

# 黄磷尾气的净化工艺与综合利用

刘兴勇<sup>1,2</sup>, 张利<sup>1</sup>, 李英霞<sup>2</sup>

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000;

2. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

**摘要:** 综述了黄磷尾气的净化工艺、净化后尾气的主要利用途径。催化氧化工艺和变温变压吸附工艺是黄磷尾气净化的两种成熟工艺, 利用净化后的黄磷尾气合成甲酸、草酸是工业上有效利用黄磷尾气的主要途径。

**关键词:** 黄磷尾气; 净化工艺; 综合利用

**中图分类号:** TQ126.317; TQ028.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2009)08-0074-04

## Purification and comprehensive utilization processes for tail gas from yellow phosphorous production

LIU Xing-yong<sup>1,2</sup>, ZHANG Li<sup>1</sup>, LI Ying-xia<sup>2</sup>

(1. College of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of science and Engineering, Zigong 643000, China;

2. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The research advances on purification process for yellow phosphorous tail gas and its main utilization way of it after purification are reviewed. Catalytic oxidizing technology and variable temperature and pressure swing adsorption technology are the two main mature technologies for purifying yellow phosphorous tail gas. The main utilization way of yellow phosphorous tail gas after the purification process is to synthesize formic acid and oxalic acid.

**Key words:** yellow phosphorous tail gas; purifying process; comprehensive utilization

从磷矿石中提取元素磷的过程中产生的尾气称作黄磷尾气。黄磷尾气主要成分是 CO, 另外还有氮气、氢气、二氧化碳、磷化氢、硫化氢、二氧化硫、砷化氢、氟化硅等杂质。理论上每生产 1 t 黄磷可副产含体积分数 85% ~ 95% 的 CO 2 500 ~ 3 000 m<sup>3</sup>[1-2]。目前我国黄磷生产企业产能为 175 万 t/a, 产量 74 万 t/a, 保守估计我国每年将有 2 亿 m<sup>3</sup> 黄磷尾气产生。由于黄磷尾气中 CO 体积分数高达 85% 以上, 理论上可作为碳一化工的原料气使用, 但黄磷尾气含有 P、S、F 等有害杂质, 不能直接使用, 目前大部分黄磷生产企业将尾气引入火炬燃烧后放空。如何回收与综合利用黄磷尾气无论是从资源有效利用, 还是环境保护的角度都是令人关注的问题。本文对黄磷尾气较成熟的净化工艺、净化原理、主要应用途径等进行了综述。

### 1 黄磷尾气的净化工艺

我国黄磷尾气的有效利用率不足 40% [3]。造成黄磷尾气有效利用率不高的原因是黄磷尾气中有害杂质种类较多, 净化分离难度大。解决黄磷尾气的净化处理问题是提高黄磷尾气有效利用率的关

键, 目前国内黄磷尾气的净化工艺主要有以下 4 种。

#### 1.1 洗涤工艺

黄磷尾气中杂质氟、磷、硫、砷主要以 SiF<sub>4</sub>、HF、PH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、AsH<sub>3</sub> 的形式存在。工业上使用较普遍的洗涤工艺如图 1 所示 [1]。水洗和碱洗可以根据需要以多级塔串联的方式实现, 洗涤的作用是降温、除尘, 除去单质磷、磷的氧化物及水化物、酸性气体等 [3]。主要反应如式(1)至式(5):

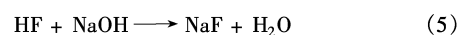
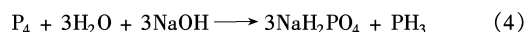
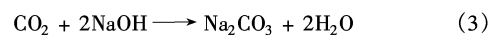
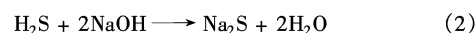
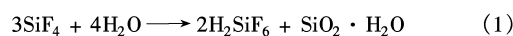


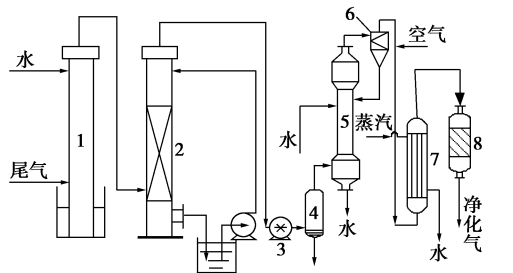
图 1 黄磷尾气的洗涤工艺示意图

洗涤法对硫的脱除效率在 80% 左右, 脱氟效率较好, 达 99% 以上, 脱 CO<sub>2</sub> 的效率约为 50%, 对 PH<sub>3</sub> 基本没有脱除功效。洗涤后的尾气中 H<sub>2</sub>S 的质量浓度在 80 mg/m<sup>3</sup> 左右, PH<sub>3</sub> 的含量仍较高, 尚不能达

