



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104555946 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201510028070. 2

(22) 申请日 2015. 01. 20

(71) 申请人 上海三夫工程技术有限公司

地址 200127 上海市浦东新区峨山路 613 号
6 幢 13615 室

(72) 发明人 张国兴 庞仁杰 刘景霞 马灿园
陈琳玲

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限
公司 31225

代理人 杨元焱

(51) Int. Cl.

C01B 17/74(2006. 01)

C04B 7/36(2006. 01)

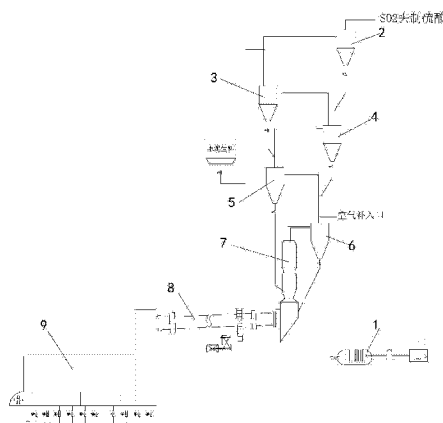
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法

(57) 摘要

一种由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法,包括制备高温硫磺气体、生料配置和预热、石膏还原、石膏还原产物制水泥熟料和尾气制硫酸等步骤。本发明的方法工艺完善,硫磺气体组分的纯度可保持在 95 ~ 100%,由于控制还原炉硫酸钙转化为硫化钙的最佳比例在 25 ~ 27%,有效地控制了煅烧窑内硫酸钙的转化效率最高,煅烧分解控制方便。并具有工艺流程简单、系统控制指标可实施性强、操作运行管理方便、装置投资低、能耗低、自动化程度高等优点。



1. 一种由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

A、制备高温硫磺气体

通过一套高温硫磺气体的制备装置将固体或液体硫磺制备成 500 ~ 900℃ 的高温硫磺气体,并送入石膏还原炉;

B、生料配置和预热

按水泥熟料工艺要求配置水泥生料,经计量后依次通过一级旋风分离器、二级旋风分离器、三级旋风分离器和四级旋风分离器,最后与五级旋风分离器出口的高温气体进行换热后进入石膏还原炉;

C、石膏还原

控制石膏还原炉内温度为 800-950℃,让步骤 A 来的高温硫磺气体与步骤 B 来的水泥生料进行气固反应,得到反应产物固体 CaS 和气体 SO₂,反应后的固体物料与气体一并由石膏还原炉顶部排出,进入五级旋风分离器进行气固分离;

D、石膏还原产物制水泥熟料

由五级旋风分离器分离出来的固体物料经下料溜管进入回转煅烧窑,在窑内经过热炉气逐步预热升温至水泥熟料要求的煅烧温度 1300 ~ 1450℃,并控制回转煅烧窑尾气中氧气的体积浓度在 < 2% 的条件下,发生硫化钙与石膏的固-固反应分解,得到固体 CaO 和气体 SO₂;固体物料经高温煅烧制成硅酸盐水泥熟料,并由窑头排入冷却机回收热量,气体 SO₂ 进入还原炉;

E、尾气制硫酸

还原炉出口尾气在五级旋风分离器出口补入适量空气,氧化燃烧过量的硫后,依次通过四级旋风分离器、三级旋风分离器、二级旋风分离器和一级旋风分离器降温后,进入后续常规的硫酸生产工序进行除尘净化、转化、吸收制取硫酸。

2. 如权利要求 1 所述由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法,其特征在于,所述高温硫磺气体的制备装置包括通过管路顺序相连的熔硫槽、粗硫磺输送泵、硫磺过滤器、精硫磺槽、精硫磺输送泵、雾化喷头、气化和文丘里引射器;将固体或液体硫磺导入熔硫槽并采用蒸汽间接加热至 120 ~ 160℃ 熔融成粗硫磺液体,经硫磺过滤器过滤,得到精硫磺液体,再通过精硫磺输送泵送入雾化喷头雾化进入气化器,雾化的硫磺在气化器中加热至 500 ~ 900℃ 制得高温硫磺气体,经气化器后端的文丘里引射器送入石膏还原炉。

3. 如权利要求 2 所述由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法,其特征在于,所述气化器为碳钢外壳,内衬复合保温砖,包括顺序设置的蒸发气化室和过热室,蒸发气化室和过热室内分别安装有独立的电加热装置,电加热的元件采用碳纤维石英电热器;蒸发气化室的温度控制在 450 ~ 550℃,过热室的温度控制在 600 ~ 850℃,气化器出口产品气体中硫磺气体组分的摩尔分率为 95 ~ 100%。

