



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 209507588 U

(45)授权公告日 2019. 10. 18

(21)申请号 201822210127.2

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

(22)申请日 2018.12.27

(73)专利权人 中冶焦耐(大连)工程技术有限公司

地址 116085 辽宁省大连市高新技术产业园区七贤岭高能街128号

(72)发明人 张素利 王嵩林 刘元德 白玮 赵虎

(74)专利代理机构 鞍山嘉讯科技专利事务所 (普通合伙) 21224

代理人 张群

(51)Int.Cl.

C01B 17/80(2006.01)

C01C 1/242(2006.01)

C01C 1/246(2006.01)

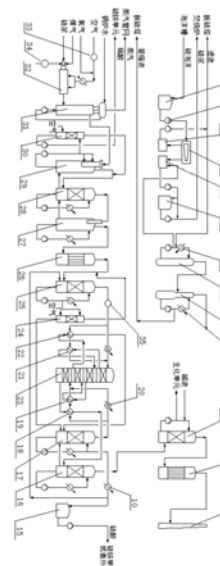
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)实用新型名称

处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置

(57)摘要

本实用新型涉及处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,包括原料预处理单元、焚烧单元、余热回收单元、净化单元、干燥单元、转化单元、吸收单元、尾气洗净单元,所述的原料预处理单元、焚烧单元、余热回收单元、净化单元、干燥单元、转化单元、吸收单元和尾气洗净单元按照工艺流程依次设置。本实用新型的有益效果是:与现有技术相比本实用新型焚烧单元采用富氧燃烧技术,有效降低工艺气量和提高工艺气中SO₂浓度,节省建设投资及运行成本,保证二转二吸技术的自热平衡;转化单元和吸收单元采用二转二吸技术,将SO₂转化率从97.5%提高到99.9%以上,显著提高硫的回收率,大幅降低吸收工序后尾气中SO₂含量,提高工艺环保水平。



CN 209507588 U

1. 处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,其特征在于,包括原料预处理单元、焚烧单元、余热回收单元、净化单元、干燥单元、转化单元、吸收单元、尾气洗净单元,所述的原料预处理单元、焚烧单元、余热回收单元、净化单元、干燥单元、转化单元、吸收单元和尾气洗净单元按照工艺流程依次设置,其中原料预处理单元的预处理浆液输出管路连接焚烧单元的焚烧炉,焚烧炉的出口管路连接余热回收单元的废热锅炉,废热锅炉的烟气出口管路连接净化单元的增湿塔的烟气入口,净化单元的电除雾器A的出口管路连接干燥工序的干燥塔,转化工序中转化塔的转化器Ⅲ段催化剂床出口管路连接吸收工序的第一吸收塔,第一吸收塔的烟气出口管路连接转化塔的转化器Ⅳ段催化剂床入口,转化塔的转化器Ⅳ段催化剂床出口管路连接吸收工序的第二吸收塔,第二吸收塔的出口管路连接尾气洗净单元的尾气洗净塔,第一吸收塔底部的硫酸出口管路连接干燥塔。

2. 根据权利要求1所述的处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,其特征在于,所述原料预处理单元包括泡沫槽、滤液槽、浆液槽、离心机、浆液贮槽,泡沫槽的出口管路通过泵连接离心机的入口,离心机的滤液出口连接滤液槽,离心机的硫膏出口连接浆液槽,浆液槽的出口连接浆液贮槽,在所述浆液槽和浆液贮槽中均设有机械搅拌器。

3. 根据权利要求1所述的处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,其特征在于,所述尾气洗净单元包括尾气洗净塔、电除雾器B、烟囱,尾气洗净塔的烟气出口连接电除雾器B,电除雾器B的烟气出口连接烟囱。

4. 根据权利要求1所述的处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,其特征在于,所述尾气洗净单元包括尾气洗净塔、氨吸收塔、电除雾器B、烟囱,尾气洗净塔的烟气出口连接氨吸收塔,氨吸收塔的烟气出口连接电除雾器B,电除雾器B的烟气出口连接烟囱,氨吸收塔的硫酸铵溶液出口连接尾气洗净塔,尾气洗净塔的二硫化铵-硫酸铵溶液出口连接原料预处理单元的浓缩塔。

处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置

技术领域

[0001] 本实用新型涉及焦化行业含硫废液焚烧制酸技术领域,尤其涉及一种采用“富氧燃烧、二转二吸”制酸技术处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,适用于处理焦炉煤气氨法湿式氧化脱硫工艺产生的低品质硫磺及脱硫副盐废液。

背景技术

[0002] 目前,我国焦化行业较多采用以HPF、PDS等为催化剂的氨法湿式氧化脱硫工艺脱除煤气中的 H_2S 和HCN。

[0003] 尽管上述脱硫工艺脱硫脱氰效率较高,但从煤气中脱除 H_2S 后生成的副产品硫磺,由于含有煤粉、焦油、萘等杂质,产品纯度低,市场销售困难。为避免形成焦化固废,影响环境,目前低品质硫磺多数以低价售出或免费送给用户使用,硫资源未能得到有效、合理利用,产生应有的价值。

