



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103305286 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201310269107. 1

C01C 3/20(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 06. 28

C01C 1/24(2006. 01)

(71) 申请人 陕西煤业化工技术研究院有限责任公司

地址 710077 陕西省西安市高新区锦业一路  
2 号陕西煤业化工集团公司

(72) 发明人 岳婷婷 王奕晨 谭晓婷 张红星  
闵小建 郑化安

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 汪人和

(51) Int. Cl.

C10K 1/00(2006. 01)

C02F 9/04(2006. 01)

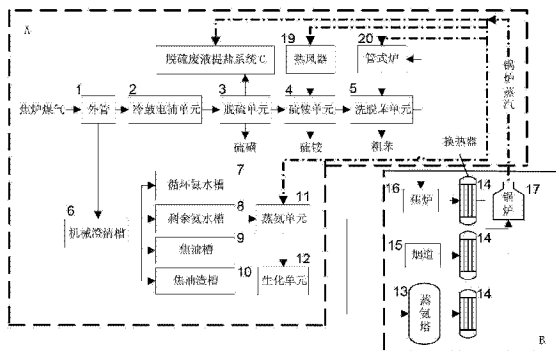
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系  
统及脱硫废液处理方法

(57) 摘要

本发明提供一种焦化厂热源高效回用的焦炉  
煤气净化系及脱硫废液处理方法,该系统包括煤  
气净化系统,热量回收系统和脱硫废液提盐系  
统;气液分离装置液体出口连接有焦油氨水分  
离单元,蒸氨单元,气液分离装置气体出口依  
次连接有脱硫单元和硫铵、洗脱苯单元,脱  
硫废液出口与脱硫废液提盐系统连通;热量  
回收系统包括焦炉,与焦化厂焦炭处理排烟  
管道连通的烟道,焦炉和烟道分别经换热  
器后与锅炉连通,锅炉的蒸汽管道分别与  
浓缩釜,硫铵、洗脱苯单元和蒸氨单元连  
通;本发明将焦化厂炼焦过程中所富余的  
热量经换热器收集,通入废热锅炉产生蒸  
汽用于焦炉煤气净化系统,尤其是用于脱  
硫工段的脱硫废液提盐系统,进行了全方  
位的资源化利用焦化余热。



1. 一种焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统,其特征在于:包括煤气净化系统(A),热量回收系统(B)和脱硫废液提盐系统(C);煤气净化系统(A)包括气液分离装置,气液分离装置液体出口连接有焦油氨水分离单元,焦油氨水分离单元连接有蒸氨单元(11),气液分离装置气体出口依次连接有脱硫单元(3)和硫铵、洗脱苯单元,脱硫单元(3)的脱硫废液出口与脱硫废液提盐系统(C)连通;热量回收系统(B)包括焦炉(16),与焦化厂焦炭处理排烟管道连通的烟道(15),焦炉(16)和烟道(15)分别经换热器(14)后与锅炉(17)连通,锅炉(17)的蒸汽管道分别与脱硫废液提盐系统(C)中的浓缩釜,硫铵、洗脱苯单元和蒸氨单元(11)连通;煤气净化系统(A)的硫铵、洗脱苯单元气体出口分为两路,一路与管式炉(20)连接,管式炉(20)与硫铵、洗脱苯单元连接提供热量,另一路与热量回收系统(B)的焦炉(16)连通。

2. 根据权利要求1所述的焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统,其特征在于:所述热量回收系统(B)包括与煤气净化系统(A)蒸氨单元(11)连通的蒸氨塔(13),蒸氨塔(13)经换热器(14)后与锅炉(17)连通。

3. 根据权利要求1所述的焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统,其特征在于:所述硫铵、洗脱苯单元包括硫铵单元(4)和洗脱苯单元(5),脱硫单元(3)与硫铵单元(4)连通,硫铵单元(4)与洗脱苯单元(5),管式炉(20)与洗脱苯单元(5)连通,硫铵单元(4)经热风机(19)与锅炉(17)蒸汽管道连通。

4. 根据权利要求1所述的焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统,其特征在于:所述焦油氨水分离单元包括与气液分离装置液体出口连通的机械澄清槽(6),机械澄清槽(6)出口分别连接循环氨水槽(7)、剩余氨水槽(8)、焦油槽(9)和焦油渣槽(10),剩余氨水槽(8)与蒸氨单元(11)连通。

