

催化氧化净化黄磷尾气现场实验

蒋明, 宁平, 徐浩东, 师雁, 李富春, 王磊, 张伟, 王学谦

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650093)

摘要:为净化黄磷尾气中的主要杂质 HF、PH₃、SO₂、H₂S、羰基硫(COS)和 CS₂, 利用高浓度 CO 气体, 采用自制的 2 种 AC 系列催化氧化催化剂, 进行了黄磷尾气现场净化实验。实验结果表明: 在中试实验碱洗塔中, HF 可全部除去; 之后对尾气进行小试实验, 在温度为 66℃, 空速为 800 h⁻¹ 的条件下, AC 系列催化剂能够净化脱除黄磷尾气中的 PH₃、SO₂、H₂S 和 CS₂, 但对 COS 的吸附净化不明显; 其中 AC-1 型催化剂净化效果最好, 可以使尾气中的 PH₃、SO₂、H₂S 和 CS₂ 质量浓度低于 0.1 mg/m³, 且催化寿命长。

关键词:黄磷尾气; 催化氧化; 杂质

中图分类号:TQ126.317; TQ09

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)03-0068-04

Field experiment on the purification of yellow phosphorus tail gas by catalytic oxidation

JIANG Ming, NING Ping, XU Hao-dong, SHI Yan, LI Fu-chun, WANG Lei, ZHANG Wei,

WANG Xue-qian

(Department of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650093, China)

Abstract: In order to remove HF, PH₃, SO₂, H₂S, COS and CS₂ from yellow phosphorus tail gas, field experiments of removing impurities from yellow phosphorus tail gas are carried out, with high concentration of carbon monoxide and two self-made AC series of catalytic oxidation catalyst. The results show that HF is almost removed in the pilot-plant alkali washing tower. The result of small experiment indicate that impurities of PH₃, SO₂, H₂S and CS₂ can be removed with AC series of catalysts in the yellow phosphorus tail gas under 66℃ and space velocity of 800 h⁻¹, but the effect of adsorptive purification of COS is not obvious. The mass concentration of PH₃, SO₂, H₂S and CS₂ could be decreased to less than 0.1 mg/m³ with AC-1 catalyst, and the AC-1 catalyst has a long lifetime.

Key words: yellow phosphorus tail gas; catalytic oxidation; impurity

黄磷是制造赤磷、磷化物及热法磷酸的基本原料, 我国是世界上主要的产磷国和磷出口国, 其黄磷生产能力达 120 万 t/a, 约占全球总产能的 75%^[1-2]。磷化工是云南省的支柱产业之一, 云南省黄磷电炉装置共有 100 多座, 生产规模已经达到 84 万 t/a, 占全国黄磷生产能力的 60% 以上。黄磷尾气中 CO 的体积分数高达 80% ~ 95%, 理论上每生产 1 t 黄磷副产含 CO 的尾气 2 400 ~ 3 000 m³^[3], 如此计算, 仅云南省黄磷装置每年就产生 28 亿 m³ 左右的 CO, 若 CO 全部燃烧后排放至大气中, 折合 CO₂ 排放量约有 188 万 t/a, 这样不但极大浪费了资源, 且对周围环境造成严重污染。黄磷尾气除富含高浓度 CO 原料气以外, 同时还含有 CO₂、H₂、N₂、PH₃、H₂S、COS、SO₂、CS₂、HF 和砷等杂质^[4], 极大地增

加了富含高浓度 CO 黄磷尾气变换制甲醇工艺的难度^[5-6], 限制了一碳化工的发展。

黄磷尾气净化通常有变温变压吸附^[7]、次氯酸钠氧化脱除^[8]、碱洗-催化氧化等方法^[4,9-10]。前 2 种方法存在不能满足有机硫、PH₃ 的深度脱除的缺点, 而碱洗-催化氧化法虽然能更有效地脱除影响羰基合成的磷、硫杂质^[11-13], 但对于 SO₂、CS₂、COS 等其他杂质的有效去除却未见报道。

