



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103011090 A

(43) 申请公布日 2013. 04. 03

(21) 申请号 201210516527. 0

(22) 申请日 2012. 12. 06

(71) 申请人 张跃

地址 646005 四川省泸州市江阳区瓦窑坝路
62 号 17 号楼 1 单元 12 号

(72) 发明人 张跃 王国良 幸典成 邓子萍

(74) 专利代理机构 成都中亚专利代理有限公司
51126

代理人 陈亚石

(51) Int. Cl.

C01B 17/06 (2006. 01)

C01B 17/04 (2006. 01)

C21B 13/00 (2006. 01)

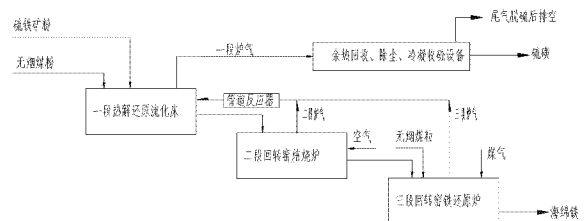
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种采用热解 - 还原联合技术生产硫磺的方法

(57) 摘要

一种采用热解 - 还原联合技术生产硫磺并生产海绵铁的方法, 其步骤为: 硫铁矿首先在一段热解还原流化床进行的第一步脱硫 - 高温热解生成硫蒸汽和硫化亚铁。热解过程需要的热量主要来自管道反应器的高温烟气和该过程物料部分燃烧热提供; 二段炉的氧化铁炉渣, 采用的回转窑煤基直接还原方法, 是在采用成熟的海绵铁生产技术基础上, 充分利用了出二段炉氧化铁炉渣的高位热能和活性, 具有显著的节能降耗和提高生产效率作用。本技术节能效果显著, 矿资源综合利用率高, 环境友好, 特别适于硫资源丰富地区大规模开发利用硫 - 铁资源及高硫劣质煤综合利用; 同时, 对有色冶炼行业伴生硫资源综合利用、高效利用开辟了新的途径。



1. 一种采用热解 - 还原联合技术生产硫磺的方法,其特征就在于该方法包括下述步骤:

①. 将含硫品位在 10% 以上的硫铁矿加工成粒度 2mm 以下的适合流化床反应的颗粒;同样,也将无烟煤或焦煤加工成粒度 2mm 以下的适合流化床反应的颗粒;然后再将两种颗粒物料分别稳定加入一段热解还原流化床,在 800-850℃ 的温度下硫铁矿热解还原得到一段炉气和热炉渣;

②. 经预热 200-400℃ 后的空气进入二段回转窑焙烧炉中与从一段热解还原流化床进入到二段回转窑焙烧炉的热炉渣一起焙烧进行氧化反应脱硫,二段回转窑焙烧炉中炉内反应温度为 800-1100℃,物料停留时间 20-90min;制得 SO₂ 含量 5-20%, O₂ 含量 1-5%,温度为 800-1100℃ 的二段炉气;在制得二段炉气的同时,热炉渣煅烧成含硫量小于 0.5% 的氧化铁炉渣;

③. 步骤②制得的氧化铁炉渣,根据实际情况选择两种不同的方法,生产两类不同的固体产物,方法一:在入一段热解还原流化床时若硫铁矿含硫量为 10%-30%,其产出的氧化铁炉渣,冷却后综合利用,二段炉气直接进入管道反应器再进入后续步骤;方法二:在入一段热解还原流化床时若硫铁矿含硫量高于 35%,其产出的氧化铁炉渣采用三段回转窑铁还原炉直接还原,制得钢铁冶炼炉料;其方法是:将氧化铁炉渣直接进入三段回转窑铁还原炉,同时按碳还原氧化铁理论需碳量的 1-2 倍加入粒度小于 10mm 无烟煤或焦炭颗粒,按入炉料量的 0.5-5.0% 的比例加入氧化钙颗粒,此处入炉料指氧化铁炉渣和无烟煤,或氧化铁炉渣和焦炭颗粒;向三段回转窑铁还原炉内喷入煤气,煤气量为每吨入炉氧化铁炉渣喷入煤气 500-1000m³,控制煤气燃烧,使炉内物料温度 900-1150℃,出炉尾气 CO 含量为 10-30%;通过在回转窑内高温和还原气氛的作用,30min-120min 后氧化铁被碳还原成单质铁,经出窑冷却,分选提纯,用作炼钢原料;出三段回转窑铁还原炉含有 CO 的高温烟气即三段炉气,进入后续步骤;在入一段热解还原流化床时若硫铁矿含硫量为 30%-35% 时,方法一与方法二均适用;