4. 如权利要求 1 所述由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法,其特征在于,步骤 C 所述石膏还原,控制通入高温硫磺气体中硫与生料中硫的摩尔比为 0.5 ~ 0.6:1;控制还原固体产物中硫化钙与未反应的硫酸钙的摩尔比为 0.9 ~ 1.2:3,即控制石膏的还原率为 25 ~ 27%。

5. 如权利要求 1 所述由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法,其特征在于,

所述石膏包括磷石膏、脱硫石膏、天然石膏、盐石膏、钛白副产石膏、氟石膏、硬石膏、镍石膏、锰石膏中的一种或几种的混合物。

6. 如权利要求 1 所述由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法, 其特征在于, 步骤 D 所述回转煅烧窑采用的燃料为含硫煤。

7. 如权利要求 1 所述由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法, 其特征在于, 步骤 D 所述回转煅烧窑的燃料火焰温度为 $1600 \sim 1800^{\circ}\text{C}$, 熟料的煅烧温度为 $1400 \sim 1450^{\circ}\text{C}$, 窑尾气体温度为 $900 \sim 1050^{\circ}\text{C}$, 并控制窑尾气体中氧气的体积百分比浓度为 $0.3 \sim 2\%$ 。

8. 如权利要求 1 所述由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法, 其特征在于, 步骤 E 所述一级旋风分离器控制气相中氧的体积百分比浓度为 $1 \sim 2\%$, 并控制出口温度为 $280 \sim 320^{\circ}\text{C}$, 出口气中 SO_2 的摩尔分率为 $15 \sim 22\%$ 。

由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工生产,尤其涉及一种由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法。

背景技术

[0002] 现有化工生产及燃煤烟气脱硫副产大量的工艺废渣石膏,这些石膏废渣少量利用作建材、水泥缓凝剂等,大量都以堆存为主。为了减轻环境压力,围绕石膏的资源化利用多年来一直是科技工作者努力的方向。化学分解石膏制硫酸副产硅酸盐水泥熟料是石膏资源化利用的重大课题。按照该工艺,化学工业生产副产石膏,石膏分解生产氧化钙和二氧化硫,二氧化硫转化又可制硫酸,氧化钙进一步制成硅酸盐作为水泥熟料或其它化工产品,如此循环利用,石膏得到了完全利用。

[0003] 现有工业化生产石膏的还原大都采用焦炭或含硫煤为还原剂,属于固体还原剂,还原反应为固-固反应,且碳还原产物最终为 CO_2 ,存在于系统中不仅降低了体系有用组分 SO_2 的摩尔浓度,还增加了碳的排放,污染环境。

[0004] 有不少文献报道了用硫磺还原硫酸盐的技术,硫磺还原产物为 SO_2 ,与硫酸盐被还原的产物 SO_2 叠加,可使系统气相产物组分中 SO_2 的摩尔浓度提高,对后续生产工艺条件优化、装置产能提高、能耗降低、成本下降极为有利,且没有碳排放环境污染问题。

[0005] 中国专利申请《一种由硫酸钙和硫磺生产二氧化硫的方法》(申请号201110334126.9),公开了一种利用液体硫磺还原硫酸钙生产二氧化硫的方法,将配制好的水泥生料加入到多级旋风式预热系统中进行预热,物料温度升高到 $600 \sim 950^\circ\text{C}$ 后进入还原炉,将液体硫磺喷入还原炉中,按液体硫磺与入旋风分离器石膏生料质量比为 $0.7 \sim 1.4$ 控制,并控制还原炉中氧的体积比 $< 1.5\%$ 。还原炉反应生产物料与气体一起由还原炉上部出来,经最低一级旋风式预热器进行气-固分离,固体物料 $0 \sim 90\%$ 再循环进入还原炉, $10 \sim 100\%$ 的物料进入回转窑,进入回转窑的硫化钙和未反应的硫酸钙混合物,在氧气体积浓度为 $2 \sim 9\%$ 的氧化气氛、温度为 $900 \sim 1450^\circ\text{C}$ 的条件下反应得到 SO_2 和水泥熟料。

[0006] 该方法提供了硫磺还原硫酸钙生产 SO_2 和水泥熟料的基本工艺,但系统设备配置、工艺控制条件、硫磺的用量、还原及后续的煅烧分解控制等方面还存在以下问题:

[0007] (1) 温度为 $120 \sim 160^\circ\text{C}$ 的液体硫磺加入还原炉时,会使固体物料温度骤降,导致液体硫磺不能迅速气化,并对硫酸钙固体物料产生包裹现象,引起固体物料之间的黏连,从而严重影响固体物料的悬浮流化效果,降低硫酸盐的还原效率及硫磺还原剂的利用率和反应速率。因此,在实际运用中几乎无法做到该方法所描述的“反应速度快,几秒完成还原反应”。

