

烟气脱硫译文集

烟气脱硫译文集

四川省环境保护科研监测所脱硫课题组
四川省环境保护科研监测所技术情报室

译

翻译 张文阳 蒋纯才 罗孟华 王幸锐 赵虹
喻世福 雷国柱 崔莲溪 周鸿 徐建明
审校 蒋纯才 罗孟华
绘图 赵秀峰 罗孟华
编辑 蒋纯才

烟气脱硫译文集

《四川环境》编辑部出版
《四川环境》1988年第7卷(增刊)
787×1092毫米 16开本 13.25印张
四川省期刊临时登记证:(SC)第1083号

华新联营公司石桥印刷二厂
1988年3月印刷
100千字
定价:6.00元

前 言

硫氧化物是造成大气环境质量恶化的重要污染物质。目前,世界各地出现的酸性降雨大多同燃烧过程产生的 SO_2 烟气有关,因此世界各国都在致力于烟气脱硫技术的开发研究。现今国内外提出的数十种“回收法”烟气脱硫方法,在技术上和经济上均存在一定的问题,还没有一种方法能同时满足:脱硫设备投资低;选用的脱硫剂价廉易得;处理系统运转费用低廉,方便可靠;能获得具有较高经济价值的副产品。

美国伊利诺斯理工学院(I·I·T)在七十年代中期开发的Pircon-peck烟气脱硫方法(简称IIT法)是一种引人注目的新方法,IIT在七十年代完成了 $1359\text{Nm}^3/\text{h}$ 的中间试验,平均脱硫率达95.6%,回收所得的磷矿复肥经阿贡国家实验室进行了肥效试验。结果表明,施肥作物的产量是不施肥作物产量的两倍。据美国戴维和赫瑞斯二公司的评价,该法在投资和能耗方面甚至低于抛弃法脱硫。鉴于该法脱硫率高,经济效益好,且能以废制肥,保护环境,故是值得我们仿效应用的一种方法。

我们脱硫课题组和水电部西安热工研究所脱硫组曾共同合作在国内首先利用IIT法原理完成了模拟低浓度 SO_2 烟气的脱硫试验,并对该法脱硫机理进行了验证试验,这无疑对该法在我国的推广应用开创了良好的开端。

本译文集主要收集了有关IIT法的研究报告,重点介绍了IIT法作者之一Chang Vum Chi博士的学术论文《用磷矿石去除二氧化硫》,此文在国内是首次译载,对于读者了解IIT法的全貌会有所裨益。此外,为进行比较,文集中还收入了英国、美国、苏联、日本等国家的几篇专利和论文,以管窥豹,希望能对国内同行的工作有所启迪。

编者

目 录

1. 用磷矿石去除二氧化硫..... (1)
2. 化肥生产工艺 (147)
3. IIT烟气脱硫方法 (160)
4. 三菱湿式排烟脱硫装置的开发 (166)
5. 用二氧化硫、水和羧基化合物从磷矿石制备磷酸二钙 (179)
6. 热电厂烟气中 SO_2 和 NO_x 的臭氧净化法..... (192)
7. 用酸性物质处理磷矿石以生产过磷酸钙..... (197)

用磷矿石去除二氧化硫

Chang Vum Chi

摘 要

美国煤碳资源十分丰富，其储量为化石燃料总量的80%。最大的烟煤煤矿在伊里诺斯州，并且大多数是高硫煤。因此，要利用这些廉价的燃料，就必须在烟道气中除去 SO_2 。我们研究这个问题有两个目的：首先，使伊利诺斯州烧煤的工厂能廉价地使用当地的高硫煤并能达到环保局对 SO_2 和粉尘的排放标准；其次，把高硫煤里的残渣再循环回土壤中，作为肥料和土壤调节剂。该方法中磷矿石是主要的脱硫剂，而工艺中所需的酸来源于烟气中的 SO_x 。

伊里诺斯州理工学院的这个方法（I·I·T法）是个新工艺，它能同时除掉 SO_x 和粉尘，并生产出固体的、液体的以及浆状的肥料，使排放物不再成为毫无用处的污泥。I·I·T中试厂的生产能力是每小时烧煤70~80磅。用下列物质作为脱硫剂：氨、碳酸钾、磷矿石和经加热处理及化学处理的磷矿石（使用或者不使用某些缓冲剂）。我们深入地研究过各种磷矿石系统去除不同浓度 SO_2 烟气的最佳条件。

处理过的磷矿石可以从含硫3.4%的煤中平均脱除大约87%的 SO_2 ，排出的 SO_2 为180ppm，这大大地低于环保局所规定的270ppm的标准。把氨加入磷矿石以后， SO_2 的脱除率可达90%，排放浓度为140ppm（这时将活塞式反应器和反混式反应器串连）。采用逆流的吸收系统，能除去含硫6.2%的煤中的95%的 SO_2 ，同时转化90%的磷矿石。

中试厂可在三英尺水柱的压降下成功地运转，运转是不间断地，且易于控制。阿尔贡国家实验室对I·I·T中试厂生产的肥料进行了肥效试验，试验报告表明，施用此化肥的植物生长良好。

