



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104211028 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310218598. 7

(22) 申请日 2013. 06. 04

(71) 申请人 四川玖长科技有限公司
地址 610041 四川省成都市高新区吉泰五路
118 号凯旋广场 1 号楼

(72) 发明人 侯拥和 王佳宾 王朋生

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所 43008
代理人 杨斌

(51) Int. Cl.
C01B 25/01 (2006. 01)
C01B 25/22 (2006. 01)

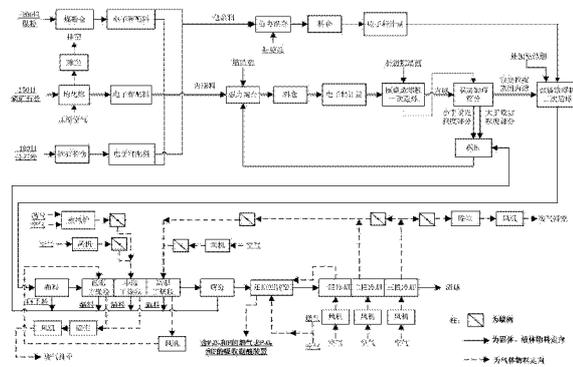
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

用于密法磷酸工艺的复合球团原料及其成型方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用作密法磷酸工艺原料的复合球团,其为外壳包覆内球的核壳形结构,内球由内球料和粘结剂组成,外壳由包裹料和粘结剂组成;内球料主要由碳质还原剂粉、磷矿石粉和硅石粉组成,包裹料主要由碳质还原剂粉和硅石粉组成,内球与外壳通过粘结剂复合成核壳形结构。该复合球团的制备包括内球的制备、包裹料的准备、复合生球的成型以及干燥固结等步骤,具体是将得到的内球进行双层辊式筛分处理,然后送入造球机中,通入包裹料,在包裹处理过程中补加粘结剂,包裹处理完成后得到复合生球;再将复合生球送入干燥机进行干燥固结,最终成型得到复合球团。本发明制得的复合球团配比波动范围更小、质量更稳定、强度更高且性能更好。



1. 一种用作窑法磷酸工艺原料的复合球团,所述复合球团为外壳包覆内球的核壳形结构,其特征在于:所述内球主要由内球料和粘结剂组成,所述外壳主要由包裹料和粘结剂组成;所述内球料主要由碳质还原剂粉、磷矿石粉和硅石粉组成,内球中粘结剂的添加量为内球料质量的 1% ~ 12%;所述包裹料主要由碳质还原剂粉和硅石粉组成,外壳中粘结剂的添加量为包裹料质量的 1% ~ 12%;所述内球与外壳通过粘结剂复合成核壳形结构。

2. 根据权利要求 1 所述的复合球团,其特征在于:所述粘结剂为含腐植酸钠的混合溶液,所述粘结剂中腐植酸钠的质量浓度为 4% ~ 20%,所述粘结剂是由含腐植酸的煤料与氢氧化钠溶液经混合、反应、过滤后制备得到。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的复合球团,其特征在于:所述磷矿石粉是指磨矿后储存于均化库中的磷矿石粉料经压缩空气间断或连续均化后得到的产物,且均化值在 4 以上;所述内球料中, CaO/SiO_2 的摩尔比小于 0.6 或大于 6.5,碳质还原剂粉的配量为还原磷矿石粉中 P_2O_5 理论量的 1.0 ~ 2.0 倍;所述包裹料中碳质还原剂粉和硅石粉的质量比为 1.5 ~ 9 : 1。

4. 一种如权利要求 1 ~ 3 中任一项所述复合球团的成型方法,包括以下步骤:

(1) 内球的制备:将碳质还原剂粉、磷矿石粉和硅石粉按所述配比要求加入一强力混合机或润磨机中,同时按所述添加量添加粘结剂,充分混匀后的混合料通过计量给料设备送入造球机进行造球处理,造球时以滴状和 / 或雾状施加形式补加所述粘结剂,补加量为所述混合料质量的 1% ~ 10%,造球完成后得到内球;

(2) 包裹料的准备:将碳质还原剂粉和硅石粉按所述配比要求加入一强力混合机或润磨机中,同时按所述添加量添加粘结剂,充分混匀后得到包裹料;

(3) 复合生球的成型:将步骤(1)中得到的内球进行双层辊式筛分处理,筛分出符合工艺要求粒度的内球送入另一进行包裹处理的造球机中,同时向该造球机中通入步骤(2)得到的包裹料,在包裹处理过程中以滴状和 / 或雾状施加形式补加所述粘结剂,补加量为所述包裹料质量的 1% ~ 12%,包裹处理完成后得到复合生球;

(4) 干燥固结:将步骤(3)后得到的复合生球送入干燥机进行干燥固结,最终成型得到复合球团。

5. 根据权利要求 4 所述的成型方法,其特征在于,所述粘结剂的制备包括以下步骤:

(1) 原料准备:选用含腐植酸的煤料和烧碱作为原料,将烧碱与水混合、按比例配制成 NaOH 溶液;

(2) 球磨混合:将上述步骤(1)中的煤料和氢氧化钠溶液按 1 : 3 ~ 10 的固液比进行球磨混合;

(3) 合成反应:将上述步骤(2)中的混合料搅拌加热到 40°C ~ 95°C 进行合成反应,反应时间不小于 30min;

(4) 过滤:将上述步骤(3)后的反应产物进行过滤,过滤后得到的滤液即为粘结剂。

6. 根据权利要求 5 所述的成型方法,其特征在于:所述粘结剂的制备步骤(1)中,所述煤料是指腐植酸含量在 20% 以上的风化煤、泥煤和 / 或褐煤。

7. 根据权利要求 5 所述的成型方法,其特征在于:所述粘结剂的制备步骤(1)中,配制得到的氢氧化钠溶液的质量浓度控制在 1% ~ 10%。

8. 根据权利要求 4 ~ 7 中任一项所述的成型方法,其特征在于:所述内球的制备和包

裹料的准备步骤中的强力混合机包括一倾斜旋转的混合桶,混合桶内安装有可旋转式搅拌器,混合时所述混合桶的旋转方向与所述搅拌器的旋转方向相反,使混合桶内的混合料在其中形成紊流达到充分搅拌的效果。

9. 根据权利要求4~7中任一项所述的成型方法,其特征在于:所述内球的制备和复合生球的成型步骤中的造球机均为圆盘式造球机;所述步骤(3)中筛分出的不符合工艺要求粒度的内球均送入轮碾机或润磨机中碾碎,碾碎过程中根据物料湿度要求可选择性补入所述内球料,然后返回到所述步骤(1)的强力混合机或润磨机中形成闭路循环。

10. 根据权利要求4~7中任一项所述的成型方法,其特征在于:所述干燥固结步骤中用到的干燥机为鳞板干燥机,该鳞板干燥机沿复合生球的输送方向共分为低温、中温和高温三个干燥段;

所述低温干燥段通入 $100^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的低温热风由上至下进行抽风或由下至上进行鼓风,使低温热风垂直穿过料层,并对复合生球进行穿流干燥;所述低温热风是源自所述高温干燥段的高温热风出口处排出的废气;

