



教育部高职高专规划教材

精细磷化工技术

► 冉隆文 主编



化学工业出版社

教材出版中心

26.3

0

教育部高职高专规划教材

精细磷化工技术

冉隆文 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

精细磷化工技术/冉隆文主编:—北京:化学工业出版社, 2005. 5
(教育部高职高专规划教材)
ISBN 7-5025-6571-X

I. 精… II. 冉… III. 磷-化工产品
IV. TQ126.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 015838 号

教育部高职高专规划教材

精细磷化工技术

冉隆文 主编

责任编辑:蔡洪伟 于 卉

责任校对:边 涛

封面设计:于 兵

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14½ 字数 352 千字

2005 年 4 月第 1 版 2005 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6571-X/G·1697

定 价: 30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

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

内 容 提 要

本书是根据相关学校磷化工教学和企业磷化工人才培训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科普读物。本书提取磷化工中精细磷酸盐、磷化物及其衍生物部分作为主要内容，共分四篇十三章。第一篇介绍了精细磷化工产品的用途及应用；第二篇分别介绍了各种重要无机磷酸盐及磷化合物的性质、生产原理和生产方法，对较为重要和典型的磷酸盐品种，如磷酸钠盐、磷酸钙盐的生产过程，进行了较为详尽的叙述；第三篇则将含碳磷化合物综合在一起，介绍各种重要含碳磷化合物的性质、生产原理和生产方法，重点对几种重要而常用的含磷农药的生产进行了叙述；第四篇则对磷化工企业的“三废”治理和综合利用进行了较为详细的阐述。

本书叙述较为详细、语言通俗易懂、便于自学，主要供学校学生和企业基层生产技术人员及生产管理人员使用和参考。

目 录

第一篇 总 论

第一章 磷化工发展概况	1
第一节 磷、磷酸及磷化合物发展简史	1
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
第二章 磷化合物在国民经济中的地位和作用	9
第一节 磷化合物在洗涤剂生产中的应用	9
一、磷化合物在洗涤剂中的应用	9
二、含磷洗涤剂的去污机理和功能	10
第二节 磷化合物在饲料中的应用	12
一、饲料磷酸盐简介	12
二、饲料磷酸盐的功效、饲用要求及主要配方	12
三、饲料磷酸盐的品种和发展前景	13
第三节 磷化合物在食品饮料中的应用	14
一、磷化合物在食品饮料生产中的应用	14
二、食品磷酸盐的主要品种	16
第四节 磷化合物在水处理中的应用	16
一、水处理的重要性	16
二、磷酸盐的缓蚀和阻垢机理	17
三、磷酸盐在水处理剂中的应用	18
四、磷酸盐在水处理中的应用前景	20
第五节 无机磷化合物在金属表面处理、电镀中的应用	20
一、金属表面处理简介	20
二、磷酸盐在金属表面处理中的应用机理和配方	21
三、磷酸盐在化学镀镍中的应用	23
第六节 无机磷化合物在涂料、建材、搪瓷等中的应用	24
一、无机磷化合物在涂料中的应用	24
二、磷化合物在建材中的应用	26
三、磷化合物在玻璃、搪瓷中的应用	26

第七节 磷化合物在其他方面的应用	27
一、磷化合物在医药中的应用	27
二、磷酸盐在催化剂、离子交换剂、石油化工、地质钻探中的应用	28
三、磷化合物在阻燃剂、灭火剂中的应用	28
四、磷化合物在其他新领域的应用	29

第二篇 典型无机磷化合物的生产

第三章 磷化合物生产的原料	31
第一节 磷矿	31
一、磷矿的分类	31
二、磷矿的性质	32
三、中国磷矿资源的特点与现状	32
四、工业对磷矿的质量要求	32
第二节 湿法磷酸	33
一、湿法磷酸的生产方法	34
二、湿法磷酸的净化	34
第三节 热法磷酸	38
第四节 过磷酸	38
第四章 正磷酸盐	40
第一节 正磷酸钠盐	40
一、正磷酸钠盐的物理化学性质	40
二、正磷酸钠盐的生产原理和相图	41
三、正磷酸钠盐的生产方法	45
四、正磷酸钠盐生产的主要设备	51
第二节 正磷酸钾盐	55
一、正磷酸钾盐的物理化学性质	56
二、正磷酸钾盐的生产原理和生产方法	57
第三节 正磷酸钙盐	66
一、正磷酸钙盐的性质	67
二、正磷酸钙盐的生产原理	68
三、正磷酸钙盐的生产方法	71
四、正磷酸钙盐生产的主要设备	76
第四节 正磷酸铵盐	77
一、正磷酸铵盐的物理化学性质	77
二、正磷酸铵盐的生产原理	78
三、正磷酸铵盐的生产方法	79
四、正磷酸铵盐生产的主要设备	81
第五节 正磷酸铝盐	82
一、正磷酸铝盐的种类及性质	82
二、正磷酸铝	83

