



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102219190 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 19

(21) 申请号 201110097225. X

(22) 申请日 2011. 04. 19

(71) 申请人 武汉工程大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街
693 号

(72) 发明人 杨昌炎 魏云 丁一刚 戢峻

池汝安 吴元欣

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限

公司 42102

代理人 崔友明

(51) Int. Cl.

C01B 17/74 (2006. 01)

C04B 7/24 (2006. 01)

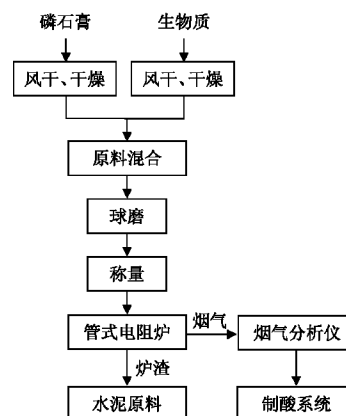
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,包括有以下步骤:1) 磷石膏和生物质经自然风干后干燥,配料,经球磨机研磨,得到混合料,备用;2) 加热高温管式电阻炉至 900℃,将混合料放入高温管式电阻炉中,进行磷石膏催化还原反应,得到的 SO₂ 气体直接作为制备硫酸的原料气,生产硫酸,生成的固体产物 CaO 直接作为水泥原料,生产水泥。本发明的主要优点:1) 生物质的加入,有效地降低了磷石膏的分解温度,降低了能耗;2) 本发明磷石膏的分解率 ≥ 90wt%, 脱硫率 ≥ 85wt%;3) 本发明产生的 SO₂ 气体体积百分含量 ≥ 15%, 可直接作二转二吸制酸工艺的合格原料气;4) 本发明中所使用到的生物质数量巨大,来源广泛。



1. 一种催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,包括有以下步骤:
 - 1) 磷石膏和生物质经自然风干后在 $38 \sim 42^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $1 \sim 2\text{h}$,按质量比 $5 : 1 \sim 4$ 的比例配料,经球磨机研磨至粒径为 $80 \text{目} \sim 160 \text{目}$,得到混合料,备用;
 - 2) 加热高温管式电阻炉至 900°C ,将混合料放入高温管式电阻炉中,控制炉温 $900^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$,进行磷石膏催化还原反应,反应时间为 $60\text{min} \sim 180\text{min}$,得到的 SO_2 气体直接作为制备硫酸的原料气,生产硫酸,生成的固体产物 CaO 直接作为水泥原料,生产水泥。
2. 按权利要求 1 所述的催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,其特征在于所述的磷石膏中硫酸钙质量分数为 $85\% \sim 90\%$ 。
3. 按权利要求 1 或 2 所述的催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,其特征在于所述的生物质为木屑、秸秆、玉米芯或柴草。
4. 按权利要求 3 所述的催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,其特征在于所述的生物质为木屑。
5. 按权利要求 1 或 2 所述的催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,其特征在于所述的高温管式电阻炉的石英管一端封闭,另一端排出二氧化硫和二氧化碳尾气。

一种催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,属于磷化工技术领域。

背景技术

[0002] 磷石膏是湿法磷酸生产过程中排放的工业废渣,其化学组成是二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),并含有少量的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 P_2O_5 和 F^- 等杂质。每生产1吨湿法磷酸约产生4~5吨磷石膏。全世界磷石膏的年排放量超过2.8亿吨,近年来随着我国磷化工行业的迅速发展,磷石膏年排放量逐年增长。每年的磷石膏排放量超过3000万吨,其利用率却很低,我国磷石膏的利用率不足总量的10%。由于未找到有效的磷石膏利用途径,未经处理的磷石膏以堆放为主,不仅占用大量土地资源,污染环境,浪费宝贵的硫资源,而且高额的堆场建设费和维护费用给生产企业带来巨大的经济负担。另外,随着磷复肥工业的高速发展的同时,硫酸的消耗量也必然猛增。我国硫资源匮乏,90%硫磺需要依靠进口。同时随着硫磺需求量的增加,硫磺的价格自2007年初的41美元/吨攀升至2010年10月份的95美元/吨,涨幅超过130%。2009年,我国硫磺累计进口数量12,167,897,361吨,磷复肥工业用于购买硫磺的金额累计达704,508,1890美元,同时将产生7200万吨磷石膏。因此,能否解决好磷石膏的综合利用和硫资源短缺问题将成为磷复肥工业健康快速发展的瓶颈。

