

碳酸钙废渣生产硝酸铵钙新工艺

刘逐涛，牛国明

（天脊煤化工集团股份有限公司）

摘 要：通过研究试验，成功开发出利用生产硝酸磷肥产生的碳酸钙废渣生产硝酸铵钙专利新工艺，该工艺技术为同类型的磷复肥制造企业解决相关问题，探索出了一条新路，促进了企业“三废”治理、变废为宝发展循环经济，具有较好的推广应用价值。

关键词：硝酸钙液；硝铵液；沉降槽；多级压滤；圆盘造粒

天脊集团采用硝酸分解磷矿工艺技术生产硝酸磷肥过程中会产生大量的碳酸钙渣，为了对这些碳酸钙渣进行处理，天脊集团生产初期配套设计了以碳酸钙渣为原料生产能力为 28 万吨/年的水泥装置。后因水泥装置工艺技术水平达不到国家日益严格的环保排放要求，于 2010 年被迫停运,这样大量的碳酸钙渣如何处置,成了亟待解决的难题。

经反复调研论证，利用碳酸钙渣生产农用氮肥硝酸铵钙，既符合资源综合利用和节能环保政策，又能有效促进企业“三废”治理，还能有效降低生产成本，提高产品市场竞争力。于是我们着手企业的循环经济配套建设，开发研究了碳酸钙废渣生产硝酸铵钙新工艺，并获国家发明专利授权。

1 利用碳酸钙废渣生产硝酸铵钙专利工艺流程

1.1 碳酸钙废渣成份组成

表 1 碳酸钙废渣所含成份

序号	成分	含量(%)
1	碳酸钙（ CaCO_3 ）	75.6
2	总氮（N）	3.12
3	铵态氮（N）	1.79
4	硝态氮（N）	1.33
5	硝酸铵（ NH_4NO_3 ）	7.1
6	碳酸铵 {（ NH_4 ） $_2\text{CO}_3$ }	0.45
7	碳酸氢铵（ NH_4HCO_3 ）	0.98

序号	成分	含量(%)
8	五氧化二磷 (P ₂ O ₅)	0.7
9	钠 (Na)	0.014
10	钾 (K)	0.0013
11	锰 (Mn)	0.0012
12	锌 (Zn)	0.00026
13	镁 (Mg)	0.0066
14	酸不溶物	2.86

1.2 利用碳酸钙废渣生产硝酸铵钙专利工艺流程

利用废碳酸钙渣生产硝酸铵钙工艺，包括碳酸钙与硝酸溶解反应，沉降，过滤，硝酸钙液与硝酸铵液混合，浓缩，造粒，冷却，筛分，包装等一系列工序。将碳酸钙与硝酸充分反应生成的硝酸钙液经沉降，用石灰乳将 pH 值调节至 6.0~7.0 后再经两次过滤，得到硝酸钙清液与含量为 60~80%的硝铵液配比后充分混合，混合清液在蒸发器中进一步提浓后采用圆盘式造粒机实现硝酸铵钙的连续稳定生产。

