



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105664706 A

(43) 申请公布日 2016.06.15

(21) 申请号 201610034718.1

*C10K 1/20*(2006.01)

(22) 申请日 2016.01.19

*C01B 3/56*(2006.01)

(71) 申请人 北京三聚环保新材料股份有限公司

地址 100080 北京市海淀区人大北路 33 号  
大行基业大厦 9 层

(72) 发明人 高群仰 刘振义 刘玉军 刘营  
张君

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理  
有限公司 11250

代理人 李静

(51) Int. Cl.

*B01D 53/81*(2006.01)

*B01D 53/48*(2006.01)

*B01D 53/52*(2006.01)

*C10L 3/10*(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高硫容低成本脱硫剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高硫容低成本脱硫剂及其制备方法,该脱硫剂包括如下重量份数的原料:羟基氧化铁 50~95 份、无机粘结剂 1~48 份、助剂 1~50 份,其中,所述无机粘结剂为硫酸钙及其水合物和/或碱土金属氢氧化物、所述助剂为粉煤灰和/或火山灰。其制备方法,包括如下步骤:1) 将羟基氧化铁、无机粘合剂和助剂混合均匀,得到混合料;2) 向混合料中加入水混合均匀,得到待挤条料;3) 将所述待挤条料进行挤条成型,得到条状料;4) 将所述条状料自然干燥或烘干,得到脱硫剂。其成本低,硫容高,同时还具有强度高,耐水性好,使用过程中不会出现泥化板结的优点,具有很好的环境效益和经济效益。

1. 一种脱硫剂,包括如下重量份数的原料:

羟基氧化铁           50~95份

无机粘结剂           1~48份

助剂                   1~50份

其中,所述无机粘结剂为硫酸钙及其水合物和/或碱土金属氢氧化物;

所述助剂为粉煤灰和/或火山灰。

2. 根据权利要求1所述的脱硫剂,其特征在于:所述原料还包括20~40重量份数的水。

3. 根据权利要求1或2所述的脱硫剂,其特征在于:所述羟基氧化铁选自 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH、 $\delta$ -FeOOH和无定型FeOOH中的至少一种;

所述碱土金属氢氧化物为氢氧化钙。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的脱硫剂,其特征在于:所述硫酸钙的水合物为半水硫酸钙或二水硫酸钙。

5. 权利要求1-4中任一项所述的脱硫剂的制备方法,包括如下步骤:

1) 将羟基氧化铁、无机粘合剂和助剂混合均匀,得到混合料;

2) 向混合料中加入水混合均匀,得到待挤条料;

3) 将所述待挤条料进行挤条成型,得到条状料;

4) 将所述条状料自然干燥或烘干,得到脱硫剂。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:步骤1)中,所述混合是在混碾机或捏合机中进行;

所述混合的时间 $\geq 3\text{min}$ ,具体为3~45min。

7. 根据权利要求5或6所述的制备方法,其特征在于:步骤2)中,所述混合是在混碾机或捏合机中进行;

所述混合的时间 $\geq 2\text{min}$ 。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述混合的时间为2~30min。

9. 根据权利要求5-8中任一项所述的制备方法,其特征在于:步骤3)中,所述挤条成型是在螺杆挤条机或液压挤条机中进行。

10. 根据权利要求5-9中任一项所述的制备方法,其特征在于:步骤4)中,所述自然干燥或烘干的温度为0~120 $^{\circ}\text{C}$ ,时间为0.5~24h。

## 一种高硫容低成本脱硫剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于脱硫剂制备技术领域,具体涉及一种高硫容低成本脱硫剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 天然气开采、石油化工、合成氨工业、甲醇、煤制天然气、煤制油等工业中的微量硫化物会使工艺生产中所用的多种催化剂、吸附剂或溶剂中毒,腐蚀工厂设备并严重影响工厂的安全和经济生产,降低产品质量,造成重大的经济损失。而废水废气中的硫化物直接排放到外界,会造成对环境和人畜的伤害,因此需要将工业原料及废水废气中的硫化物及时地除去,才可以再进行后续的使用。

