



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109928415 B

(45)授权公告日 2020.07.07

(21)申请号 201910248756.0

C01B 17/02(2006.01)

(22)申请日 2019.03.29

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 102838154 A,2012.12.26

申请公布号 CN 109928415 A

CN 106745145 A,2017.05.31

CN 101239706 A,2008.08.13

(43)申请公布日 2019.06.25

高美琪等.煤气化过程中钙催化作用的研究进展.《化工进展》.2015,第34卷(第3期),第715-719页.

(73)专利权人 山东大学

地址 250061 山东省济南市历下区经十路17923号

审查员 李召

(72)发明人 马春元 夏霄 张立强 崔琳

王涛 赵希强 李军 冯太

(74)专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司

37221

代理人 郑平

(51)Int.Cl.

C01F 11/18(2006.01)

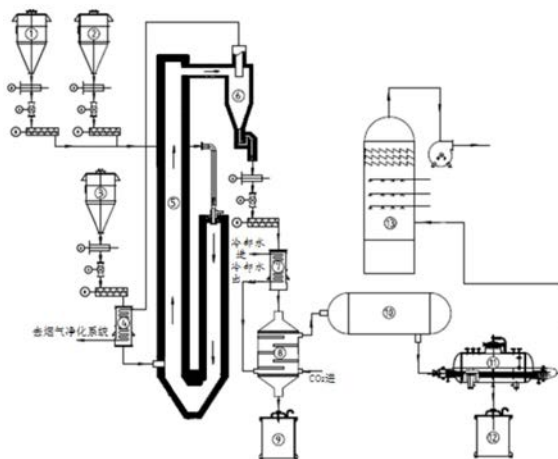
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统及方法

(57)摘要

本发明涉及一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统及方法,包括:煤气化-煅烧U型炉、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器、克劳斯反应器,煤气化-煅烧U型炉的右侧煤气化段分别与钙基物质储仓、煤粉储仓相连,所述煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段与石膏储仓相连,所述煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段顶端与高温分离器相连,所述高温分离器底部与硫化钙-氧化钙冷却器、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器、碳酸钙储仓依次相连,所述H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器还与克劳斯反应器相连,所述克劳斯反应器与硫磺回收装置、硫磺储仓依次相连,所述硫磺回收装置还与烟气净化系统相连。将难以处理的工业副产石膏制备硫磺,同时副产碳酸钙粉末,副产物碳酸钙粉末可代替石灰石作为脱硫脱硝剂循环利用,也可以作为煤气化工艺的催化剂。



1. 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统,其特征在于,包括:煤气化-煅烧U型炉、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器、克劳斯反应器,所述煤气化-煅烧U型炉的右侧煤气化段分别与钙基物质储仓、煤粉储仓相连,所述煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段与石膏储仓相连,所述煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段顶端与高温分离器相连,所述高温分离器底部与硫化钙-氧化钙冷却器、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器、碳酸钙储仓依次相连,所述H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器还与克劳斯反应器相连,所述克劳斯反应器与硫磺回收装置、硫磺储仓依次相连,所述硫磺回收装置还与烟气净化系统相连;所述硫化钙-氧化钙冷却器冷却水的出口端与H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器的进水口相连。

2. 如权利要求1所述的系统,其特征在于,所述煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段与石膏储仓之间还设置有石膏预热器。

3. 如权利要求2所述的系统,其特征在于,所述石膏预热器与高温分离器顶端的气体出口相连。

4. 如权利要求1所述的系统,其特征在于,所述钙基物质储仓出口、煤粉储仓出口、石膏储仓出口、高温分离器下部出口管道处设锁气给料机。

5. 一种在权利要求1-4任一项所述的系统中进行的石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的方法,其特征在于,包括:

煤粉在钙基物质的存在下,在400℃-1100℃发生煤气化反应生成高值煤气和氧化钙粉末;高值煤气与无水石膏在700℃-1000℃发生气固反应生成硫化钙粉末和高温烟气;

硫化钙粉末及氧化钙粉末经冷却后,与水/水蒸汽和二氧化碳气体在20℃-100℃反应生成碳酸钙粉末和硫化氢气体;

部分硫化氢气体先在高于900℃的温度下氧化为二氧化硫,生成的二氧化硫再与剩余的硫化氢气体在催化剂存在下,在低于425℃温度范围内生成单质硫蒸汽,回收,得硫磺。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述高值煤气,温度1000℃-1500℃,主要成分包括:N<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>,为自制煤气、工业煤气、高炉煤气或单一成分的还原性气体。

7. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述钙基物质为钙基盐、碱金属-碱土金属氧化物、碱金属-碱土金属盐或碱金属-碱土金属碱。

8. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述高温烟气,温度700℃-1000℃,主要成分包括:N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O。

9. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述石膏,粒径60μm-3mm,主要成分包括二水硫酸钙,为湿法脱硫石膏、半干法脱硫石膏、天然石膏或磷石膏的至少一种。

## 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统及方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于固废资源化利用领域,特别是涉及一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的工艺及方法。

### 背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 目前我国工业副产石膏产生量约1.18亿吨,综合利用率仅为38%。其中,脱硫石膏约4300万吨,综合利用率约56%;磷石膏约5000万吨,综合利用率约20%;其他副产石膏约2500万吨,综合利用率约40%。目前工业副产石膏累积堆存量已超过3亿吨,其中,脱硫石膏5000万吨以上,磷石膏2亿吨以上。工业副产石膏大量堆存,既占用土地,又浪费资源,含有的酸性及其他有害物质容易对周边环境造成污染,已经成为制约我国燃煤机组烟气脱硫和磷肥企业可持续发展的重要因素。

[0004] 工业副产石膏资源循环利用项目完全符合国家环境保护及循环经济产业政策总体方向,但由于受技术、标准、政策、地域、市场成本等因素影响,特别是该项目涉及到需化工、材料、机械制造、自动化控制、建材制品、工业设计等众多学科、行业的有机结合,故该项目发展相对迟缓。

[0005] 目前全球工业副产石膏利用总量较少,且90%处低端、低附加值利用。美国、欧洲磷石膏利用率普遍低于10%,绝大多数堆存。现全球磷石膏堆存量约60亿吨,且每年平均新增量达1.5亿吨。脱硫石膏利用率相对于磷石膏而言要大的多,欧洲和中国基本保持在50%左右,绝大多数用于石膏板等基础建材。虽日本在磷石膏和脱硫石膏方面的利用率均达90%以上(日本国内严重缺乏天然石膏资源),但量相对较少,且也是处在建材等低端低科技含量领域。

[0006] 另一方面,发明人发现:我国硫磺资源短缺,每年需要从国外进口大量硫磺,硫磺作为不可或缺的化工原料之一,大量依靠进口不仅会影响到国内硫磺市场稳定,同时对于国家安全也是一种潜在的威胁。目前我国烟气硫资源化利用技术,大多数是用来制备硫酸,但是由于硫酸的储存和运输困难,只能点对点供应,极大地限制了硫资源的应用范围。

### 发明内容

[0007] 为了克服上述问题,本发明结合煤气化工艺、硫酸钙还原焙烧工艺、硫化钙-氧化钙 $H_2O-CO_2$ 处理技术以及克劳斯法回收硫磺工艺,提出一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的工艺及方法,并设计与之相应的装置。煤粉在钙基物质催化作用下,在 $400^{\circ}C-1100^{\circ}C$ 温度范围内发生煤气化反应,主要反应产物为高值煤气( $CO$ 、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2O$ 等);硫酸钙与还原性气体在 $700^{\circ}C-1000^{\circ}C$ 发生反应生成硫化钙;生成的硫化钙与水/水蒸汽和二氧化碳在 $20^{\circ}C-100^{\circ}C$ 以下可反应生成碳酸钙粉末和硫化氢气体;通过克劳斯工艺将 $1/3$ 的 $H_2S$ 在高于 $900^{\circ}C$ 的温

度下氧化为 $\text{SO}_2$ ，然后与剩余的 $2/3$ 的 $\text{H}_2\text{S}$ 在催化剂(五氧化二钒)催化作用下，在低于 $425^\circ\text{C}$ 温度范围内生成单质硫蒸汽；单质硫蒸汽通过硫磺收集装置回收得到硫磺；反应生成的碳酸钙粉末可代替石灰石作为湿法、半干法、干法脱硫脱硝的脱硫脱硝剂，也可以作为煤气化工艺的催化剂，该工艺可实现工业副产石膏的资源化多功能利用。

[0008] 为实现上述技术目的，本发明采用的技术方案如下：

[0009] 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统，包括：煤气化-煅烧U型炉、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器、克劳斯反应器，所述煤气化-煅烧U型炉的右侧煤气化段分别与钙基物质储仓、煤粉储仓相连，所述煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段与石膏储仓相连，所述煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段顶端与高温分离器相连，所述高温分离器底部与硫化钙-氧化钙冷却器、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器、碳酸钙储仓依次相连，所述 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器还与克劳斯反应器相连，所述克劳斯反应器与硫磺回收装置、硫磺储仓依次相连，所述硫磺回收装置还与烟气净化系统相连。