笔者研制出 AC 系列催化剂用于催化氧化吸附工艺, 在前期中试实验研究^[4,10]及催化剂研究^[13,14]的基础上进行黄磷尾气净化现场实验, 讨论 SO₂、CS₂、COS、H₂S、PH₃ 等杂质同时净化的相关问题, 为黄磷尾气中各种杂质的进一步净化提供依据。

收稿日期: 2008-10-06

基金项目: 国家发改委高科技产业化西部专项([2005]1899); “863” 高技术计划资助项目(2004AA649040); 国家自然科学基金项目(50708044, 53002345)

作者简介: 蒋明(1981-), 男, 硕士生, 研究方向为大气污染控制工程, mingjiang2010@163.com; 宁平(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为环境污染控制, 通讯联系人, ningping58@sina.com。

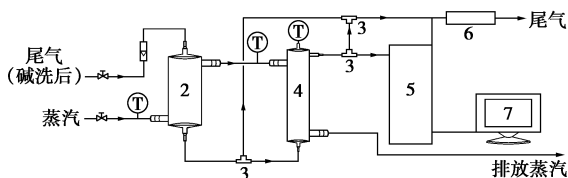
1 实验部分

1.1 催化剂制备

以活性炭为载体,先用蒸馏水将其洗涤数次后干燥,用于除去活性炭表面的有机基团,接着用一定浓度的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 溶液浸渍 24 h,然后在 110°C 下烘干,最后在马弗炉中于特定温度下焙烧即得实验用催化剂 AC-1。催化剂 AC-2 仍以活性炭为载体,用一定浓度 CuSO_4 溶液浸渍 24 h,同样经干燥、焙烧后可制得。

1.2 工艺流程

实验所用原料气为云南江磷集团公司黄磷生产车间排放的黄磷尾气,经过中试装置^[4,10]中的碱洗、汽水分离、补微量氧气(1%~2%)过程后进入自制的小试装置进行催化氧化反应,具体流程如图 1 所示。



1—转子流量计;2—气体预热装置;3—三通阀;4—固定床反应柱;5—气相色谱仪;6—尾气吸收装置;7—色谱工作站

图 1 实验装置流程图

气体首先经玻璃转子流量计进入自制的气体预热装置,该装置用本厂生产的蒸汽加热,外层加保温材料保温;预热后的尾气进入自制的气体反应柱,反应柱内设 1 个温度检测点;反应后的气体进入尾气吸收装置后排出,或通过三通取样用色谱仪分析气体浓度。实验用吸附反应柱为不锈钢套管结构,套管内为吸附床层,套管外走蒸汽,蒸汽来自气体预热装置中的蒸汽,预热后的蒸汽直接向室外排放,温度检测点在吸附床层的中上部,净化气体上进下出。

(上接第 67 页)

3 结语

(1)专门研制的 CN 系加氢裂化催化剂针对煤焦油高稠芳烃特征进行了配方和制备优化设计,具有处理稠环芳烃的高开环活性,通过整合的 XSun 联合加氢裂化工艺技术可以灵活地处理煤焦油劣质重质馏分,并大幅增加轻质产品收率。

(2)采用两段工艺流程可以将普通单段加氢工艺的未转化尾油全部转化为轻质产品,从而不受限

各部件间的连接管路均加保温材料。

1.3 主要分析仪器

北京分析仪器厂生产的 SQ-206 型气相色谱仪(配 CDP-4S 型积分仪)分析黄磷尾气中 CO 、 CO_2 、 H_2 、 N_2 含量;湖北省化学研究院生产的 HC-6 型微量硫、磷气相色谱仪分析黄磷尾气中的 PH_3 、 H_2S 、 COS 、 SO_2 、 CS_2 含量;磷蒸汽、HF 浓度用化学法检测。