所述中温干燥段通入 $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的中温热风由上至下进行抽风或由下至上进行鼓风,使中温热风垂直穿过料层,并对复合生球进行穿流干燥;

所述高温干燥段通入 $200^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的高温热风由上至下进行抽风或由下至上进行鼓风,使高温热风垂直穿过料层,并对复合生球进行穿流干燥。

用于窑法磷酸工艺的复合球团原料及其成型方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种窑法磷酸工艺(KPA)中的原料及其制备方法,尤其涉及一种窑法磷酸工艺中的复合球团原料及其成型方法。

背景技术

[0002] 目前世界上工业生产磷酸的方法主要有两种。(1)湿法制磷酸:即利用硫酸分解磷矿石得到稀磷酸和以 $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为主体的固体废渣(简称磷石膏),将稀磷酸浓缩得到含磷酸 54% 左右的湿法磷酸。这种工艺的主要缺点:一是要耗用大量的硫酸;二是废渣磷石膏无法得到有效的利用,其中夹带的硫酸、磷酸和可溶性氟化物均溶于水,自然堆放后被雨水冲刷,容易对环境造成严重污染;三是产品磷酸的杂质含量较高,一般只用于生产肥料;四是为保证产品的经济性,必须使用高品位磷矿。(2)热法制磷酸:即首先将磷矿石、硅石、碳质固体还原剂置于一台矿热电炉中,用电短路形成电弧的能量,将炉内温度加热到 1300°C 以上,将磷矿石中的磷以 P_4 形式还原出来,同时碳质固体还原剂被转化为 CO ,将排出矿热炉的 P_4 和 CO 为主的气体用水洗涤降温, P_4 被冷却成固体与气相分离,得到产品黄磷,含 CO 的废气在烟囱出口点火燃烧后排入大气;将得到的 P_4 加热到 80°C 左右,使其变为液相,将其在水化塔中与通入的空气发生氧化燃烧反应,得到磷酸酐 P_2O_5 ,再用水吸收得到磷酸。热法制磷酸的主要缺点:一是要耗费大量的电能;二是排出矿热炉后分离了 P_4 的气体还夹带有大量的氟化物(以 SiF_4 和 HF 存在)和少量未沉淀的气体 P_4 ,这将对大气环境造成严重污染;三是含大量 CO 的气体直接燃烧排空,能源浪费很大;四是为了保证生产的经济性,同样需要使用高品位磷矿石。

[0003] 为了克服电能紧张、硫铁矿资源不足和高品位磷矿石逐年减少对磷酸生产的影响,八十年代初美国 Occidental Research Corporation (ORC) 提出采用 KPA 法,即用回转窑生产磷酸的方法(简称窑法磷酸工艺)(参见 Frederic Ledar and Won C. Park 等, New Process for Technical-Grade Phosphoric Acid, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1985, 24, 688-697),并进行了 0.84m (内) $\times 9.14\text{m}$ 回转窑中试装置的中间试验(参见 US4389384 号美国专利文献)。该方法是将磷矿石、硅石和碳质还原剂(焦粉或煤粉)细磨到 $50\% \sim 85\% - 325$ 目,配加 1% 的膨润土造球,经链式干燥机干燥预热后送入窑头燃烧天然气的回转窑中,球团在窑内还原,控制最高固体温度为 $1400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$,调整球团 CaO/SiO_2 摩尔比为 $0.26 \sim 0.55$,使球团熔点高于球团中磷矿石的碳热还原温度,磷以磷蒸气的形式从球团中还原挥发出来,然后在窑的中部空间被通入的空气氧化成五氧化二磷,氧化放出来的热反过来又供给还原反应,最后将含有五氧化二磷的窑气水化吸收即制得磷酸。

[0004] 上述的窑法磷酸工艺思路显示了一种良好的工业应用前景,因其原理是利用磷矿的碳热还原形成 P_4 气体,将磷矿石中的磷转移到回转窑的气相当中,并利用气固分离原理使磷与料球中的其余固体物质很好的进行分离,转移到回转窑气相中的 P_4 气体可与回转窑气相中的氧发生氧化放热反应生成 P_2O_5 ,放出的热则供给料球中磷矿石的碳热还原(吸热反应),最后将出回转窑的含 P_2O_5 的窑气水化吸收,可获得洁净度远高于湿法磷酸的工业磷酸。

由于回转窑维持磷矿碳热还原温度使用的是初级能源,同时磷矿碳热还原产生的可燃物质 P_4 与 CO 在回转窑内部即可进行燃烧放热反应,补充提供给维持回转窑磷矿碳热还原温度所需能量,这与传统的热法制磷酸工艺相比,其能耗得到大幅度降低。

[0005] 然而,我们的研究表明,上述的窑法磷酸工艺在规模化的工业应用及实践中很难实现,其主要缺陷在于:

1、回转窑是窑体以一定速度(0.5r/min ~ 3r/min)运转的设备,其优点是可以连续对送入窑内的固体物料进行机械翻转、混合,保证窑内固体物料各处受热的均匀性,但反过来窑内固体物料亦须承受物料运动的机械摩擦力,如果物料强度小于受到的机械摩擦力将很容易被破坏。美国 ORC 公司提出的 KPA 工艺基本原理是将磷矿石、硅石和碳质还原剂(焦粉或煤粉)细磨到 50% ~ 85% - 325 目后制成球团,这三种物质必须紧密地共聚一体,才能在混合物中 CaO/SiO_2 摩尔比为 0.26 ~ 0.55 的条件下,实现混合物料在磷矿石的碳热还原温度下不熔化,同时,磷矿的碳还原才能得以顺利进行。但工艺使用的物料球团中配入了还原剂碳,碳在大于 350°C 温度下会与空气中的氧发生快速的氧化反应转变成 CO_2 ,如果采用传统冶金工业球团在链篦机上高温固结的方法($\geq 900^\circ C$),则球团中的还原碳会被全部氧化,入回转窑球团则流失了还原剂,磷的碳热还原反应自然也无法进行,导致工艺失败。如果仅通过添加膨润土作球团粘结剂在 300°C 以下进行干燥脱水,则球团抗压强度仅为 10KN/ 个球左右,落下强度 ≤ 1 次/米;因为膨润土的作用机理主要是利用其物质结构中的层间水来调节球团干燥过程中的水分释放速率,提高球团在干燥过程中的爆裂温度,其本身对提高球团强度并无显著作用。将这种球团送入回转窑后、且在回转窑温度值达到 900°C 温度前,由于承受不住回转窑内料球运动所受到的机械摩擦力,入窑的球团将大量粉化,粉化后组成球团的磷矿粉、硅石粉和碳质还原剂等将分离,粉化后的磷矿粉由于不能与碳质还原剂紧密接触,将导致磷不能被还原。更为严重的是,磷矿粉一旦与硅石粉分开,其熔点将急剧降低到 1250°C 以下,这种粉状磷矿通过回转窑的高温还原区(料层温度为 1300°C 左右)时,将全部由固相变成液相,进而粘附在回转窑窑衬上形成回转窑的高温结圈,阻碍物料在回转窑内的正常运动,使加入回转窑的大部分物料从回转窑加料端溢出回转窑,无法实现磷的高温还原,导致工艺失败。可见,由于入窑原料存在固有缺陷,至今未见上述的 KPA 技术进行过任何工业化、规模化或商业化的应用。

