

分解磷石膏窑气湿法制硫酸技术开发与产业化

鲍树涛¹, 高 强², 牛占华¹, 马汝普², 王同永¹

(1. 山东鲁北企业集团总公司, 山东 无棣 251909;

2. 山东鲁北化工股份有限公司, 山东 无棣 251909)

[摘要] 介绍山东鲁北企业集团总公司磷石膏制硫酸技术与发展历程, 论述依托现有分解磷石膏产生的低浓度SO₂窑气, 开发建设20 kt/a湿法制硫酸工业装置的背景与必要性, 重点对窑气湿法制硫酸“一转一冷”新工艺装置及其运行指标、技术特点、创新点、经济效益进行系统总结梳理, 建成的产业化项目主要指标: SO₂单次转化率≥99.3%; 吨酸副产蒸汽≥0.288 t和200℃热空气8 000 m³/h; 尾气实现超低排放, 其中 $\rho(\text{NO}_x) \leq 50 \text{ mg/m}^3$ 、 $\rho(\text{SO}_2) \leq 35 \text{ mg/m}^3$ 、 $\rho(\text{颗粒物}) \leq 10 \text{ mg/m}^3$ 。该流程投资省, 成本低, 扣除成本后每年毛利润为607.96万元, 为工业石膏资源化利用提供了创新技术路径。

[关键词] 磷石膏; SO₂窑气; 湿法制硫酸; 节能降耗

[中图分类号] X781; TQ125.1*4

[文献标志码] B

[文章编号] 2097-4566 (2025) 09-0086-05

Development and industrialization of wet sulfuric acid technology with kiln gas from phosphogypsum decomposing

BAO Shutao¹, GAO Qiang², NIU Zhanhua¹, MA Rupu², WANG Tongyong¹

(1. Shandong Lubei Enterprise Group Corporation, Wudi 251909, China;

2. Shandong Lubei Chemical Co., Ltd., Wudi 251909, China)

Abstract: The technology and development process of phosphogypsum to sulfuric acid production by Shandong Lubei Enterprise Group Corporation is introduced, the background and necessity of developing and constructing a 20 kt/a wet sulfuric acid industrial plant based on the low concentration SO₂ kiln gas produced by decomposing phosphogypsum is discussed. The focus is on systematically summarizing and sorting out the device of “one conversion and one cooling” process for wet sulfuric acid production from kiln gas, and its operating indicators, technical characteristics, innovation points and economic benefits. The main indicators of completed industrial project are as follows: Single conversion rate of SO₂ is ≥99.3%; For per ton of acid, the by-product steam is ≥0.288 tons and the hot air at 200℃ is 8 000 m³/h. The exhaust gas achieves ultra-low emissions, with $\rho(\text{NO}_x) \leq 50 \text{ mg/m}^3$, $\rho(\text{SO}_2) \leq 35 \text{ mg/m}^3$, and $\rho(\text{particulate matter}) \leq 10 \text{ mg/m}^3$. The investment and cost of the process are low, after deducting costs, the gross profit is 6.079 6 million RMB Yuan per year. It provides an innovative technological path for the resource utilization of industrial gypsum.

Key words: phosphogypsum; SO₂ kiln gas; wet process sulfuric acid production; energy conservation and consumption reduction

0 引言

磷石膏是硫酸法湿法磷酸工艺中产生的副产物, 生产磷酸(以P₂O₅计)1 t副产磷石膏4.5~5.5 t。磷石膏主要成分是CaSO₄·2H₂O, 伴随着一定量的磷、氟、硅、铁等无机类杂质和腐殖质等有机杂质^[1-2]。2023年我国磷石膏产生量为8 100万t, 综合利用量为4 500万t, 综合利用率达到55.6%^[3]。目前, 我国磷石膏堆存量已超过8亿t, 约占所有

工业副产石膏品种的68%, 占用大量土地资源的同时, 造成巨大堆存成本, 严重制约了磷化工产业的可持续发展。更为严峻的是, 堆存过程中易产生含磷、氟等有害物质的渗滤液, 污染土壤环境和水资源^[4]。目前我国磷石膏利用技术仍以物理法生产低

