

脱硫废液提盐运行操作实践分析

Analysis of Operation Practice of Desulfurization Waste Liquid Salt Extraction Operation

高鹏

Peng Gao

本钢北营炼铁总厂焦化分厂 中国·辽宁 本溪 117000

Benxi Iron and Steel Beiyong Ironmaking General Plant Coking Branch, Benxi, Liaoning, 117000, China

摘要: 论文阐述了脱硫废液提盐工艺的必要性,介绍了脱硫废液提盐工艺的流程,对脱硫废液提盐工艺的工艺控制要求、操作方法进行了说明,对脱硫废液提盐的运行效果进行了分析。

Abstract: This paper expounds the necessity of salt extraction process from desulfurization waste liquid, introduces the process flow of salt extraction process from desulfurization waste liquid, explains the process control requirements and operation methods of salt extraction process from desulfurization waste liquid, and analyzes the operation effect of salt extraction from desulfurization waste liquid.

关键词: 脱硫液; 脱硫废液提盐工艺; 蒸发浓缩; 操作方法

Keywords: desulfurization liquid; desulfurization waste liquid salt extraction process; evaporation concentration; operation method

DOI: 10.12346/etr.v4i3.5776

1 引言

湿法脱硫工艺是中国焦化企业普遍采用的脱硫工艺,其优点是采用焦炉煤气中的氨作为碱源,在脱硫过程中的无需额外补充碱源。其中 HPF 法脱硫工艺在国内焦化企业中采用较多。

HPF 法脱硫工艺中,在去除焦炉煤气中的硫化氢、氰化氢的同时,伴随着诸多副反应,这些副反应生成了以 NH_4CNS 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主的各种盐类,以上各类盐总盐含量达到一定程度时,会对 HPF 法脱硫工艺的脱硫效率及效果造成很大的影响,严重时甚至会造成脱硫塔内塔盘、填料堵塞的情况。对于脱硫废液的处理,已成为国内焦化企业的一大难题,但对脱硫废液的处理,国内至今仍未形成较为完善的也符合环保要求的处理方法^[1]。中国部分焦化企业采用脱硫废液回配到配合煤中进行处理,不但对皮带等设备腐蚀性大,脱硫废液还会污染周边环境,更重要的是以 NH_4CNS 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为主各种盐类仍在配合煤、煤气、脱硫系统内反复循环,并没有真正得到有效的处理,使脱硫过程中副反应更容易生成,同时也加大了脱硫系统的处理负荷,降低了脱硫效率及效果。国

内也有部分焦化企业采用了脱硫废液制酸对脱硫废液进行处理,目前国内还没有形成较为完整的既经济又环保的脱硫废液制酸技术,大部分脱硫废液制酸项目所产生的硫酸,其生产的硫酸纯度大部分 $\leq 90\%$,无法满足回收车间回用生产需要,焦化企业每年还要额外支付费用来处理这些低纯度硫酸,并且脱硫废液制酸工艺对操作要求较为繁琐,在实际操作中存在的安全风险较高。

脱硫废液提盐工艺,经过多年来的生产运行实践,利用处理废水溶液相图的基本原理从脱硫废液中可以提取高纯度 $\geq 96\%$ 硫氰酸铵和硫酸铵产品,使脱硫废液变废为宝,进而解决了脱硫废液无法处置的环保难题,保证焦炉煤气的脱硫效果及后续煤气生产系统的稳定。对清洁生产、环境保护工作具有非常重要的现实意义。

2 生产工艺及流程简述

脱硫工段送来的脱硫液进入原液池,经泵送入板框压滤机初步过滤悬浮硫、焦油等杂质,滤液进入一次蒸发釜,经初步负压浓缩后,浓缩液进入反应釜,在反应釜内按比例加入浓硫酸,使硫代硫酸铵强氧化反应生成硫酸铵和单质硫,

【作者简介】高鹏 (1983-),男,中国辽宁本溪人,助理工程师,从事煤化工研究。

反应中产生的二氧化硫进尾气洗涤塔通氨水洗涤，氨水来自于一次蒸发过程中产生的氨水，经氨水洗涤产生的亚硫酸铵定期从洗涤塔中置换至反应釜中进行氧化，生成的硫酸铵溶液随反应液进入脱色釜。后经硫膏压滤机过滤硫膏，硫膏可送至脱硫工段与其生产的硫膏一并处理，滤液则送入脱色釜，再向脱色釜内按比例投加活性炭，利用活性炭进一步去除悬浮硫、焦油、脱硫催化剂后，将净化后的脱硫液泵送至二次蒸发釜内，与返回的硫氰酸铵饱和液按比例混合进行负压蒸发浓缩，蒸发浓缩至规定浓度后，开始进行降温，降到一定温度后，送入硫酸铵离心机，分离出固体硫酸铵盐，离心液则负压输送至硫铵离心液贮釜继续降温，后经硫铵压滤机过滤剩余少量硫酸铵，滤液送至硫氰结晶釜中，继续降温，降到最低温度后，经硫氰离心机离心分离得到固体硫氰酸铵，用硫氰酸铵饱和液洗涤后得到该固体纯度 $\geq 96\%$ 的硫氰酸铵产品。硫氰酸铵滤液则自压输送至硫氰离心液贮釜，按比例再返回二次蒸发釜中进入下一步循环。生产工艺及流程简述图见图1。

