

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102259894 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 30

(21) 申请号 201110140277. 0

(22) 申请日 2011. 05. 27

(71) 申请人 山东美科动力有限公司

地址 250001 山东省济南市市中区民生大街
22 号三箭银苑 B 座 1202

(72) 发明人 李晓梅

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 张贵宾

(51) Int. Cl.

C01C 3/20(2006. 01)

C01B 17/64(2006. 01)

C01C 1/24(2006. 01)

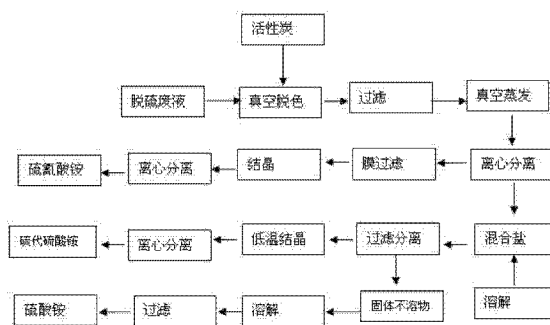
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺

(57) 摘要

本发明属于环境保护领域,特别公开了一种焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺。该综合回收工艺,其特征在于:将脱硫废液经过脱色、蒸发、分离,得到硫代硫酸铵及硫酸铵固体混合物和分离液,分离液经过滤、结晶、洗涤、干燥后获得硫氰酸铵成品。本发明工艺简单,流程清晰,以较小的能耗可以同时回收脱硫废液中硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵三种副盐,整个过程为物理过程,未引入其他药剂,避免了二次污染,实现了废水的无害化处理。



1. 一种焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺,其特征在于:将脱硫废液经过脱色、蒸发、分离,得到硫代硫酸铵及硫酸铵固体混合物和分离液,分离液经过滤、结晶、洗涤、干燥后获得硫氰酸铵成品;硫代硫酸铵和硫酸铵固体混合物分离采用配液溶解、分离、结晶的方法获得硫代硫酸铵成品,该步骤分离出的固体用适量水进行洗涤、分离,获得硫酸铵成品。

2. 根据权利要求1所述的焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺,其特征为,主要包括如下步骤:

(1) 在 $104\sim 102\text{Pa}$ 真空状态下,往脱硫废液中加入占废液质量 $1\%\sim 1\%$ 的活性炭,于 $70\sim 95^{\circ}\text{C}$ 下对脱硫废液搅拌脱色 $4\sim 10\text{h}$,对脱色后的废液进行过滤,滤液进入蒸发器;

(2) 在 $60\sim 95^{\circ}\text{C}$ 下,将滤液真空蒸发,浓缩至有结晶出现时,降温至 $50\sim 65^{\circ}\text{C}$,分离得到硫代硫酸铵和硫酸铵的结晶混合物,分离出的液体经过膜过滤装置,得到的过滤液进入结晶釜结晶;

(3) 往结晶釜内添加占过滤液量 $3\sim 10\%$ 的硫氰酸铵洗涤液,控制降温速度为 $1\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{h}$,降温至 $10\sim 30^{\circ}\text{C}$,得到硫氰酸铵结晶,离心分离硫氰酸铵粗品和母液,硫氰酸铵粗品经洗涤得到成品;

(4) 用母液和硫代硫酸铵溶液配制配液,将硫代硫酸铵和硫酸铵的混合物在 $60\sim 90^{\circ}\text{C}$ 下溶解,过滤得到固体硫酸铵粗品和硫代硫酸铵过饱和溶液,降温至 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 结晶,获得硫代硫酸铵成品,过滤得到的硫酸铵粗品在常温下用水洗涤,过滤后获得硫酸铵成品。