④. 步骤②制得的二段炉气和步骤③产出的三段炉气一起进入管道反应器,保持气体温度在 700-1100℃,在管道反应器内,50% 以上 SO₂ 被还原成硫;在管道反应器反应后的二段炉气和三段炉气被抽送到一段热解还原流化床底,使进入一段热解还原流化床内的硫铁矿颗粒、煤炭颗粒流态化并被迅速加热;在保持炉气含 CO 量为 0.5-5% 的条件下,硫铁矿颗粒在一段热解还原流化床内高温分解,分解率达到 95% 以上;同时,从管道反应器进入一段热解还原流化床内的二段炉气和三段炉气中剩余的二氧化硫被炉内高温碳直接还原,且主要还原产物为硫蒸汽,并达到 98% 的还原率和 85% 以上的硫产率;

⑤. 将步骤①中所得一段炉气经冷凝器冷至液硫状态温度,进入硫分离器分离出液硫,固化后收取为产品;尾气经脱硫后排空;

⑥. 步骤⑤尾气处理回收的硫,以固态渣的形式加入一段热解还原流化床中循环利用。

2. 根据权利要求 1 所述的采用硫铁矿热解 - 还原联合技术生产硫磺的方法,其特征就在于:所述的硫铁矿是指含硫量在 10% 以上的硫铁矿原矿、硫铁矿精矿、其他行业选矿副产的硫铁矿砂、其他含硫铁组分的天然矿物以及液硫精制副产的硫磺渣、有色或化工副产的硫酸亚铁渣。

3. 一种采用热解 - 还原联合技术生产硫磺的方法,其特征就在于:所述步骤②中所述空气为自然空气或 60% 以下的富氧空气。

一种采用热解 - 还原联合技术生产硫磺的方法

技术领域

[0001] 本发明属化工原料制备技术领域,具体涉及一种采用热解 - 还原联合技术生产硫磺并联合产海绵铁的方法。

背景技术

[0002] 中国硫磺需求极大,自给严重不足,长期以来大量进口。但是,在硫磺生产技术研究方面严重滞后,煤炭伴生硫、有色矿伴生硫、低品位煤系硫等大量硫资源综合利用率极低,且严重污染环境。

[0003] 目前,硫铁矿的开发利用主要途径是生产硫精砂。硫精砂直接进入市场面临的首要问题是运输成本和生产成本高,市场竞争能力总体较弱;其次是硫精砂下游加工分散,不利于提升铁资源及其他有价元素的价值和资源综合利用水平;三是矿资源初加工不利于矿区地方经济持续稳定发展;四是由于环保的要求,越来越多的地区限制了硫铁矿的使用,而以硫磺代替,使硫磺市场呈快速上升趋势。综上所述,以硫铁矿、硫精砂及其他伴生硫资源为原料生产硫磺,将会有较大的发展空间。

[0004] 近年来国内外研发的适于难利用硫、煤资源的综合利用新技术,取得了一定成果。

[0005] 2003年山东科技大学黄仁和等发表了《煤系硫铁矿的干 - 湿法生产不溶性硫磺工艺研究》,是将煤系硫铁矿在回转窑内,控制一定温度和还原气氛使硫铁矿干法热解,窑气收集硫磺;FeS 窑渣用硫酸分解成硫化氢,硫化氢硝酸湿法氧化制得硫磺。