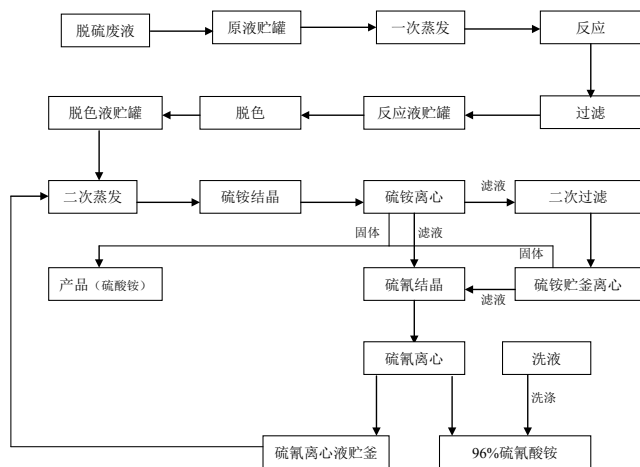


图1 生产工艺及流程简述图

3 工艺控制要求

3.1 一次蒸发浓缩

在负压状态下打开蒸汽阀开始升温（70℃~80℃）。启动一次蒸发釜搅拌电动机进行搅拌。当釜内液面下降1m后，进行补料，补料2~3次，根据原液含盐量确定，一次蒸发后脱硫液中硫氰酸铵含量达到400~500g/L。

3.2 脱硫液的脱色

脱色釜内进料结束后，关进料阀。打开人孔盖，按规定量加入活性炭后，脱色釜活性炭用量5‰（对脱硫液重量比），盖好人孔盖。启动脱色釜搅拌电动机进行搅拌。打开人孔盖，取样，脱色液合格即可，如不合格则根据实际情况处理。脱色结束后，启动脱色液过滤泵，打开脱色压滤机进料阀，开

始过滤。脱色釜内物料过滤结束后，关闭脱色液过滤泵，关闭进料阀；打开脱色压滤机压缩空气反吹阀门进行反吹。反吹结束后，打开压滤机滤板，人工将失活活性炭铲至活性炭料仓中，并定期送至煤场配煤处理。

3.3 二次蒸发浓缩

二次蒸发浓缩是一个非常关键的操作过程，打开真空泵上及真空管道所有阀门启动真空泵。打开二次蒸发釜进料阀进料，打开脱色液输送泵阀门。待二次蒸发釜进料一半时，打开釜上蒸汽阀门，打开蒸汽阀，开始升温，待进料至二次蒸发釜容积的90%时，关闭蒸发釜上进料阀，开始负压浓缩。注意二次蒸发釜中物料的沸腾过程，特别要控制好不能跑料。视二次蒸发釜内料液情况，间断性地补进脱色液和硫氰酸铵离心液，使二次蒸发釜内液面保持一个合理的高度，直到料液浓缩到终点为止。二次蒸发内温度尽可能控制低温65℃~75℃之间。当真空度，蒸汽压力不变时，二次蒸发釜内温度在短时间内上升较快，一般为5℃左右，完成蒸发升温。蒸发料液到浓缩终点后，关釜上蒸汽阀，关蒸发釜真空阀，打开放空阀，并准备好离心机准备离心。

3.4 硫氰结晶

根据硫铵离心情况提前使硫氰结晶釜处于进料状态。随时观察釜内进料情况，待釜内液面超过搅拌时启动搅拌。待釜内进料即将达到要求液面时，做好更换硫氰结晶釜的准备工作并及时切换。料液进满后，打开人孔盖，如有结晶，开蒸汽阀，使釜内温度升到规定要求后，

关闭蒸汽阀。通知化验员取样化验分析，并根据化验分析数据进行适当调整。待釜内温度达到规定并恒定30min后，开冷却水进水阀，开始冷却，控制冷却水量，使釜内温度维持在工艺规定的顺序范围内（大约5℃/h）。通过窥镜随时观察釜内结晶情况，视实际情况适当处理，以确保产品质量。硫氰结晶釜达到指定温度后（一般在20℃以下）准备好硫氰离心机准备离心。

4 脱硫废液提盐系统操作方法

4.1 反应釜操作方法

检查反应釜出料阀是否关闭，开反应釜进料阀，开一次蒸发釜出料阀，启动浓缩液输送泵进料。反应釜内进料结束后，停浓缩液输送泵，关一次蒸发釜出料阀，关反应釜进料阀。启动反应釜搅拌电动机进行搅拌。打开浓硫酸进料阀，打开浓硫酸输送泵，按化验结果加入一定量的浓硫酸（按公式计算），加酸结束后，关闭输送泵，关浓硫酸进料阀。待反应釜内的反应结束后（3~4h），启动反应液过滤泵，检查脱色釜底阀是否关闭，开脱色釜进料阀，打开反应压滤机进料阀，开始过滤。反应釜内物料过滤结束后，关闭反应液过滤泵，关闭进料阀；打开反应压滤机压缩空气反吹阀门进