到工业应用的基本要求,仅可用作烧结磷矿石和泥磷制酸的燃料<sup>[4]</sup>,但这部分尾气仅占黄磷尾气量的20%左右。

### 1.2 洗涤-氧化净化工艺<sup>[4]</sup>

该工艺是在前一工艺的基础上再增加1个氧化塔(如图2),以进一步除去磷、硫化物等杂质。根据氧化塔中填充物的不同,可分为:浓硫酸氧化法、氧化钙高温床法、氧化铜氧化法、氧化铁及氢氧化铁氧化法、次氯酸钠氧化法、活性炭催化氧化法<sup>[1,4-9]</sup>。工业上经常采用的是活性炭固定床催化氧化法,它能够同时有效地脱磷、脱硫。该工艺需在尾气中配入体积分数约1%的 $O_2$ 并预热到110℃左右通过活性炭床层,磷在活性炭的作用下被氧化为 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 。由于活性炭对 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 的吸附力远比 $P_2$ 和 $PH_3$ 大,所以 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 被活性炭所吸附,从而使尾气得以净化。尾气中的 $H_2S$ 也可发生氧化反应生成单质S而被活性炭吸附。吸附了 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 和S的活性炭可以通过水蒸气直接加热再生,干燥后重复使用。通过该工艺制得的CO可满足一碳化工的要求,但该工艺有如下一些不足:①碱洗时 $CO_2$ 消耗了大量的NaOH(有75%~93%的NaOH是与 $CO_2$ 反应而被消耗),这使碱洗工序的投资和操作费用主要消耗在脱除 $CO_2$ 上。碱洗负荷大也增加了废碱液处理的难度,容易造成二次污染。②活性炭的消耗量大。虽然活性炭可以再生,但由于活性炭对 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 的吸附能力很强,再生十分困难,实际



1—水洗塔;2—碱洗塔;3—纳氏泵;4—气液分离器;5—泡沫除尘器;6—旋风分离器;7—预热器;8—催化氧化反应器

图2 黄磷尾气的洗涤-氧化净化工艺示意图

(上接第73页)

苯乙烯含量,并且减少了蒸汽使用量,达到了节能减排的目的,每年可节约生产成本391.6万元,取得了较好的经济效益和社会效益。

### 参考文献

[1] 王东亮,金朝晖. 乳聚丁苯橡胶装置生产工艺的优化[J]. 弹性体, 2003, 13(5): 35-38.

的再生效果并不理想,部分黄磷厂没有再生使用。此外,因受原料气中硫、磷含量波动和碱洗工序操作的影响,活性炭失效很快。③需要在尾气中配入 $O_2$ ,由于生产过程的波动性, $O_2$ 的引入量较难精确控制,容易混入新的杂质。

### 1.3 低温催化氧化净化工艺

昆明理工大学对传统净化工艺进行了改进,开发了黄磷尾气的低温催化氧化净化工艺。该工艺与传统净化工艺在流程上基本一致,该工艺的核心是采用了不同于传统工艺的催化剂。传统净化工艺采用活性炭作为催化剂,新工艺采用经酸、碱或金属盐溶液浸渍改性后的活性炭作为催化剂<sup>[10-17]</sup>。该系列催化剂具有低温起活好、选择性高等特点。在生产中可根据净化要求不同,选装不同的催化剂。该工艺已成功在云南昆阳磷肥厂和云南江磷集团进行了中试。该工艺具有操作简单、反应温度低(95℃左右)、净化成本低(CO净化成本低于0.4元/ $m^3$ )的优点,经处理后的CO可满足一碳化工对原料的要求。该工艺的不足之处在于改性活性炭对 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 的吸附能力仍很强,催化剂的再生仍是该工艺的弱点。开发长寿命、易再生催化剂是进一步完善该工艺的关键。

