

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.05.015

黄磷生产废水中磷形态解析及分布特征

左亮¹, 冯晓楠¹, 黄胜超², 许金宝¹, 宋珮瑶¹, 廖良栋²,
卢仕玉², 刘颖¹, 罗凡¹

(1. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 湖北兴发化工集团股份有限公司, 湖北 宜昌 443711)

摘要: 新兴行业的快速发展使得磷资源变得紧缺,同时黄磷生产急需绿色资源化改造,因此考虑对其高浓度磷酸盐生产废水进行磷资源回收。然而目前对黄磷生产废水中的复杂磷形态缺乏系统性的检测手段,资源化回收工作难以开展。为此,以湖北某黄磷企业生产废水为例,归纳提出不同磷形态的定性解析和定量检测方法,考察典型黄磷生产工艺不同节点的废水磷形态分布情况,提出不同磷形态转化途径,并基于密度泛函理论计算分析转化机理。结果表明,该解析和检测方法适用于复杂磷形态水样,黄磷生产废水中的磷含量最高可达40 g/L,大多数水样在17 g/L左右,其中约70%为正磷酸盐,具有较高的磷资源回收利用价值,可为黄磷化工行业的资源化提供参考。

关键词: 黄磷生产废水; 磷检测; 磷形态; 磷回收; 密度泛函理论

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)05-0105-07

Analysis and Distribution Characteristics of Phosphorus Forms in Yellow Phosphorus Production Wastewater

ZUO Liang¹, FENG Xiaonan¹, HUANG Shengchao², XU Jinbao¹, SONG Peiyao¹,
LIAO Liangdong², LU Shiyu², LIU Ying¹, LUO Fan¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Hubei Xingfa Chemicals Group Co. Ltd., Yichang 443711, China)

Abstract: The rapid development of emerging industries has led to a shortage of phosphorus resources, while the yellow phosphorus production industry urgently requires green and resource-efficient transformation. Therefore, the recovery of phosphorus resources from high-concentration phosphate production wastewater is being considered. However, the lack of systematic detection methods for complex phosphorus forms in yellow phosphorus production wastewater has hindered resource recovery efforts. Taking the production wastewater from a yellow phosphorus enterprise in Hubei as an example, this study summarized qualitative analysis and quantitative detection methods for different phosphorus forms, investigated the distribution characteristics of phosphorus forms in wastewater from different nodes of a typical yellow phosphorus production process, proposed transformation pathways for different phosphorus forms, and analyzed the transformation mechanisms based on density functional theory

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC3207400)

通信作者: 冯晓楠 E-mail: xnfeng@hust.edu.cn

表1 产排节点水质参数

Tab.1 Water quality parameters at production and discharge nodes

项目	pH	总磷/(mg/L)	硫酸根/(mg/L)	硝酸根/(mg/L)	硅/(mg/L)	钾/(mg/L)	钙/(mg/L)
三连串冷凝塔出水	5.127	16 683.26	2 882.09	28.25	187.50	1 862.50	13.75
受磷槽含磷废水	5.285	17 026.05	3 076.30	20.86	196.35	1 900.77	14.53
精制槽漂洗含磷废水	5.267	17 068.90	3 069.52	32.78	199.83	1 873.50	14.57
污水循环池回用水	5.183	16 554.72	3 013.07	33.74	186.06	1 817.36	15.64
冲洗废水	5.298	16 897.50	2 936.29	25.39	199.91	1 864.50	12.93
冲渣池含磷废水	6.322	39 365.25	3 701.82	97.41	188.57	1 893.58	17.61

此外,由于黄磷化工生产工艺复杂,磷往往以多种形态存在,不同形态的磷需要不同的回收策略,如正磷酸盐可以通过鸟粪石结晶^[7]、蓝铁矿沉淀^[8]或吸附回收,次磷酸盐则需先将其氧化为正磷酸盐后进行回收,因此有必要对高浓度含磷废水进行磷形态分析。

2 磷形态解析检测方法

为了实现黄磷生产废水中磷资源的高效回收,需要明晰其中各种磷形态的组成。然而目前针对该废水的研究较少,其中的磷形态组成尚未见文献报道。为了保证不同磷形态定量检测结果的准确性和完整性,首先需要对黄磷生产废水开展谱图分析,将磷形态定性解析与定量检测相结合。

