

[文章编号] 1003—4684(2019)05-0078-03

溶析结晶法处理脱硫废液研究

彭青海, 黄志勇, 宋先鹄, 熊 剑, 胡 兵

(湖北工业大学材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430068)

[摘 要] 以溶析结晶法处理碱源为氨的湿式催化氧化脱硫废液,并回收硫酸铵。考察溶析剂的种类、溶析剂体积、溶析温度、溶析时间、浓缩浓度等因素对溶析效果的影响。在此基础上,采用通空气氧化法提高硫酸铵的纯度。选用普通有机溶剂为溶析剂,经过预处理—氧化处理—溶析结晶等工序,溶析剂与脱硫液原液比为 3:1,溶析温度为室温,脱硫废液浓缩浓度为 300 g/L 时,回收副盐总量为 95.95%,硫酸铵含量为 97.14%。

[关键词] 脱硫废液; 溶析结晶; 硫酸铵

[中图分类号] TQ11

[文献标识码] A

湿式催化氧化脱硫是目前焦炉气脱硫的主流工艺,具有脱硫效率高、操作简便、成本低廉等优点。该脱硫工艺过程由于发生副反应产生含有大量硫氰酸盐、硫代硫酸盐和硫酸盐的废液,易引起脱硫效果下降,甚至堵塞设备,但不加处理地排放,会造成较为严重的环境污染和资源浪费。因此,脱硫废液的无害化处理已成为困扰焦化企业的一大难题。国内外脱硫废液的处理方法主要有还原热分解法^[1-2]、分步结晶法^[3-4]、膜法^[5]、硫酸分解法^[6-7]、萃取法^[8]和离子交换树脂法^[9]等。其中分步结晶法由于可以提取出大部分无机盐材料且成本低廉而被广泛应用于脱硫废液的处理。然而硫氰酸铵和硫酸铵较小的溶解度差异使操作难度增大且分离效率不高。本研究将脱硫废液进行脱色,过滤、除杂和氧化处理后,采用溶析结晶法,即往饱和硫酸铵水溶液中加入一定体积的醇类有机溶剂,利用硫酸铵和硫氰酸铵在醇溶液中较大的溶解度差异结晶出硫酸铵,从而实现硫氰酸铵和硫酸铵的分离。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验所用脱硫废液的主要成分见表 1。

实验试剂:无水甲醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氯化钡,分析纯,国药集团化学试剂有限

公司;重铬酸钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碘化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硫氰酸钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;可溶性淀粉,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

主要仪器:H1850 台式高速离心机,长沙湘仪离心机仪器有限公司;CP214 电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司;SHZ-DⅢ 予华牌循环水真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;KQ2200DB 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司。

表 1 所用脱硫废液主要成分

pH	质量分数/(g·L ⁻¹)			
	TDS	SCN ⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
6.45	210.4	0.4466	1.3320	104

10℃下测定,TDS 为含盐总量

1.2 实验过程

1.2.1 脱硫废液预处理 由于焦炉气湿法脱硫废液中成分较为复杂,主要为(NH₄)₂SO₄,其次还有少量的(NH₄)₂S₂O₃、NH₄CNS、少量悬浮硫、硫酸氢铵、挥发氨等。向脱硫废液中加入活性炭,加热搅拌至一定温度后进行吸附脱色,浓缩,去除部分悬浮硫和杂质,再经冷却,过滤操作后,去除活性炭,得到脱色废液原液。

1.2.2 氧化处理 向烧杯中加入脱色废液原液,在一定温度下用小型压缩机以恒速向烧杯中连续不断鼓入空气,边搅拌边反应。每隔 1 h 对脱硫废液进

[收稿日期] 2018—05—22

[基金项目] 湖北省大学生创新创业训练计划项目(201510500033)

