

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/46

B01D 53/75 C01B 25/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00116137.7

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1128001C

[22] 申请日 2000.9.29 [21] 申请号 00116137.7

[71] 专利权人 四川天一科技股份有限公司

地址 610225 四川省成都市机场路 445 信箱

[72] 发明人 张剑锋 郜豫川 税光厚 杨 云

审查员 付明星

[74] 专利代理机构 成都立信专利事务所有限公司

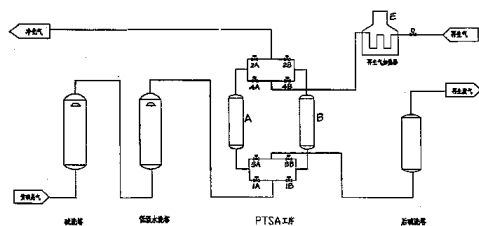
代理人 黄首一 高 力

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称 从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法

[57] 摘要

本发明涉及气体分离的方法，特别是黄磷尾气的净化并回收磷的方法。本方法经碱洗工序脱除酸组份，低温水洗工序用低温水洗涤回收磷，变压变温吸附工序用吸附剂吸附脱除磷化物和硫化物获得净化气，吸附剂的再生通过逆向放压、加热冲洗、冷吹、充压步骤来实现，再生废气经后碱洗工序脱除酸性组份后排空。流程简单，操作方便，净化气中磷及其化合物含量 < 1ppm。硫化物含量 < 1ppm。适用于黄磷尾气和其它含磷、磷化氢、硫化氢、硫氧化碳的混合气的净化处理。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法，其特征是有如下工序：

(1) 碱洗工序：在碱洗塔中，用碱洗脱除黄磷尾气中的酸性组份后，送入低温水洗工序；

(2) 低温水洗工序：在低温水洗塔中，用温度为 $1^{\circ}\text{C}\sim-15^{\circ}\text{C}$ 的洗涤水洗涤黄磷尾气，磷蒸汽冷凝并沉淀而回收磷，洗涤后的黄磷尾气送入变压变温吸附工序；

(3) 变压变温吸附工序：在至少两个装填有吸附剂的吸附床的循环运行系统中，系统的每一次运行各吸附床依次进行吸附步骤和再生步骤，其中，吸附步骤用吸附剂吸附黄磷尾气中的磷化物和硫化物并滞留在吸附床中，获得的净化气排出系统，再生步骤依次经逆向放压、加热冲洗再生吸附剂，再经冷吹、充压吸附准备步骤，产生的再生废气，送入后碱洗工序；

(4) 后碱洗工序：在后碱洗塔中，用碱洗脱除再生废气中的酸性组份后排出系统。

2、根据权利要求1所述的从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法，其特征是所说的吸附步骤的压力为 $0.02\sim 1.5\text{MPa}$ ，所说的再生步骤用温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、含氧 $0.01\sim 5\%\text{mol}$ 的氮气、或吸附床排出的净化气、解吸被吸附剂吸附的磷化物和硫化物。

3、根据权利要求1或2所述的从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法，其特征是所说的充压步骤用净化气从吸附床的产品端升压、或/和用原料气从吸附床的进料端升压。

4、根据权利要求1或2所述的从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法，其特征是所说的低温水洗工序的洗涤水是水、或冰盐水，洗涤产生的洗涤液经受磷槽回收磷。

5、根据权利要求1或2所述的从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法，其特征是所说的变压变温吸附工序中的吸附剂是活性炭、氧化铝、硅胶、分子筛中的至少一种。

6、根据权利要求1或2所述的从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法，其特征是所说的碱洗工序和后碱洗工序中的碱为石灰乳、或纯碱溶液、或烧碱溶液。

入

低温水洗工序；

(2) 低温水洗工序：在低温水洗塔中，用温度为 $1^{\circ}\text{C}\sim-15^{\circ}\text{C}$ 的洗涤水洗涤黄磷尾气回收磷后，送入变压变温吸附工序；

(3) 变压变温吸附工序：在至少两个装填有吸附剂的吸附床的循环运行系统中，系统的每一次运行各吸附床依次进行吸附步骤和再生步骤，其中，吸附步骤用吸附剂吸附黄磷尾气中的磷化物和硫化物并滞留在吸附床中，获得的净化气排出系统，再生步骤依次经逆向放压、加热冲洗、冷吹、充压步骤再生吸附剂，产生的再生废气，送入后碱洗工序；

(4) 后碱洗工序，在后碱洗塔中，用碱洗脱除再生废气中的酸性组份后排出系统。

上述的吸附步骤的压力为 $0.02\sim 1.5\text{MPa}$ ，所说的再生步骤用温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、含氧 $0.01\sim 5\%$ 的氮气、或吸附床排出的净化气、解吸被吸附剂吸附的磷化物和硫化物。

