

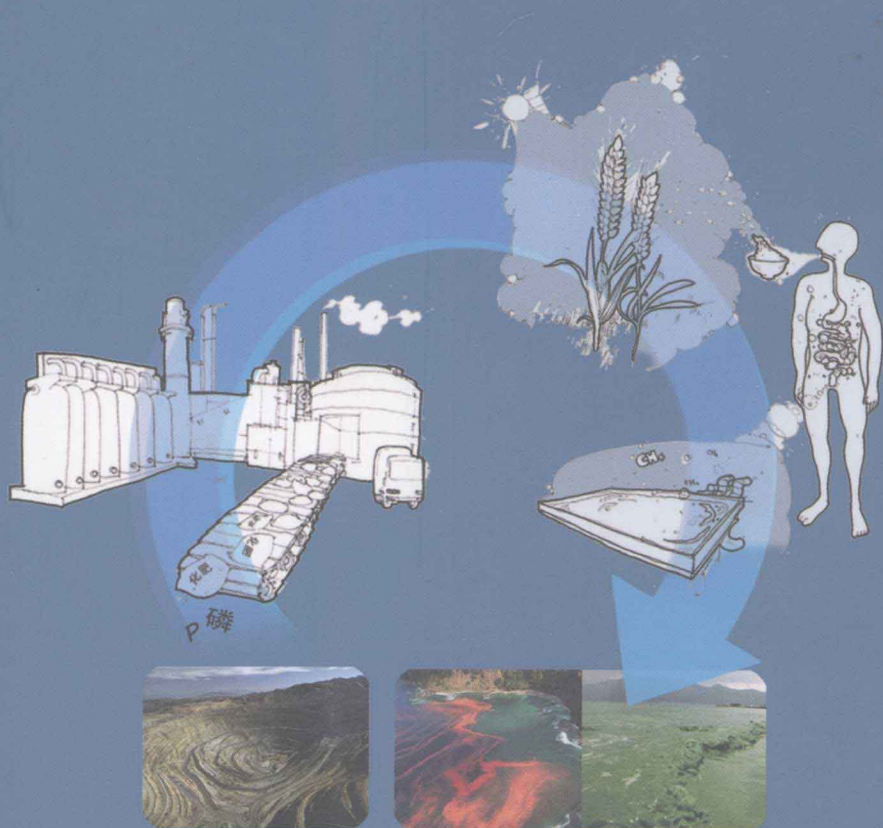


全球变化与地球系统科学系列
Series in Global Change and Earth System Science

磷危机概观与磷回收技术

Overview of Phosphorus Crisis and Technologies of Its Recovery

郝晓地 王崇臣 金文标 编著



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS



全球变化与地球系统科学系列
Series in Global Change and Earth System Science

磷危机概观与磷回收技术

LIN WEIJI GAIGUAN YU LIN HUI SHOU JISHU

Overview of Phosphorus Crisis and Technologies of Its Recovery

郝晓地 王崇臣 金文标 编著



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是一部全面系统反映全球磷危机概况以及应对磷危机所采取的磷回收技术研究进展的专著。全书共分四章,包括磷起源、磷化学、磷与生命、磷的地球化学、磷与农作物营养、磷污染、磷资源与磷危机、磷回收技术基础理论与工程应用、水体与土壤中磷的去除与循环再利用等方面的内容。这本集文献综述与作者研究工作于一体的专著不仅汇集当今世界有关磷的基础科学知识、回收技术发展趋势,而且也将作者对磷危机以及回收技术的系统认识与观点呈现给读者,体现了全新学术思想下的国际磷回收技术发展潮流。

本书内容系统、全面、翔实,文字深入浅出,适合从事地球资源、环境保护与市政工程等方面的学者、工程技术人员、管理者以及高等院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

磷危机概观与磷回收技术/郝晓地,王崇臣,金文标编著. —北京:高等教育出版社,2011.8

ISBN 978-7-04-031876-0

I. ①磷… II. ①郝… ②王… ③金… III. ①磷-现状-世界
②磷-回收-研究 IV. ①O613.62

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第123163号

策划编辑 陈正雄

责任编辑 陈正雄 柳丽丽

版式设计 王艳红

插图绘制 尹莉

责任校对 胡美萍

责任印制 张泽业

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 北京地质印刷厂
开 本 787 × 1092 1/16
印 张 17.75
字 数 330 000
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2011年8月第1版
印 次 2011年8月第1次印刷
定 价 39.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究
物 料 号 31876-00

前 言

作为长期从事污水处理与回用研究和实践的工作者,我关注的自然是当今世界引人注目的“水危机”问题。现实存在的水污染问题不仅促使我们反思人类现代生活中所存在的生态上的弊端,而且更多的时候迫使我们研发所谓的末端污水治理技术。其中,水体富营养化的问题一直困扰着全球水业人士;人们为之努力,为之奋斗,但获得的结果往往事倍功半,事态的发展并没有得到行之有效的遏制。因为在解决这一问题时,我们通常的做法是末端治理,试图通过对污水中营养物质——氮、磷的去除而达到目的。这其中,我们有意无意地忽略了一个事实,那就是磷这种在水体中属于富营养的元素在陆地上的储存量却变得越来越少,以至于形成了磷在水体中多而在地面上少的尴尬局面!

