



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107324288 B

(45)授权公告日 2020.04.28

(21)申请号 201710540948.X

(22)申请日 2017.07.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107324288 A

(43)申请公布日 2017.11.07

(73)专利权人 海若斯(北京)能源环保科技有限公司

地址 100029 北京市朝阳区樱花西街樱花园甲23号华昌行商务楼205室

(72)发明人 徐晶 袁衍超 林青山 周世强
严夏 高敏杰

(74)专利代理机构 北京瑞盛铭杰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11617

代理人 栗华楠

(51)Int.Cl.

C01B 17/04(2006.01)

C02F 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1342600 A,2002.04.03,全文.

CN 102838154 A,2012.12.26,全文.

CN 1290651 A,2001.04.11,全文.

CN 100999353 A,2007.07.18,全文.

EP 0766650 B1,1998.05.06,全文.

审查员 刘彦伟

权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺

(57)摘要

本发明公开了一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,属于环境保护和化学化工领域。该工艺先按一定比例混合碳质材料和酸性废石膏,在缺氧条件下进行热裂解,得固体熟料。固体熟料用于处理含硫酸废水,产生废石膏和硫化氢气体,将硫化氢气体通过有机相催化处理得到硫磺产品,废石膏再次循环利用。该工艺还可以在固体熟料回用时将碳质材料、石灰乳或生石灰中的一种或多种混合一起投入酸性废水,得到碳质材料和酸性废石膏的混合物后参与循环利用。本方法具有处理效率高、运行稳定、排放减少、可循环利用、得到硫磺资源等优点,使含废水石膏得到无害化、减量化和资源化。

1. 一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在於:由以下步骤组成:

(1) 分别将酸性废石膏和碳质材料进行干燥、混合;

(2) 将酸性废石膏和碳质材料的混合物进行球磨、筛分后得到生料;

(3) 将生料喂入热裂解炉进行热裂解,得到固体熟料;

(4) 将固体熟料投入硫酸废水中,得到酸性废石膏沉淀物和硫化氢气体;待反应结束,向硫酸废水中加入石灰乳、生石灰或碳质材料中的一种或多种的混合;

(5) 将硫化氢气体经催化剂进行催化氧化,制得粗硫磺,将粗硫磺经固液分离、熔融分离、冷却,得到精制硫磺产品;所述催化剂为有机脱硫剂;

(6) 将步骤(4)的酸性废石膏沉淀物按照上述步骤(1)至(5)进行循环;或将步骤(4)酸性废石膏沉淀物与碳质材料经硫酸废水混合后得到的混合物经干燥后按照上述步骤(2)至(5)进行循环;所述步骤(1)中的碳质材料为活性炭、焦炭、石油焦、生物质炭、含碳废渣中的一种或多种混合,所述碳质材料中的单质碳含量的质量分数 $\omega(C) \geq 80\%$;

所述步骤(4)中,所述硫酸废水的初始 $\text{pH} < 6.0$;待固体熟料投入硫酸废水,反应结束后,当硫酸废水 $\text{pH} < 6.0$ 时,投加石灰乳或者生石灰中的一种或两种混合,调节硫酸废水的 pH 至 $6.0-9.0$;

所述步骤(5)中,所述催化剂为有机脱硫剂,所述脱硫剂与硫化氢气体的液气比为 $15-25:1$;所述有机脱硫剂再生后循环使用;所述粗硫磺的粒径为 $10-70\mu\text{m}$,熔融分离温度为 $130-140^\circ\text{C}$ 。

2. 如权利要求1所述的一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在於:所述碳质材料与酸性废石膏干燥后的含水率均 $\leq 5\%$,所述碳质材料的碳与酸性废石膏的钙的摩尔质量比为 $1.5-5:1$ 。

3. 如权利要求1所述的一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在於:所述步骤(1)中的酸性废石膏为工业酸性废石膏或由步骤(4)产生的酸性废石膏沉淀物中的一种或两种混合,所述酸性废石膏中的硫酸钙含量的质量分数 $\omega(\text{CaSO}_4) \geq 80\%$ 。

4. 如权利要求1所述的一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在於:所述步骤(3)中,高温热裂解炉的热裂解条件为氧气浓度 $\leq 1\%$,反应温度 $700-850^\circ\text{C}$,反应时间 $1-1.5\text{h}$;固体熟料中硫化钙含量的质量分数 $\omega(\text{CaS}) \geq 40\%$ 。

5. 如权利要求1所述的一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在於:所述步骤(4)中,待所述固体熟料与硫酸废水反应结束后,向反应体系中加入一定量的碳质还原材料,调节反应体系中碳与钙的摩尔质量比达到 $1.5-5:1$,待碳质材料和所述酸性废石膏沉淀物在硫酸废水中混合均匀后,将硫酸废水进行板框压滤,最终得到碳质材料与酸性废石膏混合物。