第一章 总 论

背景：由于人口增加和工业的发展，人们对于能源的需求也随之迅速增长。在研究一个国家的经济时，我们发现，国家的经济收入和人均产值都和人均能量消耗量密切相关。众所周知，到目前为止化石燃料仍是主要的燃料来源，约占燃料总量的90%以上（据美国国家矿务局1975年统计）。全世界化石燃料储量如表1（所有图表均附正文后，下同），煤碳占全世界化石燃料的70%以上。由于石油和天然气供应短缺、储量有限且价格昂贵，这就使得使用化石燃料中最廉价的煤作为代用品的问题变得非常重要了。

美国的煤资源十分丰富。表2列出了美国化石燃料的储量，表3列出了它们的当量

热值 (Btu)。由表 3 可看出, 煤的储量超过了一万亿吨, 相当于三万亿桶原油的热当量。煤炭总量约占化石燃料总量的 80%, 估计的储量为目前所探明和开采量的 5~8 倍。

美国目前探明和开采的煤为 2160 亿吨, 其中 65% 为低硫煤, 而低硫煤中 90% 分布在密西西比河以西。这对于其它几个用煤的州来说, 因为距离遥远致使运费昂贵, 而这些州附近的煤却都是高硫煤。伊利诺斯的烟煤储量最大, 并且多数是高硫煤 (见表 4)。

在美国, 煤是空气中 SO_2 的主要来源 (见表 5)。因此, 烧煤的火力发电站必须有效地从烟气中脱除 SO_2 以符合“清洁空气法规”及有关规定。目前, 高硫煤这个重要能源还未得到很好利用。

本方法可使燃烧高硫煤时只排放出少量 SO_2 并使最终产品成为肥料。本方法把过程中的所有产物 (如灰渣) 全部变成肥料并最终循环回土壤, 而不成为无用的废物。因此本研究的成就就在于: 有很好的经济效益, 能向国家提供大量的能源, 同时也不污染环境。

方法分类

虽然煤是化石燃料中储量最多的燃料, 但它也是向大气排放 SO_2 最多的能源。煤所排放的 SO_2 占总 SO_2 排放量的一半以上。因此, 近年来专家们都在寻找最经济的方法来缓解煤所造成的环境问题。

烟道气脱硫工艺通常分为两大类:

1. 抛弃法: 用石灰、石灰石或双碱来洗涤烟道气中的 SO_2 。在此工艺中硫作为钙盐被抛弃。

2. 回收法: 把硫回收为硫酸、 SO_2 、元素硫、硫酸铵或别的商品化合物。

第一套石灰石洗涤装置从 1968 年就开始运转, 但最近由环保局组织的各工程公司和火力发电站的论证结果表明, 由于设备、物料等原因, 目前的湿式洗涤法还是不成熟的, 距离工业化还很遥远。

石灰石法在 I·I·T 的中试厂使用过。详情请参见 F·Tawakoli 的博士论文 (1976)。I·I·T 法是回收法: 在两个喷淋塔内, 喷成雾状的化学溶液洗涤烟气中的 SO_2 、粉尘和其它物质。 SO_2 变成了混合肥料中的硫组分。

第二章 未处理磷矿石吸收 SO_2 的能力

序言: 为了研究使用磷矿石作为 I·I·T 中试厂洗涤剂的可能性, 我们在实验室中进行了大量的试验。本章讨论未处理 (天然) 磷矿石的情况。第三章和第五章讨论处理后的磷矿石的脱硫能力。

未处理磷矿石的主要成份是 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, 如表 6 所示。表 7 示 I·I·T 中试厂球磨机加工后的磷矿石粒度分布, 表 8 示未处理磷矿石的粒度。

实验室流程

在所有试验中 SO_2 进口浓度都是已知的, 约为 3000 ppm, 用氮气配制。取这个浓度

是为了模拟燃烧高硫煤时的烟道条件。用氮气配制是为了防止 SO_2 氧化成 SO_3 。

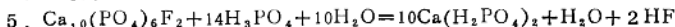
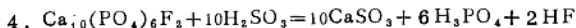
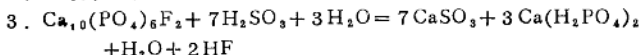
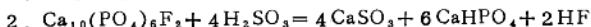
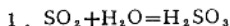
从钢瓶中放出的 SO_2 气通过一个吸收装置，装置中装有吸收剂（如泡在水中的磷矿石粉）。试验中，由一个转子流量计和伐门控制气体流速，并使之稳定。用磁力搅拌器连续搅拌样品溶液。 SO_2 气体经过三角瓶吸收后，经由 SO_2 监测器排出。该监测器可每分钟连续监测 SO_2 之排出浓度。可在恒定流速的情况下，通过监测 SO_2 气体的进出口浓度来得到样品溶液吸收 SO_2 的能力，同时记录吸收时间和室温。

