



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106745145 A

(43)申请公布日 2017. 05. 31

(21)申请号 201710017333.9

(22)申请日 2017.01.11

(71)申请人 江苏德义通环保科技有限公司

地址 211800 江苏省南京市浦口区江浦街
道浦口大道1号新城总部大厦B座1706
室

(72)发明人 陈任远 徐延忠 刘大华 李明波
李军民

(74)专利代理机构 南京正联知识产权代理有限
公司 32243

代理人 陆中丹

(51)Int. Cl.

C01F 11/04(2006.01)

C01B 17/04(2006.01)

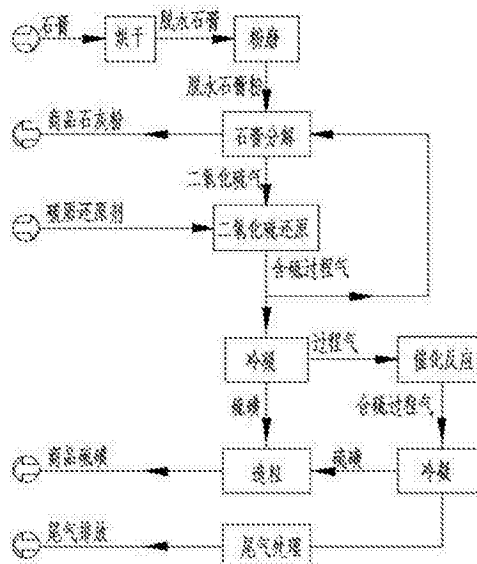
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

一种从石膏制取氧化钙和硫磺的方法和系
统装置

(57)摘要

本发明涉及一种从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,包括如下步骤:(1)石膏预处理:将二水石膏干燥形成总水含量为2~10%的脱水石膏,脱水石膏磨成石膏粉;(2)石膏分解:将步骤(1)的石膏粉与含硫过程气接触,在700~1200℃进行反应,最终生成氧化钙和二氧化硫气体;(3)二氧化硫还原:将步骤(2)所制得的二氧化硫气与碳质还原剂接触,在600~1000℃反应,生成含硫过程气,含硫过程气分成两股,一股用于步骤(2)石膏分解反应,另一股则取出经冷凝、催化反应、造粒等过程,生产出硫磺;本发明的石膏转化率高,消耗石膏生产具有高附加值的氧化钙和硫磺,且原材料取材广泛、能耗低,具有良好的环保与经济效益。



1. 一种从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 石膏预处理:将所述石膏放入干燥脱水设备中,干燥温度为 $90\sim 200^{\circ}\text{C}$,干燥脱水后的脱水石膏的总含水量的质量分数为 $2\sim 10\%$,所述脱水石膏送入粉磨装置,制成平均粒径不大于 $800\mu\text{m}$ 的脱水石膏粉;

(2) 石膏分解:将步骤(1)制得的所述脱水石膏粉与含硫过程气送入高温反应装置,S和 CaSO_4 的摩尔比为 $1.0\sim 1.4$,反应温度控制在 $700^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$,经还原反应制得氧化钙和二氧化硫气体,石膏分解率不低于 99% ;

(3) 二氧化硫还原:将步骤(2)制得的所述二氧化硫气体与碳质还原剂一起送入还原炉,控制反应温度在 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$,二氧化硫气体与碳质还原剂发生还原反应得到含硫过程气,还原炉排出所述含硫过程气,所述含硫过程气分成两股,一股含硫过程气用于步骤(2)中的石膏分解反应,另一股含硫过程气则取出,经过包括冷凝、催化还原及造粒的一系列过程,最终生产出硫磺,还原尾气则经处理后排放。

2. 根据权利要求1所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,其特征在于,所述步骤(3)中的另一股含硫过程气先经过第一硫冷凝器冷凝收硫后,再由从第一硫冷凝器排出进入催化反应器;所述催化反应器中的含硫过程气中的硫化物在催化剂的作用下进行还原反应转化为单质硫,催化过程气进入第二硫冷凝器,冷凝分离出单质硫和尾气,单质硫从第二硫冷凝器的底部排出进入所述液硫池,尾气则从第二硫冷凝器的顶部排出进入尾气处理系统,经处理后达标排放;进入所述液硫池的单质硫送入液硫成型系统进行硫磺造粒,再经固体硫磺储存装置进行储存,得到硫磺。

3. 根据权利要求2所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,其特征在于,所述步骤(1)中所述石膏在干燥脱水前还包括一个除杂过程,所述步骤(1)中的所述石膏为天然石膏、磷石膏、钛石膏及脱硫石膏中的一种或几种组合。

4. 根据权利要求2所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,其特征在于,所述步骤(2)中的所述含硫过程气为二氧化硫与碳质还原剂高温反应的产物,其组成包括硫蒸汽和 SO_2 、 H_2S 、 COS 、 CS_2 中的一种或多种组合。

5. 根据权利要求2所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,其特征在于,所述步骤(3)中碳质还原剂为煤炭、焦炭、活性炭、石油焦、天然气、煤气中的一种或几种组合。

6. 根据权利要求2所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,其特征在于,所述步骤(1)中的所述干燥脱水设备为气流干燥机或转筒干燥机;控制所述脱水石膏的总含水量的质量分数不高于 8% ;所述脱水石膏的粒度分布标准偏差不大于 0.8 。

7. 根据权利要求2所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,其特征在于,所述步骤(3)中产生的含硫过程气在分流前先经过除尘除杂,以减少杂质带入系统。

8. 根据权利要求2所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,其特征在于,所述步骤(2)中高温反应装置为循环流化床或回转炉;所述步骤(3)中的还原炉为流化床或沸腾床;所述步骤(3)中的催化反应器为固定床反应器,其内装填有催化剂,所述催化剂至少包括 TiO_2 、 Al_2O_3 中的一种;催化反应器进行催化还原反应的温度为 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 。