6. 如权利要求1所述的一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在於:所述步骤(6)中,所述酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物经干燥后的含水率 $\leq 5\%$ 。

7. 如权利要求1所述的一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在於:所述步骤(5)中,硫化氢气体的催化氧化在有机相催化氧化反应器中进行。

一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于环境保护和化学化工领域,具体涉及一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺。

背景技术

[0002] 酸性废石膏属于危险废物,一般会夹杂有机物和重金属等。一般都采用临时堆放的处置方式或是填埋的方法,堆放会造成二次污染,填埋处理费用高,且造成硫资源的严重浪费。因此需要开发新的处理工艺使废物得到循环利用并使其无害化、资源化。

[0003] 申请号为98101761.4的发明专利公开了一种催化还原脱硫废渣、磷石膏或天然石膏的方法,以铁、镍、镁、钠的复合化合物作为催化剂,当温度高于650℃时即可把95%以上的硫酸钙还原为硫化钙,所得到的硫化钙可进一步转化为硫化钠,硫代硫化钠或硫磺,该方法降低了还原阶段所需温度,减少了能耗和设备的耗损,并可得到多种产品,有利于回收脱硫废渣、磷石膏及天然石膏中的硫资源。但该发明在还原过程中使用大量复合金属化合物作为催化剂,同时使用一氧化碳或氢气或二者的混合气体作还原剂,成本较高;同时反应产生的尾气并未处理,对环境造成污染。

[0004] 申请号为201110192180.4的发明专利公开了一种脱硫石膏双气氛沸腾焙烧制备氧化钙和硫磺的方法,将陈化后的脱硫石膏干燥脱水,进多级悬浮换热器预热,热态石膏进入循环流化床分解炉内,通入一次、二次空气进行分解。排出的热态氧化钙冷却降温后,作为脱硫剂备用。排出的含二氧化硫烟气进入多级悬浮换热器。降温后的热烟气经多级除尘设备脱除其中的氧化钙粉尘。除尘后的烟气送入耐高温高效过滤器进一步脱除粉尘,洁净的烟气送入硫磺回收系统,经过热还原、催化还原及克劳斯反应等工序制备硫磺产品,克劳斯尾气送电厂燃煤锅炉焚烧处理。该发明方法具有良好和环保效益和较强的经济优势。但该工艺需要用到大量预热的助燃空气,以不完全燃烧的方式提供还原气氛,送入二次空气提供氧化气氛,空气的通入量不好控制,会造成脱硫石膏不能完全分解;脱硫石膏需进行预热、换热处理,工艺繁复,耗时长。

[0005] 申请号为200710303450.8的发明专利公开了一种工业废石膏制硫磺新工艺,采用工业废石膏和碳质还原材料还原制造硫磺或制硫磺副产水泥,工业废渣为磷石膏、脱硫石膏、氟石膏、柠檬石膏、钛白粉生产排放的废石膏渣泥或工业生产中排放的以硫酸钙为主的废渣,碳质还原材料指煤、焦炭、石油渣或沥青。所述的还原工艺指采用一级或多级还原制硫工艺,尾气采用一级或多级催化还原、净化工艺。该发明能充分利用工业废石膏,并副产水泥,投资小、成本低、工艺简单,保护环境,节约资源,变废为宝,社会效益和经济效益显著。但该工艺还原过程中所需温度较高,工艺操作难度大;制硫工艺和尾气处理工艺繁复,并且在尾气处理工艺的过程中需使用催化剂,未反应的尾气仍需排出,对资源造成一定的浪费,对环境造成一定的污染。

[0006] 申请号为200910094110.8的发明专利公开了一种利用高硫石油焦分解磷石膏制备石灰质原料和SO₂的方法,即用碳质量分数占有80%以上,硫质量分数大于2%~6%高硫

石油焦还原分解磷石膏, 产出SO₂的体积百分含量 $\geq 15\%$ 的炉气, 可直接作二转二吸制酸工艺的合格原料气, 产出质量百分含量 $> 50\%$ 的固体产物CaO, 可直接用作化工原料, 例如制水泥, 过程无废物产生, 磷石膏分解率 $\geq 95\%$, 脱硫率 $\geq 90\%$ 。利用本工艺分解磷石膏不须进行预处理, 炉气中SO₂浓度稳定, 高硫石油焦中碳的含量和热值均较高, 氮和硫的含量相对于其它燃料也较高, 从而降低了反应温度, 减少能耗, 降低生产成本, 且不产生环境污染, 变废为宝, 工艺过程最大限度利用了磷石膏的各组分, 解决了“危险废物”磷石膏的无害化和出路问题。但是分解副产的二氧化硫烟气用于生产液体硫酸产品, 未考虑电厂实际, 一方面电厂不是专业化工企业, 化工生产线拉的太长不利于生产操作管理, 另一方面硫酸产品的附加值低且不易储运, 需配套物流储运措施, 存在硫酸涨库影响生产的风险。

