

活性炭法净化黄磷尾气中硫化氢、 磷化氢的研究进展

任占冬¹, 陈 樑², 宁 平²

(1. 武汉工业学院化学与环境工程系, 湖北 武汉 430023;
2. 昆明理工大学环境科学与工程系, 云南 昆明 650224)

摘要:综述了活性炭、负载活性炭吸附净化 H₂S 和 PH₃ 的研究进展。介绍了作者所在课题组利用催化氧化原理, 以活性炭为载体、用浸渍法制备的 JC 系列催化剂对黄磷尾气中 H₂S、PH₃ 的深度脱除效果, 净化后二者质量浓度均小于 1 mg/m³。最后, 指出应加强利用负载活性炭净化黄磷尾气的理论研究。

关键词:黄磷尾气; 磷化氢; 硫化氢; 活性炭; 催化氧化法

中图分类号: TQ126.316

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)11-0025-04

Progress in purification of PH₃、H₂S in yellow phosphorus tail gas with activated carbon

REN Zhan-dong¹, CHEN Liang², NING Ping²

(1. Department of Chemical & Environment Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China;
2. Environmental Engineering & Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: The research advances in purifying hydrogen phosphide and hydrogen sulfide with unmodified or modified activated carbon are reviewed. Based on the principle of catalytic oxidation, the deeply removal effect of hydrogen phosphide and hydrogen sulfide by series of JC catalysts prepared by the author's laboratorial team using activated carbon as a carrier is introduced. It is pointed out that the theoretic study on utilizing modified activated carbon to purify hydrogen phosphide and hydrogen sulfide in yellow phosphorus tail gas should be strengthened.

Key words: yellow phosphorus tail gas; hydrogen phosphide; hydrogen sulfide; activated carbon; catalytic oxidation

我国是世界上主要的黄磷生产国和出口国。黄磷是一种重要的化工产品, 目前, 全世界黄磷生产能力约 150 万 t/a, 我国黄磷生产能力约 113 万 t/a, 约占全球黄磷生产能力的 75%, 居世界第 1 位^[1]。黄磷尾气是电炉法生产黄磷过程中的副产物, 每生产 1 t 黄磷可副产尾气 2 500 ~ 3 000 m³, 若直接排放将对空气造成极大的污染。黄磷尾气中的一氧化碳含量较高(体积分数大于 85%), 热值也较高(11 700 kJ/m³), 所以净化黄磷尾气制取高纯度一氧化碳, 并作为原料用于一碳化工产品的合成, 是涉及化工环保的重要课题。

由于原磷矿石等原料的组成、生产操作工艺的不同, 黄磷尾气的组成也有所变化。黄磷尾气的典型组成^[2](体积分数)为: CO 85% ~ 90%, CO₂ 2% ~ 6%, N₂ 1% ~ 5%, H₂ 4% ~ 8%, CH₄ 0.4%, O₂ 1.0%, 其中的杂质(质量浓度, mg/m³)为: P 500 ~ 1 000, S 600 ~ 3 000, F 400 ~ 500, As 70 ~ 80。

黄磷尾气中有害杂质较多, 特别是硫、磷等, 其净化分离难度较大^[3-5]。目前, 主要采用的净化方法有水洗碱洗法、变温变压吸附法、金属氧化物吸附法和活性炭吸附法。由于活性炭具有较大的比表面积、较大的孔容和较好的热力学稳定性, 而且活性炭表面易于用各种各样的物理、化学方法进行修饰^[6-7], 所以利用活性炭吸附净化气体受到人们的重视, 得到了广泛的应用。本文将重点介绍利用活性炭吸附净化 H₂S、PH₃ 的方法及性能, 并对以活性炭为载体催化氧化净化黄磷尾气中的 H₂S、PH₃ 的方法进行详细介绍。

1 H₂S 的净化

目前, 利用活性炭吸附净化 H₂S、PH₃ 等酸性气体一般要先用碱性物质对活性炭进行活化处理, 如用 KI、KMnO₄、KOH、NaOH 和 NH₃·H₂O 等浸渍^[8-15]。活化后的碱性活性炭对酸性气体的去除效率很高,

收稿日期: 2006-07-24

基金项目: “863”高技术计划资助项目(2004AA649040), 云南省科技计划项目省应用基金项目(2003E0027M)