三、磷酸二氢铝	85
第五章 缩聚磷酸盐	87
第一节 缩聚磷酸盐基础理论	87
一、缩聚磷酸盐的分类和结构	87
二、缩聚磷酸盐的加热生成历程	88
三、缩聚磷酸盐的主要性质	89
第二节 焦磷酸钠盐	92
一、焦磷酸钠盐的物理化学性质	92
二、焦磷酸钠盐生产的化学原理	94
三、焦磷酸钠盐的生产方法	94
四、焦磷酸钠盐生产的主要设备	97
第三节 其他焦磷酸盐	98
一、焦磷酸钾	98
二、焦磷酸钙	100
第四节 聚磷酸钠盐	102
一、聚磷酸钠盐的种类	102
二、三聚磷酸钠	103
第五节 其他聚磷酸盐	110
一、聚磷酸钾	110
二、聚磷酸铵	111
三、聚磷酸铝	112
第六节 偏磷酸盐	112
一、偏磷酸盐的生成机理	112
二、长链状结晶偏磷酸盐	113
三、六偏磷酸钠	113
第六章 次、亚磷酸盐	117
第一节 概述	117
第二节 次磷酸盐	117
一、次磷酸及其盐的物理化学性质	117
二、次磷酸盐的生产原理	120
三、次磷酸盐的生产方法	121
第三节 亚磷酸盐	125
一、亚磷酸及其盐的种类和性质	125
二、亚磷酸及其盐的生产原理和生产方法	127
第七章 其他磷酸盐	129
第一节 磷酸铁、钴、镍盐	129
一、磷酸铁	129
二、磷酸钴	130
三、磷酸镍	130
第二节 磷酸锰、铬盐	131

一、磷酸锰	131
二、磷酸铬	133
第三节 磷酸铅、锌盐	133
一、磷酸铅	133
二、磷酸锌	135
第四节 磷酸复盐	136
一、尿素磷酸盐	136
二、氯化磷酸钠	139
三、单氟磷酸钠	141
第五节 磷酸锆、钛以及复杂成分磷酸盐	142
一、磷酸锆	142
二、磷酸钛	143
三、复杂成分磷酸盐	144
第八章 磷化物	147
第一节 卤化磷	147
一、三卤化磷	147
二、五卤化磷	149
第二节 氧化磷	151
一、三氧化二磷 (P_2O_3 或 P_4O_6)	151
二、五氧化二磷 (P_2O_5 或 P_4O_{10})	151
第三节 硫化磷	152
一、三硫化四磷 (P_4S_3)	153
二、五硫化四磷 (P_4S_5)	153
三、七硫化四磷 (P_4S_7)	153
四、十硫化四磷 [P_4S_{10} (或 P_2S_5)]	154
第四节 磷酰卤	154
一、磷酰氯 (三氯氧磷) ($POCl_3$)	154
二、其他均式磷酰卤化合物	155
第五节 硫代磷酰卤	155
一、硫代磷酰氯 (三氯硫磷) $PSCl_3$	155
二、其他均式硫代磷酰卤	156
第六节 金属磷化物	156
一、概述	156
二、I A 和 II A 族金属磷化物	157
三、III A 族、铜系和铜系金属磷化物	157
四、II B 和 IV A 族金属磷化物	158
五、过渡金属磷化物	158