5. 根据权利要求1所述的焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统,其特征在于:所述脱硫废液提盐系统(C)包括脱色反应釜(21),脱色反应釜(21)与铜盐反应釜(22)连通,铜盐反应釜(22)出口分为两路一路与氧化反应釜(23)连通,氧化反应釜(23)依次连接第二浓缩釜(24)和第二结晶釜(25),另一路与第一浓缩釜(26)连通,第一浓缩釜(26)与第一结晶釜(27)连通;第一浓缩釜(26)和第二浓缩釜(24)均与锅炉(17)蒸汽管道连通。

6. 根据权利要求1所述的焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统,其特征在于:所述气液分离装置与脱硫单元(3)之间设置有冷鼓电捕单元(2)。

7. 一种基于权利要求5焦炉(16)煤气净化系统的脱硫废液处理方法,其特征在于包括以下步骤:

a) 活性炭过滤、脱色:

把脱硫废液打入脱色反应釜(21)中,加入粉状活性炭,边加热边搅拌,并抽真空,控制温度为60-100℃,加热时间为1-5h,然后过滤,滤液送入铜盐反应釜(22)中;

b) 铜沉淀反应:

向铜盐反应釜(22)中加入硫酸铜溶液,并向铜盐反应釜(22)通入SO<sub>2</sub>,搅拌反应1-3小时后过滤得到沉淀,即为硫氰酸亚铜沉淀,将所得滤液送入氧化反应釜(23)中;将硫氰酸亚铜沉淀送入第一浓缩釜(26)中,再向第一浓缩釜(26)通入高浓度氨水,反应1-3小时后过滤,将滤液送入第一结晶釜(27)中蒸发结晶,即得到硫氰酸铵产品;

c) 氧化处理:

步骤 b) 送入氧化反应釜 (23) 中的滤液, 由上部喷洒入氧化反应釜 (23), 同时, 由反应釜底部通入空气或纯氧, 与滤液充分接触进行氧化反应, 氧化反应釜 (23) 中温度为 150-350°C, 压力为 45-250kg/cm<sup>3</sup>, 反应时间为 0-120min, 脱硫废液与空气的液气体积比为 10-100L/m<sup>3</sup>;

d) 浓缩结晶:

步骤 c) 氧化过后的液体送入第二浓缩釜 (24) 内进行减压浓缩, 所得浆液送入第二结晶釜 (25) 中进行结晶得到硫酸铵产品, 待反应一段时间后过滤, 所得滤液重新送入第二浓缩釜 (24) 中循环。

8. 如权利要求 7 所述的脱硫废液处理方法, 其特征在于: 所述步骤 a) 中脱色反应釜 (21) 抽真空, 真空度控制为 -0.01 ~ -0.1MPa。

9. 如权利要求 7 所述的脱硫废液处理方法, 其特征在于: 所述步骤 c) 中在氧化反应釜 (23) 中加入催化剂, 所述催化剂是以 TiO<sub>2</sub> 或 ZrO<sub>2</sub> 为载体, 在载体上附载 2%-8% 的 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Au、Tu 中的一种或多种活性组分的蜂窝状催化剂。

10. 如权利要求 7 所述的脱硫废液处理方法, 其特征在于: 所述步骤 d) 中第二浓缩釜 (24) 中真空度为 -0.6 ~ -0.95Mpa, 第二浓缩釜 (24) 内温度为 60-90°C, 浓缩时间为 8-20h, 第二结晶釜 (25) 中温度为 40-60°C, 结晶时间为 40-160min。

## 一种焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统及脱硫废液处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于煤化工领域,涉及资源化利用焦化厂余热的技术,尤其涉及一种焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统及脱硫废液处理方法。

### 背景技术

[0002] 高温焦化厂焦炭生产过程中可产生热量的地方有集气管热量、烟道气热量、湿法熄焦蒸汽热量等,这些热量的温度可高达 800℃、200-300℃、400℃,这些热量可通过换热器、废热锅炉制得不同品级的蒸汽可供使用。煤在炼焦时除有 75% 左右变成焦炭外,还有约 25% 生成各种化学产品及煤气。因此。化学产品和煤气的回收及合理利用对于综合利用煤炭资源有着十分重要的意义。而焦炉煤气的净化过程就是收集煤气中的一些化学产品的过程,焦炉煤气在经过冷鼓电捕蒸氨、脱硫、硫铵、洗脱苯等过程后所得到的净煤气可以用于焦炉作为热源回用,也可以进一步作为别的化学品的生产原料,还可以作为日常所需能源的补充等,整个净化过程中都会用到蒸汽热量来协助完成各阶段对焦炉煤气的净化处理。焦炉煤气在净化过程中最关键的一步就是脱硫,脱硫工艺多采用 PDS 法,改良 ADA 法,HPF 法等湿法脱硫方法。