上述的充压步骤用净化气从吸附床的产品端升压、或/和用原料气从吸附床的进料端升压。

上述的低温水洗工序的洗涤水是水、或冰盐水，洗涤产生的洗涤液经受磷槽回收磷。

上述的变压变温吸附工序中的吸附剂是活性炭、氧化铝、硅胶、分子筛中的至少一种。

上述的碱洗工序和后碱洗工序中的碱为石灰乳、或纯碱溶液、或烧碱溶液。

本发明的变压变温吸附工序由至少两个吸附床组成一个连续运转系统，它们中的每个吸附床在一次循环中必须依次经历以下步骤：

(1) 吸附

将原料气自下而上地送入具有 $0.02\text{MPa}\sim 1.5\text{MPa}$ 压力的吸附床内进行吸附，吸附床内的吸附剂对磷化物、硫化物进行吸附，净化后的气体从吸附床顶部排出。当吸附区的前沿向上移动到床层的一定位置时，磷化物、硫化物在净化气体中达到规定浓度后，中止进入原料气，停止吸附，此时原料气进入已再生冷却后的另一吸附床进行吸附。

(2) 逆向放压

使吸附床在吸附压力下逆向放压，使气体自下部放出达到大气压力状态。

(3) 加热冲洗

用含氧 0.01~5%氮气，或另一吸附床排出的一部分净化气，以 0.01MPa~0.5MPa 压力经过加热器加热到 60~150℃，由上而下通过床层，使被吸附的磷化物、硫化物解吸，同时磷化氢、磷等还原性组份被氧化，吸附剂得到再生。

(4) 冷吹

为了准备进入吸附步骤，必须使床层冷却到环境温度，即停止加热而继续以净化后的冷气体进行冲洗、冷却。

(5) 充压

用净化后的气体对床层进行升压至吸附压力。

每个吸附床都将经历相同的步骤，只是时序上相互叉开，以保证分离过程连续进行。

本发明方法，采用碱洗工序，用碱脱除黄磷尾气中大量的硫化氢等酸性组份；采用低温水洗工序用低温洗涤水洗涤黄磷尾气，洗涤所得洗涤液经受磷槽回收磷。采用变压变温吸附工序用活性炭、氧化铝、硅胶、分子筛等吸附剂脱除磷化物和硫化物；采用后碱洗工序洗涤再生废气中的硫化氢、以及氧化磷等酸性组份后放空。因此，与已有技术比较具有如下的实质性特点和明显效果：

一、采用本发明的方法能将黄磷尾气中磷、磷化氢、硫化氢的含量从 50~15000mg/m³，均可脱除到 5mg/m³ 以下，最低可达 1mg/m³，具有脱除磷和磷化物的精度高、磷的回收率可高达 80%的优点。且回收磷后的洗涤水可通过冷却器降低温度后循环使用。

二、采用本方法深度净化黄磷尾气，获得的净化气的一氧化碳含量可达 99.5%，可直接用于羰基合成，具有拓宽黄磷尾气的综合利用的优点。

三、采用本发明方法，能免除采用燃烧方法处理黄磷尾气对大气的污染。由于排空气体被净化，具有大大降低对大气污染的优点。

本发明的方法适用于黄磷尾气和其它含磷化物或硫化物的混合气，例如，石灰窑气、电厂废气的净化处理。

下面，再用实施例和附图对本发明作详细说明。

附图的简要说明：

图 1 是本发明的一种从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法的流程图。

图 2 是本发明的另一种从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法的流程图。

实施例 1：

本发明的一种从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物并回收磷的方法，其工艺流程如图 1 所示。本方法依次进行如下的四个工序。

一、碱洗工序

将黄磷尾气 $500\text{Nm}^3/\text{h}$ 经鼓风机加压至 0.08MPa 后，经管道送入碱洗工序的碱洗塔，碱洗塔采用喷淋塔式鼓泡式洗涤吸收装置，碱采用石灰乳、或纯碱溶液、或烧碱溶液等碱性溶液，洗涤黄磷尾气以脱除黄磷尾气中大量的硫化氢等酸性组份。经碱洗后的黄磷尾气被送入低温水洗工序。

二、低温水洗工序

在低温水洗工序中，采用通常的低温水洗塔用温度为 $1^\circ\text{C}\sim-15^\circ\text{C}$ 的洗涤水洗涤黄磷尾气，对磷进行初步脱除。洗涤水可以选用水、或冰盐水。洗涤所产生的洗涤液经通常的受磷槽回收磷。回收磷后的洗涤水通过冷却器降低温度后循环使用。

