



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111574080 B

(45) 授权公告日 2022. 05. 20

(21) 申请号 202010419809.3

(22) 申请日 2020.05.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111574080 A

(43) 申请公布日 2020.08.25

(73) 专利权人 上海三夫工程技术有限公司
地址 200127 上海市浦东新区峨山路613号
6幢13615室

专利权人 西安建筑科技大学

(72) 发明人 陈延信 庞仁杰 赵博 张国兴
韩丁 张志远

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

专利代理师 蒋亮珠

(51) Int.Cl.

C04B 7/345 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 7/36 (2006.01)

C04B 7/43 (2006.01)

C04B 7/44 (2006.01)

C01B 17/50 (2006.01)

C01B 17/74 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105060744 A, 2015.11.18

CN 102502524 A, 2012.06.20

CN 104555946 A, 2015.04.29

审查员 万红波

权利要求书3页 说明书19页 附图9页

(54) 发明名称

硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥
联产硫酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,该方法以工业副产石膏为主要原料,按贝利特硫铝酸盐水泥熟料的用途要求通过控制碱度系数(C)、铝硫比(P)和铝硅比(N),选择低品位铝土矿、粉煤灰、煤矸石、赤泥、粘土、铁渣中的一种或几种作为配料,采用气体硫磺为还原剂,促使石膏分解,制得贝利特硫铝酸盐水泥,同时获得高浓度的气相SO₂烟气,用于后续烟气制硫酸。与现有技术相比,本发明方法既可大量消耗工业石膏,又可节省石灰石和天然石膏资源,同时能获得高品质贝利特硫铝酸盐水泥和工业硫酸产品,流程简单、系统控制指标可实施性强、操作运行管理方便、工艺设备先进,装置投资省、能耗低、运行成本低,自动化程度高。



1. 一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法, 其特征在于, 该方法以工业副产石膏为主要原料, 按贝利特硫铝酸盐水泥熟料的用途要求通过控制碱度系数(C)、铝硫比(P)和铝硅比(N), 选择低品位铝土矿、粉煤灰、煤矸石、赤泥、粘土、铁渣中的一种或几种作为配料, 采用气体硫磺为还原剂, 促使石膏分解, 制得贝利特硫铝酸盐水泥, 同时获得高浓度的气相 SO_2 烟气, 用于后续烟气制硫酸;

所述的方法具体包括以下步骤:

A、气体硫磺制备

将固体或液体硫磺加热熔融成粗硫磺液体, 过滤得到精硫磺液体, 气化制得高温气体硫磺, 经文丘里引射器将气体硫磺送入还原炉;

B、配料

将工业副产石膏脱水后得到的脱水石膏与配料在混料机中混合均化, 并在均化库中进一步均化, 得到成分均匀的生料; 以生料的率值为碱度系数C: 0.92~0.98, 铝硫比P: 0.95~3.82, 铝硅比N: 0.42~3.20, 进行配料, 满足上述率值其主要原料配料重量份组成为石膏65~95份, 铝土矿0~25份, 粉煤灰0~15份, 煤矸石0~30份, 赤泥0~30份, 粘土0~30份, 铁渣0~8份, 所述石膏为二水石膏或半水石膏; 所述铝土矿为低品位铝土矿或高品位铝土矿中的一种, 其 Al_2O_3 质量分数为30~75%;

C、预热预还原

生料送入多级悬浮预热系统进行梯级预热, 所述的梯级预热是指: 生料进入多级悬浮预热系统最顶层的第一级旋风预热器中, 与热气流在第一级旋风预热器内迅速完成气固传质、换热和分离, 再依次通过下层各级旋风预热器在20~60秒内完成梯级传质、预热和分离; 预热后的生料进入还原炉中, 与步骤A进入还原炉内的气体硫磺发生还原反应, 所述的还原炉内的还原反应为: 预热后的生料进入还原炉中, 在高温烟气的携带下与气体硫磺发生还原反应, 还原反应的条件为: (1) 入还原炉的气体硫磺与生料中硫酸钙中硫的摩尔比为(0.1~0.7): 1, (2) 出还原炉的生料中硫化钙与 CaSO_4 的摩尔比为(0.10~0.35): 1, (3) 还原炉内温度为700~980℃, (4) 还原反应时间为2~45秒; 反应后的物料进入旋风分离器完成气固分离, 烟气进入多级悬浮预热系统, 预还原生料进入回转窑;

D、深度还原与熟料烧结

在弱氧化气氛下, 所述的弱氧化气氛为: 控制回转窑出口烟气中氧气含量小于2% v/v, 预还原生料在回转窑内发生深度还原反应, 深度还原之后物料高温烧结形成贝利特硫铝酸盐水泥熟料; 所述的深度还原反应是预还原生料中的硫化钙与 CaSO_4 在回转窑内于950~1150℃下发生氧化还原反应, 还原时间为5~30min, 60~90%的S元素以 SO_2 的形式进入回转窑内烟气中, 其它元素发生初步的固相反应; 深度还原之后的物料温度为950~1150℃, 高温烧结的温度为1100~1300℃, 烧结时间为20~60min;

E、熟料冷却、热量回用及净化制硫酸

出回转窑的高温水泥熟料进入冷却机与冷却空气进行热交换, 回收热量, 出多级悬浮预热系统中第一级旋风预热器的含硫烟气经余热回收、除尘净化后进入后续常规的硫酸生产工序制取工业硫酸产品;

F、水泥的制备

由步骤E中冷却机来的水泥熟料, 添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能

要求的贝利特硫铝酸盐水泥产品。

2. 根据权利要求1所述的一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,其特征在于,步骤A所述的固体或液体硫磺导入熔硫槽采用蒸汽或导热油或电间接加热至120~160℃熔融成粗硫磺液体,所述的精硫磺液体送入气化炉内加热气化至450~900℃制得高温气体硫磺。

3. 根据权利要求1所述的一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,其特征在于,步骤B所述的工业副产石膏脱水是置于输送床干燥炉内于120~300℃烘干脱水;

所述的配料是在磨机中烘干粉磨并初步混合,烘干热源是冷却机排出的高温富余空气、第一级旋风预热器出口烟气余热回收所得的热源和联产硫酸中低温余热回收所得的热源;铝土矿采用低品位铝土矿,其 Al_2O_3 质量分数为30~55%;

所述的工业副产石膏为含硫酸钙的钙质和硫质原料,包括磷石膏、脱硫石膏、盐石膏、钛白副产石膏、氟石膏、镍石膏、锰石膏中的至少一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,其特征在于,步骤C所述的多级悬浮预热系统包括4~6级旋风预热器,各旋风预热器是单列或双列,料流是单列串行或两列交叉串行;

所述的旋风分离器分离出来的烟气进入多级悬浮预热器,分离出来的固体物料为温度为700~950℃的预还原生料。

5. 根据权利要求4所述的一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,其特征在于,所述的还原炉为气固同流式输送床还原反应炉,是单次通过式的输送床反应器或外置分离器的外循环式输送床反应器;

所述的还原炉,其底部设置燃烧室,其燃料采用由步骤A来的液体硫磺或气体硫磺中的一种或二种的组合,燃烧室补充提供硫酸钙预还原所需的热量,出回转窑的高温烟气部分通过燃烧室进入还原炉,其余部分走旁路直接进入还原炉;该燃烧室所需氧一部分来自回转窑烟气带来的氧气,另一部分通过补充冷却机排出的热空气;

所述的旋风分离器,其出口烟道设置成补氧燃烧室,补充空气用于消耗烟气中剩余的气体硫磺,通过检测控制最顶层旋风预热器出口烟气中氧含量为0~1.5%v/v来调节控制补充进入燃烧室的空气量,保证最顶层旋风预热器出口尾气中不含有单质硫,燃烧室补充的空气采用冷却机排出的热空气,最顶层旋风预热器出口烟气温度的控制为200~400℃。

6. 根据权利要求1所述的一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,其特征在于,步骤D深度还原与熟料烧结是在一个回转窑完成或两个串联的回转窑内分段完成,其中两个串联的回转窑为还原回转窑和烧结回转窑。

7. 根据权利要求1所述的一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,其特征在于,步骤E出回转窑的高温水泥熟料在冷却机中与空气换热冷却至室温~65℃;

所述冷却机为篦冷机、滚筒冷却机、立式冷却机中的一种;

回收热量的方式包括:出冷却机的高温空气一部分进入回转窑中作为燃料的助燃空气,一部分进入还原炉燃烧室和旋风分离器出口燃烧室作为部分硫磺燃烧的助燃空气,剩余部分作为石膏烘干和其它原料的烘干热源;

出第一级旋风预热器的含硫烟气经余热回收、除尘后进入后续常规的硫酸生产工序进行洗涤净化、干燥、转化、吸收、中低温余热回收、最终尾气处理制取工业硫酸产品。

8. 根据权利要求1所述的一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法, 其特征在于, 步骤F中由冷却机来的水泥熟料的矿物组成为 $C_4A_3\bar{S}$:10~40%, C_2S :30~70%, C_3S :0~50%, C_4AF :3~35%, $\bar{CS}$:0~10%, 其他:0~5%;

根据水泥熟料中高温烧结石膏的含量多少, 结合试验和计算确定不掺入或少掺入石膏和组合料, 再经后续碾磨加工即能达到贝利特硫铝酸盐水泥产品的性能要求, 产品细度为碾磨至比表面积 $320\sim420\text{m}^2/\text{kg}$;

所述贝利特硫铝酸盐水泥产品包括普通贝利特硫铝酸盐水泥、高铁型贝利特硫铝酸盐水泥、高硫型贝利特硫铝酸盐水泥、高硅型贝利特硫铝酸盐水泥、高贝利特硫铝酸盐水泥。

硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及建材和化工产品,尤其涉及一种由硫磺气体还原含石膏生料制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法。

背景技术

[0002] 硫铝酸盐水泥具有低碱度、高早强、微膨胀、耐腐蚀和抗冻性能好等优点,特别适合沿海和寒冷地区及应急抢修工程使用需要。传统硫铝酸盐水泥采用石灰石、铝矾土、石膏为原料经高温(1200~1350℃)煅烧而成的以硫铝酸钙($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)、硅酸二钙(C_2S)为主要矿物相组成,再掺入少量石膏并经研磨获得硫铝酸盐水泥产品。与普通硅酸盐水泥相比,由于原料石灰石用量降低、烧成温度也比硅酸盐水泥1300~1450℃要低100~150℃,因此,在能耗和 CO_2 排放方面也具有明显优势。但是,现有传统硫铝酸盐生产因对含铝质原材料 Al_2O_3 含量(大于60%)的要求相对较高,不仅增加了原料成本,而且原料来源及取材范围也受到限制,导致国内硫铝酸盐水泥的年产量并不高,该系列水泥的应用也受到了一定程度的影响,传统硫铝酸盐水泥的产量无法满足市场和工程需要,另外以石灰石为钙源也增加了 CO_2 排放;如何提高硫铝酸盐水泥原料的适应性、减少排放、降低能耗和原料成本已成为业内外科研人员研究的重点。

[0003] 贝利特-硫铝酸盐水泥主要矿物相为硅酸二钙(C_2S)和硫铝酸四钙($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$),是在硫铝酸盐矿物的基础上发展而来的,通过大幅度降低铝酸盐相含量,提高硅酸盐相含量,从而形成一种新的矿物相组成;该矿物相改变后的水泥熟料,其铝质原料不再局限于品质单一价格高的铝矾土原料,可以使用来源广泛价格低廉的煤矸石、高铝粉煤灰、低品位铝矾土、铝土尾矿、含铝岩石等铝含量相对较低的原料。硅酸盐相的大幅度增加,能很好地解决硫铝酸盐水泥长期强度增长率偏低的问题,使熟料的性能向硅酸盐水泥熟料接近,既有硫铝酸盐水泥的早期强度,又具有硅酸盐水泥的后期强度。原材料取材范围的扩大和性能的改进,制造成本的显著下降,使得贝利特-硫铝酸盐水泥必将突破特种用途水泥的范畴,应用范围相对硫铝酸盐水泥更为广泛和普遍,在更多的应用领域替代硅酸盐水泥,成为除硅酸盐水泥之外,另一具有普遍应用性能的新的水泥品种。但贝利特硫铝酸盐水泥还没有国家标准,在生产工艺和产品性能还处于研究开发阶段,如何有效利用工业石膏、低品位铝土矿、煤矸石、粉煤灰等工业废渣生产贝利特硫铝酸盐水泥成为国内科技人员关注的重点。