1.3 其详细工艺流程图如下

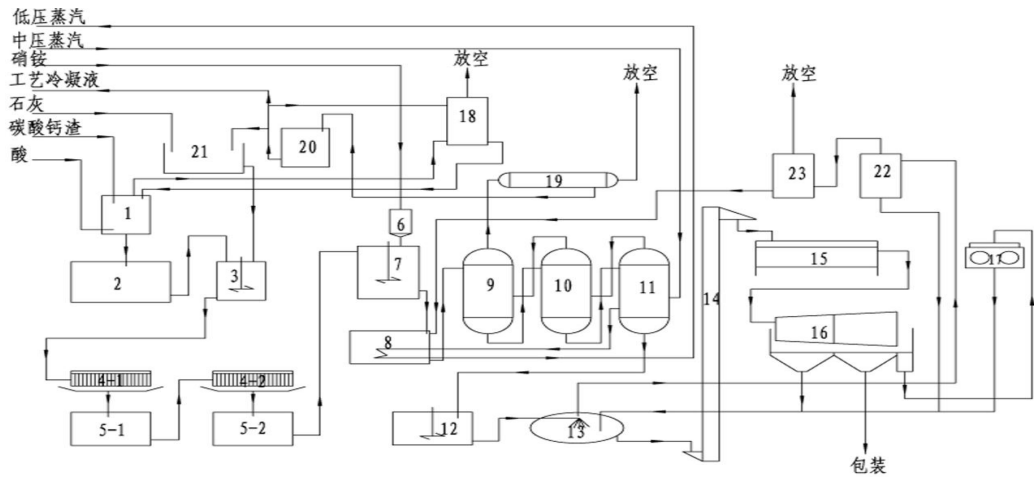


图 1 利用碳酸钙废渣生产硝酸铵钙工艺流程图

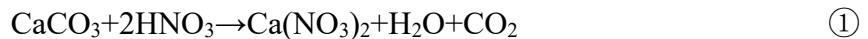
1.4 生产装置设备

1. 酸解槽；2. 缓冲槽；3. 中和槽；4-1. 第一压滤机；4-2. 第二压滤机；5-1. 第一滤液储槽；5-2. 第二滤液储槽；6. 硝铵计量槽；7. 配比槽；8. 母液储槽；9. 三效蒸发器；10. 二效蒸发器；11. 一效蒸发器；12. 成品储槽；13. 造粒机；14. 斗提机；15. 冷却机；16. 筛分装置（滚筒筛）；17. 破碎机；18. 尾气处理装置；19. 大

气冷凝器；20. 液封槽；21. 石灰乳制备釜；22. 旋风分离器；23. 水膜除尘器。

1.5 生产工艺过程

(1) 将碳酸钙渣由计量输送带与硝酸通过预混器同时进入酸解槽，使硝酸与碳酸钙渣在酸解槽中充分反应，硝酸与碳酸钙废渣反应生成硝酸钙液后从溢流管流出进入缓冲槽。反应式如下：



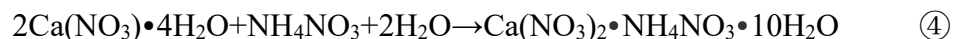
在酸解槽中产生硝酸钙液体的同时也生成了二氧化碳及水等废气，废气被负压抽入尾气处理装置中经洗涤净化后排入空气，洗涤水达到一定浓度返回中和槽及石灰乳制备设备重复使用。

(2) 硝酸钙液在缓冲槽 2 中经充分反应后进入中和槽 3 中进行调节 pH 值，该调节是通过 CaO 与工艺冷凝液及中和尾气洗涤液在 21 石灰乳制备釜中反应生成碱性液，将硝酸钙液中残存的游离酸充分混合反应实现的。反应式如下：



(3) pH 值调节后的硝酸钙液体通过离心泵加压依次进入 4-1 一次压滤机进行过滤，4-2 二次压滤机进行过滤。

(4) 经两次连续压滤得到硝酸钙清液，通过计量泵进入配比槽 7 中，与硝铵计量槽中通过计量泵过来的硝铵液进行配比，配比后的硝酸铵钙溶液在配比槽 7 中充分搅拌混合进入母液储槽，反应式如下：



(5) 硝酸铵钙母液在储槽 8 预热后依次进入三效蒸发器 9、二效蒸发器 10、一效蒸发器 11 中逐级蒸发提浓，最后在一效蒸发器中用饱和中压蒸汽高温提浓到密度范围为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。二效蒸发器 9、三效蒸发器 10 所使用的热源来自于二效蒸发器 11 产生的工艺蒸汽。进入成品料浆进入成品储槽 12 中，成品料浆温度过低将会有晶体产生，对料浆的雾化产生影响，为防止成品母液结晶，在成品储槽中必须增加保温系统。

(6) 成品料浆通过离心泵加压使料浆雾化，雾化的料浆在圆盘造粒机 13 中与滚筒筛 16 分离出来直径小于 2mm 的返料晶种进行粘接，使晶种逐渐长大，长大后的颗粒靠圆盘造粒机的离心力甩出造粒盘进入下道工序。造粒盘温度通过返料的进入量控

