



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111071995 A

(43)申请公布日 2020.04.28

(21)申请号 201911331376.X

(22)申请日 2019.12.21

(71)申请人 山东绿知源环保工程有限公司

地址 276000 山东省临沂市兰山区柳青街  
道北京路与府前路交汇西南角环球中  
心C座2801室

(72)发明人 王玉衡 宋伯苍 孟昭颂

(74)专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有  
限公司 37212

代理人 董宝镠

(51)Int.Cl.

C01B 17/74(2006.01)

C01C 1/242(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

利用含硫废液制备工业硫酸的方法

(57)摘要

本发明提供了一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法,属于工业废水处理领域,该发明的方法将氨法(HPF法)煤气脱硫产生的含硫废液混合,采用压滤机将单质硫过滤出来得到第一硫浆和过滤清液;过滤后的脱硫清液蒸发浓缩成第二硫浆,将硫浆第一硫浆和第二硫浆混合成浓浆送至干燥工段;干燥工段采用以惰性气体为介质的封闭循环干燥方式,把浓硫浆处理后得粗硫磺粉末。粗硫磺送入焚硫炉同富氧空气燃烧成SO<sub>2</sub>烟气,再经过净化工序的降温、除湿和干燥塔的脱水,通过两转两吸制酸工艺,制成工业硫酸产品,本发明主要解决干燥过程的环保问题、通过预处理和富氧燃烧的节能减排措施及工艺控制解决尾气超低排放问题。

1. 一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法包括以下步骤:

S1收集含硫废液将其通过管道送入精密过滤浓缩单元,采用压滤机过滤得到含单质硫的第一硫浆和过滤清液,所述的单质硫被截留,石膏水分含量控制在35%以下;

S2将步骤S1中所述过滤清液引入蒸发浓缩单元,采用多效蒸发器将所述的过滤清液浓缩成第二硫浆,其水分含量控制在50-55%;

S3将步骤S1中得到的第一硫浆和步骤S2中得到的第二硫浆混合后形成浓浆液通过管道进入干燥单元,惰性气体作为干燥介质,干燥方式为封闭循环,将所述的浓浆液干燥制成粗硫磺细粉颗粒;

S4然后步骤S3制备得到的粗硫磺细粉颗粒投入焚硫单元,然后添加焦炉煤气,通入富氧空气燃烧,生成二氧化硫烟气,从焚硫炉出来的二氧化硫烟气先经过余热锅炉进行降温,并回收蒸汽,降温处理的烟气进入净化单元进行除杂、除湿后,经干燥塔脱水得到二氧化硫气体;

S5将步骤S4得到的二氧化硫气体通过转化单元,采用两转两吸的方法制成含有硫酸的重量百分比为93~98%的工业硫酸成品,将制备得到的工业硫酸成品返回焦化厂脱氨系统脱除焦炉煤气中的氨,制成硫酸铵产品,尾气经尾气吸收后超低排放。

2. 根据权利要求1所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的步骤S1中的含硫废液以重量分数计,含有的硫的重量百分比为5~12wt%,含有的盐的重量百分比为12~30wt%。

3. 根据权利要求2所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的盐主要为硫磺、硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的步骤S1中的第一硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为60~70%,所述的过滤清液中悬浮物的总量为0~20ppm。

5. 根据权利要求1所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的步骤S2中的第二硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为45~50%。

6. 根据权利要求1所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的惰性气体为氮气、水蒸气、二氧化碳、氢气、氦气、氩气、氪气、氙气和氡气中的一种。

7. 根据权利要求1所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的步骤S3中的粗硫磺细粉颗粒的含水量为2~4wt%。

8. 根据权利要求1所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的步骤S4中的富氧空气的氧气体积百分比为30~40%,所述的二氧化硫烟气中含有的二氧化硫的体积百分比为7~15%。

9. 根据权利要求1所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的步骤S5中的转化装置为3+2五段两次转化装置。

## 利用含硫废液制备工业硫酸的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于工业废水处理领域,具体涉及一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法。

### 背景技术

[0002] 焦化厂以HPF、PDS法脱硫产出的脱硫废液和硫泡沫制硫酸是解决脱硫废液环保问题的较佳的生产工艺技术。在干法制硫酸的生产工艺中,把脱硫废液和硫泡沫通过干燥方式加工成固体粗硫磺,然后燃烧制备硫酸。生产过程中存在干燥工序的二次环保问题,主要表现为现场环境的粉尘、气味,干燥过程的安全、尾气排放等,节能措施需优化,尾气超低排放等问题。截至目前,还未有相关文献记载如何在干燥工序中防止二次污染的问题。上述这些问题已经影响脱硫废液制酸的环保控制和项目投资收益,必须加以解决,才能保证制酸工艺的先进性和正常长周期运行。

