

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 25 日 (25.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/124655 A1

- (51) 国际专利分类号:
C01B 17/04 (2006.01) *C01B 21/02* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/124115
- (22) 国际申请日: 2018 年 12 月 27 日 (27.12.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201811542403.3 2018 年 12 月 17 日 (17.12.2018) CN
- (71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南市历下区经十路
17923 号, Shandong 250061 (CN)。
- (72) 发明人: 马春元 (MA, Chunyuan); 中国山东省济
南市历下区经十路 17923 号, Shandong 250061

(CN)。夏霄 (XIA, Xiao); 中国山东省济南市
历下区经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。
崔琳 (CUI, Lin); 中国山东省济南市历下区经
十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。张立强
(ZHANG, Liqiang); 中国山东省济南市历下区
经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。赵希
强 (ZHAO, Xiqiang); 中国山东省济南市历下区
经十路 17923 号, Shandong 250061 (CN)。李军
(LI, Jun); 中国山东省济南市历下区经十路
17923 号, Shandong 250061 (CN)。冯太 (FENG,
Tai); 中国山东省济南市历下区经十路 17923
号, Shandong 250061 (CN)。张世珍 (ZHANG,
Shizhen); 中国山东省济南市历下区经十路
17923 号, Shandong 250061 (CN)。

(74) 代理人: 济南圣达知识产权代理有限公司 (JINAN
SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING SULFUR BY MEANS OF SULFATE/NITRATE IRON-CARBON REDUCTION AND RECOVERING DESULFURIZATION/DENITRIFICATION AGENT

(54) 发明名称: 硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺并回收脱硫/硝剂的工艺

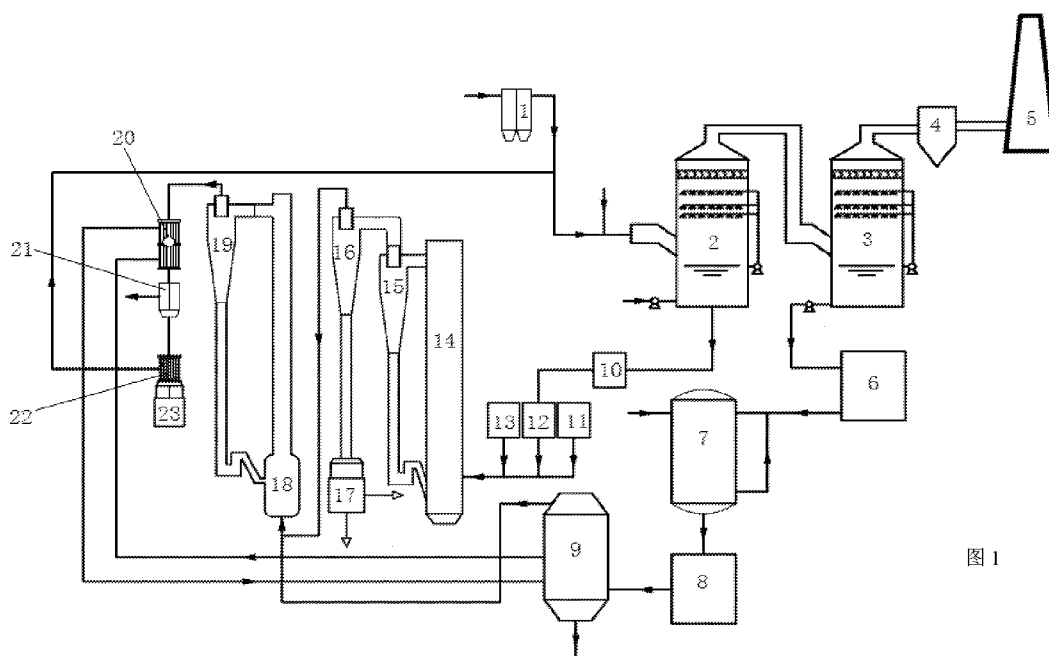


图 1

(57) Abstract: A process for preparing sulfur by means of sulfate/nitrate iron-carbon reduction and recovering a desulfurization/denitrification agent. High concentration of SO₂ generated by sulfate calcination and NO_x generated by heating and decomposition of a nitrate can be directly reduced into elemental sulfur vapor and N₂ by reacting with an iron-carbon material at a high temperature, and then sulfur is recovered from a sulfur recovery device

CO.,LTD); 中国山东省济南市经十路17703号华特广场B308室, Shandong 250061 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

by successively performing dedusting, cooling and refined dedusting processes. Metal oxides can replace alkali mineral resources such as limestone as raw materials of desulfurization (denitrification) agents. The process can achieve the recycling of desulfurization agents/denitrification agents.

