

我国磷石膏利用新途径的分析

王辛龙, 张志业, 杨秀山, 钟本和
(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要: 在分析我国近年磷石膏利用现状的基础上, 提出磷石膏制酸是磷石膏规模化利用的途径。通过对我国磷石膏制酸专利的综述, 提出了硫磺还原磷石膏制酸的新途径, 最后详细比较了硫磺还原相比焦炭还原制硫酸的技术优势。

关键词: 磷石膏; 资源化; 循环经济; 硫磺还原; 新途径
中图分类号: TQ09 **文献标识码:** A

文章编号: 0253-4320(2011)05-0001-03

Analysis on new approaches for utilization of phosphogypsum in China

WANG Xin-long, ZHANG Zhi-ye, YANG Xiu-shan, ZHONG Ben-he
(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Based on the analysis of the current situation of comprehensive utilization of phosphogypsum (PG) in recent years, sulfuric acid production from PG is considered as the approach for utilizing PG in a large scale. The Chinese patents about the sulfuric acid production from PG are reviewed. The new process of the production of sulfuric acid by reducing PG with sulfur is put forward. The technical advantages of the processes reduced by sulfur and coke are compared in detail. The results suggest that the former process has more promising application in the production of sulfuric acid for PG.

Key words: phosphogypsum; resource recovery; recycling economy; sulfur reduction; new approaches

1 产出和利用情况

磷作为农作物生长的三大必需元素之一, 对农业的发展和粮食的增产以及保证人民生活水平提高等具有重大的作用。自“料浆法”磷铵在全国大面积推广后, 全国产量剧增, 已从进口肥料大国变为出口肥料大国。但生产过程中产生了大量的磷石膏废渣, 由于其中含有磷和氟等杂质, 因此磷石膏的大量堆存严重影响和威胁各地区的生态环境, 贵州等地区已出现如磷石膏渣场溃坝, 地表、地下水污染等事件, 国家环保总局甚至将磷石膏列入危险固体废弃物; 再加上国内磷石膏的累计堆存量已超过 2.5 亿 t, “储”大于“用”的局面使现有磷化工企业要发展已难以找到堆场, 因此磷石膏已成为制约磷化工发展的瓶颈, 也是环境保护面临的重大难题, 对其大规模的处理和开发利用已刻不容缓^[1-3]。

目前我国累计堆存的磷石膏占地约 3.5 万亩 (1 亩 = 0.0667 公顷), 仍以每年约 5 500 万 ~ 6 500 万 t 的速度增长, 而年利用率不足当年产量的 20%, 主要是用作水泥缓凝剂、纸面石膏板等低价值的建材产品^[4-5]。由于受磷石膏杂质高、煅烧能量高的影响, 磷石膏生产的石膏板、砖、砌块产品质量不稳定, 且强度低, 耐水性差, 加之建材产品运距和电厂

脱硫石膏 (年产量比磷石膏稍少, 其杂质远低于磷石膏) 的影响, 磷石膏建材产品还在进一步萎缩; 而化学法利用磷石膏 (包括鲁北化工磷石膏制酸联产水泥) 虽在技术上可行, 但经济上过不了关, 还没有成为磷石膏资源化技术应用的主流。

2 综合利用研究进展

为了有效缓解磷石膏对环境的压力, 更好利用磷石膏, 研究者们为此已作了大量工作。我国从 20 世纪 50 年代开始石膏分解制硫酸联产水泥的研究工作, 但由于分解温度高、关键设备问题长期没有得到有效解决, 至今难以推广应用。20 世纪 80 年代, 云天化集团下属企业三环化工股份有限公司 (原云南磷肥厂) 采用干法中空窑技术建设了 1 套年产 10 万 t 磷石膏制硫酸联产水泥原料装置, 但该装置自 1987 年投料试车以来, 由于回转窑能耗太高, 经济上不合理, 一直未能投产。针对目前磷石膏分解技术存在技术落后、能耗高、磷石膏分解率低、烟气 SO₂ 浓度低、水泥熟料质量不稳定等技术问题, 国内多家单位申请专利解决磷石膏制酸的问题, 分述如下:

(1) 鲁北化工总厂专利 CN 10400009^[6] 提出了一种由石膏生产硫酸的方法, 半水石膏 (二水石膏

收稿日期: 2011-02-09; 修回日期: 2011-03-21

作者简介: 王辛龙 (1974-), 男, 副教授, wangxl@scu.edu.cn; 钟本和 (1937-), 教授, 研究方向为磷化工, 通讯联系人, 028-85406702, zhongbenhe@163.com。

一次烘至含水质量分数为 4.0% ~ 6.0%) 89.5% ~ 95.0%, 再加焦炭 5.0% ~ 7.5%, 其他添加剂 0 ~ 4.5%, 混合粉磨后送入窑内煅烧。窑气经净化以 4.5% ~ 6.0% (体积分数) 的二氧化碳, 28 ~ 35℃ 的温度进入转化器, 按已有接触法制硫酸。该发明已应用于鲁北的磷石膏制酸装置, 一直运转至今, 该法克服了以前煅烧工艺耗能高、投资大、对原料成分要求苛刻等缺点。但其磷石膏分解仍在回转窑中进行, 分解温度仍然在 1 200℃ 以上, 烟气 SO₂ 浓度低, 同时燃煤产生的 CO₂ 带来了二次污染。

(2) 南京化工大学专利 CN 1161943A^[7] 也公开了磷石膏制水泥和硫酸生产工艺, 即将磷石膏成球中空窑煅烧工艺和立筒预热器窑及窑外分解窑的优点结合起来, 在工艺中增加了成球系统和料球烘干机。该工艺使磷石膏的脱硫率增加 10%, 降低热耗 1 656 kJ/kg, 回转窑的气氛控制要求低, 生产过程稳定, 产品质量高, 可实现大规模生产。但磷石膏分解温度高达 1 300℃, 其高能耗限制其难以应用于生产实践。

(3) 鸿升化工有限公司专利 CN 1724338A^[8] 也提出了一种以磷石膏为原料生产工业硫酸的方法。该方法将磷石膏及占磷石膏质量 20% 的燃烧还原碳混合加入到 1 000 ~ 1 200℃ 的沸腾炉中煅烧, 得到含二氧化硫的炉气经过除尘、降温、二转二吸工艺合成工业硫酸。该工艺存在沸腾炉分解效率较低、二氧化碳气体排放等问题, 至今仍未付诸于工业实践。

(4) 昆明理工大学专利 CN 1884048A^[9] 提出了一种用高硫煤还原分解磷石膏的方法。该发明专利采用硫质量分数 ≥ 3% 的高硫煤还原分解磷石膏, 产出 SO₂ 体积分数 ≥ 15% 的炉气, CaO 质量分数 ≥ 70%, 可生产 425 以上标号合格的水泥原料, 磷石膏分解率 ≥ 95%, 脱硫率 ≥ 90%。在此基础上, 申请者又改用高硫煤及煤矸石配成复合还原剂来进一步提高磷石膏分解率和降低反应温度。从实施专利的情况看, 该专利要获得 90% 以上的磷石膏分解率及高浓度的 SO₂ 烟气, 温度仍达到 1 200℃ 以上, 同时并不能减排高硫煤燃烧过程中的二氧化碳气体排放问题, 因而至今为止仍未付诸于工业实践。

(5) 李光明的专利 CN 1948131A^[10] 提出了一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法。发明利用湿法磷酸生产所得废渣磷石膏制取水泥硫酸, 具体是指利用磷石膏制酸系统出回转窑的低浓度 SO₂ 气体, 该窑气经洗涤、净化、干燥后, 与硫磺制

酸系统的高浓度 SO₂ 气体结合, 配成体积分数为 8% ~ 9% 的 SO₂ 气体, 采用二转二吸制酸流程制硫酸, 同时磷石膏在回转窑中烧成为水泥熟料, 经研磨配料制成水泥。该专利所提到的硫磺不是直接同磷石膏反应, 而是将硫磺燃烧直接生成的高浓度 SO₂ 气体补充到窑气尾气中以提高窑气的 SO₂ 浓度, 以利于提高转化成硫酸的效率。该技术无法从根本上解决磷石膏煅烧过程存在的分解率低、能耗高、水泥质量差等固有缺陷问题。