[0003] 在发明专利CN1884048A中公开了一种利用高硫煤还原分解磷石膏的方法。先将磷石膏与含硫 $\geq 3\%$ 的高硫煤分别在 $100 \sim 110^\circ\text{C}$ 下烘干 $1.5 \sim 2.0\text{h}$ 至含水量 $\leq 8\text{wt}\%$,然后将干燥过的磷石膏和高硫煤按质量比 $20 : 1 \sim 2$ 混合均匀送入还原分解炉中,控制炉温 $800 \sim 1350^\circ\text{C}$,进行反应 $1.5 \sim 2\text{h}$,可产生体积百分含量 $\geq 15\%$ 的 SO_2 气体,固体产物中CaO含量 $\geq 70\text{wt}\%$,磷石膏分解率 $\geq 95\%$,脱硫率 $\geq 90\%$ 。

[0004] 在发明专利CN101323436A中公开了一种复合还原剂还原分解磷石膏的方法。该方法是将高硫煤与煤矸石按质量比 $0.1 : 1 \sim 10 : 1$ 配成复合还原剂,然后利用尾气将磷石膏和复合还原剂烘干、磨细。然后将磷石膏和复合还原剂按生料中C与S摩尔比为 $0.5 \sim 1.1$ 混匀后送入还原分解炉中,控制炉温在 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$,反应时间 0.5h 。该方法产出的尾气中 SO_2 的体积百分含量为 $10\% \sim 15\%$,固体产物CaO的质量百分数 $\geq 70\%$ 。磷石膏在 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ 的分解率为 $85\% \sim 95\%$,脱硫率为 $80\% \sim 90\%$ 。

[0005] 在发明专利CN101708826A中公开了一种用硫磺还原分解磷石膏的方法。该方法是先将磷石膏放入反应器中并在惰性氛围下,升温至 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ 预热 $10 \sim 30$ 分钟,然后通入摩尔分率为 $10 \sim 50\%$ 的气态硫磺与磷石膏进行还原反应 $1 \sim 2\text{h}$;将所得硫化钙块研磨后再与磷石膏中有效成分 CaSO_4 按摩尔比 $1 \sim 1.5 : 3$ 混合均匀,在非氧化性气氛中、 $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 下焙烧 $0.5 \sim 3\text{h}$,所得固体产物CaO作为水泥熟料用于水泥生产,产生的二氧化硫尾气返回第一工段与第一工段产生的尾气二氧化硫合并, SO_2 的体积百分含量 $\geq 15\%$ 。磷石膏的分解率达到 98% 以上,脱硫率在 95% 以上。

[0006] 在上述磷石膏的催化还原工艺方法中所利用的还原剂高硫煤是煤炭工业中的禁用物,硫磺是我国稀缺资源,它们都是不可再生资源。同时,工艺复杂,磷石膏分解温度较

高。

发明内容

[0007] 本发明所要解决的问题是针对上述现有技术而提出的一种催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,解决目前磷石膏废渣综合利用率低,磷石膏分解温度过高的问题。

[0008] 本发明为解决上述提出的问题所采用解决方案为:一种催化还原磷石膏制硫酸联产水泥的方法,包括有以下步骤:

[0009] 1) 磷石膏和生物质经自然风干后在 38 ~ 42℃ 下干燥 1 ~ 2h,按质量比 5 : 1 ~ 4 的比例配料,经球磨机研磨至粒径为 80 目 ~ 160 目,得到混合料,备用;

