

ICS XXXXXX

CCS X XXX

团体标准

T/CIECCPA XXX—20XX

黄磷尾气净化及资源化利用技术规范

Yellow phosphorus tail gas purification and resource utilization standard

(征求意见稿)

2022-X-X 发布

2022-X-X 实施

中国工业节能与清洁生产协会 发布

目 录

前 言	II
黄磷尾气净化及资源化利用标准	3
1 范围	3
2 规范性引用文件	3
3 术语和定义	3
4 黄磷尾气净化	4
4.1 吸收法	4
4.2 变温变压吸附	6
4.3 催化氧化法	7
5 资源化利用	9
5.1 黄磷尾气变换制氢	9
5.2 黄磷尾气制合成氨	10
5.3 黄磷尾气制甲醇	12
6 环保安全要求	13

前 言

本标准按照 GB/T 1.1-2020 《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

由昆明理工大学提出。

本标准由中国工业节能与清洁生产协会归口。

请注意本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别专利的责任。

起草单位：昆明理工大学

副主编单位：攀枝花市众立诚实业有限公司

主要起草人：宁平、王学谦、王郎郎、马懿星、殷在飞、刘伟、张洁。

黄磷尾气净化及资源化利用

1 适用范围

规定了电路法黄磷生产过程中产生的尾气（以下简称“黄磷尾气”）净化和资源化利用的术语和定义、黄磷尾气净化方法、回收方法、资源化利用方法、环保要求。

适用于电炉法黄磷生产过程产生的黄磷尾气净化及资源化利用方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 15580 《磷肥工业水污染物排放标准》

GB16297 《大气污染物综合排放标准》

GB31573 《无机化学工业污染物排放标准》

GB4283 《黄磷工业污染物排放标准》

GB50085 《喷灌工程技术规范标准规范》

GB5085.7 《危险废物鉴别标准通则》

GB 9078 《工业炉窑工业炉窑大气污染物排放标准》

GB/T12801 《生产过程安全卫生要求总则》

GB/T25295 《电气设备安全设计导则》

GB/T 29304 《爆炸危险场所防爆安全导则》

GB/T 33321 《黄磷生产技术规范》

HG/T 5209 《黄磷生产尾气处理处置方法》

HGT 5208 《黄磷行业绿色工厂评价要求》

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 黄磷尾气 Exhausting gas of yellow phosphorus

黄磷生产过程中，收取黄磷产品后燃烧排放或利用前的电炉尾气，包括收磷后未经净化处理的尾气（初始黄磷电炉尾气）和经过净化处理后燃烧排放或利用前的尾气。黄磷尾气含有高浓度的一氧化碳。

3.2 吸收法 absorption method

利用液态吸收剂处理气体混合物以除去某一种或几种气体的过程。

3.3 催化氧化法 catalytic oxidation process

利用黄磷尾气中微量氧气及过渡金属配合物和酞菁化合物、轻稀土氧化物的储氧作用，以碱金属和过渡金属氧化物为催化氧化活性组分，在强还原气氛、低温和不氧化一氧化碳的前提下，将多形态磷、硫、砷、氟等杂质同步催化氧化成不同物质的氧化物，并使其氧化物负载于催化剂吸附活性表面的净化方法。