众所周知,导致水体富营养化的两种基本元素——氮和磷也是陆地植物所必需的营养物质。地球上如果没有了氮、磷,当然也就谈不上生命的存在,因为人类和动植物都要依靠氮、磷来生存。自然界客观存在的氮循环让我们很幸运地不必为氮的缺乏而担忧。但对磷而言,我们却没了这种幸运。磷主要存在于地壳之中,是人类必须通过开采的方式方能获得的营养元素。远古时代,原生态农业生产、生活习惯使人与土地之间建立起营养物质的良性循环体系——食物来自于土地,排泄物再回归土地。用现代科学观点来解释,这是一种符合生态学原理的朴素物质循环方式。正是这种原生态文明习惯让人类生生不息、繁衍至今。不幸的是,18世纪至19世纪的工业革命在给人类带来现代文明的同时,也让我们不知不觉地与原生态文明习惯渐行渐远。水冲厕所的确给人类带来了方便而又卫生的排泄方式,因此它长期以来被喻为现代文明的产物。人类排泄物被水冲走相当容易,但这也意味着其中的营养物质,特别是磷,将远离它的源头——土地!被裹挟在水中的磷要么成为导致地面水体富营养化的营养物质,要么随波逐流进入海洋,导致赤潮或长期沉积于海底沉积层中。磷的这种由陆地向海洋的线性迁移过程最终的结果是清空陆地上所有的磷资源!

显然,一旦陆地上的磷沉入海底,它将罕有机会在短时间内靠自然循环方式再返回陆地,除非发生像喜马拉雅造山运动那样的地质演变。而那时,人类恐怕早已不复存在!由此可见,现代文明在给人类带来快捷与方便的同时,也在蚕食着我们赖以生存的物质基础。对此,人类必须立刻警觉起来,思考有限的未来生存方式,采取一切必要的手段,尽一切可能去延缓陆地磷资源的流失速度,使我

们目前的现代生活走向一种真正意义上的可持续发展之路。

有关陆地现存磷资源还能维持人类持续利用多久的问题在国际学术界一直存在着广泛的讨论和争论。乐观的人说磷至少可以用上百年的时间,悲观的人则警告说我们只剩下几十年的时间。无论争论的结果如何,大家均承认这样一种事实:磷作为一种几乎不可再生、不可替代的自然资源,储量肯定是极为有限的!国际权威学术刊物——*Nature* 不久前发表了一篇文章“正在消失的营养物质”(The disappearing nutrient, 2009, 461(8): 716–718),该文指出,全球陆地上的磷总储量固然在数量上还可能维持人类再使用上百年的时间,但依靠现有的开采技术,可经济地开采出的磷矿实际上只能维持 50 年左右的使用时间!我国磷矿储量虽然没有如此精确的统计数字,但从现有文献中大概可以估计出现存磷矿的消失速度,优质磷矿(P_2O_5 含量 $>30\%$)将在不到 20 年的时间内消耗殆尽!即使包括不宜开采或开采价值极低的磷矿在内,我国大概最多也只有 60~70 年的磷矿开采时间。这个数据与国际权威机构的数据十分接近,至少同在一个数量级范围之内。由此我们可以预言,磷这种曾经相当丰富的矿产资源在不久的将来就会成为一种稀缺资源。

作为一直担心“水危机”可能对人类社会构成影响的工作者,面对上述突如其来的“磷危机”时有一种无比震惊的感觉!这使我们不得不在关心“水量短缺”和“水污染”问题的同时关注“磷危机”。磷主要以磷肥的形式用来生产人类食物(即营养),而食物中的磷只有少量被人体吸收,大部分则进入污水或废物之中,所以,污水/废物处理与磷的人工循环之间必须建立起某种技术联系。否则,人类将不仅仅是面临水体富营养化的问题,更可怕的是人类在不久的将来还会面临“喝西北风”的危险!