[0004] 现有化学工业生产及烟气脱硫副产大量的工艺石膏废渣,其中脱硫石膏和磷石膏的产生量占工业副产石膏的85%以上。目前,我国脱硫石膏年产量约8000万吨,综合利用率约83%;磷石膏年产量约8000万吨,综合利用率不足40%;其他副产石膏约2500万吨,综合利用率约40%。目前工业副产石膏中磷石膏堆存量最多,达5亿吨以上。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。

[0005] 目前,我国工业副产石膏的主要利用方向是水泥缓凝剂、外售或外供、石膏板和石

膏砌块、筑路或充填、建筑石膏粉等,仍然是以初级化、低值化、小规模利用为主。对于工业副产石膏综合大规模高效利用技术的研究应用主要集中在石膏分解领域,即“硫为硫用、钙为钙用”,可大致分为两个方向,一是石膏分解方法的研究,一是利用工业副产石膏分解制备高附加值产品的研究。

[0006] 石膏分解方法有碳还原法和硫还原法。工业副产石膏碳还原烧制硅酸盐水泥熟料联产硫酸已经得到工业应用,石膏原料多采用磷石膏,我国以鲁西化工、鲁北化工、贵州金正大等企业为代表,目前建成运行的生产线达到11条,年产硫酸80万吨、水泥120万吨,单条最大规模是贵州金正大的15万吨硫酸+20万吨硅酸盐水泥生产线。经过三十多年的发展,“第三代”碳还原生产硅酸盐水泥熟料的技术已经较为成熟。石膏碳还原能耗高,尾气中含有大量的 CO_2 ,尾气含 SO_2 浓度偏低,制酸成本较高。硫还原方法“以硫代碳”,用硫磺代替焦炭作还原剂,相比于碳还原法具有可观的节能减排效益。

[0007] 中国发明专利CN101708826A“一种硫磺还原分解磷石膏的方法”,该发明公开了采用多段分解工艺,以气态硫磺还原磷石膏,最终得到CaO固渣产品用于水泥熟料生产,基本步骤是:高温惰性气体预热磷石膏(500~900℃、10~30min)→通入摩尔分率为10~50%的气态硫磺还原与磷石膏进行还原反应(60~120min)→冷却后的CaS块料研磨制粉并与磷石膏按摩尔比(1~1.5:3)混料→CaS高温还原 CaSO_4 (CS) (1000~1400℃、30min~180min)制得CaO固渣冷却后作为水泥熟料用于水泥生产;但该方法中气态硫磺摩尔分率低,气态硫磺与石膏的反应时间长,高温CaS需要在惰性气氛下冷却才能防止空气侵入对CaS的氧化,冷却后的CaS磨粉又要与石膏再次加热生产高温固渣CaO,CaO固渣冷却后再去按水泥配料生产水泥产品,多次加热冷却,工艺流程长且复杂,能耗高,工艺过程及热量组织不合理,也没有如何获得高温气态硫磺的具体方法,运行操作难度较高,工业化可实施性差。

[0008] 中国发明专利CN 104555946 B公开的由硫磺气体还原石膏制硫酸联产水泥熟料的方法,将直接气化产生的500~900℃硫磺气体送入还原炉,将含石膏生料中 CS 的25~27%还原成为CaS,出炉物料送入回转窑中完成深度还原和熟料烧结,全系统由制备硫磺气体、生料配置和旋风预热、石膏还原、石膏还原产物制水泥熟料和尾气制酸构成;该方法是利用气体硫磺还原石膏生料制硫酸联产硅酸盐水泥熟料的方法,硅酸盐水泥熟料矿物相形成要求生料石膏中 CS 近100%分解为CaO进入水泥熟料,而熟料中要求几乎不含CaS,需要控制工业石膏中的磷和氟含量,避免其对水泥性能的影响,对磷石膏通常需要预处理,工艺操作控制难度较高,产品质量波动较大。

[0009] 利用工业副产石膏大规模分解制备高附加值产品的研究主要也分为两个方面,一是以氧化钙为产品,一是以水泥熟料为产品,上述鲁西化工、鲁北化工、贵州金正大等企业就是采用碳还原法烧制硅酸盐水泥熟料,上述CN101708826A专利产品即是硫还原石膏制固渣CaO,上述CN 104555946 B专利产品即是硫还原石膏制硅酸盐水泥熟料。近些年国内学者在利用石膏生产硫铝酸盐或贝利特硫铝酸盐水泥方面开展了大量的研究工作:早期的硫铝酸盐水泥生产其原料石膏大都采用天然石膏,后来有报道采用工业石膏如磷石膏或脱硫石膏替代天然石膏生产硫铝酸盐或贝利特硫铝酸盐水泥,但这些技术中石膏在烧成矿物相中

主要用作无水硫铝酸钙 ($C_4A_3\bar{S}$) 中的 $C\bar{S}$ 及少量高温烧结游离 $C\bar{S}$, 石膏用量仅为10~30%;近年来,也有专利和文献报道采用工业石膏为原料经煅烧分解制取硫铝酸盐或贝利特硫铝酸盐水泥,石膏在矿物相中不仅用作熟料矿物相的无水硫铝酸钙 ($C_4A_3\bar{S}$) 中的 $C\bar{S}$ 及少量高温烧结游离 $C\bar{S}$, 还可替代原料石灰石作为水泥熟料中CaO的来源,如此可以最大限度地提高原料石膏的使用量,石膏用量提高到70~85%,并可减少或避免由于不用或少用石灰石原料而带来的CO₂排放。硫铝酸盐水泥与硅酸盐水泥相比,除了居多水泥产品的优越性能外,还可使用更多的原料石膏,生料中石膏不需要像硅酸盐水泥那样要求~100%分解,其中原料石膏仅需要分解60~90%转化为CaO,其它以 $C\bar{S}$ 和游离 $C\bar{S}$ 的形式保留在熟料矿物相中,资源化利用工业石膏制硫铝酸盐或贝利特硫铝酸盐水泥比制硅酸盐水泥其优势更为显著。但是,如何解决石膏的有效分解问题,气相中SO₂能否得到足够高的浓度,能否满足联产硫酸需要的气浓要求,是否需要另外对气相中的SO₂进行脱硫处理来满足环保要求,都困扰着相关技术的应用和发展。刘娜等在实验室中将活性炭与磷石膏按C/S=3配料,在CO₂气氛950℃下煅烧1h,然后切换到空气气氛1000℃下煅烧1h,再升温到1200℃煅烧30min,获得磷石膏的分解率91.5%,磷石膏的分解产物为CaO,不含CaS,烧成熟料矿物相及性能达到了贝利特-硫铝酸盐水泥熟料指标要求。中国发明专利CN106630701.B、CN106630702.B、CN106603703.B、CN106431030.B、CN106431031.B、CN106365476.B、CN106365477.B、CN106365478.B等公开了采用磷石膏或脱硫石膏完全代替石灰石和天然石膏,再辅以铝矾土、铁渣和/或硅石、无烟煤为原料按一定比例配置成水泥生料,然后以碳还原经分段或直接煅烧制取硫铝酸盐水泥熟料,煅烧尾气联产硫酸。中国发明专利申请号CN201810964708.7“一种磷石膏煅烧贝利特硫铝酸盐水泥熟料的方法及水泥熟料”,该发明公开了配料时按75~80%磷石膏、10~15%铝质原料、10~15%硅质原料配比混合均匀,首先在1000~1100℃预热并进行脱硫160~180分钟,然后再在1320~1350℃煅烧60~80分钟形成水泥熟料矿物。上述发明方法目的都是最大限度地利用了工业副产石膏作为钙质和硫质原料,为工业副产石膏的资源化利用提供了很好设想,工艺上能打通;但以上方法大都采用活性炭或固体焦炭或无烟煤作为固体还原剂,将石膏、粘土、高品质铝矾土、粉煤灰、铁渣、高硫煤等一起配料煅烧生产硫铝酸盐或贝利特硫铝酸盐水泥熟料,碳还原总体上投资能耗高、高CO₂排放、炉气SO₂浓度偏低、联产硫酸“二转二吸”困难、运行成本高,存在运行操作、环保和经济成本方面的问题。

[0010] 还有一些专利或文献报道,采用磷石膏或脱硫石膏或钛石膏等工业副产石膏与石灰石共同作为水泥配料中钙和硫的来源,与铝矾土等其它原料配置要求的水泥生料,经煅烧制取硫铝酸盐水泥熟料或贝利特硫铝酸盐水泥熟料,这些方法都是小部分利用石膏分解来替代一部分石灰石中的CaO,不能大规模有效地利用工业废渣石膏,煅烧烟气中SO₂浓度也达不到常规工业化生产硫酸的浓度要求,石膏分解的SO₂也增加了环境保护的负担。

发明内容

[0011] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种硫磺气体还原石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,可解决上述问题,获得水泥生料中石膏的高

分解率,完全利用石膏分解的CaO替代石灰石中的CaO,并利用低品位铝土矿、煤矸石、粉煤灰作为原料满足贝利特硫铝酸盐水泥配料要求,通过采用气体硫磺作为还原剂,使石膏的分解反应快速高效进行,并获得高浓度的气相SO₂烟气,为后续联产硫酸生产提供最佳工艺条件。

[0012] 对于本发明的描述,除非另有特除说明,使用下列缩写符号指定水泥的矿物组成:

[0013] C代表CaO;

[0014] A代表Al₂O₃;

[0015] F代表Fe₂O₃;

[0016] S代表SiO₂;

[0017] $\bar{S}$ 代表SO₃;

[0018] $\overline{CS}$ 代表CaSO₄;

[0019] C₂S代表贝利特,即硅酸二钙2CaO · SiO₂;

[0020] C₃S代表硅酸三钙3CaO · SiO₂;

[0021] $\overline{C_4A_3S}$ 代表硫铝酸钙3CaO · 3Al₂O₃ · CaSO₄;

[0022] C₄AF代表铁铝酸四钙4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃;

[0023] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:一种由硫磺气体还原含石膏生料制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,该方法以工业副产石膏为主要原料,按贝利特硫铝酸盐水泥熟料的用途要求通过控制碱度系数(C)、铝硫比(P)和铝硅比(N),选择低品位铝土矿、粉煤灰、煤矸石、赤泥、粘土、铁渣中的一种或几种作为配料,采用气体硫磺为还原剂,促使石膏分解,制得贝利特硫铝酸盐水泥,同时获得高浓度的气相SO₂烟气,用于后续烟气制硫酸。

[0024] 具体包括以下步骤:

[0025] A. 气体硫磺制备

[0026] 将固体或液体硫磺导入熔硫槽采用蒸汽或导热油或电间接加热至120~160℃熔融成粗硫磺液体,经硫磺过滤器过滤,得到精硫磺液体,再通过输送泵并计量后送入气化炉内加热气化至450~900℃制得高温气体硫磺,经文丘里引射器将气体硫磺送入还原炉。