[0006] 2009年华中科技大学刘豪等申请了《一种含硫固体废弃物综合资源化利用方法CN101570341》的专利,其技术要点是:采用流化床,将小于4mm的硫铁矿粒,在650-850℃下,热解20min,烟气收集硫磺;炉渣为磁黄铁矿,按1:1:1摩尔比配合煤炭、氧化钙研磨后入流化床,还原气氛,900℃,30min条件下制得单质铁、硫和一氧化碳,烟气收集硫;炉渣分选出铁粉产品,余料为含硫化钙的物料,按1:3摩尔比配合干燥的脱硫石膏研磨后入流化床,中性气氛,950℃,30min条件下制得SO₂和氧化钙,SO₂加工为液态二氧化硫产品,氧化钙回用。

[0007] 2011年张跃等发表了《低品位硫铁矿生产硫磺的工业实验研究》。该研究成果实质是《采用二段硫化床从低品位硫铁矿生产硫磺的方法ZL200710048843.9》专利技术的工业应用成果。该发明采用现有的成熟流化床技术,通过二段燃烧反应的处理方法直接处理品位17~20%的原矿。一段流化床焙烧硫铁矿制得SO₂炉气和低硫尾渣;二段流化床将高温、高浓度、高尘量得SO₂炉气由无烟煤粉高温还原制得硫磺。该技术尾气中SO₂,H₂S等排放指标可达到国家硫酸尾气排放标准;尾渣硫含量可低于1%,有利于综合利用。

[0008] 以上技术成果都涉及了硫铁矿为主要原料制硫磺或铁粉的方法。但是不同程度存在能耗高、资源利用不充分、流程长、难控制等问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于克服上述缺陷,提供一种能耗低、资源综合利用率高采用

热解-还原联合技术从硫铁矿中连续生产硫磺并产海绵铁的方法。

[0010] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案:一种采用热解-还原联合技术生产硫磺的方法,该方法包括下述步骤:

①. 将含硫品位在 10% 以上的硫铁矿加工成粒度 2mm 以下的适合流化床反应的颗粒;同样,也将无烟煤或焦煤加工成粒度 2mm 以下的适合流化床反应的颗粒;然后再将两种颗粒物料分别稳定加入一段热解还原流化床,在 800-850℃ 的温度下硫铁矿热解还原得到一段炉气和热炉渣;

②. 经预热 200-400℃ 后的空气进入二段回转窑焙烧炉中与从一段热解还原流化床进入到二段回转窑焙烧炉的热炉渣一起焙烧进行氧化反应脱硫,二段回转窑焙烧炉中炉内反应温度为 800-1100℃,物料停留时间 20-90min;制得 SO₂ 含量 5-20%, O₂ 含量 1-5%,温度为 800-1100℃ 的二段炉气;在制得二段炉气的同时,热炉渣煅烧成含硫量小于 0.5% 的氧化铁炉渣;

③. 步骤②制得的氧化铁炉渣,根据实际情况选择两种不同的方法,生产两类不同的固体产物,方法一:在入一段热解还原流化床时若硫铁矿含硫量为 10%-30%,其产出的氧化铁炉渣,冷却后综合利用,二段炉气直接进入管道反应器再进入后续步骤;方法二:在入一段热解还原流化床时若硫铁矿含硫量高于 35%,其产出的氧化铁炉渣采用三段回转窑铁还原炉直接还原,制得钢铁冶炼炉料;其方法是:将氧化铁炉渣直接进入三段回转窑铁还原炉,同时按碳还原氧化铁理论需碳量的 1-2 倍加入粒度小于 10mm 无烟煤或焦炭颗粒,按入炉料量的 0.5-5.0% 的比例加入氧化钙颗粒,此处入炉料指氧化铁炉渣和无烟煤,或氧化铁炉渣和焦炭颗粒;向三段回转窑铁还原炉内喷入煤气,煤气量为每吨入炉氧化铁炉渣喷入煤气 500-1000m³,控制煤气燃烧,使炉内物料温度 900-1150℃,出炉尾气 CO 含量为 10-30%;通过在回转窑内高温和还原气氛的作用,30min-120min 后氧化铁被碳还原成单质铁,经出窑冷却,分选提纯,用作炼钢原料;出三段回转窑铁还原炉含有 CO 的高温烟气即三段炉气,进入后续步骤;在入一段热解还原流化床时若硫铁矿含硫量为 30%-35% 时,方法一与方法二均适用;

