



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103342373 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201310227630. 8

JP S6041005 B2, 1985. 09. 13, 说明书全文 .

(22) 申请日 2013. 06. 08

CN 101966996 A, 2011. 02. 09, 说明书全文 .

CN 101531416 A, 2009. 09. 16, 说明书全文 .

(73) 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市万柏林区迎泽西大街 79 号

审查员 陈浮

(72) 发明人 张永发 陈攀 李珍珍 李国强
田波 王兆文 石玉良 孙亚玲

(74) 专利代理机构 太原科卫专利事务所 (普通
合伙) 14100

代理人 戎文华

(51) Int. Cl.

C01C 3/20(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102502709 A, 2012. 06. 20, 说明书全文 .

CN 102976361 A, 2013. 03. 20, 说明书全文 .

CN 101125644 A, 2008. 02. 20, 说明书全文 .

SU 829564 A1, 1981. 05. 17, 说明书全文 .

JP S55126531 A, 1980. 09. 30, 说明书全文 .

CN 101985359 A, 2011. 03. 16, 说明书全文 .

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法

(57) 摘要

一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法, 将由焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐, 在常温常压下将一定量硫氰酸铵盐溶于一定量去离子水, 加入相应质量的 AW 脱色剂, 搅拌过滤, 再将滤液加热蒸发结晶, 获得脱色后的硫氰酸铵盐。本方法相对于物理吸附的方法, 脱色彻底, 无加热过程, 降低了能耗。

1. 一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法, 其所述方法的实现方案如下:

由焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐粗产品, 在常温常压下, 按硫氰酸铵盐与 AW 脱色剂的质量比为 10 : 3—10 : 4 的比例, 将硫氰酸铵盐溶入去离子水中, 再加入 AW 脱色剂, 搅拌 10min, 过滤, 再将滤液加热、蒸发、结晶, 获得脱色后的硫氰酸铵盐产品;

所述 AW 脱色剂为一种工段废水, 具体是由氢元素、碳元素、氮元素、氧元素和硫元素的质量比为 123.1:2.1:168.3:701.7:4.8~125.2:4.3:212.7:648.2:9.6 构成。

一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种焦化脱硫废液提取物的脱色方法,进一步地说,是一种对从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法。

背景技术

[0002] 在炼焦过程中,煤中约 30%~35% 的硫转化为硫化氢等硫化物,其余的硫分进入焦炭。硫化氢与氨气和氰化氢一起形成煤气中的杂质,它们的存在不仅会严重危害人们的身体健康,腐蚀设备,而且燃烧产物还会污染环境;如果作为合成气,还会引起催化剂的中毒;同时各种工业炉和火焰切割器对焦炉煤气中的含硫量也有一定的要求,所以焦炉煤气在使用以前必须进行脱硫脱氰。国内焦化厂一般采用 HPF 脱硫脱氰工艺。HPF 法是国内自行开发的脱硫工艺,因该法具有设备简单、操作稳定、脱硫效率高、流程短、一次性投资少和运行成本低等特点,在许多焦化企业得到推广应用。由脱硫过程可知,脱硫循环液中含有硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵等盐,当它们积累到 250g/L 时会使脱硫效率严重下降,为保证脱硫过程持续高效的进行,必须引出一部分废液,进而补充新鲜的脱硫液,因此产生了大量的脱硫废液。国内大部分焦化厂将脱硫废液配入炼焦煤中进行处理,但对设备腐蚀大,污染环境,更严重的是硫在系统内循环,会加大脱硫装置的处理负荷,降低脱硫效率,这对于盐类的脱除提出了迫切的需要。

[0003] 硫氰酸铵应用范围广泛,无机工业中用于制造氰化物、硫氰酸盐和用作生产双氧水的辅助材料;有机工业用作聚合材料的催化剂;医药工业用于抗生素生产中合成和分离工艺等。硫代硫酸铵和硫酸铵可直接用作农业氮肥。将焦化脱硫废液中硫氰酸铵与另外两种盐分离,作为两种化工产品出售,在减少焦化脱硫废液污染的同时还可提高焦化企业的经济效益。

