

转晶无水磷石膏在分解制酸中的应用

及 窑气双流法

专利申请号：2026105512901

无水磷石膏制酸工艺介绍

目录

01 转晶无水磷石膏的来源

02 转晶无水磷石膏
在分解制酸中的应用

03 窑气双流法
无水磷石膏制酸工艺

04 贵州立方微晶科技
有限公司



00 前言

磷石膏分解制硫酸的重要意义

在当前硫资源供应高度紧张、价格高企的背景下，磷石膏分解制硫酸成为行业关注的重点方向。

破解“白色污染”
困局
减轻生态环境压力

磷石膏作为湿法磷酸生产的主要副产物，每吨磷酸产生4-5吨。我国年新增磷石膏**8000万吨**，累计堆存量已超**80000吨**。长期堆存不仅占用大量土地，还可能对土壤、地下水及周边生态系统造成污染风险。

通过该技术将磷石膏“吃干榨尽”，可显著减少固废堆存，降低对长江流域等重点生态区域的环境威胁，是落实“共抓大保护”战略的重要实践。

推动磷化工与胶凝材料行业协同发展
创造经济价值

磷石膏制硫酸联产胶凝材料不仅具有环保效益，也具备可观的经济效益。例如，贵州磷化集团建成的全球最大装置，每年可消耗磷石膏140万吨，生产硫酸60万吨、胶凝材料80万吨，实现产值数亿元。湖北宜昌成远环保项目每吨硫酸综合经济效益达560元，年新增产值8000万元。这种跨产业协同模式打破了磷化工与胶凝材料行业的壁垒，推动形成新型产业格局。

钙、硫循环利用
促进行业
供应链安全

我国硫资源近70%依赖进口。该工艺实现“磷石膏-硫酸-磷酸”的硫循环链；同时，钙元素则用于生产胶凝材料熟料，替代传统胶凝材料生产中90%以上的石灰石原料。

这一模式实现了钙、硫资源的双重回收，构建起“资源-产品-再生资源”的循环经济体系，大幅降低对原生矿产资源和硫资源进口的依赖，有效地促进行业供应链安全。

支撑国家“双碳”
与粮食
安全战略

一方面，该技术减少了天然石灰石开采和硫磺进口需求，降低了胶凝材料生产过程中的碳排放；另一方面，硫酸作为磷肥生产的关键原料，其循环利用保障了磷肥供应链稳定，间接支撑国家粮食安全。

工信部已明确要求到2026年磷石膏综合利用率达到65%，并在云贵川鄂皖等地打造10个综合利用产业基地，彰显磷石膏资源化在国家战略层面的重要性。

磷石膏分解制硫酸的重要意义

实现钙、硫资源
循环利用

推动磷化工产业
绿色转型

保障磷化工产业
供应链安全

磷石膏分解制硫酸
是一条重要路径

工艺技术演进

磷石膏制酸联产胶凝材料工艺技术经历**60+年**的发展，按照时间线经历**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**四个阶段，在工程上逐步发展形成**第一代、第二代、第三代**三代技术。

一、技术萌芽与早期探索（1950–1970）

1954年：中国赴波兰考察石膏制酸技术。

1964年：中国化工部与建材部联合组织在苏州光华胶凝材料厂和琉璃河胶凝材料厂开展天然石膏煅烧胶凝材料熟料与制酸的工业化试验。

1967–1969年：英国、奥地利等国首次提出磷石膏制硫酸并联产胶凝材料的设想。

1969年：奥地利林茨公司（Linz）建成全球首家240吨/日磷石膏制硫酸联产胶凝材料工厂。

1972年：南非引进建成年产350吨/日的生产线，进一步验证技术可行性。

三、产业停滞与技术低谷（2000–2010）

尽管“346工程”和鲁北项目取得阶段性成果，但由于投资大、能耗高、运行不稳定等问题，多数装置未能长期运行，至21世纪初仍在运行者寥寥无几。

——**行业普遍认为：该技术经济性不足**，磷石膏利用主要转向建材、胶凝材料缓凝剂等低值化路径，制酸联产胶凝材料陷入低谷。

1980年代末：启动磷石膏资源化研究，取得工业化重大进展。

1990年代：化工部在3万吨/年磷铵装置上扩大试点，先后建成鲁北集团、银山化工、什邡化肥等**七套“346工程”**装置，开启我国磷石膏制酸联产胶凝材料的规模化探索。

1996年：山东鲁北企业集团启动“15.20.30”工程建设，1999年投产。后经技改达产“30.40.60”规模，成为当时世界最大、技术最先进的工业石膏制硫酸和胶凝材料装置。

二、国内工业化尝试与346工程（1980–1990）

2016年：金正大年产60万吨装置投产，时为全球最大规模。

2024年3月：贵州磷化集团“1468项目”一次性投料试车成功，成为目前全球单套规模最大、技术最先进、运行最稳定的示范工程。

2025年10月：“1468”装置深度融合AI大模型技术，实现对回转窑等九大关键子系统的智能调控，工艺波动偏差减小20%以上，操作频次下降70%，推动技术迈向“数智化”新阶段。

四、现代复兴与规模化突破（2016–至今）

技术发展取得的成就与面临的挑战

成就

**技术日趋成熟
装置大型化
硫资源循环利用路径
获认同**

发展成熟的工艺路线是“中空窑高温碳还原”工艺，工艺装备、操作规程、热工制度等日趋成熟；在原料质量保证的前提下，装置运行平衡，熟料质量稳定；

工艺实现硫资源循环利用，是一条保障磷化工产业供应链安全的重要路径。

挑战

**投资规模大
能耗高
经济性受硫磺价格掣肘
市场竞争力不足**

从硫酸或建材两个维度看，“中空窑高温碳还原”工艺装置投资规模大、能耗指标高；

从运营维度看，由于投资规模大、能耗高，经济性受硫磺价格制约，市场适应能力较弱。

上述因素导致该工艺“叫好不叫座”。

主要原因分析

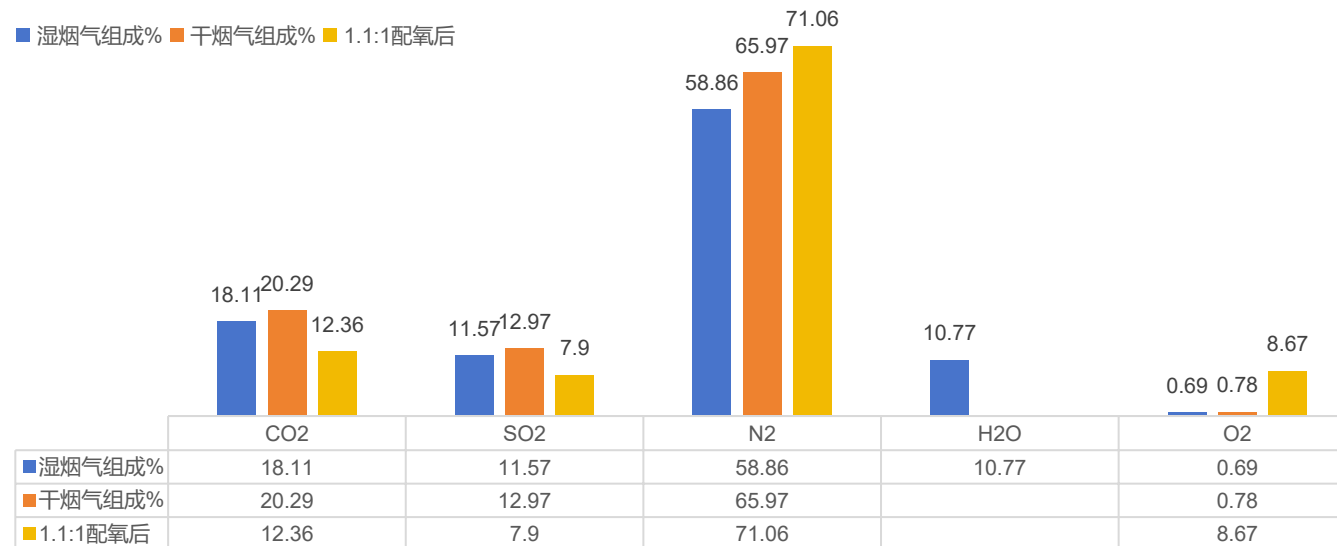
◆ 理论研究不足

- ✓ “还原-分解-烧成”各阶段反应机理创新研究不够，技术突破存在瓶颈；
- ✓ 高温还原路径无突破——系统复杂、庞大；

◆ 系统效能不高

- ✓ 各阶段废气混合处理，大量低价值废气（占35%）导致制酸烟气（SO₂）浓度被严重稀释——系统投资大，运行效能低；
- ✓ 烟气露点温度高，热利用不充分。

磷石膏制硫酸典型烟气组成 (V/V %)



当前条件下如何破局？



磷石膏分解制酸技术进步

“微晶方案”

壹

“料定乾坤”

以转晶无水磷石膏为原料

- **品质根基**：原料是“基因”，影响熟料、硫酸质量
- **成本底线**：优质原料提效、降耗，从源头锁定成本基线
- **工艺前提**：原料稳定是工艺受控、生产顺畅的先决条件

