



磷化工概论

熊家林 刘钊杰 贡长生 主编

化学工业出版社

磷 化 工 概 论

熊家林 刘钊杰 贡长生 主编

化 学 工 业 出 版 社

• 北 京 •

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

磷化工概论/熊家林著. —北京:化学工业出版社,

1994

ISBN 7-5025-1386-8

I. 磷… II. 熊… III. 磷-化学工业-概论 IV. TQ126.3

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第02596号

责任编辑:梁虹

封面设计:杨华如

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里3号)
化学工业出版社印刷厂印刷
三河前程装订厂装订
新华书店北京发行所经销

开本850×1168¹/₃₂印张19字数534千字
1994年6月第1版 1994年6月北京第1次印刷
印数 1—2500
ISBN 7-5025-1386-8/TQ·762
定价22.00元

前 言

磷化学工业（简称磷化工）是以磷矿石为原料，经过物理化学加工制得各种含磷制品（主要包括元素磷、磷化物、磷酸及其盐、磷酸酯、有机磷农药、磷肥等）的工业，在国民经济中占有极其重要的地位。近30年来，磷化工获得了长足的进步和发展，各种新产品、新工艺、新技术、新的应用领域不断涌现，繁花似锦。国外相继出版了各种版本的磷化学化工书籍，而目前国内全面系统介绍和论述磷化工的专著比较少。为了进一步推动和促进我国磷化学工业的发展，广大磷化工行业的有识之士迫切要求编写有关介绍磷化工行业的全貌、磷化工生产技术和应用，以及磷化工发展方向的书籍。我们经过较长时间的酝酿和准备，编写了这本《磷化工概论》，奉献给广大读者。

全书以磷化工产品为主线，全面系统地论述了无机磷化工和有机磷化工产品的生产技术和应用，特别是具有较强生命力和广阔市场前景的磷系精细化工制品。应该说，集无机磷化工和有机磷化工于一书的《磷化工概论》是一个新的尝试，在国内堪称第一部；而且对于一般磷化工书中未涉及的问题在本书中也进行了专章论述。全书着重于磷化工产品的结构、性质、制备原理、生产方法、典型工艺过程和设备、产品规格和应用等方面的介绍和论述。力求取材新颖，理论联系实际。

参加本书编写工作的有：熊家林（第一章），周建昌、彭儒（第二章），郑竹人、姚鼎文（第三章），朱清武（第四章），刘安强、雷兴家、殷宪国（第五章），贡长生（第六章），包传平（第七章），张伦（第八章、第十一章），黄文芳、肖文精（第九章），单自兴（第十章），周玉兴（第十二章），贺红武（第十三章），方佑龄（第十四章），何佩蓉（第十五章），邝生鲁（第十六章）。杨里红绘制了大部分的插图。全书由刘剑杰、贡长生总审，其中刘剑杰负责有机磷化工部分的

审订，贡长生负责无机磷化工部分（包括磷化合物的检测，三废治理和综合利用）的审订。全书由贡长生统稿。向晓丽、黎慧玲、唐文红参加了编务工作。

本书的编写得到了化工部科技情报所“现代化工”编辑部，化学工业出版社的热情关怀，得到了湖北省石油化工厅、湖北省磷化工经济技术促进会、湖北省化工研究设计院、荆襄磷化学工业公司、宜昌磷化工集团公司、黄麦岭磷化工集团公司、武汉无机盐化工厂、湖北省化学研究所等单位的领导和专家的鼓励和支持，特别是蒋梁、孙鸿涛、张明、何云陔、曾春苟、黄永源、覃其贵、曾庆琪、张富荣、余克家、喻宗源等同志的具体指导，在此一并表示谢意！

鉴于磷化工包括的内容极为广泛，有关文献资料烟如大海，难以收罗殆尽。尽管我们已作了很大努力，但由于笔者的学识和水平所限，实践经验不足，片面乃至错误之处，在所难免，诚请广大读者批评指正。

编者

1993年5月于武昌

内 容 提 要

本书对我国的磷矿资源及其加工方法、磷化工系列产品的生产技术和应用领域、三废治理和综合利用等进行了全面的论述。重点阐述了磷化工重要产品的组成、结构、性质、制备原理、生产方法、典型工艺流程及设备、产品规格和用途；并对磷化工新材料、新技术、新发展作了相应的介绍。取材新颖，理论联系实际，实用性强。