[0027] B. 烘干、粉磨与配料

[0028] 工业副产石膏置于输送床干燥炉内于120~300℃烘干脱水,配料(包括铝土矿、硅质校正料和铁质校正料)在磨机中烘干粉磨并初步混合,烘干热源是冷却机排出的高温富余空气、第一级旋风预热器出口烟气余热回收所得热源和联产硫酸中低温余热回收所得的热源;将脱水石膏与铝土矿、硅质校正料和铁质校正料在混料机中混合均化,并在均化库中进一步均化,得到成分均匀的生料。脱水石膏与铝土矿、硅质校正料和铁质校正料按贝利特硫铝酸盐水泥熟料工艺通常要求的三个率值碱度系数(C)、铝硫比(P)、铝硅比(N)计算配料比,用这些率值来调节贝利特硫铝酸盐生料配比和控制贝利特硫铝酸盐水泥熟料组分,生产不同品种的贝利特硫铝酸盐水泥熟料。

[0029] 进一步地,水泥生料的率值为碱度系数C:0.92~0.98,铝硫比P:0.95~3.85,铝硅比N:0.45~3.20。满足上述率值其主要原料重量份配料组成为:石膏70~95份,铝土矿0~25份,粉煤灰0~15份,煤矸石0~30份,粘土0~20份,赤泥0~30份,铁渣0~8份,所述石膏

为二水石膏或半水石膏;所述铝土矿为低品位铝土矿或高品位铝土矿中的一种,其 Al_2O_3 质量分数为40~75%,优选采用低品位铝土矿,其 Al_2O_3 质量分数为40~55%。

[0030] 进一步地,所述工业副产石膏为一种以 CS 为主要成分的钙质、硫质原料,包括磷石膏、脱硫石膏、盐石膏、钛石膏、氟石膏、镍石膏、锰石膏中的至少一种或几种混合物,含铝质、硅质、铁质原料为低品位铝土矿、高铝粉煤灰、煤矸石、赤泥、粘土、铁渣等至少一种或一种以上的混合物。

[0031] C. 预热预还原

[0032] 由步骤B来的生料计量后送入多级悬浮预热系统的最顶层第一级旋风预热器中,与还原炉来的热气流在第一级旋风预热器内迅速完成气固传质、换热和分离,再依次通过下层各级旋风预热器在20~60秒内完成梯级传质、预热和分离;预热后的生料进入还原炉中,在由回转窑来的高温烟气的携带下与气体硫磺在2~45秒内反应,硫磺与生料中 CS 中硫的摩尔比为(0.1~0.7):1,炉内温度 700°C ~ 980°C ,出还原炉的生料中硫化钙(CaS)与未分解的 CS 的摩尔比为(0.10~0.35):1;生料随烟气离开还原炉后,进入旋风分离器完成气固分离,烟气进入多级悬浮预热系统,温度为 700°C ~ 950°C 的预还原生料进入回转窑。最顶层第一级旋风预热器出口温度为 200°C ~ 400°C 。

[0033] 进一步地,所述多级悬浮预热系统的预热器级数4~6级,旋风预热器组是单列或双列,料流是单列串行或两列交叉串行。

[0034] 进一步地,所述还原炉内还原反应系统控制条件:(1)还原炉内温度为 700°C ~ 980°C ;(2)还原反应时间为2~45秒;(3)硫磺加入量与生料中 CS 的摩尔比为0.1~0.7:1;(4)还原炉出口固体产物中 CaS 与未反应的 CS 的摩尔比为0.10~0.35:1;(5)顶级旋风预热器出口温度为 250°C ~ 400°C ,烟气氧含量0.3~2.0%(v/v),优选0.3~1.5%(v/v)。

[0035] 进一步地,所述的还原炉为气固同流式输送床还原反应炉,是单次通过式的输送床反应器或外置分离器的外循环式输送床反应器。

[0036] 进一步地,所述的还原炉底部设置燃烧室,其燃料是由A来的液体硫磺或气体硫磺的一种或二种的组合。还原炉底部设置燃烧室,补充提供 CS 预还原所需的热量,出回转窑的高温烟气部分通过燃烧室进入还原炉,其余部分走旁路直接进入还原炉,该燃烧室所需氧一部分来自回转窑尾气中带来的氧气,另一部分通过补充冷却机排出的热空气。

[0037] 进一步地,所述的还原炉出口旋风分离器出口烟道设置成补氧燃烧室,补充空气用于消耗还原炉烟气中剩余的气体硫磺,通过检测顶级预热器出口烟气中的氧含量0.3~1.5%(v/v)来调节控制补充进入燃烧室的空气量,保证旋风预热器系统为弱氧化气氛及顶级预热器出口尾气中不含有单质硫,燃烧室补充的空气采用冷却机排出的热空气。

[0038] D. 深度还原与熟料烧结

[0039] 预还原生料经下料管进入回转窑,并控制回转窑出口烟气中氧气含量在 $<2\%$ 的条件下,生料中的 CaS 与 CS 在窑内 950°C ~ 1150°C 下发生氧化还原反应,物料在窑内还原时间为5~30min,60~90%的S元素以 SO_2 的形式进入窑内烟气中,其它元素发生初步的固相反应;深度还原之后的物料在 1100°C ~ 1300°C 烧结并形成贝利特硫铝酸盐水泥熟料,物料的烧

结时间为20~60min。

[0040] 烧结燃料包括含硫煤、天然气、燃料油、煤气、液化石油气中的一种或其混合物。

[0041] 进一步地,深度还原与熟料烧结在一个回转窑或两个串联的回转窑内分段完成:

[0042] 当采用一个回转窑时,石膏的深度还原与熟料烧结在一个回转窑内完成;首先,预还原生料经旋风分离器下料管进入回转窑,生料中的CaS与CS在窑内完成氧化还原反应,该反应段窑内温度950~1150℃,物料在窑内反应停留时间5~30min;然后进入烧结段,随着窑内温度升高和停留时间延长,完成贝利特硫铝酸盐熟料的烧结,该烧结段窑内温度1100~1300℃,物料在窑内停留时间20~60min,入窑风由送煤风和出冷却机的高温空气组成,窑烟气中含氧气含量控制在0~1.5% (v/v) 弱氧化气氛;回转窑进入还原炉的烟气温度为900~1100℃。

[0043] 当采用两个回转窑串联分段烧成时,深度还原和熟料烧结分别在还原回转窑和烧结回转窑两个回转窑内完成;生料经旋风分离器下料管进入还原回转窑,生料中的CaS与CS在还原窑内完成氧化还原反应,窑内温度950~1150℃,物料在还原窑内停留时间5~30min,入窑风由送煤风和烧结回转窑的尾气组成;出还原回转窑950~1150℃的还原料经下料管进入烧结回转窑完成硫铝酸盐熟料的烧结,窑内温度1100~1300℃,物料在窑内停留时间20~60min,入烧结回转窑风由送煤风和出冷却机的高温空气组成,烧结回转窑出口烟气中含氧气含量控制在2~10%氧化气氛;入还原回转窑风由送煤风和出烧结回转窑的高温烟气组成,烧结回转窑进入还原回转窑的烟气温度为1000~1200℃,还原窑出口烟气中含氧气含量控制在0~1.5%弱氧化气氛,还原回转窑进入还原炉的烟气温度为900~1100℃。

[0044] E. 熟料冷却、热量回用及净化制硫酸

[0045] 出回转窑的高温熟料进入冷却机中与空气换热冷却至(室温+65)℃,出冷却机的高温空气一部分进入回转窑中作为燃料的助燃空气,一部分进入还原炉燃烧室和旋风分离器出口燃烧室作为部分硫磺燃烧的助燃空气,剩余部分作为石膏烘干和其它原料的烘干热源;出第一级旋风预热器的含硫烟气经余热回收、除尘后进入后续常规的硫酸生产工序进行洗涤净化、干燥、转化、吸收、中低温余热回收、最终尾气处理制取工业硫酸产品。

[0046] 所述冷却机为篦冷机、滚筒冷却机、立式冷却机中的一种。

[0047] F、水泥的制备

[0048] 由步骤E冷却机来的冷却熟料,添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的贝利特硫铝酸盐水泥产品,产品细度为碾磨至比表面积320~420m²/kg,优选为360m²/kg。

[0049] 根据熟料中高温烧结石膏的含量多少,结合试验和计算确定不掺入或少掺入石膏,即能达到贝利特硫铝酸盐水泥产品的性能要求。

[0050] 进一步地,所述贝利特硫铝酸盐水泥产品包括普通贝利特硫铝酸盐水泥、高铁型贝利特硫铝酸盐水泥、高硫型贝利特硫铝酸盐水泥、高硅型贝利特硫铝酸盐水泥、高贝利特硫铝酸盐水泥,熟料矿物组成为C₄A₃S:10~40%, C₂S:30~70%, C₃S:0~50%, C₄AF:3~35%, CS:0~10%, 其他:0~5%。

[0051] 本发明采用硫还原法将石膏与铝土矿应用于贝利特硫铝酸盐水泥生产,石膏部分分解获得CaO作为钙质和CS $\bar{}$ 原料,铝土矿中的氧化铝作为铝质原料,铁作为铁质原料,低价硫作为还原剂促进石膏分解反应,过程中存在CS $\bar{}$ 与S $_2$ 生成CaS的反应、CS $\bar{}$ 与CaS生成CaO的反应、以及CaO与Fe $_2$ O $_3$ 、Al $_2$ O $_3$ 、SiO $_2$ 、CS $\bar{}$ 等进行的贝利特硫铝酸盐水泥熟料烧成反应,还原剂形成的气相产物SO $_2$ 一并进入烟气中提高了SO $_2$ 气浓,有利于后续烟气制酸,产能提高、能耗降低、成本下降,与碳还原相比可减排大量CO $_2$,为工业副产石膏的资源化直接利用找到了新的出路,该方法是一种工业副产石膏高质高效协同利用的新途径。

[0052] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和特点:

[0053] 1、与现有其他利用石膏制贝利特硫铝酸盐水泥相比,本发明技术有效将石膏中CS $\bar{}$ 分解第一步转化为CaS的气-固预还原反应控制在窑外还原反应炉内还原气氛下进行,将CaS与CS $\bar{}$ 固-固氧化还原反应控制在回转窑内弱氧化气氛下进行,使生料中60~90%石膏分解成CaO,可以有效的控制石膏分解量,实现石膏分解出的CaO完全替代贝利特硫铝酸盐水泥生产需要石灰石分解来的CaO,确保贝利特硫铝酸盐水泥熟料主要矿物相达到相关品质指标要求,加入石膏量是贝利特硫铝酸盐水泥中所有钙源与硫源的总和,可最大限度地资源化利用了工业废渣石膏,而且也可以多配入工业石膏通过高温烧结转化为贝利特硫铝酸盐水泥熟料中高温烧结石膏,从而可减少水泥产品后掺石膏的量,生产一吨水泥熟料可以使用工业石膏1.1~1.3吨,既可大量消耗工业石膏,又可节省石灰石和天然石膏资源。

[0054] 2、可采用低品位铝土矿、煤矸石、高铝粉煤灰或粘土为铝质、硅质原料满足贝利特硫铝酸盐水泥配料和熟料生产要求,而不需要像传统硫铝酸盐必须使用高品位铝土矿原料,扩大了原料来源,降低了原料成本。

[0055] 3、“以硫代碳”,用硫磺气体替代现有工业化生产技术中焦炭或无烟煤作为补充还原剂,使石膏分解的预还原反应由固-固反应变为气-固反应,石膏分解生成CaS的预还原反应由窑内成功地移至窑外还原分解炉内,预还原反应温度由传统回转窑内900~1200℃下降为700~980℃,反应时间由15~40分钟缩短为2~45秒钟,降低了预还原反应能耗,缩短了反应时间,提高了石膏分解效率。