第三篇 有机磷化合物

第九章 含磷-碳键化合物	160
--------------	-----

第一节 概述.....	160
第二节 磷和磷盐.....	160
一、磷.....	160
二、磷盐.....	162
第三节 磷酸及其衍生物.....	163
一、烷基磷酸.....	163
二、烷基磷酸酯.....	166
三、烃基氧磷.....	167
第十章 磷酸酯和亚磷酸酯.....	168
第一节 概述.....	168
第二节 亚磷酸酯.....	168
一、亚磷酸酯的性质.....	169
二、亚磷酸酯的生产方法.....	170
三、重要亚磷酸酯的产品及其应用.....	172
第三节 磷酸酯.....	173
一、磷酸酯的结构及性质.....	173
二、磷酸酯的生产原理和生产方法.....	174
第四节 硫代磷酸酯.....	178
一、硫代磷酸酯的生产原理.....	178
二、硫代磷酸酯的生产方法.....	180
第五节 焦磷酸酯和多磷酸酯.....	181
第十一章 过渡金属有机磷(Ⅱ)配合物.....	183
第一节 概述.....	183
一、配合物.....	183
二、配合催化.....	183
第二节 过渡金属有机磷(Ⅲ)配合物.....	184
一、有机磷(Ⅲ)配体.....	184
二、过渡金属有机磷(Ⅳ)配合物.....	186
第三节 过渡金属有机磷(Ⅲ)配合物在配合催化中的应用.....	186
第十二章 有机磷农药.....	188
第一节 概述.....	188
一、有机磷农药工业的发展概况.....	188
二、有机磷农药的分类与命名.....	188
三、有机磷农药制备的主要化学反应类型.....	190
第二节 杀虫剂(含杀磷剂).....	191
一、甲基对硫磷.....	191
二、敌百虫.....	193
三、敌敌畏.....	195
第三节 杀线虫剂.....	196
一、克线磷.....	197

二、灭克磷·····	198
第四节 杀菌剂·····	199
一、稻瘟净·····	199
二、甲基立枯磷·····	200
第五节 含磷除草剂·····	201

第四篇 磷化工“三废”治理和综合利用

第十三章 “三废”治理和综合利用·····	203
第一节 黄磷生产中“三废”的治理和利用·····	203
一、黄磷尾气中一氧化碳的利用·····	203
二、磷泥的回收与利用·····	205
三、磷铁·····	206
四、黄磷炉渣的利用·····	206
五、黄磷废水处理·····	207
第二节 氟的回收和利用·····	207
一、氟的回收·····	207
二、氟吸收液的利用·····	208
第三节 磷石膏的处理与综合利用·····	212
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·····	215
一、焚烧处理法·····	215
二、生物处理法·····	216
三、物理法·····	216
四、臭氧降解法·····	216
五、水解法·····	217
六、湿式氧化法·····	217
第五节 伴生元素的回收·····	218
一、铀的回收·····	218
二、镧系元素的回收·····	219
三、铈、碘和其他元素的回收·····	219
参考文献·····	220

第一篇 总论

第一章 磷化工发展概况

第一节 磷、磷酸及磷化合物发展简史

磷、磷酸、磷化物、含磷有机物及磷酸盐是化学工业的一个重要组成部分。自 17 世纪中叶发现磷元素以来, 现已有二百多年的历史, 磷在现代化学工业中占有相当重要的地位和作用。

磷是 1669 年由德国 Hennig Brand 首先发现的, 以后有许多学者对其制备方法进行了大量研究。在 1737 年以前, 磷的制备方法一直是保密的。

磷有三种同素异形体, 黄磷、赤磷、黑磷。以黄磷(又称白磷)最重要, 它是制备赤磷和磷化合物的原料。黄磷最早是在 1830 年用骨灰、硫酸和炭进行小规模生产制出的; 以后又进行了一些其他方法的尝试, 直到 1888 年英国的 James Burgess Redman 才首先试用电炉法生产出了黄磷。1890 年 Albright 和 Wilson 二人利用 Redman 的专利建立了一台单相悬吊式电极电炉生产黄磷, 而世界上第一台工业磷电炉是 1891 年在法国 Coignet 开始运转的。以后经过不断改进, 1914 年美国建成了一台 $4000\text{kV}\cdot\text{A}$ 的黄磷电炉, 成为当时世界上容量最大的黄磷电炉。到 20 世纪 60 年代以后, 许多国家相继建成了 $90000\text{kV}\cdot\text{A}$ 的电炉, 为磷化物和磷酸盐的生产奠定了良好的基础。

