



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102503031 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201110349062. X

CN 101219340 A, 2008. 07. 16, 说明书实施例 1-6, 附图 1.

(22) 申请日 2011. 11. 08

US 4427576 A, 1984. 01. 24, 说明书实施例 1.

(73) 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号

CN 101067096 A, 2007. 11. 07, 说明书第 2-3 页.

(72) 发明人 张永发 李国强 李珍珍 孙亚玲 张国杰 徐英

审查员 邹卫兵

(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.

C02F 9/14 (2006. 01)

C02F 1/04 (2006. 01)

C02F 1/20 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101798533 A, 2010. 08. 11, 说明书实施例 1.

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种焦化脱硫废液处理工艺

(57) 摘要

一种焦化脱硫废液处理工艺是将过滤后的废液进行减压蒸发,蒸发温度为 80 ~ 98℃,蒸发所得浓缩液进一步浓缩干燥,制得混合盐;再将蒸发的蒸汽送入装有热解催化剂的催化热解炉中,控制温度为 200℃ ~ 450℃,液体空速为 2h<sup>-1</sup> ~ 4h<sup>-1</sup>,同时鼓入与水蒸汽体积比为 1:10 ~ 1:20 的空气或氧气,进行催化热解处理;热解的冷凝液调节 pH 为 9 ~ 12,后送入吹脱塔进行吹脱,温度为 70 ~ 99℃,吹脱气液比为 100:1 ~ 200:1;吹脱后的液体经冷却、中和后,送入生化污水处理,吹脱后的气体经硫铵工段回收其中的氨后并入煤气管网。本发明有效地处理了脱硫废液,实现了焦化厂内脱硫废液的零排放。

CN 102503031 B

1. 一种焦化脱硫废液处理工艺, 其所述工艺按下列步骤进行:
  - A、脱硫废液过滤;
  - B、将步骤 A 过滤后的废液送入蒸发器中进行减压蒸发, 蒸发温度为  $80 \sim 98^{\circ}\text{C}$ , 蒸发所得浓缩液再次浓缩、干燥后, 制得混合盐;
  - C、将步骤 B 的蒸发蒸汽, 送入装有热解催化剂的催化热解炉中, 控制温度为  $200^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ , 液体空速为  $2\text{h}^{-1} \sim 4\text{h}^{-1}$ , 同时鼓入与蒸发蒸汽体积比为  $1:10 \sim 1:20$  的空气或氧气, 进行催化热解后, 回收催化热解后的蒸汽热量, 冷凝, 回收热量用于蒸发能量的部分供给;
  - D、将步骤 C 冷凝后的冷凝液通过加碱调节其 pH 为  $9 \sim 12$ , 然后送入吹脱塔, 控制温度为  $70 \sim 99^{\circ}\text{C}$ , 进行吹脱处理, 吹脱气液比为  $100:1 \sim 200:1$ ;
  - E、将步骤 D 的吹脱液, 通过冷却, 中和处理后送入生化污水处理;
  - F、将步骤 D 的吹脱气, 经硫铵工段回收其中的氨后并入煤气管网。
2. 如权利要求 1 所述的一种焦化脱硫废液处理工艺, 所述减压蒸发的热源是过热蒸汽。
3. 如权利要求 1 所述的一种焦化脱硫废液处理工艺, 所述热解催化剂是炭材料、碱金属化合物和碱土金属化合物中的一种。
4. 如权利要求 3 所述的一种焦化脱硫废液处理工艺, 所述炭材料是活性炭、半焦、焦炭和无烟煤中的一种。
5. 如权利要求 3 所述的一种焦化脱硫废液处理工艺, 所述碱金属化合物是碱金属 K 和 Na 中的一种。
6. 如权利要求 3 所述的一种焦化脱硫废液处理工艺, 所述碱土金属化合物是 Ca 和 Mg 中的一种。
7. 如权利要求 1 所述的一种焦化脱硫废液处理工艺, 所述吹脱气是焦炉净煤气。