[0004] 此外,上述脱硫工艺在脱硫脱氰过程中产生硫氰酸铵及硫代硫酸铵等副盐废液。当系统中副盐浓度积累较高时,会严重影响煤气脱硫脱氰效率,加剧设备腐蚀。目前采用的副盐废液处理工艺有:①废液兑入炼焦配煤,送焦炉焚烧分解;②提取硫氰酸铵及硫代硫酸铵副盐。生产实践表明,将副盐废液兑入炼焦配煤,送焦炉焚烧分解工艺,由于废液在兑入炼焦配煤过程中,溶解于废液中的氨等有害气体挥发排放到大气中,造成环境污染而使其应用受到限制;而采取提取硫氰酸铵及硫代硫酸铵副盐工艺,则由于副盐产品市场容量小、副盐产品销售困难,特别是硫代硫酸铵市场无需求,形成新的焦化固废,带来后续环保问题。由于存在以上问题,使目前采用的上述脱硫废液处理工艺在实际应用中受到限制,导致目前多数脱硫装置中副盐浓度控制较高,影响了脱硫装置性能的正常发挥以及焦化环保水平的提高。

[0005] 根据专利和文献检索:专利申请号为201610736196.X公开的“一种利用煤气湿式氧化法产生的含硫废液制取硫酸的方法”、专利申请号为201610777877.0公开的“含硫废液焚烧制硫酸的方法”、上海宝钢从日本引进的“昆帕克斯(COMPACS)废液焚烧制酸技术”,均是采用“空气燃烧、一转一吸”的制酸工艺;专利申请号为201310524911.X公开的“一种含硫废液干法制酸系统及方法”、专利申请号为201810232542.X公开的“一种湿式氧化脱硫废液制硫酸工艺及装置”,均是采用“空气燃烧、二转二吸”的制酸工艺。

实用新型内容

[0006] 本实用新型提供了一种采用“富氧燃烧、二转二吸”制酸技术处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,从根本上一次性彻底解决焦炉煤气氨法湿式氧化脱硫工艺产生的低纯硫磺回收利用及脱硫副盐废液无害化处理问题,提高硫的回收率,生产的硫酸可用做焦炉煤气脱氨生产硫酸铵的原料,实现硫资源的循环利用和环境保护的双重目标。

[0007] 为了达到上述目的,本实用新型采用以下技术方案实现:

[0008] 处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,包括原料预处理单元、焚烧单

元、余热回收单元、净化单元、干燥单元、转化单元、吸收单元、尾气洗净单元,所述的原料预处理单元、焚烧单元、余热回收单元、净化单元、干燥单元、转化单元、吸收单元和尾气洗净单元按照工艺流程依次设置,其中原料预处理单元的预处理浆液输出管路连接焚烧单元的焚烧炉,焚烧炉的出口管路连接余热回收单元的废热锅炉,废热锅炉的烟气出口管路连接净化单元的增湿塔的烟气入口,净化单元的电除雾器A的出口管路连接干燥工序的干燥塔,转化工序中转化塔的转化器Ⅲ段催化剂床出口管路连接吸收工序的第一吸收塔,第一吸收塔的烟气出口管路连接转化塔的转化器Ⅳ段催化剂床入口,转化塔的转化器Ⅳ段催化剂床出口管路连接吸收工序的第二吸收塔,第二吸收塔的出口管路连接尾气洗净单元的尾气洗净塔,第一吸收塔底部的硫酸出口管路连接干燥塔。

[0009] 所述原料预处理单元包括泡沫槽、滤液槽、浆液槽、离心机、浆液贮槽,泡沫槽的出口管路通过泵连接离心机的入口,离心机的滤液出口连接滤液槽,离心机的硫膏出口连接浆液槽,浆液槽的出口连接浆液贮槽,在所述浆液槽和浆液贮槽中均设有机械搅拌器。

[0010] 所述尾气洗净单元包括尾气洗净塔、电除雾器B、烟囱,尾气洗净塔的烟气出口连接电除雾器B,电除雾器B的烟气出口连接烟囱。

[0011] 所述尾气洗净单元包括尾气洗净塔、氨吸收塔、电除雾器B、烟囱,尾气洗净塔的烟气出口连接氨吸收塔,氨吸收塔的烟气出口连接电除雾器B,电除雾器B的烟气出口连接烟囱,氨吸收塔的硫酸铵溶液出口连接尾气洗净塔,尾气洗净塔的二硫化铵-硫酸铵溶液出口连接原料预处理单元的浓缩塔。

[0012] 与现有技术相比,本实用新型的有益效果是:

[0013] 与现有技术相比本实用新型焚烧单元采用“富氧燃烧、二转二吸”制酸技术处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液,富氧燃烧技术有效降低工艺气量和提高工艺气中SO₂浓度,节省建设投资及运行成本,保证二转二吸技术的自热平衡;转化单元和吸收单元采用二转二吸技术,将SO₂转化率从97.5%提高到99.9%以上,显著提高硫的回收率,大幅降低吸收工序后尾气中SO₂含量,提高工艺环保水平。