[0006] 2、对于上述配碳磷矿球团的 KPA 工艺而言,在回转窑内料层下部的固体料层区属于还原带,料层上部则是回转窑的气流区,属于氧化带,进料球团从回转窑窑尾加入,依靠其自身重力和回转窑旋转的摩擦力从回转窑的窑头区排出,回转窑燃烧燃料的烧嘴安装在回转窑窑头,产生的燃烧烟气则由窑尾的风机引出,回转窑内维持微负压,气流与物料的运动方向相反。由于在回转窑的还原带(固体料层区)和氧化带(回转窑固体料层上部的气流区)无机械隔离区,因此,暴露在固体料层区表面的料球将与氧化带气流中的 O_2 、 CO_2 发生对流传质;这一方面会使料球中的还原剂碳在料球被气流传热加热到磷矿石碳还原温度前被部分氧化掉,致使料球在回转窑还原带由于碳质还原剂的缺乏,而得不到充分还原;更为严重的是,在回转窑高温区暴露于料层表面的料球,会与窑气中已经还原生成的 P_2O_5 发生进一步的化学反应,生成偏磷酸钙、磷酸钙及其他的偏磷酸盐或磷酸盐,进而导致已被还原到气相中的磷又重新返回料球,并在料球表面形成一层富含 P_2O_5 的白壳,壳层厚度一般在 300 μm ~ 1000 μm ,壳层中 P_2O_5 含量可高达 30% 以上;这样会致使料球转移到气相中的 P_2O_5

不超过 60%，造成磷矿中 P_2O_5 的收率偏低，进而造成矿产资源的浪费及磷酸生产成本的大幅度上升，使上述的 KPA 工艺丧失商业应用和工业推广价值。有研究人员寄望通过料层中挥发出来的气体来隔离回转窑中的还原带与氧化带，但在内径 2m 的回转窑中进行的工业试验表明，球团表面出现富含 P_2O_5 的白壳现象仍是不可避免的。

[0007] 鉴于上述提及的技术缺陷，按照 ORC 公司所提出的 KPA 工艺来生产磷酸，这在规模化的工业应用及实践中还存在很大困难。

[0008] Joseph A. Megy 对 KPA 工艺提出过一些改进的技术方法(参见 US7910080B 号美国专利文献)，即在维持 KPA 基本工艺方法不变的前提下，通过在回转窑筒体的窑头泄料端设置挡料圈以提高回转窑的固体物料填充率，与此同时，通过增大回转窑的直径以减少回转窑内料层的表面积 - 体积比，降低料层物料暴露在固体料层表面的几率，以缩短料球中还原剂碳被回转窑窑气中的 O_2 氧化的时间，减少料球到达回转窑还原带前的还原剂碳的烧损，同时减少回转窑高温区中料球表面磷酸盐或偏磷酸盐的生成。另外，该工艺还通过在入回转窑的物料中加入部分石油焦，以希望利用石油焦中挥发分受热挥发产生的还原性气体，使其覆盖在料层与回转窑气流氧化区之间，以进一步阻止回转窑气流中 O_2 、 P_2O_5 与料球反应的几率，以保证工艺的正常进行。然而，提高回转窑的填充率将使料球在回转窑内承受更大的机械摩擦力，进而将造成料球在回转窑内更大比例的粉化，形成更多的小于磷矿碳热还原温度的低熔点物质，使回转窑高温结圈更加迅速和严重，从而更早造成工艺的失败。而添加少量的石油焦产生的挥发分不足以产生足够的气体，难以在回转窑固体料层与回转窑内气流区之间形成有效的隔离层，若加入量过大，则出回转窑物料中将夹带有大量的燃料，这会导致在后续工艺的渣球冷却机中，剩余燃料将与冷却渣球的空气相遇并迅速燃烧，燃烧放出的大量热量不仅增加了出回转窑高温渣球冷却的难度，而且又大大提高了工艺的生产成本，使工艺的商业化、规模化运用变得不可实现。

[0009] 鉴于上述问题，我们经过反复研究，曾提出过一种克服上述问题的解决方案(参见 CN1026403C、CN1040199C 号中国专利文献)，即采用一种双层复合球团直接还原磷矿石生产磷酸的工艺，具体技术解决方案是：先将磷矿石与配入物料制成球团，在回转窑内，球团中的 P_2O_5 被还原成磷蒸气并挥发，在料层上方，磷蒸气被引入炉内的空气氧化成 P_2O_5 气体，然后在水化装置中被吸收制得磷酸。该技术方案的最大特点在于：配入的物料球团采用双层复合结构，其内层是由磷矿石、硅石(或石灰、石灰石等)和碳质还原剂经磨碎、混匀后造球而成，其外层是在内层球团上再裹上一层含碳量大于 20% 的固体燃料，球团的内、外层配料时添加粘结剂，球团采用干燥固结。球团内层 CaO/SiO_2 摩尔比可以小于 0.6 或大于 6.5，碳质还原剂为还原磷矿石理论量的 1 ~ 3 倍，球团外层固体燃料配量可以为内层球团质量的 5% ~ 25%；球团内、外层添加的粘结剂可以是沥青、腐植酸钠、腐植酸铵、水玻璃、亚硫酸盐纸浆废液、糖浆、木质素磺酸盐中的一种或多种的组合，其添加量为被添加物料重量的 0.2% ~ 15% (干基)。该球团可以采用干燥固结，固结温度为 $80^\circ C \sim 600^\circ C$ ，固结时间为 3min ~ 120min。

[0010] 我们提出的上述方法采用在球团上裹一层含固体碳的耐高温包裹料，包裹时添加粘结剂，以使外层包裹料能良好地附着在内层球团上。将这种双层复合球团经干燥固结后送入回转窑中，在回转窑高温带($1300^\circ C \sim 1400^\circ C$ 左右)可以很好地实现磷矿石的碳热还原。由于在料球表面人为包覆了一层含固体还原剂(碳质物料)的包裹层，该包裹层可将其

内层球团与回转窑料层上部的含 O_2 和 P_2O_5 的气流氧化区进行有效地物理隔离。当这种复合球团在回转窑固体料层中随回转窑的旋转运动上升到回转窑固体料层表面,并与回转窑固体料层上部的含 O_2 和 P_2O_5 的气流氧化区接触发生对流传质时,包裹层中的碳便可与氧化区中的 O_2 发生有限的氧化反应(因在工业大型回转窑中料球暴露在回转窑料层表面的时间较短,反应不完全),使 O_2 不能传递到内层球团,保证了内层球团中的还原剂碳不被回转窑气流中的氧所氧化,使磷矿石中 P_2O_5 的还原过程能进行彻底,实现了工艺过程中磷矿 P_2O_5 的高还原率。另一方面,回转窑料层上部气流氧化区中的 P_2O_5 也不可能与复合球团表层包裹层中的碳反应,因而阻止了在复合球团上形成磷酸盐或偏磷酸盐化合物,消除了原有 KPA 工艺料球上富含 P_2O_5 白壳的生成,确保了工艺可获得较高的 P_2O_5 收率。与此同时,该方法中以固体燃料取代或部分取代了气体或液体燃料,这可进一步降低磷酸的生产成本。

