

# PH<sub>3</sub> 液相催化氧化净化

李军燕, 宁平, 瞿广飞

(昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 研究了以 Co<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 不同配比混合液为催化剂对低浓度 PH<sub>3</sub> 液相催化氧化净化的过程, 分别考察了 Co<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 不同配比条件下气体流量、O<sub>2</sub> 浓度、入口 PH<sub>3</sub> 浓度、温度等对脱磷率的影响。实验结果表明, 当反应温度低于 45℃、混合气含氧量为 1% ~ 25% 条件下,  $m(\text{Co}^{2+}) : m(\text{Cu}^{2+})$  为 3:1 的吸收液的脱磷率较高; 反应温度为 45 ~ 80℃, 混合气含氧量为 25% ~ 80% 时,  $m(\text{Co}^{2+}) : m(\text{Cu}^{2+})$  为 1:1 的吸收液的脱磷率较高; 在其他条件均相同的情况下,  $m(\text{Co}^{2+}) : m(\text{Cu}^{2+})$  为 1:1 的吸收液较易承受混合气中 O<sub>2</sub> 含量、PH<sub>3</sub> 浓度波动及气体流量变化的影响。

**关键词:** 磷化氢; 催化氧化; 过渡金属离子; 液相

**中图分类号:** X701 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2007)03-0080-03

## Study on Liquid Phase Catalytic Oxidation of PH<sub>3</sub>

LI Jun-yan, NING Ping, QU Guang-fei

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract** Catalytic oxidation process of low concentration phosphine with mixed solution of cobalt( ) and copper( ) as catalyst is studied. The influence of gas flow, O<sub>2</sub> concentration, entrance PH<sub>3</sub> concentration and temperature on the dephosphorization rate under different proportion of Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. The result shows that when the reaction temperature is lower than 45℃ and the oxygen content of the mixed gas is 1% ~ 25%, the dephosphorization rate of the absorption solution is higher if  $m(\text{Co}^{2+}) : m(\text{Cu}^{2+})$  is equal to 3:1; when the reaction temperature is 45 ~ 80℃ and the oxygen content in the mixed gas is 25% ~ 80%, the dephosphorization rate of the absorption solution is higher if  $m(\text{Co}^{2+}) : m(\text{Cu}^{2+})$  is equal to 1:1; when all the other conditions are the same, the absorption solution where  $m(\text{Co}^{2+}) : m(\text{Cu}^{2+})$  is equal to 1:1 is more likely to endure the influence of the fluctuation of O<sub>2</sub> content and PH<sub>3</sub> concentration in the mixed gas as well as the change of gas flow.

**Key words** phosphine; catalytic oxidation; transition metal ion; liquid phase

### 0 引言

磷化氢 (PH<sub>3</sub>) 是一种有恶臭味、无色、剧毒、致癌、反应活性高的气体。在混有 P<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 不纯状态下, 在空气中可自燃。PH<sub>3</sub> 被列入 2003 年版的《剧毒物品名录》中, 其主要产生于黄磷生产、镁粉制备、乙炔生产、次磷酸钠生产、粮食仓储熏蒸杀虫等过程中。PH<sub>3</sub> 的排放将造成大气污染, 危害环境和人体健康, 并影响着尾气的再利用, 浪费了资源。目前, 国内外对低浓度 PH<sub>3</sub> 的净化方法较多, 主要有干法和湿法两大类, 湿法中以化学氧化吸收法为主, 它是利用含次氯酸钠<sup>[1]</sup>、高锰酸钾<sup>[2]</sup>、硫酸<sup>[3]</sup>、过氧化氢<sup>[4]</sup>等氧化剂的溶液与 PH<sub>3</sub> 进行化学反应实现 PH<sub>3</sub> 的净化, 这些工艺在粮食、烟草行业的仓储领域较为常见。该方法要消耗氧化剂, 脱磷效率取决于氧化剂浓度, 而吸收反应过程中氧化剂浓度下降很快, 因而存在运行成本较高、脱磷效率易于波动且装置可操作性差的缺点。文章通过实验研究了 Co<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 不同配比吸收液液相催化氧化低浓度 PH<sub>3</sub> 的净化性能, 为进一步探寻更为经济、可行的净化低浓度 PH<sub>3</sub> 的方法提供条件。

收稿日期: 2006-12-01. 基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (项目编号: 20050052); 云南省教育厅基金资助项目 (项目编号: 5Y0533D).