除了电炉法黄磷以外, 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。

1960 年以后, 前苏联研究了天然气还原制磷, 但至今仍未实现工业化。

热法磷酸是生产磷酸盐的重要中间原料。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。

热法磷酸的发展, 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、水合后制得磷酸。二段法是先经电炉法制得黄磷, 再对黄磷进行氧化、水合, 制得热法磷酸。由于二段法制得的产品质量优良, 现今已为世界各国普遍采用。

二段法热法磷酸生产, 又分为燃烧、水合在同一设备中进行和分开进行的两种流程。

燃烧水合在同一设备中进行的流程, 于 1925 年由德国 I. G. Farben 公司提出; 燃烧、水合在分开设备中进行的流程主要在美国采用。

湿法磷酸比热法磷酸产量大得多, 其产品主要用于生产化肥。其中约 20% 左右(或更多)用于制造磷酸盐。湿法磷酸于 1850 年开始小量生产, 德国于 1870~1872 年间第一次实现工业化。现在广泛采用的二水硫酸钙法, 是 1900 年开始的, 当时主要用于生产过磷酸钙。1972 年美国 Stouffer 化学公司开发了用湿法磷酸生产食品级磷酸的生产方法。据报道, 现在已有以湿法磷酸为原料, 可以生产出医药级甚至电子工业级的磷酸或磷酸盐产品。由于能

源的短缺,湿法磷酸越来越多地用作精细磷化工生产的原料,越来越显示出其优越性和竞争力。

早期的湿法磷酸均采用间歇法生产,直至1915年引进了连续过滤器,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进步的、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。后来主要是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。

过磷酸是磷酸(H_3PO_4)含量超过100%的一种磷酸,其中含有部分聚合磷酸。由于其浓度高、腐蚀性小、凝固点低,可用于制聚磷酸铵和液体肥料,故发展很快。过磷酸可由湿法磷酸和热法磷酸制得。

第二节 精细磷化工发展概况

一、世界精细磷化工发展概况

磷酸盐中研究较早的是正磷酸钠盐,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、制法进行了许多研究。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。

正磷酸钾盐因主要用于医药、肥料以及电子材料而得到发展。

正磷酸铵盐主要用作肥料,在工业上,20世纪60年代后大量用作阻燃剂、灭火剂以及食品添加剂、饲料添加剂等。

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,以及禽流感病疫的流行,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方面获得广泛应用。

其他正磷酸盐如正磷酸锌、正磷酸铝等,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、调节pH能力等,因此在水处理和洗涤剂等方面得到大量应用,且还向食品、钻井、电子等许多方面扩展。

缩聚磷酸盐包括焦、偏、聚、超磷酸盐,也常称为“分子脱水磷酸盐”。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。并且通过近年来的研究证明,造成富磷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河流湖泊等,而由于洗涤剂而造成的水中磷增加只占10%~20%。亚、非等发展中国家还在普遍使用含磷洗衣粉,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,其产量正在得到恢复和提高。

有机磷化合物的生产则主要是因其在农药、水处理、医药、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、磷酸锆类无机离子交换

剂、磷酸铝系分子筛等近年来发展也很快。

近几年来,国内外磷化工生产由于磷化工产品销售形势逐渐转好而复苏起来。究其原因,一是因为西方国家特别是美国经济的复苏,增加了磷产品的销售;二是因为各公司的积极兼并重组,对磷化工产业格局进行了调整。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转成了高效复合肥,并正向高效、高浓、多元复合肥、有机复合肥、生物肥料、精细肥料方向发展;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、功能材料方向发展。

目前全世界生产的无机磷化合物有 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,中国通过近几十年来的发展,目前有 80 多个品种。全世界生产的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。

日本著名磷化学专家金泽孝文 1983 年就曾预言过,今后磷化工将由肥料向材料发展。20 多年来国内外磷化工的发展证实了这个观点的正确性。特别是发达国家,磷化工正从普通的初、中级产品生产,向高附加值的精、尖和特殊用途的产品生产发展。

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/年普钙生产,其他省市均没有磷肥生产,磷的精细化工更是空白。后来随着国民经济发展的需要,才慢慢地有了自己的磷化工产业。20 世纪 50 年代初仅能生产磷酸氢二钠、磷酸铵、马日夫盐等三个产品,60 年代后可生产正磷酸钠盐、钾盐、钙盐、锌盐以及聚磷酸钠盐、钾盐等 26 个品种。80 年代中国已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,基本上各省市均有 1~3 个品种。90 年代末以来,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在品种、产量和出口创汇方面占有重要的地位。目前磷化工企业总数在 500 家以上,磷化工产品的生产能力在 600 万吨/年以上,年产量约 400 万吨/年,有 80 多个品种,100 多种规格。从生产能力和产量上看中国虽是磷酸盐大国,但却不是磷酸盐强国,生产上存在有下列问题。