[0010] 与目前的石膏煅烧工艺相比，本申请利用煤气化生成的高值煤气还原硫酸钙制备硫化钙，进而制备硫磺，副产碳酸钙，不仅有效地降低了设备能耗、而且提高了原料利用率；同时，在煤气化过程，还引入钙基物质作为催化剂，以降低了煤气化能耗，且温度的降低还防止了氧化钙的过烧，提高氧化钙的活性，保证了后续反应的效率。另一方面，还可以将上述装置与臭氧脱硝联用，使脱硝生成的难以处理硝酸钙溶液转换为催化煤气化的钙基物质，实现资源化利用、避免二次污染环境。

[0011] 在一些实施例中，所述煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段与石膏储仓之间还设置有石膏预热器。由于石膏粉末的主要成分是二水硫酸钙，难以直接煅烧。因此，本申请通过石膏预热器将石膏中的自由水和结晶水一同去除，以提高石膏的煅烧效率，排除水汽的干扰。

[0012] 在一些实施例中，所述石膏预热器与高温分离器顶端的气体出口相连。石膏还原煅烧生成的高温烟气(烟气温度 $700^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$ )经过高温分离器分离后用于预热石膏，不仅提高了石膏的煅烧效率，还实现了高温热源的回用，降低了设备能耗。

[0013] 在一些实施例中，所述硫化钙-氧化钙冷却器冷却水的出口端与 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器的进水口相连。在硫化钙-氧化钙冷却器中，硫化钙粉末及氧化钙粉末的温度由 $700^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$ 降温至 $20^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ ，而冷却水的温度由常温升温至 $20^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ ，而后续硫化钙粉末及氧化钙粉末、与水/水蒸汽和二氧化碳气体的反应温度也为 $20^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ ，因此，本申请中将所述硫化钙-氧化钙冷却器的冷却水直接转用于 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器，提高了原料和能源利用率。

[0014] 在一些实施例中，所述钙基物质储仓出口、煤粉储仓出口、石膏储仓出口、高温分离器下部出口管道处设锁气给料机，以精确控制输料量，并保证系统的密封性。

[0015] 本发明还提供了一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的方法，包括：

[0016] 煤粉在钙基物质的存在下，在 $400^\circ\text{C}-1100^\circ\text{C}$ 发生煤气化反应生成高值煤气和氧化钙粉末；

[0017] 高值煤气与无水石膏在 $700^\circ\text{C}-1000^\circ\text{C}$ 发生气固反应生成硫化钙粉末和高温烟气；

[0018] 硫化钙粉末及氧化钙粉末经冷却后，与水/水蒸汽和二氧化碳气体在 $20^\circ\text{C}-100^\circ\text{C}$ 反应生成碳酸钙粉末和硫化氢气体；

[0019] 部分硫化氢气体先在高于 $900^\circ\text{C}$ 的温度下氧化为二氧化硫，生成的二氧化硫再与剩余的硫化氢气体在催化剂存在下，在低于 $425^\circ\text{C}$ 温度范围内生成单质硫蒸汽，回收，得硫磺。

[0020] 煤粉在700℃-1500℃环境下发生煤气化反应,其主要反应产物为高值煤气(CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O等),但是加入钙的氧化物、钙基盐和钙基碱后,钙基物质对煤气化过程具有催化作用,不仅可以改善煤气产品的品质(提高煤气中CO浓度及热值),同时大大降低了煤气化反应温度,反应温度由原来的700℃-1500℃降低至400℃-1100℃;工业副产石膏的主要成分是硫酸钙,硫酸钙的自身分解温度为1350℃-1400℃之间,但加入碳材料、还原性气体(CO、H<sub>2</sub>、S<sub>2</sub>等)等还原性物质后,硫酸钙分解路径发生改变,硫酸钙与还原性物质在600℃-1000℃发生反应生成硫化钙;硫化钙与水/水蒸汽和二氧化碳在20℃-100℃以下可反应生成碳酸钙粉末和硫化氢气体;克劳斯硫磺回收工艺,第一阶段是1/3的H<sub>2</sub>S氧化为SO<sub>2</sub>的自由火焰氧化反应(高温放热反应或燃烧反应),反应温度大于900℃,第二阶段是余下的2/3的H<sub>2</sub>S在催化剂(五氧化二钒)上与反应炉中生成的SO<sub>2</sub>反应(中等放热的催化反应),反应温度小于425℃,反应生成单质硫蒸汽;含有单质硫蒸汽的尾气通过硫磺回收装置回收得到硫磺,得到的硫磺储存在硫磺储罐中,经成型后即成为硫磺产品。

[0021] 在一些实施例中,所述钙基物质为钙基盐、碱金属-碱土金属氧化物、碱金属-碱土金属盐或碱金属-碱土金属碱。

[0022] 在一些实施例中,所述高值煤气,温度1000℃-1500℃,主要成分包括:N<sub>2</sub>、CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>,为自制煤气、工业煤气、高炉煤气或单一成分的还原性气体。

