



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103663396 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201310510341. 9

(22) 申请日 2013. 10. 26

(73) 专利权人 刘静忠

地址 214434 江苏省无锡市江阴市澄张路
18 号

专利权人 李兴

(72) 发明人 刘静忠 李兴

(74) 专利代理机构 江阴市同盛专利事务所 (普
通合伙) 32210

代理人 唐纫兰 曾丹

(51) Int. Cl.

C01B 25/027(2006. 01)

(56) 对比文件

SU 1581690 A1, 1990. 07. 30,

SU 1721010 A1, 1992. 03. 23,

CN 102602900 A, 2012. 07. 25,

SU 1803381 A1, 1993. 03. 23,

SU 545580 A1, 1977. 03. 10,

CN 1032333 A, 1989. 04. 12,

CN 1096273 A, 1994. 12. 14,

CN 1142464 A, 1997. 02. 12,

CN 102382978 A, 2012. 03. 21,

CN 102701164 A, 2012. 10. 03,

审查员 张恒超

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

利用中低品位磷矿或磷矿粉的成球方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法。所述方法包括以下工艺步骤:步骤一、备料:A、60~120目低品位磷矿粉或磷矿粉85~100份;B、水或者磷酸的水溶液1~10份;C、60~120目焦炭粉末2~8份;D、磷酸盐耐火泥、观音土、硅酸钠、纯碱、碳酸钙、蛇纹石中的一种或几种,1~8份;步骤二、搅拌:将原料混合均匀后,用干粉压球机压制成球,预干燥好后,至竖式煅烧窑中,仍用净化后的黄磷尾气,加热至850~950摄氏度,开始焙烧,焙烧后得成品。该方法不需使用粘结剂、低成本、不板结,可提高中低品位磷矿粉的价值以及可以充分利用矿山的磷矿粉。制成的磷矿球适用于黄磷或钙镁磷肥的生产。

1. 一种利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法,其特征在于,所述方法包括以下工艺步骤:

步骤一、备料

A、60 ~ 120 目中低品位磷矿或磷矿粉 85 ~ 100 份;

B、水或者磷酸的水溶液 1 ~ 10 份;

C、60 ~ 120 目焦炭粉末 2 ~ 8 份;

D、磷酸盐耐火泥、观音土、硅酸钠、纯碱、碳酸钙、氧化钙、蛇纹石中的一种或几种,磨细到 60 目以上,1 ~ 8 份;

步骤二、搅拌

将步骤一中的 A、C、D 粉体物料加入搅拌机中,混合均匀,并在搅拌混合过程中,喷洒入将步骤一中的 B 所述的水或者磷酸的水溶液,待混合均匀后用压球机液压压力在 3 ~ 20MPa 压力下,压制成球,再由输送带输送到带式干燥机上,在 300 摄氏度到 600 摄氏度燃烧预烘干,将其干燥至水分低于 1%,预干燥好的磷矿球再通过带式输送机加入到竖式煅烧窑中,仍用净化后的黄磷尾气,加热至 850 ~ 950 摄氏度,开始焙烧,焙烧停留时间在 60 分钟到 120 分钟,矿石灼烧失重降低到 3% 以内,焙烧后得成品。

2. 根据权利要求 1 所述的利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法,其特征在于,所述中低品位磷矿粉为:

灼烧失重含量在 15% 及以下,五氧化二磷含量在 25% 以下,碳酸盐含量在 10% 以上、二氧化硅含量低于 12% 的中低品位磷矿粉。

3. 根据权利要求 1 所述的利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法,其特征在于,所述中低品位磷矿粉为:五氧化二磷含量在 25% 以下、碳酸盐含量在 10% 以上的中低品位磷矿粉与五氧化二磷含量在 23% 以下、二氧化硅含量高于 25% 的低品位磷矿石混合而成,二者的质量混合比为 20 :80 ~ 50 :50。

4. 根据权利要求 1 所述的利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法,其特征在于,制成里磷矿球成品用于黄磷生产时,需要控制酸度值要控制在 0.75 到 0.85。

利用中低品位磷矿或磷矿粉的成球方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用中低品位磷矿或磷矿粉的成球方法。

