



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109663473 B

(45) 授权公告日 2021.07.27

(21) 申请号 201710967233.2

(22) 申请日 2017.10.17

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109663473 A

(43) 申请公布日 2019.04.23

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 266071 山东省青岛市市南区延安三路218号

专利权人 中国石油化工股份有限公司青岛
安全工程研究院

(72) 发明人 闫柯乐 肖安山 朱胜杰 张红星
胡绪尧 邹兵

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限公司 11283

代理人 王崇

(51) Int.Cl.

B01D 53/52 (2006.01)

B01D 53/83 (2006.01)

B01D 53/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107081041 A, 2017.08.22

CN 102500323 A, 2012.06.20

CN 105312032 A, 2016.02.10

CN 105688645 A, 2016.06.22

CN 105833842 A, 2016.08.10

US 2015144831 A1, 2015.05.28

US 2014186248 A1, 2014.07.03

审查员 王雪蕊

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

高效清除硫化氢气体的捕消干粉及制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高效清除硫化氢气体的捕消干粉及制备方法,主要解决现有技术中硫化氢清除率低、易造成二次污染的问题。本发明通过采用一种高效清除硫化氢气体的捕消干粉,由颗粒活性炭、改性剂、促进剂、调节剂组成,所述改性剂由可溶性铁盐、可溶性铜盐、可溶性锌盐以质量比1~10:1~10:1~10组成;所述促进剂为由四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基硫酸氢铵中的至少一种;所述调节剂为 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 中的至少一种;相对于所述经烘干后颗粒状活性炭的量,改性剂的加入量为1%~5%,促进剂的加入量为0.01%~0.1%,调节剂的加入量为0.01%~0.05%的技术方案较好地解决了上述问题,可用于硫化氢气体的捕消中。

1. 一种高效清除硫化氢气体的捕消干粉, 由颗粒活性炭、改性剂、促进剂、调节剂组成, 所述改性剂由可溶性铁盐、可溶性铜盐、可溶性锌盐以质量比1~10:1~10:1~10组成; 所述促进剂为由四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基硫酸氢铵中的至少一种; 所述调节剂为 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 中的至少一种; 相对于经烘干后颗粒状活性炭的量, 改性剂的加入量为1%~5%, 促进剂的加入量为0.01%~0.1%, 调节剂的加入量为0.01%~0.05%。

2. 根据权利要求1所述高效清除硫化氢气体的捕消干粉, 其特征在于可溶性铁盐为 $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ 中的至少一种; 可溶性铜盐为 $CuCl_2$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 、 $CuSO_4$ 中的至少一种; 可溶性锌盐为 $ZnCl_2$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、 $ZnSO_4$ 中的至少一种。

3. 一种高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法, 包括如下步骤:

(1) 以颗粒活性炭作为捕消基体材料, 在一定温度下水洗一段时间后, 高温下加热烘干;

(2) 将烘干后的所述颗粒活性炭与溶剂混合, 调节实验温度, 加入改性剂和促进剂, 搅拌反应;

(3) 搅拌反应结束后, 停止加热, 降温后加入调节剂, 搅拌反应;

(4) 步骤(3)的搅拌反应结束后, 对反应产物抽滤, 并用溶剂冲洗;

(5) 将步骤(4)中得到的反应产物干燥, 研磨粉碎并筛分为一定粒度的干粉, 得到硫化氢捕消干粉。

4. 根据权利要求3所述高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法, 其特征在于步骤(1)水洗温度为40℃~60℃, 水洗时间为2h~5h, 烘干温度为100℃~120℃, 烘干时间为8h~12h。

5. 根据权利要求3所述高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法, 其特征在于溶剂为去离子水、自来水和/或中水。

6. 根据权利要求3所述高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法, 其特征在于相对于经烘干后颗粒活性炭的量, 溶剂加入量为150%~300%。

7. 根据权利要求3所述高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法, 其特征在于步骤(2)中实验温度为50℃~70℃, 搅拌时间为6h~10h。

8. 根据权利要求3所述高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法, 其特征在于步骤(3)中的搅拌时间为4h~6h, 降至室温后加入调节剂。

9. 根据权利要求3所述高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法, 其特征在于步骤(5)中的干燥温度为120℃~150℃, 干燥时间为12h~24h。

10. 根据权利要求3所述高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法, 其特征在于得到的硫化氢捕消干粉呈粉末状, 粒径为5 μm ~15 μm , 比表面积为600m²/g~1100m²/g。

高效清除硫化氢气体的捕消干粉及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高效清除硫化氢气体的捕消干粉及制备方法。