[0023] 在一些实施例中,所述高温烟气,温度700℃-1000℃,主要成分包括:N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O。

[0024] 在一些实施例中,所述石膏,粒径60μm-3mm,主要成分包括二水硫酸钙,为湿法脱硫石膏、半干法脱硫石膏、天然石膏或磷石膏的至少一种。

[0025] 本发明的有益效果在于:

[0026] 本发明提出的一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的工艺及方法。根据钙基物质催化煤气化反应产生高值煤气、硫酸钙高温下与还原性物质反应生成硫化钙,硫化钙、氧化钙与水/水蒸汽和二氧化碳在一定条件下生成碳酸钙粉末和硫化氢气体,硫化氢气体可以通过成熟的克劳斯工艺回收得到高品质硫磺等工艺,利用煤气化-煅烧U型炉、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器、高温分离器、克劳斯反应器、硫磺回收装置以及各种换热器等,通过精确控制各反应条件,将难以处理的工业副产石膏制备硫磺,同时副产碳酸钙粉末,副产物碳酸钙粉末可代替石灰石作为脱硫脱硝剂循环利用,也可以作为煤气化工艺的催化剂。该工艺的有益效果为:

[0027] 1、该工艺不需要精确控制还原性气体中还原性物质的浓度,且还原性物质的浓度越高,石膏煅烧反应速率越快,且煅烧产物中硫化钙的质量分数越高,系统控制、运行方便;

[0028] 2、该工艺相对于其他石膏煅烧工艺来说,煅烧温度降低了400℃左右,且通过热力学计算可知,石膏在还原性气氛下煅烧成硫化钙的反应为放热反应,可自身维持反应所需温度,极大的降低了系统能耗,提高了经济性;

[0029] 3、该工艺将难以处理的工业副产石膏资源化利用生产高价值硫磺和碳酸钙粉末,碳酸钙粉末可代替石灰石作为脱硫脱硝剂,也可以作为煤气化工艺的催化剂,硫磺作为重要的工业原料,均具有极高的利用价值;

[0030] 4、相比较其他硫磺回收工艺,该工艺采用克劳斯硫磺回收工艺,技术工艺更加成熟,系统稳定性高;

[0031] 5、此工艺可以结合臭氧脱硝工艺,将脱硝生成的难以处理硝酸钙溶液干燥后作为一种钙基物质,用来催化煤气化过程,使其资源化利用,防止对环境造成二次污染;

[0032] 6、煤气化过程中,由于添加了钙基物质作为催化剂,其反应温度由原来的700℃-1500℃降低到了400℃-1100℃,温度的降低不仅降低了煤气化过程的能耗,同时,温度的降低可以防止氧化钙的过烧,提高氧化钙的活性,有利于氧化钙后续性能的提高;

[0033] 该工艺不仅为目前难以处理的工业副产石膏提供了全新的可持续的无污染的处理方式,实现了石膏的资源化利用,同时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,副产物碳酸钙粉末可以代替石灰石作为脱硫脱硝剂,减少了对天然石灰石的开采,保护了生态环境,因此,该工艺具有广阔的市场前景。

### 附图说明

[0034] 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。

[0035] 图1为一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的工艺及方法系统图。其中,1.钙基物质储仓、2.煤粉储仓、3.石膏储仓、4.石膏预热器、5.煤气化-煅烧U型炉、6.高温分离器、7.硫化钙-氧化钙冷却器、8.H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器、9.碳酸钙储仓、10.克劳斯反应器、11.硫磺回收装置、12.硫磺储仓、13.烟气净化装置。

### 具体实施方式

[0036] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明,本申请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。

[0037] 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。

[0038] 正如背景技术所介绍的,针对目前石膏利用率低、硫磺资源短缺的问题。因此,本发明提出一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的工艺及方法,主要包括:

[0039] 煤粉储存在煤粉储仓中,通过给料机精确控制给料量输送至煤气化-煅烧U型炉右侧煤气化段;钙基物质储存在钙基物质储仓中,通过给料机精确控制给料量与煤粉混合后输送至煤气化-煅烧U型炉右侧煤气化段;煤粉在钙基物质的催化作用下,在400℃-1100℃温度环境范围内发生煤气化反应生成高值煤气和氧化钙粉末;高值煤气携带氧化钙粉末通过煤气化-煅烧U型炉底部进入左侧煅烧段,为石膏煅烧提供还原性气氛和反应所需热量;石膏粉末(主要成分是二水硫酸钙)储存在石膏储仓中,通过给料机精确控制给料量输送至石膏预热器中进行干燥、预热,由常温加热至400℃-900℃,同时将石膏中的自由水和结晶水一同去除,加热介质为石膏还原煅烧生成的高温烟气(烟气温度700℃-1000℃),干燥预热后的无水石膏输送至煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段;预热后无水石膏(主要成分为硫酸钙)与高值煤气在煤气化-煅烧U型炉左侧煅烧段中混合加热至700℃-1000℃温度范围内发生气固反应,通过精确控制反应条件(即:控制高值煤气中有效还原性物质浓度高于2%,本申请研究发现:煤气中还原性物质浓度越高,反应速率越快、反应时间越短),生成硫化钙粉末和高温烟气;高温烟气携带硫化钙粉末和煤气化产生的氧化钙粉末进入高温分离器

进行气固分离,分离出的高温烟气作为高温热源去预热、干燥石膏预热器中的石膏粉末,降温后烟气温度约为 $50^{\circ}\text{C}$ - $350^{\circ}\text{C}$ 进入其他余热利用系统或直接进入烟气净化系统;高温分离器分离出的硫化钙粉末以及氧化钙粉末输送至硫化钙-氧化钙冷却器,硫化钙粉末及氧化钙粉末由 $700^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ 降温至 $20^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$ ,冷却介质为冷却水,冷却水由常温升温至 $20^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$ ;冷却后的硫化钙粉末及氧化钙粉末输送至 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器,同时在 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器中通入 $20^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$ 的水/水蒸汽和二氧化碳气体, $20^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$ 的水/水蒸汽来自硫化钙-氧化钙冷却器中升温后的冷却水,硫化钙粉末及氧化钙粉末与水/水蒸汽和二氧化碳气体在 $20^{\circ}\text{C}$ - $100^{\circ}\text{C}$ 温度范围内反应生成碳酸钙粉末和硫化氢气体;碳酸钙粉末输送至碳酸钙储仓中储存,作为脱硫脱硝剂循环利用; $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器中产生的 $\text{H}_2\text{S}$ 气体输送至克劳斯反应器,在克劳斯反应器中首先将 $1/3$ 的 $\text{H}_2\text{S}$ 在高于 $900^{\circ}\text{C}$ 的温度下氧化为 $\text{SO}_2$ ,然后与剩余的 $2/3$ 的 $\text{H}_2\text{S}$ 在催化剂(五氧化二钒)催化作用下,在低于 $425^{\circ}\text{C}$ 温度范围内生成单质硫蒸汽;含有单质硫蒸汽的尾气进入硫磺回收装置回收得到硫磺,得到的硫磺储存在硫磺储仓中;回收完硫磺的尾气进入烟气净化系统净化后排空。

[0040] 所述钙基物质,粒径 $60\mu\text{m}$ - $1\text{cm}$ ,可以为氧化钙、氢氧化钙以及各类钙基盐等多种钙基物质;单独针对煤气化工艺,所述钙基物质催化剂可以扩展为所有碱金属-碱土金属氧化物、碱金属-碱土金属盐及碱金属-碱土金属碱等碱金属-碱土金属物质;

[0041] 所述石膏,粒径 $60\mu\text{m}$ - $3\text{mm}$ ,主要成分是二水硫酸钙,可以是湿法脱硫石膏、半干法脱硫石膏、天然石膏与磷石膏等多种硫酸钙产品;

[0042] 所述无水石膏,粒径 $60\mu\text{m}$ - $3\text{mm}$ ,主要成分是硫酸钙,同时含有氧化钙、碳酸钙、亚硫酸钙等杂质;

[0043] 所述煤气化-煅烧U型炉,可以为气流床、流化床、沸腾床、鼓泡床、喷动床、沉降床等多种炉型;

[0044] 所述高值煤气,温度 $1000^{\circ}\text{C}$ - $1500^{\circ}\text{C}$ ,主要成分为 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$ 等,可以为自制煤气,也可以是工业煤气和高炉煤气等,也可以为单一成分的还原性气体;

[0045] 所述高温烟气,温度 $700^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ ,主要成分为 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等;

[0046] 所述给料机,可以为螺旋给料机、锁气给料机等多种给料形式;

[0047] 所述 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器,可以为气流床、流化床、沸腾床、鼓泡床、喷动床、沉降床、移动床、固定床等多种形式;

[0048] 所述高温分离器,可以为高温旋风分离器、高温轴流分离器、高温旋流子分离器等多种形式的分离器;

[0049] 所述硫磺回收装置为硫磺冷凝器或硫蒸气液化装置。

[0050] 上述气体输送过程由引风机或送风机提供输送动力;