[0010] 2) 加热高温管式电阻炉至 900℃,将混合料放入高温管式电阻炉中,控制炉温 900℃ ~ 1200℃,进行磷石膏催化还原反应,反应时间为 60min ~ 180min,得到的 SO₂ 气体直接作为制备硫酸的原料气,生产硫酸,生成的固体产物 CaO 直接作为水泥原料,生产水泥。

[0011] 其中磷石膏的分解率 ≥ 90wt%,脱硫率 ≥ 85wt%,SO₂ 气体体积百分含量 ≥ 15%,固体产物 CaO 产物含量 ≥ 70wt%。

[0012] 按上述方案,所述的磷石膏中硫酸钙质量分数为 85% ~ 90%。

[0013] 按上述方案,所述的生物质为木屑、秸秆、玉米芯或柴草。

[0014] 按上述方案,所述的生物质优选为木屑。

[0015] 按上述方案,所述的高温管式电阻炉的石英管一端封闭,另一端排出二氧化硫和二氧化碳尾气。

[0016] 本发明中,磷石膏中 CaSO₄ 含量 85% ~ 90%,还原分解磷石膏,主要生成 CaO 和 SO₂。研究表明,利用生物质催化还原磷石膏制硫酸的反应中发生的主要反应方程式为:

[0017] 生物质 + O₂ → CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ + 其他烃类 + 焦油 + 焦炭 + 灰分 + HCN + NH₃ + HCl + H₂S + 含硫气体 (1)

[0018]



[0019]



[0020]



[0021]



[0022]



[0023] CaSO₄ · 2H₂O → CaSO₄ + 2H₂O (7)

[0024] CaSO₄ → CaO + SO₂ ↑ + 1/2O₂ ↑ (8)

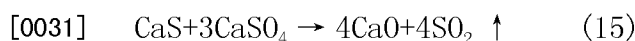
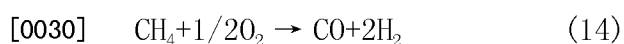
[0025] CaSO₄ + CO → CaO + SO₂ + CO₂ (9)

[0026] CaSO₄ + 4CO → CaS + 4CO₂ (10)

[0027] CaSO₄ + 4H₂ → CaS + 4H₂O (11)

[0028] CaSO₄ + H₂ → CaO + SO₂ + H₂O (12)

[0029] CaSO₄ + 3H₂ → CaO + S + 3H₂O (13)



[0032] 本发明的主要优点：

[0033] 1) 生物质的加入,有效地降低了磷石膏的分解温度,降低了能耗；

[0034] 2) 本发明磷石膏的分解率 $\geq 90\text{wt}\%$,脱硫率 $\geq 85\text{wt}\%$ ；

[0035] 3) 本发明产生的 SO_2 气体体积百分含量 $\geq 15\%$,可直接作二转二吸制酸工艺的合格原料气；

[0036] 4) 本发明中所使用到的生物质数量巨大,来源广泛,属于可再生资源。

附图说明

[0037] 图 1 为本发明工艺流程图。

具体实施方式

[0038] 下面结合实施例对本发明作进一步说明,但不能作为对本发明的限定。

[0039] 实施例 1:如图 1,磷石膏 (CaSO_4 含量为 $90.0\text{wt}\%$)、木屑经自然风干在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥 2h,按质量比 5 : 2 的比例配料,使用球磨机进行研磨混匀,磨细使试样全部过 100 目标标准分样筛。取经磨细混匀的试样 5g 置于石英舟中,备用。加热高温管式电阻炉至 900°C ,将已备好的试样送入高温管式电阻炉中,控制炉温在 900°C ,进行磷石膏催化还原反应,将高温管式电阻炉的石英管一端封闭,另一端排出二氧化硫和二氧化碳尾气,用烟气分析仪在线连续检测炉气中二氧化硫的浓度,直到烟气中检测不到二氧化硫,反应完成,停止加热高温管式电阻炉,反应时间为 120min,烟气中二氧化硫的浓度可达 15.6% 。取出固体产物进行分析计算,磷石膏的分解率为 90.4% ,脱硫率为 88.1% ,得到的 SO_2 气体直接作为制备硫酸的原料气(常规工艺),生产硫酸,生成的固体产物 CaO 直接作为水泥原料,生产水泥(常规工艺)。

