

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 17/69 (2006.01)

C04B 11/26 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610022146.1

[43] 公开日 2007年4月18日

[11] 公开号 CN 1948131A

[22] 申请日 2006.10.31

[21] 申请号 200610022146.1

[71] 申请人 李光明

地址 618400 四川省什邡市皂角开发区

[72] 发明人 李光明 李进 李子军 王佳才  
邹建

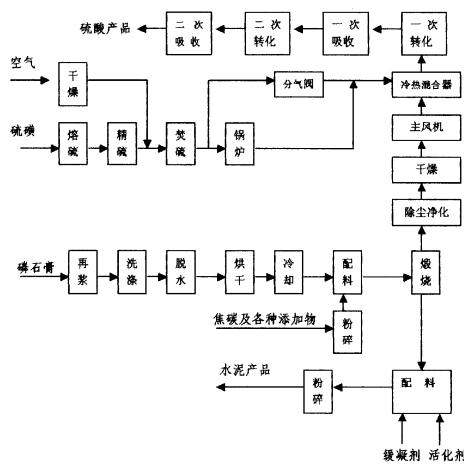
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

## [54] 发明名称

一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法

## [57] 摘要

本发明涉及一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法，是利用湿法磷酸生产所得废渣磷石膏制取水泥硫酸，具体是指利用磷石膏制酸系统出回转窑的低浓度 SO<sub>2</sub> 气体，该窑气经洗涤、净化、干燥后，与硫磺制酸系统的高浓度 SO<sub>2</sub> 气体混合，配成 8~9% 的 SO<sub>2</sub> 气体浓度，采用先进的两转两吸制酸流程制成硫酸，同时磷石膏在回转窑中烧成为水泥熟料，经研磨配料制成水泥。本发明能够克服磷石膏制硫酸联产水泥的技术缺陷或不足，可以采用先进的两转两吸制酸流程，利用燃烧炉的高温 SO<sub>2</sub> 气体，可简化两转两吸换热流程，正常生产的尾气可以不经处理直接排空，降低了污染的可能，提高了硫的利用率，从而提高装置的整体效益。



1、一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法，其特征在于：利用磷石膏制酸系统出回转窑的低浓度  $\text{SO}_2$  气体，该窑气经洗涤、净化、干燥后，与硫磺制酸系统的高浓度  $\text{SO}_2$  气体混合，配成体积百分浓度为 8~9% 的  $\text{SO}_2$  气体，采用两转两吸制酸流程制成硫酸，同时磷石膏在回转窑中烧成为水泥熟料，经研磨配料制成水泥，该方法包括：

(1) 磷石膏经过洗涤、净化，降低磷石膏中游离  $\text{P}_2\text{O}_5$  和 F 的含量，使  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量小于 1%、F 含量小于 0.35%，然后进入脱水机和烘干机脱水烘干；

(2) 脱除了部分水分及部分氟的磷石膏经冷却后进入配料仓。无烟煤、硅石和各种辅助原料经过球磨机研磨达到粒度要求后也进入配料仓，对配好的水泥生料进行均化；

(3) 均化后的生料加入回转窑进行煅烧，磷石膏在回转窑分解段  $1250\sim 1350^\circ\text{C}$  以碳为还原剂分解成  $\text{CaO}$  和  $\text{SO}_2$ ， $\text{CaO}$  在回转窑烧成段在  $1400\sim 1500^\circ\text{C}$  进一步与硅石发生矿化反应生成硅酸二钙和硅酸三钙完成烧成水泥的反应，出回转窑的物料即为水泥熟料；

(4) 水泥熟料经冷却加入部分缓凝剂及活化剂等原料后，通过粉碎、研磨得到水泥产品；

(5) 含  $\text{SO}_2$  的窑气经除尘、湿式净化，净化介质为水或稀硫酸，溶于水或稀硫酸的  $\text{SO}_2$  经空气脱吸进入制酸系统，窑气经净化后  $\text{SO}_2$  稀释为体积百分浓度 3~5% 的气体；

