



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103264991 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201310217192. 7

(22) 申请日 2013. 06. 04

(71) 申请人 枣庄德信环保技术有限公司

地址 277300 山东省枣庄市峄城区坛山办事处岳庄西山

(72) 发明人 陈宏 闫鹏 籍文武

(74) 专利代理机构 北京中知法苑知识产权代理
事务所(普通合伙) 11226

代理人 常玉明 张兰海

(51) Int. Cl.

C01B 17/027(2006. 01)

C01B 17/64(2006. 01)

C01C 3/20(2006. 01)

C01F 11/46(2006. 01)

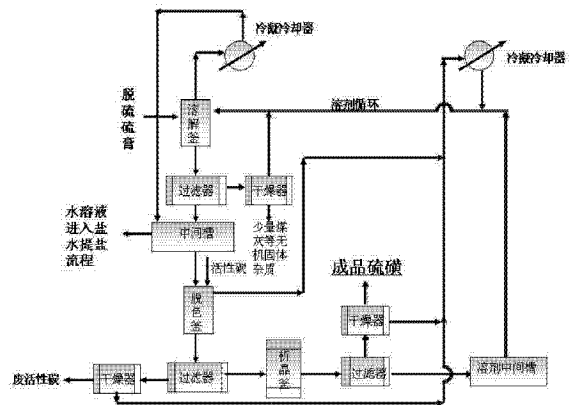
权利要求书4页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法

(57) 摘要

一种处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法, 其特征在于, 硫膏处理包括溶硫除杂质、脱色除杂、降温析晶、产品干燥等步骤, 废液处理包括脱色除杂、含盐滤液减压浓缩、硫氰酸铵分离、硫氰酸铵乙醇滤液浓缩析晶、硫氰酸铵产品干燥、硫酸铵分离、硫代硫酸铵滤液浓缩析晶、硫代硫酸铵产品干燥等。本发明对硫膏及含硫废液处理彻底, 产品回收利用率高, 无混盐和废水排放无二次污染, 工艺清洁环保。同时还具有适应能力强, 生产弹性大, 资源利用率高等显著特点。



1. 一种处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法,包括硫膏处理和废液处理,其特征在于:

硫膏处理:

步骤 1:溶硫除杂质:硫膏与溶剂四氯乙烯按重量比 1:4 ~ 1:15 在溶解釜内搅拌混合后,升温至 90 ~ 110℃,保持此温度 30 ~ 60 分钟后通过分水装置将四氯乙烯上层含盐水相分出,进入废液处理步骤;将剩余有机相进行热过滤操作得含硫的四氯乙烯滤液和少量含有粉煤灰和无机杂质的粉煤灰滤饼;粉煤灰滤饼用于掺入煤中燃烧;

步骤 2:脱色除杂:将步骤 1 的含硫四氯乙烯溶液置于脱色釜中保温 100 ~ 110℃ 下加入 0.02 ~ 0.1%(w/w) 的活性炭脱色 30 ~ 60 分钟后,进行热过滤得脱色后含硫四氯乙烯滤液和活性炭滤饼;活性炭滤饼送专业回收企业再生处理;

步骤 3:降温析晶:将步骤 2 含硫四氯乙烯滤液转入结晶釜中缓慢降温至 20 ~ 30℃,降温速度控制在 30 ~ 40℃ /h, 随温度降低,硫磺大量析出,进行离心操作后得硫磺晶体和含少量硫磺的四氯乙烯滤液,含少量硫磺的四氯乙烯滤液返回至步骤 1 循环使用;

步骤 4:产品干燥:将步骤 3 硫磺晶体于常压下热风干燥,温度 80 ~ 100℃,时间 1 ~ 2h, 得纯度 > 99% 硫磺产品;热风带出的溶剂通过管道进入冷凝装置冷凝后返回至步骤 1 循环使用;

废液处理:

步骤 1:脱色除杂:硫膏处理步骤 1 分出的含盐水相中加入 0.1 ~ 1%(w/w) 活性炭于 80 ~ 100℃ 下保温 30 ~ 60 分钟,然后进行过滤操作得脱色后含盐滤液和活性炭滤饼,活性炭滤饼送专业回收企业再生处理;

步骤 2:含盐滤液减压浓缩:将步骤 1 含盐滤液于 60 ~ 80℃,真空度 70 ~ 90mmHg 下减压浓缩至比重为 1.18 ~ 1.26(g/ml) 时停止浓缩,获得含水量为 10 ~ 30% (w/w) 的浓缩含盐滤液,将浓缩含盐滤液保温状态下转至析晶釜,浓缩过程蒸出的含氨水溶液留待后续步骤使用和补充至焦炉煤气脱硫系统中;

步骤 3:硫氰酸铵分离:按照 4 ~ 10L/kg 比例,将 95% 乙醇与浓缩含盐滤液加入析晶釜中混合搅拌后冷却至 10 ~ 30℃,然后进行离心操作,得含硫氰酸铵乙醇滤液和含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼;

步骤 4:硫氰酸铵乙醇滤液浓缩析晶:将步骤 3 硫氰酸铵乙醇滤液于常压下蒸出含水乙醇至比重为 1.2 ~ 1.25(g/ml) 时停止浓缩,降至 10 ~ 30℃ 后进行离心操作,得硫氰酸铵晶体和硫氰酸铵乙醇饱和滤液,硫氰酸铵乙醇饱和滤液返回至步骤 3 中循环利用,蒸出含水乙醇经精馏装置分离出乙醇后返回步骤 3 中循环使用;

步骤 5:硫氰酸铵产品干燥:将步骤 4 所得硫氰酸铵晶体热风干燥,温度 80 ~ 100℃,时间 1 ~ 2h,得纯度 > 99% 的硫氰酸铵产品;

