

译丛

第九輯

(磷酸盐專輯)

化学工业部图书編輯室 編

44

9

按磷酸盐的用途来看,是不属于化学肥料类的;但因其制造与磷酸和磷肥生产的关系十分密切,所以把它纳入化学肥料译丛。

这个“磷酸盐专辑”中共收集了有关文献9篇,分别介绍磷酸盐的国外生产情况、缩聚磷酸盐的结构化学、三聚磷酸盐的生成反应机理及三聚磷酸钠、焦磷酸钠的制造方法等。

本书可供从事磷酸盐、磷肥及合成洗涤剂工业的生产、研究、设计、教学等工作的同志们阅读。

本书由化学工业部上海化工研究院技术情报室组织该院有关同志译出。

化学肥料译丛

第九辑

(磷酸盐专辑)

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平北路四号楼)

中国工业出版社出版 (北京住燕福路丙10号)

(北京市书刊出版事业许可证出字第110号)

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $4^{1/8}$ ·插页1·字数100,000

1963年12月北京第一版·1963年12月北京第一次印刷

印数0001—1,980·定价(10-6)0.68元

*

统一书号: 15165·2709 (化工-240)

編者的話

化学肥料譯丛自1958年5月創刊以来，共編輯出版了九輯。第一、二、五輯綜合报导了化学肥料的国外情况以及化学肥料有关重要品种的生产方法和理論研究等；第三、四、六、七、八、九等輯，則集中刊載了合成气制造，脫硫，尿素，磷、磷酸及磷肥，磷酸盐等有关文献。

現在，根据上級統一安排，从1963年四季开始，化学肥料譯丛的編輯工作将改由化学工业部上海化工研究院負責，由中国科学技术情报研究所出版，今后有关这个譯丛的編輯出版事宜，請直接与上海化工研究院联系。

化学工业部图书編輯室

1963年6月

目 录

磷酸盐生产发展现状	И.Л.Гофман (1)
缩聚磷酸盐	东田政治 (20)
洗涤用磷酸盐	L. Colas (39)
缩聚磷酸盐的结构化学	Эрих Тило (53)
磷酸氢二钠的热谱法研究	Н.М.Домбровский (75)
磷酸二氢钠、磷酸氢二钠热脱水过程中三聚磷酸钠的 生成反应	Н.М.Домбровский (86)
焦磷酸钠和正磷酸钠各种混合物加热时三聚磷酸盐生 成过程的研究	Н.М.Домбровский (100)
三聚磷酸钠和焦磷酸钠的制造	
..... И.Л.Гофман, М.В.Лыков, И.П.Худoley. (113)	
用萃取磷酸制取食用十水物焦磷酸四钠	
.....И.Л.Гофман, К.С.Зотова, Л.М.Алексашина. (123)	

磷酸盐生产发展现状

И. Л. Гофман

目前，在所生产的用于工业、食品工业及其他方面的磷酸盐（非肥料）中，按生产规模计，占首位的是磷酸钠的盐类，包括：（1）脱水磷酸盐类（或缩合磷酸盐类）——聚磷酸钠、焦磷酸钠和偏磷酸钠；（2）正磷酸盐类——磷酸二氢钠、磷酸氢二钠和磷酸三钠。

其他发展得很少的无机磷酸盐中应提到的有：磷酸铵类——磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三铵、焦磷酸铵和偏磷酸铵；磷酸钙类——磷酸二氢钙、磷酸氢钙、磷酸钙和焦磷酸钙等；磷酸镁类——磷酸二氢镁、磷酸镁和磷酸镁铵等；磷酸三钾、焦磷酸钾、偏磷酸钾和聚磷酸钾；磷酸铝、焦磷酸铝和偏磷酸铝；磷酸铁、磷酸锰、磷酸钴、磷酸铜、磷酸锌和其他一系列磷酸盐。

近十年来，磷酸盐生产发展的主要趋势是脱水磷酸钠，特别是三聚磷酸钠（磷酸五钠）的生产增长特别快，与此同时正磷酸盐类的两种主要代表者——磷酸氢二钠和磷酸三钠的生产却下降很多。在美国和其它一些国家中磷酸二氢钙（沉淀磷酸钙）生产的增长也极为迅速。