[0008] (2) 该方法中,控制液体硫磺的加入量为液体硫磺与入旋风分离器的石膏生料的质量比为 $0.7 \sim 1.4$,假如生料全部是硫酸钙,相当于硫磺与生料中硫酸钙的摩尔比为: $2.975 \sim 5.95:1$ 。

[0009] 硫磺还原分解石膏的反应为:

[0010] $\text{CaSO}_4(\text{S}) + 2\text{S}(\text{g}) = \text{CaS}(\text{S}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$

[0011] $\text{CaS}(\text{S}) + 3\text{CaSO}_4(\text{S}) = 4\text{CaO}(\text{S}) + 4\text{SO}_2(\text{g})$ 。

[0012] 总反应式为： $2\text{CaSO}_4(\text{S}) + \text{S}(\text{g}) = 2\text{CaO}(\text{S}) + 3\text{SO}_2(\text{g})$ 。

[0013] 从总反应式看，分解 1 摩尔硫酸钙只需要 0.5 摩尔硫磺，所以，该方法中硫磺的加入量是理论值的 6 ~ 12 倍。硫磺还原剂消耗量太大，还原剂成本太高，不经济。

[0014] (3) 该方法中控制还原炉中氧气的体积比小于 0.5%，气态硫磺与硫酸钙的摩尔比为 2 ~ 4:1，温度 750 ~ 1000℃，控制硫化钙与未反应的硫酸钙摩尔比 1:2 ~ 9:1。

[0015] 首先还原炉中温度 750 ~ 1000℃条件下，有硫磺气体存在时，不可能还有氧存在。在温度大于 250℃，有氧环境下，硫磺立刻自燃生成 SO_2 。因此，在还原炉中，硫磺与氧气不可能共存。

[0016] 其次，加入还原炉液体硫磺与生料中硫酸钙的摩尔比为 6 ~ 12:1，而又要求控制还原炉气体硫磺与硫酸钙的摩尔比是 2 ~ 4:1，这二个指标实际上都是控制硫磺量，控制指标是矛盾的，也无法同时控制到二个值。按气体硫磺与硫酸钙摩尔比看，加入的还原剂量也太高。

[0017] 另外，按控制指标控制硫化钙与未反应的硫酸钙摩尔比 1:2 ~ 9:1，也即还原炉生成物料中硫化钙与未反应的硫酸钙摩尔比为 0.5 ~ 9:1，表明该方法控制还原炉的硫酸钙还原率 33 ~ 90%，与实际需要的还原率 25 ~ 26%超出太多，还原剂用量大。

[0018] (4) 还原炉中，硫化钙含量已经偏高很多，不需要再循环到还原炉中，增加流态化动力消耗。

[0019] (5) 由还原炉排出加入煅烧窑的物料因为含硫化钙比例太高，会增加煅烧能耗，降低硫酸钙分解率。

[0020] (6) 该发明方法中，在还原炉出口气体温度 > 450℃的管道或旋风式预热器进出口加入含氧热空气，控制预热系统中氧气的体积比为 2 ~ 13%，将过量的硫磺燃烧成 SO_2 。以此来处理过量硫磺的措施是正确的，但氧气的体积比控制在 2 ~ 13%太高，相应补入的含氧空气量就大，必然降低还原炉出口气相中 SO_2 的体积浓度，对后续硫酸生产不利。

[0021] (7) 该方法中所述的回转窑中的氧气体积浓度控制在 2 ~ 9%，即加入煅烧回转窑的燃烧空气量大，系统的气体量大，必然影响最终气相中 SO_2 浓度，影响后续硫酸生产。其次，在如此高的氧浓度气氛下，硫化钙会与氧气反应生产氧化钙，影响了硫化钙与硫酸钙反应，降低了硫酸钙的分解率。

[0022] 申请号为 200910216325.2 的中国专利申请公开了《一种用硫磺还原分解磷石膏的方法》，是将磷石膏放入反应器中并在惰性氛围下，升温至 500 ~ 900℃预热 10 ~ 30 分钟，然后通过摩尔分率为 10 ~ 50%的气体硫磺与磷石膏进行还原反应 1 ~ 2 小时后，将所得硫化钙料块研磨后再与磷石膏按摩尔比 1 ~ 1.5:3 混合均匀，在非氧化性气氛中、1000 ~ 1400℃焙烧 0.5 ~ 3 小时，所得固渣中氧化钙作为水泥熟料用于水泥生产，所产生的尾气 SO_2 作为生产硫酸的原料气。