步骤 6:硫酸铵分离:按照 3 ~ 5L/kg 的比例,将步骤 2 中蒸出的含氨水溶液与步骤 3 含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼加入反应釜中混合,然后按照氢氧化钙 / 硫酸铵的摩尔比为 1:1 ~ 1.2:1 的比例加入氢氧化钙粉末;继续搅拌 30 ~ 60 分钟,离心过滤,得含硫代硫酸铵滤液和硫酸钙滤饼;硫酸钙滤饼在 100 ~ 120℃ 下干燥 1 ~ 2 小时后得纯度 > 98% 的硫酸钙产品;

步骤 7:硫代硫酸铵滤液浓缩析晶:将步骤 6 硫代硫酸铵滤液于 60 ~ 80℃,真空度

70 ~ 90mmHg 下减压浓缩至比重为 1.2 ~ 1.24(g/ml) 时停止浓缩,保温转移至析晶釜,冷却至 10 ~ 30℃ 后进行离心操作,得含硫代硫酸铵的滤饼和含硫代硫酸铵的饱和滤液;浓缩过程蒸出的含氨水溶液补充至焦炉煤气脱硫系统中;含硫代硫酸铵的饱和滤液返回步骤 6 滤液中继续浓缩析晶;

步骤 8:硫代硫酸铵产品干燥:将步骤 7 硫代硫酸铵滤饼于常压 50 ~ 80℃ 下热风干燥 1 ~ 2 小时得纯度 > 98% 的硫代硫酸铵产品。

2. 根据权利要求 1 所述的处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法,包括硫膏处理和废液处理,其特征在于:

硫膏处理:

步骤 1:溶硫除杂质:硫膏与溶剂四氯乙烯按重量比 1:8 在溶解釜内搅拌混合后,升温至 110℃,保持此温度 60 分钟后通过分水装置将四氯乙烯上层含盐水相分出,进入废液处理步骤;将剩余有机相进行热过滤操作得含硫的四氯乙烯滤液和少量含有粉煤灰和无机杂质的粉煤灰滤饼;粉煤灰滤饼用于掺入煤中燃烧;

步骤 2:脱色除杂:将步骤 1 的含硫四氯乙烯溶液置于脱色釜中保温 110℃ 下加入 0.05%(w/w) 的活性炭脱色 30 分钟后,进行热过滤得脱色后含硫四氯乙烯滤液和活性炭滤饼;活性炭滤饼送专业回收企业再生处理;

步骤 3:降温析晶:将步骤 2 含硫四氯乙烯滤液转入结晶釜中缓慢降温至 20℃,降温速度控制在 30℃ /h, 随温度降低,硫磺大量析出,进行离心操作后得硫磺晶体和含少量硫磺的四氯乙烯滤液,含少量硫磺的四氯乙烯滤液返回至步骤 1 循环使用;

步骤 4:产品干燥:将步骤 3 硫磺晶体于常压下热风干燥,温度 80℃,时间 1h, 得纯度 > 99% 硫磺产品;热风带出的溶剂通过管道进入冷凝装置冷凝后返回至步骤 1 循环使用。

3. 根据权利要求 1 所述的处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法,包括硫膏处理和废液处理,其特征在于:

硫膏处理:

步骤 1:溶硫除杂质:硫膏与溶剂四氯乙烯按重量比 1:8 在溶解釜内搅拌混合后,升温至 110℃,保持此温度 60 分钟后通过分水装置将四氯乙烯上层含盐水相分出,进入废液处理步骤;将剩余有机相进行热过滤操作得含硫的四氯乙烯滤液和少量含有粉煤灰和无机杂质的粉煤灰滤饼;粉煤灰滤饼用于掺入煤中燃烧;

步骤 2:脱色除杂:将步骤 1 的含硫四氯乙烯溶液置于脱色釜中保温 100℃ 下加入 0.04%(w/w) 的活性炭脱色 45 分钟后,进行热过滤得脱色后含硫四氯乙烯滤液和活性炭滤饼;活性炭滤饼送专业回收企业再生处理;

步骤 3:降温析晶:将步骤 2 含硫四氯乙烯滤液转入结晶釜中缓慢降温至 25℃,降温速度控制在 40℃ /h, 随温度降低,硫磺大量析出,进行离心操作后得硫磺晶体和含少量硫磺的四氯乙烯滤液,含少量硫磺的四氯乙烯滤液返回至步骤 1 循环使用;

步骤 4:产品干燥:将步骤 3 硫磺晶体于常压下热风干燥,温度 100℃,时间 1h, 得纯度 > 99% 硫磺产品;热风带出的溶剂通过管道进入冷凝装置冷凝后返回至步骤 1 循环使用。

4. 根据权利要求 1 所述的处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法,包括硫膏处理和废液处理,其特征在于:

废液处理:

步骤 1:脱色除杂:硫膏处理步骤 1 分出的含盐水相中加入 0.1%(w/w) 活性炭于 100℃ 下保温 30 分钟,然后进行过滤操作得脱色后含盐滤液和活性炭滤饼,活性炭滤饼送专业回收企业再生处理;

步骤 2:含盐滤液减压浓缩:将步骤 1 含盐滤液于 70℃,真空度 70mmHg 下减压浓缩至比重为 1.24(g/ml) 时停止浓缩,获得含水量为 18% (w/w) 的浓缩含盐滤液,将浓缩含盐滤液保温状态下转至析晶釜,浓缩过程蒸出的含氨水 0.4%(w/w) 的水溶液留待后续步骤使用和补充至焦炉煤气脱硫系统中;

步骤 3:硫氰酸铵分离:按照 8L/kg 比例,将 95% 乙醇与浓缩含盐滤液加入析晶釜中混合搅拌后冷却至 20℃,然后进行离心操作,得含硫氰酸铵乙醇滤液和含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼;