[0003] 脱硫工艺中产生的脱硫废液含有  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{SCN}^-$  等物质,100 万吨焦炭产量的焦化厂每天需排出约 50 吨的脱硫废液,脱硫废液无法生化处理、而且直接排放会造成巨大的环境问题。由于其盐含量较高,因此最好的解决方法是能够将脱硫废液中的盐回收出来,既可以解决难排放的经济问题,也可以避免废液所造成的环保问题,提纯的产品也具有一定的经济效益。

[0004] 目前,国内外处理脱硫废液的方法有蒸发浓缩分步结晶,但是此方法所生产的硫氰酸盐及硫代硫酸盐、硫酸盐的混盐,产品纯度不够高,市场需求量有限,价格近年来较低,造成盐产品滞销。

[0005] 其次,氧化燃烧法可以深度氧化脱硫废液并制得硫酸,但是这种工艺用到的苦味酸具有难储存、危险易爆的缺点,且此工艺需要高温高压的环境,对设备要求极其高。

[0006] 还有一种全组分利用工艺是只采用铜盐将  $\text{SCN}^-$  沉淀出来得到  $\text{CuSCN}$ ,碱性条件下转化为  $\text{NaSCN}$  或者  $\text{KSCN}$ ,使用强碱将  $\text{Cu}$  再生,从而使得铜可以重复使用,但是实际情况中,剩余废液中的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  依旧很多,分布结晶不能将硫酸盐及硫代硫酸盐分离,最终所得依然为两盐粗产品,生产过程复杂。

### 发明内容

[0007] 本发明目的在于克服现有技术的缺陷,提供一种焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统及脱硫废液处理方法,资源化利用焦化厂炼焦过程及焦炉煤气净化过程中所产生的多余热源并回用于焦炉煤气净化系统及脱硫废液处理系统,实现全方位的资源化利用焦化余热。

[0008] 为实现上述目的,采用以下技术方案:

[0009] 一种焦化厂热源高效回用的焦炉煤气净化系统,包括煤气净化系统,热量回收系统和脱硫废液提盐系统;煤气净化系统包括气液分离装置,气液分离装置液体出口连接有焦油氨水分离单元,焦油氨水分离单元连接有蒸氨单元,气液分离装置气体出口依次连接有脱硫单元和硫铵、洗脱苯单元,脱硫单元的脱硫废液出口与脱硫废液提盐系统连通;热量回收系统包括焦炉,与焦化厂焦炭处理排烟管道连通的烟道,焦炉和烟道分别经换热器后与锅炉连通,锅炉的蒸汽管道分别与脱硫废液提盐系统中的浓缩釜,硫铵、洗脱苯单元和蒸氨单元连通;煤气净化系统的硫铵、洗脱苯单元气体出口分为两路,一路与管式炉连接,管式炉与硫铵、洗脱苯单元连接提供热量,另一路与热量回收系统的焦炉连通。

[0010] 所述热量回收系统包括与煤气净化系统蒸氨单元连通的蒸氨塔,蒸氨塔经换热器后与锅炉连通。

[0011] 所述硫铵、洗脱苯单元包括硫铵单元和洗脱苯单元,脱硫单元与硫铵单元连通,硫铵单元与洗脱苯单元,管式炉与洗脱苯单元连通,硫铵单元经热风器与锅炉蒸汽管道连通。

[0012] 所述焦油氨水分离单元包括与气液分离装置液体出口连通的机械澄清槽,机械澄清槽出口分别连接循环氨水槽、剩余氨水槽、焦油槽和焦油渣槽,剩余氨水槽与蒸氨单元连通。

[0013] 所述脱硫废液提盐系统包括脱色反应釜,脱色反应釜与铜盐反应釜连通,铜盐反应釜出口分为两路一路与氧化反应釜连通,氧化反应釜依次连接第二浓缩釜和第二结晶釜,另一路与第一浓缩釜连通,第一浓缩釜与第一结晶釜连通;第一浓缩釜和第二浓缩釜均与锅炉蒸汽管道连通。

