

# 高温防腐颜料聚磷酸铝绿色生态新工艺研究

高慧敏<sup>1,2</sup>, 李雪<sup>2</sup>, 马航<sup>2,3</sup>

(1. 云南云天化以化磷业研究技术有限公司, 云南 昆明 650228; 2. 昆明理工大学, 云南 昆明 650031;  
3. 云南云天化股份有限公司, 云南 昆明 650228)

**[摘要]** 聚磷酸铝的插层结构特征指示了该物质与金属有良好的整合特性, 是含重金属等传统毒性颜料的理想替代品, 并且在高温环境下表现出良好的防腐蚀性能。但是传统聚磷酸铝生产工艺存在生产流程长、产品转化耗时多、产量低、能耗大、成本高、污染严重、产品质量不稳定等问题。本研究开发了一条全新的工艺路线, 一步法获得聚磷酸铝。通过考察磷酸浓度、反应物料配比、反应温度和反应时间等因素对产品收率和产品中三聚物含量的影响, 得到较优惠的生产参数: 磷酸质量分数为105%, 反应配比 ( $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ) 为3.0, 反应温度为300 °C, 反应时间为1 h。在此优惠条件下进行的实验结果表明: 产品收率 $\geq 96\%$ , 三聚物质量分数为70.4%。该工艺路线的反应时间缩短为传统工艺的20%左右, 还避免了传统工艺中大量酸性蒸汽的环境污染问题。经过240 h的耐中性盐雾性能测试, 该工艺制取的产品高温防腐蚀能力优秀。

**[关键词]** 聚磷酸铝; 磷酸; 高温; 防腐蚀; 绿色生态

**[中图分类号]** TQ125.3<sup>5</sup> **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2026) 02-0019-05

## New green ecological technology development of high temperature anti-corrosion pigment aluminum polyphosphate

GAO Huimin<sup>1,2</sup>, LI Xue<sup>2</sup>, MA Hang<sup>2,3</sup>

(1. Yunnan ICL-YTH Phosphate Research and Technology Co., Ltd., Kunming 650228, China; 2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650031, China; 3. Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

**Abstract:** The intercalation structure characteristics of aluminium polyphosphate indicate that this substance has good chelating properties with metals, and it is an ideal substitute for traditional toxic pigments containing heavy metals, and shows good anti-corrosion performance in high temperature environment. In view of the problems of traditional production process of aluminum polyphosphate, such as long production process, time-consuming, low output, high energy consumption, high cost, heavy pollution and unstable product purity, a brand-new process is developed to obtain aluminum polyphosphate in one step. In this study, the influence of phosphoric acid concentration, reaction mass ratio, reaction temperature and reaction time on the yield and trimer content in the product is investigated. The optional production parameters are obtained: The mass fraction of phosphoric acid is 105%,  $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=3.0$ , reaction temperature is 300 °C and reaction time is 1 h. The results of experiments carry out under these conditions show that the yield of the product is  $\geq 96\%$  and the trimer mass fraction is 70.4%. The reaction time of the process is shortened to about 20% of that of the traditional process, and the environmental pollution problem of a large amount of acidic steam in the traditional process is avoided. After 240 h neutral salt spray resistance test, the product got through this process has excellent high-temperature anti-corrosion ability.

**Key words:** aluminum polyphosphate; phosphoric acid; high temperature; anti-corrosion; green ecology

## 0 引言

随着工业的发展, 金属腐蚀所造成的损失日趋

严重, 据有关部门统计每年因腐蚀造成金属损失高达数亿元之巨。因此, 防腐蚀方法始终是人们关心

收稿日期: 2025-12-11

作者简介: 高慧敏(1979—), 女, 江苏淮安人, 高级工程师, 主要从事化工新产品、新工艺开发及应用研究。

基金项目: 云南省重点研发计划(202403AA080018)

的课题。目前防腐蚀措施虽然很多,但应用最广的仍然是涂料保护方法。随着工业技术提升,工业制造温度提高,导致工业高温漆迅速发展,大范围应用的需求攀升。随着海洋、航空和石化等领域迅猛发展,对于具备安全防护、隔热保温、防污、高温抗氧化、防静电和超高温等特种性能要求的高温漆,市场需求日益增大<sup>[1-3]</sup>。