(6) 净化除杂后的窑气通过干燥除去水份，经主风机进入冷热混合器；

(7) 硫磺制酸系统焚硫炉出来的  $\text{SO}_2$  气体, 经分气阀进行高温气体分配, 一部分  $\text{SO}_2$  气体通过余热锅炉换热后与分气阀来的热  $\text{SO}_2$  气体混合进入冷热气体混合器, 调节焚硫炉的风量和喷硫量, 使出冷热混合器的  $\text{SO}_2$  气体达到 8~9% 的体积百分浓度;

(8) 调节分气阀的气量使出冷热混合器的温度达到  $420\sim 430^\circ\text{C}$ , 进入转化器完成  $\text{SO}_2$  到  $\text{SO}_3$  的转化;

(9) 转化后的  $\text{SO}_3$  气体进入吸收塔, 用 98% 的硫酸吸收生成硫酸。

2、根据权利要求 1 所述的一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的方法, 其特征在于: 磷石膏制酸系统出回转窑的低浓度  $\text{SO}_2$  气体体积百分浓度在 5~8%,  $\text{O}_2$  的体积百分浓度为 0.7~1%。

3、根据权利要求 1 所述的一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法, 其特征在于: 硫磺制酸系统的高浓度  $\text{SO}_2$  气体体积百分浓度在 10~13%。

## 一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法

### 技术领域:

本发明涉及一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法,是利用湿法磷酸生产所得废渣磷石膏制取水泥硫酸,具体是指利用磷石膏制酸系统出回转窑的低浓度  $\text{SO}_2$  气体,该窑气经洗涤、净化、干燥后,与硫磺制酸系统的高浓度  $\text{SO}_2$  气体混合,配成体积百分浓度为 8~9% 的  $\text{SO}_2$  气体,采用先进的两转两吸制酸流程制成硫酸,同时磷石膏在回转窑中烧成为水泥熟料,经研磨配料制成水泥。

### 背景技术:

湿法磷酸生产产生的废渣磷石膏主要成份为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,目前主要用于生产水泥同时附产硫酸,国内的山东鲁北化工与四川银山化工都实现了工业化,其生产工艺流程如下:磷石膏经过洗涤、净化,降低磷石膏中游离  $\text{P}_2\text{O}_5$  和 F 的含量,使  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量小于 1%、F 含量小于 0.35%,然后进入脱水机和烘干机,脱除了部分水分及部分氟的磷石膏经冷却后进入配料仓。无烟煤、硅石和各种辅助原料经过球磨机研磨达到粒度要求后也进入配料仓,配好的水泥生料经过均化后加入回转窑进行煅烧,磷石膏在回转窑分解段  $1300^\circ\text{C}$  左右以碳为还原剂分解成  $\text{CaO}$  和  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CaO}$  在回转窑烧成段在  $1450^\circ\text{C}$  左右进一步与硅石发生矿化反应生成硅酸二钙 ( $\text{C}_2\text{S}$ ) 和硅酸三钙 ( $\text{C}_3\text{S}$ ) 完成烧成水泥的反应,出回转窑的物料即为水泥熟料,经冷却加入部分缓凝剂及活化剂等原料后,通过粉碎、研磨得到水泥产品。含  $\text{SO}_2$  的窑气即为生产硫酸的原料气(一般  $\text{SO}_2$  的体积百分浓度约为 8%,  $\text{O}_2$  的体积百分浓度约为

1%)，原料气经除尘、湿式净化，SO<sub>2</sub>溶解在水或稀硫酸中，经空气脱吸进入系统，原料气经净化SO<sub>2</sub>后浓度稀释为体积百分浓度4%左右，为了保证转化的热平衡，通常采用一转一吸制酸流程，总转换率在96%左右，排空尾气SO<sub>2</sub>的浓度只有经过尾气处理才能达标排放。