本书为磷化工行业管理干部和工程技术人员，化学化工院校师生以及有志于磷化工研究和开发的科技人员的必备参考书。

目 录

第一章 绪论	1
第一节 磷化工在国民经济中的作用	1
一、在农业中的应用	1
二、在饲料工业中的应用	2
三、在食品加工中的应用	2
四、在工业水处理中的应用	2
五、在合成洗涤剂中的应用	3
六、在金属表面处理中的应用	3
七、在建材工业中的应用	3
八、在医药中的应用	4
九、在颜料中的应用	4
十、在塑料添加剂中的应用	4
第二节 磷化工产品的分类	5
一、无机磷化工产品	5
二、有机磷化工产品	7
三、磷化工材料	9
第三节 我国磷化工概况	9
参考文献	10
第二章 磷资源的地质、采矿和选矿	11
第一节 磷矿地质	11
一、我国磷矿床的成因类型	11
二、磷矿储量及其分布特征	13
三、我国磷矿资源的特点	15
第二节 磷矿开采	16
一、地下开采方法	16
二、露天开采	22
第三节 磷矿选矿	25

一、磷矿选矿概述	25
二、磷矿浮选	28
三、重介质选矿和其它方法应用于磷矿选矿	35
参考文献	39
第三章 湿法磷酸	40
第一节 磷酸的性质	40
第二节 硫酸法生产湿法磷酸	41
一、湿法磷酸生产的理论基础	42
二、湿法磷酸生产的工艺流程	49
三、工艺条件的选择和操作控制	57
四、湿法磷酸的浓缩与净化	60
第三节 盐酸法生产湿法磷酸	66
一、反应原理	66
二、IMI流程	67
三、国内盐酸法制磷酸的研究	73
参考文献	78
第四章 元素磷和热法磷酸	81
第一节 元素磷的性质和应用	81
一、磷的物理化学性质	81
二、磷的用途	82
第二节 电炉法制磷	82
一、电炉法制磷原理	82
二、工艺条件的控制	84
三、电炉法生产流程及主要设备	86
四、黄磷生产中的物料消耗	88
五、红磷生产的原理及工艺	88
第三节 热法磷酸	89
一、磷酸制备原理	89
二、生产方法及工艺控制途径	91
三、典型工艺流程及主要设备	92
四、异常生产情况的分析及安全	96
五、窑法磷酸(KPA)	96
六、磷酸脱砷	99

七、产品质量和用途	100
第四节 次、亚、聚磷酸	101
一、次磷酸	101
二、亚磷酸	102
三、聚磷酸	102
参考文献	106
第五章 普通磷酸盐	108
第一节 磷酸钠盐	108
一、磷酸钠盐的品种和性质	108
二、生产原理	110
三、生产方法	112
四、复合磷酸钠盐	118
五、磷酸钠盐生产的主要设备	122
六、产品质量标准	123
第二节 磷酸钾盐	125
一、磷酸钾盐的品种和性质	125
二、磷酸钾盐的用途	126
三、生产原理和方法	127
四、产品质量标准	136
第三节 磷酸铝盐	138
一、磷酸铝盐的种类和性质	138
二、生产原理	140
三、生产方法	141
四、用途	147
五、产品质量标准	147
第四节 磷酸锰盐	148
一、磷酸锰(Ⅲ)	148
二、磷酸锰(Ⅱ)	148
三、酸式磷酸锰	149
四、马日夫盐	153
五、产品用途和质量标准	154
第五节 磷酸钙盐	155
一、磷酸钙盐品种和性质	155

二、制备原理	156
三、磷酸钙盐生产方法	158
四、产品用途和质量标准	168
第六节 磷酸锌盐	171
一、磷酸锌盐品种与性质	171
二、生产方法	171
三、用途与质量标准	173
第七节 磷酸脲	174
一、磷酸脲的性质	174
二、磷酸脲生产过程的物理化学基础	175
三、生产方法	176
四、磷酸脲的用途	181
参考文献	181
第六章 聚磷酸盐	184
第一节 概述	184
一、聚磷酸盐的分类和结构	184
二、聚磷酸盐的重要化学性质	186
三、聚磷酸盐的转化关系	190
第二节 焦磷酸盐	191
一、焦磷酸钠	191
二、焦磷酸钾	196
三、焦磷酸钙	198
四、特殊用途的焦磷酸盐	201
第三节 三聚磷酸钠	202
一、结构	202
二、性质	204
三、制备原理	208
四、生产方法	213
五、特殊用途三聚磷酸钠的制备	219
六、产品质量标准和用途	221
第四节 长链聚磷酸盐	222
一、聚磷酸钠	222
二、聚磷酸钾	229