(57) 摘要: 一种硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺并回收脱硫/硝剂的工艺, 硫酸盐煅烧产生的高浓度SO₂烟气以及硝酸盐加热分解产生的NO_x, 可通过与铁-炭材料在高温下反应直接还原为单质硫蒸汽和N₂, 然后依次经过除尘、降温、精除尘工艺后由硫磺回收装置回收得到硫磺, 金属氧化物可代替石灰石等碱性矿物资源作为脱硫(硝)剂的原料, 该工艺可实现脱硫剂、脱硝剂的循环使用。

硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺并回收脱硫/硝剂的工艺

技术领域

本发明属于污染物资源化利用领域，特别是涉及一种硫（硝）酸盐铁-炭还原制备硫磺同时回收脱硫（硝）剂的系统及方法。

背景技术

随着我国环保要求的不断提高，燃煤电厂、钢铁厂等排放的含硫及 NO_x 烟气需要设置烟气脱硫脱硝装置，其中以石灰石-石膏法为主的湿法脱硫机组占总装机容量的 85% 左右，该项技术虽然具有脱硫效率高、运行稳定等优点，但是需要消耗大量的石灰石，石灰石过度开采，不仅破坏生态环境，而且脱硫副产物为低品质脱硫石膏，脱硫石膏的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，同时也含有少量的其他金属离子硫酸盐，其价值低，难以利用。目前我国脱硫石膏年产量约为一亿吨，产量巨大，脱硫石膏难以处理对环境造成了巨大的危害。

臭氧脱硝技术比传统烟气脱硫脱硝工艺 SCR 及 SNCR 更适应日益严格的环保要求，采用臭氧的高级氧化技术不仅对 NO_x 具有良好的脱除效果，同时对烟气中的其他有害污染物（如重金属汞等）也具有较好的脱除效果。在低温下进行氧化吸收等脱硝过程，有利于锅炉的能源回收利用，降低工程施工难度，利用国内现有较为成熟的湿法脱硫工艺并加以改进，使脱硫脱硝同时进行。通过特殊工艺控制脱硝反应过程，将 NO_x 氧化成高价态的氧化物，然后用碱液吸收，脱硝效率高，能够达到超低排放要求。但是，硝酸盐极易溶于水，且硝酸盐中的金属离子对设备危害很大，形成的脱硝废液难以处理，造成二次污染。

现有的烟气硫资源回收技术多数为制备硫酸，但是硫酸的储存和运输困难，其利用价值较低。硫磺在所有含硫产品中分子量最低，单位价值高；储存运输成本较低；且硫磺可作为大多数含硫产品的生产原料，用途广泛。我国又是硫磺资源短缺的国家，每年硫磺进口量及消耗量位居世界前列，对外依存度高，硫磺作为重要的化工原料之一，其市场价值和应用价值远远大于硫酸。

发明内容

为了解决现有技术中存在的技术问题，本发明的目的是提供一种硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺同时回收脱硫/硝剂的系统及方法。该系统及方法不仅可以缓解我国硫酸盐（主要是硫酸钙）及脱硝产生的硝酸盐废液难以处理的问题，同时将废固、废液资源化利用，在制备硫磺的同时可以回收脱硫剂与脱硝剂，实现了脱硫剂与脱硝剂的循环利用，减少了对石灰石等矿物资源的开采，保护生态环境，同时缓解了我国硫磺资源短缺的现状，降低硫磺资源的对外依存度。

为了解决以上技术问题，本发明的技术方案为：

一种硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺并回收脱硫/硝剂的系统，包括脱硫塔、脱硝塔、烟囱、干燥装置、还原焙烧炉、第一分离器、第二分离器、炭热还原塔、第三分离器、再热器、精除尘装置、硫磺回收装置、硫磺储仓、浓缩装置、气力输送装置和硝酸盐解析塔，其中，所述脱硫塔的烟气进口与烟气源连接，脱硫塔的烟气出口与脱硝塔的烟气进口连接，脱硝塔的烟气出口与湿式静电除尘器入口相连，湿式静电除尘器出口与烟囱入口相连；

脱硫塔的塔釜与干燥装置进口连接，干燥装置的出口与硫酸盐仓入口相连接，还原焙烧炉与铁粉源、碳粉源和硫酸盐仓连接；

脱硝塔的塔釜与浓缩装置的入口连接，浓缩装置的出口通过气力输送装置与硝酸盐解析塔的入口连接，硝酸盐解析塔的气体出口与炭热还原塔进口连接；

还原焙烧炉的出口端连接有第一分离器，第一分离器的固体出口与还原焙烧炉内部连通，第一分离器的气体出口与第二分离器进口连接，第二分离器的固体出口端连接有过滤装置；

第二分离器的气体出口端与炭热还原塔的进口连接，炭热还原塔的出口与第三分离器的进口连接，第三分离器的气体出口与再热器连接，再热器、精除尘装置、硫磺回收装置和硫磺储仓依次连接。

第三分离器的固体出口与炭热还原塔相连接；

硫酸盐的煅烧分解温度为 1350℃-1400℃之间，但加入铁-炭材料后，硫酸盐煅烧分解温度大大降低，分解温度约为 700℃-1100℃，温度的降低不仅减少了能耗，同时降低后的温度与炭热还原 SO_2 制备硫磺工艺的最佳温度相吻合，可以大大提高硫磺产品的转化率。硫酸盐煅烧，其主要成分为固体金属氧化物和高浓度 SO_2 气体，部分 SO_2 气体可以直接在流化床焙烧塔内与碳粉发生炭热还原反应，生成硫单质，铁粉的加入有助于 SO_2 还原反应的进行，有利于提高 SO_2 的转化率。剩余的 SO_2 气体随煅烧烟气流出还原焙烧炉。