未处理磷矿石与 SO_2 的化学反应

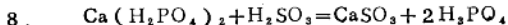
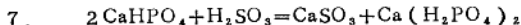
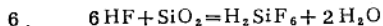
磷矿石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 吸收 SO_2 的反应如下：

因为浸没在水中的磷矿粉被不断地搅拌，故可以认为磷矿石粉被一层水膜所包裹。因此，当磷矿粉与外来物质反应时，一定是外来物质先穿透液膜，或先与液体发生反应，而后再与磷矿粉反应。由于气体 SO_2 是鼓泡通过水的，所以它先与水发生气—液反应，生成亚硫酸（ H_2SO_3 ）。因此，我们可以忽略在反应中气体穿过包裹磷矿粉的薄层液膜的渗透过程，因为液体是被连续搅拌的。亚硫酸与矿石的反应为液—固反应，生成亚硫酸钙（ CaSO_3 ）、磷酸一钙（ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ）、磷酸二钙（ CaHPO_4 ）和磷酸（ H_3PO_4 ）。

其反应式如下：



反应2、3、4是大致的反应，因 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 中的氟在反应中基本上未被去除，甚至用强酸（如浓硫酸）在室温下也不能去除多少氟。因此，氟化氢与存在于矿石中的硅发生反应，生成挥发性氟硅酸。



最终产物为亚硫酸钙和磷酸。

由上述反应结果可得出下面几个重要结论。从表6可以看出 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 在磷矿石中的比例，并注意到，在磷矿中除了 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ 之外， SiO_2 的比例最大。一般认为，把强酸加入磷矿粉中，磷矿中的氟应以气态氟化氢和氟硅酸的形式放出。但在实际试验中，大多数的氟仍留在矿石中，这是因为 H_2SO_3 是弱酸，它的酸度不能打开氟键，而且反应温度也不够（见第四章）。

吸收 SO_2 的能力

未处理磷矿的成份和颗粒的分级如表6、7、8所示。为了测定磷矿石吸收 SO_2 的

能力，在室温下用图1的装置做了三个试验。

试验1：用200ml自来水作溶液。

试验2：5g表7所示磷矿石浸入200ml自来水中。

试验3：5g表8所示磨细的磷矿石（F·G·P·R），200ml自来水，室温。

试验结果列表9、10，吸收特性如图2所示。由表10和图2可以看出，自来水的吸收能力很小。自来水转化能力的计算是根据水的总克分子数与所吸收的 SO_2 分子数之比得到的。这个转化是非常小的（低于0.02%）。在本论文中，均假设只有溶质（磷矿石）与 SO_2 反应，水的反应忽略不计。因此，计算结果略高于试验的真实结果。

为便于比较，在所有加入磷矿的反应中，都假设产物为 CaSO_3 、 H_2PO_4 和 H_2SiF_6 （见 SO_2 与磷矿石的反应）。

在试验2中磷矿石的转化和试验3中磨细磷矿石（F·G·P·R）的转化见图3。由图2、图3可以看出，磨细的磷矿粉由于颗粒较细，故转化较好。可初步认为，吸收能力与矿石粒度有关。球磨机磨出的矿石只有40%可通过200目筛网，精细研磨矿粉却有73.5%可通过200目。

粒度的影响

如前段所述，脱硫效率与所加入的磷矿粒度有关。因此，在相同条件下，使用表6所示的磷矿石，分两种粒度进行试验。在本章及以后的试验中都使用同样的磷矿。

试验4：80目的磷矿5g。

试验5：230目的磷矿5g。

试验4、5都是加入150ml自来水，在室温下进行的。结果见表12、13。吸收效率与去除关系见图5。很明显，粒度越小吸收效率越好。

研磨的影响

如前所述，未处理磷矿的转化率很低，仅为15%，有85%的磷矿未参加反应。将试验3的磷矿取出，置乳钵研磨15分钟，使产生新的表面后再发生反应（试验6），其效果见表14和图6、图7。但是，由于pH较低，亚硫酸盐浓度较高，研磨对于上述吸收 SO_2 的试验所产生的效果甚小。由此可得出结论，矿石吸收 SO_2 的效率主要取决于溶液的pH值和亚硫酸盐浓度。

为了研究pH和亚硫酸盐浓度的关系，还进行了有关的试验，将在以后几章中讨论（见第二、第五、第六章）。

温度的影响

为了解温度对 SO_2 吸收效率的影响，把5g磷矿石加入200ml自来水中进行了一系列试验，磷矿的粒度和组份如表6、7所示。试验7的温度为 90°F （ 32°C ），试验8为 118°F （ 48°C ），试验和计算结果列入表15和表16。

由图8可明显看出，高温（ 118°F ）时吸收能力比低温时（ 90°F ）大。将80目的磷矿在室温（ 76.5°F ，即 25°C ）下做的试验4的结果列入图8、9。由图8可