[0014] 所述气液分离装置与脱硫单元之间设置有冷鼓电捕单元。

[0015] 一种基于焦炉煤气净化系统的脱硫废液处理方法,包括以下步骤:

[0016] a) 活性炭过滤、脱色:

[0017] 把脱硫废液打入脱色反应釜中,加入粉状活性炭,边加热边搅拌,并抽真空,控制温度为 60-100℃,加热时间为 1-5h,然后过滤,滤液送入铜盐反应釜中;

[0018] b) 铜沉淀反应:

[0019] 向铜盐反应釜中加入硫酸铜溶液,并向铜盐反应釜通入  $\text{SO}_2$ ,搅拌反应 1-3 小时后过滤得到沉淀,即为硫氰酸亚铜沉淀,将所得滤液送入氧化反应釜中;将硫氰酸亚铜沉淀送入第一浓缩釜中,再向第一浓缩釜通入高浓度氨水,反应 1-3 小时后过滤,将滤液送入第一结晶釜中蒸发结晶,即得到硫氰酸铵产品;

[0020] c) 氧化处理:

[0021] 步骤 b)送入氧化反应釜中的滤液,由上部喷洒入氧化反应釜,同时,由反应釜底部通入空气或纯氧,与滤液充分接触进行氧化反应,氧化反应釜中温度为 150-350℃,压力为 45-250kg/cm<sup>3</sup>,反应时间为 0-120min,脱硫废液与空气的液气体积比为 10-100L/m<sup>3</sup>;

[0022] d) 浓缩结晶:

[0023] 步骤 c)氧化过后的液体送入第二浓缩釜内进行减压浓缩,所得浆液送入第二结晶釜中进行结晶得到硫酸铵产品,待反应一段时间后过滤,所得滤液重新送入第二浓缩釜中循环。

[0024] 所述步骤 a) 中脱色反应釜抽真空,真空度控制为 -0.01 ~ -0.1MPa。

[0025] 所述步骤 c) 中在氧化反应釜中加入催化剂, 所述催化剂是以  $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$  为载体, 在载体上附载 2%~8% 的 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Au、Tu 中的一种或多种活性组分的蜂窝状催化剂。

[0026] 所述步骤 d) 中第二浓缩釜中真空度为  $-0.6 \sim -0.95\text{Mpa}$ , 第二浓缩釜内温度为  $60\sim 90^\circ\text{C}$ , 浓缩时间为 8~20h, 第二结晶釜中温度为  $40\sim 60^\circ\text{C}$ , 结晶时间为 40~160min。

[0027] 本发明将焦化厂炼焦过程中所富余的热量经换热器收集, 通入废热锅炉产生蒸汽用于焦炉煤气净化系统, 尤其是用于脱硫工段的脱硫废液提盐系统, 进行了全方位的资源化利用焦化余热。

[0028] 同时提供一种基于焦炉煤气净化系统的脱硫废液处理方法, 在余热提供的前提下, 将两种技术进行了取长补短的结合, 首先将  $\text{SCN}^-$  沉淀出来, 再生成硫氰酸铵, 再将剩余的  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  等离子氧化成了  $\text{SO}_4^{2-}$ , 这样解决了分布结晶法中两次浓缩的方式所得三盐的纯度低, 各盐难分离的缺点, 反应生成硫氰酸铵及硫酸铵两种盐, 得到的盐好处理, 纯度高。处理过程中所得到的滤液循环利用, 可达到废液零排放, 节能环保等原则上的要求。因此本发明提供的方法既解决了焦化厂富余热源的浪费问题, 同时将热量回用于焦炉煤气净化系统及脱硫废液提盐系统, 最后解决了脱硫废液难排放的问题, 又从中回收到了有用的化工产品, 为企业增加了经济效益和环境效益。

#### 附图说明

[0029] 图 1 为本发明焦炉煤气净化系统的工艺流程简图。

[0030] 图 2 为本脱硫废液提盐的工艺流程图。

#### 具体实施方式

[0031] 下面结合附图及具体实施例对本发明作进一步的描述。

[0032] 如图 1 和图 2, 本发明提供的一种焦化厂余热高效回用的焦炉煤气净化系统, 包括煤气净化系统 A、热量回收系统 B、脱硫废液提盐系统 C, 具体包括以下内容:

[0033] 1) 煤气净化系统 A 中包括外管 1、冷鼓电捕单元 2、脱硫单元 3、硫铵单元 4、洗脱苯单元 5、机械澄清槽 6、循环氨水槽 7、剩余氨水槽 8、焦油槽 9、焦油渣槽 10、蒸氨单元 11、生化单元 12。其中脱硫单元 3 出口与脱硫废液提盐系统 C 中脱色反应釜 21 相连, 热风器 19 为硫铵单元 4 中与锅炉蒸汽管道相连的部件, 管式炉 20 为洗脱苯单元 5 中与锅炉蒸汽管道及净化后的焦炉煤气管道相连的部件。煤气净化系统原料为焦炉煤气, 外管 1 为气液分离装置, 煤气经外管 1 分为气液两路, 气路依次经过首尾彼此相连的冷鼓电捕单元 2、脱硫单元 3、硫铵单元 4、洗脱苯单元 5 后得到净化后的焦炉煤气分为两路, 一路与热量回收系统 B 相连, 进入焦炉 16 作为燃料, 另一路与洗脱苯单元 5 中的管式炉 20 相连, 作为燃料; 液路进入机械澄清槽 6, 物料分离后分别进入循环氨水槽 7、剩余氨水槽 8、焦油槽 9、焦油渣槽 10, 其中剩余氨水槽 8 与蒸氨单元 11 相连, 蒸氨单元 11 中蒸氨塔 13 与热量回收系统 B 中的换热器 14 相连。

[0034] 焦炉 16 产生的焦炉煤气通过集气管氨水降温后通过管道运送, 液态部分进入机械澄清槽 6, 分离氨水和焦油, 氨水分离之后经蒸氨后废水进入生化单元 12, 氨水回用; 气态部分进入冷鼓电捕单元 2 进一步去除焦油滴; 焦炉煤气进入脱硫单元 3, 得到硫磺, 并同

时产生脱硫废液；脱硫之后的焦炉煤气进入硫铵单元 4，得到液态硫铵，经热风器 19 烘干得到固体产品；焦炉煤气最后进入洗脱苯单元 5，管式炉 20 高温蒸出粗苯气体，再经分离得到粗苯产品；

[0035] 2) 热量回收系统 B 中包括焦炉 16、烟道 15、蒸氨塔 13、换热器 14、锅炉 17。其中，焦炉 16、烟道 15、蒸氨塔 13 分别与各自的换热器 14 相连，汇至一路进入锅炉 17 产锅炉蒸汽，锅炉蒸汽管道分四路进入脱硫废液提盐系统 C、热风器 19、管式炉 20 和蒸氨塔 13。

[0036] 炼焦过程及焦炉煤气净化系统热量收集：焦炉集气管热量、烟道气热量以及蒸氨塔 13 热量通过换热器 14 通入锅炉 17 制得相应品级的锅炉蒸汽；

[0037] 热量回用于焦炉煤气净化系统：废热锅炉 17 制得的蒸汽通过管道输送至冷鼓电捕焦油的蒸氨塔 13，供以热量进行蒸氨；蒸汽输送至硫铵工段的热风器 19 中用于干燥；蒸汽输送至洗脱苯工段的管式炉 20 进行加温；蒸汽输送至脱硫废液处理系统中的浓缩釜为浓缩提供热量；

[0038] 3) 脱硫废液提盐系统 C 中包括脱色反应釜 21、铜盐反应釜 22、氧化反应釜 23、第一浓缩釜 26、第一结晶釜 27、第二浓缩釜 24 和第二结晶釜 25。其中，脱色反应釜 21 的原料为煤气净化系统 A 中脱硫单元 3 所产生的脱硫废液，脱色反应釜 21 出口分为两路，一路进入铜盐反应釜 22，另一路经过滤得到滤渣；铜盐反应釜 22 出口分为两路，一路进入氧化反应釜 23，另一路经过滤得到硫氰酸亚铜后，向滤液中加入浓氨水后进入第一浓缩釜 26，此第一浓缩釜 26 的蒸汽管道与热量回收系统 B 中的锅炉 17 相连，蒸汽由锅炉 17 提供，第一浓缩釜 26 出口与第一结晶釜 27 相连，第一结晶釜 27 出口得到硫氰酸铵产品；氧化反应釜 23 出口与第二浓缩釜 24 相连，此第一浓缩釜 26 的蒸汽管道与热量回收系统 B 中的锅炉 17 相连，蒸汽由锅炉 17 提供，第二浓缩釜 24 出口与第二结晶釜 25 相连，第二结晶釜 25 出口得到硫酸铵产品。