制在 60℃ 以上，温度过低时硝酸铵钙颗粒因内热造成表面破裂，影响产品外观。造粒盘温度过高时，造成品种无法粘接长成，产品颗粒直径过小。

(7) 圆盘造粒机 13 出来的颗粒，首先在冷却机 15 进行冷却至常温后进入滚筒筛 16，滚筒筛所用滤网直径分别为 2mm 和 4mm，直径大于 4mm 的颗粒经破碎机 17 形成粉面与直径小于 2mm 后重新进入造粒机 13 做为造粒品种。直径 2mm~4mm 的颗粒做为成品进入包装工序。

1.6 生产过程中产生的三废处理方式

一效蒸发器中产生的工艺蒸汽依次进入二效、三效蒸发器充分利用，随后工艺进入蒸汽冷凝器 19 进行冷凝，冷凝后的不凝气直接放空，冷凝得到的工艺冷凝液将分几部分进行消耗：(1) 进入石灰反应釜 21 与 CaO 反应生成 Ca(OH)_2 进行 pH 值调节。

(2) 进入中和尾气处理装置进行尾气洗涤后进入酸解槽，对硝酸进行稀释。(3) 进入水膜除尘器 23 对造粒、筛分、破碎产生的含尘气体进行洗涤，当密度达到 1.5 g/cm^3 左右时回入母液储槽 8 进入生产系统。造粒、筛分时产生的粉尘经过旋风分离器回收后直接并入链式破碎机，破碎的粉料返回圆盘式造粒机中，作为品种重新造粒。

2 工艺研发过程

2.1 研发过程

本项目从 2010 年开始进行研究，经反复试验摸索，通过对多级压滤工艺、物料混合的最佳比例、造粒温度和喷头选型的不断优化，生产工艺和设备的调试改造，实现了从试生产到连续稳定生产，期间不断总结改进生产工艺，硝酸铵钙产品质量逐步稳定，工艺日趋成熟。

第一套铵钙生产装置（小试）共花费 56 万元，生产能力 0.4 万吨/年（2015 年经过改造现生产能力 1.8 万吨/年）。2012 年 7 月又投资 300 万元建设了第二套硝酸铵钙生产装置（中试），其产能达到 3.6 万吨/年生产能力。产品硝酸铵钙质量优良，完全达到了中华人民共和国化工行业标（HG/T3733-2004）。

2.2 研发中遇到的问题及改进

(1) 硝酸磷肥装置产生的碳酸钙废渣中，含有少量氟化物、磷酸钙在过滤时粘接在滤布上，致使滤布难于清洗。

改进思路：酸解时将 pH 值降低，使碳酸钙渣全部分解，再利用石灰乳控制母液

PH 值，同时加入絮凝剂，使氟化物和磷酸钙附着在絮凝剂上，通过压滤去除。

(2) 硝酸铵钙生产过程中，空气中湿度大于 50 时，粉尘易吸潮溶解。

改进思路：降低厂房内空气湿度，并在成品包装前加包裹剂，使成品颗粒隔绝空气。

(3) 生产设备自动化程度还有进一步提高的空间。

改进思路：加大自动化控制部分投入，提高员工的操作水平。

2.3 知识产权

本项目 2014 年获实用新型专利（ZL201420213987.0）；2016 年又获授权发明专利（ZL201410176494.9），形成了企业自主知识产权。

3 关键技术及创新点

(1) 开发了一种具有自主知识产权的利用硝酸磷肥生产的废弃物碳酸钙渣生产硝酸铵钙的专利新工艺，该工艺包括碳酸钙与硝酸溶解反应，硝酸钙液经沉降，过滤，硝酸钙液与硝酸铵液混合，浓缩，造粒，冷却，筛分，包装等工序。

(2) 提供了一种利用碳酸钙渣生产硝酸铵钙的装置，该装置加设沉降槽及两次压滤降低杂质进入系统，解决了传统造粒技术易结块堵塞，成品粒量少等问题。

(3) 新开发的硝酸铵钙专利生产工艺使得碳酸钙废渣变废为宝，重新利用，实现了优良硝酸铵钙的连续稳定生产，原料成本较低，并且碳酸钙废渣中含有的磷、钠、镁等有利于作物生长的微量元素重新利用。在同类产品上有成本优势，并且为碳酸钙废渣循环经济利用方面增加了一条新的途径。

