



发电厂旋风炉附烧钙镁磷肥

武昌发电厂

目前我国生产钙镁磷肥多采用高炉法。此法以焦炭为燃料,还要求块状矿石为原料。但矿石在开采和运输过程中,有一半以上成为碎块和细粉,而不能直接使用。这些都影响了高炉法磷肥的生产。武昌发电厂的广大工人、干部、技术人员认真贯彻执行毛主席关于“独立自主、自力更生”的伟大教导,与上海化工研究院等单位协作,通过反复试验,于1973年4月利用75吨/时立式旋风炉,在安全发电的同时,成功地烧制出符合国家标准的钙镁磷肥,并取得了含氟尾气处理中间试验成功。

用旋风炉附烧钙镁磷肥,不用焦炭,一般的贫煤、烟煤均能适用。每吨磷肥只需原煤约70公斤,仅为高炉法的八分之一,而且可直接使用碎矿和细粉。如果采用优质烟煤或重油、天然气为燃料,适当的磷矿为原料,则能生产出更高浓度的钙镁磷肥和熔融脱氟磷肥。旋风炉温度水平高,脱氟条件好,有利于磷的转化,因此对配料组成和熔体水淬的要求不象高炉法那样严格。所以旋风炉附烧的方法为改革钙镁磷肥的燃料、原料结构和扩大配料范围摸索出了一条新途径。

电厂旋风炉生产磷肥,全部炉渣作为肥料而被利用,除尘器收集的飞灰又是良好的磷钾混肥。从而为电厂灰渣的综合利用开辟了一条新途径,实现了一炉两用,一厂变两厂,化害为利,变废为宝,支援了农业,对改善

和保护环境有其积极的意义。

一、试验用燃料、原料及混合料

烧制磷肥的混合料由原煤、磷矿和白云石按一定比例掺配而成。为了保证旋风炉在试验运行中安全供汽发电,并在此基础上尽量提高磷肥中 P_2O_5 含量和枸溶率,混合料的配制按以下六个原则考虑:

1. 因煤的灰分将作为原料之一全部进入钙镁磷肥中,而煤灰中又含有50%左右的 SiO_2 ,为了控制磷肥中的 SiO_2 在20%左右和有一定量的 MgO ,选用白云石为助溶剂。

2. 为了保证煤、磷矿和白云石的混合料入炉后能顺利着火和稳定燃烧,要求混合料的工作质可燃挥发分*高于6%,低位发热量不低于3500大卡/公斤。

3. 为了保护炉内的碳化硅和高铝矾土炉衬,减少锅炉尾部受热面积灰,要求混合料的灰分的余碱度小于1,即呈微酸性。

4. 为了使锅炉顺利排渣和防止凝渣管及过热器挂渣,要求混合料的软化温度大于1100℃,熔化温度小于1400℃。

5. 为了能生产品位更高的磷肥,应在保持锅炉正常燃烧的前提下尽可能多添加磷

* 混合料可燃挥发分 = $\frac{\text{煤量} \times \text{煤中挥发分含量}(\%)}{\text{煤量} + \text{磷矿量} + \text{白云石量}}$

矿,并相应地减少白云石添加量。

6. 为了使磷肥产品具有较高的枸溶率,要求混合料灰分中的各主要化学成分要有一定的比例,尤其应使 Al_2O_3 相对含量下降。

根据上述配料原则,在试验过程中,逐渐增加磷矿量和减少白云石量,共使用过十五种配比的混合料。

二、试验流程

试验是在武昌发电厂原有的发电生产流程上进行的。燃煤、磷矿和白云石按一定比例配成混合料,经破碎机 and 球磨机制成细粉,由一次风携带从旋风筒顶部喷入筒内,并立即开始旋转。料粉在筒内的高温作用下着火燃烧。高速二次风使料粉的旋转加快,在旋风筒内形成一个强烈旋转的空气动力场,大部分料粉被抛向筒壁燃烧。由于筒内燃烧温度可高达 1600°C 左右,被抛向筒壁的料粉燃尽的灰渣被熔化,附着在筒壁上形成一层熔渣膜,沿筒壁下流。新抛向筒壁的料粉就更易被这层熔渣膜捕捉而附于其上,进行燃烧和熔融,同时随熔渣缓缓下流。熔渣(即磷肥熔体)从筒底的渣栏流出,经水淬后排至沉渣池,取得磷肥半成品。