3.4 变温吸附法 temperature swing adsorption method

利用吸附剂的平衡吸附量随温度升高而降低的特性，采用常温吸附、加温脱附除去原料气杂质组分的方法。

3.5 变压吸附法 pressure swing adsorption method

利用吸附剂的平衡吸附量随组分分压升高而增加的特性，采用加压吸附、减压脱附分离气体的方法。

3.6 一氧化碳变换制氢 CO transformation for hydrogen production

利用水蒸气和一氧化碳，在催化剂的作用下，生成氢气和二氧化碳的方法。

3.7 一氧化碳变换制合成氨 CO transformation for synthesis ammonia

CO 和 H₂ 生产合成氨原料气，再合成氨的方法。

3.8 一氧化碳变换制甲醇 CO transformation for methyl alcohol

利用一氧化碳、二氧化碳和氢气，在催化剂的作用下合成甲醇的方法。

4 黄磷尾气净化

4.1 吸收法

4.1.1 水洗-碱洗法

4.1.1.1 方法提要

黄磷尾气经水洗、降温后，除去部分粉尘、单质磷、磷化氢、氟化氢及硫化氢、五氧化二磷等杂质。然后再经碱液吸收，进一步除去尾气中五氧化二磷，二氧化碳、硫化氢、氟化氢等酸性气体。

4.1.1.2 原辅料

黄磷尾气、氢氧化钠溶液（质量分数为 8%~12%）

4.1.1.3 主要设备

水洗喷淋装置、碱吸收装置等。

4.1.1.4 工艺流程

来自炉气冷凝装置的黄磷尾气进入水洗喷淋装置，经水洗并降温，再进入碱洗装置进行碱洗。经水洗、碱吸收后得到净化的黄磷尾气，该净化气用于干燥或烧结磷矿石及泥磷制酸的燃料、燃气锅炉的燃料，也可用于甲酸钠、甲酸钾的合成原料气。

4.1.1.5 工艺流程图

水洗碱洗法黄磷尾气净化处理工艺流程见图 1。



图 1 水洗碱洗法黄磷尾气净化处理工艺流程图

4.1.2 次氯酸钠法

4.1.2.1 方法提要

以次氯酸钠溶液作为吸收剂，利用其氧化性进一步脱除黄磷尾气中的磷和硫。

4.1.2.2 原辅料

次氯酸钠溶液（有效氯质量浓度约为 1.5 g/L）、氢氧化钠溶液（质量分数为 15%）。

4.1.2.3 主要设备

碱洗装置、两级串联吸收装置等。

4.1.2.4 工艺流程

黄磷尾气经氢氧化钠溶液碱洗，气体进入两级串联的次氯酸钠溶液的吸收装置进行吸收净化。经碱洗和次氯酸钠溶液净化后得到净化气，该净化气用于生产甲酸钠原料气及燃气锅炉的燃料气等。