[0051] 钙基物质储仓出口、煤粉储仓出口、石膏储仓出口、高温分离器下部出口管道处设锁气给料机,精确控制输料量的同时保证系统的密封性;

[0052] 经克劳斯反应器及硫磺回收装置回收得到的硫磺纯度达到 $99.7\%$ 以上,符合工业硫磺一等品标准。

[0053] 实施例1:

[0054] 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统,包括:煤气化-煅烧U型炉5、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 处理器8、克劳斯反应10器,所述煤气化-煅烧U型炉5的右侧煤气化段分别与钙基物质储仓1、煤

粉储仓2相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段与石膏储仓3相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段顶端与高温分离器6相连,所述高温分离器6底部与硫化钙-氧化钙冷却器7、 $H_2O-CO_2$ 处理器8、碳酸钙储仓9依次相连,所述 $H_2O-CO_2$ 处理器8还与克劳斯反应器10相连,所述克劳斯反应器10与硫磺回收装置11、硫磺储仓12依次相连,所述硫磺回收装置11还与烟气净化系统13相连。

[0055] 上述系统的运行方法如下:

[0056] 煤粉储存在煤粉储仓2中,通过给料机精确控制给料量输送至煤气化-煅烧U型炉5右侧煤气化段;钙基物质储存在钙基物质储仓1中,通过给料机精确控制给料量与煤粉混合后输送至煤气化-煅烧U型炉5右侧煤气化段;煤粉在钙基物质的催化作用下,在 $400^{\circ}C-1100^{\circ}C$ 温度环境范围内发生煤气化反应生成高值煤气和氧化钙粉末;高值煤气携带氧化钙粉末通过煤气化-煅烧U型炉5底部进入左侧煅烧段,为石膏煅烧提供还原性气氛和反应所需热量;石膏粉末(主要成分是二水硫酸钙)储存在石膏储仓3中,通过给料机精确控制给料量输送至石膏预热器4中进行干燥、预热,由常温加热至 $400^{\circ}C-900^{\circ}C$ ,同时将石膏中的自由水和结晶水一同去除,加热介质为石膏还原煅烧生成的高温烟气(烟气温度 $700^{\circ}C-1000^{\circ}C$ ),干燥预热后的无水石膏输送至煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段;预热后无水石膏(主要成分为硫酸钙)与高值煤气在煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段中混合加热至 $700^{\circ}C-1000^{\circ}C$ 温度范围内发生气固反应,通过精确控制反应条件(即:控制高值煤气中有效还原性物质浓度高于2%,本申请研究发现:煤气中还原性物质浓度越高,反应速率越快、反应时间越短),生成硫化钙粉末和高温烟气;高温烟气携带硫化钙粉末和煤气化产生的氧化钙粉末进入高温分离器6进行气固分离,分离出的高温烟气作为高温热源去预热、干燥石膏预热器4中的石膏粉末,降温后烟气温度约为 $50^{\circ}C-350^{\circ}C$ 进入其他余热利用系统或直接进入烟气净化系统13;高温分离器6分离出的硫化钙粉末以及氧化钙粉末输送至硫化钙-氧化钙冷却器7,硫化钙粉末及氧化钙粉末由 $700^{\circ}C-1000^{\circ}C$ 降温至 $20^{\circ}C-100^{\circ}C$ ,冷却介质为冷却水,冷却水由常温升温至 $20^{\circ}C-100^{\circ}C$ ;冷却后的硫化钙粉末及氧化钙粉末输送至 $H_2O-CO_2$ 处理器8,同时在 $H_2O-CO_2$ 处理器8中通入 $20^{\circ}C-100^{\circ}C$ 的水/水蒸汽和二氧化碳气体, $20^{\circ}C-100^{\circ}C$ 的水/水蒸汽来自硫化钙-氧化钙冷却器7中升温后的冷却水,硫化钙粉末及氧化钙粉末与水/水蒸汽和二氧化碳气体在 $20^{\circ}C-100^{\circ}C$ 温度范围内反应生成碳酸钙粉末和硫化氢气体;碳酸钙粉末输送至碳酸钙储仓8中储存,作为脱硫脱硝剂循环利用; $H_2O-CO_2$ 处理器中产生的 $H_2S$ 气体输送至克劳斯反应器10,在克劳斯反应器10中首先将 $1/3$ 的 $H_2S$ 在高于 $900^{\circ}C$ 的温度下氧化为 $SO_2$ ,然后与剩余的 $2/3$ 的 $H_2S$ 在催化剂(五氧化二钒)催化作用下,在低于 $425^{\circ}C$ 温度范围内生成单质硫蒸汽;含有单质硫蒸汽的尾气进入硫磺回收装置11回收得到硫磺,得到的硫磺储存在硫磺储仓12中;回收完硫磺的尾气进入烟气净化系统13净化后排空。