步骤 4:硫氰酸铵乙醇滤液浓缩析晶:将步骤 3 硫氰酸铵乙醇滤液于常压下蒸出含水乙醇至比重为 1.22(g/ml) 时停止浓缩,降至 20℃ 后进行离心操作,得硫氰酸铵晶体和硫氰酸铵乙醇饱和滤液,硫氰酸铵乙醇饱和滤液返回至步骤 3 中循环利用,蒸出含水乙醇经精馏装置分离出乙醇后返回步骤 3 中循环使用;

步骤 5:硫氰酸铵产品干燥:将步骤 4 所得硫氰酸铵晶体热风干燥,温度 80℃,时间 1h,得纯度 > 99% 的硫氰酸铵产品;

步骤 6:硫酸铵分离:按照 5L/kg 的比例,将步骤 2 中蒸出的含氨水 0.4%(w/w) 的水溶液与步骤 3 含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼加入反应釜中混合,然后按照氢氧化钙/硫酸铵的摩尔比为 1.2:1 的比例加入氢氧化钙粉末;继续搅拌 30 分钟,离心过滤,得含硫代硫酸铵滤液和硫酸钙滤饼;硫酸钙滤饼在 100℃ 下干燥 2 小时后得纯度 > 98% 的硫酸钙产品;

步骤 7:硫代硫酸铵滤液浓缩析晶:将步骤 6 硫代硫酸铵滤液于 70℃,真空度 70mmHg 下减压浓缩至比重为 1.22(g/ml) 时停止浓缩,保温转移至析晶釜,冷却至 10℃ 后进行离心操作,得含硫代硫酸铵的滤饼和含硫代硫酸铵的饱和滤液;浓缩过程蒸出的含氨水 0.4%(w/w) 的水溶液补充至焦炉煤气脱硫系统中;含硫代硫酸铵的饱和滤液返回步骤 6 滤液中继续浓缩析晶;

步骤 8:硫代硫酸铵产品干燥:将步骤 7 硫代硫酸铵滤饼于常压 60℃ 下热风干燥 2 小时得纯度 > 98% 的硫代硫酸铵产品。

5. 根据权利要求 1 所述的处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法,包括硫膏处理和废液处理,其特征在于:

废液处理:

步骤 1:脱色除杂:硫膏处理步骤 1 分出的含盐水相中加入 0.5%(w/w) 活性炭于 80℃ 下保温 45 分钟,然后进行过滤操作得脱色后含盐滤液和活性炭滤饼,活性炭滤饼送专业回收企业再生处理;

步骤 2:含盐滤液减压浓缩:将步骤 1 含盐滤液于 80℃,真空度 90mmHg 下减压浓缩至比重为 1.22(g/ml) 时停止浓缩,获得含水量为 20% (w/w) 的浓缩含盐滤液,将浓缩含盐滤液保温状态下转至析晶釜,浓缩过程蒸出的含氨水 0.4% (w/w) 的水溶液留待后续步骤使用和补充至焦炉煤气脱硫系统中;

步骤 3:硫氰酸铵分离:按照 10L/kg 比例,将 95% 乙醇与浓缩含盐滤液加入析晶釜中混

合搅拌后冷却至 30℃, 然后进行离心操作, 得含硫氰酸铵乙醇滤液和含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼;

步骤 4: 硫氰酸铵乙醇滤液浓缩析晶: 将步骤 3 硫氰酸铵乙醇滤液于常压下蒸出含水乙醇至比重为 1.24(g/ml) 时停止浓缩, 降至 20℃ 后进行离心操作, 得硫氰酸铵晶体和硫氰酸铵乙醇饱和滤液, 硫氰酸铵乙醇饱和滤液返回至步骤 3 中循环利用, 蒸出含水乙醇经精馏装置分离出乙醇后返回步骤 3 中循环使用;

步骤 5: 硫氰酸铵产品干燥: 将步骤 4 所得硫氰酸铵晶体热风干燥, 温度 80℃, 时间 1h, 得纯度 > 99% 的硫氰酸铵产品;

步骤 6: 硫酸铵分离: 按照 3L/kg 的比例, 将步骤 2 中蒸出的含氨水 0.4%(w/w) 的水溶液与步骤 3 含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼加入反应釜中混合, 然后按照氢氧化钙/硫酸铵的摩尔比为 1:1 的比例加入氢氧化钙粉末; 继续搅拌 45 分钟, 离心过滤, 得含硫代硫酸铵滤液和硫酸钙滤饼; 硫酸钙滤饼在 120℃ 下干燥 2 小时后得纯度 > 98% 的硫酸钙产品;

步骤 7: 硫代硫酸铵滤液浓缩析晶: 将步骤 6 硫代硫酸铵滤液于 80℃, 真空度 90mmHg 下减压浓缩至比重为 1.23(g/ml) 时停止浓缩, 保温转移至析晶釜, 冷却至 20℃ 后进行离心操作, 得含硫代硫酸铵的滤饼和含硫代硫酸铵的饱和滤液; 浓缩过程蒸出的含氨水 0.4%(w/w) 的水溶液补充至焦炉煤气脱硫系统中; 含硫代硫酸铵的饱和滤液返回步骤 6 滤液中继续浓缩析晶;

步骤 8: 硫代硫酸铵产品干燥: 将步骤 7 硫代硫酸铵滤饼于常压 80℃ 下热风干燥 2 小时得纯度 > 98% 的硫代硫酸铵产品。

一种处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法

技术领域

[0001] 本发明属于焦化行业废物处理技术领域。具体涉及一种焦炉煤气脱硫副产品硫膏处理方法,即一种从焦化厂 HPF 法或 PDS 法脱硫生产过程中产生的硫膏进一步提纯和将提纯后的含硫废液进行无害化处理工艺。