在高温环境下,需要持久的防腐保护。高温涂料不是最外层涂料,作为与金属直接接触的涂层,由于极端温度和周期性热循环的原因,特别需要与金属结合紧密、耐高温性能好的防腐蚀剂。

在这种方法中防锈颜料是影响保护效果的重要因素。聚磷酸铝是近年来研究较多的一种可应用于高温条件下的高效环保的防锈颜料,由于其优秀的螯合性能,成了含重金属等传统毒性颜料的理想替代品<sup>[4-5]</sup>。伯明翰大学 RISHI 等的研究表明,  $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的结构具有二维特征(见图1),包含三聚磷酸氢根( $\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10}^{3-}$ )单元层,为  $\text{Al}^{3+}$  提供了八面体配位,并横跨了层的宽度,末端的羟基突入了层间区域。这些金属磷酸盐层具有波纹外观并显示互相连接,突出的羟基与相邻层的羟基“凹槽”相连。其结构特征也指示了该物质与金属有良好的螯合特性<sup>[6]</sup>。

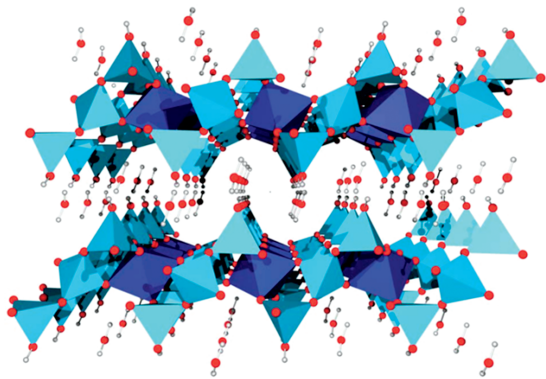


图1 聚磷酸铝盐结构

Fig. 1 Structure of aluminum polyphosphate

传统工艺中,该产品的工业合成一般采用多步法:首先将氧化铝或氢氧化铝与磷酸的水溶液反应制备中间体酸性磷酸铝,然后将中间体酸性磷酸铝在  $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  的高温下煅烧得到无水三聚磷酸二氢铝,再经过水化、研磨,并进一步对其水洗、过滤、干燥、粉碎,最终得到三聚磷酸二氢铝。该方法转化时间长、产量低、能耗大、成本高、产品纯度不稳定<sup>[7-8]</sup>。

本研究项目是与某跨国集团下属美国涂料公司

合作,开发聚磷酸铝盐的优化生产工艺,并验证产品的高温防腐蚀性能。本研究针对聚磷酸铝盐产品的生产路线进行了创新,并对其耐高温、耐腐蚀性能进行测试。

## 1 实验部分

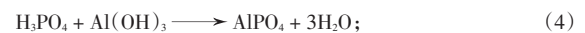
### 1.1 实验原理

常用于高温防锈涂料的聚磷酸铝盐主要指三聚磷酸二氢铝( $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$ ),其自身结构有 I 型、II 型之分, I 型吸湿则转变为二水物即三聚磷酸二氢铝二水物( $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),该化合物被开发应用作无毒白色防锈颜料<sup>[9-10]</sup>。

现有技术多以磷酸和氢氧化铝为原料进行三聚磷酸二氢铝的合成,首先生成酸式磷酸铝,然后加热进一步缩合得到三聚磷酸二氢铝。化学反应方程式如下:



过程中存在的副反应:



### 1.2 实验原料及仪器设备

#### 1.2.1 实验原料

合成聚磷酸铝原料及规格:氢氧化铝(质量分数为 97%);磷酸,质量分数分别为 85%、95%、105%、116%。

制备涂料样品原料及规格:树脂 P50/X;二甲苯(质量分数为 99%),分析纯;醋酸丁酯(质量分数为 99%),分析纯;  $\text{SiO}_2$  (质量分数为 99.5%);膨润土浆,自制;流平剂(670);消泡剂(TEGO900)。