[0007] 申请号为201310285635.6的发明专利公开了一种固化电解锰渣中重金属并联产硫磺的方法, 其基本步骤为: 以含亚硫酸钙和/或硫酸钙的原料与碳基还原剂以1:2.0~3.0的摩尔比混合均匀, 随即在800~1000℃下焙烧1.5~2h后得到含硫化钙的焙砂, 硫化钙的收率在90%以上; 将过50~400目筛电解锰渣和含硫化钙的焙砂按干基质量比3~8:1混合均匀, 加入水使水与电解锰渣的质量比为4~6:1, 在室温下搅拌反应2~4h, 过滤得到滤液及滤渣; 滤渣即为固化后的电解锰渣, 滤液在室温下静置24~48h析出硫磺, 再次过滤分离硫磺和滤液, 硫磺产量为30~45kg/t锰渣, 滤液作为水循环使用。电解锰渣中的镉、钴、铜、镍、铁、锰、锌的固化率均可达93%以上, 固化重金属后电解锰渣的浸出毒性符合相关国家标准。但是含亚硫酸钙和/或硫酸钙的原料与碳基还原剂反应后产生的尾气并未处理, 对环境造成危害。

[0008] 以上工艺成果都涉及到以废石膏为主要原料制硫磺或石灰质原料的方法, 但不同程度存在能耗高、耗时长、难控制、资源利用不充分等问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于克服现有技术的缺陷, 提供一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺, 该工艺具有还原反应温度低、工艺时间短、易控制、资源利用充分的特点。

[0010] 为了实现上述目的, 本发明所采用的技术方案为:

[0011] 一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺, 包括以下步骤:

[0012] (1) 分别将酸性废石膏和碳质材料进行干燥、混合;

[0013] (2) 将酸性废石膏和碳质材料的混合物进行球磨、筛分后得到生料;

[0014] (3) 将生料喂入热裂解炉进行热裂解, 得到固体熟料;

[0015] (4) 将固体熟料投入硫酸废水中, 得到酸性废石膏沉淀物和硫化氢气体; 待反应结束, 向硫酸废水中加入石灰乳、生石灰或碳质材料中的一种或多种的混合;

[0016] (5) 将硫化氢气体经催化剂进行催化氧化, 制得粗硫磺, 将粗硫磺经固液分离、熔融分离、冷却, 得到精制硫磺产品。

[0017] (6) 将步骤(4)的酸性废石膏沉淀物按照上述步骤(1)至(5)进行循环; 或将步骤(4)酸性废石膏沉淀物与碳质材料经硫酸废水混合后得到的混合物经干燥后按照上述步骤(2)至(5)进行循环。

[0018] 进一步地, 所述步骤(1)中, 所述碳质材料与酸性废石膏干燥后的含水率均 $\leq 5\%$, 所述碳质材料的碳与酸性废石膏的钙的摩尔质量比为1.5-5:1。

[0019] 进一步地,所述步骤(1)中的碳质材料为活性炭、焦炭、石油焦、生物质炭、含碳废渣中的一种或多种混合,所述碳质材料中的单质碳含量的质量分数 $\omega(C) \geq 80\%$ 。

[0020] 进一步地,所述步骤(1)中的酸性废石膏为工业酸性废石膏或由步骤(4)产生的酸性废石膏沉淀物中的一种或两种混合,所述酸性废石膏中的硫酸钙含量的质量分数 $\omega(\text{CaSO}_4) \geq 80\%$;

[0021] 进一步地,所述步骤(2)中,所述生料的粒径为20-100目。

[0022] 进一步地,所述步骤(3)中,高温热裂解炉的热裂解条件为氧气浓度 $\leq 1\%$,反应温度700-850 $^{\circ}\text{C}$,反应时间1~1.5h;固体熟料中硫化钙含量的质量分数 $\omega(\text{CaS}) \geq 40\%$ 。

[0023] 进一步地,所述步骤(4)中,所述硫酸废水的初始 $\text{pH} < 6.0$ 。

[0024] 优选地,所述硫酸废水中的初始硫酸质量浓度为0.5%-30%。

[0025] 进一步地,所述步骤(4)中,待固体熟料投入硫酸废水,反应结束后,当硫酸废水 $\text{pH} < 6.0$ 时,投加石灰乳或者生石灰中的一种或两种混合,调节硫酸废水的 pH 至6.0-9.0,同时石灰乳或者生石灰中的一种或两种混合与硫酸废水反应生成酸性废石膏沉淀物。

[0026] 优选地,所述步骤(4)中,待所述固体熟料与硫酸废水反应结束后,向反应体系中加入一定量的碳质材料,调节反应体系中碳与钙的摩尔质量比达到1.5-5:1,待碳质材料和所述酸性废石膏沉淀物在硫酸废水中混合均匀后,将硫酸废水进行板框压滤后,得到酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物;

[0027] 所述板框压滤的操作压力为0.3-1.6Mpa。

[0028] 所述步骤(6)中,酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物经干燥后的含水率 $\leq 5\%$;

