

# 含磷化氢废气处理工艺设计

贾秀芹, 孙国超, 余 晨

(中石化南京工程有限公司, 江苏 南京 210049)

[摘要] 介绍含磷化氢废气的排放标准, 简述含磷化氢废气处理及综合利用技术, 并分析其优缺点。提供了一种焚烧炉+一级水洗+二级化学洗涤处理磷化氢废气流程, 介绍主要设备及其规格型号, 以及工程设计特点。该方法磷化氢去除效率99.998%, 磷化氢排放质量浓度0.15 mg/m<sup>3</sup>, 排放速率0.975 g/h, 低于DB 31/933—2015中排放限值。

[关键词] 含磷化氢废气; 处理; 焚烧; 洗涤

[中图分类号] TQ126.3<sup>3</sup>; X781

[文献标志码] B

[文章编号] 2097-4566 (2024) 08-0060-04

## Design of treatment process for phosphine containing waste gas

JIA Xiuqin, SUN Guochao, YU Chen

(Sinopec Nanjing Engineering Co., Ltd., Nanjing 210049, China)

**Abstract:** The emission standards for phosphine containing waste gas is introduced, the treatment and comprehensive utilization technologies for phosphine containing waste gas are briefly described, and their advantages and disadvantages are analyzed. A process for treating phosphine containing waste gas using an incinerator, primary water washing, and secondary chemical washing is provided. The main equipment, specifications, and engineering design features are introduced. The removal efficiency of phosphine using this method is 99.998%. The emission concentration of phosphine is 0.15 mg/m<sup>3</sup>, and the emission rate is 0.975 g/h, which is lower than the emission limit in DB 31/933—2015.

**Key words:** phosphine containing waste gas; treatment; incineration; scrubbing

## 0 引言

磷化氢(磷烷)气体是一种具有穿透性、有毒有害的气体, 当人体在高浓度磷化氢气体中, 会产生精神性窒息死亡<sup>[1]</sup>。

工业生产中含磷化氢废气主要来源于次磷酸钠、黄磷生产, 粮食熏蒸及半导体行业。该废气不仅造成环境污染, 危害人体健康, 而且制约工业生产过程控制、安全生产及废物综合利用<sup>[2]</sup>。

国内对于磷化氢废气处理的研究以次磷酸钠生产和粮食熏蒸居多, 鲜有半导体行业磷化氢废气处理的报道。

目前国内磷化氢生产主要为半导体产业的电子级磷化氢。随着国内半导体产业的快速发展, 磷化氢需求量大幅度增长, 预计2026年需求量增至279 t, 市场规模将增至3.49亿元。含磷化氢废气的安全有效处理变得尤为重要。

## 1 排放标准及要求

### 1.1 环境及卫生标准

磷化氢室温时是无色剧毒的气体, 在接触PH<sub>3</sub>的

职业活动中, 会发生急性中毒, 成年人在 $\rho(\text{PH}_3)$  10 mg/m<sup>3</sup>的空气中暴露数小时即会中毒, 在 $\rho(\text{PH}_3)$  50 mg/m<sup>3</sup>空气中暴露0.5~1.0 h就会致死<sup>[2]</sup>。《工作场所有害因素职业接触限值第1部分: 化学有害因素》(GBZ 2.1—2019)规定, 磷化氢车间空气中磷化氢的最高容许质量浓度为0.3 mg/m<sup>3</sup> (约0.2 mL/m<sup>3</sup>)。

根据《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996), 环境质量标准一次值计算公式为:

$$\ln \rho_m = 0.607 \ln \rho_{\pm} - 3.166 \quad (\text{无机化合物}) \quad (1)$$

式中:  $\rho_m$  为环境质量标准一次值, mg/m<sup>3</sup>;  $\rho_{\pm}$  为生产车间容许质量浓度限值, mg/m<sup>3</sup>。可推算得出磷化氢最大一次质量浓度为0.02 mg/m<sup>3</sup>。

### 1.2 排放标准

目前尚无磷化氢国家排放标准, 上海市《大气污染物综合排放标准》DB 31/933—2015, 磷化氢

[收稿日期] 2024-05-28

[作者简介] 贾秀芹(1971-), 女, 江苏南京人, 高级工程师, 主要从事污水处理工程设计工作。E-mail: jiaxq.snei@sinopec.com

