



(45) 授权公告日 2015.12.02

权利要求书2页 说明书10页 附图8页

1. 一种窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球的综合利用方法,包括以下步骤:

(1) 将窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球输送至一冷却设备的进料区,所述冷却设备包括支撑装置、台车和罩壳,所述台车位于支撑装置上,所述罩壳架设于台车上方,所述冷却设备的进料区、卸料区均与所述台车相通,所述高温渣球被送进冷却设备的台车上;所述冷却设备被划分成至少两个相互连接的冷却段,各冷却段分别设置有冷空气进风口和与之对应的热风出口;所述冷空气进风口与热风出口之间的气流通道穿过所述台车;所述台车的运动轨迹依次经过所述进料区、多个冷空气进风口和卸料区;

(2) 所述台车通过转动将高温渣球带入第一冷却段,第一冷却段利用台车下部的鼓风机将冷空气从所述冷空气进风口引入,所述冷空气穿过位于第一冷却段的台车,与台车上的热渣球进行热交换,同时将高温渣球中残余的未反应完的碳燃烧完毕,经过第一冷却段的热交换后,从第一冷却段对应的第一热风出口排出的热空气通过第一热风输送管道输送至回转窑腔体中,作为回转窑中燃烧还原反应产物的热空气来源;

(3) 所述台车通过转动将高温渣球继续从第一冷却段带入第二冷却段,第二冷却段利用台车下部的鼓风机将冷空气从所述冷空气进风口引入,所述冷空气穿过位于第二冷却段的台车,与台车上的热渣球进行热交换,经过第二冷却段的热交换后,从第二冷却段对应的第二热风出口排出的热空气通过第二热风输送管道输送至窑法磷酸工艺复合生球干燥机中,作为复合生球干燥的热空气来源;

(4) 所述台车通过转动将高温渣球继续从第二冷却段带入后续的其余各冷却段,其余各冷却段利用其台车下部的鼓风机将冷空气从所述冷空气进风口引入,所述冷空气穿过位于其余各冷却段的台车,与台车上的热渣球进行热交换,经过其余各冷却段的热交换后,从其余各热风出口排出的热空气经除尘后可直接排放或送到上述复合生球干燥机中作为干燥的热空气来源;冷却后的渣球从所述卸料区排出即可。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:从所述第一热风出口排出的热空气的温度控制在  $600^{\circ}\text{C}$  以上,从所述第二热风出口排出的热空气的温度控制在  $350^{\circ}\text{C}$  以上。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述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;所述第二热风出口排出的热空气通过第二热风输送管道输送至所述中温干燥段和/或高温干燥段;

进入中温干燥段的热空气经补入的冷空气调温后成为  $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$  的中温热风,通过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;

进入高温干燥段的热空气经补入的冷空气调温后成为  $200^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$  的高温热风,通过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;

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。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法,其特征在于:所述冷却后的渣球从卸料区排出后用作人造陶粒,直接作为建筑材料或花草栽培土使用;或者将冷却后的渣球细磨到至少过 100 目 80% 以上,然后作为制造混凝土的活性料或作为制造水泥的混合材。

5. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的方法,其特征在于:所述冷却设备为一环冷机或带式冷却机,所述冷空气进风口设于台车下方,所述热风出口设于台车上方;所述环冷机沿周长方向被划分成 2~5 个相互连接的冷却段;各冷却段之间通过隔板分隔开;所述带式冷却机沿长度方向被划分成 2~5 个相互连接的冷却段;各冷却段之间通过隔板分隔开。

6. 一种用于对窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球进行综合利用的工艺系统,其特征在于:所述工艺系统包括回转窑、冷却设备和窑法磷酸工艺复合生球的干燥机;

所述冷却设备包括支撑装置、台车、罩壳,所述台车位于支撑装置上,所述罩壳架设于台车上方,所述冷却设备的进料区、卸料区均与所述台车相通,所述冷却设备被划分成至少两个相互连接的冷却段,各冷却段分别设置有冷空气进风口和与之对应的热风出口;所述冷空气进风口与热风出口之间的气流通道穿过所述台车;所述台车的运动轨迹依次经过所述进料区、多个冷空气进风口和卸料区;

所述各冷却段包括紧邻进料区的第一冷却段以及紧邻第一冷却段的第二冷却段,第一冷却段中对应设置的第一热风出口通过第一热风输送管道连接至所述回转窑的腔体中;第二冷却段中对应设置的第二热风出口通过第二热风输送管道连接至所述干燥机的腔体中。

7. 根据权利要求 6 所述的工艺系统,其特征在于:所述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;所述第二热风输送管道连接至所述中温干燥段和/或高温干燥段;所述低温干燥段的进风口通过输送管道与所述高温干燥段的高温热风出口连通。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的工艺系统,其特征在于:所述回转窑包括窑体、窑头箱、窑尾箱和驱动窑体转动的驱动装置,在窑体的窑头处设有燃料烧嘴,在窑尾箱处设有进料管和一连接至外部水化塔的出口烟道,所述窑体的上部不设置风管,所述出口烟道设于以回转窑轴线为中心的窑体半径范围内,且出口烟道中的烟气输送方向与回转窑的轴线方向基本平行或呈小于 45° 的夹角。

9. 根据权利要求 8 所述的工艺系统,其特征在于:所述窑体包括外部的筒体壳和设于筒体壳内侧的窑衬,所述窑体沿回转窑长度方向被划分包括还原带和预热带,还原带靠近窑头箱,预热带靠近窑尾箱,还原带长度占窑体长度的 1/3~3/5,预热带长度占窑体长度的 2/5~2/3;所述窑衬主要由复合耐火砖或复合耐火浇注料构成,位于还原带的窑衬包括靠近筒体壳的黏土材料层和靠近回转窑内腔的高铝材料层;位于预热带的窑衬则包括靠近筒体壳的黏土材料层和靠近回转窑内腔的碳化硅材料层。

10. 根据权利要求 8 所述的工艺系统,其特征在于:所述窑尾箱外配套设有一清窑机,清窑机中设有一可渐进式伸入回转窑窑尾箱内并可与其腔体内壁保持相对刮蹭的刮刀。

## 窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球的综合利用方法及其工艺系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及还原磷矿石工艺中渣球资源的回收利用,尤其涉及一种窑法磷酸工艺中出回转窑渣球的冷却及综合利用方法。

### 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  $1300^\circ\text{C}$  以上,将磷矿石中的磷以  $\text{P}_4$  形式还原出来,同时碳质固体还原剂被转化为  $\text{CO}$ ,将排出矿热炉的  $\text{P}_4$  和  $\text{CO}$  为主的气体用水洗涤降温,  $\text{P}_4$  被冷却成固体与气相分离,得到产品黄磷,含  $\text{CO}$  的废气在烟囱出口点火燃烧后排入大气;将得到的  $\text{P}_4$  加热到  $80^\circ\text{C}$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,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  $\text{P}_4$  的气体还夹带有大量的氟化物(以  $\text{SiF}_4$  和  $\text{HF}$  存在)和少量未沉淀的气体  $\text{P}_4$ ,这将对大气环境造成严重污染;三是含大量  $\text{CO}$  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  $0.84\text{m}$  (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  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  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  $\text{P}_4$  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  $\text{P}_4$  气体可与回转窑气相中的氧发生氧化放热反应生成  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,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:

[0006] 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℃ 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℃ 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 $\leq 1$ 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℃ 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℃ 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℃ 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。

[0007] 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  $\mu\text{m}$  ~ 1000  $\mu\text{m}$ , 壳层中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量可高达 30% 以上; 这样会致使料球转移到气相中的  $\text{P}_2\text{O}_5$  不超过 60%, 造成磷矿中  $\text{P}_2\text{O}_5$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$  的白壳现象仍是不可避免的。

[0008] 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。

[0009] 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小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  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  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。

[0010] 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  $\text{P}_2\text{O}_5$  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  $\text{P}_2\text{O}_5$  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  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  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 $^{\circ}\text{C}$  ~ 600 $^{\circ}\text{C}$ , 固结时间为 3min ~ 120min。

[0011] 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 $^{\circ}\text{C}$  ~ 1400 $^{\circ}\text{C}$  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。

[0012] 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。

[0013] 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。例如,出回转窑释放完  $P_2O_5$  后的高温渣球如何更有效地进行冷却,冷却时的热能如何有效地利用,以降低窑法磷酸的工艺能耗;冷却后的渣球如何处理,如果直接向外排放,不仅容易造成对环境的污染,而且还造成了对有价值资源的巨大浪费。而这些问题的解决,直接影响到整个窑法磷酸工艺的工业应用价值和经济性。

[0014] 因此,为了提高现有窑法磷酸工艺的生产效率,降低生产成本,为了更充分地利用窑法磷酸工艺中的资源和能源,减轻对环境的污染和破坏,现有的窑法磷酸工艺还亟待本领域技术人员进行继续的改进和完善。

## 发明内容

[0015] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种结构简单、投入小、成本低、冷却效果好的窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球的冷却设备,还提供一种可以降低能耗和资源消耗、减少环境污染、大大提高窑法磷酸工艺经济效益和环保效益的利用上述的冷却设备对窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球进行综合利用的方法。

[0016] 为解决上述技术问题,本发明提出的技术方案为一种窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球的综合利用方法,包括以下步骤:

[0017] (1) 将窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球(释放完  $P_2O_5$  的渣球,一般温度高达  $1000^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ ) 输送至一冷却设备的进料区处,所述冷却设备包括支撑装置、台车和罩壳,所述台车位于支撑装置上,所述罩壳架设于台车上方,台车上设有蓖板,所述冷却设备的进料区、卸料区均与所述台车相通,所述高温渣球被送进冷却设备的台车上;所述冷却设备被划分成至少两个相互连接的冷却段,各冷却段分别设置有冷空气进风口和与之对应的热风出口;所述冷空气进风口与热风出口之间的气流通道穿过所述台车上的蓖板,所述台

车的运动轨迹依次经过所述进料区、多个冷空气进风口和卸料区；

[0018] (2) 所述台车通过转动将高温渣球带入第一冷却段，第一冷却段利用台车下部的鼓风机将冷空气从所述冷空气进风口引入，所述冷空气穿过位于第一冷却段的台车及其篦板，与台车上的热渣球进行热交换，同时将高温渣球中残余的未反应完的碳燃烧完毕，经过第一冷却段的热交换后，从第一冷却段对应的第一热风出口排出的热空气通过第一热风输送管道输送至回转窑窑头箱再进入回转窑腔体中作为回转窑中燃烧还原反应产物的热空气来源(具体作为燃烧磷和 CO 的助燃空气)；

[0019] (3) 所述台车通过转动将高温渣球继续从第一冷却段带入所述第二冷却段，第二冷却段利用台车下部的鼓风机将冷空气从所述冷空气进风口引入，所述冷空气穿过位于第二冷却段的台车及其篦板，与台车上的热渣球进行热交换，经过第二冷却段的热交换后，从第二冷却段对应的第二热风出口排出的热空气通过第二热风输送管道输送至窑法磷酸工艺复合生球干燥机中作为复合生球干燥的热空气来源；

[0020] (4) 所述台车通过转动将高温渣球继续从第二冷却段带入后续的其余各冷却段，其余各冷却段利用其台车下部的鼓风机将冷空气从所述冷空气进风口引入，所述冷空气穿过位于其余各冷却段的台车及其篦板，与台车上的热渣球进行热交换，经过其余各冷却段的热交换后，从其余各热风出口排出的热空气经除尘后可直接排放或送到窑法磷酸工艺复合生球干燥机中作为复合生球干燥的热空气来源；冷却后的渣球从所述卸料区排出即可。

[0021] 上述的方法中，优选的，从所述第一热风出口排出的热空气的温度控制在 600℃ 以上，从所述第二热风出口排出的热空气的温度控制在 350℃ 以上。一般来说，经过最后一段冷却段的冷却，可将渣球的温度降至 100℃，最后冷却段的出口热风温度则一般小于 150℃。

[0022] 上述的方法中，优选的，所述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；所述第二热风出口排出的热空气通过第二热风输送管道输送至所述中温干燥段和 / 或高温干燥段；

[0023] 进入中温干燥段的热空气经补入的冷空气调温后成为 150℃～250℃ 的中温热风，通过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；

[0024] 进入高温干燥段的热空气经补入的冷空气调温后成为 200℃～350℃ 的高温热风，通过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] 所述低温干燥段通入 100℃～200℃ 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；由于高温干燥段出口的热废气的温度还可达到 100℃～200℃ (150℃ 左右)，因此所述低温热风优选是源自所述高温干燥段的高温热风出口处排出的废气；而先经过低温干燥段脱除部分水分，则可有效减轻后续中温、高温干燥段的干燥负荷，以便尽量降低干燥单位重量复合生球的能耗，同时提高球团干燥过程中球团爆裂温度的下限。

[0026] 上述的方法中，优选的，所述冷却后的渣球从卸料区排出后用作人造陶粒，可直接作为建筑材料或花草栽培土使用；或者将冷却后的渣球细磨到至少过 100 目 80% 以上，然后作为制造混凝土的活性料或作为制造水泥的混合材。

[0027] 上述的冷却设备中,优选的,所述冷却设备为一环冷机或者带式冷却机,所述冷空气进风口设于台车下方,所述热风出口设于台车上方(当然也可采用上方进风、下方排出热风的方式)。所述环冷机沿周长方向被划分成所述至少两个相互连接的冷却段(优选2~5个冷却段,且每个冷却段的长度优选相等);各冷却段之间通过隔板分隔开。所述带式冷却机沿长度方向被划分成至少两个(优选2~5个)相互连接的冷却段;各冷却段之间通过隔板分隔开。其中,紧邻进料区的第一冷却段中设置所述第一热风出口,紧邻第一冷却段的第二冷却段中设置所述第二热风出口,紧邻第二冷却段的后续其余各冷却段中设置相应的热风出口。

[0028] 作为一个总的技术构思,本发明还提供一种用于对窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球进行综合利用的工艺系统,所述工艺系统包括回转窑、冷却设备和窑法磷酸工艺复合生球的干燥机;