以看出一个有趣的现象，试验7（90°F）和试验4（76.5°F）的吸收率没有多大的差别。从表7可看出，试验4所用的80目磷矿粉粒度，接近于本试验系列中磷矿粉的平均粒度。这就提出了一个问题：在这两个温度之间是否有一个最佳温度？因此我们做了试验9，温度84°F（29°C），试验结果有了很大改进（见图8、9、表17）。为了证明在温度试验中可忽略粒度的影响，我们用同样的粒度做了另一个试验。同样用230目的矿粉，试验10（84°F，即27°C）吸收SO₂的效果就比试验5（77.5°F）好（见图10、11）。试验10的实验数据和计算结果列入表18。

图12和图13（使用200目的矿粉）进一步证明了最佳温度的存在。试验11、12的温度分别为77.5°F和83.5°F，都是把5g未处理磷矿粉加入150ml自来水中（表19、20）。

由温度影响的研究试验可得出结论：用磷矿粉吸收SO₂，在83°F附近存在着一个最佳温度。这可理解为，用未处理磷矿石吸收SO₂是一个可逆的放热反应。虽然随着温度的降低，动态速率常数也会随之降低，平衡常数增加会引起吸收效率的净增加。但达到某一最佳温度后，温度再继续下降将会导致SO₂吸收率的普遍降低。这是因为动态速率常数下降得太大，它的影响干扰了因温度降低所产生的平衡常数增加的影响。

亚硫酸盐的影响

图14、15示在室温下，试验4（80目）和试验5（230目）中亚硫酸盐对去除SO₂的影响及两种粒度的矿石对SO₂的去除作用。图16、17示温度对亚硫酸盐浓度的影响（矿石：230目，试验5、10），图18、19是200目矿石（试验11和12）受温度的影响，试验7、8、9的结果见图20。

以上亚硫酸盐的浓度都是用内插法，由SO₂的余量与时间的函数得到的。见图4、6、8、10和12。

氧化的影响

氧化的试验装置如图21所示，气泵打入的空气通过一个分布器进入模拟装置，该装置放在一个恒温浴中。液体的蒸发损失很少，可以补充少量的自来水以保持平衡。氧化影响如图22、23。

试验13：10g230目未处理磷矿石加200ml自来水，反应温度为84°F（表21）。

试验14：试验13—O氧化之后的溶液在80°F下第二次吸收SO₂（表22）。

试验15：在83°F下第三次吸收SO₂（表23）。

如图22和23所示，样品的氧化作用明显地增大了SO₂的吸收率，第二次吸收反应（即试验14）的吸收率约为60%，而第一次吸收试验（即试验13）的SO₂吸收率为40%。

如第七章表84和图66所示，氧化过程对于有效去除因子是十分有利的。首先，将亚硫酸盐氧化为硫酸盐可降低磷矿石和SO₂反应所生成的产物（亚硫酸盐）的浓度，根据质量作用定律，降低生成物的浓度（如亚硫酸盐）可促进反应物的转化。

其次，在氧化过程中pH值会增高。在SO₂与未处理磷矿石反应的过程中，磷矿石表面形成了一层主要由亚硫酸钙和磷酸盐组成的硬薄膜，它们隔离了反应物之间的相互作用。可以认为，未处理磷矿石与亚硫酸的反应是表面反应，故需要不断地暴露出矿石的新

表面，以继续反应。这一点可由氧化以后的试验所证实。

在氧化过程中，由于上升气泡剧烈地搅拌着溶液，冲刷掉了矿石表面的硬膜，露出了新的表面。这些新表面在酸性环境里发生反应，降低了酸度，即pH值增高。

因此，氧化不仅降低了亚硫酸盐的浓度，而且升高了溶液pH值，结果极大地提高了SO₂的吸收率。

第三章 磷矿石的处理

本章主要讨论经采用不同方法处理的磷矿石对SO₂吸收率的影响。

酸 化

研究用磷酸或者磷酸与硫酸的混合物酸化磷矿石的影响。首先我们使用不同浓度的磷酸酸化磷矿石：

试验16：5g 200目磷矿石，加0.8ml磷酸（表6、7）。

试验17：5g 200目磷矿石，加1.52ml磷酸。

试验16、17中，通常使用200ml自来水和85%的纯磷酸。结果见表24、25。与不加酸的试验12比较的结果如图24、25。很明显，酸度越高，SO₂吸收越差。

图26、27是用磷酸与硫酸的混合物酸化磷矿的结果，并与试验3比较。

试验18：5g 细磨磷矿石（F·G·P·R）加0.6ml磷酸、24ml硫酸和200ml蒸馏水，在84°F下反应（表26）。

试验19：样品制备方法同试验18。但需过滤，用滤液吸收SO₂（表27）。

因此我们认为：用磷酸和硫酸在低温下酸化磷矿石会降低SO₂的吸收率（因为加酸后溶液的pH很低）。用硝酸酸化也得到了同样的结果。

焙 烧

在工业生产中，常用高温加热磷矿石以生产化肥、磷酸、P₂O₅和饲料。为了研究焙烧的影响，进行了试验20：用旋风炉在1500°F下（816°C）焙烧2.5g 65BPL的磷矿石，焙烧后的磷矿石吸收SO₂的结果见表28、图28、29。图29表明，试验20的磷矿石转化率比使用未焙烧过的同样磷矿石的转化率增加了3倍（参见试验3）。