背景技术

[0002] 在煤焦化过程产生的焦炉煤气中含有 $5 \sim 8\text{g}/\text{m}^3$ 的硫化氢(H_2S)和 $1 \sim 1.5\text{g}/\text{m}^3$ 氰化氢(HCN),其燃烧后生成的硫氧化物及氮氧化物严重的污染环境,并且上述两种气体属于有毒物质。因此目前国内焦化企业均装备焦炉煤气脱硫脱氰设备,对应该设备使用的脱硫脱氰工艺可分为氧化法和吸收法两大类。其中,HPF 法是以焦炉煤气中所含氨为碱源,HPF(对苯二酚、PDS-一酞菁钴磺酸盐、 FeSO_4 组成的复合型催化剂)为催化剂的湿式液相催化氧化脱硫脱氰工艺。HPF 法具有利用焦炉煤气自身的氨为碱源,运行成本比较经济,并且设备投资低,工艺简单等优点而成为目前我国焦化企业中应用最广泛的脱硫脱氰工艺。

[0003] 但是,随着目前以氨为碱源的 HPF 法脱硫脱氰工艺在煤焦化行业的大规模运行,其脱硫脱氰工艺生产所产生的硫膏因其硫磺含量低($30 \sim 50\%$),成分复杂($30 \sim 40\%$ 水, $12 \sim 15\%$ 硫盐, $1 \sim 3\%$ 煤焦油、催化剂、煤灰等杂质)而成为销售困难的废弃物。

[0004] 硫膏中硫磺的提纯及提纯后的废液中所含的硫氰酸铵、硫代硫酸铵的提取是一个较难解决的问题,因此大量文献及专利对此给予了各种不同解决方案的报道。目前,对于硫磺的提纯大致分为两类:(一)熔硫釜提纯法(CN200910153102.6, CN200910150565.7, CN200410020529.6, CN00256049.6);(二)有机溶剂提纯法(CN200310114627.1, CN200810229462.5),尽管上述专利均称可获得高纯度的硫磺,但是从环保、能源、经济角度综合分析,上述工艺均存在能耗高,提纯过程污染大且提取率低,特别是,硫膏提纯后的废液所含有害物质(主要是硫氰酸铵、硫代硫酸铵)及其它杂质不能无害化处理,这样硫膏提纯后的废液仍然造成环境污染等缺点。

[0005] 脱硫副产品硫膏提纯后的废液以及 HPF 脱硫废液,目前主要的处理方法有三种:第一种是利用共饱和的多元体系相图的原理多次浓缩,分步结晶的方式将硫氰酸铵和硫代硫酸铵分离提纯(CN201110180361.5, CN200810128357.2),由于硫氰酸铵与硫代硫酸铵的溶解度差异不大,因此该方法工艺繁琐,结晶浓度及温度控制要求高,得到的盐纯度低,经济效益差,并且不适用于硫酸铵含量高的废水溶液;第二种是通过催化剂将脱硫液中的硫代硫酸铵氧化成硫酸铵后分步结晶提纯硫氰酸铵和硫酸铵(CN201210147582.7, CN2007101395747, 日本专利特公昭 55-126531),这种方法的缺点在于使用铜盐提纯硫氰酸铵时需要高温再生铜盐,无法提纯经济价值高的硫代硫酸铵,经济效益差,其提纯过程中损失的铜盐成为新的污染源,而且有更多的工业废水排放;第三种是高温高压下并在催化剂作用下将废水中的铵盐全部转化成硫酸铵回收(日本专利特公昭 57-7852),该方法对于设备条件要求高,运行成本大,并且氧化得到的硫酸铵经济价值低,一般企业无法使用该方法。

[0006] 基于上述情况,本发明采用一种新型的环保技术工艺路线,彻底解决焦炉煤气脱硫副产品硫膏这一废弃物的处理利用和环保问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种处理 HPF 法脱氰脱硫工艺所产生的副产品硫膏及废水的方法。该方法通过较简单、易于控制的工艺路线和工艺条件,对不同含量的硫膏及其处理后的废液进行彻底的处理,不但避免了硫膏堆积及废液排放对环境造成的污染,而且同时回收了高纯度的重要化工原料硫磺、硫氰酸铵和硫代硫酸铵。回收产品硫磺及盐的纯度和收率均高于现有技术,带来可观的经济效益。并且整个生产过程无污染,最终处理产品均可利用和排放后对环境无污染,达到了一举多得、事半功倍的效果。

[0008] 本发明的目的是这样实现的:一种处理焦炉煤气脱硫副产品硫膏的方法,包括硫膏处理和废液处理,其特征在于:

[0009] 硫膏处理:

[0010] 步骤 1:溶硫除杂质:硫膏与溶剂四氯乙烯按重量比 1:4 ~ 1:15 在溶解釜内搅拌混合后,升温至 90 ~ 110℃,保持此温度 30 ~ 60 分钟后通过分水装置将四氯乙烯上层含盐水相分出,进入废液处理步骤;将剩余有机相进行热过滤操作得含硫的四氯乙烯滤液和少量含有粉煤灰和无机杂质的粉煤灰滤饼;粉煤灰滤饼用于掺入煤中燃烧;

[0011] 步骤 2:脱色除杂:将步骤 1 的含硫四氯乙烯溶液置于脱色釜中保温 100 ~ 110℃ 下加入 0.02 ~ 0.1%(w/w) 的活性炭脱色 30 ~ 60 分钟后,进行热过滤得脱色后含硫四氯乙烯滤液和活性炭滤饼;活性炭滤饼送专业回收企业再生处理;

