学术论文

催化氧化净化黄磷尾气中的磷和硫

宁　平[1]，Hans-Jörg Bart[2]，王学谦[1]，马丽萍[1]，陈　梁[1]
（1. 昆明理工大学环境科学与工程学院，昆明　650093；
2. 德国凯泽斯劳腾大学 D-67653 Kaiserslautern，Germany）

[摘要]　利用黄磷尾气生产甲酸、乙酸以及甲醇等高附加值产品，净化预处理成为制约其应用的瓶颈问题。研究了用普通活性炭和自制催化剂 KU2 催化氧化净化黄磷尾气的方法；讨论了固定床系统中常压下、温度 20～140℃，催化剂上磷和硫化氢的吸附特征。KU2 和活性炭都能通过催化氧化过程有效脱除黄磷尾气中的 P_4，PH_3 和 H_2S 杂质，随着反应温度和氧含量增加可显著提高净化效果，在最优条件下，经催化氧化净化后的总磷含量 $<5\ mg/m^3$，硫化氢含量 $<5\ mg/m^3$，失效后的催化剂易于再生，催化剂经多次再生后催化性能恢复良好；提出了活性炭固定床稳定流动吸附过程的数学模型，测得了总传质系数，从实验和理论计算两方面分析讨论了该体系吸附过程的动力行为，模型计算结果与实验测定的穿透曲线吻合良好。

[关键词]　催化剂；催化氧化；H_2S；P_4；PH_3；固定床
[中图分类号]　TO126.3　　**[文献标识码]**　A　　**[文章编号]**　1009－1742（2005）06－0027－09

1　前言

20 世纪 80 年代以来，随着一碳化工技术发展，尤其在一氧化碳羰基合成技术方面所获得的成果[1,2]，使 CO 羰基合成制造甲酸甲酯、二甲醚、醋酸、甲醇、碳酸二甲酯等各种极有经济价值的有机化合物成为可能；如能利用含一氧化碳近 90% 的黄磷尾气，通过净化后合成一碳化工产品，既避免了环境污染，又可以降低黄磷的生产成本，改变目前黄磷生产因成本过高，在市场上竞争无力的状况。但像黄磷尾气这样富含一氧化碳的宝贵资源，至今其应用仅局限于生产附加值较低的三聚磷酸钠、聚偏磷酸钠等产品[3]，而大部分黄磷尾气都直接燃烧放空，其限制因素就在于黄磷尾气含有影响其羰基合成的硫、磷、氟三种杂质，即黄磷尾气净化问题没有得到解决，尤其是黄磷尾气中磷的去除，直接对一氧化碳羰基化合成催化剂有严重影响[4,5]。

黄磷尾气主要成分为一氧化碳，电炉法生产黄磷过程中，每生产 1 t 黄磷副产炉气约 3 000 m^3 尾气，因尾气中的主要杂质是 P_4，H_2S 和 F，仅有 20%～25% 的尾气作为初级燃料使用（热值为 10 000 kJ/m^3），其余气体只得燃烧放空[6]。因此，深度净化黄磷炉气，对黄磷企业节能降耗、开发深加工产品及可持续发展具有重要意义。

气体中 H_2S 的脱除方法已有大量文献报道[7~9]，虽然这些净化处理方法能有效脱除尾气中的 H_2S、磷和磷的氧化物，但出口气体中的杂质含量仍不能达到一碳化工工业对料原气的要求。笔者采用催化氧化技术净化黄磷尾气，Westmoreland 和 Harrison 对 28 种金属氧化 H_2S 进行的热力学分析表明[10]，Fe，Zn，Mo，Mn，Sr，B，Co，Cu 和 W 都能增加其热稳定性并达到有效脱硫的目的，铁、锌、钙的氧化物作为可再生的脱硫吸附剂也是研究的热点方向。从热力学角度分析，氧化锌作为吸附剂脱除 H_2S 可获得较高净化效率，但在低温

[收稿日期]　2004－08－11；修回日期　2004－11－25
[基金项目]　“八六三”高技术计划资助项目（2004AA649040）；国家自然科学基金项目（53002345）；云南省自然科学基金资助项目（2002E0009Q）
[作者简介]　宁　平（1958－），男，昆明理工大学教授，主要从事大气污染控制领域的研究

范围内催化或催化氧化脱除 H_2S 的研究在国内外少有相关的报道[11~13]。尾气中 P_4 和 PH_3 在低温范围下的去除也是研究的难点问题。笔者主要针对黄磷尾气中 PH_3，P_4 和 H_2S 低温催化氧化深度脱除进行研究，并对工艺条件进行了优化。

2 实验装置

来自磷肥厂的黄磷尾气净化工艺由三部分组成（如图1所示）：第一部分为水洗系统；第二部分为反应系统，它包括固定床反应器和温控装置；第三部分为后续工艺做准备的旋风除雾器和冷却器。黄磷尾气存于 500 m^3 的气柜中（温度 40 ℃，压力 0.03 MPa）。采用水洗工艺，可除去气体中的部分磷和磷的氧化物及水化物、酸性气体及灰尘。水洗之后气体以 15～70 标 m^3/h 的流量进入催化氧化单元，催化氧化反应在两个不锈钢柱状反应器中进行，反应器直径 240 mm，高 2 800 mm，气体在进入反应器之前通过预热器用蒸汽加热到一定的温度。

