

绿色化的磷复肥生产 集成工艺

冯怡生

(山东鲁北企业集团总公司, 山东省无棣县 251909)

[摘要] 磷复肥生产排放的磷石膏废渣堆存占地, 污染环境, 已成为亟待解决的难题。利用磷石膏制硫酸与水泥, 可消除污染, 实现硫资源的良性循环, 使经济效益、社会效益和环境效益有机统一, 促进了磷复肥工业的可持续发展。

[关键词] 磷复肥; 磷石膏; 硫酸; 水泥

1 引言

随着高浓度磷复肥工业的发展, 磷石膏废渣急剧增加(生产1 t磷酸排放5 t磷石膏)。预计到2000年, 世界磷石膏年排放量将达到2.8亿t, 我国也将超过2000万t。由于磷石膏含有 P_2O_5 及含氟化合物等有害物质, 任意排放会造成严重的环境污染; 设置堆场, 不仅占地多、投资大、堆渣费用高, 而且对堆场的地质条件要求高, 磷石膏长期堆积会引起地表水及地下水的污染。以白俄罗斯戈梅利化工厂为例, 多年来排放的2000万t磷石膏废渣堆积成几座大山, 占用了大片土地, 覆没了大片森林, 使50多万人口的戈梅利市地下水呈酸性, 已成为公害, 引起了当地政府的极大关注。俄罗斯、哈萨克斯坦、吉尔吉斯斯坦、乌兹别克斯坦等国家的磷石膏多年堆积量均达8000万t以上, 污染更为严重。

硫酸是生产磷复肥的主要原料(生产1 t磷酸

消耗2.8 t硫酸)。目前我国生产硫酸的原料结构为硫铁矿占71.52%、有色金属冶炼烟气占21.55%、硫磺占5.76%、其他原料占1.17%。因我国硫铁矿后备资源不足, 90%以上是含硫小于30%的中低品位矿, 并且可开采品位逐年下降, 天然硫磺尚未开发利用, 有色金属冶炼烟气及炼油工业硫酸回收也有限。硫资源紧张及硫铁矿制酸排放废渣的难题, 严重制约了我国硫酸工业及磷复肥工业的发展。因而, 如何综合利用磷石膏废渣, 保护环境, 拓宽硫资源渠道, 一直是我国乃至世界亟待解决的课题。

磷石膏的用途很广, 但没有得到充分合理的利用, 用石膏生产硫酸和水泥具有广阔前景, 而石膏制硫酸技术却是世界上久攻不下的难关。国外仅有几个国家试产过, 但均相继关闭停产; 我国从50年代组织专家攻关试验, 30多年耗费大量资金, 由于种种原因, 一直未能工业化生产。在国内无先例, 国外无经验借鉴的情况下, 鲁北企业集团总公

[收稿日期] 1999-07-14

[作者简介] 冯怡生(1943-), 男, 山东无棣县人, 山东鲁北企业集团总公司教授级高级工程师

司经过 22 年的艰苦奋斗, 历经小试、中试、产业化、大型化, 终于攻克了大窑结圈这一世界技术难关, 运转率达到 95% 以上, 创世界领先水平; 控制了弱氧化气氛, 创造出半水石膏流程工艺及高饱和比、高硅酸率配料率值, 解决了水平衡、热平衡、酸平衡等一系列技术难题; 盐石膏、磷石膏、天然石膏制硫酸联产水泥试验的成功, 填补了我国石膏制酸技术的空白, 获得国家发明专利。特别是年产 3 万 t 磷铵, 4 万 t 磷石膏制硫酸联产 6 万 t 水泥国家工业示范装置 (简称“三、四、六”) 的建成投产, 使磷石膏制硫酸联产水泥技术实现了新的突破, 有效地解决了磷铵生产废渣磷石膏堆存占地、污染环境、制约磷复肥工业发展的世界性难题, 创出一条经济效益、环境效益和社会效益有机统一的新路子。该技术已在全国推广应用。