4.1.2.5 工艺流程图

次氯酸钠法黄磷尾气净化处理工艺流程见图 2。

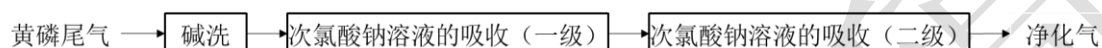


图 2 次氯酸钠氧化吸收法黄磷尾气净化处理工艺流程图

4.2 变温变压吸附

4.2.1 方法提要

黄磷尾气经水洗、降温后，进入湿法脱硫系统将硫化氢降至 30 mg/m^3 以下，再通过变温吸附剂及变压吸附剂净化后得到一氧化碳净化气。

4.2.2 原辅料

湿法脱硫剂、变温吸附剂、脱硫催化剂、变压吸附剂等。

4.2.3 主要设备

喷淋水洗装置、湿法脱硫装置、变温吸附装置、变压吸附装置、尾气收集系统等。

4.2.4 工艺流程

黄磷尾气先经水洗、降温后，再经湿法脱硫将硫化氢降至 30 mg/m^3 以下，脱除的硫化物经氧化反应生成硫磺回收。

脱硫后的黄磷尾气进入变温吸附装置，装置内吸附剂在常温下直接吸附黄磷尾气中的大量硫、磷、砷及其化合物等杂质组分。

采用过热蒸汽或热惰性气体作为再生气，加热吸附剂脱附杂质，使吸附剂获得再生。杂质随再生气流出吸附装置进入尾气收集系统进行处理，达标后放空。

脱附后的吸附剂经来自变压吸附工序的解吸气冷吹降温后进入下一轮循环，

流出变温吸附装置的冷吹气直接去燃料管网。

变温吸附净化后的气体经加压后进入变压吸附工序，进一步脱除气体中的二氧化碳和微量硫，得到高纯一氧化碳净化气，作为生产碳一化工产品的原料气。

含杂质的解吸气经真空泵抽出，返回至变温吸附工序作冷吹气。

4.2.5 工艺流程图

变温变压吸附法黄磷尾气净化处理工艺流程见图 3。

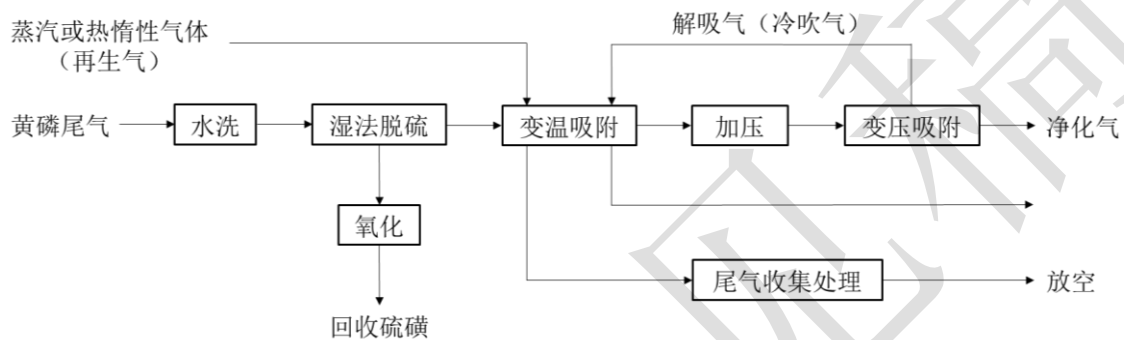


图 3 变温变压吸附法黄磷尾气净化处理工艺流程

4.3 催化氧化法

4.3.1 方法提要

黄磷尾气首先通过水洗、碱洗降温、除尘，除去氟化物、部分单质磷和硫化氢等酸性气体。然后再通过湿法脱硫，回收硫磺产品，经脱硫的尾气进行催化氧化脱磷。脱磷后的尾气经催化水解，将有机硫水解为硫化氢，再进入精脱硫工序深度净化。最后利用变压吸附提纯得到高纯一氧化碳净化气，达到碳一化工产品原料气要求。

4.3.2 原辅料

碱洗液（石灰乳）、脱磷催化剂、湿法脱硫剂、干法精脱硫剂、水解催化剂、变压吸附剂等。

4.3.3 主要设备

水洗装置、碱洗装置、湿法脱硫装置、催化氧化脱磷装置、催化水解装置、干法精脱硫装置、变压吸附装置等。

4.3.4 工艺流程

黄磷尾气经水洗，脱除尾气中的粉尘和磷泥等。水洗的喷淋水逆向依次从未级水洗装置流向前一级水洗装置，然后回到多级沉降池沉降。

水洗后的黄磷尾气进入碱洗装置，脱除黄磷尾气中的氟化物和硫化氢等酸性气体，并将气溶胶态磷转化为磷化氢，便于后续进一步脱磷。

碱洗后的黄磷尾气经鼓风机增压进入填装黄磷尾气湿法脱硫装置，脱除大部分硫化氢。

脱硫后的黄磷尾气进入填装黄磷尾气磷化氢催化氧化催化剂的固定床脱磷装置，黄磷尾气中的磷化氢被氧化为磷氧化物，硫化氢生成硫磺。生成的氧化物被催化剂表面吸附，使黄磷尾气得以净化。催化剂可通过热水浸泡、蒸汽直接加热、空气氧化、干燥再生后循环使用。