背景技术

[0002] 磷矿是不可再生的资源。主要用于生产黄磷及磷肥的主要原材料。矿产资源在中国主要分布在云、贵、川等地。但从目前开发的情况来看,适合用于黄磷和钙镁磷肥生产的高品位的磷矿资源在不断减少,中低品位的磷矿资源开发利用显得更加迫切,而且不管是富矿还是中低品位的磷矿,在开采和使用过程中,会产生很多的“粉矿”,而黄磷及钙镁磷肥的生产主要使用的是磷矿“块矿”来生产的,对于粉矿的综合利用来说,是行业中的一大技术难题,其难度主要局限于粉矿成球的技术和成本上。

[0003] 开发一种低成本的利用中低品位的磷矿及磷矿粉的成球技术,对于磷矿山开产、黄磷及钙镁磷肥生产行业来说,显得尤其重要。

[0004] 前苏联是通过冶金烧结机烧结的方法,把粉矿通过大板烧结,并粉碎造球,达到综合利用的。但其缺点是在还原气氛中,矿粉加了焦丁,会有磷蒸汽产生燃烧发热造成磷损耗;大板烧结后,粉碎中一次成球率低,可用于黄磷生产的块状经粉碎后的收率约在 60% 左右,而且烧结机热利用率低,投资相对较大;燃料主要靠焦粉或焦丁,少量使用黄磷尾气,导致成本高,是目前国内外对于前苏联烧结机技术很难推广的主要原因。

[0005] 中国国内,有企业单位和研究院等通过各种粘结剂的方法成球的技术。其主要缺点是:粘结剂成本高;粘结剂不耐温,在生产黄磷过程中又粉化,起不到效果;由于粘结剂的加入,贫化了磷矿的品位;由于粘结剂量少,拌料很难均匀,成球质量不稳定,成球率不高,而且不适合用于高灼烧失重的磷矿粉成球,并用于黄磷生产。因此能成功地大批量用于工业化生产的很少。如,中国专利 CN101531351A 公开了一种用低品位磷矿石制备黄磷的方法,其中就加入粘结剂,在成本增高的同时,竖窑烧结过程中也容易出现板结现象,出窑困难。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服上述不足,提供一种无需使用粘结剂、低成本、不板结的利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法。

[0007] 本发明的目的是这样实现的:一种利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法,所述方法包括以下工艺步骤:

[0008] 步骤一、备料

[0009] A、60 ~ 120 目中低品位磷矿粉或者磷矿粉(不限制品位) 80 ~ 100 份

[0010] B、水或者磷酸的水溶液 1 ~ 10 份

[0011] C、60 ~ 120 目焦炭粉末 2 ~ 8 份

[0012] D、磷酸盐耐火泥、观音土、硅酸钠、纯碱、碳酸钙、氧化钙、蛇纹石中的一种或几种,磨细到 60 目以上,1 ~ 8 份。

[0013] 步骤二、搅拌

[0014] 将步骤一中的 A、C、D 粉体物料加入搅拌机中,混合均匀,并在搅拌混合过程中,喷洒入将步骤一中的 B 所述的水或者磷酸的水溶液,待混合均匀后输送至外购的液压压力 3 ~ 20MPa 压力的干粉压球机加料料斗中,经预压密实、强力压球后制得的磷矿球,再由输送带输送到预干燥的带式干燥机上,用经净化的黄磷尾气在 300 摄氏度到 600 摄氏度燃烧预烘干,将其干燥至水分低于 1% 以下,预干燥好的磷矿球已有一定的强度,再通过带式输送机按燃气配比稳定加入到竖式煅烧窑中,仍用净化后的黄磷尾气,加热至 850 ~ 950 摄氏度,开始焙烧,焙烧后的成品磷矿球再经冷却、筛分和风选表面的粉末后,就可以直接适用于黄磷生产的磷矿石原料。

[0015] 所述中低品位磷矿粉为:

[0016] 灼烧失重含量在 15% 及以下,五氧化二磷含量在 25% 以下,碳酸盐含量在 10% 以上、二氧化硅含量低于 12% 的中低品位磷矿粉;

[0017] 或者为:

[0018] 五氧化二磷含量在 25% 以下、碳酸盐含量在 10% 以上的中低品位磷矿粉与五氧化二磷含量在 23% 以下、二氧化硅含量高于 25% 的低品位磷矿石 混合而成,二者的质量混合比为 20 :80 ~ 50 :50 ;