排放标准为 $\rho(\text{PH}_3) \leq 1.0 \text{ mg/m}^3$ ，排放速率 $\leq 0.022 \text{ kg/h}$ 。

## 2 含磷化氢废气处理技术

工业生产中产生的 $\text{PH}_3$ 气体依据浓度不同采取不同的处理方法。高浓度 $\text{PH}_3$ 废气主要为生产次磷酸钠产生的副产物，常采用综合利用的方式进行处理，应用较多的是制取磷酸、高纯黄磷及阻燃剂等。低浓度 $\text{PH}_3$ 常采用净化法去除<sup>[3]</sup>。

### 2.1 高浓度 $\text{PH}_3$ 尾气处理

(1) 燃烧法：高浓度 $\text{PH}_3$ 尾气在燃烧炉内与空气混合，燃烧生成磷酸雾，在吸收塔内用水吸收制成工业磷酸。该法可以有效地综合利用磷资源，但也存在缺点，燃烧法产生的磷酸雾会排入大气，对环境造成一定污染，磷化氢转化成廉价的磷酸，经济效益较低。

(2) 高纯黄磷法：OSADA等利用化学还原法在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 使 $\text{PH}_3$ 催化分解成黄磷和氢气。TANG等研究的新催化剂 $\text{NiO@NiFe}_2\text{O}_4/\text{HNTs}$ 显示出高活性， $\text{NiO}$ 和 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 之间的相互作用有效改善了对 $\text{PH}_3$ 分解的催化活性，分解温度降低至 $320 \sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ， $\text{PH}_3$ 的分解率达99%以上<sup>[4]</sup>，产品可作为优质半导体级黄磷使用<sup>[2]</sup>。化学反应式如下：



该法经济效益较燃烧法高，但设备投资大，运行成本较高。

(3) 阻燃剂法：以磷化氢为原料合成磷盐系阻燃剂<sup>[5]</sup>，是目前较为成熟的生产工艺。原料有磷化氢、甲醛、硫酸或盐酸，按比例配制甲醛、硫酸（或盐酸）的混合溶液，再将混合溶液泵入合成塔中循环喷淋，同时从塔底通入磷化氢气体，反应生成四羟甲基磷硫酸盐（THPS）、四羟甲基氯化磷（THPC），经浓缩、精制等得到成品。阻燃剂生产工艺的主要化学反应式如下：



TAN等以THPS为原料开发了高性能含磷聚苯并恶嗪单体，该单体具有高阻燃性，在更高的温度和相对较高的玻璃转变温度下表现出良好的热稳定性<sup>[6]</sup>。

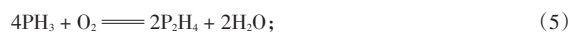
磷盐系阻燃剂产品在国际、国内市场具有较强的竞争实力，能够提高企业环保效益和社会效益。

### 2.2 低浓度 $\text{PH}_3$ 尾气处理

相比磷化工行业，低浓度磷化氢（质量浓度低于 $800 \text{ mg/m}^3$ ）仓储熏蒸尾气，一次性排放量大，

常用处理方法如下。

(1) 催化氧化活性炭法<sup>[7]</sup>：磷化氢尾气与催化氧化活性炭接触，磷化氢被多孔的催化氧化性炭吸附并生成磷酸，净化后的空气排出。化学反应式如下：



该法采用的催化剂可再生循环使用，流程简单，能耗低，处理效率高，但再生过程会产生含磷酸酸性废水。

(2) 臭氧紫外线新技术：采用臭氧紫外灯对粮库磷化氢进行降解。在紫外线的诱导下，臭氧光解产生羟基将磷化氢氧化。该技术能够实现磷化氢熏蒸尾气“零排放”目标，且对粮温和粮食品质不产生异常影响<sup>[8]</sup>。目前该技术还处于研究阶段。

### 2.3 $\text{PH}_3$ 尾气处理方法选择

针对不同产生源和浓度的含磷化氢废气，可以选择不同的处理技术和设备组合。综合考虑工艺、经济和环保等因素，选择最合适的处理工艺，将对磷化氢行业的发展及环保事业产生积极的作用。