[0056] 4、将硫磺气体与回转窑烟气混合加入还原炉底部,通过控制硫磺气体的加入量来确保还原气氛,并在维持反应温度下,控制还原反应炉内CS $\bar{}$ 部分转化为CaS的最佳摩尔分率5~22%,即有效地控制了回转窑内CS $\bar{}$ 的目标分解率,使石膏分解为CaO的量达到替代石灰石的要求,煅烧分解控制方便,有效保证形成贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物相所要求的CaO和CS $\bar{}$ 。

[0057] 5、还原反应炉内采用气体硫磺作为固体石膏物料的还原气,石膏预还原所需要的热量由窑尾烟气和部分液体或气体硫磺燃烧提供,硫磺即是还原剂又是燃料,最终都转化为烟气制酸前驱物SO $_2$ 。烟气中SO $_2$ 是回转窑CS $\bar{}$ 与CaS反应生成SO $_2$ 和还原反应炉硫磺还原生成SO $_2$ 以及作为燃料的少量硫磺燃烧生产的SO $_2$ 的叠加,在还原剂硫磺用量控制最少的条件下获得系统最终尾气中SO $_2$ 浓度最高,SO $_2$ 组分的摩尔分率可提高到12~18%,对后续硫酸

生产SO₂转化、吸收,系统工艺参数优化及生产能力提高极为有利,有利于降低硫酸生产系统设备规格或提高装置生产能力,可实现“二转二吸”和中低温余热回收,工艺设备规格小,综合运行成本低。

[0058] 6、由于5~22%石膏已经在窑外还原炉中快速转化为CaS,在窑内的分解温度也降低到950~1150℃,入回转窑的物料温度较前提高150℃以上,大大缩短了物料在回转窑内的停留时间。

[0059] 7、由于在窑外还原炉内完成了CS⁻部分转化为CaS,窑内仅进行CS⁻与CaS生成氧化钙的深度氧化还原反应,仅需要控制该反应在弱氧化气氛下进行,相比传统的碳还原窑操作控制容易,反应时间缩短为5~30分钟,回转窑长度缩短~1/4,有利于反应效率和回转窑的容积热负荷提高,使得生产控制易于进行,提高了生产效率。

[0060] 8、如果采用磷石膏作为原料,磷石膏中含有少量的P₂O₅、MgO、Na₂O、K₂O、F等杂质,在硅酸盐水泥烧成时,P₂O₅、F等杂质的存在对水泥品质有害,必须对磷石膏进行预处理确保原料石膏中P₂O₅的量控制在一定范围内;而在贝利特硫铝酸盐水泥烧成中,石膏中少量的P₂O₅、MgO、Na₂O、K₂O、F等杂质在烧成过程中作为矿化剂,有利于水泥烧成矿物相形成,在烧成过程中被固化到矿物相中,而不影响贝利特硫铝酸盐水泥的性能,因此不需要对磷石膏进行专门预处理。

[0061] 9、从使用工业石膏替代石灰石作为钙源,硫磺气体替代焦炭或含硫煤作为还原剂、合理组织工艺过程降低能源消耗等多方面减少了CO₂生成和排放,有利于环境保护。

[0062] 10、本发明工艺流程简单、系统控制指标可实施性强、操作运行管理方便、工艺设备先进,装置投资省、能耗低、运行成本低,自动化程度高。

附图说明

[0063] 图1为本发明总工艺流程图;

[0064] 图2为本发明实施例1的工艺流程图;

[0065] 图3为本发明实施例2的工艺流程图;

[0066] 图4为本发明实施例3的工艺流程图;

[0067] 图5为本发明实施例4的工艺流程图;

[0068] 图6为本发明实施例5的工艺流程图;

[0069] 图7为本发明实施例6的工艺流程图;

[0070] 图8为本发明实施例7的工艺流程图;

[0071] 图9为本发明实施例8的工艺流程图。

具体实施方式

[0072] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0073] 如图1所示,为本发明总工艺流程图,以工业副产石膏为主要原料,按贝利特硫铝酸盐水泥熟料的用途要求通过控制碱度系数(C)、铝硫比(P)和铝硅比(N),选择低品位铝土矿、粉煤灰、煤矸石、赤泥、粘土、铁渣中的一种或几种作为配料,采用气体硫磺为还原剂,促使石膏分解,制得贝利特硫铝酸盐水泥,同时获得高浓度的气相SO₂烟气,用于后续烟气制

硫酸。具体包括以下步骤：

[0074] A、气体硫磺制备

[0075] 将固体或液体硫磺加热熔融成粗硫磺液体，过滤得到精硫磺液体，气化制得高温气体硫磺，经文丘里引射器将气体硫磺送入还原炉；

[0076] B、配料

[0077] 将工业副产石膏脱水后得到的脱水石膏与配料在混料机中混合均化，并在均化库中进一步均化，得到成分均匀的生料；

[0078] C、预热预还原

[0079] 生料送入多级悬浮预热系统进行梯级预热，预热后的生料进入还原炉中，与步骤A进入还原炉内的气体硫磺发生还原反应，反应后的物料进入旋风分离器完成气固分离，烟气进入多级悬浮预热系统，预还原生料进入回转窑；

[0080] D、深度还原与熟料烧结

[0081] 在弱氧化气氛下，预还原生料在回转窑内发生深度还原反应，深度还原之后物料高温烧结形成贝利特硫铝酸盐水泥熟料；

[0082] E、熟料冷却、热量回用及净化制硫酸

[0083] 出回转窑的高温水泥熟料进入冷却机与冷却空气进行热交换，回收热量，出多级悬浮预热系统中第一级旋风预热器的含硫烟气经余热回收、除尘净化后进入后续常规的硫酸生产工序制取工业硫酸产品；

[0084] F、水泥的制备

[0085] 由步骤E中冷却机来的水泥熟料，添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的贝利特硫铝酸盐水泥产品。

[0086] 下面通过具体实施例进行详细说明。

[0087] 实施例1：

[0088] 工艺流程如图2所示，采用二水磷石膏、低品位铝土矿、高铝粉煤灰为原料，原料经烘干、磨粉至 $>95\% - 80\mu\text{m}$ ，回转窑燃料煤燃烧产生的粉煤灰大部分进入熟料中，原料及生料的化学成分如表1。

[0089] 表1原料及生料的化学组成

[0090]

项目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	LOSS	合计
磷石膏	32.56	4.76	0.97	0.39	0.31	1.05	0.30	43.63	15.98	99.95
铝土矿	2.25	24.20	53.51	2.45	0.07	0.00	0.13	0.20	17.98	99.73
粉煤灰	1.48	43.50	35.38	1.92	0.70	0.00	0.33	0.68	14.77	98.76
生料	27.34	10.86	8.18	0.69	0.33	0.87	0.29	36.30	15.96	100.00

[0091] 将上述二水磷石膏、低品位铝土矿、高铝粉煤灰原料按重量份组成为：二水磷石膏82.87份、低品位铝土矿7.18份、高铝粉煤灰9.95份的配料方案混合均匀，原料经烘干粉磨后混料均化，生料计量后送入C_{1a}旋风预热器的气体进口，与来自回转窑和输送床还原炉的含SO₂热气体进行气固逆流接触式热交换，固体生料自上向下经4级换热，料温提升到820℃，进入单次通过式输送床还原炉。由硫磺气体气化器来的过热硫磺气体，温度为680℃，经文丘里引射器送入还原炉底部燃烧室；同时由回转窑来的930℃高温烟气也一并进入还原炉燃烧室，烟气氧含量0.5%。输送床还原炉中心温度890℃，物料在炉内最少停留时间25.5

秒,通过调节进硫磺气化器的液体硫磺量,控制气体硫磺与生料中 CS^- 的摩尔比为0.3:1,出还原炉物料中硫化钙与未反应的 CS^- 的摩尔比为在0.21:1。硫磺气体与生料中的 CS^- 迅速发生气固还原反应,生成固体CaS和 SO_2 气体,还原炉出口排出的气固混合物经旋风分离器 C_{5ab} 进行气固分离,气体继续向上经并联的两路 $\text{C}_{4a} \rightarrow \text{C}_{3a} \rightarrow \text{C}_{2a} \rightarrow \text{C}_{1a}$ 、 $\text{C}_{4b} \rightarrow \text{C}_{3b} \rightarrow \text{C}_{2b} \rightarrow \text{C}_{1b}$ 与串联的固体生料在 $\text{C}_{1a} \rightarrow \text{C}_{1b} \rightarrow \text{C}_{2a} \rightarrow \text{C}_{2b} \rightarrow \text{C}_{3a} \rightarrow \text{C}_{3b} \rightarrow \text{C}_{4a} \rightarrow \text{C}_{4b}$ 进行传质传热交换,在 C_{5ab} 出风口燃烧室补充由冷却机来的920℃空气,使气相中反应残余的硫磺气体燃烧完全生成 SO_2 , C_{1ab} 出口废气中氧气的体积浓度1.6%、 SO_2 体积浓度在16%,废气温度320℃,经进一步余热回收、除尘送入后续净化制硫酸系统。

[0092] 由 C_{5ab} 分离出的固体物料通过排料管送入还原回转窑,发生CaS与 CS^- 的分解反应,窑内温度1030~1170℃,深度还原后物料进入烧结回转窑经高温烧结形成贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物,窑内烧结段温度1150~1250℃,熟料由窑头排出进入熟料冷却机。

[0093] 熟料的化学成分及利用XRD衍射定量分析方法测定的熟料矿物组成分别见表2、表3。

[0094] 表2熟料化学组成

项 目	化学组成(wt%)							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃
实施例 1	49.95	20.36	16.61	1.35	0.64	1.59	0.55	8.95

[0096] 表3熟料矿物相组成

项 目	矿物相组成(wt%)			
	C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	CS
实施例 1	58.37	31.39	4.11	6.05

[0098] 由冷却机来的冷却熟料,添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的贝利特硫铝酸盐水泥产品,产品细度为碾磨至比表面积400m²/kg。

[0099] 实施例2

[0100] 工艺流程如图3所示,采用二水磷石膏、高铝粉煤灰为原料,原料经烘干、磨粉至>95%-80μm,回转窑燃料煤燃烧产生的粉煤灰大部分进入熟料中,原料及生料的化学成分如表4。

[0101] 表4原料及生料的化学组成

项目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	LOSS	合计
磷石膏	32.56	4.76	0.97	0.39	0.31	1.05	0.30	43.63	15.98	99.95
粉煤灰	1.48	43.50	35.38	1.92	0.70	0.00	0.33	0.68	14.77	99.73
生料	27.72	10.91	6.42	0.63	0.37	0.89	0.31	36.93	15.83	100.00

[0103] 将上述二水磷石膏、高铝粉煤灰原料按重量份组成为:二水磷石膏84.2份、高铝粉煤灰15.8份配料方案混合均匀,原料经烘干粉磨后混料均化,生料计量后送入 C_{1a} 旋风预热器的气体进口,与来自回转窑和输送床还原炉的含 SO_2 热气体进行气固逆流接触式热交换,