硫单质在流化床焙烧塔内高温状态下为气态，从流化床焙烧塔出口流出的气流中携带有焙烧渣，焙烧渣中包括未焙烧完全的硫酸盐、金属氧化物和碳粉，其中比重最大的未焙烧完全的硫酸盐经第一分离器分离下来后，返回流化床还原焙烧炉继续参与反应；比重较小的金属氧化物、碳粉以及还原气进入第二分离器，第二分离器将金属氧化物与碳粉从还原气中分离下来，进入过滤装置。还原气携带少量未分离完全的焙烧渣从第二分离器出来后进入炭热还原塔中，还原气中的 SO_2 与碳材料反应，生成单质硫蒸气。炭热还原塔中出来的还原气携带粉状碳材料进入第三分离器中，分离下来的碳粉返回炭热还原塔中，还原气进入再热器降温，这部分还原气释放的能量可以结合现场具体情况，将这部分能量充分

利用；降温后的还原气进入精除尘装置，过滤掉前面两个高温分离器未分离下来的少量焙烧渣；最后，还原气进入硫磺回收装置回收得到硫磺并储存在硫磺储罐中，剩余乏气返回到大系统的烟气净化系统。

硝酸盐热稳定性差，加热分解有氧气放出，根据硝酸盐金属离子活性的不同，其分解温度也不同，常见臭氧氧化-湿法脱硝工艺形成的硝酸盐溶液，如硝酸钠溶液在 400℃ 以上即分解为钠的氧化物、 N_2 、 O_2 及 NO_x ，分解产生的固体金属氧化物可作为脱硝剂循环使用，浓缩后的气体产物送入炭热还原塔，在铁-炭催化剂存在的条件下，有助于降低 NO_x 还原温度，同时可以提高 NO_x 的转化率。

硫酸盐煅烧产生的高浓度 SO_2 烟气以及硝酸盐加热分解产生的 NO_x ，可通过与铁-炭材料在高温下反应直接还原为单质硫蒸汽和 N_2 ，然后依次经过除尘、降温、精除尘工艺后由硫磺回收装置回收得到硫磺，金属氧化物可代替石灰石等碱性矿物资源作为脱硫（硝）剂的原料，该工艺可实现脱硫剂、脱硝剂的循环使用。

优选的，所述过滤装置所述过滤装置内设置有腔室，腔室的横截面上设置有过滤网，过滤网的上端设置第一出口，过滤网的下端设置第二出口。

过滤装置内设置有腔室，腔室内不断通入水，水将落下的金属氧化物溶解，得到碱液，碱液自过滤装置的第二出口流出，输送至脱硫塔进行脱硫，过滤网将不溶于水的碳粉拦截，拦截后的固体浆液自过滤装置的第一出口流出，经过烘干后送入流化床还原焙烧炉烧掉。

优选的，所述脱硫塔的烟气进口端连接有第一除尘器。第一除尘器可以对烟气进行除尘，减少烟气中的固体颗粒含量，有利于改善脱硫塔内的工况。

进一步优选的，所述第一除尘器与脱硫塔之间的烟道与臭氧发生器连接。

臭氧发生器向除尘后的烟气内通入臭氧，臭氧将烟气中的 NO_x （主要是 NO ，体积分数 95% 左右）氧化成氮的高阶氧化物，主要为 NO_3 、 N_2O_5 等，烟气中的 SO_2 被氧化成 SO_3 ，再进行脱硫脱硝时，烟气中的高阶氮氧化物和三氧化硫与碱液反应生成硝酸盐和硫酸盐。

优选的，所述脱硝塔与烟囱之间连接有第二除尘器。第二除尘器可以将烟气进行再次除尘，保证排放至大气中的烟气的洁净度。

优选的，第一除尘器和第二除尘器为布袋除尘器、旋风分离器、轴流分离器或静电除尘器。

优选的，所述浓缩装置包括膜浓缩装置和 MVR 蒸发浓缩装置，膜浓缩装置的进口与脱硝塔的塔釜连接，膜浓缩装置的出口与 MVR 蒸发浓缩装置的进口连接，MVR 蒸发浓缩装置的出口设置气力输送装置。

膜浓缩装置和 MVR 蒸发浓缩装置对硝酸盐溶液进行二级浓缩，以保证将硝酸盐溶液中

的硝酸盐结晶为粉状固体。

优选的，所述干燥装置与还原焙烧炉之间设置有给料机。

所有流化床焙烧炉为：还原焙烧炉+炭热还原塔。所述炭热还原塔可以为流化床、气流床、鼓泡床等多种形式；

所述还原焙烧炉，可以为气流床、流化床、沸腾床、回转窑等多种形式。

进一步优选的，所述给料机为螺旋给料机或锁气给料机。

优选的，所述精除尘装置为金属网过滤器或陶瓷过滤器。

一种硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺并回收脱硫/硝剂的工艺，包括如下步骤：

烟气经过除尘、臭氧氧化、碱洗脱硫、碱洗脱硝后排放；

脱硫过程中产生的硫酸盐沉淀经过干燥后与碳粉、铁粉按照设定比例输送至还原焙烧炉进行焙烧还原，焙烧的温度为 800℃-1100℃，焙烧时间 4s-200s；还原焙烧所需热量由燃烧器提供。燃烧器燃料可以为煤粉、天然气、汽油、柴油等燃料。