[0004] 现有技术可将硫氰酸铵与另外两种盐提纯并分离。但焦化脱硫废液中含有双核酞菁钴磺酸氨(PDS)、硫酸亚铁和对苯二酚等脱硫催化剂,这些催化剂及脱硫废液中含有稀键、羧基、酰胺基、磺酰胺基、硝基和金属杂质离子等生色基团,并且含有 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-OR$ 、 $-OH$ 和 $-SH$ 等助色基团,其相互作用使得脱硫废液所得的硫氰酸铵盐带有明显的颜色,同时也降低了硫氰酸铵纯度,使获得的硫氰酸铵的纯度和色泽无法达到相关的标准。由于生色基团和助色基团会随着中间反应,进入到硫氰酸铵盐的下游产品,使得硫氰酸铵下游产品也带有颜色,影响了脱硫废液中硫氰酸铵盐在其他领域的运用,限制了市场,所以必须对硫氰酸铵盐进行脱色处理。

[0005] 目前,国内主要采用活性炭脱色法先对焦化脱硫废液进行脱色,再提取硫氰酸铵等盐产品。而废液中的一些金属离子,如亚铁离子等,这些离子不容易被活性炭吸附脱除。有的活性炭脱色法需要加入助脱色剂,在处理过程中会带入一些杂质离子,虽然杂质离子的含量低,但是会严重影响产品的颜色和纯度,导致产品质量下降。如公开号为:CN101531416 公开了“一种焦化脱硫废液脱色助剂及其制备、使用方法”,介绍了一种采用螯合剂,沉淀剂,消泡剂辅助活性炭脱色的方法。此种方法助脱色剂的基本组成和重量分数

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。其中螯合剂为柠檬酸钠、乳酸、焦磷酸、乙二胺四乙酸钠盐或铵盐中的任何一种；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；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。在不断搅拌下，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，最后复配得到焦化脱硫废液助脱色剂。采用这种方法脱色，助脱色剂组成及其繁多，而且制备过程繁琐，引入助脱色剂会带入大量的杂质基团。部分杂质基团与原有基团会相互作用，如沉淀剂中硫离子与硫氰酸铵盐中铵离子会产生双水解作用，加入时会有氨气及硫化氢气有毒体放出。部分杂质基团会在结晶过程中进入硫氰酸铵产品，如水溶性膦酸盐，结晶时会留在硫氰酸铵盐中，影响其纯度。

[0006] 公开号为 CN 102502709 A 和 CN 102126732 A 的专利申请中，公开了“一种焦化脱硫废液提取副盐的方法”和“一种从焦化脱硫废液中提取硫氰酸铵的方法”，其中介绍了采用加入活性炭，高温下搅拌对脱硫废液的脱色方法。采用活性炭脱色方法，先将脱硫废液打入脱色釜中，每吨废液需加入 30-50 千克活性炭，控制脱色釜真空度 0.01—0.1Mpa，温度为：60-90 度，加热时间为 0.5—6.5 小时。活性炭的市场价在每吨 6000-9000 元，完成对每吨脱硫废液脱色，活性炭消耗将在 180-450 元，每次使用过后，活性炭活性都有降低，需要用清水清洗并高温再生提高其活化效率，使用三次后需用新的活碳。将活性炭加入脱硫废液进行加热、搅拌脱色方法，存在如下不足：活性炭属于物理吸附，吸附时间长，不仅对有色物质有吸附作用，对硫氰酸铵也有一定的吸附，会造成产品的损失；洗涤被活性炭吸附的硫氰酸铵会使用大量的水，洗涤水处理困难；吸附脱色需要保持较高的温度，能耗高；活性炭吸附脱色法脱色并不彻底，脱色后硫氰酸铵盐放置后会有一定程度的变色；活性炭使用次数有限，成本高，活性炭再生会增加能耗。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种焦化脱硫废液中硫氰酸铵盐的脱色方法，用以解决现有技术中助脱色剂辅助活性炭脱色引入杂质而导致纯度降低，同时带来副反应的问题。

[0008] 为实现上述目的，本发明所采用的技术方案如下：

[0009] 一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法，其所述方法的实现方案如下：

[0010] 由焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐粗产品，在常温常压下，按硫氰酸铵盐与 AW 脱色剂的质量比为 10 : 3—10 : 4 的比例，将硫氰酸铵盐溶入去离子水中，再加入 AW 脱色剂，搅拌 10min，过滤，再将滤液加热、蒸发、结晶，获得脱色后的硫氰酸铵盐产品。

[0011] 其中，所述 AW 脱色剂是由氢元素、碳元素、氮元素、氧元素和硫元素的质量比为 12 : 3.1 : 2.1 : 168.3 : 701.7 : 4.8~125.2 : 4.3 : 212.7 : 648.2 : 9.6 构成。

