包钢脱硫废液提盐生产的探讨

郭晓东,尚 玉

(内蒙古包钢钢联股份有限公司焦化厂,内蒙古 包头 014010)

摘 要:文章通过介绍包钢焦化厂老区及新区的脱硫废液处理现状,从实际情况说明新区脱硫废液提盐开工运行的可行性和必要性。并对脱硫废液提盐工艺的重点与难点问题、产生的经济效益及环保效益进行进行分析。

关键词:脱硫废液;提盐生产;煤气品质;结晶

中图分类号:X701.3 文献标识码:B 文章编号:1009-5438(2017)03-0078-03

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2017.03.022

Discussion on Extracting Salt from Desulfurization Waste Liquid in Baotou Steel

GUO Xiao-dong, SHANG Yu

(*Coking Plant of Steel Union Co. Ltd. of Baotou Steel (Group) Corp.*, *Baotou* 014010, *Nei Monggol*, *China*)

Abstract: In the paper, it is introduced the treatment status of desulfurization waste liquid from the old and new districts in Coking Plant of Baotou Steel and is explained the feasibility and necessity of going into operation for extracting salt from desulfurization waste liquid in the new district from the actual situation. The key and difficult problems, the economic benefits and the environmental benefits of the process for extracting salt from desulfurization waste liquid are analyzed.

Key words: desulfurization waste liquid; production of extracting salt; gas quality; crystal

包钢焦化厂焦炉煤气脱除硫化氢采用的是以氨为碱源,HPF为催化剂的湿式氧化法脱硫工艺。在生产过程中为避免脱硫液中盐类积累影响脱硫效果,需定期排出一定量脱硫液,并补充新的催化剂以保证脱硫液的脱硫效果,排出的这部分脱硫液即脱硫废液。脱硫液中盐类积累严重不仅影响脱硫效果,还会增加脱硫液的粘度造成脱硫塔、再生塔堵塞,系统设备、管道腐蚀等;若煤气含硫化氢超标则会在输送的过程中腐蚀管道、设备,还会导致下游使用煤气作为燃料的工序废气含硫超标,更严重还会影响轧钢工序的产品质量,增加深度脱硫成本。脱硫废液中的盐类主要是硫代硫酸铵、硫氰酸铵和硫酸铵。

1 脱硫废液的一般处理方法

由于脱硫废液中含有的硫氰酸盐有很强的杀菌效果,因此不能像工业废水一样排入酚氰废水处理系统进行无害化处理。国内大部分焦化厂将脱硫废液配入炼焦煤中进行处理[1]。这种方法虽然简单、实用,从表面上看可以解决废液外排的问题,但是这样的处理方法还会引起以下几个问题。

(1)脱硫废液倾倒进入煤场,对环境会造成二次污染,还会使工人的工作环境、操作条件变得十分恶劣。即使采取通过皮带输煤时均匀喷洒脱硫废液,也会存在设备腐蚀和环境污染等诸多问题。

(2)脱硫废液随配合煤进入煤塔,在冬季气温

收稿日期:2017-04-11

作者简介:郭晓东(1984-),男,内蒙古丰镇市人,在读硕士,焦化工程师,现从事煤气净化生产技术管理工作。

中国知网 https://www.cnki.net

较低时容易造成煤塔漏嘴挂煤，严重时影响装煤速度及装煤量。

(3) 脱硫废液进入配合煤中，硫在配合煤、煤气、脱硫液三者之间形成闭路循环，没有真正的得到消减。其中的含硫化合物会在炼焦的过程中继续形成 H_2S，造成煤气中的 H_2S 含量超标。进入脱硫塔的煤气含 H_2S 增加，严重时可导致整个脱硫系统瘫痪。