中国有个成语,叫做“未雨绸缪”,其精髓成了“中为洋用”者的行动指南。国际学术界早在十多年前便开始重视从污水/废物中回收磷的研究与实践。到目前为止,有关磷回收的专门国际学术会议已连续举办过 4 次,而且在众多综合性国际学术会议和期刊上以磷回收为主题的论文也越来越多,凸显国际社会对磷危机的重视和为此采取的实际行动。

受国际学术界影响,作者 10 年前在欧洲学习、工作期间便开始关注磷危机,并将自己在污水处理中的研究重点——“磷去除”转向“磷回收”,试图通过技术手段将控制水体富营养化与磷的人工循环合二为一。回国后,这些思想与技术不仅在作者早前出版的专著——《可持续污水-废物处理技术》(中国建筑工业出版社,2006)中进行了初步论述,而且也通过媒体多次发表(如,2004 年 4 月 30 日《光明日报》A3 版,“磷还够我们用多少年?”;2004 年 8 月 24 日《人民日报》(内参)),试图唤起全社会对这一问题的警觉与关注。然而,个人的力量毕竟是十分有限的,而且普通百姓拧开水龙头即可发现直流水,自然大都不会相信水危机近在咫尺,所以需要政府部门的高度重视,并采取必要的行动。值得高兴的

是,近几年有关重视磷危机的呼声在国内学术界渐渐高涨起来,在刚刚发布的“十二五”“863 计划”资源环境技术领域项目申请指南中亦看到了“污水中碳源及氮磷硫组分资源化技术”这一项目立项,说明政府以及有识之士已经渐渐看到磷等资源匮乏对国民经济可能构成的潜在威胁。

为使国内学者、工程技术人员、管理人员,特别是政府官员能够较为系统地了解磷危机概况以及相应的磷回收技术,我们共同编著了这本《磷危机概观与磷回收技术》,旨在汇集当今世界有关磷的科学知识、技术导向,同时将自己关于磷回收技术有限的认识和研究成果呈现给读者,期望能起到抛砖引玉的作用。

本书共分 4 章内容,第 1 章第 1 节和第 3 节、第 4 章由金文标执笔;第 1 章第 2 节、第 2 章第 1 节和第 3 节由王崇臣执笔;第 2 章第 2 节和第 3 章由郝晓地执笔。全书由郝晓地统稿、审定。

本书内容尽量以国内外研究背景和取得的成果去反映磷危机这一客观事实,并尽可能多地囊括了当今世界文献记载的全部磷回收技术。所以,本书为“编著”,而非“著”,读者不会在阅读后产生作者在主观臆测的感觉。尽管如此,本书依然难免会因作者视角和视野的有限而造成疏漏,还望读者给予批评和指正。

在本书在撰写的两年过程中,我们不仅得到了北京市属高等学校人才强教深化计划——高层次人才项目(PHR20100508)的资助,同时在书稿的整理、修改过程中也得到了张海平博士、衣兰凯和邢会娟同学的大力协助。在此,我们一并表示诚挚的感谢!

郝晓地

2010 年 12 月 19 日

目 录

第 1 章 磷的基础科学	1
1.1 磷的起源	1
1.1.1 元素起源假说	1
1.1.2 磷的起源与发现	2
1.2 磷化学	5
1.2.1 磷单质	5
1.2.2 磷的无机化合物	6
1.2.3 磷的有机化合物	10
1.2.4 磷的用途	12
1.3 磷与生命	15
1.3.1 生物体中的磷	15
1.3.2 磷与生命活动	17
1.3.3 磷与生命起源	18
参考文献	22
第 2 章 环境中的磷与潜在的磷危机	23
2.1 磷的地球化学	23
2.1.1 土壤和沉积物中的磷	25
2.1.2 沉积物中的磷及分级提取经典方法	32
2.1.3 水体中的磷	35
2.1.4 环境中的磷化氢	41
2.2 磷与农作物营养	43
2.2.1 磷在农作物中的作用	43
2.2.2 农作物含磷量及最佳需磷量	44
2.2.3 缺磷农作物病症	46
2.2.4 农作物磷肥	49
2.3 磷污染——全球性问题	50
2.3.1 欧盟	52
2.3.2 美国	61
2.3.3 澳大利亚	66