固体生料自上向下经5级换热,料温提升到870℃,进入外置分离器的外循环式输送床还原炉。由硫磺气体气化器来的过热硫磺气体,温度为700℃,经文丘里引射器送入还原炉底部燃烧室;同时由回转窑来的960℃高温烟气也一并进入还原炉燃烧室,烟气氧含量0.5%。输送床还原炉中心温度880℃,物料在炉内最小停留时间20秒,通过调节进硫磺气化器的液体硫磺量,控制气体硫磺与生料中 $\overline{\text{CS}}$ 的摩尔比为0.31:1,出还原炉物料中硫化钙与未反应的 $\overline{\text{CS}}$ 的摩尔比为在0.22:1。硫磺气体与生料中的 $\overline{\text{CS}}$ 迅速发生气固还原反应,生成固体CaS和 SO_2 气体,还原炉出口排出的气固混合物经旋风分离器 $\text{C}_{6\text{ab}}$ 进行气固分离,气体继续向上经并联的两路 $\text{C}_{5\text{a}} \rightarrow \text{C}_{4\text{a}} \rightarrow \text{C}_{3\text{a}} \rightarrow \text{C}_{2\text{a}} \rightarrow \text{C}_{1\text{a}}$ 、 $\text{C}_{5\text{b}} \rightarrow \text{C}_{4\text{b}} \rightarrow \text{C}_{3\text{b}} \rightarrow \text{C}_{2\text{b}} \rightarrow \text{C}_{1\text{b}}$ 与串联的固体生料在 $\text{C}_{1\text{a}} \rightarrow \text{C}_{1\text{b}} \rightarrow \text{C}_{2\text{a}} \rightarrow \text{C}_{2\text{b}} \rightarrow \text{C}_{3\text{a}} \rightarrow \text{C}_{3\text{b}} \rightarrow \text{C}_{4\text{a}} \rightarrow \text{C}_{4\text{b}} \rightarrow \text{C}_{5\text{a}} \rightarrow \text{C}_{5\text{b}}$ 进行传质传热交换,在 $\text{C}_{6\text{ab}}$ 出风口燃烧室补充由冷却机来的900℃空气,使气相中反应残余的硫磺气体燃烧完全生成 SO_2 , $\text{C}_{1\text{ab}}$ 出口废气中氧气的体积浓度1.0%、 SO_2 体积浓度在17%,废气温度280℃,经进一步余热回收、除尘送入后续制硫酸系统。

[0104] 由 $\text{C}_{6\text{ab}}$ 分离出的固体物料通过排料管送入回转窑,发生CaS与 $\overline{\text{CS}}$ 的分解反应,窑内深度还原段温度1050~1180℃,随着物料温度升高停留时间延长,还原物料进入烧结段经高温烧结形成高贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物,窑内温度1170~1280℃,熟料由窑头排出进入熟料冷却机。

[0105] 熟料的化学成分及利用XRD衍射定量分析方法测定的熟料矿物组成分别见表5、表6。

[0106] 表5熟料化学组成

项 目	化学组成(wt%)							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃
实施例 2	51.64	22.40	13.66	1.27	0.73	1.65	0.58	8.06

[0108] 表6熟料矿物相组成

项 目	矿物相组成(wt%)			
	C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	CS
实施例 2	64.22	25.62	3.86	5.22

[0110] 由冷却机来的冷却熟料,添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的高贝利特硫铝酸盐水泥产品,产品细度为碾磨至比表面积360m²/kg。

[0111] 实施例3

[0112] 工艺流程如图4所示,采用二水磷石膏、煤矸石为原料,原料经烘干、磨粉至>95%-80μm,回转窑燃料煤燃烧产生的粉煤灰大部分进入熟料中,其化学成分如表7。

[0113] 表5原料及生料的化学组成

项目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	LOSS	合计
磷石膏	32.56	4.76	0.97	0.39	0.31	1.05	0.30	43.63	15.98	99.95
煤矸石	1.34	42.74	36.23	4.69	1.26	0.00	0.24	1.35	11.27	99.12

生料	27.61	10.86	6.63	1.08	0.46	0.88	0.29	36.92	15.25	100.00
----	-------	-------	------	------	------	------	------	-------	-------	--------

[0115] 将上述二水磷石膏、煤矸石原料按重量百分数为：二水磷石膏84.0份、煤矸石16.0份的配料方案混合均匀，原料经烘干粉磨后混料均化，生料计量后送入C₁旋风预热器的气体进口，与来自回转窑和输送床还原炉的含SO₂热气体进行气固逆流接触式热交换，固体生料自上向下经5级换热，料温提升到830℃，进入单次通过式输送床还原炉。由硫磺气体气化器来的过热硫磺气体，温度为750℃，经文丘里引射器送入还原炉底部燃烧室；同时由回转窑来的940℃高温烟气也一并进入还原炉燃烧室，烟气氧含量1.0%。输送床还原炉中心温度900℃，物料在炉内最小停留时间33秒，通过调节进硫磺气化器的液体硫磺量，控制气体硫磺与生料中CS⁻的摩尔比为0.33:1，出还原炉物料中硫化钙与未反应的CS⁻的摩尔比为在0.19:1。硫磺气体与生料中的CS⁻迅速发生气固还原反应，生成固体CaS和SO₂气体，还原炉出口排出的气固混合物经旋风分离器C₆进行气固分离，气体继续向上经C₅→C₄→C₃→C₂→C₁与固体生料在C₁→C₂→C₃→C₄→C₅进行传质传热交换，在C₆出风口燃烧室补充由冷却机来的940℃空气，使气相中反应残余的硫磺气体燃烧完全生成SO₂，C₁出口废气中氧气的体积浓度1.5%、SO₂体积浓度在14.5%，废气温度350℃，经进一步余热回收、除尘送入后续净化制硫酸系统。

[0116] 由C₆分离出的固体物料通过排料管送入还原回转窑，发生CaS与CS⁻的分解反应，窑内还原温度1000~1160℃，还原物料进入烧结还原窑经高温烧结形成高贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物，窑内烧结段温度1140~1260℃，熟料由窑头排出进入熟料冷却机。

[0117] 熟料的化学成分及利用XRD衍射定量分析方法测定的熟料矿物组成分别见表8、表9。

[0118] 表8熟料化学组成

项 目	化学组成(wt%)							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃
实施例 3	51.26	21.80	13.64	2.08	0.89	1.64	0.55	8.14

[0120] 表9熟料矿物相组成

项 目	矿物相组成(wt%)			
	C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	CS
实施例 3	62.49	24.55	6.31	5.36

[0122] 由冷却机来的冷却熟料，添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的高贝利特硫铝酸盐水泥产品，产品细度为碾磨至比表面积390m²/kg。

[0123] 实施例4

[0124] 工艺流程如图5所示，采用脱硫石膏、煤矸石为原料，原料经烘干、磨粉至>95%-80μm，窑燃料煤燃烧产生的粉煤灰大部分进入熟料中，其化学成分如表10。

[0125] 表10原料及生料的化学组成

项目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃	LOSS	合计
----	-----	------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----	-------------------	-----------------	------	----

脱硫石膏	34.40	1.56	1.78	1.15	2.24	0.15	41.56	17.06	99.85
煤矸石	1.34	42.74	36.23	4.69	1.26	0.24	1.35	11.27	99.12
生料	27.80	9.87	8.73	1.87	2.05	0.17	33.58	15.94	100.00

[0127] 将上述二水钛石膏、铝土矿原料按重量份组成为：二水钛石膏79.9份、煤矸石20.1份的配料方案混合均匀，原料经烘干粉磨后混料均化，生料计量后送入C₁旋风预热器的气体进口，与来自回转窑和输送床还原炉的含SO₂热气体进行气固逆流接触式热交换，固体生料自上向下经5级换热，料温提升到850℃，进入外置分离器的外循环式输送床还原炉。由硫磺气体气化器来的过热硫磺气体，温度为670℃，经文丘里引射器送入还原炉底部燃烧室；同时由回转窑来的960℃高温烟气也一并进入还原炉燃烧室，烟气氧含量1.1%。输送床还原炉中心温度910℃，物料在炉内最小停留时间26秒，通过调节进硫磺气化器的液体硫磺量，控制气体硫磺与生料中CS⁻的摩尔比为0.29:1，出还原炉物料中硫化钙与未反应的CS⁻的摩尔比为在0.19:1。硫磺气体与生料中的CS⁻迅速发生气固还原反应，生成固体CaS和SO₂气体，还原炉出口排出的气固混合物经旋风分离器C₆进行气固分离，气体继续向上经C₅→C₄→C₃→C₂→C₁与固体生料在C₁→C₂→C₃→C₄→C₅进行传质传热交换，在C₆出风口燃烧室补充由冷却机来的940℃空气，使气相中反应残余的硫磺气体燃烧完全生成SO₂，C₁出口废气中氧气的体积浓度2.0%、SO₂体积浓度在15.7%，废气温度310℃，经进一步余热回收、除尘送入后续净化制硫酸系统。

[0128] 由C₆分离出的固体物料通过排料管送入回转窑，发生CaS与CS⁻的分解反应，窑内深度还原段温度1020~1150℃，随着温度升高停留时间延长，还原物料进入烧结段经高温烧结形成贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物，窑内烧结段温度1150~1270℃，熟料由窑头排出进入熟料冷却机。

[0129] 熟料的化学成分及利用XRD衍射定量分析方法测定的熟料矿物组成分别见表11、表12。

[0130] 表11熟料化学组成

项 目	化学组成(wt%)						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃
实施例 4	46.42	17.95	15.77	3.18	3.44	0.29	12.94

[0132] 表12熟料矿物相组成

项 目	矿物相组成(wt%)			
	C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	CS
实施例 4	51.44	27.40	9.66	4.19

[0134] 由冷却机来的冷却熟料，添加石膏和组料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的贝利特硫铝酸盐水泥产品，产品细度为碾磨至比表面积350m²/kg。

[0135] 实施例5

[0136] 工艺流程如图6所示，采用钛石膏、煤矸石为原料，原料经烘干、磨粉至>95%-80μm，回转窑燃料煤燃烧产生的粉煤灰大部分进入熟料中，其化学成分如表13。

[0137] 表13原料及生料的化学组成

[0138]	项目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	LOSS	合计
	钛石膏	29.50	2.50	2.03	2.64	0.83	1.60	0.15	37.54	22.90	99.69
	煤矸石	1.34	42.74	36.23	4.69	1.26	0.85	0.24	1.35	11.27	99.97
	生料	25.60	8.19	6.86	2.94	0.89	1.50	0.16	32.53	21.32	100.00

[0139] 将上述钛石膏、煤矸石原料按重量份组成为:钛石膏85.9份、煤矸石14.1份的配料方案混合均匀,原料经烘干粉磨后混料均化,生料计量后送入C₁旋风预热器的气体进口,与来自回转窑和输送床还原炉的含SO₂热气体进行气固逆流接触式热交换,固体生料自上向下经6级换热,料温提升到875℃,进入单次通过式输送床还原炉。由硫磺气体气化器来的过热硫磺气体,温度为650℃,经文丘里引射器送入还原炉底部燃烧室;同时由回转窑来的990℃高温烟气也一并进入还原炉燃烧室,烟气氧含量0.3%。输送床还原炉中心温度830℃,物料在炉内最可几停留时间18秒,通过调节进硫磺气化器的液体硫磺量,控制气体硫磺与生料中CS₂的摩尔比为0.26:1,出还原炉物料中硫化钙与未反应的CS₂的摩尔比为在0.22:1。

硫磺气体与生料中的CS₂迅速发生气固还原反应,生成固体CaS和SO₂气体,还原炉出口排出的气固混合物经旋风分离器C₇进行气固分离,气体继续向上经C₆→C₅→C₄→C₃→C₂→C₁与固体生料在C₁→C₂→C₃→C₄→C₅→C₆进行传质传热交换,在C₇出风口燃烧室补充由冷却机来的935℃空气,使气相中反应残余的硫磺气体燃烧完全生成SO₂,C₁出口废气中氧气的体积浓度0.8%、SO₂体积浓度在14.4%,废气温度270℃,经进一步余热回收、除尘送入后续净化制硫酸系统。

[0140] 由C₇分离出的固体物料通过排料管送入还原回转窑,发生CaS与CS₂的分解反应,窑内温度1000~1150℃;出窑物料进入烧结回转窑高温烧结形成高铁型贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物,窑内温度1100~1260℃,熟料由窑头排出进入熟料冷却机。

[0141] 熟料的化学成分及利用XRD衍射定量分析方法测定的熟料矿物组成分别见表14、表15。

[0142] 表14熟料化学组成

[0143]

项 目	化学组成(wt%)							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃
实施例 5	48.52	17.19	14.36	5.63	1.72	2.88	0.32	9.37