## 3 某工程含磷化氢废气处理实例

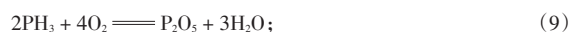
### 3.1 设计指标

废气主要来自半导体工业 $\text{PH}_3$ 气体生产过程，废气产生量为 $300 \text{ m}^3/\text{h}$ ，废气组成： $\rho(\text{PH}_3) 10\%$ 、 $\rho(\text{H}_2) 1\%$ 、 $\rho(\text{N}_2) 89\%$ 。本工程废气量较小，尾气中磷化氢含量不高不低，无回收价值，也不宜采用低浓度磷化氢尾气处理方法（如吸附、催化氧化等）。国外对该类尾气采用等离子燃烧+洗涤法处理居多。为确保尾气达标排放，本工程拟采用焚烧+一级水洗涤+二级化学洗涤（碱+次氯酸钠）法处理。

焚烧炉工艺废气处理能力 $300 \text{ m}^3/\text{h}$ ；洗涤塔处理废气能力 $6\ 500 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

### 3.2 工艺原理

含磷化氢废气首先进入焚烧炉，焚烧炉使用天然气为燃料。磷化氢废气经燃烧后，生成五氧化二磷，进入水洗装置降温并吸收，反应方程式如下：



水洗装置产生的含磷废水显酸性，pH在4左右，产生的废水进入污水处理站进行处理。磷化氢废气经燃烧分解、水洗降温和吸收 $\text{P}_2\text{O}_5$ 后再进入二级化学洗涤塔中和去除磷酸雾、氧化去除残余的磷化氢气体。磷化氢与次氯酸钠反应过程是 $\text{PH}_3$ 气体

先溶于水<sup>[9]</sup>，而后两者迅速反应，生成次磷酸和氯化钠。总反应方程式如下：



### 3.3 废气处理工艺流程

工艺废气采用焚烧炉+一级水洗涤+二级化学洗涤法进行处理，废气通过烟囱排放。

工艺生产废气经管道进入焚烧炉的燃烧室，废气中磷化氢、H<sub>2</sub>在燃烧室内充分分解燃烧，生成P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和H<sub>2</sub>O。燃烧室内设有多把火枪，火枪喷射出高温火焰，燃烧室温度可达到1 000 ℃以上。燃烧室高温废气在烟道内被冷却风（风量≤100 m<sup>3</sup>/min，常温）冷却至56 ℃后排至洗涤塔。

焚烧炉使用天然气（每台焚烧炉用量1.8 m<sup>3</sup>/h，压力0.10~0.15 MPa）为燃料，天然气通过安全点火器点燃，空气垂直于工艺废气流进燃烧室，创造了一个旋转作用，使空气和工艺气体混合，有利于废气充分燃烧。在焚烧炉处理废气前，预先打开天然气阀门，点燃天然气进行预热，预热温度达到500 ℃再通入待处理废气。

焚烧炉设置2台，1备1用。当所用焚烧炉故障时，通过三通阀将废气自动切换至备用焚烧炉，备用焚烧炉处于热备状态，即时运行。

经焚烧炉焚烧后的废气进入水洗涤塔，操作压力为常压，操作温度<56 ℃。废气中的五氧化二磷粉尘被喷淋洗涤溶于水中生产磷酸，为了提高处理效率，洗涤塔内有多道喷淋层；水洗涤塔塔底洗涤液槽设置循环水进行冷却，以降低因热废气引起的洗涤液温升，洗涤液温度30~40 ℃；经过水洗涤塔处理的气体进入一级化学洗涤塔，操作压力为常压，操作温度为30~40 ℃。塔底设洗涤循环液槽，循环液为氢氧化钠溶液，主要用于吸收特殊情况下残留的PH<sub>3</sub>废气；经过一级化学洗涤塔处理后的废气进入二级化学洗涤塔进行氧化去除残留磷化氢气体，操作压力为常压，操作温度为30~40 ℃。处理后的废气达标排放。

废气化学洗涤塔配置碱液配制槽及次氯酸钠溶液加料槽，一级洗涤塔塔底循环液槽及二级洗涤塔塔底循环液槽均设置pH和ORP（氧化还原电位）检测仪，pH和碱液加料泵（1260-P-04）自动连锁，pH连锁值为9.0~10.5，ORP检测仪和次氯酸钠溶液加料泵自动连锁，连锁值为300~600。一级化学洗涤塔循环泵及二级化学洗涤塔循环泵与出口管进行流量连锁，故障自动切换。