[0023] 上述方法中公开了磷石膏在焙烧前先进行硫磺还原反应分解磷石膏的一些操作控制指标，但在现实工业化运用中均存在操作运行困难、能耗高、可实施性差等问题：

[0024] (1) 还原剂采用气体硫磺，但没有关于如何获得和制取气态硫磺，且气体硫磺很难计量，磷石膏的还原反应操作控制困难。

[0025] (2) 惰性气氛下, 通入摩尔分率为 10 ~ 50% 硫磺气体与磷石膏进行还原反应 1 ~ 2 小时, 反应时间长; 硫磺气体与磷石膏的气-固还原反应实际上几秒钟即能完成。且在硫化钙料块研磨前冷却过程中, 未反应的多余硫磺气体会冷凝进入硫化钙产品中, 在研磨过程中存在自燃或爆炸隐患。

[0026] (3) 还原固体产物中硫化钙冷却研磨后再与磷石膏混合进入焙烧前, 必须要再预热, 既增加研磨动力消耗, 又增加预热能耗, 系统能耗高。

[0027] (4) 还原反应器气相中有多余的气体硫磺, 带入后续硫酸生产系统会产生硫磺凝固, 堵塞设备管道, 清理困难。

[0028] 申请号为 201310063173.3 的中国专利申请公开了《一种硫磺还原分解硫酸盐生产 SO_2 的方法》。该方法是将硫酸盐中的前驱反应物放入反应器中, 并不参与反应气氛下, 于 100 ~ 900℃ 预热 20 ~ 90 分钟, 然后通过摩尔分率为 20 ~ 80% 的气态硫磺, 在温度 500 ~ 900℃ 反应 0.5 ~ 4 小时, 得到块状硫化物和 SO_2 尾气; 将上述硫化钙料块研磨至 1 ~ 1000 μm 后, 再与硫酸盐按摩尔比 1:1 ~ 3 混合均匀, 在非氧化性气氛中、600 ~ 1400℃ 反应 0.5 ~ 5 小时, 得到固渣金属氧化物和 SO_2 尾气。

[0029] 上述方法中公开了硫酸盐在高温反应前先进行硫磺还原反应分解硫酸盐制得硫化物的一些操作控制指标, 但在现实工业化运用中同样存在操作运行困难、能耗高、可实施性差等问题:

[0030] (1) 还原剂采用气体硫磺, 但没有关于如何获得和制取气态硫磺, 且气体硫磺很难计量, 磷石膏的还原反应操作控制困难。

[0031] (2) 惰性气氛下, 通入摩尔分率为 20 ~ 80% 硫磺气体与磷石膏进行还原反应 0.5 ~ 4 小时, 反应时间长。且在硫化物料块研磨前冷却过程中, 未反应的多余硫磺气体会冷凝进入硫化物产品中, 在研磨过程中存在自然或爆炸隐患。

[0032] (3) 还原固体产物中硫化物冷却研磨后再与硫酸盐混合进入高温反应前, 必须要再预热, 既增加研磨动力消耗, 又增加预热能耗, 系统能耗高。

[0033] (4) 还原反应器气相中有多余的气体硫磺, 带入后续硫酸生产系统会产生硫磺凝固, 堵塞设备管道, 清理困难。

[0034] 申请号为 201410089746.4 的专利申请《一种石膏喷动流化分解工艺》公开了一种石膏喷动流化分解煅烧制硫酸工艺, 采用石膏煅烧的含 SO_2 烟道气间接加热液体硫磺制硫磺气体, 降温后的 SO_2 烟道气再经二级预热原料石膏生料, 预热后的石膏通过喷动流化分解石膏制备硫化钙; 喷动流化采用外加燃料热风炉为石膏还原反应供热, 硫磺气体与热炉气混合后进喷动流化炉, 尾气经除尘后与石膏煅烧烟道气合并去制硫酸工序。但该方法存在如下问题:

[0035] (1) 缺少液体硫磺的精制工序, 液体硫磺通常含杂质高, 容易引起管路和换热设备结垢、堵塞。

[0036] (2) 液体硫磺在换热器内被高温含硫烟道气间接加热气化, 因换热管线长, 系统停车时液体硫磺很难彻底排净, 会凝固堵塞管道, 且无法清除, 系统很难长周期连续稳定运行。

[0037] (3) 气化器材料等级高, 制造要求高, 造价高: 硫磺气化器安装在石膏煅烧窑尾气排出口, 该处的含 SO_2 烟道气温度高达 900 ~ 1100℃, 因此气化器管程和壳程材料均需耐高

温、耐硫腐蚀,气化器相当于一个换热器结构,设备结构较复杂,加工难度大。

[0038] (4) 采用将硫磺气化炉布置在回转窑烟道气后的工艺,影响了石膏煅烧烟道气的热能综合利用,使得石膏还原需要另外增加加热燃烧系统,需额外增加风机,增加动力消耗,总体增加了系统能耗,属于不经济的组合工艺。