2 结果及讨论

2.1 黄磷尾气成分

用气相色谱测定了碱洗前黄磷尾气中主要物质的含量(见表 1)。由表 1 可知,尾气中各种气体物质成分复杂、浓度变化较大,这给尾气的净化增加了较大的难度。其中 PH_3 、 H_2S 、HF、 SO_2 、 CS_2 、 COS 等杂质是尾气资源化的重要障碍,他们会严重影响黄磷尾气的羟基合成并阻碍黄磷尾气的资源化。这些杂质一方面会造成尾气中 CO 浓度较低,另一方面会引起后续碳一化工工业中各种工业催化剂尤其是钨、铈和钨等贵金属催化剂中毒失活,达不到生产有机化合物的原料气的要求。

表 1 黄磷尾气气体成分

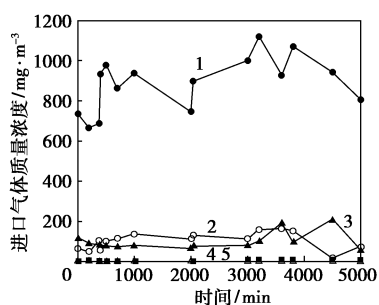
成分	体积分数/%	成分	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
O_2	0.05 ~ 0.30	总 P	725 ~ 2550
CO	85 ~ 95	H_2S	680 ~ 2100
H_2	1 ~ 8	HF	280 ~ 310
N_2	2 ~ 5	SO_2	1.8 ~ 9.2
CO_2	1 ~ 4	CS_2	5.0 ~ 10.2
H_2O	4 ~ 5	COS	82 ~ 215

2.2 气体浓度变化

黄磷尾气经碱洗塔连续运行 80 h 后各种杂质浓度的变化如图 2 所示。

于原料油的馏程,同时通过匹配专用的煤焦油加氢裂化催化剂,可以使 XSun 煤焦油联合加氢裂化技术能处理劣质重煤焦油馏分,显示了良好的原料适应性和工艺操作灵活性,可以实时依据市场变化调整轻、中馏分比例。

(3)依据新型的联合裂化解决方案,可以将低值的劣质煤焦油重馏分全部转化为可利用的产品,产品涉及清洁柴油调和组分、高标号汽油原料或乙烯原料,且可以进一步依据轻质油特征和市场需要进一步延伸煤化工的产业链。■



1—PH₃; 2—H₂S; 3—COS; 4—SO₂; 5—CS₂

图 2 进口气体物质浓度的变化

经过碱洗, HF 已被完全去除, PH₃、SO₂、H₂S、COS 和 CS₂ 的质量浓度变化范围分别为: 665.05 ~ 1117.85、0 ~ 5.70、19.10 ~ 164.85、56.46 ~ 212.25、3.00 ~ 5.38 mg/m³。说明碱洗对 HF 和 H₂S 有较好的去除作用, 但对于 PH₃ 和 COS 的去除并不明显, 因此需要对杂质做进一步的催化氧化脱除。

2.3 实验条件

碱洗后进入小试装置所用蒸汽来自净化中试装置的蒸汽管路, 实验时蒸汽压力较为稳定, 气体预热装置和反应柱温度分别保持在 90℃ 和 66℃ 左右(如图 3、图 4)。所用黄磷尾气体积流量 0.400 L/min; 吸附剂粒径 3 mm; 吸附剂装填量为 15 g; 气体空速为 800 h⁻¹; 出口浓度为进口浓度的 5% 时即为穿透。

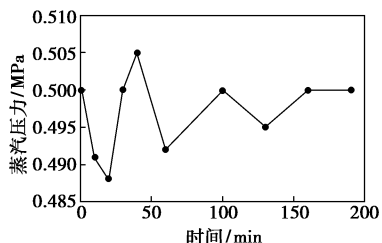
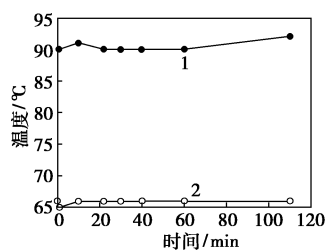