[0012] 步骤 3:降温析晶:将步骤 2 含硫四氯乙烯滤液转入结晶釜中缓慢降温至 20 ~ 30℃,降温速度控制在 30 ~ 40℃/h,随温度降低,硫磺大量析出,进行离心操作后得硫磺晶体和含少量硫磺的四氯乙烯滤液,含少量硫磺的四氯乙烯滤液返回至步骤 1 循环使用;

[0013] 步骤 4:产品干燥:将步骤 3 硫磺晶体于常压下热风干燥,温度 80 ~ 100℃,时间 1 ~ 2h,得纯度 > 99% 硫磺产品;热风带出的溶剂通过管道进入冷凝装置冷凝后返回至步骤 1 循环使用;

[0014] 废液处理:

[0015] 步骤 1:脱色除杂:硫膏处理步骤 1 分出的含盐水相中加入 0.1 ~ 1%(w/w) 活性炭于 80 ~ 100℃ 下保温 30 ~ 60 分钟,然后进行过滤操作得脱色后含盐滤液和活性炭滤饼,活性炭滤饼送专业回收企业再生处理;

[0016] 步骤 2:含盐滤液减压浓缩:将步骤 1 含盐滤液于 60 ~ 80℃,真空度 70 ~ 90mmHg 下减压浓缩至比重为 1.18 ~ 1.26(g/ml) 时停止浓缩,获得含水量为 10 ~ 30%(w/w) 的浓缩含盐滤液,将浓缩含盐滤液保温状态下转至析晶釜,浓缩过程蒸出的含氨水溶液留待后续步骤使用和补充至焦炉煤气脱硫系统中;

[0017] 步骤 3:硫氰酸铵分离:按照 4 ~ 10L/kg 比例,将 95% 乙醇与浓缩含盐滤液加入析晶釜中混合搅拌后冷却至 10 ~ 30℃,然后进行离心操作,得含硫氰酸铵乙醇滤液和含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼;

[0018] 步骤 4:硫氰酸铵乙醇滤液浓缩析晶:将步骤 3 硫氰酸铵乙醇滤液于常压下蒸出含水乙醇至比重为 1.2 ~ 1.25(g/ml) 时停止浓缩,降至 10 ~ 30℃ 后进行离心操作,得硫氰酸

铵晶体和硫氰酸铵乙醇饱和滤液，硫氰酸铵乙醇饱和滤液返回至步骤 3 中循环利用，蒸出含水乙醇经精馏装置分离出乙醇后返回步骤 3 中循环使用；

[0019] 步骤 5:硫氰酸铵产品干燥:将步骤 4 所得硫氰酸铵晶体热风干燥,温度 80 ~ 100℃,时间 1 ~ 2h,得纯度 > 99% 的硫氰酸铵产品；

[0020] 步骤 6:硫酸铵分离:按照 3 ~ 5L/kg 的比例,将步骤 2 中蒸出的含氨水溶液与步骤 3 含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼加入反应釜中混合,然后按照氢氧化钙 / 硫酸铵的摩尔比为 1:1 ~ 1.2:1 的比例加入氢氧化钙粉末;继续搅拌 30 ~ 60 分钟,离心过滤,得含硫代硫酸铵滤液和硫酸钙滤饼;硫酸钙滤饼在 100 ~ 120℃ 下干燥 1 ~ 2 小时后得纯度 > 98% 的硫酸钙产品；

[0021] 步骤 7:硫代硫酸铵滤液浓缩析晶:将步骤 6 硫代硫酸铵滤液于 60 ~ 80℃,真空度 70 ~ 90mmHg 下减压浓缩至比重为 1.2 ~ 1.24(g/ml) 时停止浓缩,保温转移至析晶釜,冷却至 10 ~ 30℃ 后进行离心操作,得含硫代硫酸铵的滤饼和含硫代硫酸铵的饱和滤液;浓缩过程蒸出的含氨水溶液补充至焦炉煤气脱硫系统中;含硫代硫酸铵的饱和滤液返回步骤 6 滤液中继续浓缩析晶；

[0022] 步骤 8:硫代硫酸铵产品干燥:将步骤 7 硫代硫酸铵滤饼于常压 50 ~ 80℃ 下热风干燥 1 ~ 2 小时得纯度 > 98% 的硫代硫酸铵产品。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果是：

[0024] (1) 处理彻底,无二次污染,工艺清洁环保

[0025] 本发明的提纯工艺路线目前尚无公开的报道与之相同,该提纯过程无废水废气废渣的产生,硫磺提纯所用有机溶剂循环使用,在确保生产设备密封安全无泄漏的条件下,可确保生产环节清洁生产。传统的脱硫副产品硫膏及其废液提纯工艺所使用的梯度浓缩结晶法产生混盐量大,容易造成二次污染。本发明在处理硫膏及其废液时,产品回收利用率高,无混盐和废水排放,蒸发冷凝水可返回至焦化脱硫工序,相对现有技术处理工艺,既回收了高纯度硫磺、硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸钙产品,也无三废排放,清洁环保。

[0026] (2) 适应能力强,生产弹性大：

[0027] 相比现有技术的硫磺提纯技术,本发明的应用不受硫磺膏中成分的限制,在提取硫磺的同时将硫膏处理废液引入自主创新的脱硫废液提盐工艺中,从而避免了废水对环境的进一步污染。而对于脱硫废液的提盐工艺,传统的梯度结晶法对废液中 SCN^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 几种离子的浓度关系依赖性大,回收产品的品质难以保证,处理效果不够稳定。另一方面,传统方法在处理大量脱硫废液时,由于产品质量不高,附加值有限,导致综合经济效益较低,产品收益难以弥补处理成本。本发明首次利用不同盐在有机溶剂 / 水中溶解度差异,将三种主要铵盐完全分开,避免无使用价值的混盐产生,避免了二次污染。同时可随时根据废水成分变化,对工艺操作条件进行调整,处理工艺弹性大,适应性强,综合经济效益高。