## 一种焦化脱硫废液处理工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种焦化脱硫废液的处理工艺,具体地说,是一种焦化厂采用氨法湿式氧化脱硫过程中产生的脱硫废液处理工艺的技术方案。

### 背景技术

[0002] 焦炉煤气作为炼焦过程中的副产品也是重要的能源和化工原料,在焦炉煤气中含有  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2S$ 、 $HCN$  等气体,其中,硫化氢和氰化氢的存在不仅会腐蚀设备,同时燃烧后还会产生如  $SO_x$ 、 $NO_x$  等大气污染物,如果将焦炉煤气作为原料来合成其它化学产品时,硫化氢和氰化氢会引起催化剂的中毒,因此,脱除焦炉煤气中的硫化氢和氰化氢是焦炉煤气应用的前提。

[0003] 现有采用氨法湿式氧化脱除硫化氢时产生的脱硫废液一直未进行有效的处理,一般是将脱硫废液直接兑入配煤中,然后在焦炉中利用高温使其分解。但是将此废液兑入配煤后会引引起入炉煤水分增加,进而会导致炼焦过程中能耗增加;如果是冬季,将废液兑入配煤中会产生结块现象,影响煤的粉碎以及后续焦化;如果是夏季,由于多雨也难以控制配煤的水分,废液处理也面临很大困难,而且由于废水中氨等污染物的浓度较高以及存在硫酸铵等具有腐蚀性盐类,将废液兑入配煤后在恶化工作环境的同时,还会对皮带、支架等设备造成一定的腐蚀,由此处理脱硫废液存在能耗高,腐蚀设备,工作环境差问题的同时,在夏季和冬季还存在着废液处理困难的问题。

[0004] 公开号为 CN 101798533 A 的专利,通过管道将脱硫废液送到煤堆顶部的环形喷洒管中,后将脱硫废液喷洒到炼焦煤中,然后进入焦炉中利用高温使其分解。该方法处理脱硫废液与直接兑入配煤中处理脱硫废液本质相同,存在的问题基本相同。

[0005] 公开号为 CN101219340A 的专利,通过催化氧化—选择络合的方法将脱硫废液中的硫氰酸铵与络合剂硫酸铜作用生成  $CuSCN$ ,然后通过其与回收剂氢氧化钠或氢氧化钾反应生成  $NaSCN$  或  $KSCN$  液体产品,然后通过蒸发,结晶等操作后,得到  $NaSCN$  或  $KSCN$  固体产品。但是处理后的 COD 仍高达 10000mg/l 以上,这对于焦化厂自身的污水处理系统来说仍然难以处理。

[0006] 公开号为 CN101067096A、CN1113877A、CN1034349A 和 CN101402461A 提出了一种提取脱硫废液中的硫代硫酸铵和硫氰酸铵等副盐的方法,提取的过程是基于不同盐溶解度的差异,通过蒸发浓缩,分步结晶的方法进行,蒸发产生的冷凝液在理论上可以通过回配脱硫液的方法来处理,但事实上为了保证脱硫效率,往往会向脱硫系统中补充部分氨水作为碱源,致使脱硫系统中的水较多,而这部分多余的废水中,由于其仍然含有大于 10000mg/l 的  $COD_{Cr}$ ,大于 10000mg/l 的氨氮和大于 1000mg/l 的硫化物,对焦化厂自身的污水处理系统来说仍然难以处理。

[0007] 因此,提供一种焦化脱硫废液的处理工艺,使焦化脱硫废液经处理后可以满足生化处理入水口的要求,经生化系统进一步处理后在焦化厂内循环使用或达到排放的标准,有效地解决脱硫废液处理难问题,同时回收脱硫废液中的硫代硫酸铵和硫氰酸铵等副盐,

