

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 3 月 28 日 (28.03.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/060552 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 11/26 (2006.01) **C04B 11/036** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/082865

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 21 日 (21.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211157920.5 2022年9月22日 (22.09.2022) CN

(71) 申请人: 宜昌邦普循环科技有限公司(YICHANG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省宜昌市中国(湖北)自贸区宜昌片区发展大道57-5号创新创业服务中心6013, Hubei 443000 (CN)。宜昌邦普时代新能源有限公司(YICHANG BRUNP CONTEMPORARY AMPEREX CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省宜昌市中国(湖北)自贸区宜昌片区发展大道57-5号创新创业服务中心6213, Hubei 443000 (CN)。广东邦普循环科

技有限公司(GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司(HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 肖聪(XIAO, Cong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。卢瑞(LU, Rui); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。王致富(WANG, Zhifu); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东(LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。唐盛贺(TANG, Shenghe); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。王皓(WANG, Hao);

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SEMI-HYDRATED GYPSUM POWDER BY DYNAMICALLY ROASTING PURIFIED ARDEALITE

(54) 发明名称: 一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法

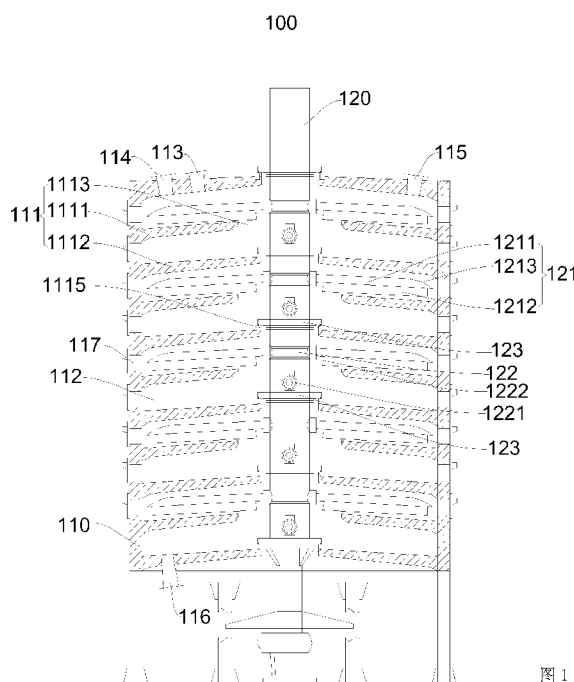


图 1

(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing a semi-hydrated gypsum powder by dynamically roasting purified ardealite, and relates to the technical field of waste recovery. The method uses a dynamic roasting device to carry out dynamic roasting, and comprises the following steps: feeding purified ardealite into a thoroughly preheated dynamic roasting device from a feed port; adjusting a drying reaction gas introduced into a drying reaction section until the temperature of the drying reaction section is 180-220 °C, and reacting same for 10-30 min to remove free water; adjusting a roasting reaction gas introduced into a roasting reaction section until the temperature of the roasting reaction section is 120-160 °C, and reacting same for 30-60 min to remove half of the crystal water; and then adjusting a cooling reaction gas introduced into a cooling reaction section until the temperature of the cooling reaction section is 60-120 °C, and reacting same for 15-30 min to cool the gypsum, thereby preparing a semi-hydrated gypsum powder. In the present invention, a coordinated regulation mechanism for efficiently drying and dewatering ardealite can be established, energy consumption can be reduced, and the pass rate of semi-hydrated gypsum products can be increased.

中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号
2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明提供了一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法, 涉及废物回收技术领域, 该方法采用动态焙烧装置进行动态焙烧, 方法包括: 将净化磷石膏从进料口通入预热完全的动态焙烧装置中; 调节通入干燥反应段内的干燥反应气至干燥反应段的温度为180-220℃, 反应10-30min以脱去游离水; 调节通入焙烧反应段内的焙烧反应气至焙烧反应段的温度为120-160℃, 反应30-60min以脱去半个结晶水; 接着调节通入冷却反应段内的冷却反应气至冷却反应段的温度为60-120℃, 反应15-30min以冷却石膏制得半水石膏粉。本发明能够建立磷石膏高效干燥脱水协同调控机制, 减少能耗, 增加半水石膏产品合格率。

一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法

技术领域

本发明涉及废物回收技术领域，具体而言，涉及一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法。

背景技术

磷石膏是磷肥生产过程中产生的副产物，主要成分有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，质量分数大于80%，由于磷石膏中含有一定量的 SiO_2 、F、P 和有机质等杂质，影响磷石膏的综合利用，磷肥工业的快速发展产排大量的磷石膏，而磷石膏的资源化利用率较低。目前磷石膏处理方法主要以堆存处理，占用了大量的土地，而且造成了环境污染。

建筑石膏又称熟石膏，是一种以半水石膏为主要成分的粉状胶结料，是由天然石膏石或工业副产石膏（磷石膏）在破碎磨细处理后经过低温煅烧制得的，但是传统的脱水设备如回转窑，内部温差较大，难以实现焙烧温度等热工制度精准调控，导致生产的半水（无水）石膏晶体小、纯度低、质量较差。也有学者采用流态化焙烧工艺将二水石膏进行脱水。但是，磷石膏经除杂后产生的二水石膏含水量大，在进入焙烧炉后，容易结块，影响物料悬浮状态，且流态化焙烧速度快，可控性差，生产的半水（无水）石膏结晶程度差，晶粒较小，强度低。

鉴于此，特提出本申请。

发明内容

本发明的目的在于提供了一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其能够建立磷石膏高效干燥脱水协同调控机制，减少能耗，增加半水石膏产品合格率。

本发明可以这样实现：

第一方面，本发明提供一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其包括采用动态焙烧装置进行动态焙烧，所述动态焙烧装置包括炉体和转动连接至所述炉体的中心转动轴；所述炉体内设置有多组炉盘，多个所述炉盘将所述炉体分为多层反应室，所述炉体从上至下依次分为干燥反应段、焙烧反应段和冷却反应段，其中，所述干燥反应段