### 发明内容

[0003] 为了解决上述难题,本发明提供了一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法,可避免以上不利因素,实现装置稳定运行,保证环保及经济收益。

[0004] 本发明的内容为:一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法,其特征在于:所述的利用含硫废液制备工业硫酸的方法包括以下步骤:

[0005] S1收集含硫废液将其通过管道送入精密过滤浓缩单元,采用压滤机过滤得到含单质硫的第一硫浆和过滤清液,所述的单质硫被截留,石膏水分含量控制在35%以下;

[0006] S2将步骤S1中所述过滤清液引入蒸发浓缩单元,采用多效蒸发器将所述的过滤清液浓缩成第二硫浆,其水分含量控制在50-55%;

[0007] S3将步骤S1中得到的第一硫浆和步骤S2中得到的第二硫浆混合后形成浓浆液通过管道进入干燥单元,惰性气体作为干燥介质,干燥方式为封闭循环,将所述的浓浆液干燥制成粗硫磺细粉颗粒;

[0008] S4然后步骤S3制备得到的粗硫磺细粉颗粒投入焚硫单元,然后添加焦炉煤气,通入富氧空气燃烧,生成二氧化硫烟气,从焚硫炉出来的二氧化硫烟气先经过余热锅炉进行降温,并回收蒸汽,降温处理的烟气进入净化单元进行除杂、除湿后,经干燥塔脱水得到二氧化硫气体;

[0009] S5将步骤S4得到的二氧化硫气体通过转化单元,采用两转两吸的方法制成含有硫酸的重量百分比为93~98%的工业硫酸成品,将制备得到的工业硫酸成品返回焦化厂脱氨系统脱除焦炉煤气中的氨,制成硫酸铵产品,尾气经尾气吸收后超低排放。

[0010] 优选的,所述的步骤S1中的含硫废液以重量分数计,含有的硫的重量百分比为5~12wt%,含有的盐的重量百分比为12~30wt%。

[0011] 优选的,所述的盐主要为硫磺、硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵中的至少一种。

[0012] 优选的,所述的步骤S1中的第一硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为60

~70%，所述的过滤清夜中悬浮物的总量为0~20ppm。

[0013] 优选的，所述的步骤S2中的第二硫浆以重量分数计，其固含量的重量百分比为45~50%。

[0014] 优选的，所述的惰性气体为氮气、水蒸气、二氧化碳、氦气、氟气、氩气、氙气和氡气中的一种。

[0015] 优选的，所述的步骤S3中的粗硫磺细粉颗粒的含水量为2~4wt%。

[0016] 优选的，所述的步骤S4中的富氧空气的氧气体积百分比为30~40%，所述的二氧化硫烟气中含有的二氧化硫的体积百分比为7~15%。

[0017] 优选的，所述的步骤S5中的转化装置为3+2五段两次转化装置。

[0018] 其中，所述的3+2五段两次转化装置包括转化器、第I换热器、第II换热器、第III换热器、第IV换热器和第V换热器，按照由所述干燥塔干燥后炉气的流经顺序连通所述的转化器、第I换热器、第II换热器、第III换热器、第IV换热器和第V换热器、第一吸收塔和第二吸收塔；所述干燥塔干燥后炉气经二氧化硫风机依次送经第III换热器和第I换热器换热后进入转化器的一段，一段转化后的炉气进入第I换热器换热后进入转化器的二段，二段转化后的炉气进入第II换热器换热后进入转化器的三段，三段转化后的炉气进入第III换热器换热后送入第一吸收塔进行一次吸收，一次吸收后的炉气依次经第V换热器、第IV换热器和第II换热器换热后进入转化器的四段，四段转化后的炉气进入第IV换热器换热后进入转化器的五段，五段转化后的炉气进入第V换热器换热后送入第二吸收塔进行二次吸收。

[0019] 其中，两转两吸法中的两吸为干吸工序，所述的干吸工序采用三塔三槽流程，酸循环吸收系统采用两种酸循环，干燥塔采用重量百分比为93wt%的H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>循环，一吸收塔和二吸收塔采用重量百分比为98wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>循环，设计93%和98%两种浓度的硫酸产品切换装置。由两台吸收塔酸冷却器和一台干燥塔酸冷却器组成循环酸冷却系统。酸冷却循环系统基本设置为：槽→泵→酸冷却器→塔→槽。