图 3 实验用蒸汽的压力变化



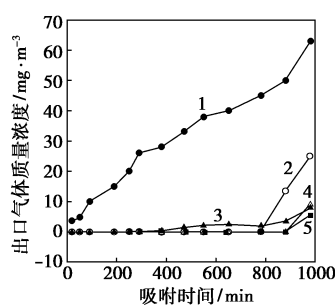
1—进口蒸汽温度; 2—床层温度

图 4 气体预热装置与反应柱的温度变化

2.4 黄磷尾气中各种气体的净化

2.4.1 AC-1 型催化剂的吸附性能

图 5 为装填 AC-1 催化剂时黄磷尾气的净化结果。



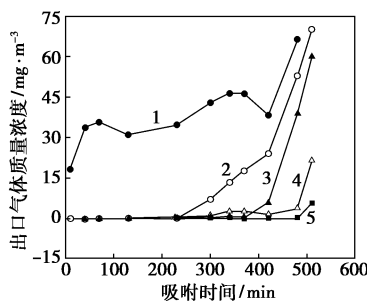
1—COS; 2—PH₃; 3—CS₂; 4—SO₂; 5—H₂S

图 5 AC-1 型催化剂对黄磷尾气的吸附性能

由图 5 可知, AC-1 型催化剂对 PH₃、SO₂、H₂S 和 CS₂ 均有很好的吸附净化作用, 前 800 min 时 PH₃ 的脱除效率达到 100%, 出口处几乎检测不到 PH₃ 的存在, H₂S 在前 880 min 时也基本全部脱除, H₂S 的质量浓度始终小于 0.1 mg/m³, 同时 880 min 也是此次实验 SO₂、H₂S、CS₂ 的穿透分界点, 880 min 以后催化剂对 3 种气体的净化效率几乎同时下降, 气体迅速穿透。由于制备 AC-1 型催化剂时负载了 Cu(Ac)₂ 活性溶液, 所以前期研究^[14]已证实焙烧生成的活性组分 CuO 在微氧(1% ~ 2%)条件下催化氧化净化 PH₃ 和 H₂S, 使之分别变为磷酸和硫; 但对于 SO₂ 和 CS₂ 的净化, 目前尚无定论, 原因是 2 种气体无论是在碱洗前或在碱洗后含量都非常低, 导致活性炭载体本身的物理吸附就足以使之净化而并非是活性组分 CuO 的催化反应所造成。由图 5 还可以发现, 使用 AC-1 型过渡金属氧化物催化剂对 COS 的去除效果一般, 净化能力较弱。

2.4.2 AC-2 型催化剂的吸附性能

图 6 为黄磷尾气在使用 AC-2 型催化剂时的穿透曲线。



1—COS; 2—SO₂; 3—PH₃; 4—CS₂; 5—H₂S

图 6 AC-2 型催化剂对黄磷尾气的吸附性能

由图 6 可知, AC-2 型催化剂对黄磷尾气中的 PH₃、SO₂、H₂S 和 CS₂ 也均有很好的净化效果, 其净化机理可能为活性炭上负载的 CuSO₄ 经焙烧后脱水

而形成 B 酸和 L 酸的活性中心^[15]对杂质气体进行非均相酸碱催化,因而 AC-2 型催化剂是一种典型的酸催化剂。从吸附性能的总体上来说,以活性炭为载体的 AC-2 型酸催化剂对黄磷尾气杂质气体的吸附性能比 AC-1 型过渡金属氧化物催化剂要差,比较图 5、图 6 还可以看出 2 种催化剂对 COS 的吸附能力都有限,净化效果一般,因此要对黄磷尾气进行深度净化,满足作为制取一碳化工产品原料气的要求,必须合成一种催化剂能有效地吸附脱除 COS。

2.5 COS 净化的初步探讨

为了在净化黄磷尾气的同时也将 COS 精脱除,笔者探讨了 2 种方法。方法 1:在该厂作尾气净化实验时发现用 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 改性焙烧活性炭能有效脱除 COS,但该活性组分对其他污染物的去除能力又较弱,因此可将中试装置^[4,10]的 2 个固定床吸附反应器之后再串联 1 个吸附塔,并填装 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 改性焙烧后的活性炭。方法 2:由于 COS 是有机硫,脱除难度远大于无机硫,因此可将 COS 水解转化为 H_2S 后再行脱除,并且国内外学者已研制出多种 COS 的水解催化剂,只是所用催化剂的载体是活性氧化铝而非活性炭^[16-17]。