[收稿日期] 2025-07-21

[作者简介] 鲍树涛(1970-), 男, 山东无棣人, 高级工程师, 长期从事化工技术管理和工艺设计工作。

端建筑材料为主,由于受市场容量和产品销售半径的限制,很难实现大规模消纳^[5-6]。因此,低成本、高值化、规模化利用磷石膏是目前亟待解决的问题,对绿色环保和磷肥行业的可持续发展具有重要的现实意义。

山东鲁北企业集团总公司(以下简称鲁北集团)自1977年建厂以来,一直从事石膏制硫酸联产水泥技术研发,1997年5月开工建设“年产15万t磷铵、副产磷石膏制20万t硫酸联产30万t水泥”装置(简称“15、20、30”工程),1999年相继建成投产,经过技术创新产能翻了一番,达到“年产30万t磷铵、副产磷石膏制40万t硫酸联产60万t水泥”规模(简称“30、40、60”工程),该技术荣获2000年度国家科技进步奖二等奖^[7]。目前,鲁北集团依托磷石膏制硫酸装置,研发创新了协同处理多种类工业石膏、废硫酸等含硫类废弃物新技术,实现了长周期稳定运行,荣获中国专利银奖、山东省科技进步奖等。

磷石膏制硫酸联产水泥,生产技术成熟,是促进硫资源化循环利用的磷石膏综合利用方式,但目前还存在工艺流程长、设备多、能耗大、投资高、经济效益差等问题,特别是硫酸工艺有待优化,系统余热和反应热回收等有待提升。

1 分解磷石膏窑气湿法制硫酸技术开发与产业化项目实施的背景与必要性

鲁北集团现有年产40万t磷石膏制硫酸协同处理废硫酸装置,设计采用二水或半水烘干石膏、单级粉磨、生料混化、悬浮预热器及窑分解煅烧、窑尾静电除尘、稀酸洗涤净化、两转两吸工艺,经原料均化、烘干脱水、生料制备、熟料烧成、窑气制酸和水泥磨制6个过程,制得硫酸和水泥产品^[8-9]。化学分解石膏和废硫酸裂解同在回转窑中进行,受原料和工况条件限制,窑气中SO₂浓度较传统的硫磺或硫铁矿制硫酸浓度低且波动幅度大,要保证硫酸系统热平衡,一般要求窑气SO₂体积分数高于6%,这对配制石膏生料和运行操作都有极高要求。目前该装置已平稳运行26年,受当时技术、装备、材料等条件限制,较低SO₂浓度的窑气经净化和两次转化为SO₃过程中,反应热难以在系统中实现自热平衡,不能像硫磺制硫酸一样能平稳回收蒸汽,必要时还需要采用电加热器进行辅助加热;SO₃生成硫酸的吸收反应热需要通过换热器与冷却水换热后,经冷却塔冷却排空,造成热能损失;需要设置干燥塔对工艺气的水分干燥后,再进行氧化

转化反应。以上均是造成现有“两转两吸”干法制硫酸工艺余热和反应热没有回收的原因,能耗较大、效益不理想。

按照最新政策,鲁北化工产业园的大气污染物排放由一般控制区调整为重点控制区,需执行《区域性大气污染物综合排放标准》(DB 37/2376—2019)重点控制区的排放要求,需对现有磷石膏制硫酸装置的氮氧化物处理设施进行提级改造。受工艺工况条件限制,目前成熟的选择性催化还原(SCR)、选择性非催化还原(SNCR)烟气脱硝工艺均不适合于现在的磷石膏干法制硫酸联产水泥装置。若采用湿法制硫酸,原料气来自现有硫酸装置的净化工序,其中导致脱硝催化剂中毒的污染物SO₃和F被除去,通过湿法制硫酸自身反应热将原料气升温至390℃,符合SCR反应温度在200~450℃的要求。因此采用湿法制硫酸工艺可解决现有装置脱硝超低排放难题。

为进一步对现有磷石膏制硫酸装置进行降低能耗和窑气脱硝超低排放改造,2022年8月鲁北集团与科洋环境工程(上海)有限公司开展合作,共同开发分解磷石膏窑气湿法制硫酸技术及产业化项目,于2023年11月依托现有磷石膏制硫酸装置协同处理废硫酸,建成20kt/a分解磷石膏窑气湿法制硫酸工业装置,该装置可适应多种SO₂来源,在不同SO₂浓度情况下,稳定运行近2年,实现反应余热有效回收,尾气超低排放。2025年7月,该项目通过中国石油和化学工业联合会组织的科技成果鉴定,鉴定委员会一致认为“该技术原料适应性强、能量利用率高,总体技术达到国际先进水平”。