[0012] 本发明上述方法通过探究硫氰酸铵盐中生色基团和助色基团的相互作用机理，以及对其中金属离子的分析，采用一种化学反应的方法脱除硫氰酸铵盐的颜色。其原理是基于脱色剂对金属离子的沉淀作用，以及脱色剂对生色基团和助色基团的络合作用，从硫氰酸铵中去除了金属离子，消除了生色基团和助色基团之间的相互作用，从而达到脱除颜色，

去除杂质离子的目的。

[0013] 本发明采用如上技术方案,解决了硫氰酸铵盐脱色过程中,脱色时间长,脱色成本高,脱色不彻底,助脱色剂的成分复杂,制备过程繁琐,助脱色剂会带来副反应以及影响硫氰酸铵盐产品纯度,脱色能耗高这些具体技术问题。

[0014] 与现有技术相比,本方法不使用活性炭,不需要助脱色剂辅助脱色,脱色彻底,无加热过程,不仅降低了成本,而且消除了环境污染,另外 AW 脱色剂中的离子对于硫氰酸铵盐不属于杂质离子,不存在影响纯度的问题。

具体实施方式

[0015] 下面对本发明的具体实施方式作出进一步的说明。

[0016] 实施一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法,该脱色方法是取 1000g 从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵,常温、常压下按照 1 : 2 的质量比溶于蒸馏水中,按硫氰酸铵与 AW 脱色剂的质量比为 10 :3 的比例,加入相应质量的 AW 脱色剂,AW 脱色剂为一种工段废水,AW 脱色剂中氢元素,碳元素,氮元素,氧元素,硫元素的质量比为:

[0017] 123. 1:2. 1:168. 3:701. 7:4. 8~125. 2:4. 3:212. 7:648. 2:9. 6。搅拌 10min, 过滤,将滤液加热蒸发结晶得到硫氰酸铵脱色后盐产品。

[0018] 对于硫氰酸铵盐产品的检测方法,采用 GB 660—92 所规定的技术要求、试验方法及检验规则。

[0019] 本具体实施方式所采用的用溶剂萃取法从脱硫废液中提取的硫氰酸铵,主要组成如下:

[0020] 饱和水溶液 pH :5. 0

[0021] 硫氰酸铵纯度 :96. 43%

[0022] 硫代硫酸铵纯度 :小于 0. 1%

[0023] Fe^{2+} :2. 7g/50g

[0024] 颜色 :深红色

[0025] 水不溶物 :2g/50g

[0026] 灼烧残渣质量分数 :0. 87%

[0027] 本具体实施方式所采用的用分步结晶法从脱硫废液中提取的硫氰酸铵,主要组成如下:

[0028] 饱和水溶液 pH :5. 0

[0029] 硫氰酸铵纯度 :94. 23%

[0030] 硫代硫酸铵纯度 :3. 20%

[0031] Fe^{2+} :2. 3g/50g

[0032] 颜色 :深红色

[0033] 水不溶物 :0. 3g/50g

[0034] 灼烧残渣质量分数 :0. 85%

[0035] 下面通过实施例对本发明的具体实施方式作出进一步的说明。

[0036] 实施例 1

[0037] 实施一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法,该脱色方法是采用

溶剂萃取法从脱硫废液中提取的硫氰酸铵 1000g, 常温常压下, 溶于 2000g 蒸馏水中, 加入 AW 脱色剂 300g, 搅拌 10min 过滤, 将滤液加热蒸发结晶得到硫氰酸铵脱色产品。硫氰酸铵脱色前后对比, 从脱色前暗红棕色, 变为了脱色后亮白色; 放置干燥的空气中 48h 后, 颜色无明显变化; 水溶液由脱色前红棕色且浑浊, 变为了脱色后澄清透明略带淡红色; 采用 GB 660—92 所规定的技术要求、试验方法及检验规则检测硫氰酸铵纯度从脱色前 96.43% 上升到了脱色后 99.02%; 硫氰酸铵产品水不溶物小于 0.005%, 水溶液 pH 值为 6.0, 灼烧残渣质量分数小于 0.15%。