背景技术

[0002] 硫化氢气体在常温常压下为具有臭鸡蛋味的无色有毒气体,是一种常见的感知恶臭污染物,长期接触硫化氢会威胁人的身体健康,在《恶臭污染物排放标准》中,硫化氢是被严格限制排放的污染物之一。硫化氢通常来源于炼油厂、天然气净化厂、石油化工厂、煤气净化厂、氮肥厂、冶炼厂、造纸厂、印染厂、制革厂、农药厂等行业。在气体中存在硫化氢会产生种种有害的影响,如石油天然气管道,由于硫化氢酸性的长期腐蚀而破裂;还有,在合成氨工业中,硫化氢的存在使得工业催化剂中毒,被认为是合成氨工业的“癌细胞”。同时,若硫化氢发生泄漏后,低浓度时具有一种类似臭鸡蛋的气味;高含量时嗅觉神经很快被麻痹,无气味,难发觉,吸入少量高浓度硫化氢可短时间致命。因硫化氢气体泄漏导致的中毒事件时有发生,2003年曾发生在重庆的特大井喷事故中,由于缺乏有效的硫化氢泄漏处置方法以及应急救援措施,导致近250人死亡,4000多人中毒,近10万人疏散,损失不可估量。

[0003] 目前应对硫化氢泄漏的主要是采用通风、消防水喷淋的方法,但该种方法下硫化氢的威胁依然存在,并且产生大量含硫化氢废水。中国专利CN103949140A《硫化氢泄漏应急捕消干粉及其生产方法》中涉及一种硫化氢应急捕消干粉及其生产方法,主要包括质量分数为65%~99%捕消剂、0.5%~15%防潮剂、0.5%~20%添加剂等,但该类型捕消干粉制备过程复杂,操作繁琐,且其清除硫化氢效率低。中国专利CN201510669690《一种硫化氢吸收剂的制备方法》公开了一种硫化氢气体吸收剂的制备方法,主要包括质量含量为70%~90%的粉体物料和5%~45%的水溶性物料,将所述粉体物料、水溶性物料依次加入到水中,在20℃~100℃下混合搅拌,反应至成糊状,经烘干、造粒制得所述硫化氢吸收剂。该专利提出的制备方法操作复杂、繁琐耗时,制得的吸收剂清除效率不高,且吸收后的固体粉末易造成二次污染。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题之一是现有技术中硫化氢清除率低、易造成二次污染的问题,提供一种新的高效清除硫化氢气体的捕消干粉,具有硫化氢清除率高、不易造成二次污染的优点。本发明所要解决的技术问题之二是提供一种与解决的技术问题之一相对应的高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法。

[0005] 为解决上述问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种高效清除硫化氢气体的捕消干粉,由颗粒活性炭、改性剂、促进剂、调节剂组成,所述改性剂由可溶性铁盐、可溶性铜盐、可溶性锌盐以质量比1~10:1~10:1~10组成;所述促进剂为由四丁基溴化铵、四丁基氯化铵、四丁基硫酸氢铵中的至少一种;所述调节剂为 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $KHCO_3$ 、 $NaHCO_3$ 中的至少一种;相对于所述经烘干后颗粒状活性炭的量,改性剂的加入量为1%~5%,促进剂的加入量为0.01%~0.1%,调节剂的加入量为0.01%~0.05%。

[0006] 上述技术方案中,优选地,可溶性铁盐为 FeCl_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的至少一种;可溶性铜盐为 CuCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 CuSO_4 中的至少一种;可溶性锌盐为 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 ZnSO_4 中的至少一种。

[0007] 为解决上述问题之二,本发明采用的技术方案如下:一种高效清除硫化氢气体的捕消干粉的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 以颗粒活性炭作为捕消基体材料,在一定温度下水洗一段时间后,高温下加热烘干;

[0009] (2) 将烘干后的所述颗粒活性炭与溶剂混合,调节实验温度,加入改性剂和促进剂,搅拌反应;

[0010] (3) 搅拌反应结束后,停止加热,降温后加入调节剂,搅拌反应;

[0011] (4) 步骤(3)的搅拌反应结束后,对反应产物抽滤,并用溶剂冲洗;

[0012] (5) 将步骤(4)中得到的反应产物干燥,研磨粉碎并筛分为一定粒度的干粉,得到硫化氢捕消干粉。

[0013] 上述技术方案中,优选地,步骤(1)水洗温度为 $40^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$,水洗时间为 $2\text{h}\sim 5\text{h}$,烘干温度为 $100^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$,烘干时间为 $8\text{h}\sim 12\text{h}$ 。

