

改性5A分子筛吸附净化 PH_3 的实验研究

黄小凤¹, 谭娟², 宁平¹

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南省环境工程评估中心, 云南 昆明 650032)

摘要: 为综合利用泥磷制取次磷酸钠反应尾气中的 PH_3 气体, 研究了改性5A分子筛吸附净化 PH_3 的相关内容. 研究表明吸附剂制备过程中较适宜的条件为: 改性剂 NaCl 溶液, 改性剂浓度 0.3 mol/L , 干燥温度 110°C , 焙烧温度 300°C ; 吸附实验过程中较适宜的气体流速为 20 mL/min .

关键词: 改性5A分子筛; 吸附净化; 磷化氢

中图分类号: X705; X383

文献标志码: A

文章编号: 1006-7930(2011)02-0220-04

在以黄磷、氧化钙和碳酸钠为原料的次磷酸钠工业生产过程中, 会产生大量有毒气体——磷化氢(PH_3). 目前国内外有关厂家对其处理的工艺是将其在燃烧炉内与空气混合, 燃烧生成磷酸酸雾, 再在吸收塔内用水吸收制得稀磷酸^[1]. 这种处理磷化氢的传统工艺有两个缺点: 一是在处理过程中少量 PH_3 和磷酸酸雾排入大气中, 对环境造成了一定的污染; 二是 PH_3 全部转化为廉价的磷酸, 即相当一部分原料——黄磷最终变成了磷酸而不是售价较高的次磷酸钠, 降低了经济效益. 而磷化氢气体主要用于粮储领域, 杀死粮食中的害虫, 而在工业领域, 可以用作N型半导体的掺杂剂、加聚反应的引发剂、缩聚反应的催化剂以及有机合成等^[2]. 目前在我国, 较高纯度的磷化氢大多靠进口, 已制约了工业领域该行业的发展^[3-5].

针对目前国内磷化氢生产的空白局面, 结合次磷酸钠生产行业对磷化氢尾气处理的不足^[6-7], 本文利用改性5A分子筛对次磷酸钠反应尾气中的磷化氢进行吸附净化, 考察了改性剂种类及浓度、干燥温度、焙烧温度和载气流速对改性5A分子筛吸附净化 PH_3 的影响.

1 实验

1.1 改性分子筛制备

实验原料为5A分子筛, 其性能参数如下: 直径 $3\sim 5\text{ mm}$, 堆积密度 $\geq 0.70\text{ g/mL}$, 抗压强度为 $20\sim 80\text{ N}$, 水吸附量 $\geq 21\%$.

首先, 将 30 g 左右的空白5A分子筛用蒸馏水反复洗涤; 随后, 在 110°C 下烘干 3 h ; 接着, 用 100 mL 特定浓度的改性液浸渍 24 h ; 然后, 继续在 110°C 下烘干 3 h ; 最后, 在 300°C 下焙烧 3 h , 即得到本实验中用于吸附净化 PH_3 的改性分子筛^[8].

1.2 实验方法

实验流程如图1所示, 以泥磷为原料制取次磷酸钠, 反应尾气中含大量高浓度 PH_3 . N_2 为保护载气, 由钢瓶气提供实验动力. 泥磷与氢氧化钠、氢氧化钙等在自制反应器中反应, 尾气先经缓冲瓶调节流量混合均匀, 接着通过洗气瓶除去其中夹杂的固体颗粒物等, 随后进入塞有脱脂棉的自制U形管进一步除去颗粒物并冷却气体, 随后尾气进入吸附装置, 尾气中磷化氢被吸附, 吸附饱和后的反应尾气用溴化硝酸溶液吸收, 避免对环境造成污染. 在吸附装置前后等时间间隔进行气体采样分析, 测定 PH_3 浓度.

收稿日期: 2009-11-26 修改稿日期: 2011-03-12

基金项目: 云南省自然科学基金资助项目(2003B0007Q)

作者简介: 黄小凤(1972-), 女, 广西全县人, 副教授, 主要从事大气污染控制研究.