[0144] 表15熟料矿物相组成

[0145]	项 目	矿物相组成(wt%)			
		C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	CS
	实施例 5	49.27	21.48	17.11	5.31

[0146] 由冷却机来的冷却熟料,添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的高铁型贝利特硫铝酸盐水泥产品,产品细度为碾磨至比表面积380m²/kg。

[0147] 实施例6

[0148] 工艺流程如图7所示,采用二水磷石膏、赤泥为原料,原料经烘干、磨粉至 $>95\% - 80\mu\text{m}$,回转窑燃料煤燃烧产生的粉煤灰大部分进入熟料中,其化学成分如表16。

[0149] 表16原料及生料的化学组成

[0150]	项目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	LOSS	合计
	磷石膏	32.56	4.76	0.97	0.39	1.05	0.00	0.30	43.63	15.98	99.64
	赤泥	11.47	20.35	23.37	15.84	0.00	5.16	4.11	1.26	15.52	97.08
	生料	27.70	8.64	6.48	4.19	0.80	1.27	1.24	33.66	16.03	100.00

[0151] 将上述二水磷石膏、赤泥原料按重量份组成为:二水磷石膏75.7份、赤泥24.3份的配料方案混合均匀,原料经烘干粉磨后混料均化,生料计量后送入C₁旋风预热器的气体进口,与来自回转窑和输送床还原炉的含SO₂热气体进行气固逆流接触式热交换,固体生料自上向下经4级换热,料温提升到875℃,进入外置分离器的外循环式输送床还原炉。由硫磺气体气化器来的过热硫磺气体,温度为650℃,经文丘里引射器送入还原炉底部燃烧室;同时由回转窑来的990℃高温烟气也一并进入还原炉燃烧室,烟气氧含量0.3%。输送床还原炉中心温度830℃,物料在炉内最可几停留时间18秒,通过调节进硫磺气化器的液体硫磺量,控制气体硫磺与生料中CS⁻的摩尔比为0.26:1,出还原炉物料中硫化钙与未反应的CS⁻的摩尔比为在0.22:1。硫磺气体与生料中的CS⁻迅速发生气固还原反应,生成固体CaS和SO₂气体,还原炉出口排出的气固混合物经旋风分离器C₅进行气固分离,气体继续向上经C₄→C₃→C₂→C₁与固体生料在C₁→C₂→C₃→C₄进行传质传热交换,在C₅出口燃烧室补充由冷却机来的935℃空气,使气相中反应残余的硫磺气体燃烧完全生成SO₂,C₁出口废气中氧气的体积浓度0.8%、SO₂体积浓度在16.4%,废气温度260℃,经进一步余热回收、除尘送入后续净化制硫酸系统。

[0152] 由C₅分离出的固体物料通过排料管送入回转窑,发生CaS与CS⁻的分解反应,窑内深度还原段温度1000~1150℃,随着温度升高停留时间延长,还原物料进入烧结段经高温烧结形成高铁型贝利特硫铝酸盐水泥熟料矿物,窑内温度1100~1260℃,熟料由窑头排出进入熟料冷却机。

[0153] 熟料的化学成分及利用XRD衍射定量分析方法测定的熟料矿物组成分别见表17、表18。

[0154] 表17熟料化学组成

[0155]

项 目	化学组成(wt%)							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃
实施例 6	49.55	17.46	13.23	7.57	1.43	2.32	2.23	6.20

[0156] 表18熟料矿物相组成

[0157]	项 目	矿物相组成(wt%)			
		C ₂ S	C ₄ A ₃ S	C ₄ AF	CS
	实施例 6	50.06	16.76	22.99	6.81

[0158] 由冷却机来的冷却熟料,添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的高铁型贝利特硫铝酸盐水泥产品,产品细度为碾磨至比表面积 $350\text{m}^2/\text{kg}$ 。

[0159] 实施例7

[0160] 工艺流程参考图8所示,一种由硫磺气体还原含石膏生料制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,包括以下步骤:

[0161] A. 气体硫磺制备

[0162] 将固体硫磺导入熔硫槽采用蒸汽加热至 120°C 熔融成粗硫磺液体,经硫磺过滤器过滤,得到精硫磺液体,再通过输送泵并计量后送入气化炉内加热气化至 470°C 制得高温气体硫磺,经文丘里引射器将气体硫磺送入还原炉。

[0163] B. 烘干、粉磨与配料

[0164] 工业副产石膏置于输送床干燥炉内于 120°C 烘干脱水,铝土矿、硅质校正料和铁质校正料在磨机中烘干粉磨并初步混合,烘干热源是冷却机(可选篦冷机)排出的高温富余空气和联产硫酸中低温余热回收所得的热源;将脱水石膏与铝土矿、硅质校正料和铁质校正料在混料机中混合均化,并在均化库中进一步均化,得到成分均匀的生料。脱水石膏与铝土矿、硅质校正料和铁质校正料按贝利特硫铝酸盐水泥熟料工艺通常要求的三个率值碱度系数(C)、铝硫比(P)、铝硅比(N)计算配料比,用这些率值来调节贝利特硫铝酸盐生料配比和控制水泥熟料组分,生产不同品种的贝利特硫铝酸盐水泥熟料。

[0165] 本实施例中,采用磷石膏、煤矸石、铝土矿、赤泥、粘土、铁渣、粉煤灰为原料,原料经烘干、磨粉至 $>95\%-80\mu\text{m}$,回转窑燃料煤燃烧产生的粉煤灰大部分进入熟料中,其化学成分如表19。

[0166] 表19原料及生料的化学组成

项目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	LOSS	合计
磷石膏	32.56	4.76	0.97	0.39	0.31	1.05	0.30	43.63	15.98	99.95
煤矸石	21.82	30.15	16.56	3.45	0.71	0.09	0.00	11.95	15.27	100.00
铝土矿	2.42	20.34	44.18	12.86	0.09	0.00	0.21	0.37	18.82	99.30
赤泥	11.47	20.35	23.37	15.84	0.08	0.00	4.11	1.26	15.52	92.00
粘土	0.45	22.00	60.00	2.80	0.00	0.09	0.00	0.54	12.00	97.88
铁渣	29.45	12.35	2.95	53.36	0.00	0.00	0.00	0.53	1.32	99.96
煤灰	1.48	43.50	35.38	1.92	0.70	0.00	0.33	0.68	14.77	98.76
生料	28.24	10.69	6.57	1.77	0.36	0.83	0.31	35.49	15.73	100.00

[0168] 本实施例中,所述生料的率值为碱度系数C:0.97,铝硫比P:1.55,铝硅比N:0.53;满足上述率值其主要原料配料组成为石膏78.3份,铝土矿2.1份,粉煤灰7.2份,煤矸石9.5份,赤泥1.0份,粘土0.8份,铁渣1.0份。所述石膏为二水石膏;所述铝土矿Al₂O₃质量分数为44.18%。

[0169] 所述工业副产石膏为二水磷石膏。

[0170] C. 预热预还原

[0171] 由步骤B来的生料计量后送入4级双列悬浮预热系统的最顶层旋风预热器中,与还原炉来的热气流在旋风预热器内迅速完成气固换热和分离,再依次通过下层各级旋风预热器在20秒内完成梯级预热;预热后的生料进入外置分离器的外循环式输送床还原炉中,在

由还原窑来的高温烟气的携带下与气体硫磺在10秒内反应,硫磺与生料中 $\overline{\text{CS}}$ 中硫的摩尔比为0.5:1,炉内温度700℃,出还原炉的生料中硫化钙(CaS)与未分解的 $\overline{\text{CS}}$ 的摩尔比为0.18:1;生料随烟气离开还原炉后,进入旋风分离器完成气固分离,烟气进入多级悬浮预热系统,温度为700℃的预还原生料进入回转窑。最顶层旋风预热器出口温度为200℃。

[0172] D.深度还原与熟料烧结

[0173] 预还原生料经下料管进入还原窑,并控制回转窑出口烟气中氧气含量在<2%的条件下,生料中的CaS与 $\overline{\text{CS}}$ 在窑内950℃下发生氧化还原反应,物料在还原窑内还原时间为15min,~88%S元素以 SO_2 的形式进入窑内烟气中,其它元素发生初步的固相反应;深度还原之后的物料进入烧结回转窑在1100~1250℃烧结并形成高贝利特硫铝酸盐水泥熟料,物料在回转窑内的烧结时间为55min。

[0174] 烧结燃料为含硫煤。

[0175] E.熟料冷却、热量回用及净化制硫酸

[0176] 出回转窑的高温熟料进入篦冷机中与空气换热冷却至(室温+65)℃,出篦冷机的高温空气一部分进入回转窑中作为燃料的助燃空气,一部分进入还原炉燃烧室和旋风分离器出口燃烧室作为部分硫磺燃烧的助燃空气,剩余部分作为石膏烘干和其它原料的烘干热源;出第一级旋风预热器的含硫烟气经余热回收、除尘后进入后续常规的硫酸生产工序进行洗涤净化、干燥、转化、吸收、中低温余热回收最终尾气处理制取工业硫酸产品。

[0177] 本实施例熟料的化学成分及利用XRD衍射定量分析方法测定的熟料矿物组成分别见表20、表21。

[0178] 表20熟料化学组成

项 目	化学组成(wt%)							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃
实施例 7	51.39	21.48	13.60	3.31	0.70	1.52	0.57	7.42

[0180] 表21熟料矿物相组成

项 目	矿 物 相 组 成 (wt%)			
	C_2S	$\text{C}_4\text{A}_3\overline{\text{S}}$	C_4AF	$\overline{\text{CS}}$
实施例 7	61.59	22.91	10.07	5.15

[0183] F、水泥的制备

[0184] 由步骤E篦冷机来的冷却熟料,添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的高贝利特硫铝酸盐水泥产品,产品细度为碾磨至比表面积350m²/kg。

[0185] 实施例8

[0186] 工艺流程参考图9所示,一种由硫磺气体还原含石膏生料制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法,包括以下步骤:

[0187] A.气体硫磺制备

[0188] 将固体或液体硫磺导入熔硫槽采用蒸汽或导热油或电间接加热至160℃熔融成粗硫磺液体,经硫磺过滤器过滤,得到精硫磺液体,再通过输送泵并计量后送入气化炉内加热气化至900℃制得高温气体硫磺,经文丘里引射器将气体硫磺送入还原炉。

[0189] B.烘干、粉磨与配料

[0190] 工业副产石膏置于输送床干燥炉内于300℃烘干脱水,铝土矿、硅质校正料和铁质校正料在磨机中烘干粉磨并初步混合,烘干热源是冷却机(可选滚筒冷却机)排出的高温富余空气和联产硫酸中低温余热回收所得的热源;将脱水石膏与铝土矿、硅质校正料和铁质校正料在混料机中混合均化,并在均化库中进一步均化,得到成分均匀的生料。脱水石膏与铝土矿、硅质校正料和铁质校正料按贝利特硫铝酸盐水泥熟料工艺通常要求的三个率值碱度系数(C)、铝硫比(P)、铝硅比(N)计算配料比,用这些率值来调节贝利特硫铝酸盐生料配比和控制水泥熟料组分,生产不同品种的贝利特硫铝酸盐水泥熟料。

[0191] 本实施例中,采用磷石膏、煤矸石、低品位铝土矿、赤泥、粘土、铁渣、粉煤灰为原料,原料经烘干、磨粉至 $>95\%-80\mu\text{m}$,回转窑燃料煤燃烧产生的粉煤灰大部分进入熟料中,其化学成分如表22。

[0192] 表22原料及生料的化学组成

[0193]

项 目	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	LOSS	合计
磷石膏	36.76	1.98	0.59	0.18	0.26	0.96	0.23	52.68	6.15	99.79

[0194]