2.3.4	日本	67
2.3.5	东南亚	72
2.3.6	非洲	75
2.3.7	大洋洲	75
2.3.8	中国	76
2.4	现存磷矿资源与潜在的磷危机	83
2.4.1	世界磷矿资源分布概况	83
2.4.2	中国磷矿资源概况	85
2.4.3	磷矿资源开发概况	88
2.4.4	全球磷矿消耗概况	90
2.4.5	磷矿国际贸易概况	92
	参考文献	93
第3章	磷回收技术方法、基础理论与工程应用	102
3.1	磷回收基本技术方法与理论	103
3.1.1	土地直接利用磷作用机制	104
3.1.2	化学沉淀磷回收机制	104
3.1.3	吸附/解吸法回收磷机制	107
3.1.4	生物磷去除/回收机制	108
3.1.5	结晶法磷回收技术与理论	110
3.2	磷回收技术研发现状及发展趋势	120
3.2.1	化学沉淀法	120
3.2.2	吸附/解吸法回收磷	122
3.2.3	生物磷去除与回收	130
3.2.4	结晶反应器磷回收工艺现状	135
3.3	磷回收途径及其工艺研发与应用	147
3.3.1	污水磷回收工艺	147
3.3.2	污泥磷回收工艺	157
3.3.3	污泥焚烧灰磷回收工艺	165
3.3.4	动物粪便磷回收工艺	169
3.3.5	剩余污泥、动物肉骨焚烧灰磷回收工艺	173
3.3.6	生物磷回收新技术	174
3.4	污水化学磷回收强化生物磷去除作用试验演示	178
3.4.1	磷回收与 C/P 比与对生物除磷系统影响试验	178
3.4.2	厌氧上清液侧流化学磷回收强化生物除磷作用模拟 预测与试验验证	185
3.5	磷回收工程实例	192

3.5.1 侧流结晶法磷回收始祖——荷兰 Geestmerambacht 污水处理厂	192
3.5.2 鸟粪石回收成功典范——英国 Slough 污水处理厂	200
3.5.3 意大利污水处理厂磷回收探索	207
3.5.4 大规模进行鸟粪石回收的国家——日本	218
3.6 磷回收政策法规及经济分析	221
3.6.1 磷回收必要性、可能性与紧迫性	222
3.6.2 磷回收相关经济政策、法规	223
3.6.3 磷回收经济效益评价	226
本章结语	229
参考文献	229
第4章 水体与土壤中磷的去除与循环再利用	237
4.1 水体中金属磷酸盐的细菌沉淀	237
4.1.1 水体中磷与金属污染的传统去除方法概述	237
4.1.2 金属磷酸盐细菌沉淀的基本原理及生物学基础	239
4.1.3 金属磷酸盐的细菌矿化作用	243
4.1.4 影响金属磷酸盐细菌沉淀之因素	251
4.1.5 利用细菌沉淀金属磷酸盐的问题与展望	252
4.2 农业中磷的生态利用技术	252
4.2.1 农作物对土壤中磷的吸收与利用	253
4.2.2 中国当前农业生产中磷的利用现状	255
4.2.3 现代精细农业中磷的生态利用	257
参考文献	268

第 1 章

磷的基础科学

磷的元素符号是 P, 在元素周期表中的序号为 15, 相对原子质量为 30.973 76。在人类已经发现的将近 120 种元素中, 磷元素在宇宙中的丰度处于第 17 位, 而在地壳中, 磷的丰度处于第 11 位, 含量为 0.118%, 主要以化合态存在于磷酸盐矿石中。动植物体内也存在着化合态的磷, 而且人或动物的骨骼和牙齿中含有较多的磷, 在人体中, 磷的重量百分比为 1%。另外, 磷是携带生命基因的 DNA (deoxyribonucleic acid, 脱氧核糖核酸) 和 RNA (ribonucleic acid, 核糖核酸) 的主要化学成分, 含量为 9%, 所以磷在生命活动中具有十分重要的作用。本章将简单介绍磷的基础科学问题, 包括磷的起源、磷化学以及磷与生命等。

1.1 磷的起源

了解磷的化学性质及其在生命活动中的作用, 首先要了解磷的起源。磷在自然界的含量相对稀土较高, 在生命活动中具有十分重要的作用。探讨磷元素的起源必须回溯至宇宙元素的起源(柴之芳, 1998)。

1.1.1 元素起源假说

人类很早以前就已经有了元素的基本思想。东西方文化均一致认为宇宙及世界总能归结到很少数量的基本元素之上, 中国古代的“五行说”(金、木、水、火、土)、古希腊的“四元素说”(水、火、土、气)、古印度的“七元素说”(地、水、火、风、苦、乐、生命)以及 16 世纪为欧洲化学家们所认可的“三元素说”(盐、硫、汞)均是这种思想的代表。自然科学的发展使人们意识到元素起源与核物理、

天体物理和天体演化等问题密切相关,而近现代核科学的发展才开始了真正意义上对元素形成的科学研究。其中,“天体大爆炸”、“平衡理论”及“多中子块理论”分别提出了不同的元素起源假说,但都无法与观测结果完全符合。现在看来,利用任何一种单一理论均无法对实验观测结果做出完美的解释(柴之芳,1998)。

