



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101531416 B

(45) 授权公告日 2010.12.08

(21) 申请号 200910081755.8

(22) 申请日 2009.04.10

(73) 专利权人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 雷晓东 张法智 段雪

(74) 专利代理机构 北京华谊知识产权代理有限公司 11207

代理人 刘月娥

(51) Int. Cl.

C02F 1/52 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

审查员 尹玮

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种焦化脱硫废液脱色助剂及其制备、使用方法

(57) 摘要

一种焦化脱硫废液脱色助剂及其制备、使用方法,属于助脱色剂技术领域。助脱色剂的基本组成和重量份数为:螯合剂:18-30份,沉淀剂:18-30份,消泡剂:3-6份,膦酸盐:2-4份。优点在于:助脱色剂使用方便,直接添加即可解决现有各种方法从焦化脱硫废液中提取的副盐的纯度较低和色度过高的问题。

1. 一种焦化脱硫废液助脱色剂,其特征在于,助脱色剂的基本组成和重量份数为:螯合剂:18-30份,沉淀剂:18-30份,消泡剂:3-6份,膦酸盐:2-4份;

所述的螯合剂为柠檬酸、乳酸、焦磷酸、乙二胺四乙酸钠盐或铵盐中的任何一种或它们中任何几种的混合物;所述的沉淀剂为硫化铵、硫化钠、磷酸钠中的任何一种;所述的消泡剂是聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚、聚氧乙烯聚氧丙醇胺醚、聚氧丙烯甘油醚、聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚中的任何一种或它们中任何几种的混合物;所述的膦酸盐为氨基三甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸、乙二胺四甲叉膦酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸以及它们的钠盐或铵盐中的任何一种或它们中任何几种的混合物。

2. 一种权利要求1所述的焦化脱硫废液助脱色剂的制备方法,其特征在于,在室温、不断搅拌下,先加入螯合剂,然后分别加入消泡剂、膦酸盐,最后加入沉淀剂,混合均匀,即复配得到本发明的焦化脱硫废液助脱色剂;上述各组分的重量比为:螯合剂:18-30份,沉淀剂:18-30份,消泡剂:3-6份,膦酸盐:2-4份。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征是在于,所述的螯合剂为柠檬酸、乳酸、焦磷酸、乙二胺四乙酸钠盐或铵盐中的任何一种或它们中任何几种的混合物;所述的沉淀剂为硫化铵、硫化钠、磷酸钠中的任何一种;所述的消泡剂是聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚、聚氧乙烯聚氧丙醇胺醚、聚氧丙烯甘油醚、聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚中的任何一种或它们中任何几种的混合物;所述的膦酸盐为氨基三甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸、乙二胺四甲叉膦酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸以及它们的钠盐或铵盐中的任何一种或它们中任何几种的混合物。

4. 一种权利要求1所述的焦化脱硫废液助脱色剂的使用方法,其特征在于,在采用活性炭对焦化脱硫废液进行脱色的时候,随活性炭一起向焦化脱硫废液中加入助脱色剂,每吨脱硫废液中助脱色剂的加入量100~500g,搅拌均匀。