目前国内工业化的磷石膏制硫酸联产水泥的流程，具有以下缺陷：

① 原料气SO<sub>2</sub>的浓度低，两转两吸转化热量不能平衡，只能用一转一吸，尾气不能直接排空，运转费用较高。

② 原料气SO<sub>2</sub>的浓度低，造成生产设备生产强度低，导致制酸装置投资较大，效能低下。

③ 由于回转窑煅烧过程易结圈易烧损，处理时间较长，后续设备只能待产，造成设备利用率低下。同时，待产时转化各段温度下降，生产时转化又得靠外热升温，提高了生产成本。

④ 回转窑的操作不易掌握，工况波动大，对制酸装置影响较大。当窑内为强还原气氛时，产生升华硫，堵塞净化系统的管道和设备；当窑内为强氧化气氛时，磷石膏不能完全分解，导致窑气SO<sub>2</sub>浓度低，对制酸影响较大，同时导致水泥产品质量不合格。

本发明能够克服磷石膏制硫酸联产水泥的技术缺陷或不足，利用硫磺制酸中燃烧炉烧出的体积百分浓度13%左右的高浓度SO<sub>2</sub>气体，与体积百分浓度4%左右的低浓度SO<sub>2</sub>窑气混合，配成体积百分浓度8%~9%的SO<sub>2</sub>气体，可以采用先进的两转两吸制酸流程，利用燃烧炉900℃高温的SO<sub>2</sub>气体，可简化两转两吸换热流程，正常生产的尾气可以不经处理直接排空，在回转

窑发生故障时，制酸装置可以正常生产，提高了装置的利用率和设备的生产强度，在回转窑修复后，系统可以正常生产，降低了污染的可能，提高了硫的利用率，从而提高装置的整体效益。

### 发明内容:

利用磷石膏制酸系统出回转窑的低浓度  $\text{SO}_2$  气体，该窑气经洗涤、净化、干燥后，与硫磺制酸系统的高浓度  $\text{SO}_2$  气体混合，配成体积百分浓度 8~9% 的  $\text{SO}_2$  气体，采用先进的两转两吸制酸流程制成硫酸，同时磷石膏在回转窑中烧成为水泥熟料，经研磨配料制成水泥。

该发明工艺过程的反应机理如下:

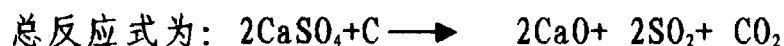
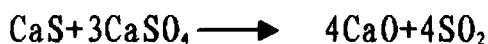
#### 1、硫磺的燃烧

硫磺用蒸汽间接加热熔化后，经过澄清分离杂质得到精硫，用硫磺泵经磺枪喷入焚硫炉，与空气中的氧气发生燃烧反应，生成  $\text{SO}_2$  气体



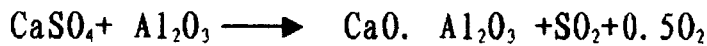
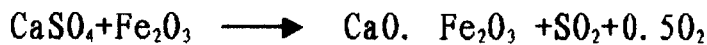
#### 2、磷石膏的分解

以无烟煤中的碳为还原剂，分解磷石膏为氧化钙和二氧化硫。

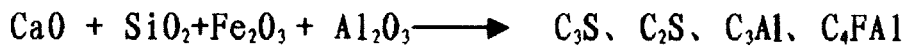


#### 3、水泥的烧成

在磷石膏中配入硅石、倍半氧化物，既满足水泥熟料的要求，又能降低硫酸钙的分解温度并加快分解速度。它们发生的化学反应如下:



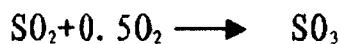
水泥烧成的总反应可写成：



配料中的硅石、倍半氧化物与  $\text{CaSO}_4$  分解反应得到的  $\text{CaO}$ ，同时进行矿化反应生成四种主要成分：即硅酸二钙， $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_2\text{S}$ )、硅酸三钙， $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ )、铝酸三钙， $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{Al}$ ) 和铁铝酸四钙， $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{FAI}$ )。以上物质混合在一起，冷却后即为水泥熟料，经磨细后加入缓凝剂即为水泥。