具有现实的实用价值。

### 发明内容

[0008] 本发明提供一种焦化脱硫废液的处理工艺,用以克服现有采用氨法湿式氧化法脱除焦炉煤气中的硫化氢和氰化氢时所产生的脱硫废液回兑于配煤中处理时存在的腐蚀设备,工作环境差,以及在夏季和冬季时废液处理困难的问题。

[0009] 基于上述问题和目的,本发明提供一种脱硫废液处理工艺,其工艺过程包括如下步骤:

[0010] A、脱硫废液过滤;

[0011] B、将步骤A过滤后的废液送入蒸发器中进行减压蒸发,蒸发温度为 $80 \sim 98^{\circ}\text{C}$ ,蒸发所得浓缩液再次浓缩、干燥后,制得混合盐;

[0012] C、将步骤B的蒸发蒸汽,送入装有热解催化剂的催化热解炉中,控制温度为 $200^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ ,液体空速为 $2\text{h}^{-1} \sim 4\text{h}^{-1}$ ,同时鼓入与蒸发蒸汽体积比为 $1:10 \sim 1:20$ 的空气或氧气,进行催化热解,后回收催化热解蒸汽热量,冷凝,回收热量用于蒸发能量的部分供给;

[0013] D、将步骤C冷凝后的冷凝液通过加碱调节其pH为 $9 \sim 12$ ,然后送入吹脱塔,控制温度为 $70 \sim 99^{\circ}\text{C}$ ,进行吹脱处理,吹脱气液比为 $100:1 \sim 200:1$ ;

[0014] E、将步骤D的吹脱液,通过冷却,中和处理后送入生化污水处理;

[0015] F、将步骤D的吹脱气,经硫铵工段回收其中的氨后并入煤气管网。

[0016] 本发明所提供的一种脱硫废液处理工艺,对脱硫废液进行处理后,采用GB11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》对水样中的COD<sub>Cr</sub>进行测定,采用碘量滴定法对废水中的硫化物的浓度进行测定,采蒸馏—滴定法对氨氮的浓度进行测定,其脱硫废液中的COD<sub>Cr</sub>由大于 $90000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到 $2500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,硫化物降由大于 $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,氨氮大于 $20000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降到 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,完全满足了焦化厂生化处理入水口COD<sub>Cr</sub>  $\leq 3000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,硫化物 $\leq 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,氨氮 $\leq 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的要求,经生化进一步处理后,实现了焦化厂内处理水的循环使用,实现了焦化厂脱硫废液的零排放。有效地解决了焦化厂现有处理脱硫废液时所产生的腐蚀设备,工作环境差,冬季和夏季处理困难以及提盐时产生的冷凝液回配脱硫液处理困难的问题。

### 附图说明

[0017] 图1是本发明的工艺流程图。

### 具体实施方式

[0018] 在焦化厂对焦炉煤气进行净化的工艺过程中,一般采用氨法湿式氧化脱硫技术对焦炉煤气中的硫化氢和氰化氢进行脱除,但是脱硫过程中会产生脱硫废液,其含有硫化物,氨氮,有机物等污染物,外排会严重污染环境,而目前又没有一种行之有效的处理方法。

[0019] 本发明是针对脱硫废液中COD<sub>Cr</sub>、氨氮和硫化物所提供的一种处理工艺,是一种集蒸发、催化热解和吹脱于一体的联合处理工艺,可用于焦化厂其它以氨为碱源的脱硫工艺所产生的脱硫废液处理。

[0020] 下面结合工艺流程图对本发明的具体实施方式作出进一步的详细描述：

[0021] 实施例 1

[0022] 本实施例所用的废液是焦化厂焦炉煤气采用 HPF 湿法脱除硫化氢所产生的脱硫废液，取 700ml 脱硫废液，该脱硫废液主要成份为硫代硫酸铵  $57.72\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ，硫氰酸铵  $70.68\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ，悬浮硫  $=0.88\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ，PDS= $40.65\text{ppm}$ ，CODcr= $110936.00\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ， $\text{NH}_3\text{-N}$ = $21557.20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，硫化物= $1305.12\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ；