[0003] 目前大量硫化氢的脱除多使用湿法脱硫,主要的湿法脱硫工艺有栲胶法、ADA法、PDS法、HPF法、醇胺法-克劳斯、络合铁法等。少量硫化氢的脱除多使用固体脱硫剂脱除,经常使用的固体脱硫剂有活性炭脱硫剂、氧化锌脱硫剂和羟基氧化铁脱硫剂。活性炭脱硫剂为一次性产品,存在硫容偏低和脱硫时需要补氧的问题;氧化锌脱硫剂虽然脱硫精度较高,但硫容偏低且价格昂贵;羟基氧化铁的脱硫速度快、硫容高,且使用后的羟基氧化铁可以通过氧化的方式再生,从而获得循环利用。

[0004] 国内使用的羟基氧化铁产品多使用有机粘结剂作为粘结剂成型,使用有机粘结剂制备的产品存在强度低、耐水性差、使用时容易泥化板结、生产成本高等问题。

[0005] 中国专利CN101584962A公开了一种高强度的羟基氧化铁脱硫剂,所述脱硫剂由50-95wt%的无定形羟基氧化铁、0-45wt%的载体和5-50wt%的有机粘结剂组成,其中,所述载体为三氧化二铝、硅藻土、天然沸石、催化裂化废催化剂中的一种或多种,所述有机粘结剂为羧甲基纤维素钠盐、田菁粉、纤维素粉中的一种或多种,制备时只需对混合原料进行干燥后即可得到脱硫剂。上述技术中,所制备的羟基氧化铁脱硫剂适用于常温环境脱硫,脱硫剂的制备无需经过高温焙烧,只需经干燥过程即可使用,不仅提高了生产效率,而且节约了能源。此外,该技术中添加了无机材料作为载体,能够显著增强脱硫剂的强度,但载体与羟基氧化铁同为无机粉体,在混合的过程中,虽然有机粘结剂能够起到一定的结合作用,但由于在制备脱硫剂的过程中没有进行焙烧,无机材料很难与羟基氧化铁牢固地结合,因此脱硫剂容易因强压而粉碎,并且所制备的脱硫剂耐水性差,容易在潮湿的环境下因吸水而粉化。

[0006] 现有技术中也有直接将羟基氧化铁负载于载体上制备得到脱硫剂的,如:中国专利文献CN 103418230A公开了一种负载型无定形羟基氧化铁脱硫剂及其制备方法,该脱硫剂至少包括无定形羟基氧化铁和二水硫酸钙,所述无定形羟基氧化铁负载于所述二水硫酸钙上;制备方法是通过1)将七水合硫酸亚铁粉末与氢氧化钙粉末混捏进行反应,反应后对其进行成型;2)对步骤1)中得到的成型物利用含氧气体对其进行氧化,再进行干燥即可。但是存在如下问题:首先无定形羟基氧化铁负载于所述二水硫酸钙上,存在两部分,一部分负载于二水硫酸钙表面,另一部分负载于二水硫酸钙内部,但是二水硫酸钙本身致密强度大,

负载于二水硫酸钙内部的无定形羟基氧化铁很难与 $H_2S$ 接触,导致所制备得到的脱硫剂硫容降低,脱硫效率不高。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于解决现有技术中脱硫剂强度低、耐水性差且硫容低的技术问题,进而提供了一种高硫容低成本脱硫剂。

[0008] 为此,本发明采用的技术方案为,

[0009] 一种高硫容低成本脱硫剂,包括如下重量份数的原料:

[0010] 羟基氧化铁 50~95份

[0011] 无机粘结剂 1~48份

[0012] 助剂 1~50份

[0013] 其中,所述无机粘结剂为硫酸钙及其水合物和/或碱土金属氢氧化物;

[0014] 所述助剂为粉煤灰和/或火山灰。

[0015] 进一步地,包括如下重量份数的原料:

[0016] 羟基氧化铁 50~95份

[0017] 无机粘结剂 10~30份

[0018] 助剂 5~20份

[0019] 其中,所述无机粘结剂为硫酸钙及其水合物和/或碱土金属氢氧化物;

[0020] 所述助剂为粉煤灰和/或火山灰。

[0021] 上述高硫容低成本脱硫剂中,优选地,所述原料还包括20~40重量份数的水。

[0022] 优选地,所述碱土金属氢氧化物为氢氧化钙。

[0023] 优选地,所述羟基氧化铁选自 $\alpha$ - $FeOOH$ 、 $\beta$ - $FeOOH$ 、 $\gamma$ - $FeOOH$ 、 $\delta$ - $FeOOH$ 和无定型 $FeOOH$ 中的至少一种。