#### 4、 $\text{SO}_2$ 的氧化

$\text{SO}_2$  在催化剂的催化作用下与原料气中氧气反应，生成  $\text{SO}_3$



#### 5、 $\text{SO}_3$ 的吸收

$\text{SO}_3$  用浓硫酸吸收，与浓硫酸中的水反应生成硫酸：



本发明具体通过以下步骤的工艺技术方案来实现：

1、磷石膏经过再浆、洗涤、净化，降低磷石膏中游离  $\text{P}_2\text{O}_5$  和 F 的含量，使  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量小于 1%、F 含量小于 0.35%，然后进入脱水机和烘干机脱水烘干。

2、脱除了部分水分及部分氟的磷石膏经冷却后进入配料仓。无烟煤、硅石和各种辅助原料经过球磨机研磨达到粒度要求后也进入配料仓，对配好的水泥生料进行均化。

3、均化后的生料加入回转窑进行煅烧，磷石膏在回转窑分解段 $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 以碳为还原剂分解成 $\text{CaO}$ 和 $\text{SO}_2$ ， $\text{CaO}$ 在回转窑烧成段在 $1400\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 进一步与硅石发生矿化反应生成硅酸二钙( $\text{C}_2\text{S}$ )和硅酸三钙( $\text{C}_3\text{S}$ )完成烧成水泥的反应，出回转窑的物料即为水泥熟料。

4、经冷却加入部分缓凝剂及活化剂等原料后，通过粉碎、研磨得到水泥产品。

5、含 $\text{SO}_2$ 的窑气即为生产硫酸的原料气(一般 $\text{SO}_2$ 的体积百分浓度约为8%， $\text{O}_2$ 的体积百分浓度约为1%)，窑气经除尘、湿式净化，部分 $\text{SO}_2$ 溶解在水或稀硫酸中，水或稀硫酸中 $\text{SO}_2$ 经空气脱吸进入制酸系统，原料气经净化 $\text{SO}_2$ 的体积百分浓度稀释为4%左右。

6、硫磺制酸系统焚硫炉出来的二氧化硫气体，经分气阀进行高温气体分配，一部分气体通过余热锅炉换热后与分气阀来的热气混合进入冷热气体混合器，调节焚硫炉的风量和喷硫量，使出冷热混合器的 $\text{SO}_2$ 气体达到8~9%的体积百分浓度。

7、净化除杂后的窑气通过干燥除去水份，经主风机进入冷热混合器。

8、调节分气阀的气量使出冷热混合器的 $\text{SO}_2$ 气体温度达到 $420\sim 430^{\circ}\text{C}$ ，进入转化器完成 $\text{SO}_2$ 到 $\text{SO}_3$ 的转化。

9、转化后的 $\text{SO}_3$ 气体进入吸收塔，用98%的硫酸吸收生成硫酸。

本发明工艺技术的采用，克服了现行国内通行的磷石膏制酸生产工艺的缺陷，提高了进入转化塔  $\text{SO}_2$  的浓度可以提升制酸系统设备的生产强度，利用焚硫炉的  $900^\circ\text{C}$  高温  $\text{SO}_2$  气体，可简化两转两吸换热流程，正常生产的尾气可以不经处理直接排空，在回转窑发生故障时，制酸装置可以正常生产，提高了装置的利用率，在回转窑修复后，系统可以正常生产，降低了污染的可能，提高了硫的利用率，从而提高装置的整体效益。