### 1.4 变温变压吸附分离工艺<sup>[18-19]</sup>

变温变压吸附分离工艺由西南化工设计研究院开发,其工艺流程如图3所示。水洗工序与传统工艺完全相同,为脱除尾气中的磷,其他工艺一般是将磷氧化为 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ ,然后用活性炭吸附,此法可以较彻底地将磷脱除,但这也造成了吸附剂再生困难。 $P_2$ 和 $PH_3$ 在吸附剂上吸附能力要比 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 小,相对来说吸附了 $P_2$ 和 $PH_3$ 的吸附剂比吸附了 $P_2O_3$ 和 $P_2O_5$ 的吸附剂的再生要容易得多。基于此,该工艺中采用变温吸附直接脱除尾气中的杂质磷。

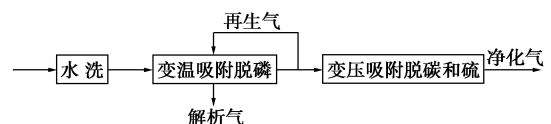


图3 黄磷尾气的变温变压吸附工艺示意图

- [2] 单景年. 苯乙烯脱气塔节能改造[J]. 化工科技, 1998, 6(3): 55-57.
- [3] 魏化中,郭丽华. 折流板式除沫器技术分析与应用[J]. 湖北化工, 1999(2): 52-53.
- [4] 侯经纬,兰仁水,王树楹,等. 气体折流塔板流体力学和传质实验研究[J]. 化学工程, 2005, 33(5): 1-4.
- [5] 郭劲松,张永东,方芳,等. 基于Fluent软件的旋流池分离效果数值模拟[J]. 重庆建筑大学学报, 2006, 28(4): 79-82.
- [6] 王瑞金,张凯,王刚. Fluent技术基础与应用实例[M]. 北京:清华大学出版社, 2007. ■

变温吸附脱磷工艺是在常温下直接吸附杂质磷,不将磷催化氧化,省去了原料气加热和配氧过程,变温吸附再生是加热再生,再生气加热后进入吸附塔将吸附剂加热再生,吸附的杂质随解吸气流出吸附塔,解吸气可用作燃料或直接放空,当解吸气杂质含量较高无法达到环保要求时,可增加碱洗工序脱除其中的硫、磷、氟等。

经变温吸附净化的黄磷尾气还含有一定量的  $\text{CO}_2$  和硫杂质,碳和硫的脱除可采用变压吸附工艺,该工序可同时脱除尾气中的  $\text{CO}_2$  和少量从上段过来的硫,经变压吸附净化后的净化气,总硫含量可以控制在小于  $1 \times 10^{-6}$ ,  $\text{CO}$  体积分数可达 96% ~ 99%,净化气可满足各种化工生产的需要。

该工艺对黄磷尾气的分离和提纯具有流程简单、操作方便、吸附剂再生容易、能耗低等突出优点,已在工业上广泛应用。该工艺的唯一缺点是装置一次性投资较大,一般小黄磷生产企业无力采用。

## 2 黄磷尾气的利用途径

净化后的黄磷尾气主要应用在 2 方面:一是用作燃料,利用其热能<sup>[20]</sup>;另一种是作为化工原料,用于合成多种化工产品。

### 2.1 作燃料使用

黄磷尾气的热值在  $10 \text{ MJ/m}^3$  左右<sup>[1]</sup>,是一种较好的能源。由于未经净化处理的黄磷尾气含有大量硫、磷、砷、氟等杂质,一般不能直接使用,必须将其中的硫含量降低到一定值。在黄磷生产企业中,净化后的尾气可做燃气锅炉的燃料以生产水蒸气供精制黄磷使用,也可利用尾气热值发电。

### 2.2 用作化工原料

黄磷尾气经过净化处理可以作为化工原料生产甲酸钠、甲酸、草酸、甲醇、二甲醚、甲酸甲酯、碳酸酐等多种化工产品。下面仅就应用较为成熟的黄磷尾气生产甲酸、草酸、甲醇工艺作一简要介绍。

#### 2.2.1 甲酸生产工艺<sup>[20]</sup>

甲酸生产的传统工艺为甲酸钠法,其工艺为:将净化后的黄磷尾气与氢氧化钠溶液混合预热后加入到合成塔中,在一定温度和压力下,  $\text{CO}$  与  $\text{NaOH}$  发生反应生成甲酸钠,用结晶分离法将甲酸钠从混合物中分离出来,然后向甲酸钠中加入硫酸酸化即可得粗品甲酸,混合物经分离精制后得甲酸成品。此工艺的最大缺点是有大量的副产品硫酸钠产生。为避免低附加值副产物的产生,笔者所在研究室对该工艺进行了改进研究,用磷酸代替硫酸对甲酸钠进