[0024] 优选地,所述硫酸钙的水合物为半水硫酸钙或二水硫酸钙。

[0025] 本发明还提供了上述高硫容低成本脱硫剂的制备方法,包括如下步骤:

[0026] 1)将羟基氧化铁、无机粘合剂和助剂混合均匀,得到混合料;

[0027] 2)向混合料中加入水混合均匀,得到待挤条料;

[0028] 3)将所述待挤条料进行挤条成型,得到条状料;

[0029] 4)将所述条状料自然干燥或烘干,得到脱硫剂。

[0030] 上述制备方法中,步骤1)中,所述混合是在混碾机或捏合机中进行;

[0031] 所述混合的时间 $\geq 3\text{min}$ ,优选地,所述混合的时间为3~45min。

[0032] 优选地,所述羟基氧化铁选自 $\alpha$ - $FeOOH$ 、 $\beta$ - $FeOOH$ 、 $\gamma$ - $FeOOH$ 、 $\delta$ - $FeOOH$ 和无定型 $FeOOH$ 中的至少一种,最优选为无定型 $FeOOH$ 。

[0033] 优选地,所述无机粘合剂为硫酸钙及其水合物和/或氢氧化钙;

[0034] 优选地,所述助剂为粉煤灰和/或火山灰。

[0035] 优选地,所述硫酸钙的水合物为半水硫酸钙或二水硫酸钙。

[0036] 上述制备方法中,步骤2)中,所述混合是在混碾机或捏合机中进行;

[0037] 所述混合的时间 $\geq 2\text{min}$ ,优选地,所述混合的时间为2~30min。

[0038] 上述制备方法中,步骤3)中,所述挤条成型是在螺杆挤条机或液压挤条机中进行。

[0039] 上述制备方法中,步骤4)中,所述自然干燥或烘干的温度为0~120℃,时间为0.5~24h。

[0040] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0041] 1)本发明所提供的高硫容低成本脱硫剂,通过选择粉煤灰和/或火山灰作为助剂、硫酸钙及其水合物和/或氢氧化钙作为无机粘结剂、羟基氧化铁作为主脱硫活性成分,通过粉煤灰和/或火山灰与碱土金属氢氧化物发生反应形成水硬胶凝性能的化合物,增强了脱硫剂强度以及其耐水性,使用过程中不会出现泥化板结;进一步,硫酸钙的加入起到对脱硫剂固化的作用,进一步增加了脱硫剂强度以及其耐水性;

[0042] 同时,选择粉煤灰和/或火山灰作为助剂,因为其具有很多孔径结构,且粒径小,比表面积大,其分布于脱硫剂内部相当于在脱硫剂内部营造了无数的通道,利于含硫气体通过该通道进入脱硫剂内部,与脱硫剂内部的主活性成分羟基氧化铁进行成分接触反应,提高了脱硫剂的硫容;再进一步,粉煤灰和火山灰本身也含有一些脱硫物质(如CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),能进一步脱除含硫气体中的硫,提高脱硫剂的硫容;

[0043] 选择硫酸钙及其水合物和/或氢氧化钙本身可以作为辅助的脱硫活性点,辅助增强脱硫剂的硫容。

[0044] 2)本发明所提供的高硫容低成本脱硫剂,通过选择廉价的硫酸钙及其水合物和/或氢氧化钙,以及固体废弃物粉煤灰和火山灰作为脱硫剂的助剂,降低了脱硫剂的制备成本,实现了废弃物的利用,避免粉煤灰和火山灰散布于空气中,造成雾霾,污染大气环境,具有很好的环境效益和经济效益。

[0045] 3)本发明所提供的高硫容低成本脱硫剂,通过限定羟基氧化铁为50~95份、无机粘结剂为1~48份、助剂为1~50份,使各组分之间起到很好的协同配合作用,保证脱硫剂的强度、耐水性以及硫容达到最佳。

[0046] 4)本发明所提供的高硫容低成本脱硫剂,无需有机粘结剂,从而避免了有机粘结剂在长时间存放的过程中会存在发霉变质;在使用过程中,如果原料气中含有较多水蒸气,长时间的使用也会造成脱硫剂的强度下降。