贰

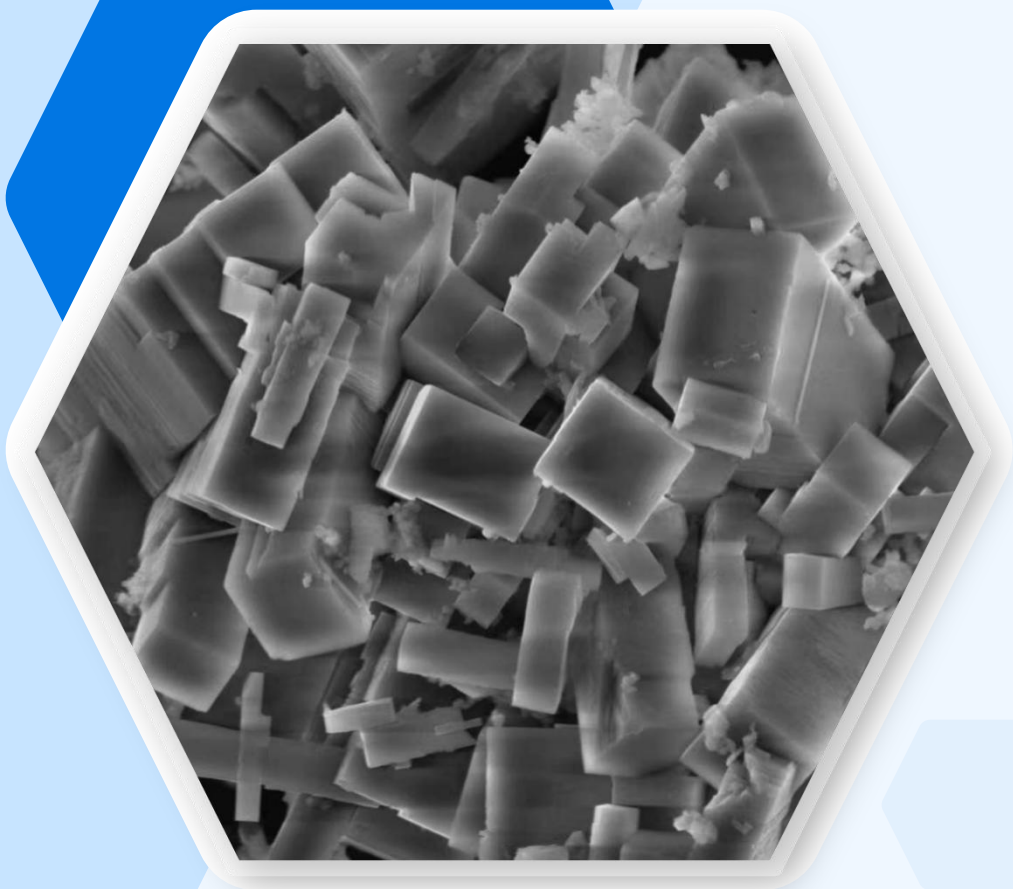
“革故鼎新”

窑气双流分解工艺

- ◆ **创新赋能**，实现生产质效双升；
- ◆ **流程革新**，促进生产体系发生根本性蜕变；
- ◆ **流程变革**，推动生产体系实现质的飞跃。

01

转晶无水磷石膏的 来源



“二水/半水-无水”新型湿法磷酸工艺

源头做好磷石膏
低碳高值变资源

微晶科技
Microcrystalline Technology

资源化利用

P、F 影响后工序产品质量
净化、加工成本高
性能差，附加值低，产品同质化竞争

问题

无害化处置

产量大
P、F 等有害杂质固化成本高
环境、安全风险大，后期维护成本高



源头做好磷石膏

低碳高值变资源

破解磷石膏低碳高值化应用瓶颈

“二水/半水-无水”

新型湿法磷酸工艺技术

技术沿革



技术原创

无水法磷酸系列7项专利

原创

贵州大学陈前林团队



小试 中试

贵州立方微晶科技有限公司对系统技术进行小试和中试验证

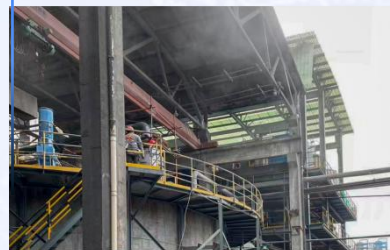


应用推广



专利受让

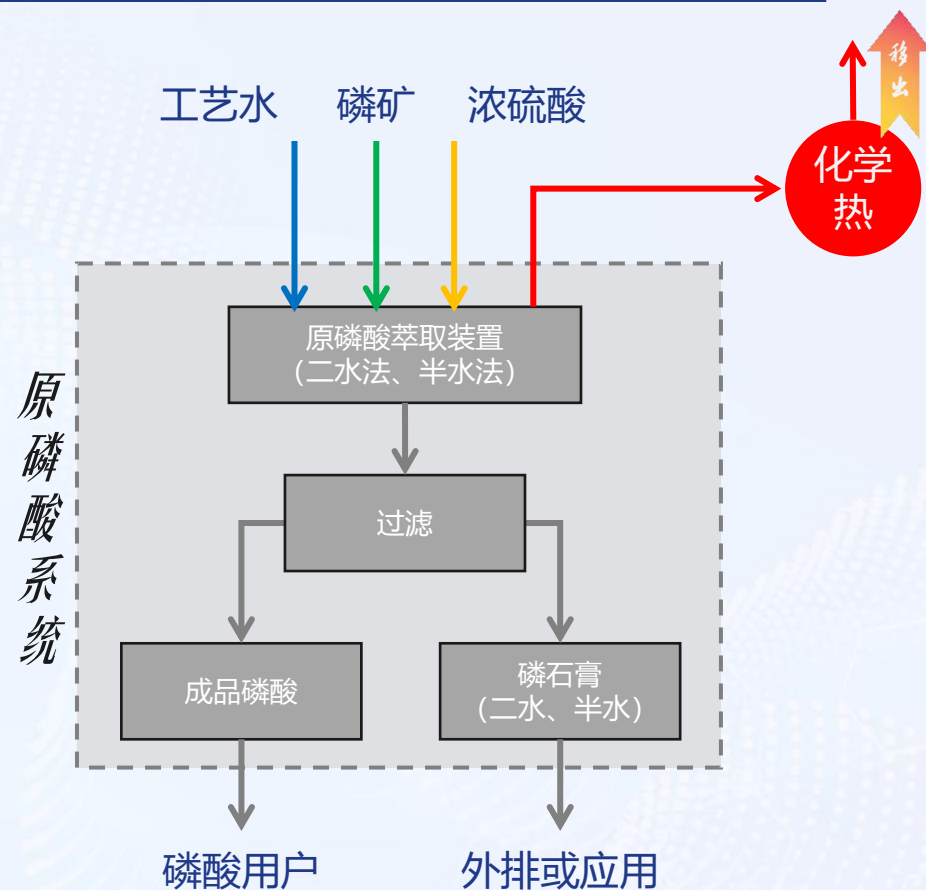
贵州立方微晶科技有限公司2025年通过受让从贵州大学获得“二水/无水湿法磷酸联产无水石膏”系列技术的专利权(申请权)。



示范建设

由贵州磷化、立方微晶、贵州大学三方合作，于2025年6月在息烽建成10万t/a无水石膏示范装置

“二水/半水-无水”法磷酸工艺流程



流程概述:

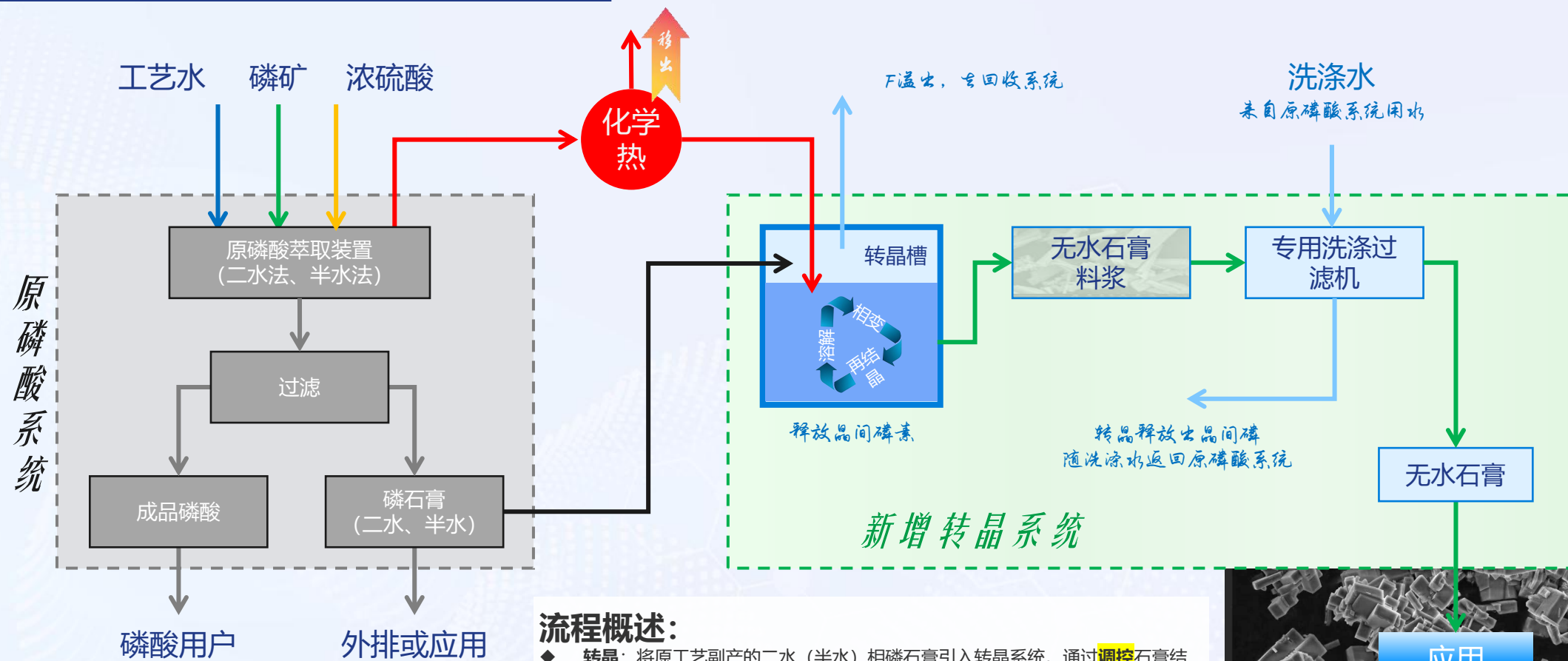
- 在萃取工段，磷矿与硫酸反应生产二水/半水硫酸钙和磷酸；反应完成后进行过滤得到稀磷酸，分离出来的二水/半水项磷石膏为副产品。
- 采用闪蒸方式将部分硫酸稀释热移出系统，以维持反应体系的热量平衡。

“二水/半水-无水”新型湿法磷酸工艺

源头做好磷石膏
低碳高值变资源

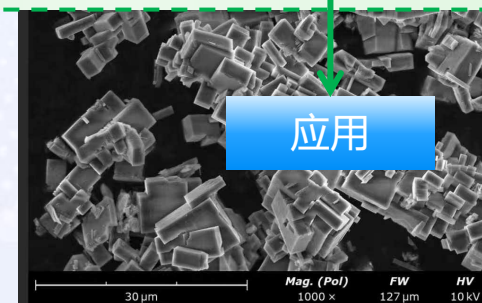
微晶科技
Microcrystalline Technology

“二水/半水-无水”法磷酸工艺流程



流程概述:

- ◆ **转晶:** 将原工艺副产的二水 (半水) 相磷石膏引入转晶系统。通过**调控**石膏结晶和相变条件, **利用硫酸稀释热**, 使石膏产生“**溶解-相变-再结晶**”, 得到无水石膏。转晶过程中, **晶格间磷素被释放**;
- ◆ **液固分离:** 采用专用过滤机过滤、洗涤, 得到含磷0.15%、氟<0.1%、结晶水小于0.5%的**转晶无水磷石膏 (微晶钙)** 或 结晶水<3%的**转晶无水磷石膏 (粗晶钙)**;
- ◆ **资源回收:** 被释放的晶间磷随石膏洗涤水返回到原磷酸系统。



“二水/半水-无水”新型湿法磷酸工艺

源头做好磷石膏
低碳高值变资源

微晶科技
Microcrystalline Technology

六项创新

低碳转晶 收益自偿

- ✓ **低碳**：利用磷酸生产的化学能进行液相转晶。
- ✓ **自偿**：磷收率提升和磷石膏提质收益覆盖项目运营成本。

源头减排 20+%

工艺副产转晶无水磷石膏，较传统二水物工艺——

源头减排磷石膏 20+%，
经济和社会效益显著。

磷石膏提质

更细：石膏粒径 **微米级**

更低：总磷 < 0.15%

氟 < 0.10%

总水 < 18.0%

更白：白度从75+提升至**86+**

好用：用途广，零碳（低碳）利用

提高磷收率 3.0%

液相转晶过程中，磷石膏溶解、相变、再结晶，晶间磷、氟被充分释放：

◆ **P₂O₅收率提高 3.0%**；

◆ **减少氟外排 60+%**，
——氟资源回收利用率大幅提升。

攻克过滤瓶颈

用水 ≤ 0.5 t/t，
洗涤率 ≥ 99.5+%。

- 立式湍流洗涤压滤机开发；
- 优化晶形，提高过滤和洗涤效率；

工况适应性强

工况稳定性好：不堵塞，好控制，易操作。

工艺匹配能力强：适应大部分磷矿；在原磷酸系统上升级改造。

拓宽磷石膏低碳
高值利用途径

**两大
突破**

推动技术全面
推广

——主要合作伙伴——



1. 专利许可方式：普通实施许可。
2. 专利许可范围：许可甲方建设一套“半水-无水”磷酸装置。
3. 装置规模：45万t/a。
4. 质量目标：
磷酸浓度：38+%;
副产无水石膏：
总磷：≤0.25%、总氟≤0.1%、总水≤20%、
结晶水：微晶钙≤0.5%；粗晶钙（制酸）≤3.0%；
粗晶钙（堆存、回填）≤5.0%）。



1. 专利许可方式：普通实施许可。
2. 专利许可范围：许可甲方建设一套“二水-无水”磷酸装置；“窑气双流法”无水磷石膏制硫酸副产高活性氧化钙（其他钙基材料）技改。
3. 装置规模：20万t/a。
4. 质量目标：
磷酸浓度：23+%;
副产无水石膏：
总磷：≤0.25%、总氟≤0.1%、总水≤20%；
结晶水：微晶钙≤0.5%；粗晶钙（制酸）≤3.0%；
粗晶钙（堆存、回填）≤5.0%）。



湖北宜化化工股份有限公司
HUBEI YIHUA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

1. 专利许可方式：普通实施许可。
2. 专利许可范围：许可甲方建设一套“半水-无水”磷酸装置。
3. 装置规模：>20万t/a。
4. 质量目标：
磷酸浓度：38+%;
副产无水石膏：
总磷：≤0.25%、总氟≤0.1%、总水≤20%；
结晶水：微晶钙≤0.5%；粗晶钙（制酸）≤3.0%；
粗晶钙（堆存、回填）≤5.0%）。