[0029] 所述冷却设备包括支撑装置、台车、罩壳,所述台车位于支撑装置上,所述罩壳架设于台车上方,所述冷却设备的进料区、卸料区均与所述台车相通,所述冷却设备被划分成至少两个相互连接的冷却段,各冷却段分别设置有冷空气进风口和与之对应的热风出口;所述冷空气进风口与热风出口之间的气流通道穿过所述台车;所述台车的运动轨迹依次经过所述进料区、多个冷空气进风口和卸料区;

[0030] 所述各冷却段包括紧邻进料区的第一冷却段以及紧邻第一冷却段的第二冷却段,第一冷却段中对应设置的第一热风出口通过第一热风输送管道连接至所述回转窑的腔体中;第二冷却段中对应设置的第二热风出口通过第二热风输送管道连接至所述干燥机的腔体中。

[0031] 上述的工艺系统中,优选的,所述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;所述第二热风输送管道连接至所述中温干燥段和/或高温干燥段;所述低温干燥段的进风口通过输送管道与所述高温干燥段的高温热风出口连通。

[0032] 上述的工艺系统中,优选的,所述回转窑包括窑体、窑头箱、窑尾箱和驱动窑体转动的驱动装置,在窑体的窑头处设有燃料烧嘴,在窑尾箱处设有进料管和一连接至外部水化塔的出口烟道,所述窑体的上部不设置风管,所述出口烟道设于以回转窑轴线为中心的窑体半径范围内,且出口烟道中的烟气输送方向与回转窑的轴线方向基本平行或呈小于45°的夹角。

[0033] 上述的工艺系统中,优选的,所述窑体包括外部的筒体壳和设于筒体壳内侧的窑衬,所述窑体沿回转窑长度方向被划分包括还原带和预热带,还原带靠近窑头箱,预热带靠近窑尾箱,还原带长度占窑体长度的1/3~3/5,预热带长度占窑体长度的2/5~2/3;所述窑衬主要由复合耐火砖或复合耐火浇注料构成,位于还原带的窑衬包括靠近筒体壳的黏土材料层和靠近回转窑内腔的高铝材料层;位于预热带的窑衬则包括靠近筒体壳的黏土材料层和靠近回转窑内腔的碳化硅材料层。

[0034] 上述的工艺系统中,优选的,所述窑尾箱外配套设有一清窑机,清窑机中设有一可渐进式伸入回转窑窑尾箱内并可与其腔体内壁保持相对刮蹭的刮刀。

[0035] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0036] (1) 本发明的工艺系统不仅结构简单、投入成本低,而且灵活多变,对高温渣球具

有良好的冷却效果。

[0037] (2) 本发明的工艺系统及综合利用方法充分利用了高温渣球的余热资源,并将该余热用作窑法磷酸工艺中还原反应补热,使回转窑的能耗显著降低;同时还用作复合生球干燥所需热源,这充分利用了不同冷却阶段不同温度热风的热能资源,从而使整个窑法磷酸工艺的能源利用更加充分,能耗显著降低,工艺的经济性显著增强。

[0038] (3) 本发明优选的方案中,冷却后的渣球同样得到了高效、高附加值的利用,而不是直接外排。这不仅减少了固体废物对环境的污染和破坏,而且废弃资源得到了高效利用,进一步提高了窑法磷酸工艺的经济效益。

[0039] (4) 本发明优选的方案中,本发明将回转窑窑尾烟气排出管的出口设置在与回转窑轴线的同方向上(为了布置至水化塔管道的方便,也可以有适当偏移),这样使得回转窑出窑烟气在进入出口烟道时不会在运动方向上作较大偏移,进而防止出窑烟气中偏磷酸与粉尘反应生成的偏磷酸盐固体在窑尾处产生物理沉降,使这些偏磷酸等物质成分直接随出窑烟气进入水化塔,然后转入到酸液循环系统中,生成磷酸和固体渣,再通过相应的过滤装置排出系统,以延长窑尾圈的形成周期,提高回转窑的作业效率。

[0040] (5) 本发明优选的方案中,回转窑窑尾的窑衬主要采用浇注料构成的浇注体,在靠近回转窑筒体壳的部分采用轻质保温浇注料浇筑成的轻质保温浇筑衬体,在靠近回转窑内部一侧则采用碳化硅浇注料浇筑成的碳化硅浇注衬体,由于偏磷酸盐与碳化硅材料反应困难,这进一步缓解了窑尾结圈的难题。

[0041] (6) 本发明优选的方案中,回转窑窑尾箱外装设一由耐热不锈钢制成的刮刀,一旦窑尾圈形成造成料球从窑尾返料,则可停止加热回转窑的燃料供给并停止向回转窑内送入料球,同时可将刮刀逐渐伸入至回转窑内,利用回转窑自身的旋转,将窑尾结圈切削刮除掉。

[0042] 总的来说,本发明具有结构简单、投入小、成本低等优点,可以降低能耗和资源消耗,减少环境污染。

## 附图说明

[0043] 图1为本发明具体实施方式中回转窑的结构示意图。

[0044] 图2为图1中A-A处的剖视放大图。

[0045] 图3为图1中B-B处的剖面放大图。

[0046] 图4为图1中C-C处的剖面放大图。

[0047] 图5为本发明具体实施方式中清窑机的结构示意图。

[0048] 图6为图5中D-D处的剖视图。

[0049] 图7为本发明具体实施方式中清窑机工作时的原理图。

[0050] 图8为图7中E-E处的剖视图。

[0051] 图9为本发明具体实施方式中高温渣球综合利用方法的工艺流程图。

[0052] 图10为本发明具体实施方式中高温渣球冷却设备的工作原理图(俯视)。

[0053] 图11为图10中B-B处的局部剖视图。

[0054] 图12为本发明中带式冷却机的工作原理图。

[0055] 图13为图12中A-A处的局部剖视图。

[0056] 图例说明：

[0057] 1、窑头箱；2、托轮装置；3、窑体；4、传动小齿轮；41、支撑装置；42、台车；43、罩壳；44、冷空气进风口；45、第一热风出口；46、第二热风出口；47、隔板；48、烟囱；49、高温渣球；5、驱动装置；6、窑尾箱；7、出口烟道；8、进料管；9、窑尾动密封；10、传动大齿轮；11、窑衬；12、筒体壳；13、热电偶；14、抽气泵；15、燃料烧嘴；16、碳化硅材料层；17、黏土材料层；18、高铝材料层；19、窑头动密封；20、刮刀；21、平台；22、车轮；23、行走减速电机；24、机架；25、旋转轴；26、支撑桁架；27、回转窑门框。

## 具体实施方式

[0058] 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。

[0059] 实施例：

[0060] 一种如图 9 所示用于对窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球进行综合利用的工艺系统，包括回转窑、冷却设备和窑法磷酸工艺复合生球的干燥机。如图 10 和图 11 所示，冷却设备包括支撑装置 41、台车 42 和罩壳 43，台车 42 位于支撑装置 41 上，罩壳 43 架设于台车 42 上方，冷却设备的进料区、卸料区均与台车 42 相通。

