

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810124398.4

C02F 9/02 (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01)
C01B 17/027 (2006.01)
C01B 17/64 (2006.01)
C01C 3/20 (2006.01)
C02F 103/16 (2006.01)

[43] 公开日 2008年11月19日

[11] 公开号 CN 101306885A

[22] 申请日 2008.6.30

[21] 申请号 200810124398.4

[71] 申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市中山北路200号

[72] 发明人 邢卫红 殷娜 徐南平

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司

代理人 徐冬涛 袁正英

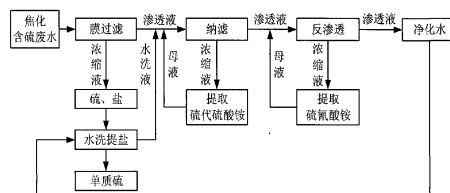
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

[54] 发明名称

一种焦化含硫废水的资源化处理方法

[57] 摘要

本发明涉及一种焦化含硫废水的资源化处理方法，将焦化含硫废水通入微滤或超滤膜分离器，废水中所含固体单质硫被截留并浓缩，经水洗纯化后得到纯硫磺；将渗透液通入纳滤膜分离器，硫代硫酸铵被截留并浓缩，经提取得到硫代硫酸铵；再将该渗透液通入反渗透膜分离器，硫氰酸铵被截留并浓缩，经提取得到硫氰酸铵，渗透液为净化水，可返回前述工段循环使用。该方法既可以将焦化含硫废水中有价值的硫和副盐分离提纯出来，创造一定经济价值，又可以提高工业用水的循环利用率，实现废水零排放，达到循环经济要求，适用于处理各种焦炉气的HPF法脱硫脱氰工艺的焦化含硫废水。



1. 一种焦化含硫废水的资源化处理办法, 具体步骤如下:
 - a) 将焦化含硫废水泵入微滤或超滤膜分离器, 废水中所含固体单质硫被膜截留并浓缩, 经水洗纯化后得到纯硫磺; 渗透液透过膜进入下道工序;
 - b) 将上述微滤或超滤渗透液泵入纳滤膜分离器, 浓缩液经纯化干燥后得到硫代硫酸铵晶体; 渗透液进入下道工序;
 - c) 将上述纳滤渗透液泵入反渗透膜分离器, 浓缩液经纯化干燥后得到硫氰酸铵固体; 渗透液为净化水。
2. 根据权利要求 1 所述的办法, 步骤 a) 中的硫磺经水洗纯化后, 再用四氯化碳、二硫化碳或者氯仿进行纯化。
3. 根据权利要求 1 所述的办法, 其特征在于步骤 b) 中纯化提取硫代硫酸铵采用降温结晶法, 温度范围 $-5^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$; 将步骤 a) 所产生的水洗液与步骤 b) 所产生结晶母液汇聚到步骤 a) 所产生的渗透液中, 进行微滤或超滤膜分离操作。
4. 根据权利要求 1 所述的办法, 其特征在于步骤 c) 中纯化提取硫氰酸铵采用降温结晶法, 温度范围 $0^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$; 将步骤 c) 所产生结晶母液汇聚到步骤 b) 所产生的渗透液中, 进行纳滤分离操作。
5. 根据权利要求 1 所述的办法, 其特征在于步骤 a) 所述的膜孔径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$, 优选 $0.05\sim 0.25\mu\text{m}$, 膜材料为陶瓷、金属或有机高分子材料, 陶瓷材料为氧化铝、氧化锆或氧化钛中的一种或者几种, 金属材料为不锈钢, 有机高分子材料为聚偏氟乙烯或聚砜; 膜过滤操作条件为温度 $5\sim 90^{\circ}\text{C}$, 压力 $0.01\sim 0.5\text{MPa}$, 膜面流速 $1\sim 5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 优选的操作条件为控制温度 $35\sim 55^{\circ}\text{C}$ 、压力 $0.1\sim 0.2\text{MPa}$ 、膜面流速 $3\sim 4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的办法, 其特征在于步骤 b) 所述的纳滤膜材料为有机高分子材料或无机氧化物; 有机高分子为醋酸纤维素、磺化聚砜、磺化聚醚砜、聚酰胺、聚乙烯醇或聚哌嗪酰胺; 无机氧化物材料为氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化钪; 膜的操作条件为温度 $10\sim 90^{\circ}\text{C}$, 压力 $0.5\sim 2.5\text{MPa}$, 膜面流速 $0.1\sim 5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 优选操作温度 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1.0\sim 2.0\text{MPa}$ 、膜面流速 $2\sim 4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。
7. 根据权利要求 1 所述的办法, 其特征在于步骤 c) 中的反渗透膜材料为芳香族聚酰胺、醋酸纤维素酯或壳聚糖, 膜的操作条件为温度 $5\sim 90^{\circ}\text{C}$, 压力 $0.1\sim 10.0\text{MPa}$, 进料流量 $0.03\sim 15\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。
8. 根据权利要求 1 所述的办法, 其特征在于步骤 c) 中所述的净化水作为去单质硫回收工段作水洗提盐用。