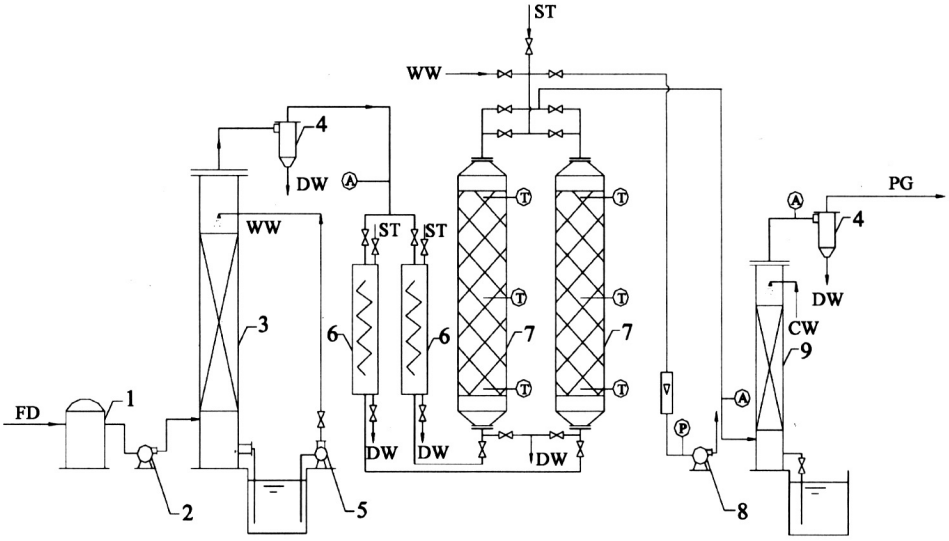

图1 黄磷尾气净化工艺流程图

1—water seal; 2—vacuum pump; 3—caustic washing tower; 4—mist eliminator; 5—pump; 6—preheater; 7—reactor; 8—induced fan; 9—cooler; T—thermometer; P—pressure gauge; A—sampling; FD—feed gas; DW—drain water; ST—steam; WW—washing water; CW—cooling water; PG—product gas

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

实验对3种催化剂进行了研究：KU2（自制的 PH_3 催化氧化脱除专用催化剂）、沸石分子筛（ZMS-5A）和市售普通活性炭（OAC）。KU2 是在活性炭上附载了 CuCl 的催化剂，外观为直径 2 mm 的柱状；沸石分子筛和活性炭先在 70℃ 下连续搅拌洗涤 6 h，然后在 110 ℃ 下干燥 12 h，以除去催化剂上的可溶性杂质。表1列出了催化剂的物理性能参数。

表1 催化氧化过程中吸附剂的物性参数

Table 1 Parameters of the adsorbents used in the COP process

吸附剂	堆密度 /g·cm^{-3}	粒径 /mm	BET 比表面 /m^2·g^{-1}	孔隙率 /m^3·g^{-1}
ZMS	0.72	2	700	0.5～0.6
OAC	0.48	2	1 400	0.5～0.6
KU2	0.67	2	1 150	0.4～0.5

3 实验结果与讨论

经过水洗工艺，黄磷尾气中的 HF 可被彻底去除[14~16]，黄磷尾气成分及含量如表2所示。一碳化工对原料气成分及含量的指标列于表3。从表中可以看出尾气中的 P_t（总磷）和 H_2S 仍需进一步深度脱除才能满足一碳化工对原料气的要求。

为了更彻底地除去黄磷尾气中的磷和硫，采用固定床催化氧化法，在催化剂 KU2，OAC 和 ZMS-5A 上可能发生的反应如下：

$$2H_2S + O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2S + 2H_2O$$

$$P_4 + 3O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2P_2O_3$$

$$P_4 + 5O_2 \xrightarrow{催化剂} 2P_2O_5$$

$$2PH_3 + 3O_2 \xrightarrow{催化剂} P_2O_3 + 3H_2O$$

$$PH_3 + 2O_2 \xrightarrow{催化剂} H_3PO_4$$

表 2　水洗后黄磷尾气成分及含量

Table 2　Components in yellow phosphorus tail gas after water washing

组分	%	成分	%
CO_2	2.44	N_2	4.29
O_2	0.5	H_2O	~5
CO	85.425	H_2S	1 050 mg/m^3
H_2	6.47	P_t	1 170 mg/m^3
CH_4	0.425	HF	10 mg/m^3

表 3　化工生产对预净化气的要求[5]

Table 3　Demands of pre-purified product gas

成分	%	成分	%
CO_2	2.44	N_2	4.29
O_2	0.5	H_2O	~5
CO	85.425	H_2S	5 mg/m^3
H_2	6.47	P_t	5 mg/m^3
CH_4	0.425	HF	5 mg/m^3

在固定床反应器中，P_4 和 PH_3 被催化氧化为 P_2O_3 和 P_2O_5，催化剂对 P_2O_3 和 P_2O_5 的吸附量远比 P_4 和 PH_3 大[5]，黄磷尾气中氧在 0.5%～1% 就足以氧化其中的 H_2S，P_4 和 PH_3 杂质，氧化产物被催化剂表面所吸附，使尾气得以净化，净化后的产品气可用作化工生产的原料气。失效后的催化剂可用水蒸气或硫化铵再生使用。