作者简介: 任占冬(1978-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为污染治理技术, 027-62537204, renzhandong@163.com。

但浸渍后的活性炭由于浸渍液填充了孔径体系,限制了其物理吸附能力,所以浸渍后活性炭的吸附量比未浸渍的活性炭有所下降^[16],而且价格要比未浸渍的高许多。所以对未浸渍活化的活性炭吸附性能的研究成为最新研究的热点^[17-26]。通过对不同来源活性炭(如泥煤、木材、生煤、椰子壳、石油沥青等)对 H₂S 气体吸附性能的研究发现,不同类型的活性炭的吸附活性也有所不同,其中由椰子壳制的活性炭比其他活性炭的吸附性能要好,而煤制活性炭的性能最差。

纽约城市学院(City College of New York)的 Bagreev、Adib 等^[27-29]对利用未浸渍的活性炭净化 H₂S 气体做了很多研究工作,取得了一些进展。他们首先考察了活性炭表面的酸性与活性炭的吸附容量及再生性能之间的关系,用磷酸处理了来自美国 Westvaco 公司的 3 种活性炭,得到 3 种表面酸性不同的活性炭 W₁、W₂、W₃(W₂、W₃ 进行了湿空气处理),pH 分别是 4.41、4.04 和 5.61,对 H₂S 的吸附容量分别为 295、17、230 mg/g。由此可以看出,当活性炭表面酸性增强时,吸附容量明显下降。Adib 认为当活性炭表面酸性很强时,H₂S 的分解被抑制,从而产生很高浓度的、分散的单质 S,在这种条件下,单质 S 容易被氧化为 S⁴⁺ 和 S⁶⁺。而当活性炭表面酸性较弱时,H₂S 的分解程度增加,导致产生大量的 HS⁻ 离子及单质 S 的聚合物 S₈,阻止单质 S 进一步氧化。通过考察发现,吸附容量还与表面积、孔径分布成正比关系。W₁、W₂、W₃ 比表面积分别为 1 400、1 025、1 110 m²/g,微孔体积分别为 0.561、0.359、0.410 cm³/g。

另外, Bagreev 等^[30]还对活性炭的再生进行了研究,对在水处理厂中使用了很长时间的 Waterlink Barnebey Sutcliffe 公司的 S208 型(椰子壳制)活性炭的再生进行了考察。首先将活性炭放在索式提取器内,用水洗涤除去活性炭中的水溶性杂质,然后在 120℃ 下烘干,记为 SW;普通 S208 型活性炭记为 S。然后分别对其进行热水再生和冷水再生,其结果如表 1 所示。

表 1 活性炭热水和冷水再生效果

样品	吸附容量/mg·g ⁻¹	样品	吸附容量/mg·g ⁻¹
SW-A1	81.0	S-A1	125.0
SW-R1	35.0	S-R1	3.1
SW-R2	27.0	S-R2	26.0
SW-R3	24.0	S-R3	26.0

首先,从表 1 可以看出,水洗过的活性炭比普通活性炭吸附容量低了很多。这是由于普通活性炭未经水洗处理,pH 为 10.0,而水洗过的活性炭 pH 为 7.6,所以普通活性炭吸附容量较大。其次,笔者发现,活性炭经二次和三次再生时,使用冷水和热水的效果相当。但使用冷水一次再生后效果很差,再生效率明显比热水再生时的效率低。这是因为使用热水再生时,活性炭首先经过一次水洗,除去里面的水溶性杂质,得到的活性炭 pH 较低,由于其较低的 pH,易于将硫化氢氧化成硫的氧化物、硫酸、以自由基形式和短链硫聚合物形式存在的硫单质,它们能够部分氧化后被水除去。但大量硫单质聚合物的形成会使活性炭微孔内的 pH 呈碱性,从而使用水进行再生的方法变得无效。另外,使用热水再生时可以使活性炭表面的可溶性硫氧化物或硫酸通过水洗除去,还可用部分氧化硫单质使其变成可溶性的硫氧化物除去,从而得到很好的再生效率。但是使用冷水再生时,只能部分除去前者而不能除去后者,所以其使用热水一次再生要比使用冷水一次再生的情况好得多。