近年来美国的磷酸（电热法和萃取法）和最主要的磷酸盐（换算为无水的）的产量列于表1中[1—6]。

所列数据表明，美国目前的年产量110余万吨最主要的磷酸盐中，磷酸钠占87万吨，磷酸钠中近80万吨为脱水磷酸盐，其中三聚磷酸钠占62万吨以上。

三聚磷酸钠的生产在美国仅是从1947年才开始的，12年竟增加了30多倍。这种异乎寻常的增长，是由于合成洗涤剂生产快速发展所致。三聚磷酸钠是生产合成洗涤剂最优良的无机原料。

油脂肥皂的消费量从1940年的145.4万吨下降到1955年的

表 1 美国磷酸 (电热法和萃取法) 和最主要磷酸盐的产量
(单位: 万吨)

2

产 品	年 份								
	1947	1951	1954	1955	1956	1957	1958	1959	1960*
磷酸(100% H_3PO_4)	46.00	83.75	147.99	168.83	—	196.20	214.20	234.00	261.00
电热磷酸	24.05	41.35	66.64	71.11	—	79.30	82.00	90.80	100.10
萃取磷酸	21.95	42.40	81.35	97.72	—	116.90	132.20	143.20	160.90
磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)	1.34	1.68	0.65	0.78	0.78	0.87	0.87	—	—
磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)	7.15	16.80	2.42	2.67	—	2.20	2.02	—	—
磷酸三钠(Na_3PO_4)	8.05	6.13	4.40	4.72	4.42	4.36	4.12	4.45	4.36
三聚磷酸钠($Na_5P_3O_{10}$)	2.06	30.20	42.30	50.60	53.50	57.00	57.50	60.60	62.30
焦磷酸四钠($Na_4P_2O_7$)	5.15	7.85	8.80	8.40	9.30	9.38	9.20	9.57	9.10
焦磷酸二钠($Na_2H_2P_2O_7$)	1.36	1.04	1.14	1.36	1.41	1.48	1.51	1.53	1.54
偏磷酸钠($NaPO_3$)	2.77	4.76	4.62	4.78	5.39	5.51	4.85	5.54	5.64
磷酸氢钙($CaHPO_4$)	3.64	4.72	10.80	15.00	—	14.70	20.30	24.80	22.70

* 推测的数字。

80.3万吨。而在此期間內合成洗滌剂的消費量却从1.4万吨增加到110.9万吨。1959年合成洗滌剂占洗滌剂总数的75.1%，1960年第一季度占76.3%。英国、法国、意大利、比利时及其它国家中合成洗滌剂的产量和消費量也都急剧上升[1,9-13]。

多数合成洗滌剂內含三聚磷酸鈉10—50%，个别洗滌剂中含85%左右[7,8]。

三聚磷酸鈉和合成洗滌剂的生产在苏联也得到广泛发展。根据长远规划指标，到1965年50%油脂肥皂将用合成洗滌剂代替，到1970年将全部代替，考虑到国民經济其它各部門需要量时，規定1965年为30万吨，1970年为45万吨[14]。其中主要是三聚磷酸鈉，故它的产量将不断增长。

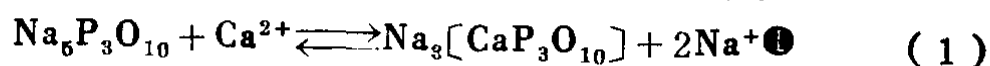
脫水磷酸盐作为合成洗滌剂活性組份以及在其它方面的作用是由于它具有下列重要性质[7,15]，

(1) 有与碱土金属和重金属的离子生成絡合物的能力，因而可消除水的硬度，使碳酸盐和鈣皂溶解；由于生成了絡合物，鉄盐之危害作用即可消除。

(2) 有胶溶許多难溶化合物的悬浮体（其中包括顏料）的能力，从而使溶液中的污垢呈細微的分散状，而不致沉积于紡織品的纖維上。

(3) 有調节介质 pH 值的性能；同时，聚磷酸盐能略微增强介质的碱性，焦磷酸盐則能大大增强介质的碱性。

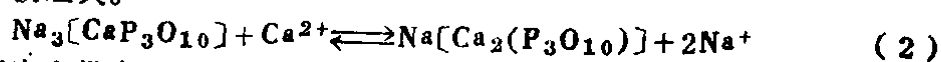
脫水磷酸盐有生成絡合物的能力，如下式所示：



其特性列于表 2（室溫下每100克磷酸盐中的克数）。

三聚磷酸鈉具有抑制碳酸鈣沉淀的性质，同时生成棉絮状 CaCO_3 沉淀或三聚磷酸鈣絡合物，而不形成对纖維有害的带有尖

① 按反应 (1) 生成易溶的并能与第二个 Ca^{++} 离子按下列反应生成絡合物的假設未被証实。



因为事实上带有两个鈣离子的化合物并不溶解，而是析出沉淀。

表 2

磷 酸 盐	Ca	Mg	Fe
六偏磷酸钠	19.5	2.9	0.031
四聚磷酸钠	18.5	3.8	0.092
三聚磷酸钠	13.4	6.4	0.184
焦磷酸四钠	4.7	8.3	0.273