[0039] (5) 流化床尾气中含残余的硫磺气体,带入后续硫酸生产系统会产生硫磺凝固,堵塞设备管道,清理困难。

[0040] (6) 炉气 SO_2 浓度低,系统投资高:采用另外的燃料热风炉产生的热炉气与硫磺气体混合作为喷动流化的动力和还原气,增加了石膏煅烧和石膏还原的总气量,使整个系统炉气中 SO_2 浓度降低,后续硫酸生产设备生产能力降低,转化效率下降,影响转化热平衡。

发明内容

[0041] 本发明的目的,就是为了解决上述问题,提供一种由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法。

[0042] 为了达到上述目的,本发明采用了以下技术方案:一种由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法,包括以下步骤:

[0043] A、制备高温硫磺气体

[0044] 通过一套高温硫磺气体的制备装置将固体或液体硫磺制备成 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 的高温硫磺气体,并送入石膏还原炉;

[0045] B、生料配置和预热

[0046] 按水泥熟料工艺要求配置水泥生料,经计量后依次通过一级旋风分离器、二级旋风分离器、三级旋风分离器和四级旋风分离器,最后与五级旋风分离器出口的高温气体进行换热后进入石膏还原炉;

[0047] C、石膏还原

[0048] 控制石膏还原炉内温度为 $800\text{--}950^\circ\text{C}$,让步骤A来的高温硫磺气体与步骤B来的水泥生料进行气固反应,得到反应产物固体 CaS 和气体 SO_2 ,反应后的固体物料与气体一并由石膏还原炉顶部排出,进入五级旋风分离器进行气固分离;

[0049] D、石膏还原产物制水泥熟料

[0050] 由五级旋风分离器分离出来的固体物料经下料溜管进入回转煅烧窑,在窑内经过热炉气逐步预热升温至水泥熟料要求的煅烧温度 $1300 \sim 1450^\circ\text{C}$,并控制回转煅烧窑尾气中氧气的体积浓度在 $< 2\%$ 的条件下,发生硫化钙与石膏的固-固反应分解,得到固体 CaO 和气体 SO_2 ;固体物料经高温煅烧制成硅酸盐水泥熟料,并由窑头排入冷却机回收热量,气体 SO_2 进入还原炉;

[0051] E、尾气制硫酸

[0052] 还原炉出口尾气在五级旋风分离器出口补入适量空气,氧化燃烧过量的硫后,依次通过四级旋风分离器、三级旋风分离器、二级旋风分离器和一级旋风分离器降温后,进入后续常规的硫酸生产工序进行除尘净化、转化、吸收制取硫酸。

[0053] 所述高温硫磺气体的制备装置包括通过管路顺序相连的熔硫槽、粗硫磺输送泵、硫磺过滤器、精硫磺槽、精硫磺输送泵、雾化喷头、气化器和文丘里引射器;将固体或液体硫

磺导入熔硫槽并采用蒸汽间接加热至 120 ~ 160℃ 熔融成粗硫磺液体,经硫磺过滤器过滤,得到精硫磺液体,再通过精硫磺输送泵送入雾化喷头雾化进入气化器,雾化的硫磺在气化器中加热至 500 ~ 900℃ 制得高温硫磺气体,经气化器后端的文丘里引射器送入石膏还原炉。

[0054] 所述气化器为碳钢外壳,内衬复合保温砖,包括顺序设置的蒸发气化室和过热室,蒸发气化室和过热室内分别安装有独立的电加热装置,电加热的元件采用碳纤维石英电热器;蒸发气化室的温度控制在 450 ~ 550℃,过热室的温度控制在 600 ~ 850℃,气化器出口产品气体中硫磺气体组分的摩尔分率为 95 ~ 100%。

[0055] 步骤 C 所述石膏还原,控制通入高温硫磺气体中硫与生料中硫的摩尔比为 0.5 ~ 0.6:1;控制还原固体产物中硫化钙与未反应的硫酸钙的摩尔比为 0.9 ~ 1.2:3,即控制石膏的还原率为 25 ~ 27%。

[0056] 所述石膏包括磷石膏、脱硫石膏、天然石膏、盐石膏、钛白副产石膏、氟石膏、硬石膏、镍石膏、锰石膏中的一种或几种的混合物。

[0057] 步骤 D 所述回转煅烧窑采用的燃料为含硫煤。

[0058] 步骤 D 所述回转煅烧窑的燃料火焰温度为 1600 ~ 1800℃,熟料的煅烧温度为 1400 ~ 1450℃,窑尾气体温度为 900 ~ 1050℃,并控制窑尾气体中氧气的体积百分比浓度为 0.3 ~ 2%。

[0059] 步骤 E 所述一级旋风分离器控制气相中氧的体积百分比浓度为 1 ~ 2%,并控制出口温度为 280 ~ 320℃,出口气中 SO₂的摩尔分率为 15 ~ 22%。