包括 2-4 个所述反应室，所述焙烧反应段包括 4-6 个所述反应室，所述冷却反应段包括 2-4 个所述反应室；所述炉盘包括中心落料盘和边缘落料盘，所述中心落料盘靠近于所述中心转动轴的位置处设置有中心落料口，所述边缘落料盘靠近所述炉体内壁的位置设置有边缘落料口，所述中心落料盘和所述边缘落料盘间隔设置；所述中心转动轴上设置有多组搅料件，所述搅料件伸入至少一个所述反应室内用于搅拌物料；所述炉体的顶部设置有进料口、预热气进口和废气出口，所述炉体的底部设置有出料口；所述炉体的侧壁对应于每个所述反应室的位置处均设置有工作气进口；

所述方法包括：

将净化磷石膏从所述进料口通入预热完全的所述动态焙烧装置中；

调节通入所述干燥反应段内的干燥反应气至所述干燥反应段的温度为 180-220℃，反应 10-30min 以脱去游离水；

调节通入所述焙烧反应段内的焙烧反应气至所述焙烧反应段的温度为 120-160℃，反应 30-60min 以脱去半个结晶水；

接着调节通入所述冷却反应段内的冷却反应气至所述冷却反应段的出口温度为 60-80℃，反应 15-30min 以冷却石膏制得半水石膏粉。

在可选的实施方式中，所述净化磷石膏通过所述干燥反应段、所述焙烧反应段和所述冷却反应段时，所述中心转动轴的转速为 4-10r/min。

在可选的实施方式中，所述中心转动轴和所述搅料件均设置有冷却风通道，所述中心转动轴上设置有冷却风进口，所述搅料件的末端设置有冷却风出口；所述冷却风出口排出的冷却风作为所述干燥反应段、所述焙烧反应段和所述冷却反应段的助燃风。

在可选的实施方式中，所述中心转动轴设置有挡风板，所述挡风板将所述中心转动轴分为多个冷却区间，所述冷却区间与所述冷却风通道连通且一一对应。

在可选的实施方式中，所述搅料件包括重叠设置的第一搅料件和第二搅料件，所述第一搅料件位于所述第二搅料件的上方，所述第一搅料件远离所述中心转动轴的一端设置有朝着所述炉体倾斜向下的弧形导料面。

在可选的实施方式中，所述干燥反应气为燃气燃烧热空气；

优选地，所述焙烧反应气为天然气、焦炉煤气、人工煤气或热值为 3000-4000kJ/Nm³ 的高炉煤气；

优选地，所述冷却反应气由罗茨风机提供。

在可选的实施方式中，所述动态焙烧装置的预热采用沸腾炉燃烧原煤以提供预热气

体。

在可选的实施方式中，从所述动态焙烧装置的所述废气出口排出的高温废气与所述沸腾炉连通以用于干燥所述原煤。

在可选的实施方式中，所述净化磷石膏采用气力输送至所述动态焙烧装置中，所述气力输送的速度为 1-200 吨/小时。

在可选的实施方式中，所述净化磷石膏为经过脱色提纯浮选工艺的磷石膏，所述净化磷石膏的含水率为 15%-18%，白度为 56%-62%， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 95%-97%， SiO_2 含量为 0.6%-1.0%。

本发明实施例的有益效果包括，例如：

本发明提供的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法采用动态焙烧装置来实现动态焙烧，其中，采用多个反应室组合来同步调控焙烧温度、时间、气氛等主要工艺参数；矿粉在炉体内的翻滚和均匀受热，焙烧时间缩短，焙烧均匀性大大得到改善；本申请中的全粒级矿粉直接中温、低温焙烧；本申请由于采用矿粉逐级预热——逐级反应的方式，反应较完全，还原率可达到 90%以上，避免产生块状物料，因此减少了矿石筛分分级和磨矿、配料造球工序，可适用于全粒级矿粉（0-15mm），原料适应性强；动态焙烧装置的炉内温度梯度明显，脱水干燥、预热、焙烧、冷却在一台设备内独立完成，焙烧温度可控制在 150-850℃，各阶段温度场均匀，不同阶段温度、气氛可控性强，调控便捷；本申请能耗低、燃料适应性好；全流程无高温废气排放，属环境友好型新技术。本申请制备获得的半水石膏质量稳定、管理便捷；焙烧装置运行稳定可靠，操作管理方便，易磨易损部件少，维护维修简单。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单的介绍，应当理解，以下附图仅示出了本发明的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 为本发明实施例提供的动态焙烧装置的结构示意图；

图 2 为本发明实施例提供的动态焙烧装置的边缘落料盘的结构示意图；

图 3 为本发明实施例提供的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法的流程示意图。

图标：100-动态焙烧装置；110-炉体；111-炉盘；1111-中心落料盘；1112-边缘落料

盘；1113-中心落料口；1114-边缘落料口；1115-挡料板；112-反应室；113-进料口；114-预热气进口；115-废气出口；116-出料口；117-工作气进口；120-中心转动轴；121-搅料件；1211-第一搅料件；1212-第二搅料件；1213-弧形导料面；122-冷却风通道；1221-冷却风进口；1222-冷却风出口；123-挡风板。

具体实施方式

为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。通常在此处附图中描述和示出的本发明实施例的组件可以以各种不同的配置来布置和设计。

因此，以下对在附图中提供的本发明的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本发明的范围，而是仅仅表示本发明的选定实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

应注意到：相似的标号和字母在下面的附图中表示类似项，因此，一旦某一项在一个附图中被定义，则在随后的附图中不需要对其进行进一步定义和解释。

在本发明的描述中，需要说明的是，若出现术语“上”、“下”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，或者是该发明产品使用时惯常摆放的方位或位置关系，仅是为了便于描述本发明和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本发明的限制。