脱硝过程中产生的硝酸盐溶液经过浓缩结晶后产生硝酸盐粉末，硝酸盐粉末经过高温分解成固体金属氧化物和混合气，混合气输送至还原焙烧炉中经焙烧还原成氮气；

还原焙烧炉出口处流出的气体中携带的比重大的未焙烧完全的硫酸盐经第一分离器分离下来后，返回还原焙烧炉继续参与反应，比重小的金属氧化物和碳粉经第二分离器分离下来，进入过滤装置，金属氧化物溶解在过滤装置中的水中，成为碱液，碳粉被过滤装置拦截，烘干再利用；

焙烧气体经过冷凝除尘、硫磺回收后，依次进入脱硫塔、脱硝塔进行处理，最后排放。

优选的，输送至还原焙烧炉中的硫酸盐的粒径为 60μm-3mm，硝酸盐的粒径为 60μm-3mm，碳粉的粒径为 60μm-3mm，铁粉的粒径为 60μm-500μm。

进一步优选的，还原焙烧炉中的硫酸盐、碳粉、铁粉的质量比为 8-11:1-2:1-2。

优选的，所述硝酸盐粉末高温分解的温度为 400-600℃，反应的时间为 10-200s。

本发明的有益效果为：

本发明提出一种硫（硝）酸盐铁-炭还原制备硫磺同时回收脱硫（硝）剂的工艺及装置。针对烟气湿法脱硫-臭氧脱硝工艺中产生的硫酸盐及硝酸盐，利用流化床还原焙烧炉、硝酸盐解析塔、膜浓缩、MVR 蒸发浓缩、高温分离器、硫磺回收装置等，通过精确控制反应温度和反应条件，分别将湿法脱硫-臭氧脱硝产生的硫酸盐废固和硝酸盐废液进行热处理，在制备硫磺回收固废中硫资源的同时实现了脱硫（硝）剂的循环利用，不仅可以缓解我国硫磺资源紧缺的现状，降低硫资源对外依存度，同时实现了硫酸盐的资源化利用，为目前难以处理的硫酸盐固废提供了全新的可持续的无污染的处理方式，对于湿法脱硫-臭氧脱硝等

相关行业具有重大意义，具有广阔的市场前景。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。

图 1 为一种硫（硝）酸盐铁-炭还原制备硫磺同时回收脱硫（硝）剂的系统的结构示意图。

其中：1、第一除尘器，2、脱硫塔，3、脱硝塔，4、第二除尘器，5、烟囱，6、膜浓缩装置，7、MVR 蒸发浓缩装置，8、气力输送装置，9、硝酸盐解析塔，10、干燥装置，11、铁粉仓，12、硫酸盐仓，13、碳材料仓，14、还原焙烧炉，15、第一分离器，16、第二分离器，17、过滤装置，18、炭热还原塔，19、第三分离器，20、再热器，21、精除尘装置，22、硫磺回收装置，23、硫磺储仓。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是示例性的，旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

如图 1 所示，一种硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺并回收脱硫/硝剂的系统，包括脱硫塔 2、脱硝塔 3、烟囱 5、干燥装置 10、还原焙烧炉 14、第一分离器 15、第二分离器 16、炭热还原塔 18、第三分离器 19、再热器 20、精除尘装置 21、硫磺回收装置 22、硫磺储仓 23、浓缩装置、气力输送装置 8 和硝酸盐解析塔 9，其中，所述脱硫塔 2 的烟气进口通过第一除尘器 1 与烟气源连接，脱硫塔 2 的烟气出口与脱硝塔 3 的烟气进口连接，脱硝塔 3 的烟气出口通过第二除尘器 4 与烟囱 5 连接；第一除尘器 1 和第二除尘器 4 可以为布袋除尘器、旋风分离器、轴流分离器或静电除尘器。

脱硫塔 2 的塔釜与干燥装置 10 进口连接，干燥装置 10 的出口通过给料机与硫酸盐仓 12 连接，还原焙烧炉 14 还与铁粉仓 11、碳材料仓 13 和硫酸盐仓 12 连接；给料机为螺旋给料机或锁气给料机。

还原焙烧炉 14 的出口端连接有第一分离器 15，第一分离器 15 的固体出口与还原焙烧炉 14 内部连通，第一分离器 15 的气体出口与第二分离器 16 进口连接，第二分离器 16 的

固体出口端连接有过滤装置 17，所述过滤装置 17 内设置有腔室，腔室的横截面上设置有过滤网，过滤网的上端设置第一出口，过滤网的下端设置第二出口；

第二分离器 16 的气体出口端与炭热还原塔 18 的进口连接，炭热还原塔 18 的出口与第三分离器 19 的进口连接，第三分离器 19 的气体出口与再热器 20 连接，再热器 20、精除尘装置 21、硫磺回收装置 22 和硫磺储仓 23 依次连接；精除尘装置 21 为金属网过滤器或陶瓷过滤器。所述硫磺回收装置 22 的结构与克劳斯工艺硫回收装置的结构基本相同。第三分离器固体出口与炭热还原塔 18 连接。

第一分离器 15 和第二分离器 16 可以为高温旋风分离器、高温轴流分离器等多种形式的分离器。

再热器 20 的换热介质可以是冷却水、空气、导热油、熔盐等多种类型。

膜浓缩装置 6 的进口与脱硝塔 3 的塔釜连接，膜浓缩装置 6 的出口与 MVR 蒸发浓缩装置 7 的进口连接，MVR 蒸发浓缩装置 7 的出口设置气力输送装置 8，浓缩结晶后的硝酸盐粉末通过气力输送装置 8 与硝酸盐解析塔 9 的入口连接，硝酸盐解析塔 9 的气体出口与炭热还原塔 18 连接。