[0061] 本实施例的冷却设备为一环冷机（也可采用如图 12 和图 13 所示的带式冷却机），其沿周长方向被划分成 3 个相互连接的冷却段；各冷却段之间通过隔板 47 分隔开。各冷却段分别设置有冷空气进风口 44 和与之对应的热风出口；冷空气进风口 44 设于台车 42 下方，热风出口设于台车 42 上方；冷空气进风口 44 与热风出口之间的气流通道穿过台车 42；台车 42 的运动轨迹依次经过进料区、多个冷空气进风口 44 和卸料区；各冷却段包括紧邻进料区的第一冷却段以及依次相接的第二冷却段和第三冷却段，第一冷却段中对应设置的第一热风出口 45 通过第一热风输送管道连接至回转窑的腔体中；第二冷却段中对应设置的第二热风出口 46 通过第二热风输送管道连接至干燥机的腔体中。第三冷却段中对应设置有第三热风出口。

[0062] 如图 9 所示，本实施例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；第二热风输送管道连接至高温干燥段；低温干燥段的进风口通过输送管道与高温干燥段的高温热风出口连通。

[0063] 如图 1 和图 2 所示，本实施例的回转窑包括窑体 3、窑头箱 1、窑尾箱 6 和驱动窑体 3 转动的驱动装置 5，驱动装置 5 包括电机、与电机相连的传动小齿轮 4 以及与传动小齿轮 4 咬合的传动大齿轮 10，在窑体 3 的中部还设置有托轮装置 2。窑头箱 1 与窑体 3 之间采用窑头动密封 19，窑尾箱 6 与窑体 3 之间采用窑尾动密封 9。在本实施例窑体 3 的窑头处设有燃料烧嘴 15 和高温渣球出口，在窑体 3 的窑尾箱 6 处设有进料管 8 和一连接至外部水化塔的出口烟道 7，进料管 8 连通至回转窑的内腔。窑体 3 的上部不设置风管，出口烟道 7 设于回转窑轴线上，且出口烟道 7 中的烟气输送方向与回转窑的轴线方向基本平行。本实施例的窑体 3 包括外部的筒体壳 12 和设于筒体壳 12 内侧的窑衬 11，所述窑体 3 沿回转窑长度方向被划分包括还原带和预热带，还原带靠近窑头箱 1，预热带靠近窑尾箱 6，还原带长度占窑体 3 长度的  $1/3 \sim 3/5$ （本实施例中为  $1/2$ ），预热带长度占窑体 3 长度的  $2/5 \sim 2/3$ （本实施例中为  $1/2$ ）。窑衬 11 主要由复合耐火浇注料（或者复合耐火砖）构成，如图 3

所示,位于还原带的窑衬 11 包括靠近筒体壳 12 的黏土材料层 17 和靠近回转窑内腔的高铝材料层 18 (氧化铝 $\geq 65\%$ );如图 4 所示,位于预热带窑的窑衬 11 则包括靠近筒体壳 12 的黏土材料层 17 和靠近回转窑内腔的碳化硅材料层 16。

[0064] 本实施例中,窑尾箱 6 外配套设有一清窑机,如图 5 ~ 图 8 所示,清窑机安放于平台 21 上,清窑机底部设有可在平台 21 上滚动的车轮 22,车轮 22 通过行走减速电机 23 驱动,清窑机的主体为一机架 24,机架 24 上方安装有一电机驱动的旋转轴 25,旋转轴 25 沿大致水平方向延伸出机架 24 外,伸出部外围套设一支撑桁架 26,旋转轴 25 伸出部分的自由端设有一可渐进式伸入回转窑窑尾箱 6 内并可与其腔体内壁保持相对刮蹭的刮刀 20 (耐热不锈钢制)。一旦窑尾圈形成造成料球从窑尾返料,则可停止加热回转窑的燃料供给并停止向回转窑内送入料球,同时可将刮刀 20 逐渐伸入至回转窑内,利用回转窑自身的旋转,将窑尾结圈切削刮除掉。

[0065] 如图 9 所示,一种用上述本实施例的工艺系统对窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球进行综合利用的方法,包括以下步骤:

[0066] (1) 将窑法磷酸工艺中出回转窑高温渣球 49 输送至上述环冷机的进料区,高温渣球 49 被送进环冷机的台车 42 上;

[0067] (2) 台车 42 通过绕旋转中心转动(台车由电机和减速器驱动)将高温渣球 49 带入第一冷却段,第一冷却段利用台车 42 下部的鼓风机将冷空气从冷空气进风口 44 引入,冷空气穿过位于第一冷却段的台车 42,与台车 42 上的热渣球进行热交换,同时将高温渣球 49 中残余的未反应完的碳燃烧完毕,经过第一冷却段的热交换后,从第一冷却段对应的第一热风出口 45 排出的热空气(从所述第一热风出口 45 排出的热空气的温度控制在  $600^{\circ}\text{C}$  以上)通过第一热风输送管道输送至回转窑腔体中,作为回转窑中燃烧还原反应的热空气来源;

[0068] (3) 台车 42 通过绕其旋转中心转动将高温渣球 49 继续从第一冷却段带入第二冷却段,第二冷却段利用台车 42 下部的鼓风机将冷空气从冷空气进风口 44 引入,冷空气穿过位于第二冷却段的台车 42,与台车 42 上的热渣球进行热交换,经过第二冷却段的热交换后,从第二冷却段对应的第二热风出口 46 排出的热空气(从第二热风出口 46 排出的热空气的温度控制在  $350^{\circ}\text{C}$  以上)通过第二热风输送管道输送至窑法磷酸工艺复合生球干燥机中,作为复合生球干燥的热空气来源;

[0069] (4) 台车 42 通过转动将高温渣球 49 继续从第二冷却段带入后续的第三冷却段,第三冷却段利用其台车 42 下部的鼓风机将冷空气从冷空气进风口 44 引入,冷空气穿过位于第三冷却段的台车 42,与台车 42 上的热渣球进行热交换,经过热交换后,从第三热风出口排出的热空气经除尘后可由烟囱 48 直接排放(或者也可送入干燥机中);冷却后的渣球从卸料区排出即可。冷却后的渣球从卸料区排出后用作人造陶粒,并直接作为建筑材料或花草栽培土使用;或者将冷却后的渣球细磨到至少过 100 目 80% 以上,然后作为制造混凝土的活性料或作为制造水泥的混合添加料。

[0070] 本实施例中的干燥机为鳞板干燥机,进入中温干燥段的热空气经补入的冷空气调温后成为  $150^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$  的中温热风,通过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;进入高温干燥段的热空气经补入的冷空气调温后成为  $200^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$  的高温热风,通过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;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;低温热风是源自高温干燥段的高温热风出口处排出的废气。