旋风炉温度水平高,有较高的捕渣率,料粉在旋风筒壁停留的时间长。这些特点对于附烧磷肥是非常有利的。但靠筒壁局部区域可能因氧气不足而出现还原性气氛,这对烧

制磷肥却是不利的。

三、成肥情况

试验所使用过的混合料都能成肥。只是由于磷矿品位、煤种、煤中灰分含量及磷矿所占比例不同,使肥料的质量有高低而已。表 1 列出第四次试验的磷肥质量。平均含有效磷约 17%,枸溶率一般为 93—96%,最高达 99.8%,还获得有效磷和钾为 12—14% 的飞灰磷肥 1170 吨。

此外,还利用大同烟煤作燃料,按原煤:磷矿 = 12:7 的配比(不掺白云石),所得产品有效磷为 24—25%,枸溶率为 97—99.4%,含氟量为 0.12—0.15%。当采取停止向锅炉三次风口送进制粉乏气的措施后,含氟进一步降低到 0.09% 以下,达到了熔融脱氟磷肥的指标。试生产期间还多次烧过西山贫煤,一般都能得到一级品磷肥。

从旋风炉冷却室出来的烟气,携带着一部分固体粉末。它随烟气流经除尘器时,大部分被收集起来。这部分固体粉末被称为飞灰磷肥。其化学组成随配料比的不同而变化。当配料比为 12:6:1 时,其全磷含量为 19.4—21.5%,有效磷在 12% 以上,枸溶率为 60% 左右。另外还含有全 K_2O 2.0—2.7%,有效 K_2O 为 0.92—1.74%,钾的枸溶率也在 60% 左右。飞灰磷肥中含有 12—14% 的有效磷钾成分,是一种磷钾混肥,其增产效果比

表 1 第四次试验中各种配比的磷肥半成品质量

配料比 (煤:磷矿:白云石)	试验时间 (小时)	煤种的灰分 (%)	磷矿含 P_2O_5 (%)	白云石含 MgO (%)	磷肥质量(平均%)		
					全 P_2O_5	有效 P_2O_5	枸溶率
12:5:0.5	120	27.02	28.65	16.42	16.52	12.52	75.9
12:6:1.5	240	23.49	29.23	16.42	16.69	16.12	96.5
12:6:1	216	23.49	29.23	16.42	17.44	16.40	94.5
12:6:1	240	23.84	29.23	16.42	17.82	16.92	95.0
12:6:1	268	17.91	29.23	16.42	18.42	17.46	95.0
12:7:1	384	27.02	28.65	16.42	17.40	16.16	93.0
”	60	21.71	28.65	16.42	19.24	19.12	99.8
12:7:0.5	48	21.71	28.65	16.42	19.88	19.03	95.8

一般钙镁磷肥为好,深受贫下中农的欢迎。

四、影响磷肥质量的因素

磷肥半成品中的 P_2O_5 来自磷矿,而 Al_2O_3 和 SiO_2 则主要来自煤灰。当混合料中磷矿的添加量增加时,磷肥半成品中的 P_2O_5 含量必然随之上升,而 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量也必然会相应下降,呈现出磷肥枸溶率随全 P_2O_5 含量的增加而上升的规律性。