(6) 贵州大学专利 CN 101003422A^[11] 也提出了一种用磷石膏生产硫酸和水泥的新方法。该方法是将磷石膏与富含二氧化硅、三氧化铝、氧化铁的原料及煤按一定配比配料混匀粉磨后, 加水制成块状物, 然后采用隧道窑、轮窑、倒焰窑等块状烧结窑炉中进行焙烧, 得到的烧结料经过破碎粉磨包装即为水泥。窑炉产生的含 SO₂ 的尾气用来生产硫酸, 但窑炉尾气 SO₂ 浓度不高, 生产成本难以保证。

(7) 云南民族大学专利 CN 101186281A^[12] 公开了一种磷石膏制硫酸过程中降低磷石膏分解温度的方法。该方法是在磷石膏制硫酸联产水泥熟料的过程中, 用煤作还原剂的前提下, 加入复合型催化剂 (氧化铁、二氧化硅、氯化钠、三氧化二铝、三氧化二铁比例复配) 可降低磷石膏的分解温度至 700 ~ 750℃, 降低磷石膏分解温度 250 ~ 300℃, 达到降低能耗, 降低处理固体废物的成本的目的, 同时生成钙的化合物和二氧化硫。二氧化硫可直接用作制酸原料气, 化合物可直接用作优质水泥熟料。可在该专利的实例中发现复合型催化剂的用量达到磷石膏处理量的 2.5%, 一次处理后将全部进入石膏的残渣, 不能回收利用, 且复合催化剂的生产成本是否能够在工业化装置过关难以确定。在此基础上, 昆明理工大学专利 CN 101357773A^[13] 提出用粉煤灰、煤矸石来代替部分高硫煤, 并用气体还原剂 (如 CO、H₂S) 来代替上例中的复合催化剂来分解磷石膏, 该反应同样要控制双气氛反应, 以降低磷石膏分解温度和保证高脱硫率, 事实上反应的操作空间较小, 在降低反应温度的同时, 很难得到较高的磷石膏分解率和 SO₂ 脱除率。

(8) 南昌工业技术研究院张智新^[14] 提出低温分解法无需矾触媒利用石膏制硫酸新技术。其基本思想是以石膏 (包括磷石膏或其他副产石膏)、二氧化碳为原料, 采取较低的温度, 通过碳酸铵复分解反应生成碳酸钙和硫酸铵, 再将硫酸铵通过氧化铁转化为硫酸铁, 再通过硫酸铁热分解产生 SO₂ 气体及

氧化铁,SO₂去生产硫酸。这种方法虽如自己所说比传统磷石膏制硫酸工艺低1 000℃以上分解磷石膏,但工艺过程涉及多步液相复分解反应及固相反应,分解过程及浓缩过程能耗可想而知。再者要将硫酸铁中的硫彻底去除并非易事。因此从这个意义上来说,该种工艺的工业可行性值得怀疑,目前仍处于实验室开发阶段,尚未工程化。

3 新利用途径分析

磷石膏中的主要成分为硫酸钙,通过热力学计算,磷石膏发生分解的反应起始温度为1 700℃,采用焦炭还原分解磷石膏的理论分解温度为823℃,采用CO还原分解磷石膏的温度为881℃,要达到99%的磷石膏分解率,工业上通常操作温度要比实际计算理论温度高约500℃,发生反应所需的最佳温度约为1 350~1 400℃,这可以从上述的专利数据得到佐证,因此,如何降低能耗是磷石膏制酸技术能否工业化的核心问题,而降低能耗的途径除了对热能综合利用外,降低磷石膏的分解温度是一个关键。如果分解炉温度高于1 200℃,分解炉的材质选用及操作均很困难,所以磷石膏的分解温度控制在1200℃以下才具有实际意义。