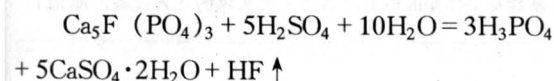
磷铵、硫酸、水泥三产品综合联产装置把一个磷铵厂、一个硫酸厂、一个水泥厂三套装置有机地组合为一体, 利用生产磷铵排放的废渣磷石膏制硫酸联产水泥, 硫酸返回用于生产磷铵, 硫酸尾气回收制取液体 SO_2 , 并作为海水提溴的原料, 废水封闭循环利用, 磷铵干燥采用节能型沸腾式热风炉, 以锅炉排出的煤渣为原料, 燃尽后成为合格的水泥混合材。4 种产品连体而生, 硫在装置中循环利用。

近几年来, 鲁北企业集团总公司通过对“三、四、六”装置进行完善化改造和技术创新, 已实现翻番达到年产 6 万 t 磷铵、8 万 t 硫酸、12 万 t 水泥的生产能力。目前, 采用更加先进合理的技术, 建设的年产 15 万 t 磷铵、20 万 t 磷石膏制硫酸联产 30 万吨水泥国家放大试点工程 (简称“十五、二十、三十”) 已经试车投产。

2 工艺生产过程

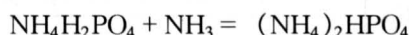
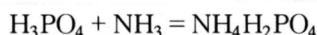
磷铵装置采用磷矿粉磨, 多槽单浆萃取磷酸, 真空吸滤, 外环流氨中和与三效料浆浓缩一体化, 内分级、内返料、内破碎喷浆造粒干燥工艺, 制得粒状磷铵产品。

磷矿经破碎、球磨制成矿浆, 与硫酸经计量后, 加入萃取槽进行化学反应:



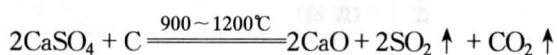
磷酸料浆经过滤洗涤后, 得到成品磷酸和副产品磷石膏。萃取反应产生的含氟气体进入氟吸收塔洗涤吸收。

磷酸由泵送入外环流中和器, 与气氨进行中和反应, 经浓缩、喷浆造粒干燥, 制得粒状磷铵:

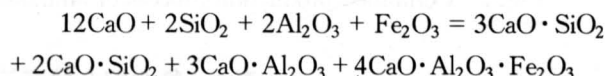


磷铵生产过程中排放的磷石膏废渣制取硫酸与水泥, 采用半水烘干石膏流程、单级粉磨、悬浮预热器窑分解煅烧、封闭稀酸洗涤净化、两转两吸工艺, 包括原料均化、烘干脱水、生料制备、熟料烧成、窑气制酸和水泥磨制等六个过程。

烘干脱水后的磷石膏, 与焦炭、粘土等辅助材料按配比由微机计量、粉磨均化成生料, 生料经预热后加入窑内, 与窑气逆流接触, 反应式为:



生成的 CaO 与物料中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等发生矿化反应, 生成水泥熟料:



制得的熟料与石膏、混合材 (煤渣) 按一定比例经球磨机粉磨为水泥。

含 SO_2 (10% ~ 12%) 的窑气经除尘、净化、干燥, 由 SO_2 鼓风机送入转化工序, 在钒触媒的催化作用下, SO_2 被氧化成 SO_3 ; SO_3 被浓度为 98% 的 H_2SO_4 吸收后, 与其中的水化合制得 H_2SO_4 。

磷铵、硫酸、水泥三产品综合联产装置工艺流程, 见图 1; 关键技术创新及特点, 列于表 1。

3 技术应用价值

磷铵副产磷石膏制硫酸联产水泥技术的开发, 既开辟了磷铵生产原料硫酸的来源, 找到了废渣磷石膏治理的有效途径, 又解决了磷复肥工业“三废”污染的世界难题。磷铵、硫酸与水泥三产品联产, 化害为利, 变废为宝, 实现了清洁生产和绿色环保的良性循环, 环境效益佳。与同规模厂单独生产磷铵, 采用硫铁矿生产硫酸和一般水泥厂相比, 成本低。硫酸成本仅为硫铁矿制硫酸的 1/2, 水泥成本为一般水泥厂的 2/3, 磷铵成本至少每吨降低