此外，若出现术语“第一”、“第二”等仅用于区分描述，而不能理解为指示或暗示相对重要性。

需要说明的是，在不冲突的情况下，本发明的实施例中的特征可以相互结合。

本申请提供了一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其包括采用动态焙烧装置 100 进行动态焙烧，为了便于后续对净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法进行阐述，本申请先对动态焙烧装置 100 的具体结构进行阐述。

请参照图 1 和图 2，动态焙烧装置 100 包括炉体 110 和转动连接至炉体 110 的中心转动轴 120。

本申请中，炉体 110 作为反应的腔体实现物料（例如净化磷石膏）的干燥脱水和焙

烧等操作，具体来说，本申请中，炉体 110 为立式结构，其内部设置有多个炉盘 111，多个炉盘 111 将炉体 110 分为多层反应室 112，炉体 110 的顶部设置有进料口 113、预热气进口 114 和废气出口 115，炉体 110 的底部设置有出料口 116。物料从进料口 113 进入炉体 110 内，在多层反应室 112 内逐层进行预热反应、干燥反应、焙烧反应和冷却反应。

具体来说，炉体 110 从上至下依次分为干燥反应段、焙烧反应段和冷却反应段，其中，干燥反应段包括 2-4 个反应室 112，焙烧反应段包括 4-6 个反应室 112，冷却反应段包括 2-4 个反应室 112。

本申请中，为了加大物料在炉体 110 中的停留时间，本申请中物料的运动轨迹为“S”形，具体来说，本申请中，炉盘 111 包括中心落料盘 1111 和边缘落料盘 1112，中心落料盘 1111 靠近于中心转动轴 120 的位置处设置有中心落料口 1113，边缘落料盘 1112 靠近炉体 110 内壁的位置设置有边缘落料口 1114，中心落料盘 1111 和边缘落料盘 1112 间隔设置；本申请中，中心落料盘 1111 和边缘落料盘 1112 均呈倾斜状，靠近中心转动轴 120 的一侧高于靠近炉体 110 内壁的一侧。多个炉盘 111 中的第一层炉盘 111 和最后一层炉盘 111 均为中心落料盘 1111。通过上述结构的设置，使得物料从进料口 113 进入炉体 110 中，先从中心落料盘 1111 的中心落料口 1113 落至下一层的边缘落料盘 1112 上，接着从边缘落料盘 1112 的边缘落料口 1114 落料，此时物料的运动轨迹呈“S”形。进一步地，由于本申请中的边缘落料盘 1112 不直接与中心转动轴 120 连接，为了避免物料从边缘落料盘 1112 和中心转动轴 120 之间的间隙落料，因此，本申请边缘落料盘 1112 靠近于中心转动轴 120 的一侧设置有避免物料从中部落料的挡料板 1115，挡料板 1115 的设置可以避免应该从边缘落料口 1114 落料的物料从中部落料，保证了物料的运动轨迹。

炉体 110 的侧壁对应于每个反应室 112 的位置处均设置有工作气进口 117，工作气例如可以为天然气、焦炉煤气、人工煤气或低热值（ $3000-4000\text{kJ/Nm}^3$ ）的高炉煤气作为干燥和焙烧的工作气体，从而实现对原料进行干燥和焙烧，同时，工作气还可以为冷风或者常温空气，实现对底部反应室 112 内的原料进行风冷，冷风或者常温空气可以通过罗茨风机输入至反应室 112 内。

本申请中通过对每个反应室 112 内通入的工作气进行调节，可以实现对每个反应室 112 的温度进行调节，进而实现在一个炉体 110 中依次进行干燥、焙烧和风冷的操作。本申请中，每个反应室 112 对应的工作气进口 117 均单独设置有流量控制器和温度控制

器。流量控制器和温度控制器的设置可以实现对反应室 112 内温度进行更好的控制。

中心转动轴 120 能够相对于炉体 110 进行转动，本申请中，中心转动轴 120 上设置有多个搅料件 121，搅料件 121 伸入至少一个反应室 112 内用于搅拌物料；物料在搅料件 121 的带动下可以实现翻转运动，进而实现在反应室 112 内均匀受热，有利于缩短焙烧时间。

进一步地，本申请中，中心转动轴 120 和搅料件 121 均设置有冷却风通道 122，中心转动轴 120 上设置有冷却风进口 1221，搅料件 121 的末端设置有冷却风出口 1222。通过设置冷却风通道 122，可以使搅拌件表面的温度较低，避免原料结块，同时，冷却风的出口直接设置在搅料件 121 上，此时可以利用冷却风作为动态炉助燃风，充分利用了能源，并减少了有害气体的排放。

为了更好地控制每个冷却风通道 122 的冷却温度，本申请中，在中心转动轴 120 内设置有挡风板 123，挡风板 123 将中心转动轴 120 分为多个相互独立的冷却区间，冷却区间与冷却风通道 122 连通且一一对应。从而可以实现对每个冷却区间的冷却风进行单独控制，控制精度更高。本申请中每个反应室 112 内温度的控制可以通过通入的反应气温度和通入量、中心转动轴 120 的转动速度以及冷却风的温度等来协同进行控制，焙烧温度可控制在 150-850℃，各阶段温度场均匀，不同阶段温度、气氛可控性强，调控便捷。

本申请中，搅料件 121 包括重叠设置的第一搅料件 1211 和第二搅料件 1212，第一搅料件 1211 位于第二搅料件 1212 的上方，第一搅料件 1211 远离中心转动轴 120 的一端设置有朝着炉体 110 倾斜向下的弧形导料面 1213。本申请中通过设置重叠的第一搅料件 1211 和第二搅料件 1212 可以实现延长冷却风在搅料件 121 内的运动时间，并且有利于保证在反应室 112 内的上部或者下部的物料均可充分与第一搅料件 1211 和第二搅料件 1212 进行接触。同时，弧形导料面 1213 的设计使得位于第一搅料件 1211 上表面的物料更容易沿着第一搅料件 1211 的表面向下滑落，有利于控制物料的运动轨迹。