附图说明

[0014] 图1是本实用新型的工艺流程图(尾气脱硫采用碱法)。

[0015] 图2是本实用新型的工艺流程图(尾气脱硫采用氨法)。

[0016] 在图中:1-泡沫槽、2-泵、3-滤液槽、4-浆液槽、5-离心机、6-浆液贮槽、7-加热器、8-浓缩塔、9-凝缩塔、10-冷却器、11-尾气洗净塔、12-氨吸收塔、13-电除雾器B、14-烟囱、15-产品酸槽、16-第二吸收塔、17-第一吸收塔、18-第Ⅳ换热器、19-第Ⅱ换热器、20-电加热器、21-第Ⅰ换热器、22-第Ⅲ换热器、23-转化塔、24-脱气塔B、25-干燥塔、26-电除雾器A、27-洗净塔、28-冷却塔、29-增湿塔、30-脱气塔A、31-废热锅炉、32-焚烧炉、33-鼓风机、34-雾化风机、35-SO₂风机。

具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施方式对本实用新型的内容作进一步的详细说明,但不应将此理解为本实用新型的范围仅限于以下的实例。在不脱离本实用新型上述技术思想的情况下,根据本领域普通技术知识和常用技术手段做出的各种替换或变更,均应包括在本实用新型

的范围内。

[0018] 如图1、图2所示,处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的工艺,工艺流程包括原料预处理工序、焚烧工序、余热回收工序、净化工序、干燥工序、转化工序、吸收工序、尾气洗净工序,其中焚烧工序采用富氧空气燃烧,转化工序和吸收工序采用二次转化,二次吸收。

[0019] 所述原料预处理工序的工艺过程为:从脱硫单元硫泡沫槽1来的硫泡沫液送入卧式离心机5,经固、液两相离心分离后,滤液进入滤液槽3,然后用滤液泵抽出,一部分送往浓缩塔8,其余送回脱硫单元的脱硫塔;从离心机5分出的硫膏进入浆液槽4,与来自浓缩塔8的脱硫副盐浓缩液强制混合均匀,制得原料硫浆,送浆液贮槽6,然后再由浆液移送泵送往焚烧炉32;浓缩塔8排出的蒸汽进入凝缩塔9冷凝,凝缩液送回脱硫单元的脱硫塔使用;凝缩塔9排出的不凝性气体进入煤气净化装置的负压煤气管道。

[0020] 硫浆的具体组成,见表1。

[0021] 表1硫浆组成

[0022]

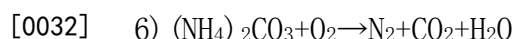
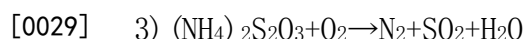
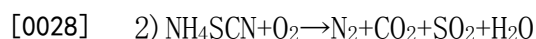
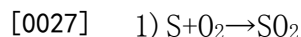
悬浮单质硫	w%	10%~20%
NH ₄ SCN	w%	6%~20%
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	w%	3.5%~20%
(NH ₄) ₂ SO ₄	w%	1%~5%
(NH ₄) ₂ S ₆	w%	0.05%~3.5%
(NH ₄) ₂ CO ₃	w%	0.1%~2.0%
NH ₃	w%	0.05%~0.5%
H ₂ O	w%	45%~70%

[0023] 原料预处理工序的工艺特点:

[0024] (1) 采用沉降离心分离及浓缩技术对煤气脱硫工艺产生的硫泡沫液进行处理,可有效将脱硫单元产生的悬浮单质硫及脱硫副盐废液从系统中连续稳定分出,制得所需原料硫浆,使脱硫液中悬浮硫及副盐含量控制在较低水平,保证脱硫单元长期稳定运行,制酸原料硫浆组成稳定;

[0025] (2) 原料预处理操作全部在密闭设备及管道内完成,工艺流程短,占地小,自动化水平高,操作安全、稳定、环保。

[0026] 焚烧工序:由原料预处理工序送入焚烧炉32的原料硫浆,经废液喷枪用工艺压缩空气雾化后,在1050~1250℃温度下,通过分段控制富氧焚烧技术,将原料硫浆中的悬浮单质硫和脱硫副盐中的硫元素转化为SO₂;此外,尚有少量SO₃生成。焚烧炉32内发生的主要化学焚烧、分解反应如下:



[0033] 7) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$

[0034] 8) $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$

[0035] 焚烧炉32内采用富氧空气燃烧,富氧空气中氧气浓度为25%~45%。所需富氧空气,可由直接供给的纯氧和燃烧用空气混合制得,也可采用分子筛变压吸附工艺制得,然后经富氧空气鼓风机33送加热器,用蒸汽加热升温后,送焚烧炉32分段燃烧室燃烧使用。

[0036] 焚烧炉32燃烧所需热量部分由上述燃烧反应放出的反应热供给,其余部分由煤气加压机送入炉内燃烧器燃烧的助燃焦炉煤气提供。

[0037] 焚烧工序的工艺特点:

[0038] (1) 采用悬浮单质硫与浓缩废液配制而成的硫浆流态化进料,空气雾化焚烧,焚烧炉进料均匀,操作稳定,硫浆焚烧、分解完全;

[0039] (2) 采用富氧焚烧技术,有效降低工艺气量,并将焚烧后工艺气中 SO_2 浓度由4%~4.2%提高至6.5%~8%,从而间接提高进 SO_2 转化器的工艺气中 SO_2 浓度,节省建设投资及运行成本,保证二转二吸技术的自热平衡;