经催化氧化脱硫后的气体可以作为洁净燃料气。

脱磷后的黄磷尾气再利用催化水解把有机硫转换为硫化氢，最后通过干法精脱硫装置脱除硫化氢。

净化后的黄磷尾气通过变压吸附得到高纯一氧化碳净化气，作为生产碳一化工产品的原料气。

4.3.5 工艺流程图

催化氧化法黄磷尾气净化处理工艺流程见图 4。

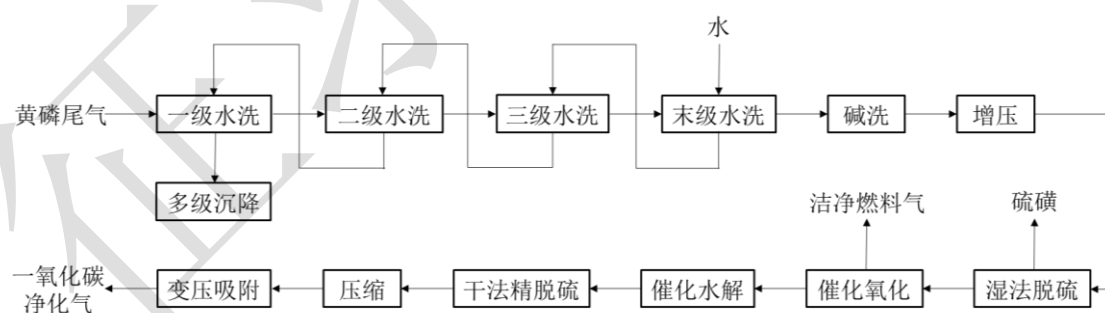


图 4 催化氧化法（方法一）黄磷尾气净化处理工艺流程图

4.3.6 工艺控制指标

水洗、碱洗处理后，黄磷尾气中粉尘含量不大于 $5\text{mg}/\text{m}^3$ ，氟化氢含量不大于 $1\text{mg}/\text{m}^3$ 。

湿法脱硫后黄磷尾气中硫含量不大于 50mg/m³。

催化氧化脱磷处理后黄磷尾气中单质磷、磷化氢、硫化氢含量不大于 10mg/m³,符合洁净燃料气使用要求。

催化水解和干法精脱硫后,黄磷尾气中氧硫化碳(COS)含量不大于 0.1mg/m³,硫化氢含量不大于 0.1mg/m³,磷化氢含量不大于 0.1mg/m³。

催化氧化脱磷和精脱硫后的黄磷尾气再通过变压吸附提纯一氧化碳工艺后,得到浓度大于 99.5%的一氧化碳净化气,达到生产碳一化工产品的要求。

5 资源化利用

5.1 黄磷尾气变换制氢

5.1.1 方法提要

一氧化碳变换制氢是指用水蒸汽和一氧化碳作用,生成氢气和二氧化碳。其反应式如下: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{热量}$ 。