本申请中，可以在每个反应室 112 内均设置一个搅料件 121，也可以选择性地在某些反应室 112 内设置搅料件 121，其余不设置。本申请优选在每个中心落料盘 1111 的上方均设置有一个搅料件 121，边缘落料盘 1112 的上方未设搅料件 121，这样设置的优势在于有利于保证中心落料盘 1111 上的物料在搅料件 121 的带动下从中心落料口 1113 排出，从而有利于控制物料的运动轨迹。

动态焙烧装置 100 的工作原理是：预热气体从炉体 110 的预热气进口 114 进入炉体

110 预先对炉体 110 进行预热,预热完成后,物料从炉体 110 的进料口 113 进入炉体 110,物料落入炉体 110 的第一个中心落料盘 1111 上,此时搅料件 121 带动物料翻转,实现均匀受热,同时带动物料从中心落料盘 1111 的中心落料口 1113 落料至下一层的边缘落料盘 1112 上,由于边缘落料盘 1112 倾斜设置,使得物料更容易向着边缘落料口 1114 运动。此外,本申请中搅料件 121 上开设的冷却风通道 122 不仅仅可以对搅料件 121 进行冷却,同时还可以将冷却风作为助燃风通入,充分利用了能源,并减少了有害气体的排放。可以通过调节动态焙烧装置 100 的每个反应室 112 通入的工作气的温度和流量进行调节,从而调节每个反应室 112 的温度,进而实现物料从顶层的反应室 112 至底部的反应室 112 逐步进行了干燥、焙烧和冷却等反应,操作简单,可实施性强。

基于上述动态焙烧装置 100,本申请提出了一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法,请参阅图 3,其包括如下步骤:

S1、预热。

采用沸腾炉燃烧原煤以提供预热气体,沸腾炉与预热气进口 114 连通从而为动态焙烧装置 100 预热。

S2、进料。

将净化磷石膏从进料口 113 通入预热完全的动态焙烧装置 100 中;净化磷石膏采用喂料机进行气力输送至动态焙烧装置 100 中,气力输送的速度为 1-200 吨/小时。

净化磷石膏为经过脱色提纯浮选工艺的磷石膏,净化磷石膏的含水率为 15%-18%,白度为 56-62%, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 95-97%, SiO_2 含量为 0.6-1.0%。

S3、干燥反应。

调节通入干燥反应段内的干燥反应气至干燥反应段的温度为 $180-220^\circ\text{C}$,反应 10-30min 以脱去游离水;在干燥反应时,中心转动轴 120 的转速为 4-10r/min。由于本申请中在进行干燥之前,预先通入了对动态焙烧装置 100 进行预热的风,因此干燥反应阶段没有升温的需求,干燥反应段只需要在中心转动轴 120 中通入冷却风即可,中心转动轴 120 中通入的冷却风主要用于保证搅料件 121 不超温,同时冷却风出口 1222 排出的冷却风作为干燥反应段的预热风,有利于回收热能,可以调节干燥反应段的温度。此外,干燥反应阶段的烟气需要经过降温脱硫处理后再行排出。

S4、焙烧反应。

调节通入焙烧反应段内的焙烧反应气至焙烧反应段的温度为 $120-160^\circ\text{C}$,反应 30-60min 以脱去半个结晶水。

焙烧反应气为天然气、焦炉煤气、人工煤气或热值为 3000-4000kJ/Nm³ 的高炉煤气；对燃料适应性强，在合理的温度制度和风流匹配下，系统阻力和出系统尾气温度之间达到最佳平衡。

在焙烧反应时，中心转动轴 120 的转速为 4-10r/min。冷却风出口 1222 排出的冷却风作为焙烧反应段的助燃风，充分利用了能源，并减少了有害气体的排放；焙烧系统综合燃耗低于 35kg 标煤/吨原矿，全流程无高温废气排放，属环境友好型新技术。

值得注意的是，本申请中的焙烧反应的温度低于干燥阶段的温度，本申请在干燥阶段控制温度较高是为了让磷石膏快速脱去外水，在焙烧阶段的较低温度是为了保证磷石膏的半水烧失量，将焙烧温度逐步降低，同时还降低了后续冷却反应的需求。

进一步的，本申请对不同焙烧温度焙烧 90min 进行了测试，测试结果如下：

温度/℃	烧失率/%	白度/%	无水石膏/%	附着水/%	半水石膏/%	二水石膏/%
未焙烧	/	59.69	0.000	0.000	0.000	97.25
120	7.16	70.01	0.000	0.040	78.058	0.536
130	9.08	72.75	0.000	0.040	80.482	0.598
140	9.35	72.95	0.000	0.280	81.608	1.376
150	11.92	71.43	18.131	0.000	65.203	0.000
160	13.08	70.52	25.188	0.000	55.296	0.000
170	15.4	72.06	35.861	0.000	49.591	0.000

从上表可以看出，在 130℃时，半水石膏含量即可达到 80.482%，继续升温至 140℃，半水石膏含量几乎没有变化，此时，半水石膏产品白度为 72.75%，该结果表明磷石膏浮选精矿的半水石膏适应转化温度区间为 130-140℃。因此，本申请中优选焙烧温度为 130-140℃，

S5、冷却反应。

接着调节通入冷却反应段内的冷却反应气至冷却反应段的出口温度为 60-80℃，反应 15-30min 以冷却石膏制得半水石膏粉。

冷却反应气由罗茨风机提供，罗茨风机可以向焙烧反应段通入空气，以便实现对焙

烧反应段内的物料进行风冷。在冷却反应时，中心转动轴 120 的转速为 4-10r/min，同时，冷却风出口 1222 排出的冷却风作为冷却反应段的辅助冷却风，可以提高冷却效果。