2 分解磷石膏窑气湿法制硫酸工艺技术

2.1 工艺流程

依托鲁北集团现有化学分解磷石膏和裂解废硫酸所产生的低浓度SO₂窑气为原料,开发了磷石膏窑气湿法制硫酸“一转一冷”新工艺,建成的20kt/a湿法硫酸工业装置主要包括SCR脱硝、SO₂催化氧化、硫酸蒸汽冷凝、硫酸降温及调质、装置热量回收、尾气深度处理6个工序。该装置工艺气中的水分不需要做干燥处理,全流程均在过程气含水条件下进行,特别是制硫酸工段通过硫酸蒸汽冷凝制备硫酸^[10]。该磷石膏窑气湿法制硫酸装置工艺流程见图1。

具体反应原理和过程描述如下:

(1) SCR脱硝。含SO₂的净化窑气经过窑气预热器预热后,进入组合式反应器的第二、第三段间

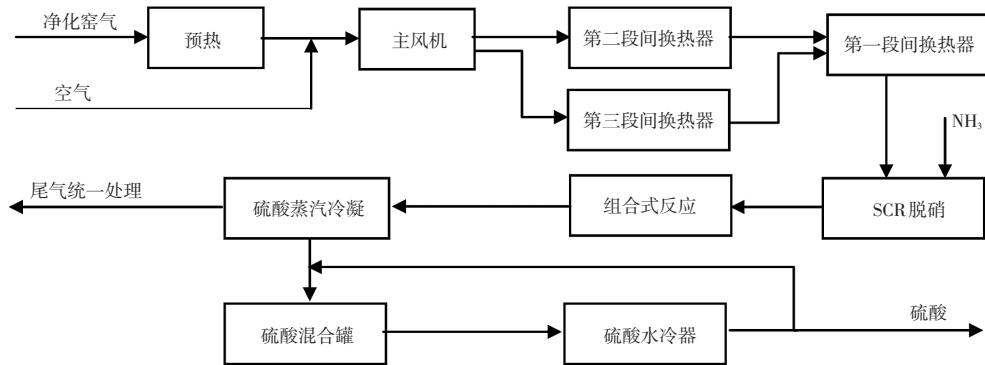
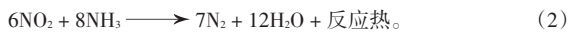
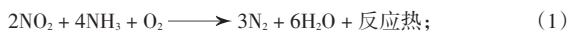


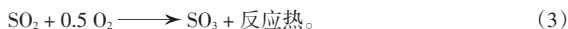
图1 磷石膏分解窑气湿法制硫酸工艺流程

Fig. 1 Process flow of wet sulfuric acid technology with kiln gas from phosphogypsum decomposing

换热器升温，合并后再进入第一段间换热器，利用组合式反应器的反应热升温至390℃后，进入SCR反应器，进料中含有一定量的NO_x。界区外氨水蒸发出的氨气引入SCR反应器前端，部分净化窑气经电加热器加热后补入气氨中预混，用于稀释气氨浓度。该气体与出第一段间接换热器的工艺气混合，通过选择性催化还原（SCR）将燃烧产物中的NO_x还原为N₂。



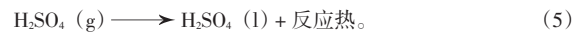
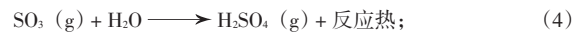
(2) SO₂催化氧化。脱硝后的净化窑气进入组合式反应器，该组合式反应器为“三床两换热”绝热床层结构，工艺气依次通过催化剂床层和段间换热器，在特殊的催化剂作用下，SO₂转化为SO₃。



考虑到反应速率和平衡转化率等因素，该步骤反应分级完成，各级之间有段间冷却器，通过冷却器移出反应热降低工艺气的反应温度，以提高平衡转化率^[1]。以气气换热的形式给最初风机升压后的净化窑气升温，最大程度地回收利用反应热。