[0011] 此外,我们提出的上述方法中在造球时还加入了有机粘结剂,这可使复合球团在干燥脱水后(低于球团中碳氧化温度),仍可以达到 200kN/个球以上的抗压强度和 10 次/米以上的落下强度,因此,该复合球团可以抵抗在回转窑内受到的机械摩擦力而不被粉碎,克服了原有 KPA 工艺存在的球团强度差等缺陷,也克服了球团中碳在回转窑预热带过早氧化的现象,使复合球团在窑内不出现粉化,进而避免了粉料造成的回转窑高温结圈致使工艺失败,保证了工艺能在设定的条件下顺利进行。

[0012] 然而,在我们后续的研究过程中,又发现了一系列新的技术问题,这其中就有部分技术问题体现在原料的预处理阶段。首先,加有粘结剂的内球料的混合很难均匀,致使各料球的 CaO/SiO_2 摩尔比很难稳定在设定值,偏离设定值的料球在回转窑高温还原区容易出现软熔结圈致使工艺失败;其次,原料预处理阶段选用的粘结剂多为现有粘结剂的简单混合,其粘结效果仍不够理想,粘结剂的粘结性能还不够稳定,这使得制备得到复合球团的力学性能和机械强度也不够稳定;再则,复合球团干燥没有可选的工业设备和合适的干燥方法,球团干燥过程容易出现爆裂,致使复合球团丧失强度,爆裂的复合球团进入回转窑在回转窑高温还原带粉化结圈,使工艺失败。

[0013] 因此,为了使现有的窑法磷酸工艺的生产成本和能耗进一步降低以便于进行工业化、商业化的推广应用,为了能更稳定地进行长周期生产,在原料复合球团的制备阶段还亟待本领域技术人员进行继续的改进和完善。

发明内容

[0014] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种配比波动范围更小、质量更稳定、强度更高的用作窑法磷酸工艺原料的复合球团,并相应提供步骤更为合理、原料利用率更高、更加节能环保、产品性能更好的前述复合球团的制备方法。

[0015] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为一种用作窑法磷酸工艺原料的复合球团,所述复合球团为外壳包覆内球的核壳形结构,所述内球主要由内球料和粘结剂组成,所述外壳主要由包裹料和粘结剂组成;所述内球料主要由碳质还原剂粉、磷矿石粉和硅石粉组成,内球中粘结剂的添加量为内球料质量的 1%~12%;所述包裹料主要由碳质还原剂粉和硅石粉组成,外壳中粘结剂的添加量为包裹料质量的 1%~12%;所述内球与外壳通过所述粘结剂复合成核壳形结构。本发明中的碳质还原剂粉优选为无烟煤、烟煤、焦炭、石油焦中的任何一种或多种。

[0016] 上述的复合球团中, 粘结剂可以为现有 KPA 工艺中采用的各种粘结剂产品, 但作为优选的方案, 本发明中所述粘结剂为含腐植酸钠的混合溶液, 所述粘结剂中腐植酸钠的质量浓度为 4% ~ 20%, 所述粘结剂是由含腐植酸的煤料(优选风化煤、泥煤或褐煤)与氢氧化钠溶液经混合、反应、过滤后制备得到。

[0017] 上述的复合球团中, 优选的, 所述磷矿石粉是指磨矿后储存于均化库中的磷矿石粉料经压缩空气间断或连续均化后得到的产物, 且均化值在 4 以上。更优选的, 所述内球料中, CaO/SiO_2 的摩尔比小于 0.6 或大于 6.5, 碳质还原剂粉的配量为还原磷矿石粉中 P_2O_5 理论量的 1.0 ~ 2.0 倍。更优选的, 所述包裹料中碳质还原剂粉和硅石粉的质量比为 1.5 ~ 9 : 1。

[0018] 作为一个总的技术构思, 本发明还提供一种上述复合球团的成型方法, 包括以下步骤:

(1) 内球的制备: 将碳质还原剂粉、磷矿石粉和硅石粉按所述配比要求加入一强力混合机或润磨机中, 同时按所述添加量添加粘结剂, 充分混匀后的混合料进入混合料仓并通过计量给料设备送入造球机进行造球处理, 造球时以滴状和 / 或雾状施加形式补加所述粘结剂, 补加量为所述混合料质量的 1% ~ 10%, 造球完成后得到内球;

(2) 包裹料的准备: 将碳质还原剂粉和硅石粉按所述配比要求加入一强力混合机或润磨机中, 同时按所述添加量添加粘结剂, 充分混匀后得到包裹料送入包裹料仓;

(3) 复合生球的成型: 将步骤(1)中得到的内球进行双层辊式筛分处理, 筛分出符合工艺要求粒度的内球送入另一进行包裹处理的造球机中, 同时向该造球机中(由电子计量给料装置按与内球料的设定对应比例)通入步骤(2)得到的包裹料, 在包裹处理过程中以滴状和 / 或雾状施加形式补加所述粘结剂, 补加量为所述包裹料质量的 1% ~ 12%, 包裹处理完成后得到复合生球;

(4) 干燥固结: 将步骤(3)后得到的复合生球送入干燥机进行干燥固结, 最终成型得到复合球团。

[0019] 上述复合球团的成型方法中, 优选的, 所述粘结剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 原料准备: 选用含腐植酸的煤料(粒度一般为 -20mm)和烧碱作为原料, 将烧碱与水混合、按比例配制成 NaOH 溶液;

(2) 球磨混合: 将上述步骤(1)中的煤料和氢氧化钠溶液按 1 : 3 ~ 10 的固液比进行球磨混合, 球磨时间一般优选为 5min ~ 120min;

(3) 合成反应: 将上述步骤(2)中的混合料送入带搅拌器的反应槽, 开启搅拌器并加热到 40°C ~ 95°C 进行合成反应, 反应时间不小于 30min (优选 30min ~ 180min);

(4) 过滤: 将上述步骤(3)后的反应产物进行过滤, 过滤后得到的滤液即为粘结剂。

[0020] 上述的成型方法, 所述粘结剂的制备步骤(1)中, 煤料优选是指腐植酸含量在 20% 以上的风化煤、泥煤和 / 或褐煤。

[0021] 上述的成型方法, 所述粘结剂的制备步骤(1)中, 配制得到的氢氧化钠溶液的质量浓度优选控制在 1% ~ 10%。

[0022] 上述的成型方法, 优选的, 所述内球的制备和包裹料的准备步骤中的强力混合机包括一倾斜旋转的混合桶, 混合桶内安装有可旋转式搅拌器, 混合时所述混合桶的旋转方向与所述搅拌器的旋转方向相反, 使混合桶内的混合料在其中形成紊流达到充分搅拌的效

果。

[0023] 上述的成型方法,优选的,所述内球的制备和复合生球的成型步骤中的造球机均为圆盘式造球机;所述步骤(3)中筛分出的不符合工艺要求粒度的内球均送入轮碾机或润磨机中碾碎,碾碎过程中根据物料湿度要求可选择性补入所述内球料,然后返回到所述步骤(1)的强力混合机或润磨机中形成闭路循环。