脱 氟

磷矿石活性甚差的原因是矿石（Ca₁₀(PO₄)₆F₂）中氟键的结合力很强，难于用酸性很弱的亚硫酸将其打开。所以我们用一个脱氟的样品进行吸收SO₂的试验。在高温下（2500—2900°F）用磷酸或P₂O₅对磷矿石脱氟，得到了具有高度活性的、亚稳定的磷矿三钙（见第四章）。如果使用少量的碱金属，则试验温度可降低100°F~300°F。

试验21：2.5g 正常脱氟磷矿石，300ml自来水，74°F。

试验21的结果列入表29、图28、29内。我们从表29和图29中发现了一个惊人的结果：

当脱硫率为90%时，磷矿的转化率为100%。如第二章所讨论的，转化结果的计算是基于假设反应的终产物为磷酸和亚硫酸钙。对于脱氟磷矿石的研究详见后面有关章节。

第四章 有关研究

前言：

磷酸钙的性质十分复杂，到目前为止人们还只弄清了一小部份磷酸钙化合物，这是因为它们具有多种不同性质的稳定形式。事实上，这归咎于在不同的条件下，钙和磷以多种稳定的形式存在。因此，它们能在不同的状态下结合成许多不同的化合物。

我们知道，磷在固体状态下至少有四种同分异构体。其中三种： α -白磷、 β -白磷和黑磷的性质已知。第四种通常称为红磷，其性质和结构是可变的。

文献中所描述的六种磷的氧化物的常规分子式是： P_4O 、 P_2O 、 P_2O_3 、 P_2O_4 、 P_2O_5 和 P_2O_6 。其中只有两种氧化物的性质已明确，即氧化亚磷 P_4O_6 （通常称为三氧化二磷 P_2O_3 ）和氧化磷 P_4O_{10} （通常称为五氧化二磷 P_2O_5 ）。

氧化亚磷（ P_4O_6 或 P_2O_3 ）

当磷在空气中燃烧时，主要产物是氧化磷，但在适当的条件下，也能主要得到氧化亚磷。产物中仍然含有一些未反应的磷，它被转化成红磷（用汞蒸汽灯照射），然后用蒸馏法回收氧化亚磷。纯化产物形成能在 23.8°C 熔化的无色晶体及无色透明的液体，在 175.4°C 时都不分解。

许多学者的工作结果表明氧化亚磷的分子式为 P_4O_6 ，有点群的四面体对称。磷原子占据规则四面体的四角，六个氧原子中的每一个所处的位置都与两个磷原子等距离，并处在通过三个轴心的平面上。氧化亚磷的电解质常数在 22°C 时为3.2，在 34.3°C 时表面张力为36.6达因/厘米，其熔点和沸点分别为 23.8°C 和 175.4°C 。

氧化亚磷加热时可分解。在约 210°C 时分解缓慢，温度再升高则迅速分解形成红磷和含有近似 P_nO_{2n} 含量的氧化亚磷。有过量水存在时， P_4O_6 反应缓慢，形成两个液层，生成亚磷酸（ H_3PO_3 ）溶液、少量磷酸和元素磷。液态 P_4O_6 与氧之间的反应能在室温下缓慢进行。在一定条件和大气压下，当有潮湿的空气或氧气时，我们可观察到空气与 α -白磷反应产生的绿光。光谱分析表明，一氧化磷是一种辐射物，有少量放射性。对于任何假设的磷的氧化机制都需要了解 PO 分子的作用。

氧化磷 P_4O_{10}

氧化磷 P_4O_{10} 通常称为五氧化二磷，是磷在过量空气或氧气中燃烧时所得到的主要产物。对这个氧化物的研究比对其它任何磷的氧化物的研究都充分。我们已经知道存在着几种 P_4O_{10} 的同分异构体。用X-射线衍射和光学方法，确定了三种晶体同分异构体。用骤冷试验可发现这些同分异构体有着近似的熔点和相对的稳定性。

下面描述氧化磷的几个同分异构体。斜方晶的同分异构体是稳定的，用符号 $0'$ -型表示。商品氧化磷属于六角菱形晶系，用H-型表示。这种低温的异构体在文献中通常描述为：“易挥发的、亚稳定型”，它通常以微小的六角片状物存在。

$0'$ -型由H-型在密闭系统中于 400°C 加热2小时制备，产物是白垩质的小斜方晶体聚合物。由蒸汽缓慢析出可得到供光学试验的相当大的晶体。

稳定型可由H-型在密闭系统内 450°C 下加热24小时制备。产品由较大的角状聚合物构成。最新结晶学资料表明：这种稳定型是斜方晶体，被称为稳定的 $0'$ -型。