[0023] 第一步，对 700ml 脱硫废液进行过滤，通过抽滤方式进行过滤，滤去不溶物 9.1g；

[0024] 第二步，将第一步所得的滤液送入蒸发器中进行减压蒸发，蒸发真空度为 4000Pa，所得的浓缩液进一步进行浓缩、干燥，得到混合盐 95g，后续可对此混合盐进行进一步的提纯处理，制得纯净盐；

[0025] 第三步，将第二步中蒸发产生的蒸汽进行催化热解处理，然后将从催化热解炉中出来的蒸汽进行冷凝。催化热解过程在催化热解炉中进行，温度为  $350^\circ\text{C}$ ，采用的热解催化剂是由炭材料和碱金属或碱土金属的盐类或氧化物的混合物所构成的用于降解脱硫废液蒸汽中 COD 和硫化物的催化剂，热解的同时向热解炉中鼓入与蒸汽体积比为 1:10 的空气，热解过程中的液体空速为  $2.5\text{h}^{-1}$ 。在此过程中，蒸汽中的有机物在催化剂的作用下，与空气中的氧发生反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，而蒸汽中的硫化物则在催化剂的作用下，与氧反应生成单质硫或  $\text{SO}_2$ ，主要的化学反应可表示如下：

[0026]



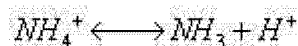
[0027]



[0028] 此过程的主要目的是对蒸汽中的 COD 和硫化物进行有效处理，处理的目标是使处理后废水中的  $\text{COD} \leq 3000\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，硫化物  $\leq 75\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ；

[0029] 第四步，将第三步中所得的冷凝液通过加碱调节其 pH 后，送入吹脱器进行吹脱处理。调节 pH 所用的碱源为 NaOH，所用的吹脱气为实验室模拟焦炉净煤气所配制的配合气，操作过程中保持废水的 pH 为 11，温度为  $85^\circ\text{C}$ ，气液比为 150:1，主要处理对象为废液中  $\text{NH}_3\text{-N}$ ，主要目的是使处理后废液中的  $\text{NH}_3\text{-N} \leq 300\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ，从而达到生化处理入水口氨氮的要求。此过程所依据的主要原理为氨根离子在溶液中存在的下述平衡：

[0030]



[0031] 从上式可知，当溶液中的 pH 升高时，平衡向右移动，如果此时向溶液中鼓入一定量的气体把  $\text{NH}_3$  带出，则平衡就会不断地向右移动，从而达到降低  $\text{NH}_3\text{-N}$  的目的，而此过程中如果保持较高的温度则更有利于气体的逸出；

[0032] 第五步，将吹脱后的液体冷却后采用一定的检测手段对其中的氨氮和硫化物进行测定。吹脱后的气体引入室外排放。在实际的操作中应将其送至硫铵工段回收氨后并入煤气管网，吹脱后的液体应送去生化车间作进一步的处理。

[0033] 实施上述脱硫废液的处理工艺,并对脱硫废液中的相关指标进行检测,本实施例采用 GB11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》对 COD<sub>Cr</sub> 进行测定,硫化物的测定所用的方法是碘量滴定法,氨氮的测定采用的是蒸馏法-滴定法。采用上述方法对处理后的脱硫废液进行测定,测定结果显示,处理后的废水中的 COD<sub>Cr</sub>=1097.28 mg·l<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>-N=64.12 mg·l<sup>-1</sup>, 硫化物 48.41 mg·l<sup>-1</sup>。满足了生化处理入水口 COD<sub>Cr</sub> ≤ 3000 mg·l<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub>-N ≤ 300 mg·l<sup>-1</sup> 和硫化物 ≤ 75 mg·l<sup>-1</sup> 的要求。