行酸化处理。研究表明该改进方案合理,可生产出合格甲酸。同时改进工艺的副产品为磷酸二氢钠,可以直接出售,还可以根据市场情况将磷酸二氢钠加工成六偏磷酸钠产品。该改进工艺没有废弃物产生,同时流程短、操作简单、投资小,具有较高推广价值。

为了避免在甲酸生产过程中产生副产物,昆明理工大学联合北京大学、云南昆明磷肥厂共同开发了一种甲酸清洁生产工艺<sup>[21-22]</sup>,其工艺流程如图 4 所示。

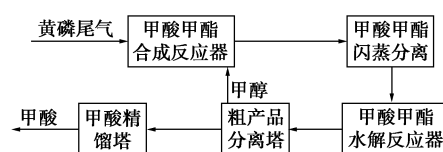


图 4 黄磷尾气制甲酸新工艺示意图

由图 4 可知,净化后的黄磷尾气与甲醇进行羰基反应合成甲酸甲酯,  $\text{CO}$  的转化率为 95%,甲酸甲酯的收率为 96%。甲酸甲酯在水解工艺阶段得到粗甲酸和甲醇,粗甲酸在精馏工序阶段得到质量分数 85% 以上的甲酸产品,甲酸的收率达 90%。甲醇经分离后作为原料再参与合成反应,总反应式见式(6):



从总反应式可以看出,从理论上讲该工艺消耗的原料只有经净化的黄磷尾气和水,产物也只有  $\text{HCOOH}$  一种,没有其他副产物,也没有“三废”排放,是一种清洁生产工艺。该项目已通过了项目验收和成果鉴定,但要付诸工业化还有待进一步研究。

#### 2.2.2 草酸生产工艺<sup>[20,23]</sup>

黄磷尾气为原料生产草酸的传统工艺为:用压缩机将净化后的尾气升压至  $1.8 \sim 2.0 \text{ MPa}$ ,与一定浓度的氢氧化钠溶液预热至  $170^\circ\text{C}$  后送至反应器合成反应,得到甲酸钠稀溶液。甲酸钠溶液经蒸发浓缩后,用泵打入活塞往复卸料离心机,得到固体甲酸钠。固体甲酸钠计量后送入脱氢锅,加热熔融至  $380 \sim 400^\circ\text{C}$  脱氢。脱氢后的草酸钠配制成悬浮液,搅拌下加入  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,保持  $\text{pH} = 3 \sim 4$ 。水洗去除可溶性杂质,再加入过量浓硫酸酸化即可得到草酸溶液。加入碳酸钡和质量分数 1% 的聚丙烯酰胺凝聚沉降,除去杂质。溶液经冷却结晶后,放入离心机分离,结晶物经水洗后,去振动流化床干燥机干燥,得草酸成品。该工艺的最大不足是有大量的副产物  $\text{CaSO}_4$  产生,极易造成固体废弃物污染。笔者所在研究室对该工艺进行了改进,用磷酸代替硫酸进行

酸化处理,副产物主要为磷酸二氢钙,从而使副产物有较大的可回收利用价值,避免了固体废弃物的产生。

为了根治传统甲酸钠法制草酸的缺点,国内外学者对CO氧化偶联制草酸工艺进行了大量的研究<sup>[24-26]</sup>。该工艺将CO气体首先合成草酸酯,生成的草酸酯在常压下水解生产草酸(纯度可达99.99%)和相应的醇,草酸分离后的醇溶液可循环使用。该工艺虽被大家公认为是替代传统工艺的绿色化工技术,但要付诸工业生产,尚有许多工程问题有待进一步研究。

### 2.2.3 甲醇生产工艺<sup>[27]</sup>

甲醇合成是较成熟的工艺技术,在工业上已得到广泛应用。用净化黄磷尾气合成甲醇需要先将部分黄磷尾气经催化变换制备出氢气,当气体组成满足 $(n_{H_2} - n_{CO_2}) / (n_{CO} - n_{CO_2}) = 2.15 \sim 2.25$ 时,就可作为合成甲醇的原料气。黄磷尾气生产甲醇具有成本低的优点,在黄磷装置相对集中或生产规模较大的企业利用黄磷尾气生产甲醇比较有利。现阶段我国的大多数黄磷生产企业规模较小,且相对分散,利用其尾气合成甲醇是不经济的。