④. 步骤②制得的二段炉气和步骤③产出的三段炉气一起进入管道反应器,保持气体温度在 700-1100℃,在管道反应器内,50% 以上 SO₂ 被还原成硫;在管道反应器反应后的二段炉气和三段炉气被抽送到一段热解还原流化床底,使进入一段热解还原流化床内的硫铁矿颗粒、煤炭颗粒流态化并被迅速加热;在保持炉气含 CO 量为 0.5-5% 的条件下,硫铁矿颗粒在一段热解还原流化床内高温分解,分解率达到 95% 以上;同时,从管道反应器进入一段热解还原流化床内的二段炉气和三段炉气中剩余的二氧化硫被炉内高温碳直接还原,且主要还原产物为硫蒸汽,并达到 98% 的还原率和 85% 以上的硫产率;

⑤. 将步骤①中所得一段炉气经冷凝器冷至液硫状态温度,进入硫分离器分离出液硫,固化后收取为产品;尾气经脱硫后排空;

⑥. 步骤⑤尾气处理回收的硫,以固态渣的形式加入一段热解还原流化床中循环利用。

[0011] 所述的硫铁矿是指含硫量在 10% 以上的硫铁矿原矿、硫铁矿精矿、其他行业选矿副产的硫铁矿砂、其他含硫铁组分的天然矿物以及液硫精制副产的硫磺渣、有色或化工副产的硫酸亚铁渣。

[0012] 所述步骤②中所述空气为自然空气或 60% 以下的富氧空气。

[0013] 本发明中的管道反应器,其目的是为了反应物尽可能的停留时间长一些,使反应物之间反应更充分一些,比如在本发明中,管道反应器的目的就是让二段炉气和三段炉气(主要是二氧化硫和一氧化碳)充分混合后充分反应得到硫单质,该硫单质以蒸汽的形式返回一段热解还原流化床,而剩余的二氧化硫再返回一段热解还原流化床继续反应生成硫单质。

[0014] 本发明的有益效果在于:本发明中的热解是指硫铁矿首先在一段热解还原流化床进行的第一步脱硫—高温热解生成硫蒸汽和硫化亚铁。热解过程需要的热量主要由来自管道反应器的高温烟气和该过程物料部分燃烧热提供;直接热解的特点是大幅度节约还原耗碳(劣质无烟煤或焦煤),同时硫蒸汽浓度大幅度提高。所述出入炉硫铁矿含硫量高于 35% 时,二段炉的氧化铁炉渣,采用的回转窑煤基直接还原方法,是在采用成熟的海绵铁生产技术基础上,充分利用了出二段炉氧化铁炉渣的高位热能和活性,具有显著的节能降耗和提高生产效率作用。采用本发明技术通过三段热反应处理硫铁矿生产硫磺,从技术角度可直接利用含硫品位 10% 以上的原矿或混合矿。一般地,在处理这种原料时,免除第三段炉生产海绵铁的步骤,出二段炉的二氧化硫烟气直接返回一段炉内;出二段炉的氧化铁渣可直接作为初级含铁原辅材料使用;从经济角度,本发明技术更适于处理含硫品位在 35% 以上的硫精矿粉,在制取硫磺的同时,高温炉渣煤基直接还原生产含单质铁的钢铁冶炼炉料,实现硫磺和炼钢炉料联产。本技术节能效果显著,矿资源综合利用率高,环境友好,特别适于硫资源丰富地区大规模开发利用硫—铁资源及高硫劣质煤综合利用;同时,对有色冶炼行业伴生硫资源综合利用、高效利用开辟了新的途径。

附图说明

[0015] 图 1 是本发明工艺流程图。

[0016] 图 2 是实施例实现本发明工艺所使用的设备结构示意图。

[0017] 图中:1. 一段热解还原流化床;2. 二段回转窑焙烧炉;3. 三段回转窑铁还原炉;4. 煤炭加料机;5. 硫铁矿加料机;6. 除尘冷却器;7. 水膜收硫器;8. 抽风机;9. 管道反应器。

具体实施方式

[0018] 下面我们将结合实施例对本发明作进一步的叙述。

[0019] 实施例 1

本实施例采用的主要原料及其主要化学组成:

硫铁矿 :S 18.1%, Fe 23.4%, CaO+MgO 3.5%, SiO₂ 31.1%,

Al₂O₃ 16.3%, As 0.032% ;

无烟煤 :C_固 70.5%, V_f 10.3%, A_f17.7%

将含硫量 18.1% 的硫铁矿经过破碎机加工成粒度为 2mm 以下的颗粒物料,由硫铁矿加料机 5 将 280kg 硫铁矿颗粒物料以每小时 80kg 的速度送入一段热解还原流化床 1 中;同时,由煤炭加料机 4 以每小时 5kg 的速度喂入粒度为 2mm 以下的 17.5kg 无烟煤粉,在 800-850℃ 的温度下硫铁矿热解还原得到含硫在 9.6% 共 185 标准立方米的一段炉气,一段炉气经除尘

冷却器 6 除去大部分矿尘及降温至 450–500℃,再经水膜收硫器 7 冷凝收硫后,尾气含 SO₂ 浓度为 0.32%,由抽风机 8 排空。水膜收硫器共收集含硫 79%的粗硫磺 61kg;出一段炉的热炉渣 257kg,含硫 8.7%;测算得:硫铁矿分解率 99.3%,还原率为 96.5%,硫直收率 95%。

[0020] 出一段热解还原流化床 1 的热炉渣进入二段回转窑焙烧炉 2,与通入二段回转窑焙烧炉 2 内的经预热到 300–400℃的热空气一起焙烧进行氧化反应脱硫,二段回转窑焙烧炉 2 制得的二段炉气 SO₂ 浓度 8.2%,共 162 标准立方米;二段炉气进入管道反应器 9 后再返回一段热解还原流化床 1 继续参与反应;二段回转窑焙烧炉 2 制得的炉渣主要含 Fe₃O₄,含硫 0.53%,重 217kg;二段回转窑焙烧炉 2 中炉内反应温度为 600–900℃,物料停留时间 45min。

[0021] 出二段回转窑焙烧炉 2 的氧化铁炉渣含 TFe 32.6%。

[0022] 实施例 2

本试验采用的主要原料及其主要化学组成:

硫铁矿 :S 36.5%, Fe 35.2%, CaO+MgO 2.3%, SiO₂ 17.1%,

Al₂O₃ 3.7%, As 0.019% ;

无烟煤 :C_固 70.5%, V_f 10.3%, A_f17.7%

将含硫量 36.5% 的硫铁矿经过破碎机加工成粒度为 2mm 以下的颗粒物料,由硫铁矿加料机 5 将 195kg 硫铁矿颗粒物料以每小时 80kg 的速度送入一段热解还原流化床 1 中;同时,由煤炭加料机 4 以每小时 6kg 的速度喂入粒度为 2mm 以下的 15kg 无烟煤粉,在 800–850℃ 的温度下硫铁矿热解还原得到含硫在 11.2% 共 247 标准立方米的一段炉气;

出一段热解还原流化床 1 的热炉渣进入二段回转窑焙烧炉 2,与通入二段回转窑焙烧炉 2 内的经预热到 350–400℃的热空气一起焙烧进行氧化反应脱硫,二段回转窑焙烧炉 2 制得的二段炉气 SO₂ 浓度 12.2%,共 192 标准立方米;二段回转窑焙烧炉 2 制得的炉渣主要含 Fe₃O₄,含硫 0.46%,重 167kg;二段回转窑焙烧炉 2 中炉内反应温度为 900–1100℃,物料停留时间 45min。

[0023] 出二段回转窑焙烧炉 2 的氧化铁炉渣,连续进入三段回转窑铁还原炉 3,同时均匀加入粒度小于 10mm 无烟煤 45–50kg,氧化钙颗粒 5–6kg。向三段回转窑铁还原炉 3 内通入煤气 120–135 m³,控制三段回转窑铁还原炉 3 内物料温度 900–1150℃,物料平均停留时间 80min。出三段回转窑铁还原炉 3 的三段炉气含 CO 浓度 70–75%,共 112 标准立方米;三段回转窑铁还原炉 3 制得的炉料 TFe52%, ηFe48%,总重 125kg。