[0057] 经克劳斯反应器及硫磺回收装置回收得到的硫磺纯度达到99.7%以上,符合工业硫磺一等品标准。

[0058] 实施例2

[0059] 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统,包括:煤气化-煅烧U型炉5、 $H_2O-CO_2$ 处理器8、克劳斯反应10器,所述煤气化-煅烧U型炉5的右侧煤气化段分别与钙基物质储仓1、煤粉储仓2相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段与石膏储仓3相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段顶端与高温分离器6相连,所述高温分离器6底部与硫化钙-氧化钙冷却器7、



H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8、碳酸钙储仓9依次相连,所述H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8还与克劳斯反应器10相连,所述克劳斯反应器10与硫磺回收装置11、硫磺储仓12依次相连,所述硫磺回收装置11还与烟气净化系统13相连。

[0060] 所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段与石膏储仓3之间还设置有石膏预热器4。

[0061] 由于石膏粉末的主要成分是二水硫酸钙,难以直接煅烧。因此,本申请通过石膏预热器4将石膏中的自由水和结晶水一同去除,以提高石膏的煅烧效率,排除水蒸气的干扰。

[0062] 上述系统的运行方法同实施例1。

[0063] 实施例3

[0064] 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统,包括:煤气化-煅烧U型炉5、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8、克劳斯反应10器,所述煤气化-煅烧U型炉5的右侧煤气化段分别与钙基物质储仓1、煤粉储仓2相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段与石膏储仓3相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段顶端与高温分离器6相连,所述高温分离器6底部与硫化钙-氧化钙冷却器7、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8、碳酸钙储仓9依次相连,所述H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8还与克劳斯反应器10相连,所述克劳斯反应器10与硫磺回收装置11、硫磺储仓12依次相连,所述硫磺回收装置11还与烟气净化系统13相连。

[0065] 所述石膏预热器4与高温分离器6顶端的气体出口相连。

[0066] 石膏还原煅烧生成的高温烟气(烟气温度700℃-1000℃)经过高温分离器6分离后用于预热石膏,不仅提高了石膏的煅烧效率,还实现了高温热源的回用,降低了设备能耗。

[0067] 上述系统的运行方法同实施例1。

[0068] 实施例4

[0069] 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统,包括:煤气化-煅烧U型炉5、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8、克劳斯反应10器,所述煤气化-煅烧U型炉5的右侧煤气化段分别与钙基物质储仓1、煤粉储仓2相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段与石膏储仓3相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段顶端与高温分离器6相连,所述高温分离器6底部与硫化钙-氧化钙冷却器7、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8、碳酸钙储仓9依次相连,所述H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8还与克劳斯反应器10相连,所述克劳斯反应器10与硫磺回收装置11、硫磺储仓12依次相连,所述硫磺回收装置11还与烟气净化系统13相连。

[0070] 所述硫化钙-氧化钙冷却器7冷却水的出口端与H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8的进水口相连。

[0071] 在硫化钙-氧化钙冷却器7中,硫化钙粉末及氧化钙粉末的温度由700℃-1000℃降温至20℃-100℃,而冷却水的温度由常温升温至20℃-100℃,而后续硫化钙粉末及氧化钙粉末、与水/水蒸汽和二氧化碳气体的反应温度也为20℃-100℃,因此,本申请中将所述硫化钙-氧化钙冷却器7的冷却水直接转用于H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8。

[0072] 上述系统的运行方法同实施例1。

[0073] 实施例5

[0074] 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的系统,包括:煤气化-煅烧U型炉5、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8、克劳斯反应10器,所述煤气化-煅烧U型炉5的右侧煤气化段分别与钙基物质储仓1、煤粉储仓2相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段与石膏储仓3相连,所述煤气化-煅烧U型炉5左侧煅烧段顶端与高温分离器6相连,所述高温分离器6底部与硫化钙-氧化钙冷却器7、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8、碳酸钙储仓9依次相连,所述H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>处理器8还与克劳斯反应器10相连,所

述克劳斯反应器10与硫磺回收装置11、硫磺储仓12依次相连,所述硫磺回收装置11还与烟气净化系统13相连。

[0075] 所述钙基物质储仓1出口、煤粉储仓2出口、石膏储仓3出口、高温分离器6下部出口管道处设锁气给料机。以精确控制输料量,并保证系统的密封性。

[0076] 上述系统的运行方法同实施例1。

[0077] 实施例6

[0078] 一种石膏煅烧回收碳酸钙和硫磺的方法,包括:

[0079] 煤粉在钙基物质的存在下,在400℃-1100℃发生煤气化反应生成高值煤气和氧化钙粉末;