## 3 结语

综合利用黄磷尾气对保护环境和有效利用资源有着重要意义,净化除杂是利用黄磷尾气的先决条件,催化氧化工艺和变温变压吸附工艺是净化黄磷尾气的两种成熟工艺,前者具有投资小、净化成本较低的优点。后者具有净化程度高,操作简单的优点,该工艺是目前应用最广、工艺最成熟的净化方法,它可满足各种一碳化工对原料CO的要求。净化后的黄磷尾气是一种优质能源,同时是优质的一碳化工基本原料。利用净化后的黄磷尾气可合成多种化工产品,利用它合成甲酸、草酸是目前有效利用黄磷尾气的主要途径。

### 参考文献

[1] 南京化学工业公司磷肥厂.电炉法生产黄磷[M].北京:化学工业出版社,1978.  
 [2] 魏玺群,郑才平,张杰,等.黄磷尾气净化回收新工艺探讨[J].化肥工业,2001,28(6):29-32.  
 [3] 吴满昌,宁平,任丙南.黄磷尾气净化方法探讨[J].云南环境科学,2003,22(3):54-56.  
 [4] 张正清.黄磷副产物的综合利用介绍[J].云南化工,2003,30(6):23-25.  
 [5] Meeyoo V, Trimm D L, Cant N W. Adsorption reaction processes for the removal of hydrogen sulphide from gas streams[J]. J Chem Tech Biotech, 1997, 68:411-416.

[6] Primavera A, Trobarelli A, Andreussi P, et al. The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon[J]. Appl Catal A, 1998, 173:185-192.  
 [7] Bandosz T J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide[J]. Carbon, 1999, 37:483-497.  
 [8] Adib F, Bagreev A, Bandosz T J. Analysis of the relationship between H<sub>2</sub>S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34:686-692.  
 [9] Bagreev A, Bandosz T J. H<sub>2</sub>S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: Importance of prehumidification[J]. Carbon, 2001, 39:2303-2311.  
 [10] 蒋明,宁平,王学谦,等.改性活性炭吸附净化黄磷尾气中的H<sub>2</sub>S[J].环境工程学报,2008(3):387-389.  
 [11] Boudou J P, Chehimi M, Broniek E, et al. Adsorption of H<sub>2</sub>S or SO<sub>2</sub> on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment[J]. Carbon, 2003, 43:1999-2007.  
 [12] Mangu C L, Debar J A, Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39:1689-1696.  
 [13] 徐浩东,宁平,蒋明.净化PH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>S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.  
 [14] Li K, Ling L, Lu C, et al. Catalytic removal of SO<sub>2</sub> over ammonia-activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39:1803-1808.  
 [15] Mangu C L, Debar J A, Economy J, et al. Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursor-treated with ammonia[J]. Carbon, 2001, 39:1809-1820.  
 [16] 任占冬,陈梁,宁平,等.活性炭法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.  
 [17] Tomlinson J B, Freeman J J, Theocharis C R. The preparation and adsorptive properties of ammonia-activated viscose rayon chars[J]. Carbon, 1993, 31:13-20.  
 [18] 陈中明,武立新,魏玺群,等.变温和变压吸附法从黄磷尾气净化回收一氧化碳[J].天然气化工,2001,26(4):24-26.  
 [19] 冯孝庭.吸附分离技术[M].北京:化学工业出版社,2000.  
 [20] 陈善继.黄磷尾气的回收利用[J].无机盐工业,2008,40(2):51-53.  
 [21] 陈云华,宁平,陈梁,等.黄磷尾气净化制甲酸清洁工艺[J].云南化工,2000,27(5):15-16.  
 [22] 任占冬,陈梁,宁平,等.净化黄磷尾气制取甲酸、碳酸二甲酯工艺研究[J].化学工程,2006,34(12):62-65.  
 [23] 李新柱,赵艳丽.一氧化碳生产草酸[J].化学工业,2007,25(5):35-38.  
 [24] 李振花,何翠英,项铁丽.双金属钨催化剂上CO气相偶联制草酸酯的研究[J].化学反应工程与工艺,2004,20(3):280-283.  
 [25] 王保伟,马新宾,李振花.CO气相偶联制草酸模拟放大研究[J].中国工程科学,2001,3(2):79-85.  
 [26] 陈庚申,严慧敏,薛彪.一氧化碳和亚硝酸乙酯合成草酸酯和草酸[J].天然气化工,1995,4(5):5-8.  
 [27] 宁平,王学谦,陈梁.黄磷尾气净化制甲醇[J].中国工程科学,2005,7:415-418. ■