窑气双流法无水磷石膏制硫酸工艺及应用前景研究

李成志，梁庆标，邢士玉，周盈盈

（贵州立方微晶科技有限公司，贵州 贵阳 550000）

［摘 要］我国每年磷石膏产生量约8 600万t，累计堆存量超8亿t，磷石膏堆存不仅占用大量土地，还存在严重的生态环境风险。梳理磷石膏分解制硫酸工艺技术的演进历程，分析三代主流技术的优劣与现存瓶颈，重点介绍窑气双流法无水磷石膏分解制硫酸工艺流程、创新点及技术经济指标。通过耦合二水/半水-无水新型湿法磷酸工艺，以高品质无水磷石膏为原料实现免烘干入窑，采用窑气分流工艺，使制硫酸窑气SO_2体积分数提升至15%以上，全流程综合投资降低20%以上，吨硫酸综合成本降低264元以上。该工艺可耦合原有硫酸装置，合并环保排放指标，进一步节约投资和土地。双原料切换式生产硫酸，能更好地适应市场波动，为磷石膏高值化、规模化利用提供了切实可行的技术路径。

［关键词］无水磷石膏；窑气双流法；制硫酸；磷石膏资源化
［中图分类号］TQ125.1+4 ［文献标志码］A ［文章编号］2097-4566（2026）08-0094-05

Research on the process and application prospects of producing sulfuric acid from anhydrous phosphogypsum using the dual-flow kiln gas method

LI Chengzhi, LIANG Qingbiao, XING Shiyu, ZHOU Yingying

(*Guizhou Lifang Microcrystal Technology Co., Ltd., Guiyang* 550000, *China*)

Abstract: In China, its annual increase amounts to approximately 86 million tons, with a cumulative stockpile exceeding 800 million tons. Phosphogypsum storage not only occupies significant land areas but also poses serious ecological risks. The evolution of phosphogypsum decomposition technology for acid production is reviewed, the advantages and limitations of three mainstream technologies along with existing bottlenecks are analyzed, the production process, innovation points and enonomic indicators of the "double-flux kiln method" for anhydrous phosphogypsum decomposition in acid production are introduced. By integrating the novel wet-process phosphoric acid production system featuring dihydrate (semi-hydrate)-anhydrous, with high-quality crystallized anhydrous phosphogypsum as raw material, the process eliminates drying requirements before kiln loading. The adoption of a kiln gas diversion technique elevates the SO_2 volume fraction in acid production kiln gas to over 15%, reducing overall process investment by more than 20% and lowering comprehensive sulfuric acid costs per ton by over 264 RMB Yuan. This process can be integrated with existing sulfuric acid plants while meeting environmental emission standards, further conserving investment and land resources. Dual-feedstock production enables better adaptability to market fluctuations and provides a practical technical pathway for the high-value, large-scale utilization of phosphogypsum.

Key words: anhydrous phosphogypsum; dual-flow kiln gas method; sulfuric acid production; resource utilization of phosphogypsum

磷石膏作为湿法磷酸工业的副产物，每生产磷酸1 t副产磷石膏4～5 t[1]。我国是全球最大的磷肥生产国，年新增磷石膏约8 600万t，截至2024年，我国磷石膏累计堆存量已超过8亿t。磷石膏大规模堆存不仅占用大量土地资源，其中的可溶性磷、氟等通过淋溶作用污染土壤与地下水，对长江上游等重点生态区域构成持续环境威胁[2]。

此外，我国硫资源对外依存度长期维持在50%左右，硫黄价格周期性波动对磷肥及新能源材料产业成本控制影响显著[3]。在"双碳"目标与长江经济带生态优先绿色发展战略背景下，突破磷石膏资源化技术瓶颈，已成为磷化工行业绿色转型的迫切

收稿日期：2025-06-25
作者简介：李成志（1985— ），男，山东临沂人，工程师，长期从事磷化工工艺研究工作。

需求。通过技术进步实现磷石膏中硫、钙资源的高效循环利用，构建可持续的“磷–硫”闭路循环体系，是破解磷石膏污染困局、保障产业链供应链安全的必然选择[4]。

1　磷石膏分解制硫酸工艺发展概况

1.1　技术演进历程

磷石膏制硫酸联产胶凝材料工艺技术的发展，经历了技术萌芽、工业化尝试、产业停滞与复兴以及现代规模化与智能化4个阶段，在工程上逐步发展形成第一代、第二代、第三代技术。

