

# 氰化氢生产中磷酸吸氨的工艺研究

赵长龙<sup>1</sup>, 张继军<sup>2,3\*</sup>, 张馨予<sup>1</sup>, 刘燕<sup>2</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130;

2. 河北工业大学海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心, 天津 300130;

3. 石家庄工大化工设备有限公司河北省蒸发结晶及干燥工程技术研究中心, 河北 石家庄 050031)

**摘要:**就氰化氢生产中混合气的氨回收问题,提出了用磷酸吸氨工艺吸收混合气中的氨,验证了工艺可行性。通过气液平衡实验得到了体系的气液平衡数据并建立了  $P_{\text{NH}_3}$  与温度  $T$ 、 $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  的关联式,曲线值与实验值相对误差为 10.36%。通过吸收实验,确定了较好的工艺条件:吸收温度 50℃,吸收液浓度 2.1 mol/L,液气比 11~13 L/m<sup>3</sup>;在 pH=6 时,液相中的氰化氢含量为 200 mg/L,经脱氨塔后对后续工序没有影响,经解析塔后精馏得到无水氨,并提出了完整的工艺流程,指明吸收塔和解析塔的主要控制指标。

**关键词:** 氰化氢;回收;吸收;气液平衡

**中图分类号:** TQ110.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)02-0152-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.02.039

## Progress of ammonium phosphate absorbing ammonia in the production of hydrogen cyanide

ZHAO Chang-long<sup>1</sup>, ZHANG Ji-jun<sup>2,3\*</sup>, ZHANG Xin-yu<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

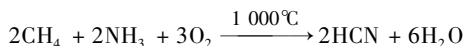
2. Engineering Research Center of Seawater Utilization Technology Ministry of Education, Tianjin 300130, China;

3. Shijiazhuang University Chemical Equipment Co., Ltd., Evaporation Crystallization and Drying Engineering Technology Research Center of Hebei Province, Shijiazhuang 050031, China)

**Abstract:** For the recycling problem of ammonia in production of hydrogen cyanide, proposed a new process to absorb ammonium of mixed gas by ammonium phosphate absorbing ammonia process and verified the engineering feasibility of this process. Data of vapor-liquid equilibrium in this system was obtained by the absorption experiment, builded the correlation equation for  $P_{\text{NH}_3}$  and  $T$ , mole ratio  $R$  of  $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ , the relative error between the curve and the experimental value was 10.36%. Results showed that the suitable conditions were as following: temperature 50℃, the concentration of absorbing liquid 2.1 mol/L, the ratio of liquid to gas L/G 9-11 L/m<sup>3</sup>, in the pH=6, liquid hydrogen cyanide content of less than 200 mg/L and had no effect on the subsequent process after taking off the cyanide. Put forward the complete process flow, pointed out the main control index of the absorption tower and desorption tower.

**Key words:** hydrogen cyanide; recovery; absorption; vapor-liquid equilibrium

安氏法制氢氰酸是将氨、甲烷和空气在 1 000~1 100℃、铂铑合金网催化下合成氢氰酸,20 世纪 40—50 年代该法在国际上迅速实现工业化<sup>[1]</sup>。其反应式为:



该法对氨的转化率只有 60%,因此对氨的循环利用是必须解决的问题。目前工业上氰化氢混合气的处理主要是以浓硫酸洗气的方法回收氨去掉水,副产硫酸铵。但此法的经济效益受硫酸原料的价格和硫酸市场的影响较大,也无法解决氨的循环利用问题<sup>[2]</sup>。

为了解决氨的回收利用问题,本文中提出将焦炉尾气中的磷酸吸氨法应用于氰化氢生产中混合气的氨回收,并首次研究了氰化氢-氨气-磷酸铵系统的气液平衡,建立了氨平衡分压与温度、氨/磷酸的摩尔比的关联式,通过吸收实验,确定实验室条件下