按照现代宇宙学的通行观点(维基百科,2010),大约在150亿年前,即在宇宙刚刚产生时,最初是比原子还要小的奇点经大爆炸后形成一些基本粒子,这些粒子在能量的作用下逐渐形成了宇宙中的各种物质。即从中子和质子合成氢和氦两种元素及其同位素,而后依次为第3(锂)、4(铍)、5(硼)号元素及其同位素。以此推测,更重的元素很可能是通过恒星产生的,并且还可能是在经历过多次恒星生成与死亡的循环后逐步产生的。

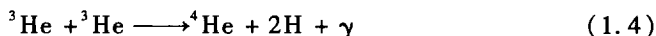
1.1.2 磷的起源与发现

1.1.2.1 磷元素的起源

根据现代空间化学的基本理论,磷元素的形成经历了如下过程:

(1) 宇宙核素的合成—— ^1H 、 ^2D 、 ^3He 、 ^4He 和少量 ^7Li 的形成

大爆炸使宇宙不断膨胀和辐射,温度和物质密度不断降低。当温度降至 10^{10} K 以下时,中子自由存在的条件被破坏,发生衰变或与质子结合,按下述反应生成 ^1H 、 ^2D 、 ^3He 、 ^4He 及少量 ^7Li :



反应式中: n 为中子, p 为质子, e 为电子, νe 为电子中微子, γ 为伽马射线, ν 为中微子。当温度降至 $3\,000\text{ K}$ 以下时,物质逐渐凝聚形成恒星,宇宙进入恒星演化时代。

(2) 恒星核素合成

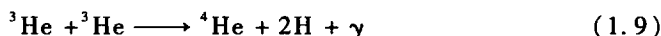
伴随恒星演化,宇宙核素合成的轻元素经由恒星核素合成途径,逐步生成各种重元素。恒星中氢燃烧、静态碳、爆炸碳、氧和硅燃烧以及 e 过程(在超新星爆发过程中,在温度 $T \geq 5 \times 10^9\text{ K}$,密度 $\rho > 3 \times 10^6\text{ g/cm}^3$ 的情况下,高能光子和原子核之间会发生大量的碰撞。该过程一方面碰撞导致核的碎裂,另一方面其碎片又很快同其他粒子相结合,最终在核的瓦解和形成之间建立起统计平衡过程)

逐渐合成铁峰元素^①和铁峰元素之前的元素。铁峰元素以后的重元素由 s 过程 (又称慢中子捕获过程,是发生在中子密度相对较低和温度中等的条件下的恒星核合成过程)、r 过程 (又称快中子捕获过程,是在核心发生塌缩的超新星中创造富含中子且比铁重的元素的过程)和 p 过程 (由光核反应或质子捕获作用形成质子的过程)合成。³¹P 则是通过氢燃烧和氦燃烧分别生成的⁴He 与¹²C 反应生成¹⁶O,再经氧燃烧反应生成的。

氢燃烧包括:① 恒星内氢核(¹H)聚变为氦核(⁴He)的过程;② 质量较大的恒星内部(中心温度和密度较高)发生的氢核聚变为氦核过程及碳-氮-氧(C-N-O)循环。

氢核聚变的结果是 4 个氢核转变为 1 个⁴He、2 个正电子(e⁺)及 2 个中微子(ν)。质量和太阳相当的恒星中发生的氢燃烧叫质子-质子循环,通过下面 3 个分支反应分别完成:

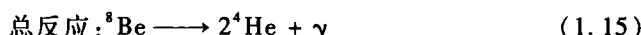
反应 I:



反应 II:



反应 III:



C-N-O 循环发生反应的温度为 $1.0 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^7$ K,密度约为 100 g/cm^3 ,反应持续时间大于 10^{10} 年。包括如下反应:



氦燃烧即 3 个⁴He 核直接聚合为稳定的¹²C 核的过程,又称三 α 反应。该反

① 铁峰元素:相对原子质量在 50~70,出现以⁵⁶Fe 为最高丰度的高峰,称为铁峰,这个区域的元素习惯上称为铁峰元素或铁族元素。

应在恒星核心氢耗尽之后,温度接近 10^8 K、密度为 10^5 g/cm³ 时发生。在上述条件下,生成的 ^{12}C 可与 ^4He 反应生成 ^{16}O 。氢燃烧的主要结果是生成 ^{12}C 和 ^{16}O 。

氧燃烧(P元素的产生)是指两个 ^{16}O 聚变为 ^{28}Si 、 ^{31}P 及 ^{31}S ,其中 ^{28}Si 发生光分裂放出中子、质子和 α 粒子。