1）　第一代技术——中空回转窑（无预热器）

磷石膏经脱水干燥，与铝矾土、砂岩等辅料配制成生料，以焦炭粉为还原剂，采用中空回转窑化学分解磷石膏产生二氧化硫气体与硅酸盐水泥熟料。这一代技术，普遍存在系统热效率低、烧成熟料强度低、质量不稳定、窑尾SO_2气体浓度低，导致装置投资大、能耗高、经济效益低。

2）　第二代技术——中空回转窑＋窑尾预热器

第二代技术较第一代技术有了新的突破，配置了多级窑尾预热器，利用高温窑气对入窑前生料进行预热，提高了热量利用率，但窑气在预热过程中混入了水蒸气、CO_2等杂质气体，窑气中SO_2气体浓度仍偏低，制硫酸转化气中SO_2体积分数仅为4.6%～7.5%，从而导致制硫酸装置投资大、能耗高，整体经济效益仍较低。

3）　第三代技术——两段式中空回转窑

磷石膏经过打浆，再经过压滤机进行深度脱水，进入造粒机进行生料配制，然后送入分解窑，在低温下进行磷石膏还原分解，分解产生的二氧化硫气体进入制硫酸系统，固体进入氧化煅烧窑进行氧化煅烧脱除其中残留的硫和烧成水泥。该技术采用非热力学压榨脱水，深度脱除游离水，去除大部分水溶性P_2O_5，节约了烘干煤耗，提高了水泥熟料品质；将一代、二代技术的一个中空回转窑创新分成两个中空回转窑，分开控制各反应段的气氛，利于分解和煅烧的控制。由于没有生料预热系统，导致系统热效率偏低，而且生成的窑气中会混入生料干燥时产生的杂质气体，导致SO_2气体浓度偏低，单线产能达不到设计值，经济效益不理想。

三代技术主要技术经济指标对比如表1所示。

表1　三代磷石膏分解制硫酸工艺技术经济指标对比

Table 1　Comparison of technical and economic indicators for the sulfuric acid production process using phosphogypsum from three generations of decomposition

项目	核心设备	技术成熟度	规模适应性	熟料能耗(折标准煤)/（kg·t^{-1}）	熟料电耗/（kW·h·t^{-1}）	硫酸电耗/（kW·h·t^{-1}）	烟气SO_2体积分数/%	熟料质量	投资强度/（万元·t^{-1}）
第一代技术	中空回转窑，无预热器	不成熟	小型	360	120	210	较低	波动大,市场认可度低	
第二代技术	中空回转窑+窑尾预热器	比较成熟	大型(单线产能≥30万t/a)	220～250	100	180	4.5～7.5	稳定,可达到425#水泥标准	1 583
第三代技术	两段式中空回转窑	待观察	小型(单线产能＜20万t/a)	350	110	200	＜6.0	波动大	2 000

表1对比分析表明，第二代技术是目前工程化应用较成熟的路线，单线硫酸规模可达60万t/a，但仍存在投资强度大、能耗高的问题，盈利水平受硫酸及水泥价格影响较大[5]，制约了其大面积推广。

1.2　发展面临的主要问题

（1）能耗与碳排放：“双碳”背景下能耗指标收紧，硫酸钙分解反应能耗高，短期内传统工艺路线难以根本突破。

（2）熟料品质低：现有成熟工艺原料均为传统二水石膏，由于二水法磷酸工艺的特性，石膏中同时伴有晶间磷和水溶磷，磷含量的高低严重影响了熟料烧成后的品质。

（3）政策壁垒：磷化工与建材行业在准入条件、产能置换、排放指标方面存在协同壁垒。化工园区土地问题、环保排放指标问题、碳排放指标和能耗指标问题仍然是立项壁垒。

（4）市场风险：硫黄市场价格周期性波动，对单一原料制硫酸工艺经济性构成潜在威胁。

鉴于面临的以上诸多问题，磷石膏制硫酸工艺亟须进行一场原料及工艺的变革，才能解决现有制硫酸工艺投资大、效益低、熟料品质不好的窘境。贵州立方微晶科技有限公司自主开发的利用无水磷石膏为原料，进行窑气双流法分解制硫酸联产水泥熟料工艺，既解决了熟料早期强度低的问题，又提高了制酸烟气中SO_2的浓度。