3.1　H_2S 和 PH_3 吸附等温线

图 2～4 是 20 ℃下，氧为 0.5% 时不同催化剂对 H_2S 和 PH_3 的吸附等温线，从图中可以看出在催化剂上 H_2S 的吸附容量都比 PH_3 大。铜基催化剂 KU2 具有对以上杂质较高的催化活性，而 ZMS-5A 对 H_2S 和 PH_3 的吸附容量相对较低。20 ℃，φ（O_2）为 0.5% 时 KU2 和 OAC 对 H_2S 和 PH_3 吸附容量相差不大。因此，实验主要针对 KU2 和 OAC 的吸附性能进行了系统研究。

3.2　H_2S 和 PH_3 的穿透曲线

图 5 和图 6 是 20 ℃，φ（O_2）=0.5%、载气流量 68 m^3/h 时，H_2S 和 PH_3 在 KU2 和 OAC 上的穿透曲线。H_2S 出口质量浓度在 15～30 mg/m^3，穿透时间 60 h。不同催化剂穿透曲线破点后斜率的增加，反应了催化剂上吸附速率的增加。在 OAC 上的穿透曲线与以往相关报道中 20℃时的物理吸附穿透曲线相一致[17~19]，说明低温下以上杂质在活性炭上的吸附主要是物理吸附。反应器出口 PH_3 的质量浓度为 1～5 mg/m^3，载气流量 20 m^3/h时的穿透时间为仅为 20 h 左右。

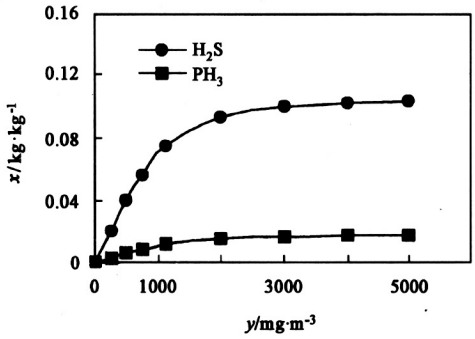

图 2　OAC 吸附等温线

（20 ℃，φ（O_2）=0.5%）

Fig.2　Adsorption isotherms of OAC

（20 ℃，φ（O_2）=0.5%）

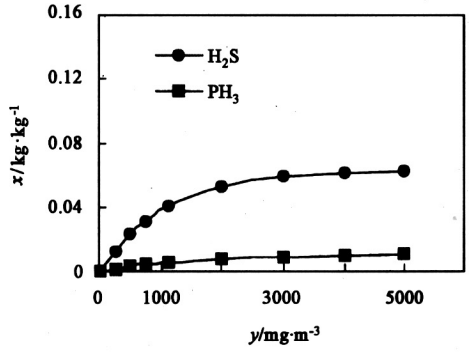

图 3　ZMS-5A 上吸附等温线

（20 ℃，φ（O_2）=0.5%）

Fig.3　Adsorption isotherms of ZMS-5A

（20 ℃，φ（O_2）=0.5%）

3.3　温度的影响

图 7 和图 8 是 20～110 ℃之间不同温度的穿透曲线。实验结果表明，黄磷尾气催化氧化过程中反应温度是影响净化效率的关键因素之一。从图 7 和图 8 可以看出，随着反应温度的增加可显著提高脱磷效率（磷容量增加），图 9 中的实验结果也表明，

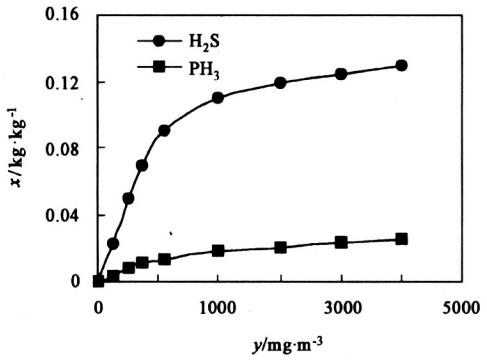

图4 KU2上吸附等温线（20 ℃，φ（O_2）=0.5%）

Fig.4 Adsorption isotherms of KU2 (20 ℃, φ (O_2) =0.5%)

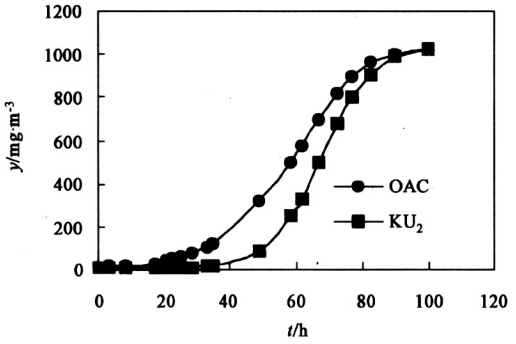

图5 H_2S在OAC和KU2上的穿透曲线（20 ℃，φ（O_2）=0.5%，载气流量68 m^3/h）

Fig.5 H_2S breakthrough curves for OAC and KU2 at 20 ℃, O_2 concentration of 0.5%, feed gas rate of 68 m^3/h