行反吹。反吹结束后，将硫膏送去脱硫工段与其产生的硫膏一起处理。过滤后液体直接送至脱色釜。

4.2 配制饱和液的操作方法

按工艺要求标准，称准硫氰酸铵。在洗液槽内加入规定的水量。将称好的硫氰酸铵倒入洗液槽内溶解。关洗液罐放空阀，打开真空阀，使之进入进料状态。打开洗液罐进料阀和吸料管阀门，将饱和液全部吸入罐内。洗液罐吸料完毕后，关真空阀，关进料阀，打开放空阀。开洗液输送泵，将配置好的洗液送至洗液储罐。离心机通用操作方法，开车前准备工作，检查主轴螺母是否松开，各部位连接螺母是否松脱，检查没有问题后开车。首先，点动电机，检查转鼓旋转方向是否与机身箭头方向一致，启动达额定转速后，检查有无异常振动和响声，无特殊情况，空运转 2h 后停转后，检查有无异常振动和响声；无特殊情况，空运转 2h 后停机。检查主轴温升是否正常，温升以不超出环境温度 30℃ 位正常。（初次使用）。加料分为动静态两种加料方式，无论哪种方式，加料速度都不能过快。物料洗漂经上盖水洗管均匀注入饱和液，洗漂时间据各种不同物料工艺性要求决定。在离心结束，卸料时，变频控制断开电源，待机器完全停止转动。当整机发生异常振动时，按下列原因查找并设法解决。否则将会降低机器寿命，甚至造成事故。不均匀的动静态加料会使转鼓不平衡，产生机器振动，一定设法装料均匀。出水口有否被滤液的结晶物堵塞，也有因堵塞造成出液不畅积液，使转鼓旋转助力加大，产生振动，如有这种现象，打开机盖，清除杂物。滤网长时间分离微小颗粒，不经常清洗，造成过滤性降低，脱水时间加长和物料在转鼓内流动造成振动，因此应及时清洗滤网。滤网长时间使用会破损，造成跑料，转鼓内料液不均匀造成过滤振动，所以要经常检查，及时更换或修补滤网。除上述原因外，转鼓长期使用产生变形、腐蚀，也可以产生振动，因此注意检查，以防造成事故。设备维护，除按上述严格操作外，还要定期对机内转动部位、轴承加入钙基润滑脂，以免缺油使轴承损坏，降低设备使用寿命。运转时如有异常响声和反常振动，应立即停车检查，排除问题后再使用，以免造成事故。

5 运行效果

脱硫废液经脱硫废液提盐工艺处置后，脱硫系统中脱硫

液的两盐含量（硫氰酸铵 + 硫代硫酸铵）被控制在 250g/L 以下。脱硫效率及效果得到显著提升。脱硫废液经过脱硫废液提盐工艺处理后所产生的清液为透明无色氨味液体，清液总盐含量 $\leq 10\text{g/L}$ ，硫氰酸铵提取率 $\geq 95\%$ ，硫酸铵提取率 $\geq 95\%$ ，硫代硫酸铵全部转化为硫酸铵，某脱硫废液提盐项目脱硫废液处理前后组见表 1、表 2。

表 1 经脱硫废液提盐处理前脱硫废液组分参数表

项目	PH	PDS (mg/L)	游离氨 (g/L)	悬浮硫 (g/L)	对苯 二酚 (g/L)	NH ₄ CNS (g/L)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ (g/L)
平均值	8.8	5.2	8.9	2.5	0.39	230	100
最大值	9.0	8.2	9.8	3.5	0.46	273	107
最小值	8.6	2.13	7.4	1.6	0.31	187	93

表 2 经脱硫废液提盐处理后产生清液组分参数表

项目	PH	PDS (mg/L)	游离氨 (g/L)	NH ₄ CNS (g/L)	(NH ₄)- S ₂ O ₃ (g/L)	N-NH ₃ (mg/L)	COD (mg/L)
参数	9.5	3.5	0.9	5	2	950	860

脱硫废液提盐工艺的实施，不但解决了因脱硫液中盐含量高，影响了脱硫效率的问题，也彻底解决了脱硫废液环境污染问题，实现了社会效益、环保效益的双赢。

6 结语

随着国家对环境问题的管控力度日益严格，焦化企业必须对脱硫废液处理的方式方法进行升级改造，脱硫废液处理问题必须得到妥善解决，否则焦化企业的生存压力会越来越大。脱硫废液提盐技术最突出的特点是几乎不需要其他化工原料（只需少量脱色剂，如活性炭）就能有效地从废水中直接分离得到工业级硫氰酸铵产品，属于物理化学法，不消耗化学能，成功将污染物转化为可利用的再生资源，是典型的无污染、无排放的清洁生产、循环经济并符合现行的环保政策的生产工艺。

参考文献

- [1] 赵雅莉. 峰煤焦化厂脱硫液提盐运行实践[J]. 中国石油和化工, 2016(s1).