一种焦化脱硫废液脱色助剂及其制备、使用方法

技术领域

[0001] 本发明属于助脱色剂技术领域,特别是提供了一种焦化脱硫废液脱色助剂及其制备、使用方法。

背景技术

[0002] 在炼焦过程中,煤中约 30%~35% 的硫转化成 H_2S 等硫化物,与 NH_3 和 HCN 等一起形成煤气中的杂质,焦炉煤气中 H_2S 的含量一般为 $5g/m^3 \sim 8g/m^3$, HCN 的含量为 $1g/m^3 \sim 2.5g/m^3$ 。要脱除 H_2S 和 HCN ,必须采用有碱性的脱硫液或脱硫剂,分为干法脱硫和湿法脱硫两类。由于干法脱硫工艺及功能的局限性较大,制约了其在焦化生产中的应用,而湿法脱除 H_2S 和 HCN 的技术则早已被国内外大中型焦化厂所广泛采用。湿法脱硫脱氰技术包括湿式吸收法、湿式氧化法和综合法等一系列的工艺流程。而焦化厂采用的湿法脱硫工艺中,脱硫液在含盐量达到一定值后,脱硫效率会降低,必须排放一部分,再补充新的脱硫液,排出的一部分则作为脱硫废液。采用氨为碱源的脱硫工艺中脱硫废液主要含有硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵,采用碳酸钠为碱源的脱硫工艺中脱硫废液主要含有硫氰酸钠、硫代硫酸钠和硫酸钠。硫氰酸盐和硫代硫酸盐是很有价值的工业原料,具有较高的市场价格。脱硫废液不经处理即行排放,既浪费了物料,又严重污染了环境。因此,从该含盐体系废液中回收无机盐和水,从而消除脱硫废液对环境的污染是很重要的,同时,通过降低脱硫液中的含盐量还可以使脱硫工艺更加完善。焦化脱硫废液经回收处理,变废为宝,既可以提高企业的经济效益,又可以解决脱硫废液对环境的污染,提升相关企业的节水和环保水平。

[0003] 早在二十世纪 80 年代初,日本专利昭 57-7825 就提出采用分步结晶分离提取无机盐的方法来处理焦化脱硫废液。申请号为 88105463.1、94112185.2、200710014351.8 和 200710019812.0 的专利申请中,中国国内的一些企业和机构也提出采用分步结晶分离对焦化脱硫废液进行处理;申请号为 200710139574.7 的中国专利中,提出采用催化氧化-选择络合后再结晶分离来处理;申请号为 200810124398.4 的专利中则提出采用膜分离的方法提取无机盐。实际上,由于脱硫废液中含有双核酞菁钴磺酸铵 (PDS) 等脱硫催化剂和金属离子等杂质,从而具有较高的色度,这些杂质无疑会影响副盐的外观和质量,因此,所有上述处理方法在实施过程中,必须对脱硫废液进行脱色处理。

[0004] 很多工艺中都采用活性炭对焦化脱硫废液进行脱色处理,而废液中的一些金属离子,如亚铁离子等,则不容易被活性炭吸附脱除,而且在处理过程中还会带入一些离子,虽然含量很少,但是会严重影响副盐的颜色和纯度,导致产品质量下降。例如,由于脱硫废液中含有的硫氰酸根离子和具有还原性的硫代硫酸根离子,容易与管道和设备上的铁或铁化合物反应,从而导致溶液中含有一定量的亚铁离子,在溶液中不会显色。但在提取副盐时,由于硫氰酸盐中的具有还原性的硫代硫酸盐被分离,进入硫氰酸盐内的亚铁离子很容易被氧化为铁离子,从而生成红色的硫氰酸铁,这样,所得到的硫氰酸盐就会显现明显的红色。在加热脱色时,由于焦化脱硫废液中含有少量的胶体硫磺,同时活性炭本身丰富的孔道中会带入一些空气,在加热时,这些因素都会导致泡沫的产生。如果脱色时,考虑同时浓缩脱

硫废液,就需要进行真空操作,由于泡沫的存在,活性炭很容易因泡沫夹带而被真空导出产生冲料现象,从而影响回用水的质量和脱硫液的脱色效果。那么,在脱色时,向脱硫废液中添加能通过螯合作用和沉淀作用除去金属离子等杂质并能消除脱色过程中产生的泡沫的助脱色剂显得非常必要。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种焦化脱硫废液脱色助剂及其制备、使用方法,通过助脱色剂的螯合、沉淀和消泡作用辅助高效脱除焦化脱硫废液中的有害金属离子等杂质,并防止活性炭在真空条件下冲料,最终达到提高从焦化脱硫废液中提出的副盐的纯度并改善其色度的目的。