第一作者简介: 李军燕 (1974-), 女, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 污染控制及废物资源化. E-mail: qgljy@sohu.com

## 1 实验装置、方法

### 1.1 实验装置与方法

实验装置及流程如图 1 所示. 实验所需动力由钢瓶压力提供, 钢瓶减压阀可调节流量. 由钢瓶流出的气体经混合罐混合后进入装有过渡金属离子吸收液的吸收管, 在吸收管中  $\text{PH}_3$  被吸收, 并在液相发生催化氧化反应, 净化后的气体经尾气吸收瓶进一步处理后排空.

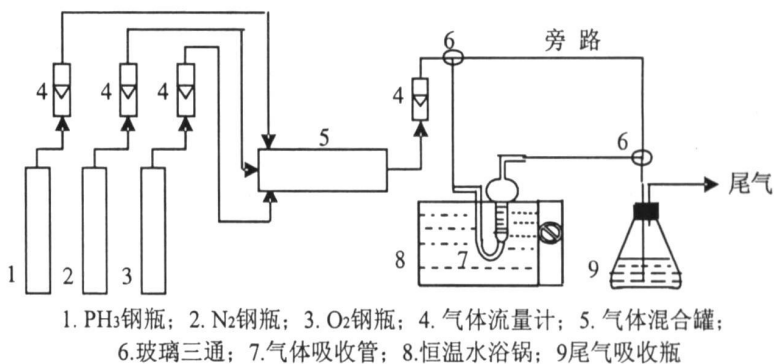


图1 实验装置流程图

Fig.1 Flowsheet of the Experiment

### 1.2 实验条件

实验有关的操作条件如下:

混合气中  $\text{PH}_3$  的质量浓度为  $1.273 \text{ 5 mg/m}^3$ , 混合气温度  $20^\circ\text{C}$ , 气体流量  $125 \text{ mL/min}$ , 吸收液体积  $20 \text{ mL}$ .

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 液相催化氧化 $\text{PH}_3$ 的化学反应

对于  $\text{PH}_3$  在液相下被过渡金属离子催化氧化的过程, 其反应的方程式如下 (式中,  $\text{Me}$  代表金属离子,  $g$  表示气相,  $l$  表示液相,  $aq$  表示水溶液):



总反应为:



金属离子在液相对  $\text{PH}_3$  的催化氧化作用, 主要靠自身的价态变化来实现. 通常, 离子由低价氧化为高价时, 利用空气中的  $\text{O}_2$  进行氧化, 而后, 在由高价还原为低价时, 则自身直接催化氧化被吸收在水中的  $\text{PH}_3$ . 在标准状态下, (3) 式中  $\Delta G^\ominus = -1168.7 \text{ kJ/mol}$ , 平衡常数  $K^\ominus = 6.68 \times 10^{20}$ , 说明反应不但可以自发进行, 而且进行得较为完全.

### 2.2 铜、钴混合吸收液对 $\text{PH}_3$ 的净化效果

#### 2.2.1 催化氧化作用的验证

$m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 1:1 吸收液在温度为  $50^\circ\text{C}$ , 无氧及氧含量为 20% 时的脱磷率随时间的变化情况如图 2 所示. 从图 2 可以看出在无氧的条件下, 脱磷率开始时可以达 95% 以上, 但在 50 min 后突然迅速下降, 在 95 min 左右脱磷率接近 0. 在氧含量为 20% 时, 脱磷率随时间变化下降趋势比较缓和, 且在较长时间内可以保持较高的脱磷率. 这是因为, 在无氧的条件下, 所发生的仅仅是物理吸收, 在吸收达到饱和时, 脱磷率就出现了明显的下降; 而在有氧的条件下, 吸收液对  $\text{PH}_3$  进行催化氧化使得净化时间延长, 并能够保持相对稳定的脱磷率. 由此可证实实验为催化氧化净化实验.

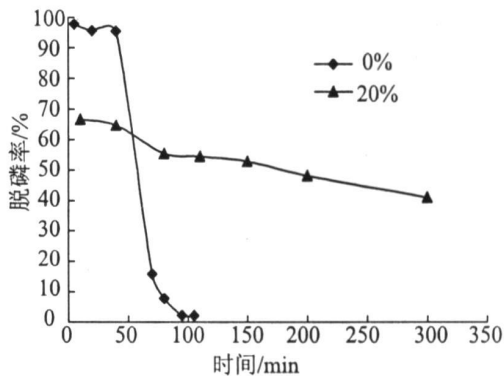


图2 催化氧化作用的验证

Fig.2 Validation of Catalyzed Oxidation

#### 2.2.2 气体流量对脱磷率的影响

$m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  分别为 3:1, 1:1 和 1:3 的混合吸收