通过比较可知,磷合成的过程较为特殊。首先,磷原子核生成只在极少数具有足够大质量来燃烧 C、Ne 的天体上进行。其次,在可能产生磷核的反应中,磷的产率普遍很低。

1.1.2.2 磷元素的发现

自然界中的磷大多数并非是以单质形态(白磷、红磷及黑磷)存在的,而是存在于天然磷酸盐和所有的生物体当中。磷是生命组成的基本元素之一,并且是第一个从有机体中取得的元素。

磷作为单质被发现得益于一位名叫 Brand 的德国术士。1669 年,他在蒸发尿的时候,得到一种有大蒜气味的蜡样白色固体,在无光的条件下可发光,这就是后来称之为白磷的物质。因为磷能在黑暗的地方放出闪烁的亮光,Brand 便将其命名为“phosphorus”(化学发展简史编写组,1980;赵玉芬等,2005),即“发光”之意。磷的拉丁文名称(*phosphero*)以希腊文 *phos*(光)和 *phero*(携带)连接而成。此后,Kunckel 在其 1716 年出版的《化学实验》里也描述到,将尿液蒸发到接近完全干燥,待到其中黑渣消失后再与沙子混合,再次蒸馏即可得到这种物质。用现代化学的观点来看,这一过程即是碳将磷酸钙($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)还原到磷化钙(Ca_3P_2),而后 Ca_3P_2 与 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 反应生成白磷(P_4)的化学作用过程。1775 年,瑞典的 Chelle 用骨灰和硫酸混合加热也得到了磷。1779 年,Gahn(甘恩)发现了磷矿物。

此外,在我国古代也有与磷相关的记述。《说文解字》称其为“磷”,东汉王充的《论衡》(卷二十)中也有“人之兵死也,世言其血为磷……人夜行见磷……若火光之状”的记载。

法国科学家拉瓦锡首次将磷列入化学元素行列,并利用磷的燃烧确定了空气的组成,正确认识到氧气对物质燃烧所起的作用,击破了燃素学说,所以说磷的发现促进了人们对空气的认识。

1.2 磷 化 学

1.2.1 磷单质

磷有多种同素异形体,常见的有3种,分别是白磷、红磷和黑磷。

纯白磷是透明的、柔软的蜡状固体,遇光逐渐变为黄色,所以又称黄磷。白磷晶体由 P_4 分子通过分子间力堆积而成,每个磷原子通过其 p_x 、 p_y 和 p_z 轨道分别和另外3个磷原子形成3个 σ 键,键角 $\angle PPP$ 为 60° ,如图1.1所示。 P_4 分子内部具有张力,从而每个P—P键的键能减弱,易于断裂,所以 P_4 化学性质非常活泼,在空气中可自燃。

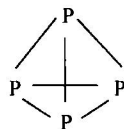


图 1.1 白磷结构

白磷不溶于水,易溶于 CS_2 ,与空气接触时缓慢氧化,部分反应能量以光能形式释放,这便是白磷在暗处发光的原因。当白磷在空气中缓慢氧化至表面积聚的热量使其温度达到313 K时,便达到了白磷的燃点而发生自燃。因此,白磷通常储存在水中以隔绝空气。白磷为剧毒物质。人的中毒剂量为15 mg,致死量为50 mg。人误服白磷后很快出现严重的胃肠道刺激及腐蚀症状,大量摄入后会因全身出血、呕血、便血和循环系统衰竭而死。

将白磷隔绝空气加热至673 K,持续加热数小时后便可得到红磷。红磷的结构较为复杂。一种观点认为, P_4 分子中一个P—P键断裂后相互连接起来形成如图1.2所示长链结构,即为红磷,所以红磷较稳定,500 K以上才能燃烧。红磷是紫磷的无定形体,是一种暗红色的粉末,不溶于水、碱和 CS_2 ,没有毒性。

黑磷是磷最稳定的一种变体,将白磷在高压(1 215.9 MPa)下或在常压下用Hg做催化剂并以少量黑磷做晶种,493~643 K下加热8天才能得到黑磷。如图1.3所示,黑磷具有与石墨类似的层状结构,但与石墨不同的是,黑磷每一层内的磷原子并不都在同一平面上,而是相互连接成网状结构。黑磷具有导电性,具有“金属磷”之称。黑磷不溶于有机溶剂。

