

ICS 13.030.30
Z 05
备案号: 60580—2018

HG

中华人民共和国化工行业标准

HG/T 5209—2017

黄磷生产尾气处理处置方法

Treatment and disposal methods for tail gas of
yellow phosphorus production

2017-11-07 发布

2018-04-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国废弃化学品处置标准化技术委员会 (SAC/TC294) 归口。

本标准起草单位：昆明理工大学、武汉东晟捷能科技有限公司、贵州鑫新化工集团有限公司、北京北大先锋科技有限公司、云南省产品质量监督检验研究院、云南江磷集团股份有限公司、浙江诚泰化工机械有限公司、贵州省产品质量监督检验院、中海油天津化工研究设计院有限公司。

本标准主要起草人：梅毅、杜强、姜国强、蒋化、他德洪、饶志臻、蒋波、冯永渝、王学谦、吕昌忠、陆思伟。

黄磷生产尾气处理处置方法

1 范围

本标准规定了黄磷生产过程中产生的尾气（以下简称“黄磷尾气”）处理处置方法的术语和定义、黄磷尾气处理处置、环保要求。

本标准适用于电炉法黄磷生产过程产生的黄磷尾气的处理处置方法。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 5085.7 危险废物鉴别标准 通则

GB 9078 工业炉窑大气污染物排放标准

GB 15580 磷肥工业水污染物排放标准

GB 31573 无机化学工业污染物排放标准

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

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。

3.2

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。

3.3

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。

4 黄磷尾气处理处置

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，除去部分单质磷、磷化氢、氟化氢及硫化氢。然后再经碱吸收，进一步除去尾气中部分二氧化碳、硫化氢、氟化氢等酸性气体。

4.1.1.2 原辅料

氢氧化钠溶液（质量分数为 5 %~10 %）。

4.1.1.3 主要设备

水洗喷淋塔、碱吸收塔等。

4.1.1.4 工艺流程

来自炉气冷凝塔的黄磷尾气进入水洗喷淋塔，经水洗并降温，再进入碱洗塔进行碱吸收。经水洗、碱吸收后得到净化气，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。

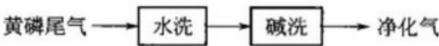


图 1 水洗碱洗法黄磷尾气净化处理工艺流程图

4.1.1.6 工艺控制指标

水洗碱洗法工艺控制指标应符合表 1 的规定。

表 1 水洗碱洗法工艺控制指标

项 目	指 标
一次水压力/MPa	0.2~0.4
一次水温度/℃	≤35
碱吸收液(NaOH)w/%	5~10
脱硫效率/%	≥60
脱氟效率/%	≥90
脱磷效率/%	≥60
脱二氧化碳效率/%	≥80

4.1.1.7 净化气质量指标

水洗碱洗法净化气质量指标应符合表 2 的规定。

表 2 水洗碱洗法净化气质量指标

项 目	指 标
硫化氢(H_2S)/(mg/ m^3)	≤ 800
氟化氢(HF)/(mg/ m^3)	≤ 20
总磷(以 P 计)/(mg/ m^3)	≤ 200
一氧化碳(CO) V/%	≥ 85

4.1.2 次氯酸钠氧化吸收法

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

次氯酸钠氧化吸收法黄磷尾气净化处理工艺流程见图 2。

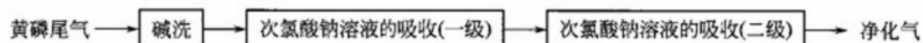


图 2 次氯酸钠氧化吸收法黄磷尾气净化处理工艺流程图

4.1.2.6 工艺控制指标

次氯酸钠氧化吸收法工艺控制指标应符合表 3 的规定。

表 3 次氯酸钠氧化吸收法工艺控制指标

项 目	指 标
吸收溶液酸碱度	pH ≈ 9
反应温度	常温
硫化氢(H_2S)脱除率/%	≥ 99.5
磷化氢(PH_3)脱除率/%	≥ 99.5

4.1.2.7 净化气质量指标

次氯酸钠氧化吸收法净化气质量指标应符合表 4 的规定。

表 4 次氯酸钠氧化吸收法净化气质量指标

项 目	指 标
硫化氢(H ₂ S)/(mg/m ³)	≤ 10
磷化氢(PH ₃)/(mg/m ³)	≤ 3
一氧化碳(CO) V/%	≥ 85

4.2 变温变压吸附法

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/m³ 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/m³ 以下，脱除的硫化物经氧化反应生成单质硫回收。

脱硫后的黄磷尾气进入变温吸附塔，塔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塔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，流出变温吸附塔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。