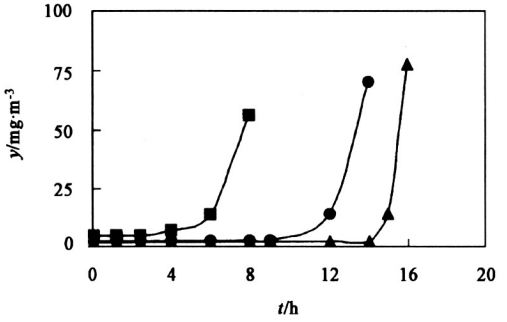

图6 PH_3在OAC和KU2上的穿透曲线（20 ℃，φ（O_2）=0.5%，载气流量20 m^3/h）

Fig.6 PH_3 breakthrough curves for KU2 and OAC at 20 ℃, O_2 concentration of 0.5%, feed gas rate of 20 m^3/h

在高于80 ℃时吸附剂也能将H_2S的浓度从1 000 mg/m^3降至5 mg/m^3。而当温度升高至一定值后（110 ℃），再增加温度，对H_2S净化效率的影响已不明显，因此综合考虑以上因素确定最佳操作温度为80 ℃。

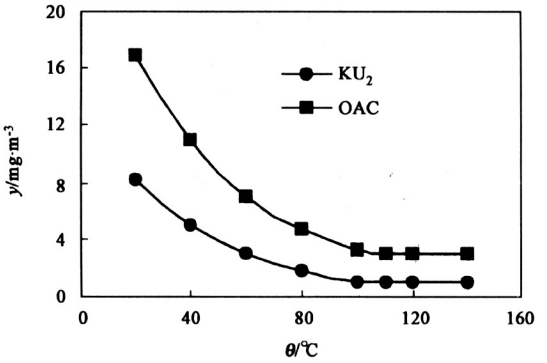

图7 OAC固定床反应温度对总磷穿透曲线的影响（φ（O_2）=0.1%，载气流量68 m^3/h）

Fig.7 Influence of the temperature on breakthrough of total phosphorus in the OAC fixed bed at O_2 oncentration of 0.1% and feed gas rate of 68 m^3/h

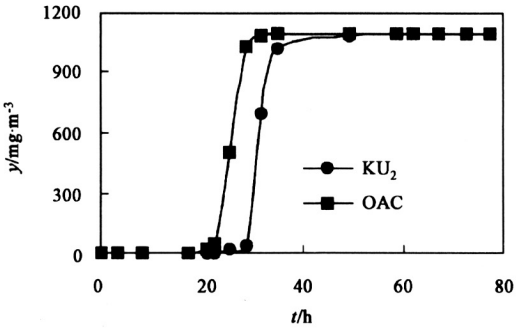

图8 KU2固定床反应温度对总磷（P_t）穿透线的影响（φ（O_2）=0.1%，载气流量68 m^3/h）

Fig.8 Influence of the temperature on breakthrough of P_t in the KU2 fixed bed at O_2 concentration of 0.1% and feed gas rate of 68 m^3/h

3.4 氧含量的影响

从图10和图11可以看出，尾气中氧含量的增加可显著增加H_2S及P_t的净化效率。而当φ（O_2）=1%时，净化效率的增加已不明显，确定最佳氧的体积分数为0.8%。图11的实验结果表明，当φ（CO_2）大于0.5%时，经净化后气体P_t和H_2S的含量即可满足化工生产对原料气的要求（P_t<5

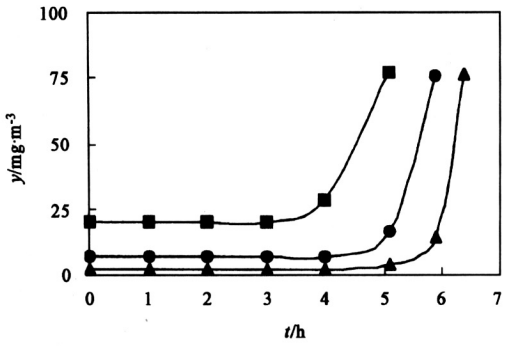

图 9　OAC 和 KU2 吸附固定床浓度对 H_2S 出口浓度的影响（φ（O_2）—0.1%，载气流量—68 m^3/h，t—16 h）

Fig.9　Influence of temperature on H_2S outlet concentration of the OAC and KU2 fixed bed at O_2 concentration of 0.1% and feed gas rate of 68 m^3/h at 16 h

mg/m^3，H_2S<5 mg/m^3）。

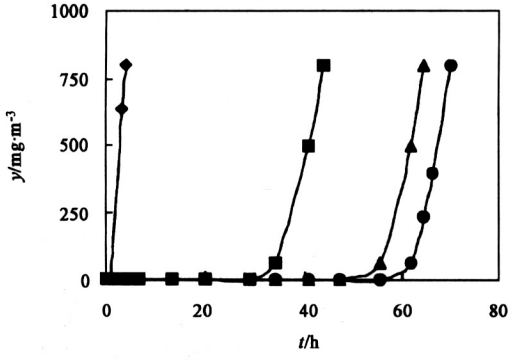

图 10　OAC 固定床氧含量对 P_T 穿透曲线的影响（80 ℃，载气流量：68 m^3/h）

Fig.10　Influence of oxygen content on breakthrough of P_T in an OAC bed, feed gas rate of 68 m^3/h at 80 ℃