[0039] 本发明了资源化利用焦化厂炼焦过程及焦炉煤气净化过程中所产生的多余热源并回用于焦炉煤气净化系统及脱硫废液处理系统。将焦炉集气管热量、烟道气热量、蒸氨塔 13 热量通过换热器 14 进入废热锅炉 17，废热锅炉 17 所产蒸汽通过管道与煤气净化系统中的冷鼓蒸氨、脱硫、硫铵、洗脱苯、脱硫废液浓缩结晶等各阶段相连，解决焦化厂余热直接浪费的现况，并且满足焦炉煤气净化系统过程脱硫废液处理时浓缩结晶提盐时所需热量、硫铵生产时热风器 19 所需热量、洗脱苯时管式炉 20 所需热量。

[0040] 一种基于焦炉煤气净化系统的脱硫废液处理方法，具体内容为：

[0041] a) 活性炭过滤、脱色：

[0042] 把脱硫废液打入脱色反应釜 21 中，加入粉状活性炭，边加热边搅拌，并抽真空，真空度控制为  $-0.01$ — $-0.1$ MPa，温度控制为  $60$ — $100$ ℃，加热时间为  $1$ — $5$ h，然后经过滤，滤液进入铜盐反应器；

[0043] b) 铜沉淀反应：

[0044] 向步骤 a) 中的滤液中加入硫酸铜溶液，并向反应器通入  $SO_2$ ，搅拌反应  $1$ — $3$  小时后，过滤得到沉淀，即为硫氰酸亚铜沉淀，所得到的滤液通入氧化反应釜 23。再向铜沉淀中通入高浓度氨水，反应  $1$ — $3$  小时后，再次过滤，对滤液蒸发结晶得到硫氰酸铵产品；

[0045] c) 氧化处理：

[0046] 将步骤 b) 中氧化反应釜 23 的滤液，由上部喷洒入反应器，同时，空气或纯氧由反

应釜底部通入,与滤液充分接触,发生氧化反应,在此过程中,催化剂以  $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$  为载体,在其上附载 2%—8% 的 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Au、Tu 中的一种或多种活性组分的蜂窝性催化剂,温度为 150—350℃,反应釜压力为 45—250kg/cm<sup>3</sup>,反应时间为 0—120min,脱硫废液与空气的液气体积比为 10—100L/m<sup>3</sup>。

[0047] d) 浓缩结晶:

[0048] 步骤 c) 氧化过后的液体送入到浓缩釜内进行减压浓缩,所得到的浆液送入结晶釜中进行结晶,待反应一段时间后进行过滤,所得滤液重新回到浓缩釜中循环,此过程中浓缩釜中的真空度为 -0.6—-0.95Mpa,浓缩釜内温度为 60—90℃,浓缩时间为 8—20h,结晶釜中的温度为 40—60℃,结晶时间为 40—160min。

[0049] 现有脱硫废液处理技术有蒸发浓缩提盐的方式所得盐产品品质较低,深度氧化法制硫酸成本及危险性高等缺点,本发明同时还提供了一种铜盐辅助空气氧化法处理脱硫废液,浓缩制取硫氰酸铵及硫酸铵的新方法,将  $\text{SCN}^-$  沉淀出来,再生成硫氰酸铵,再将剩余的  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  等离子氧化成了  $\text{SO}_4^{2-}$ ,这样解决了分布结晶法中两次浓缩的方式所得三盐的纯度低,各盐难分离的缺点,反应生成硫氰酸铵及硫酸铵两种盐,得到的盐好处理,纯度高。

[0050] 为了更清楚的描述本发明的技术方案及优点,结合附图和以下实施例进一步详细说明。

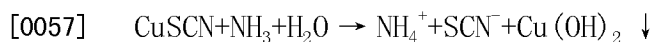
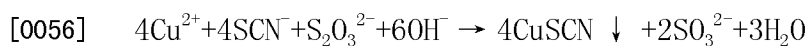
[0051] 1) 某焦化厂将焦炉烟道气热量经换热器 14 回收至废热锅炉 17 制得 0.8MPa 的饱和蒸汽。

[0052] 2) 脱硫废液提盐:

[0053] a) 取 HPF 法脱硫的焦炉煤气脱硫废液,将脱硫废液注入脱色反应釜 21 中,加入活性炭,边加热边搅拌,控制真空度为 -0.1MPa,温度为 80℃,加热 4h,反应结束后进行过滤,滤液进入铜盐反应釜 22,所留下的滤渣主要为活性炭及脱硫废液被吸附掉的固体杂质,可运至煤场进行配煤继续使用。

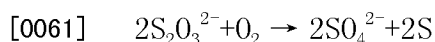
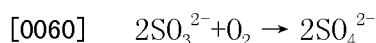
[0054] 本步骤初步将脱硫废液脱色,并吸附掉废液中的单质硫等杂质,脱硫废液颜色变淡,呈浅黄色。

[0055] b) 向步骤 a) 中的滤液中加入硫酸铜溶液,并向反应器通入  $\text{SO}_2$ ,搅拌反应 1—3 小时后,过滤得到沉淀,即为硫氰酸亚铜沉淀,所得到的滤液通入氧化反应釜 23。再向铜沉淀中通入高浓度氨水,反应 3h 后,再次过滤,对滤液蒸发结晶得到硫氰酸铵产品;步骤 b) 中的主要反应有:



[0058] c) 步骤 b) 中的滤液由上部喷洒入氧化反应釜 23,同时,空气或纯氧由反应釜底部通入,与滤液充分接触,发生氧化反应,在此过程中,催化剂以  $\text{TiO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$  为载体,在其上附载 3% 的 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Au、Tu 中的一种或多种活性组分的蜂窝性催化剂,温度为 280℃,反应釜压力为 200kg/cm<sup>3</sup>,反应时间为 100min,脱硫废液与空气的液气体积比为 50L/m<sup>3</sup>。步骤 c) 中的主要化学反应如下:

[0059] 脱硫废液中的  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  中 S 在催化剂的条件下均可以被氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ 。





[0062] 本步骤可将脱硫废液中  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  中的 S 氧化至最高价态,以  $\text{SO}_4^{2-}$  形式游离于溶液中,以便于下一步的浓缩结晶。

[0063] d)步骤 c)中氧化过后的溶液送入到浓缩釜内进行减压浓缩,所得到的浆液送入结晶釜中进行结晶,待反应一段时间后进行过滤,所得滤液重新回到浓缩釜中循环,此过程中浓缩釜中的真空度为  $-0.95\text{Mpa}$ ,浓缩釜内温度为  $90^\circ\text{C}$ ,浓缩时间为  $20\text{h}$ ,结晶釜中的温度为  $50^\circ\text{C}$ ,结晶时间为  $90\text{min}$ 。