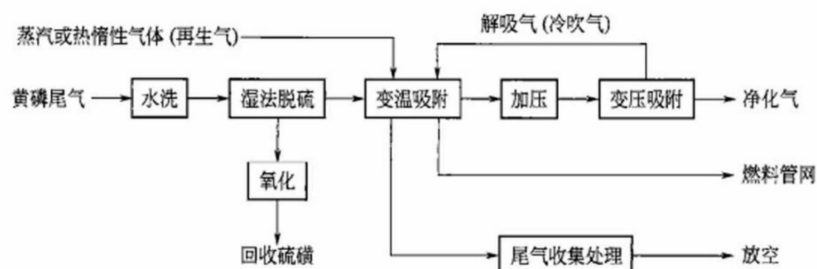


图3 变温变压吸附法黄磷尾气净化处理工艺流程图

4.2.6 工艺控制指标

变温变压吸附法工艺控制指标应符合表5的规定。

表5 变温变压吸附法工艺控制指标

项 目	指 标
喷淋水压力/MPa	0.2~0.4
变温吸附工作压力/MPa	0.035~0.045
变温吸附解吸温度/℃	100~400
变温吸附后净化气温度/℃	≤ 45
变压吸附工作压力/MPa	0.75~0.8
变压吸附后净化气温度/℃	≤ 40
全系统压降/MPa	约 0.04

4.2.7 变温吸附分离指标

变温吸附分离指标应符合表6的规定。

表6 变温吸附分离指标

项 目	指 标
总硫(S)/(mg/m ³)	≤ 50
总磷(P)/(mg/m ³)	≤ 100

4.2.8 变压吸附分离指标

变压吸附分离指标应符合表7的规定。

表7 变压吸附分离指标

项 目	指 标
二氧化碳(CO ₂) V/%	≤ 0.1
总硫(以 S 计)/(mg/m ³)	≤ 0.1
总磷(以 P 计)/(mg/m ³)	≤ 0.1
砷(As)/(mg/m ³)	≤ 0.1
一氧化碳(CO) V/%	≥ 99.5

4.3 催化氧化法（方法一）

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末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、部分单质磷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湿法脱硫装置，脱除大部分硫化氢，并在此回收硫磺产品。

脱硫后的黄磷尾气进入催化氧化脱磷装置，黄磷尾气中的磷化氢被氧化为磷氧化物，硫化氢生成单质硫。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（方法一）黄磷尾气净化处理工艺流程见图 4。

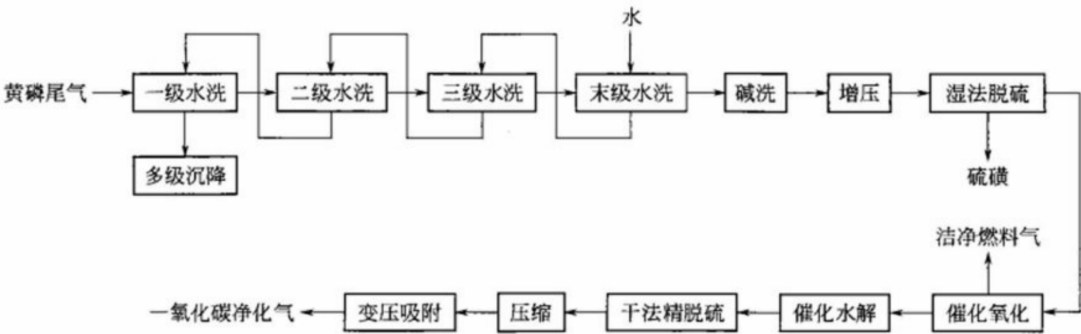


图 4 催化氧化法（方法一）黄磷尾气净化处理工艺流程图

4.3.6 工艺控制指标

催化氧化法（方法一）工艺控制指标应符合表8的规定。

表8 催化氧化法（方法一）工艺控制指标

控制要求	项 目	指 标
水洗工艺	水洗装置喷淋水温度/℃	≤ 32
鼓风机工艺	鼓风机出口压力(表压)/kPa	≤ 21
	鼓风机出口温度/℃	≤ 60
湿法脱硫工艺	脱硫工艺全程温度/℃	≤ 50
催化氧化脱磷工艺	催化剂床层温度/℃	80~110
干法精脱硫工艺	水解脱硫工艺温度/℃	150~250
	干法精脱硫工艺温度/℃	≤ 50

4.3.7 各工序处理效果

4.3.7.1 水洗、碱洗处理后，黄磷尾气中粉尘含量不大于 5 mg/m^3 ，磷泥脱除率大于 90%，氟化氢含量不大于 1 mg/m^3 。

4.3.7.2 湿法脱硫后黄磷尾气中硫含量不大于 50 mg/m^3 。

4.3.7.3 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 20 mg/m^3 ，符合洁净燃料气使用要求。

4.3.7.4 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 0.1 mg/m^3 ，硫化氢含量不大于 0.1 mg/m^3 ，磷化氢含量不大于 0.1 mg/m^3 。

4.3.7.5 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。

4.4 催化氧化法（方法二）

4.4.1 方法提要

黄磷尾气首先利用水洗脱除其中的粉尘、磷泥，再利用催化氧化工艺将其中的磷转化为磷氧化物脱除。催化氧化脱磷装置可连续稳定运行，催化剂不需要再生。脱磷后的黄磷尾气利用湿法脱硫、水解和干法脱硫将其中的硫脱除。脱磷脱硫后的黄磷尾气通过变压吸附提纯，得到高纯一氧化碳净化气，达到碳一化工产品原料气要求。