[0024] 112 标准立方米的三段炉气中的 65–75%,即:73–85 标准立方米,和二段炉气 192 标准立方米在一起进入管道反应器 9 混合预还原,保持气体温度在 700–1100℃,在管道反应器 9 内,50% 以上 SO₂ 被还原成硫;在管道反应器 9 反应后的二段炉气和三段炉气被抽送到一段热解还原流化床 1 底,使进入一段热解还原流化床 1 内的硫铁矿颗粒、煤炭颗粒流态化并被迅速加热;在保持炉气含 CO 量为 0.5–5% 的条件下,硫铁矿颗粒在一段热解还原流化床内高温分解,分解率达到 95% 以上;同时,从管道反应器 9 进入一段热解还原流化床 1 内的二段炉气和三段炉气中剩余的二氧化硫被一段热解还原流化床 1 内高温碳直接还原,且主要还原产物为硫蒸汽,该硫蒸汽和一段炉气经除尘冷却器 6 除去大部分矿尘及降温至 450–500℃,再经水膜收硫器 7 冷凝收硫后,尾气含 SO₂ 浓度为 0.32%,由抽风机 8 排空。水膜收硫器共收集含硫 87%的粗硫磺 86kg;出一段炉的热炉渣 173kg,含硫 18.5%;测算得:硫铁矿分解率 99.6%,还原率为 98%,硫直收率 94.7%。