5.1.2 原辅料

黄磷尾气与水蒸汽。

5.1.3 主要设备

变换炉、热交换器、饱和热水装置。

5.1.4 工艺流程

对黄磷尾气进行净化,脱除硫、磷、氯、砷等杂质气体,再通过变换制氢、变压吸附得到氢气产品。

5.1.5 工艺流程图

黄磷尾气制氢工艺流程见图 5。

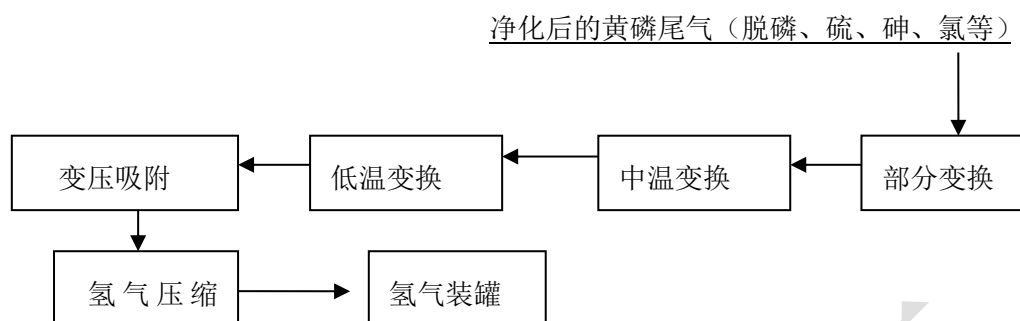


图 5 黄磷尾气制氢工艺流程

5.1.6 工艺控制指标

黄磷尾气根据氨合成气 H_2/N_2 比例的要求，首先进行部分变换，其条件为 $H_2O:CO=0.891$ ，变换温度 $480\text{ }^\circ\text{C}$ ，部分变换气的组分作为中温变换一段的原料气。

用变换气循环降低黄磷尾气中一氧化碳初始浓度。根据变换率控制触媒层温度，不能达到所需要的变换气比例，需要用变换气循环降低混合气中的一氧化碳度。部分换/黄磷尾气之比控制在 $0.8\sim 1.0$ 之间，变换炉出口变换气中 CO 含量控制在 $19\sim 20\%$ 之间。

变换制氢要采用部分变换和全程变换相结合的方法。部分变换已将黄磷尾气中的一氧化碳降低到 30% 以下，可以采用全程变换。

使用铁镁触媒，一般一段触媒温度维持 $450\sim 480\text{ }^\circ\text{C}$ ，二段触媒温度维持为 $400\sim 420\text{ }^\circ\text{C}$ 。

变换炉蒸汽量是由变换反应自热平衡所决定的，水蒸汽用量原料气中的一氧化碳含量所决定。

5.2 黄磷尾气变换制合成氨

5.2.1 方法提要

传统制取合成氨的原料气为 H_2 和 N_2 ，黄磷尾气中含有 $4\sim 5\%$ 的氮气，只需补充部分氮气，利用黄磷尾气中的 CO 和 H_2 生产合成氨原料气，再利用传统合成氨的方法制取合成氨。