[0040] 实施例 2:磷石膏 (CaSO_4 含量为 $88.27\text{wt}\%$)、木屑经自然风干在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥 2h,按质量比 5 : 3 的比例配料,使用球磨机进行研磨混匀,磨细使试样全部过 100 目标标准分样筛。取经磨细混匀的试样 5g 置于石英舟中,备用。加热高温管式电阻炉至 1000°C ,将已备好的试样送入高温管式电阻炉中,控制炉温在 $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$,进行磷石膏催化还原反应,将高温管式电阻炉的石英管一端封闭,另一端排出二氧化硫和二氧化碳尾气,用烟气分析仪在线连续检测炉气中二氧化硫的浓度,直到烟气中检测不到二氧化硫,反应完成,停止加热高温管式电阻炉,反应时间为 90min,烟气中二氧化硫的浓度可达 16% 。取出固体产物进行分析计算,磷石膏的分解率为 94.7% ,脱硫率为 92.5% ,得到的 SO_2 气体直接作为制备硫酸的原料气,生产硫酸,生成的固体产物 CaO 直接作为水泥原料,生产水泥。

[0041] 实施例 3:磷石膏 (CaSO_4 含量为 $89.13\text{wt}\%$)、秸秆经自然风干在 $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥 2h,按质量比 5 : 4 的比例配料,使用球磨机进行研磨混匀,磨细使试样全部过 100 目标标准分样筛。取经磨细混匀的试样 5g 置于石英舟中,备用。加热高温管式电阻炉至 1100°C ,将已备好的试样送入高温管式电阻炉中,控制炉温在 $(1100 \pm 10)^\circ\text{C}$,进行磷石膏催化还原反应,高温管式电阻炉的石英管一端封闭,另一端排出二氧化硫和二氧化碳尾气,用烟气分析仪在线连续检测炉气中二氧化硫的浓度,直到烟气中检测不到二氧化硫,反应完成,停止

加热高温管式电阻炉,反应时间为 60min,烟气中二氧化硫的浓度可达 16.2%。取出固体产物进行分析计算,磷石膏的分解率为 97.3%,脱硫率为 95.9%,得到的 SO₂ 气体直接作为制备硫酸的原料气,生产硫酸,生成的固体产物 CaO 直接作为水泥原料,生产水泥。

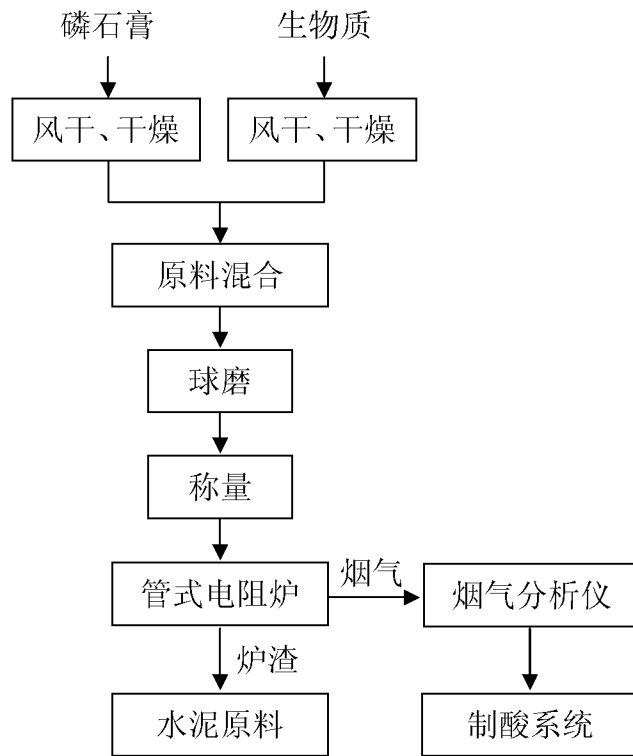


图 1