耐腐蚀盐需试验原料及规格:氯化钠质量分数为 99%,分析纯。

#### 1.2.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机,定制;高速分散机, SDF550;电热干燥箱, HN202-A;气流粉碎机, YQ50-1;盐雾机, YWX-750C;激光粒度分析仪, MASTERSIZER 2000; ICP-MS, 赛默飞世尔科技公司。

### 1.3 防腐颜料聚合磷酸铝制备

将聚磷酸和氢氧化铝按一定比例加入双螺杆挤出机,在设定的温度下得到聚合磷酸铝,经过水淬工序后干燥、粉碎得到最终的产品。

### 1.4 耐高温防锈涂料样品制备及处理

#### 1.4.1 涂料制备

按照表1涂料配方组成的先后顺序依次加入各种组分原料,用高速分散机制成涂料。

表1 高温性能测试涂料配方

$w$ (树脂P50/X)	$w$ (二甲苯)	$w$ (醋酸丁酯)	$w$ (SiO <sub>2</sub> )	$w$ (防锈颜料)	$w$ (膨润土浆)	$w$ (670)	$w$ (TEGO900)
64.70	11.76	12.94	0.5	7.06	2.35	0.19	0.5

### 1.4.2 测试板制备及预处理

测试钢板经过打磨清洗后，晾干备用。将制备的涂料涂布于测试板上，保证干膜在一定的漆膜厚度范围。涂布涂料后的测试板，分别在250℃和450℃处理，然后按照测试标准放入盐雾机进行耐腐蚀盐雾测试。

### 1.4.3 漆膜盐雾性能测试

盐雾性能测试参照GB/T 1771—2007<sup>[11]</sup>和ASTM B117—2011进行操作<sup>[12]</sup>，测试时间为240 h。

### 1.5 分析测试方法

#### 1.5.1 聚合磷酸铝样品质量分析

聚合磷酸铝的测定目前尚无国家标准<sup>[11]</sup>。本实验中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的分析测定采用GB/T 1871.1—1995《磷矿石和磷精矿中五氧化二磷含量的测定 磷钼酸喹啉重量法和容量法》中的磷钼酸喹啉重量法；Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的分析测定采用GB/T 1871.3—1995《磷矿石和磷精矿中氧化铝含量的测定 容量法和分光光度法》中的容量法；同时借助ICP-MS进行其他元素含量分析。

#### 1.5.2 涂料耐腐蚀性能测试

制备好的涂料样品耐腐蚀性能测试参照中国国家标准《色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定》(GB/T 1771—2007)和美国材料与试验协会标准《Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus》(ASTMB117—2011)进行测试操作。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷酸浓度对聚磷酸铝收率和三聚物含量的影响

在反应配比 $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为3.0、反应温度为300℃、反应停留时间为0.5 h的条件下，考察质量分数85%、95%、105%和116%的磷酸对产品收率和产品中三聚物含量的影响，结果见图2。其

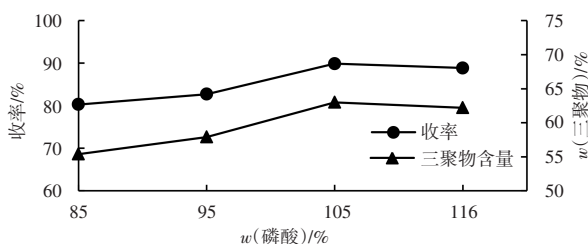


图2 产品收率和三聚物含量随磷酸浓度的变化

Fig. 2 Product yield and trimer content vary with phosphoric acid concentration

中三聚物含量以P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>形态存在的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量计。

由图2可以看出，产品收率先随着磷酸浓度的升高而较快增加，磷酸质量分数为105%时达到最高，随后稍缓慢下降。产品中三聚物含量的变化趋势与收率的变化情况一致。这样的现象表明，产品收率和三聚物含量与反应中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的接触情况有关，在磷酸质量分数为105%的时候达到了一个最佳的接触状态。所以，优先选择105%的磷酸作为反应原料。

### 2.2 反应配比对聚磷酸铝收率和三聚物含量的影响

在磷酸质量分数为105%、反应温度为300℃、反应停留时间为0.5 h的条件下，考察反应配比( $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ )为2.9、3.0、3.1、3.2时的产品收率和产品中三聚物含量，结果见图3。其中三聚物含量以P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>形态存在的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量计。