煤粉燃烧、矿物烧结、金属冶炼等过程产生的烟气首先进入第一除尘器 1 过滤掉烟气中的烟尘，除尘后的烟气通入臭氧氧化，其中 NO_x （主要是 NO ，体积分数 95% 左右）被氧化成氮的高阶氧化物（主要为 NO_3 、 N_2O_5 等），烟气中的 SO_2 被氧化成 SO_3 ；氧化后的烟气依次经过脱硫塔 2、脱硝塔 3、第二除尘器 4 后通过烟囱 5 排出。

烟气进入脱硫塔 2 中，通过碱性脱硫浆液洗涤后进入脱硝塔 3，脱硫剂为可以与 SO_4^{2-} 离子形成沉淀的金属碱性溶液，常用脱硫剂为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等；碱性脱硫浆液与烟气中的 SO_3 反应，形成硫酸盐沉淀，硫酸盐沉淀经干燥装置 10 干燥后储存在硫酸盐仓 12 中；存储在硫酸盐仓 12 中的粉状硫酸盐与储存在碳材料仓 13 中的粉状碳材料、铁粉仓 11 中的铁粉以一定的配比送入流化床还原焙烧炉 14 进行还原焙烧，焙烧温度为 800°C - 1100°C ，焙烧时间 4s-200s，过量空气系数 <1 ，焙烧的所需热量由流化床还原焙烧炉 14 底部燃烧器提供，焙烧后的产物为粉状焙烧渣与高温烟气。还原焙烧过程中，首先产生 SO_2 含量为 5%-30% 的高温烟气，单质硫蒸气的含量为 5%-25% 的高温烟气；高温烟气携带焙烧渣从还原焙烧炉 14 中出来后进入第一分离器 15，焙烧渣中比重最大的未焙烧完全的硫酸盐分离下来返回流化床还原焙烧炉继续参与反应；比重较小的金属氧化物、碳粉以及还原气进入第二分离器 16，在此过程中，金属氧化物与碳粉从还原气中分离下来，进入过滤装置 17，金属氧化物与水反应生成相应的碱溶液，返回脱硫塔 2 作为脱硫剂循环利用，不溶于水的碳粉过滤干燥后送入还原焙烧炉 14 烧掉；还原气携带少量未分离完全的焙烧渣从第二分离器 16 出来

后进入炭热还原塔 18，其中高浓度 SO_2 被碳材料或还原性气体还原为单质硫蒸汽，炭热还原塔 18 出来的还原气携带粉状碳材料进入第三分离器 19，分离下来碳粉返回炭热还原塔 18 继续参与反应，还原气进入再热器 20 降温，这部分还原气释放的能量可以结合现场具体情况，将这部分能量充分利用；降温后的还原气进入精除尘装置 21，过滤掉烟气中未分离下来的少量焙烧渣；最后，还原气进入硫磺回收装置 22 回收得到硫磺并储存在硫磺储罐 23 中，剩余乏气返回到大系统的烟气净化系统。

从脱硫塔 2 中出来的烟气进入湿法脱硝塔 3，通过碱性脱硝浆液洗涤后进入第二除尘器 4，除尘后的烟气通过烟囱 5 排出；其中碱性脱硝浆液与烟气中氮的高阶氧化物（主要是 NO_3 、 N_2O_5 等）反应，形成可溶性硝酸盐溶液；硝酸盐溶液通过废液泵提供动力，依次经过膜浓缩装置 6 和 MVR 蒸发浓缩装置 7，将可溶性硝酸盐结晶为粉状固体。通过气力输送装置 8 输送至硝酸盐解析塔 9，在硝酸盐解析塔 9 中，硝酸盐被加热到 400°C - 600°C ，反应时间 10~200s，由铁-炭还原系统产生的余热提供热量；硝酸盐在此温度下分解为固体金属氧化物、 N_2 、 O_2 及高浓度 NO_x ，其中固体金属氧化物返回脱硝塔 3 作为脱硝剂循环利用，气体输送到还原焙烧炉 14， NO_x 在高温下被铁-碳材料催化还原为无污染的 N_2 。

上述气体输送过程由引风机或送风机提供输送动力。

碳材料仓 13 出口、硫酸盐仓 12、铁粉仓 11 出口处设锁气给料机，精确控制输料量的同时保证系统的密封性。

还原焙烧炉，外部设保温层，炉膛底部设燃烧器，有助于维持反应炉内的温度，促进反应的进行。

SO_2 与碳材料或者还原性气体在 500°C - 1000°C 环境下发生氧化还原反应，其反应产物为单质硫蒸汽、 CO_2 、 CO 等气体，反应时间与反应温度、气体氛围、粒径、当量比、气固混合密切相关。

还原气经过高温分离器分离粉状焙烧渣，再经再热器降温后进入细粉分离器进行二次除尘，由硫磺冷凝器冷凝回收硫磺。回收硫磺纯度达到 99.7% 以上，符合工业硫磺一等品标准。