Bagreev、Adib 等人认为,对于活性炭再生来说,在吸附 H₂S 时,能将其氧化为硫的氧化物进行吸附是最好的。另外, Bagreev 还考察了再生时水量对再生效果的影响。当热水水量达到 55 L/kg 时,其再生效率达到 40%;当热水水量达到 198 L/kg 时,再生效率也没有提高。当冷水水量为 46.7 L/kg 时,再生效率仅为 2.48%;但当冷水水量增加到 167 L/kg 时,再生效率达到 20%,得到明显提高。此外,德国 Messer Griesheim 公司^[31]还对 Westvaco 公司的 BAX-1500 型(木制)活性炭再生效果进行了考察,结果相近。

2 PH₃ 的净化

PH₃ 的净化一般是采用活性炭为载体,采用浸渍法制备负载型活性炭,然后对 PH₃ 进行净化。

德国 Messer Griesheim 公司^[32]采用质量分数为 20% 的硫浸渍过的活性炭进行吸附实验。采用 2 个吸附塔串联的办法,每只吸附塔容积均为 200 L,PH₃ 气室内 PH₃ 气体质量浓度为 800 mg/m³,吸附 60 min 后,PH₃ 质量浓度降到 20 mg/m³,约在 65 min 后,PH₃ 质量浓度降为零。

昆明理工大学李彬等^[33]采用活性炭为载体,以盐酸作浸渍液制备催化剂,当进口 PH₃ 质量浓度为 1 100 mg/m³ 时,考察了盐酸体积分数(1%、5%、

10%)、氧体积分数(0.5%、1.0%、1.5%)、吸附反应温度(20、70、90℃)对 PH_3 吸附效果的影响。结果表明,当盐酸体积分数为 5%、氧体积分数为 1.5%、温度为 70℃ 时吸附效果最好,净化效率在 90% 以上,出口 PH_3 质量浓度为 8~12 mg/m^3 。

中国人民解放军防化研究院^[34]采用粒度为 1.2 mm 的煤质颗粒活性炭为载体,分别浸渍 9% Cu、6% Hg、2% Cr 和 0.04% Ag 4 种组分(以待浸渍活性炭的质量分数计)。其实验条件为: PH_3 质量浓度为 1 000 mg/m^3 ,系统压力 90~100 kPa,实验动力管内径为 2 cm,浸渍活性炭高度为 1 cm,气流比速 $V = 1 \text{ L}/(\text{min} \cdot \text{cm}^2)$ 。分析采用瑞典 VP50-RP 毒物分析仪测定。其实验结果如表 2 所示。

表 2 PH_3 的净化效果

净化时间/ min	PH_3 透过质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$	净化时间/ min	PH_3 透过质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$
8	0	17	0.0468
9	0.0083	19	0.0963
10	0.0110	21	0.1734
13	0.0165	23	0.2752
15	0.0248		

3 黄磷尾气的净化研究

笔者所在课题组对黄磷尾气的净化进行了详细的研究,研制出以不同类型的活性炭为载体,制备出 JC 系列黄磷尾气催化氧化净化催化剂,并对吸附性能进行了考察。通过实验考察^[2],在常压、温度 60~100℃、气体流量 0.375 m^3/h 条件下,JC 系列催化剂能够净化除去黄磷尾气中深度脱除的 PH_3 、 H_2S 杂质。其中 JC-4 型催化剂净化效果最好,可以基本脱除尾气中的 PH_3 、 H_2S ,使它们在尾气中的质量浓度均小于 1 mg/m^3 ,净化效率接近 100%。净化后的黄磷尾气可以满足一碳化工对一氧化碳气体的要求。另外,笔者所在课题组对催化剂的再生也进行了深入的研究,解决了以活性炭为载体的催化剂再生问题,再生后催化剂可以达到和新鲜催化剂同样的净化效果,并且可以多次再生,为其工业化应用奠定了基础。