02

转晶无水磷石膏 在分解制酸中的 应用



转晶无水磷石膏为原料用于分解制酸

基础研究

磷石膏是“副产品”，做为分解制酸原料的重要性常被忽视

- ◆ 石膏纯度低，有害杂质含量高
- ◆ 硅等组份波动
- ◆ 水份含量高

——操控难、系统稳定性差、生产效率低
——熟料质量不稳定
——综合能耗高

“二水/半水-无水”新型湿法磷酸工艺

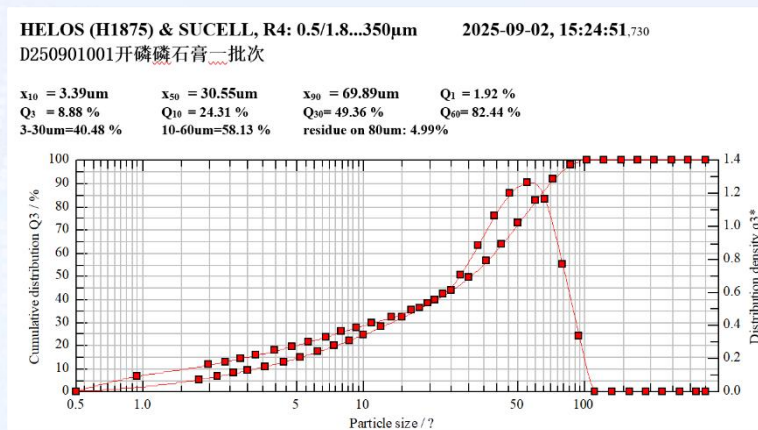
副产转晶无水石膏

原料粒度D97	总水含量	总磷含量	氟含量
10-17 μ m	<18.0%	<0.15%	<0.10%
粒度细	总水含量低	磷、氟含量低	

通过“硅调控”，保持硅组份稳定

开展研究
转晶无水磷石膏耦合分解制酸工艺

01 原料粒度与还原速率



● 粒度对反应过程的影响

1、反应速率与转化效率

高温还原煅烧工艺的核心反应依赖于“固-固”、“固-气”界面的传质效率。粒度过大时，内部难以充分参与反应，导致 SO_2 释放不完全，降低硫的回收率。

2、热传导与能耗控制

细颗粒比表面积大，结合配煤和硅质原料进行协同优化，使物料受热更均匀，有利于缩短煅烧时间、降低能耗。

● 粒度与杂质分布的关系

磷石膏中杂质（如磷、氟）的含量，随粒径变化规律性分布：

在粗颗粒（ $>300\mu\text{m}$ ）中：常富集大量可溶性磷、氟及有机杂质，不利于后续硫酸纯度和胶凝材料熟料质量；

——而转晶无水磷石膏，颗粒更细，晶间磷被充分释放，氟及有机物含量更低，更有利于胶凝材料熟料质量的提升。

| 分析研究结论：

- ✓ 较小粒度有利于提高传质及分解速率，缩短煅烧时间，降低能耗；
- ✓ 较小粒度原料杂质富集量更低，利于提高熟料及硫酸质量。

01 原料粒度与还原速率

WJ 微晶科技

贵州立方微晶科技有限公司实验报告单

实验时间：2026.3.27
实验设备：管式气氛炉
实验人员：周盈盈

样品编号	原料及配料	煅烧条件	烧前CaSO ₄ %	烧后CaSO ₄ %	烧后CaS %	还原率 %
01-1	二水石膏烘干成无水， 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%， 加入焦炭混合均匀。	C/S=0.7 950 °C，保温45 min 升温时间190 min O ₂ =0.0 %	82.50%	73.45%	5.60%	10.97%
02-1	干基微晶钙， 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%， 加入焦炭混合均匀	C/S=0.7 950 °C，保温45 min 升温时间190 min O ₂ =0.0 %	87.33%	74.87%	7.57%	14.27%

实验人员：周盈盈

样品编号	原料及配料	煅烧条件	烧前CaSO ₄ %	烧后CaSO ₄ %	烧后CaS %	还原率 %
01-2	二水石膏烘干成无水， 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%， 加入焦炭混合均匀。	C/S=0.7 975 °C，保温30 min 升温时间195 min O ₂ =0.0 %	82.50%	71.60%	7.02%	13.21%
02-2	干基微晶钙， 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%， 加入焦炭混合均匀	C/S=0.7 975 °C，保温30 min 升温时间195 min O ₂ =0.0 %	87.33%	71.54%	10.27%	18.08%

实验人员：周盈盈

样品编号	原料及配料	煅烧条件	烧前CaSO ₄ %	烧后CaSO ₄ %	烧后CaS %	还原率 %
01-3	二水石膏烘干成无水， 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%， 加入焦炭混合均匀。	C/S=0.7 1000 °C，保温30 min 升温时间200 min O ₂ =0.0 %	82.50%	64.31%	9.63%	22.05%
02-3	干基微晶钙， 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%， 加入焦炭混合均匀	C/S=0.7 1000 °C，保温30 min 升温时间200 min O ₂ =0.0 %	87.33%	60.35%	13.70%	30.89%

实验人员：周盈盈

实验说明：

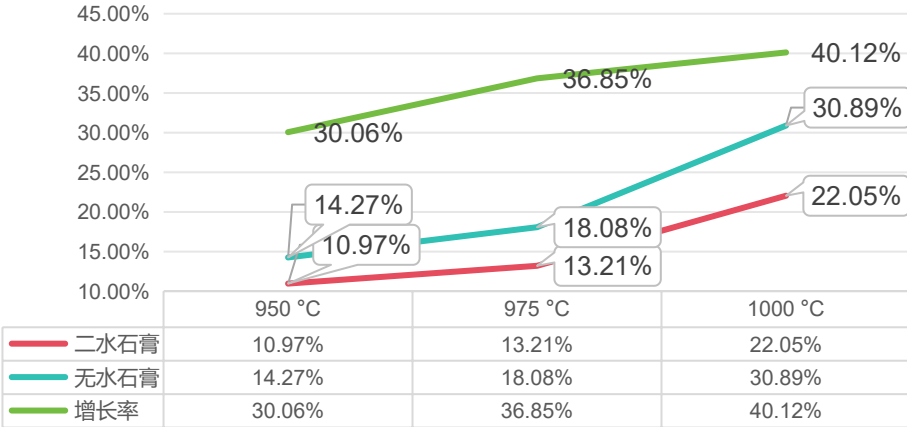
1. 原料差异：

两组实验煅烧条件完全一致，仅原料不同，
分别为二水石膏、转晶无水磷石膏。

2. 数据表现：

- (1) 干基转晶无水磷石膏组CaSO₄ 含量
(87.33%) 高于二水石膏组 (82.50%) ；
(2) 不同湿度下，干基转晶无水磷石膏组还
原率较二水石膏组分别高出3.20+%。

二水-无水/温度-还原率对照



实验研究结论：

在相同条件下，以转晶无水磷石膏作为原料时，

- 1、粒度更细的无水磷石膏，还原速率较二水石膏高出 30+%；
2、温度促进还原，转晶无水磷石膏升幅高于二水石膏。

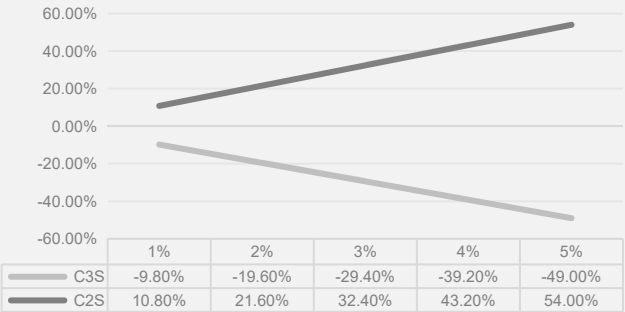
02 原料磷、氟含量与熟料质量

磷石膏分解制硫酸对原料 P_2O_5 和 F 的要求：
总磷含量应控制 $<1\%$ ，可溶性磷 $<0.5\%$ ；氟含量应控制在 $<0.3\%$

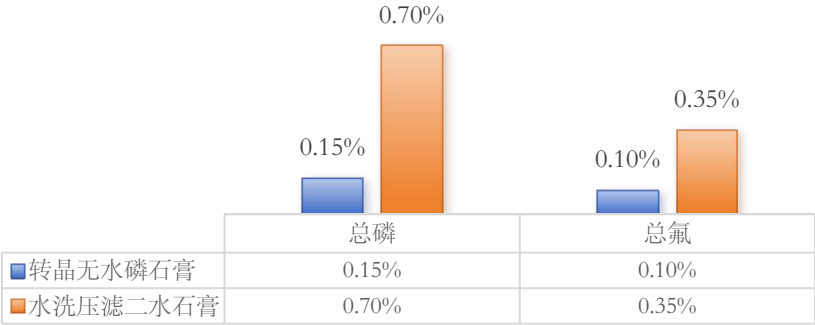
磷石膏原料中 P_2O_5 和 F 对烧成的影响：

	影响	后果
P_2O_5 的危害	抑制 C_3S 的形成	降低胶凝材料早期强度
	f-CaO 增多	降低胶凝材料强度
	促进低熔点矿物生成	造成窑结圈甚至堵塞
F 的危害	微量氟是矿化剂	降低烧成温度
	过量氟会干扰矿物结晶	与熟料矿物形成氟铝酸钙等中间相，影响胶凝材料早期强度，并可能导致后期强度倒缩，影响胶凝材料性能。

原料 P_2O_5 含量变化对矿物成份的影响



转晶无水磷石膏Vs二水石膏 主要杂质含量



转晶无水磷石膏烧成实验报告

样品名称	化学组成（质量分数：%）					
	硅酸三钙 $3CaO \cdot SiO_2$	硅酸二钙 $2CaO \cdot SiO_2$	铝酸三钙 $3CaO \cdot Al_2O_3$	铁铝酸四钙 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	CaO	CaSO ₄
方案1-1450℃	49.3	32.7	7.1	5.0	4.3	1.6
方案1-1400℃	26.0	50.1	5.2	6.0	3.6	9.1
方案2-1450℃	48.1	35.3	8.0	5.1	1.9	1.6
方案2-1400℃	32.5	48.1	7.3	3.4	1.6	7.1

实验研究结论：

——以转晶无水石膏为原料，熟料早期强度、后期强度都能得到有效保障。

——转晶无水磷石膏烧成的熟料，硅酸三钙（ C_3S ）和硅酸二钙（ C_2S ）的含量之和 **大于80%**
(超过标准 GB/T 21372-2024二者之和大于66%的要求)

03 原料总水含量与综合能耗

磷石膏含水量对磷石膏制酸工艺具有显著影响。主要体现在能耗、生产效率和系统稳定性三个方面。

增加生产环节
热能消耗

传统二水磷石膏总含水率若较高（如接近40%），在进入煅烧工序前需去除大量游离水和结晶水，这将显著增加烘干环节的热能需求。水分蒸发过程吸收大量热量，导致燃料消耗上升，生产成本提高。