9. 一种从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,其特征在于,包括干燥器、磨机、高温反应装置、还原炉、分流器和硫磺制取装置;所述干燥器的下部连接有所述磨机,所述磨机与所述高温反应装置相连接,所述高温反应装置的下部的一侧设有粉末通入口,另一侧设有

气体通入口,且其上部设有气体出口和其底部设有粉末排出口,所述气体出口与所述还原炉的一侧的下部的通入口相连通,所述还原炉的一侧还设有还原剂入口,用于通入还原剂;所述还原炉的上部设有气体排出口,所述气体排出口与所述分流器相连接,所述分流器设有第一出口和第二出口,所述第一出口与所述硫磺制取装置相连通,所述第二出口与所述高温反应装置的下部的所述气体通入口相连通。

10.根据权利要求9所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,其特征在于,所述干燥器的上部连接有收尘器,所述收尘器的底部与所述磨机相连接,所述收尘器的顶部连接有所述尾气引风机,所述尾气引风机设有干燥尾气排放口。

11.根据权利要求10所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,其特征在于,所述磨机与所述高温反应装置之间设有石膏粉储仓,所述磨机通过所述输送机与所述石膏粉储仓相连通,所述石膏粉储仓通过石膏给料机与所述高温反应装置相连通。

12.根据权利要求11所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,其特征在于,所述高温反应装置的粉末排出口与所述石膏粉输送机相连接,所述石膏粉输送机设有石灰出口。

13.根据权利要求12所述的从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,其特征在于,所述还原炉通过设置在其底部的排渣机将杂质排出,所述排渣机设有排渣口。

一种从石膏制取氧化钙和硫磺的方法和系统装置

技术领域

[0001] 本发明涉及固体污染物治理和化工生产的技术领域,尤其涉及一种从石膏制取氧化钙和硫磺的方法。

背景技术

[0002] 目前,我国烟气脱硫采用的是工业化比较成熟和应用广泛的石灰石-石膏湿法脱硫工艺。但是,这种石灰石-石膏湿法脱硫工艺产生的后遗症就是脱硫石膏大量堆放、分解造成二次污染,对环境和人体产生危害。脱硫石膏综合利用率不足八成,每年新产生的脱硫石膏超过2000万吨,脱硫石膏将成为继二氧化硫、氮氧化物后的又一大污染源。

[0003] 另外,许多化工企业生产过程中的副产品石膏早已积弊为患,如生产磷酸肥产生的磷石膏,大部分磷石膏采用露天堆放和倾入大海两种方式处理,国内堆存的磷石膏渣已经超过2.5亿吨。

[0004] 工业副产石膏无论纯度、抗压抗拉强度、含水率均无法与天然石膏竞争,不得不占用大量的土地堆存作为废料处理。大量工业副产石膏如不加处置,任意堆存,不但占用大片土地,而且会污染水体和土壤。

[0005] 我国是硫资源贫乏的国家,每年都要靠进口硫磺来满足需求,多年来一直致力于发展石膏制硫酸联产水泥的技术,石膏的得到充分利用。但是,石膏制硫酸联产水泥技术工艺流程复杂、设备繁多、能耗高,且硫酸附加值低、不易储存和运输,存在硫酸胀库影响生产的风险。

[0006] 为此,发明人提出一种从石膏制取氧化钙和硫磺的新技术,将石膏分解制成氧化钙和硫磺,易于运输和储存,附加值高。

[0007] 中国专利文献(申请号为:200710303450.8)公开了一种工业废石膏制硫磺新工艺,采用工业废石膏和碳质还原材料还原制造硫磺或制硫磺副产水泥,工业废石膏为磷石膏、脱硫石膏、氟石膏、柠檬石膏、钛白粉生产排放的废石膏渣泥或工业生产中排放的以硫酸钙为主的废渣,碳质还原材料指煤、焦炭、石油渣或沥青。所述的还原工艺指采用一级或多级还原制硫工艺,尾气采用一级或多级催化还原、净化工艺。该专利能充分利用工业废石膏,并副产水泥,该专利文献利用碳质还原剂直接还原石膏,反应温度过高,反应效率不高,且不易控制。

[0008] 因此,现在有必要开发一种能低成本且工艺简单安全可靠,无废水废气排放,易于运输和储存、附加值高的从石膏制取氧化钙和硫磺的工艺方法。

发明内容

[0009] 本发明要解决的技术问题是,石膏大量堆积造成的环境污染的问题,提供一种能够实现低成本地从石膏制取氧化钙和硫磺的工艺方法,且工艺过程安全可靠,无废水、废渣排放,环境友好。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:从石膏制取氧化钙和硫磺的

方法,是将石膏同含硫过程气在高温下接触反应,得到氧化钙和二氧化硫,再由二氧化硫与碳质还原剂反应制得硫磺,具体包括以下步骤:

[0011] (1) 石膏预处理:将所述石膏放入干燥脱水设备中,干燥温度为90~200℃,干燥脱水后的脱水石膏的总含水量的质量分数为2~10%,所述脱水石膏送入粉磨装置,制成平均粒径不大于800μm的脱水石膏粉;

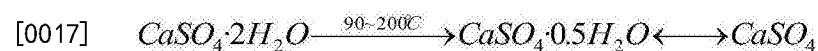
[0012] (2) 石膏分解:将步骤(1)制得的所述脱水石膏粉与含硫过程气送入高温反应装置,S和CaSO₄的摩尔比为1.0~1.4,反应温度控制700℃~1200℃,经还原反应制得氧化钙和二氧化硫气体,石膏分解率不低于99%,所制得氧化钙纯度≥85%;

[0013] (3) 二氧化硫还原:将步骤(2)制得的所述二氧化硫气体与碳质还原剂一起送入还原炉,控制反应温度在600~1000℃,二氧化硫气体与碳质还原剂发生还原反应得到含硫过程气,还原炉排出所述含硫过程气,所述含硫过程气分成两股,一股含硫过程气用于步骤(2)中的石膏分解反应,另一股含硫过程气则取出,经过包括冷凝、催化还原及造粒的一系列过程,最终生产出硫磺,还原尾气则经处理后排放。