角的晶体。

高浓度的三聚磷酸钠可作为腐蚀的抑制剂；它对皮肤无影响。焦磷酸钠能腐蚀金属，有表面活性剂存在时尤甚，因为表面活性剂会破坏金属表面的钝化性。焦磷酸钠单独存在或在强碱介质中与表面活性剂混合时均对皮肤起破坏作用。加硅酸盐或有机抑制剂能抑制脱水磷酸钠的腐蚀性[17]。

在洗涤剂配料中采用焦磷酸钠的同时，必需加其它脱水磷酸盐。焦磷酸钠的重要特性是：能减低合成洗涤剂的结块性，稳定含氧的漂白剂（高硼酸盐和过碳酸盐）等。

六偏磷酸钠（磷酸盐玻璃）的主要缺点是吸水性强，具有解聚作用（例如，分解成三偏磷酸钠）和水解性（水化为正磷酸盐）。由于这些缺点，使它在合成洗涤剂工业及其它部门中的应用受到限制。六偏磷酸盐在脱水磷酸钠中吸水性最强（当空气的相对湿度为79.4%时，它在144小时内能吸入本身重量的22%的水）；四聚磷酸钠 $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ 的吸水性也很强（在上述条件下它吸水15.4%[7,18,21]）。

三聚磷酸钠特别是焦磷酸钠的吸水性则低得多（它们的吸水率分别为3.7%和2.7%）[7]。

在水溶液中，脱水磷酸钠产生再水化作用而生成正磷酸盐作为分解最终产物的倾向性（100°C，pH=7）示于表3[7,21]。

在强酸和强碱介质中，偏磷酸盐的水化作用要比三聚磷酸钠和焦磷酸钠进行得强烈。六偏磷酸钠的热稳定性不好，三聚磷酸

表 3

加 热 时 间, 小 时	P ₂ O ₅ 形态的磷酸盐的含量, %		
	焦 磷 酸 鈉	三聚磷酸鈉	偏 磷 酸 鈉
2	3.3	5.7	1.8
5.5	8.4	15.0	5.0
8	11.3	18.0	7.5

鈉良好, 焦磷酸鈉极好。

脱水磷酸鈉除用于合成洗涤剂工业外, 还越来越广地应用于国民經济的其他部門中: 如油脂肥皂的生产, 工业上和家庭中机器洗涤时的清洗剂, 浮选中富集各种矿石和其它选矿过程中; 用来軟化动力装置和生产装置中的水, 以及处理城市和工业用水以防止沉淀沉降和管道腐蝕; 用于皮革工业和紡織工业中 (皮革的鞣制, 防止紡織品上生成鈣皂, 洗涤粘胶纖維、絲、毛以及各种紡織品的染色); 用于食品工业的各个部門中 (生产香腸、奶酪、面包、糖果、干酪, 处理蔬菜 and 水果, 做面粉的添加物); 用于生产水泥、二氧化鈦; 作为顏料; 作高岭土、碳酸鈣和其它悬浮体的活性分散剂; 用于鈷凿石油井和井 (减低鈷探悬浮体粘度); 作为烷基化过程或聚合等过程的催化剂; 用于照相和医学上; 用于电解过程中; 用于提炼石油产品; 在过氧化氢溶液中作稳定剂; 用于合成橡胶和塑料生产中; 处理金属时作切割液和潤滑剂等等[7, 15, 23—27, 39, 40, 72, 73]。

磷酸盐生产中最主要的半成品为正磷酸, 它的制备主要有两种方法:

(1) 燃烧元素磷生成所謂电热法磷酸——高純度和高浓度产品 (通常含P₂O₅約62%);