从解析塔解析出来的金属氧化物与水反应生成相应的碱溶液，返回脱硝塔循环利用。

所述流化床还原焙烧炉，可以为气流床、鼓泡床、微流化床、喷动床及流化床等多种形式，也可为 U 型炉、 π 型炉等多种形式。

所述硫酸盐，粒径 $60\mu\text{m}$ - 3mm ，可为硫酸钙、硫酸镁等其他金属硫酸盐。

所述硝酸盐，粒径 $60\mu\text{m}$ - 3mm ，可为硝酸钙、硝酸钠等其他金属硝酸盐。

所述碳材料，粒径 $60\mu\text{m}$ - 3mm ，可以为煤粉、活性焦、活性半焦、活性炭、炭化料、

石墨等多种类型的碳材料。

所述焙烧渣，粒径 $60\mu\text{m}$ -3mm，主要成分为未反应的硫酸盐、金属氧化物等，同时含有少量杂质。

所述碱性脱硫浆液，可以为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等碱性溶液。

所述碱性脱硝浆液，可以为 NaSO_3 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等碱性溶液。

所述高温烟气，温度 800°C - 1100°C ，主要成分为 N_2 、S 蒸汽、 SO_2 、 CO 、 CO_2 等。

所述还原性气体，主要为 CO ，同时含有少量 H_2 、 CH_4 等。

所述还原气，温度 800°C - 1100°C ，主要成分为 N_2 、S 蒸汽、 CO 、 CO_2 等。

所述金属氧化物，粒径 $60\mu\text{m}$ -3mm，可为氧化钙、过氧化钠、氧化镁等金属氧化物。

所述燃烧器，其燃料可以为煤粉、天然气、柴油等多种燃料形式的燃烧器。

以上所述仅为本申请的优选实施例而已，并不用于限制本申请，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书⁹

1、一种硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺并回收脱硫/硝剂的系统，其特征在于：包括脱硫塔、脱硝塔、烟囱、干燥装置、还原焙烧炉、第一分离器、第二分离器、炭热还原塔、第三分离器、再热器、精除尘装置、硫磺回收装置、硫磺储仓、浓缩装置、气力输送装置和硝酸盐解析塔，其中，所述脱硫塔的烟气进口与烟气源连接，脱硫塔的烟气出口与脱硝塔的烟气进口连接，脱硝塔的烟气出口与湿式静电除尘器入口相连，湿式静电除尘器出口与烟囱入口相连；

脱硫塔的塔釜与干燥装置进口连接，干燥装置的出口与硫酸盐仓入口相连接，硫酸盐仓与还原焙烧炉连接，还原焙烧炉还与铁粉源和碳粉源连接；

脱硝塔的塔釜与浓缩装置的入口连接，浓缩装置的出口通过气力输送装置与硝酸盐解析塔的入口连接，硝酸盐解析塔的出口与炭热还原塔进口连接；

还原焙烧炉的出口端连接有第一分离器，第一分离器的固体出口与还原焙烧炉内部连通，第一分离器的气体出口与第二分离器进口连接，第二分离器的固体出口端连接有过滤装置；

第二分离器的气体出口端与炭热还原塔的进口连接，炭热还原塔的出口与第三分离器的进口连接，第三分离器的气体出口与再热器连接，再热器、精除尘装置、硫磺回收装置和硫磺储仓依次连接，第三分离器的固体出口与炭热还原塔相连。

2、根据权利要求1所述的系统，其特征在于：所述过滤装置内设置有腔室，腔室的横截面上设置有过滤网，过滤网的上端设置第一出口，过滤网的下端设置第二出口。

3、根据权利要求1所述的系统，其特征在于：所述脱硫塔的烟气进口端连接有第一除尘器，第一除尘器与脱硫塔之间的烟道与臭氧发生器连接。

4、根据权利要求1所述的系统，其特征在于：所述浓缩装置包括膜浓缩装置和MVR蒸发浓缩装置，膜浓缩装置的进口与脱硝塔的塔釜连接，膜浓缩装置的出口与MVR蒸发浓缩装置的进口连接，MVR蒸发浓缩装置的出口设置气力输送装置。

5、根据权利要求1所述的系统，其特征在于：所述干燥装置与还原焙烧炉之间设置有给料机。

6、根据权利要求1所述的系统，其特征在于：所述精除尘装置为金属网过滤器或陶瓷过滤器。

7、一种硫/硝酸盐铁-炭还原制备硫磺并回收脱硫/硝剂的工艺，其特征在于：包括如下步骤：

烟气经过除尘、臭氧氧化、碱洗脱硫、碱洗脱硝后排放；

脱硫过程中产生的硫酸盐沉淀经过干燥后与碳粉、铁粉按照设定比例输送至还原焙烧

炉进行焙烧还原，焙烧的温度为 800℃-1100℃，焙烧时间 4s-200s；

脱硝过程中产生的硝酸盐溶液经过浓缩结晶后产生硝酸盐粉末，硝酸盐粉末经过高温分解成固体金属氧化物和混合气，混合气输送至还原焙烧炉中经焙烧还原成氮气；

还原焙烧炉出口处流出的气体中携带的比重大的未焙烧完全的硫酸盐经第一分离器分离下来后，返回还原焙烧炉继续参与反应，比重小的金属氧化物和碳粉经第二分离器分离下来，进入过滤装置，金属氧化物溶解在过滤装置中的水中，成为碱液，碳粉被过滤装置拦截，烘干再利用；