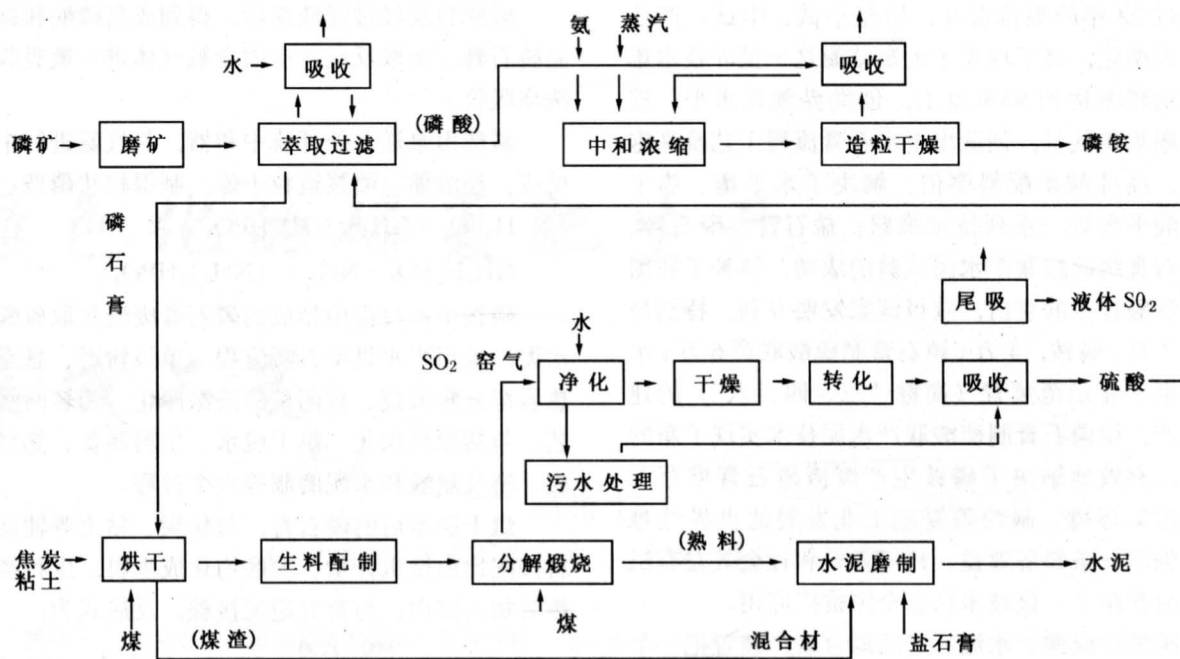


图1 磷铵、硫酸、水泥综合联产工艺流程

Fig.1 Combined production process of ammonium monohydrate phosphate, sulfuric acid and cement

表1 鲁北综合联产工艺的关键技术创新及特点

Table 1 Key technical innovations and features of combined production process of Lu Bei