[第一作者] 彭青海(1995—),男,湖北来凤人,湖北工业大学本科生,研究方向为功能纳米复合材料的制备与脱硫

[通信作者] 胡兵(1968—),男,湖北红安人,湖北工业大学教授,研究方向为新型催化技术与绿色化学工艺

行取样,用碘标准溶液进行滴定反应,测出反应过程中硫代硫酸铵浓度的变化,计算其转化率。

1.2.3 溶析结晶 将一定量的氧化后的脱色液中加入定量的溶析剂,静置一定时间后,立即抽滤得到硫酸铵。

2 结果讨论

2.1 温度和反应时间对硫代硫酸铵转化率的影响

温度和反应时间对硫代硫酸钠的转化率影响如图 1 所示。图 1 表明,在硫代硫酸铵初始浓度相同时,硫代硫酸铵的转化率随着反应时间和反应温度的增加而增大,且温度越高反应速率越快。这是由于温度的升高使反应物分子的能量增加,有效碰撞次数增多,化学反应速率加快。同时,硫代硫酸铵的氧化过程分为两步,首先在氧气作用下转化为多种连硫化合物,再分解为硫酸铵,而高温有利于分解过程的发生。然而,随着反应温度的升高,体系中氧含量会有所下降。因此,在不影响转化率的前提下选择一个相对较高的反应温度更有利于反应的进行。因此,反应温度选择 90℃ 较为适宜。

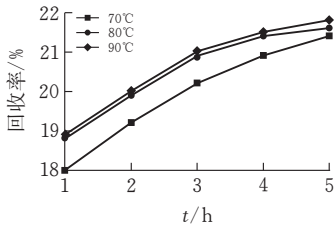


图 1 温度和反应时间对硫代硫酸铵转化率的影响

2.2 不同溶析剂的析晶的影响

如图 2 所示,在足量的溶析剂、足够的结晶时间下,甲醇析出的盐总量最多,丙酮析出的盐总量最少,乙醇析出的盐总量居中。由此可知,在所研究的 3 种溶析剂中,甲醇的析盐能力最高,效果最好。

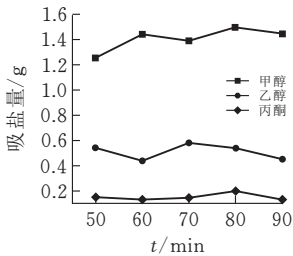


图 2 不同溶析剂对析晶的影响

2.3 溶析剂的用量对析晶的影响

在室温条件下,取等量原脱硫废液,分为 8 组份,分别同时加入不等量的无水甲醇做预实验,以确定最佳溶析剂用量,其中甲醇的加入量以甲醇与原脱硫废液的体积比表示。溶析剂的用量对析晶效果的影响如图 3 所示。由图 3 可知,一定范围内,随着溶析剂用量的增加,一定体积的原脱硫废液析出的

晶体质量随之增加,但是超出一定范围后,析晶质量几乎趋于稳定。可能是因为在溶析剂加入之前,水分子与盐离子紧密作用,加入与水任意比互溶的溶析剂后,溶析剂替代盐离子与水分子紧密结合,使得盐离子成盐析出晶体。在一定范围内,溶析剂加入量越多,溶析剂分子取代出的盐离子就越多,析出晶体就越多。超出一定范围后,由于溶液中离子总浓度恒定,再加入溶析剂,析出的晶体也就不再增加。

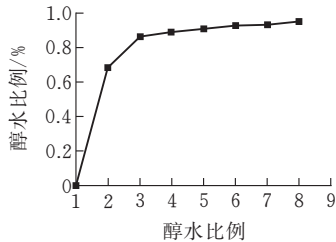


图 3 溶析剂的用量对析晶的影响

2.4 浓缩浓度对析晶的影响

用溶析盐配制不同质量浓度的等效脱硫废液,探究浓缩浓度对回收效果的影响。向等体积不同质量浓度溶析盐溶液中加入等量无水甲醇,温度 10℃ 条件下放置时间 60 min,测定盐回收效率,测定结果如图 4 所示。

$$\text{盐回收率} = \frac{\text{析出盐质量}}{\text{溶解盐质量}} \times 100\%$$

由图 4 可知,硫酸铵的回收率随硫酸铵溶液质量分数的增加先略微减小再持续增加。当硫酸铵溶液浓缩至质量分数约 300 g/L 时,盐析率可达 82%。继续增大浓缩浓度,盐析率的增长速率下降且浓缩程度过高将大大消耗热能,并提高成本。因此,将脱硫废液浓缩至原体积的 70%~75% 时,既保证了盐回收效果,又减小热能消耗,降低了成本。