液在不同风速下对脱磷率的影响见图 3 由图 3 可知,在相同的风速条件下,脱磷率高低依次是  $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  比为 3:1、1:1 和 1:3 的吸收液。 $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  比为 1:1 时,脱磷率变化幅度较另外两种的小,但 3 种吸收液的脱磷率均随着气体流量的增加而下降,这是因为风速增加,气体在吸收液中停留时间缩短,气液接触时间减少,  $\text{PH}_3$  在吸收液中的溶解和液相催化氧化反应不完全,降低了脱磷率。

### 2.2.3 氧气浓度对脱磷率的影响

不同配比  $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 3:1、1:1 和 1:3 混合吸收液中  $\text{O}_2$  含量对脱磷率的影响如图 4 当  $\text{O}_2$  含量为 10% ~ 80% 时,3 种吸收液的脱磷率先降后升,下降幅度大于上升幅度; $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  比为 1:1 的吸收液脱磷率变化幅度较另外两种的小。 $\text{O}_2$  含量为 25% ~ 80% 时, $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  比为 1:1 的吸收液脱磷率较高;而在低氧浓度 ( $\text{O}_2$  含量约为 11% ~ 25%) 条件下, $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 3:1 的吸收液脱磷率较  $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 1:1 和 1:3 时高,因而对富含 CO 的黄磷尾气中  $\text{PH}_3$  的脱除较为有利。

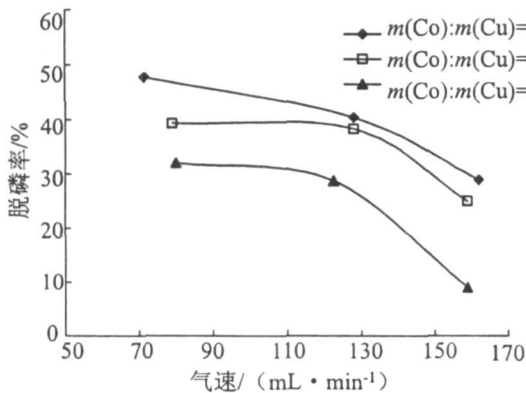


图3 风速与脱磷率的关系

Fig.3 Relationship between Gas Velocity and the Removal Rate of Phosphine

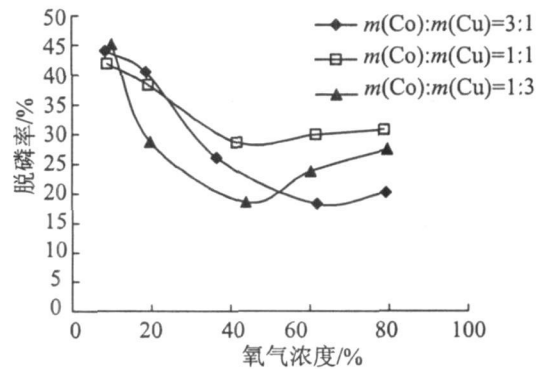


图4 氧含量对脱磷率的影响

Fig.4 Effect of Oxygen Concentration on the Removal Rate of Phosphine

### 2.2.4 $\text{PH}_3$ 浓度对脱磷率的影响

在其他条件不变的情况下,3 种吸收液 ( $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 3:1、1:1 和 1:3) 的脱磷率随着入口  $\text{PH}_3$  浓度的增加而下降见图 5  $\text{PH}_3$  浓度为 560 ~ 850  $\text{mg}/\text{m}^3$  时,脱磷率下降幅度较大,850 ~ 1280  $\text{mg}/\text{m}^3$  时,脱磷率趋于平稳; $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  比为 1:1 的吸收液脱磷率变化幅度较另两种的小。在入口  $\text{PH}_3$  浓度相同时, $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  比为 3:1 的吸收液的脱磷率较高。