[0071] 另外,采用本实施例工艺系统中的上述回转窑还可有效解决窑法磷酸工艺窑尾结圈的问题,具体操作包括:采用上述的回转窑进行窑法磷酸工艺,使窑法磷酸工艺的工艺原料从回转窑窑尾处的进料管 8 处进入回转窑的腔体内,点燃燃料烧嘴 15,使回转窑内还原带温度加热到  $1300^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$ ,回转窑中的磷矿石原料在高温条件下经还原剂还原后生成出窑烟气,通过将回转窑窑尾出口烟道 7 的出口设置在与回转窑轴线的同方向上(即平行于回转窑轴线设置),使回转窑窑尾的出窑烟气在进入出口烟道 7 时不在运动方向上发生较大偏移,进而阻止出窑烟气中的偏磷酸在回转窑窑尾处产生离心物理沉降,使窑气中偏磷酸直接随出窑烟气进入到后续的水化塔中,遇水转变成正磷酸。更进一步的,本实施例中将回转窑位于预热带窑衬 11 制作成双层式的复合耐火浇注料(或复合耐火砖),在靠近回转窑的筒体壳 12 的窑衬部分采用黏土材料制作成黏土材料层 17,在靠近回转窑内腔的窑衬部分则采用碳化硅材料制作成碳化硅材料层 16,由于偏磷酸盐与碳化硅材料反应困难,这使得反应沉积在回转窑预热带窑衬 11 上的偏磷酸盐与回转窑窑衬 11 的附着力降低,这样的窑衬结构可以进一步阻止偏磷酸盐与窑衬 11 的反应结圈,使其自行掉落,进一步缓解窑尾结圈的发生。再有,通过在本实施例回转窑的窑尾箱 6 外配套的清窑机内装设一耐热不锈钢制刮刀 20,该刮刀 20 为一可渐进式伸入回转窑窑尾箱 6 内并可与腔体内壁保持相对刮蹭的刮刀;当回转窑窑尾结圈造成工艺原料的料球从窑尾处往回转窑外返料时,先停止加热回转窑的燃料供给,同时停止向回转窑内送入料球,并排空回转窑内料球,然后将清窑机中的刮刀 20 从回转窑门框 27 逐渐伸入至回转窑内,再利用回转窑自身的旋转,将窑尾结圈切削刮除。由上可见,本实施例的回转窑通过多重保障措施和技术手段有效缓解了窑法磷酸工艺中回转窑窑尾结圈的难题。

[0072] 另外,本实施例回转窑沿窑体 3 的长度方向上安装有多个监控窑内温度的热电偶 13,热电偶 13 通过导电环或无线发送接收装置与回转窑外的温度控制装置及温度显示器相连。通过设置热电偶 13,能够有效保证对内球料  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  摩尔比小于 0.6 的复合球团最高温度不超过  $1370^{\circ}\text{C}$  的反应设定温度要求;对内球料  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  摩尔比大于 6.5 的复合球团最高温度不超过  $1450^{\circ}\text{C}$  的反应设定温度要求。在回转窑的窑头则安装有监控回转窑内炉况的工业电视。

[0073] 另外,本实施例回转窑的窑尾箱 6 出口的出口烟道 7 上安装有抽取气样的抽气泵 14。通过抽气泵 14 取样,对气样水洗除去粉尘后送入  $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$  气体分析仪监测回转窑出口烟气的  $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$  含量,以便更好地控制出窑烟气  $\text{CO}$  和  $\text{O}_2$  的含量范围(一般为  $0 \sim 5\%$ )。

[0074] 本实施例中回转窑的轴线与水平面呈  $1.2^{\circ} \sim 2.9^{\circ}$  的夹角  $\alpha$  (本实施例为  $2.3^{\circ}$ ),且窑体 3 的长径比为  $10 \sim 25 : 1$  (本实施例为  $15 : 1$ ),回转窑的填充率为  $7\% \sim 25\%$  (本实施例为  $13\%$ ),回转窑的转速控制为  $0.6 \text{ r/min} \sim 3 \text{ r/min}$  (本实施例为  $1 \text{ r/min}$ )。回转窑耐火材料厚度优选为  $200\text{mm} \sim 280\text{mm}$  (本实施例为  $220\text{mm}$ )。