2.1 磷形态定性解析方法

目前对不同磷形态进行谱图分析定性的常用检测方法主要有离子色谱法、液相色谱法、气相色谱法和³¹P核磁共振波谱法等。然而黄磷生产废水成分复杂,含有大量阴离子和金属离子,且由于工艺特性,水样中的磷以无机磷形态为主,因此,采用离子色谱法检测黄磷生产废水时往往会出现谱图出峰交杂、难以区分特征峰的问题;而液相色谱、气相色谱主要对有机磷酸盐、有机磷酸酯、有机磷农药和阻燃剂等磷形态进行分析,³¹P核磁共振波谱则容易受到铁、锰等顺磁离子的干扰,均不适用于对黄磷生产废水进行磷形态定性解析。而飞行时间二次离子质谱技术(TOF-SIMS)是一种检测带电粒子的质谱分析方法,其检测结果只依赖于二次离子的质荷比(m/z),不受阴、阳离子干扰,且检测灵敏度高、质量范围宽,适用于无机磷形态的检测。因此本研究考虑采用TOF-SIMS技术对黄磷生产废水进行磷形态检测,具体采用Physical Electronics公司的nanoTOF II Time-of-Flight SIMS仪器,根据检测谱图结果对磷形态进行定性分析。

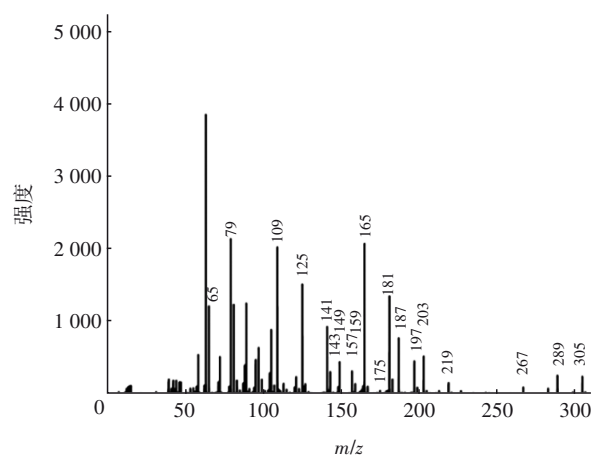
2.2 磷形态定量检测方法

通过归纳总结不同无机磷形态的检测方法发现,总磷和正磷酸盐可采用钼锑抗分光光度法进行定量检测,次磷酸盐和亚磷酸盐可采用硫代硫酸钠滴定法进行定量检测,焦磷酸盐可采用酸碱滴定法进行定量检测。