[0029] 进一步地,所述步骤(5)中,硫化氢气体的催化氧化在有机相催化氧化反应器中进行。

[0030] 进一步地,所述步骤(5)中,所述催化剂为有机脱硫剂,所述脱硫剂与硫化氢气体的液气比为15-25:1。

[0031] 进一步地,所述步骤(5)中,有机脱硫剂再生后循环使用。

[0032] 进一步地,所述步骤(5)中,所述粗硫磺的粒径为10~70 μm ,熔融分离温度为130~140 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0033] 有益效果:

[0034] 1、本发明的酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺能够回收含硫酸废水中的硫元素,制成硫磺,使资源得到充分利用,其中硫化氢脱除效率 $\geq 99\%$,每份酸性废石膏中可得到0.2-0.4份硫磺产品,且最终有机相催化氧化反应器中的硫磺收率 $\geq 97\%$;精制硫磺产品的纯度达到工业硫磺二等品标准。

[0035] 2、本发明工艺可以有效利用碳质材料的表面吸附作用,可以有效吸附硫酸废水中的部分有机成分,显著降低废水的化学需氧量,同时该工艺可有效地降低废水石膏的热催化还原温度,减少能耗,本发明中废石膏与碳质材料的热解温度为700-850 $^{\circ}\text{C}$,显著低于公知技术中的900-1450 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0036] 3、有效中和硫酸废水:步骤(4)中,投入硫酸废水的固体熟料,在加入硫酸废水的过程中,不仅可以反应生成 H_2S 气体,为制备硫磺提供前体物质的积累,而且可以有效中和硫酸废水。与此同时,待固体熟料和硫酸废水反应结束后,当硫酸废水的 pH 依然小于6时,选

择添加石灰乳或生石灰中的一种或两种混合,不仅可以继续中和硫酸废水,使其达到硫酸废水的回收标准,而且也在一定程度上对反应体系中的钙进行了补充,填补了反应过程汇总钙的损耗,反应体系中石灰乳或生石灰与硫酸废水生成的酸性废石膏沉淀物可以继续回投至酸性废石膏综合处理工艺的步骤(1)至(5)进行循环。

[0037] 4、反应体系有效循环钙元素:步骤(4)中,固体熟料与硫酸废水反应生成的以硫酸钙为主要成分的酸性废石膏沉淀物,可以回投至步骤(1),作为酸性废石膏的补充原料,再次进入反应体系的循环,从而维持体系中钙的循环利用,显著减少石灰乳或生石灰的使用量。

[0038] 5、反应混合均匀,减少混合成本:步骤(4)中,待中和硫酸废水后,可选择向硫酸废水中加入碳质材料,一方面,碳质材料可以和反应体系上一步补加的石灰乳或生石灰进行反应,生成酸性废石膏沉淀物,另一方面,在硫酸废水作为反应介质的条件下,碳质材料可以和反应体系中酸性废石膏沉淀物的混合更加充分均匀,而无需将原料进行分别干燥、混合处理,大大降低了反应成本,同时该混合使得循环中的反应更加充分。

[0039] 需要说明的是本发明酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺的技术效果是各组分以及各工艺环节的技术特征和方法特征相互协同、相互作用的结果,并非简单的技术特征的叠加,各组分以及各工艺环节的技术特征的有机结合和协同产生的效果远远超过各单一技术特征功能和效果的叠加,具有较好的先进性和实用性。

附图说明

[0040] 图1为酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺(方法1);

[0041] 图2为酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺(方法2)。

具体实施方式

[0042] 下面通过具体的实施方案叙述本发明。除非特别说明,本发明中所用的技术手段均为本领域技术人员所公知的方法。另外,实施方案应理解为说明性的,而非限制本发明的范围,本发明的实质和范围仅由权利要求书所限定。对于本领域技术人员而言,在不背离本发明实质和范围的前提下,对这些实施方案中的物料成分和用量进行的各种改变或改动也属于本发明的保护范围。

[0043] 实施例1

[0044] 参照说明书附图1,一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,包括以下步骤:

[0045] (1) 分别将酸性废石膏和碳质材料进行干燥,干燥后的含水率均为4%,并按照碳质材料的碳与酸性废石膏的钙的摩尔质量比3.5:1进行混合。

[0046] 其中,碳质材料选择活性炭,活性碳中的单质碳含量的质量分数 $\omega(C)$ 为85%;酸性废石膏为工业酸性废石膏和由步骤(4)产生的酸性废石膏沉淀物的混合物,酸性废石膏中的硫酸钙含量的质量分数 $\omega(CaSO_4)$ 为85%。

[0047] (2) 将酸性废石膏和碳质材料的混合物进行球磨、筛分后制得生料,生料的粒径为60目。

[0048] (3) 将生料喂入热裂解炉进行热裂解,得到固体熟料;高温热裂解炉的热裂解条件为氧气浓度为0.5%,反应温度750℃,反应时间1h;固体熟料中硫化钙含量的质量分数 ω