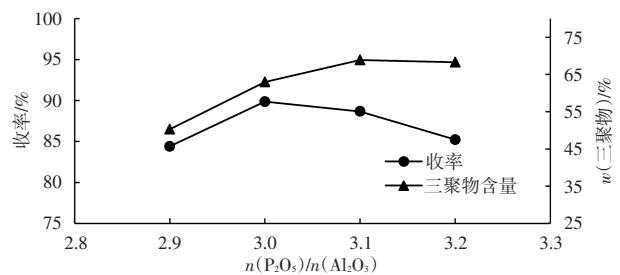


图3 产品收率和三聚物含量随反应配比的变化

Fig. 3 Product yield and trimer content vary with reaction ratio

由图3可以看出，随着反应配比从2.9增加到3.0，收率增加。随后随着反应配比增加，产品收率下降。而三聚物含量随着反应配比的增加一直是升高的，反应配比超过3.1以后，升高速度变缓。应该是因为反应配比提高有利于氢氧化铝转化为产品，而同时未反应完的过量磷酸在水淬过程中损失，造成了产品收率降低。综合两个指标的走势，选择 $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为3.0比较合适。

### 2.3 反应温度对聚磷酸铝收率和三聚物含量的影响

在磷酸质量分数为105%、 $n(\text{P}_2\text{O}_5)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为3.0、反应停留时间为0.5 h的条件下，考察反应温度为290、300、310、320℃时的产品收率及三聚物含量，结果见图4。其中三聚物含量以P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>形态存在的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量计。

由图4可以看出，温度从290℃一直提高到

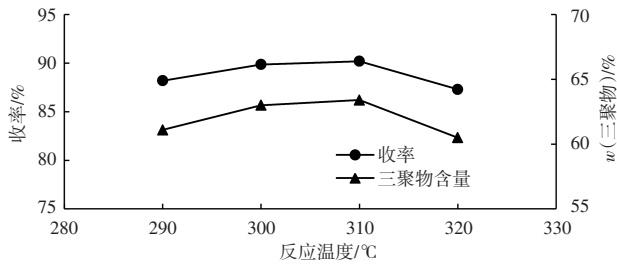


图4 产品收率和三聚物含量随反应温度的变化

Fig. 4 Product yield and trimer content vary with reaction temperature

310 °C的过程中, 产品收率和三聚物含量都呈缓慢增加趋势, 而当温度超过310 °C后, 产品收率和三聚物含量都明显下降。从这个现象可以看出, 在290~310 °C, 反应主要产物为目标产品。而超过310 °C后, 副反应开始增加, 造成了产品收率和三聚物含量的同时下降。从结果来看, 反应温度310 °C得到的产品指标略好于反应温度300 °C时得到的产品, 但考虑到差别不大, 同时从节约能源的角度出发, 选择反应温度300 °C。

**2.4 反应时间对聚磷酸铝收率和三聚物含量的影响**  
在磷酸质量分数为105%、 $n(P_2O_5)/n(Al_2O_3)$ 为3.0、反应温度为300 °C的条件下, 考察反应停留时间为0.5、1.0、1.5、2.0 h时的产品收率及三聚物含量, 结果见图5。其中三聚物含量以 $P_3O_{10}$ 形态的 $P_2O_5$ 含量计。

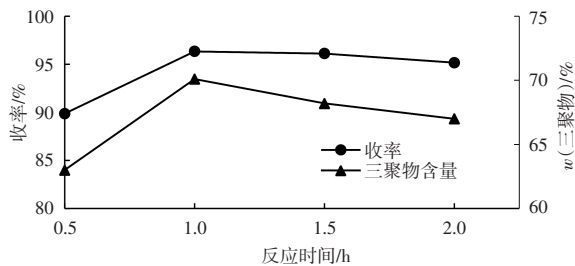


图5 产品收率和三聚物含量随反应时间变化

Fig. 5 Product yield and trimer content vary with reaction time

由图5可以看出, 反应时间从0.5 h增加到1.0 h时, 产品收率和产品三聚物含量都提高明显, 而反应时间超过1.0 h以后, 产品收率的变化趋势为缓缓下降, 而三聚物含量的下降则比较明显。这个现象表明, 反应时间增加, 容易使产品的成分发生变化, 所以, 反应时间选择1 h比较合适。