在此基础上,笔者所在课题组开发出黄磷尾气净化工艺,该工艺包括水洗、碱洗、催化氧化 3 个工艺阶段。其工艺流程如图 1 所示^[35]。

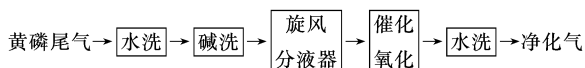
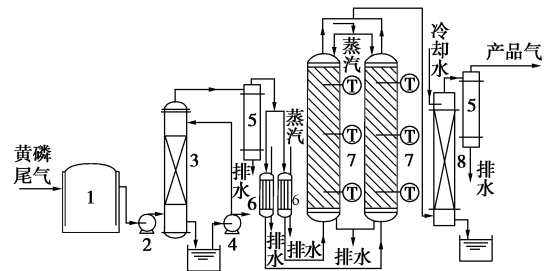


图 1 催化氧化法净化黄磷尾气流程

其中,催化氧化工段是整个工艺的关键,工艺流程如图 2 所示。



1—气柜;2—水环真空泵;3—碱洗塔;4—钠氏泵;5—旋风除雾器;
6—预热器;7—催化氧化反应器;8—水洗冷却塔

图 2 黄磷尾气(碱洗-催化氧化)净化工艺流程图

该工艺已经分别在云南昆阳磷肥厂、云南江磷集团有限公司建成中试装置,并通过云南省省院省校合作项目“300 t/a 净化黄磷尾气制甲酸”和“300 t/a 净化黄磷尾气气相合成碳酸二甲酯”验收和成果鉴定。中试试验研究结果表明^[35-36],在常压、温度 110℃、气体流量 36~50 m^3/h 条件下,该工艺可以深度脱除尾气中的 PH_3 、 H_2S ,使它们在产品气中的质量浓度均小于 1 mg/m^3 。另外,通过中试试验考察表明,温度升高和氧气体积分数的增加有利于 PH_3 、 H_2S 的净化,其最佳工艺条件为:温度 100~120℃、氧气体积分数为 1.2%~1.5%。

另外,中试试验过程中也对再生方法进行了考察,其再生方法如图 3 所示^[35]。



图 3 催化氧化催化剂再生方法

中试试验结果表明,催化剂每 100~120 h 需要再生一次,多次再生后效果仍然良好,并且可以在水蒸气再生过程中进行磷酸的回收利用,可以得到质量分数高达 20% 的磷酸。另外, H_2S 在净化过程中被转变成单质 S 吸附在催化剂的活性中心上,占据了一部分活性中心,使催化剂的活性下降,这时需要对其进行活化。活化可用质量分数为 12%~14% 的硫化铵溶液,每 400 h 需活化一次,活化后催化剂效果也可达到新鲜催化剂的净化效果。

4 结语

综上所述,黄磷尾气作为黄磷生产过程中的一种副产物,其净化利用势在必行。利用活性炭吸附净化黄磷尾气中的有害杂质磷化氢、硫化氢,能使二者在尾气中的质量浓度均小于 1 mg/m^3 ,净化效果很好,能够满足后续生产过程中对一氧化碳原料气