较好的吸收参数。采用此方法能将未转化的氨制得无水氨,并重新作为反应物利用,吸收液实现了循环利用,比目前的硫酸工艺大大节约了成本。

## 1 磷酸吸氨工艺

弗萨姆法即磷酸吸氨法,磷酸一铵吸收混合气中的氨转化为磷酸二铵,磷酸二铵在高温下解析,又得到磷酸一铵,解析的氨经精馏制得无水氨<sup>[3]</sup>。反应式表示如下:



氰化氢生产中混合气应用此法回收氨存在以下问题:与焦炉煤气中的氰化氢含量相比,混合气中氰化氢含量大得多,吸收设计必须得到氰化氢-氨气-磷酸铵系统的气液平衡数据;要得到气液相中 HCN 的含量及平衡关系,考察 HCN 对吸收系统有什么影响;氰化氢是酸性气体,氨气是碱性气体,要想吸收

收稿日期:2016-01-13;修回日期:2016-01-15

基金项目:河北省高等学校科学技术研究重点项目(ZH2011226)

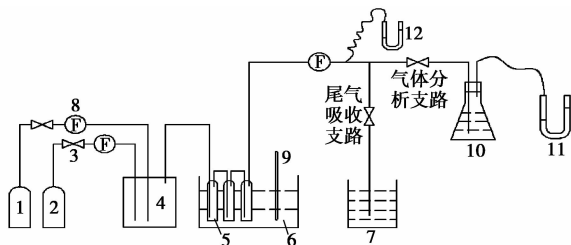
作者简介:赵长龙(1990-),男,硕士生;张继军(1967-),博士,教授级高级工程师,从事化学工程领域的科研与教学工作,通讯联系人,0311-85373526, zhangj2888@163.com。

氨的同时不吸收氰化氢,必须保证整个吸收过程处于酸性环境下。

## 2 氰化氢体系磷铵吸氨的实验研究

### 2.1 气液平衡实验

采用流动法进行气液平衡实验<sup>[4-5]</sup>,实验装置如图1。测定混合气体体系在常压下,温度  $T$  为 40 ~ 80℃、吸收液浓度  $C$  为 2 mol/L、初始混合气中氨的质量浓度为 20 g/L 时的气液平衡数据。



1—氰化氢气体;2—氨气;3—针型阀;4—配气瓶;5—平衡器;  
6—恒温槽;7—尾气吸收装置;8—转子流量计;9—温度计;  
10—硫酸标准液;11—量气管;12—U型压差计

图1 氰化氢-氨-磷酸铵系统气液平衡实验

将 HCN 与  $\text{NH}_3$  组成的混合气,通过调节流量计控制混合气组成,进入三级平衡器,2 h 后取样测液相的 pH,30 min 后再次测 pH,当 pH 不变时,系统达到平衡<sup>[6-7]</sup>。先分析液相组分,再打开气体分析支路,由硫酸标准液分析气相中氨的浓度,并测得 HCN 的体积。液相中 I 铵和 II 铵的分析采用甲醛法<sup>[8]</sup>,HCN 的分析采用硝酸银滴定法<sup>[9]</sup>。吸收液用磷酸一铵配制,可得出总磷酸浓度。本试验的操作关键:①进入吸收液平衡瓶中的混合气必须要有较慢的流速;②平衡器的进出口管路要进行保温,保持管内气体温度。液相中氨与总磷酸的摩尔比  $R = [\text{NH}_3]/[\text{H}_3\text{PO}_4]$ ,由液相组分算出:

$$R = (C_1 + 2C_2)/C_3$$

由量气管计出 HCN 的体积  $V_{\text{HCN}}$ ,气相中的氨由硫酸标准液得到氨的含量,计算此时氨的体积  $V_{\text{NH}_3}$ 。

气相中  $\text{H}_2\text{O}$  的分压  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}(\text{纯}) \times X_{\text{H}_2\text{O}}$$