2　窑气双流法无水磷石膏分解制硫酸联产水泥熟料工艺

2.1　工艺流程

本工艺采用两段式反应体系，分为原料工段、还原工段和分解烧成工段，工艺流程见图1。

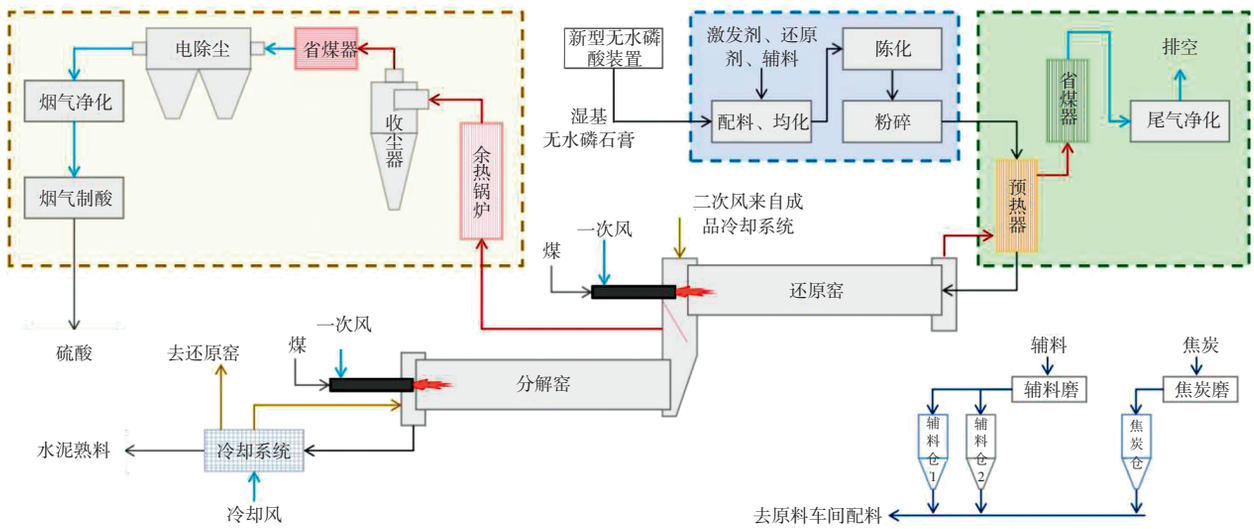

图 1　窑气双流法无水磷石膏分解制硫酸工艺流程

Fig. 1　Process flow of sulfuric acid production from anhydrous phosphogypsum decomposition using the dual-flux kiln gas method

原料工段采用二水/半水–无水湿法磷酸工艺副产的无水磷石膏。该工艺是在传统二水/半水萃取基础上增加液相溶解–再结晶转晶步骤，借二水石膏/半水石膏完全溶解释放晶间磷在高 SO_4^{2-}/低 P_2O_5 介质中再沉淀为无水磷石膏，P、F 杂质被液相洗脱回用或气化脱除，既把 P_2O_5 收率提高至 99%[6]，又把副产磷石膏中 w(P)、w(F) 降低至 < 0.1%，产出的湿基无水磷石膏与激发剂、还原剂（焦炭粉）、辅料配料，经陈化、粉碎制出生料；同时通过硅钙分离调控，使 SiO_2 含量稳定受控，实现湿法磷酸收率提升与磷石膏原位高质化。

还原工段在较低温度下完成原料脱水及部分磷石膏还原为 CaS，高湿少硫窑气经换热回收处理后达标排放。

分解烧成工段在较高温度下完成 $CaSO_4$ 的分解与熟料烧成（联产水泥）或活性 CaO 生成（联产石灰），干燥的高硫窑气（SO_2 体积分数≥15%）经余热回收、净化后送制硫酸工段，熟料/石灰的冷却热风回用作为二次风及用于辅料烘干。

2.2　主要创新点

2.2.1　原料创新：优质转晶无水磷石膏

（1）更细粒度，提升传质效率。转晶无水磷石膏比表面积大，传质效率较二水磷石膏显著提升。粒度对比如表 2 所示。在相同条件下，转晶无水磷石膏的还原速率较二水石膏提高 30%以上（见图 2）[7]。