5.2.2 原辅料

黄磷尾气、水蒸汽、氮气。

5.2.3 主要设备

变换炉、热交换器、饱和热水装置。

5.2.4 工艺流程

在黄磷尾气净化工艺的基础上，根据合成催化剂对硫、砷的净化要求进一步精净化，按合成氨 $H_2:N_2$ 比的要求配入部分氮气，之后就按传统合成氨工艺生产合成氨。

5.2.5 工艺流程图

黄磷尾气制合成氨工艺流程见图 6。

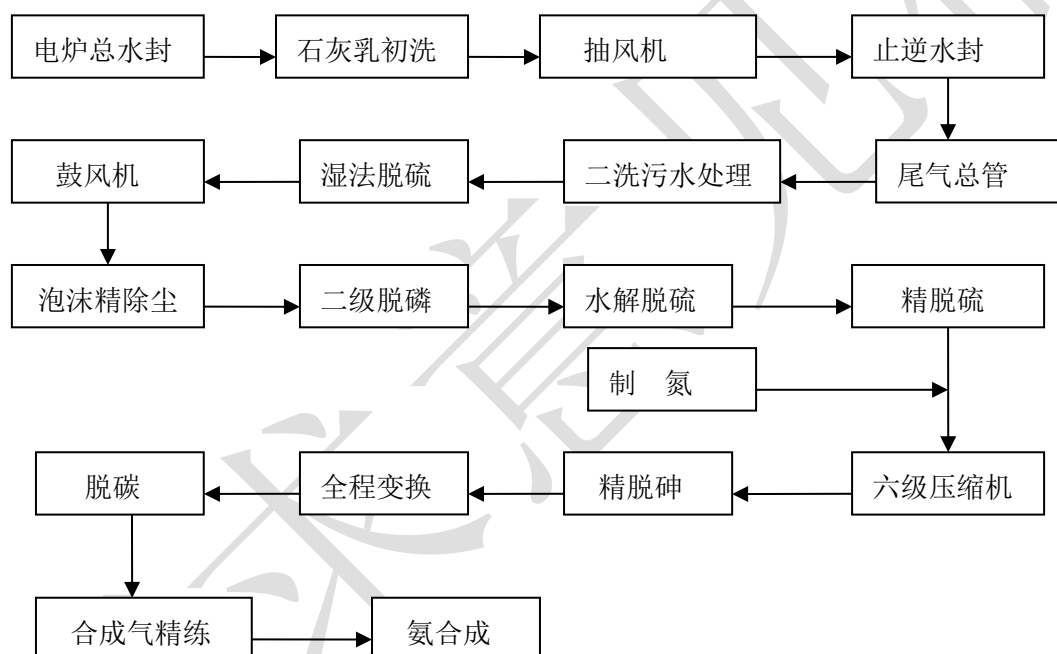


图 6 黄磷尾气制合成氨工艺流程

5.2.6 工艺控制指标

在黄磷尾气净化工艺的基础上将脱磷改为二级脱磷，将磷含量降至 0.1 mg/Nm^3 以下，然后进行水解脱硫，将有机硫 COS 和 CS_2 脱至 20 mg/Nm^3 以下，再用精脱硫剂将总硫脱至 0.1 mg/Nm^3 以下。

由精脱硫送来的净化气，在常温及压力为 $2000 \text{ pa} \sim 3000 \text{ pa}$ ，经过一段缓冲器后用六级压缩机吸入，经二段压缩至 0.8 mpa 排出，进入二段水冷器冷却至常温，并从底部将净化气中的冷凝水和润滑油排出；然后，进入精脱砷装置，将净

化气中的 AsH_3 脱至 0.05 ppm 以下，然后，按 CO 与 N_2 的比例配入氮气，以满足合成氨的要求。

变换气冷却后进入三段压缩至 0.2 MPa 左右排出，进行化学法脱碳，将合成气中的 CO_2 脱至 0.2% 以下，进入四段压缩至 12.5 MPa，利用传统方法脱去微量 CO_2 和 CO，再压缩至 30 MPa 进入氨合成装置，进行合成氨。

5.3 黄磷尾气变换制甲醇

5.3.1 方法提要

CO、 CO_2 和 H_2 在一定的压力和温度下，通过铜基催化剂在甲醇合成装置内反应合成甲醇，主要反应为： $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} (\text{g})$ ，气体中有 CO_2 时也能发生合成甲醇反应： $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ 。

黄磷尾气制甲醇工艺是在黄磷尾气净化工艺的基础上，进一步精净化后合成甲醇。

5.3.2 原辅料

黄磷尾气、水蒸气

5.3.3 主要设备

变换炉、热交换器、水洗脱碳装置、甲醇合成装置、气液分离器。

5.3.4 工艺流程

在黄磷尾气净化工艺的基础上，进一步精净化后加上甲醇合成工艺。黄磷尾气从制磷车间的总水封抽出，工艺装置包括加压、石灰乳洗涤、湿法脱硫、一级鼓风机、二级脱磷、水解脱硫、精脱硫砷、变换、变压吸附（PAS）脱碳、三段压缩、甲醇合成、精制甲醇等工段。