国 外	中国鲁北集团
生产磷铵采用“传统的磷酸浓缩法”，要求磷矿质量较高	生产磷铵采用“料浆浓缩法”，对磷矿质量要求较低，适应范围广，可利用国内中低品位矿
对设备腐蚀性大	对设备腐蚀性小
磷酸萃取采用单槽多桨，动力消耗较高	磷酸萃取采用双槽单桨，动力消耗较低，石膏结晶好、易过滤
气氨与磷酸中和采用中和槽或管式反应器	采用外环流氨中和与料浆三效浓缩一体化工艺，节省能耗，降低氨的损失
磷铵造粒采用氯化粒化或喷浆造粒干燥工艺	采用内分级、内返料、内破碎喷浆造粒干燥工艺，可节省投资、降低成本，改善劳动条件
进回转窑生料采取造粒等措施	生料粉直接进窑不造粒，简化工艺，节省投资，节约能源
磷石膏采用再浆洗涤和重过滤的复杂工艺，使其 P ₂ O ₅ 含量降低至 0.5% 以下	磷石膏中 P ₂ O ₅ 含量在 1.5% 以下，即可满足生产需要，生产出合格的水泥熟料，突破了国外磷石膏中 P ₂ O ₅ 含量超过 0.5% 会影响水泥质量和回转窑正常运行的极限，节省投资，简化工艺
原料石膏采用烧僵工艺，即烘干成无水石膏	采用半水工艺，即烘干成半水石膏，简化了流程，节省投资，节约能耗
原料石膏烘干采用回转式烘干机，设备笨重庞大，漏气严重，热耗高，热效率低，不易大型化	原料石膏烘干采用快速烘干机，设备体积小，节省投资，生产能力大，热耗低，热效率高
采用中空长窑分解煅烧石膏生料	采用旋风预热器窑外分解石膏生料新技术，可提高窑气 SO ₂ 浓度，降低系统热耗，增大生产能力，节省装置投资
因配料和窑内气氛等因素，经常出现大窑结圈现象	采用高饱和比、高硅酸率配料，稳定窑内气氛，从根本上解决了大窑结圈的难题
为了保证窑不结圈，稳定窑内微氧化气氛，必须在窑中部设三次风加入风机	摸索出一整套安全操作的措施，取消了三次风的送入设备，简化了操作

续表

国 外	中国鲁北集团
石膏煨烧回转窑采用单风道喷枪, 火焰分散, 火焰形式和温度调整不灵活, 处理窑内结圈效果较差, 对煤质要求高, 无法适应窑内物料和条件的变化	石膏煨烧回转窑采用三风道喷枪, 操作方便、火焰集中、热能利用率高, 对煤质要求不高, 降低了生产成本, 提高了熟料质量, 能够适应石膏煨烧工艺条件, 有效地处理窑内结圈等难题
石膏制硫酸系统吸收塔设置电除雾器, 以消除尾气中的大量酸雾	已摸索掌握了合理的操作条件, 即使吸收塔尾气不设电除雾器, 也无酸雾
石膏煨烧回转窑年运转率 80% 左右	石膏煨烧回转窑运转率达 95% 以上

700 元。由于联产装置是一套原子经济技术和可持续发展技术的合理组配, 从近几年“六、八、十二”装置生产运行情况看, 该装置每年可实现销售收入 16320 万元, 利税 6190 万元, 经济效益十分显著。

在全国推广该项技术, 不仅每年节省磷石膏堆场建设费 6000 万元, 而且为国家节省生产 800 万 t 水泥的石灰石开采费 21 亿元, 又节省生产 600 万 t 硫酸的硫铁矿开采费 30 亿元, 对整个社会影响意义深远 (见表 2)。

表 2 鲁北磷铵、硫酸、水泥综合联产技术全国推广后与传统法效益对比

Table 2 The comparison of effects between combined production technology and traditional method

项 目	传统方法	鲁北法
硫铁矿消耗	- 30 亿元	
石灰石消耗	- 21 亿元	
硫铁矿矿渣处理费	- 2000 万元	
磷石膏处理费	- 6000 万元	
硫酸成本	540 元/t	260 元/t
水泥成本	230 元/t	140 元/t
磷铵成本	1900 元/t	1170 元/t