（2）更低杂质，提升熟料质量。研究表明，熟料中 w(P_2O_5) 每增加 1.0%，C_3S 质量分数减少 9.8%、C_2S 质量分数增加 10.8%，C_3S 含量影响熟料早期强度[8]。转晶无水磷石膏 w(P_2O_5) < 0.15%、w(F) < 0.1%，产出的熟料 w(C_3S+C_2S) > 80%，超过 GB/T 21372—2024 标准中≥66%的要求，熟料 28 d 抗压强度≥52.5 MPa[9]。

表 2　二水磷石膏与无水磷石膏粒度分布对比

Table 2　Comparison of particle size distribution between dihydrate phosphogypsum and anhydrous phosphogypsum μm

名称	d_{10}	d_{50}	d_{75}	d_{90}	d_{97}
二水磷石膏	10.50	45.10	72.60	89.00	108.00
无水磷石膏	2.05	6.02	10.15	19.88	27.01

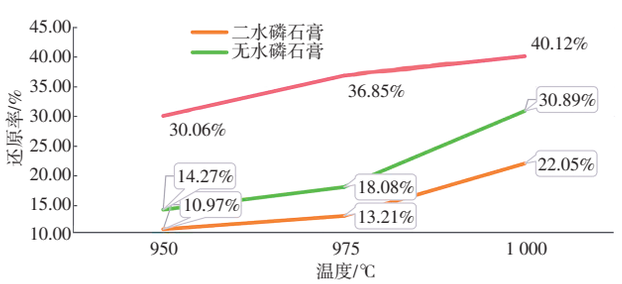

图 2　转晶无水磷石膏与二水磷石膏还原率对比

Fig. 2　Comparison of reduction rates between anhydrous phosphogypsum and dihydrate gypsum during crystallization

（3）更低水含量，降低能耗。转晶无水磷石膏 w(H_2O) 约 18 %，较传统再浆压滤二水石膏低 15 百分点以上，大幅度降低煅烧能耗。

（4）流程缩短，免烘干入窑。经配料、陈化后即可直接入窑，省去烘干工段，原料工段投资降低约 59%，同时实现节能降碳。

2.2.2　窑气分流：高湿与高硫窑气分流处理

传统技术路线中，烟气采用合并处理方式，导致 SO_2 浓度被稀释（体积分数仅 4.5% ~ 7.5%）、净化系统体积庞大、稀硫酸产率高、运行费用高。

新工艺创新性地将还原段（高湿、低SO_2）与分解段（低湿、高SO_2）窑气分流处理：还原段尾气SO_2体积分数＜1.0%，送入尾气处理系统净化后达标排放；分解段窑气SO_2体积分数可达15%以上，经换热后进入制硫酸系统。由于SO_2浓度高，大幅度降低制硫酸系统投资，并可兼容耦合原有硫铁矿或硫黄制硫酸装置，实现双原料灵活操作，增强市场适应能力。

2.3　技术经济指标

2.3.1　投资效益

以年处理140万t二水磷石膏项目为例，采用转晶无水磷石膏为原料与传统二水石膏方案的投资对比如表3所示。

根据表3数据分析，原料工段投资降低58.97%，全流程综合投资节省20%以上。

表3　原料工段投资对比（140万t/a规模）

Table 3　Comparison of investment costs for raw material processing sections（with a capacity of 1.4 Mt/a）

建设项目	二水石膏方案/万元	无水石膏方案/万元	节约投资/万元
原料预处理（再浆、压榨）	10 000		10 000
石膏激发工段		3 000	–3 000
烘干工段	9 500	5 000	4 500
合计	19 500	8 000	11 500

2.3.2　运营成本

采用窑气双流法无水磷石膏制硫酸工艺，吨硫酸综合成本下降264元，经济效益显著。参照“1468工程”，以转晶无水磷石膏为原料，年运营费用可节省9 937万元，折合吨硫酸成本下降165元（见表4、表5）。

表4　二水磷石膏与转晶无水石膏制硫酸成本比较

Table 4　Comparison of the cost of producing sulfuric acid using dihydrate phosphogypsum and transformed anhydrous gypsum