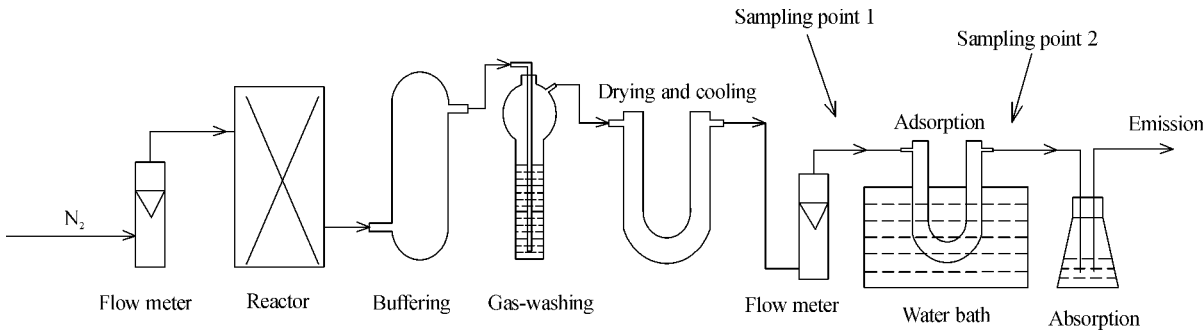


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Schematic flow chart of experiment

2 结果和讨论

2.1 改性剂种类对磷化氢净化效率的影响

采用浸渍法制得改性吸附剂, 此单因素实验中吸附剂干燥温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 焙烧温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吸附反应温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载气流速为 20 mL/min .

图 2 为经 0.1 mol/L 不同改性液改性及未改性的 5A 分子筛吸附净化 PH_3 的效果图. 由于 5A 分子筛内主要金属离子为 K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , 因此用其氯盐作为吸附剂的改性溶液, 同时可以不改变改性后分子筛的酸碱性. 由图 2 可以看出, 经 KCl 、 MgCl_2 改性过后的吸附剂吸附穿透时间反而缩短, 而经 NaCl 、 CaCl_2 改性过后的吸附剂吸附穿透时间比空白吸附剂有明显增加, 有利于磷化氢的吸附. 这可能与 Na^+ 有效改善了分子筛内部和表面的孔径分布和形貌结构有关, 由图 3 的 SEM 结果分析可知经 Na^+ 改性过后的吸附剂孔道内有不少絮状物质, 能够更好捕捉略小于 5A 分子筛孔径的 PH_3 . 因此后期实验选择 NaCl 作为较适宜的改性剂.

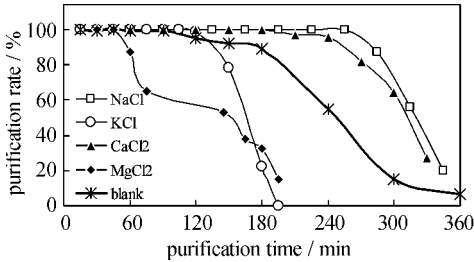


图 2 改性剂种类对 PH_3 净化效率的影响
Fig. 2 Purification efficiency on different impregnants

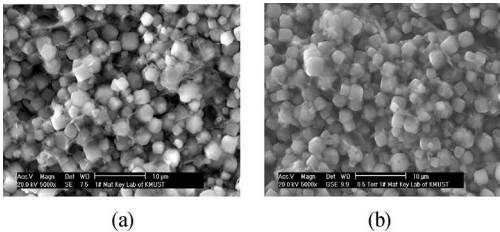


图 3 改性前(a)后(b)吸附剂 SEM 照片 ($5\,000\times$)
Fig. 3 SEM of blank(a) and fresh(b) adsorbent ($5\,000\times$)

2.2 浸渍液浓度对磷化氢净化效率的影响

改性剂选定为 NaCl 后, 改性液由 100 mL NaCl 活性溶液组成. 此单因素实验中吸附剂的干燥温度为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 焙烧温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 吸附反应温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 载气流速为 20 mL/min .

图 4 为经不同浓度 NaCl 改性及未浸渍改性的分子筛吸附净化 PH_3 的效果图. 实验制取了 0.025 mol/L , 0.05 mol/L , 0.1 mol/L , 0.2 mol/L , 0.3 mol/L 和 0.4 mol/L 6 种浸渍液对空白分子筛进行改性. 由图 4 可以看出, 0.025 mol/L , 0.05 mol/L 和 0.1 mol/L 的 NaCl 浸渍液对磷化氢的吸附效果有一定提高, 而 0.2 mol/L , 0.3 mol/L 和 0.4 mol/L 的 NaCl 浸渍液对磷化氢的吸附效果有显著提升, 同时也可以看出经 0.4 mol/L 浸渍液改性后的吸附剂吸附效果反而不如 0.3 mol/L 的浸渍液. 造成此种变化的原因可能是浸渍液浓度过低使得吸附剂上不能形成大量的活性位, 不利于吸附净化, 而浸渍液浓度过高会使得改性吸附剂在制备过程中部分微孔被金属离子堵塞而活性位减少, 也不利于吸附净化. 因此实验最终选择 0.3 mol/L 的 NaCl 作为较适宜的浸渍液浓度.