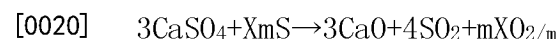
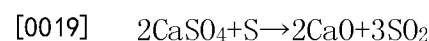
[0014] 采用上述技术方案,将石膏通过含硫过程气还原为氧化钙与硫单质,在制取过程中,所使用的含硫过程气利用的是制取硫磺时的含硫和硫化物过程气,先通过含硫过程气将石膏分解成氧化钙和二氧化硫气体,再将二氧化硫气体先和还原剂在高温(600~1200℃)进行还原反应,得到还原产物单质硫和含硫过程气,含硫过程气一方面可以分离出单质硫和含硫化物过程气即副产物,另一方面含硫过程气可以作为分解石膏的硫源,充分利用了反应热,从而节省了原料,因此将所得到的含硫过程气分成两股,一股用于制取硫磺,另一股用于分解还原石膏的硫源;这样循环利用了过程气,提高原料的利用率,节省原料降低成本;其中主要的反应过程为气-固反应,采用流态化的反应装置,接触面积大,石膏的还原分解率高,得到氧化钙纯度高;并且解决了工业石膏大量堆存所造成的占用大片土地、污染水体和土壤等问题;其中对于石膏进行了预处理,这是为了控制石膏的总水含量在一个合理的范围,从而有效的降低副反应,控制石膏粒度分布偏差,有利于提高分解率;该工艺过程安全可靠,无废水、废渣排放,环境友好。其中,所述干燥机采用气流干燥机或转筒干燥机;高温反应装置为循环流化床或回转炉;S和CaSO₄的摩尔比为1.0~1.4指的是含硫过程中的S元素和脱水石膏粉中的CaSO₄的摩尔比为1.0~1.4。

[0015] 本发明的技术原理如下:

[0016] 第一步:在90~200℃范围内,干燥脱水二水石膏得到总水含量满足要求的原料:



[0018] 第二步:在高温下,将脱水石膏粉与还原性气体接触,发生氧化还原反应,生成氧化钙和二氧化硫:



[0021] 注:XmS表示硫化物。

[0022] 第三步:在高温下,碳质还原剂与二氧化硫反应,生成含硫的还原性过程气,部分过程气用于第二步与石膏反应,另一部分则经冷凝、催化转化、造粒等一系列过程生产商品硫磺。

[0023] 进一步改进在于,所述步骤(3)中的另一股含硫过程气先经过第一硫冷凝器冷凝收硫后,再由从第一硫冷凝器排出进入催化反应器;所述催化反应器中的含硫过程气中的硫化物在催化剂的作用下进行还原反应转化为单质硫,催化过程气进入第二硫冷凝器,冷凝分离出单质硫和尾气,单质硫从第二硫冷凝器的底部排出进入所述液硫池,尾气则从第二硫冷凝器的顶部排出进入尾气处理系统,经处理后达标排放;进入所述液硫池的单质硫送入液硫成型系统进行硫磺造粒,再经固体硫磺储存装置进行储存,得到硫磺。分出来的另一股含硫过程气再经催化反应器,在催化剂作用下经还原反应进一步转换为单质硫,催化反应器的尾气经尾气处理系统处理后排放,即实现了采用较低的成本生产硫磺,回收了硫资源,同时所得到的硫磺易于储存,该工艺过程安全可靠,无废水、废渣排放,环境友好。

[0024] 进一步改进在于,所述步骤(1)中所述石膏在干燥脱水前还包括一个除杂过程,所述步骤(1)中的所述石膏为天然石膏、磷石膏、钛石膏及脱硫石膏中的一种或几种组合。石膏干燥脱水前的除杂过程是为了除去石膏中的可见机械杂质和有害成分,有利于减少高温分解发生的副反应和保证副产石灰品质。

[0025] 进一步改进在于,所述步骤(2)中的所述含硫过程气为二氧化硫与碳质还原剂高温反应的产物,其组成包括硫蒸汽和 SO_2 、 H_2S 、 COS 、 CS_2 中的一种或多种组合。

[0026] 进一步改进在于,所述步骤(3)中碳质还原剂为煤炭、焦炭、活性炭、石油焦、天然气、煤气中的一种或几种组合。这些还原剂的成本低廉,从而进一步降低了整个工艺的成本,提高了经济效应。

[0027] 进一步改进在于,所述步骤(1)中的所述干燥脱水设备为气流干燥机或转筒干燥机;控制所述脱水石膏的总含水量的质量分数不高于8%;所述脱水石膏的粒度分布标准偏差不大于0.8。

[0028] 进一步改进在于,所述步骤(3)中产生的含硫过程气在分流前先经过除尘除杂,以减少杂质带入系统。

[0029] 进一步改进在于,所述步骤(2)中高温反应装置为循环流化床或回转炉。

[0030] 进一步改进在于,所述步骤(3)中的还原炉为流化床或沸腾床。

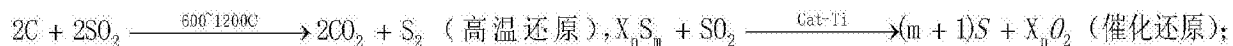
[0031] 进一步改进在于,所述步骤(3)中的催化反应器为固定床反应器,其内装填有催化剂,所述催化剂至少包括 TiO_2 、 Al_2O_3 中的一种。采用钛基或铝基催化还原硫副产物(硫氧化物和硫化物等)无污染产生,有利于环境友好。

[0032] 进一步改进在于,所述步骤(3)中的催化反应器进行催化还原反应的温度为200~400℃。

[0033] 进一步改进在于,所述步骤(3)中的单质硫是先通过液封硫后再进入所述液硫池中;所述液硫池的单质硫通过液硫泵送入液硫成型系统进行硫磺造粒。其中液封硫是一种用于硫磺回收工艺,一般也称硫封罐,具体是一种防止硫磺生产过程的过程气串入硫磺储罐的硫封罐;这种气液分离器在硫封罐内设置一定高度的气、液分离管,进入硫封罐内的液硫经硫封罐的静压,使液硫进入液硫罐,而系统内的过程气因生产工艺过程压力小于硫封罐的静压差,而走气路,从而实现过程气与液硫的分离,避免液硫储罐、液硫池串入硫磺生产过程气,保证了装置的正常生产。