项目	熟料价格①/（元·t^{-1}）	原料预处理电耗（再浆、压榨）②/（kW·h·t^{-1}）	预处理装置折旧③/万元	原料烘干用煤（原料总水脱除消耗）④/（kg·t^{-1}）	烧成用煤（原料还原效率高，降低煤耗5%）⑤/（kg·t^{-1}）	焦炭消耗（转晶无水磷石膏n(C)/n(S)=0.65）⑥/（kg·t^{-1}）	系统设计产能提升10%，减少摊销（投资按10亿元计）①/万元
以二水磷石膏为原料	80.00	20.00	874.00	52.00	260.00	130.00	7 600.00
以转晶无水磷石膏为原料	120.00	0	0	26.74	247.00	120.90	6 909.09

注：①以硫酸60万t/a计；②以磷石膏干基140万t/a、电价0.6元/kW·h计；③装置总价11 500万元；④以磷石膏干基140万t/a、烘干用煤价格850元/t计；⑤以硫酸60万t/a、烧成用煤价格950元/t计；⑥以硫酸60万t/a、焦炭价格1 000元/t计。

表5　转晶无水磷石膏较二水磷石膏制硫酸节省费用

Table 5　Costs saved producing sulfuric acid using transcrystallized anhydrous phosphogypsum compared to dihydrate phosphogypsum

项目	年节省费用/万元	折吨酸成本/元
熟料	2 400.00	40.00
原料预处理电耗（再浆、压榨）	1 680.00	28.00
预处理装置折旧	874.00	14.57
原料烘干用煤（原料总水脱除消耗）	3 005.60	50.09
烧成用煤（原料还原效率高，降低煤耗5%）	741.00	12.35
焦炭消耗（转晶无水磷石膏n(C)/n(S)=0.65）	546.00	9.10
系统设计产能提升10%，减少摊销（投资按10亿元计）	690.91	11.52
合计	9 937.51	165.63

另外，采用窑气分流工艺，吨硫酸多副产蒸汽0.5 t，折吨硫酸单耗下降80元/t（0.5 t×160元/t）；中空回转窑结构优化、制硫酸系统优化降低投资1.5亿元，摊销于吨硫酸降低19元 。

综上比较，相比第二代传统工艺，本工艺SO_2体积分数由4.6%～7.5%提升至15%以上，原料免烘干，熟料强度达52.5 MPa级，综合投资降低20%以上，吨硫酸成本降低264元以上，且可兼容硫黄/硫铁矿制硫酸装置。

3　窑气双流法无水磷石膏分解制硫酸联产高活性石灰工艺

二水（半水）–无水湿法磷酸转晶过程中可实现磷石膏硅含量的调控，产出$w(SiO_2)$低于1.0%的低硅无水磷石膏，使分解制硫酸联产高活性石灰成为现实。

3.1　工艺原理及流程

在传统磷石膏分解制硫酸联产水泥熟料的基础上，通过硅钙分离技术将转晶无水磷石膏中$w(SiO_2)$降至≤1.0%，可实现联产活性石灰。核心反应为：

$$2CaSO_4 + C \longrightarrow 2CaO\ （高活性）+ 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow\ （1\,100 \sim 1\,250\ ℃）。\quad (1)$$

生成的高浓度SO_2烟气经除尘、净化、转化、

吸收制工业硫酸；固体产物CaO经快速冷却得高活性石灰（活性度＞300，按GB/T 5762—2012中4 mol/L HCl 10 min滴定法）[10]。

流程差异：原料工段以低硅无水磷石膏加还原剂配料，取消硅铝质校正原料；分解工段控制温度使CaO以游离态存在而非形成硅酸盐矿物；冷却采用快冷以保留高活性微孔结构。

3.2 技术突破

以转晶无水磷石膏为原料，通过温度–碳硫比–分解率–石灰活性多因素实验优化，确定关键工艺参数，实验制备出活性度＞300的高活性石灰，为工业化应用提供了可靠技术支撑。