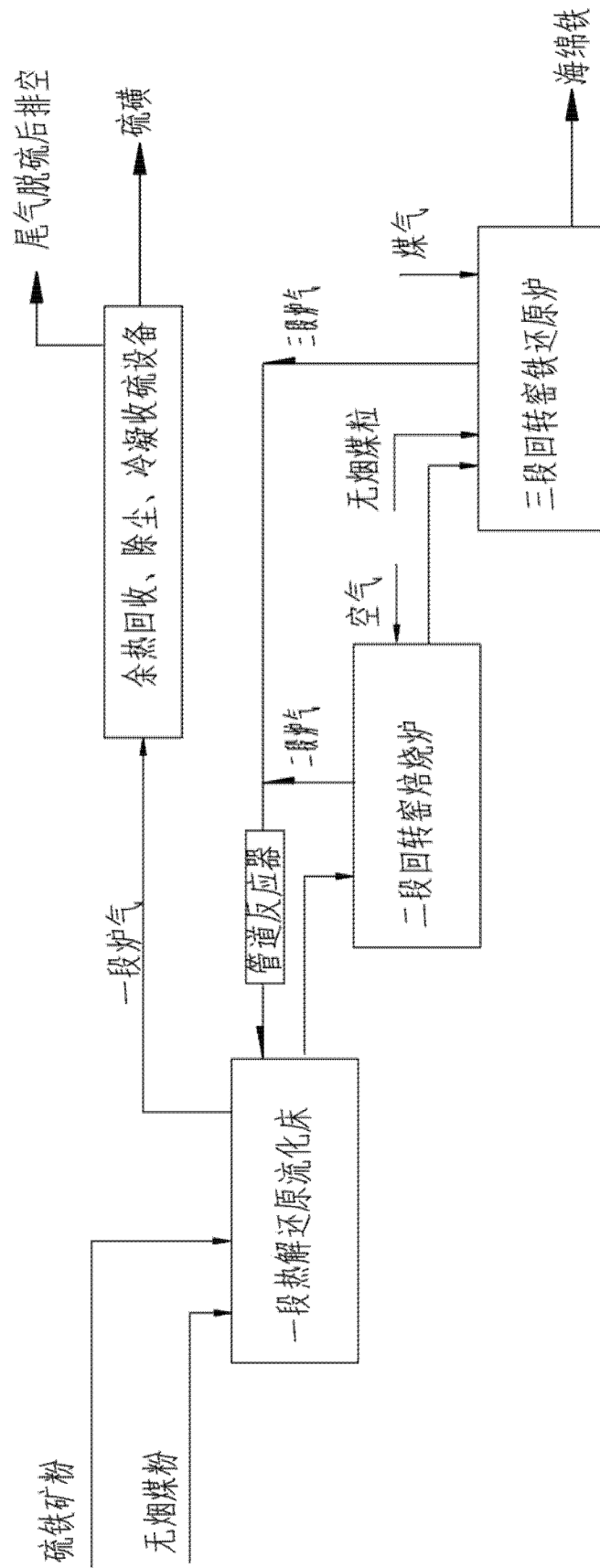


图 1

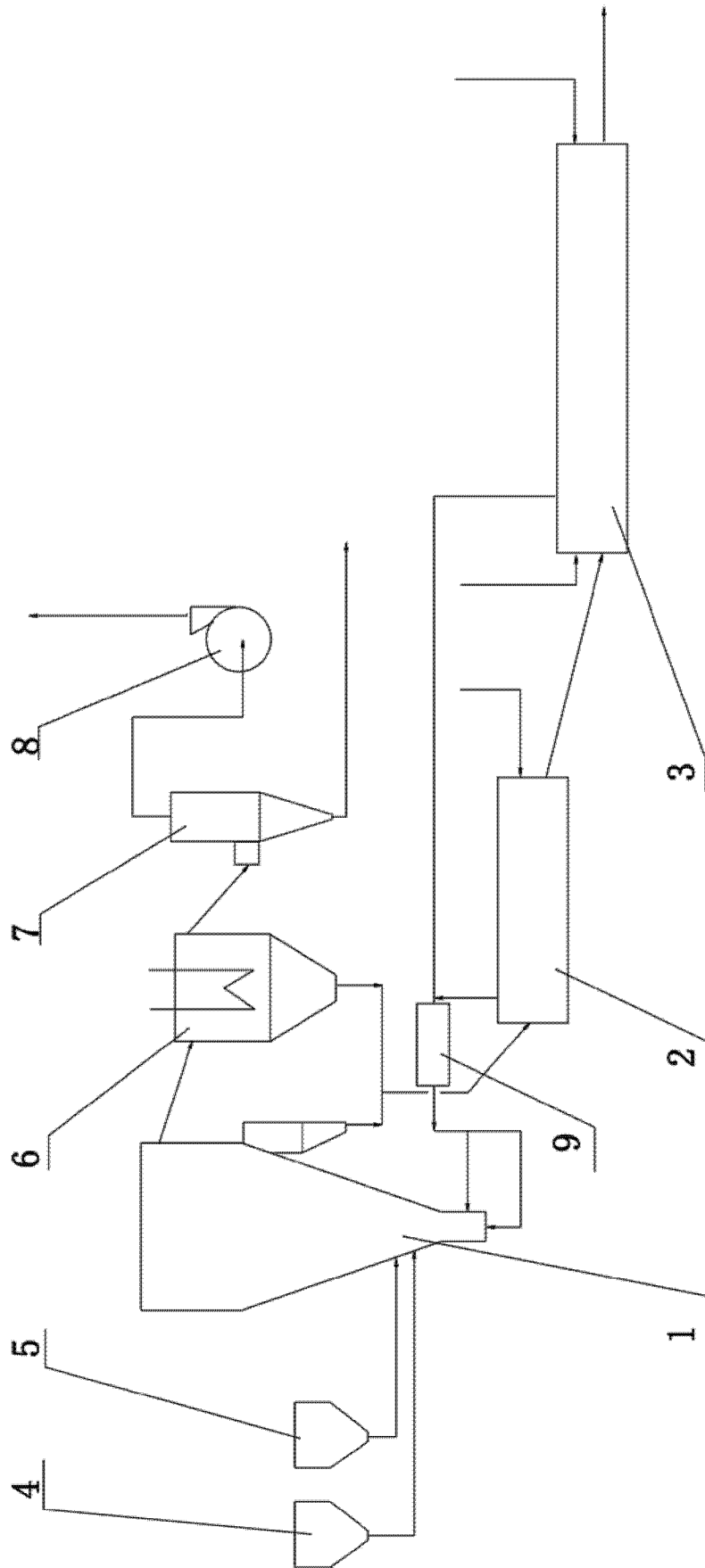


图 2