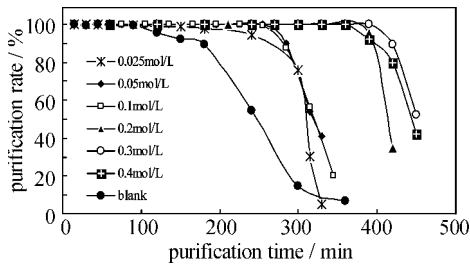


图 4 浸渍液浓度对 PH_3 净化效率的影响

Fig. 4 Purification efficiency subject to different impregnant concentration

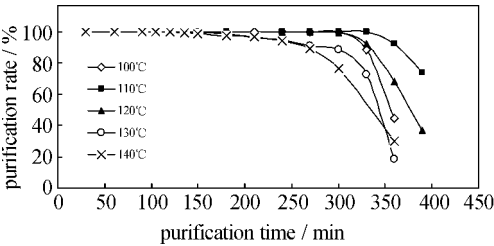


图 5 干燥温度对 PH_3 净化效率的影响

Fig. 5 Purification efficiency subject to different drying temperature

2.3 干燥温度对磷化氢净化效率的影响

不同干燥温度对改性 5A 分子筛吸附净化 PH_3 的影响如图 5 所示, 实验时活性组分为 NaCl, 改性液浓度为 0.3 mol/L, 焙烧温度为 300℃, 吸附反应温度为 20℃, 载气流速为 20 mL/min.

由图 5 可以看出, 实验范围内最适宜干燥温度为 110℃. 温度高于 110℃或低于 110℃均不利于磷化氢的吸附, 温度为 120℃、130℃和 140℃时的吸附穿透时间比 110℃还短, 因为干燥温度过高使得大量活性物质随着水蒸汽的蒸发而损失, 导致吸附净化效率降低; 而干燥温度为 100℃时, 吸附效率也比温度为 110℃时有所降低, 这是因为温度较低时活性物质大量沉积在分子筛内孔道使得吸附效率偏低.

2.4 焙烧温度对磷化氢净化效率的影响

不同焙烧温度对改性的 5A 分子筛吸附净化 PH_3 的影响如图 6 所示, 其中空白样品为未经过焙烧的分子筛. 实验时活性组分为 NaCl, 改性液浓度为 0.3 mol/L, 干燥温度为 110℃, 吸附反应温度为 20℃, 载气流速为 20 mL/min.

由图 6 可以看出, 实验范围内最适宜焙烧温度为 300℃. 温度高于 300℃或低于 300℃均不利于磷化氢的吸附, 温度为 200℃时吸附穿透时间比未焙烧时还短, 温度为 400℃、500℃、600℃时吸附穿透时间均比未焙烧时有所提高, 但仍旧比 300℃时的吸附效果差, 这可能是因为较高的焙烧温度改变了分子筛上活性金属组分的形态和性质, 使得活性物质逐渐分解, 同时改性分子筛大部分表面及内部微孔道遭到了破坏, 比表面下降, 从而导致吸附穿透时间减少.

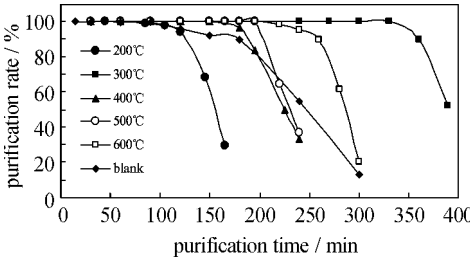


图 6 焙烧温度对 PH_3 净化效率的影响

Fig. 6 Purification efficiency subject to different calcination temperature

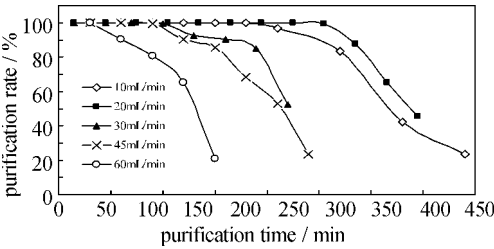


图 7 载气流速对 PH_3 净化效率的影响

Fig. 7 Purification efficiency subject to different gas velocity

2.5 气体流量对磷化氢净化效率的影响

在活性组分为 NaCl, 改性液浓度为 0.3 mol/L, 干燥温度为 110℃, 焙烧温度为 300℃, 吸附反应温度为 20℃的条件下, 考察了气体流量对吸附剂吸附磷化氢效率的影响, 结果如图 7 所示.