[0028] (3) 资源利用率高：

[0029] 本发明采用独创的新工艺实现了将脱硫废液中铵盐全组分的综合利用,尤其是高附加值硫代硫酸铵的提取方法。硫膏中单质硫回收率达到 98% 以上,硫膏中另一主要成分 -- 脱硫废水进一步提取硫盐,废液提盐产出产品多,三种铵盐完全分离,避免混盐产生,回收产品纯度高 (> 98%),可进一步用于其它精细化工行业,因此资源利用率高,回收率高。

附图说明

[0030] 附图 1 是本发明脱硫硫膏处理工艺流程图

[0031] 附图 2 是本发明脱硫硫膏废液处理工艺流程图

具体实施方式

[0032] 以下结合附图 1、附图 2 和具体实施例详细介绍本发明的实施过程和技术效果，以便清楚地理解本发明的技术内容和发明实质，但不构成对本发明权利保护范围的任何限定。

[0033] 实施例 1：

[0034] 参照图 1，焦炉煤气脱硫脱氰副产硫膏 1000kg（经检测其成分含量约为硫磺 42%，硫盐（硫代硫酸铵、硫氰酸铵、硫酸铵）13%，煤灰等固体杂质 3%，水分 40%，脱硫催化剂 0.02%，萘等少量煤焦油成分 300ppm，NH₃1.2%）

[0035] 硫膏处理步骤：

[0036] 步骤 1：溶硫除杂质：1000kg 脱硫硫膏与 8000kg 四氯乙烯按重量比 1:8 在溶解釜内搅拌混合后，升温至 110℃，保持此温度 1 小时后通过分水装置将四氯乙烯上层含盐水相分出导入脱硫废液提盐工艺流程，将剩余有机相进行保温热过滤操作得含硫的四氯乙烯滤液及少量粉煤灰滤饼。

[0037] 步骤 2：脱色除杂：将步骤 1 的含硫四氯乙烯溶液加入置于脱色釜中保温 110℃ 下加入 4kg 活性炭（0.05%）脱色 30 分钟后，进行保温热过滤得脱色后含硫四氯乙烯滤液及活性炭滤饼（活性炭滤饼送专业回收企业再生处理）。

[0038] 步骤 3：降温析晶：将步骤 2 滤液转入结晶釜中缓慢降温至 20℃（降温速度控制在 30℃/h），随温度降低，硫磺大量析出，将体系进行离心操作得高纯硫磺晶体及含少量硫磺四氯乙烯滤液，滤液再次返回至步骤 1 循环使用。

[0039] 步骤 4：产品干燥：将步骤 3 硫磺产品于常压下热风干燥（80℃热风）1h，热风带出溶剂通过冷凝装置进行回收，硫磺干燥后称重 340kg，纯度 > 99%。

[0040] 实施例 2：

[0041] 参照图 1，焦炉煤气脱硫脱氰副产硫膏 1000kg（硫磺 39%，硫盐（硫代硫酸铵、硫氰酸铵、硫酸铵）14%，煤灰等固体杂质 2%，水分 43%，脱硫催化剂 0.03%，萘等少量煤焦油成分 400ppm，NH₃1.5%）

[0042] 硫膏处理步骤：

[0043] 步骤 1：溶硫除杂质：1000kg 脱硫硫膏与 8000kg 四氯乙烯按重量比 1:8 在溶解釜内搅拌混合后，升温至 100℃，保持此温度 1 小时后通过分水装置将四氯乙烯上层含盐水相分出导入脱硫废液提盐工艺流程，将剩余有机相进行保温热过滤操作得含硫的四氯乙烯滤液及少量粉煤灰滤饼。

[0044] 步骤 2：脱色除杂：将步骤 1 的含硫四氯乙烯溶液加入置于脱色釜中保温 100℃ 下加入 3kg 活性炭（0.04%）脱色 45 分钟后，进行保温热过滤得脱色后含硫四氯乙烯滤液及活性炭滤饼（活性炭滤饼送专业回收企业再生处理）。

[0045] 步骤 3：降温析晶：将步骤 2 滤液转入结晶釜中缓慢降温至 25℃（降温速度控制在

40℃/h), 随温度降低, 硫磺大量析出, 将体系进行离心操作得高纯硫磺晶体及含少量硫磺四氯乙烯滤液, 滤液再次返回至步骤 1 循环使用。

[0046] 步骤 4: 产品干燥: 将步骤 3 硫磺产品于常压下热风干燥(100℃热风) 1h, 热风带出溶剂通过冷凝装置进行回收, 硫磺干燥后称重 304kg, 纯度 > 99%。

[0047] 实施例 3: 参照图 2

[0048] 废液处理:

[0049] 来自焦炉煤气脱硫脱氰硫膏中废液 1000kg (硫氰酸铵含量 13%, 硫代硫酸铵含量 9%, 硫酸铵含量 8%)

[0050] 步骤 1: 脱色除杂: 脱硫废液中加入 0.1%(w/w) 活性炭 1kg 于 100℃下保温 30 分钟后进行过滤操作得脱色后滤液及活性炭滤饼(活性炭滤饼送专业回收企业再生处理)。

[0051] 步骤 2: 脱色液减压浓缩: 将步骤 1 滤液于 70℃ (真空度 70mmHg) 下减压浓缩至体系体系比重为 1.24(g/ml) 时停止浓缩(含水量为 18% (w/w)), 将浓缩后体系保温转移至析晶釜, 蒸出水溶液(含氨水 0.4%(w/w)) 补充至焦炉煤气脱硫系统中。