三、变压变温吸附工序 (PTSA)

变压变温吸附工序采用通常结构的二塔变压变温吸附系统，在吸附塔 A 塔和 B 塔中装填的吸附剂选用具有丰富孔结构和合适孔分布的活性炭吸附剂。

二塔变压变温吸附工艺步骤时序表如表 1 所示。将经碱洗和低温水洗工序初步净化后压力为 0.05MPa 的黄磷尾气，通过管道和经阀 1A 送入 A 塔、或经阀 2A 送入 B 塔。当 A 塔处于吸附步骤时，与 A 塔相联的阀门 1A、2A 开启，3A、4A 关闭，黄磷尾气中的磷、硫化氢、及硫化物被塔内充填的吸附剂吸附，得到的净化气经阀 2A 再经管道送出系统备用。

在 A 塔处于吸附步骤时，B 塔处于再生步骤。再生时 B 塔第一步为逆向放压步骤，与 B 塔相连的阀 1B、2B、3B 及 4B 均关闭，B 塔内的吸附剂已吸饱和磷化物和硫化物，接着开启阀 3B，将 B 塔内压力为 0.05MPa 的气体通过管道排出。第二步为加热冲洗步骤，开启阀 4B，让含 0.5% 氧的氮气经加热器 E，加热至 100°C ，经管道和阀 4B 进入 B 塔，加热吸附剂，然后再经阀 3B 和管道排出塔外，随着整个吸附剂不断被加热，被吸附的磷化物、硫化物亦不断被解吸，磷和磷化氢被氧化，解吸气经管道排出。第三步为冷吹步骤，此时停止加热，冷的再生气通过吸附床的整个床层，将 B 塔内积累的热量带走，冷却直至环境温度为止，然后关闭 4B、3B。第四步为充压步骤，开启阀 2B，净化后的气体逐步向 B 塔充压，直至其压力与 A 塔相同，并达到吸附压力为止，随即关闭阀 2B。

上述吸附步骤的时间为 6 小时，再生步骤中逆向放压 5 分钟、加热冲洗 3 小时，冷吹冲洗 2.5 小时、充压 25 分钟。加热冲洗和冷吹均在 0.02MPa 压力下进行，加热冲洗时温度控制在 100℃，净化气体中含磷化物 < 1mg / m³，含硫化物 < 1mg / m³。

表 1 二塔变压变温吸附工艺步骤时序表

A 塔	吸附				逆向放压	加热冲洗	冷吹	充压
B 塔	逆向放压	加热冲洗	冷吹	充压	吸附			

本工序的逆向放压步骤的排出气和加热冲洗步骤排出的解吸气统称再生废气，经管道 40 送入后碱洗工序。

四、后碱洗工序

后碱洗工序的后碱洗塔采用喷淋塔或鼓泡式洗涤吸收装置，碱采用石灰乳、或纯碱溶液、或烧碱溶液等碱性溶液，洗涤脱除再生废气中的硫化氢、氧化磷等酸性组份，降低再生废气对大气的污染，净化后的气体放空。

实施例 2：

本发明的一种从黄磷尾气中脱除磷、磷化物、硫化物的方法，其工艺流程如图 2 所示。本方法与实施例 1 基本相同。其特点是在变压变温吸附工序采用三塔变压变温吸附系统。三塔变压变温吸附工艺步骤时序表，如表 2 所示。

表 2 三塔变压变温吸附工艺步骤时序表

A 塔	吸附			逆向放压	加热冲洗	隔离	冷吹	充压
B 塔	隔离	冷吹	充压	吸附		逆向放压	加热冲洗	隔离
C 塔	逆向放压	加热冲洗	隔离		冷吹	充压	吸附	

本实施例将 3000Nm³ / h 的黄磷尾气经水环式真空泵加压至 0.05MPa 后送入碱洗工序的碱洗塔脱除掉硫化氢等酸性组份后，送入低温水洗工序的低温水洗塔脱除并回收磷后，进入三塔变压变温吸附系统对黄磷尾气进行深度净化，吸附剂采用载 1% 钠和 0.4% 铁的专用活性炭，吸附步骤的时间为 4 小时，再生步骤中逆向放 5 分钟、加热冲洗 3.5 小时、冷吹冲洗 3.5 小时、充压 25 分钟。加热冲洗和冷吹冲洗均在 0.01MPa 压力下进行，加热冲洗温度为 105℃。净化后气体中含磷化物 < 5mg / m³ 含硫化物 < 5mg / m³。逆向放压步骤的排出气和加热冲洗步骤的解吸气经后碱洗工序的后碱洗塔洗涤后放空。