气相中  $\text{NH}_3$  的分压  $P_{\text{NH}_3}$ :

$$P_{\text{NH}_3} = [V_{\text{NH}_3}/(V_{\text{NH}_3} + V_{\text{HCN}})](P - P_{\text{H}_2\text{O}})$$

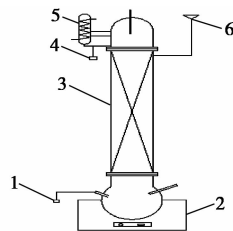
气相中 HCN 的分压  $P_{\text{HCN}}$ :

$$P_{\text{HCN}} = [V_{\text{HCN}}/(V_{\text{NH}_3} + V_{\text{HCN}})](P - P_{\text{H}_2\text{O}})$$

### 2.2 吸收实验

吸收实验装置如图2所示,混合气通过气体流量计调节组分含量,由气泵从吸收塔底部进入,混合气在塔中与吸收液接触并被吸收。吸收塔的内径

$\varphi 70$  mm,填料的高度 950 mm,填料采取  $\varphi 6$  mm  $\times$  6 mm 的  $\theta$  环,考察了吸收液中磷酸一铵浓度、温度以及液气比对吸收的影响。



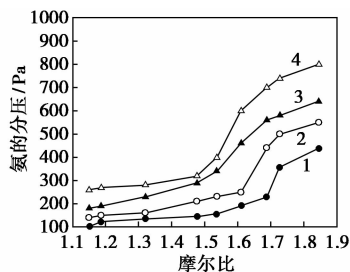
1—液相取样子口;2—调温电热套;3—玻璃塔;  
4—气相取样子口;5—冷凝器;6—高位进料瓶

图2 吸收实验

## 3 实验结果讨论

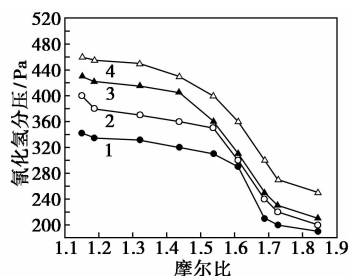
### 3.1 气液平衡测定数据

如图3所示, $\text{NH}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$  摩尔比  $R$  实质表示了液相中组分的浓度, $P_{\text{NH}_3}$  表示了气相中氨的浓度。 $\text{NH}_3$  转化为  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,并逐渐达到平衡, $P_{\text{NH}_3}$  变化平稳,随着  $\text{NH}_3$  不断通入,再转化为  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。磷酸二铵溶液呈碱性,图中的突变点是  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  转化为  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  的过程,此时吸收液  $\text{pH} > 7$ , $\text{NH}_3$  的吸收速率降低, $P_{\text{NH}_3}$  会突然增大。如图4所示,在  $\text{NH}_3$  转化为  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , $\text{pH} < 7$  时,HCN 只有微量溶解,但当  $\text{NH}_3$  大部分转化为  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,



温度:1—40℃;2—50℃;3—60℃;4—70℃

图3  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$   
气液平衡测定数据



温度:1—40℃;2—50℃;3—60℃;4—70℃

图4  $\text{HCN}$ - $\text{NH}_4\text{H}_3\text{PO}_4$ - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$   
气液平衡测定数据

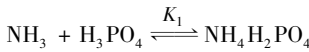
pH > 7 时,HCN 会大量溶解,  $P_{NH_3}$  突然下降。

HCN 和  $NH_3$  混合气的整个吸收过程必须保持系统处于酸性环境下。当  $pH < 7$  时,HCN 不与吸收液中的组分反应,只有少量电离; $NH_3$  在吸收液中存在于  $NH_4H_2PO_4$  和  $(NH_4)_2HPO_4$  的两级平衡中。因此平衡数据中,当  $pH < 7$  时对应的较大的  $R$  值作为吸收塔的控制点。

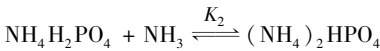
### 3.2 吸收过程中体系的气液平衡模型

根据反应机理,建立了一个气液平衡模型<sup>[10]</sup>,其中传质过程如下:

$NH_3$  从气相传到液相,  $K_1, K_2$  为平衡常数:



$$K_1 = [NH_4H_2PO_4] / [H_3PO_4][NH_3]$$



$$K_2 = [(NH_4)_2HPO_4] / [NH_4H_2PO_4][NH_3]$$

用  $M$  表示总磷酸浓度,液相中游离氨浓度为  $[NH_3]$ :

$$M = [H_3PO_4] + [NH_4H_2PO_4] + [(NH_4)_2HPO_4]$$

$$R = ([NH_3] + [NH_4H_2PO_4] + 2[(NH_4)_2HPO_4]) / M = [NH_3] / M + (K_1[NH_3] + 2K_1K_2[NH_3]^2) / (1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2)$$

因为液相中  $[NH_3]$  远远小于总磷酸浓度  $M$ , 所以  $[NH_3] / M$  可忽略不计。

$$R = (K_1[NH_3] + 2K_1K_2[NH_3]^2) / (1 + K_1[NH_3] + K_1K_2[NH_3]^2)$$

$$[NH_3] = [R - 1 + \sqrt{(R - 1)^2 + (4K_2/K_1)(2 - R)R}] / [2K_2(2 - R)]$$

$[NH_3]$  与气相氨平衡分压  $P_{NH_3}$  符合亨利定律:

$$P_{NH_3} = H \times [NH_3]$$

$$P_{NH_3} = \{ [R - 1 + \sqrt{(R - 1)^2 + (4K_2/K_1)(2 - R)R}] / [2K_2(2 - R)] \} H$$

上式中  $H, K_1, K_2$  均为温度的函数,且:

$$\ln H = -(\phi/RT) + C, \ln K = -(\Delta_r H_m^\theta) + C$$

则:

$$P_{NH_3} = e^{(A/T+B)} \times \{ [R - 1 + \sqrt{(R - 1)^2 + (2 - R)Re^{(C+D/T)}}] / (2 - R) \}$$

如图 5 所示,将实验得到的数据用 Origin 软件

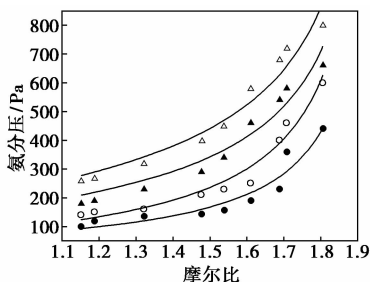


图 5 气液平衡关联式

进行参数估计,得到  $A = 4.4871, B = -20.946, C = 13.826, D = -641.238$ , 曲线值与实测值相对误差为 10.36%。

### 3.3 不同参数对吸收效果的影响

在吸收实验中,吸氨率  $\varphi = (y_i - y_o) / y_o$  是评价吸氨效果的重要指标,  $y_i$  是入口气相  $NH_3$  浓度,  $y_o$  是出口气相  $NH_3$  浓度,吸收实验分别考察了吸收液浓度、温度和液气比对吸收效果的影响。

#### 3.3.1 温度对吸收效果的影响

如图 6 所示,说明了在常压下,吸收液浓度为 2 mol/L,  $pH < 7$  时,温度对吸收效果的影响。在焦化行业弗萨姆法的应用中,曾指出在 40℃ 以下,HCN 会被吸收,因此实验范围在 40 ~ 80℃。由实验可知,吸氨率随着温度升高而降低,这是因为吸收过程为放热反应,温度越高,反应平衡会逆向移动,氨的回收率降低。另外,温度过高,混合气中氨的平衡分压也高,不利于氨的吸收。因此,吸收温度控制在 50℃ 左右。