(2) 硫酸萃取法, 又称酸法或“湿法”, 制出所謂萃取磷酸, 浓度稀 (20—33%P₂O₅), 并含有杂质。

从表 1 可以看出: 美国在1951年以前两种磷酸生产方法几乎平分秋色, 以后的年代中萃取法才开始占优势, 但这并非是利用

萃取磷酸制备磷酸盐，而主要是由于高效磷肥的生产有了极大增长，同时在加工萃取磷酸时还可回收副产品——主要是鈾。

目前磷酸盐生产中采用电热法磷酸和萃取法磷酸均具有成效。美国主要用电热法磷酸。用电热法磷酸生产的磷酸盐约占75—80%（16个企业）；而使用萃取法磷酸生产的磷酸盐约占20—25%（4个企业）〔38〕。在西欧，由于磷和电热法生产磷酸不够发达，故主要用萃取法磷酸生产磷酸盐。

苏联在磷酸盐生产中，特别是三聚磷酸鈉的生产中上述二法均被采用。有人認為〔38〕，根据苏联欧洲部分的电力和資源（希滨磷灰石精矿）情况，在該区域内使用硫酸萃取法生产磷酸盐和高效磷肥較有前途。反之，比如在哈薩克斯坦地区，由于卡拉-塔烏和阿克丘滨斯克磷块岩含大量杂质，不宜用萃取法制取磷酸盐，因此，电热法較有前途。在此地区发展电热法的另一有利因素是在現行的七年計劃中哈薩克斯坦即将成为电源极丰富的地区之一。

采用上述两法在最佳条件下生产磷酸盐（萃取法用于处理苏联欧洲部分的磷灰石精矿，电热法用于南哈薩克斯坦的卡拉-塔烏磷块岩）的技术經濟計算表明，用此二法生产的产品成本及基建投資极为接近。

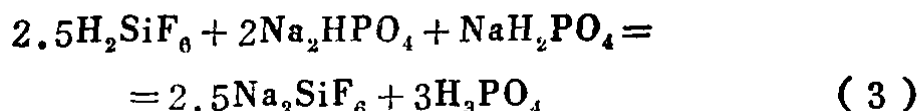
應該指出，用硫酸鈉溶液处理过磷酸鈣制取磷酸盐的方法，由于其工艺操作較复杂， P_2O_5 損耗大，早已失去其工业意义。

目前，用萃取法磷酸生产三聚磷酸鈉和焦磷酸鈉时，制得的成品的质量并不次于用电热法磷酸制得的，这是由于在工艺过程中补充了許多淨化加工产品的过程达到的。但这笔額外开支在大多数情况下是完全可以补偿的。因为萃取法磷酸在現行的电能价格下，还是比电热法磷酸便宜。

在現代化的处理萃取法磷酸制三聚磷酸鈉的工厂中，首先脫除硫酸中的氟，使成氟硅酸鈉沉淀而除去。在此过程中有时回收氟硅酸鈉，有时則不加以回收。

用第一种方法时，首先使萃取法磷酸內所含的磷石膏固体粒

子悬浮体沉淀而除去，然后用少量純碱或組份为 $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 的循环液处理，反应如下：



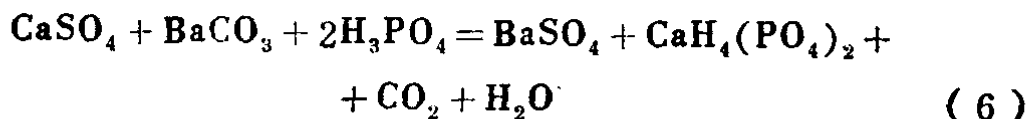
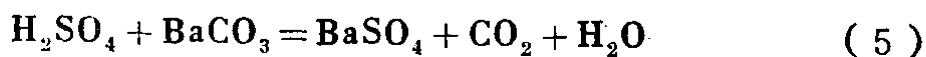
析出的氟硅酸鈉用沉淀、离心和洗滌等方法与磷酸分开，然后进行干燥。干燥的氟硅酸鈉約含 92% Na_2SiF_6 。处理浮选磷灰石精矿制得的磷酸中氟的沉淀率为 80—85%，这相当于每立方米酸中可得干氟硅酸鈉 20—23 公斤，也相当于脫氟磷酸中含氟 0.15—0.2% [41,42]。

用第二种方法时，純碱或 $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液是在磷酸萃取系統的尾部加入；在某些国外工厂內，是在萃取磷酸系統的开头加入硫酸鈉：