① 生产规模小。国内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。中国仅有 80 多种,基本上都是中、低端产品,与世界水平的差距相当大。

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,有的省达 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。

④ 工艺水平低、技术落后。除个别大企业外,技术大多停留在国外 20 世纪 40~60 年代的水平上。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、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。西藏科创投资管理公司与成都华翎磷制品公司共同开发的 2000 吨/年专用级次磷酸钠生产技术,使其成为仅中、美、日三国仅能生产该产品的制造商;中国首条具有自主知识产权的六氟磷酸锂(生产手机电池用)生产线在山东肥城市兴泰化工厂建成投产,使中国成为继美、俄、日等少数几个国家之后掌握该技术的国家。

中国磷酸盐行业面临的问题是需开发新产品、增加产品规格、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。进入 21 世纪以来,随着科技的进步,中国的磷化工产业将进入到一个绝佳的发展时期。

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较多,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化工材料三类进行介绍。

一、无机磷化工产品

磷与氧或磷与其他元素结合构成了多种含磷无机化合物。由于磷的氧化程度不同,又构成了多种含氧磷酸及盐,分类见表 1-1。

表中正磷酸(H_3PO_4)为最简单的磷的含氧酸,其磷酸根为磷与氧结合构成的四面体。

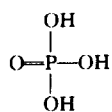
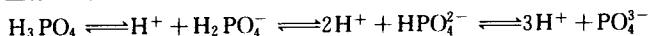


图 1-1 正磷酸分子结构

纯磷酸为无色结晶性固体(熔点 42.35°C),极稳定, 350°C 以下无氧化能力。商品磷酸为含 H_3PO_4 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。

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 0.01~0.1 的磷酸,在 25°C 时的离解常数为:

$$K_{a1}=7.51\times 10^{-3}, K_{a2}=6.33\times 10^{-8}, K_{a3}=4.73\times 10^{-13}.$$

次磷酸及盐为强还原剂,次磷酸为一盐基强酸($\text{p}K_a=1.2$),加热后分解成 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。

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 70.1°C ,酸性比正磷酸强,有氧化性、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。连二磷酸可看作是缩聚磷酸的一种,对氧化剂、还原剂稳定,溶液加热分解为亚磷酸和正磷酸。

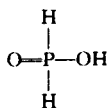


图 1-2 次磷酸分子结构

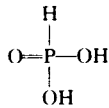


图 1-3 亚磷酸分子结构

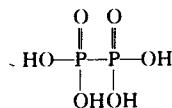


图 1-4 连二磷酸分子结构

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
			单盐	$Ca_3(PO_4)_2$ $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
		磷 酸 盐	正盐 酸式盐	$Na_4P_2O_7$
			缩聚盐	$Na_5P_3O_{10}$ $Ca_4P_6O_{19}$ $(NaPO_3)_n$
			链状(聚)	短链 低聚 长链
			环状(偏)磷酸盐	网状分枝结构
			超磷酸盐	$Mg_2(PO_3)_4$
			含氮磷酸盐	$NH_4HPO_3NH_2$
	非 结 晶 物	其他磷化物	金属磷化物 磷-卤化合物, 磷-硫化合物	GaP $P_2S_5, PCl_3, PNCl_2$
		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
氧 化 值 为 4 以 下 的 化 合 物	混 (复) 合 物	固熔体 夹杂化合物 复合肥料 复合材料 泥浆类		$Ca_3(PO_4)_2-Ca_2SiO_4$ $Zr(HPO_4)_2$ +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	次磷酸及盐(P^1-)	HPH_2O_2 或 $H[H_2PO_2]$
	2, 4	3	亚磷酸及盐(P^3-)	H_2PHO_3
		3	焦亚磷酸及盐(P^3-O-P^3-)	$H_2P_2H_2O_5$
		4	连二磷酸及盐(P^4-P^4-)	$H_4P_2O_8$
		2, 4	P^2-P^4 -酸及盐	$H_3P_2HO_5$