[0020] 与现有技术相比，本发明的有益效果在于：

[0021] 1、本发明的一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法，干燥方式采用封闭循环的惰性气体介质，装置布置紧凑，占地面积小，现场无粉尘、无气味，无尾气排放，冷凝液回收使用。不同于传统的干燥工艺，使用惰性气体作为干燥介质，可以防止在干燥过程中产生废气造成的二次污染，也使得制酸的效率有所提高。

[0022] 2、本发明的一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法，预处理工序采用成熟高效的压滤设备和多效蒸发器，降低进入系统的浓浆液的水分(减少5-10%)，减少了干燥能耗(降低成本20-40万元/年)。

[0023] 3、本发明的一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法，采用富氧燃烧技术，减少了空气通入量，则提高了炉气二氧化硫浓度，可达到8-10%，减少了装置投资，并实现了水电气的节能效果，初步估计在50-100万元/年的节能收益；氮气通入量的减少，并合理控制燃烧温度和氧气富余量，减少了氮氧化物的生成量，降低了后续处理的成本。

[0024] 4、本发明的一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法，采用进口催化剂，提高转化率，设置脱硝装置和尾气吸收装置，这些措施使尾气排放达到超低标准。

## 具体实施方式

[0025] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,以使本领域的技术人员能够更好的理解本发明的优点和特征,从而对本发明的保护范围做出更为清楚的界定。本发明所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

### [0026] 实施例1

[0027] 一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法,包括以下步骤:

[0028] S1收集含硫废液将其通过管道送入精密过滤浓缩单元,采用压滤机过滤得到含单质硫的第一硫浆和过滤清液,所述的单质硫被截留,石膏水分含量控制在35%以下;

[0029] S2将步骤S1中所述过滤清液引入蒸发浓缩单元,采用多效蒸发器将所述的过滤清液浓缩成第二硫浆,其水分含量控制在50%;

[0030] S3将步骤S1中得到的第一硫浆和步骤S2中得到的第二硫浆混合后形成浓浆液通过管道进入干燥单元,惰性气体作为干燥介质,干燥方式为封闭循环,将所述的浓浆液干燥制成粗硫磺细粉颗粒;

[0031] S4然后步骤S3制备得到的粗硫磺细粉颗粒投入焚硫单元,然后添加焦炉煤气,通入富氧空气燃烧,生成二氧化硫烟气,从焚硫炉出来的二氧化硫烟气先经过余热锅炉进行降温,并回收蒸汽,降温处理的烟气进入净化单元进行除杂、除湿后,经干燥塔脱水得到二氧化硫气体;

[0032] S5将步骤S4得到的二氧化硫气体通过转化单元,采用两转两吸的方法制成含有硫酸的重量百分比为93~98%的工业硫酸成品,将制备得到的工业硫酸成品返回焦化厂脱氨系统脱除焦炉煤气中的氨,制成硫酸铵产品,尾气经尾气吸收后超低排放。

[0033] 优选的,所述的步骤S1中的含硫废液以重量分数计,含有的硫的重量百分比为5wt%,含有的盐的重量百分比为12wt%。

[0034] 优选的,所述的盐主要为硫磺、硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵中的至少一种。

[0035] 优选的,所述的步骤S1中的第一硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为60%,所述的过滤清液中悬浮物的总量为10ppm。

[0036] 优选的,所述的步骤S2中的第二硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为45%。

[0037] 优选的,所述的惰性气体为氮气、水蒸气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气、氪气和氙气中的一种。

[0038] 优选的,所述的步骤S3中的粗硫磺细粉颗粒的含水量为2wt%。

[0039] 优选的,所述的步骤S4中的富氧空气的氧气体积百分比为30%,所述的二氧化硫烟气中含有的二氧化硫的体积百分比为7%。

[0040] 优选的,所述的步骤S5中的转化装置为3+2五段两次转化装置。

### [0041] 实施例2

[0042] 一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法包括以下步骤:

[0043] S1收集含硫废液将其通过管道送入精密过滤浓缩单元,采用压滤机过滤得到含单质硫的第一硫浆和过滤清液,所述的单质硫被截留,石膏水分含量控制在35%以下;

[0044] S2将步骤S1中所述过滤清液引入蒸发浓缩单元,采用多效蒸发器将所述的过滤清液浓缩成第二硫浆,其水分含量控制在55%;

[0045] S3将步骤S1中得到的第一硫浆和步骤S2中得到的第二硫浆混合后形成浓浆液通过管道进入干燥单元,惰性气体作为干燥介质,干燥方式为封闭循环,将所述的浓浆液干燥制成粗硫磺细粉颗粒;