S6、废气排放。

另一方面，对于二水石膏的干燥和脱水而言，除了水分脱除外，磷石膏中部分易挥发杂质也会在干燥脱水过程中脱除，进入尾气，若焙烧装备无尾气净化处理，这些物质和微小石膏粉尘进入大气，极易造成空气污染。而本申请中从动态焙烧装置 100 的废气出口 115 排出的高温废气与沸腾炉连通以用于干燥原煤，有利于减少高温废气排放，又节约能源，同时也方便根据实际情况进行调节。干燥原煤后的尾气经过脱硫脱硝装置处理后达标排放，有利于保护环境，避免造成空气污染。

S7、产品收集。

收尘器与出料口 116 连通，收尘器与半水石膏仓通过斗提机连通。收尘器可以实现对产品的收集，并通过斗提机进行输送，最终输送至半水石膏仓内进行储存。

以下结合具体实施例进行具体阐述。

实施例 1

本实施例提供了一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其中宜昌净化石膏为经过脱色提纯浮选工艺的磷石膏，含水率为 15%， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 95.57%，磷石膏白度为 59.45%， SiO_2 含量为 0.68%。工艺流程图参见图 3，包括以下步骤：

先通过沸腾炉产生的高温烟气对动态焙烧装置 100 进行预热，待温度达到设定温度 220°C 后，打开进料口 113 的开关，原料净化磷石膏采用气力输送到动态焙烧装置 100，让其缓慢进入炉体 110 内，第一段为干燥反应段用于脱去游离水，干燥反应段的干燥温度为 210°C，干燥时间为 10min；第二段为焙烧反应段用于脱去半个结晶水，焙烧反应段的焙烧温度为 125°C，焙烧时间为 30min；第三段为冷却反应段，采用空气风冷至冷却反应段出口的温度降低至 70°C，维持 15min。

使用石膏相组分析仪对焙烧后的样品进行检测，磷石膏抗压强度、抗折强度按 GB/T 17669.3—1999《建筑石膏力学性能的测定》进行试验，产品半水石膏含量为 78.06%，白度 70.01%，初凝时间 4min，终凝时间 11min，2h 抗压强度 5.9Mpa，2h 抗折强度 2.8Mpa。

实施例 2

本实施例提供了一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其中宜昌净化石膏为经过脱色提纯浮选工艺的磷石膏，含水率为 15%， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 95.57%，磷石膏白度为 59.45%， SiO_2 含量为 0.68%。工艺流程图参见图 3，包括以下步骤：

先通过沸腾炉产生的高温烟气对动态焙烧装置 100 进行预热,待温度达到设定温度 200°C后,打开进料口 113 的开关,原料净化磷石膏采用气力输送到动态焙烧装置 100,让其缓慢进入炉体 110 内,第一段为干燥反应段用于脱去游离水,干燥反应段的干燥温度为 190°C,干燥时间为 15min;第二段为焙烧反应段用于脱去半个结晶水,焙烧反应段的焙烧温度为 135°C,焙烧时间为 60min;第三段为冷却反应段,采用空气风冷至冷却反应段出口的温度降低至 80°C,维持 20min。

使用石膏相组分析仪对焙烧后的样品进行检测,磷石膏抗压强度、抗折强度按 GB/T 17669.3—1999《建筑石膏力学性能的测定》进行试验,产品半水石膏含量为 87.45%,白度 74.04%,初凝时间 3min,终凝时间 9min,2h 抗压强度 7.8Mpa,2h 抗折强度 3.5Mpa。

实施例 3

本实施例提供了一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法,其中宜昌净化石膏为经过脱色提纯浮选工艺的磷石膏,含水率为 15%, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 95.57%,磷石膏白度为 59.45%, SiO_2 含量为 0.68%。工艺流程图参见图 3,包括以下步骤:

先通过沸腾炉产生的高温烟气对动态焙烧装置 100 进行预热,待温度达到设定温度 180°C后,打开进料口 113 的开关,原料净化磷石膏采用气力输送到动态焙烧装置 100,让其缓慢进入炉体 110 内,第一段为干燥反应段用于脱去游离水,干燥反应段的干燥温度为 170°C,干燥时间 20min;第二段为焙烧反应段用于脱去半个结晶水,焙烧反应段的焙烧温度为 145°C之间,焙烧时间为 90min;第三段为冷却反应段,采用空气风冷将冷却反应段出口的温度降低至 65°C,维持 20min。

使用石膏相组分析仪对焙烧后的样品进行检测,磷石膏抗压强度、抗折强度按 GB/T 17669.3—1999《建筑石膏力学性能的测定》进行试验,产品半水石膏含量为 81.47%,白度 71.56%,初凝时间 3min,终凝时间 10min,2h 抗压强度 6.6Mpa,2h 抗折强度 3.1Mpa。

对比例 1

采用回转窑焙烧对实施例 1 中的净化石膏(宜昌净化石膏为经过脱色提纯浮选工艺的磷石膏,含水率为 15%, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 95.57%,磷石膏白度为 59.45%, SiO_2 含量为 0.68%)进行焙烧以制备半水石膏。

具体焙烧工艺为采用流化床热风炉对回转窑内物料进行加热,窑内热风温度控制在 180-220°C之间,时间 90min。采用布袋除尘及旋风分级器对石膏粉进行筛选。

使用石膏相组分析仪对焙烧后的样品进行检测,磷石膏抗压强度、抗折强度按 GB/T 17669.3—1999《建筑石膏力学性能的测定》进行试验,产品半水石膏含量为 75.62%,

白度 69.01%，初凝时间 4min，终凝时间 11min，2h 抗压强度 6.1Mpa，2h 抗折强度 3.1Mpa。

将实施例 1 和对比例 1 进行对比可以看出，回转窑干燥产品半水石膏总含量较低，主要有两点：一、回转窑内存在物料组团情况，需要进行旋风分级筛选，筛选后的物料纯度也较动态焙烧产品质量差；二、进回转窑磷石膏与烟气接触不均匀或进料不匹配，会造成石膏过烧或欠烧。