[0080] 高值煤气与无水石膏在700℃-1000℃发生气固反应生成硫化钙粉末和高温烟气;

[0081] 硫化钙粉末及氧化钙粉末经冷却后,与水/水蒸汽和二氧化碳气体在20℃-100℃反应生成碳酸钙粉末和硫化氢气体;

[0082] 部分硫化氢气体先在高于900℃的温度下氧化为二氧化硫,生成的二氧化硫再与剩余的硫化氢气体在催化剂存在下,在低于425℃温度范围内生成单质硫蒸汽,回收,得硫磺。

[0083] 所述钙基物质为钙基盐、碱金属-碱土金属氧化物、碱金属-碱土金属盐或碱金属-碱土金属碱。

[0084] 所述高值煤气,温度1000℃-1500℃,主要成分包括: $N_2$ 、CO、 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO_2$ ,为自制煤气、工业煤气、高炉煤气或单一成分的还原性气体。

[0085] 所述高温烟气,温度700℃-1000℃,主要成分包括: $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 。

[0086] 所述石膏,粒径60 $\mu m$ -3mm,主要成分包括二水硫酸钙,为湿法脱硫石膏、半干法脱硫石膏、天然石膏或磷石膏的至少一种。

[0087] 最后应该说明的是,以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。上述虽然结合附图对本发明的具体实施方式进行了描述,但并非对本发明保护范围的限制,所属领域技术人员应该明白,在本发明的技术方案的基础上,本领域技术人员不需要付出创造性劳动即可做出的各种修改或变形仍在本发明的保护范围以内。

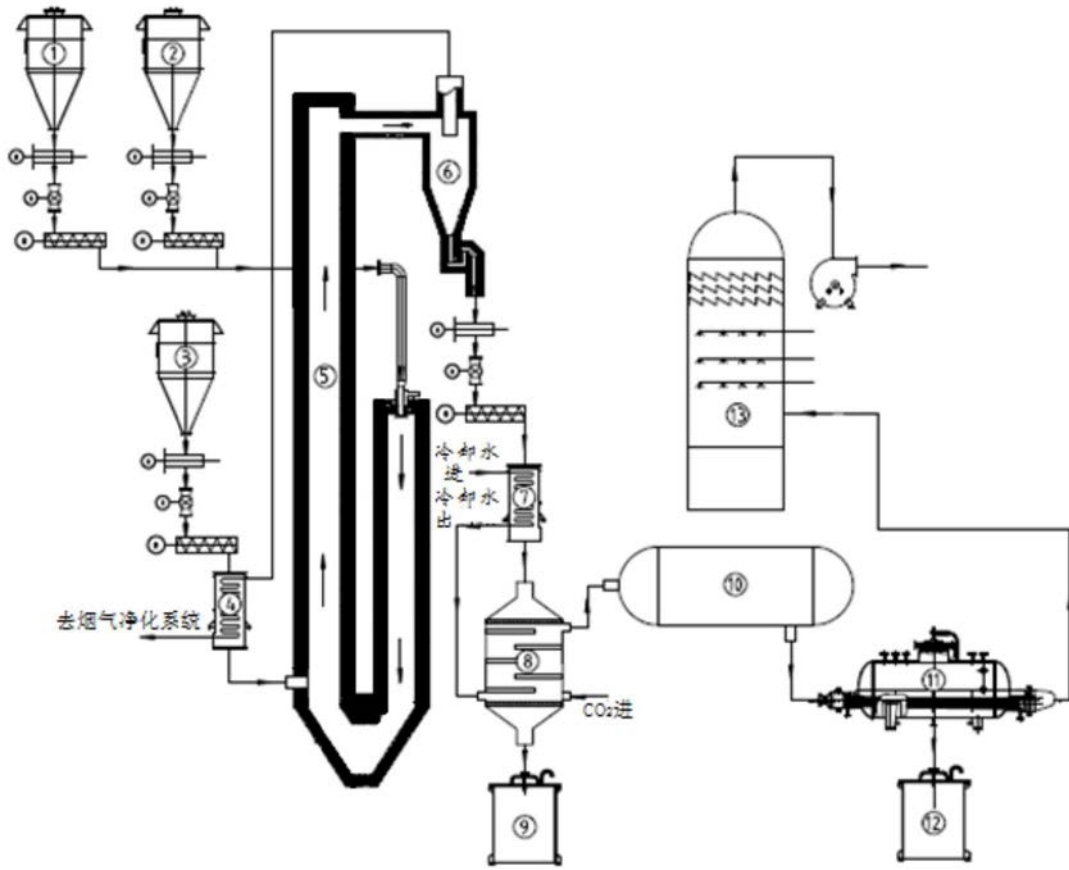


图1