3.3 工艺优势

（1）能耗降低15%以上。CaO烧成温度低于熟料液相形成温度（熟料烧成温度约1 450 ℃），整体能耗下降。

（2）产品附加值提升。高活性石灰应用场景更广，规避建材行业准入政策限制。

（3）还原段、分解段烟气分别处理，还原段尾气按照尾气处理方案处理。分解段送制硫酸系统生产硫酸，转化气SO_2体积分数可提升10.5百分点以上。

（4）省去水泥粉磨工段及部分配料工段，投资再降20%以上。

（5）生产灵活切换。同一装置可根据市场需求在水泥熟料与高活性石灰产品间调整配料与烧成制度。

4 结论与展望

4.1 结论

（1）窑气双流法无水磷石膏分解制硫酸工艺，通过原料创新与窑气分流两大核心技术突破，解决了传统工艺投资高、能耗高、SO_2浓度低的共性难题。

（2）耦合二水/半水–无水湿法磷酸工艺实现了磷石膏从源头减排、提质到末端高值化利用的全链条协同，熟料质量28 d抗压强度≥52.5 MPa，吨硫酸综合成本降低264元以上。

（3）基于低硅无水磷石膏联产高活性石灰进一步丰富产品路线，较联产熟料能耗降15%以上，投资再降20%以上，装置可在两种产品间灵活切换，市场适应性强。

（4）窑气双流法无水磷石膏分解制硫酸工艺可同时实现节能和降碳；该工艺可耦合原有硫酸装置，合并环保排放指标，进一步节约投资和土地，双原料生产增强抗市场风险能力，对保障硫资源安全具有重要战略意义。

4.2 展望

未来磷石膏分解制硫酸技术应向“资源循环＋供应链安全＋碳减排”多元价值方向演进，需重点开展以下方向的研究：非碳还原路径（金属硫化物耦合、微波辅助分解等）以降低能耗与碳排放；推动磷化工与建材行业政策协同，破除跨行业壁垒；加快百万吨级工业化示范与标准体系建设；深化“磷–硫–钙”多资源梯级利用园区级工程应用。

[参考文献]

[1] 张跃，王秀萍，龚家竹.磷石膏环保问题及资源利用的科技创新[J].无机盐工业，2013，45(5)：30–32.
Zhang Yue, Wang Xiuping, Gong Jiazhu. Environmental problems of phosphogypsum and scientific-and-technological innovation of resource utilization[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(5):30–32.

[2] 王林，孙国超，程莹莹.磷石膏制酸和水泥熟料的预处理技术[J].硫磷设计与粉体工程，2025(5)：8–11，57.
Wang Lin, Sun Guochao, Cheng Yingying. Pretreatment Technology for Sulfuric Acid and Cement Clinker Production from Phosphogypsum[J]. Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering，2025(5)：8–11，57.

[3] 纪罗军，李涵容.我国硫磷氟钛产业链发展现状及展望[J].硫酸工业，2025(5)：1–10.
Ji Luojun, Li Hanrong. The current situation and prospects of the development of sulphur phosphorus fluoride and titanium industry chain in China[J]. Sulfuric Acid Industry, 2025(5):1–10.

[4] 杜明霞，王进明，董发勤，等. 磷石膏资源化利用研究进展[J]. 矿产保护与利用，2020，40(3)：121–126.
Du Mingxia, Wang Jinming, Dong Faqin, et al. Research progress on resource utilization of phosphogypsum [J]. Conservation and Utilization of Uineral Resources, 2020,40(3):121–126.

[5] 王轩翾. 磷石膏硫酸钙分析与流态化分解研究[D]. 武汉：武汉工程大学，2010.

[6] 江君德，杨艳，胡黔，等. 磷石膏的转晶机制研究进展[J].生态产业科学与磷氟工程，2024，39(9)：60–65.
Jiang Junde, Yang Yan, Hu Qian, et al. Research progress on crystal transformation mechanism of phosphogypsum [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024, 39(9):60–65.

[7] 贺雷，朱干宇，郑光明，等. 湿法磷酸体系磷石膏结晶过程与机理研究[J]. 无机盐工业，2022，54(7)：110–116.
He Lei, Zhu Ganyu, Zheng Guangming, et al. Study on process crystallization process and mechanism of phosphogypsum in wet phosphoric acid system[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2022, 54(7):110–116.

[8] Xie Lilan, Deng Min, Tang Jinhui, et al. Hydration and Strength Development of Cementitious Materials Prepared with Phosphorous-Bearing Clinkers[J].Materials, 2021,14(3):508.

[9] GB/T 21372—2024 硅酸盐水泥熟料[S].

[10] GB/T 5762—2024 建材用石灰石、生石灰和熟石灰化学分析方法[S].