

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 17/42 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810058524.0

[43] 公开日 2008 年 11 月 12 日

[11] 公开号 CN 101302000A

[22] 申请日 2008.6.13

[21] 申请号 200810058524.0

[71] 申请人 云南省化工研究院

地址 650000 云南省昆明市西山区滇池路
1417 号

[72] 发明人 王志刚

[74] 专利代理机构 昆明合众智信知识产权事务所
代理人 张媛德 范严生

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称

用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法

[57] 摘要

一种用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法涉及一种化工生产技术领域，本发明步骤是：a. 将石膏、固硫剂和高硫煤三种原料按固硫剂中所含的金属离子总量为高硫煤中硫的摩尔比 0.8 - 3.5；且混合料中总的钙摩尔量与煤中碳的摩尔量满足 1 : 2 - 4 的比例要求进行配料混匀；b. 送入高温焙烧设备中焙烧，即为硫化钙产品。本发明不仅增加了硫化钙产品的产量；更重要的是为高硫煤提供了一条有效的利用途径，硫化钙产品的成本得以大幅度降低。本发明提供的生产方法可以使磷石膏等石膏原料中的 CaSO_4 还原为 CaS 的还原率达到 87% 以上，可生产出高含量的 CaS 产品，且生产工艺易于控制，易于实现高产稳产。

1、一种用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，其步骤是：

a 将石膏、固硫剂和高硫煤三种原料按固硫剂中所含的金属离子总量为高硫煤中硫的摩尔比 0.8-3.5；且混合料中总的钙摩尔量与煤中碳的摩尔量满足 1: 2-4 的比例要求进行配料混匀；

b. 送入高温焙烧设备中焙烧，即为硫化钙产品。

2、根据权利要求 1 所述用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，步骤 b 所述的高温焙烧在 500-1200℃、还原气氛下焙烧 1-3 小时。

3、根据权利要求 1 所述用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，石膏是天然石膏、磷石膏、氟石膏、脱硫石膏等以硫酸钙为主要成份的天然矿产和工业副产物中的一种或二种以上的组合物。

4、根据权利要求 1 所述用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，固硫剂为在焙烧温度和还原气氛下能与高硫煤中的硫发生反应，形成硫化物的金属氧化物或其盐类。

5 根据权利要求 1 所述用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，固硫剂为钙基固硫剂，

6、根据权利要求 4 所述用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，钙基固硫剂是指氧化钙、碳酸钙、碳酸氢钙等钙

的氧化物或盐类。

7、根据权利要求1所述用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，高硫煤是指含硫量大于等于3%的煤或它与其他煤种的混合物。

8、根据权利要求1所述用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，混合配料后物料中的钙/碳摩尔比为1:2-4，且固硫剂中的固硫金属离子和高硫煤中的硫的比例满足摩尔比0.8-3.5时，高硫煤中的硫转化为固相硫化物的转化率 $\geq 85\%$ ， CaSO_4 的转化率 $\geq 87\%$ 。

9、根据权利要求1所述用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其特征在于，焙烧温度为500-1200℃，焙烧时间为1-3小时。

用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法

技术领域

本发明涉及一种化工生产技术领域，特别涉及用高硫煤与石膏生产硫化钙的生产方法，属于环境保护治理和化工生产技术领域。

背景技术

我国煤炭资源总量居世界第二，高硫煤约占总资源量的 8%，按目前全国煤炭资源预测总量和探明煤炭储量计算，高硫煤预测总量和探明储量分别是 4260 亿吨和 620 亿吨，资源相当丰富。由于目前尚没有合适的处理工艺和满足环保要求的使用途径，为满足《两控区酸雨和二氧化硫污染防治“十五”计划》的要求，我国禁止含硫量 $\geq 3\%$ 的高硫煤的开采。近年来煤炭价格上涨很快，可采资源量锐减，如何开发利用高硫煤这一特殊煤种已经成为一个摆在我们面前的现实问题。开发应用高硫煤的研究目前主要集中在高空排放和烧制水泥方面。它们要么没有从根本上解决大气污染问题；要么由于硫的存在影响到目标产品水泥的品质，在实际应用中均受到极大限制。

硫化钙的生产已有技术中有：申请号为 200510022084.X，名称为“利用磷石膏废渣制取硫酸的生产方法”的发明专利，是将磷石膏与煤炭按 1: 0.15-0.35 配料后送入转炉中于 800-1200℃ 进行还原焙烧制得硫化钙。而专利申请号为 200710077608.4，名称为“一种用磷