[0019] 或者为:单一的磷矿粉(不限制品位或成分)。

[0020] 黄磷生产时,按含二氧化硅及氧化钙的摩尔比值即黄磷行业中称为酸度值要控制在 0.75 到 0.85 左右,钙镁磷肥生产时,按矿石镁含量的不同,还需增加一些含镁的蛇纹石成分。

[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] 本发明通过配比一种独特的配方,利用高压成球的技术成球,成球后再烘干,磷矿球经烘干后,已有一定的强度,主要是矿石中的微量氧化钙和二氧化硅与烘干加热时产生的水蒸汽在 170 摄氏度到 270 摄氏度内发生了水化硅酸钙反应,从而形成了矿球的初期强度,烘干后的磷矿球再利用黄磷尾气通过专门的(焙烧工艺如工艺配方、烧嘴形式等关键部分自己设计)竖窑焙烧炉焙烧,在焙烧过程中,因配方的自身化学成分的特点,内部的焦炭粉末和碳酸盐受热分解出的二氧化碳在 850-950 度下反应,产生一氧化碳的非磷燃气,并在球体表面遇到空气快速燃烧,使得磷矿球表面局部温度提高 200 度左右,形成定量烧结,从而达到成球的目的,该成型的球体,通过焙烧,矿石中原有的碳酸盐分解成氧化钙、氧化镁和矿石中的二氧化硅反应结合,相变形成了低熔点的硅酸盐成分,其在球体内部形成了网状结构,从而提高了球体的强度,因此无需添加粘结剂。由于碳酸盐的分解,提高了磷矿石的磷含量,提高了磷矿石的品位,并能适合用于黄磷生产。

[0023] 本技术发明通过特有的配方,解决了不使用粘结剂难成球的技术难题,降低了生产成本,研制成表面定量烧结成球的核心技术,配方中的定量焦炭粉末遇到矿粉中的碳酸盐成分在 850 度到 950 度左右受热分解释放出的二氧化碳气体,两者在磷矿球内发生强烈的氧化还原反应,产生定量的一氧化碳可燃燃气体,该气体通过球体内毛细孔孔道,在球体表面遇到氧气发生定量燃烧,其燃烧热提高了原有窑体中球体表面的温度而产生局部高温,因该高温大约可以比窑内温度高出 200 度左右,从而达到了物料在 1100 度左右的熔点而产生表面烧结,这就是“定量烧结技术”。现有技术中,如果不定量烧结,经试验证明,在

竖窑中焙烧,往往会因大面积过烧烧结产生大块烧结,形成死窑,不利于工业化大生产的连续运行,这也就是为什么前苏联采用能耗高的带式大板烧结机的主要原因;通过这种的焙烧方法结合定量烧结技术,解决了竖式焙烧炉烧结粘壁和结窑的难题,由于这种焙烧方法的燃烧温度是在磷矿物料和高铝质砖窑窑壁材质的熔点以下,因此不会产生通常的窑壁粘结,并且在定量烧结技术下,不会产生大面积的物料融化,也就不会产生结窑;解决了球体内部通过无机相变来粘结的方法:碳酸盐的分解产物氧化钙、氧化镁与磷矿中的二氧化硅成分会发生反应产生硅酸钙、硅酸镁等硅酸盐成分,其在球体内形成一种连续的网架结构,其形成了整个球体的机械强度,因此无需添加其他粘结剂就可以成球;解决了含高碳酸盐成分的中低品位单一磷矿不能用于黄磷生产的技术难题;解决了黄磷尾气综合利用的问题;解决了中低品位磷矿或磷矿粉烧结或成球成本高的难题;解决了目前国内外矿山开产中产生的大量粉矿不能多用途利用的难题。

具体实施方式

[0024] 实施例 1:

[0025] 利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法,所述方法包括以下工艺步骤:

[0026] 步骤一、备料

[0027] 100 目五氧化二磷含量在 25% 以下、碳酸盐含量在 10% 以上的中低品位磷矿粉 25 份;

[0028] 100 目五氧化二磷含量在 23% 以下、二氧化硅含量高于 25% 的低品位磷矿石 63 份;

[0029] 水 5 份;