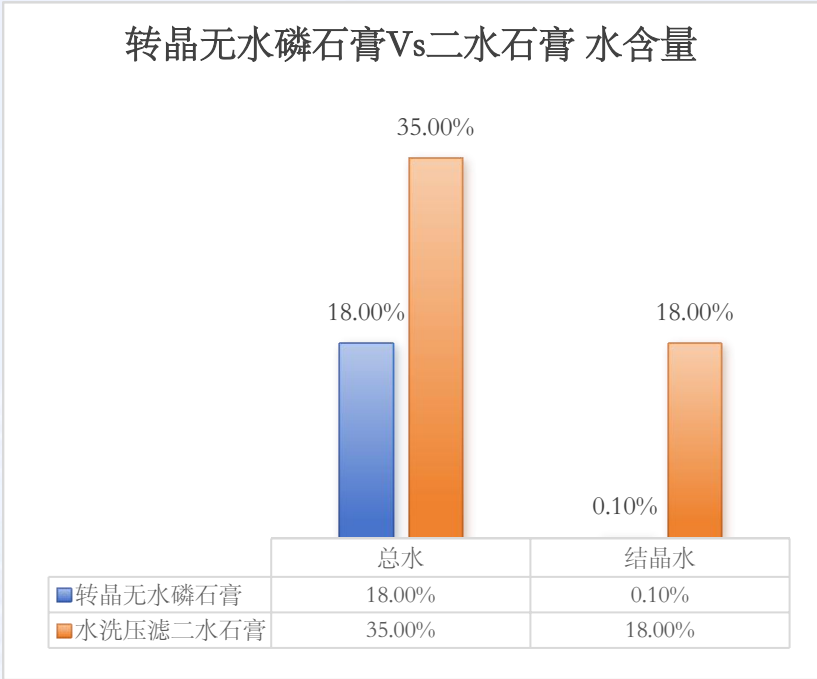
降低烟气SO₂浓度与
装置负荷

高含水量意味着更多水分被带入系统，产生大量水蒸气一方面稀释了SO₂气体浓度，不仅影响后续SO₂转化效率，还可能迫使装置降负荷运行，限制硫酸设计产能。另一方面影响烟气露点变化，腐蚀设备；三是增加稀酸量。

影响工艺稳定性和
设备运行

含水率高的磷石膏粘性强，易在输送、提升和进料过程中造成设备粘结、堵塞，影响连续稳定供料。

转晶无水磷石膏Vs二水石膏 水含量



分析研究结论：

——转晶无水磷石膏总水含量 **低15+%**（与预处理后的磷石膏对比）。

——转晶无水磷石膏用于磷石膏分解制硫酸系统的优势：

- ◆ 显著降低系统综合能耗
- ◆ 提高生产效率
- ◆ 增强系统稳定性。

04 原料硅含量与调控方式

——为确保熟料质量，生料需控制硅酸率（SM）在 2.70 ± 0.10 ；生产实践中，调整硅酸率（SM）是优化水泥熟料质量的关键手段之一，通过控制原料配比来调节 SiO_2 与 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 之和的比值，从而影响矿物组成和煅烧性能。此外，熟料中的 $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$ 也需合理匹配，确保硅酸钙矿物总量不小于66%。

常规调控SM的手段

■ 提高SM（增加硅酸盐矿物）

- 增加 SiO_2 含量（如多加砂岩或粉煤灰），可提升 C_3S 和 C_2S 生成量，增强水泥后期强度。
- 但需注意：SM过高（ >2.8 ）会导致液相量减少，烧成温度升高，易出现生烧现象，增加能耗。

■ 降低SM（改善烧成条件）

- 减少 SiO_2 或增加 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量（如多加黏土或铁矿石），有助于提高液相量，促进固相反应，改善窑内物料流动性。
- 但SM过低（ <2.2 ）会增加 C_3A 含量，导致早期水化热高、抗硫酸盐性能下降，且易结圈影响窑况。

转晶法无水磷酸调控SM的手段

■ 硅资源分级利用

- 将磷石膏中的硅进行受控分配，分别产出“低硅”和“高硅”磷石膏，以适应不同应用场景。
- 其中，高硅磷石膏用于生产高硅填料，低硅磷石膏可用于生产低硅填料或用于分解制酸。

■ 提高生料组份均匀性

- 液相混合更均匀。
- 减少有机物进入分解系统，提高硫酸品质。

| 不同SM调整手段对比结论：

——常规方法引入更多组份，增加系统负荷，在一定程度上降低了生产效率，简单问题复杂化。

——转晶法“对症下药”，实现精准调控：



转晶无水磷石膏分解制酸 基础研究

基础研究结论

原料粒度、各组份含量及总水含量，对分解工艺具有显著影响。主要体现生产效率、产品质量保证和能耗三个方面。
——由于具有粒度更细、硅可调控、主要杂质含量及总水含量更低的特点，**转晶无水石膏用于分解制酸有显著优势。**



原料粒度微米级 提升还原效率，降低能耗

- 1、**还原速率**：转晶无水石膏
D97=10~17 μm ；还原速率在相同
条件下较二水石膏高出 **30+%**；
- 2、**还原温度**：温度促进还原，转
晶无水磷石膏升幅高于二水石膏。



主要杂质P、F含量低 易烧成，提升熟料质量

1. **总磷含量<0.15%**：生成更多 C_3S ，
确保熟料早期强度；降低f-CaO含
量，提升熟料强度；减少低熔点矿
物生成，减少烧成窑结圈甚至堵塞；
2. **氟含量<0.10%**：改善原料烧成
性能，稳定熟料质量。
——熟料中 $\text{C}_3\text{S}+\text{C}_2\text{S}$ 大于80%。



原料硅调控 避免其它组份影响率值

- 1、转晶过程进行原料硅组份的调控，
控制更精准，亦避免引入其它组份
降低系统效率；
- 2、原料组份掺合更均匀。



总水含量低15+% 降低能耗，系统稳定性好

- 转晶无水磷石膏总水含量较二水石
膏低15.0+%，用于磷石膏分解制硫
酸：
- ✓ 显著降低系统综合能耗；
 - ✓ 提高生产效率；
 - ✓ 增强系统稳定性。

转晶无水磷石膏为原料用于分解制酸

应用研究

基础条件及问题

方案

目的

求证

还原剂损耗

碳烧损、窑内飞灰、传质效率低

无水石膏的胶凝性

无水石膏经激发具有胶凝特性

总水较二水石膏低15+%

附着水<18%，结晶水小于2.5%

湿基配料制备生料
工艺

水化形成微颗粒生料

减少还原剂烧损，提高传质效率

免烘干使用

缩短流程，降低投资

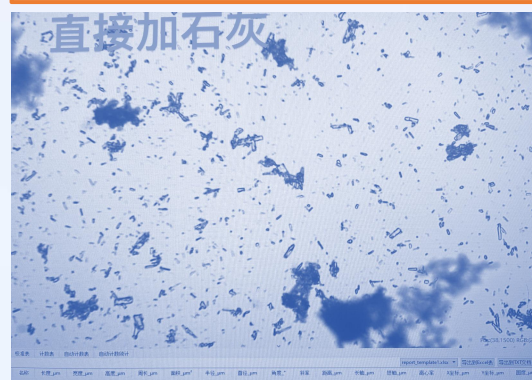
实验研究

湿基配料制备生料 原料免烘干使用

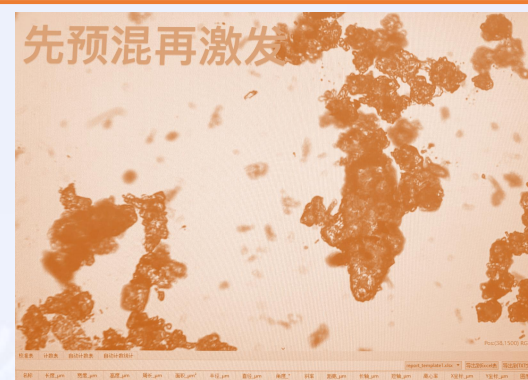


无水磷石膏
湿基配料制备生料
及其优势

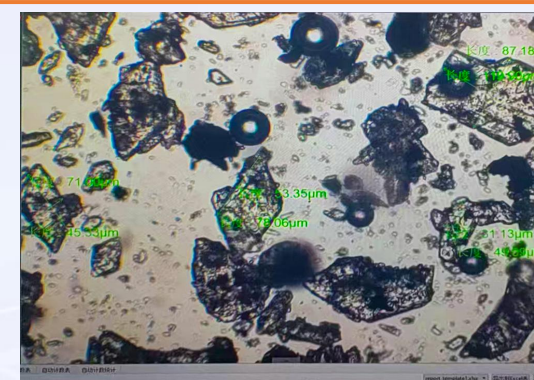
湿基配料制备生料•工艺对比实验研究



水化后 配还原剂及校正料



水化前 配还原剂及校正料



水化后颗粒显微片, 200目筛余

工艺对比实验结论:

将“还原剂+激发剂+校正料”同步
配入并混合均匀具有明显优势:

- ◆ 粒径正态分布集中于30-60μm;
- ◆ 水化时间缩短2-3d.