采用单质硫来还原分解磷石膏的理论起始温度为721℃,在1 150℃磷石膏的转化率达到99.12%,产生SO₂体积分数高达12%,可满足硫酸

工业二转二吸的要求;脱硫渣中CaO含量达到了75.70%(质量分数),可代替水泥生料中掺入石灰石总量的80.33%(质量分数),从而解决了石灰石煅烧中大量CO₂排放的问题。因此以硫磺分解磷石膏将获得较低的分解温度,可大大降低制酸过程能耗,具有广泛的应用前景。

2009年我国磷酸(P₂O₅)产量为960万t左右,副产磷石膏量约为5 500万t。随着我国磷矿的贫化和其中杂质含量的升高,磷酸生产副产的磷石膏还将进一步加大。通过新技术的应用,可以实现磷酸生产中的硫资源循环利用。1套30万t/a磷酸(P₂O₅)生产装置每年可以节约硫酸(93%)60万t。按目前我国湿法磷酸1 000万t的产量计,用其副产磷石膏的一半量来制硫酸,即可代替目前外购硫磺的现状,从而降低我国磷肥行业的能耗结构。

硫磺还原分解磷石膏新技术把磷化工的固体废渣——磷石膏转化为硫酸和氧化钙渣,硫酸返回系统用于磷矿的分解来萃取磷酸,从而实现了硫资源的循环利用,而氧化钙可直接用于水泥熟料或其他高附加钙值产品的生产,以减少水泥对石灰石矿的开采和煅烧石灰石过程二氧化碳的排放,亦可拓展石膏钙值产品的应用范围,进一步降低磷石膏制酸的生产成本。以处理相同的100万t磷石膏为例,硫磺还原新工艺与传统的碳还原磷石膏制酸相比,结果如表1所示。

表1 磷石膏制酸新途径的技术优势

	焦炭还原磷石膏	硫磺还原磷石膏
脱硫原料	焦炭	硫磺+部分粉煤
分解温度/℃	1350~1450	1050~1150
气相SO ₂ 体积分数/%	5.50~6.00	12.00~13.50
脱硫过程	氧化还原在同一分解炉或窑中进行,操作弹性小	氧化还原两段操作,操作弹性大
硫酸生产	一转一吸,SO ₂ 转化率及吸收率均低于99%,尾气SO ₂ 需中和达标	二转二吸,SO ₂ 转化率及吸收率均大于99.5%,尾气SO ₂ 排放量小,可直接达标排放
磷石膏适用对象	国内大多不能直接利用,必须掺天然石膏或其他	可直接利用各地石膏(磷石膏、脱硫石膏、天然石膏、柠檬酸石膏、电石膏、盐石膏),适合国情
钙的利用情况	生产的水泥标号低,且不稳定	只生成水泥熟料原料,代替部分石灰石和黏土,或作为轻质碳酸钙、饲钙、电厂脱硫等材料生产原料
节能减排(处理100万t石膏)	消耗标煤量:30万t CO ₂ 排放量:99万t	消耗标煤量:16万t CO ₂ 排放量:53万t

由表1可以看出,硫磺分解磷石膏制酸新工艺,每年可多回收硫酸(93%)1万t,减排二氧化碳量约46万t,生成的氧化钙残渣代替石灰石用于水泥或

其他高附加钙值产品生产可减排二氧化碳量约20万t,2项合计减排约66万t。

(下转第5页)

汽油相比,甲醇汽油生产成本低廉,每吨车用乙醇的综合成本最少为8 000元,同时,每生产1 t车用乙醇汽油,国家财政补贴生产企业1 880元,生产成本较高;醇油替代比为1.65:1,按目前甲醇和汽油的零售价看(93#汽油零售价8 000元/t,甲醇平均2 700元/t),经济性是非常明显的。

1.3 盘活甲醇产能,推动煤化工产业发展

2010年全年甲醇总产能达到3 500万t/a,产量为1 574.3万t,有一半产能过剩。据了解,2010年底,国内原计划投产的甲醇在建项目共有25个,新增产能合计861万t/a,意味着2011年全国甲醇产能将超过4 300万t/a,产能的增加量已远远大于消费需求的增加量。另外,我国还有25个拟建或处于规划阶段的甲醇项目,产能合计2 440万t/a,新建、在建装置的不断投产,将进一步加剧国内甲醇产能过剩的局面。这不仅意味着大量的投资被闲置,而且可能会影响到数万人的就业和社会稳定,制约相关行业的发展。