### 2.5 优惠条件下产品指标和性能测试

#### 2.5.1 优惠条件下制得的产品指标

通过以上实验的比较, 选择磷酸质量分数为

105%、 $n(P_2O_5)/n(Al_2O_3)$ 为3.0、反应温度为300 °C、反应时间为1 h进行实验。实验结果表明, 产品收率 $\geq 96\%$ , 三聚物质量分数为70.4%。将产品与市售产品进行XRD分析, 分别见图6、图7。

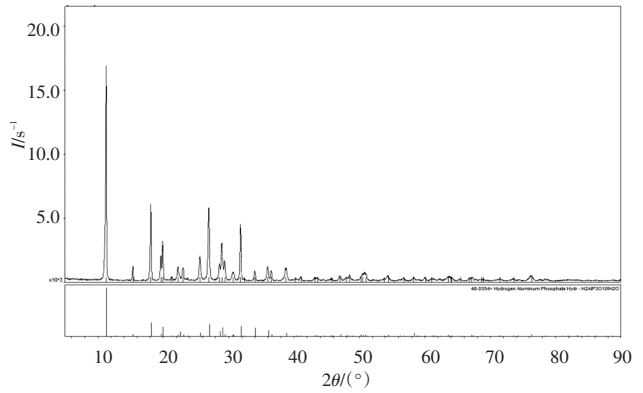


图6 优惠条件下所得聚磷酸铝产品XRD图

Fig. 6 XRD diagram of aluminum polyphosphate product under preferential conditions

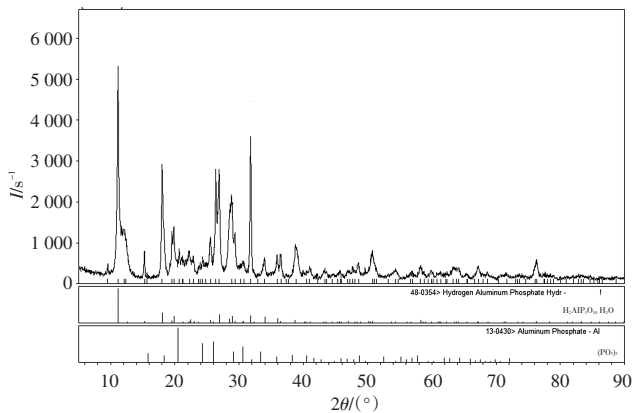


图7 市售聚磷酸铝产品XRD图

Fig. 7 XRD diagram of commercially available aluminum polyphosphate product

通过图6和图7对比可以看出, 由新工艺制得的产品比市售产品纯度高, 从而与金属表面有更好的螯合作用。

#### 2.5.2 产品防腐性能测试

将优惠条件下产品和市售产品分别制成涂料, 进行测试钢板的涂布, 经250 °C和450 °C处理后, 进行耐中性盐雾性能测试。经过240 h的测试, 试板状态分别见图8、图9。

图8和图9中左边试板经过250 °C条件下处理, 右边试板经过450 °C条件下处理。对比图8与图9可以看出, 由该工艺所制得的聚合磷酸铝产品配制的涂料样品, 在250 °C和450 °C的处理条件下, 均表现出良好的防腐性能。而市售产品样品配制的涂料样品, 在450 °C处理条件下防腐性能

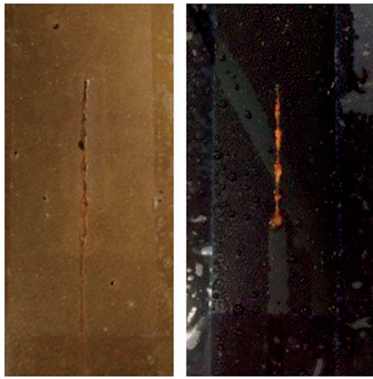


图8 优惠条件下产品的高温耐腐蚀性能测试

Fig. 8 High temperature corrosion resistance test of samples obtained under preferential conditions