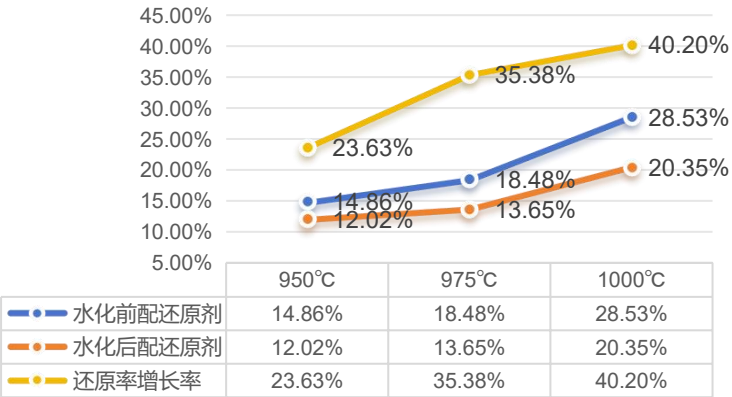
湿基配料制备生料 原料免烘干使用



无水磷石膏
湿基配料制备生料
及其优势

湿基配料制备生料•工艺对还原速率的影响实验

处理方式对原料还原率的影响



实验说明:

实验验证两种预处理方式对转晶无水磷石膏还原速率的影响:
1. 预混组还原速率更高。相同煅烧条件下, 先预混焦炭与石灰, 转晶无水磷石膏组的还原速率、CaS 均高于先激发再配碳组。
2. 升温促进还原。随温度升高 (950→1000℃), 两组煅烧后CaSO₄ 均下降, CaS、还原速率均上升。
3. 趋势一致: 两组随温度变化的指标趋势相同, 预混组提升幅度更大。
结论: 温度与原料类型共同影响还原效果。

原料及配料	煅烧条件	还原率/%	烧前CaSO ₄ /%	烧后CaSO ₄ /%	Cas/%
湿基微晶钙, 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%。焦炭粉与石灰先预混再与微晶钙混合均匀	950℃, C/S=0.7, 保温45min, 升温时间190min。	14.86%	85.49%	72.79%	6.57%
湿基微晶钙, 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%。加石灰激发后配焦炭粉。	950℃, C/S=0.7, 保温45min, 升温时间190min。	12.02%	84.40%	75.94%	2.34%
湿基微晶钙, 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%。焦炭粉与石灰先预混再与微晶钙混合均匀	975℃, C/S=0.7, 保温30min, 升温时间195min。	18.48%	85.49%	69.69%	7.45%
湿基微晶钙, 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%。加石灰激发后配焦炭粉。	975℃, C/S=0.7, 保温30min, 升温时间195min。	13.65%	84.40%	74.57%	3.14%
湿基微晶钙, 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%。焦炭粉与石灰先预混再与微晶钙混合均匀	1000℃, C/S=0.7, 保温30min, 升温时间200min。	28.53%	85.49%	61.10%	8.75%
湿基微晶钙, 加入浮选尾渣配制SiO ₂ =7.5%。加石灰激发后配焦炭粉。	1000℃, C/S=0.7, 保温30min, 升温时间200min。	20.35%	84.40%	69.76%	6.40%

实验研究结论:

相同条件下, 原料处理方式对还原速率有明显影响:

- 1、预混焦炭组高于后配焦炭组 23+ %;
- 2、温度促进还原, 预混组升幅高于后配组。

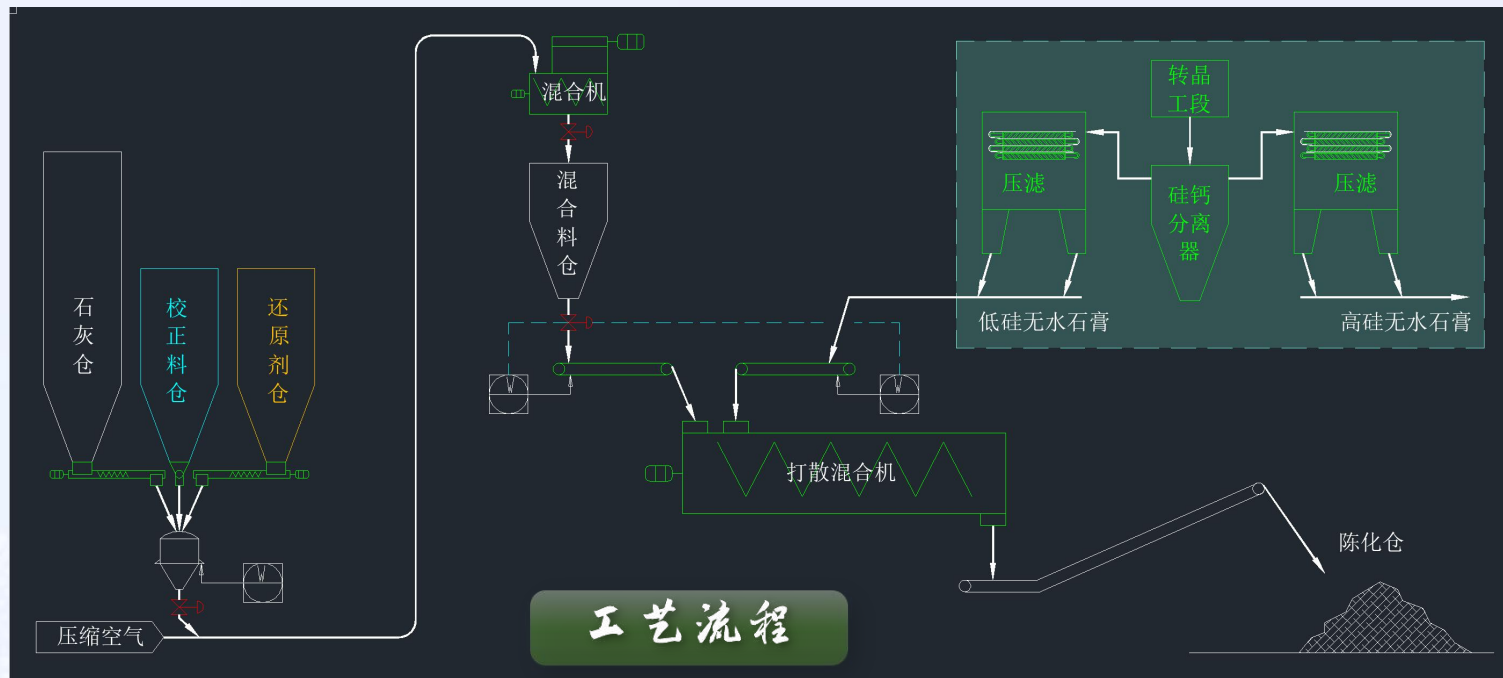
湿基配料制备生料 原料免烘干使用



无水磷石膏

湿基配料制备生料

及其优势



创新点

原料硅调控

——在无水石膏转晶过程进行“硅-钙”分离，按需要分别产出“高硅”&“低硅”磷石膏；避免应用中“二次配硅”。其中，合适硅含量的磷石膏用于分解制酸，较高（低）硅含量的磷石膏经加工用于填料或做无害化堆存。

湿基配料制备生料

——合适硅含量的无水石膏，与混合料按照比例经 高速打散混合机 混合后进入陈化仓（混合料含还原剂、激发剂、校正料）。陈化后经粉碎即为生料（3-5d、结晶水5-8%，附着水8-10%）。

转晶无水磷石膏分解制酸应用研究

应用研究结论



无水磷石膏
湿基配料制备生料
及其优势



节省投资10+%

1 无烘干装置

缩短流程，节省投资，原料免烘干使用。

2 无预处理装置

转晶无水石膏附着水18%，磷、氟含量低，无需经预处理可直接使用。



减少还原剂损失

焦炭的着火（点燃）温度450–650℃，而 CaSO_4 的还原温度在950℃以上。传统生料配料存在难以避免的烧损；采用湿基配料制备生料工艺，无水石膏水化中的胶凝作用使焦炭与石膏相互包裹形成微颗粒，
✓可以降低炭损 ~7.0%。



提高传质效率

湿基配料并经陈化后形成生料微颗粒，石膏-还原剂-校正料各组份之间相互包裹，
✓ 提高传质效率，还原反应速率提高23+%，
✓ 入转化 SO_2 浓度将达到 8.5%，
✓ 传质效率提升，降低烧成能耗 5.0+%。

转晶无水磷石膏为原料用于分解制酸

效益分析

投资效益

运营效益

01 投资效益

按“1468”工程估算

转晶无水磷石膏无需进行预处理和烘干，仅需建设陈化仓库及粉碎工段。

——项目处理二水磷石膏140万吨/a，以转晶无水磷石膏为原料时，原料工段可节省投资**1.15亿元**（按照投资12亿元，节省10%）。

建设项目	以二水石膏为原料	以转晶无水石膏为原料	节约投资
原料预处理工段（再浆、压榨）（万元）	10,000	--	10,000
石膏陈化、粉碎工段（万元）	--	6,000+2,000	-8,000
烘干工段（万元）	9,500		950
合计	19,500	8,000	11,500