焙烧气体经过冷凝除尘、硫磺回收后，依次进入脱硫塔、脱硝塔进行处理，最后排放。

8、根据权利要求 7 所述的工艺，其特征在于：输送至还原焙烧炉中的硫酸盐的粒径为 60 μ m-3mm，硝酸盐的粒径为 60 μ m-3mm，碳粉的粒径为 60 μ m-3mm，铁粉的粒径为 60 μ m-500 μ m。

9、根据权利要求 8 所述的工艺，其特征在于：还原焙烧炉中的硫酸盐、碳粉、铁粉的质量比为 8-11:1-2:1-2。

10、根据权利要求 7 所述的工艺，其特征在于：所述硝酸盐粉末高温分解的温度为 400-600℃，反应的时间为 10-200s。

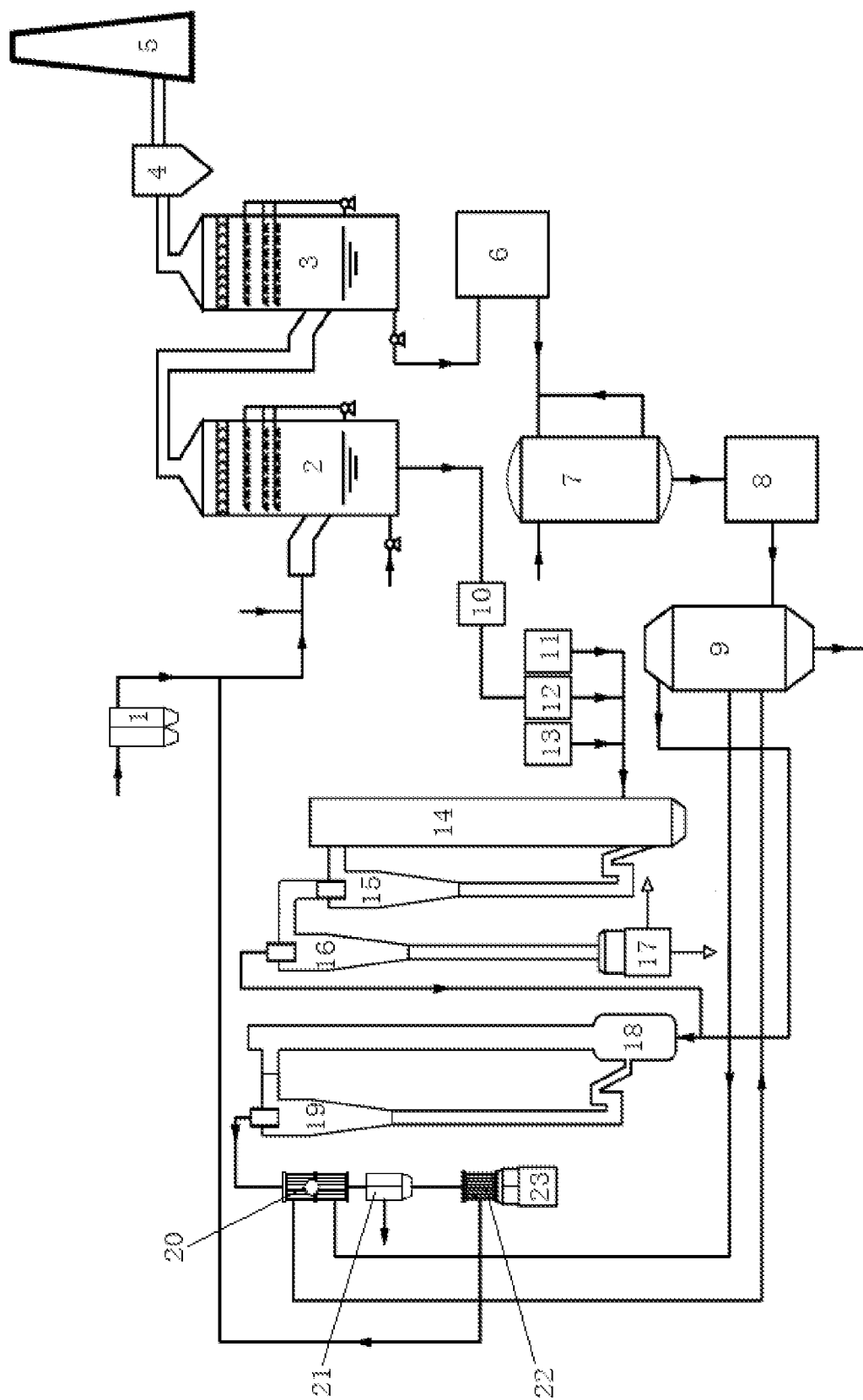


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/124115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 17/04(2006.01)i; C01B 21/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CJFD; VEN; CNABS; CNTXT; CNKI; ISI web of science: 张立强, 硫酸铵, s单质, 三氧化二氮, 单质s, 炭热, Fe粉, N2O3, NO, N2N5, NOx, 硫酸钠, 碳热, 赵希强, 硫酸钙, c粉, 蒸发, 硫单质, 氮气, 李军, 脱硫, 夏霄, 张世珍, 硫酸钾, 焦粉, 脱硝, K2SO4, Na2SO4, 崔琳, 炭粉, 硝酸, N2, 硫酸盐, MgSO4, 硫磺, 硫酸镁, 煤粉, 冯太, 五氧化二氮, 碳粉, 马春元, 铁粉, 还原, 氧化氮, CaSO4, 单质硫, Fe, 氮氧化物, NO2, 还原焙烧, 山东大学, sulfur, sulphur, char, carbon, denitrat+, coke, sulfate, desulfur+, iron, nitrogen, coal, reduc+, nitrate, desulphur+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108706784 A (SHANDONG UNIVERSITY) 26 October 2018 (2018-10-26) description, paragraphs [0004]-[0040], and figure 1	1-10
A	CN 101732948 A (CPI YUANDA ENVIRONMENTAL-PROTECTION ENGINEERING CO., LTD.) 16 June 2010 (2010-06-16) claims 1-3	1-10
A	CN 101700463 A (SUN, Weijie) 05 May 2010 (2010-05-05) claims 1-5	1-10
A	CN 103861439 A (YUNNAN YATAI ENVIRONMENTAL ENGINEERING DESIGN & RESEARCH CO., LTD.) 18 June 2014 (2014-06-18) claims 1-3	1-10
A	CN 104162358 A (TIANJIN UNIVERSITY) 26 November 2014 (2014-11-26) claims 1-4	1-10
A	JP S5318476 A (BABCOCK HITACHI KK.) 20 February 1978 (1978-02-20) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 September 2019

Date of mailing of the international search report

18 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/124115

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	108706784	A	26 October 2018	None	
CN	101732948	A	16 June 2010	CN 101732948	B 03 October 2012
CN	101700463	A	05 May 2010	None	
CN	103861439	A	18 June 2014	None	
CN	104162358	A	26 November 2014	None	
JP	S5318476	A	20 February 1978	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/124115

A. 主题的分类 C01B 17/04(2006.01)i; C01B 21/02(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CJFD;VEN;CNABS;CNTXT;CNKI;ISI web of science:张立强, 硫酸铵, s单质, 三氧化二氮, 单质s, 炭热, Fe粉, N2O3, NO, N2N5, NOx, 硫酸钠, 碳热, 赵希强, 硫酸钙, c粉, 蒸发, 硫单质, 氮气, 李军, 脱硫, 夏霄, 张世珍, 硫酸钾, 焦粉, 脱硝, K2SO4, Na2SO4, 崔琳, 炭粉, 硝酸, N2, 硫酸盐, MgSO4, 硫磺, 硫酸镁, 煤粉, 冯太, 五氧化二氮, 碳粉, 马春元, 铁粉, 还原, 氧化氮, CaSO4, 单质硫, Fe, 氮氧化物, NO2, 还原焙烧, 