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。

缩聚磷酸及其盐类, 包括焦磷酸、偏磷酸、聚磷酸、超磷酸等。在过磷酸中 (H_3PO_4 含量大于 100%), 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, 长链状聚磷酸根的比例越大。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

$M_2O/P_2O_5=R$	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	$M_{n+2}P_nO_{3n+1}$	链状结构 ($n > 1$)
$R=1$	偏磷酸盐	$(MPO_3)_n$	环状或极长链状结构 ($n > 2$)
$0 < R < 1$	超磷酸盐	$xM_2O \cdot yP_2O_5$ ($0 < x/y < 1$)	链状及环状物相互结合的结构
$R=0$	五氧化二磷	$(P_2O_5)_n$	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。焦磷酸盐、三聚磷酸盐、四聚磷酸盐等为链状, 在链状分子中 P—O—P 键的数目 (N_P) 比磷原子数 (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: $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 。

在环状磷酸盐分子中, 磷原子数与 P—O—P 键的数目相等。所以环状磷酸盐分子的一般式为: $(MPO_3)_n$ 。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: $N_x = (n_P - n_M)/2$, 当 $n_P = n$ 时, $n_M = n - 2N_x$, $n_O = 3n - N_x$ 。所以含支链的超磷酸盐一般式为: $M_{n-2N_x}P_nO_{3n-N_x}$ 。将 N_x 值代入, 则得适于 R 由 0→5 的各种磷酸盐的通式: $M_{nR}P_nO_{(5+R)n/2}$ 。 $R=0$ 时, 此式变为 $(P_2O_5)_{n/2}$, 表示 P_2O_5 的聚合物; $R<1$ 时为超磷酸盐; $R=1$ 时为偏磷酸盐; $R=(n+2)/n$, 即介于 1~2 之间时为聚磷酸盐; $R=3$, $n=1$ 时则为正磷酸盐。

不同 R 值的磷酸盐各原子的最小数及结构见表 1-3。

表 1-3 不同 R 值的磷酸盐各原子的最小数及结构

$R = n_M/n_P$	n_M	n_P	n_O	可能的结构
5	5	1	5	$M_2O + M_3PO_4$
3	3	1	4	M_3PO_4
5/2	10	4	15	$M_4P_2O_7 + 2M_3PO_4$
2	4	2	7	$M_4P_2O_7$
9/5	9	5	17	$M_5P_3O_{10} + M_4P_2O_7$
7/5	7	5	16	$M_7P_5O_{16}$
6/5	12	10	31	$M_{12}P_{10}O_{31}$
1	2	2	6	$(MPO_3)_2$
2/3	4	6	17	$(M_2P_3O_8)_2O$
1/2	2	4	11	$M_2P_4O_{11}$
1/3	1	3	8	MP_3O_8
0	0	2	5	P_2O_5
聚磷酸盐 $1 < \frac{n+2}{n} < 2$	$n+2$	n	$3n+1$	$M_{n+2}P_nO_{3n+1}$
偏磷酸盐 $n_M/n_P = 1$	n	n	$3n$	$M_nP_nO_{3n}$
五氧化二磷 $0/n_P = 0$	0	n	$5n/2$	$(P_2O_5)_{n/2}$

焦磷酸盐是由氧原子连接的两个 PO_4 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。其结构简式如图 1-5 所示。

三聚磷酸根离子由三个 PO_4 四面体结合而成, 它分为 I 型、II 型及六水合物三种。其结构简式如图 1-5 所示。

四聚磷酸钠 $Na_6P_4O_{13}$ 由四个 PO_4 成链状结合而成, 在 Na_2O/P_2O_5 物质的量比为 2 以上的缩聚磷酸盐玻璃中存在。其结构如图 1-5 所示。

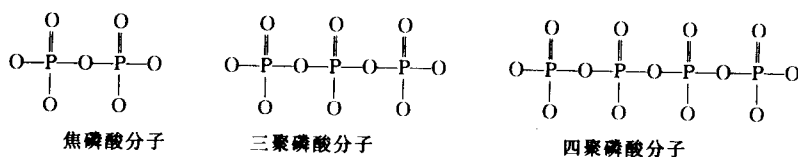


图 1-5 各种缩聚磷酸根的结构图