当配料比 12:5:(0.5—1.5),即灰分较多时,磷肥半成品中的 Al_2O_3/P_2O_5 分子比为 1.06—1.82, SiO_2/P_2O_5 分子比为 4.05—4.88,它们的有害作用表现得很突出。为了抵销其有害影响,必须增加 MgO 。所以这时增大白云石的添加量,就能显著地提高磷肥枸溶率。当配料比为 12:6:(1—1.5) 时,磷肥半成品中的 Al_2O_3/P_2O_5 为 0.74—1.01, SiO_2/P_2O_5 为 3.60—3.90,基本上在允许值的上限范围,危害性减小。这时若增大白云石的添加量,对提高磷肥的枸溶率虽仍有好处,但提高的幅度不如上述明显。配料比为 12:7:(0.5—1) 时, Al_2O_3/P_2O_5 一般小于 0.95, SiO_2/P_2O_5 也在推荐的范围内,影响磷肥的主要有害因素已消除。这时即使减少白云石的添加量,也不致降低磷肥的枸溶率。由上述可见,为了生产出枸溶率较高的磷肥,宜采用全 P_2O_5 含量较高的混合料。

天然磷矿石中的磷酸盐主要呈氟磷灰石 $[Ca_5F(PO_4)_3]$ 形态存在。它是晶格稳定、难以溶解的结晶体。如果炉内的温度水平愈高,则它被熔融得愈充分,原有的结晶排列被破坏得愈彻底,对磷的转化也愈有利。试验中出现的磷肥枸溶率随锅炉负荷减少而下降的现象,正是由于负荷减少意味着炉内温度水平下降的缘故。

试验结果证明,水淬对于磷肥半成品的枸溶率影响极大(见表2),同时还起一定的脱氟作用和节省磨碎的动力。因此,水淬是制

表2 水率对磷肥半成品质量的影响

验样编号	全磷(%)	有效磷(%)	枸溶率(%)	含氟量(%)	备注
渣4-2	17.70	16.32	92.19	0.2735	水淬
渣4-2	17.71	6.32	36.98	0.3108	未经水淬
渣4-1	18.19	17.59	96.70	0.1393	水淬
渣4-1	18.60	9.88	53.13	0.3098	未经水淬

取钙镁磷肥工艺中不可缺少的重要环节。

飞灰磷肥中的全 CaO 和 MgO 含量一般比半成品中的略高一些,而 Al_2O_3 和 SiO_2 的含量略低一些,然而其枸溶率只有60%左右,远较半成品为低。这主要是由于飞灰磷肥在熔融后所形成的玻璃体在烟气中缓慢冷却,出现反玻璃化而重新析出氟磷灰石,以及三次风所带入的物料夹杂到飞灰磷肥中去所致。如果采取措施,将这部分料粉捕捉下来从旋风筒送入,则旋风炉的捕渣率和飞灰磷肥的枸溶率都会有所提高。

五、推荐的配料组成和对燃料原料的要求

1. 推荐的配料组成

根据三年的试验和试生产实践,为了能在保证旋风炉安全供汽的同时生产出枸溶率高于95%、合乎标准的一级或二级的钙镁磷肥,在燃用与新密煤相近的煤种时,宜采用原煤:磷矿:白云石=12:(6—7):(1—0.5)的混合料。

2. 对燃料和原料的要求

原煤:一般地说,灰分低于30%,低位发热量高于5000大卡/公斤的烟煤或贫煤,均可生产出不同品级的磷肥。但为了保证获得枸溶率高于95%的一、二级甚至特级品标准的磷肥,宜选用灰分低于23%(其中 Al_2O_3 含量在30%左右)、挥发分高于12%、低位发热量高于5500大卡/公斤的原煤。若采用含灰量在10%左右的烟煤,甚至对灰分组成亦无要求,并能生产出含有效磷在25%左右

的熔融脱氟磷肥。

磷矿：若使用荆襄或荆钟磷矿，其 P_2O_5 含量宜在 25% 以上。若用碳酸盐磷矿时，随其 MgO 含量的增加和 SiO_2 含量的降低， P_2O_5 含量可适当降低。此外，随着原煤灰分含量的降低，挥发分和发热量的上升，磷矿的 P_2O_5 品位也可相应降低。