废气处理工艺流程见图1。

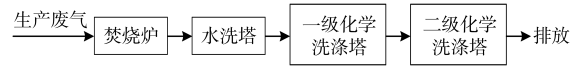


图1 废气处理工艺流程

Fig. 1 Process of waste gas treatment

### 3.4 主要设备

(1) 焚烧炉：焚烧炉2台，1用1备，单台处理规模 $q_{Vmax}=300 \text{ m}^3/\text{h}$ ，材质为304不锈钢，尺寸为2 200 mm×1 400 mm×1 600 mm，操作温度1 000 ℃，操作压力-0.5 kPa，变频电机功率25 kW。

(2) 水洗涤塔：水洗涤塔1台，材质为玻璃钢，设冷却盘管， $q_v=6 500 \text{ m}^3/\text{h}$ ， $\phi 750 \text{ mm}$ ， $H=15 \text{ m}$ ；配备循环泵2台， $q_v=70 \text{ m}^3/\text{h}$ ， $H=17 \text{ m}$ ，功率7.5 kW，1用1备。

(3) 一、二级化学洗涤塔：一、二级化学洗涤塔各一套，材质为玻璃钢，设冷却盘管， $q_v=6 500 \text{ m}^3/\text{h}$ ， $\phi 750 \text{ mm}$ ， $H=15 \text{ m}$ 。采用双级独立液体循环进行梯度冷凝和水洗，下层填料采用散装填料1寸（直径2.54 m）鲍尔环，上层填料采用规整填料250Y，材质SS304。一、二级化学洗涤塔各配备循环泵2台， $q_v=70 \text{ m}^3/\text{h}$ ， $H=17 \text{ m}$ ，功率7.5 kW，1用1备。

(3) 加药装置：设置碱液和次氯酸钠加药装置各一套。

(4) 废气风机：废气风机2台，玻璃钢材质， $q_v=6 500 \text{ m}^3/\text{h}$ ，操作压力3 000 Pa，功率11 kW。

主要设备清单见表1。

表1 主要设备清单

Table 1 List of major equipment

序号	设备名称	单位	数量	设备参数
1	焚烧炉	套	2	300 m <sup>3</sup> /h, 25 kW
2	水洗涤塔	台	1	6 500 m <sup>3</sup> /h
3	一级化学洗涤塔	台	1	6 500 m <sup>3</sup> /h
4	二级化学洗涤塔	台	1	6 500 m <sup>3</sup> /h
5	洗涤塔废气风机	台	2	6 500 m <sup>3</sup> /h, 3 000 Pa, 11 kW
6	水洗涤塔循环泵	台	2	$q_v=70 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H=17 \text{ m}$ , 7.5 kW
7	一级化学洗涤塔循环泵	台	2	$q_v=70 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H=17 \text{ m}$ , 7.5 kW
8	二级化学洗涤塔循环泵	台	2	$q_v=70 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H=17 \text{ m}$ , 7.5 kW
9	碱液配制槽	台	1	1 m <sup>3</sup>
10	次氯酸钠溶液加料槽	台	1	5 m <sup>3</sup>
11	烟囱	个	1	1 400 mm

### 3.5 工程设计特点

磷化氢属于甲类气体，焚烧炉的安全设计是本项目重点考虑事项，项目采取以下安全措施。

(1) 焚烧炉工艺废气通过管道垂直向下进入焚

烧炉,氮气吹扫防火止逆口距焚烧炉工艺废气接口高度大于3.2 m,有效防止回火进入排气管道。管线上设置气动三通阀进行切换,进入焚烧炉各股废气管线上设有氮气吹扫接口及温度检测仪,温度检测仪检测温度异常(超过200 ℃)即停机,切断进气管线至备用焚烧炉。

(2) 焚烧炉设氮气管线用于吹扫和仪表用气。仪表用氮气管线依次设有止回阀、流量计、切断阀(球阀、截止阀各1个)、压力表、自力式压力调节阀。压力表检测压力异常则报警,自力式压力调节阀将进气压力由0.7 MPa减至0.5 MPa。每台焚烧炉每根工艺废气管线均设置吹扫氮气管线,以防逆火,与进入焚烧炉废气管线温度检测联锁,管线温度超过200 ℃时,自动开启氮气阀门。

(3) 焚烧炉使用天然气点火升温,天然气管线依次设有切断阀、压力表、流量计、自力式压力调节阀、开关阀、流量调节阀。压力表检测压力异常(小于0.05 MPa)则停机,自力式压力调节阀将进气压力由0.10~0.15 MPa减压至30 kPa。