(3) 硫酸蒸汽冷凝。在高温条件下，部分SO₃水合反应生成H₂SO₄蒸汽，随温度降低，水合反应的程度将加剧。离开工艺气冷却器的热工艺气进入硫酸蒸汽冷凝器，在该冷凝器内进一步降低温度，促使硫酸蒸汽冷凝，热工艺气低于285℃后进入冷凝器，由下向上流动，通过空气与热工艺气的热量交换而降低工艺气的温度至90℃，伴随工艺气温度降低，硫酸蒸汽逐步冷凝于玻璃换热管上，结成液滴，靠重力滴落在冷凝器的底部，形成液态酸并提浓。空气由冷却风机提压送至硫酸蒸汽冷凝器，进入管箱的顶部，管箱分左右两端，各部分通过内部隔板分割为多段，最终离开硫酸蒸汽冷凝器的空

气温度为200℃，送至热量回收系统。



(4) 硫酸降温及调质。经硫酸蒸汽冷凝器冷凝分离下的硫酸温度较高，为避免高温硫酸对管道和硫酸储罐造成腐蚀，通过将硫酸水冷器冷却后的硫酸回流至硫酸蒸汽冷凝器出口管口处，与热硫酸混合急冷降温至55℃。

(5) 装置的热量回收。对上述工艺过程中释放的大量反应热，采用加热净化工艺气的方式予以回收，实现系统反应热平衡；由工艺气冷却器进一步回收工艺气热量，生产中压蒸汽；从空气加热器出来的热空气，可用于加热除盐水或除氧水，提高蒸汽产量。

(6) 尾气深度处理。硫酸蒸汽冷凝后的尾气中仍含微量SO₂等酸性组分，送至现有装置的尾气洗涤单元进行深度处理后，达标排放。

2.2 运行指标

20 kt/a 磷石膏窑气湿法制硫酸工业装置投运近2年以来，经在φ(SO₂)为3.0%~7.5%的不同窑气条件下验证，均能稳定运行。主要指标：(1) SO₂单次转化率≥99.3%；(2) 吨酸副产蒸汽≥0.288 t和200℃热空气8 000 m³/h；(3) 尾气实现超低排放，其中ρ(NO_x)≤50 mg/m³、ρ(SO₂)≤35 mg/m³、ρ(颗粒物)≤10 mg/m³；(4) 硫酸产能达到年产20 kt设计能力，产品质量符合《工业硫酸》(GB/T 534—2014) 优等品标准。

2.3 工艺技术特点

分解磷石膏窑气湿法制硫酸“一转一冷”新工艺，与“两转两吸”干法制硫酸工艺相比主要特点如下。

(1) 适应多源低浓度SO₂窑气，耐SO₂浓度波

动性能优异。窑气SO₂浓度低且波动频繁情况下，湿法制硫酸可实现系统自热平衡；现有装置异常情况下，窑气SO₂气浓低时，需要采用电炉加热手段稳定两转两吸工艺。

(2) 工艺流程短，投用设备少，占地面积小，节省投资。湿法制硫酸省去干法制硫酸中的窑气干燥和吸收环节，不设置干燥塔、一吸塔和二吸塔等装备，简化了工艺流程和设备投入，占地面积更小，投资更省。

(3) 运行能耗更低，降低了运营成本。湿法制硫酸可副产低压蒸汽，回收利用热风，节省电耗、循环水消耗，减少操作人员，综合运营成本更低。

(4) 容易实现超低排放要求。湿法制硫酸装置净化度高，可配套SCR脱硝装置，酸雾控制采用多级精密强制拦截方式，排放尾气中SO₂、NO_x、酸雾等容易达到大气污染物排放重点控制区排放要求。

(5) 产品质量更好。湿法制硫酸生产的硫酸产品 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为97%~98%，不含杂质，清澈透明，达到优等品标准。

2.4 主要科技创新

(1) 开发了磷石膏窑气湿法制酸“一转一冷”

新工艺，并配套研制了SO₂湿法催化氧化高效催化剂，结合“三床两换热”绝热床层结构，在高水汽分压下，实现了SO₂单次转化率≥99.3%。

(2) 研制了SO₂转化器、组合式气气换热器、玻璃管冷凝器、烟气玻璃管预热器等关键设备，通过热-质传递的协同增效，实现了热量回收率的提升和流程简化，吨酸可副产蒸汽≥0.288 t和200℃热空气8 000 m³/h。