(CaS)为70%。

[0049] (4)将固体熟料投入到初始pH为3.0的硫酸废水中,硫酸废水中的初始硫酸质量浓度为15%;得到酸性废石膏沉淀物和硫化氢气体;待反应结束后,硫酸废水的pH为5.0,则向硫酸废水中加入石灰乳,调节硫酸废水的pH至7.0,此时石灰乳与硫酸废水反应继续生成酸性废石膏。

[0050] (5)将硫化氢气体通入有机相催化氧化反应器,在有机脱硫剂的催化氧化作用下制得粗硫磺,经固液分离、熔融分离、冷却,得到精制硫磺产品,有机脱硫剂再生后循环使用,其中,脱硫剂与硫化氢气体的液气比为20:1,制得的粗硫磺的粒径为40 μm ,熔融分离温度为135 $^{\circ}\text{C}$,硫化氢脱除效率达到100%,精制硫磺产品的纯度达到工业硫磺二等品标准。

[0051] (6)将步骤(4)反应结束后的酸性废水经过板框压滤后,获得酸性废石膏沉淀物,按照上述步骤(1)至(5)进行循环。

[0052] 在酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,每份酸性废石膏中可得到0.35份硫磺产品。

[0053] 实施例2

[0054] 参照说明书附图1,一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,包括以下步骤:

[0055] (1)分别将酸性废石膏和碳质材料进行干燥,干燥后酸性废石膏的含水率为3%,碳质材料的含水率为2%,并按照碳质材料的碳与酸性废石膏的钙的摩尔质量比1.5:1进行混合。

[0056] 其中,碳质材料选择焦炭和石油焦按照任一比例混合,焦炭和石油焦混合物中的单质碳含量的质量分数 $\omega(\text{C})$ 为80%,酸性废石膏为由步骤(4)产生的酸性废石膏沉淀物,所述酸性废石膏中的硫酸钙含量的质量分数 $\omega(\text{CaSO}_4)$ 为80%;

[0057] (2)将酸性废石膏和碳质材料的混合物进行球磨、筛分后制得生料,生料的粒径为20目。

[0058] (3)将生料喂入热裂解炉进行热裂解,得到固体熟料;高温热裂解炉的热裂解条件为氧气浓度为0.1%,反应温度700 $^{\circ}\text{C}$,反应时间1h;固体熟料中硫化钙含量的质量分数 $\omega(\text{CaS})$ 为45%。

[0059] (4)将固体熟料投入到初始pH为4.5的硫酸废水中,硫酸废水中的初始硫酸质量浓度为0.5%;得到酸性废石膏沉淀物和硫化氢气体;待反应结束,硫酸废水pH为5.5;向硫酸废水中加入生石灰,调节硫酸废水的pH至7.5,此时石灰石与硫酸废水反应继续生成酸性废石膏,此时石灰乳与硫酸废水反应继续生成酸性废石膏。

[0060] (5)将硫化氢气体通入有机相催化氧化反应器,在有机脱硫剂的催化氧化作用下制得粗硫磺,经固液分离、熔融分离、冷却,得到精制硫磺产品,有机脱硫剂再生后循环使用,其中,脱硫剂与硫化氢气体的液气比为15:1,制得的粗硫磺的粒径为10 μm ,熔融分离温度为130 $^{\circ}\text{C}$,硫化氢脱除效率为100%,精制硫磺产品的纯度达到工业硫磺二等品标准。

[0061] (6)将步骤(4)反应结束后的酸性废水经过板框压滤后,获得酸性废石膏沉淀物,按照上述步骤(1)至(5)进行循环。

[0062] 在酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,每份酸性废石膏中可得到0.2份硫磺产品。

[0063] 实施例3

[0064] 参照说明书附图1,一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,包括以下步骤:

[0065] (1) 分别将酸性废石膏和碳质材料进行干燥,干燥后的含水率均 $\leq 5\%$,并按照碳质材料

[0066] 的碳与酸性废石膏的钙的摩尔质量比5:1进行混合。

[0067] 其中,碳质材料选择含碳废渣,含碳废渣的质量分数 ω (C)为90%;酸性废石膏为工业酸性废石膏和由步骤(4)产生的酸性废石膏的混合,所述酸性废石膏中的硫酸钙含量的质量分数 ω (CaSO_4)为90%。

[0068] (2) 将酸性废石膏和碳质材料的混合物进行球磨、筛分后制得生料,生料的粒径为100目。

[0069] (3) 将生料喂入热裂解炉进行热裂解,得到固体熟料;高温热裂解炉的热裂解条件为氧气浓度为1%,反应温度850 $^{\circ}\text{C}$,反应时间1.5h;固体熟料中硫化钙含量的质量分数 ω (CaS)为80%。