[0060] 本发明由于采用了以上技术方案,使其与现有技术相比,具有以下特点:

[0061] 1、工艺完善,液体硫磺经过滤精制后进入气化器,避免对管道和喷头的结垢堵塞,保证长期平稳运行。

[0062] 2、硫磺气体组分的纯度可保持在 95 ~ 100%,由于硫磺气化快速且彻底,因此,通过液体硫磺计量即反应了气体硫磺的量,进入硫磺气化器的液体硫磺量与石膏生料量很容易实现比例调节控制,只要控制还原炉温度,通过微调硫磺气体的加入量即控制了还原炉的还原效率,还原炉操作控制简单方便。

[0063] 3、将硫磺气体与回转窑尾气混合加入还原炉底部,通过控制硫磺气体的加入量使 25 ~ 27% 石膏在还原炉内进行流态化气-固反应,反应速度快,还原反应能在 5 ~ 20 秒内完成,还原反应温度可降为 850 ~ 950℃,比传统回转窑内反应温度 1100 ~ 1300℃ 有较大的下降,降低了还原反应能耗,缩短了反应时间。本发明技术方案,控制还原炉硫酸钙转化为硫化钙的最佳比例在 25 ~ 27%,即有效地控制了煅烧窑内硫酸钙的转化效率最高,煅烧分解控制方便。

[0064] 4、还原炉内采用高纯度的硫磺气体作为固体石膏物料的还原气,利用回转窑尾气作为还原炉固体流化的动力,利用高温窑炉尾气的热量维持还原过程温度,不需要外加燃料热风补充热能,有效解决了系统的热平衡;只要通过调节燃料量控制窑尾气体温度即能控制整个系统温度,温度操作控制方便。

[0065] 5、由于还原炉不需要外加热源,除还原炉出口补充少量含氧空气处理还原炉气相残余硫外,没有新增其他惰性气氛,还原炉出口尾气中 SO₂是回转窑煅烧生产 SO₂和还原炉硫磺还原生成 SO₂的叠加,在还原剂硫磺用量控制最少的条件下获得系统最终尾气中 SO₂浓

度最高,SO₂组分的摩尔分率可提高到 15 ~ 22%,对后续硫酸生产的 SO₂转化、吸收,系统生产能力提高极为有利,有利于降低硫酸生产系统设备规格或提高装置生产能力,且还原剂成本最低。

[0066] 6、由于 25%石膏已经在窑外还原炉中快速转化为硫化钙,煅烧窑的物料停留时间可缩短约 0.5 小时,窑长缩短约 1/4,降低了回转窑设备投资,或同样回转窑设备可通过提高转速提高生产能力。

[0067] 7、本工艺流程简单、系统控制指标可实施性强、操作运行管理方便、装置投资低、能耗低、自动化程度高。

附图说明

[0068] 图 1 是本发明由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法的流程图;

[0069] 图 2 是本发明中的高温硫磺气体的制备装置的结构示意图。

具体实施方式

[0070] 图 1 是本发明由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法的流程图,图中所示:1、高温硫磺气体的制备装置;2、一级旋风分离器;3、二级旋风分离器;4、三级旋风分离器;5、四级旋风分离器;6、五级旋风分离器;7、还原炉;8、回转煅烧窑;9、熟料冷却机。

[0071] 参见图 2,本发明中的高温硫磺气体的制备装置包括通过管路顺序相连的熔硫槽 11、粗硫磺输送泵 12、硫磺过滤器 13、精硫磺槽 14、精硫磺输送泵 15、雾化喷头 16、气化器 17 和文丘里引射器 18,其中雾化喷头 16 直接连接在气化器 17 的前端,文丘里引射器 18 直接连接在气化器 17 的后端。

[0072] 在熔硫槽 11 内设置蒸气加热器 111 和搅拌器 112,并设有硫磺进口 113。

[0073] 本发明中的气化器 17 包括顺序设置的蒸发气化室 171 和过热室 172,蒸发气化室和过热室内分别安装有独立的电加热装置 173、174。

[0074] 本发明中的气化器 17 外壳采用碳钢制作,内衬复合保温砖,电加热装置悬挂安装在气化器内腔,其加热元件为碳纤维石英电热管。

[0075] 高温硫磺气体的制备装置的工艺过程如下:

[0076] 将固体或液体硫磺加入熔硫槽 11,在蒸气加热器 111 的加热作用下,当温度加热到大于 103℃时,固体熔融变成液体,随着温度进一步提高至 140℃以上,液体硫磺的流动性达到最佳状态,经粗硫磺输送泵 12 送入硫磺过滤器 13 过滤,去除硫磺中的固体杂质,获得精制的液体硫磺送入精硫磺槽 14 缓冲储存,蒸汽加热保持精硫磺槽温度在 140 ~ 150℃,再通过精硫磺输送泵 15 送至安装在气化器进料端的雾化喷头 16。