[0034] 本发明中硫磺制取过程中采用高温还原二氧化硫工艺,在600~1200℃条件下,二氧化硫被还原剂还原为单质硫,还原剂为碳基物质,可以是煤、焦炭、活性炭、石油焦、天然气、煤气等的

一种或多组合,为了提高单质硫的回收率,还设置了一个催化反应过程,还原反应产物除了单质硫还含有硫氧化物、硫化物等副反应产物,在200~400℃条件下,副反应产物(硫氧化物、硫化物)在催化反应器内完全转化为单质硫,催化反应后的尾气中硫含量低于现行标准,这样做一方面提高了硫磺的产量,另一方面减少了污染,实现了环境友好,在这个技术方案中转化得到的硫磺直接进入储存系统封罐,易于储存;其工艺过程中发生的反应的主要反应式为:



其中: X_nS_m 代表还原副产物(硫化物或硫氧化物)。

[0035] 本发明还要解决的一个技术问题是,提供一种能够实现低成本地从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,该工艺系统装置结构简单且节能并安全可靠且能利用硫磺装置的含硫和硫化物过程气分解石膏,降低了反应难度,提高了分解率。

[0036] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:该从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,包括干燥器、磨机、高温反应装置、还原炉、分流器和硫磺制取装置;所述干燥器的下部连接有所述磨机,所述磨机与所述高温反应装置相连接,所述高温反应装置的下部的一侧设有粉末通入口,另一侧设有气体通入口,且其上部设有气体出口和其底部设有粉末排出口,所述气体出口与所述还原炉的一侧的下部的通入口相连通,所述还原炉的一侧还设有还原剂入口,用于通入还原剂;所述还原炉的上部设有气体排出口,所述气体排出口与所述分流器相连接,所述分流器设有第一出口和第二出口,所述第一出口与所述硫磺制取装置相连通,所述第二出口与所述高温反应装置的下部的所述气体通入口相连通。采用上述技术方案,通过与还原炉相连接的分流器将还原炉反应中产生的硫和含硫过程气分成两股,通过第一出口和第二出口将含硫过程气分别通入硫磺制取装置和高温反应装置,一方面通过冷凝催化造粒制硫,另一方面将石膏通过含硫过程气还原为氧化钙与硫单质,这样通过利用还原炉的含硫和硫化物过程气分解石膏,降低了反应难度,提高了分解率;在制取过程中,首先通过含硫过程气将石膏分解成氧化钙和二氧化硫气体,再将二氧化硫气体先和还原剂在高温(600~1200℃)进行还原反应,得到还原产物单质硫和含硫过程气,含硫过程气一方面可以分离出单质硫和含硫化物过程气即副产物,另一方面含硫过程气可以作为分解石膏的硫源,充分利用了反应热,从而节省了原料,因此将所得到的含硫过程气分成两股,一股用于制取硫磺,另一股用于分解还原石膏的硫源;且能利用还原炉的含硫和硫化物过程气分解石膏,降低了反应难度,提高了分解率;其中干燥器的主要目的为干燥原料石膏,干燥后石膏总水含量应控制在2~10%范围内,优选的总水含量控制不高于8%,石膏干燥脱水设备采用气流干燥机或转筒干燥机。从而有效的降低副反应,控制石膏粒度分布偏差,有利于提高分解率。

[0037] 进一步改进在于,所述干燥器的上部连接有收尘器,所述收尘器的底部与所述磨机相连接,所述收尘器的顶部连接有所述尾气引风机,所述尾气引风机设有干燥尾气排出口。这样的设置有利于减少原料的浪费,使石膏更充分被利用;且能保护环境,避免粉尘污染。

[0038] 进一步改进在于,所述磨机与所述高温反应装置之间设有石膏粉储仓,所述磨机通过所述输送机与所述石膏粉储仓相连通,所述石膏粉储仓通过石膏给料机与所述高温反应装置相连通。这样设置的目的是为了将石膏粉根据反应所需要的量送入高温反应装置,这样可以减少原料的浪费,同时提高反应效率。

[0039] 进一步改进在于,所述高温反应装置的粉末排出口与所述石膏粉输送机相连接,所述石膏粉输送机设有石灰出口。

[0040] 进一步改进在于,所述还原炉通过设置在其底部的排渣机将杂质排出,所述排渣机设有排渣口。

[0041] 进一步改进在于,所述硫磺制取装置包括第一硫冷凝器、催化反应器和第二硫冷凝器、尾气处理设备和液硫成型系统;所述分流器与通过硫蒸汽通道与所述第一硫冷凝器的气体进口相连通;所述第一硫冷凝器的上部的尾气出口与所述催化反应器的进气口相连通,且第一硫冷凝器的底部的液硫出口与所述液硫成型系统相连通;所述催化反应器的底部出口与所述第二硫冷凝器相连通,所述第二硫冷凝器的底部与所述液硫成型系统相连接;所述第二硫冷凝器的顶部连接有尾气处理设备,所述尾气处理设备设有尾气排放口。

[0042] 进一步改进在于,所述液硫成型系统还连接有固体硫磺储存装置。

[0043] 进一步改进在于,所述第一硫冷凝器和所述第二硫冷凝器依次通过液硫封、液硫池、液硫泵与所述液硫成型系统相连通。

[0044] 进一步改进在于,所述催化反应器为固定床反应器,所述催化反应器内设有催化剂床,所述催化剂床内装填有催化剂;所述干燥机采用气流干燥机或转筒干燥机;所述高温反应装置为循环流化床或回转炉结构;所述还原炉为流化床或沸腾床结构。

[0045] 作为本发明的优选技术方案,催化转化床内装填有含钛或/和含铝催化剂,空速为 $200\sim 1200\text{h}^{-1}$,气流方向为自上而下。