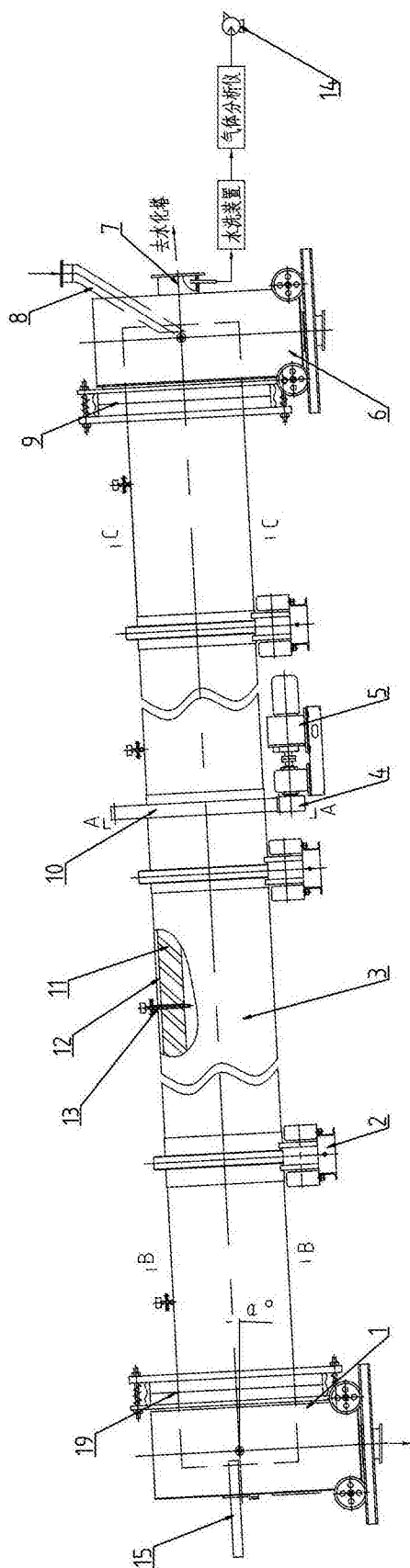


图 1

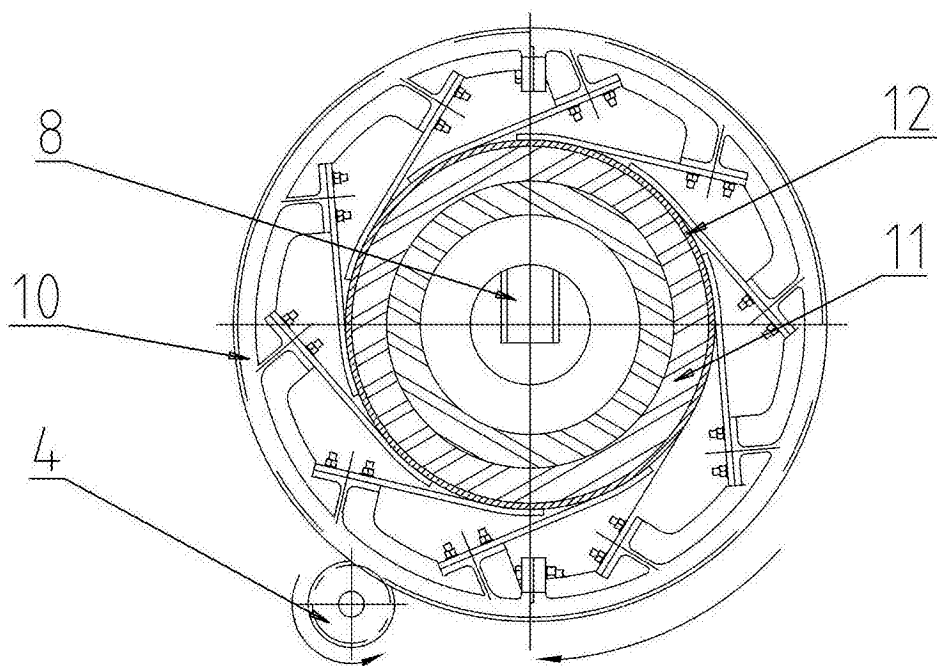


图 2

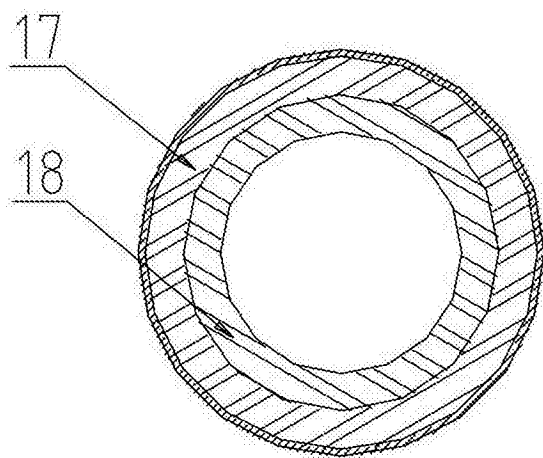


图 3

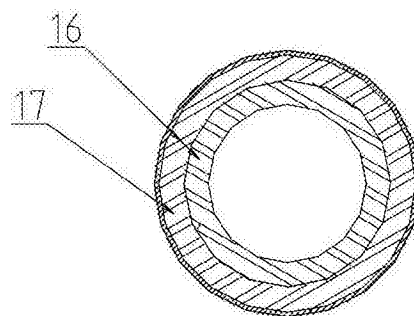


图 4