4.4.2 原辅料

脱磷催化剂，湿法脱硫剂，水解催化剂、干法脱硫剂、变压吸附剂等。

4.4.3 主要设备

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

4.4.4 工艺流程

黄磷尾气经多级水洗，脱除其中的粉尘和磷泥等。多级水洗的喷淋水逆向依次从末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。

水洗后的黄磷尾气增压后进入催化氧化脱磷装置。在催化氧化脱磷反应器内，黄磷尾气中的单质磷和磷化氢被氧化为磷氧化物。生成的磷氧化物随着黄磷尾气一起流出脱磷反应器，再经喷淋降温将反应生成的磷氧化物脱除。

脱磷后的黄磷尾气进入湿法脱硫装置，脱除大部分硫化氢，再利用催化水解装置把有机硫转换为无机硫，最后通过干法精脱硫装置将生成的硫化氢脱除。

经过脱磷、脱硫后的黄磷尾气可作为洁净燃料气。

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。

4.4.5 工艺流程图

催化氧化法（方法二）黄磷尾气净化处理工艺流程见图 5。

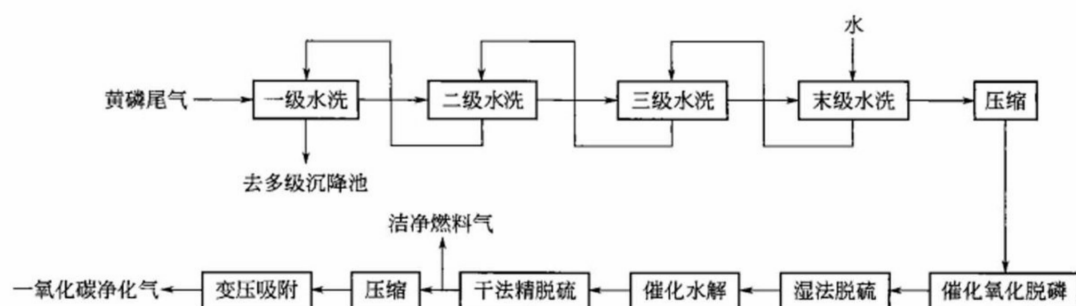


图 5 催化氧化法（方法二）黄磷尾气净化处理工艺流程图

4.4.6 工艺控制指标

催化氧化法（方法二）工艺控制指标应符合表 9 的规定。

表 9 催化氧化法（方法二）工艺控制指标

控制要求	项 目	指 标
水洗工艺	水洗装置喷淋水温度/℃	≤ 32
	喷水压力(表压)/MPa	≥ 0.3
压缩工艺	工艺介质压缩出口压力(表压)/MPa	≥ 0.10
	压缩机级间和出口介质温度/℃	≤ 140
催化氧化脱磷工艺	催化剂处理空速/h ⁻¹	300~1 000
	催化剂床层温度/℃	300~450
湿法脱硫工艺	脱硫工艺全程温度/℃	≤ 50
干法精脱硫工艺	水解脱硫工艺温度/℃	70~150
	催化剂使用空速/h ⁻¹	1 000~5 000
	干法精脱硫工艺温度/℃	≤ 50

4.4.7 各工序处理效果

4.4.7.1 水洗处理后，黄磷尾气中粉尘含量不大于 5 mg/m^3 ，磷泥脱除率大于 95 %。

4.4.7.2 催化氧化脱磷处理后黄磷尾气中单质磷和磷化氢含量不大于 1 mg/m^3 。

4.4.7.3 湿法脱硫后黄磷尾气中硫含量不大于 50 mg/m^3 ，氟化氢含量不大于 1 mg/m^3 ，符合燃料气使用要求。

4.4.7.4 干法精脱硫后黄磷尾气中氧硫化碳（COS）含量不大于 0.1 mg/m^3 ，硫化氢含量不大于 0.1 mg/m^3 。

4.4.7.5 催化氧化脱磷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 环保要求

5.1 黄磷尾气处理处置过程中产生的固体废物、液态废物应按 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。

5.2 黄磷尾气处理处置过程中产生的非危险废物的排放，应符合 GB 9078、GB 15580、GB 31573 的规定。

中华人民共和国
化工行业标准
氟硅酸钠生产废液、化学镀镍废液、
黄磷生产废渣和黄磷生产尾气
处理处置方法
(2017)

HG/T 5206~5209—2017

出版发行：化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

北京科印技术咨询服务公司海淀数码印刷分部

880mm×1230mm 1/16 印张3¼ 字数70.0千字

2018年3月北京第1版第1次印刷

书号：155025·2424

购书咨询：010-64518888

售后服务：010-64518899

网址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定价：50.00元

版权所有 违者必究