3.5　再生与活化

待再生的催化剂先用热蒸汽活化 4 h，接着用水蒸气加热至 110 ℃，再在 110 ℃下干燥 12 h，固定床的容量与再生次数有关。试验测定了载气速度为 0.4 m/s 条件下再生次数对固定床容量的影响，结果如图 12 所示，再生效率 R 是催化剂再生后的穿透时间与新鲜活性炭穿透时间之比，催化剂经多次再生后再生效率均在 85%以上，最高可达 98%，再生 4 次之后保持在 95%左右，而且多次再生的变化也不大，说明再生对催化剂性能影响较小，且可以多次重复使用。

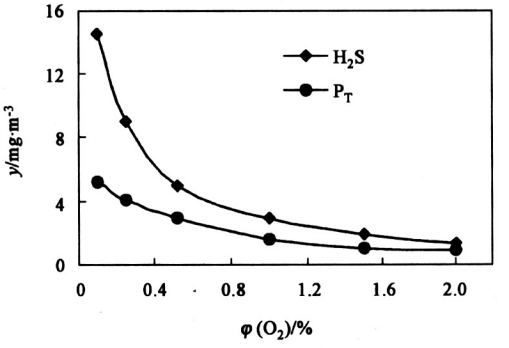

图 11　OAC 吸附固定床浓度对 H_2S 和总磷出口度的影响（80 ℃，载气流量：68 m^3/h，t=16 h）

Fig.11　Influence of oxygen content on outlet concentration of H_2S and TP in an OAC bed, feed gas rate of 68 m^3/h at 80 ℃

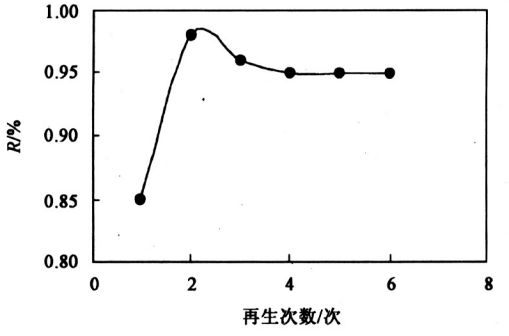

图 12　再生次数对催化性能的影响

Fig.12　Influence of regeneration frequency on catalyst performance

通过以上的方法，不仅再生后的催化剂可重复使用，同时在短时间（1.5 h）内还可以获得浓度达 20%的磷酸，用蒸汽再生后的磷酸浓度随时间的变化如图 13 所示。

H_2S 在净化过程中被催化氧化后转化为硫并吸附在催化剂上[20]，吸附在催化剂上的单质硫占据了一部分活性中心，催化剂上活性组分 Cu 与硫反应生成 CuS 也降低了催化剂的催化活性，因此，经过数次蒸汽再生后 KU2 催化剂需用 12%～14%的硫化铵溶液活化。反应式如下：

$$(NH_4)_2 + nS = (NH_4)_2S_{n+1}$$

$$(NH_4)_2S + nCuS = (NH_4)_2S_{n+1} + nCu$$

实验结果表明，KU2 和 OAC 的活化效率都可达到 95%。课题组还进行了载气流量 30 m^3/h，1 400 h的中试生产测试，期间每 180 h 再生一次，每400 h 活化一次，长时间运行结果显示，KU2 和 OAC 催化氧化净化黄磷尾气具有较高的稳定性和可靠性。

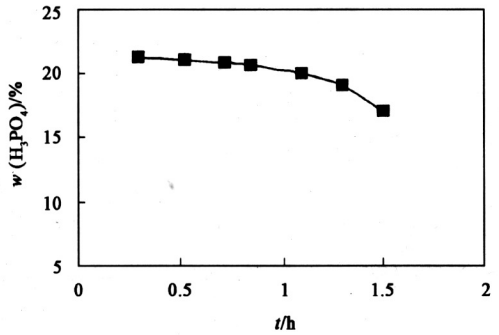

图 13 蒸汽再生后的磷酸浓度随时间的变化

Fig.13 Concentration of phosphoric acid concentration in condensate during stream regeneration

3.6 穿透曲线的模型预测[21~25]

对吸附剂床层的操作情况做下述假定：**a.** 进入床层的气体流量、组成和温度是稳定守的；**b.** 床层内温度恒定，沿床层轴向无压力差；**c.** 流动呈活塞流。则由微分床层的物料衡算可得（以下各式中的符号为：l—床层高度/m；ε—固定床孔隙率/%；ν—流速/$m\cdot s^{-1}$；x，x_0—吸附质在活性炭上吸附量、初始吸附量；y，y^0，y^*—分别为气体的出口、初始、平衡质量浓度/$mg\cdot m^{-3}$；z—固定床层高度/m；t—时间/s；k—传质系数/$m^3\cdot(kg\cdot s)^{-1}$；ρ—活性炭堆密度/$kg\cdot m^{-3}$）：

$$\nu\frac{\partial y}{\partial z} + \varepsilon\frac{\partial y}{\partial t} + (1-\varepsilon)\rho\frac{\partial x}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