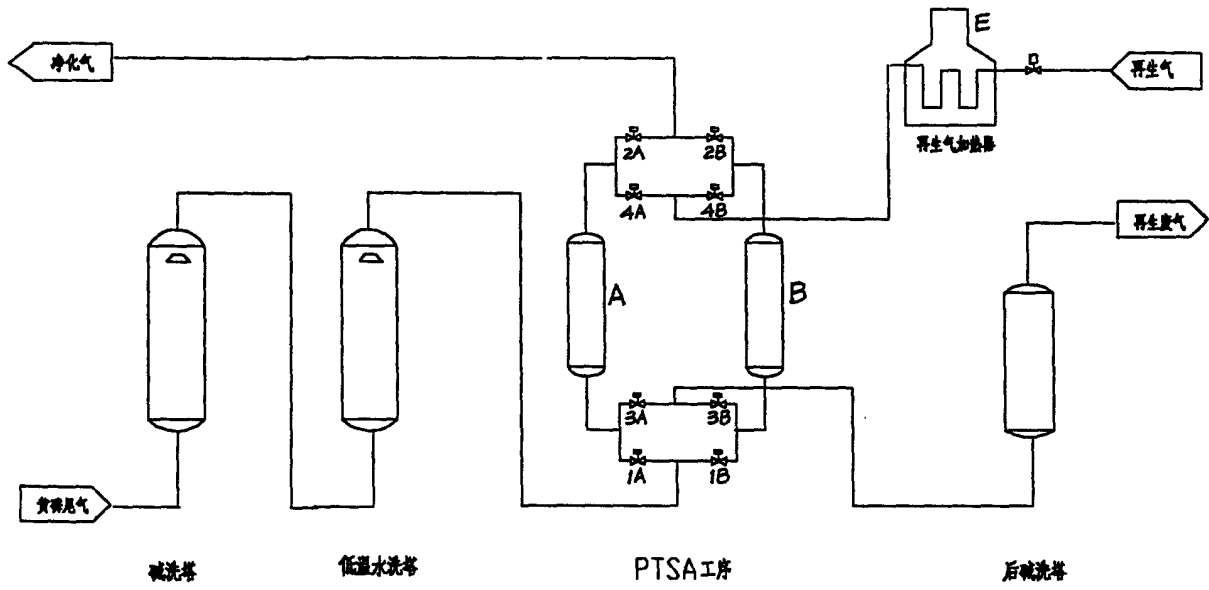


图 1

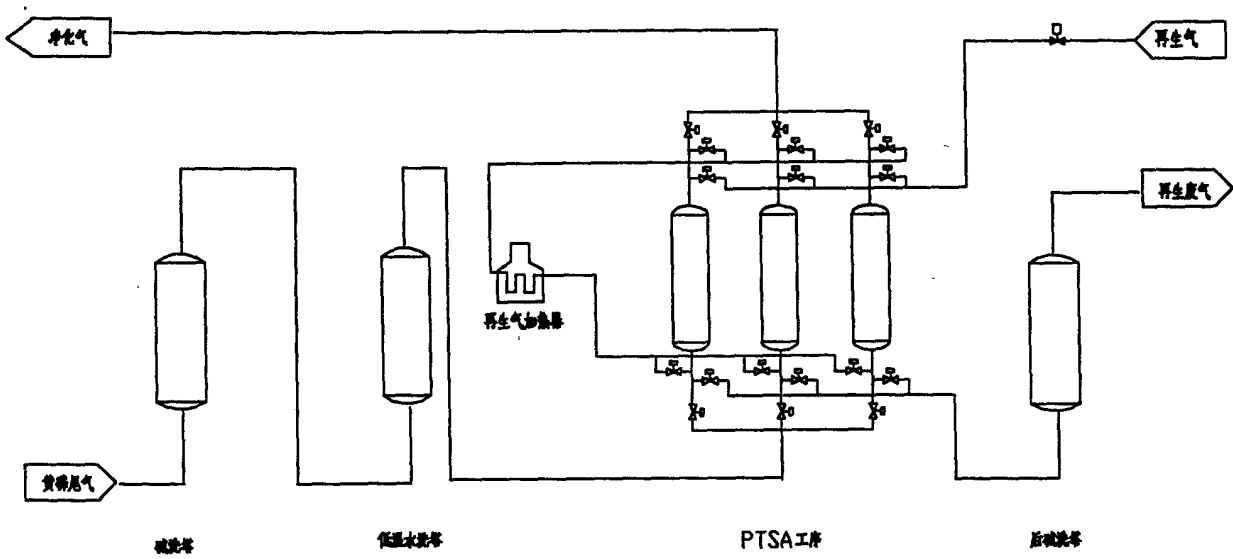


图 2