[0046] 作为本发明的优选技术方案,所述液硫封通过管道与所述液硫池相连通。

[0047] 作为本发明的优选技术方案,所述催化剂床在所述催化反应器内为水平布置,床层高度为 $0.4\sim 1.6\text{m}$,烟气自上而下通过催化剂床层。

[0048] 与现有技术相比,本发明具有的有益效果是:

[0049] 1) 本发明充分利用工业石膏,解决工业石膏大量堆存所造成的占用大片土地、污染水体和土壤等问题;本发明所制得的氧化钙纯度高可用于烟气脱硫、污水处理和生产饲料钙、轻质碳酸钙、高纯氧化钙等其它钙产品,所制得的硫磺可用于各工业生产领域。可减少开采石灰石,保护生态环境,缓解国内硫资源紧张的局面。

[0050] 2) 本发明包括采取了石膏预处理过程,控制石膏的总水含量在一个合理的范围,有效的降低副反应,控制石膏粒度分布偏差,有利于提高分解率。

[0051] 3) 本发明独具匠心,利用二氧化硫与碳质还原剂反应的中间产物与石膏反应,且充分利用了反应热,节约原料降低了成本;主要反应过程为气-固反应,采用流态化的反应装置,接触面积大,石膏的还原分解率高,得到氧化钙纯度高。

[0052] 4) 本发明二氧化硫还原利用碳质还原剂,运行成本低,并采用一个催化反应过程,硫磺收率高。

[0053] 5) 本发明具有工艺简单、常熟,易于控制,有利于大规模工业化。

附图说明

[0054] 下面结合附图进一步描述本发明的技术方案:

[0055] 图1是本发明从石膏制取氧化钙和硫磺的方法流程框图;

[0056] 图2是本发明实施例4的从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置的结构示意图;

[0057] 图3是本发明实施例5的从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置的结构示意图;

[0058] 其中:101-原料石膏入口;102-干燥尾气排放;103-碳质还原剂;104-排渣;105-石灰;106-尾气排放;1-干燥器;2-磨机;3-收尘器;4-尾气引风机;5-输送机;6-石膏粉储仓;7-石膏粉给料机;8-高温反应装置;9-石灰粉输送机;10-还原炉;11-排渣机;12-分流器;13-第一硫冷凝器;14-催化转化炉;15-第二硫冷凝器;16-尾气处理设备;17-液硫成型系统;18-固体硫磺储存装置;19-液硫封;20-液硫池;21-液硫泵。

具体实施方式

[0059] 为了加深对本发明的理解,下面将结合附图和实施例对本发明做进一步详细描述,该实施例仅用于解释本发明,并不对本发明的保护范围构成限定。

[0060] 实施例1:

[0061] 石膏原料采用某处的脱硫石膏,其主要成分如下:

[0062]

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	结晶水	其它
含量%	1.93	0.49	0.21	31.45	0.65	0.06	0.15	45.23	18.26	1.57

[0063] 从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,是将石膏同含硫过程气在高温下接触反应,得到氧化钙和二氧化硫,再由二氧化硫与碳质还原剂反应制得硫磺,如图1所示,具体包括以下步骤:

[0064] (1) 石膏预处理:将二水石膏先除杂再干燥脱水,干燥温度为90℃,干燥的时间为8h,干燥脱水后的脱水石膏总含水量为2~8%,脱水石膏送入粉磨装置,制成平均粒径不大于800μm的脱水石膏粉;

[0065] (2) 石膏分解:将步骤(1)制得的脱水石膏粉与含硫过程气送入高温反应装置,S和CaSO₄的摩尔比为1.0,反应温度控制1200℃,制得氧化钙和二氧化硫气体,石膏分解率不低于99%,副产氧化钙纯度≥85%;

[0066] (3) 二氧化硫还原:将步骤(2)制得的所述二氧化硫气体与碳质还原剂一起送入还原炉,控制反应温度在1000℃,二氧化硫气体与碳质还原剂发生还原反应得到含硫过程气,所述碳质还原剂为煤炭、焦炭、活性炭、石油焦、天然气、煤气中的一种或几种组合;所述含硫过程气为二氧化硫与碳质还原剂高温反应的产物,其组成包括硫蒸汽和SO₂、H₂S、COS、CS₂中的一种或多种组合;还原炉排出所述含硫过程气,所述含硫过程气先经除杂除尘再由分流器分成两股,一股含硫过程气用于步骤(2)中的石膏分解反应,另一股含硫过程气则取出,经过包括冷凝、催化还原及造粒的一系列过程,最终生产出商品硫磺,硫磺纯度≥98%,还原尾气则经处理后排放。

[0067] 其中,所述步骤(3)中的另一股含硫过程气先经过第一硫冷凝器冷凝收硫后,再由从第一硫冷凝器排出进入催化反应器;所述催化反应器中的含硫过程气中的硫化物在催化剂的作用下进行还原反应转化为单质硫,催化过程气进入第二硫冷凝器,冷凝分离出单质硫和尾气,单质硫从第二硫冷凝器的底部排出进入所述液硫池,尾气则从第二硫冷凝器的顶部排出进入尾气处理系统,经处理后达标排放;进入所述液硫池的单质硫送入液硫成型系统进行硫磺造粒,再经固体硫磺储存装置进行储存,得到硫磺。

[0068] 实施例2:

[0069] 石膏原料采用某处的脱硫石膏,其主要成分如下:

[0070]

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	结晶水	其它
含量%	1.93	0.49	0.21	31.45	0.65	0.06	0.15	45.23	18.26	1.57

[0071] 从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,是将石膏同含硫过程气在高温下接触反应,得到氧化钙和二氧化硫,再由二氧化硫与碳质还原剂反应制得硫磺,具体包括以下步骤:

[0072] (1) 石膏预处理:将二水石膏先除杂再干燥脱水,干燥温度为150℃,干燥时间为5h,干燥脱水后的脱水石膏总含水量为2~10%,脱水石膏送入粉磨装置,制成平均粒径不大于800μm的脱水石膏粉;