3. 根据权利要求1或2所述的焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺,其特征在于:步骤(1)中,脱色真空度为 $5000\sim 1000\text{Pa}$,加入活性炭的量为脱硫废液质量的 $2\sim 5\%$,脱色温度为 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺,其特征在于:步骤(2)中,滤液的蒸发浓缩温度为 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$,膜过滤装置的膜为陶瓷膜或金属膜,孔径为 $0.03\sim 0.3\mu\text{m}$,过滤温度为 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺,其特征在于:步骤(3)中,控制降温速度为 $2\sim 3^{\circ}\text{C}/\text{h}$,降温至 $15\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺,其特征在于:步骤(4)中,配液中硫代硫酸铵的浓度范围为 $5\sim 25\%$,混合物的溶解温度为 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$,降温结晶温度为 $10\sim 25^{\circ}\text{C}$ 。

一种焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺

[0001] (一) 技术领域

本发明属于环境保护领域,特别涉及一种焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺。

[0002] (二) 背景技术

我国的焦炭生产能力居世界首位,在生产的过程中,有近 1/3 的硫从原料煤中转移到所产生的焦炉煤气中,以 H_2S 的形式存在,同时焦炉煤气中还存在 HCN ,这就需要将它们在焦炉煤气使用前一并脱除。

[0003] 焦化行业目前脱硫技术很多,现在采用最多的还是以 NH_3 为碱源的 HPF 脱硫工艺。采用该种工艺脱硫后,脱硫废液中主要是含有 NH_4CNS 、 $(NH_4)_2S_2O_3$ 和 $(NH_4)_2SO_4$,这些副盐在脱硫液中进行积累,当总盐浓度达到 300g/L 时,必须排放掉一部分废液,否则会影响前面脱硫系统的稳定运行,这就会产生大量的脱硫废液需要处理。一个生产能力为 120 万吨/年的焦化企业,每年将会产生约 1 万立方米脱硫废液,根据我国环保的要求,这些脱硫废液是绝对禁止排放的,对脱硫废液的处理成为焦化企业所必须面对的问题。

[0004] 对该种脱硫废液的处理,若是采用返回配煤的处理方式,并不能从根本上解决问题。由于带有脱硫废液的煤进入焦化炉后,在高温下仍然转化成二氧化硫和硫化氢等含硫化合物,最终还是回到脱硫废液中,久而久之脱硫废液中的硫化物积累越来越多,一方面将会严重降低脱硫效果,另一方面造成对生产设备的严重腐蚀。因此通过一种工艺将该脱硫废液中的副盐进行回收,在获得一定经济效益的同时,将可以彻底解决该问题。

[0005] (三) 发明内容

本发明为了弥补现有技术的不足,提供了一种工艺简单、能耗低的焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺。

[0006] 本发明是通过如下技术方案实现的:

一种焦化厂脱硫废液副盐综合回收工艺,其特征在于:将脱硫废液经过脱色、蒸发、分离,得到硫代硫酸铵及硫酸铵固体混合物和分离液,分离液经过滤、结晶、洗涤、干燥后获得硫氰酸铵成品;硫代硫酸铵和硫酸铵固体混合物分离采用配液溶解、分离、结晶的方法获得硫代硫酸铵成品,该步骤分离出的固体用适量水进行洗涤、分离,获得硫酸铵成品。

[0007] 本发明主要包括如下步骤:

(1) 在 $10^4\sim 10^2Pa$ 真空状态下,往脱硫废液中加入占废液质量 1%~1% 的活性炭,于 $70\sim 95^\circ C$ 下对脱硫废液搅拌脱色 4~10h,对脱色后的废液进行过滤,滤液进入蒸发器;

其优选为,脱色真空度为 $5000\sim 1000Pa$,加入活性炭的量为脱硫废液质量的 2~5%,脱色温度为 $75\sim 85^\circ C$ 。

[0008] (2) 在 $60\sim 95^\circ C$ 下,将滤液真空蒸发,浓缩至有结晶出现时,降温至 $50\sim 65^\circ C$,分离得到硫代硫酸铵和硫酸铵的结晶混合物,分离出的液体经过膜过滤装置,得到的过滤液进入结晶釜结晶;