按第二种方法操作时，氟硅酸与磷石膏一起由酸中分离后，弃至堆积場。

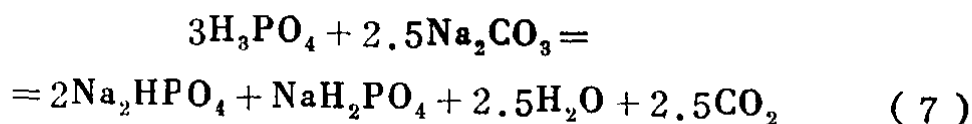
在过程的第二阶段中，除去磷酸溶液中的硫酸盐：



为了减少碳酸鋇的消耗，在萃取过程中希望制得的磷酸中硫酸盐含量尽量少，这点可用减低硫酸用量的方法达到。

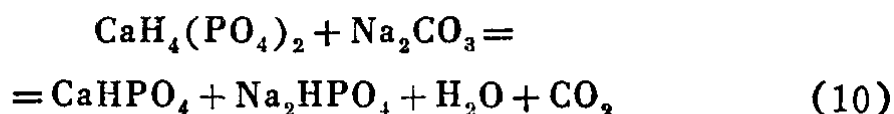
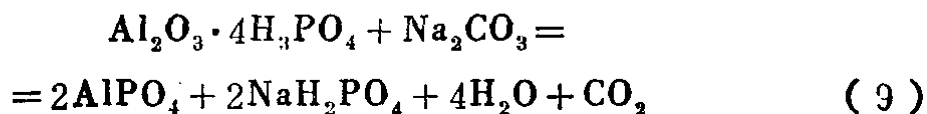
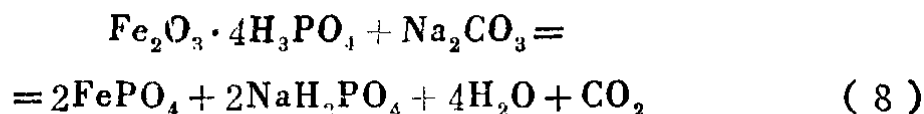
用碳酸鋇处理磷酸时，溶液中的氟也以氟硅酸鋇形态沉淀出来。

生产的下一步是用純碱中和磷酸（不分离其中所含的 BaSO_4 沉淀），生成組成为 $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 的溶液（ $\text{pH} \approx 6.5—7.0$ ）：



为了使反应进行完全，并使 CO_2 自溶液中逸出，中和是在把反应物加热的情況下进行的。此时析出的沉淀有磷酸鉄、磷酸鋁

和磷酸鈣。

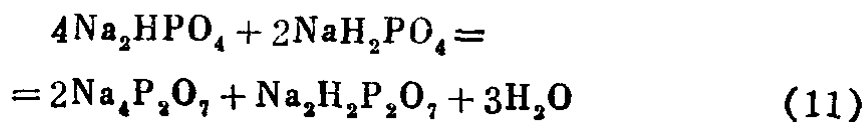


由磷块岩（如佛罗里达和摩洛哥磷块岩等）制得的萃取磷酸色深，这是由于硫酸与磷块岩中所含的有机杂质作用的緣故；而处理浮选的磷灰石精矿所制得的磷酸色浅。为了避免三聚磷酸鈉因混入其它盐类而带有顏色，在酸分解^[43]前先将磷块岩加以焙烧或在中和过程中加活性炭于反应物中。在某些工厂中为提高产品洁白度，在磷酸鈉溶液中加入少量氧化剂——过氯酸鈉、硝酸等。

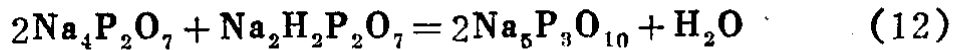
沉淀出的杂质（氟化物、硫酸盐、鉄、鋁和鈣的化合物等）用过滤和洗滌法与磷酸鈉溶液分离。将澄清的、含盐总量为25—35%的溶液蒸浓至浓度为45—60%，然后进行再澄清（控制过滤），除去蒸浓时析出的一些沉淀。由过滤器取下的沉淀以干基計算約含35% P_2O_5 ，其中大部分为檸檬酸溶性的，可作为肥料生产中的含磷組份（大多数情况下都将它預先干燥）。

将淨化过和澄清后的磷酸鈉溶液干燥，即可获得組成为 $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ 的无水均匀的混合物，然后加热使其进行分子脫水。

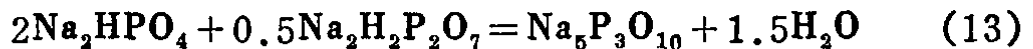
从近代研究正磷酸盐混合物脫水制备三聚磷酸鈉的反应机理来看，J.D. 麦克給耳威里、A.E. 斯科特^[44]、W. 赫尔、E. 美耶尔-休曼^[45]的研究工作是最有根据的。根据上述第一人的研究数据进行脫水反应时，生成焦磷酸四鈉和焦磷酸二鈉混合物，其反应如下：