[0052] 步骤 3: 硫氰酸铵分离: 将 2900L 的 95% 乙醇按照 8L/kg (步骤 2 中浓缩液) 的比例于析晶釜中混合搅拌后冷却至 20℃后进行离心操作得含硫氰酸铵的滤液及含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼。

[0053] 步骤 4: 硫氰酸铵乙醇溶液浓缩析晶: 将步骤 3 滤液于常压下蒸出含水乙醇至体系比重为 1.22(g/ml) 时停止浓缩, 体系降至 20℃后进行离心操作得硫氰酸铵晶体及硫氰酸铵饱和滤液, 硫氰酸铵饱和滤液再次返回至步骤 3 中循环利用, 蒸出含水乙醇经精馏装置分离出乙醇后再次加入步骤 3 中循环使用。

[0054] 步骤 5: 硫氰酸铵产品干燥: 将步骤 4 所得硫氰酸铵产品于 80℃热风干燥 1h 得 105kg 纯度 > 99% 的硫氰酸铵产品。

[0055] 步骤 6: 硫酸铵分离: 将步骤 3 滤饼与 850kg 步骤 2 中蒸出的水溶液(含氨水 0.4%(w/w)) 按照 5L/kg 的比例于反应釜中混合后加入 44kg 氢氧化钙粉末(加入比例为氢氧化钙/硫酸铵的摩尔比为 1:1.1), 继续搅拌 30 分钟后离心过滤得含硫代硫酸铵滤液及硫酸钙滤饼。硫酸钙 100℃下干燥 2 小时得 70kg, 纯度 > 98%。

[0056] 步骤 7: 硫代硫酸铵滤液浓缩析晶: 将步骤 6 滤液于 70℃ (真空度 70mmHg) 下减压浓缩至体系至体系比重为 1.22(g/ml) 时停止浓缩, 将浓缩后体系保温转移至析晶釜, 冷却至 10℃后进行离心操作得含硫代硫酸铵的滤饼及含硫代硫酸铵的饱和滤液。蒸出水溶液(含氨水 0.4%(w/w)) 补充至焦炉煤气脱硫系统中。含硫代硫酸铵的饱和滤液再次加入至步骤 6 滤液中循环利用。

[0057] 步骤 8: 硫代硫酸铵产品干燥: 将步骤 7 硫代硫酸铵滤饼于常压 60℃下热风干燥 2 小时得 76kg, 纯度 > 98% 的硫代硫酸铵产品。

[0058] 实施例 4: 参照图 2, 来自焦炉煤气脱硫脱氰硫膏中废液 1000kg (硫氰酸铵含量 15%, 硫代硫酸铵含量 6%, 硫酸铵含量 9%)。

[0059] 步骤 1: 脱色除杂: 脱硫废液中加入 0.5%(w/w) 活性炭 5kg 于 80℃下保温 45 分钟后进行过滤操作得脱色后滤液及活性炭滤饼(活性炭滤饼送专业回收企业再生处理)。

[0060] 步骤 2: 脱色液减压浓缩: 将步骤 1 滤液于 80℃ (真空度 90mmHg) 下减压浓缩至体系体系比重为 1.22(g/ml) 时停止浓缩(含水量为 20% (w/w)), 将浓缩后体系保温转移至析

晶釜,蒸出水溶液(含氨水 0.4%)补充至焦炉煤气脱硫系统中。

[0061] 步骤3:硫氰酸铵分离:将 3750L 的 95% 乙醇按照 10L/kg (步骤 2 中浓缩液)的比例于析晶釜中混合搅拌后冷却至 30℃ 后进行离心操作得含硫氰酸铵的滤液及含硫代硫酸铵与硫酸铵混合盐的滤饼。

[0062] 步骤4:硫氰酸铵乙醇溶液浓缩析晶:将步骤 3 滤液于常压下蒸出含水乙醇至体系比重为 1.24(g/ml) 时停止浓缩,体系降至 20℃ 后进行离心操作得硫氰酸铵晶体及硫氰酸铵饱和滤液,硫氰酸铵饱和滤液再次返回至步骤 3 中循环利用,蒸出含水乙醇经精馏装置分离出乙醇后再次加入步骤 3 中循环使用。

[0063] 步骤5:硫氰酸铵产品干燥:将步骤 4 所得硫氰酸铵产品于 80℃ 热风干燥 1h 得 125kg 纯度 > 99% 的硫氰酸铵产品。

[0064] 步骤6:硫酸铵分离:将步骤 3 滤饼与 600kg 步骤 2 中蒸出的水溶液(含氨水 0.4%(w/w))按照 3L/kg 的比例于反应釜中混合后加入 49kg 氢氧化钙粉末(加入比例为氢氧化钙/硫酸铵的摩尔比为 1:1),继续搅拌 45 分钟后离心过滤得含硫代硫酸铵滤液及硫酸钙滤饼。硫酸钙 120℃ 下干燥 2 小时得 75kg, 纯度 > 98%。

[0065] 步骤7:硫代硫酸铵滤液浓缩析晶:将步骤 6 滤液于 80℃ (真空度 90mmHg)下减压浓缩至体系至体系比重为 1.23(g/ml) 时停止浓缩,将浓缩后体系保温转移至析晶釜,冷却至 20℃ 后进行离心操作得含硫代硫酸铵的滤饼及含硫代硫酸铵的饱和滤液。蒸出水溶液(含氨水 0.4%(w/w))补充至焦炉煤气脱硫系统中。含硫代硫酸铵的饱和滤液再次加入至步骤 6 滤液中循环利用。