[0038] 实施例 2

[0039] 实施一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法, 该脱色方法是采用溶剂萃取法从脱硫废液中提取的硫氰酸铵 1000g, 常温常压下, 溶于 2000g 蒸馏水中, 加入 AW 脱色剂 250g, 搅拌 10min 过滤, 将滤液加热蒸发结晶得到硫氰酸铵脱色后产品。硫氰酸铵脱色前后对比, 从脱色前暗红棕色, 变为了脱色后亮白色; 放置干燥的空气中 48h 后, 颜色无明显变化; 水溶液由脱色前红棕色且浑浊, 变为了脱色后澄清透明略带淡红色; 采用 GB 660—92 所规定的技术要求、试验方法及检验规则检测硫氰酸铵纯度从脱色前 96.43% 上升到了脱色后 98.59%; 硫氰酸铵产品水不溶物小于 0.01%, 水溶液 pH 值为 5.0, 灼烧残渣质量分数小于 0.15%。

[0040] 实施例 3

[0041] 实施一种从焦化脱硫废液中提取的硫氰酸铵盐的脱色方法, 该脱色方法是采用分步结晶法从脱硫废液中提取的硫氰酸铵 1000g, 常温常压下, 溶于 2000g 蒸馏水中, 加入 AW 脱色剂 300g, 搅拌 10min 过滤, 将滤液加热蒸发结晶得到硫氰酸铵脱色产品。硫氰酸铵脱色前后对比, 从脱色前暗红棕色, 变为了脱色后亮白色; 放置干燥的空气中 48h 后, 颜色无明显变化; 水溶液由脱色前红棕色且浑浊, 变为了脱色后澄清透明略带淡红色; 采用 GB 660—92 所规定的技术要求、试验方法及检验规则检测硫氰酸铵纯度从脱色前 94.23% 上升到了脱色后 96.34%; 硫氰酸铵产品水不溶物小于 0.01%, 水溶液 pH 值为 6.0, 灼烧残渣质量分数小于 0.15%。

[0042] 对比例实施例 4

[0043] 取采用溶剂萃取法从脱硫废液中提取的硫氰酸铵 1000g, 常温常压下, 溶于 2000g 蒸馏水中。采用活性炭脱色方法, 加入活性炭 30g, 控制真空度 0.05Mpa, 控制温度 80 度, 搅拌脱色 4.0h, 将溶液过滤, 对滤液进行蒸发结晶得到硫氰酸铵经活性炭脱色后产品。脱色前后, 硫氰酸铵从脱色前暗红棕色, 变为了脱色后淡黄色; 放置干燥的空气中 24h, 颜色有所变化, 放置 48h, 颜色略有泛红, 48h 后颜色无明显变化; 脱色前水溶液红棕色且浑浊, 脱色后放置 48h 硫氰酸铵水溶液淡红色并含有少量絮状物; 采用 GB 660—92 所规定的技术要求、试验方法及检验规则检测硫氰酸铵纯度从脱色前 96.43% 上升到了脱色后 97.80%, 放置 48h 后硫氰酸铵浓度变为 97.10%; 放置 48h 后硫氰酸铵产品水不溶物小于 0.01%, 水溶液 pH 值为 6.0, 灼烧残渣质量分数小于 0.15%, 48h 后各项指标无明显变化。

[0044] 对比例实施例 5

[0045] 取太原理工大学煤科学与技术教育部重点实验室采用溶剂萃取法从脱硫废液中提取的硫氰酸铵 1000g, 常温常压下, 溶于 2000g 蒸馏水中。采用助脱色剂辅助活性炭脱色方法, 加入 30g 活性炭和 150g 助脱色剂; 脱色剂的基本组成和重量分数为: 螯合剂: 20 份,

沉淀剂 :20 份,消泡剂 :4 份,膦酸盐 :3 份 ;其中螯合剂为乙二胺四乙酸铵盐 ;消泡剂是聚氧丙烯甘油醚 ;膦酸盐为氨基三甲叉膦酸铵盐 ;在不断搅拌下,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,最后复配得到焦化脱硫废液助脱色剂。保持真空度 0.06Mpa,保持温度 90 度,搅拌脱色 1h,关闭加热后,保持搅拌冷却 3h。将混合溶液过滤,对滤液蒸发结晶,得到硫氰酸铵经助脱色剂辅助活性炭脱色后产品。脱色前后,从脱色前暗红棕色,变为了脱色后的亮白色 ;放置干燥的空气中 48h 后,颜色无明显变化 ;水溶液由脱色前红棕色且浑浊,变为了脱色后澄清透明略带淡红色,用 GB 660—92 所规定的技术要求、试验方法及检验规则检测硫氰酸铵纯度从脱色前 96.43% 下降到了脱色后 95.80% ;硫氰酸铵产品水不溶物小于 0.005%,水溶液 pH 值为 5.0,灼烧残渣质量分数小于 0.15%。