[0030] 100 目焦炭粉末 3 份;

[0031] 60 目以上磷酸盐耐火泥粉体 2 份;

[0032] 60 目以上观音土粉末 2 份。

[0033] 步骤二、搅拌

[0034] 将步骤一中的粉体物料加入搅拌机中,混合均匀,并在搅拌混合过程中,喷洒入将步骤一中所所述的水,待混合均匀后输送至外购的 15MPa 液压压力的干粉压球机加料料斗中,经预压密实、强力压球后制得的磷矿球,再由输送带输送到预干燥的带式干燥机上,用经净化的黄磷尾气在 300 摄氏度到 600 摄氏度燃烧预烘干,将其干燥至水分低于 1% 以下,预干燥好的磷矿球已有一定的强度,再通过带式输送机按燃气配比稳定加入到竖式煅烧窑中,仍用净化后的黄磷尾气,加热至 850 ~ 950 摄氏度,开始焙烧,焙烧后的成品磷矿球再经冷却、筛分和风选表面的粉末后,就可以直接适用于黄磷生产或钙镁磷肥的磷矿石原料。

[0035] 实施例 2:

[0036] 利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法,所述方法包括以下工艺步骤:

[0037] 步骤一、备料

[0038] 120 目五氧化二磷含量在 23% 以下、碳酸盐含量在 12% 以上的低品位磷矿粉 30 份;

[0039] 120 目五氧化二磷含量在 23% 以下、二氧化硅含量高于 30% 的低品位磷矿石 55 份;

[0040] 水 6 份；

[0041] 120 目焦炭粉末 6 份；

[0042] 60 目以上纯碱粉体 1 份；

[0043] 60 目以上观音土粉末 2 份。

[0044] 步骤二、搅拌

[0045] 将步骤一中的粉体物料加入搅拌机中，混合均匀，并在搅拌混合过程中，喷洒入将步骤一中所述的水，待混合均匀后输送至外购的 10MPa 液压压力的干粉压球机加料料斗中，经预压密实、强力压球后制得的磷矿球，再由输送带输送到预干燥的带式干燥机上，用经净化的黄磷尾气在 300 摄氏度到 600 摄氏度燃烧预烘干，将其干燥至水分低于 1% 以下，预干燥好的磷矿球已有一定的强度，再通过带式输送机按燃气配比稳定加入到竖式煅烧窑中，仍用净化后的黄磷尾气，加热至 850 ~ 950 摄氏度，开始焙烧，焙烧后的成品磷矿球再经冷却、筛分和风选表面的粉末后，就可以直接适用于黄磷或钙镁磷肥生产的磷矿球。

[0046] 实施例 3：

[0047] 利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法，所述方法包括以下工艺步骤：

[0048] 步骤一、备料

[0049] 60 目五氧化二磷含量在 25% 以下、碳酸盐含量在 12% 以上的低品位磷矿粉 60 份；

[0050] 60 目五氧化二磷含量在 23% 以下、二氧化硅含量高于 30% 的低品位磷矿石 22 份；

[0051] 80% 磷酸水溶液 8 份；

[0052] 60 目焦炭粉末 5 份；

[0053] 蛇纹石粉末 5 份；

[0054] 步骤二、搅拌

[0055] 将步骤一中的粉体物料加入搅拌机中，混合均匀，并在搅拌混合过程中，喷洒入将步骤一中所述的水，待混合均匀后输送至外购的 5MPa 液压压力的干粉压球机加料料斗中，经预压密实、强力压球后制得的磷矿球，再由输送带输送到预干燥的带式干燥机上，用经净化的黄磷尾气在 300 摄氏度到 600 摄氏度燃烧预烘干，将其干燥至水分低于 1% 以下，预干燥好的磷矿球已有一定的强度，再通过带式输送机按燃气配比稳定加入到竖式煅烧窑中，仍用净化后的黄磷尾气，加热至 850 ~ 950 摄氏度，开始焙烧，焙烧后的成品磷矿球再经冷却、筛分和风选表面的粉末后，就可以直接适用于钙镁磷肥的磷矿球。