过程的下一步中焦磷酸四鈉和焦磷酸二鈉呈固相反应，生成三聚磷酸鈉：



根据上述第二人的研究[45]，脱水初步反应結束較早，反应仅生成 Na_2HPO_4 和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ，然后它們直接进行下列反应：



按反应式(11)与(12)或(13)进行的脱水反应和生成 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 的反应在 250°C 左右即已开始，但在 300°C 以上时才进行得較完全。 600°C 后产品变軟，繼則熔化；此时 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 开始分解生成 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NaPO_3 。

尽管三聚磷酸鈉的生产发展迅速，且生产規模庞大，但純碱中和磷酸的过程（不論是萃取法或是电热法）到处都还是在間歇或半連續的条件下进行的，这是因为必需根据克分子比值 $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{P}_2\text{O}_5} = 1.67$ 严格保持規定的中和度之故。在生产情况下，此比值通常在 $1.67-1.69$ 范围内。若碱性过大，則最終产品內不需要的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 含量会增加；若中和度过小，則生成不溶性偏磷酸鈉[馬德列耳盐 (Maddrell Salt)]，后者有两种晶型：高溫型—— NaPO_3 I ($300-400^\circ\text{C}$)；低溫型—— NaPO_3 II ($230-300^\circ\text{C}$) [17, 46]。

X射綫結構分析表明[46, 47, 53]，三聚磷酸鈉有两种晶型： $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ I ——高溫型，从 $450-470^\circ\text{C}$ 到熔点(622°C)都稳定； $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ II ——低溫型，在 $450-470^\circ\text{C}$ 下稳定，但当产品为細粉状时，由相 I 轉化为相 II 的过程极慢。因此当正磷酸盐混合物脱水时，全部的相 I 在其生成时几乎以不变的形态存留于冷却产品中。虽然两种形态的三聚磷酸鈉的化学性质相同，但 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ I 在与水混合时有生成固体难溶团块的趋向，难以用它来制造合成洗滌剂。此外，它在潮湿的大气中易結块。故从实际应用来看，产品中相 I 的含量不宜过高，一般不能超过 $10-30\%$ 。

保証制得含相 I 少的三聚磷酸鈉的主要因素是物料脱水过程

的温度，此温度在实际生产中保持在350—400°C范围内。近来，为了稳定三聚磷酸钠中相Ⅰ和使正磷酸盐混合物较完全地转化为三聚磷酸钠，以及使产品中 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 和 NaPO_3 杂质减少，在溶液干燥和脱水之前都加入少量(0.5—1%)硝酸铵、尿素、胍等作为催化剂，或在产品煅烧前将5%以下的 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ Ⅰ或 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入干燥产品内[48,54]。硝酸铵也能起氧化剂的作用，把最终产品漂白。

测定三聚磷酸钠相组成唯一可靠的方法是X射线结构分析法[49—52]。近年来在工厂的条件下测定三聚磷酸钠的相Ⅰ和相Ⅱ含量，使用快速近似分析法的很多。此法是利用上述两相溶解热的差，分析时加水于产品与甘油制成的悬浮液中，观察由此造成的升温情况[53]。

在磷酸盐工业中分离磷酸钠溶液与沉淀杂质都是采用各种型式的压滤机。蒸发溶液则主要是用双效或三效真空蒸发器。

处理电热磷酸时，可以省去脱氟、脱硫酸钠、蒸发磷酸钠溶液等过程。中和此种酸时，光用水(其量根据计算决定)将其稀释至浓度为50%左右的磷酸钠溶液。溶液过滤仍须进行，但其沉淀的量显然要比处理萃取磷酸时少得多，因此其过程也简单得多。为了改善过滤操作，在悬浮体中加入少量硅藻土。

按反应(12)和(13)生成三聚磷酸钠的反应在固相中进行，因此为了使反应进行完全，进行快速干燥，不使原料混合物分层成为 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 甚为重要。这点现代工业已能适应。

目前世界上在三聚磷酸钠的实际生产中，反应产物的干燥和脱水至少有五种流程：

- (1) 在热的滚筒上干燥，所得薄片置于迴轉炉内煅烧；
- (2) 在迴轉炉内干燥和煅烧，并采用产品返料；
- (3) 在喷雾塔内干燥，然后在迴轉炉内煅烧；
- (4) 在迴轉炉内干烧和煅烧，并将溶液喷于物料层上；
- (5) 在喷雾型干燥-煅烧塔内干燥和煅烧。