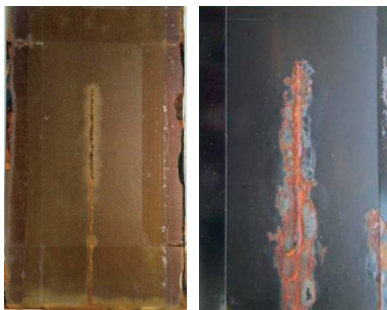


图9 市售产品高温耐腐蚀性能测试

Fig. 9 High temperature corrosion resistance test of commercially available product

能不佳。

### 3 结论

该创新性聚合磷酸铝盐制备工艺路线，可以成功制得高品质的产品。所得产品品质纯净，高温耐腐蚀性能优秀。

采用该工艺路线，将传统工艺的酸化、浓缩、聚合等一系列步骤缩减为一步法得到产品，并且将生产时间减少至传统工艺的20%左右。

该工艺路线还避免了传统工艺在反应阶段需要加入大量的水降低磷酸溶液中五氧化二磷的浓度来保证酸化反应彻底，而得到中间产物后，煅烧步骤又要蒸发掉大量的水，从而造成流程能耗高、设备腐蚀严重、产品品质不稳定等弊端，同时减少了大量酸性蒸汽的环境污染问题。

该创新性工艺已被该美国合作方认可并在其德

国工厂进行聚合磷酸铝盐生产。使用该工艺生产的产品制备的涂料赢得了客户的良好口碑。

### [参考文献]

- [1] 张艳军,隋振奎.石油化工领域防腐涂料应用及措施研究[J].中国石油和化工标准与质量,2025,45(10):109-111.
- [2] 郭冀江,王超.装备腐蚀防护及控制策略研究[J].中国设备工程,2025(14):8-10.
- [3] 李立力.化肥设备防腐蚀涂层材料性能分析[J].辽宁化工,2025,54(3):445-448.  
LI L L. Performance analysis of anti-corrosion coating materials for fertilizer equipment [J]. Liaoning Chemical Industry, 2025, 54(3):445-448.
- [4] 胡容平,俞于怀.三聚磷酸铝的应用研究进展[J].河南化工,2020,37(7):8-11.  
HU R P, YU Y H. Research progress in application of aluminum tripolyphosphate [J]. Henan Chemical Industry, 2020, 37(7):8-11.
- [5] 李玉玉.磷酸盐无机金属防腐涂层的制备与研究[D].深圳:深圳大学,2019.  
LI Y Y. Preparation and study of phosphate inorganic metal anticorrosive coatings [D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2019.
- [6] RISHI S K, KARIUKI B M, CHECKER N J. Synthesis and crystal structure of  $AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ : a new structure-type for layered acid phosphates [J]. Chem Commun, 2006(7):747.
- [7] HEJJA C, AGHZZAF A A, SCHARNAGL N, et al. Effect of 6-Aminohexanoic Acid Released from Its Aluminum Tri-Polyphosphate Intercalate (ATP-6-AHA) on the Corrosion Protection Mechanism of Steel in 3.5% Sodium Chloride Solution [J]. Corrosion and Materials Degradation, 2021, 2(4):666-677.
- [8] KONDO H, YOSHIDA I. Anticorrosive pigment composition and coating compositions containing the same: US20151494416P [P]. 2016-06-23.
- [9] GALEMBECK F, BRITO J. Aluminum phosphate, polyphosphate and metaphosphate particles and their use as pigments in paints and method of making same: US09187653B2 [P]. 2015-11-17.
- [10] 刘艳春,张亨.三聚磷酸二氢铝的性质和分析检测研究进展[J].化工技术与开发,2013,42(11):38-40.  
LIU Y C, ZHANG H. Research progress in properties, analysis and detection of aluminum dihydrogen tripolyphosphate [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2013, 42(11):38-40.
- [11] 国家技术监督局.色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定: GB/T 1771-2007[S].北京:出版者不详,2007.
- [12] ASTM. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus: ASTM B117-26 [S/OL]. [2025-12-10].<http://store.astm.org/b0117-11.html>.