[0056] 实施例 4：

[0057] 利用中低品位磷矿或磷矿粉成球的方法，所述方法包括以下工艺步骤：

[0058] 步骤一、备料

[0059] 80 目五氧化二磷含量在 23% 以下、碳酸盐含量在 12% 以上的低品位磷矿粉 40 份；

[0060] 80 目五氧化二磷含量在 23% 以下、二氧化硅含量高于 30% 的低品位磷矿石 48 份；

[0061] 水 5 份；

[0062] 80% 磷酸 :2 份

[0063] 80 目焦炭粉末 5 份；

[0064] 步骤二、搅拌

[0065] 将步骤一中的粉体物料加入搅拌机中，混合均匀，并在搅拌混合过程中，喷洒入将步骤一中所述的水，待混合均匀后输送至外购的 20MPa 液压强力压球机加料料斗中，经预

压密实、强力压球后制得的磷矿球,再由输送带输送到预干燥的带式干燥机上,用经净化的黄磷尾气在 300 摄氏度到 600 摄氏度燃烧预烘干,将其干燥至水分低于 1% 以下,预干燥好的磷矿球已有一定的强度,再通过带式输送机按燃气配比稳定加入到竖式煅烧窑中,仍用净化后的黄磷尾气,加热至 850 ~ 950 摄氏度,开始焙烧,焙烧后的成品磷矿球再经冷却、筛分和风选表面的粉末后,就可以直接适用于黄磷生产的磷矿球。

[0066] 实施例 5 :

[0067] 利用磷矿粉成球的方法,单一的磷矿粉(不限制品位或成分)。

[0068] 所述方法包括以下工艺步骤 :

[0069] 步骤一、备料

[0070] 80 目五氧化二磷含量在 25%、碳酸盐含量在 3% 的磷矿粉 80 份 ;

[0071] 水 6 份 ;

[0072] 80 目焦炭粉末 5 份 ;

[0073] 碳酸钙粉末 2 份 ;

[0074] 氧化钙粉末 2 份 ;

[0075] 蛇纹石粉末 5 份 ;

[0076] 步骤二、搅拌

[0077] 将步骤一中的粉体物料加入搅拌机中,混合均匀,并在搅拌混合过程中,喷洒入将步骤一中所述的水,待混合均匀后输送至外购的 3MPa 液压力压球机加料料斗中,经预压密实、强力压球后制得的磷矿球,再由输送带输送到预干燥的带式干燥机上,用经净化的黄磷尾气在 300 摄氏度到 600 摄氏度燃烧预烘干,将其干燥至水分低于 1% 以下,预干燥好的磷矿球已有一定的强度,再通过带式输送机按燃气配比稳定加入到竖式煅烧窑中,仍用净化后的黄磷尾气,加热至 850 ~ 950 摄氏度,开始焙烧,焙烧后的成品磷矿球再经冷却、筛分和风选表面的粉末后,就可以直接适用于钙镁磷肥生产的磷矿球。

[0078] 实施例 6 :

[0079] 利用磷矿粉成球的方法,单一的磷矿粉(不限制品位或成分)。

[0080] 所述方法包括以下工艺步骤 :

[0081] 步骤一、备料

[0082] 80 目五氧化二磷含量在 25%、碳酸盐含量在 3% 的磷矿粉 83 份 ;

[0083] 水 5 份 ;

[0084] 80% 磷酸 :4 份 ;

[0085] 80 目焦炭粉末 5 份 ;

[0086] 碳酸钙粉末 3 份。

[0087] 步骤二、搅拌

[0088] 将步骤一中的粉体物料加入搅拌机中,混合均匀,并在搅拌混合过程中,喷洒入将步骤一中所述的水,待混合均匀后输送至外购的 12MPa 液压力压球机加料料斗中,经预压密实、强力压球后制得的磷矿球,再由输送带输送到预干燥的带式干燥机上,用经净化的黄磷尾气在 300 摄氏度到 600 摄氏度燃烧预烘干,将其干燥至水分低于 1% 以下,预干燥好的磷矿球已有一定的强度,再通过带式输送机按燃气配比稳定加入到竖式煅烧窑中,仍用净化后的黄磷尾气,加热至 850 ~ 950 摄氏度,开始焙烧,焙烧后的成品磷矿球再经冷却、筛

分和风选表面的粉末后,就可以直接适用于黄磷及钙镁磷肥生产的磷矿球。