02 运营效益

按“1468”工程估算

2,400 万元

熟料品质提升一个等级年增值费用（按照增值40元/吨估算）。

2,554 万元

年节约石膏预处理费用2600万元（1680+874）。

3,005 万元

每生产1吨熟料可以节约烘干煤耗约26公斤，年节约费用3005万元。

741 万元

还原效率提升30+%，节省烧成煤耗5.0%，年节约费用741万元。

546 万元

湿基配料工艺碳损降低 7%，年节能焦炭费用546 万元。

690 万元

系统设计产能提升10%，减少摊销 690万元（按投资10亿元计）。

9.937 万元/a

年增加收益 9.937 万元。

165 元/t 硫酸

产品吨成本下降 165+元。

项目		以二水磷石膏为原料	以转晶无水磷石膏为原料	年基数/a	计算单价/元	转晶无水磷石膏较二水磷石膏节省运营费用	
						年节省费用万元/a	折吨酸成本元/t硫酸
熟料价值 元/t		80.00	120	60 万吨	40	2,400.00	40.00
原料预处理	电耗（再浆、压榨） kwh/t	20.00	0	140 万吨（干基）	0.6	1,680.00	28.00
	装置折旧	874.00	0	11500 万元		874.00	14.57
原料烘干用煤（原料总水脱除消耗） kg/t		52.00	26.74	140 万吨（干基）	850	3,005.60	50.09
烧成用煤（原料还原效率高，降低煤耗5%） kg/t		260.00	247	60 万吨	950	741.00	12.35
焦炭消耗（转晶无水C/S=0.65） kg/t		130.00	120.9	60 万吨	1000	546.00	9.10
系统设计产能提升10%，减少摊销（投资按10亿元计）		7,600.00	6,909.09	60 万吨		690.91	11.52
合计						9,937.51	165.63

以转晶无水磷石膏为原料具有明显优势

优质、好用 01

- ① 总磷 < 0.15%， C_3S 高；氟 < 0.1%，易烧成；
——熟料质量稳定。
- ② 湿基配料制备生料，一是，免烘干使用，缩短流程，节省投资；二是物料相互包裹，提升传质效率。——实现降损、提效目的。

节省投资10+% 03

湿基配料工艺制备生料，无需建设原料预处理和烘干工段。
——缩短流程，降低投资。



02 熟料质量达到525#

原料P、F含量低，熟料矿化稳定、易烧成，而且煅烧过程中生成更多的 C_3S ，熟料强度提升达525#要求，有效地提升熟料附加值和市场竞争力。

04 综合节能 5+%

- ① 转晶无水磷石膏还原效率较二水石膏提升30+%（实验数据），烧成煤下降5+%；
- ② 湿基配料工艺降低焦碳损耗 7+%。

吨酸成本降165元

- ① 熟料质量提升增加收益；
- ② 系统产能提高10.0%；
- ③ 石膏还原效率较二水石膏提升30+%，烧成煤下降5+%；
- ④ 湿基配料降低焦碳损耗 7+%。

03

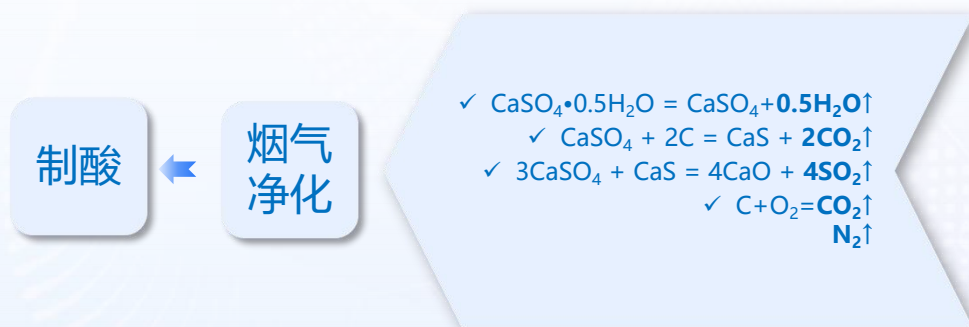
窑气双流法 无水磷石膏制酸 工艺



窑气双流工艺的提出

1~3代技术•烟气合并处理

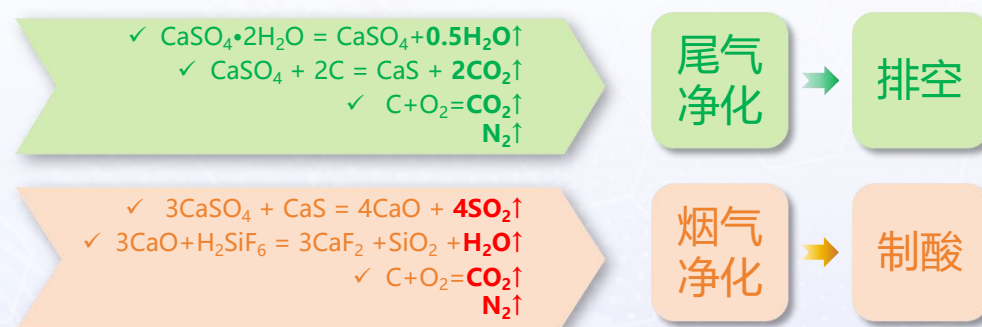
- ◆ 烟气量大，SO₂ 浓度低，净化及制酸系统投资大，效能低；
- ◆ 烟气含SO₂且湿度大，热利用不充分，综合能耗高；
- ◆ 稀酸产率较高；
——运行费用高！



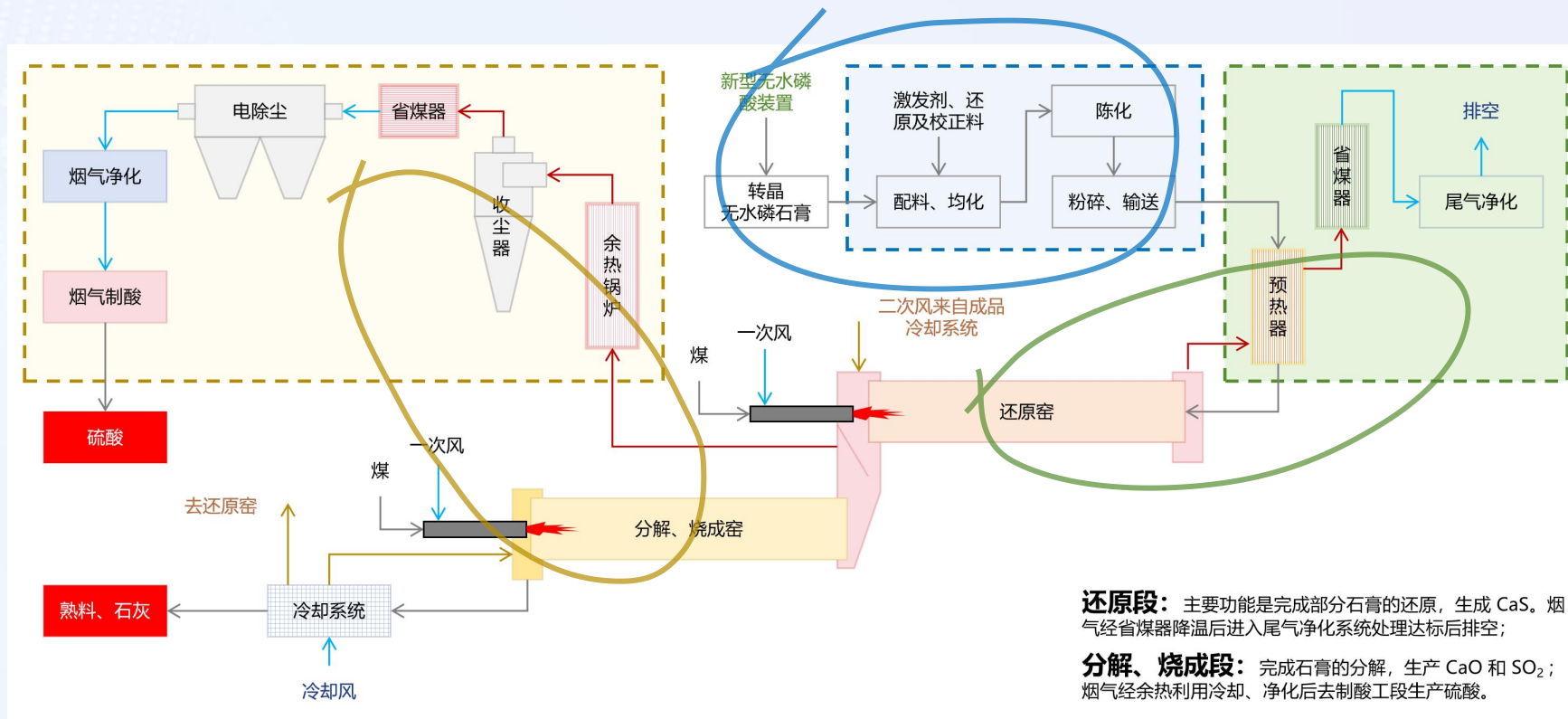
Vs

窑气双流工艺•烟气分流处理和利用

- **还原段：**尾气处理。
 - ✓ 还原段尾气送烟气制酸工段尾气系统处理达标排放；
 - ✓ 尾气不含SO₂，余热可充分回收利用。
- **分解、烧成段：**用于制酸。
 - ✓ SO₂浓度提高，降低系统投资；
 - ✓ 高SO₂烟气湿度低，热能可充分回收利用；
 - ✓ 降低稀酸产率。