其优选为,滤液的蒸发浓缩温度为 $75\sim 85^\circ C$,膜过滤装置的膜为陶瓷膜或金属膜,孔径为 $0.03\sim 0.3\mu m$,过滤温度为 $50\sim 60^\circ C$ 。

[0009] (3) 往结晶釜内添加占过滤液量 3~10% 的硫氰酸铵洗涤液,控制降温速度为

1~5℃/h, 降温至 10~30℃, 得到硫氰酸铵结晶, 离心分离硫氰酸铵粗品和母液, 硫氰酸铵粗品经洗涤得到成品;

其优选为, 控制降温速度为 2~3℃/h, 降温至 15~25℃。

[0010] (4) 用母液和硫代硫酸铵溶液配制配液, 将硫代硫酸铵和硫酸铵的混合物在 60~90℃下溶解, 过滤得到固体硫酸铵粗品和硫代硫酸铵过饱和溶液, 降温至 0~30℃结晶, 获得硫代硫酸铵成品, 过滤得到的硫酸铵粗品在常温下用水洗涤, 过滤后获得硫酸铵成品。

[0011] 其优选为, 配液中硫代硫酸铵的浓度范围为 5~25%, 混合物的溶解温度为 70~80℃, 降温结晶温度为 10~25℃。

[0012] 本发明工艺简单, 流程清晰, 以较小的能耗可以同时回收脱硫废液中硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵三种副盐, 在液体进结晶釜前采用膜过滤方式去除蒸发过程中所产生的硫磺, 以较小的能耗、较高的效率获得了提升硫氰酸铵品质的方法, 因为膜在此处处理的硫磺绝对量很小, 该特点保证了膜的长周期稳定运行; 在硫氰酸铵结晶过程中采用了程序降温的过程, 获得了纯度更高的硫氰酸铵产品, 整个过程为物理过程, 未引入其他药剂, 避免了二次污染, 实现了废水的无害化处理。

[0013] (四) 附图说明

下面结合附图对本发明作进一步的说明。

[0014] 附图为本发明的工艺流程示意图。

[0015] (五) 具体实施方式

实施例 1:

取焦化企业脱硫废水 1000g(硫氰酸铵 21.35%, 硫代硫酸铵 18.75%, 硫酸铵 1.25%), 首先在真空度为 5000Pa, 75℃下脱色 5h, 将脱色后的液体进入蒸发釜, 5000Pa, 80℃下蒸发掉水 390 克。降温至 60℃, 采用离心机分离出硫代硫酸铵 / 硫酸铵复合盐 148 克; 分离后的液体在 55℃下过滤, 过滤后液体进入结晶釜结晶, 加入洗涤硫氰酸铵成品的溶液 45 克, 结晶温度为 25℃, 降温速度为 3℃/h, 在该温度下保持 2h, 离心过滤、洗涤, 得到成品硫氰酸铵 162 克, 纯度 97.4%, 硫含量小于 0.05%。将分离出的 148 克硫代硫酸铵 / 硫酸铵复合盐加入 180g 配液(160 克母液 + 20g5% 硫代硫酸铵溶液), 在 75℃溶解过滤, 得到硫酸铵粗盐不溶物 21g 和 315ml 溶液, 将 315ml 溶液在 20℃结晶, 洗涤, 得到硫代硫酸铵 94.2g, 纯度 94.5%; 将 21g 不溶物用 3ml 水溶解, 过滤, 得到硫酸铵固体 8.2g, 纯度 94.7%。

[0016] 实施例 2:

取焦化企业脱硫废水 1000g(硫氰酸铵 18.32%, 硫代硫酸铵 17.75%, 硫酸铵 0.64%), 首先在真空度为 5000Pa, 75℃下脱色 5h, 将脱色后的液体进入蒸发釜, 5000Pa, 80℃下蒸发掉水 470 克。降温至 55℃, 采用离心机分离出硫代硫酸铵 / 硫酸铵复合盐 126 克; 分离后的液体在 50℃下过滤, 过滤后液体进入结晶釜结晶, 加入洗涤硫氰酸铵成品的溶液 35 克, 结晶温度为 30℃, 降温速度为 2℃/h, 在该温度下保持 1h, 离心过滤、洗涤, 得到成品硫氰酸铵 146 克, 纯度 96.8%, 硫含量小于 0.05%。将分离出的 126 克硫代硫酸铵 / 硫酸铵复合盐加入 134g 配液(124 克母液 + 10g5% 硫代硫酸铵溶液), 在 60℃溶解过滤, 得到硫酸铵粗盐不溶物 14g 和 245ml 溶液, 将 245ml 溶液在 30℃结晶, 洗涤, 得到硫代硫酸铵 78.1g, 纯度 93.8%; 将 14g 不溶物用 2.4ml 水溶解, 过滤, 得到硫酸铵固体 4.5g, 纯度 95.3%。

[0017] 实施例 3:

其他同实施例 2, 只是脱除硫代硫酸铵后的蒸发液体, 进入结晶釜前未采用膜过滤, 硫氰酸铵结晶降温速度为 $6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。结果得到成品硫氰酸铵 132 克, 纯度 95.4%, 硫含量 0.15%。

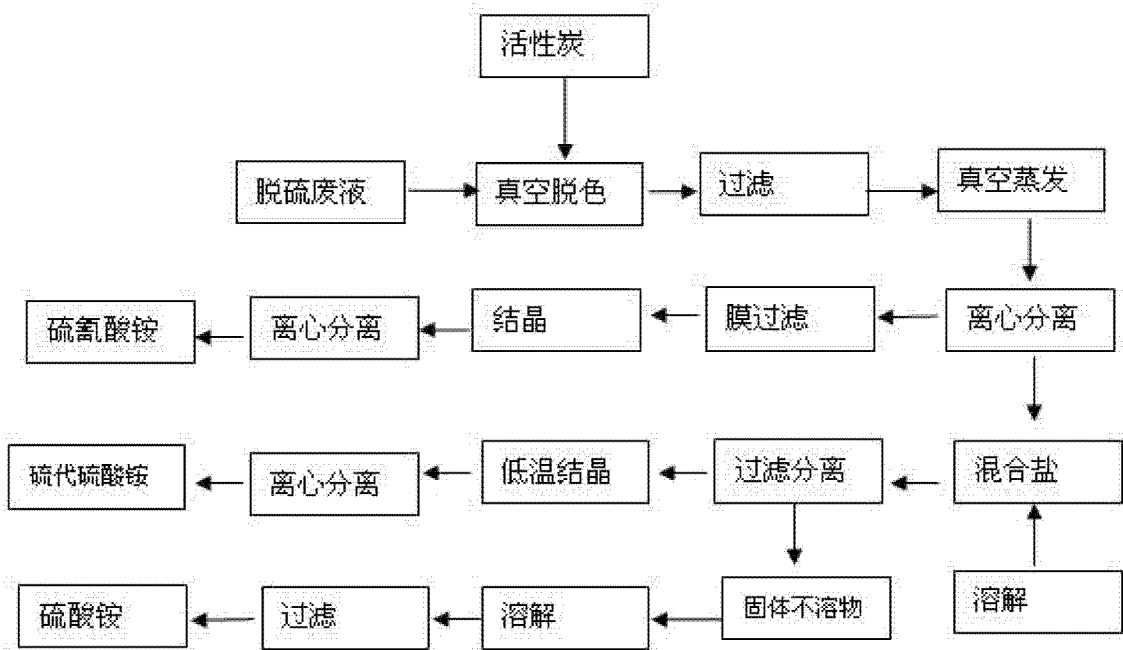


图 1