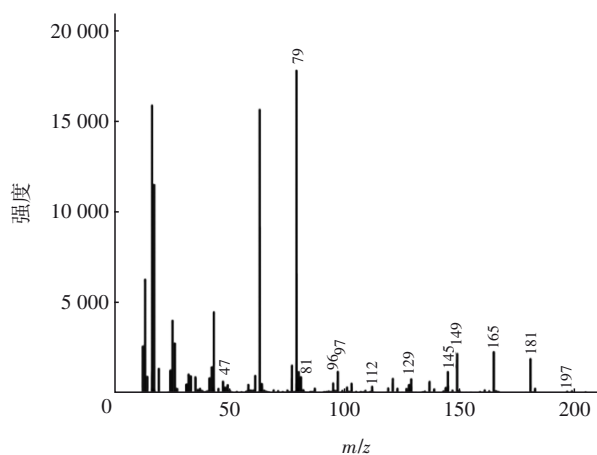
3 结果与讨论

3.1 不同磷形态定性解析

为保证检测结果的准确性和全面性,选择总磷浓度约为40 g/L的冲渣池废水进行TOF-SIMS检测,结果见图2,主要碎片峰对应的化学组成见表2。从图2(a)可以看出,黄磷化工废水中存在着次磷酸盐、亚磷酸盐、正磷酸盐和焦磷酸盐的分子碎片。根据表2可知,次磷酸盐碎片峰包括 $H_2PO_2^-$ 和 $Na_2PO_2^-$,亚磷酸盐碎片峰包括 PO_3^- 、 $Na_2PO_3^-$ 、 $NaKPO_3^-$ 和 $Na_3HPO_3^-$ 等,正磷酸盐碎片峰包括 $Na_2H_2PO_4^-$ 、 $NaKH_2PO_4^-$ 、 $Na_3HPO_4^-$ 和 $Na_2KHPO_4^-$ 等,焦磷酸盐碎片峰包括 $Na_4HP_2O_7^-$ 、 $Na_3P_2O_7^-$ 和 $Na_4KP_2O_7^-$ 。图2(b)中存在的 PO_3^- 、 HPO_4^- 、 HPO_5^- 等碎片峰则来源于 PO_2^- 、 PO_3^- 、 PO_4^- 和 $P_2O_7^-$ 破碎后产生的二次离子,分别印证了正离子谱图中可能存在的次磷酸盐、亚磷酸盐、正磷酸盐和焦磷酸盐分子碎片。



a. 正离子



b. 负离子

图 2 TOF-SIMS 质谱图

Fig.2 TOF-SIMS spectra

表 2 主要碎片峰对应的化学组成

Tab.2 Chemical composition corresponding to main fragment peaks

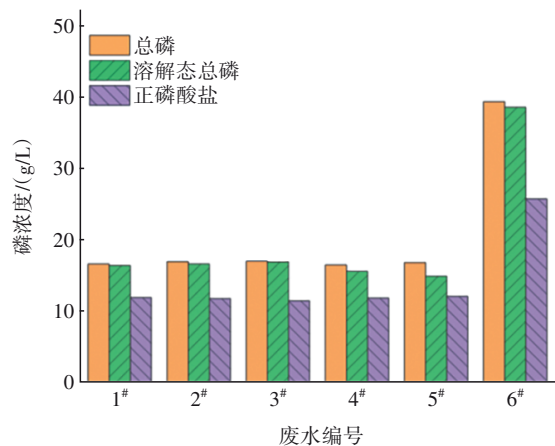
m/z	分子碎片	m/z	分子碎片		
正离子	65	H ₂ PO ₂	正离子	267	Na ₄ HP ₂ O ₇
	79	PO ₃		289	Na ₅ P ₂ O ₇
	109	Na ₂ PO ₂		305	Na ₄ KP ₂ O ₇
	125	Na ₂ PO ₃	负离子	47	PO
	141	NaKPO ₃		79	PO ₃
	143	Na ₂ H ₂ PO ₄		81	H ₂ PO ₃
	149	Na ₃ HPO ₃		96	HPO ₄
	157	K ₂ PO ₃		97	H ₂ PO ₄
	159	NaKH ₂ PO ₄		112	HPO ₅
	165	Na ₃ HPO ₄		129	NaBPO ₄
	181	Na ₂ KHPO ₄		145	NaBPO ₅
	187	Na ₄ PO ₄		149	NaP ₂ O ₄
	197	NaK ₂ HPO ₄		165	NaP ₂ O ₅
	203	Na ₃ KPO ₄		181	NaP ₂ O ₆
219	Na ₂ K ₂ PO ₄	197		KP ₂ O ₆	

综上所述,黄磷化工废水中的关键磷形态主要为正磷酸盐、次磷酸盐、亚磷酸盐和焦磷酸盐,TOF-SIMS 检测技术可以实现黄磷生产废水中不同磷形态的精准检测。

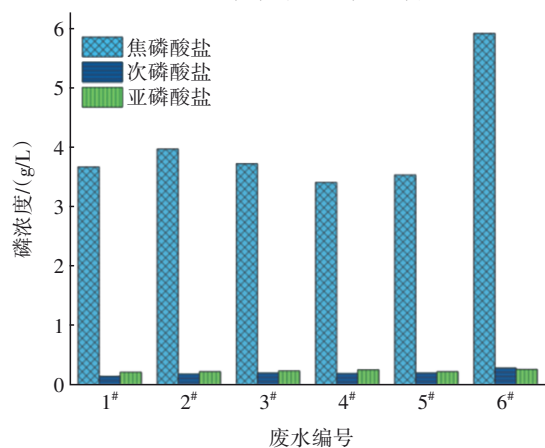
3.2 磷形态分布情况

根据 2.2 节中不同磷形态的定量检测方法,采用多种分析手段对黄磷生产废水中不同形态磷的浓度进行测定,结果如图 3 所示。可知,大多数取样点的总磷浓度在 17 g/L 左右,冲渣池废水中的总磷浓度高达 40 g/L。以大多数水样为例,总磷中存在少部分颗粒态磷,约占总磷的 5%;溶解态磷则以正

