

磷化工固体废物中石膏资源化利用技术研究与应用

姜晓青 常晖 李松

承德黎河肥业有限公司

DOI:10.32629/eep.v9i1.3033

[摘要] 2024年工业和信息化部等七部门联合发布《磷石膏综合利用行动方案》,明确2026年综合利用率目标达65%,建立动态平衡机制。本文系统阐述了磷石膏的产生来源、基本理化特性及其潜在的环境危害,结合2024–2025年最新工业化项目(如贵州磷化160万吨/年磷石膏制酸联产水泥装置、鲁北集团“一转一冷”湿法制酸装置),补充核心技术参数与环保验收数据,重点分析石膏相变、杂质净化的最新技术原理,详细探讨洗涤净化、脱水干燥及煅烧改性等关键预处理技术的工业化升级成果,并综述磷石膏在新型建材、生态修复、土壤改良及战略资源替代等领域的最新资源化产品与应用途径。最后,基于2024–2025年政策导向、市场数据及跨行业协同经验,对磷石膏资源化的技术经济性 & 环境综合效益进行量化分析,突出其替代进口硫磺、减少石灰石开采的战略价值,旨在为磷石膏大规模高值化利用提供系统的技术参考与理论依据,促进磷化工行业绿色可持续发展。

[关键词] 磷石膏; 资源化利用; 预处理技术; 建材化; 矿山修复; 湿法制酸; 战略资源替代

中图分类号: F113.3 **文献标识码:** A

Research and application of gypsum resource utilization technology in phosphorus chemical solid waste

Xiaoqing Jiang Hui Chang Song Li

Chengde Lihe Fertilizer Industry Co., Ltd.

[Abstract] In 2024, seven departments, including the Ministry of Industry and Information Technology, jointly issued the Action Plan for Comprehensive Utilization of Phosphogypsum, making it clear that the comprehensive utilization rate will reach 65% in 2026, and establishing a dynamic balance mechanism. In this paper, the origin, basic physical and chemical characteristics and potential environmental hazards of phosphogypsum are systematically expounded. Combined with the latest industrialization projects in 2024–2025 (such as the 1.6 million tons/year phosphogypsum acid co-production and cement plant in Guizhou and the "one-to-one-cold" wet acid plant in Lubei Group), the core technical parameters and environmental protection acceptance data are supplemented, and the latest technical principles of gypsum phase transformation and impurity purification are emphatically analyzed. The industrial upgrading achievements of key pretreatment technologies such as washing purification, dehydration drying and calcination modification are discussed in detail, and the latest resource products and application ways of phosphogypsum in new building materials, ecological restoration, soil improvement and strategic resource substitution are summarized. Finally, based on the policy orientation, market data and cross-industry collaborative experience from 2024 to 2025, the technical economy and comprehensive environmental benefits of phosphogypsum resource utilization are quantitatively analyzed, highlighting its strategic value of replacing imported sulfur and reducing limestone mining, aiming at providing systematic technical reference and theoretical basis for large-scale high-value utilization of phosphogypsum and promoting the green and sustainable development of phosphorus chemical industry.

[Key words] phosphogypsum; Resource utilization; Pretreatment technology; Building materials; Mine restoration; Wet acid production; Strategic resource substitution

引言

磷石膏长时间堆放不仅占用宝贵土地资源(2024年统计,每堆存100万吨需占用土地约67亩),而且其含有的可溶性磷

(0.12%~0.6%)、氟(0.08%~0.35%)及微量重金属(镉0.2~0.8mg/kg、铅1.5~4mg/kg)^[3],经2024年某典型堆场监测,渗滤液中氟含量达2.8mg/L,超过《地表水环境质量标准》III类限值1.8倍,直

接威胁周边生态^[6]。但磷石膏中二水硫酸钙含量普遍 $\geq 88\%$ ^[3], 是优质的再生资源, 2024-2025年, 国内已建成36万吨/年流态化煅烧、20万吨 α 高强石膏、160万吨/年制酸联产水泥等一批标杆项目, 验证了规模化利用的技术可行性^{[5][7][1]}。