[0070] (4) 将固体熟料投入到初始pH为0.5的硫酸废水中,硫酸废水中的初始硫酸质量浓度为30%;得到酸性废石膏沉淀物和硫化氢气体;待反应结束,硫酸废水的pH为3.2,向硫酸废水中加入石灰乳和生石灰的混合物,调节硫酸废水的pH至7.5,此时石灰乳与硫酸废水反应继续生成酸性废石膏。

[0071] (5) 将硫化氢气体通入有机相催化氧化反应器,在有机脱硫剂的催化氧化作用下制得粗硫磺,经固液分离、熔融分离、冷却,得到精制硫磺产品,有机脱硫剂再生后循环使用,其中,脱硫剂与硫化氢气体的液气比为25:1,制得的粗硫磺的粒径为70 μm ,熔融分离温度为140 $^{\circ}\text{C}$,硫化氢脱除效率为100%,精制硫磺产品的纯度达到工业硫磺二等品标准。

[0072] (6) 将步骤(4)反应结束后的酸性废水经过板框压滤后,获得酸性废石膏沉淀物,按照上述步骤(1)至(5)进行循环。

[0073] 在酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,每份酸性废石膏中可得到0.38份硫磺产品。

[0074] 实施例4

[0075] 参照说明书附图2,一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,包括以下步骤:

[0076] (1) 分别将酸性废石膏和碳质材料进行干燥,干燥后的含水率均为3%,并按照碳质材料的碳与酸性废石膏的钙的摩尔质量比3:1进行混合。

[0077] 其中,碳质材料选择生物质炭和含碳废渣的混合物,其单质碳含量的质量分数 ω (C)为85%;酸性废石膏为工业酸性废石膏,酸性废石膏中的硫酸钙含量的质量分数 ω (CaSO_4)为85%。

[0078] (2) 将酸性废石膏和碳质材料的混合物进行球磨、筛分后制得生料,生料的粒径为70目。

[0079] (3) 将生料喂入热裂解炉进行热裂解,得到固体熟料;高温热裂解炉的热裂解条件为氧气浓度为0.5%,反应温度750 $^{\circ}\text{C}$,反应时间1h;固体熟料中硫化钙含量的质量分数 ω (CaS)为60%。

[0080] (4) 将固体熟料投入到初始pH为1.0的硫酸废水中,硫酸废水中的初始硫酸质量浓度为10%;得到酸性废石膏沉淀物和硫化氢气体;待反应结束,硫酸废水pH为4.0,向硫酸废水中加入石灰乳,调节硫酸废水的pH至9.0,此时石灰乳与硫酸废水反应继续生成酸性废石

膏；

[0081] 待调节硫酸废水的pH后,向反应体系中加入一定量的碳质还原材料,调节反应体系中碳与钙的摩尔质量比达到3:1,使碳质材料和酸性废石膏沉淀物在硫酸废水中混合均匀后,将硫酸废水进行板框压滤后,得到酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物,其中板框压滤的操作压力为0.7Mpa。

[0082] (5)将硫化氢气体通入有机相催化氧化反应器,在有机脱硫剂的催化氧化作用下制得粗硫磺,经固液分离、熔融分离、冷却,得到精制硫磺产品,有机脱硫剂再生后循环使用,其中,脱硫剂与硫化氢气体的液气比为20:1,制得的粗硫磺的粒径为30 μ m,熔融分离温度为130 $^{\circ}$ C,硫化氢脱除效率为100%,精制硫磺产品的纯度达到工业硫磺二等品标准。

[0083] (6)将步骤(4)酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物经干燥后按照上述步骤(2)至(5)进行循环,其中,废石膏沉淀物与碳质材料混合物干燥后的含水率为3%。

[0084] 在酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,每份酸性废石膏中可得到0.3份硫磺产品。

[0085] 实施例5

[0086] 参照说明书附图2,一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在于,包括以下步骤:

[0087] (1)分别将酸性废石膏和碳质材料进行干燥,干燥后,酸性废石膏含水率为2%,碳质材料的含水率为3%,并按照碳质材料的碳与酸性废石膏的钙的摩尔质量比4:1进行混合。

[0088] 其中,碳质材料选择活性炭与生物质炭的混合,所述碳质材料中的单质碳含量的质量分数 ω (C)为80%;酸性废石膏为工业酸性废石膏或由步骤(4)产生的酸性废石膏沉淀物中的一种或两种混合,所述酸性废石膏中的硫酸钙含量的质量分数 ω (CaSO₄) \geq 80%;

[0089] (2)将酸性废石膏和碳质材料的混合物进行球磨、筛分后制得生料,生料的粒径为80目。

[0090] (3)将生料喂入热裂解炉进行热裂解,得到固体熟料;高温热裂解炉的热裂解条件为氧气浓度为0.8%,反应温度750 $^{\circ}$ C,反应时间1.2h;固体熟料中硫化钙含量的质量分数 ω (CaS)为60%。