磷酸盐(约为 12 g/L)为主,占总磷的 70% 左右;其次是焦磷酸盐,约为 3.8 g/L,占总磷的 22% 左右;次磷酸盐和亚磷酸盐共约 0.5 g/L,仅占总磷的 3% 左右。总体来说,黄磷生产废水中磷浓度较高且以正磷酸盐为主,具有较高的资源化价值。



a. 总磷、溶解态总磷、正磷酸盐



b. 焦磷酸盐、次磷酸盐、亚磷酸盐

图 3 黄磷生产废水中的磷形态分布情况

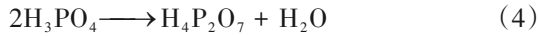
Fig.3 Distribution of phosphorus forms in yellow phosphorus production wastewater

3.3 不同磷形态转化途径分析

在黄磷生产过程中,磷矿石与焦炭、硅石在高温电炉内进行氧化还原反应生成单质磷,同时该反应会产生磷铁、四氟化硅等副产物。由于单质磷会与空气中的氧气接触,反应后溶于水生成正磷酸,从而形成总磷的主要成分正磷酸盐,反应方程如式(1)~(3)所示。



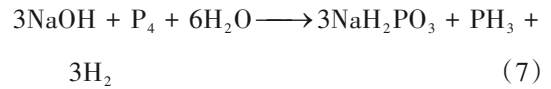
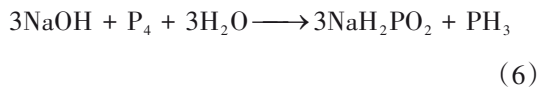
在黄磷生产工艺中,为实现磷泥中单质磷的回收,往往需要将经过沉淀脱水后的磷泥泵入回转窑进行蒸磷,温度可达到250~300℃,在该温度下正磷酸盐会发生脱水反应,从而生成焦磷酸盐,反应方程如式(4)所示。



与此同时,在黄磷生产过程中,为保证管路的流动性,需要保持温度在50~80℃,各取样点的废水pH呈现弱酸性,因此部分焦磷酸盐在酸性条件下发生水解生成正磷酸盐,反应方程如式(5)所示。



在废水处理工段,磷泥沉降后的上清液在回到喷淋塔之前,需投加碳酸钠或氢氧化钠以调节pH,而氢氧化物则会与单质磷反应生成次磷酸盐、亚磷酸盐及磷化氢,主要反应方程如式(6)、(7)所示。



综上所述,黄磷生产过程中单质磷与正磷酸盐、焦磷酸盐、次磷酸盐及亚磷酸盐之间存在着复杂的转化机制,使得黄磷生产废水中多种磷形态共存。在黄磷生产过程中,为实现黄磷的生产富集,应当控制反应过程中氧气的摄入量以减少单质磷向正磷的转化;与此同时,对废水的pH进行调节时尽量减少碱的投加量,可以有效减少次磷酸盐和亚磷酸盐的产生。

3.4 密度泛函计算

为探究不同磷形态转化过程的反应机理,基于密度泛函理论,采用Materials Studio软件中的Dmol3模块进行静电势分布、自由能变化等参数的计算。采用GGA-BLYP泛函分别对 P_4 、 P_4O_{10} 、 HPO_3 、 H_3PO_4 和 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 五种磷形态进行几何构型优化,获取各原子的Mulliken电荷分布,优化后的构型和键长如图4所示。