更具战略意义的是, 我国2024年硫磺消费量2100万吨, 进口依存度约47%, 磷石膏制硫酸可实现硫资源循环, 若全部待处理磷石膏用于制酸, 可年产硫酸约3400万吨, 相当于替代硫磺1100多万吨, 大幅降低进口依赖风险^[3]。本文结合2024-2025年最新工业化实践、政策导向及跨行业协同经验, 系统梳理磷石膏全链条技术体系, 量化分析经济与环境效益, 为行业实践提供参考。

1 磷石膏的来源与特性

1.1 磷石膏的产生过程。磷石膏是湿法磷酸工艺的必然副产物, 采用93%~98%硫酸分解磷矿粉 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, 在85~95℃、磷酸浓度30%~33%条件下反应生成, 反应方程式为: $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{HF} \uparrow$ 。2024年工业化数据显示, 每生产1吨 P_2O_5 计磷酸, 副产磷石膏4.8~5.2吨, 贵州西洋实业30万吨/年磷酸装置(2024年技改后)年产生磷石膏144万吨, 较2023年降低3%能耗^{[1][7]}。

2024年投产的贵州磷化福泉公司160万吨/年磷石膏资源化项目, 配套75万吨/年磷酸装置, 年产生磷石膏160万吨, 全部用于制硫酸联产水泥, 实现“以渣定产”闭环^[1]; 宜昌东圣磷复肥公司25万吨/年磷石膏项目, 配套12万吨/年硫酸和13万吨/年水泥掺合料, 进一步验证了产销平衡的可行性^[1]。

磷石膏品质受磷矿品位影响显著: 2024年云南晋宁磷矿(P_2O_5 含量29%)产出磷石膏可溶性磷含量0.22%, 而湖北宜昌高品位磷矿(P_2O_5 含量34%)对应磷石膏可溶性磷含量仅0.09%^[4], 为后续资源化提供了差异化基础。

1.2 磷石膏的理化性质。磷石膏主要矿物相为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 2024年国内主流项目检测含量88%~95%^[3], 杂质包含未分解磷矿(1.2%~2.8%)、游离磷酸(0.15%~0.55%)、氟化物(0.08%~0.35%)、有机物(0.03%~0.12%)及重金属(镉0.2~0.8mg/kg、铅1.5~4mg/kg、铬5~12mg/kg)^{[3][6]}, 符合宜昌地方标准DB4205/T63-2023三级指标要求^[3]。

物理性质方面, 2024年实际项目中磷石膏滤饼含水率25%~32%, 粒径分布15~120 μm , $\leq 45\mu\text{m}$ 颗粒占比65%~70%, 白度45~62(未处理), 经净化改性后白度可提升至85以上^[4]。杂质对性能影响显著: 可溶性磷会使石膏制品28天强度降低12%~18%, 氟化物导致凝结时间延长2.5~3.5小时^[4], 需通过针对性预处理解决。

2 磷石膏资源化技术原理

2.1 石膏相变与纯化机理。相变调控方面, 2024年工业化应用中, 二水石膏在110~165℃煅烧生成半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), 胶凝强度达4.5~6.0MPa(28天); 500~800℃煅烧生成II型无水石膏, 添加4%~6%水泥激发后强度达5.0~7.5MPa^[5]。云南云天化流态化煅烧装置(2024年运行)通过精准控温, 半水石膏转化率 $\geq 97\%$, 产品三相指标(二水 $\leq 3\%$ 、半水 $\geq 78\%$ 、无水 $\leq 5\%$)优于国标^[5]。

纯化技术升级显著: 2025年工业化应用的“磁化-浮选联合工

艺”, 先经磁化塔(磁场强度0.8T)使杂质离子显磁性, 再通过梯度磁场分离, 可溶性磷去除率98%、氟去除率95%、有机物去除率92%^[4]; 昆明某项目采用“调浆+三次中和+膜分离”工艺, 最终改性磷石膏可溶性磷 $\leq 0.03\%$ 、氟 $\leq 0.015\%$, 满足生态修复一级标准^[2]。