[0047] 5)本发明所提供的高硫容低成本脱硫剂的制备方法,通过将羟基氧化铁、无机粘合剂和助剂混合均匀,得到混合料,使各组分充分均匀地分散于脱硫剂中;再通过加水混合均匀,得到待挤条料,并将其挤条成型,得到条状料,自然干燥或烘干,即得到高硫容低成本脱硫剂,自然干燥或烘干控制在120℃下,同时无需焙烧,避免了硫酸钙失去结晶水,以及羟基氧化铁在高温下变性生成其他金属氧化物(如磁性氧化铁红)而导致脱硫效率下降。

[0048] 6)本发明所提供的高硫容低成本脱硫剂的制备方法,通过在混碾机或捏合机中进行混合,并且在步骤1)中限定混合的时间≥3min、在步骤2)中限定混合的时间≥2min,并在螺杆挤条机或液压挤条机中进行挤压成型,使各组分充分均匀地分散于脱硫剂中,起到各组分之间的协同配合作用,使脱硫剂整体性能均一稳定,避免后续脱硫过程中脱硫剂整体性能不均一稳定,不能起到有效的协同配合作用,降低了脱硫剂的硫容;同时增强了脱硫剂的机械强度,使各组分之间牢固地结合,不会在脱硫过程中破损损失,造成脱硫剂成本增加。

[0049] 7)本发明所提供的高硫容低成本脱硫剂,能有效适合高含水汽的原料气如天然气、油田伴生气、页岩气、沼气、合成气的脱硫净化,脱硫效率高。

### 具体实施方式

[0050] 下述各个实施例和对比例中所述脱硫剂的硫容的测试方法如下:将1g脱硫剂装入脱硫装置中,在常压下-5-45℃进行测定,向脱硫装置进气口输入含40000ppmH<sub>2</sub>S的气体,并通过国产WDL-94微量硫分析仪测定脱硫装置出气口的H<sub>2</sub>S含量,当出气口的气体中H<sub>2</sub>S的含量达到1ppm时,停止进气,由于进气中含有的H<sub>2</sub>S会对计量仪器造成腐蚀,因此记录出气口的气体体积V,并按照如下公式进行计算:

$$[0051] \quad \text{硫容} = \frac{V}{96\%} \times 4\% \times \frac{32}{22.4} \times 100\%$$

[0052] 下述各个实施例和对比例中所述脱硫剂的径向抗压碎力的测试方法如下:采用国产ZOJ-II智能颗粒强度试验机进行测试,并按照HG/T2782标准进行测试和计算得到径向抗压碎力。

[0053] 实施例1、

[0054] 1)将1000g羟基氧化铁,100g火山灰,100g粉煤灰,100g氢氧化钙放入混碾机中混碾30min后停止混碾,得到混合料;

[0055] 2)向上述混合料中加入400g水,混碾10min;混碾好的待挤条料进螺杆挤条机挤条,得到直径为3.8mm-4.2mm的条状料,将条状料于60℃下烘干,干燥时间8h,即得到高硫容低成本脱硫剂A,测定脱硫剂A的硫容为45%,径向抗压碎力为89N/cm。

[0056] 实施例2、

[0057] 1)将1500g羟基氧化铁,50g火山灰,200g粉煤灰,200g硫酸钙放入混碾机中混碾10min后停止混碾,得到混合料;

[0058] 2)向上述混合料中加入550g水,混碾15min;混碾好的待挤条料进液压挤条机挤条,得到直径为3.8mm-4.2mm的条状料,将条状料于110℃下烘干,干燥时间2h,即得到高硫容低成本脱硫剂B,测定脱硫剂B的硫容为42%,径向抗压碎力为135N/cm。

[0059] 实施例3、

[0060] 1)将1000g羟基氧化铁,300g粉煤灰,100g半水硫酸钙,放入混碾机中混碾35min后停止混碾,得到混合料;

[0061] 2)向上述物料中加入350g水,混碾20min;混碾好的待挤条料进螺杆挤条机挤条,得到直径为3.8mm-4.2mm的条状料,将条状料于10℃下烘干,干燥时间24h,得到高硫容低成本脱硫剂C,测定脱硫剂C的硫容为36%,径向抗压碎力为125N/cm。

[0062] 实施例4、

[0063] 1)将800g羟基氧化铁,200g火山灰,100g二水硫酸钙,放入混碾机中混碾3min后停止混碾,得到混合料;