边界条件为：

$$z = 0, y = y_0 \quad (2)$$

$$z = l, \frac{\partial y}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

$$0 \leqslant z \leqslant l: \varepsilon\frac{\partial y}{\partial t} > 0; \frac{\partial x_T}{\partial t} > 0; \frac{\partial y}{\partial z} < 0 \quad (4)$$

初始条件：

$$t = 0,\ y = y_o,\ 0 \leqslant z \leqslant l,\ x = x_o \quad (5)$$

式（1）中的传质方程可表示为：

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k(y - y^*) \quad (6)$$

式中 k 是传质系数，y^* 是平衡时气体浓度。20℃，O_2 体积分数为 0.5% 时 H_2S 和 PH_3 的吸附等线由图 3 所示。相应的 H_2S 吸附等温线方程为：

$$x = \frac{0.13148y^*}{0.00093 + y^*} \quad (7a)$$

PH_3 吸附等温线方程为：

$$x = \frac{0.02925y^*}{0.00223 + y^*} \quad (7b)$$

将式（6）代入式（1）得：

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon}\left[v\frac{y - y_0}{\Delta z} + (1-\varepsilon)\rho k(y - y^*)\right] \quad (8)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon}\left\{\left[\frac{u}{\Delta z} + (1-\varepsilon)\rho k\right]y - \left[\frac{vy_0}{\Delta z} + (1-\varepsilon)\rho k y^*\right]\right\} \quad (9)$$

令

$$\varphi_1 = -\frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{v}{\Delta z} + (1-\varepsilon)\rho k\right] \quad (10)$$

$$\varphi_2 = -\frac{1}{\varepsilon}\left[\frac{vy_0}{\Delta z} + (1-\varepsilon)\rho k y^*\right] \quad (11)$$

可以得到：

$$\frac{dy}{dt} = \varphi_1 y - \varphi_2 \quad (12)$$

$$dt = \frac{dy}{\varphi_1 y - \varphi_2} \quad (13)$$

因此：

$$t = \int\frac{dy}{\varphi_1 y - \varphi_2} = \frac{1}{\varphi_1}\int\frac{d(\varphi_1 y - \varphi_2)}{\varphi_1 y - \varphi_2} \quad (14)$$

亦即：

$$t = \frac{1}{\varphi_1}\ln(\varphi_1 y - \varphi_2) + C_0 \quad (15)$$

在式（5）的初始条件下：

$$0 = -\frac{1}{\varphi_1}\ln(\varphi_1 y_0 - \varphi_2) + C_o \quad (16)$$

$$C_o = \frac{1}{\varphi_1}\ln(\varphi_1 y_o - \varphi_2) \quad (17)$$

将式（17）代入式（15）：

$$\varphi_1 t = \ln\frac{\varphi_1 y - \varphi_2}{\varphi_1 y_0 - \varphi_2} \quad (18)$$

令

$$\frac{\varphi_1 y - \varphi_2}{\varphi_1 y_0 - \varphi_2} = \exp(\varphi_1 t) \quad (19)$$

则

$$\varphi_1 y - \varphi_2 = (\varphi_1 y_0 - \varphi_2)\exp(\varphi_1 t) \quad (20)$$

$$\varphi_1 y = \varphi_2 + (\varphi_1 y_0 - \varphi_2)\exp(\varphi_1 t) \quad (21)$$

最终可以得到：

$$y = \frac{1}{\varphi_1}[\varphi_2 + (\varphi_1 y_0 - \varphi_2)\exp(\varphi_1 t)] \quad (22)$$

式（22）即为可以模拟固定床吸附过程的参数模型（k 是可调参数）。假设在低温时没有有效的氧化反应，模型参数列于表 4。

模型计算值与实验值的比较见图 14 和图 15。

表 4　模型参数

Table 4　Simulation parameters

ε/%	ρ/kg·m^3	k_{PH_3}/m^3·(kg·s)$^{-1}$	k_{H_2S}/m^3·(kg·s)$^{-1}$	z/m	Δz/m	x_0/kg·kg^{-1}	Δt/s
0.37	650	0.058	0.028	2.5	0.07	1×10^{-8}	10

PH_3 和 H_2S 的传质系数相同，低温时氧化反应速率很慢，因此在低温范围内模型与实验值的吻合度较好。表 4 中，黄磷尾气在 20℃，φ（O_2）为 0.5%、载气流量 68～20 m^3/h 时，传质系数 k_{PH_3}，k_{H_2S}分别为 0.058 m^3/kg·s 和 0.028 m^3/kg·s，随着温度的升高传质系数有增加的趋势。与温度有关的这些常数有待进一步深入研究。

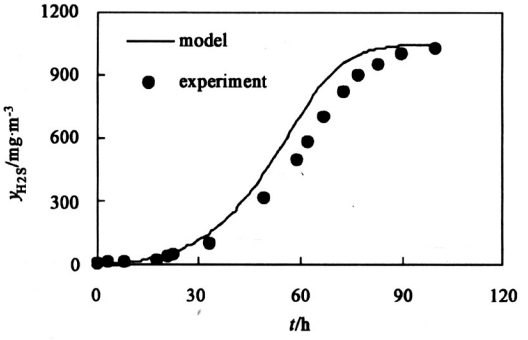

图 14　模型预测 H_2S 穿透曲线

（载气流量 68 m^3/h）

Fig.14　Model predictions of breakthrough curves for H_2S at 20 ℃, O_2 concentration of 0.5% and feed gas rate of 68 m^3/h