[0024] 上述的成型方法,优选的,所述干燥固结步骤中用到的干燥机为鳞板干燥机,该鳞板干燥机沿复合生球的输送方向共分为低温、中温和高温三个干燥段;

所述低温干燥段通入 $100^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的低温热风由上至下进行抽风或由下至上进行鼓风,使低温热风垂直穿过料层,并对复合生球进行穿流干燥;所述低温热风是源自所述高温干燥段的高温热风出口处排出的废气;

所述中温干燥段通入 $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的中温热风由上至下进行抽风或由下至上进行鼓风,使中温热风垂直穿过料层,并对复合生球进行穿流干燥;

所述高温干燥段通入 $200^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的高温热风由上至下进行抽风或由下至上进行鼓风,使高温热风垂直穿过料层,并对复合生球进行穿流干燥。

[0025] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

(1) 与现有 KPA 工艺使用的粘结剂相比,本发明中配制的粘结剂不仅成分简单、原料来源广泛、成本低,而且粘结剂的粘结效果好,能够更好地保证复合球团的赋形及机械强度,进一步克服后续工艺的回转窑中粉料结圈的问题;

(2) 与现有 KPA 工艺使用的复合球团相比,本发明中复合球团的制备工艺步骤更加合理、优化,混料更加均匀,复合球团的一致性更容易得到保证,防止复合球团中配料出现波动(复合球团中配料比的波动范围能够精确控制在 5% 以内);

(3) 与现有 KPA 工艺中复合球团的制备相比,本发明复合球团的制备方法更充分地利用了工艺原料,工艺过程中的中间废料全部得到了有效综合利用,进一步提高了 KPA 工艺的经济性和环保性;

(4) 与现有 KPA 工艺中复合球团的制备相比,本发明优选方案中对干燥固结步骤也作了重要改进和完善,首先将干燥机划分成三个干燥段,使复合生球的干燥过程由低到高分段进行;第一干燥段利用了第三干燥段排出的低温热气余热对干燥机初始段的湿复合生球进行低温干燥,这一方面利用了余热资源,另一方面因第一干燥段的气流温度较低,能够有效防止湿复合生球的爆裂破坏造成球团损坏,保证后续入窑的复合球团的质量;第二干燥段通入不带水汽的中温热风,形成较高的湿度差,这使得在保证球团不爆裂的情况下加速球团的干燥;最后进入第三干燥段的复合球团水分已降到 4% 以下,此时可通入较高温度的高温热风,在保证球团不爆裂的情况下加速球团的干燥固结过程;

(5) 本发明中出干燥机的球团水分可控制在 $\leq 1.0\%$,球团抗压强度达到 $\geq 250\text{KN/个}$ 球,落下强度达到 ≥ 20 次/1 米,可以充分保证在还原回转窑内运转时不损坏,从而保证后续球团还原过程的正常进行。

附图说明

[0026] 图 1 为本发明具体实施方式中粘结剂制备工艺的流程图。

[0027] 图 2 为本发明具体实施方式中复合球团成型工艺的工艺流程图。

[0028] 图 3 为本发明具体实施方式中用到的强力混合机的结构示意图。

[0029] 图 4 为图 3 中 A-A 处的剖视图及工作原理示意图。

[0030] 图 5 为本发明具体实施方式中用到的磷板干燥机的结构原理图。

[0031] 图 6 为图 5 中 B-B 处的剖视图及工作原理示意图。

[0032] 图例说明：

1、驱动装置；2、进料斗；3、搅拌器；4、壳体；5、翻料犁；6、卸料口；7、装料小车；8、干燥炉体；9、除尘器；10、低温干燥段；11、中温干燥段；12、高温干燥段；13、进风口；14、保温层；15、出风口；16、通气孔。

具体实施方式

[0033] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述，但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0034] 实施例：

本实施例提供一种本发明的用作窑法磷酸工艺原料的复合球团，该复合球团为外壳包覆内球的核壳形结构，内球主要由内球料和粘结剂组成，外壳主要由包裹料和粘结剂组成；内球料由碳质还原剂粉、磷矿石粉和硅石粉组成，内球中粘结剂的添加量为内球料质量的 6%（可以是 1%～10%）；包裹料由碳质还原剂粉和硅石粉组成，外壳中粘结剂的添加量为包裹料质量的 6%（可以是 1%～10%）；内球与外壳通过粘结剂复合成核壳形结构。

[0035] 本实施例复合球团中的粘结剂为含腐植酸钠的混合溶液，粘结剂中腐植酸钠的质量浓度为 8%，该粘结剂是由含腐植酸的风化煤（或泥煤、褐煤）与氢氧化钠溶液经混合、反应、过滤后制备得到。

[0036] 本实施例复合球团中的磷矿石粉是指磨矿后储存于均化库中的磷矿石粉料经压缩空气间断或连续均化后得到的产物，且均化值在 4 以上；内球料中，CaO/SiO₂ 的摩尔比为 0.3（小于 0.6 或大于 6.5 均可），碳质还原剂粉的配量为磷矿石粉中 P₂O₅ 理论量的 1.5 倍以上；包裹料中碳质还原剂粉和硅石粉的质量比为 2.5：1（1.5～5：1 的范围均可）。

[0037] 本实施例中用到的粘结剂的制备方法如图 1 所示的，具体包括以下步骤：

(1) 原料准备：选用含腐植酸的风化煤（或泥煤、褐煤）和烧碱作为原料，本实施例的风化煤中腐植酸含量在 40% 以上；将烧碱（93% 的氢氧化钠）与水混合、配制得到质量浓度为 2% 的氢氧化钠溶液；

(2) 球磨混合：将上述步骤（1）中的风化煤和氢氧化钠溶液按 5：1 的液固比进行球磨混合，球磨时间 20min；

(3) 合成反应：将上述步骤（2）中的混合料送入带搅拌器的反应槽，开启搅拌器加热到 90℃ 进行合成反应，反应时间为 30min；

(4) 过滤：将上述步骤（3）后的反应产物进行过滤，过滤后得到的滤液即为粘结剂。

[0038] 一种如图 2 所示的本实施例上述复合球团的成型方法，具体包括以下步骤。

[0039] 1. 内球的制备：

将碳质还原剂粉（本实施例选用 -200 目以上的煤粉，例如焦粉、无烟煤粉或石油焦）、磷矿石粉（-150 目以上）和硅石粉（-150 目以上）按上述复合球团中的配比要求加入一强力混合机中，配料时可用电子秤称量，同时按上述添加量添加本实施例的粘结剂。

[0040] 本实施例中用到的强力混合机如图 3 所示,包括一倾斜可旋转的混合桶,混合桶包括壳体 4 和桶内安装的可旋转式搅拌器 3,混合桶的上方设有进料斗 2 和驱动装置 1,桶内一侧还设有翻料犁 5,桶底设有卸料口 6;强力混合机的工作原理为:混合时混合桶的旋转方向与搅拌器的旋转方向相反(参见图 4);在加入上述原料后,在倾斜、旋转的混合桶内与逆向旋转运动的搅拌器相对旋转运动,使其中分散的混合料行成循环物流进而起到强力混合作用;通过搅拌器与混合桶的逆向旋转,还可使被混合的物料在其中形成紊流,从而达到充分搅拌混匀的效果;该强力混合机是连续进料、连续出料,以保证生产过程的连续性。