煤矸石	21.82	30.15	16.56	3.45	0.71	0.09	0.00	11.95	15.27	100.00
铝土矿	2.42	20.34	44.18	12.86	0.09	0.00	0.21	0.37	18.82	99.30
赤泥	11.47	20.35	23.37	15.84	0.08	0.00	4.11	1.26	15.52	92.00
粘土	0.45	22.00	60.00	2.80	0.00	0.09	0.00	0.54	12.00	97.88
铁渣	29.45	12.35	2.95	53.36	0.00	0.00	0.00	0.53	1.32	99.96
煤灰	1.48	43.50	35.38	1.92	0.70	0.00	0.33	0.68	14.77	98.76
生料	28.98	8.98	9.93	3.19	0.29	0.69	0.25	38.68	9.02	100.00

[0195] 所述生料的率值为碱度系数C:0.97,铝硫比P:1.82,铝硅比N:0.87;满足上述率值其主要原料配料组成为磷石膏71.1份,煤矸石8.2份,铝土矿13.0份,赤泥1.0份,铁渣1.5份,粘土1.0份,粉煤灰4.1份;所述铝土矿Al₂O₃质量分数为44.18%,所述工业副产石膏为半水磷石膏。

[0196] C.预热预还原

[0197] 由步骤B来的生料计量后送入6级双列悬浮预热系统的最顶层旋风预热器中,与还原炉来的热气流在旋风预热器内迅速完成气固换热和分离,再依次通过下层各级旋风预热器在60秒内完成梯级预热;预热后的生料进入外置分离器的外循环式输送床还原炉中,在由回转窑来的高温烟气的携带下与气体硫磺在45秒内反应,硫磺与生料中CS⁻中硫的摩尔比为0.7:1,炉内温度980℃,出还原炉的生料中硫化钙(CaS)与未分解的CS⁻的摩尔比为0.35:1;生料随烟气离开还原炉后,进入旋风分离器完成气固分离,烟气进入多级悬浮预热

系统,温度为950℃的预还原生料进入回转窑。最顶层旋风预热器出口温度为400℃,通过检测最顶层旋风预热器出口烟气中的氧含量0.3~1.5% (v/v)。

[0198] D. 深度还原与熟料烧结

[0199] 预还原生料经下料管进入回转窑,并控制回转窑出口烟气中氧气含量在<2%的条件下,生料中的CaS与 $\overline{\text{CS}}$ 在窑内1150℃下发生氧化还原反应,物料在窑内还原时间为10~30min,~65% S元素以SO₂的形式进入窑内烟气中,其它元素发生初步的固相反应;深度还原之后的物料在1300℃烧结并形成高硅型贝利特硫铝酸盐水泥熟料,物料的烧结时间为20min。

[0200] E. 熟料冷却、热量回用及净化制硫酸

[0201] 出回转窑的高温熟料进入冷却机中与空气换热冷却至(室温+65)℃,出冷却机的高温空气一部分进入回转窑中作为燃料的助燃空气,一部分进入还原炉燃烧室和旋风分离器出口燃烧室作为部分硫磺燃烧的助燃空气,剩余部分作为石膏烘干和其它原料的烘干热源;出第一级旋风预热器的含硫烟气经余热回收、除尘后进入后续常规的硫酸生产工序进行洗涤净化、干燥、转化、吸收、中低温余热回收、最终尾气处理制取工业硫酸产品。

[0202] 本实施例熟料的化学成分及利用XRD衍射定量分析方法测定的熟料矿物组成分别见表20、表21。

[0203] 表20熟料化学组成

项 目	化学组成(wt%)							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃
实施例 8	48.94	17.05	18.30	5.47	0.51	1.17	0.43	8.13

[0205] 表21熟料矿物相组成

项 目	矿物相组成(wt%)			
	C ₂ S	$\overline{\text{C}_4\text{A}_3\text{S}}$	C ₄ AF	$\overline{\text{CS}}$
实施例 8	48.89	29.53	16.60	5.49

[0207] F、水泥的制备

[0208] 由步骤E冷却机来的冷却熟料,添加石膏和组合料、再经后续碾磨加工获得不同性能要求的高硅型贝利特硫铝酸盐水泥产品,产品细度为碾磨至比表面积330m²/kg。

[0209] 本发明的内容和范围并不局限于上述实施例中,相同领域内的技术人员可以在本发明的技术指导思想内推出其他实施例,但这些实施例都应包括在本发明的技术范围内。

[0210] 本发明是提供了一种采用硫磺气体为还原剂,还原分解石膏制贝利特硫铝酸盐水泥联产硫酸的方法和水泥熟料,而不使用其它还原剂如固体焦炭、活性碳、无烟煤或气体CO、H₂等,不使用其它钙质原料,形成对工业废渣石膏、低品位铝土矿、煤矸石、赤泥、粉煤灰等资源最大化利用,并获得原料来源广、减少碳排放、提高炉气SO₂气浓、提高生产效率、降低能耗和生产成本等社会效益和企业经济效益。