一种焦化含硫废水的资源化处理方法

技术领域

本发明涉及一种膜法焦化含硫废水的资源化处理方法，尤其涉及焦炉煤气HPF法脱硫脱氰工艺废水中分离回收单质硫、提纯硫代硫酸铵和硫氰酸铵两种盐，并实行净化水循环利用的方法。

背景技术

焦化厂是钢铁企业的重要组成部分，主要生产冶金焦炭供给高炉炼铁，同时还从焦炉煤气中回收氨、苯等化学产品。其给水排水是保证生产的重要环节，但是外排废水中含有大量的有机及无机物质。因受原煤性质、炼焦温度、焦化产品回收工艺等多种因素的影响，其成分复杂多变，是一种公认的难以处理的工业废水。

焦化废水成分复杂，含有数十种无机和有机化合物，其中无机化合物主要含有大量铵、硫氰化物、硫化物、氰化物等，有机化合物主要有酚类，单环及多环芳香族化合物，同时也含有氮、硫、氧等杂环化合物等；这些污染物浓度高，难于降解，排放将会对环境造成严重污染，同时也浪费了大量的资源。

来自焦炉煤气的净化脱硫工艺的焦化废水，是一种含有单质硫和大量盐的废水。该工艺包括HPF法，还有改良蒽醌二磺酸钠法(即改良ADA法)、萘醌法、苦味酸法(即FRC法)、PDS法、栲胶法和888法等。而近年来，各焦化厂的煤气脱硫净化工艺普遍采用流程短、投资省的HPF工艺，该工艺可回收大量硫，但熔硫塔排出的脱硫废液仍含有1%左右的硫，硫氰酸铵含量约 $115\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫代硫酸铵含量约 $120\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，目前这部分废液是送至煤场喷洒入煤中，对输煤设备造成一定的腐蚀，还造成焦炭质量的波动，同时恶化工作环境，对操作人员的身体构成极大危害，也造成资源的浪费。

关于焦化废水的物理处理方法已有专利报道，但较多为净化回用该类废水，并未回收其中有价值的物质。如专利CN1587118提供的焦化废水净化回用零排放工艺，并未将废水中的有经济价值的物质加以回收，且需要外加药剂将废水的毒害物质去除，最终出水只能达到焦化行业回用指标。专利CN100999366采用物理

和化学处理和反渗透膜处理相结合的方法处理焦化废水，也需添加药剂，目的也不是资源回收。专利CN101012065A提供了一种从焦炉气脱硫脱氰废水中分离回收三种铵盐的方法，但该方法操作繁琐，分离效率不高，硫氰酸铵和硫代硫酸铵的收率均不高于50%，资源回收效率低，且未考虑焦化含硫废水中单质硫固体的处理。值得一提的是，专利CN1955120所提供的含硫废水的处理方法，采用膜分离技术成功分离了单质硫和副盐，浓缩液中的单质硫去反应槽或回熔硫釜提硫，前者对输送设备和管路要求较高，后者能耗大，易产生硫泡沫造成堵塔，较难连续化操作；含盐清液中的盐类硫氰酸铵和硫代硫酸铵没有分离就直接进行蒸发结晶，盐纯度不高。

关于分离结晶硫代硫酸铵和硫氰酸铵的文献，张明玉等人用活性炭蒸发脱色、减压浓缩、热过滤、冷却结晶的方法分离出硫氰酸铵，该方法需先澄清去除不溶物，不溶物去除时间长，效果差；澄清液需加热至100℃蒸发脱色1h，能耗大；结晶和母液的分离采用真空过滤，结晶中的母液含量高，产品质量差，脱色过程盐类损失多，硫氰酸铵纯度的影响因素多，收率不高，不到60%；李凤敏也做了相关的研究，利用两段结晶工艺回收硫氰酸铵，产品达工业级标准，收率只有59%，他们均只结晶提取了硫氰酸铵，对于硫代硫酸铵的回收工艺未作研究。