熔化H-型并使之迅速聚合可得到亚稳定型液体，随着压力的降低，容器中出现 $0'$ -型晶体。熔化稳定型($0'$ -型)可得到另一种液体。 $0'$ -型在 $580^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ 时熔化非常缓慢，且能在大大超过其熔点处过热。 $0'$ -型的液体非常粘，易于过冷，相对不易挥发。 600°C 时的蒸汽压约为720mmHg，而亚稳定型液体在 425°C 时的蒸汽压约为4500mmHg。

磷的酸类

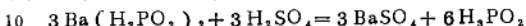
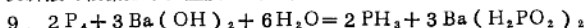
据文献报导，通常为人们所重视的磷的含氧酸为：

次磷酸	H_3PO_2
亚磷酸	H_3PO_3
连二磷酸	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$
焦磷酸	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
偏磷酸	$(\text{HPO}_3)_n$
正磷酸	H_3PO_4

次磷酸和连二磷酸的酸酐还不甚清楚，假定它是不存在的。亚磷酸的酸酐是氧化亚磷 P_4O_6 ，正磷酸、焦磷酸和偏磷酸的酸酐是氧化磷 P_4O_{10} 。虽然 H_3PO_3 和 H_3PO_4 可以用其相应的酸酐水合制备，但这并不是制备这些酸的必需的最方便的方法。可用间接的方法从元素磷制备次磷酸。

次磷酸 H_3PO_2

次磷酸可根据如下反应从 α -白磷制得：

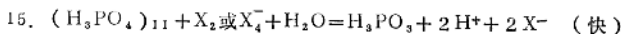
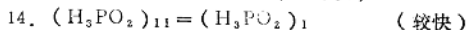
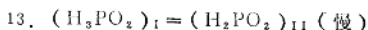
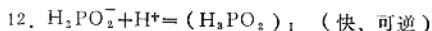
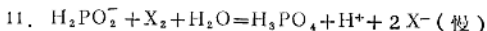


将白磷溶于沸腾的氢氧化钡溶液中（过量的氢氧化钡随二氧化碳沉淀出来），蒸发滤液直到次磷酸钡结晶开始析出为止。把结晶溶于水，用等量的硫酸处理此溶液，钡离子作为硫酸盐除去。在 130°C 以下蒸发滤液使其浓缩成浆状，析出无色的纯次磷酸结晶，熔点为 26.5°C 。

次磷酸晶体的朗曼光谱表明，其中两个氢原子与磷原子直接连接，第三个氧原子以P-O-H键连接。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ 的X-射线典范衍射表明，次磷酸盐是不规则的四面体，氧占有两角，氢占有另两角。P-O和P-H键的角度分别为 120° 和 92° 。光谱资料表明 H_2POOH 是次磷酸的正确分子式。

次磷酸是较弱的一价酸，18°C时电离常数为 8.0×10^{-2} 。相应的电离度在0.05摩尔溶液中约为0.7，在0.5摩尔溶液中约为0.33。在室温下，酸溶液是稳定的，但加热到约140°C时可分解。 H_3PO_2 晶体也像它的盐一样受热分解。主要分解物是磷化氢、正磷酸和氢。

虽然液态次磷酸是强还原剂，但与氧化剂的反应很慢。对次磷酸与碘、溴和氯的反应已经进行过研究。假定两种状态的次磷酸都能与三个卤族元素作用，其反应式如下

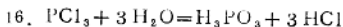


在相同的浓度和温度下，其反应速度依次为 $K_{Cl} > K_{Br} > K_{I}$ 。

在25°C，从元素转变成 H_3PO_2 的晶体、液态和水溶液的生成热分别为每克分子-145.5，-143.2和-145.6kg-cal，26.5°C下的熔化热是2.32kg-cal/mole，熔化焓是7.74cal/mole/deg。

亚磷酸 H_3PO_3

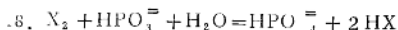
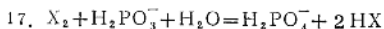
亚磷酸可用它的酸酐 P_4O_6 制备。但用与三氯化磷蒸汽饱和的60°C的空气流通过0°C的水来制备更为方便。



亚磷酸盐是无色、易潮的固体，熔点70.1°C。纯酸和浓溶液受热分解生成磷化氢和正磷酸。

亚磷酸的结构是一个不规则的四面体，磷原子与一个氢原子、一个氧原子和两个羟基结合。这种结构使得它具有二元酸的性质。在18°C时，第二个氢的电离常数为 2×10^{-7} 。假定为1-1电解质，从电导数据中计算得出18°C时第一个氢离子的电离常数为 5.1×10^{-2} 。

亚磷酸水溶液像次磷酸水溶液一样是强还原剂，但在室温下与氧化剂的反应缓慢。它把银离子还原成金属银，与热的浓硫酸反应生成正磷酸和二氧化硫。亚磷酸在室温下与卤族元素和与 $HgCl_2$ 缓慢反应，可测量其反应速度。对于在溴化氢和中性溴化物存在的情况下用 Br_2 以及在HCl和中性氯化物存在时用 Cl_2 来氧化 H_3PO_3 的动力学已经作过研究。发现都是双分子反应，且氢离子和碘离子能阻止反应进行，其结果可用两个同时进行的过程来解释：