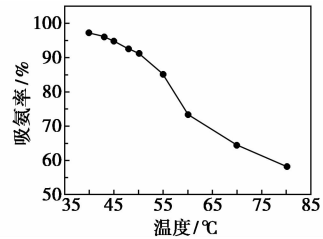


图 6 温度对吸收的影响

#### 3.3.2 吸收液浓度对吸收效果的影响

如图 7 所示,说明了在常压,温度为 50℃ 下,  $pH < 7$  时,吸收液浓度对吸收效果的影响。随着吸收液浓度的增大,氨的回收率也增大。吸收液浓度过低,  $NH_3$  与吸收液反应速率减小,吸收量减小,吸氨率也减少;当吸收液浓度超过 2.1 mol/L,吸收效率增长缓慢,而且浓度超过 3.5 mol/L,少量的氨被吸收后,  $pH$  增大很快,HCN 会被吸收,还会有大量结晶产生。因此,吸收液浓度控制在 2 mol/L 左右。

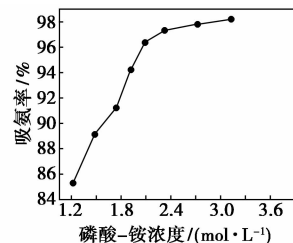


图 7 磷酸-铵浓度对吸收的影响

#### 3.3.3 液气比对吸收效果的影响

如图 8 所示,说明了在常压下,温度为 50℃,吸收液浓度为 2 mol/L,  $pH < 7$  时,液气比对吸收效果的影响。随着液气比的增加,氨的回收率也增大,增

大到一定程度,变化较缓慢。这是因为液气比增大,吸收液中与  $\text{NH}_3$  反应物增加,促进反应正向进行,有利于增加吸收效率;当液气比增加到一定程度时,气液接触充分,吸收推动力降低,吸收相对稳定,吸氨率变化趋于平缓。因此,液气比控制在  $11 \text{ L/m}^3$  为宜。

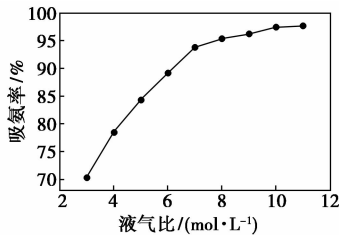


图8 液气比对吸收的影响

### 3.4 HCN 含量对吸收体系的影响

在常压  $50^\circ\text{C}$ , 吸收液浓度  $2 \text{ mol/L}$  时, 向氰化氢-氨-磷酸系统中通入足量的氰化氢, 得到富液摩尔比  $R$  与液相中 HCN 含量的关系及 HCN 在液相和气相中的平衡关系, 说明 HCN 对吸收效果的影响。

如图9所示, 说明了液相中 HCN 的含量随富液摩尔比  $R$  的变化。在  $\text{pH} = 6.2$ ,  $R$  为 1.53 时, 即在 a 点之前液相呈酸性, 液相中 HCN 含量大体上是一直线且变化不大, 约为  $200 \text{ mg/L}$ , 这与焦炉煤气中的 HCN 含量接近, 经过后续脱氰塔处理能够满足要求<sup>[11]</sup>。但当  $\text{pH} > 7$  时, 即 a 点之后, 液相中 HCN 含量迅速增加, 降低了氰化氢的收率, 影响氨回收效果。因此, 在  $\text{pH} < 7$  时, 氰化氢对磷酸吸氨的吸收效果没有影响。

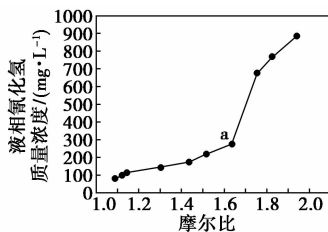


图9 HCN 对磷酸吸收系统的影响

如图10所示, 说明了在  $\text{pH} < 7$  时液相 HCN 含量与气相 HCN 含量基本符合亨利定律, 此时的 HCN 在液相中的溶解呈线性关系, 平衡常数为 4.099 95。可以得出在  $\text{pH} < 7$  时, HCN 在磷酸吸氨系统中的平衡关系, 在设计氰化氢生产中混合气的气相 HCN 含量与液相 HCN 含量的平衡关系。