石膏生产硫化钙的新方法”》的发明专利，则是将磷石膏与煤加水压制成块状物或制成球放入匣钵中，然后采用隧道窑、轮窑、倒焰窑等块状烧结窑在 800-1400℃ 温度下进行烧结，得到硫化钙产品。上述制备方法都是采用传统燃煤作为还原剂将石膏中的 CaSO_4 还原为硫化钙产品，存在成本高，与其它行业抢夺紧俏资源的问题；在高煤价背景下，经济效益差。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的缺陷，提供一种成本低，且经济效益好的用高硫煤和石膏生产硫化钙的方法。

本发明所述的用石膏、固硫剂和高硫煤生产硫化钙的方法，其步骤是：

a 将石膏、固硫剂和高硫煤三种原料按固硫剂中所含的金属离子总量：高硫煤中硫的摩尔比为 0.8-3.5；且混合料中总的钙摩尔量与煤中碳的摩尔量满足 1：2-4 的比例要求进行配料混匀；

b. 送入高温焙烧设备中焙烧，焙烧料即为硫化钙产品。

步骤 b 所述的高温焙烧在 500-1200℃、还原气氛下焙烧 1-3 小时。

所述的石膏是天然石膏、磷石膏、氟石膏、脱硫石膏等以硫酸钙为主要成份的天然矿产和工业副产物中的一种或二种以上的组合物。

所述的固硫剂为在焙烧温度和还原气氛下能与高硫煤中的硫发生反应，形成硫化物的金属氧化物或其盐类。

所述的固硫剂为钙基固硫剂。所述的钙基固硫剂是指氧化钙、碳

酸钙、碳酸氢钙等钙的氧化物或盐类。

所述的高硫煤是指含硫量大于等于 3%的煤或它与其他煤种的混合物。

所述的混合配料后物料中的钙/碳摩尔比为 1: 2-4，且固硫剂中的固硫金属离子和高硫煤中的硫的比例满足摩尔比 0.8-3.5 时，高硫煤中的硫转化为固相硫化物的转化率 $\geq 85\%$ ， CaSO_4 的转化率 $\geq 87\%$ 。

所述的焙烧温度为 500-1200℃，焙烧时间为 1-3 小时。

本发明本发明提供了一种合理利用高硫煤和石膏的方法。通过高硫煤、固硫剂和以磷石膏为石膏混合物料的焙烧过程，通过添加固硫剂的方式，在本发明中固硫剂优选钙基固硫剂，在还原气氛下，将高硫煤这一特殊煤种中的硫转换为硫化钙产品，不仅增加了硫化钙产品的产量；更为重要的是为高硫煤这种由于环保问题，国家严禁开采的煤碳资源提供了一条有效的利用途径，硫化钙产品的成本得以大幅度降低。本发明提供的生产方法可以使磷石膏等石膏原料中的 CaSO_4 还原为 CaS 的还原率达到 87%以上，可生产出高含量的 CaS 产品，且生产工艺易于控制，易于实现高产稳产。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步的说明，但不限于实施例。

实施例 1:

原料 1: 磷石膏

磷石膏主要组成见下表:

组分	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	F	Na ₂ O	K ₂ O	MnO
含量%	29.36	39.36	9.45	0.133	0.082	0.020	1.41	0.26	0.032	0.099	0.0027

原料 2: 氧化钙的含量为 93%

原料 3: 高硫煤

煤样元素分析表 %

C ^r	H ^r	O ^r	N ^r	S ^r	P ^s
88.72	3.43	2.73	1.56	3.56	0.010

将高硫煤与氧化钙按 1: 0.08 比例配料, 磷石膏与高硫煤按 1: 0.21 比例配料, 加入循环流化床中, 保持炉膛温度 850-980℃, 停留时间约 2 小时。焙烧后即得粗硫化钙成品。硫化钙产品转化率为 93.2%

实施例 2:

原料 1: 所使用的磷石膏同实施例 1。

原料 2: 碳酸钙的含量为 96.3%。

原料 3: 高硫煤的煤样元素分析同实施例 1。

将高硫煤与碳酸钙按 1: 0.12 比例配料, 磷石膏与高硫煤按 1: 0.22 比例配料送入转窑中, 保持高温段温度 620-900℃, 停留时间约 2 小时。焙烧后即得粗硫化钙成品。硫化钙产品转化率为 89.5%。

实施例 3:

原料 1: 所使用的磷石膏同实施例 1。

原料 2: 碳酸钙的含量为 96.3%。

原料 3: 高硫煤的煤样元素分析同实施例 1。

将高硫煤与碳酸钙按高硫煤中的固定碳与碳酸钙的摩尔比为 1: 3.5 比例配料, 磷石膏与高硫煤按 1: 0.24 比例配料送入隧道窑中, 保持高温段温度 900-1150℃, 停留时间约 2 小时。焙烧后即得粗硫化钙成品。硫化钙产品转化率为 91.3%。