(3) 开发了氮氧化物选择性还原新技术、控制方法、检测手段，解决了高浓度SO₂氛围下石膏窑气脱硝催化剂堵塞、选择性低、易结晶等难题，实现了脱硝单元的稳定运行，尾气 $\rho(\text{NO}_x) \leq 50 \text{ mg/m}^3$ 。

2.5 经济效益分析

20 kt/a分解磷石膏窑气湿法制硫酸工业装置劳动定员20人，其中管理人员1人、技术人员3人、生产人员16人；生产所需主要原辅材料及燃料动力等均按目前市场价格核算；掺烧废硫酸以 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 90%的烷基化废硫酸为例，比例按硫酸产能的40%核算；副产水泥熟料和低压蒸汽按市场价扣除。20 kt/a分解磷石膏窑气湿法制硫酸工业装置硫酸产品成本构成及核算如表1所示。

表1 硫酸产品成本构成及核算

Table 1 Cost composition and accounting of sulfuric acid products

类别	成本构成	单价/(元·t ⁻¹)	单耗/(t·t ⁻¹)	成本/(元·t ⁻¹)
原材料	焦末(固定碳83%)	965	0.08	77.20
	黏土	17	0.08	1.70
	磷石膏	2	1.60	3.20
	烷基化废硫酸	-750	0.45	-337.50
动力消耗	电	0.64 ^①	210 ^②	134.40
	原煤	755	0.35	264.25
工资及附加				192.00
制造费用	计提折旧			100.00
	机物料消耗			16.00
	大修			36.00
扣副产	水泥熟料	-220.76	0.60	-132.46
	低压蒸汽	-204.07	0.288	-58.77
合计生产成本				296.02

注：①单位元/(kW·h)；②单位kW·h/t。

由表1可以看出，20 kt/a分解磷石膏窑气湿法制硫酸工业装置硫酸生产成本为296.02元/t，按目前硫酸市场价600元/t计，该项目每年可实现销售收入1 200万元，扣除生产成本后的毛利润为607.96万元。

3 结语

分解磷石膏窑气湿法制硫酸技术同传统的“两

转两吸”干法工艺相比，可适应多种SO₂来源，在不同SO₂浓度情况下实现长周期稳定运行，能量利用率高，投资省，成本低，尾气易实现超低排放。因此，该技术是工业石膏资源化利用领域的突破性创新。

2024年4月工业和信息化部、国家发展和改革委员会等七部门联合印发《磷石膏综合利用行动方

案》，提出到2026年磷石膏综合利用率达到65%，综合消纳量与产生量实现动态平衡。随着国家环保政策不断收紧，磷石膏利用问题成为制约磷化工行业发展的瓶颈难题。因此，分解磷石膏窑气湿法制硫酸技术对解决我国每年约0.8亿t磷石膏的资源化、高值化利用提供了技术支撑，推广应用前景广阔。

[参考文献]

