

“磷酸预浓缩法”磷铵节能 新工艺及关键技术

杜怀明¹, 夏素兰¹, 朱家骅¹, 王江平², 郭仕伟², 金先煜², 张 瑞²

(1. 四川大学特色矿产与可再生能源研究中心, 四川 成都 610065;

2. 宏福总公司瓮福磷肥厂, 贵州 福泉 550501)

摘要:首次提出免用生蒸汽的“磷酸预浓缩法”磷铵节能新工艺,以约 130℃下氨与磷酸中和反应为内热源的磷酸三效逆流蒸发,未效蒸发温度约 55℃,总蒸发量 751.8 kg/t(产品),中和料浆含水质量分数 25%,满足湿法磷酸制磷铵的工艺要求。作为关键技术,尾气余热低温磷酸喷射降膜浓缩和大型装置开发成功并运用于磷酸二铵(DAP)联产磷酸一铵(MAP)工艺,使 DAP 反应造粒尾气排放湿含量下降 50%,MAP 节约蒸汽 5 万 t/a。运用该技术改造 24 万 t/a 料浆浓缩法 MAP 装置,实现了蒸汽消耗降低 30%、浓缩废气减排 30%、产能提高 50%,节能减排效益与经济效益同步增长,具有广泛推广应用的价值。

关键词:磷铵;节能;减排;磷酸预浓缩

中图分类号:TQ444.2

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)12-0045-03

Energy saving process and technology for ammonium phosphate production by phosphoric acid pre-concentration

DU Huai-ming¹, XIA Su-lan¹, ZHU Jia-hua¹, WANG Jiang-ping², GUO Shi-wei²,
JIN Xian-yu², ZHANG Rui²

(1. Research Center for Mineral Processing and Renewable Energy, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Wengfu Phosphor Fertilizer Plant, Hongfu Enterprise Co. Ltd, Fuquan 550501, China)

Abstract: A novel energy saving process, characterized by the phosphoric acid pre-concentration (PAPC), is proposed firstly for ammonium phosphate production without any external steam supply. With the internal heat source of chemical reaction of NH_3 and H_3PO_4 under the temperature about 130℃, the evaporation ability of the phosphoric acid pre-concentration system, consisting of countercurrent flow and triple-effect evaporators with the end evaporation temperature of 55℃, can reach the amount of 751.8 kg (H_2O)/t of MAP. It fairly meets the concentration task required by the processes of MAP production from wet-process phosphoric acid. As the key technology, a large-scale equipment of jetting and falling film evaporator is thus developed and successfully applied to the integrated production line of DAP and MAP, making a 50% reduction of tail gas humidity for DAP and saving 50 000 t/a of steam for MAP. Another successful application is made to enhance the capacity and reduce waste gas and energy consumption for a 240 kt/a MAP production line by the process of slurry concentration. As a result its output increases by 50%, meanwhile both the steam consumption and exhaust tail gas decreases by 30%.

Key words: ammonium phosphate; energy saving; wastes reduction; phosphoric acid pre-concentration

固体磷铵(磷酸二铵 DAP 和磷酸一铵 MAP 的总称)是农用氮、磷化学复合肥的主要品种,其原料为湿法磷酸和氨。磷铵生产国际上现有 Norsk Hydro 流程、AZF 流程、Davy/TVA 流程等以传统磷酸浓缩法为特征的欧美工艺,以及俄罗斯(前苏联)的中和料浆浓缩法工艺^[1-2]。我国磷铵工业于 20 世纪 80 年代起步,“八五”期间以成都科技大学和四川银山磷肥厂合作开发的中和料浆浓缩法工艺为主建设了

几十套 30~60 kt/a 小磷铵装置^[3]。“九五”期间以引进为主在全国建设了 10 余套 30 万~60 万 t/a 大型磷铵装置^[4];“十五”期间四川大学和贵州宏福实业开发有限总公司合作,加快了大型装置国产化进程^[5],我国磷铵工业产能翻两番,现已超过 1 000 万 t/a,将取代美国成为世界磷铵生产第一大国。

国内外现有的各种湿法磷酸制磷铵工艺均诞生于 20 世纪利润导向的年代^[1,3,6],其能源价格和环

收稿日期:2007-10-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20476063);国家“863”计划资助项目(2006AA05Z235)