发明内容

本发明的目的是为了改进现有焦化含硫废水处理技术的不足，提供一种新的废水资源化处理方法，并从中回收有价值的单质硫和盐等组分，旨在结合膜分离技术将焦化含硫废水净化为纯水的同时，将单质硫磺、硫代硫酸铵、硫氰酸铵等从废水中一一分离出来。

本发明的具体技术方案为：一种焦化含硫废水的资源化处理方法，具体步骤如下：

- a)将焦化含硫废水泵入微滤或超滤膜分离器，废水中所含固体单质硫被膜截留并浓缩，经水洗纯化后得到纯硫磺；渗透液透过膜进入下道工序；
- b)将上述微滤或超滤渗透液泵入纳滤膜分离器，浓缩液经纯化干燥后得到硫代硫酸铵晶体；渗透液进入下道工序；
- c)将上述纳滤渗透液泵入反渗透膜分离器，浓缩液经纯化干燥后得到硫氰酸铵固体；渗透液为净化水。

提硫不采用常规的进熔硫釜工艺，而采取直接水洗，提高硫磺纯度和收率；为了得到更高纯度的单质硫，单质硫进行水洗纯化后，可利用有机溶剂进一步提纯，如四氯化碳、氯仿、二硫化碳等，有机溶剂经减压蒸馏后可循环使用。

步骤 b)中纯化提取硫代硫酸铵采用降温结晶法，温度范围 $-5^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ ；将步骤 a)所产生的水洗液与步骤 b)所产生结晶母液汇聚到步骤 a)所产生的渗透液中，进行微滤或超滤膜分离操作。步骤 c)中纯化提取硫氰酸铵采用降温结晶法，温度范围 $0^{\circ}\text{C}\sim 15^{\circ}\text{C}$ ；将步骤 c)所产生结晶母液汇聚到步骤 b)所产生的渗透液中，进行纳滤分离操作。

由于焦化含硫废液中的单质硫浓度为 $0.5\sim 100\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，所以步骤 a)所采用的膜孔径为 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ ，优选 $0.05\sim 0.25\mu\text{m}$ ，膜材料为陶瓷、金属或有机高分子材料，陶瓷材料为氧化铝、氧化锆或氧化钛中的一种或者几种，金属材料为不锈钢，有机高分子材料为聚偏氟乙烯或聚砜，截留并浓缩 $0.05\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 粒径范围的颗粒，既可分离出单质硫，又可浓缩富集单质硫，控制相应的操作条件，温度 $5\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，压力 $0.01\sim 0.5\text{MPa}$ ，膜面流速 $1\sim 5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，优选的操作条件为控制温度 $35\sim 55^{\circ}\text{C}$ 、压力 $0.1\sim 0.2\text{MPa}$ 、膜面流速 $3\sim 4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，使得渗透通量达到最大，且保证渗透清液中不含单质硫，随着单质硫浓缩倍数的提高，可采取提硫措施；膜过滤系统均由储料罐、泵和对应的膜元件组成。

由于纳滤膜对二价离子具有优越的截留性能，采用纳滤膜可将废水中的二价盐，即硫代硫酸铵，截留并浓缩。采用有机纳滤膜还可对含硫废水进行脱色，渗透液为硫氰酸铵，截留侧浓缩富集硫代硫酸铵，截留率 $>95\%$ ，控制膜的操作条件为：温度 $10\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，压力 $0.5\sim 2.5\text{MPa}$ ，膜面流速 $0.1\sim 5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，优选操作温度 $30\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、压力 $1.0\sim 2.0\text{MPa}$ 、膜面流速 $2\sim 4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。保证通量最大，由于不同类型的纳滤膜不耐高温，所以操作温度不应高于膜的温度耐受限；纳滤渗透液中不含二价盐，提浓后的硫代硫酸铵溶液经提取纯化过程得到固体，收率和纯度均大于 90% ，大大高于常规提盐工艺，结晶母液回到纳滤过程。所述的纳滤膜材料为有机高分子材料或无机氧化物；优选有机高分子为醋酸纤维素、磺化聚砜、磺化聚醚砜、聚酰胺、聚乙烯醇或聚哌嗪酰胺；优选无机氧化物材料为氧化铝、氧化钛、氧化锆、氧化钪。