[0077] 气化器 17 采用碳纤维石英电热管加热,控制内部温度在 450 ~ 800℃。在该温度环境下,由雾化喷头 16 喷出的液体硫磺雾滴首先在蒸发气化室 171 被电加热装置 173 加热而迅速升温至 450 ~ 550℃成为硫磺气体,再在过热室 172 被电加热装置 174 进一步加热至 550 ~ 800℃,再通过连接在气化器尾端的文丘里引射器 18 将气体速度提升为 20 ~ 30m/s 送后续系统作为还原剂使用。

[0078] 实施例 1

[0079] 如图 1 所示,将脱硫石膏(含游离水 8 ~ 15%)加入回转干燥机与热烟气换热进

行烘干脱水处理,清除其中的游离水和部分结晶水,生产半水石膏。脱水后的石膏添加硫铁矿渣、粉煤灰、铝矾土,按三率值配成水泥生料通过提升机送入料仓,生料经计量后依次送入一至四级旋风分离器 2、3、4、5 的进口,与来自煅烧回转窑 8 和还原炉 7 的含 SO_2 气体进行气固逆流接触式热交换,固体生料自上向下经 4 次换热,料温提升到 $600 \sim 800^\circ\text{C}$,进入还原炉 7。由高温硫磺气体的制备装置 1 来的过热硫磺气体,温度为 $550 \sim 800^\circ\text{C}$,经文丘里引射器 18 送入还原炉 7 底部;同时由回转煅烧窑 8 来的高温尾气 ($900 \sim 1100^\circ\text{C}$) 也一并送入还原炉 7 底部,使还原炉内水泥生料趋于流态化悬浮状态。在此,硫磺气体与生料中的硫酸钙迅速发生气固还原反应,生成硫化钙和 SO_2 气体。

[0080] 控制还原炉顶部出口温度 $800 \sim 850^\circ\text{C}$,通过调节进入高温硫磺气体的制备装置 1 的液体硫磺量,控制硫磺气体与生料中硫酸钙的摩尔比为 $0.5 \sim 0.55:1$,使出还原炉物料中硫化钙与未反应的硫酸钙的摩尔比控制在 $25 \sim 26\%$ 。

[0081] 还原炉顶部排出的气固混合物经五级旋风分离器进行气固分离,气体继续向上经四级旋风分离器 - 三级旋风分离器 - 二级旋风分离器 - 一级旋风分离器与生料进行热交换,在五级旋风分离器的气体出口管路补充适量热空气,使气相中残余的硫磺气体燃烧完全生成 SO_2 ,只要检测控制一级旋风分离器出口气体中氧气的体积浓度保持在 $1.5 \sim 2\%$,即可使一级旋风分离器出口气体中不再含有硫磺气体。一级旋风分离器出口气体含 SO_2 体积浓度在 $15 \sim 25\%$,经进一步除尘、净化送入后续制硫酸系统。

[0082] 由五级旋风分离器 6 分离出的固体物料通过排料溜管送入回转煅烧窑 8,与窑中高温窑气继续加热至 $1200 \sim 1450^\circ\text{C}$,并在窑中温升过程中发生硫化钙与硫酸钙的分解反应,生成固体氧化钙和 SO_2 气体,当窑内温度达到 $\sim 1450^\circ\text{C}$,氧化钙与生料中的其他固体物料一并再经高温煅烧形成硅酸盐水泥熟料,由窑头排出进入熟料冷却机 9。

[0083] 通过控制加入回转煅烧窑 8 的燃料量来控制回转窑尾部气体温度在 $900 \sim 1000^\circ\text{C}$,通过检查控制窑尾气体中氧气的体积浓度保持在 $1 \sim 2\%$ 来调节控制加入窑头的燃烧空气量。

[0084] 传统工艺中带有焦炭生料的还原、分解、煅烧都是在回转窑内完成,在窑内容易因各种条件的变化而发生还原气氛或氧化气氛,操作控制难度大,不易实现传统水泥生产的自动化控制。而上述操作采用石膏在窑外部分还原、窑内分解煅烧的两步法生产工艺,只要让燃料煤充分燃烧,窑尾氧含量尽量小于 2% ,就能较好的解决传统石膏制酸工艺中操作难度大的问题,同时也能解决烧成的自动化控制。另外,由于硫酸钙的还原是在窑外完成的,窑内只承担了硫酸钙的继续分解与煅烧,缩短了物料在窑内的停留时间,所以回转窑的长度也可以相应的缩短,既减少了筒体的散热损失,也相应提高了系统的生产能力。