作者简介:杜怀明(1976-),男,博士生;朱家骅(1953-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事资源与环境化工及装备方面的研究,通讯联系人,028-85406869, jhzhu@scu.edu.cn。

境政策使能耗及尾气排放的代价所占成本的比重大小,沿用至今的直排式三段蒸发浓缩干燥流程,产品耗热能 3.4 GJ/t、全部随废气(汽) 7 500 m³/t 直接排放,废热量折合 1 450 kg(蒸汽)/t(产品),使磷铵厂上空经常浓雾笼罩。可见磷铵工业节能减排意义重大,任务艰巨,必须通过技术创新,改进工艺,从源头治理。

1 “磷酸预浓缩法”MAP 节能原理与工艺设计

目前湿法磷酸制磷铵有传统磷酸浓缩法与中和料浆浓缩法 2 种工艺,主要区别在于前者是稀磷酸浓缩以后氨化反应、后者是稀磷酸氨化反应以后再浓缩,但二者浓缩热源都以生蒸汽为主。传统磷酸浓缩法在强制循环的石墨换热器中,用约 120℃ 的低压蒸汽将稀磷酸从含水质量分数约 60% 单效浓缩到 25% ~ 30%,浓缩尾气未经利用而排放(图 1)。该工艺由于石墨换热器加热面易结垢而成为我国杂质含量较高的湿法磷酸的“禁区”。中和料浆浓缩法 MAP 工艺首先用稀磷酸进行氨化反应,反应热大部分用于使原料稀磷酸(约 40℃)升温到中和反应料浆温度(约 105℃),剩余的反应热产生的蒸汽作为料浆二效蒸发的热源;但为了产生二效传热推动力,便将料浆降温到约 82℃,进行二效蒸发后又用生蒸汽加热使料浆重新升温到约 110℃ 进行一效蒸发浓缩到所需的含水质量分数(约 25%),产生的二次蒸汽也用于二效蒸发。由于中和料浆浓缩法利用了部分反应热以及二次蒸汽作为二效蒸发的热源,理论上 1 t MAP 产品消耗生蒸汽 386 kg、产生二效蒸发废汽 436 kg,要比传统磷酸浓缩法好^[7]。但是,1 座 48 万 t/a MAP 的磷铵厂每年排放 80℃ 左右的废蒸汽 20 多万 t,这充分说明了 MAP 节能减排的必要性及其对能源、环境和经济的意义。

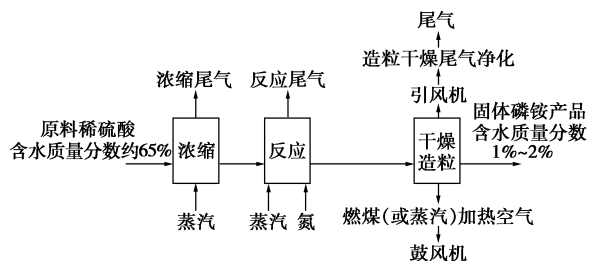


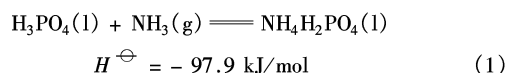
图 1 传统磷铵工艺能量流与尾气排放示意图

低品位尾气废热回收利用是过程工业的一大难题,作者认为是因为在流程内部已失去传热梯度才使其作为废热向环境排放。因此,突破原工艺的限制,通过过程耦合与系统集成扩大传热梯度空间,提

高热能利用率,是该工艺的基本思想。

该工艺以够用生蒸汽为节能目标,“磷酸预浓缩”仅以磷酸与氨的中和反应热为热源,浓缩与反应相耦合,这与生蒸汽为热源的传统磷酸浓缩法有本质区别。

磷酸水溶液与氨气化合在液相生成磷酸一铵的热化学反应式一般沿用式(1)^[6]:



在温度、压力变化幅度不大的前提下,反应热的量变化也不大,但是对传热梯度空间大小影响十分敏感。中和料浆浓缩法反应温度实际是系统最低温度,大部分反应热消耗于稀磷酸(约 40℃)升温,不可逆程度很大,减小了热能再利用的梯度空间。该工艺与之相反,选择系统最高温度 130℃ 进行中和反应(见图 2、表 1),并且通过多效磷酸预浓缩逐步使磷酸升温到接近反应温度,反应器内升温消耗的热量降到最低,从而使反应热梯度利用的空间最大。