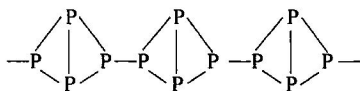


图 1.2 红磷的结构

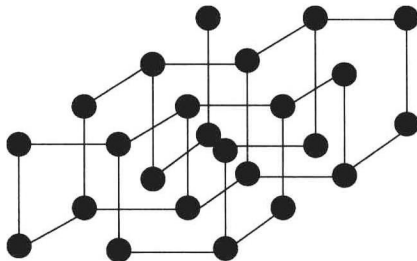


图 1.3 黑磷的片状结构

1.2.2 磷的无机化合物

1.2.2.1 磷的氢化物

磷化氢(PH_3)又被称为磷,是无色、具有大蒜味的剧毒气体,其熔点为 -133.5°C ,沸点为 -87.7°C 。纯磷不自燃,但由于其中经常含有少量联磷(P_2H_4),因而在常温下可以自燃。

PH_3 结构呈三角锥形,类似于 NH_3 ,但极性比 NH_3 小。 PH_3 在水中的溶解度比 NH_3 小很多,每100 L水能溶解26 L PH_3 ; PH_3 水溶液的碱性也比氨水弱,而且容易从溶液中溢出; PH_3 易溶于有机溶剂。

1.2.2.2 磷的氧化物

(1) 三氧化二磷

磷在氧气不足的条件下燃烧生成 P_4O_6 ,简称为三氧化二磷。 P_4O_6 结构如图1.4所示,相当于6个氧原子“插”在 P_4 四面体的六个棱上。所以, P_4O_6 是白色易挥发的蜡状固体,易溶于有机溶剂。通常认为, P_4O_6 是亚磷酸的酸酐。三氧化二磷具有很强的毒性。

(2) 五氧化二磷

磷在充足的空气中燃烧生成 P_4O_{10} ,简称为五氧化二磷。五氧化二磷的结构如图1.5所示,相当于在 P_4O_6 的基本结构单元各个磷原子的顶上再加上一个氧原子。 P_4O_{10} 是雪花状晶体,且具有很强的吸水性,常用作气体和液体干燥剂。 P_4O_{10} 甚至可以使硫酸、硝酸等脱水,成为相应的氧化物。五氧化二磷是磷酸的酸酐。

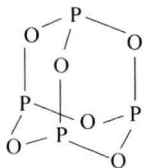


图 1.4 P_4O_6 的结构

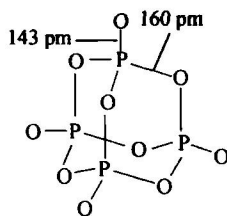
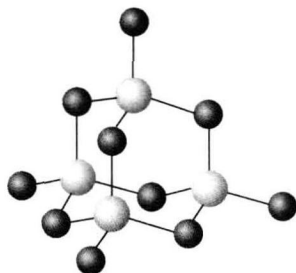


图 1.5 P_2O_5 的结构



1.2.2.3 磷的含氧酸及其盐

磷能形成多种含氧酸。磷的含氧酸按氧化态不同可分为次磷酸(H_3PO_2)、亚磷酸(H_3PO_3)和磷酸(H_3PO_4)等,其中,以P(V)含氧酸及其盐最为重要。

(1) 次磷酸及其盐

纯的次磷酸(H_3PO_2)是无色晶体,属于一元中强酸, $K^\ominus = 1.0 \times 10^{-2}$,极易溶于水。 H_3PO_2 的还原性很强,能在溶液中将 AgNO_3 、 HgCl_2 、 CuCl_2 等重金属盐还

原为金属单质:



多数次磷酸盐易溶于水,也具有较强的还原性,因此,次磷酸盐的主要作用是用作化学镀银或者化学镀镍的还原剂。

(2) 亚磷酸及其盐

亚磷酸盐是淡黄色晶体,容易发生潮解,在水中的溶解度较大。 H_3PO_3 是二元中强酸, $K_{a1}^\ominus = 6.3 \times 10^{-2}$, $K_{a2}^\ominus = 2.0 \times 10^{-7}$ 。

H_3PO_3 是强还原剂,受热易歧化:

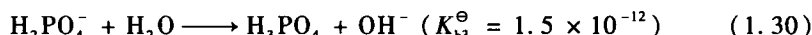
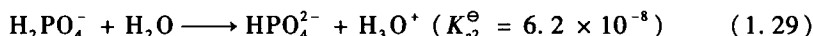


亚磷酸能形成正盐和酸式盐。碱金属和钙的亚磷酸盐易溶于水,其他金属亚磷酸盐都难溶于水。亚磷酸盐也是较强的还原剂。

(3) 磷酸及其盐

纯磷酸(H_3PO_4)是无色晶体。市场上见到的磷酸为黏稠状浓溶液,含 H_3PO_4 约 83%。磷酸溶液的黏度较大,这是由于溶液中存在着氢键作用。磷酸熔点为 315.3 K, H_3PO_4 受热会逐渐脱水。因此,磷酸无沸点,能与水以任何比例混溶。