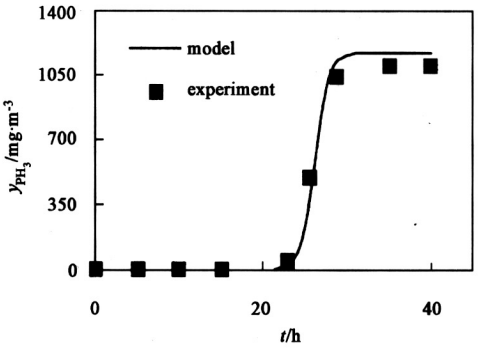

图 15　模型预测 PH_3 穿透曲线

（载气流量 20 m^3/h）

Fig.15　Model predictions of breakthrough curves for PH_3 at 20 ℃, O_2 concentration of 0.5% and feed gas rate of 20 m^3/h

4　结论

1）研究了用催化氧化技术净化黄磷尾气中的 P_4，PH_3和 H_2S 杂质，催化氧化工艺可有效地净化黄磷尾气，突破传统工艺的限制，使净化后尾气中 P_4，PH_3<5 mg/m^3，H_2S<5 mg/m^3，尾气中杂质含量达到一碳化工对原料气的要求。

2）催化氧化过程中的反应温度及气体中的氧含量是影响净化效果的关键因素，增加气体中的含氧量或提高反应温度均可显著提高净化效率，但增加到一定值后（温度>110 ℃，氧的体积分数>1%）净化效果无显著提高；最佳操作条件为温度 80 ℃、氧的体积分数=0.5%～1%（通常情况下黄磷尾气中氧的体积分数即为 0.5%～1%）。

3）实验测定了催化剂的性能参数，在 100 ℃以下的低温范围内自制催化剂 KU2 和普通活性炭能有效去除 P_4，PH_3和 H_2S，用催化氧化的方法可同时脱除黄磷尾气中的磷、硫，并且催化剂比金属氧化物吸附剂更易再生，用水蒸气再生可获得 20%的高浓度磷酸。

4）提出了活性炭固定床稳定流动吸附过程的简化数学模型，由实验测得了总传质系数。从实验和理论计算两方面分析讨论了该体系吸附过程的动力行为，对吸附质在固定床上的吸附穿透曲线进行了实验测定和模拟计算，二者可较好地吻合，黄磷尾气在 20 ℃、氧的体积分数为 0.5%、载气量 68 m^3/h 和 20 m^3/h 时，传质系数 k_{PH_3}，k_{H_2S}分别为

0.058 m^3/kgs 和 0.028 m^3/kgs，根据模型及实验确定的参数为吸附装置的设计、放大以及吸附过程的控制提供了依据。

参考文献

[1] Zhou Bo. The application of yellow phosphoric tail gas [J]. Yunnan Chemical Industry, 1996, (4): 44

[2] Ning Ping, Xie Youchang, Yi Honghong. Study on a four-bed PSA process for the manufacture of pure CO [A]. Proc Seventh International Conference of Fundamentals of Adsorption [C]. Nagasaki, Japan, 2001, 613～617

[3] Yi Honghong. Experimental Study on a four-bed PSA process to produce pure CO [D]. Department of Environmental Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, 2000

[4] Xie Youchang. Zhang Jiaoping. Adsorption isotherms for PU1 and its application in industry [A]. Proc Seventh International Conference of Fundamentals of Adsorption[C]. Nagasaki。Japan, 2001, 561～563.

[5] Wang Xueqian. The purification of yellow phosphoric tail gas[J]. Wujulyan Gongye 1997, 2: 40

[6] Teng Yuanchong. Recovery of hydrogen from methanol flue gas by PSA and its cost efficiency for industrial application [J]. Petrochem Technol, 1987, 16: 502

[7] Sirkecioglu A, Altav Y, Erdem-Senatalar A. Adsorption of H_2S and SO_2 on bigadiç clinoptilolite[J]. Sep Sci Technol 1995, 30: 2747

[8] Yücel H, Culfaz A. Physical and chemical properties of local natural clinoptilolite[J]. Doga 9,1985,(3):288.

[9] Dogu T. Importance of pore structure and diffusion in kinetics of gas-solid non-catalytic reactions[J]. Chem Eng, 1981, 21: 213.