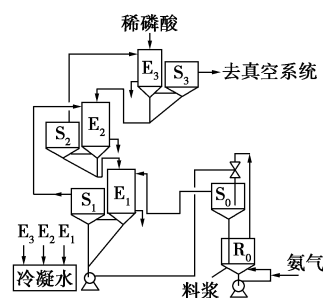


图 2 “磷酸预浓缩法”磷铵节能工艺示意图

表 1 三效逆流磷酸预浓缩法磷铵节能工艺主要参数

| 设备及参数 | 反应器 R ₀ | 一效 二效 三效 | | | 总计 |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--------|
| | | 蒸发器 E ₁ | 蒸发器 E ₂ | 蒸发器 E ₃ | |
| 溶液升温耗汽/kg | 60.1 | 55.7 | 60.9 | 37.9 | 214.7 |
| 蒸发量/kg | 269.7 | 214.0 | 153.1 | 115.1 | 751.8 |
| 各效热负荷比例/% | 34.12 | 27.91 | 22.14 | 15.84 | 100.00 |
| 各效蒸发负荷比例/% | 35.87 | 28.46 | 20.36 | 15.31 | 100.00 |
| 各效蒸发负荷/热负荷/% | 81.79 | 79.33 | 71.54 | 75.21 | 77.79 |
| 溶液 P ₂ O ₅ 质量分数/% | 40.6 | 33.8 | 29.8 | 27.5 | |
| 溶液含水质量分数/% | 25.0 | 35.9 | 43.5 | 47.8 | |
| 溶液温度/℃ | 130 | 105 | 80 | 55 | |
| 沸点升高/℃ | 10 | 8 | 6 | 4 | |
| 传热温差/℃ | | 15 | 17 | 19 | |
| 绝对压力/kPa | 198 | 90 | 38 | 13 | |

注:表 1 中数据以生产 1 t N 质量分数 10%、P₂O₅ 质量分数 50% 的 MAP 产品为计算基准。

另一方面,合理设置末效低温传热过程对扩大反应热梯度利用空间同样重要。但中和料浆浓缩法在流程起点就使低温稀磷酸变成了 100℃ 以上的磷铵料浆,虽然以牺牲传热传质推动力为代价、降温到 82℃ 末效闪蒸,但与环境温度尚有约 50℃ 的温差,因此排放尾气可用能的损失很大。与之相比,该工艺设置原料稀磷酸 55℃ 真空蒸发为末效传热过程,与环境温差下降了约 27℃,为尾气低位热能再利用创造了条件。

根据以上原则设计的三效逆流磷酸预浓缩法磷铵节能工艺如图 2 所示,针对图 2 中各效工艺参数的设计计算结果汇入表 1。数据显示以反应蒸发为内热源的三效逆流磷酸预浓缩总的蒸发量达 751.8 kg/t(产品),中和料浆含水质量分数 25%,满足湿法磷酸制磷铵的工艺要求。

与该工艺的反应器和一效、二效蒸发浓缩器等设计工况相近的同类设备已由四川大学和贵州宏福总公司近几年联合开发成功并实现了大型化^[5],该技术获得了 2005 年国家科技进步二等奖。但以约 80℃ 磷铵尾气为热源的低温磷酸浓缩技术则未有先例。该技术不仅是该工艺的关键技术,就其功能而言,也是磷铵行业急需的尾气治理、节能减排的关键技术,对推动行业技术进步具有普遍意义。

2 尾气余热低温磷酸预浓缩关键技术

在国家“863”计划支持下,以贵州宏福公司瓮福磷肥厂 600 kt/a DAP 装置湿线尾气[约 82℃,湿含量为每 kg(干气)0.604 kg(H₂O)]为节能减排对象,考察了以喷射降膜过程强化为核心的尾气余热低温磷酸蒸发浓缩技术原理和稳定操作条件,同时获得了磷酸蒸发温度不超过 52℃、总传热系数 500~600 W/(m²·K)的现场试验结果^[8]。