3 结论

(1)通过对黄磷尾气净化脱除 HF 、 PH_3 、 SO_2 、 H_2S 、COS 和 CS_2 进行中试和小试实验,结果表明通过中试装置的碱洗塔后能完全去除 HF ,并对 H_2S 有较好的脱除能力。小试研究表明使用 AC-1 型过渡金属氧化物催化剂在常压、温度为 66°C ,空速为 800 h^{-1} 时, PH_3 、 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 的净化效率为 100%,并能保持 800 min 以上的净化时间,净化后各种气体的质量浓度均小于 $0.1\text{ mg}/\text{m}^3$;使用 AC-2 型酸催化剂在相同的操作条件下对 PH_3 、 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 也保持了较好的净化能力,但催化剂的吸附性能和稳定性均不如 AC-1 型催化剂,且失活速度较快。

(2)2 种类型的催化剂均不能有效地吸附脱除 COS 气体,可以通过串联吸附塔单独净化或碱洗后用水解催化剂将 COS 水解转化为 H_2S 后脱除这 2 种方法对净化工艺加以改进。

参考文献

- [1] 陈善继.中国黄磷生产现状与可持续发展战略[J].无机盐工业,2005,37(11):1-3.
- [2] 严平.从世界磷化工贸易来看国内黄磷行业面临的挑战[J].磷酸盐工业,2005(4):1-14.
- [3] 任占冬,陈梁,宁平.活性炭净化黄磷尾气中硫化氢、磷化氢的研究进展[J].现代化工,2006,26(11):25-28.
- [4] 宁平,Hans-Jörg Bart,王学谦,等.催化氧化净化黄磷尾气中的磷和硫[J].中国工程科学,2005,7(6):27-35.
- [5] 王家伦.黄磷尾气制甲醇项目调研报告[J].无机盐技术,2004(4):41-42.
- [6] 田森林,戴春皓,宁平.黄磷尾气变换段间换热方式的比较与选择[J].现代化工,2008,28(3):76-78.
- [7] 陈中明,武立新,魏玺群,等.变温和变压吸附法从黄磷尾气中净化回收一氧化碳[J].天然气化工,2001,26(4):24-26.
- [8] 熊辉,杨晓利,李光兴.次氯酸钠氧化脱除黄磷尾气中的硫、磷杂质[J].化工环保,2002,22(3):161-164.
- [9] 任占冬,陈梁,宁平,等.黄磷尾气净化脱除磷化氢、硫化氢中试试验[J].现代化工,2005,25(12):48-52.
- [10] 宁平,王学谦,吴满昌,等.黄磷尾气碱洗-催化氧化净化[J].化学工程,2004,32(5):61-65.
- [11] 任占冬,陈梁.JC 系列催化剂上氧化脱除黄磷尾气中 PH_3 、 H_2S [J].天然气化工,2004,29(6):19-23.
- [12] 任占冬,陈梁,宁平,等.催化氧化法脱除黄磷尾气中磷化氢和硫化氢[J].化工环保,2005,25(3):221-224.
- [13] 张永,宁平,王学谦,等.酸碱改性碳吸附脱除黄磷尾气中的 H_2S 和 PH_3 [J].化学工程,2007,35(7):7-10.
- [14] 徐浩东,宁平,蒋明,等.净化 PH_3 和 H_2S 气体改性活性炭的制备与表征[J].环境科学学报,2008,28(7):1365-1369.
- [15] 王桂茹.催化剂与催化作用[M].2版.大连:大连理工大学出版社,2004:41-48.
- [16] 肖建华,彭勇,肖安陆,等.COS、 CS_2 低、常温水解脱除技术进展[J].湖北化工,2003(3):7-9.
- [17] 梁美生,李春虎,郭汉贤,等.红外光谱法对 COS 水解催化剂中毒性为的研究[J].燃料化学学报,2002,30(4):347-352. ■

欢迎登陆《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部 and 外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。