[0046] S4然后步骤S3制备得到的粗硫磺细粉颗粒投入焚硫单元,然后添加焦炉煤气,通入富氧空气燃烧,生成二氧化硫烟气,从焚硫炉出来的二氧化硫烟气先经过余热锅炉进行降温,并回收蒸汽,降温处理的烟气进入净化单元进行除杂、除湿后,经干燥塔脱水得到二氧化硫气体;

[0047] S5将步骤S4得到的二氧化硫气体通过转化单元,采用两转两吸的方法制成含有硫酸的重量百分比为93~98%的工业硫酸成品,将制备得到的工业硫酸成品返回焦化厂脱氨系统脱除焦炉煤气中的氨,制成硫酸铵产品,尾气经尾气吸收后超低排放。

[0048] 优选的,所述的步骤S1中的含硫废液以重量分数计,含有的硫的重量百分比为12wt%,含有的盐的重量百分比为30wt%。

[0049] 优选的,所述的盐主要为硫磺、硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵中的至少一种。

[0050] 优选的,所述的步骤S1中的第一硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为70%,所述的过滤清液中悬浮物的总量为20ppm。

[0051] 优选的,所述的步骤S2中的第二硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为50%。

[0052] 优选的,所述的惰性气体为氮气、水蒸气、二氧化碳、氩气、氦气、氙气、氪气和氖气中的一种。

[0053] 优选的,所述的步骤S3中的粗硫磺细粉颗粒的含水量为4wt%。

[0054] 优选的,所述的步骤S4中的富氧空气的氧气体积百分比为40%,所述的二氧化硫烟气中含有的二氧化硫的体积百分比为15%。

[0055] 优选的,所述的步骤S5中的转化装置为3+2五段两次转化装置。

[0056] 实施例3

[0057] 一种利用含硫废液制备工业硫酸的方法,包括以下步骤:

[0058] S1收集含硫废液将其通过管道送入精密过滤浓缩单元,采用压滤机过滤得到含单质硫的第一硫浆和过滤清液,所述的单质硫被截留,石膏水分含量控制在35%以下;

[0059] S2将步骤S1中所述过滤清液引入蒸发浓缩单元,采用多效蒸发器将所述的过滤清液浓缩成第二硫浆,其水分含量控制在52%;

[0060] S3将步骤S1中得到的第一硫浆和步骤S2中得到的第二硫浆混合后形成浓浆液通过管道进入干燥单元,惰性气体作为干燥介质,干燥方式为封闭循环,将所述的浓浆液干燥制成粗硫磺细粉颗粒;

[0061] S4然后步骤S3制备得到的粗硫磺细粉颗粒投入焚硫单元,然后添加焦炉煤气,通入富氧空气燃烧,生成二氧化硫烟气,从焚硫炉出来的二氧化硫烟气先经过余热锅炉进行降温,并回收蒸汽,降温处理的烟气进入净化单元进行除杂、除湿后,经干燥塔脱水得到二氧化硫气体;

[0062] S5将步骤S4得到的二氧化硫气体通过转化单元,采用两转两吸的方法制成含有硫

酸的重量百分比为93~98%的工业硫酸成品,将制备得到的工业硫酸成品返回焦化厂脱氨系统脱除焦炉煤气中的氨,制成硫酸铵产品,尾气经尾气吸收后超低排放。

[0063] 优选的,所述的步骤S1中的含硫废液以重量分数计,含有的硫的重量百分比为8wt%,含有的盐的重量百分比为20wt%。

[0064] 优选的,所述的盐主要为硫磺、硫氰酸铵、硫代硫酸铵和硫酸铵中的至少一种。

[0065] 优选的,所述的步骤S1中的第一硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为65%,所述的过滤清夜中悬浮物的总量为15ppm。

[0066] 优选的,所述的步骤S2中的第二硫浆以重量分数计,其固含量的重量百分比为48%。

[0067] 优选的,所述的惰性气体为氮气、水蒸气、二氧化碳、氦气、氖气、氩气、氪气和氙气中的一种。

[0068] 优选的,所述的步骤S3中的粗硫磺细粉颗粒的含水量为3wt%。

[0069] 优选的,所述的步骤S4中的富氧空气的氧气体积百分比为35%,所述的二氧化硫烟气中含有的二氧化硫的体积百分比为12%。

[0070] 优选的,所述的步骤S5中的转化装置为3+2五段两次转化装置。

[0071] 最后应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细地说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。