在上述现场进行关键技术的开发^[9],试制了首台占地 500 m² 规模的尾气余热低温磷酸喷射降膜蒸发大型装置。当 DAP 装置满负荷运行时,稀磷酸吸收尾气余热蒸发浓缩使 P₂O₅ 质量分数提高 3%~4%,蒸发量约 7 000 kg/h;DAP 尾气温度从约 82℃ 下降到 60~65℃、湿含量下降 50%,节能减排效果显著。预浓缩供应 200 kt/a MAP 装置使其节约蒸汽 5 万 t/a,而且解决了工厂湿法磷酸扩能、浓度下降对 MAP 生产的制约。该技术创新使宏福公司瓮福磷肥厂 DAP 联产 MAP 工艺能耗在同行业最低。

3 MAP 装置工业试验

在贵州省重点技术创新项目支持下进行了工业试验,用尾气余热低温磷酸喷射降膜蒸发技术对瓮福磷肥厂 2003 年新建 240 kt/a 的中和料浆浓缩法 MAP 装置实施节能、减排、增产技术改造,利用的尾气即为前述约 80℃ 的 MAP 二效蒸发废汽。

装置开车 1 年以来,运行稳定,节能、减排、增产的主要技术经济指标见表 2。表 2 中给出了对比数据,其中 120 kt/a 中和料浆浓缩法装置的数据取自文献^[7],240 kt/a 装置的数据取自瓮福磷肥厂。需要指出,表 2 中新工艺使用原料稀磷酸质量分数还比以前低 3%。

表 2 磷酸预浓缩工艺节能、减排、增产的效益

| 对比项目 | 中和料浆浓缩法 MAP 工艺 | | 磷酸预浓缩节能新工艺 |
|--|----------------|-------------|-------------------------|
| | 120 kt/a 装置 | 240 kt/a 装置 | |
| 产能/t·h ⁻¹ | 18.55 | 33.33 | 50 |
| 产品耗蒸汽量/kg·t ⁻¹ | 387 | 360 | 220 |
| 不同装置耗汽比/% | 107.5 | 100.0 | 61.1 |
| 吨产品浓缩电耗/kWh | — | 30 | 19.5 |
| 二次蒸汽排放量/kg·t ⁻¹ | 431.3 | 390.0 | 300 |
| 二次蒸汽排放温度/℃ | ~80 | ~80 | <55 |
| 循环水系统温度/℃ | — | ~60 | <35 |
| 原料稀磷酸 P ₂ O ₅ 质量分数/% | — | >26 | ~23 |
| 产品品种规格 | 单系列 单品种 | 单系列 单品种 | 单系列 双品种 ^① |

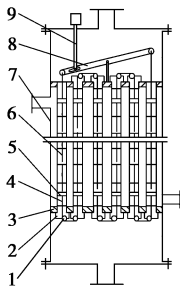
注:①新工艺产品为 2 种,1 种供国际市场,产能为 120 kt/a;另 1 种产能 240 kt/a,供国内市场。

试验结果表明,新工艺节约能源费用超过 500 万元/a,提高产能 50%,增加粒状产品 12 万 t/a,并且实现粉状、粒状双品种同步生产,年工业产值增加 3 亿多元、利润 2 000 多万元。减排效果十分显著,生产现场环境大为改观。

4 结论

(1)首次提出免用生蒸汽的“磷酸预浓缩法”磷铵节能新工艺,通过系统集成与过程耦合,以氨与磷酸约 130℃ 下中和反应为内热源,磷酸三效逆流蒸发,末效蒸发温度约 55℃,总蒸发量达 751.8 kg/t(产品),中和料浆含水质量分数 25%,满足湿法磷酸制磷铵的工艺要求。

(下转第 49 页)



1—滑轮;2—管口支承;3—管板;4—钢丝绳;5—丝网定位环;
6—丝网;7—换热器壳体;8—杠杆;9—往复驱动器

图1 管内丝网强化传热及防垢技术结构

该装置由往复驱动装置、滑轮装置、杠杆装置、丝网等部分组成。在换热器的换热管内安装金属丝网,该丝网的结构外形如图2所示,丝网纵向以一定间距(t)设置金属钢丝环,周向均布3根轴向金属钢丝,开口金属丝网依靠自身弹性紧贴在换热管管壁上,金属丝网两端连接在丝网定位环上。管口支承内插固定在换热管管口内,该支承上设有滑轮轴和滑轮。与定位环相连的钢丝绳在换热管的两端经过滑轮,钢丝绳的两端分别与杠杆的两端相连。在换热器运行过程中,设置在换热管内的丝网一般处于非运动状态,当需要进行除垢操作时,才启动往复驱动装置带动杠杆机构,使安装在换热管内的丝网往