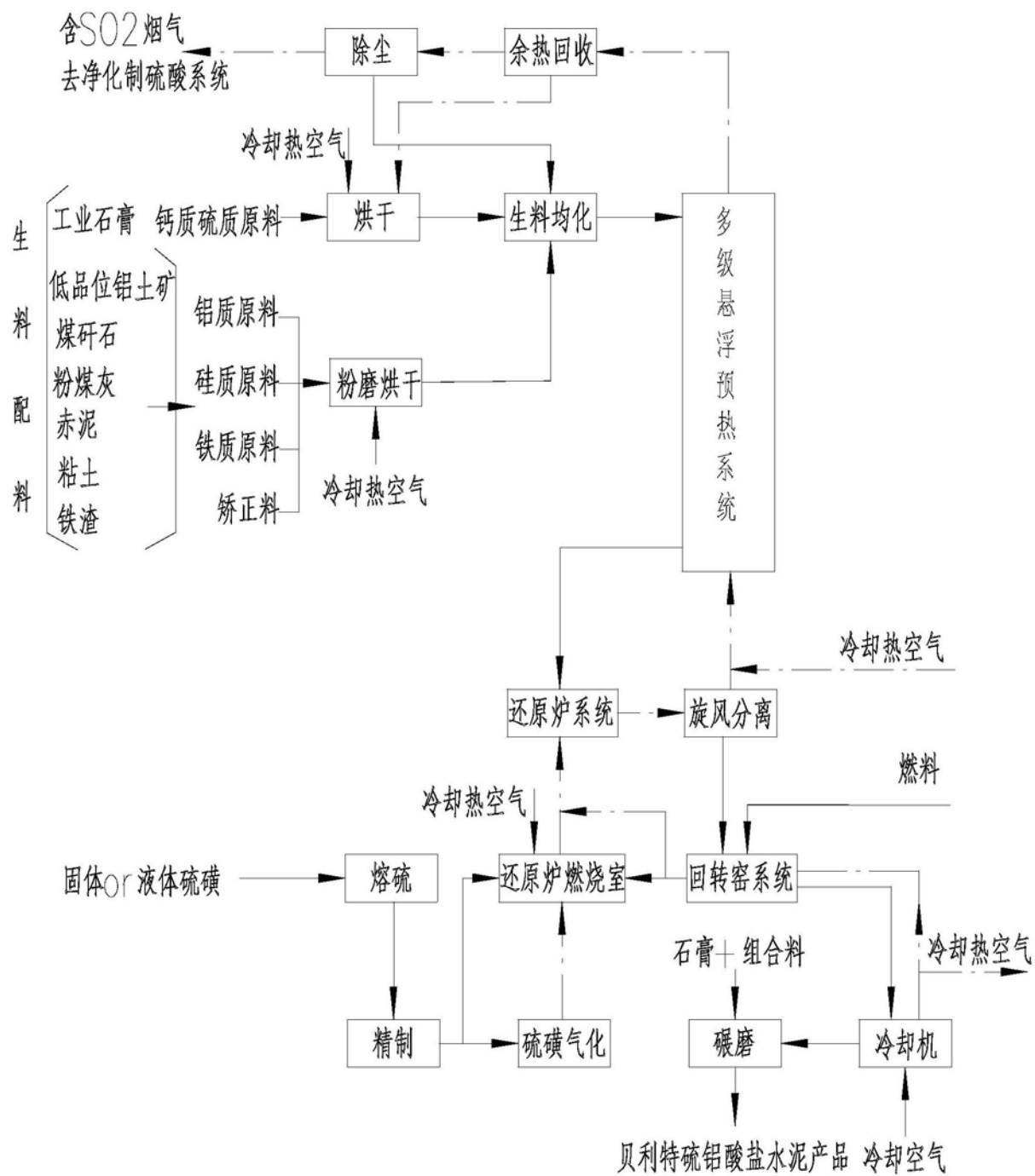


图1

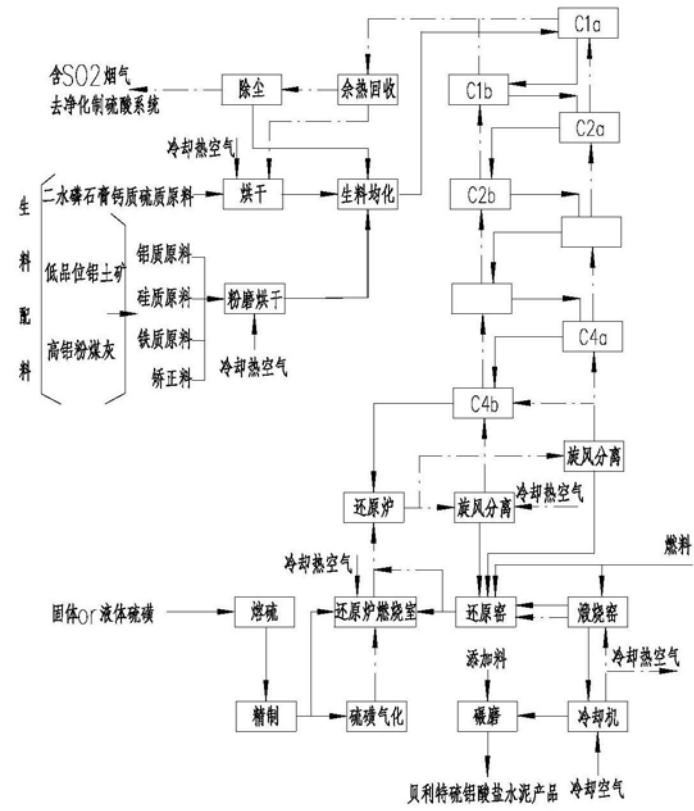


图2

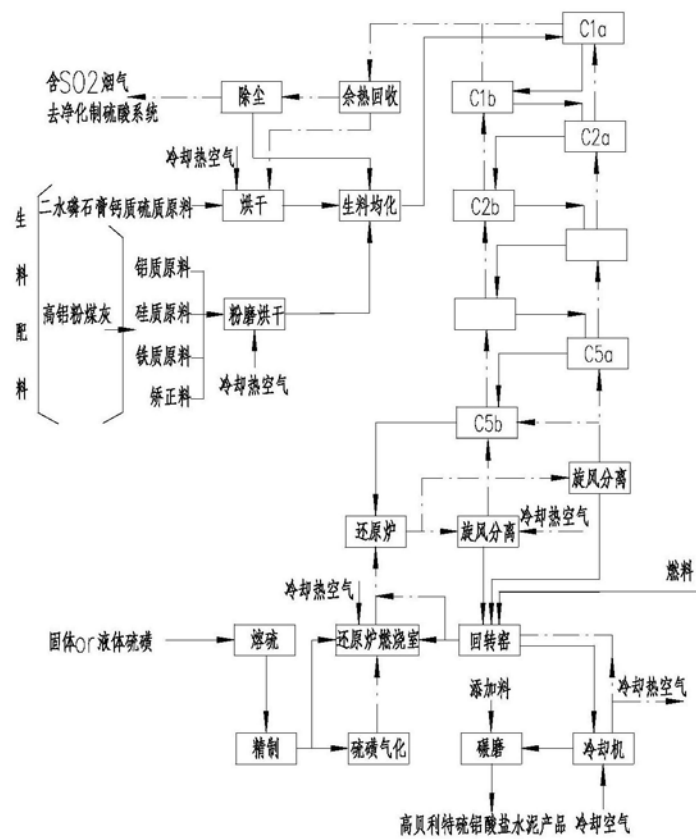


图3

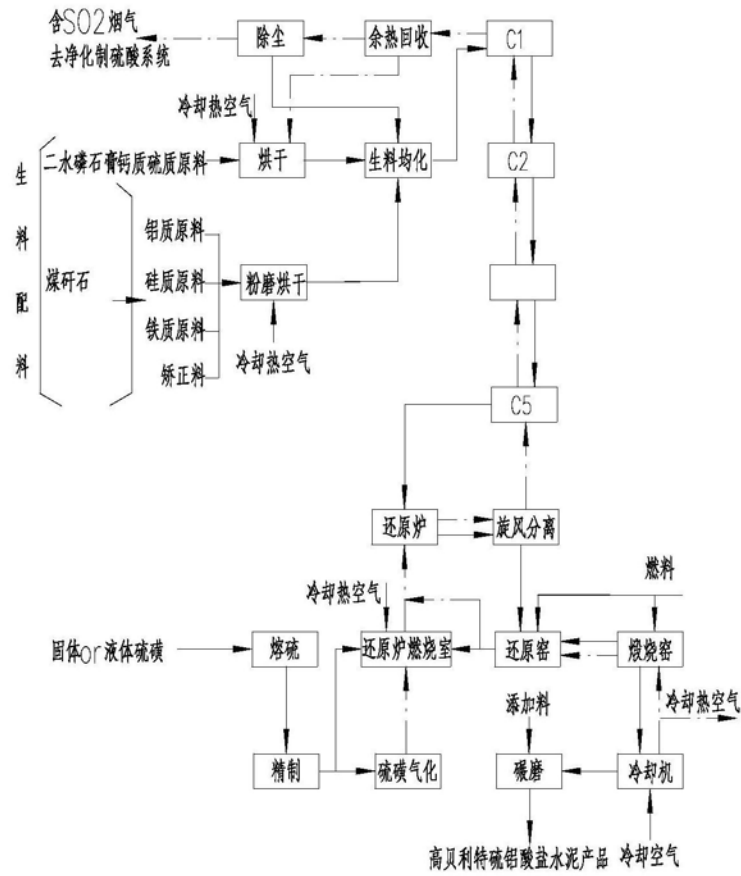


图4

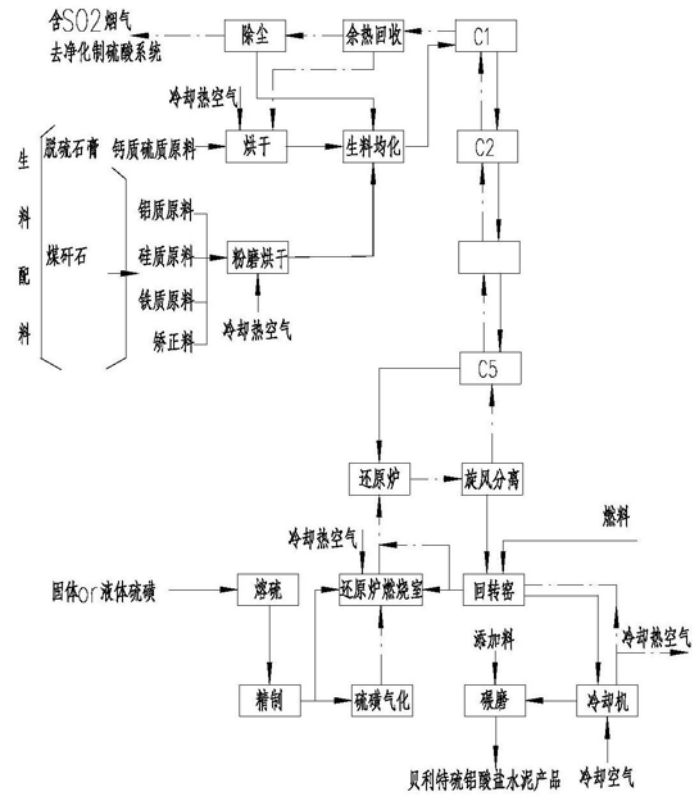


图5

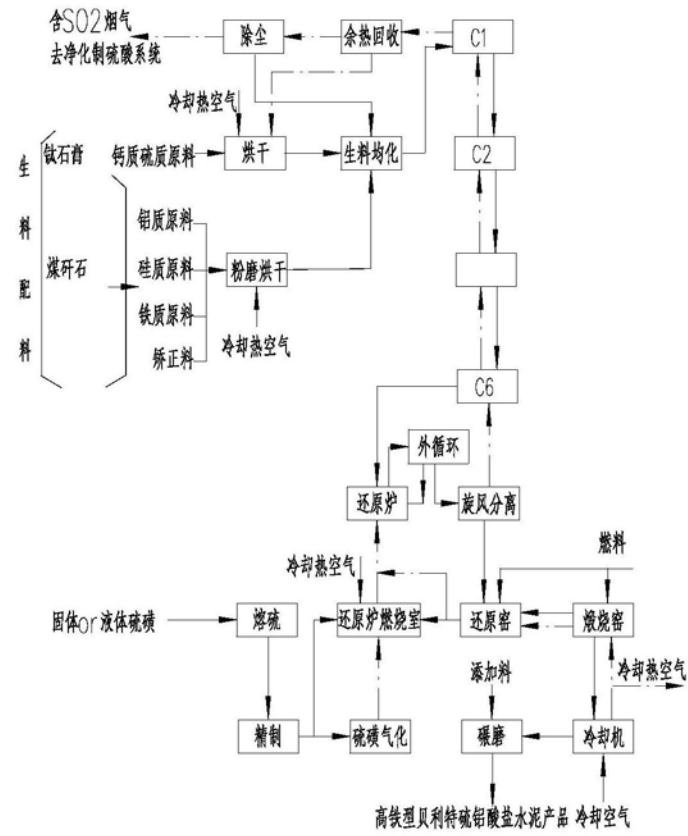


图6

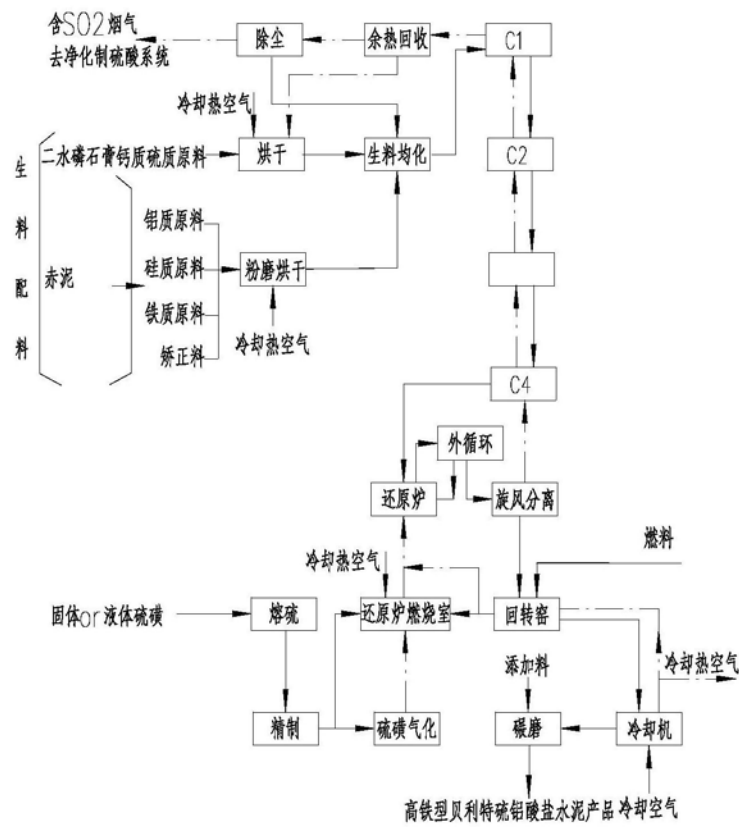


图7

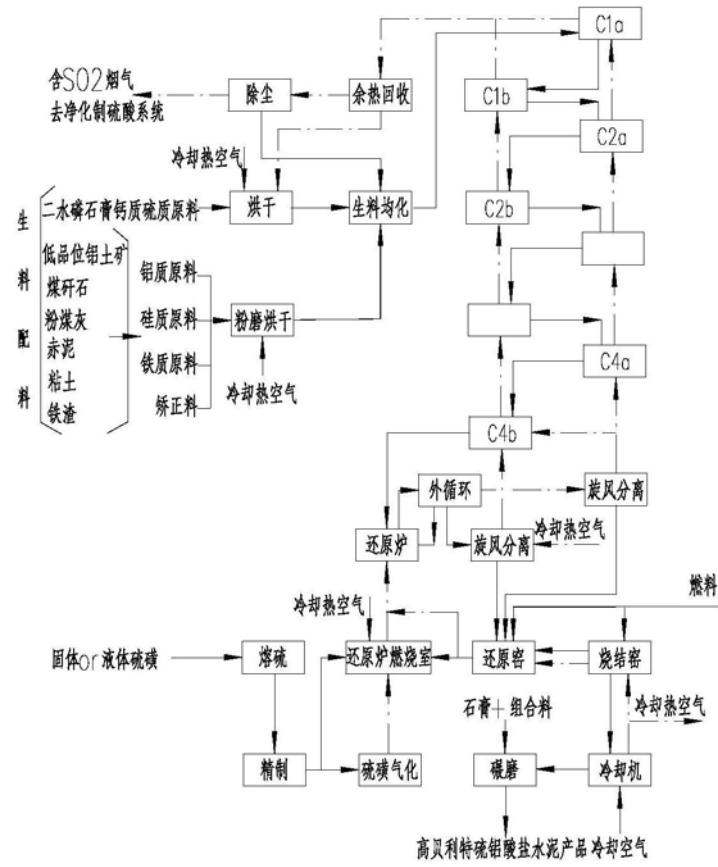


图8

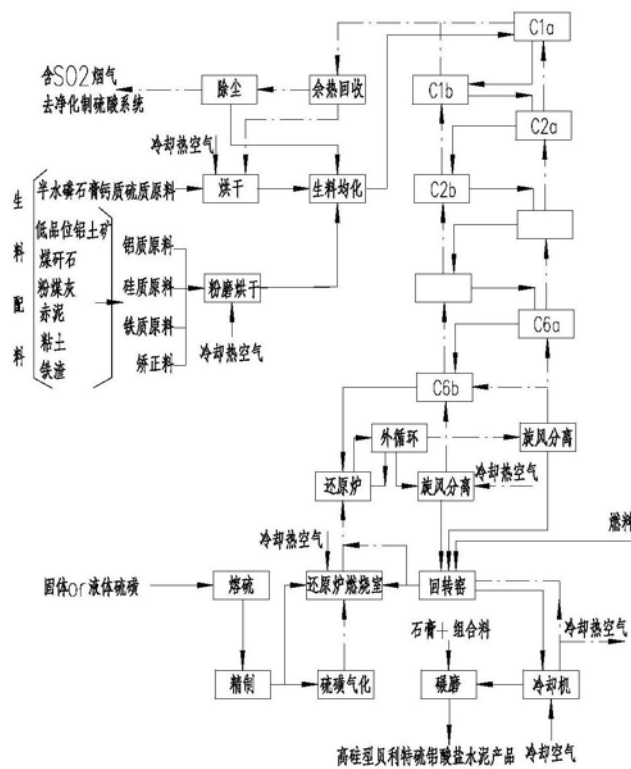


图9