[0091] (4)将固体熟料投入到初始pH为2.0的硫酸废水中,硫酸废水中的初始硫酸质量浓度为15%;得到酸性废石膏沉淀物和硫化氢气体;待反应结束,pH为6.5;

[0092] 之后,向反应体系中加入一定量的碳质还原材料,调节反应体系中碳与钙的摩尔质量比达到4:1,使碳质材料和所述酸性废石膏沉淀物在硫酸废水中混合均匀后,将硫酸废水进行板框压滤后,得到酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物,其中板框压滤的操作压力为0.3Mpa。

[0093] (5)将硫化氢气体通入有机相催化氧化反应器,在有机脱硫剂的催化氧化作用下制得粗硫磺,经固液分离、熔融分离、冷却,得到精制硫磺产品,有机脱硫剂再生后循环使用,其中,脱硫剂与硫化氢气体的液气比为20:1,制得的粗硫磺的粒径为50 μ m,熔融分离温度为135 $^{\circ}$ C,硫化氢脱除效率为100%,精制硫磺产品的纯度达到工业硫磺二等品标准。

[0094] (6)将步骤(4)酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物经干燥后按照上述步骤(2)至(5)进行循环,其中混合物干燥后的含水率为2%。

[0095] 在酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,每份酸性废石膏中可得到0.35份硫磺产品。

[0096] 实施例6

[0097] 参照说明书附图2,一种酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,其特征在于,包括以下步骤:

[0098] (1) 分别将酸性废石膏和碳质材料进行干燥,干燥后,酸性废石膏含水率为5%,碳质材料的含水率为3%,并按照碳质材料的碳与酸性废石膏的钙的摩尔质量比5:1进行混合。

[0099] 其中,碳质材料选择活性炭与含碳废渣的混合,碳质材料中的单质碳含量的质量分数 ω (C)为85%;酸性废石膏为工业酸性废石膏或由步骤(4)产生的酸性废石膏沉淀物中的一种或两种混合,所述酸性废石膏中的硫酸钙含量的质量分数 ω (CaSO₄)为80%;

[0100] (2) 将酸性废石膏和碳质材料的混合物进行球磨、筛分后制得生料,生料的粒径为80目。

[0101] (3) 将生料喂入热裂解炉进行热裂解,得到固体熟料;高温热裂解炉的热裂解条件为氧气浓度为0.4%,反应温度750℃,反应时间1h;固体熟料中硫化钙含量的质量分数 ω (CaS)为60%。

[0102] (4) 将固体熟料投入到初始pH为1.6的硫酸废水中,硫酸废水中的初始硫酸质量浓度为20%;得到酸性废石膏沉淀物和硫化氢气体;待反应结束;向硫酸废水中加入石灰乳,调节硫酸废水的pH至8.0,此时石灰乳与硫酸废水反应继续生成酸性废石膏;

[0103] 之后向反应体系中加入一定量的碳质还原材料,调节反应体系中碳与钙的摩尔质量比达到5:1,使碳质材料和所述酸性废石膏沉淀物在硫酸废水中混合均匀后,将硫酸废水进行板框压滤后,得到酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物,其中板框压滤的操作压力为1.6Mpa。

[0104] (5) 将硫化氢气体通入有机相催化氧化反应器,在有机脱硫剂的催化氧化作用下制得粗硫磺,经固液分离、熔融分离、冷却,得到精制硫磺产品,有机脱硫剂再生后循环使用,其中,脱硫剂与硫化氢气体的液气比为22:1,制得的粗硫磺的粒径为25 μ m,熔融分离温度为130℃,硫化氢脱除效率为100%,精制硫磺产品的纯度达到工业硫磺二等品标准。

