种磷酸盐

$\text{M}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = R$	名称	一般式	结构
$R=3$	正磷酸盐	M_3PO_4	含 1 个磷原子的结构
$1 < R < 2$	聚磷酸盐	$\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$	链状结构 ($n > 1$)
$R=1$	偏磷酸盐	$(\text{MPO}_3)_n$	环状或极长链状结构 ($n > 2$)
$0 < R < 1$	超磷酸盐	$x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$ ($0 < x/y < 1$)	链状及环状物相结合的结构
$R=0$	五氧化二磷	$(\text{P}_2\text{O}_5)_n$	P_4O_{10} 分子或连续结构

由表 1-2 可知，缩聚磷酸盐结构有链状、环状、枝状三种。链状磷酸盐分子中 P—O—P 键的数目 (N_P) 比磷原子 (n_P) 少 1，即 $N_P = n_P - 1$ 。金属离子 (阳离子) 数 $n_M = n_P + 2$ ，氧原子数为 $n_O = 3n_P + 1$ ，所以链状磷酸盐的一般式为 $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ；而环状磷酸盐的一般式为 $(\text{MPO}_3)_n$ 。当聚磷酸盐的聚合度很大，即 n 为无限大时，则其一般式与环状偏磷酸盐的一般式相同。对于有分枝结构的超磷酸盐，分枝点上的过剩键数为： $N_x = (n_P - n_M)/2$ ，其一般式为 $\text{M}_{n-2N_x}\text{P}_n\text{O}_{3n-N_x}$ 。

焦磷酸 (图 1-5) 及盐是由氧原子连接的两个四面体构成的，根据其 PO_4 四面体的连接方式分为直线状和非直线状两种，根据其分子排列又有顺式和反式之分。三聚磷酸根离子由三个四面体结合而成，它分为 I 型和 II 型及六水合物三种。长链状聚磷酸盐已知的有马列德尔盐 (NaPO_3 -II，高温型)、马列德尔盐 (NaPO_3 -III，低温型)、库洛尔盐 (NaPO_3 -IV) 三种高分子结晶性化合物。当 n 非常大时，化合物的组成接近偏磷酸盐的组成 (NaPO_3) $_n$ 。

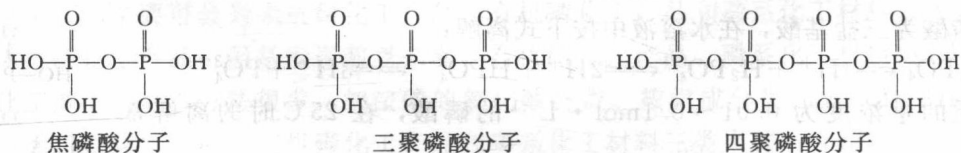


图 1-5 焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸分子结构图

偏磷酸盐为环状化合物，它由 n 个 PO_4 四面体通过共用氧原子结合而成，其分子式为 $(\text{MPO}_3)_n$ 。当 $n=3$ 时即为三偏磷酸盐 (图 1-6)，三偏磷酸盐有三种空间结构形式，三偏磷酸根离子在溶液中为平面环离子，在固体中大多为椅子形，也有舟形。

超磷酸盐是具有分枝 PO_4 基团结构的磷酸盐，此类盐阳离子与磷原子之比小于 1，随阳离子与磷原子之比不同， PO_4 基团可以有无限多个。此类盐由于至少有一个 PO_4 四面体共享三个氧原子，与共享两个氧原子的链状或环状磷酸盐比较，稳定性差，在水中易于水解。