[0073] (2) 石膏分解:将步骤(1)制得的脱水石膏粉与含硫过程气送入高温反应装置,S和CaSO₄的摩尔比为1.2,反应温度控制1000℃,制得氧化钙和二氧化硫气体,石膏分解率不低于99%,副产氧化钙纯度≥85%;

[0074] (3) 二氧化硫还原:将步骤(2)制得的所述二氧化硫气体与碳质还原剂一起送入还原炉,控制反应温度在800℃,二氧化硫气体与碳质还原剂发生还原反应得到含硫过程气,所述碳质还原剂为煤炭、焦炭、活性炭、石油焦、天然气、煤气中的一种或几种组合;所述含硫过程气为二氧化硫与碳质还原剂高温反应的产物,其组成包括硫蒸汽和SO₂、H₂S、COS、CS₂中的一种或多种组合;还原炉排出所述含硫过程气,所述含硫过程气先经除杂除尘再由分流器分成两股,一股含硫过程气用于步骤(2)中的石膏分解反应,另一股含硫过程气则取出,经过包括冷凝、催化还原及造粒的一系列过程,最终生产出商品硫磺,硫磺纯度≥98%,还原尾气则经处理后排放。

[0075] 其中,所述步骤(3)中的另一股含硫过程气先经过第一硫冷凝器冷凝收硫后,再由从第一硫冷凝器排出进入催化反应器;所述催化反应器中的含硫过程气中的硫化物在催化剂的作用下进行还原反应转化为单质硫,催化过程气进入第二硫冷凝器,冷凝分离出单质硫和尾气,单质硫从第二硫冷凝器的底部排出进入所述液硫池,尾气则从第二硫冷凝器的顶部排出进入尾气处理系统,经处理后达标排放;进入所述液硫池的单质硫送入液硫成型系统进行硫磺造粒,再经固体硫磺储存装置进行储存,得到硫磺。

[0076] 实施例3:

[0077] 石膏原料采用某处的脱硫石膏,其主要成分如下:

[0078]

组成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	结晶水	其它
含量%	1.93	0.49	0.21	31.45	0.65	0.06	0.15	45.23	18.26	1.57

[0079] 从石膏制取氧化钙和硫磺的方法,是将石膏同含硫过程气在高温下接触反应,得到氧化钙和二氧化硫,再由二氧化硫与碳质还原剂反应制得硫磺,具体包括以下步骤:

[0080] (1) 石膏预处理:将二水石膏先除杂再干燥脱水,干燥温度为200℃,干燥时间为2h,干燥脱水后的脱水石膏总含水量为2~10%,脱水石膏送入粉磨装置,制成平均粒径不大于800μm的脱水石膏粉;

[0081] (2) 石膏分解:将步骤(1)制得的脱水石膏粉与含硫过程气送入高温反应装置,S和CaSO₄的摩尔比为1.4,反应温度控制700℃,制得氧化钙和二氧化硫气体,石膏分解率不低于99%,副产氧化钙纯度≥85%;

[0082] (3) 二氧化硫还原:将步骤(2)制得的所述二氧化硫气体与碳质还原剂一起送入还原炉,控制反应温度在600℃,二氧化硫气体与碳质还原剂发生还原反应得到含硫过程气,所述碳质还原剂为煤炭、焦炭、活性炭、石油焦、天然气、煤气中的一种或几种组合;所述含硫过程气为二氧化硫与碳质还原剂高温反应的产物,其组成包括硫蒸汽和SO₂、H₂S、COS、CS₂中的一种或多种组合;还原炉排出所述含硫过程气,所述含硫过程气先经除杂除尘再由分流器分成两股,一股含硫过程气用于步骤(2)中的石膏分解反应,另一股含硫过程气则取出,经过包括冷凝、催化还原及造粒的一系列过程,最终生产出商品硫磺,硫磺纯度≥98%,还原尾气则经处理后排放。

[0083] 其中,所述步骤(3)中的另一股含硫过程气先经过第一硫冷凝器冷凝收硫后,再由从第一硫冷凝器排出进入催化反应器;所述催化反应器中的含硫过程气中的硫化物在催化剂的作用下进行还原反应转化为单质硫,催化过程气进入第二硫冷凝器,冷凝分离出单质硫和尾气,单质硫从第二硫冷凝器的底部排出进入所述液硫池,尾气则从第二硫冷凝器的顶部排出进入尾气处理系统,经处理后达标排放;进入所述液硫池的单质硫送入液硫成型系统进行硫磺造粒,再经固体硫磺储存装置进行储存,得到硫磺。

[0084] 实施例4:如图2所示,该从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,包括干燥器1、磨机2、高温反应装置8、还原炉10、分流器12和硫磺制取装置;所述干燥器1的下部连接有所述磨机2,干燥器1采用气流干燥机或转筒干燥机;所述磨机1与所述高温反应装置8相连接,所述高温反应装置8的下部的一侧设有粉末通入口,另一侧设有气体通入口,且其上部设有气体出口和其底部设有粉末排出口,所述气体出口与所述还原炉10的一侧的下部的通入口相连通,所述还原炉10的一侧还设有碳质还原剂入口,用于通入还原剂;所述还原炉10的上部设有气体排出口,所述气体排出口与所述分流器12相连接,所述分流器12设有第一出口和第二出口,所述第一出口与所述硫磺制取装置相连通,所述第二出口与所述高温反应装置8的下部的所述气体通入口相连通;所述干燥器1的上部连接有所述收尘器3,所述收尘器3的底部与所述磨机2相连接,所述收尘器3的顶部连接有所述尾气引风机4,所述尾气引风机4设有干燥尾气排放口102;所述磨机2与所述高温反应装置8之间设有石膏粉储仓6,所述磨机2通过所述输送机5与所述石膏粉储仓6相连通,所述石膏粉储仓6通过石膏给料机7与所述高温反应装置8相连通;所述高温反应装置8的粉末排出口与所述石膏粉输送机9相连接,所述石膏粉输送机9设有石灰出口105;所述还原炉10通过设置在其底部的排渣机11将杂质排出,所述排渣机11设有排渣口104;所述硫磺制取装置包括第一硫冷凝器13、催化反应器14和第二硫冷凝器15、尾气处理设备16和液硫成型系统17;所述分流器12与通过硫蒸汽通道与所述第一硫冷凝器13的气体进口相连通;所述第一硫冷凝器13的上部的尾气出口与所述催化反应器14的进气口相连通,且第一硫冷凝器13的底部的液硫出口与所述液硫成型系统17相连通;所述催化反应器14的底部出口与所述第二硫冷凝器15相连通,所述第二硫冷凝器15的底部与所述液硫成型系统17相连接;所述第二硫冷凝器15的顶部连接有所述尾气处理设备16,所述尾气处理设备16设有尾气排放口106。