## 附图说明

本发明的附图见图 1

## 具体实施方式

下面结合实例对本发明作进一步的说明：

### 实施例一

将经再浆洗涤、净化后，游离  $\text{P}_2\text{O}_5$  为 0.65%，F 含量为 0.21% 磷石膏，送进脱水机脱水和除去洗涤水，然后进入烘干机烘干。经冷却后进入配料仓。无烟煤、硅石和高岭土经过风扫球磨机研磨达到 -200 目筛的粒度介于 10~12% 之间，通过鼓风进入配料仓，对配好的水泥生料进行均化。均化后的生料加入回转窑进行煅烧，通过喷煤枪和风量调节，控制回转窑分解段为  $1280\sim 1335^\circ\text{C}$ ，窑中无烟煤中的碳将磷石膏还原成  $\text{CaO}$  和  $\text{SO}_2$ ，物料中的  $\text{CaO}$  在  $1430\sim 1480^\circ\text{C}$  的烧成段，与硅石发生矿化反应生成硅酸二钙 ( $\text{C}_2\text{S}$ ) 和硅酸三钙 ( $\text{C}_3\text{S}$ ) 完成烧成水泥的反应，熟料经冷却加入部分缓凝剂及活化剂后，

通过粉碎、研磨得到水泥产品。

浓度为 5.3%的 SO<sub>2</sub>窑气经旋风除尘、稀酸封闭净化，部分 SO<sub>2</sub>溶解在稀硫酸中，稀硫酸中 SO<sub>2</sub>经空气脱吸进入制酸系统，窑气经净化 SO<sub>2</sub>的浓度稀释为 3.1%，经 92~95%的硫酸干燥后水份小于 0.1g/Nm<sup>3</sup>，经主风机进入冷热混合器。

硫磺经快速溶硫器熔化，进入澄清池澄降 36 小时后，用磺泵将磺液经磺枪喷入焚硫炉，与来自干燥塔的干空气混合燃烧，燃烧产生的 SO<sub>2</sub>气体用分气阀对高温气体分配，此时通过余热锅炉换热后的气体与分气阀来的热气混合后温度为 780℃左右，温度为 780℃左右的气体进入冷热气体混合器，调节焚硫炉的风量和喷硫量，使出冷热混合器的 SO<sub>2</sub>气体达到 8~9%的浓度，温度保持在 420~430℃。SO<sub>2</sub>进入转化器在催化剂的作用下完成 SO<sub>2</sub>到 SO<sub>3</sub>的转化。转化后的 SO<sub>3</sub>的气体进入吸收塔，用 98%的硫酸吸收生成硫酸。

生产所得水泥产品执行普通硅酸盐水泥标准 (GB 175-1999)，强度等级 52.5，硫酸执行工业硫酸质量标准 (GB/T 534-2002)。

出磨水泥产品质量检测指标如表 1:

烧失量	MgO	SO <sub>3</sub>	碱量	凝结时间		安定性	养护温度	强度 MPa				细度 %
				初	终			抗压		抗折		
国家标准规定								3天	28天	3天	28天	80um
≤5.0%	≤5.0%	≤3.5%	0.60%	至少 0:45	至多 10:00	煮合格	20±1℃	22.0	52.5	4.0	7.0	≤10
样品实测值												
3.2	2.7	2.2	0.45	100分钟	4.5小时	合格	20	24.1	54.9	4.8	7.5	6.9

生产所得硫酸质量检测指标如表 2:

项目	指标			
	浓硫酸			
	优等品	一等品	合格品	生产样
硫酸(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )%; ≥	92.5 或 98.0	92.5 或 98.0	92.5 或 98.0	98.3
灰分%; ≤	0.02	0.03	0.10	0.07
铁(Fe)%; ≤	0.005	0.010	—	
砷(As)%; ≤	0.0001	0.005	—	
汞(Hg)%; ≤	0.001	0.01	—	
铅(Pb)%; ≤	0.005	0.02	—	
透明度/mm; ≥	80	50	—	
色度/mL; ≤	2.0	2.0	—	