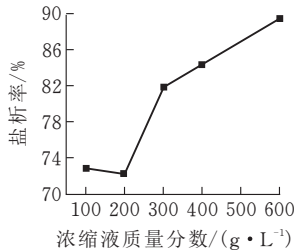


图 4 浓缩浓度对析晶的影响

3 滴定计算

取质量分数为 210.4 g/L 的浓缩母液 10 L,甲醇溶析剂 20L 在 0℃ 下混合,静置结晶 5 min。将混合液快速减压过滤,固体经干燥操作后成为副盐产品,称量得 1595.7 g,回收率为 95.95%;氯化钡滴定分析检验^[10-11],得硫酸钡沉淀质量 2736.1 g,硫酸铵纯度为 97.14%。

4 结 论

1)通过不同溶剂的溶析条件和效果比较,选取甲醇作为溶剂,利用溶析结晶法成功从脱硫废液中提取了硫酸铵副产物,在室温下溶析剂与脱硫液原液比为 3 : 1,脱硫废液浓缩浓度为 300 g/L 时,回收的副盐中硫酸铵含量为 97.14%。同时在氧化的过程中还讨论了氧化的时间和温度对硫代硫酸铵转化率的影响。

2)溶析结晶法处理脱硫废液的工序简短,析晶率高,且溶析剂甲醇为普通有机溶剂,易于回收重复利用,不失为一种环保的可资源化处理脱硫废液的好方法。

[参 考 文 献]

[1] 杨志. 脱硫废液焚烧[J]. 燃料与化工,1994, 25(2): 82-85.

[2] 曹玉兵,丁文波. 高温热裂解法处理氨法脱硫废液的探讨[J]. 煤气与热力, 1997, 18(3): 17-19.

[3] 李凤敏. 分布结晶法从脱硫液中回收硫氰酸铵[J]. 燃料与化工, 2000, 31(5): 265-265.

[4] 曹建元,孔晓斌. 运用三元相图理论从脱硫废液中提盐[J]. 燃料与化工, 2001, 32(1): 33-34.

[5] 殷娜,刘飞,邢卫红. 膜法处理焦化脱硫废液的工艺研究[J]. 膜科学与技术,2010,30(6):75-78.

[6] 崔玉敏,孙文中. 固体超强酸光催化氧化硫代硫酸钠[J]. 河南科技大学学报,2006, 27(5): 97-100.

[7] 张明玉,侯诗耀. 从脱硫脱氰废液中回收硫氰酸铵[J]. 煤化工,1994(3): 27-34.

[8] 陈林,周小华. 磷酸三丁酯萃取脱硫废液中硫氰酸根的初步研究[J]. 化学研究与应用, 2010(2): 213-217.

[9] 陈迅. D241 树脂分离焦炉煤气脱硫废液中硫氰酸根的研究[D]. 重庆大学,2005.

[10] 陈洪,王学华. 浅谈硫酸根的重量和容量法测定[J]. 中国矿盐,2005,36(4): 41-42.

[11] 钟国清. 无机及分析化学试验[M]. 北京:科学出版社, 2011:129-131.

Treatment of Desulfurization Waste Liquid by Solvent Crystallization

PENG Qinghai, HUANG Zhiyong, SONG Xiankun, XIONG Jian, HU Bing

(School of Materials and Chemical Engin. Hubei Univ. of Tech.,Wuhan 430068,China)

Abstract: The wet catalytic oxidation desulfurization waste liquid with ammonia as the alkali source was treated by the crystallization method to recover the ammonium sulfate. The effects of the types of eluents, the volume of the eluent, the temperature of the solution, the time of elution, the concentration of the concentration and the concentration on the dissolution were systematically investigated. Furthermore, air oxidation method was applied to improve the purity of ammonium sulfate. The ratio of solvent to desulfurization liquid was 3: 1, the concentration of desulfurization waste was 300 g / L, and the concentration of desulfurization liquid was 300 g / L , The total amount of recovered salt was 95.95%, ammonium sulfate content was 97.14% at room temperature .

Keywords: desulfurization waste liquid; analytical crystallization; ammonium sulfate

[责任编辑: 张 众]