[0064] 本步骤中主要将所得的氧化后的硫酸盐溶液中多余的水分蒸发掉,再在结晶温度下得到硫酸盐固体,纯度可达到  $96\%$  以上,可做肥料或者外售。

[0065] 本发明方法中所使用到的催化剂、活性炭等辅助试剂均可以买到,氧化反应釜 23、浓缩釜、结晶釜等设备可以订制。

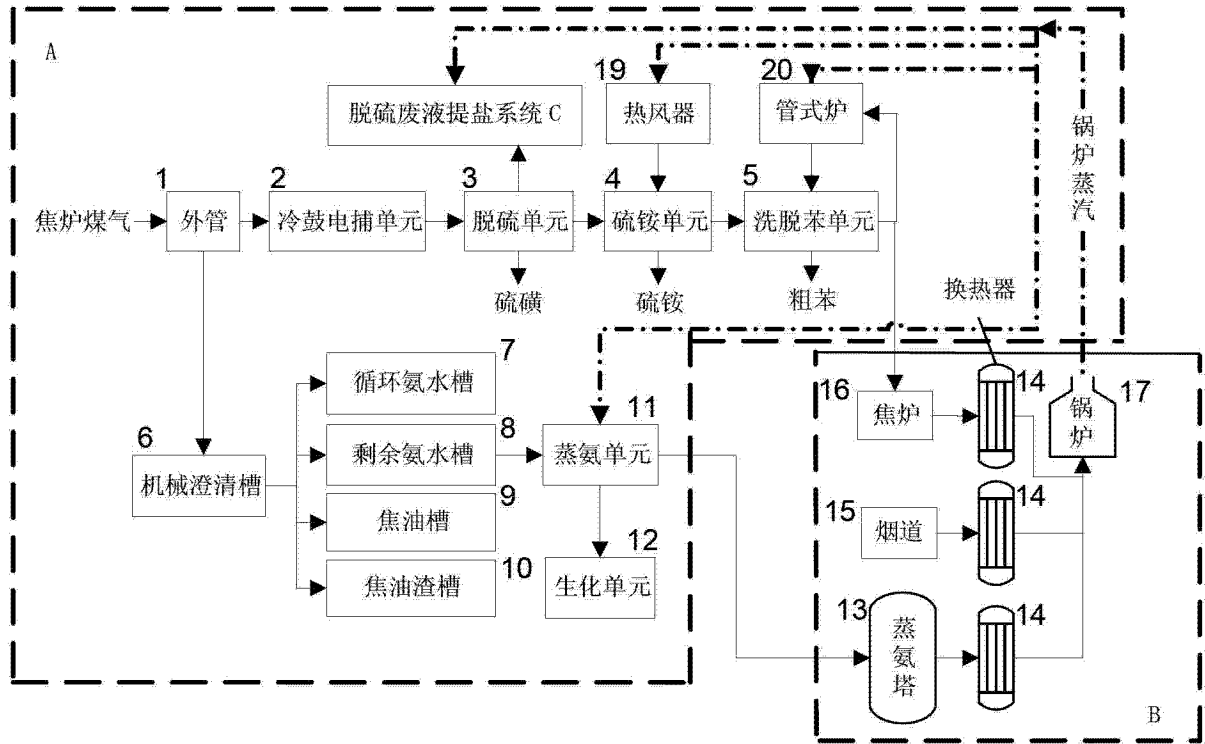


图 1

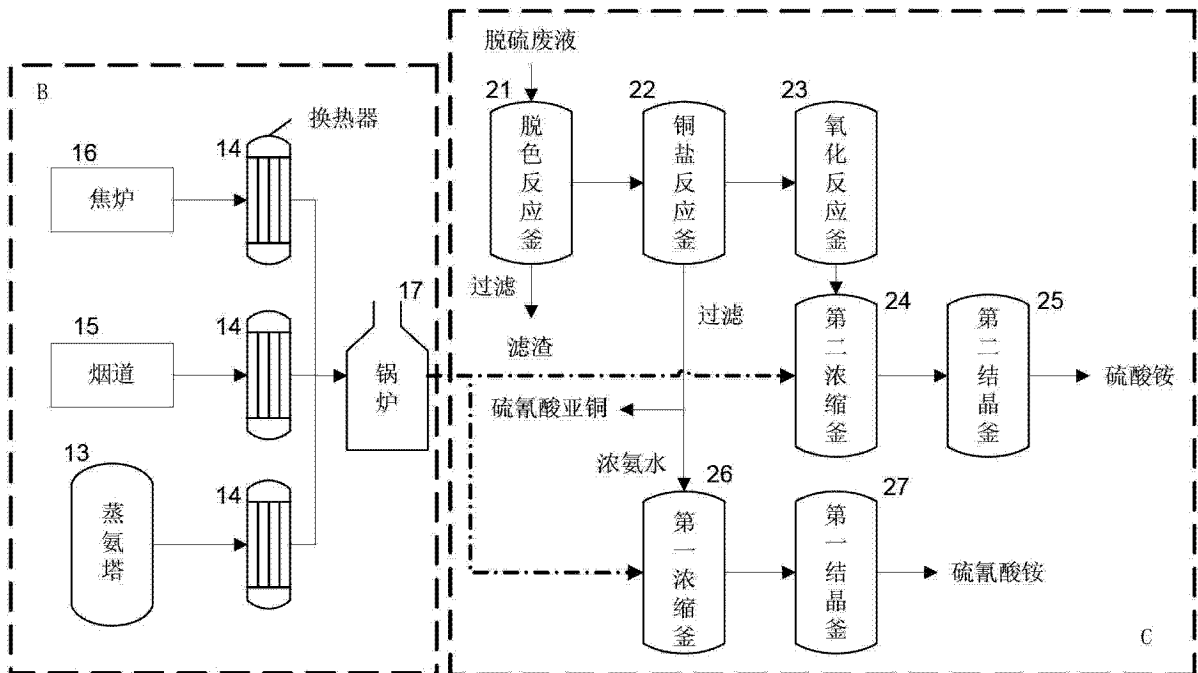


图 2