### 实施例二

将经再浆洗涤、净化后,游离 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为 0.96%, F 含量为 0.33% 磷石膏, 送进脱水机脱水和除去洗涤水, 然后进入烘干机烘干。经冷却后进入配料仓。无烟煤、硅石和高岭土经过风扫球磨机研磨达到 -200 目筛的粒度介于 10~12% 之间, 通过鼓风进入配料仓, 对配好的水泥生料进行均化。均化后的生料加入回转窑进行煅烧, 通过喷煤枪和风量调节, 控制回转窑分解段为 1280~1335℃, 窑中无烟煤中的碳将磷石膏还原成 CaO 和 SO<sub>2</sub>, 物料中的 CaO 在 1430~1480℃ 的烧成段, 与硅石发生矿化反应生成硅酸二钙 (C<sub>2</sub>S) 和硅酸三钙 (C<sub>3</sub>S) 完成烧成水泥的反应, 熟料经后冷却加入部分缓凝剂及活化剂, 通过粉碎、研磨得到水泥产品。

SO<sub>2</sub> 浓度为 7.8% 的窑气经旋风除尘、稀酸封闭净化, 部分 SO<sub>2</sub> 溶解在稀硫酸中, 稀硫酸中 SO<sub>2</sub> 经空气脱吸进入制酸系统, 窑气经净化 SO<sub>2</sub> 的浓度稀释为 4.9%, 经 92~95% 的硫酸干燥后水份小于 0.1g/Nm<sup>3</sup>, 经主风机进入冷热混合器。

硫磺经快速溶硫器熔化, 进入澄清池澄降 36 小时后, 用磺泵将磺液经

磺枪喷入焚硫炉，与来自干燥塔的干空气混合燃烧，燃烧产生的  $\text{SO}_2$  气体用分气阀对高温气体分配，此时通过余热锅炉换热后的气体与分气阀来的热气混合后温度为  $720^\circ\text{C}$  左右，温度在  $720^\circ\text{C}$  左右的气体进入冷热气体混合器，调节焚硫炉的风量和喷硫量，使出冷热混合器的  $\text{SO}_2$  气体达到  $8\sim 9\%$  的浓度，温度保持在  $420\sim 430^\circ\text{C}$ 。 $\text{SO}_2$  进入转化器在催化剂的作用下完成  $\text{SO}_2$  到  $\text{SO}_3$  的转化。转化后的  $\text{SO}_3$  的气体进入吸收塔，用  $98\%$  的硫酸吸收生成硫酸。

出磨水泥产品质量检测指标如表 3:

烧失量	MgO	$\text{SO}_3$	碱量	凝结时间		安定性	养护温度	强度 MPa				细度 %
				初	终			抗压		抗折		
国家标准规定								3天	28天	3天	28天	80um
$\leq 5.0\%$	$\leq 5.0\%$	$\leq 3.5\%$	0.60%	至少 0:45	至多 10:00	煮合格	$20\pm 1^\circ\text{C}$	22.0	52.5	4.0	7.0	$\leq 10$
样品实测值												
3.8	3.7	2.1	0.55	92分钟	5.4小时	合格	20	23.4	57.9	4.5	8.3	5.3

生产所得硫酸质量检测指标如表 4:

项目	指标			
	浓硫酸			
	优等品	一等品	合格品	生产样
硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) %; $\geq$	92.5 或 98.0	92.5 或 98.0	92.5 或 98.0	98.7
灰分 %; $\leq$	0.02	0.03	0.10	0.05
铁 (Fe) %; $\leq$	0.005	0.010	—	
砷 (As) %; $\leq$	0.0001	0.005	—	
汞 (Hg) %; $\leq$	0.001	0.01	—	
铅 (Pb) %; $\leq$	0.005	0.02	—	
透明度/mm; $\geq$	80	50	—	
色度/mL; $\leq$	2.0	2.0	—	