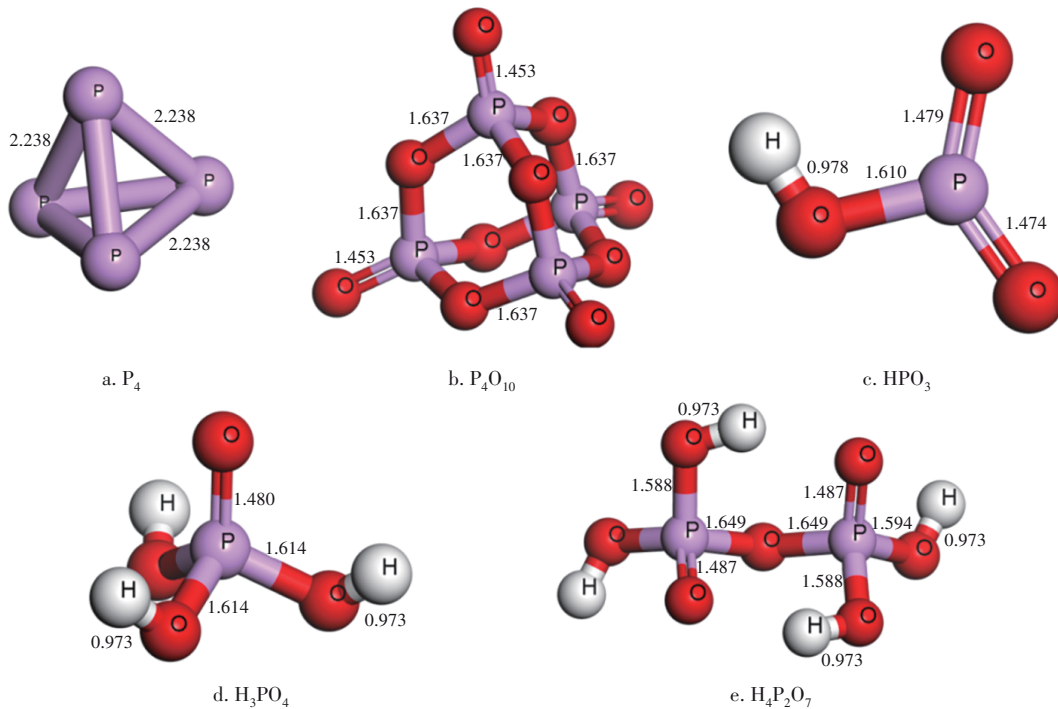


图4 不同磷形态的优化构型及其键长(单位:Å)

Fig.4 Optimized configurations and bond lengths of different phosphorus forms (unit: Å)

静电势可以反映静电相互作用的反应位点,图5展示了不同磷形态的静电势分布,蓝色越深表明该位点的静电势越低,容易失去电子;红色越深表明静电势越高,容易得到电子。而水分子常常因电离或极化作用使得O—H键断裂,从而生成—OH基

团和 H^+ 。因此,在式(2)中, P_4O_{10} 在反应过程中键长为1.637 Å的P—O键断裂, H^+ 与静电势最低为-0.087 4 Hartree(1 Hartree=27.211 4 eV)的O原子结合,—OH与静电势最高为0.194 3 Hartree的P原子结合,从而生成4个 HPO_3 分子;在式(3)中,键长

为 1.479 Å 的 P=O 键断裂, H⁺ 和 —OH 分别与静电势为 -0.065 1 Hartree 的 O 和 0.154 7 Hartree 的 P 原子结合; 在式 (5) 中, 由于 H₄P₂O₇ 的 P—O—P 键上 O 原子的静电势为 -0.088 8 Hartree, 低于 P=O 双键

上 O 原子的静电势 (-0.081 1 Hartree), 因此水解时 H⁺ 优先与 P—O—P 键上的 O 结合, —OH 则与静电势为 0.193 2 Hartree 的 P 原子结合, 从而生成 2 个 H₃PO₄ 分子。