[0040] (3) 采用分段控制焚烧技术,可有效减少焚烧后工艺气中 SO_3 及 NO_x 的生成。

[0041] 余热回收工序:从焚烧炉32出来的高温 SO_2 工艺气进入废热锅炉31,对 SO_2 工艺气中的高温余热进行回收利用,产生3.5~4.3MPa的饱和蒸汽。产生的蒸汽部分用于加热进焚烧炉32燃烧用富氧空气,其余部分经减压后送低压蒸汽管网使用。来自管网的除盐水经加药及脱氧处理后送入废热锅炉。从废热锅炉31出来的 SO_2 工艺气温度降至350~450℃后去净化工序。

[0042] 净化工序产生的质量浓度为0.5%~5%的稀硫酸送硫铵单元回收利用,无废液外排。

[0043] 净化工序:来自废热锅炉32的 SO_2 工艺气依次通过增湿塔29(一级动力波)、冷却塔28(填料塔)、洗净塔27(二级动力波)及电除雾器A26,进行增湿降温,冷却脱水,洗涤净化及硫酸雾脱除,保证进入后续工序的 SO_2 工艺气中杂质及水分含量达到工艺要求指标,防止 SO_2 转化工艺用催化剂中毒,保持制酸工艺水平衡。离开净化工序的 SO_2 工艺气温度降至30~48℃, SO_2 工艺气经冷却塔28及洗净塔27冷却降温放出的热量由塔外冷却器通过冷却水移走。

[0044] SO_2 工艺气中含有的少量 SO_3 在净化过程中与水结合生成质量浓度为0.5%~5%的稀硫酸,最终从增湿塔29排出,经稀酸脱气塔A30脱除 SO_2 后,送煤气净化车间硫铵单元的饱和器使用,无废液外排;当尾洗工序采用氨法脱硫时,稀硫酸送至尾洗工序的氨吸收塔12,吸收尾气中逃逸的氨,无废液外排。

[0045] 净化工序的工艺特点:

[0046] (1) 采用标准酸洗净化工艺,配以高效动力波及电除雾净化设备,气体净化效率高,可确保净化后工艺气中有害杂质含量达到要求指标,保证转化工序催化剂活性及寿命;

[0047] (2) 产生的质量浓度0.5%~5%稀硫酸送硫铵单元回收利用,无废液、废渣外排;尾洗工序采用氨法脱硫时,送尾洗工序,无废液外排。

[0048] 干燥工序:从净化工序电除雾器A26出来的 SO_2 工艺气进入干燥塔25,用质量浓度为93%~95%的浓 H_2SO_4 进行干燥脱水,干燥塔25出口 SO_2 工艺气含水降至 $\leq 0.1\text{g}/\text{Nm}^3$,以满足转化工序干接触法制酸催化剂对工艺气中水分含量的要求。从干燥塔25连续送出93%~95%的干燥酸进入第一吸收塔17;从第一吸收塔17向干燥塔25连续送入质量浓度约98%的

吸收酸。通过干燥塔25与第一吸收塔17的串酸操作,维持干燥塔25内干燥酸所需浓度。干燥塔25内硫酸吸收水分放出的热量由干燥塔外冷却器通过冷却水移走。

[0049] 转化工序:转化工序采用“3+1”4段催化剂床、二次转化,及“Ⅲ、I-IV、Ⅱ”换热工艺流程,转化塔23从上至下为I段-IV段催化剂床。

[0050] 从干燥塔25出来的SO₂工艺气经SO₂鼓风机35加压后,依次通过第Ⅲ、第I换热器(22、21),分别与从SO₂转化器Ⅲ段及I段催化剂床出来的高温转化气换热至约425℃后,进入SO₂转化器I段催化剂床,在催化剂作用下,工艺气中的SO₂与O₂反应,被催化氧化为SO₃。从I段催化剂床出来的高温转化气经第I换热器21与低温SO₂工艺气换热降温后,进入Ⅱ段催化剂床继续转化,然后经第Ⅱ换热器19换热降温后,进入Ⅲ段催化剂床,完成SO₂一次转化阶段的最后催化氧化过程,最后经第Ⅲ换热器22,与来自SO₂鼓风机35的低温SO₂工艺气换热降温后,去吸收工序第一吸收塔17。从第一吸收塔17出来的低温SO₂工艺气经第IV、第Ⅱ换热器(18、19),分别与从SO₂转化器IV段及Ⅱ段催化床层出来的高温转化气换热后,进入SO₂转化器IV段催化剂床,进行SO₂的二次转化,然后经第IV换热器18换热降温后,去吸收工序第二吸收塔16。SO₂催化转化反应如下:SO₂(g)+1/2O₂(g)→SO₃(g)+100.32kJ/mol。

[0051] SO₂工艺气两次转化前,即SO₂工艺气进入转化器第I段及第IV段催化剂床前,均设有电加热器20,用于初始开工阶段催化剂加热升温使用。

[0052] 转化工序的工艺特点:

[0053] (1) 焚烧采用的是富氧燃烧技术,将进SO₂转化器的工艺气中SO₂浓度由5%~5.5%提高至7%~12%,有效提高了装置的生产能力,节省建设投资及运行成本;