在实验流速范围内, 当气体流量为 60 mL/min 时, 吸附剂对磷化氢的净化效率下降最快, 这是因为随着气体流量增加, 气体在吸附剂表面及内部的停留时间缩短, 磷化氢在吸附剂上的吸附不完全, 降低了磷化氢的净化效率. 随着载气流速的不断减小, 吸附质与吸附剂之间的接触时间逐渐延长, 吸附剂对 PH_3 气体的净化效率逐渐提高. 而当载气流速控制在 10 mL/min 左右时, 吸附剂对磷化氢的吸附效率一直都较高, 吸附剂迟迟没有穿透, 可能是因为气体流量过小, 反应产生的尾气由于载气动力不足不能

被携带进入吸附剂被吸附, 导致吸附穿透时间较长. 综合考虑净化效率和实际操作条件的影响, 避免动力不足带来的实验误差, 本研究最终选取 20 mL/min 作为较适宜的气体流量.

3 结 论

改性 5A 分子筛吸附净化泥磷制取次磷酸钠反应尾气中 PH_3 的实验中, 吸附剂制备过程中较适宜的条件为: 改性剂 NaCl, 改性液浓度 0.3 mol/L, 干燥温度 110 $^{\circ}\text{C}$, 焙烧温度 300 $^{\circ}\text{C}$; 而吸附实验过程中较适宜的气体流速约为 20 mL/min, 此实验条件下吸附剂对 PH_3 的吸附效果最好, 吸附时间能维持在 4 h 以上, 能够大大降低 PH_3 对环境的影响, 减少对人体健康的危害, 具有一定的现实意义.

参考文献 References

- [1] 黄小凤, 马仲明, 宁平, 等. 泥磷的处理方法研究[J]. 中国工程科学, 2005, 7(11): 91-93.
HUANG Xiao-feng, MA Zhong-ming, NING Ping, et al. Treating methods of phosphorus sludge[J]. China Engineering Science, 2005, 7(11): 91-93.
- [2] Andre S Pimentel, Rommel B Viana. A quantum Chemical study for the multichannel reaction $\text{PH}_2 + \text{PH}_2$ [J]. Chemical Physics, 2007(334): 85-89.
- [3] 程建忠, 张英喆, 张宝贵, 等. 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.
CHENG Jian-zhong, ZHANG Ying-zhe, ZHANG Bao-gui et al. Study on the treatment of PH_3 in the process of making sodium hypophosphite[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Nankaiensis, 2001, 34(2): 31-34.
- [4] 丁百全, 徐周, 房鼎业, 等. 熏蒸杀虫余气 PH_3 的吸收净化研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(1): 30-32.
DING Bai-quan, XU Zhou, FANG Ding-ye, et al. Study of absorbing purification for phosphine from fumigated disinfestations of pests[J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(1): 30-32.
- [5] 王成俊, 郭爱红, 王福生, 等. 次磷酸钠工业生产过程中 PH_3 尾气处理技术[J]. 天津化工, 2003, 17(5): 37-38.
WANG Cheng-jun, GUO Ai-hong, WANG Fu-sheng et al. Treatment technology of tail gas PH_3 in sodium hypophosphite production[J]. Tianjin Chemical Industry, 2003, 17(5): 37-38.
- [6] Brent Elliont, Frank Balma, Frederick Johnson. Exhaust gas incineration and the combustion of arsine and phosphine[J]. Solid State Technology, 1990, 33(1): 89-92.
- [7] 陈盛秒. 次磷酸钠生产中尾气净化除尘器的设计[J]. 无机盐工业, 2008, 40(1): 57-60.
CHEN Sheng-miao. Design of venturi-duct dust Collector for tail gas in sodium hypophosphite production[J]. Inorganic chemicals industry, 2008, 40(1): 57-60.
- [8] 杨建利, 晏志军, 李栋梁, 等. 焙烧法水热合成 5A 沸石分子筛[J]. 工业催化, 2007, 15(10): 64-66.
YANG Jian-li, YAN Zhi-jun, LI Dong-liang, et al. Hydrothermal synthesis of 5A zeolite via calcination[J]. Industrial catalysis, 2007, 15(10): 64-66.

Adsorbing purification of PH_3 by modified 5A molecular sieves

HUANG Xiao-feng¹, TAN Juan², NING Ping¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan provincial appraisal center of environmental engineering, Kunming 650032, China)

Abstract In order to utilize PH_3 for producing sodium hypophosphite by phosphorous sludge comprehensively, modified 5A molecular sieves were used to research adsorbing purification of PH_3 . The following results can be concluded: Modified 5A molecular sieves with NaCl has the highest purification efficiency and optimum parameters of concentration of NaCl is 0.3mol/L, drying temperature 110 $^{\circ}\text{C}$, roasting temperature 300 $^{\circ}\text{C}$ and gas flow rate 20 mL/min.

Key words: modified 5A molecular sieves; adsorbing purification; PH_3