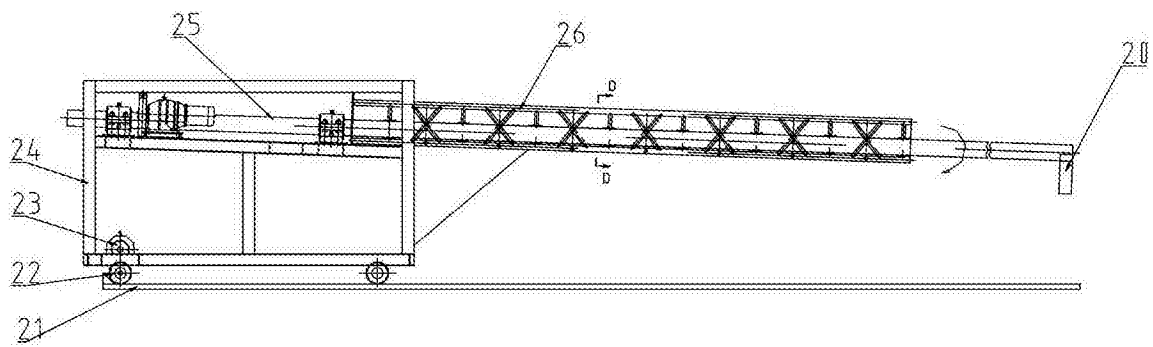


图 5

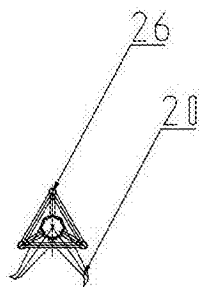


图 6

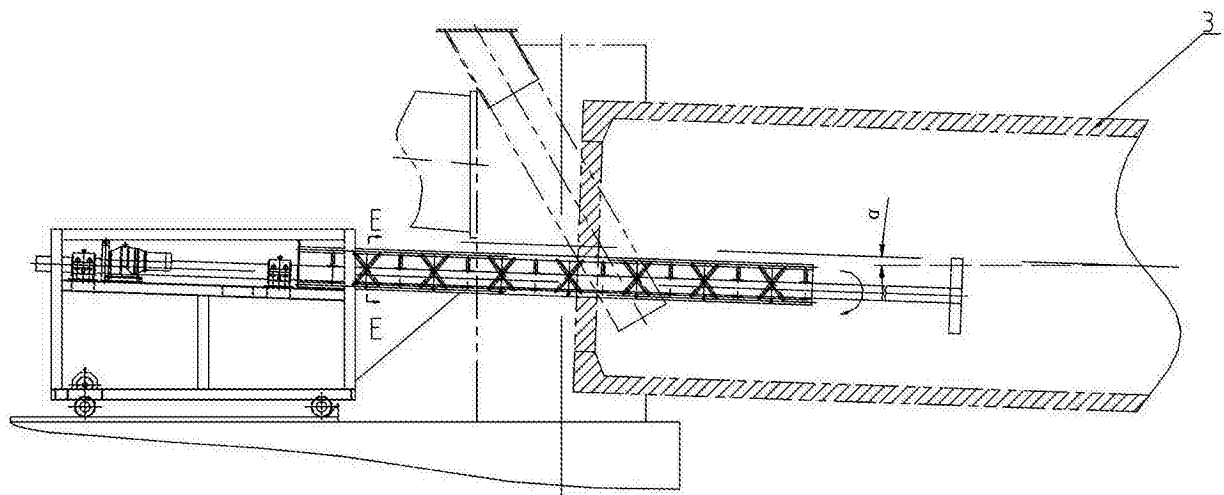


图 7

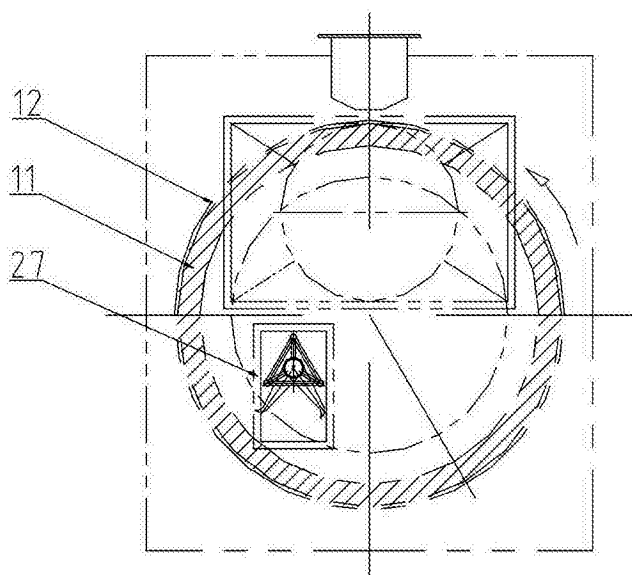
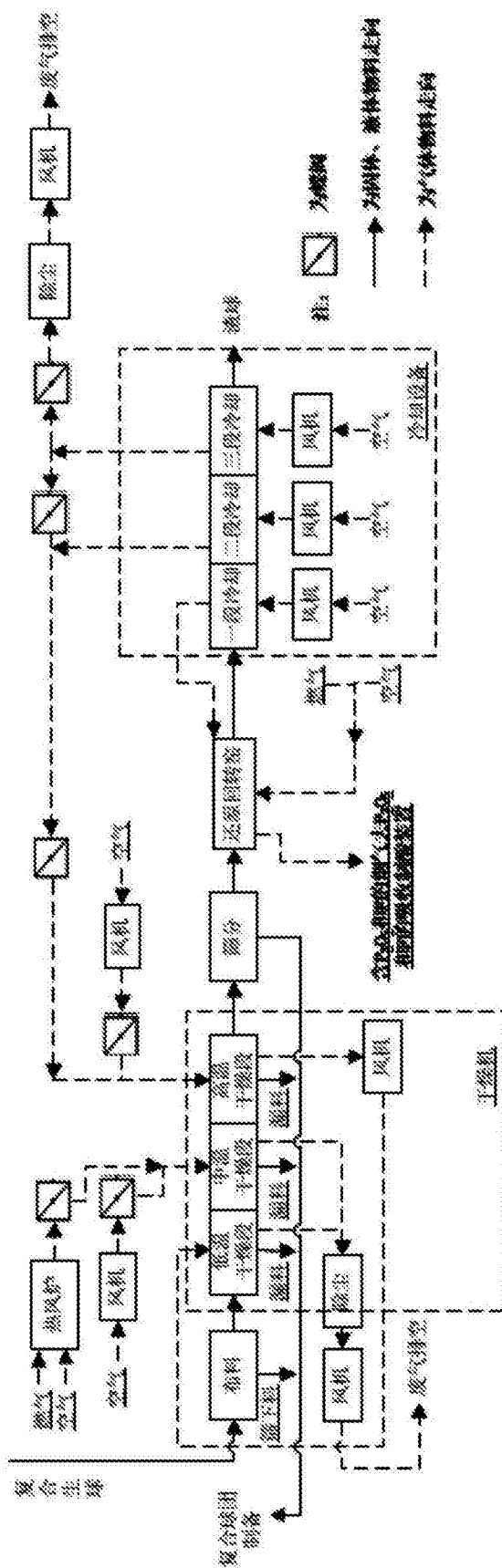