[0054] (2) 采用干接触法“3+1”二次转化工艺,技术先进,工艺成熟可靠,可将SO₂最终转化率从97.5%提高到99.9%以上,大幅降低转化后尾气中SO₂含量。

[0055] 吸收工序:来自转化工序的一次转化及二次转化后的工艺气分别进入第一吸收塔17及第二吸收塔16,用质量浓度为98%的浓H₂SO₄对其中的SO₃气体进行吸收,浓硫酸中的H₂O与SO₃反应生成H₂SO₄。SO₃吸收反应如下:SO₃(g)+H₂O(l)→H₂SO₄(l)+134.2kJ/mol。

[0056] 吸收塔内SO₃与水反应放出的热量由外冷却器通过冷却水移走。第一吸收塔17底生成的质量浓度为98%浓硫酸一部分送干燥塔25,其余经产品酸冷却器10冷却后送入产品酸槽15;来自干燥塔25的94%硫酸送入第一吸收塔17,通过串酸操作维持第一吸收塔17内吸收酸浓度。第二吸收塔16吸收SO₃产生的98%硫酸进入第一吸收塔17。各吸收塔均设有工艺软水补入管线,以调节吸收酸及产品酸浓度。

[0057] 尾气洗净工序:尾气脱硫技术可采用碱法,也可以采用氨法。

[0058] 如图1所示,尾气洗净工序采用碱法脱硫,从吸收工序第二吸收塔16排出的制酸尾气进入尾气洗涤塔11,采用碱液喷淋吸收尾气中残余的SO₂和硫酸雾,然后进入电除雾器B13,在高压电场作用下,进一步脱除尾气中夹带的硫酸雾,出电除雾器B13的洁净尾气最后经30m高烟囱14排入大气,其中有害物含量符合《硫酸工业污染物排放标准》GB26132-2010中大气污染物特别排放限制的要求;尾气洗净塔11内多余的吸收液送生化单元处理。

[0059] 如图2所示,尾气洗净工序采用氨法脱硫,从吸收工序第二吸收塔16排出的制酸尾气进入尾气洗涤塔11,采用氨水喷淋吸收尾气中残余的SO₂和硫酸雾;出尾气洗净塔11的尾气,送入氨吸收塔12,采用净化工序产生的质量浓度为0.5%-5%稀硫酸溶液进一步吸收尾气中逃逸的氨;然后尾气进入电除雾器B13,在高压电场作用下,进一步脱除尾气中夹带的

硫酸雾,出电除雾器B13的洁净尾气最后经30m高烟囱14排入大气,有害物含量符合《硫酸工业污染物排放标准》GB26132-2010中大气污染物特别排放限制的要求。

[0060] 氨吸收塔12内生成的硫酸铵溶液,送至尾气洗净塔11;尾气洗净塔11内多余的亚硫酸铵-硫酸铵溶液,送至原料预处理工序随同滤液一起进行浓缩,制成硫浆,或者采用空气氧化成硫酸铵溶液,送硫铵单元制取硫酸铵,无废液外排。

[0061] 对于不在执行大气污染物特别排放限值区域内的企业,尾洗工序可以仅在开工和调试阶段使用。

[0062] 处理焦炉煤气脱硫产低纯硫磺及副盐废液的装置,包括原料预处理单元、焚烧单元、余热回收单元、净化单元、干燥单元、转化单元、吸收单元、尾气洗净单元,所述的原料预处理单元、焚烧单元、余热回收单元、净化单元、干燥单元、转化单元、吸收单元和尾气洗净单元按照工艺流程依次设置,其中原料预处理单元的预处理浆液输出管路连接焚烧单元的焚烧炉32,焚烧炉32的出口管路连接余热回收单元的废热锅炉31,废热锅炉31的烟气出口管路连接净化单元的增湿塔29的烟气入口,净化单元的电除雾器A26的出口管路连接干燥工序的干燥塔25,转化工序中转化塔23的转化器Ⅲ段催化剂床出口管路连接吸收工序的第一吸收塔17,第一吸收塔16的烟气出口管路连接转化塔23的转化器Ⅳ段催化剂床入口,转化塔23的转化器Ⅳ段催化剂床出口管路连接吸收工序的第二吸收塔16,第二吸收塔16的出口管路连接尾气洗净单元的尾气洗净塔11,第一吸收塔17底部的硫酸出口管路连接干燥塔25。

[0063] 所述原料预处理单元包括泡沫槽1、滤液槽3、浆液槽4、离心机5、浆液贮槽6,泡沫槽1的出口管路通过泵2连接离心机5的入口,离心机5的滤液出口连接滤液槽3,离心机5的硫膏出口连接浆液槽4,浆液槽4的出口连接浆液贮槽6,在所述浆液槽3和浆液贮槽4中均设有机械搅拌器,以防止硫磺沉积,堵塞设备及管道。

[0064] 见图1,所述尾气洗净单元包括尾气洗净塔11、电除雾器B13、烟囱14,尾气洗净塔11的烟气出口连接电除雾器B13,电除雾器B13的烟气出口连接烟囱14。