[0066] 步骤8:硫代硫酸铵产品干燥:将步骤 7 硫代硫酸铵滤饼于常压 80℃ 下热风干燥 2 小时得 48kg, 纯度 > 98% 的硫代硫酸铵产品。

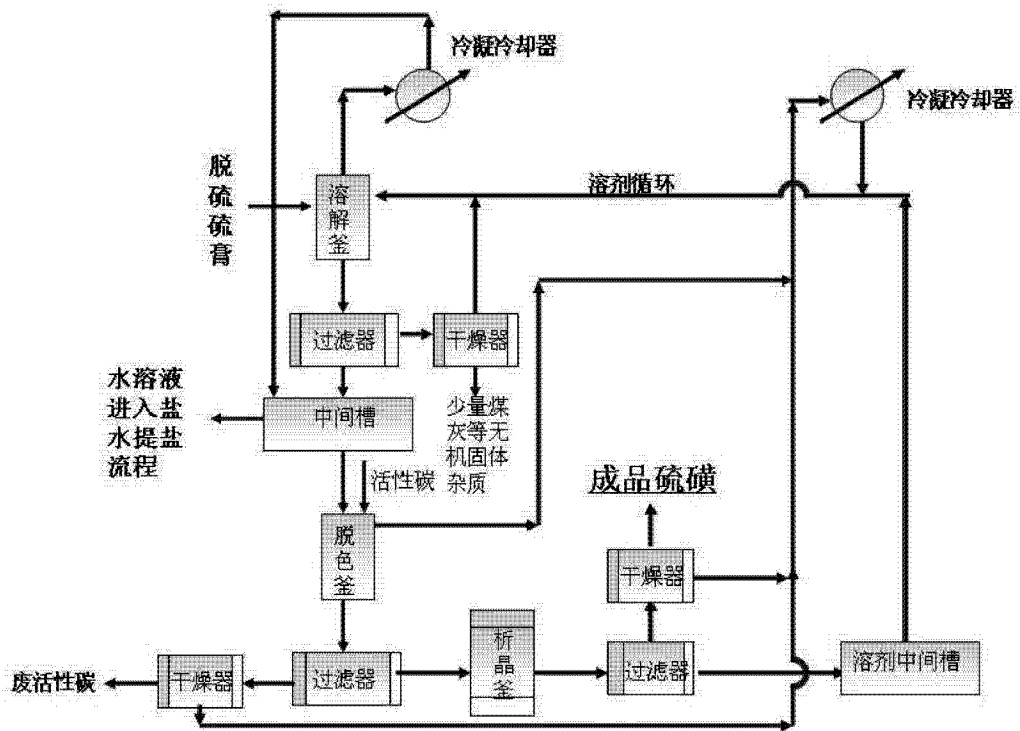


图 1

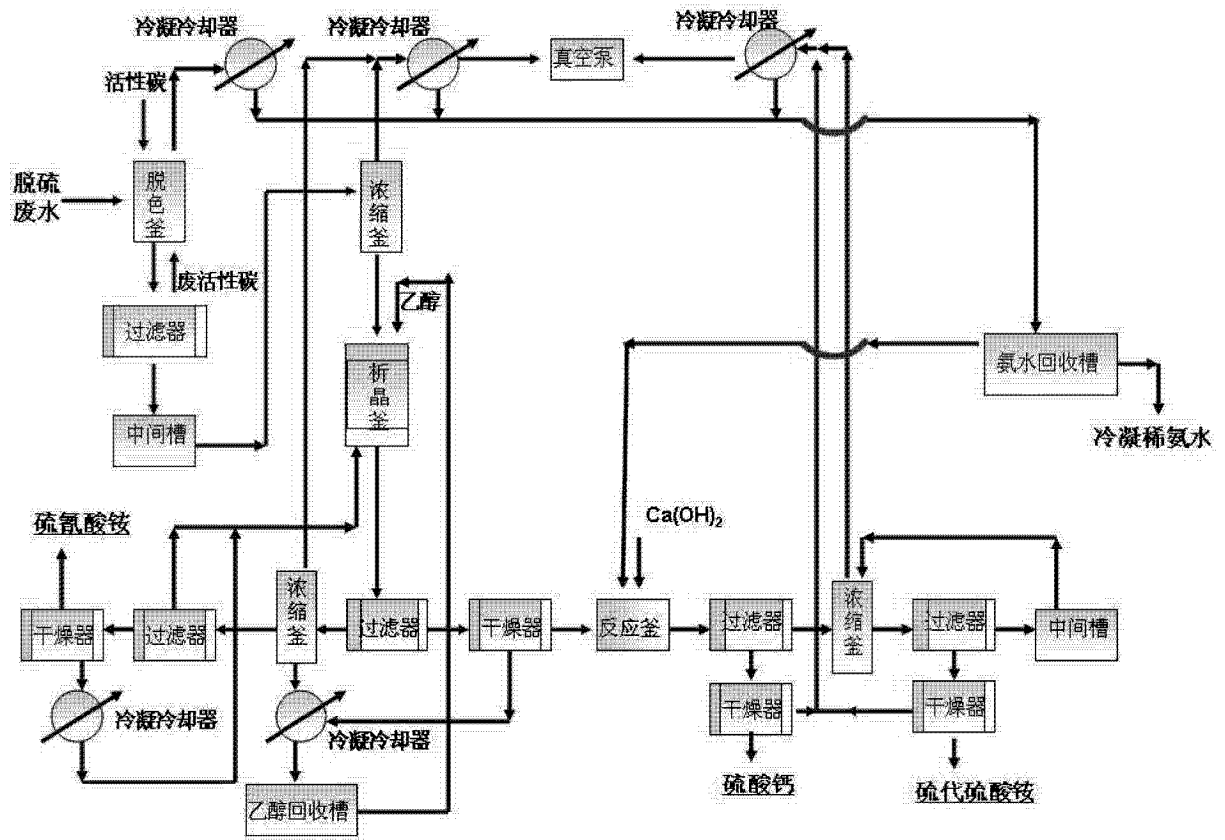


图 2