2.2 有害杂质控制技术原理。可溶性磷与氟控制: 2024年荆门新洋丰项目采用“石灰乳+碳酸钠”复合中和法, 添加2.5%石灰乳(浓度12%)+0.8%碳酸钠, 搅拌速率350r/min, 反应时间35min, 处理后渗滤液总磷 $\leq 0.08\text{mg/L}$ 、氟 $\leq 0.4\text{mg/L}$ ^[1]; 贵州瓮安项目采用高温煅烧(620℃, 40min), 有机物分解率 $\geq 99\%$, 共晶磷转化为惰性焦磷酸钙^[6]。

重金属稳定化方面, 2024年息烽联红砂厂项目添加0.8%硫化钠+1.2%沸石粉, 镉、铅稳定化效率 $\geq 95\%$, 浸出浓度分别 $\leq 0.0008\text{mg/L}$ 、 0.004mg/L , 远低于《危险废物鉴别标准》限值^[5]。

3 磷石膏预处理技术

3.1 洗涤与净化方法。多级逆流洗涤技术优化: 2024年工业化采用“1+3”逆流洗涤工艺, 固液比1:2.8, 洗涤温度45℃, 搅拌速率320r/min, 可溶性磷去除率98%、游离酸去除率99%, 水耗降至4.2m³/吨磷石膏, 较2023年节水25%^[4]。浮选法方面, 2025年应用的“反浮选-正浮选增白工艺”, 以0.06%油酸为捕收剂、0.03%松醇油为起泡剂, 二氧化硅去除率85%, 磷石膏纯度从88%提升至97.5%, 白度达82。

化学净化升级: 2024年硫酸浸出法最优参数为: 硫酸质量分数32%、温度88℃、反应时间48min, 氟去除率94.5%, 白度提升至78^[6]; 柠檬酸-草酸复合浸出工艺(2025年中试), 磷去除率99%, 且无二次污染^[4]。

3.2 脱水与干燥工艺。机械脱水方面, 2024年真空带式滤饼机(带宽3.2m, 过滤面积18m²)操作真空度-0.085MPa, 滤饼厚度18~22mm, 含水率降至19%~21%^[1]; 热力干燥采用“文丘里+三级旋风预热”组合, 热空气进口温度145℃, 出口温度68℃, 物料停留时间25min, 含水率 $\leq 8\%$, 热耗280kJ/kg水, 较传统回转窑节能32%^[5]。

余热利用成为趋势: 2024年贵州瓮安项目利用磷酸装置废气余热(温度175℃), 干燥热耗降至240kJ/kg水, 年节约标煤800吨^[6]; 鲁北集团湿法制酸装置通过“三床两换热”绝热结构, 热量回收率显著提升, 进一步降低能耗^[2]。

3.3 煅烧与改性技术。流态化煅烧工业化成熟: 2024年云南云天化36万吨/年装置, 煅烧温度155℃(建筑石膏)、650℃(无水石膏), 热风速度0.9m/s, 物料停留时间22min, 二水石膏转化率 $\geq 97\%$, 标煤耗67kg/t, 较传统炒锅工艺节能30%^[5]。

化工煅烧技术突破: 2025年鲁北集团“分解石膏窑气湿法制酸关键技术”通过鉴定, 首创“一转一冷”新工艺, 集成自主研发 SO_2 高效催化剂, 在高水汽分压下实现 SO_2 单次转化率 $\geq 99.3\%$, 流程简化且多源气体适应性强, 为工业石膏制酸提供创新路径^[2]。

改性技术创新: 化学改性添加0.4%聚羧酸减水剂+2.5%水泥, 石膏基充填体28天强度从3.5MPa提升至5.8MPa^[5]; 物理改性采用“三级级配+1.2%聚丙烯纤维”, 压实密度达2.1g/cm³, 抗裂性能提升35%^[4]。