图 8



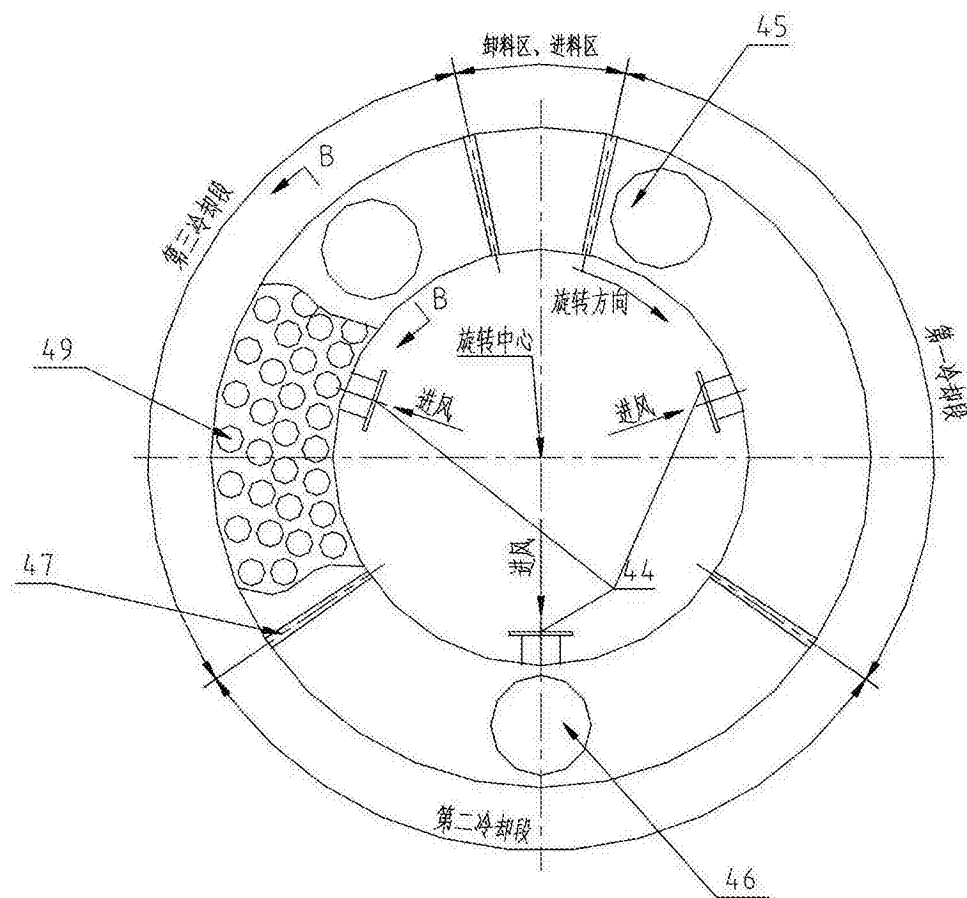


图 10

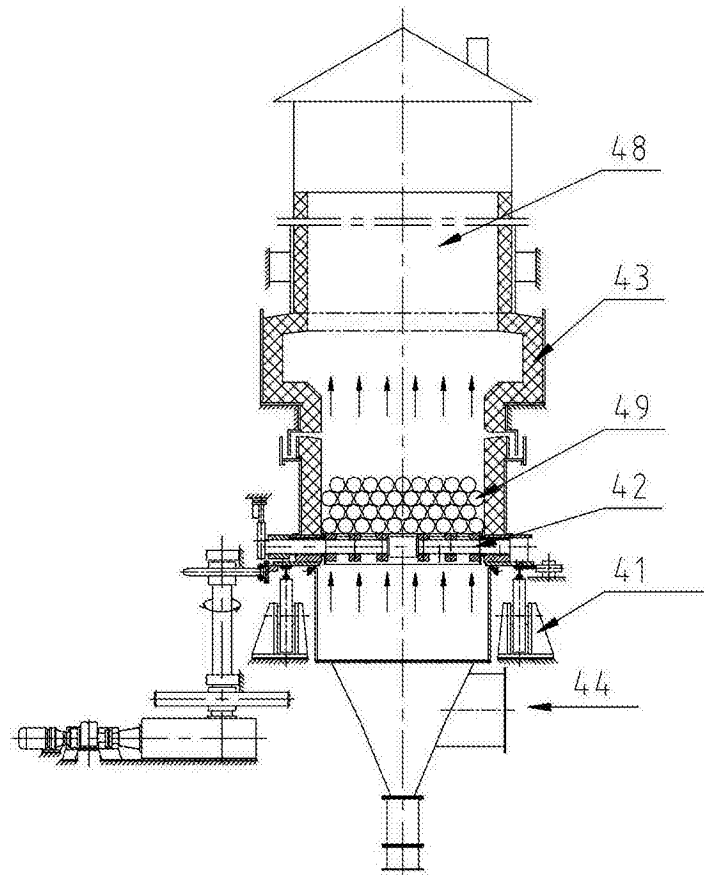


图 11

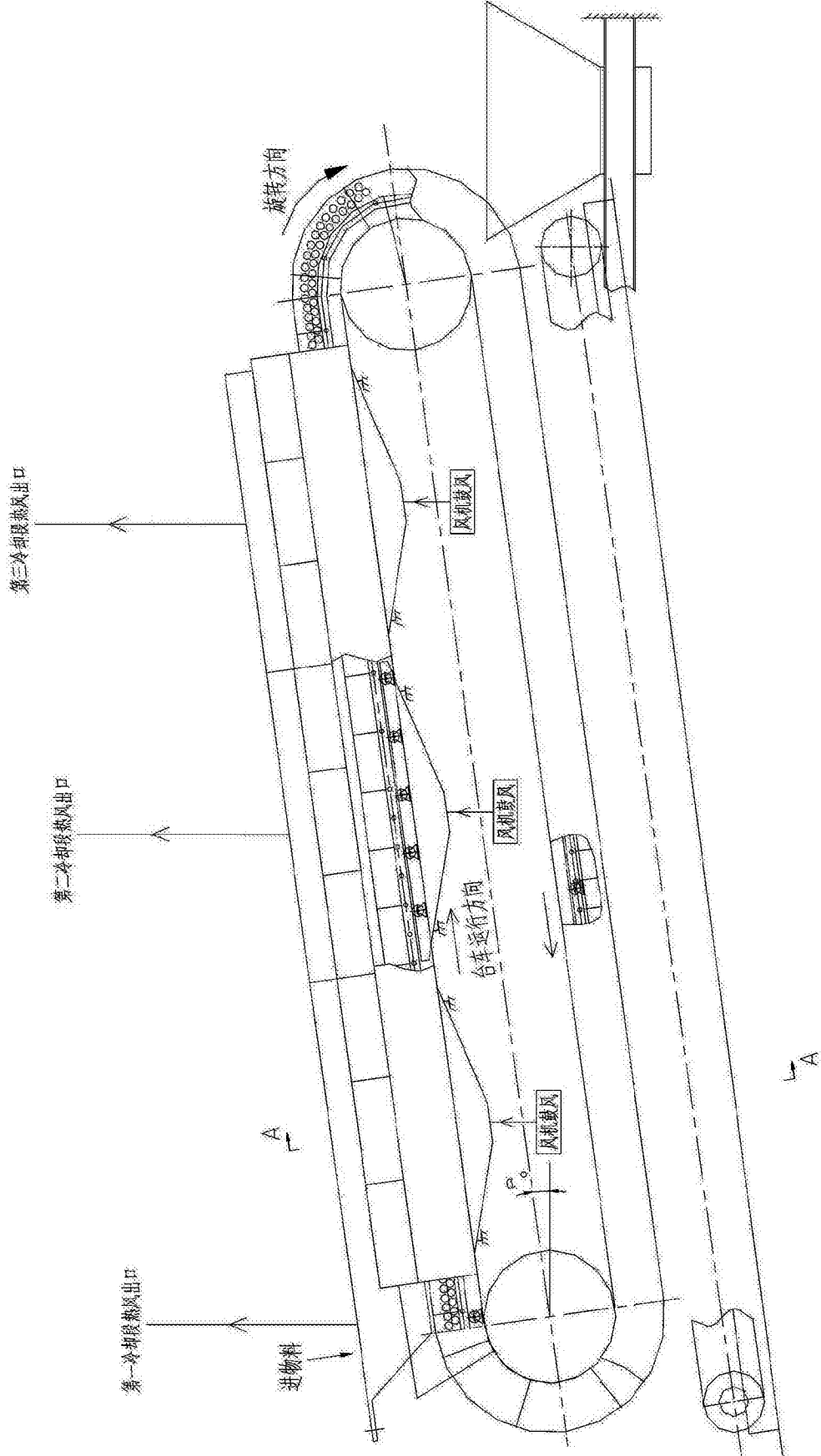


图 12

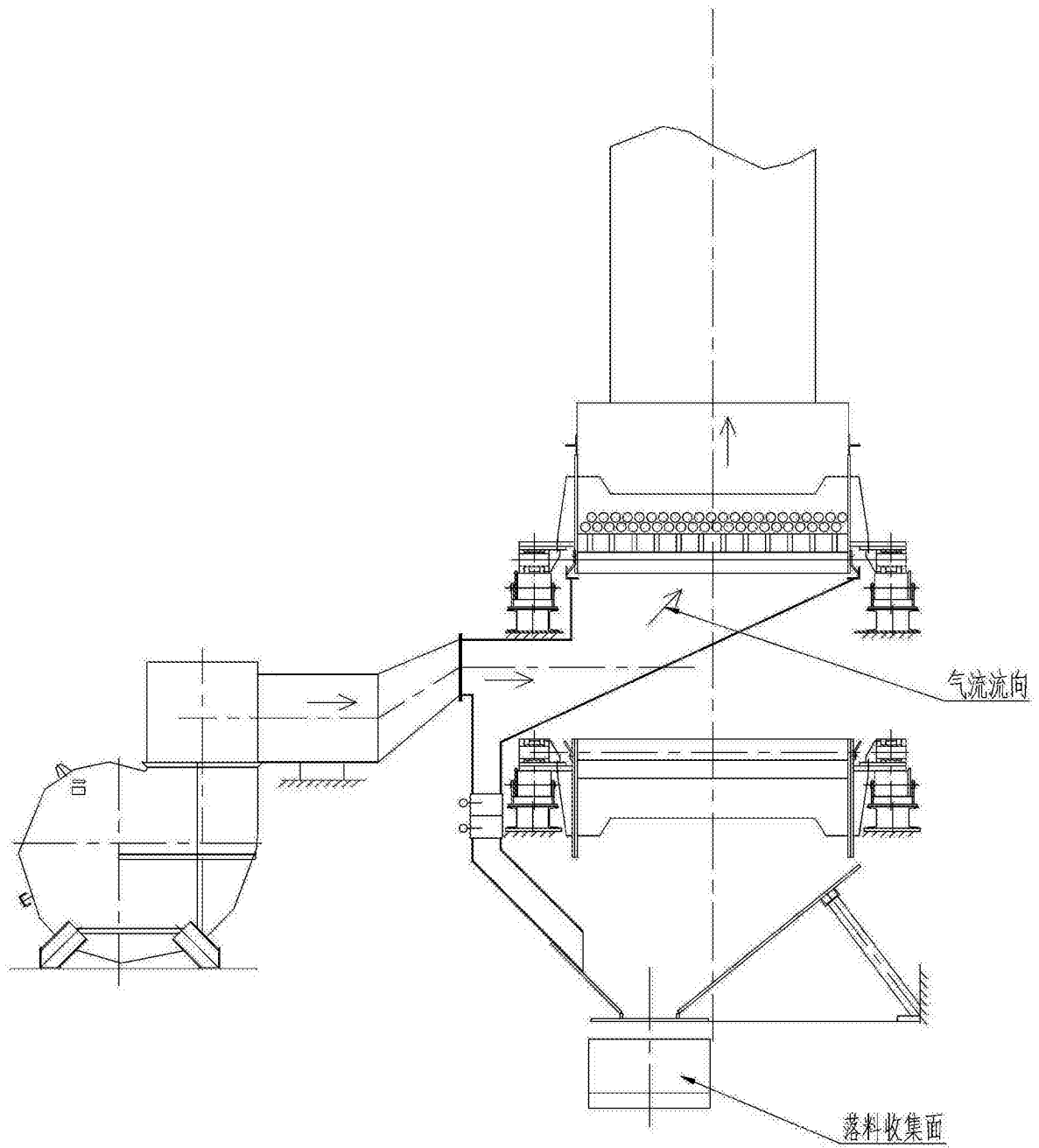


图 13