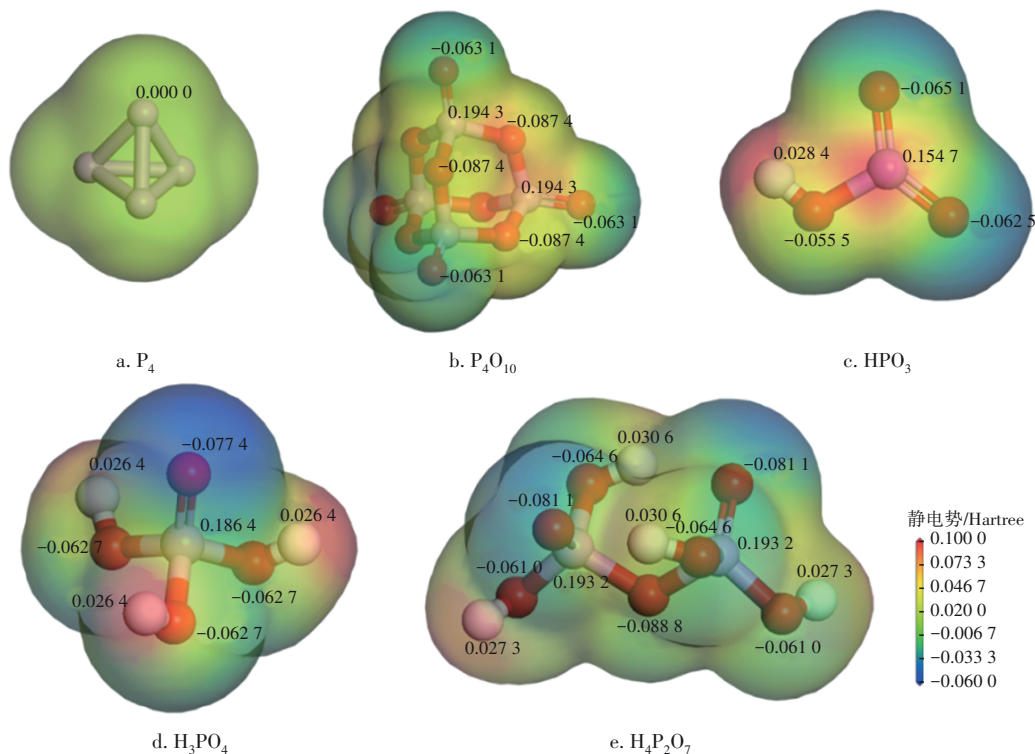


图 5 不同磷形态优化构型的静电势分布

Fig.5 Electrostatic potential distribution of optimized configurations of different phosphorus forms

磷形态分布中焦磷酸盐的占比由式 (4) 和式 (5) 决定, 而在黄磷生产过程中, 管路中的温度在 50~80 °C, 因此, 以式 (5) 为例, 对 50 °C 下该反应的吉布斯自由能变化进行计算。对焦磷酸盐和水分子之间进行初始构型优化, 具体见图 6。

得到式 (5) 的吉布斯自由能 $\Delta G = -7.506 \text{ kcal/mol} < 0$ (1 kcal=4.184 kJ), 这表明该反应在 50 °C 条件下会自发进行, 即该可逆反应以式 (5) 焦磷酸盐水解生成正磷酸盐为主, 从而使得体系中的焦磷酸盐减少、正磷酸盐增加, 由此证明磷形态分布检测得出焦磷酸盐占比为 22%、正磷酸盐占比为 70% 的结果是合理的。

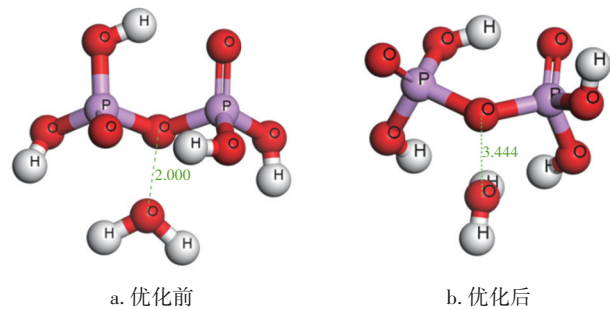


图 6 焦磷酸盐与水分子之间构型优化

Fig.6 Optimization of configuration between pyrophosphate and water molecules

焦磷酸盐 P—O—P 键中的 O 原子与水分子中的 O 原子距离变为 3.444 Å, 经过零点能校正后, 计算

4 结论

① 系统提出了针对黄磷生产废水中多种磷形态的定性与定量方法。TOF-SIMS 技术适用于黄磷生产废水的定性检测, 解析出黄磷生产废水中磷的主要形态为正磷酸盐、焦磷酸盐、亚磷酸盐和次磷酸盐; 总结了不同磷形态的定量检测方法, 通过钼锑抗分光光度法、硫代硫酸钠滴定法、酸碱滴定法实现了黄磷生产废水中各种磷形态的定量检测。