工艺流程概述



原料工段

- ✓ 基于无水磷酸工艺 **硅调控** 技术，副产出优质“**低硅**”无水磷石膏原料，创新采用“**湿基配料制备生料**”工艺，实现磷石膏免烘干利用。

还原工段

- ✓ 在较低的温度条件下，生料完成原料脱水及将部分磷石膏还原为 CaS ；
- ✓ **高湿窑气**经换热后，处理达标直接排放。

分解、烧成工段

- ✓ 在较高的温度条件下，完成分解、烧成；
- ✓ **低湿高硫窑气**露点低，经充分热利用并净化后送制酸工段制酸；
- ✓ 熟料冷却热风做二次风和用于辅料烘干。

还原段：主要功能是完成部分石膏的还原，生成 CaS 。烟气经省煤器降温后进入尾气净化系统处理达标后排放；

分解、烧成段：完成石膏的分解，生产 CaO 和 SO_2 ；烟气经余热利用冷却、净化后去制酸工段生产硫酸。

流程摘要：采用中空回转窑还原、分解及烧成，两步所产生的窑气进行分流处理和利用。

主要创新点

1

原料创新

- ✓ 基于转晶无水磷石膏为原料，创新提出“**湿基配料**”制备生料工艺，实现原料免烘干利用，缩短流程，有效降低项目投资；
- ✓ 还原速率提高**30+%**，系统效能大幅提高；
- ✓ 主要有害杂质含量降低，产品质量提升。

2

窑气分流

- ✓ 还原、分解及烧成两段式中空转窑，利于煅烧气氛、温度的精准控制；
- ✓ “高湿”、“高硫”尾气分流处理和应用。系统优化后节省投资，余热利用更充分，提高装置的效能和兼容性。

优势一 以转晶无水磷石膏为原料，提质降本

优质、好用 01

- ① 总磷 < 0.15%， C_3S 高；氟 < 0.1%，易烧成；
——熟料质量稳定。
- ② 湿基配料制备生料，一是，免烘干使用，缩短流程，节省投资；二是物料相互包裹，提升传质效率。——实现降损、提效目的。

节省投资10+% 03

湿基配料工艺制备生料，无需建设原料预处理和烘干工段；
——缩短流程，降低投资。



02 熟料质量达到525#

原料P、F含量低，熟料矿化稳定、易烧成，而且煅烧过程中生成更多的 C_3S ，熟料强度提升达525#要求，有效地提升熟料附加值和市场竞争力。

04 综合节能 5+%

- ① 转晶无水磷石膏还原效率较二水石膏提升30+%（实验数据），烧成煤下降5+%；
- ② 湿基配料工艺降低焦碳损耗 7+%。

吨酸成本降165元

- ① 熟料质量提升增加收益；
- ② 系统产能提高10.0%；
- ③ 石膏还原效率较二水石膏提升30+%，烧成煤下降5+%；
- ④ 湿基配料降低焦碳损耗 7+%。

优势二 还原、分解尾气分流，有效提高系统效能

节省投资12+%

- ① 减少进入制酸系统的气量；
- ② 还原窑控制温度更低。

——还原、分解烧成窑工艺参数可优化减小；
投资下降 **1.5亿元**，系统效率提升。

热效率更高

还原段尾气湿度大但不含SO₂；分解烧成段烟气含湿量低。——大幅降低排烟温度，热利用更充分。按1468项目进行热平衡，可副产蒸汽 **0.5+t/t酸**。

增强系统兼容性

转化前烟气SO₂浓度达到 **10.5+%**，制酸系统可兼容硫磺（硫铁矿）制酸使用，增强装置对市场适应能力。

操控性更好

分流工艺便于对还原、分解及烧成两段温度、气氛分别进行精准控制，可操作性更好。

吨酸成本降 99元

- ① 副产蒸汽 **0.5 t/t**，酸单耗下降 **80元/t**（0.5t/t酸*160元/t）；
- ② 中空窑结构优化、制酸系统优化降低投资 **1.5亿元**，吨酸摊销降低 **19元/t**。

回顾

转晶无水磷石膏
&
窑气双流

4项工艺指标优化
1项经济指标提升

01 节省投资22+%，提升投资效益

- 原料品质优，缩短流程：无需建设和运营预处理工段；“湿基配料”制备生料，缩短流程，原料免烘干使用；
- 烧成、制酸系统优化，降低投资。

02 熟料质量525#，附加值提高

- 磷含量低，煅烧过程生成更多的硅酸三钙 C_3S ，熟料早期强度提升，使熟料早期强度提升达到525#；
- 氟含量低，熟料易烧成、质量和性能更稳定。

03 系统效能提升

- 高硫烟气露点更高，余热彻底回收利用，副产蒸汽 0.5+t/t酸，大幅提高系统热利用效率；
- 烟气 SO_2 浓度达到10.5+%，降低制酸系统投资，更兼容硫铁矿（硫磺）制酸，实现“一机两用”，大幅提高系统效能。

04 操控性好，系统运行更稳定

- 窑气分流可操作性好；
- 煅烧过程低熔点矿物量低，避免窑系统结圈风险，提高运行稳定性；
- 减轻系统腐蚀，降低设备维修保养费用。

05 成本下降264+元/t，经济效益显著

- 以转晶无水磷石膏为原料，吨酸成本下降 165元/t；
- 回收蒸汽 80元/t (0.5t/t酸*160元/t)；
- 中空窑结构优化、制酸系统优化降低投资1.5亿元，吨酸摊销降低19元/t。

结语

以转晶无水磷石膏为原料 提质降本

- ◆ 原料无需预处理，免烘干使用，节省投资；
- ◆ 总水含量低，综合能耗下降；
- ◆ 熟料质量合格达到525#，产品附加值提升；
- ◆ 还原效率提升，烧成及还原消耗下降。

吨硫酸成本下降 165 元



窑气双流法工艺 能效提升

- 制酸、烧成系统优化，降低投资；
- 能效高，热能充分利用；
- 制酸系统兼容性提升，市场适应能力增强。

吨硫酸成本下降 99 元

264 元/t 硫酸

转晶无水磷石膏贡献 165元；窑气分流贡献 99元

“料定乾坤”

以转晶无水磷石膏为原料



“革故鼎新”

窑气双流法无水磷石膏制酸工艺

专利申请号: 2026105512901

工艺耦合协同增效

以优质磷石膏为基础
畅通新工艺推广应用路径
赋能传统工艺新生

一是分解制酸装置以转晶无水磷石膏为原料:

1. 创新采用 **湿基配料制备生料** 工艺, 有效 **缩短流程、减少投资、降低成本、提质增效**;
 2. 还原速率提高, 烟气SO₂浓度达到**10.5%**, 中空窑及烟气制酸系统可通过优化降低投资;
 3. 熟料质量得到保证, 产品附加值提升。
- 二是**工艺耦合构建了协同增效体系**。

创新突破产业瓶颈

“窑气双流”法创新实现
尾气分流
大幅提升装置效能

物料分步反应产生的“高湿”、“高硫”尾气分流, 提高装置的效能和兼容性。

1. 降低制酸装置投资;
2. 尾气SO₂浓度达到**10.5%**, 制酸装置效能大幅提升, 投资下降, 并可适配硫铁矿(硫磺)制酸, 实现系统“**一机两用**”, 增强系统灵活性;
3. 制酸烟气含湿量低, 便于彻底进行余热回收利用, 大幅提高系统热效。

传统工艺焕发新生

“以渣换硫”, 降低硫资源进口依赖度
促进磷化工供应链安全

窑气双流工艺创新突破, 新型湿法磷酸工艺加持, 磷石膏分解制硫酸工艺将焕发新生。

我国硫资源相对匮乏, 近70%依赖进口, 国际市场的价格波动和供应链风险直接威胁到军工、电子、新能源、农业等战略产业的安全。

磷石膏分解制硫酸实现硫资源的循环利用, 对于促进磷化工绿色可持续发展, 保障国家战略资源供应链安全具有十分重要的意义。

04

贵州
立方微晶科技
有限公司



基本情况



转化平台

汇聚磷化工资深人才，整合科研院所及装备制造等资源，打造硫磷化工创新技术转化平台。

核心技术

- ✓ 二水/半水-无水法新型湿法磷酸工艺技术
- ✓ 窑气双流法无水磷石膏制酸工艺技术

主要业务

- ✓ 磷石膏源头减排、提质 技术推广；
- ✓ 以转晶无水磷石膏为原料，围绕 填料、分解制酸等领域 的 低碳、高值化利用 贡献“微晶方案”。

企业文化



愿 景：

源头做好磷石膏 低碳高值变资源

价 值 观：

创造 分享 共赢

Thank you for watching

感谢您的聆听

欢迎行业专家、同仁垂询、交流

胡兆平 150 2033 9638

陈爱中 138 8856 9039