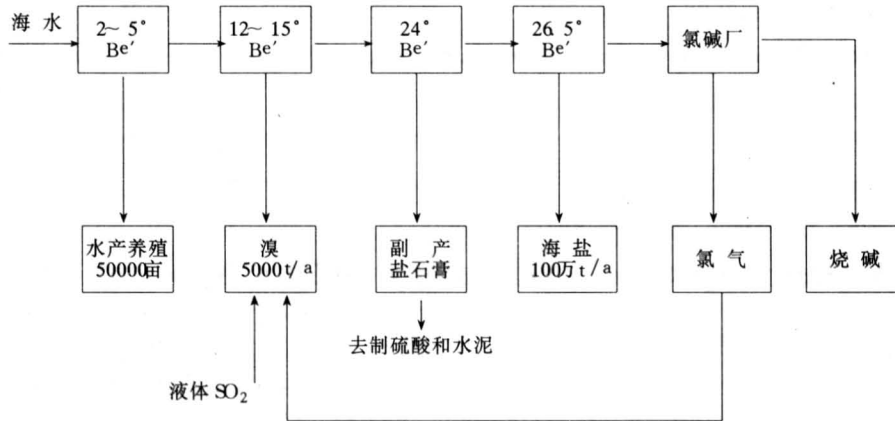


图 2 鲁北集团“一水多用”盐场海水综合利用工艺流程

Fig. 2 The flow chart of multipurpose use of seawater at saltworks of Lu Bei Group

利用盐场海水实现“一水多用”的综合利用工艺 (见图 2), 也是鲁北集团绿色工艺的重要特点。

鲁北企业集团总公司经过近 22 年的艰苦奋斗, 构筑形成了集科研、开发、设计、生产、市场于一体, 科工商贸相结合的科技先导型产业集团, 造就出高科技带头人, 培养了基础研究、科技成果产业化、项目评价推广、工程设计开发和工程承包施工一体化的队伍。靠技术优势和 5 支队伍, 磷铵副产磷石膏制硫酸联产水泥技术不仅在国内推广, 而且

跨越国门走向了世界。通过先后 5 次出国考察, 特别是 1996 年 11 月随同李岚清副总理政府代表团出访东欧, 与白俄罗斯、俄罗斯、哈萨克斯坦、吉尔吉斯斯坦、乌兹别克斯坦等国家达成技术转让和成套装备出口协议, 使得鲁北集团的专利技术出口提高到政府级和行业最高层。

4 结语

综合治理环境污染, 实现高效低耗清洁生产,

已成为发展“绿色化学”工业的迫切要求。因此，磷复肥工业的发展必须与环境治理工程配套建设。鲁北综合联产技术，开辟了硫资源新路线，促进了我国乃至世界磷复肥工业发展。目前，鲁北正在从磷复肥工业可持续发展的急需着眼，继续放大磷

铵、磷石膏制硫酸联产水泥的生产规模，进行循环流化床分解磷石膏新技术的再攻关，加速磷石膏综合利用技术的大型化、产业化和推广应用，推进我国绿色化学工业的发展。

Green Integrated Process for the Production of Compound Phosphate Fertilizer

Feng Yisheng

(Lubei Group Enterprise, Wudi County, Shandong Province 251909, China)

[Abstract] The waste residue discharged from the production of compound phosphate fertilizer occupies large area of land and pollutes surrounding environment, which causes environmental problems hard to control. However, environmental pollution can be minimized and effective utilization of sulphur resources is achieved by employing phosphorus gypsum to make sulphuric acid and cement. In doing so, the economic, social and environmental benefits can be gained simultaneously and sustainable development of the phosphorus compound fertilizer industry is greatly facilitated.

[Key words] compound phosphate fertilizer; phosphoretted gypsum; sulfuric acid; cement

(cont. from p. 52)

Visual Inspection Technology and its Application

Ye Shenghua, Zhu Jigui, Wang Zhong, Yang Xueyou

(Tianjin University, State Key Lab of Precision measuring Technology and Instruments, Tianjing 300072, China)

[Abstract] Visual inspection, especially, the active visual inspection and passive visual inspection based on triangulation method has advantages of non-contact, rapid speed, flexibility, etc. Visual inspection is a advanced inspection technology, satisfies modern manufacturing demands. This paper discusses the principle of visual inspection, studies several developed applied visual inspection systems, these systems demonstrate wide application foreground of visual inspection from different points of view.

[Key words] active visual inspection; passive visual inspection; inspection system; modern manufacturing