[0064] 2)向上述混合料中加入350g水,混碾30min;混碾好的待挤条料进液压挤条机挤条,得到直径为3.8mm-4.2mm的条状料,将条状料于80℃下烘干,干燥时间6h,即得到高硫容低成本脱硫剂D,测定脱硫剂D的硫容为35%,径向抗压碎力为88N/cm。

[0065] 实施例5、

[0066] 1)将1000g羟基氧化铁,950g火山灰,50g粉煤灰,200g半水硫酸钙放入混碾机中混碾25min后停止混碾,得到混合料;

[0067] 2)向上述混合料中加入600g水,混碾18min;混碾好的待挤条料进螺杆挤条机挤条,得到直径为3.8-4.2mm的条状料,将条状料于120℃下烘干,干燥时间0.5h,即得到高硫容低成本脱硫剂E,测定脱硫剂E的硫容为32%,径向抗压碎力为185N/cm。

[0068] 实施例6、

[0069] 1)将1000g羟基氧化铁,50g火山灰,900g粉煤灰,300g硫酸钙,50g半水硫酸钙,放入混碾机中混碾8min后停止混碾,得到混合料;

[0070] 2)向上述混合料中加入650g水,混碾25min;混碾好的待挤条料进液压挤条机挤条,得到直径为3.8-4.2mm的条状料,将条状料于30℃下烘干,干燥时间12h,即得到高硫容低成本脱硫剂F,测定脱硫剂F的硫容为30%,径向抗压碎力为178N/cm。

[0071] 实施例7、

[0072] 1)将1000g羟基氧化铁,500g火山灰,500g粉煤灰,50g硫酸钙,400g氢氧化钙放入混碾机中混碾45min后停止混碾,得到混合料;

[0073] 2)向上述混合料中加入700g水,混碾8min;混碾好的待挤条料进螺杆挤条机挤条,得到直径为3.8-4.2mm的条状料,将条状料于50℃下烘干,干燥时间9h,即得到高硫容低成本脱硫剂G,测定脱硫剂G的硫容为28%,径向抗压碎力为165N/cm。

[0074] 实施例8、

[0075] 1)将1000g羟基氧化铁,100g火山灰,100g氢氧化钙放入混碾机中混碾30min后停止混碾,得到混合料;

[0076] 2)向上述混合料中加入400g水,混碾10min;混碾好的待挤条料进螺杆挤条机挤条,得到直径为3.8mm-4.2mm的条状料,将条状料于60℃下烘干,干燥时间8h,即得到高硫容低成本脱硫剂A,测定脱硫剂A的硫容为38%,径向抗压碎力为78N/cm。

[0077] 实施例9、

[0078] 1)将800g羟基氧化铁,200g火山灰,200g二水硫酸钙,400g氢氧化钙,放入混碾机中混碾10min后停止混碾,得到混合料;

[0079] 2)向上述混合料中加入500g水,混碾30min;混碾好的待挤条料进液压挤条机挤条,得到直径为3.8mm-4.2mm的条状料,将条状料于80℃下烘干,干燥时间5h,即得到高硫容低成本脱硫剂D,测定脱硫剂D的硫容为34%,径向抗压碎力为96N/cm。

[0080] 对比例1、

[0081] 1)将1000g羟基氧化铁,100g氢氧化钙放入混碾机中混碾30min后停止混碾,得到混合料;

[0082] 2)向上述混合料中加入400g水,混碾10min;混碾好的待挤条料进液压挤条机挤条,得到直径为3.8-4.2mm的条状料,将条状料于60℃下烘干,干燥时间8h,即得到高硫容低成本脱硫剂A,测定脱硫剂A的硫容为34%,径向抗压碎力为35N/cm。

[0083] 对比例2、

[0084] 1)将1000g羟基氧化铁,100g火山灰,100g粉煤灰,放入混碾机中混碾30min后停止混碾,得到混合料;

[0085] 2)向上述混合料中加入400g水,混碾10min;混碾好的待挤条料进螺杆挤条机挤条,得到直径为3.8-4.2mm的条状料,将条状料于60℃下烘干,干燥时间8h,即得到高硫容低成本脱硫剂A,测定脱硫剂A的硫容为31%,径向抗压碎力为28N/cm。

[0086] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。