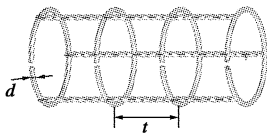


图2 丝网外形图

(上接第47页)

(2)运用喷射降膜蒸发过程强化原理,开发成功尾气余热低温磷酸蒸发关键技术和大型装置,在 52°C 的蒸发温度下总传热系数达到 $500 \sim 600 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。在瓮福磷肥厂DAP联产MAP工艺中,提高稀磷酸 P_2O_5 质量分数 $3\% \sim 4\%$ 、节约蒸汽5万t/a、DAP尾气湿含量下降50%。

(3)运用该技术对240 kt/a中和料浆浓缩法MAP装置成功地进行了节能、减排、增产的工业试验,蒸汽消耗降低30%,浓缩废气减排30%,产能提高50%。年节约能源费超过500万元,增加工业产值3亿多元、利润2000万元。

参考文献

[1] Jenssen Tore K, Gunnar Kongshaug. Energy consumption and greenhouse

复运动,从而对换热器实施时间可控制的在线清洗除垢。

2 试验研究与工业应用

2.1 试验研究

为了研究管内设置不同结构丝网后的性能指标,笔者以某企业1台换热面积为 96 m^2 的汽-水换热器为工业试验对象,该换热器的结构参数如表1。

表1 汽-水换热器结构参数

| 直径/ mm | 换热面积/ m^2 | 换热管尺寸/ mm | 管子 数目 | 管长/ m | 管程数 |
|-----------|-----------------------|----------------------|----------|----------|-----|
| 600 | 96 | $\Phi 25 \times 2.5$ | 208 | 6 | 2 |

该设备的管程介质为水,壳程介质为余热工业蒸汽。设备运行一定时间后,由于水在换热管壁上形成水垢,降低了设备的换热系数,运行效率大大降低。经测定在换热管清洗后运行3个月时的工艺参数如表2所示。

表2 运行一定时间后汽-水换热器工艺参数

| 水流量/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ | 蒸汽温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 水进口温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 水出口温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 管程压降/ Pa |
|---|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------|
| 15100 | 100 | 25.0 | 71.9 | 10560 |

为了确定丝网的最佳结构,笔者对管内设置不同结构丝网时与管内未设置丝网时的传热和阻力性能进行对比研究。试验系统流程图见图3,试验管装于试验装置的筒体内,构成1套管式换热器,试验管尺寸 $\Phi 25 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$,与汽-水换热器相同,

gas emissions in fertilizer production[C]//Proceedings-International Fertiliser Society, CAPLUS, 2003.

- [2] Grinevich V A, Levin B V. Method for preparing monoammonium phosphate: RU, 2259941[P]. 2005-09-10.
- [3] 罗澄源,张允湘,钟本和,等.磷酸、磷铵的生产工艺[M].成都:成都科技大学出版社,1991.
- [4] 窦京平.高速发展下的隐忧:对中国高浓度磷复肥发展现状的反思[J].中国农资,2004(5):32-35.
- [5] 王江平,何浩明,朱家骅,等.引进高浓度磷肥生产技术的消化与创新[J].磷肥与复肥,2004,19(4):20-25.
- [6] 化工部建设协调司,化工部硫磷设计技术中心.磷酸·磷铵·重钙技术与设计:上册[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [7] 应建康,钟本和,张允湘.料浆法磷铵装置蒸发浓缩系统的扩能改造[J].磷肥与复肥,2001,16(4):22-24.
- [8] 朱家骅,夏素兰,杜怀明.DAP尾气循环联产MAP过程分析与现场试验[J].化工学报,2004,55(12):1982-1988.
- [9] 四川大学.磷铵工厂废气两效利用加工料浆的一种方法:中国,101107690[P].2005-04-27. ■