[0085] 实施例 2

[0086] 采用湿法磷酸生产副产的二水磷石膏为主要硫酸钙原料,该磷石膏物料通常含游离水 $25 \sim 30\%$,磷石膏的干燥脱水时间长,回转干燥机要稍长些。经脱除游离水后的磷石膏与其他物料混合配成水泥生料。

[0087] 其它同实施例 1。

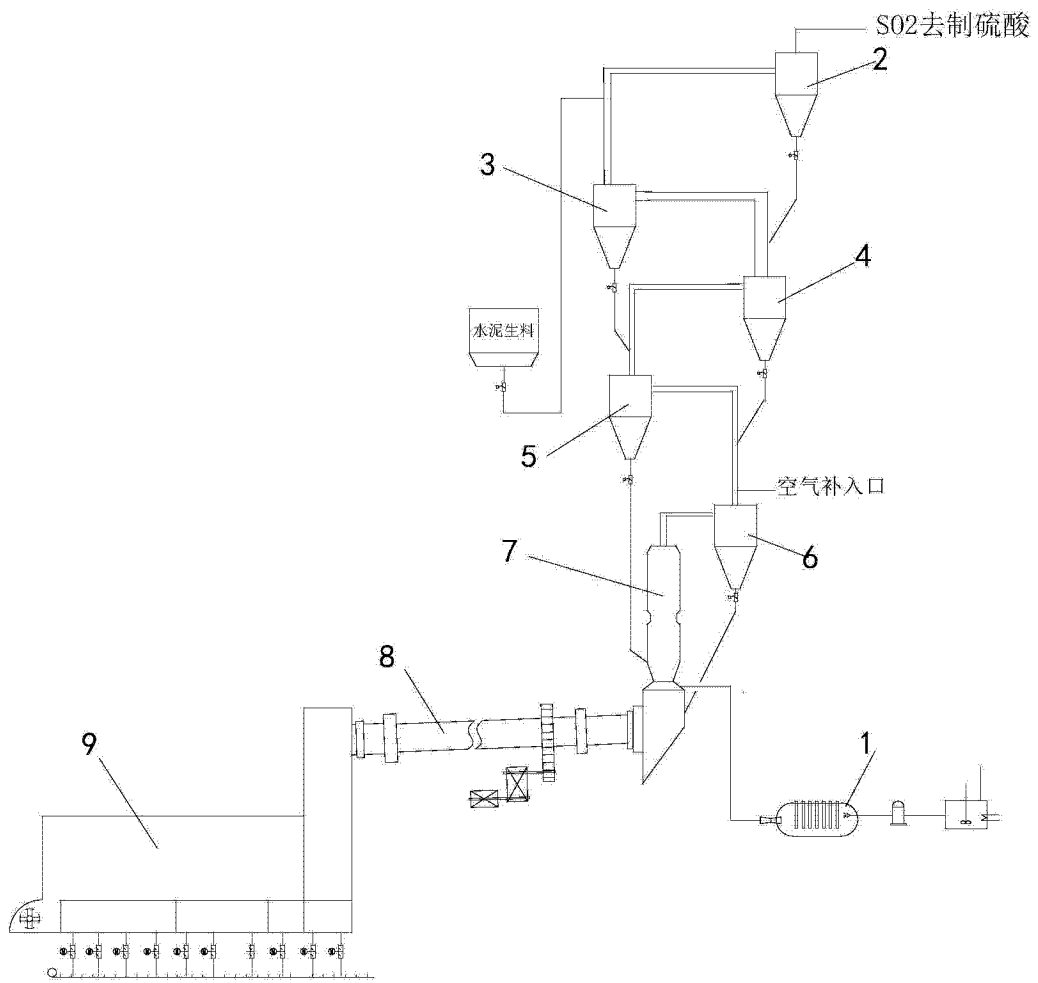


图 1

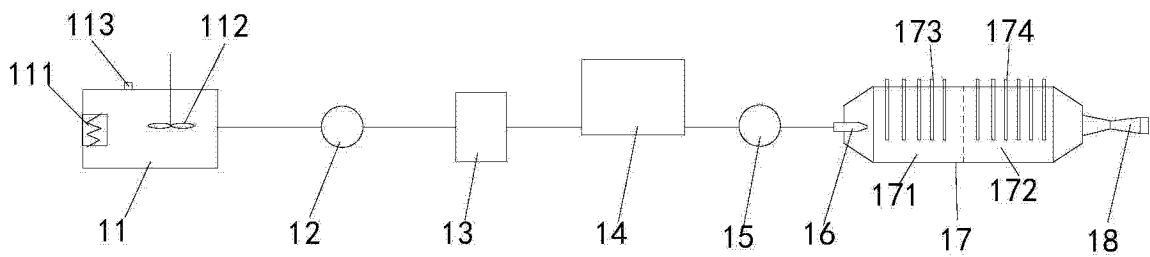


图 2