[0006] 本发明的焦化脱硫废液助脱色剂的基本组成为:螯合剂、沉淀剂、消泡剂和膦酸盐;重量份数为:螯合剂:18-30份;沉淀剂:18-30份,消泡剂:3-6份,膦酸盐:2-4份。

[0007] 本发明所述的沉淀剂为硫化铵、硫化钠、磷酸钠中的任何一种;所述的消泡剂是聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚、聚氧乙烯聚氧丙醇胺醚、聚氧丙烯甘油醚、聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚中的任何一种或它们中任何几种的混合物;所述的膦酸盐为氨基三甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸、乙二胺四甲叉膦酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸以及它们的钠盐或铵盐中的任何一种或它们中任何几种的混合物。

[0008] 复配本发明的助脱色剂时,在室温、不断搅拌下,先加入螯合剂(如柠檬酸、乳酸、焦磷酸和乙二胺四乙酸钠盐或铵盐中的任何一种以及它们中任何几种的混合物),然后分别加入消泡剂(如聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚、聚氧乙烯聚氧丙醇胺醚、聚氧丙烯甘油醚和聚氧丙烯氧化乙烯甘油醚中的任何一种以及它们中任何几种的混合物),膦酸盐(如氨基三甲叉膦酸、羟基乙叉二膦酸、乙二胺四甲叉膦酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸和2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸以及它们的钠盐或铵盐中的任何一种以及它们中任何几种的混合物),最后加入沉淀剂(如硫化铵、硫化钠和磷酸钠中的任何一种),混合均匀,即复配得到本发明的焦化脱硫废液助脱色剂。上述各组分的重量比最好为:

[0009] 螯合剂:18-30份

[0010] 沉淀剂:18-30份

[0011] 消泡剂:3-6份

[0012] 膦酸盐:2-4份

[0013] 本发明的焦化脱硫废液助脱色剂的使用方法是,在采用活性炭对焦化脱硫废液进行脱色的时候,随活性炭一起向焦化脱硫废液中加入助脱色剂,每吨脱硫废液中助脱色剂的加入量100~500g,搅拌均匀。脱色过程中,每次更换脱硫废液的时候,均需要按量添加助脱色剂。

[0014] 本发明的焦化脱硫废液助脱色剂使用方便,直接添加即可解决现有各种方法从焦化脱硫废液中提取的副盐的纯度较低和色度过高的问题。下面结合实施例进一步说明本发明的效果。

具体实施方式

[0015] 实施例1

[0016] 于室温、不断搅拌下,以重量计,先后加入 22 份柠檬酸铵,4 份聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚,3 份氨基三甲叉膦酸铵和 25 份硫化铵,混合均匀,即获得本发明的焦化脱硫废液助脱色剂。

[0017] 实施例 2

[0018] 于室温、不断搅拌下,以重量计,先后加入 20 份乙二胺四乙酸二钠,4 份聚氧乙烯聚氧丙醇胺醚,3 份羟基乙叉二膦酸钠和 25 份硫化钠,混合均匀,即获得本发明的焦化脱硫废液助脱色剂。

[0019] 实施例 3

[0020] 本实施例所采用的焦化脱硫废液主要组成如下:

[0021] pH: 8.50

[0022] $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$: 82g/L

[0023] NH_4SCN : 154g/L

[0024] PDS: 0.15g/L

[0025] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 22g/L

[0026] Fe^{2+} : 0.011g/L

[0027] 色度: 3240PCU

[0028] 向搪瓷釜中加入上述脱硫废液 1 吨,之后加入 30Kg 活性炭和 120g 采用实施例 1 方法配制的助脱色剂。密封后开动搅拌并向夹套通蒸汽升温,抽真空至釜内真空度为 0.06-0.08Mpa。当温度升高到 90℃后保持温度不变,1 小时后关闭蒸汽降温。降温 3 小时后放空并压滤分离除去活性炭。滤液于 80℃、真空度为 0.07-0.09Mpa 下浓缩至密度为 1.26-1.27g/cm³时,趁热离心分离出硫代硫酸铵,滤液采用循环冷却水冷却结晶,当温度降低到 30℃时离心分离得到副盐硫氰酸铵。