[0041] 充分混匀后的混合料送入料仓,在料仓下部安装有通过电子秤计量的计量给料设备,这种计量给料设备可以是圆盘给料机加电子秤组合的给料设备,通过电子秤计量与设定给料量进行比较,出现偏差由计算机控制系统自动调整圆盘给料机的圆盘转速,使给料量与设定值相等(也可以直接使用带电子秤的其他计量给料设备)。

[0042] 充分混匀后的混合料通过计量给料设备送入一圆盘造球机进行造球处理,造球时以滴状和 / 或雾状施加形式补加上述本实施例的粘结剂,补加量为混合料质量的 4% ~ 6%,造球完成后得到内球。

[0043] 2. 包裹料的准备:

将上述的碳质还原剂粉和硅石粉按配比要求加入另一强力混合机中,同时按上述复合球团添加量添加本实施例的粘结剂,充分混匀后得到包裹料;本步骤中强力混合机的工作原理和功能结构与上述步骤 1 中用到的强力混合机相同。该强力混合机亦可用连续进料、连续出料的轮碾机或润磨机替代。

[0044] 3. 复合生球的成型:

将步骤 1 中出球盘后得到的内球进行双层辊式筛分处理(采用一台双层辊式筛分机),筛分出符合工艺要求粒度的内球送入另一进行包裹处理的圆盘造球机中,同时向该圆盘造球机中通入步骤 2 得到的包裹料,在包裹处理过程中以滴状和 / 或雾状施加形式补加上述粘结剂,补加量为包裹料质量的 4% ~ 6%,包裹处理完成后在内球外部形成有作为还原带与氧化带的隔离层,得到复合生球。

[0045] 双层辊式筛分处理后,筛除的大于和小于设定粒径的不合格内球均送入轮碾机(或润磨机)中碾碎,碾碎过程中根据轮碾机对物料湿度的要求可选择性补入先前配料工序中的内球料,然后返回到上述步骤 1 的强力混合机中形成闭路循环,以充分利用工艺原料,减少工艺过程中间废料的排放和浪费。

[0046] 本实施例制得的复合生球的抗压强度约为 10N/ 个球,落下强度约为 10 次 /0.5 米,且本实施例复合生球中 CaO/SiO_2 摩尔比的波动范围能控制在 5% 之内。

[0047] 4. 干燥固结:

将步骤 3 后得到的复合生球送入一鳞板干燥机进行干燥固结。

[0048] 如图 5 和图 6 所示,本实施例中的鳞板干燥机包括干燥炉体 8,干燥炉体 8 由低温干燥段 10、中温干燥段 11 和高温干燥段 12 组成,干燥炉体 8 的顶部设有热风的进风口 13,底部设有出风口 15,外围包覆有保温层 14,干燥炉体 8 的腔室中设有装料小车 7,若干装料小车 7 前后连接、形成环形,装料小车 7 上开设有通气孔 16,其采用链传动,通过带座链条拖动装料小车 7 循环转动,达到连续输送干燥的目的。干燥炉体 8 的底部设有除尘器 9 以回

收处理干燥过程中产生的烟尘。在复合生球物料的输送过程中,在物料运动的垂直方向由上往下通入干燥热风以达到干燥的目的。

[0049] 本实施例中的鳞板干燥机的具体工作原理为:沿复合生球装料小车 7 的运动输送方向共分为低温、中温和高温三个干燥段。复合生球先进入低温干燥段 10,低温干燥段 10 通入 $130^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的低温热风由上至下进行抽风(或由下至上进行鼓风),使低温热风垂直穿过复合生球料层,并对复合生球进行穿流干燥;低温热风是源自高温干燥段 12 的高温热风出口处排出的废气,并经风机引至低温干燥段 10;低温干燥段 10 一方面利用了高温干燥段 12 排出的低温热气余热,另一方面因低温干燥段 10 的气流温度较低,能够有效防止湿复合生球的爆裂破坏造成球团损坏,保证后续入窑的复合球团的质量。经过低温干燥段 10 干燥后的复合生球再进入中温干燥段 11 干燥,中温干燥段 11 通入 $200^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的中温热风并由上至下进行抽风(或由下至上进行鼓风),使中温热风垂直穿过料层,并对复合生球进行穿流干燥;中温干燥段通入的是不带水汽的中温热风,形成较高的湿度差,这使得在保证球团不爆裂的情况下加速球团的干燥。经过中温干燥段 11 干燥后的复合生球再进入高温干燥段干燥,最后进入高温干燥段 12 的复合球团水分已降到 4% 以下,高温干燥段 12 通入 $250^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的高温热风并由上至下进行抽风(或由下至上进行鼓风),使高温热风垂直穿过料层,并对复合生球进行最后的干燥。高温干燥段 12 的高温热风优选来自后续回转窑出料冷却阶段的废气余热利用,也可另行设置热风炉送风。低温干燥段 10 和中温干燥段 11 排出的废气可用风机进行收集,经除尘器 9 除尘达到环保要求后通过烟道排入大气。

[0050] 经干燥固结后得到的复合球团水分控制在 $\leq 1.0\%$,球团平均抗压强度达到 $\geq 250\text{KN/个球}$,落下强度达到 ≥ 20 次/1 米,可以有效保证复合球团在后续的还原回转窑内运转时不被破坏,从而保证复合球团还原过程的顺利进行。

[0051] 本实施例中出干燥机后的复合球团通过一台振动筛(也可不设)筛除在干燥过程中损坏的复合球团(小于 5mm 的部分),以减少后续进入回转窑的粉料量,从而进一步延缓物料在回转窑高温段的结圈周期。出振动筛后的复合球团通过锁风阀由下料管从回转窑窑尾箱送入回转窑进行后续的高温还原处理。