白云石：一般要求 MgO 含量大于 15%。

六、旋风炉的运行情况

三年多的试验和试生产运行，证明在附烧磷肥时，旋风炉燃烧稳定，排渣顺畅，正常满出力供汽发电。由于混合料的灰渣熔点和粘度比一般原煤显著降低，故烧磷肥后旋风炉对煤种的适应范围扩大，二次风口结焦情况减轻，燃烧条件有显著改善。

烧磷肥后锅炉尾部受热面积灰增多，对传热有一定影响。但只要在配料时使飞灰余碱度小于 1，适当加粗混合料粉细度，健全尾部受热面清灰装置，积灰情况即可减轻，不致缩短检修周期。

锅炉排烟中的 P_2O_5 浓度约 0.14 克/标米³，折合入炉磷矿的磷损率约为 1—1.5%。另外，每次停炉时检查，均发现旋风筒和燃烬室底部有磷铁析出。磷损造成浪费和污染大气，析铁对液态排渣锅炉安全运行的潜在危险性更大。不论是磷损还是析铁，都是由于高温、有碳和缺氧这三个条件造成的。减少磷损和析铁的办法是尽可能保持旋风筒和燃烬室有较好的氧化性气氛，适当提高二次风速。停炉检修时，如发现有析铁，要及时清除。

试验中还发现锅炉部分受热面炉管和烟

囱靠出口的部位有明显的腐蚀。根据运行中的观察，炉管的腐蚀，在烟气中存在腐蚀性气氛的情况下，与烟气中水蒸汽含量大有密切关系。烟囱的腐蚀主要是由于离出口 10 米的一段范围内没有保温，排烟温度到此已较低，酸性气体在烟囱壁冷凝而加剧它的腐蚀。应当进一步进行研究，弄清腐蚀机理和原因，找出防止措施。

七、废水废气中有害物质的含量

1. 水淬废水中有害物质的含量

水淬水量约为磷肥半成品产量的 20 倍。经测定，水淬后废水中有害物质的含量如表 3 所示。

2. 车间空气中有害物质的含量

旋风筒系正压操作，筒内烟气难免会逸出筒外。在磷肥熔体水淬过程中，也将有一些氟化物 (HF) 散失于空气中。曾在磷矿添加量较高的配料比 (12:7:1) 下，分别在车间 0 米层、7 米层和 12 米层的不同位置，采样测定 HF 和 P_2O_5 的含量。测定结果表明：车间最浓处的氟含量在 3.5—4.6 毫克/标米³， P_2O_5 为 3.5 毫克/标米³ 左右。空气污染主要在 0 米层。车间大部分地点的浓度低于国家标准，只有距离旋风筒 1.5 米范围内超出标准 3—5 倍。

3. 锅炉废气烟气中有害物质的含量

试验期间曾在除尘器后的垂直烟道中测定烟尘(磷肥飞灰)含量，在引风机进口处测定 P_2O_5 及 SO_2 含量。其结果的平均值列于表 4。

从表 4 可以看出，除 SO_2 的排放量未超

表 3 水淬废水中有害物质含量

有害物质	氟化物	氯化物	P_2O_5	铬	酚	砷	pH
测定浓度(毫克/升)	0.035	14.0	3.7	0.004	0	0.006	8.2
排放标准(毫克/升)	0.5	10	10	0.5	0.5	0.5	

表 4 烟气中有害物质平均含量

配料比	F		P ₂ O ₅		SO ₂		烟尘	
	浓度 (克/标米 ³)	排放量 (公斤/时)	浓度 (克/标米 ³)	排放量 (公斤/时)	浓度 (克/标米 ³)	排放量 (公斤/时)	浓度 (克/标米 ³)	排放量 (公斤/时)
煤:磷矿:白云石								
12:5:0.5	0.575	57.5	0.080	8.0			5.524	552.4
12:6:1	0.616	61.6	0.142	14.2	1.185	118.5	6.138	613.6
12:7:1	0.741	74.1	0.161	16.1	1.361	136.1	8.424	842.4
排放标准		化工厂 4.1		化工厂 3.67		电站 170		电站 170