[0029] 实施过程中,没有活性炭冲料现象产生。脱色后压滤所得滤液的色度为 84PCU,测不出铁的含量。所得产品硫氰酸铵的纯度为 98.2%,透明白色,在空气中放置 24 小时,无颜色变化。

[0030] 实施例 4

[0031] 本实施例所采用的焦化脱硫废液主要组成如下:

[0032] pH: 8.50

[0033] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: 75g/L

[0034] NaSCN : 166g/L

[0035] PDS: 0.13g/L

[0036] Na_2SO_4 : 31g/L

[0037] Fe^{2+} : 0.014g/L

[0038] 色度: 4331PCU

[0039] 向搪瓷釜中加入上述脱硫废液 1 吨,之后加入 30Kg 活性炭和 150g 采用实施例 2 方法配制的助脱色剂。密封后开动搅拌并向夹套通蒸汽升温,抽真空至釜内真空度为 0.06-0.08Mpa。当温度升高到 90℃后保持温度不变,1 小时后关闭蒸汽降温。降温 3 小时后放空并压滤分离除去活性炭。滤液于 80℃、真空度为 0.07-0.09Mpa 下浓缩至密度为 1.26-1.27g/cm³时,趁热离心分离出硫代硫酸钠,滤液采用低温循环冷却水冷却结晶,当溶

液温度降低到 5℃时离心分离得到副盐硫氰酸钠。

[0040] 实施过程中,没有活性炭冲料现象产生。脱色后压滤所得滤液的色度为 82PCU,测不出铁的含量。所得产品硫氰酸钠的纯度为 91.5%,透明白色,在空气中放置 24 小时,无颜色变化。

[0041] 实施例 5(对比例)

[0042] 向搪瓷釜中加入实施例 3 中所述脱硫废液 1 吨,之后加入 30Kg 活性炭,不添加本发明的助脱色剂。密封后开动搅拌并向夹套通蒸汽升温,抽真空至釜内真空度为 0.01-0.015Mpa。当温度升高到 90℃后保持温度不变,1 小时后关闭蒸汽降温。降温 3 小时后放空并压滤分离除去活性炭。滤液于 80℃、真空度为 0.07-0.09Mpa 下浓缩至密度为 1.26-1.27g/cm³时,趁热离心分离出硫代硫酸铵,滤液采用循环冷却水冷却结晶,当温度降低到 30℃时离心分离得到副盐硫氰酸铵。

[0043] 实施过程中,出现了活性炭冲料现象,真空度提高到 0.02Mpa 以上时,活性炭严重冲料。脱色后压滤所得滤液的色度为 197PCU,铁的含量为 0.018g/L。所得产品硫氰酸铵的纯度为 93.7%,透明白色,在空气中放置 10 小时,颜色即变化为橘红色。

[0044] 实施例 6(对比例)

[0045] 向搪瓷釜中加入实施例 4 所述脱硫废液 1 吨,之后加入 30Kg 活性炭,不添加本发明的助脱色剂。密封后开动搅拌并向夹套通蒸汽升温,抽真空至釜内真空度为 0.01-0.015Mpa。当温度升高到 90℃后保持温度不变,1 小时后关闭蒸汽降温。降温 3 小时后放空并压滤分离除去活性炭。滤液于 80℃、真空度为 0.07-0.09Mpa 下浓缩至密度为 1.26-1.27g/cm³时,趁热离心分离出硫代硫酸钠,滤液采用低温循环冷却水冷却结晶,当温度降低到 5℃时离心分离得到副盐硫氰酸钠。

[0046] 实施过程中,出现了活性炭冲料现象,真空度提高到 0.02Mpa 以上时,活性炭严重冲料。脱色后压滤所得滤液的色度为 204PCU,铁的含量为 0.023g/L。所得产品硫氰酸钠的纯度为 85.9%,透明白色,在空气中放置 10 小时左右,颜色即变化为橘红色。