在国内推广应用甲醇燃料,不仅可以解决甲醇生产企业当前困难,盘活闲置装置,而且还可以带动相关产业发展。

2 加快推进甲醇燃料发展条件基本成熟

2.1 国家产业政策的支持

近几年,我国甲醇燃料产业发展迅速,产能持续扩张,国家有关部委出台了一系列相关文件,扶持甲醇燃料的推广应用。国内企业对甲醇汽油产业的关注越来越密切,“十二五”期间甲醇燃料产业的及相关领域必将成为热点问题。

2007年12月,国家发改委首次将“醇醚燃料生产”列入国家产业政策鼓励类项目。《车用燃料甲醇》和《车用甲醇汽油(M85)》已于2009年4月、5月相继颁布并分别于11月、12月实施。

2010年12月,工业和信息化部近日组织召开甲醇汽车试点工作座谈会,就在上海、陕西、山西试点推广高比例甲醇汽油(M85、M100)等事宜进行讨论和部署。这是国家层面首次主导开展甲醇汽油推广试点工作,标志着甲醇汽油推广应用被正式纳入国家战略,甲醇汽油推广工作将因此提速^[10]。

备受业界关注的《车用M15甲醇汽油》国家标准,已经通过专家评审,正式上报国家标准委,2011年上半年有望发布实施。这表明,甲醇汽油推广工作

(上接第3页)

4 结语

(1)开发磷石膏分解制硫酸的节能减排新工艺势在必行,为当前解决制约磷化工行业发展瓶颈所急需。

(2)降低磷石膏分解温度、提高烟气中二氧化硫含量和拓展磷石膏中钙资源利用途径是磷石膏制酸工艺节能增效的关键。

(3)硫磺分解磷石膏制酸新途径,可降低磷石膏分解温度、提高烟气中二氧化硫含量,和扩展磷石膏中钙资源利用范围,能够降低目前磷石膏制酸过程成本,是磷石膏制酸技术未来的发展趋势,产业化后有望在未来磷石膏利用上形成大量消纳和规模化利用。

参考文献

- [1] 马林转,宁平,杨月红,等.磷石膏的综合利用与应重视的问题[J].磷肥与复肥,2007,22(1):54-55.
- [2] 杨兆娟,向兰.磷石膏综合利用现状评述[J].无机盐工业,2007,39(1):8-10.
- [3] 纪罗军,陈强.我国磷石膏资源化利用现状及发展前景综述

(上)[J].硫磷设计与粉体工程,2006,(5):5-9.

- [4] 李玉山,李万和.以磷石膏为原料利用流态化煅烧技术制建筑石膏粉[C]//全国磷肥、硫酸行业第十六届年会.北京:中国磷肥工业协会,2008:275-285.
- [5] 李秉政,刘卫平,王晓华.磷石膏制烧结砖的试验研究及工业化应用[J].磷肥与复肥,2003,18(5):53-55.
- [6] 鲁北化工总厂.一种由石膏生产硫酸的方法:CN:10400009A[P].1990-02-28.
- [7] 南京化工大学.磷石膏制水泥和硫酸的生产工艺:CN,1161943A[P].1997-10-15.
- [8] 昆明理工大学.一种用高硫煤还原分解磷石膏的方法:CN,1884048A[P].2006-12-27.
- [9] 什邡市鸿升化工有限公司.以磷石膏为原料生产工业硫酸的方法:CN,1724338A[P].2006-01-25.
- [10] 李光明.一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法:CN,1948131A[P].2007-04-18.
- [11] 贵州大学.一种用磷石膏生产硫酸和水泥的新方法:CN,101003422A[P].2007-07-25.
- [12] 云南民族大学.一种磷石膏制硫酸过程中降低磷石膏分解温度的方法:CN,101186281A[P].2008-05-28.
- [13] 昆明理工大学.一种降低磷石膏分解温度的方法:CN,101357773A[P].2009-02-04.
- [14] 张智新.石膏转化分解法生产硫酸:CN,101531346A[P].2009-09-16. ■