[0014] 上述技术方案中,优选地,溶剂为去离子水、自来水和/或中水。

[0015] 上述技术方案中,优选地,相对于经烘干后颗粒活性炭的量,溶剂加入量为 $150\%\sim 300\%$ 。

[0016] 上述技术方案中,优选地,步骤(2)中实验温度为 $50^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$,搅拌时间为 $6\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

[0017] 上述技术方案中,优选地,步骤(3)中的搅拌时间为 $4\text{h}\sim 6\text{h}$,降至室温后加入调节剂。

[0018] 上述技术方案中,优选地,步骤(5)中的干燥温度为 $120^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$,干燥时间为 $12\text{h}\sim 24\text{h}$ 。

[0019] 上述技术方案中,优选地,得到的硫化氢捕消干粉呈粉末状,粒径为 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$,比表面积为 $600\text{m}^2/\text{g}\sim 1100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0020] 与目前现有技术相比,本发明提供的硫化氢气体捕消干粉呈粉末状,具有高比表面积,与硫化氢气体接触后,兼具吸附和氧化反应的作用,增加与硫化氢气体分子的接触面积,提高清除效率,具有反应速率快、清除效率高、制备简单、经济环保等特点,具有良好的应用前景,取得了较好的技术效果。

[0021] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述,但不仅限于本实施例。

具体实施方式

[0022] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解,现对本发明的技术方案进行以下详细说明,但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0023] 下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0024] 对比例1

[0025] 采用50L的有毒气体实验箱进行对比例和实施例实验,充入一定量纯硫化氢气体

后检测其浓度为5000ppm,将25g经粉碎筛分为粒径为 $10\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 的活性炭粉末,通过干粉喷射器喷入实验箱中,10min后进行检测,硫化氢浓度降为4500ppm,硫化氢清除率为10%。

[0026] 对比例2

[0027] 采用50L的有毒气体实验箱进行对比例和实施例实验,充入一定量纯硫化氢气体后检测其浓度为4000ppm,将25g经粉碎筛分为粒径为 $10\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 的活性炭粉末,通过干粉喷射器喷入实验箱中,10min后进行检测,硫化氢浓度降为3400ppm,硫化氢清除率为15%。

[0028] 实施例1

[0029] 本实施提供了一种硫化氢气体捕消干粉,具体制备方法为:(1)将1000g颗粒状活性炭与2L去离子水混合,在 50°C 条件下水洗4h,而后在 110°C 条件下烘干10h备用;(2)取经水洗烘干后的活性炭500g和1000g的去离子水(溶剂)混合,而后加入由5.0g FeCl_3 、5.0g CuCl_2 和5.0g ZnCl_2 组成的改性剂以及0.08g四丁基溴化铵(促进剂),在 60°C 条件下反应8h;(3)关闭加热源,待体系温度降至室温后,加入0.15g Na_2CO_3 (调节剂),再次反应5h;(4)反应结束后抽滤,并用500g去离子水分多次冲洗,而后在 140°C 条件下干燥20h;(5)最后将干燥后的产物粉碎并筛分为 $5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 的干粉,即为硫化氢气体捕消干粉。通过采用美国Micrometrics公司的ASAP2020气体吸附仪在77K条件下测定 N_2 吸附-脱附等温线可知其BET比表面积为 $950\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0030] 采用50L的有毒气体实验箱进行实施例实验,充入一定量纯硫化氢气体后检测其浓度为5000ppm,将25g所述硫化氢捕消干粉通过喷射器喷入实验箱中,10min后进行检测,硫化氢浓度降为145ppm,硫化氢清除率在97%以上。

[0031] 实施例2

[0032] 本实施提供了一种硫化氢气体捕消干粉,具体制备方法为:(1)将1000g颗粒状活性炭与2L去离子水混合,在 50°C 条件下水洗4h,而后在 110°C 条件下烘干10h备用;(2)取经水洗烘干后的活性炭500g和1200g的去离子水(溶剂)混合,而后加入由6.0g FeCl_3 、4.0g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和6.0g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 组成的改性剂以及0.10g四丁基溴化铵(促进剂),在 60°C 条件下反应8h;(3)关闭加热源,待体系温度降至室温后,加入0.10g Na_2CO_3 (调节剂),再次反应5h;(4)反应结束后抽滤,并用500g去离子水分多次冲洗,而后在 140°C 条件下干燥20h;(5)最后将干燥后的产物粉碎并筛分为 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的干粉,即为硫化氢气体捕消干粉。通过采用美国Micrometrics公司的ASAP2020气体吸附仪在77K条件下测定 N_2 吸附-脱附等温线可知其BET比表面积为 $1022\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0033] 采用50L的有毒气体实验箱进行实施例实验,充入一定量纯硫化氢气体后检测其浓度为5000ppm,将25g所述硫化氢捕消干粉通过喷射器喷入实验箱中,10min后进行检测,硫化氢浓度降为120ppm,硫化氢清除率在97%以上。