② 以实际黄磷生产企业为例, 对 6 个关键废水产排节点的磷形态分布特征进行了研究。结果显示, 多数产排节点废水的总磷浓度在 17 g/L 左右,

而冲渣池废水中的总磷浓度则高达40 g/L;在大多数产排节点废水中,正磷酸盐在总磷中的占比为70%左右,焦磷酸盐占22%左右,次磷酸盐和亚磷酸盐仅占3%左右,具有较高的资源化价值。

③ 对不同磷形态转化路径进行了分析计算。针对各种磷形态的形成来源进行了分析,从实际生产工艺来看,控制反应过程中的氧气浓度和调节pH时的碱投加量可以有效减少黄磷的氧化以及次磷酸盐与亚磷酸盐的生成;采用密度泛函理论计算对磷形态转化过程中的反应机理进行了分析,通过吉布斯自由能变化证明了磷形态分布结果的合理性。

参考文献:

- [1] LIU X Y, LIU X M, ZHANG Z Q. Application of yellow phosphorus slag in resource recovery and environmental remediation: a review [J]. Journal of Environmental Management, 2024, 349: 119397.
- [2] 王郎郎, 张韶, 费政富, 等. 黄磷生产中固废处置与资源化利用研究进展[J]. 材料导报, 2024, 38(22): 1-15.
WANG L L, ZHANG S, FEI Z F, et al. Research progress of solid waste disposal and resource utilization in yellow phosphorus production[J]. Materials Reports, 2024, 38(22): 1-15 (in Chinese).
- [3] 党春阁, 王璠, 赵志远, 等. 基于黄磷生产工艺的磷物质流分析及磷污染减排对策[J]. 环境工程技术学报, 2020, 10(6): 1007-1011.
DANG C G, WANG F, ZHAO Z Y, et al. Analysis of phosphorus material flow based on yellow phosphorus production process and countermeasures for phosphorus pollution reduction [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(6): 1007-1011 (in Chinese).
- [4] 郝晓地, 申展, 李季, 等. 国际上主要污水磷回收技术的应用进展及与之相关的政策措施[J]. 环境工程学报, 2022, 16(11): 3507-3516.
HAO X D, SHEN Z, LI J, et al. Global applied cases and technical summary of phosphate recovery from wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(11): 3507-3516 (in Chinese).
- [5] 孟勇彪, 李志, 王林, 等. 中试鸟粪石流化床反应器回收污泥强化厌氧释磷上清液中的磷及产品分析[J]. 环境工程学报, 2021, 15(4): 1377-1385.
MENG Y B, LI Z, WANG L, et al. P-recovery as struvite from the enhanced anaerobic phosphorus release supernatant in a pilot-scale fluidized bed reactor and characterization of the product [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(4): 1377-1385 (in Chinese).
- [6] 吴健, 平倩, 李咏梅. 鸟粪石结晶成粒技术回收污泥液中磷的中试研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(3): 941-947.
WU J, PING Q, LI Y M. A pilot-scale study on struvite pellet crystallization for phosphorus recovery from sludge liquor [J]. China Environmental Science, 2017, 37(3): 941-947 (in Chinese).
- [7] 王晨宇, 操家顺, 罗景阳, 等. 结晶法用于污水厂中磷元素回收研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(10): 2573-2580.
WANG C Y, CAO J S, LUO J Y, et al. Research progress of crystallization method for phosphorus recovery in wastewater treatment plants [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(10): 2573-2580 (in Chinese).
- [8] 朱红霞, 裴立影, 乔楠, 等. 蓝铁矿结晶法用于污水处理厂回收磷的研究进展[J]. 应用化工, 2022, 51(10): 2985-2990.
ZHU H X, PEI L Y, QIAO N, et al. Research progress of vivianite crystallization method for phosphorus recovery in wastewater treatment plants [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(10): 2985-2990 (in Chinese).

作者简介:左亮(2000—),男,黎族,贵州贞丰人,硕士,主要研究方向为低价态磷酸盐高级氧化效能及机理。

E-mail:1466570337@qq.com

收稿日期:2025-01-01

修回日期:2025-02-27

(编辑:刘贵春)