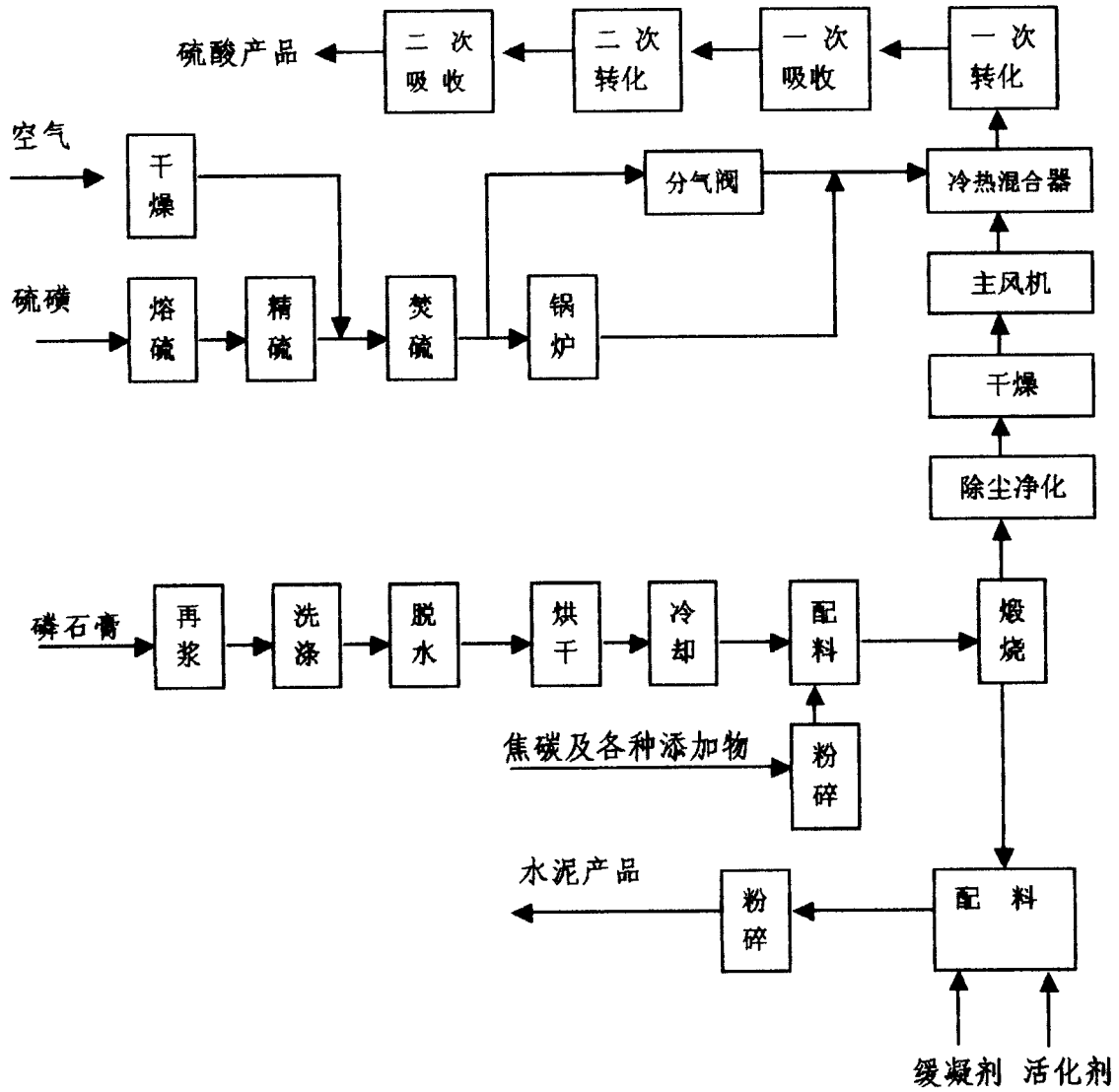


图 1