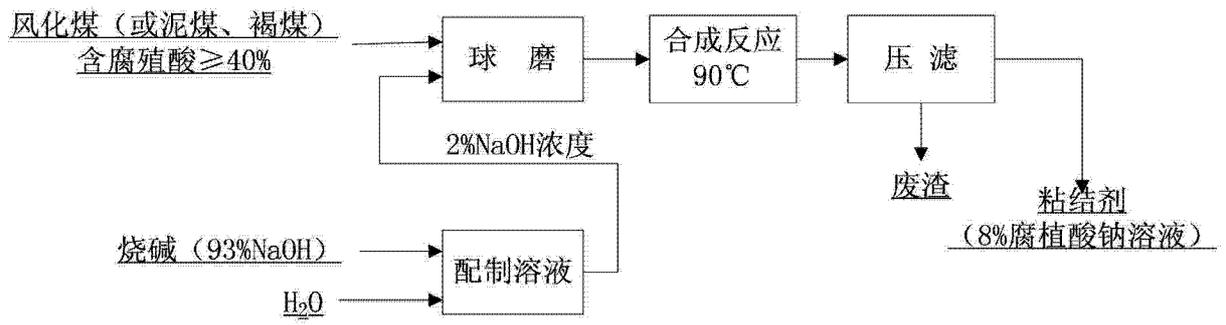


图 1

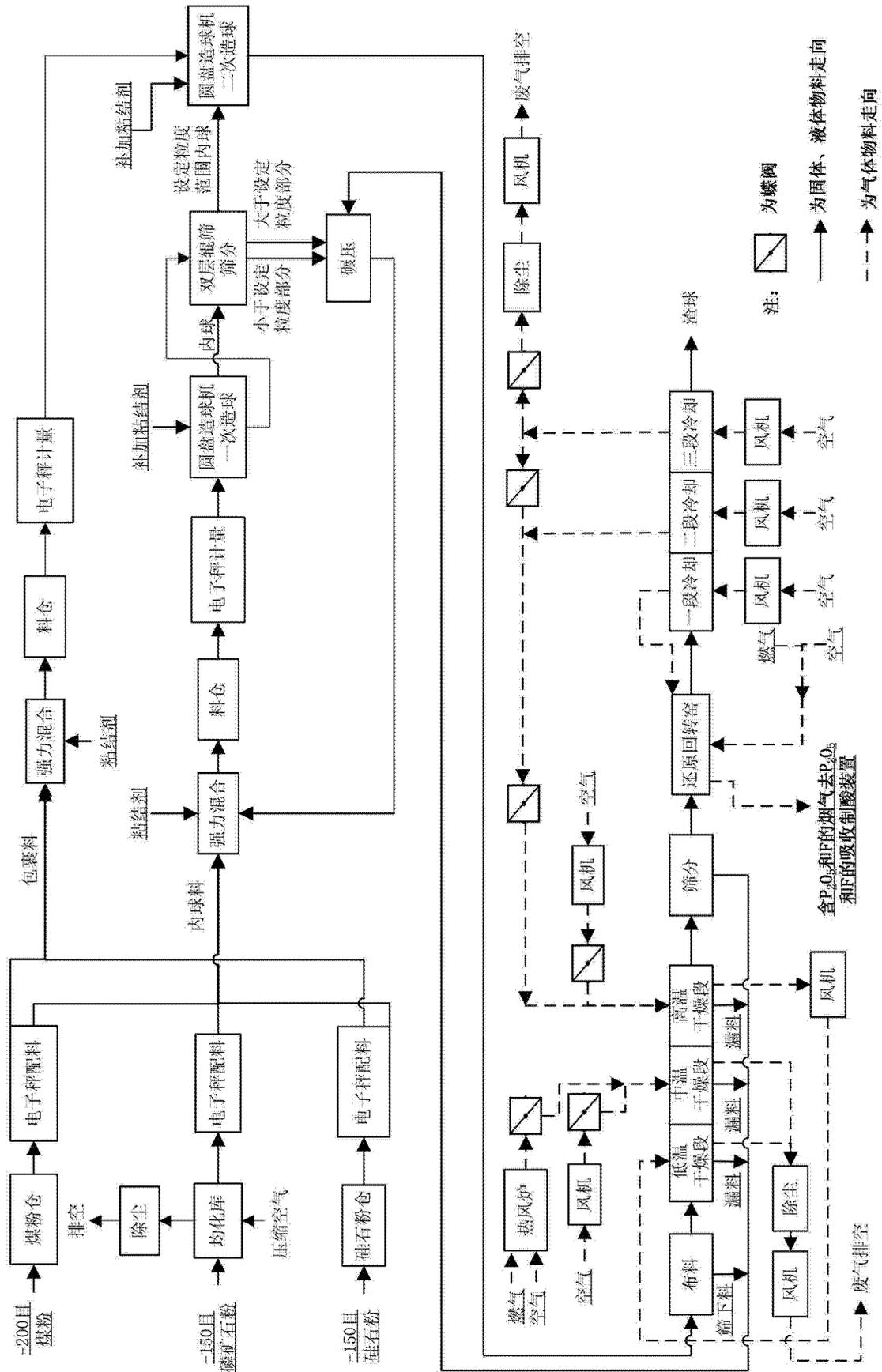


图 2

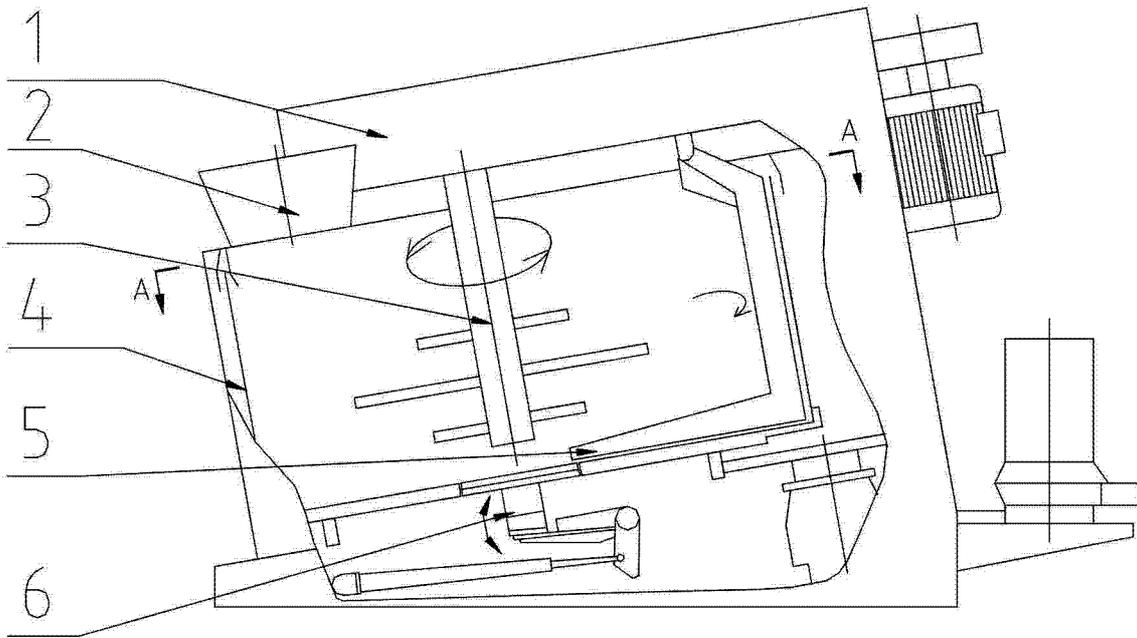


图 3