5.3.5 工艺流程图

黄磷尾气制甲醇工艺流程见图 7。

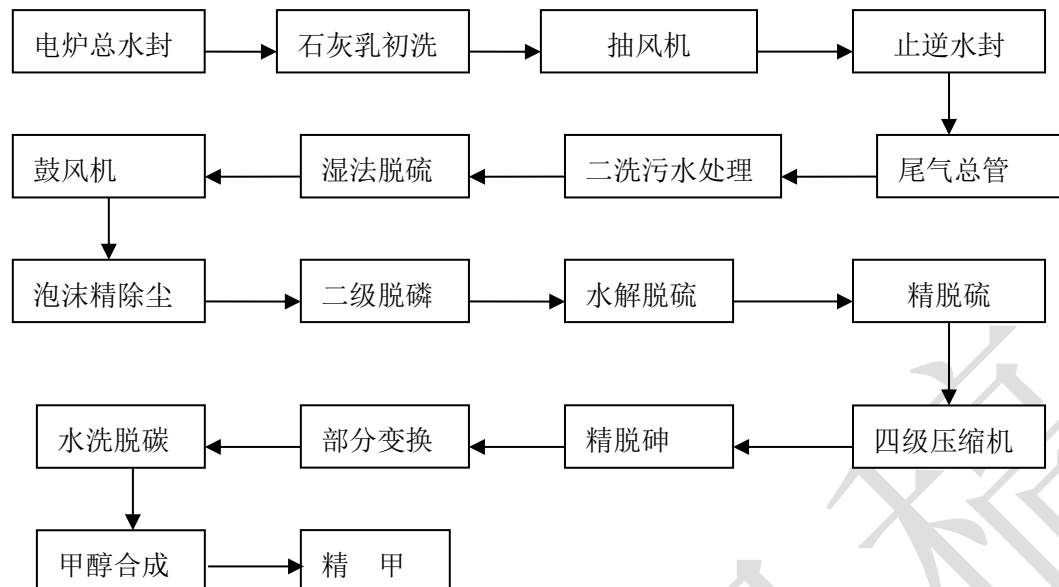


图 7 黄磷尾气制甲醇工艺流程

5.3.6 工艺控制指标

甲醇生产需要 2 摩尔 H_2 和 1 摩尔 CO ，在原料气中的 CO_2 也参与生成甲醇反应，原料气的组成比例要满足化学计量的要求。在生产中要控制原料气中的 H_2 、 CO_2 和 CO 的组分，它们之间的关系应按 (H_2-CO_2) 与 $(CO+CO_2)$ 之比在 2.05~2.15 的范围内调节。

黄磷尾气中的 H_2 和 CO 的比例是用部分变换制氢中的蒸汽与 CO 的比例控制的。

原料气中二氧化碳含量要求控制在 4%~6% 范围内，最佳含量在生产时作调整， CO_2 含量由脱碳工序控制。

在甲醇合成循环气中惰性气体（氮、氩、甲烷）要用排出燃料气的方法控制循环气的组分，惰性气越多排出越多，因此，要求黄磷尾气中氮气含量尽量要低，黄磷尾气中的氮和氩是由制磷车间原材料带入的，在净化过程中应减少空气带入量。

合成甲醇催化剂为铜基催化剂，铜基催化剂对硫、磷、砷等毒物更为敏感。根据国内铜基催化剂对硫化物的要求，合成气含硫量应低于 0.2 ppm，磷化物要在 0.1 ppm 以下。

6 环保安全要求

6.1 黄磷尾气净化及资源化过程中产生的固体废物、液态废物应对照国家发布的《危险废物名录》或按照 GB 5085.7 进行危险废物鉴别，属于危险废物的应按相关规定自行处理处置或交由持有危险废物经营许可证的单位收集、运输、贮存和处理处置。在处理处置过程中，应采取措施减少危险废物的体积、质量和危险程度。

6.2 黄磷尾气净化及资源化过程中产生的非危险废物的排放，应符合 GB 9078、GB 15580、GB 31573、HG/T 5208-2017 的规定。

6.4 黄磷尾气净化及资源化过程中节能环保设计应符合 HG/T 5208-2017 的规定。

6.3 黄磷尾净化及资源化过程中电、水、气等安全设计、管理遵照 GB/T12801-2008、GB/T25295-2010、GB50085-2014 规定。

6.4 黄磷尾气是一种易燃、易爆和有毒的气体，，在尾气净化和综合利用时，必须要增加安全生产的必要措施，防爆安全要求应符合 GB/T 29304 的规定。