4 国内同类技术对比

目前国内生产硝酸铵钙的生产工艺主要有两种：一种是硝酸磷肥副产物，这种方法是在冷冻法生产硝酸磷肥时，用浓度为 58~60% 的硝酸在酸解槽内分解磷矿石所得的酸解液，经过沉降槽、洗涤鼓除去酸不溶物，然后在间壁冷却结晶器内，用氨气化或盐水作为冷冻介质，冷却酸解液到 -5℃，此时析出大量的四水硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结晶，再与氨和二氧化碳在转化器中进行氨化和碳化，所产生的硝酸铵和碳酸钙悬浮液经蒸发浓缩造粒，制得氮含量为 21.0% 左右的硝酸铵钙产品。

另一种方法是硝酸铵、碳酸钙混合法，该法的工艺流程为：用氨和硝酸经两段加压中和、两段蒸发浓缩后制取的浓度为 96.0~97.5% 的硝铵熔融液，在混合槽中与粒度为 20~40um 的石灰石按一定的比例充分混合搅拌，混合过程应尽快完成，以减少氮的损

失。在混合槽出口处设有浓度检测仪表，以调节石灰石粉的加人量。混合后的硝酸铵钙料浆中含水 3~4%，用泵送至造粒塔顶的高位槽中，利用其自身位差流入造粒塔内的旋转造粒器内。造粒器为锥形多孔旋转喷头，喷头内有刮刀，刮刀与喷头以不同的速度旋转。混合料浆经造粒器造粒后，从塔顶落下，首先在回转干燥炉内进行干燥，水分降至 0.3%，然后经沸腾冷却和振动筛分，细粉返回混合槽重新搅拌混合，合格的颗粒在敷粉筒内用胺油和石灰石粉进行涂层敷粉后送至成品库包装。

硝酸铵钙 $[5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ 生产过程中的难点是造粒技术，因为该产品极易吸潮。空气中的相对湿度在 75%左右时，硝酸铵钙暴露在空气中约 10 分钟就会被空气中的水分溶化。高塔造粒无法密闭，与空气无法隔离，且造粒空间随着生产的持续，温度会升高，相对湿度会更高，不利于造粒。若用传统的滚筒造粒，返料与成品率控制困难，不仅能耗高，且筒壁内易结疤等。

针对以上问题，天脊集团精细化工有限公司选择了圆盘造粒工艺，在多级压滤、硝钙液和硝铵液的混合比例、蒸发浓度、造粒温度控制以及圆盘造粒喷头的选型方面做了大量的生产技术试验，根据现场生产产品外观和内在质量，不断调整物料配比、工艺控制参数并根据生产需要进行相关设备改造，最终实现了优良硝酸铵钙的连续稳定生产，解决了传统造粒技术易结块堵塞，成品粒量少等问题。

利用硝酸磷肥生产的废弃物碳酸钙渣生产硝酸铵钙，重新利用，原料成本较低，生产用硝酸中和碳酸钙反应，用圆盘法造粒，工艺流程及现场操作简单，生产过程连续稳定，在同类产品中有成本上的优势，并为碳酸钙废渣循环经济利用方面增加了一条新的途径。

5 专利应用情况

目前，天脊集团正在新建 2×15 万吨碳酸钙渣综合利用项目，这是天脊集团利用碳酸钙废渣生产全水溶性氮钙复合肥循环经济项目。此项目采用企业自主研发的专利技术，成熟可靠，能够完全消耗硝酸磷肥生产过程中副产的碳酸钙渣，经济效益、社会效益和生态环境效益显著。

6 结语

利用碳酸钙废渣生产硝酸铵钙工艺技术的成功开发研究，为促进企业“三废”治理，变废为宝发展循环经济产业链条，将发挥重要作用，也为同类型的磷复肥制造企业解决相关问题探索出了一条新路。具有很强的推广应用价值。