三、聚磷酸铵	230
参考文献	232
第七章 次磷酸盐与亚磷酸盐	234
第一节 次磷酸盐	234
一、次磷酸盐的性质	234
二、次磷酸盐的制备原理	236
三、次磷酸盐的生产方法	236
四、产品质量标准和用途	241
第二节 亚磷酸盐	242
一、亚磷酸盐的性质	242
二、亚磷酸盐的生产方法	244
三、产品质量标准和用途	244
参考文献	245
第八章 磷化物	246
第一节 卤化磷	246
一、三卤化磷	246
二、五卤化磷	249
第二节 氧化磷	251
一、三氧化二磷	252
二、五氧化二磷	253
第三节 硫化磷	255
一、三硫化四磷	256
二、五硫化四磷	256
三、七硫化四磷	257
四、十硫化四磷	257
第四节 磷酰卤	258
一、磷酰氯	258
二、其它均式磷酰卤化合物	259
第五节 硫代磷酰卤	260
一、硫代磷酰氯	260
二、其它均式硫代磷酰卤	261
第六节 金属磷化物	261
一、概述	261

二、ⅠA和ⅡA族金属磷化物	263
三、ⅢA族、铜系和铜系金属磷化物	264
四、ⅡB和ⅣA族金属磷化物	265
五、过渡金属磷化物	265
参考文献	267
第九章 含磷—碳键化合物	268
第一节 概述	268
第二节 磷和磷盐	270
一、磷	270
二、磷盐	274
第三节 磷酸及其衍生物	276
一、烷基磷酸	276
二、烷基磷酸酯	281
三、烃基磷酰卤——苯磷酰二氯	285
四、烃基氧磷	286
参考文献	286
第十章 磷酸酯和亚磷酸酯	287
第一节 概述	287
第二节 亚磷酸酯	289
一、性质	289
二、生产方法	293
三、重要品种及其应用	297
第三节 磷酸酯	303
一、性质	303
二、磷酸单酯和磷酸二酯	305
三、磷酸三酯	310
第四节 硫代磷酸酯	331
一、制备原理	331
二、生产方法	332
三、重要品种及其应用	334
第五节 焦磷酸酯和多磷酸酯	339
参考文献	342
第十一章 过渡金属有机磷(Ⅲ)络合物	343

第一节 概述	343
一、络合物	343
二、络合催化	344
第二节 过渡金属有机磷(Ⅲ)络合物	346
一、有机磷(Ⅲ)配体	346
二、过渡金属有机磷(Ⅳ)络合物	351
第三节 过渡金属有机磷(Ⅲ)络合物在络合催化中的应用	355
一、重有机化工产品的络合催化合成	355
二、精细有机化工产品的络合催化合成	360
三、叔磷对络合催化剂的修饰	362
参考文献	364
第十二章 肥料磷酸盐	365
第一节 概述	365
一、磷肥的作用	365
二、磷肥的质量指标和计算方法	365
三、我国磷肥工业的现状	368
第二节 过磷酸钙	366
一、过磷酸钙的组成和性质	366
二、普通过磷酸钙	367
三、重过磷酸钙	373
四、富过磷酸钙	379
第三节 热法磷肥	379
一、钙镁磷肥	379
二、脱氟磷肥	388
三、钢渣磷肥	387
第四节 复合肥料	388
一、磷酸铵类肥料	388
二、硝酸磷肥	400
参考文献	415
第十三章 有机磷农药	417
第一节 概述	417
一、有机磷农药工业的现状和前景	417
二、有机磷农药的分类与命名	419

三、有机磷杀虫剂的生物活性及作用机理	423
四、制备有机磷农药主要反应类型	425
第二节 杀虫剂 (含杀螨剂)	430
一、甲基对硫磷	430
二、甲拌磷	435
三、敌百虫	437
四、敌敌畏	441
五、甲胺磷	444
六、水胺硫磷	449
七、其它含磷杀虫杀螨剂	464
第三节 杀线虫剂	464
一、克线磷	464
二、灭克磷	467
三、其它含磷杀线虫剂	469
第四节 杀菌剂	470
一、稻瘟净	471
二、甲基立枯磷	473
三、三乙膦酸铝	475
四、其它含磷杀菌剂	476
第五节 含磷除草剂和植物生长调节剂	478
一、草甘膦	478
二、莎稗磷	481
三、乙烯利	483
四、其它重要含磷除草剂和植物生长调节剂	487
参考文献	487
第十四章 磷化合物新材料	488
第一节 概述	488
第二节 半导体工业用磷化物	490
一、半导体工业用试剂	491
二、磷化物半导体材料	492
三、磷化镓、磷化铟的制备	494
第三节 磷酸盐电子材料	497
一、磷酸型燃料电池	497