[0085] 实施例5:如图3所示,该从石膏制取氧化钙和硫磺的系统装置,包括干燥器1、磨机2、高温反应装置8、还原炉10、分流器12和硫磺制取装置;所述干燥器1的下部连接有所述磨机2,干燥器1采用气流干燥机或转筒干燥机;所述磨机1与所述高温反应装置8相连接,所述高温反应装置8的下部的一侧设有粉末通入口,另一侧设有气体通入口,且其上部设有气体

出口和其底部设有粉末排出口,所述气体出口与所述还原炉10的一侧的下部的通入口相连通,所述还原炉10的一侧还设有碳质还原剂入口,用于通入还原剂;所述还原炉10的上部设有气体排出口,所述气体排出口先通过除尘器再与所述分流器12相连接,所述分流器12设有第一出口和第二出口,所述第一出口与所述硫磺制取装置相连通,所述第二出口与所述高温反应装置8的下部的所述气体通入口相连通;所述干燥器1的上部连接有收尘器3,所述收尘器3的底部与所述磨机2相连接,所述收尘器3的顶部连接有所述尾气引风机4,所述尾气引风机4设有干燥尾气排放口102;所述磨机2与所述高温反应装置8之间设有石膏粉储仓6,所述磨机2通过所述输送机5与所述石膏粉储仓6相连通,所述石膏粉储仓6通过石膏给料机7与所述高温反应装置8相连通;所述高温反应装置8的粉末排出口与所述石膏粉输送机9相连接,所述石膏粉输送机9设有石灰出口105;所述还原炉10通过设置在其底部的排渣机11将杂质排出,所述排渣机11设有排渣口104;所述硫磺制取装置包括第一硫冷凝器13、催化反应器14和第二硫冷凝器15、尾气处理设备16和液硫成型系统17;所述分流器12与通过硫蒸汽通道与所述第一硫冷凝器13的气体进口相连通;所述第一硫冷凝器13的上部的尾气出口与所述催化反应器14的进气口相连通,且第一硫冷凝器13的底部的液硫出口与所述液硫成型系统17相连通;所述催化反应器14的底部出口与所述第二硫冷凝器15相连通,所述第二硫冷凝器15的底部与所述液硫成型系统17相连接;所述第二硫冷凝器15的顶部连接有尾气处理设备16,所述尾气处理设备16设有尾气排放口106。

[0086] 所述液硫成型系统17还连接有固体硫磺储存装置18;所述第一硫冷凝器13和所述第二硫冷凝器15依次通过液硫封19、液硫池20、液硫泵21与所述液硫成型系统17相连通;所述催化反应器14为固定床反应器,所述催化反应器14内设有催化剂床,所述催化剂床内装填有催化剂;催化转化床内装填有含钛或/和含铝催化剂,空速为 $200\sim 1200\text{h}^{-1}$,气流方向为自上而下;所述催化剂床在所述催化反应器14的外壳内腔自上而下排列;所述还原炉10的外壳的一侧和所述催化反应器的外壳的一侧均设有反应观察口。

[0087] 工作过程为:干燥器1排出的干燥尾气进入收尘器3回收气流带出的石膏粉;干燥器1排出的脱水石膏和收尘器3收集的石膏粉一同送入磨机2,制成平均粒径不大于 $800\mu\text{m}$ 的脱水石膏粉;脱水石膏粉经输送机5送至石膏粉储仓储存6;石膏粉储仓6储存配有石膏粉给料机7,石膏粉根据需要量送入高温反应装置8;在高温反应装置8内石膏与还原炉10排出的含硫过程气接触,控制反应温度 $700^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$,石膏被分解为氧化钙和二氧化硫,氧化钙经石灰粉输送机9排出,二氧化硫则送入还原炉10;还原炉10设有还原剂入口即碳质还原剂口103,控制还原炉10的反应温度在 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$,二氧化硫在还原炉10内被还原为含硫过程气;还原炉10排出的含硫过程气经分流器12,一部分通过第二出口送至高温反应装置8,另一部分通过第一出口送至硫磺制取装置;进入硫磺制取装置的另一部分的含硫过程气先后经第一硫冷凝器13冷凝收硫,经第一硫冷凝器13冷凝收硫,第一硫冷凝器13的尾气送至催化转化反应器14,通过催化还原反应将过程气中的硫化物转化为硫磺,再经第二硫冷凝器15冷凝收硫,最后尾气经尾气处理设备16处理后排放;其中高温反应装置8为循环流化床或回转炉结构;还原炉10为流化床或沸腾床结构;催化转化反应器14内部装填含钛或/和含铝催化剂,空速按 $200\sim 1200\text{h}^{-1}$,气流方向为自上而下。

[0088] 对于本领域的普通技术人员而言,具体实施例只是对本发明进行了示例性描述,显然本发明具体实现并不受上述方式的限制,只要采用了本发明的方法构思和技术方案进