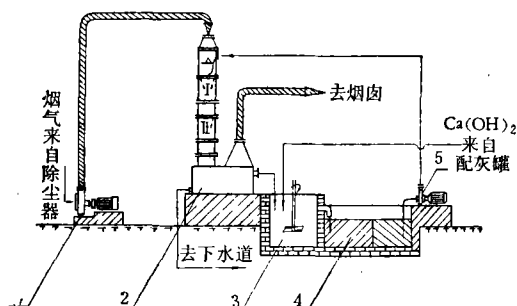
注:测定时烟气排放量约为 10 万标米³/时。

过标准外,其它有害物质的排放量均超过标准几倍到十几倍。因此,必须采取措施,进行处理或回收。

八、含氟烟气处理试验

1. 含氟烟气处理流程

为了消除含氟(包括硫、磷,下同)烟气污染大气,进行了烟气除氟处理的中间试验,取得了良好成效。处理工艺流程如附图所示。含氟烟气来自旋风炉引风机出口,因其含尘量较大,故在进氟吸收塔之前先经扩散式除尘器除尘(以上图上未绘出)。烟气由风机 1 鼓入喷嘴氟吸收塔 2 后,在塔身的布液器、喷嘴 I、喷嘴 II 处与吸收介质(略带碱性的水)接触、混合并被除氟。在塔底的气液分离器处除沫净化后的烟气(尾气)经烟囱排空。



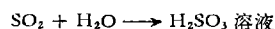
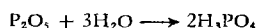
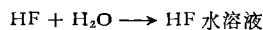
氟处理简化流程图

循环液泵 5 将沉淀池 4 中的清液(吸收介质)打入喷嘴吸收塔上部,吸收烟气中的氟后成为含氟废水,从塔底的气液分离器流至

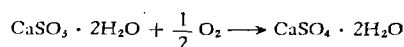
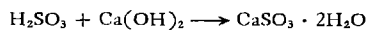
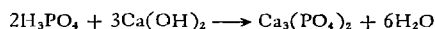
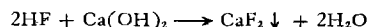
设有搅拌器的中和槽 3,与由配灰罐来的石灰乳 [Ca(OH)₂] 中和后溢流入沉淀池 4,待氟化钙等残渣沉淀后,沉淀池中的清液又打入吸收塔循环使用。

2. 氟吸收和处理的反应机理

含氟烟气处理的整个过程可分为两个阶段。第一阶段是吸收过程,即用吸收介质把烟气中的氟、磷、硫吸收下来。这个过程是在喷嘴吸收塔中进行的,其主要化学反应如下:



第二阶段是氟化氢水溶液的中和过程,即用石灰乳来把吸收介质中的各种酸性物质中和,使其生成固体残渣沉淀。这个过程主要在中和槽和沉淀池中进行,主要化学反应有:



磷酸三钙、亚硫酸钙和硫酸钙均为难溶于水的物质,最后连同氟化钙、烟尘一起沉淀下来。

3. 试验的主要结果

采用上述的处理流程,当烟气中有害物质浓度在表 5 所列范围内时,优惠的操作条件为:

液气比: 2.12 升/标米³ 左右

(下转第 23 页)