- [1] 李恒,张晖. 磷石膏增白净化技术研究现状[J]. 磷肥与复肥, 2022,37(6):31-34.
LI H, ZHANG H. Research status of phosphogypsum whitening and purification technology [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2022,37(6):31-34.
- [2] 张利珍,张永兴,张秀峰,等. 中国磷石膏资源化综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):14-18,92.
ZHANG L Z, ZHANG Y X, ZHANG X F, et al. Research Progress on Resource Utilization of Phosphogypsum in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral,2019,39(4):14-18,92.
- [3] 崔荣政,王臣,修学峰. 2023年我国磷石膏综合利用情况及产业发展现状分析[J]. 生态产业科学与磷氟工程,2024,39(11):1-6.
CUI R Z, WANG C, XIU X F. Analysis of comprehensive utilization and industrial development status of phosphogypsum in China in 2023 [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2024,39(11):1-6.
- [4] 左伟,杨秀山,张志业. 磷石膏净化处理技术研究进展[J]. 硫酸工业,2025(1):16-22.
ZUO W, YANG X S, ZHANG Z Y. Research progress on purification treatment technology of phosphogypsum [J]. Sulphuric Acid Industry,2025(1):16-22.
- [5] 吕天宝.新常态下磷复肥行业转型重点发展循环经济,提高资源综合利用水平[J].磷肥与复肥,2015,30(4):刊首页.
- [6] 鲍树涛. 工业副产石膏制硫酸联产水泥新技术进展[J]. 硫酸工业,2017(2):51-56.
BAO S T. New technology development of producing sulphuric acid and cement from industrial by-product gypsum [J]. Sulphuric Acid Industry,2017(2):51-56.
- [7] 高强. 山东鲁北企业集团总公司磷石膏制硫酸联产水泥技术进展[J]. 磷肥与复肥,2019,34(7):41-44.
GAO Q. Research progress on production of sulfuric acid integrated with cement from phosphogypsum in Shandong Lubei Enterprise Group General Company[J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2019,34(7):41-44.
- [8] 鲍树涛. 工业副产石膏制硫酸和水泥技术创新[C]//中国化学学会.“澄天·杯”第36届中国硫与硫酸技术年会暨2016年度硫酸/含硫废液再生制酸技术研讨会论文集.北京:中国化学学会,2016:46-51.
- [9] 付廷栋. 磷石膏中微量组分对水泥熟料烧制及性能的影响[D]. 昆明:昆明理工大学,2011.
FU T D. Effect of micro component on the performance of cement clinker be produced by phosphogypsum [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2011.
- [10] 张媛.H₂S回收技术进展[J]. 化学工程与装备,2018(6):216-217,260.
- [11] 张媛,黄锐.国内硫化氢湿法制酸技术的工业应用[J].硫酸工业,2018(2):10-12.
ZHANG Y, HUANG R. Industrial application of domestic wet sulphuric acid technology [J]. Sulphuric Acid Industry, 2018(2):10-12.
- [12] high-quality lithium sulfide by reducing lithium sulfate with hydrogen: A green and cost-effective method [J]. Green Chemistry,2024,26(12):7231-7245.
- [30] SU D W, ZHOU D, WANG C Y, et al. Toward high performance lithium-sulfur batteries based on Li₂S cathodes and beyond: status, challenges, and perspectives [J]. Advanced Functional Materials,2018,28(38):1800154.
- [31] 何特特,卢洋,刘洋,等.硫化锂:全固态电池时代的“基石”材料[J].储能科学与技术,2025,14(3):898-912.
HE T T, LU Y, LIU Y, et al. Lithium sulfide: The “cornerstone” material in the era of all-solid-state batteries [J]. Energy Storage Science and Technology,2025,14(3):898-912.
- [32] KUDU Ö U, FAMPRIKIS T, FLEUTOT B, et al. A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the Li₂S-P₂S₅ binary system [J]. Journal of Power Sources,2018,407:31-43.
- [33] JANEK J, ZEIER W G. Challenges in speeding up solid-state battery development [J]. Nature Energy,2023,8(3):230-240.
- [34] 郑祥,楼彦.“十四五”金华市节能形势及节能途径探讨[J].能源研究与利用,2025(2):31-34.

(上接第73页)

lithium sulfide nanocrystals for use in advanced rechargeable batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2015,7(51):28444-28451.

- [25] KOHL M, BRÜCKNER J, BAUER I, et al. Synthesis of highly electrochemically active Li₂S nanoparticles for lithium-sulfur batteries [J]. Journal of Materials Chemistry A,2015,3(31):16307-16312.
- [26] WU Z Z, HAN C, WANG J S, et al. Low-cost synthesis of high-purity Li₂S for sulfide solid state electrolytes enabled by polyvinyl alcohol [J]. Journal of Central South University,2024,31(12):4449-4459.
- [27] TU F Y, ZHAO Z X, ZHANG X, et al. Low-cost and scalable synthesis of high-purity Li₂S for sulfide solid electrolyte [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2022,10(47):15365-15371.
- [28] ZHAO Y, SMITH W, WOLDEN C A. Scalable synthesis of Li₂S nanocrystals for solid-state electrolyte applications [J]. Journal of the Electrochemical Society,2020,167(7):070520.
- [29] YANG Y T, TIAN R Z, ZHANG H Z, et al. Preparation of