对比例 2

采用流态化焙烧对实施例 1 中的净化石膏（宜昌净化石膏为经过脱色提纯浮选工艺的磷石膏，含水率为 15%， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 95.57%，磷石膏白度为 59.45%， SiO_2 含量为 0.68%）进行焙烧以制备半水石膏。

流态化焙烧工艺一般采用导热油中心站的燃烧热风在 250-300℃之间送入初级破碎，对物料进行预干燥，同时对物料进行打散破碎，匀化处理。热风将破碎好的物料流态化带入主要干燥装置，经导入油间接均匀加热，加热温度控制在 160-180℃之间，之后除尘收集产出合格产品。

使用石膏相组分析仪对焙烧后的样品进行检测，磷石膏抗压强度、抗折强度按 GB/T 17669.3—1999《建筑石膏力学性能的测定》进行试验，产品半水石膏含量为 78.23%，白度 70.12%，初凝时间 4min，终凝时间 10min，2h 抗压强度 5.9Mpa，2h 抗折强度 2.8Mpa。

将实施例 1 和对比例 2 进行对比可以看出，流态化导热油加热工艺过程复杂，物料负荷受制于热风总量限制，各工艺参数控制过程中相互影响，无法实现动态调节，调节热风将影响系统投料量，热风过多则导入油易超温，产品质量控制较动态焙烧过程难以把控。

综上所述，本发明提供的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法采用动态焙烧装置 100 来实现动态焙烧，其中，采用多个反应室 112 组合来同步调控焙烧温度、时间、气氛等主要工艺参数；矿粉在炉体 110 内的翻滚和均匀受热，焙烧时间缩短，克服了竖炉、回转窑、转底炉等传统焙烧工艺堆积态气固传热传质速度慢的缺点，焙烧均匀性大大得到改善；有效地避免其他焙烧工艺中出现的过烧（过还原）、欠烧（烧不透）及粘结等技术瓶颈，实践生产中全年无结圈结块现象。且动态焙烧装置 100 将原料逐级预热、逐级反应，利用中心轴冷却风作为动态炉助燃风，充分利用了能源，并减少了有害气体的排放。煤气发生炉也是近年来兴起的一种人造煤气的设备，燃烬率高。动态焙烧装置 100 设计了炉内冷却方式，保证余热回收，降低了工艺总能耗。本申请中的全粒级矿粉直接中温、低温焙烧；本申请由于采用矿粉逐级预热——逐级反应的方式，反应较完全，

还原率可达到 90%以上，避免产生块状物料，因此减少了矿石筛分分级和磨矿、配料造球工序，可适用于全粒级矿粉（0-15mm），原料适应性强；动态焙烧装置 100 的炉内温度梯度明显，脱水干燥、预热、焙烧、冷却在一台设备内独立完成，焙烧温度可控制在 150-850℃，各阶段温度场均匀，不同阶段温度、气氛可控性强，调控便捷；本申请能耗低、燃料适应性好；本申请可以使用天然气、焦炉煤气、人工煤气或低热值（3000-4000kJ/Nm³）的高炉煤气作为焙烧工作气，对燃料适应性强，在合理的温度制度和风流匹配下，系统阻力和出系统尾气温度之间达到最佳平衡；炉顶排出废气可用来干燥原矿，既减少高温废气排放，又节约能源，同时也方便根据实际情况进行调节；利用中心轴冷却风作为动态炉助燃风，充分利用了能源，并减少了有害气体的排放；焙烧系统综合能耗低于 35kg 标煤/吨原矿，全流程无高温废气排放，属环境友好型新技术。本申请制备获得的半水石膏质量稳定、管理便捷；焙烧装置运行稳定可靠，操作管理方便，易磨易损部件少，维护维修简单。

以上所述，仅为本发明的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此，本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

权 利 要 求 书

1. 一种净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，包括采用动态焙烧装置进行动态焙烧，所述动态焙烧装置包括炉体和转动连接所述炉体的中心转动轴；所述炉体内设置有多层炉盘，多个所述炉盘将所述炉体分为多层反应室，所述炉体从上至下依次分为干燥反应段、焙烧反应段和冷却反应段，其中，所述干燥反应段包括 2-4 个所述反应室，所述焙烧反应段包括 4-6 个所述反应室，所述冷却反应段包括 2-4 个所述反应室；所述炉盘包括中心落料盘和边缘落料盘，所述中心落料盘靠近于所述中心转动轴的位置处设置有中心落料口，所述边缘落料盘靠近所述炉体内壁的位置设置有边缘落料口，所述中心落料盘和所述边缘落料盘间隔设置；所述中心转动轴上设置有多组搅料件，所述搅料件伸入至少一个所述反应室内用于搅拌物料；所述炉体的顶部设置有进料口、预热气进口和废气出口，所述炉体的底部设置有出料口；所述炉体的侧壁对应于每个所述反应室的位置处均设置有工作气进口；

所述方法包括：

将净化磷石膏从所述进料口通入预热完全的所述动态焙烧装置中；

调节通入所述干燥反应段内的干燥反应气至所述干燥反应段的温度为 180-220℃，反应 10-30min 以脱去游离水；

调节通入所述焙烧反应段内的焙烧反应气至所述焙烧反应段的温度为 120-160℃，反应 30-60min 以脱去半个结晶水；

接着调节通入所述冷却反应段内的冷却反应气至所述冷却反应段的出口温度为 60-80℃，反应 15-30min 以冷却石膏制得半水石膏粉。

2. 根据权利要求 1 所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，所述净化磷石膏通过所述干燥反应段、所述焙烧反应段和所述冷却反应段时，所述中心转动轴的转速为 4-10r/min。

3. 根据权利要求 1 所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，所述中心转动轴和所述搅料件均设置有冷却风通道，所述中心转动轴上设置有冷却风进口，所述搅料件的末端设置有冷却风出口；所述冷却风出口排出的冷却风作为所述干燥反应段、所述焙烧反应段和所述冷却反应段的助燃风。