(4) 助燃空气(风量8.3 m<sup>3</sup>/min,静压2.95 kPa)用于炉内及点火助燃,并设有流量计。

(5) 焚烧炉本体设有火焰监测仪、炉体表面温度检测仪、排烟风压检测仪、排放烟气温度检测仪。

(6) 安装PLC控制系统实时监测风机、阀门、燃烧器、炉膛、排气管等设备设施的重要参数。

### 3.6 处理效果

本工程采用“焚烧+一级水洗+二级化学洗涤+烟囱排放”处理含磷化氢废气,磷化氢去除效率达99.998%,磷化氢排放质量浓度为0.15 mg/m<sup>3</sup>,排放速率为0.975 g/h,低于上海市《大气污染物综合排放标准》(DB 31/933—2015)中大气污染物项目排放限值。

### 3.7 工程投资

本工程投资280万元,占地15 m×14 m。

## 4 结语

对含磷化氢工业废气的处理研究文献较多,实际工程应用的案例鲜有报道。笔者所介绍的磷化氢生产废气处理工艺设计,为确保达标排放,焚烧后采用了三级洗涤,处理效率高。该技术不仅适用于指定的生产线,也适用于其他废气处理的工程项目。开发经济易行的净化技术及综合利用技术是磷化氢废气亟须解决的问题。次磷酸钠生产产生的含

少量杂质的高浓度磷化氢气体除了用于生产阻燃剂亦可探讨净化后生产高纯磷化氢气体,用于半导体行业,从源头上减轻磷化氢尾气的排放,减轻环境污染。

### [参考文献]

- [1] 汪文涛.一种磷化氢气体反应吸收后化学处理废液满足排放标准工艺方法的探究[J].山东工业技术,2016(14):11.  
WANG W T. Research on a process method for chemical treatment of waste liquid after reaction absorption of phosphine gas to discharge standards [J]. Journal of Shandong Industrial Technology, 2016(14):11.
- [2] 魏燕富,黄小凤,谭娟,等.PH<sub>3</sub>工业废气治理的研究进展[J].材料导报,2011,25(S2):415-417.  
WEI Y F, HUANG X F, TAN J, et al. Research progress of phosphine in industrial waste gas [J]. Materials Reports, 2011, 25 (S2):415-417.
- [3] 张文俊.化学吸收法处理烟库磷化氢废气的研究与工程应用[D].合肥:合肥工业大学,2013.  
ZHANG W J. Study on absorption of PH<sub>3</sub> in tobacco warehouse and scale-up application [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [4] TANG X J, XUE J, XING C. Catalytic decomposition of toxic phosphine gas on the developed nickel ferrite nanocrystals supported by Halloysite nanotubes [J]. Applied Surface Science, 2020,530:147264.
- [5] 王成俊,郭爱红,王福生,等.次磷酸钠工业生产过程中PH<sub>3</sub>尾气处理技术[J].天津化工,2003(5):37-38.  
WANG C J, GUO A H, WANG F S, et al. Treatment technology of PH<sub>3</sub> wastegas in the process of industrial Sodium hypophosphite production [J]. Tianjin Chemical Industry, 2003 (5):37-38.
- [6] TAN Z W, SUN J, WU C Y, et al. Phosphorus-containing polymers from THPS. IV: synthesis and properties of phosphorus-containing polybenzoxazines as a green route for recycling toxic phosphine (PH<sub>3</sub>) tail gas [J]. J Hazard Mater, 2017,322(PB):540-550.
- [7] 李云玲,黄健翔.催化氧化活性炭法净化磷化氢熏蒸尾气综述[J].环保科技,2016,22(4):62-64.  
LI Y L, HUANG J X. Purification of exhausted gas from phosphine fumigation with catalytic oxidation activated carbon [J]. Environmental Protection and Technology, 2016, 22(4):62-64.
- [8] 金路,辛培防,陈永根,等.磷化氢熏蒸尾气净化试验[J].粮食储藏,2017,46(3):26-29.  
JIN L, XIN P F, CHEN Y G, et al. Test of purification of phosphine fumigation exhaust gas [J]. Grain Storage, 2017, 46 (3):26-29.
- [9] 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(2):31-34.  
CHENG J Z, ZHANG Y Z, ZHANG B G. Study on the treatment of PH<sub>3</sub> in the process of making sodium hypophosphite [J]. Journal of Nankai University (Natural Science), 2001(2):31-34.