(4) 部分没有转变成 H_2S 的含硫化合物进入焦炭中，会使焦炭的冶金性能下降，从而导致铁水的质量下降、制造成本增加。

将脱硫废液回兑到炼焦煤中这种方法只适合于处理煤气量小、产生脱硫废液量少、生产工序单一、产品简单的小型焦化厂，不适合大型的钢铁联合企业。

2　行业处理方法

2.1　制取硫酸铵

国外有采取高温高压的办法使脱硫液中的硫化物转变成为硫酸铵的处理工艺，但是此工艺存在设备昂贵、转让技术费用高、操作运行费用高且存在一定的安全隐患等问题[2]。

由于常规废液提盐硫代硫酸铵品质达不到商品级，如果提取商品级硫代硫酸铵投入成本太高，经济上不划算。脱硫废液中通常含有一定量的硫酸铵，结合另一项技术，将脱硫液脱色时加入空气进行氧化，将硫代硫酸铵全部转化成硫酸铵，然后再提取硫酸铵产品销售，此工艺需提高脱色工序设备材质到 316 L 以上。

2.2　制取硫酸

采用该工艺不需要提取粗硫磺产品，首先解决粗硫磺销售难的问题，又能解决熔硫、装粗硫磺过程的一些环境问题，还能防止熔硫加热过程副盐增长和降低系统悬浮硫避免系统堵塞问题。将硫膏与废液一起经过浓缩后进入燃烧炉焚烧，使全部硫都燃烧成 SO_2，然后采用干接触法或湿接触法制取硫酸。此技术已成熟，国内已有许多焦化厂在应用。制取硫酸工艺需结合当地硫酸资源情况综合考虑，有些地区硫酸产能过剩，销售出现倒挂现象。

另有采用干燥吸收法制取浓硫酸，此法流程长、占地多、操作复杂；还有采用冷凝法制取浓硫酸，此法流程短、占地少、易于操作，但此项技术正在开发中[3]。

3　包钢焦化厂脱硫废液处理方法

3.1　包钢焦化厂(老区)脱硫废液提盐生产现状

焦化厂老区现有 JN60－6 型焦炉 4 座，年产焦炭 200 万 t，配套煤气处理量为 80 000 m^3/h 的煤气净化装置一套，每日产生脱硫废液约 50 m^3。由甲方提供场地，外协单位自建总包运营处理方式运行。

3.2　包钢焦化厂(新区)脱硫废液提盐生产现状

焦化厂新区有 4 座 JNX3－70－2 型 7 m 复热式焦炉 4 座，年产焦炭 300 万 t，配套煤气处理量为 160 000 m^3/h 的煤气净化装置一套，每日产生脱硫废液约 80 m^3。随主线新建了配套的脱硫废液处理装置。

3.3　包钢焦化厂(新区)工艺流程(见图 1)

从脱硫工段来的脱硫废液用脱硫废液输送泵送至脱硫废液槽贮存。将脱硫废液槽中的废液用泵送至脱色槽，同时向脱色槽中加入适量活性炭对废液进行脱色处理。脱色完成后的料液进入过滤器进行分离。料液中的活性炭以固体形式排出，进入焦油渣成型装置进行配煤处理。液相部分则进入脱色废液槽中贮存。将脱色废液槽中的脱色废液用泵送入浓缩结晶器中，开通真空及循环系统，利用蒸汽对脱色废液间接加热负压蒸发，气体冷凝后送回脱硫系统。当废液达到一定浓度时，停止循环将浓缩器中液体引入缓冲槽再通过离心机进行进行离心分离。料液中的多铵盐将以混合盐(主要含硫代硫酸铵和硫酸铵)的形式从离心机固相分离出来，液相进入二次结晶槽，经搅拌冷却至一定温度后进入离心机分离出主要以硫氰酸铵为主的产品，液相则返回脱色废液槽中。

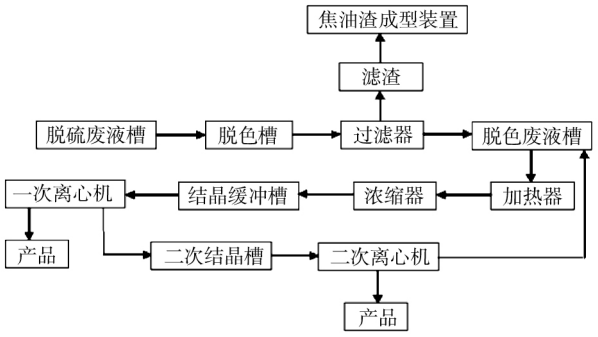


图1　焦化厂(新区)脱硫废液提盐生产工艺流程图

3.3.1　脱色工艺

焦化厂新区脱硫废液提盐采用专用活性炭对脱

中国知网　https://www.cnki.net

硫废液进行过滤脱色，在脱色的同时活性炭还可以吸附脱硫废液中的焦油、金属离子、固体杂质、悬浮硫、对苯二酚等，进一步净化脱硫废液。脱色加热采用蒸汽间接加热，温度一般控制在95 ℃左右。之后使用板框式压滤机进行过滤，滤液进入下一道工序，滤渣通过焦油渣成型装置回配到煤中。在脱色过程中不产生新的废弃物。

3.3.2 浓缩工艺

蒸发浓缩在整个脱硫废液提盐工艺中属于关键操作步骤。采用罗茨真空泵在浓缩器结晶器内产生负压，由于是在负压条件下操作，因此料液可以维持相对较低的温度(85 ℃)，这样不仅可以减少蒸汽消耗，还可以使料液产生较大的过饱和度，有利于晶体的成型。

3.3.3 结晶工艺

结晶采用搪瓷内胆结晶釜，工艺控制点关键在于结晶温度的控制。将50～60 ℃的料液打入一次离心机内，通过离心机分离得到固体产品为硫代硫酸铵，液体进入二次结晶槽。进入二次结晶槽的液体迅速降温，并保持在30～40 ℃之间送入二次离心机内，得到的固体物质为硫氰酸铵，分离后的液体打入脱色废液槽继续加工。

3.3.4 控制系统

焦化厂新区的脱硫废液提盐各设备均采用远程在线监控，温度、压力、液位等工艺参数均可在中央控制系统进行操作与调节，降低工人劳动强度。

3.3.5 设备及工艺控制

脱硫废液提盐系统关键控制点在浓缩浓度和结晶搅拌时间温度控制，由于各家脱硫工艺稍有不同，脱硫废液成分也略有不同，因此在浓缩、结晶过程应根据具体脱硫废液成分摸索出适合自己的参数。腐蚀是提盐系统不可避免的问题，提高设备、管道耐腐蚀性是必须要考虑的问题。最初焦化厂新区提盐系统试运行时由于设计管道耐腐蚀能力和厚度偏低，出现多处泄漏情况，被迫将304材质管道都更换为316 L材质。离心机应选用平板式离心机，转鼓直径在1 250 mm以下。

4 结束语

通过2013至2017年的生产实践，新区脱硫液的两盐含量基本稳定，日产硫代硫酸铵(含硫酸铵)1 t，硫氰酸铵6 t。焦化厂新区脱硫废液提盐的生产过程中不产生新的污染物，加工过程全部密闭操作，无废水废气外排，整个生产过程实现了闭路循环。

从生产角度讲，脱硫废液提盐装置的投运可以打破困扰焦化厂新区煤气脱硫工作的“瓶颈”，同时也解决了脱硫废液的去向问题，缓解了生产压力。从环保角度讲，脱硫废液集中持续处理，可以使脱硫液及时得到补充更新，是提升煤气品质是有效、最直接的手段。从长远发展角度讲，若是煤气含硫化氢持续超标，对下游工序的影响是持久的，同时对所有的管道、设备的腐蚀是不可逆的。

脱硫废液的处理不仅对焦化厂提升煤气品质起到了关键的作用，更对环保达标、生产顺行、产品质量等重要环节起到了积极促进作用。

参 考 文 献

[1] 陈新. 浅谈HPF工艺脱硫废液的处理[J]. 燃料与化工，2010，41(1)：53－54.

[2] 李国亮，栾兆爱，蒋秀春，等. 莱钢焦化厂脱硫废液处理技术[C]. 苏、鲁、皖、赣、冀五省金属学会焦化学术年会，安徽歙县，2010.

[3] 余振东，郑文华. 现代焦化生产技术手册[M]. 北京：冶金工业出版社，2010.

中国知网 https://www.cnki.net