山东大学, sulfur, sulphur, char, carbon, denitrat+, coke, sulfate, desulfur+, iron, nitrogen, coal, reduc+, nitrate, desulphur+																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 108706784 A (山东大学) 2018年 10月 26日 (2018 - 10 - 26) 说明书第[0004]-[0040]段, 附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101732948 A (中电投远达环保工程有限公司) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 权利要求1-3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101700463 A (孙伟杰) 2010年 5月 5日 (2010 - 05 - 05) 权利要求1-5</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103861439 A (云南亚太环境工程设计研究有限公司) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1-3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104162358 A (天津大学) 2014年 11月 26日 (2014 - 11 - 26) 权利要求1-4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP S5318476 A (BABCOCK HITACHI KK.) 1978年 2月 20日 (1978 - 02 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 108706784 A (山东大学) 2018年 10月 26日 (2018 - 10 - 26) 说明书第[0004]-[0040]段, 附图1	1-10	A	CN 101732948 A (中电投远达环保工程有限公司) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 权利要求1-3	1-10	A	CN 101700463 A (孙伟杰) 2010年 5月 5日 (2010 - 05 - 05) 权利要求1-5	1-10	A	CN 103861439 A (云南亚太环境工程设计研究有限公司) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1-3	1-10	A	CN 104162358 A (天津大学) 2014年 11月 26日 (2014 - 11 - 26) 权利要求1-4	1-10	A	JP S5318476 A (BABCOCK HITACHI KK.) 1978年 2月 20日 (1978 - 02 - 20) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 108706784 A (山东大学) 2018年 10月 26日 (2018 - 10 - 26) 说明书第[0004]-[0040]段, 附图1	1-10																					
A	CN 101732948 A (中电投远达环保工程有限公司) 2010年 6月 16日 (2010 - 06 - 16) 权利要求1-3	1-10																					
A	CN 101700463 A (孙伟杰) 2010年 5月 5日 (2010 - 05 - 05) 权利要求1-5	1-10																					
A	CN 103861439 A (云南亚太环境工程设计研究有限公司) 2014年 6月 18日 (2014 - 06 - 18) 权利要求1-3	1-10																					
A	CN 104162358 A (天津大学) 2014年 11月 26日 (2014 - 11 - 26) 权利要求1-4	1-10																					
A	JP S5318476 A (BABCOCK HITACHI KK.) 1978年 2月 20日 (1978 - 02 - 20) 全文	1-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期																					
2019年 9月 2日		2019年 9月 18日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																					
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		王云涛 电话号码 86-(10)-53962672																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/124115

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108706784	A	2018年 10月 26日	无	
CN	101732948	A	2010年 6月 16日	CN 101732948	B 2012年 10月 3日
CN	101700463	A	2010年 5月 5日	无	
CN	103861439	A	2014年 6月 18日	无	
CN	104162358	A	2014年 11月 26日	无	
JP	S5318476	A	1978年 2月 20日	无	