[0034] 实施例3

[0035] 本实施提供了一种硫化氢气体捕消干粉,具体制备方法为:(1)将1000g颗粒状活性炭与2L去离子水混合,在 50°C 条件下水洗4h,而后在 110°C 条件下烘干10h备用;(2)取经水洗烘干后的活性炭500g和1000g的去离子水(溶剂)混合,而后加入由3.0g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、2.0g CuCl_2 和5.0g ZnCl_2 组成的改性剂以及0.08g四丁基硫酸氢铵(促进剂),在 60°C 条件下反应8h;(3)关闭加热源,待体系温度降至室温后,加入0.10g KHCO_3 (调节剂),再次反应5h;(4)反应结束后抽滤,并用500g去离子水分多次冲洗,而后在 140°C 条件下干燥20h;(5)最后

将干燥后的产物粉碎并筛分为 $10\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 的干粉,即为硫化氢气体捕消干粉。通过采用美国Micrometrics公司的ASAP2020气体吸附仪在77K条件下测定 N_2 吸附-脱附等温线可知其BET比表面积为 $760\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0036] 采用50L的有毒气体实验箱进行实施例实验,充入一定量纯硫化氢气体后检测其浓度为4000ppm,将25g所述硫化氢捕消干粉通过喷射器喷入实验箱中,10min后进行检测,硫化氢浓度降为95ppm,硫化氢清除率在97%以上。

[0037] 实施例4

[0038] 本实施提供了一种硫化氢气体捕消干粉,具体制备方法为:(1)将1000g颗粒状活性炭与2L去离子水混合,在 50°C 条件下水洗4h,而后在 110°C 条件下烘干10h备用;(2)取经水洗烘干后的活性炭500g和1000g的去离子水(溶剂)混合,而后加入由5.0g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、5.0g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和5.0g ZnCl_2 组成的改性剂以及0.11g四丁基氯化铵(促进剂),在 60°C 条件下反应8h;(3)关闭加热源,待体系温度降至室温后,加入0.15g NaHCO_3 (调节剂),再次反应5h;(4)反应结束后抽滤,并用500g去离子水分多次冲洗,而后在 140°C 条件下干燥20h;(5)最后将干燥后的产物粉碎并筛分为 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的干粉,即为硫化氢气体捕消干粉。通过采用美国Micrometrics公司的ASAP2020气体吸附仪在77K条件下测定 N_2 吸附-脱附等温线可知其BET比表面积为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0039] 采用50L的有毒气体实验箱进行实施例实验,充入一定量纯硫化氢气体后检测其浓度为4000ppm,将25g所述硫化氢捕消干粉通过喷射器喷入实验箱中,10min后进行检测,硫化氢浓度降为82ppm,硫化氢清除率在97%以上。

[0040] 实施例5

[0041] 本实施提供了一种硫化氢气体捕消干粉,具体制备方法为:(1)将1000g颗粒状活性炭与2L去离子水混合,在 50°C 条件下水洗4h,而后在 110°C 条件下烘干10h备用;(2)取经水洗烘干后的活性炭500g和900g的去离子水(溶剂)混合,而后加入由5.0g FeCl_3 、3.0g CuCl_2 和3.0g ZnCl_2 组成的改性剂以及0.09g四丁基溴化铵(促进剂),在 60°C 条件下反应8h;(3)关闭加热源,待体系温度降至室温后,加入0.20g K_2CO_3 (调节剂),再次反应5h;(4)反应结束后抽滤,并用500g去离子水分多次冲洗,而后在 140°C 条件下干燥20h;(5)最后将干燥后的产物粉碎并筛分为 $10\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 的干粉,即为硫化氢气体捕消干粉。通过采用美国Micrometrics公司的ASAP2020气体吸附仪在77K条件下测定 N_2 吸附-脱附等温线可知其BET比表面积为 $970\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0042] 采用50L的有毒气体实验箱进行实施例实验,充入一定量纯硫化氢气体后检测其浓度为4000ppm,将25g所述硫化氢捕消干粉通过喷射器喷入实验箱中,10min后进行检测,硫化氢浓度降为75ppm,硫化氢清除率在98%以上。