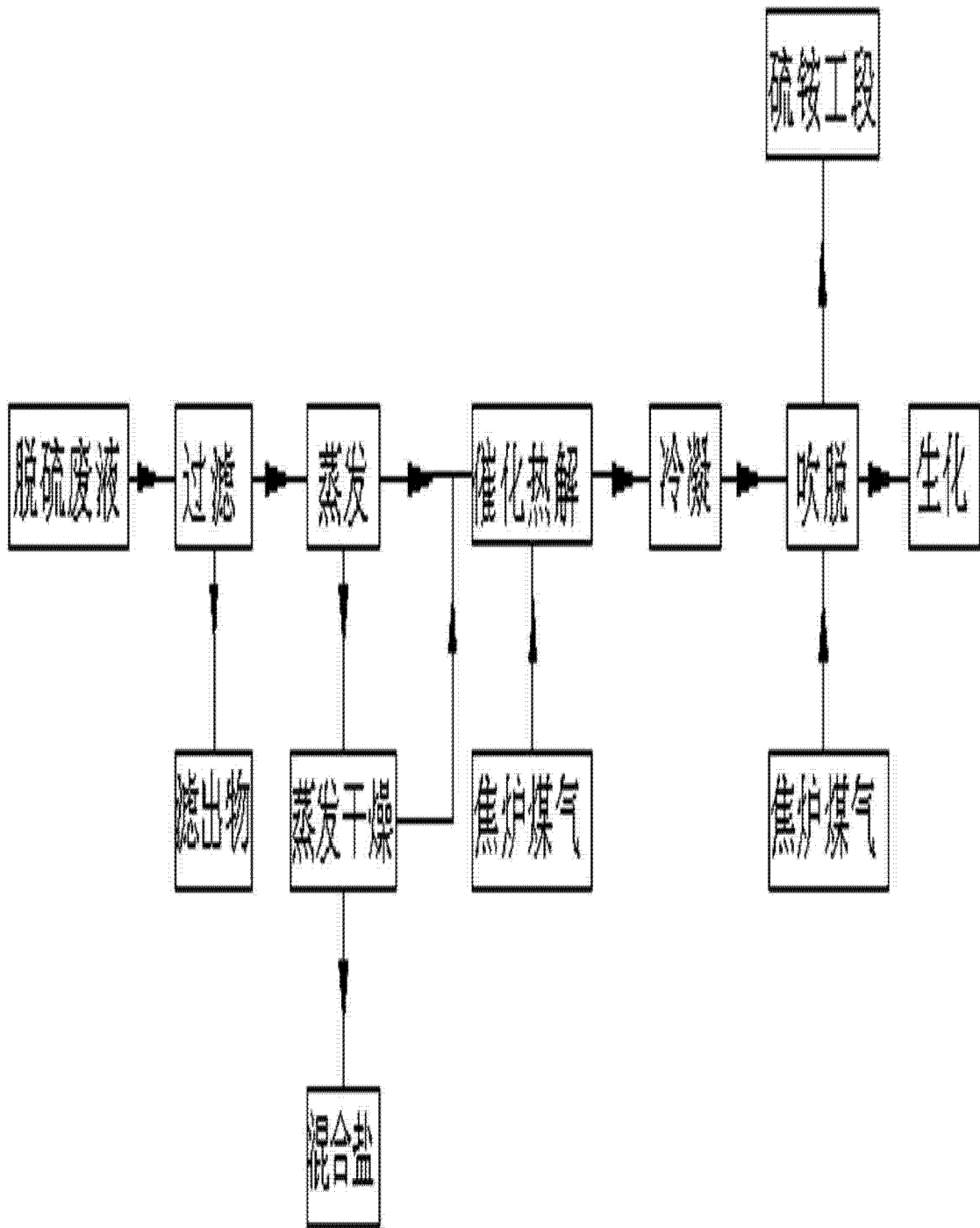


图 1