速率方程为：

$$d(\text{H}_3\text{PO}_4)/dt = K_1(\text{H}_2\text{PO}_3^-)(X_2) + K_2(\text{HPO}_3^{2-})(X_2)$$

用溴反应时 ($X_2 = \text{Br}_2$) 常数有如下值 (单位: $(\text{mol/l})^{-1}\text{min}^{-1}$):

温度分别为 10°C 、 20°C 时, K_1 各为 10.1 和 25.3, 温度分别为 10°C 、 20°C 时, K_2 各为 4.9×10^7 , 9.6×10^7 。

在 25°C 时, H_3PO_3 的晶体、液态物和水溶液的生成热分别为 -232.2 、 -229.1 和 -32.2 kg-cal/mol 。在 70.1°C 时, 熔化热是 307 kg-cal/mol , 熔化焓是 $8.943 \text{ cal/mol/deg}$ 。

连二磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$

连二磷酸可以用它的二钙盐 ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 间接制备。使白磷在醋酸钠溶液中控制一定的条件缓慢氧化, 或把红磷缓缓加入冷却的碱性次氯酸钠溶液中都可以得到这种盐。盐溶液以连二磷酸铅形式沉淀下来, 经水洗涤后, 用硫化氢转化并回收游离酸。通过氧化钙在真空中慢慢蒸发滤液产生的不规则二水正交晶体 ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 其熔点为 62°C , 熔化热为每摩尔 840 大卡。熔化焓为 2.51 cal/mol/deg 。

晶体连二磷酸和它的水溶液受热分解成为 H_3PO_3 和 H_3PO_4 。连二磷酸是四价酸, 有四个可置换的氢原子, 下表给出了用电动势法测出的四个电离常数及焦磷酸和正磷酸的近似电离常数:

	$\log k_1$	$\log k_2$	$\log k_3$	$\log k_4$
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	-2.20	-2.81	-7.27	-10.03
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	-0.85	-1.96	-6.54	-8.44
H_3PO_4	-1.96	-7.24	-12.00	/

连二磷酸酸性很弱, 其电离次序类似于焦磷酸。

偏磷酸和偏磷酸盐

在 300°C 以上加热正磷酸或在冰水中水合氧化磷可得到偏磷酸。偏磷酸以几种聚合物形式存在, 总的分子式为 $(\text{HPO}_3)_n$, 但均不能明确辨别。单一偏磷酸及其盐类可直接水合为正磷酸及其盐类, 而二聚化合物水合为中间体焦磷酸。焦磷酸水化成正磷酸的速度比偏磷酸水化成正磷酸的速度慢。偏磷酸水化成正磷酸的过程分两段进行。一段是解聚, 一段是水化。Yost 和 Russell 指出, 偏磷酸稀溶液在室温下缓慢地水解为正磷酸需几个星期的时间, 在高温下水解得很快。测定水解正磷酸的速度非常麻烦, 因为有焦磷酸作为中间体, 还有氢离子的影响。

焦磷酸和焦磷酸盐

焦磷酸可作为偏磷酸水解过程中的中间体形成, 或者由普通的正磷酸在高温下加热得到。正磷酸脱水分几步进行: 在 150°C , 稀正磷酸被浓缩为浆状的正磷酸; 在 212°C , 大多数正磷酸被转化成焦磷酸; 在 255°C 到 260°C 时, 形成纯的焦磷酸; 温度高于 260°C 时形成偏磷酸。焦磷酸在水溶液中的水解速率 (由电导率的大小来测定) 见表 31。

增加氢离子浓度可加速水解作用。在溶液中,就1 M氢离子而言,20°C时,172小时后(或在40°C下,16小时后)有50%的焦磷酸水解。

$H_4P_2O_7$ 在18°C的近似解离常数如表32。

25°C时 k_3 和 k_4 的值分别为 2.7×10^{-7} 和 2.4×10^{-10} 。第一个和第二个氢之间或第三个和第四个氢之间的电离趋势差异较小,而这两对氢之间的差异值得注意。

正磷酸

正磷酸(H_3PO_4)是磷的酸类中最重要的一种,可用两种普通方法中的一种来制备。老方法为,用硫酸处理磷矿石,经过滤除去硫酸钙、二氧化硅和其它不溶性物质,更新的制备正磷酸的方法是在过量空气下燃烧白磷,冷却并水化蒸汽,在静电除雾器中收集酸雾。虽然使用这个方法可以得到任何所需要的酸,但通常所生产的酸含有75—85%的 H_3PO_4 。可以用较简单的方法提纯所得的酸以制得质量更高的酸。

化学纯的正磷酸溶液是 α -白磷在硝酸的作用下制造的。

磷酸钙

确定的正磷酸钙列于表34。在文献上公布的正磷酸钙的数据主要是:根据结晶学的特性,在石灰—氧化磷—水系统中的溶解度和在磷酸二钙的三元系统区域内溶液的蒸汽压。在表34的正磷酸钙中,已知:

A. 一水磷酸一钙 [$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 或 $CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3 H_2O$]

B. 无水磷酸一钙 [$Ca(H_2PO_4)_2$ 或 $CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2 H_2O$]

C. 二水磷酸二钙 [$CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$ 或 $2 CaO \cdot P_2O_5 \cdot 5 H_2O$]

D. 无水磷酸二钙 [$CaHPO_4$ 或 $2 CaO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$]

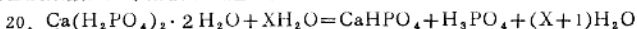
E. 磷酸三钙 [$Ca_3P_2O_8$, $Ca_3(PO_4)_2$ 或 $3 CaO \cdot P_2O_5$]

F. 磷酸四钙 [$Ca_4P_2O_9$ 或 $4 CaO \cdot P_2O_5$]

$CaHPO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$ 和 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 在25°C、40°C、50.7°C、75°C、100°C时,在磷酸溶液中的溶解度已被测定。液相浓度值含 P_2O_5 0.4%到70%,含CaO 0.2%到5.8%。测定了饱和盐溶液的密度。二水磷酸二钙、羟基磷灰石和其它已确定的三元系统的固相的溶解度都很低,但其稳定范围尚未确定。除了高温熔化形成的结晶磷酸三钙外,正磷酸钙的热力学数据是非常少的。溶度积常数和磷酸一钙、二钙的其它热力学特性可由 $CaO-P_2O_5-H_2O$ 系列的二钙溶液在25°C的蒸汽压来计算,数据见表35、36。

一水磷酸一钙 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 或 $CaO \cdot P_2O_5 \cdot 3 H_2O$

一水磷酸一钙具有三斜平行双面结晶体,在160°C时密度为2.22g/ml,100°C时为2.147。 $CaO-P_2O_5-H_2O$ 系统的溶解速率表明,25°C时18%到86%的磷酸水溶液和100°C时48%到76.6%的酸中,磷酸一钙一水物是稳定的固相。一水磷酸一钙有一正的溶解温度系数,其水解按下式进行:



磷酸一钙转化为磷酸二钙的程度取决于其在系统中的水量。

四种温度下的反应物的最佳比率和最大转化率列于表37。

无水磷酸一钙 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 或 $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

无水磷酸一钙有一个三斜晶系，在 16°C 时的密度为 $2.546\text{g}/\text{ml}$ ， 100°C 时为 $2.461\text{g}/\text{ml}$ ， 152°C 时为 $2.420\text{g}/\text{ml}$ 。 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系统的溶解速度表明： 25°C 时，从86%到98%的磷酸水溶液中，和在 100°C 时，76.6%到98%的酸中，无水磷酸一钙是稳定的固相。同一水合物一样，这种盐有一正的溶解温度系数。

磷酸二钙二水合物 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

二水合磷酸二钙的晶型为单斜棱柱型双轴正晶体系。 16.5°C 时的密度为 $2.306\text{g}/\text{ml}$ 。二水合磷酸二钙相对不溶于水，最终水解产物为羟基磷灰石。测定过二水合物在稀磷酸中的溶解度。在 25°C 时这种盐与 P_2O_5 含量不超过0.42%的液相平衡存在。

无水磷酸二钙 CaHPO_4 或 $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

无水磷酸二钙有一个三斜平行双面式晶系， 16°C 时的密度为 $2.892\text{g}/\text{ml}$ ， 100°C 时为 $2.386\text{g}/\text{ml}$ ， 152°C 为 $2.881\text{g}/\text{ml}$ 。 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系统的溶解度数据表明： 25°C 时在2%到27%的磷酸水溶液中，和 100°C 时在2%到53%的酸中，无水磷酸二钙是稳定的固相。磷酸二钙有一负的溶解温度系数。

磷酸三钙

磷酸三钙存在于两种异构体中（ α -型即亚稳定高温型和 β -型即低温型），转换温度为 1100°C 。 α -磷酸三钙（亚稳定高温型）的85%到98%能溶解于柠檬酸溶液中，而 β -磷酸三钙仅溶解20%到50%（表38）

磷酸四钙 $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ 或 $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$

磷酸四钙的比重是2.9到3.1。其柠檬酸溶解度为92%到99%，把磷酸四钙在室温下用力处理四周后其X-射线照片没有发生变化。但是，在 100°C 的水中浸泡80小时后，羟基磷灰石的结构变得更明显。当把磷酸四钙在潮湿的空气中加热到 900°C 至 1200°C 时，水份被吸收，形成了羟基磷灰石和氧化钙。

焦磷酸钙

焦磷酸钙以三种异构体存在， α -型（即亚稳定高温型）， β -型（即一般低温型）及 γ -型。在异构体 α -型和 β -型之间的转变温度为 1140°C 。 γ -型是在 600°C 时通过灼烧磷酸二钙来制备的，其性质未见报导。

α -焦磷酸钙（亚稳定高温型）

晶体性质：在熔融状态下很容易制备 α -焦磷酸钙大晶体，晶型是匀称的稍宽的薄