行的各种非实质性的改进,或未经改进将本发明的构思和技术方案直接应用于其它场合的,均在本发明的保护范围之内。

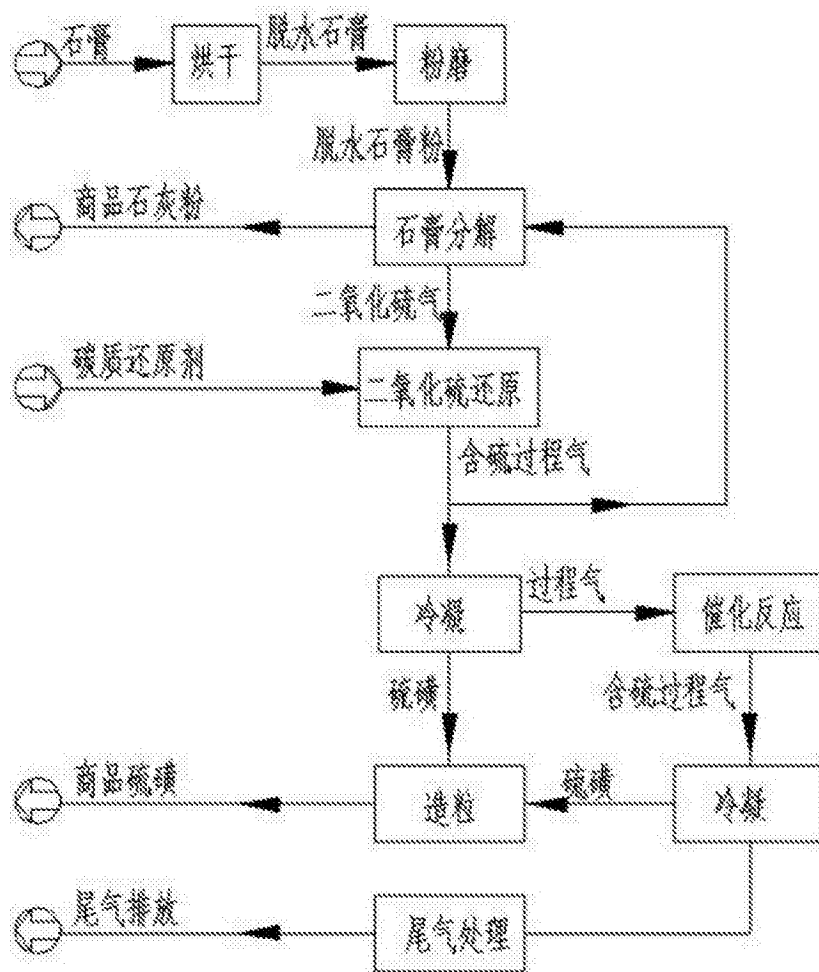


图1

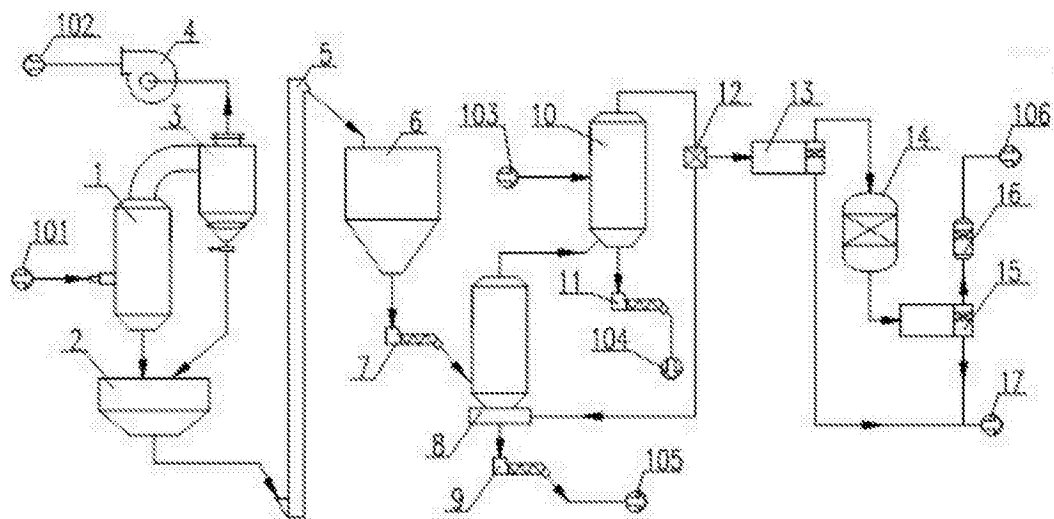


图2

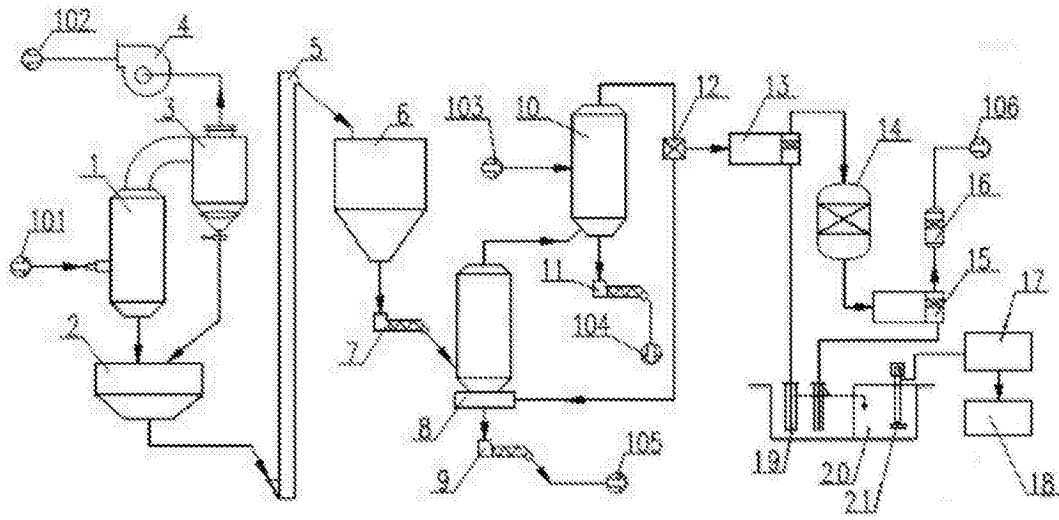


图3