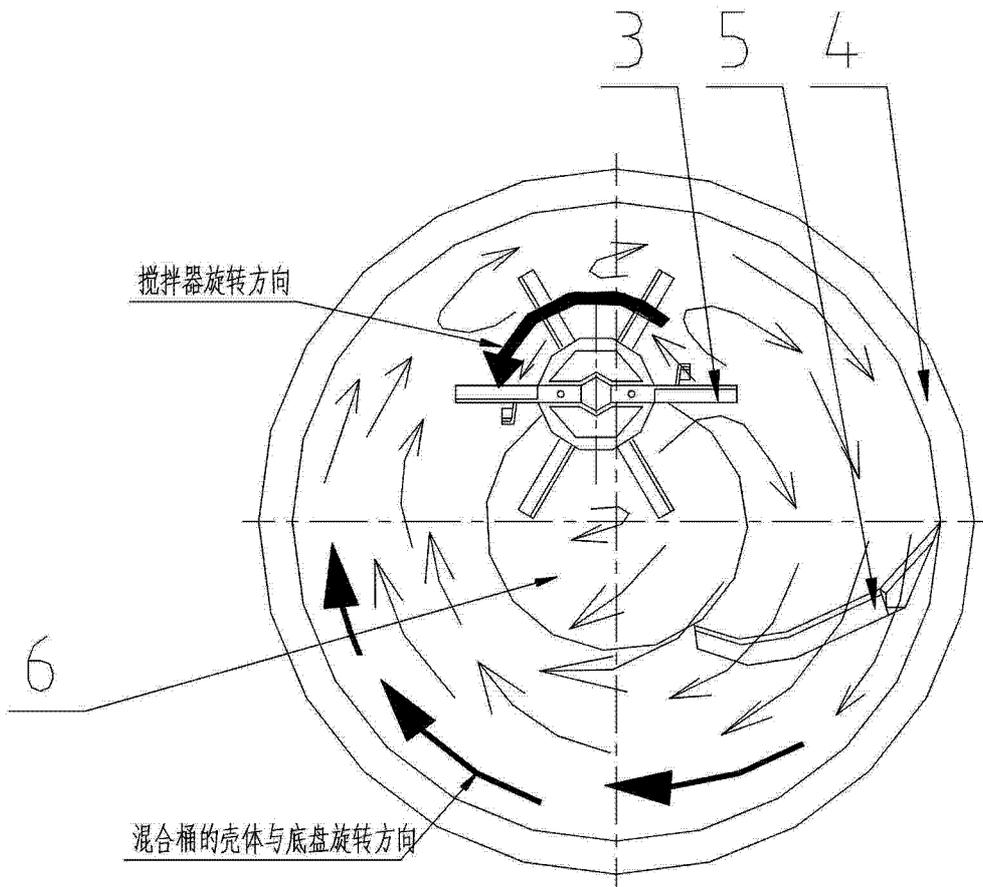


图 4

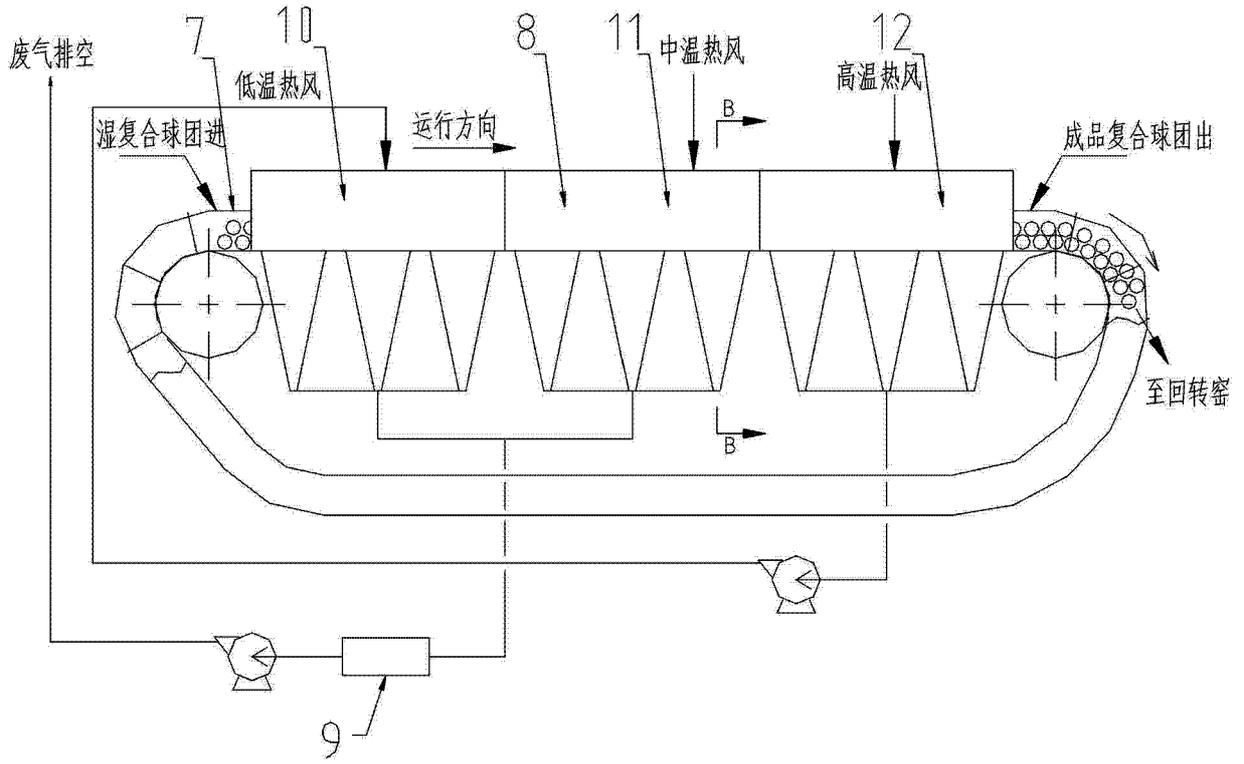


图 5

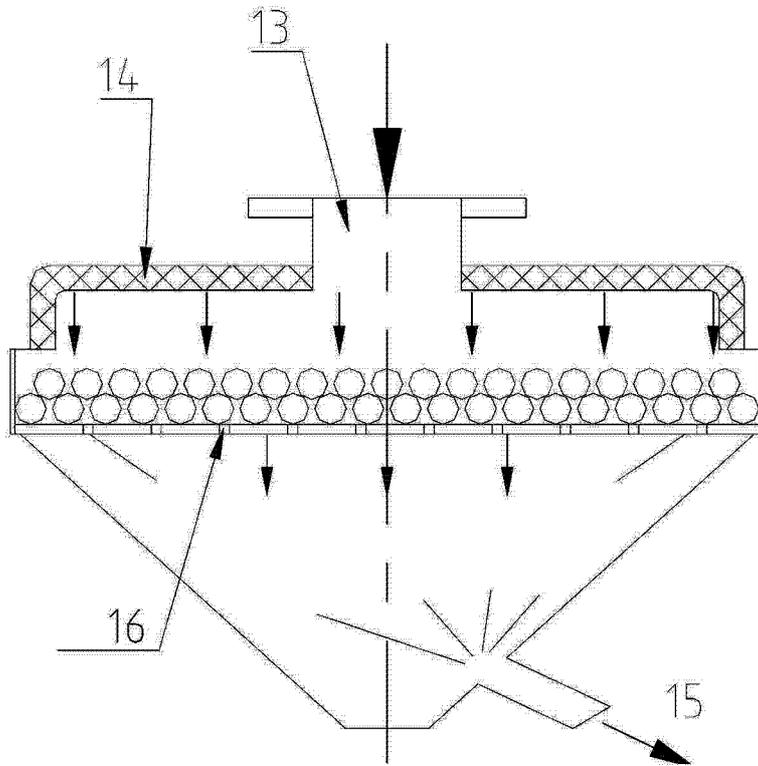


图 6