抽取空气样品50毫升,送回实验室进行分析。

分析项目: 乙烯、丙烯、甲烷、乙烷。

分析条件: 柱, 硅胶—邻苯二甲酸二丁酯; 柱温 40℃; 鉴定池温 200℃; 空气流量 10毫升/分, 电流 200 毫安。

分析仪器: QSP-1 型气敏半导体色谱仪

2. 测定结果: 分析了乙烯装置区内外的甲烷、乙烷、乙烯、丙烯的含量, 见图 3。

实验结果表明, 在乙烷车间内空气中的污染气体用针筒直接取样, 一般进样1—10毫升, 就能直接测出其污染物的含量, 色谱分析谱图清晰可辨, 对上述各气体最小检测浓度可达 1ppm (除丙烯外)。目前我国卫生标准中, 空气中乙烯、丙烯、甲烷等最高容许浓度尚无规定。据文献报导在 3 毫克/米³ (2.3 ppm; 1.5ppm) 浓度下全昼夜长期吸入含有乙烯或丙烯的空气, 动物机体未发生任何明显变化, 国外有人建议以此作为乙烯和丙烯的大气卫生标准。在 100 毫克/米³ 浓度下全昼夜长期吸入, 动物机体在中枢神经系统功能状态方面、胆碱酯酶活动方面和血液白细胞吞噬活力方面出现明显变化。

在乙烯车间如成品乙烯罐、丙烯取样口, 已超过 100 毫克/米³ 的浓度, 因而对这些地区应采取有效措施加以控制, 防止泄漏, 并经常进行监测。

结 语

应用气敏色谱仪, 对金山化工厂乙烯装置区的空气初步测定结果表明, 空气中氢、甲烷、乙烷、乙烯最小能测至 0.1—10ppm, 丙烯最小测至 1—10ppm, 达到测定大气中最大容许浓度标准(乙烯 2.3ppm, 丙烯 1.5ppm)。对溶剂蒸汽苯、甲醇、乙醇、丙酮和乙醚等最小测至 8 毫克/米³, 其灵敏度达到车间级测定标准。

气敏色谱仪具有结构简单, 携带方便, 特别是载气可用空气的独特优点, 对大气污染直接采样和直接进样分析, 简化了以前浓缩取样等烦琐操作。

上海石油化工总厂卫生防疫站和地方国营无锡县无线电厂参加本工作, 特此致谢。

参 考 资 料

- [1] 应化所气敏小组 应用化学 第一期28(1974)
- [2] 清山哲郎等: 电气化学 40 (3) 244 (1972)
- [3] В. Т. Гугля, В. В. Дергунов, Ж. Анализ, химии 27 2239 (1972)
- [4] 有机所气敏小组 有机化学 第二期 (1975)
- [5] 在气敏色谱仪上测定稀有气体中微量氢 有机化学 第二期 (1976)
- [6] 气敏检测器色谱仪用于电力变压器潜伏性故障测定的阶段试验结果报告 (华东地区电力系统色谱交流会议资料)

(上接第 8 页)

烟气流速: 喷嘴 I 出口为 18 米/秒; 喷嘴 II 出口为 21 米/秒。

吸收介质: pH 值为 7—8, 温度为 34℃ 左右, 在优惠的操作条件下, 喷嘴吸收塔的平均吸收效率如表 5 所示。

表 5 喷嘴吸收塔的平均吸收效率

有害物质	F	P ₂ O ₅	SO ₂	烟尘	水沫
有害物质浓度 (克/标米 ³)	进塔烟气	0.609	0.061	1.26	0.509
	出塔尾气	0.021	0.026	0.812	极少量
吸收率(%)	96.6	52.7	35.6		

沉淀池固体残渣的化学组分为:

全P₂O₅ 5.77% 有效 P₂O₅ 3.29%
CaO 40.69% SO₄²⁻ 6.46%
F 10.96% 灼烧失量 20.80%
酸不溶物、结晶水及其他 10.03%

根据试验结果可以认为, 上述含氟烟气处理流程可以应用于旋风炉附烧磷肥的工业规模。在投产后, 如按其排烟量为 10 万标米³/时计算, 每小时只向空中排放氟 2.1 公斤、五氧化二磷 2.9 公斤、二氧化硫 81.2 公斤, 基本上没有烟尘。这些都远低于国家规定的排放标准, 因此不会对大气和厂区周围造成污染。