4. 根据权利要求 3 所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，所述中心转动轴设置有挡风板，所述挡风板将所述中心转动轴分为多个冷却区间，所述冷却区间与所述冷却风通道连通且一一对应。

5. 根据权利要求 3 所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，所述搅料件包括重叠设置的第一搅料件和第二搅料件，所述第一搅料件位于所述第二搅料件的上方，所述第一搅料件远离所述中心转动轴的一端设置有朝着所述炉体倾斜向下的弧形导料面。

6. 根据权利要求 1 所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，所述焙烧反应气为天然气、焦炉煤气、人工煤气或热值为 $3000-4000\text{kJ/Nm}^3$ 的高炉煤气；优选地，所述冷却反应气由罗茨风机提供。

7. 根据权利要求 1 所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，所述动态焙烧装置的预热采用沸腾炉燃烧原煤以提供预热气体。

8. 根据权利要求 7 所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，从所述动态焙烧装置的所述废气出口排出的高温废气与所述沸腾炉连通以用于干燥所述原煤。

9. 根据权利要求 1 所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，所述净化磷石膏采用气力输送至所述动态焙烧装置中，所述气力输送的速度为 1-200 吨/小时。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的净化磷石膏动态焙烧制半水石膏粉的方法，其特征在于，所述净化磷石膏为经过脱色提纯浮选工艺的磷石膏，所述净化磷石膏的含水率为 15%-18%，白度为 56%-62%， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量为 95%-97%， SiO_2 含量为 0.6%-1.0%。