[0065] 见图2,所述尾气洗净单元包括尾气洗净塔11、氨吸收塔12、电除雾器B13、烟囱14,尾气洗净塔11的烟气出口连接氨吸收塔12,氨吸收塔12的烟气出口连接电除雾器B13,电除雾器B13的烟气出口连接烟囱14,氨吸收塔12的硫酸铵溶液出口连接尾气洗净塔11,尾气洗净塔11的亚硫酸铵-硫酸铵溶液出口连接原料预处理单元的浓缩塔8。

[0066] 实施例1:

[0067] 以山东某公司低品质硫膏和脱硫液副盐资源化利用工程为例:煤气净化装置脱硫单元的焦炉煤气处理量为 $150000\text{Nm}^3/\text{h}$,脱硫前焦炉煤气中的 H_2S 含量为 $6\sim 8\text{g}/\text{Nm}^3$,脱硫后焦炉煤气中 H_2S 含量为 $0.02\text{g}/\text{Nm}^3$,脱硫液中副盐的含量为 $250\text{g}/\text{L}$,催化剂为HPF。本工程采用“富氧燃烧、二转二吸”制酸技术处理焦炉煤气HPF脱硫产低纯硫磺及副盐废液的工艺,设计硫酸(按100%硫酸计)产量为 $105\text{t}/\text{d}$,工艺流程如下:

[0068] 原料预处理工序:

[0069] 从脱硫单元硫泡沫槽1来的硫泡沫液送入卧螺沉降式离心机5,经固、液两相离心分离后,滤液进入滤液槽3,经滤液泵抽出,一部分送往浓缩塔8浓缩,其余送回脱硫单元。从离心机5分出的硫膏进入浆液槽4,与来自浓缩塔8的脱硫副盐浓缩液强制混合均匀,制得原料硫浆(组成见表2),送浆液贮槽6,然后再由浆液移送泵送往焚烧炉32。

[0070] 浓缩塔8排出的蒸汽进入凝缩塔9冷凝,凝缩液送回脱硫单元使用。凝缩塔9排出的不凝性气体通过压力平衡系统进入煤气净化装置的负压煤气管道回收,不外排。

[0071] 浆液槽4及浆液贮槽6均设有机械搅拌器,以防止硫磺沉积,堵塞设备及管道。

[0072] 表2实施例1硫浆组成

[0073]

悬浮单质硫	w%	14%~16%
NH ₄ SCN	w%	15%~18%
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	w%	10%~12%
(NH ₄) ₂ SO ₄	w%	2.5%~3.5%
(NH ₄) ₂ S ₆	w%	0.1%~0.2%
(NH ₄) ₂ CO ₃	w%	0.5%~1.0%
NH ₃	w%	0.05%~0.08%
H ₂ O	w%	55%~65%

[0074] 焚烧工序:

[0075] 由原料预处理工序送入焚烧炉32的原料硫浆,经废液喷枪用工艺压缩空气雾化后,在1150℃温度下,通过两段控制焚烧,将原料硫浆中的悬浮单质硫和脱硫副盐中的硫元素转化为SO₂;此外,尚有少量SO₃生成。焚烧炉内发生的主要化学焚烧、分解反应如下:

[0076] 1) S+O₂→SO₂

[0077] 2) NH₄SCN+O₂→N₂+CO₂+SO₂+H₂O

[0078] 3) (NH₄)₂S₂O₃+O₂→N₂+SO₂+H₂O

[0079] 4) (NH₄)₂SO₄+O₂→N₂+SO₂+H₂O

[0080] 5) (NH₄)₂S₆+O₂→N₂+SO₂+H₂O

[0081] 6) (NH₄)₂CO₃+O₂→N₂+CO₂+H₂O

[0082] 7) NH₃+O₂→N₂+H₂O

[0083] 8) SO₂+O₂→SO₃

[0084] 焚烧炉32内采用富氧空气燃烧,富氧空气中氧气浓度为35.3%。所需富氧空气由富氧机组通过分子筛变压吸附工艺制得,然后经富氧空气鼓风机先送冷空气预热器,采用余热回收自产的中压蒸汽加热,再送热空气加热器,和转化器一段出来的SO₃工艺气换热,进一步升温后,最终送焚烧炉一段燃烧室及二段燃烧室燃烧使用。焚烧后工艺气中SO₂浓度为6.82%~7.59%。

[0085] 焚烧炉燃烧所需热量部分由上述燃烧反应放出的反应热供给,其余部分由煤气压缩机送入炉内燃烧器燃烧的助燃焦炉煤气提供。

[0086] 余热回收工序:

[0087] 从焚烧炉32出来的高温SO₂工艺气进入废热锅炉31,对SO₂工艺气中的高温余热进行回收利用,产生4.0MPaG的饱和蒸汽。产生的蒸汽部分用于冷空气预热器加热进焚烧炉燃烧用富氧空气,其余部分经减压至0.7MPaG后送低压蒸汽管网使用。来自管网的除盐水经加药及脱氧处理后送入废热锅炉。从废热锅炉出来的SO₂工艺气温度降至350℃后去净化工序。

[0088] 净化工序:

[0089] 来自废热锅炉31的SO₂工艺气依次通过增湿塔29(一级动力波)、冷却塔28(填料塔)、洗净塔27(二级动力波)及电除雾器A26,进行增湿降温,冷却脱水,洗涤净化及硫酸雾脱除,保证进入后续工序的SO₂工艺气中杂质及水分含量达到工艺要求指标,防止SO₂转化工艺用催化剂中毒,保持制酸工艺水平衡。离开净化工序的SO₂工艺气温度降至48℃,SO₂工艺气经冷却塔28及洗净塔27冷却降温放出的热量由塔外冷却器通过冷却水移走。

[0090] SO₂工艺气中含有的少量SO₃在净化过程中与水结合生成浓度约2.1%的稀硫酸,最终从增湿塔29排出,经稀酸脱气塔A30脱除SO₂和冷却后,送煤气净化装置硫铵单元的饱和器使用,无废液外排。

[0091] 干燥工序:

[0092] 从净化工序电除雾器A26出来的SO₂工艺气进入干燥25塔,用浓度为94%的浓H₂SO₄进行干燥脱水,干燥塔25出口SO₂工艺气含水降至≤0.1g/Nm³,以满足转化工序干接触法制酸催化剂对工艺气中水分含量的要求。从干燥塔25连续送出94%的干燥酸进入第一吸收塔17循环槽;从第一吸收塔17循环槽向干燥塔25循环槽连续送入浓度98%的吸收酸。通过干燥塔25循环槽与第一吸收塔17循环槽的串酸操作,维持干燥塔25内干燥酸所需浓度。干燥塔25内硫酸吸收水分放出的热量由干燥塔25外冷却器通过冷却水移走。

[0093] 转化工序:

[0094] 转化工序采用“3+1”4段催化剂床、二次转化,及“Ⅲ、I-IV、Ⅱ”换热工艺流程。

[0095] 从干燥塔25出来的SO₂工艺气,SO₂浓度为10%,经SO₂风机35加压后,依次通过第Ⅲ、第I换热器(22、21),分别与从SO₂转化器Ⅲ段及I段催化剂床出来的高温转化气换热至约425℃后,进入SO₂转化器I段催化剂床,在催化剂作用下,工艺气中的SO₂与O₂反应,被催化氧化为SO₃。从I段催化剂床出来的高温转化气经热空气加热器和第I换热器21分别依次与冷空气余热器来的富氧空气和低温SO₂工艺气换热降温后,进入Ⅱ段催化剂床继续转化,然后经第Ⅱ换热器19换热降温后,进入Ⅲ段催化剂床,完成SO₂一次转化阶段的最后催化氧化过程,最后经第Ⅲ换热器22,与来自SO₂鼓风机的低温SO₂工艺气换热降温后,去吸收工序第一吸收塔17。从第一吸收塔17出来的低温SO₂工艺气经第Ⅳ、第Ⅱ换热器(18、19),分别与从SO₂转化器Ⅳ段及Ⅱ段催化床层出来的高温转化气换热后,进入SO₂转化器Ⅳ段催化剂床,进行SO₂的二次转化,然后经第Ⅳ换热器换热降温后,去吸收工序第二吸收塔。SO₂催化转化反应如下:SO₂(g)+1/2O₂(g)→SO₃(g)+100.32kJ/mol

[0096] SO₂工艺气两次转化前,即SO₂工艺气进入转化器第I段及第Ⅳ段催化剂床前,均设有电加热器20,用于初始开工阶段催化剂加热升温使用。

[0097] 吸收工序:

[0098] 来自转化工序的一次转化及二次转化后的工艺气分别进入第一吸收塔17及第二吸收塔16,用98%的浓H₂SO₄对其中的SO₃气体进行吸收,浓硫酸中的H₂O与SO₃反应生成H₂SO₄。SO₃吸收反应如下:SO₃(g)+H₂O(l)→H₂SO₄(l)+134.2kJ/mol

[0099] 吸收塔内SO₃与水反应放出的热量由外冷却器通过冷却水移走。第一吸收塔17底生成的98%浓硫酸一部分送干燥塔25,其余经产品酸冷却器冷却后送入产品酸槽15;来自干燥塔25的94%硫酸送入第一吸收塔17循环槽,通过串酸操作维持第一吸收塔17内吸收酸浓度。第二吸收塔16吸收SO₃产生的98%硫酸进入第一吸收塔17循环槽。各吸收塔循环槽均设有工艺软水补入管线,以调节吸收酸及产品酸浓度。

[0100] 尾洗工序:

[0101] 从第二吸收塔16排出的制酸尾气进入尾气洗涤塔11,用剩余氨水蒸氨单元产生的原本送生化处理的碱性蒸氨废水喷淋吸收尾气中残余的SO₂和硫酸雾,然后进入电除雾器B13,在高压电场作用下,进一步脱除尾气中夹带的硫酸雾,出电除雾器B13的洁净尾气最后经30m高烟囱14排入大气。从尾气洗净塔11排出的蒸氨废水送回酚氰废水处理装置处理。

[0102] 本项目于2017年12月25日顺利投产,业主检测出的主要技术指标和主要环保指标如下:

[0103] ①主要技术指标

[0104] ■SO₂最终转化率:>99.9%。

[0105] ■硫酸质量

[0106] 浓度(w%):98%±0.5%;94%±0.5%(冬季);颜色澄清透明,各项指标可以达到GB/T534-2014《工业硫酸》中一级品标准。

[0107] ②主要环保指标

[0108] 制酸尾气:约7000Nm³/h,单位产品基准排气量1950Nm³/t。其中有害物含量:SO₂含量:95mg/Nm³;硫酸雾:检测不到;NO_x:125mg/Nm³;说明:《硫酸工业污染物排放标准》GB26132-2010中规定的外排制酸尾气中有害物排放限值:

[0109] 一般地区:SO₂<400mg/Nm³;硫酸雾<30mg/Nm³;NO_x含量无指标要求。

[0110] 生态环境脆弱地区:SO₂<200mg/Nm³;硫酸雾<5mg/Nm³;NO_x含量无指标要求。

[0111] 实施例2:

[0112] 以南京某公司燃料供应厂煤气深度脱硫处理项目为例:煤气净化装置脱硫单元的焦炉煤气处理量为88000Nm³/h,脱硫前焦炉煤气中的H₂S含量为8~10g/Nm³,脱硫后焦炉煤气中H₂S含量为0.02g/Nm³,脱硫液中副盐的含量为250g/L,催化剂为HPF。本工程采用“富氧燃烧、二转二吸”制酸技术处理焦炉煤气HPF脱硫产低纯硫磺及副盐废液的工艺,设计硫酸(按100%硫酸计)产量为65.5t/d,其工艺流程中,除了原料预处理工序的硫浆组成和焚烧工序的富氧浓度不同外,其余都与实施例1低品质硫膏和脱硫液副盐资源化利用工程的工艺流程相同。

[0113] 原料预处理制得的硫浆组成,见表3。

[0114] 表3实施例2硫浆组成

[0115]	悬浮单质硫	w%	11.5~16%
	NH ₄ SCN	w%	6.8~13.3%

[0116]	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	w%	3.9~6.67%
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	w%	1.6~1.9%
	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_6$	w%	0.36~3.4%
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	w%	0.84~1.93%
	NH_3	w%	0.14~0.15%
	H_2O	w%	63.7~68%

[0117] 焚烧工序的富氧空气中氧气浓度为38.5%。

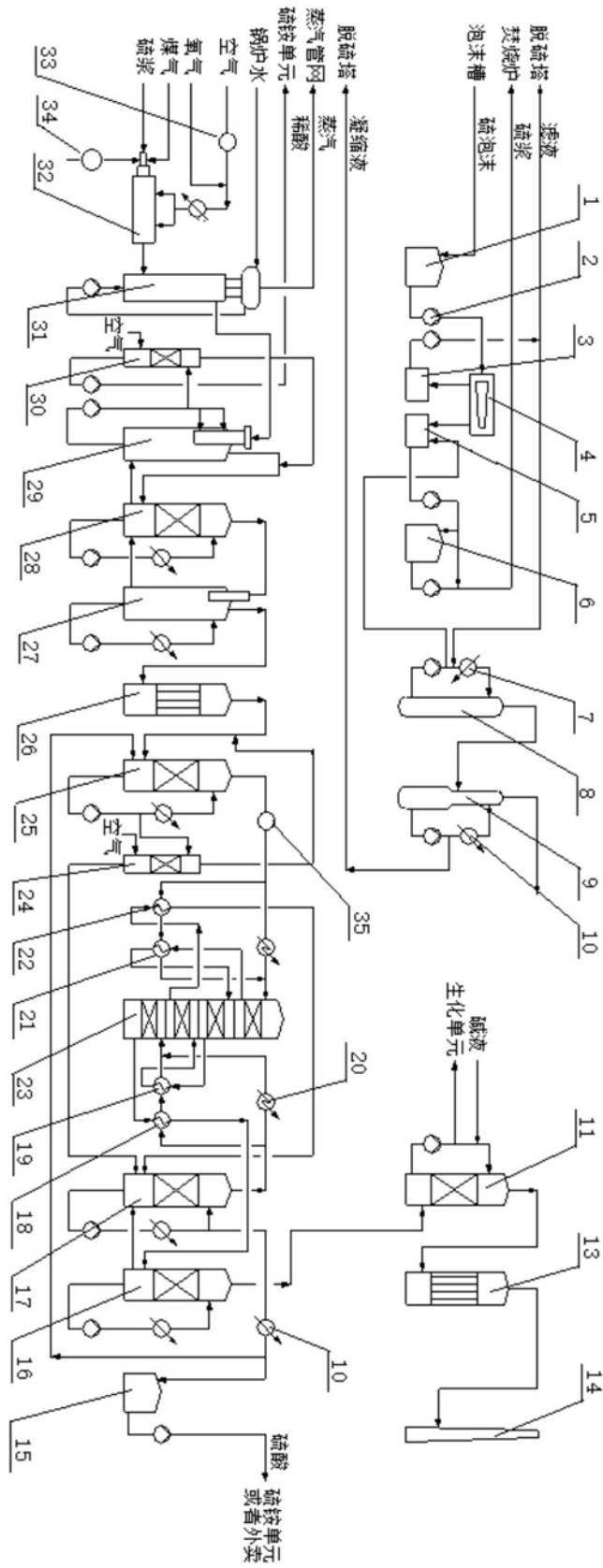


图1