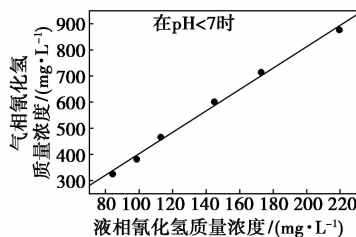


图10 液相 HCN 和气相 HCN 的平衡关系

氨回收时, 可以根据混合气氰化氢含量得到液相中 HCN 的平衡浓度, 可为工业化设计提供指导。

## 4 结论

(1) 由气液平衡实验得到了常压下, 温度为  $40 \sim 80^\circ\text{C}$  时  $\text{HCN} - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  的气液平衡数据, 得出液相中的  $\text{NH}_3$  存在两级平衡; 在  $\text{pH} < 7$  时, 氰化氢气体含量与焦炉煤气中弗萨姆法接近, 对吸收系统无影响。建立了吸收氰化氢生产中混合气的气液平衡模型, 得到了氨平衡分压与温度、氨/磷酸的摩尔比的关联式, 误差为 10.36%。

(2) 通过吸收实验确定了实验室条件下氰化氢混合气中氨回收的吸收工艺参数, 即吸收温度在  $45 \sim 50^\circ\text{C}$ , 吸收液浓度在  $2.1 \text{ mol/L}$  左右, 此时的富液摩尔比控制在 1.53 左右, 液气比在  $11 \sim 13 \text{ L/m}^3$ , 吸氨率达到 98% 以上。但在实际生产中, 吸收效果还取决于传质效率等因素, 有待于中试的检验。

(3) 此工艺的关键在于整个吸收过程要维持  $\text{pH}$  在 6 左右, 排除氰化氢气体对吸收系统的影响, 控制解析塔塔顶氨水质量分数 20%, 塔顶贫液的中和度在 1.2。另外要控制解析塔的操作压力和富液温度, 维持系统水平衡, 进而维持吸收液的浓度<sup>[12]</sup>。

## 参考文献

- [1] 赵随民. 合成氨氰酸技术研究进展[J]. 科技情报开发与经济, 2008, 18(9): 105-106.
- [2] 徐翰初, 韩永霞, 宫玉秀. 焦炉煤气净化新技术综述[J]. 山东冶金, 2004, 26(2): 1-6.
- [3] 吴再明, 余关怀, 谢炳华. 焦炉煤气磷酸吸氨新工艺的研究[J]. 辽宁化工, 2008, 18(9): 105-106.
- [4] 雷坚, 金照生, 施亚钧. 磷酸铵溶液吸收氨的气液平衡和吸收动力学[J]. 化肥工业, 1991, (6): 16-23.
- [5] 余关怀. 磷酸铵溶液汽液平衡的研究[J]. 燃料与化工, 2000, 31(1): 25-28.
- [6] 李仲英.  $\text{NH}_3 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  体系汽液平衡的测定与热力学平衡计算[J]. 化工学报, 1989, (2): 244-250.
- [7] Svetlana Miroshnichenko, Thomas. Molecular simulation of the vapor-liquid phase behavior of cyanides and their binary mixtures[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 354: 286-297.
- [8] 关承志. 甲醛法测定磷酸铵中的一铵和二铵[J]. 贵州化工, 1985, (1): 16-17.
- [9] GB/T 7486-1987, 总氰化物的测定[S].
- [10] 汤志刚, 周长城, 陈成. 乙二胺/磷酸溶液化学吸收法烟气脱硫的研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(3): 285-291.
- [11] 黄彬弟, 臧士刻, 陶兰芬. 氰化氢在煤气和冷凝液中的相平衡[J]. 燃料与化工, 2002, 33(6): 308-310.
- [12] 张继军. 一种从氰化氢生产中混合气的氨回收的方法: CN, 200810054896[P]. 2010-07-14. ■