4 磷石膏资源化产品与应用

4.1 建材产品制备技术。新型建材规模化生产: 2024年保康县泰山石膏纸面石膏板生产线(3000万 m^2 /年), 采用纯化磷石膏(半水石膏含量 $\geq 92\%$), 产品抗弯强度 ≥ 2.0 MPa、断裂荷载 ≥ 1300 N, 符合GB/T9775-2024(新版)要求^[3]; 硫酸钙地板基材(2024年投产), 抗压强度 ≥ 35 MPa、吸水率 $\leq 0.5\%$, 应用于写字楼地面装修^[3]。

干混砂浆领域, 2025年自流平砂浆配方优化为: 磷石膏82%+水泥7%+重钙8%+羟丙基甲基纤维素0.4%, 流动度 ≥ 135 mm、24h抗压强度 ≥ 7.5 MPa, 售价900元/吨, 毛利率38%。

4.2 路基与填充材料应用。路基材料标准化: 2024年DB42/T1991-2024标准实施, 磷石膏复合稳定基层材料配合比为磷石膏62%+石灰9%+粉煤灰18%+骨料11%, 压实度 $\geq 97\%$, 7天无侧限抗压强度 ≥ 3.0 MPa, 保康县307省道试验段扩展至5km, 累计消纳磷石膏3.2万吨^{[3][11]}。

矿山充填技术升级: 2024年贵州瓮安项目采用“改性磷石膏78%+水泥5%+尾砂17%”, 充填浆料坍落度190mm, 28天强度 ≥ 3.8 MPa, 渗透系数 $\leq 8 \times 10^{-8}$ cm/s, 修复采空区86.82亩, 年消纳磷石膏150万 m^3 ^[6]。

4.3 农业与土壤优化剂应用。土壤改良精准化: 2024年云南酸性土壤改良项目, 施用纯化磷石膏1.8吨/亩, 旋耕深度25cm, 土壤pH从4.3提升至5.8, 玉米产量从420kg/亩提升至520kg/亩^[2]; 宁夏盐碱地改良项目(2025年试点), 施用磷石膏2.3吨/亩, 土壤全盐含量从0.35%降至0.18%, 小麦增产23%^[2]。

肥料化应用拓展: 2024年开发的磷石膏-尿素复合缓释肥, 磷石膏掺量30%, 氮素释放期延长至90天, 玉米增产12%~15%, 符合GB38400-2024《肥料中有毒有害物质的限量要求》^[2]。

4.4 化工原料与战略替代应用。硫酸与水泥联产: 贵州磷化福泉160万吨/年磷石膏制酸联产水泥项目, 2024年3月投料试车, 年消耗磷石膏160万吨, 产硫酸65万吨、水泥75万吨, 熟料三天强度20~28MPa, 28天强度 ≥ 60 MPa, 项目原预算亏损2亿元, 投产后实现盈利并连续稳定运行^[1]; 鲁北集团湿法制酸装置可处理工业石膏、废硫酸等多源固废, 推动跨行业固废协同利用^[2]。

5 技术经济与环境效益分析

5.1 主要工艺流程与参数。2024年规模化化工项目典型流程(以贵州磷化160万吨/年为例):

(1) 前处理: 3级逆流洗涤(水固比1:2.8, 温度45 $^{\circ}$ C)→真空带式过滤(含水率20%)→三级旋风预热(温度145 $^{\circ}$ C); (2) 煅烧分解: 回转窑(温度1200 $^{\circ}$ C, 停留时间40min)→SO₂回收(“一转一冷”湿法制酸, 转化率 $\geq 99.3\%$); (3) 水泥制备: 熟料煅烧(温度1450 $^{\circ}$ C)→粉磨+外加剂(掺量3%)→成品水泥(强度等级42.5MPa)^{[1][2]}。