在热的滚筒上干燥磷酸钠溶液时，通常采用双滚筒式干燥

器；热溶液（100℃左右）用带桨的喷雾器喷在滚筒上。滚筒（空心鑄鐵圓筒）用压力为5—8大气压的蒸汽加热，滚筒轉一圈，薄片即已干燥好。薄片干燥時間（7—30秒）由軸旋轉速度决定，此速度通常为2—8轉/分。薄片用特制刮刀自滚筒表面刮下。当含水分为5—7%时，薄片厚度約1.5—2.5毫米。滚筒干燥器的主要缺点是蒸发水的能力低；制备含水分低的物料困难；完全刮下干燥好的薄片困难，因而在滚筒表面积成厚层，大大地降低了热交换效率等。

所制得的正磷酸盐薄片大多是在迴轉炉內約400℃下向流地或并流地进行脫水，同时，为了避免炉子装料处物料积存，在轉筒表面上安装有鏈条或特制振动器具〔35,55〕。

应用返料流程时，将浓度为50—60%的磷酸鈉溶液加入臥式双軸混合器，同时加入一部分粉碎好的三聚磷酸鈉成品（返料），其量应使制得的混合物含水量在8%左右。所得湿的粒状物料加入迴轉炉內在400℃下煅烧（向流或并流），这样可以避免物料粘着于炉壁之上；进炉处物料所形成的結圈，极易为安装在炉子加料端的短鏈击碎。产品由炉子出来后进行冷却、磨碎和篩分。此流程的缺点是大量热的返料在系統中循环，必須将它冷却，因而热量損耗較大〔56,57〕。

图1所示为上述生产三聚磷酸鈉的第三种流程，它用于美国弗納德（俄亥俄州）地方佛吉尼亚—卡罗萊納公司的工厂中〔58, 59〕。浓度为75% H_3PO_4 的电热法磷酸由貯槽1送入反应器3，同时不断地将碳酸鈉（从貯槽2）、水和蒸汽送入反应器3。所得之磷酸鈉溶液加入間歇操作的反应器5。在反应器5中达到所需浓度和pH值（ $Na_2O:P_2O_5=1.67$ ），然后送入过滤器6中澄清之。澄清液經中間貯槽7用泵8噴入干燥-煅烧炉（旋轉炉）9中。炉內用噴嘴送入气体或石油借其燃烧所生成的热以加热。

环状挡板将旋轉炉分成火焰段和加热段。在火焰段形成干燥料层，此料层由于圓筒旋轉不断移至加热段，在加热段中物料最終脫水，而轉化为三聚磷酸鈉。在火焰段中与物料并流的气体的

温度为500—600°C，加热段出口处约350°C。冷却筒10与炉连成一体；由冷却筒出来的粒状产品在研磨机12中磨细。炉内带出的少量粉料在旋风分离器11中回收。反应器内逸出之 CO_2 用进入反应器3的水，在气体洗涤器4内洗涤。