二、固体电解质	498
三、传感器	500
四、电光材料及压电材料	501
第四节 磷酸盐玻璃光学材料	503
一、光学玻璃	503
二、激光基质玻璃	504
三、导电玻璃	505
四、磷酸盐玻璃光导纤维	505
五、光致变色和热致变色磷酸盐玻璃	506
第五节 磷酸盐荧光材料	507
一、荧光材料	507
二、磷酸盐荧光材料	508
三、卤磷酸钙荧光材料的制备	509
第六节 磷酸盐催化剂、吸附剂及离子交换剂	511
一、磷酸盐催化剂的种类及催化反应	511
二、磷酸盐离子交换剂	515
三、新型吸附剂磷酸铝分子筛	518
第七节 磷酸盐生物医学材料	521
一、概述	521
二、生物活性玻璃	521
三、羟基磷灰石	524
四、磷酸钙陶瓷	526
第八节 聚磷腈功能材料	527
一、聚磷腈的合成与性质	527
二、聚磷腈的应用	530
参考文献	534
第十五章 磷化合物的检测	535
第一节 无机磷化合物的检测	535
一、元素磷的测定	535
二、磷化物的测定	535
三、正磷酸盐的测定	538
四、聚磷酸盐的测定	541
五、次磷酸钠的测定	542

第二节 有机磷化合物的测定方法	543
一、化学方法	543
二、测定磷化合物通用的物理方法	544
参考文献	550
第十六章 三废治理和综合利用	551
第一节 黄磷生产中三废的治理和利用	551
一、黄磷尾气中一氧化碳的利用	551
二、磷泥的回收与利用	553
三、磷铁	555
四、黄磷废水的处理	555
第二节 氟的回收和利用	556
一、氟的回收	557
二、氟硅酸的利用	560
第三节 磷石膏的处理与综合利用	567
一、磷石膏的处理	568
二、磷石膏的综合利用	569
第四节 有机磷农药的三废治理	575
一、焚烧处理	575
二、生物处理法	575
三、物理法	577
四、臭氧降解法	579
五、水解法	579
六、湿式氧化法	583
第五节 伴生元素的回收	584
一、铀的回收	584
二、镧系元素的回收	586
三、铈、碘和其它元素的回收	587
参考文献	588

第一章 绪 论

磷化学工业是以磷矿石为原料, 经过物理化学加工制得各种含磷制品的工业。主要包括磷肥、含磷农药、元素磷、磷酸、磷化物、磷酸盐、磷酸酯等。磷化学工业简称磷化工。

磷化工是一个生机勃勃、充满活力的工业⁽¹⁾。

1869年德国的Hennig Brand发现了磷, 到1888年英国的J. B. Readman首先用电炉生产出黄磷, 标志着磷化工的开始。随着时代的发展和科学技术的进步, 促进了磷和磷制品向更多的产业部门渗透, 除了在农业上大量用作肥料和农药外, 在工业、国防军工、尖端技术和人民生活中都得到广泛应用, 尤其是磷系新材料如光电材料、荧光材料、功能材料、人工生物材料等的进一步开发和应用, 使磷化工日益成为国民经济中的重要行业。现在磷化工的基础理论、生产技术、产品应用已涉及18个学科范畴、60多个部门, 磷制品品种已达200种以上。

第一节 磷化工在国民经济中的作用

一、在农业中的应用

磷化工产品农业中的应用主要是肥料和农药。世界磷资源约80%用于生产各种磷酸盐肥料, 主要是普通过磷酸钙、重过磷酸钙、钙镁磷肥以及磷铵类、磷钾类高浓度复合肥和复混肥⁽²⁾。目前我国有近6亿亩耕地严重缺磷, 有效磷含量不到5ppm, 制约了农业的发展和粮食产量的提高。我国磷肥中90%以上是普通过磷酸钙和钙镁磷肥, 产量仅次于美国和前苏联, 居世界第三位, 为了大力发展农业, 必须增加磷肥产量, 尤其是高浓度复合磷肥。

含磷农药主要指有机磷农药⁽³⁾, 是农药行业中的一大类农药系列, 已使用的有上百种, 在植物保护中显示了重要作用。有机磷杀虫