的要求,为黄磷尾气有效利用提供了基础。但目前,对利用负载活性炭净化黄磷尾气的理论研究还不够深入,应该在这方面多进行探讨与研究。

参考文献

- [1] 匡国明.我国黄磷工业现状和可持续发展方向[J].磷肥与复肥,2005,20(2):45-47.
- [2] 任占冬,陈樑.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.
- [3] Sirkecioglu A, Altav Y, Erdem-Senatar A. Adsorption of H_2S and SO_2 on bigadic clinoptilolite[J]. Sep Sci Technol, 1995, 30:2747-2762.
- [4] Bandyopadhyay S, Chowdhury R, Biswas G K. Thermal deactivation studies of coconut shell pyrolysis[J]. Can J Chem Enw, 1999, 77: 1028-1036.
- [5] Yasyerli N, Do ğu T, Do ğu G, *et al.* Deactivation model for textural effects on kinetics of gas-solid noncatalytic reactions-char gasification with CO_2 [J]. Chem Eng Sci, 1996, 51:2523-2528.
- [6] Bansal R C, Donnet J B, Stoeckli F. Active carbon[M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1988.
- [7] Manahan S E. Environmental chemistry[M]. 6th ed. FL: CRC Press, 1994.
- [8] Calgon Carbon Corporation. Catalytic carbon; US, 5356849[P]. 1994-10-18.
- [9] Japan Pionics, Ltd(Tokyo, JP). Method for cleaning exhaust cases; US, 4996030[P]. 1991-02-26.
- [10] Turk A, Sakalis E, Rago O, *et al.* Activated carbon systems for removal of light gases[J]. Ann NY Acad Sci, 1992, 66:221-227.
- [11] Boudou J P, Chehimi M, Broniek E, *et al.* Adsorption of H_2S or SO_2 on an activated carbon cloth modified by ammonia treatment[J]. Carbon, 2003, 43:1999-2007.
- [12] Mangun C L, Debarr J A, Economy J. Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39:1689-1696.
- [13] Li K, Ling L, Lu C, *et al.* Catalytic removal of SO_2 over ammonia-activated carbon fibers[J]. Carbon, 2001, 39:1803-1808.
- [14] Mangun C L, Debarr J A, Economy J, *et al.* Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia[J]. Carbon, 2001, 39:1809-1820.
- [15] 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.
- [16] Adib F, Bagreev A, Bandoz T J. Adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on nitrogen-containing activated carbons[J]. Langmuir, 2000, 16: 1980-1986.
- [17] Kaliva A N, Smith J W. Oxidation of low concentrations hydrogen sulfide by air on a fixed activated carbon bed[J]. Can J Chem Eng, 1983, 35: 1367-1374.
- [18] Katoh H, Kuniyoshi I, Hirari M, *et al.* Studies of the oxidation mechanism of sulphur-containing gases on wet activated carbon fiber[J]. Appl Catal B, 1995, 6:255-262.
- [19] Meeyoo V, Trimm D L, Cant N W. Adsorption reaction processes for the removal of hydrogen sulphide from gas steams[J]. J Chem Technol Biotechnol, 1997, 68:411-416.
- [20] 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.
- [21] Bandoz T J. Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide[J]. Carbon, 1999, 37: 483-497.
- [22] Bandoz T J, Bagreev A, Adib F, *et al.* Unmodified versus caustic-impregnated carbons for control of hydrogen sulfide emissions from sewage plants[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34:1069-1074.
- [23] Primavera A, Trovarelli 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.
- [24] Bandoz T J, Le Q. Evaluation of surface properties of exhausted carbons used as H_2S adsorbents in sewage treatment plants[J]. Carbon, 1998, 36:39-44.
- [25] Adib F, Bagreev A, Bandoz T J. Analysis of the relationship between H_2S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34:686-692.
- [26] Bagreev A, Bandoz T J. H_2S adsorption/oxidation on unmodified activated carbons: Importance of prehumidification[J]. Carbon, 2001, 39: 2303-2311.
- [27] Adib F, Bagreev A, Bandoz T J. Effect of surface characteristics of wood-based activated carbons on adsorption of hydrogen sulfide[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 214:407-415.
- [28] Adib F, Bagreev A, Bandoz T J. Effect of pH and surface chemistry on the mechanism of H_2S removal by activated carbons[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 216:360-369.
- [29] Bagreev A, Adib F, Bandoz T J. pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H_2S removal from moist air streams[J]. Carbon, 2001, 39:1897-1905.
- [30] Bagreev A, Rahman H, Bandoz T J. Study of H_2S adsorption and water regeneration of spent coconut-based activated carbons[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34:4587-4592.
- [31] Bagreev A, Rahman H, Bandoz T J. Wood-based activated carbons as adsorbents of hydrogen sulfide: A study of adsorption and water regeneration processes[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39:3849-3855.
- [32] Messer Griesheim Gmbh (DE). Absorbent mass for phosphine; WO, 0021644[P]. 2000-04-20.
- [33] 李彬, 宁平, 王学谦. 负载活性炭净化黄磷尾气中磷化氢[J]. 四川化工, 2004, 7(5):41-43.
- [34] 中国人民解放军防化研究院. 氢气流中净化磷化氢、砷化氢的浸渍活性炭: 中国, 1076173A[P]. 1993-02-20.
- [35] 任占冬, 陈樑, 宁平, 等. 黄磷尾气净化脱除 PH_3 、 H_2S 中试实验[J]. 现代化工, 2005, 25(12):48-50, 52.
- [36] 任占冬, 陈樑, 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. ■