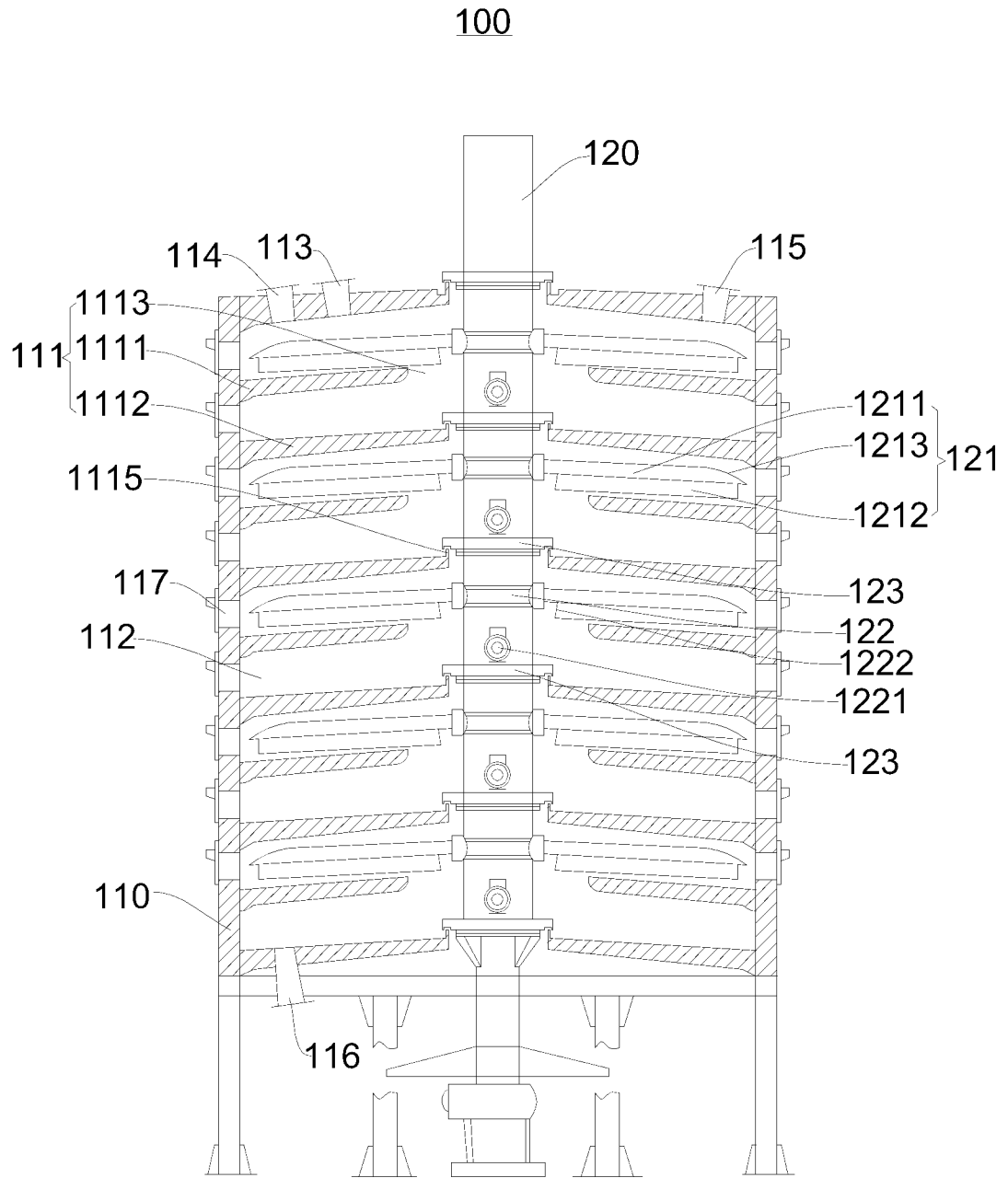


图 1

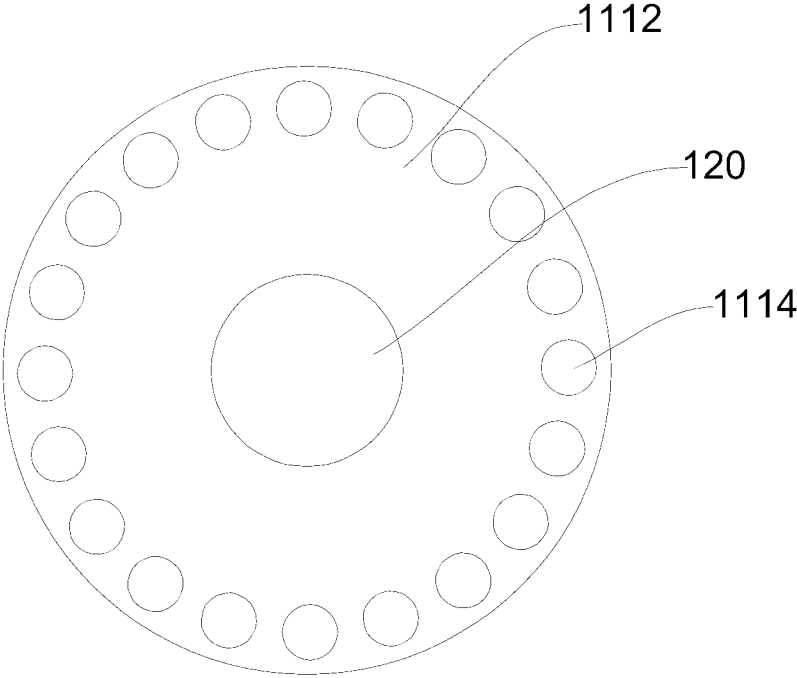


图 2

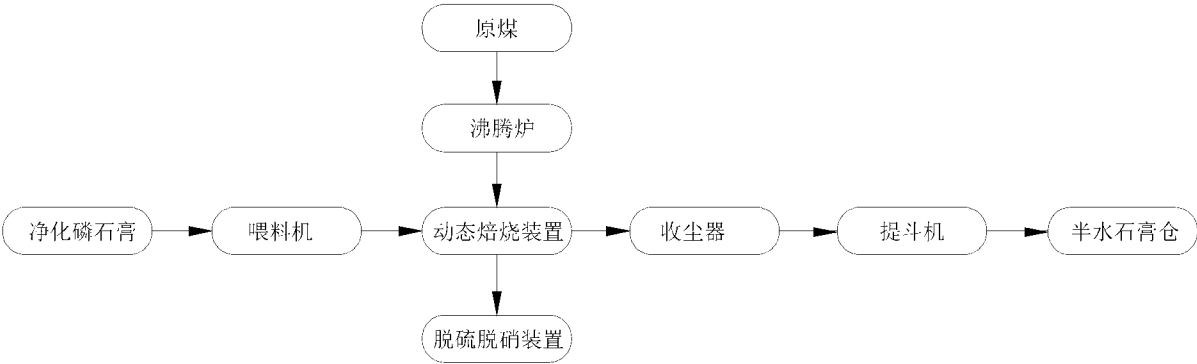


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/082865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B11/26(2006.01)i; C04B11/036(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, ENTXT, WPABSC, VEN, CNKI, ELSEVIER: 石膏, 脱水, 焙烧, 轴, 炉盘, gypsum, dehydration, firing, shaft, hob

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115448627 A (YICHANG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 09 December 2022 (2022-12-09) claims 1-10	1-10
Y	GB 994067 A (PREROVSKE STROJIRNY NP) 02 June 1965 (1965-06-02) claim 1, and description, paragraph 1	1-10
Y	CN 111306934 A (SHAOXING HEYUAN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 June 2020 (2020-06-19) description, embodiments 1-2, and figure 1	1-10
A	CN 112551925 A (NANJING IPE INSTITUTE OF GREEN MANUFACTURING INDUSTRY et al.) 26 March 2021 (2021-03-26) entire document	1-10
A	RU 2558569 C1 (VORONEZH STATE UNIVERSITY OF ENGINEERING TECHNOLOGY) 10 August 2015 (2015-08-10) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 July 2023

Date of mailing of the international search report

06 July 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/082865

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H0238347 A (MITSUBISHI MINING & CEMENT CO., LTD.) 07 February 1990 (1990-02-07) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/082865

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115448627	A	09 December 2022	None			
GB	994067	A	02 June 1965	None			
CN	111306934	A	19 June 2020	None			
CN	112551925	A	26 March 2021	CN	112551925	B	05 August 2022
RU	2558569	C1	10 August 2015	None			
JP	H0238347	A	07 February 1990	JP	2689502	B2	10 December 1997

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/082865

A. 主题的分类 C04B11/26 (2006.01) i; C04B11/036 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C04B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNTXT、ENTXT、WPABSC、VEN、CNKI、ELSEVIER: 石膏、脱水、焙烧、轴、炉盘、gypsum、dehydration、firing、shaft、hob		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 115448627 A (宜昌邦普循环科技有限公司 等) 2022年12月9日 (2022 - 12 - 09) 权利要求1-10	1-10
Y	GB 994067 A (PREROVSKE STROJIRNY NP) 1965年6月2日 (1965 - 06 - 02) 权利要求1、说明书第1段	1-10
Y	CN 111306934 A (绍兴合源环境科技有限公司) 2020年6月19日 (2020 - 06 - 19) 说明书实施例1-2、附图1	1-10
A	CN 112551925 A (中科院过程工程研究所南京绿色制造产业创新研究院 等) 2021年3月26日 (2021 - 03 - 26) 全文	1-10
A	RU 2558569 C1 (UNIV VORON ENG TECHNOL) 2015年8月10日 (2015 - 08 - 10) 全文	1-10
A	JP H0238347 A (MITSUBISHI MINING & CEMENT CO) 1990年2月7日 (1990 - 02 - 07) 全文	1-10
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年7月3日		国际检索报告邮寄日期 2023年7月6日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 焦磊 电话号码 (+86) 010-62084038

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/082865

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	115448627	A	2022年12月9日	无	
GB	994067	A	1965年6月2日	无	
CN	111306934	A	2020年6月19日	无	
CN	112551925	A	2021年3月26日	CN	112551925 B 2022年8月5日
RU	2558569	C1	2015年8月10日	无	
JP	H0238347	A	1990年2月7日	JP	2689502 B2 1997年12月10日