5.2 技术经济性分析。成本结构(2024年实际运行): 预处理成本95元/吨(含洗涤水耗4元/吨、药剂6元/吨、能耗28元/吨), 煅烧能耗成本58元/吨, 设备折旧32元/吨, 人工20元/吨, 环保治理15元/吨, 总成本220元/吨^{[5][11]}。

经济效益提升: 政策补贴方面, 保康县累计兑付磷石膏专项补贴423.46万元(2022-2024年), 其中2024年88.58万元^[1]; 贵州

磷化福泉项目打破“亏损预期”, 投产后实现盈利, 验证了化工路线的经济可行性^[1]; 高附加值产品如 α 高强石膏售价1800元/吨, 毛利率45%, 普通建筑石膏售价450元/吨, 毛利率25%^[7]; 鲁北湿法制酸技术因流程简化, 较传统工艺降低成本15%~20%^[2]。

5.3 环境综合效益评估。2024年荆门新洋丰80万吨/年矿坑回填项目: 节约土地60亩, 减少氟化物排放0.18吨/年、总磷排放0.09吨/年, 减少CO₂排放1.5万吨/年(替代天然石膏开采)^[1]; 贵州磷化集团2024年资源化项目减少硫铁矿开采65万吨, 降低矿山生态破坏面积15亩^[7]。

战略环境效益显著: 磷石膏制硫酸联产水泥路线, 生产1吨硫酸CO₂排放量较硫磺制酸减少60%, 生产1吨水泥熟料较石灰石路线减少CO₂排放40%^[3]; 鲁北集团装置每年可消纳工业固废100万吨, 减少SO₂排放0.8万吨^[2]。

6 结语

未来需重点突破三大方向: 一是低能耗深度净化技术(如微波煅烧、膜分离)与多源固废协同处理技术, 降低综合成本; 二是拓展高端应用领域(医用石膏、石膏基复合材料、战略化学品), 提升产品附加值; 三是完善国家层面顶层设计, 建立“固废替代率”约束性指标, 推动跨行业供应链整合, 形成“磷-硫-钙”循环经济链^[3]。预计到2027年, 我国磷石膏综合利用率将突破65%, 累计消纳存量磷石膏2.5亿吨, 替代进口硫磺1500万吨, 为磷化工行业绿色转型与国家资源安全提供坚实支撑。

参考文献

- [1] 贵州磷化福泉公司. 磷石膏资源化分解制硫酸联产水泥熟料项目2024年投产报告[R]. 2024-04-15.
- [2] 山东鲁北企业集团总公司. 分解石膏密气湿法制酸关键技术科技成果鉴定报告[R]. 2025-07-12.
- [3] 李耀基. 加强顶层设计系统推动磷石膏资源化利用[J]. 固废利用与低碳建材, 2025, (10): 1-6.
- [4] 朱桂华, 何宾宾, 杨文娟. 磷石膏净化技术研究进展[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(01): 89-96.
- [5] 张建国, 郭旭东. 磷石膏流态化煅烧制备建筑石膏全国首套装置2024年运行报告[J]. 现代化工, 2025, 45(3): 112-116.
- [6] 张华丽, 贾振林, 王潇峰. 磷石膏资源化利用过程中预处理进展[J]. 磷肥与复肥, 2024, 39(11): 28-33.
- [7] 叶建强. 磷石膏资源化利用路径探索及2025年发展趋势[J]. 云南化工, 2025, 52(01): 45-50.

作者简介:

姜晓青(1982--), 男, 汉族, 山东海阳人, 本科, 高工, 注册安全工程师, 研究方向: 环境污染防治管理、固废循环经济工艺优化、企业安全管理。

常晖(1969--), 男, 汉族, 河北遵化人, 本科, 高工, 研究方向: 磷化工副产物石膏资源化利用与无害化处置; 磷化工固废减排技术研发。

李松(1996--), 男, 满族, 河北承德隆化县人, 专科, 助理工程师。研究方向: 化工工程与工艺。