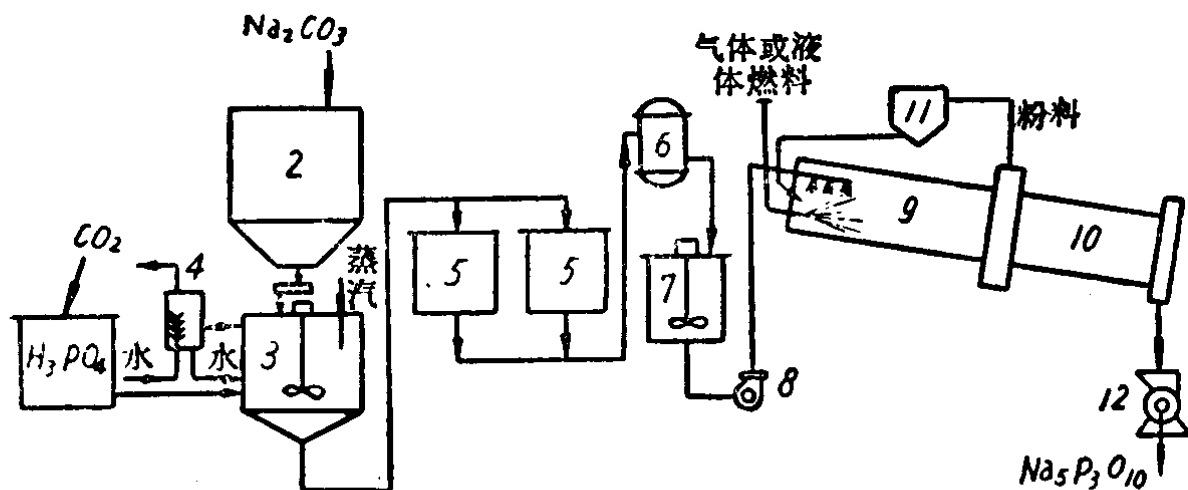


图1 在旋转炉内干燥溶液和煅烧并将溶液喷于料层上的三聚磷酸钠的生产流程

1—磷酸储槽；2—碳酸钠贮斗；3—反应器；4—气体洗涤器；
5—中和反应器；6—过滤器；7—溶液贮槽；8—泵；9—干燥-煅烧炉；
10—冷却器；11—旋风分离器；12—研磨机

比较完善的三聚磷酸钠生产流程是在塔内将溶液喷雾干燥。例如，在杰弗森维尔（美国印第安纳州）地方锡厄化学公司年产7.5万吨^[60]的工厂中，喷雾干燥器为一圆筒，其直径为6.6米、高17.1米。置于干燥器上部的带有气体喷嘴的卧式燃烧器，每小时放出的热量足以蒸发10吨以上的水。温度为400—700°C的气体通入喷雾塔上部；同时用泵在42个大气压下将正磷酸盐的溶液喷入，其量为4.5—8.2吨/小时（以干燥物质计算）。含水分5%以下的干燥产品不断由干燥器下部取出。废气经过干、湿分离器，回收带出的固体粒子，回收率达99%。喷雾干燥器除高温段由不锈钢制成外其余皆由软钢制成。由干燥器出来的正磷酸盐混合物在回转炉内脱水。

生产三聚磷酸钠的另一流程是将干燥、脱水和冷却结合在一个单元设备内进行。此流程已在维尼茨克过磷酸钙厂中实

現[61,62]。如图 2 所示。干燥-煅烧炉 4 为一圆塔,上部装有气动喷雾器,下部有四块固定的板:两块煅烧用,两块冷却用(板中间有冷水循环)。喷雾用的、预先蒸浓的溶液(浓度约 60%)用向流的热气进一步浓缩并干燥,所得干燥物料(无水正磷酸盐混合物和部分脱水产品)在第一、二两块煅烧板上最后脱水后,即在下面的冷却板上冷却。在板上搅拌、下料和从设备卸料都用刮刀进行。刮刀借总轴传动。燃烧器 7 用天然气为燃料,燃烧气经风口带 8 进入煅烧段和干燥段。煅烧板之间的气体温度为 500—520°C,干燥器出口为 180—200°C。

另外还有一种制造三聚磷酸钠的喷雾干燥-煅烧塔的结构也是众所周知的。它的热气由两处引入:干燥段上部,与喷射溶液并流而入;而在下部(煅烧段),则与板上移动的物料向流引入。气体从塔的中部引出[63]。

用上述各种流程所制得的商品三聚磷酸钠的质量都极相近。产品磨细和过筛后为白而细的粉末,其假比重为 0.5—0.9 吨/米³。产品中 P₂O₅ 总含量为 56—57%; Na₅P₃O₁₀ 为 90—94%; Na₄P₂O₇ 为 3—10%; NaPO₃ 为 1—3%; 不溶于水的杂质为 0.05—0.2; pH=9.2—9.9。

三聚磷酸钠溶于水并结晶时可得六水合物 Na₅P₃O₁₀·6H₂O。关于此种产品的性质、它的分析情况以及水化和脱水等问题,近年来进行了许多研究工作[49,64—67]。

生产焦磷酸四钠所用的设备往往和生产三聚磷酸钠的设备相同。所不同者仅工艺条件有所变化(原料溶液中 Na₂O:P₂O₅ 的分子比为 2.0; 溶液浓缩至浓度 48% 左右; 产品在 500°C 以上煅烧等)。由一个生产过程转至另一生产过程需数小时[60,68]。

焦磷酸二钠(酸性焦磷酸钠)是将磷酸二氢钠脱水制得; 采用与生产三聚磷酸钠和焦磷酸四钠类似的干燥溶液和煅烧物料的过程, 例如: 返料过程和喷雾干燥等。焦磷酸二钠的生产特点是脱水反应的温度范围很窄——在 220—250°C 之间。