[0105] (6) 将步骤(4)酸性废石膏沉淀物与碳质材料的混合物经干燥后按照上述步骤(2)至(5)进行循环,混合物干燥后的含水率为3%。

[0106] 在酸性废石膏综合处理与循环利用的工艺,每份酸性废石膏中可得到0.4份硫磺产品。

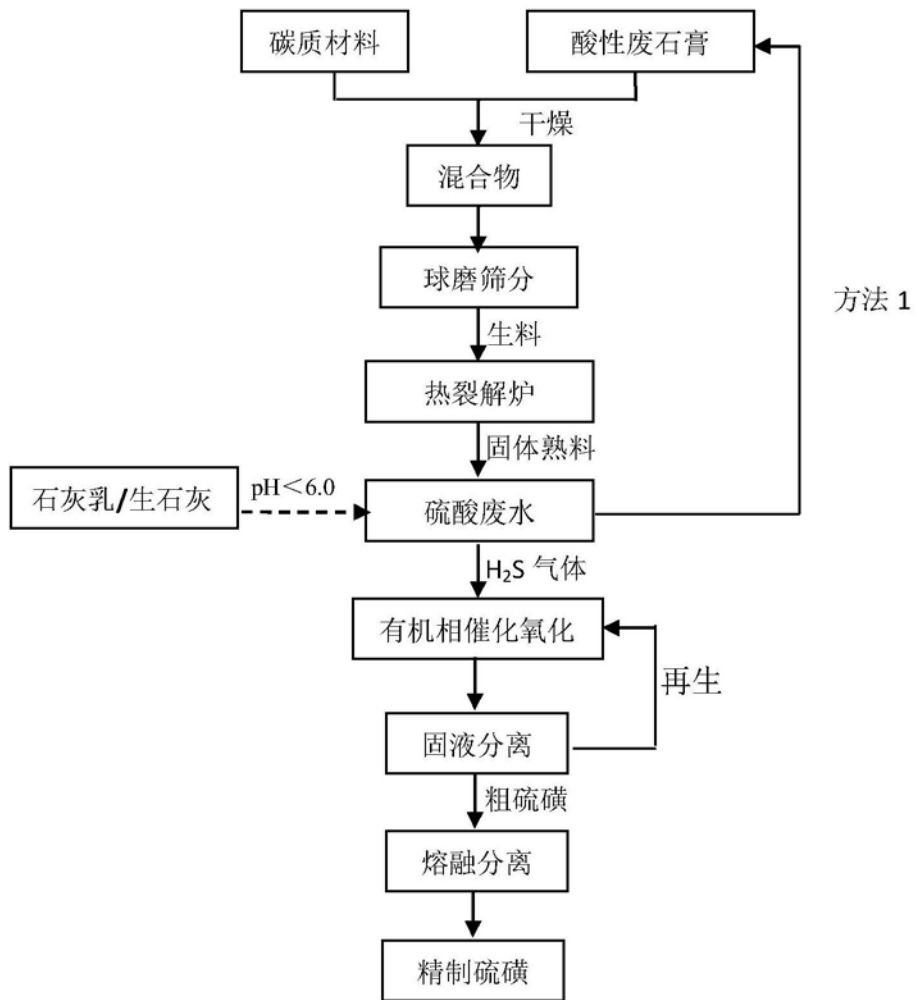


图1

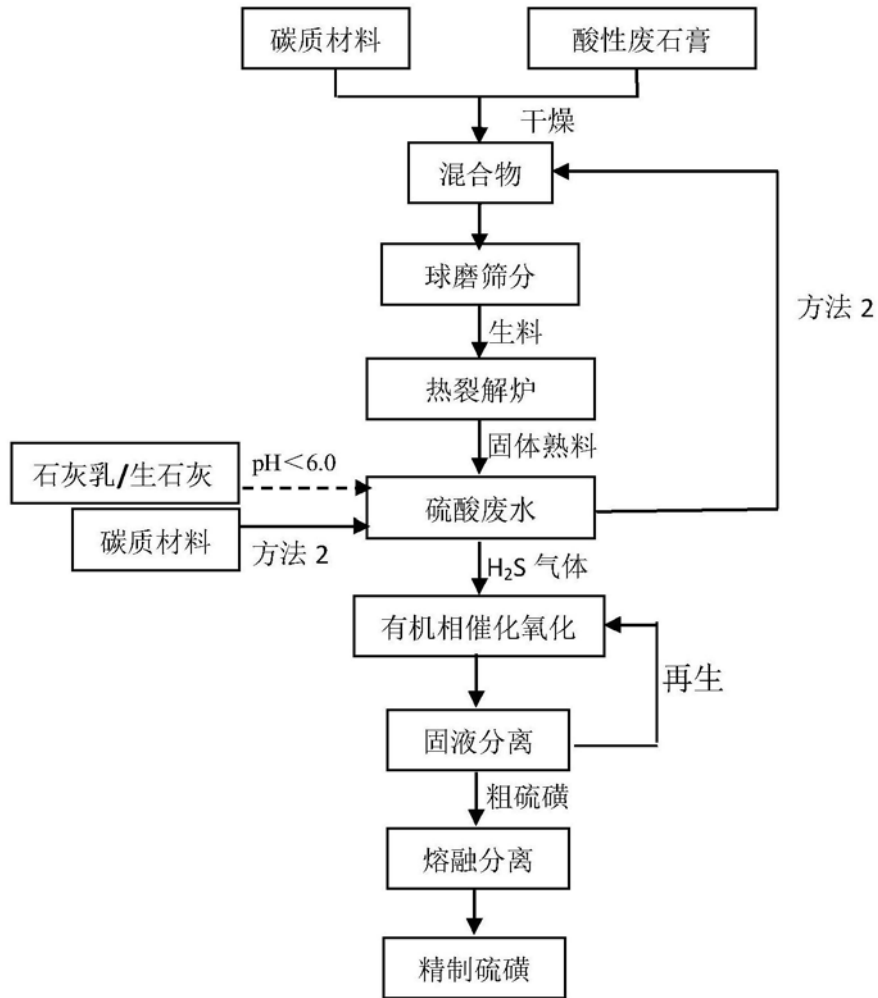


图2