利用反渗透膜对一价盐的截留性能，纳滤体系的渗透液进反渗透体系过滤，分离一价盐，即硫氰酸铵，渗透侧为水，截留侧为浓缩富集的硫氰酸铵，为保证

渗透通量最大且截留效果最好，膜的操作条件为：温度 5~90℃，压力 0.1~10.0MPa，进料流量 0.03~15m³·h⁻¹，提浓后的硫氰酸铵溶液经降温结晶得到固体，收率>90%，纯度>99.5%，结晶母液回到反渗透过程。

步骤 c)中所述的净化水作为去单质硫回收工段作水洗提盐用，或用于装置洗涤及硫代硫酸铵或硫氰酸铵盐洗涤等其它工段，实现无废液外排，充分利用水资源。

本发明所述的焦化含硫废水来自焦化厂、焦炉煤气厂或钢铁厂的 HPF 脱硫工艺，或者是其它产含盐废液的脱硫脱氰工艺。

有益效果：

- 1、采用膜技术分离单质硫和不同化合价的两种盐，可同时一一回收焦化含硫废水中三种有价值的物质：单质硫、硫代硫酸铵和硫氰酸铵，工艺先进，整个分离过程无需外加任何药剂，不需要加热处理，能耗低，成本低；
- 2、膜分离效果显著，回收的三种物质收率和纯度大大高于常规工艺，尤其对于固体浓度较低的废水，通过微滤或超滤膜富集固体效果最佳；对于公认的较难分离的两种盐，硫代硫酸铵和硫氰酸铵，分子量都低于纳滤膜的最小截留分子量 150，根据盐的阴离子荷电数不同，通过实验证明了纳滤膜的确具有极佳的分离效果；用反渗透膜分离出单价盐硫氰酸铵，分离效果更好；
- 3、利用整个流程实现水资源循环利用，不向外排放；
- 4、所有装置材质，均选用常规的耐腐蚀不锈钢或搪玻璃材质；
- 5、该方法是一种新型的膜分离耦合技术，是在大量实验研究的基础上探索出的最合适的组合，属纯物理分离技术范畴，能耗低，工艺简单，操作条件易控制；
- 6、本发明尤其适用于 HPF 工艺的单质硫和两种盐可同时回收，也适用于其它湿式煤气净化脱硫工艺产生的废水。

附图说明

图 1 为焦化含硫废水的资源化处理工艺流程。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步描述。

实施例 1:

焦化含硫废水 SS 为 $1.6\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 使用 $0.8\mu\text{m}$ 氧化锆陶瓷膜预处理, 控制操作条件, 温度 50°C , 压力 0.1MPa , 膜面流速 $3\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 稳定通量维持在 $1600\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 渗透清液中不含单质硫, 将浓缩倍数提高至 80 倍, 浓缩的单质硫, 水洗三次后离心, 得粒径 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 的单质硫磺; 水洗液与陶瓷膜微滤渗透液一并进入膜材料为醋酸纤维素的纳滤膜装置进行盐分离, 硫代硫酸铵浓度 $72.09\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫氰酸铵浓度 $109.05\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 控制压力 2.5MPa , 温度 48°C , 渗透液量 $60\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 硫代硫酸铵的截留率 95.6%, 浓缩液中硫代硫酸铵的浓度逐渐提高至接近溶解度时放出降温至 5°C 结晶, 得到产品纯度 90%, 收率 90%, 结晶母液返回纳滤装置, 纳滤渗透液中含硫氰酸铵 $131.02\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 透过芳香族聚酰胺反渗透膜装置, 控制压力 3MPa , 进料流量 $0.1\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 产水为纯水, 截留侧为浓缩的硫氰酸铵, 对硫氰酸铵的截留率为 95.1%, 控制温度 50°C , 待浓缩至接近溶解度 78% 时, 放出, 降温至 15°C 结晶, 产品硫氰酸铵的纯度 99%, 收率 90%, 结晶母液返回反渗透装置。最终出水电导率 $11\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$, 返回用于单质硫洗涤。

实施例 2:

焦化含硫废水 SS 为 $20\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 选用 $0.22\mu\text{m}$ 有机高分子膜预处理, 膜材料为聚偏氟乙烯, 控制操作条件, 温度 30°C , 压力 0.3MPa , 膜面流速 $4\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 稳定通量维持在 $2000\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 渗透清液中不含单质硫, 将浓缩倍数提高至 50 倍, 水洗浓缩的单质硫三次后离心, 用氯仿进一步纯化, 得单质硫粒径 $0.5\sim 5\mu\text{m}$, 水洗液离心后与渗透液一并进入纳滤装置进行盐分离, 纳滤膜材料为聚哌嗪酰胺, 此时的硫代硫酸铵浓度 $68.43\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 硫氰酸铵浓度 $106.96\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 控制压力 2.0MPa , 温度 30°C , 流量 $650\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 渗透液量 $35\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 硫代硫酸铵的截留率 96.0%, 浓缩液中硫代硫酸铵的浓度逐渐提高至接近溶解度时放出降温至 0°C 结晶, 得到产品纯度 90%, 收率 90%, 结晶母液返回纳滤装置, 纳滤渗透液中含硫氰酸铵 $126.13\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 渗透液透过材料为醋酸纤维素酯的反渗透膜装置, 控制压力 4MPa , 进料流量 $13\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, 产水为纯水, 产水量 $0.6\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, 截留侧为浓缩的硫氰酸铵, 反渗透膜对硫氰酸铵的截留率为 97.5%, 控制温度 40°C , 待浓缩至接近溶解度 74% 时, 放出, 降温至 10°C 结晶, 产品硫氰酸铵的纯度 99%, 收率 90%, 结晶母液返回反渗透装置。最终出水电导率 $9\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$, 用于单质硫洗涤。

实施例 3:

焦化含硫废水 SS 为 $34\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，使用 $0.02\mu\text{m}$ 不锈钢金属膜浓缩处理，控制操作条件，温度 20°C ，压力 0.05MPa ，膜面流速 $5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ，稳定通量维持在 $120\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，利用氯仿，溶解饱和后调控温度在水相析出单质硫磺，粒径 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ ，水洗液离心后和渗透液一并进入纳滤装置进行盐分离，纳滤膜材料为氧化铝，硫代硫酸铵浓度 $75.51\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，硫氰酸铵浓度 $109.78\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，控制压力 1.0MPa ，温度 48°C ，流量 $600\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，渗透液量 $15\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ，硫代硫酸铵的截留率 97.5% ，浓缩液中硫代硫酸铵的浓度逐渐提高至接近溶解度时放出降温至 -5°C 结晶，得到产品纯度 90% ，收率 93% ，结晶母液返回纳滤装置，纳滤渗透液中含硫氰酸铵 $123.91\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，渗透液透过反渗透装置，反渗透膜材料为壳聚糖，控制压力 2.5MPa ，进料流量 $5\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ，产水为纯水，产水量 $1.02\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ ，截留侧为浓缩的硫氰酸铵，反渗透膜对硫氰酸铵的截留率为 96% ，控制温度 30°C ，待浓缩至接近溶解度 68% 时，放出，降温至 5°C 结晶，产品硫氰酸铵的纯度 99% ，收率 90% ，结晶母液返回反渗透装置。最终出水电导率 $8\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，用于单质硫洗涤，洗涤液进入纳滤装置。

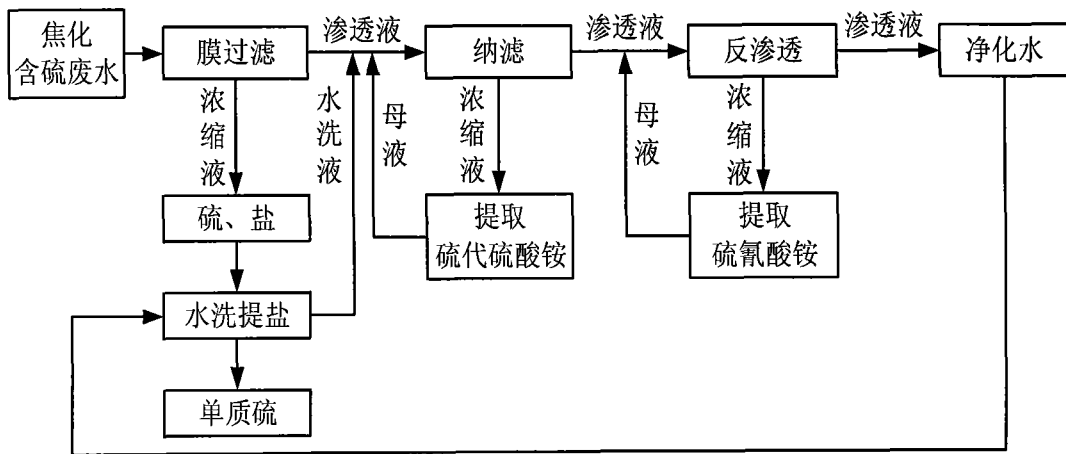


图 1