[10] Westmoreland P R, Harrison D P. Evaluation of candidate solids for high temperature desulfurization of low BTU gases[J]. Environ Sci Technol, 1976, 10: 659

[11] Orbey N, Dogu G, Dogu T. Breakthrough analysis of noncatalytic solid-gas reactions[J]. Can J Chem Eng, 1982, 60: 314

[12] Bandyopadhyay S, Chowdhury R, Biswas G K. Thermal deactivation studies of coconut shell pyrolysis [J]. Can J Chem Eng, 1999, 77: 1028

[13] Yasyerli N, Dogu T, Dogu 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

[14] Shakirv B S. Pretreatment and purification of yellow phosphoric tail gas. Moscow, 1993, 3～4, 148

[15] Lucyna A, Wojciech J. Oxidation in organophosphorus chemistry: potassium Peroxymonosulphate [J]. Terahedron letters, 1999, 40, 2637

[16] Zhantasov K T. Impurities remove from yellow phosphoric tail gas [J]. Vestn Minist Nauki-Akak Nauk Res Kaz, 1997, (5): 52

[17] Konttinen J T, Zevenhoven C A P, Hupa M M. Hot gas desulfurization with zinc titanate sorbents in a fluidized bed 2. Reactor model [J]. Ind Eng Chem Res,1997, 36: 2340～2349

[18] Konttinen J T, Zevenhoven C A P, Hupa M M. Determination of sorbent particle conversion rate model parameters[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 2336

[19] Harrison D. Control of gaseous contaminants in IGCC processes [A]. An overview in twelfth annual international Pittsburgh coal conference[C]. Proc 12th Annual International Pittsburgh Coal Conference, Pittsburgh, PA, 1995. 1047

[20] Sasaoka E J. Catalytic activity of ZnS formed from desulfurizetion sorbent ZnO for conversion of COS to H_2S[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34: 1102

[21] Yang Ruitian. Gas separation by adsorption process [M]. Butterworths London, 1987. 224

[22] Ye Zhihua. Adsorption separation process in chemical industry[M]. Petrochemical Press of China, Beijing, 1992. 142

[23] Germerdonk R, Wang Anzhong. Numerical simulation of the effect of maldistribution in a fixed bed adsorber [J]. Chem Eng and Processing, 1993, 32: 359

[24] Bart H J. Ning Ping. Germerdonk R. Two-dimensional non-isothermal model for toluene adsorprion in a fixed bed adsorber[J]. Chem Eng & Processing, 1996, 35: 57

[25] Bart H J, Germerdonk R, Ning Ping. Numerical simulation of toluene adsorption on activated carbon in a technical column in the low concentration range[J]. Chem Eng Tech, 1996, 19, 4: 296

Removal of P_4, PH_3 and H_2S from Yellow Phosphoric Tail Gas by a Catalytic Oxidation Process

Ning Ping[1], Hans-Jörg Bart[2], Wang Xueqian[1], Ma Liping[1], Chen Liang[1]

(1. *Department of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology*, 650093 *Kunming, China*; 2. *Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik, University Kaiserslautern, D-67653 Kaiserslautern, Germany*)

[**Abstract**] Yellow phosphorus tail gas is a resource to produce bulk chemicals, such as formate, oxalate, methanol and so on, after pretreatment and purification. In this study, catalytic oxidation of phosphorus and hydrogen sulfide in yellow phosphorus tail gas was investigated with activated carbon and a home-made catalyst KU2. Phosphorus and hydrogen sulfide adsorption characteristics on the catalysts were studied in a fixed-bed system at different temperatures between 20 and 140 ℃ under atmospheric pressure. Both KU2 and activated carbon proved to be effective catalysts in the catalytic oxidation process (COP) for H_2S and PH_3 removal. Purification efficiency increases with the increase of temperature and oxygen concentration in yellow phosphorus tail gases. Under optimized operation conditions the product gas with a content of hydrogen sulfide <5 mg/m^3, total phosphorus <5 mg/m^3 was obtained by using the COP process. Spent catalysts could be restored to the original activity after several regenerations. A mathematical model was developed to simulate the experimental results and the mass transfer coefficient for the experiment was evaluated. Good agreement of the experimental breakthrough curves with the model predictions was observed.

[**Key words**] catalyst; catalytic oxidation; H_2S; P_4; PH_3; fixed bed

《中国工程科学》2005 年第 7 卷第 7 期要目预告

自主开发——强国之道 …… 金履忠
城市重大事故应急辅助决策支持系统研究 …… 廖光煊等
水稻 eui 种质的遗传评价和育种利用 …… 杨仁崔
互花米草在吹填筑挡工程上的试验与应用 …… 曹大正等
试论中医学的性质与特点，中医理论的形成与发展 …… 李连达等
青藏铁路多年冻土区桥梁施工关键技术 …… 陈　鹏
李雅普诺夫稳定性理论在目标识别效果评估中的应用 …… 李彦鹏等
高强度钢筋混凝土预制弧板井壁力学特性分析 …… 荣传新等
任意隶属度函数模糊系统的逼近特性 …… 张　钊等
选择逻辑函数的密码学性质 …… 梁　增等
一种改进的 Hilbert 能量谱算法研究 …… 杨建文等
一种改进 BP 算法在机械手逆运动学中的应用 …… 吴爱国等
自控阀在给水网中布置方法的研究 …… 张宏伟等
基于 GIS 的混凝土坝施工可视化仿真技术及其应用 …… 李景茹等
磁力金属带传动的传动特性分析 …… 罗善明等
锌液冷却管损坏机理的研究 …… 袁望姣等
房间之间火灾蔓延过程的网络模型分析 …… 游宇航等
化学量子能的发现鉴定和应用 …… 曹栋兴