磷酸是无氧化性、难挥发的三元中强酸, $K_{a1}^\ominus = 6.7 \times 10^{-3}$, $K_{a2}^\ominus = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3}^\ominus = 4.5 \times 10^{-13}$ 。因此,磷酸盐在水中会发生水解,磷酸一氢盐和磷酸二氢盐还会在水中发生阴离子解离,故磷酸氢盐的酸碱性由水解和解离这两个过程的竞争结果来确定。比如, NaH_2PO_4 溶液中同时存在两个平衡:

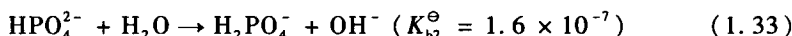
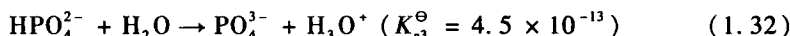


因为 $K_{a2}^\ominus > K_{b3}^\ominus$, 溶液呈现酸性,溶液中的 H^+ 浓度可用近似公式计算:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}^\ominus \cdot K_{a2}^\ominus} = 2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (1.31)$$

$$\text{pH} = 4.66$$

Na_2HPO_4 溶液中也存在两个平衡:



因为 $K_{b2}^\ominus > K_{a3}^\ominus$, 所以,溶液呈现碱性,溶液中的 H^+ 浓度可用近似公式计算:

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a2}^\ominus \cdot K_{a3}^\ominus} = 1.7 \times 10^{-10} \text{ mol/L} \quad (1.34)$$

$$\text{pH} = 9.77$$

不同 pH 下,磷酸盐水溶液中的磷酸存在形式各异,图 1.6 显示了磷酸盐溶液中磷酸各种存在形式的分布系数 δ 与溶液 pH 的关系。

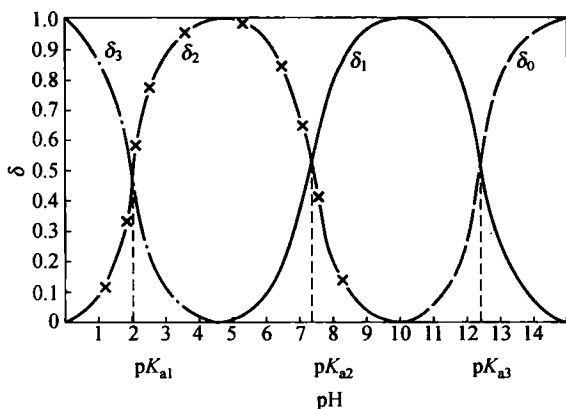


图 1.6 磷酸盐溶液中的磷酸各种存在形式分布系数与溶液 pH 的关系(蔡明招,2009)

磷酸的配位能力很强,能够和许多金属离子形成配合物,例如与 Fe^{3+} 形成无色可溶性配合物 $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$ 、 $\text{H}[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]$ 等。

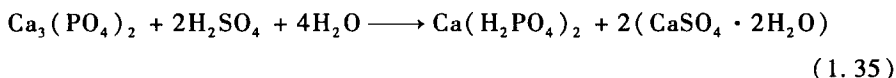
磷酸盐可分为简单磷酸盐和多聚磷酸盐。简单磷酸盐是指正磷酸的 3 种盐:正盐(M_3PO_4)、磷酸一氢盐(M_2HPO_4)、磷酸二氢盐(MH_2PO_4)。正磷酸盐一般比较稳定,不易分解。磷酸的 3 种盐类对应的溶解性和水解性如表 1.1 所示。

表 1.1 三类磷酸盐的溶解性和水解性

	M_3PO_4	M_2HPO_4	MH_2PO_4
溶解性	大多数难溶于水(除 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 外)	大多数难溶于水	大多数易溶于水
水溶液酸碱性	pH > 7	pH > 7	pH < 7
原因	水解为主	水解 > 解离	水解 < 解离

各种磷酸盐中,磷酸一氢盐和正磷酸盐(除钾、钠和铵盐外)均不溶于水,但是能溶于酸,磷酸二氢盐均能溶于水。可溶性磷酸盐在溶液都能发生不同程度的水解, Na_2HPO_4 的水溶液由于 HPO_4^{2-} 水解作用大于电解作用遂呈弱碱性,而 NaH_2PO_4 水溶液则由于电离作用大于水解作用而呈弱酸性。

磷酸盐中最重要的是钙盐。工业上利用天然磷酸钙生产磷肥,反应如下:



磷酸的碱金属盐主要用作缓冲试剂、食品加工的焙粉和乳化剂,如磷酸二氢盐(NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 盐)用于发酵制品中:

