



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663388 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201310652194. 9

CN 1340456 A, 2002. 03. 20,

(22) 申请日 2013. 12. 06

CN 101844748 A, 2010. 09. 29,

(73) 专利权人 云南创兴建材新技术有限公司

审查员 程可可

地址 650100 云南省昆明市二环西路 220 号
云南软件园 A 座 801

(72) 发明人 俞国昇 杨洸 刘骁 白云

(74) 专利代理机构 昆明今威专利商标代理有限公司 53115

代理人 杨宏珍

(51) Int. Cl.

C01B 17/52(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101244811 A, 2008. 08. 20,

CN 101314462 A, 2008. 12. 03,

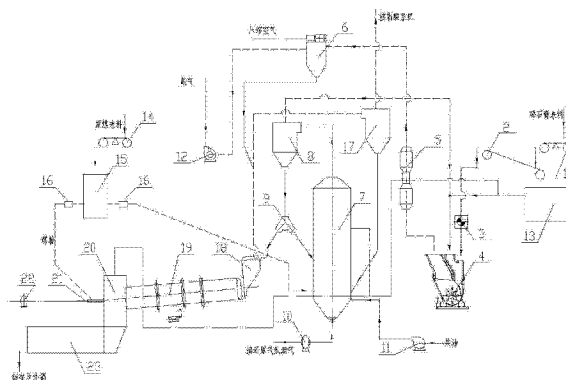
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

用磷石膏通过 CaS 制备高浓度 SO₂ 烟气的方法及反应器

(57) 摘要

用磷石膏通过 CaS 制备高浓度 SO₂ 烟气的方法及反应器,属于建材、固废利用和化工领域。方法步骤为:干燥脱水、预热还原分解、及煅烧冷却。用于方法中的悬浮还原分解反应器(7)由上部设置的热烟气和分解产物出口(24)和氧化气氛热风进口(25);中部设置的循环物料进口(26)、还原气氛热风进口(27)和烘干后的无水石膏进料口(28);下部设置的燃料进口(29)、点火喷油口(30)、高压风进口(31)和悬浮发生器(32);及悬浮还原分解反应器体组成。本发明的优点在于:工艺流程短、反应气氛易于控制、磷石膏还原分解温度低、还原分解效率高、SO₂ 烟气浓度高,高温烧出的 CaO 能直出售或制成建材产品销售;悬浮还原分解反应器(7)结构简单、操作方便。



1. 一种用磷石膏通过 CaS 制备高浓度 SO_2 烟气的方法, 其特征在于该方法的具体步骤如下:

a. 干燥脱水: 原料磷石膏由第一定量皮带秤 (1) 和送料皮带机 (2) 送至打散烘干机 (4), 来自机械式沸腾热风炉 (13) 及 1# 旋风预热器 (8) 的温度为 700°C 的热烟气在此与磷石膏混合, 磷石膏打散的同时被热烟气加热脱除全部游离水和部分结晶水, 停留 1-2 秒后被热烟气带出打散烘干机 (4), 进入管式气流干燥器 (5), 在此与来机械式沸腾自热风炉 (13) 的 700°C 的热烟气进行 2-3 秒热交换, 脱除全部结晶水后生成无水石膏; 通过袋式收尘器 (6) 收集后送入悬浮还原分解反应器 (7) 底部进行还原分解反应;

b. 预热还原分解: 经袋式收尘器 (6) 收集下来后的温度为 100°C 的无水石膏通过溜管进入烟室到 2# 旋风预热器组 (17) 换热管预热到 600°C 后, 随气流带到 2# 旋风预热器组 (17) 分离后进入悬浮还原分解反应器 (7) 底部, 在以煤粉中的 C 作为还原反应物质及供热来源存在的 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 的环境中发生还原分解反应, 其中煤粉按照 C/S 摩尔比 $0.4\sim 0.85$ 计量喷入悬浮还原分解反应器 (7) 还原区下部, 堆棚中的原煤经第二调速定量皮带秤 (14) 计量后进入煤粉立磨系统 (15) 内, 粉磨后的煤粉按 $1\sim 1.45\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 的比例由煤粉秤 (16) 计量后喷入悬浮还原分解反应器 (7), 反应器下部形成还原气氛; 悬浮还原分解反应器 (7) 上部通入热空气, 构成弱氧化气氛, 物料在悬浮还原分解反应器 (7) 内自形成内部循环; 悬浮还原分解反应器 (7) 中部通入供风风机 (22) 和窑头罩 (20) 热烟气, 悬浮还原分解反应器 (7) 内平均气流速度为 $4.5\sim 5.5\text{m/s}$, 还原分解反应为: $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaS}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$; 还原分解后的物料由 850°C 的热烟气带入 1# 旋风预热器 (8) 反应并气固分离, 并通过 1# 旋风预热器 (8) 下的分料阀 (9) 构成外部循环, 进入回转窑 (19) 煅烧生产高浓度 SO_2 ; 1# 旋风预热器 (8) 出来的 $700\sim 850^\circ\text{C}$ 的含尘高温烟气均接入打散烘干机 (4) 内, 作为磷石膏烘干热源; 2# 旋风预热器组 (17) 出来的高浓度 SO_2 烟气进入制酸系统处理;

c. 煅烧冷却: 产生的 CaS 及其 CaSO_4 混合物由窑尾烟室 (18) 进入两档回转窑 (19) 进行煅烧, 其反应为: $3\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CaS}(\text{s}) = 4\text{CaO}(\text{s}) + 4\text{SO}_2(\text{g})$, 本反应煅烧温度控制在 1200°C 以下; 煅烧产生的烟气含有高浓度的 SO_2 , 通过窑尾烟室 (18) 接入 2# 旋风预热器组 (17), 高温烟气与袋收尘器 (6) 收集下的无水石膏进行热交换后, 物料进入分解系统, SO_2 烟气进入制酸系统处理; 回转窑 (19) 煅烧后的含有活性 CaO 的混合物的高温物料通过冷却机 (23) 降温冷却后进行储存和外销; 回转窑 (19) 窑头的燃烧用煤粉按 $0.85\sim 1.15\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 的比例由原煤经过煤粉立磨系统 (15) 粉磨、经煤粉秤 (16) 计量后由喷煤燃烧器 (21) 伸入窑头罩 (20) 喷入回转窑 (19) 内来提供; 生产过程中原料磷石膏分解率大于 95%, 并通过生产率为 15%~35% 的中间产物 CaS , 制备含有 SO_2 烟气的浓度达到 12%~25%, 固体产物为硅酸盐产物和活性 CaO 混合物, 其中活性 CaO 含量大于 75%。

2. 用于权利要求 1 所述方法中的反应器, 其特征在于该反应器为悬浮还原分解反应器 (7), 悬浮还原分解反应器 (7) 由上部设置的热烟气和分解产物出口 (24) 和氧化气氛热风进口 (25); 中部设置的循环物料进口 (26)、还原气氛热风进口 (27) 和烘干后的无水石膏进料口 (28); 下部设置的燃料进口 (29)、点火喷油口 (30)、高压风进口 (31) 和悬浮发生器 (32); 及悬浮还原分解反应器体组成。

用磷石膏通过 CaS 制备高浓度 SO₂烟气的方法及反应器

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种用磷石膏通过生产中间产物 CaS 制备高浓度 SO₂烟气的方法及悬浮还原分解反应器,属于建材、工业固体废弃物资源化综合利用和化工技术领域。

背景技术：

[0002] 国外在 20 世纪 40 年代就完成了硫酸钙的分解制酸和水泥熟料的烧成。进入上世纪 80 年代中期后,国外此类装置陆续关闭或停产。目前国外已无磷石膏制硫酸工业装置,相关技术开发也处于停滞状态。

[0003] 1993 年我国自行设计和建设了云南磷肥厂以磷石膏为原料年产 6 万吨硫酸、联产 10 万吨水泥的生产装置系统转入正常运行。1990 年,山东省鲁北化工在学习云南磷肥厂磷石膏制硫酸、水泥技术的基础上,建设了以磷石膏为原料年产 4 万吨硫酸、6 万吨水泥的生产装置。而现有的技术因要烧成水泥熟料,存在工艺复杂、投资大、规模小、生产控制难、产品质量不稳定、难以工业化应用的问题。

[0004] 我国是一个硫资源相对匮乏的国家,利用磷肥厂副产物磷石膏生产硫酸不但可弥补我国硫酸原料后备资源的不足;同时解决了磷石膏占用土地、污染环境的问题;硫酸又可用于磷肥厂生产磷酸,构成了良性循环;且有显著的社会效益和经济效益。

发明内容：

[0005] 本发明的目的是克服现有磷石膏制酸技术的缺陷,提供一种工艺流程短、反应气氛易于控制、磷石膏还原分解温度低、还原分解效率高、能耗低、装置易大型化、SO₂烟气浓度高并可大规模生产的用磷石膏通过 CaS 制备高浓度 SO₂烟气的方法及反应器。

[0006] 本发明将现在水泥生产先进技术进行优化创新,应用于磷石膏处理,特别是利用水泥生产中的窑外分解技术,有效降低了磷石膏制硫酸能耗和分解问题。

[0007] 本发明的用磷石膏通过 CaS 制备高浓度 SO₂烟气的方法及反应器,包括干燥脱水、预热还原分解和煅烧冷却工序,具体步骤为：

[0008] a. 干燥脱水:原料磷石膏由第一定量皮带秤(1)和送料皮带机(2)送至打散烘干机(4),来自机械式沸腾热风炉(13)及 1# 旋风预热器(8)的温度为 700℃的热烟气在此与磷石膏混合,磷石膏打散的同时被热烟气加热脱除全部游离水和部分结晶水,停留 1-2 秒后被热烟气带出打散烘干机(4),进入管式气流干燥器(5),在此与来机械式沸腾自热风炉(13)的 700℃的热烟气进行 2-3 秒热交换,脱除全部结晶水后生成无水石膏;通过袋式收尘器(6)收集后送入悬浮还原分解反应器(7)底部进行还原分解反应；

[0009] b. 预热还原分解:经袋式收尘器(6)收集下来后的温度为 100℃的无水石膏通过溜管进入烟室到 2# 旋风预热器组(17)换热管预热到 600℃后,随气流带到 2# 旋风预热器组(17)分离后进入悬浮还原分解反应器(7)底部,在以煤粉中的 C 作为还原反应物质及供热来源存在的 800-1000℃的环境中发生还原分解反应,其中煤粉按照 C/S 摩尔比 0.4 ~ 0.85 计量喷入悬浮还原分解反应器(7)还原区下部,堆棚中的原煤经第二调速定

量皮带秤(14)计量后进入煤粉立磨系统(15)内,粉磨后的煤粉按 $1 \sim 1.45\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 的比例由煤粉秤(16)计量后喷入悬浮还原分解反应器(7),反应器下部形成还原气氛;悬浮还原分解反应器(7)上部通入热空气,构成弱氧化气氛,物料在悬浮还原分解反应器(7)内自形成内部循环;悬浮还原分解反应器(7)中部通入供风风机(22)和窑头罩(20)热烟气,悬浮还原分解反应器(7)内平均气流速度为 $4.5 \sim 5.5\text{m/s}$,还原分解反应为: $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaS}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$;还原分解后的物料由 850°C 的热烟气带入1#旋风预热器(8)反应并气固分离,并通过1#旋风预热器(8)下的分料阀(9)构成外部循环,进入回转窑(19)煅烧生产高浓度 SO_2 ;1#旋风预热器(8)出来的 $700 \sim 850^\circ\text{C}$ 的含尘高温烟气均接入打散烘干机(4)内,作为磷石膏烘干热源;2#旋风预热器组(17)出来的高浓度 SO_2 烟气进入制酸系统处理;

[0010] c. 煅烧冷却:产生的CaS及其 CaSO_4 混合物由窑尾烟室(18)进入两档回转窑(19)进行煅烧,其反应为: $3\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CaS}(\text{s}) = 4\text{CaO}(\text{s}) + 4\text{SO}_2(\text{g})$,本反应煅烧温度控制在 1200°C 以下;煅烧产生的烟气含有高浓度的 SO_2 ,通过窑尾烟室(18)接入2#旋风预热器组(17),高温烟气与袋收尘器(6)收集下的无水石膏进行热交换后,物料进入分解系统, SO_2 烟气进入制酸系统处理;回转窑(19)煅烧后的含有活性CaO的混合物的高温物料通过冷却机(23)降温冷却后进行储存和外销;回转窑(19)窑头的燃烧用煤粉按 $0.85 \sim 1.15\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 的比例由原煤经过煤粉立磨系统(15)粉磨、经煤粉秤(16)计量后由喷煤燃烧器(21)伸入窑头罩(20)喷入回转窑(19)内来提供。

[0011] 用于本发明所述方法中的反应器为悬浮还原分解反应器(7),悬浮还原分解反应器(7)由上部设置的热烟气和分解产物出口(24)和氧化气氛热风进口(25);中部设置的循环物料进口(26)、还原气氛热风进口(27)和烘干后的无水石膏进料口(28);下部设置的燃料进口(29)、点火喷油口(30)、高压风进口(31)和悬浮发生器(32);及悬浮还原分解反应器体组成。

[0012] 本方法中所用设备除悬浮还原分解反应器为研制发明,其余设备为市场购买或自制。

[0013] 本发明的优点在于:

[0014] 1、工艺流程短、反应气氛易于控制、磷石膏还原分解温度低、还原分解效率高、 SO_2 烟气浓度高。经高温烧出的CaO能直接作为商品出售或制成建材产品销售。

[0015] 2、悬浮还原分解反应器(7)结构简单、操作方便。

附图说明:

[0016] 图1为本发明的工艺流程图示意图。图中标记:

[0017] 1、第一调速定量皮带秤;2、皮带机;3、电动锁风给料阀;4、打散烘干机;5、管式气流干燥器;6、袋式收尘器;7、悬浮还原分解反应器;8、1#旋风预热器;9、分料阀;10、高压风机;11、点火油泵;12、尾气引风机;13、机械式沸腾热风炉;14、第二调速定量皮带秤;15、煤粉立磨系统;16、煤粉秤;17、2#旋风预热器组;18、窑尾烟室;19、回转窑;20、窑头罩;21、喷煤燃烧器;22、供风风机;23、冷却机。

[0018] 图2为本发明的工艺所用悬浮还原分解反应器的结构示意图。图中标记:

[0019] 7、悬浮还原分解反应器;24、分解产物出口;25、氧化气氛热风进口;26、循环物料

进口 ;27、还原气氛热风进口 ;28、烘干后的无水石膏进料口 ;29、燃料进口 ;30、点火喷油口 ;31、高压风进口 ;32、悬浮发生器。

具体实施方式：

[0020] 下面结合附图对本发明进一步的说明,但不仅限于实施例。

[0021] 本方法中所用设备除悬浮还原分解反应器为研制发明,其余设备为市场购买或自制。

[0022] 本发明的反应器为悬浮还原分解反应器 7,悬浮还原分解反应器 7 由上部设置的热烟气和分解产物出口 24 和氧化气氛热风进口 25 ;中部设置的循环物料进口 26、还原气氛热风进口 27 和烘干后的无水石膏进料口 28 ;下部设置的燃料进口 29、点火喷油口 30、高压风进口 31 和悬浮发生器 32 ;及悬浮还原分解反应器体组成。

[0023] 本方法的工艺过程为：

[0024] 将堆棚中的磷石膏经第一调速定量皮带秤 1 计量后通过皮带机 2 和电动锁风给料阀 3 直接加入打散烘干机 4 中,与来自机械式沸腾热风炉 13 及 1# 旋风预热器 8 的 700℃ 的热烟气混合,停留 1 秒或 2 秒后进入管式气流干燥器 5,瞬时脱除游离水和结晶水。经袋式收尘器 6 收集后的固体物料全部进入窑尾烟室 18 与 2# 旋风预热器组 17 之间的换热管内,预热到 600℃ 后经过 2# 旋风预热器组 17 的分离作用进入悬浮还原分解反应器 7 底部。在以煤粉中的 C 作为还原反应物质及供热来源存在的 800℃ 或 900℃ 或 1000℃ 的环境中发生还原分解反应,其中煤粉按照 C/S 摩尔比 0.4 或 0.6 或 0.85 计量喷入悬浮还原分解反应器(7) 还原区下部,堆棚中的原煤经第二调速定量皮带秤(14) 计量后进入煤粉立磨系统(15),粉磨成煤粉后通过煤粉秤 16 计量后(按 $1\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 或 $1.25\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 或 $1.45\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 的比例) 喷入悬浮还原分解反应器 7 底部。悬浮还原分解反应器 7 底部另外由高压风机 10 供气,点火油泵 11 将柴油喷入炉内底部。悬浮还原分解反应器 7 热烟气来自热风炉 14 供气,分别进入炉的底部和上部,调节炉内不同的反应气氛。物料在悬浮还原分解反应器 7 内自形成内部循环,炉内平均气流速度为 4.5m/s 或 5m/s 或 5.5m/s,还原分解反应为: $\text{CaSO}_4(\text{s}) + 2\text{C}(\text{s}) = \text{CaS}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$; 分解后的物料由 850℃ 的热烟气带入 1# 旋风预热器 8 反应并气固分离,并通过 1# 旋风预热器 8 下的分料阀 9 构成外部循环,外排的固体物料即为中间产物 CaS 及其混合物,接入窑尾烟室 18 从而进入回转窑 19 煅烧。700℃ 或 800℃ 或 850℃ 的含尘高温烟气从 1# 旋风预热器 8 接入打散烘干机 4 内,作为磷石膏烘干热源。尾气从袋式收尘器 6 由尾气引风机 12 引出来进行外排处理。从 2# 旋风预热器组 17 出来的高浓度 SO_2 烟气进入制酸系统进行处理。中间产物 CaS 及其混合物在回转窑 19 内煅烧反应如下: $3\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CaS}(\text{s}) = 4\text{CaO}(\text{s}) + 4\text{SO}_2(\text{g})$, 本反应煅烧温度控制在 1200℃ 以下。煅烧后的高温物料通过冷却机 23 降温冷却后进行储存和外销,此物料为含有活性 CaO 的混合物。回转窑 19 窑头的燃烧用煤粉由原煤经过立磨系统 15 粉磨、后由煤粉秤 16 计量后(按 $0.85\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 或 $1.00\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 或 $1.15\text{kg}/\text{Nm}^3\text{SO}_2$ 的比例) 经喷煤燃烧器 21 伸入窑头罩 20 喷入回转窑 19 内来提供。窑头罩 20 引高温烟气接入悬浮还原分解反应器 7 提供热源。喷煤燃烧器 21 的调节风由供风风机 22 提供。

[0025] 本方法生产过程中原料磷石膏分解率大于 95%,并通过生产中间产物 CaS (其生产率为 15% ~ 35%),制备含有 SO_2 烟气的浓度达到 12% ~ 25%,固体产物为硅酸盐产物和活性

CaO 混合物,其中活性 CaO 含量大于 75%,能直接用于建材等行业。

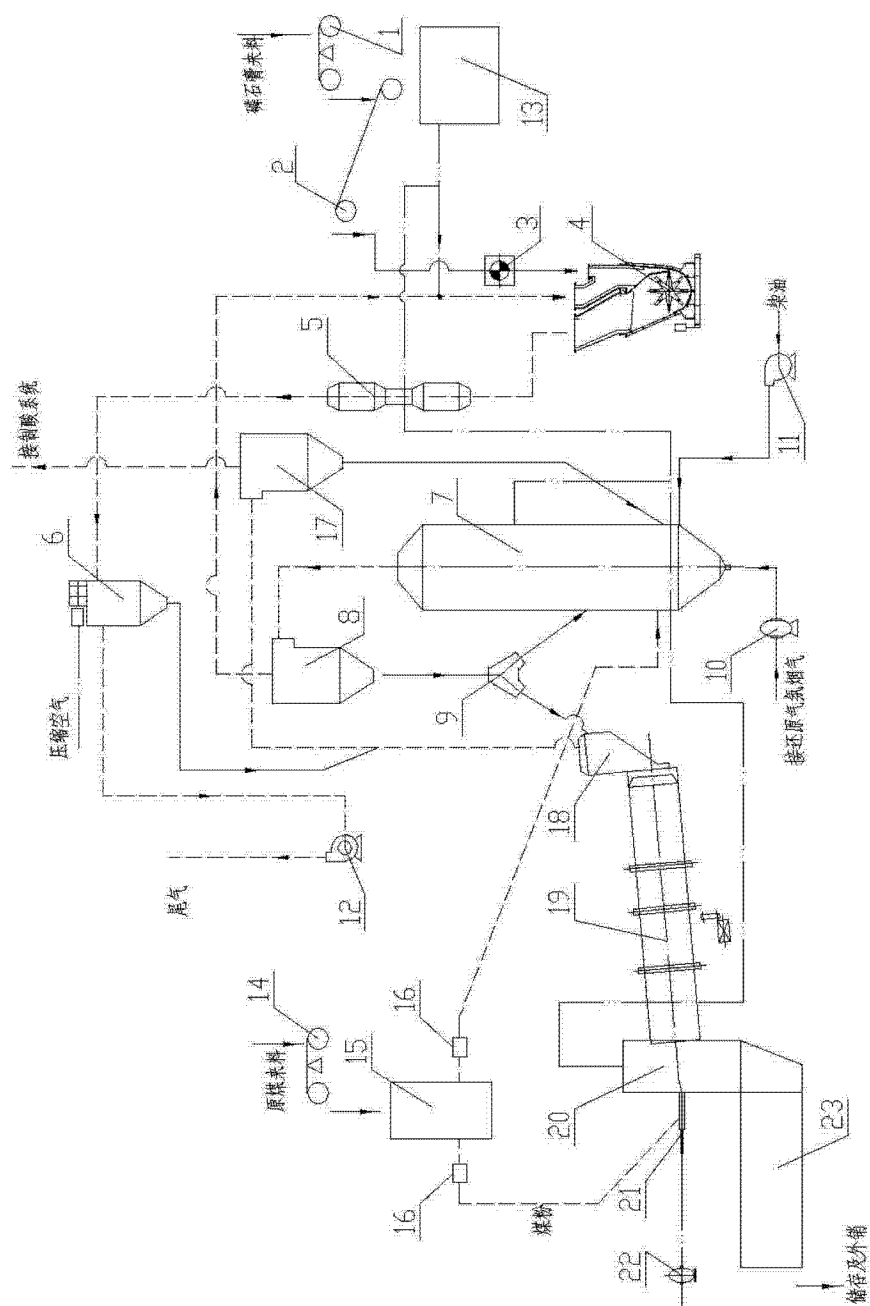


图 1

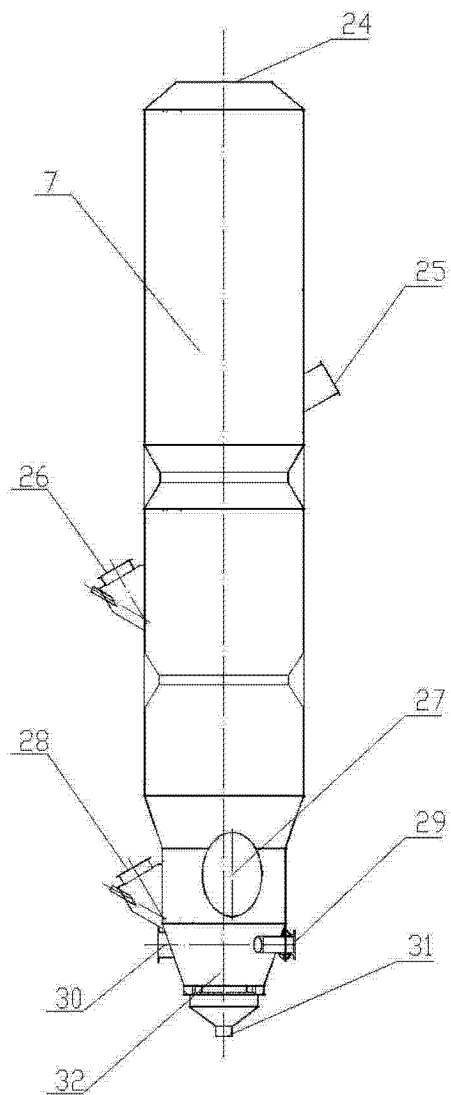


图 2