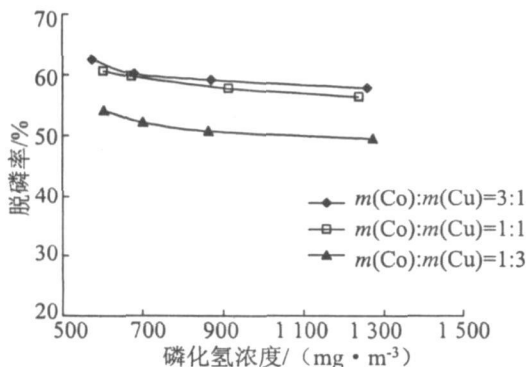


图5 磷化氢浓度对脱磷率的影响

Fig.5 Effect of Phosphine Concentration to its Removal Rate

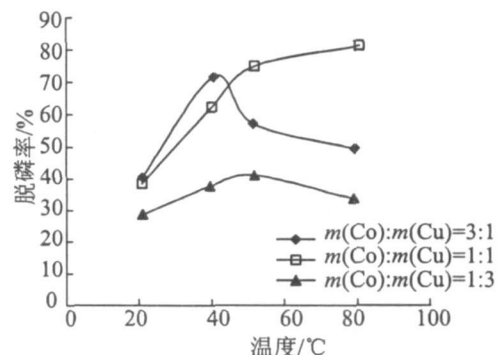


图6 温度对脱磷率的影响

Fig.6 Effect of Temperature on the Removal Rate of Phosphine

(下转第 86 页)

平均去除率为 72%。

在二次启动阶段,氧化沟对 COD 的平均去除率比一次启动阶段的低,其主要原因为进水 COD 值的增加。在二次启动末期,进水 COD 值高达 1 014.2 mg/L。

#### 4 结论

1) 在处理亚麻脱胶废水中,对于氧化沟反应器的启动,采用微生物水处理剂 ACF32 来培养污泥是可行的,最终污泥的质量浓度可以达到 4 175.2 mg/L。ACF32 与废水的投加比例为 1:10 000。

2) 通过实验室小试可知:氧化沟反应器的一次启动历经 48 天,二次启动只需 32 天。二次启动所需时间明显缩短。

3) 在整个氧化沟反应器的启动过程中,氧化沟对 COD 的平均去除率为 75.26%。在此期间并对沟内污泥定期镜检,一次启动结束时,污泥中微生物生长状况良好,盖纤虫、等枝虫等出现,钟虫逐渐增多。污泥的质量浓度达到 2 271.6 mg/L,沉降性能良好。二次启动结束时,污泥的质量浓度达到 4 175.2 mg/L,污泥沉降性能良好,未见污泥膨胀现象,污泥颗粒呈絮状,颗粒直径 1~2 mm。

致谢:本试验还得到了陈玉松、党艳、韩冰、王浩同学的帮助,在此表示感谢!

#### 参考文献:

- [1] 陈玉松. 亚麻脱胶废水生物工艺的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2006
- [2] 江映翔,戴永军,刘永成,等. 紫外线增强污水生化处理能力相关基础问题探讨[J]. 昆明理工大学学报:理工版, 2003, 28(1): 139.
- [3] 邓柳. 城市污染河流水污染控制技术研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2005. 12
- [4] 王浩. 应用液可清的水解酸化氧化沟工艺处理亚麻沤制废水的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2006

(上接第 82 页)

#### 2.2.5 温度对脱磷率的影响

温度对脱磷率的影响如图 6 所示。 $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 3:1 和 1:3 时,吸收液的脱磷率随温度的升高而先升后降,脱磷率在温度分别为 41℃, 45℃ 左右达到最大值; $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 1:1 的吸收液的脱磷率随温度的升高而增大。在温度低于 45℃ 时, $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 3:1 的吸收液的脱磷率较高;而当温度高于 45℃ 时, $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 1:1 的吸收液的脱磷率远高于另外两者。

#### 3 结论

在钴、铜不同配比混合吸收液中,当反应温度低于 45℃、氧含量为 11%~25% 时, $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 3:1 的吸收液的脱磷率较高;反应温度为 45~80℃、氧含量为 25%~80% 时, $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 1:1 的吸收液的脱磷率较高;在其他条件均相同的情况下, $m(\text{Co}^{2+}):m(\text{Cu}^{2+})$  为 1:1 的吸收液较易承受原料气中  $\text{O}_2$  含量、 $\text{PH}_3$  浓度波动及气体流量变化的影响。

#### 参考文献:

- [1] 程建忠,张英喆,张宝贵. 次磷酸钠生产过程中磷化氢尾气处理技术的研究[J]. 南开大学学报:自然科学版, 2001, 34(2): 31-34
- [2] Earl Mosher. 球墨铸铁切削加工中磷化氢气体生成的化学控制[J]. 国外机车车辆工艺, 1990, (5): 16-21
- [3] 尤德有限公司. 从气体中,特别是从乙炔气体中洗除磷化氢的方法[P]. 中华人民共和国发明专利. CN 85105317A, 1986-04-10
- [4] 丁百全,徐周,房鼎业,等. 熏蒸杀虫余气  $\text{PH}_3$  的吸收净化研究[J]. 环境污染治理技术及设备, 2003, 4(1): 29-32