

doi:10.11835/j.issn.1674-4764.2013.S2.042

# 磷石膏分解制备硫化钙的试验分析

郑绍聪<sup>1</sup>, 宁平<sup>2</sup>, 成飞翔<sup>1</sup>, 贺池先<sup>1</sup>

(1. 曲靖师范学院 化学化工学院, 曲靖 655011; 2. 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘要:**在 N<sub>2</sub> 气氛下进行磷石膏还原分解制备硫化钙的研究, 选择粒度分析仪测定原料粒径大小, XRD 和扫描电镜表征原料和分解物固相特征。考察了原料摩尔配比、反应温度、反应时间和反应气氛等对磷石膏还原分解制备硫化钙的影响。结果表明:在 N<sub>2</sub> 气氛下, 通过无烟煤过量形成充分的还原性气氛, 磷石膏中硫酸钙被 C 或 CO 还原生成硫化钙。最佳的反应条件: 无烟煤: 磷石膏(C:S)=2.4:1; 反应最佳温度 900~1 000 °C; 反应时间 2 h, 磷石膏转化率可达 97.60%。

**关键词:**磷石膏; 无烟煤; 热分解; 硫化钙

**中图分类号:**X705 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-4764(2013)S2-0160-04

## Experimental Study of Preparation of Calcium Sulfide from Thermal Decomposition of Phosphogypsum

Zheng Shaocong<sup>1</sup>, Ning Ping<sup>2</sup>, Cheng Feixiang<sup>1</sup>, He Chixian<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qujing Normal University, Qujing 655011, P. R. China;

2. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China)

**Abstract:** In this paper, it was carried out for reduction decomposition of phosphogypsum to calcium sulfide under N<sub>2</sub> atmosphere. The size of phosphogypsum was measured by Nano-ZS90 Zetasizer. Scanning electron microscopy and XRD-ray diffraction were used to analyze the raw-material and decomposition solid production. These conditions were also studied on a carbon to CaSO<sub>4</sub> molar ratio, reaction temperature, reaction time, and reaction atmosphere in the N<sub>2</sub> atmosphere. The results showed that the optimal conditions for production of CaS are found to be a carbon to CaSO<sub>4</sub> molar ratio of 2.4 to 1, a temperature of 900~1000 °C, a reaction time of 2 h, and reductive atmosphere. Under these conditions the conversion rate of CaS from phosphogypsum amount to no less than 97.60%.

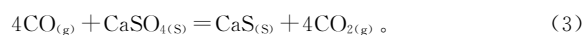
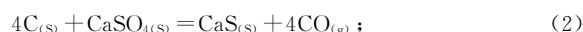
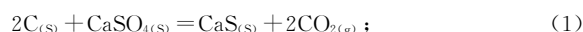
**Key words:** phosphogypsum; anthracite; thermal decomposition; calcium sulfide

磷石膏是湿法磷酸生产过程中磷矿与硫酸反应生成的工业废渣, 每生产 1 t 磷酸约产生 4~5 t 磷石膏<sup>[1-2]</sup>。磷石膏的主要成分 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 硫含量大于 20%, CaO 含量达到 40% 以上, 是一种优质的硫和钙资源<sup>[3]</sup>。2010 年中国国际磷石膏堆放及综合利用技术开发与推广研讨会在北京召开, 关于磷石膏热分解研究仍是磷石膏应用研究的热点问题之一。四川大学开展以硫为还原剂分解磷石膏制取高浓度 SO<sub>2</sub> 的研究<sup>[4]</sup>, 与传统煤为还原剂研究成果相比, 磷石膏分解温度更低, SO<sub>2</sub> 体积浓度 ≥ 12%; 昆明理工大学开展高硫煤还原磷石膏制 SO<sub>2</sub> 联产水泥熟料的研究, 提高了分解尾气 SO<sub>2</sub> 浓度, 并进行中试研究<sup>[5]</sup>; 刘少文, 郑敏, Peter Lewis Silveston 等<sup>[6-10]</sup> 进行磷石膏热分解的研究, 为磷石膏热分解技术提供了可供参考实验数据。然而, 上述研究工作仍停留在实验室和理论阶段<sup>[11-12]</sup>, 磷石膏工程化应用研究还有待继续。总之, 从磷石膏中回收硫和钙资源<sup>[13-14]</sup>, 无论对环境保护或资源回收利用, 还是为了磷肥工业的可持续发展均具有重要的意义。

采用磷石膏制硫酸联产水泥熟料技术研发, 实现了磷石膏中硫钙资源的循环利用。国内最早实现磷石膏制硫酸联产水泥原料技术的单位是山东鲁北集团<sup>[15]</sup>, 由于磷石膏中 CaSO<sub>4</sub> 含量变化大, 杂质多而杂, 工艺条件难以稳定控制, SO<sub>2</sub> 转化率低、能耗高等缺点<sup>[16]</sup>, 使得该技术推广较为困难。本文拟进行无烟煤还原磷石膏制备 CaS, 再通过 CaS 反应制备硫化氢和钙盐, 实现磷石膏资源的综合利用。

### 1 实验原理

根据磷石膏还原分解制备硫化钙的研究思路<sup>[8]</sup>, 磷石膏可能发生的化学反应式如下



根据物料守恒原理, 1 mol CaSO<sub>4</sub> 对应生成 1 mol CaS, 所以磷石膏还原制备硫化钙的转化率 X 可按下式计算

收稿日期: 2013-09-30

作者简介: 郑绍聪, 男, 博士, 主要从事环境工程研究, (E-mail) zhscong2008@sina.com。

$$X = \frac{M}{M_0} \times 100\%, \quad (4)$$

$M$  是磷石膏还原后硫化钙成品的摩尔量, mol;  $M_0$  是参与反应的磷石膏中硫酸钙的摩尔量。磷石膏还原制硫化钙研究以转化率作为主要指标, 同时考虑摩尔配比、反应温度和反应时间等影响因素。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验仪器

中美合资合肥科晶材料技术有限公司生产 GSL1600X

高温管式炉; 德国马尔文仪器有限公司 Nano-ZS90 激光衍射粒度分析仪; 北京光学仪器厂 WRT-2C 智能型热重分析仪; 固相产物物相表征使用日本制造的 Shimadzu XD-5A 型 X 射线衍射仪(XRD); 日本 JSM-6301F 型扫描电镜。

### 2.2 实验原料

磷石膏是湿法磷酸生产过程中的副产物, 样品取自云天化集团下属富瑞化工厂, 样品经自然风干、筛分等预处理, 化学成分见表 1。经预处理后的磷石膏为粉状颗粒, 采用德国激光粒度测定仪对磷石膏颗粒级配进行了测定, 结果见图 1 及表 2。

表 1 磷石膏的化学成分

成分	CaO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	结晶水	游离水	总 F	总 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
含量/%	29.10	40.60	9.84	18.29	14.26	0.14	0.79
成分	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	游离酸	酸不溶物
含量/%	0.08	0.08	0.05	0.054	0.097	0.07	10.57

根据磷石膏粒径分布曲线图 1, 磷石膏颗粒粒径分布呈正态分布, 主要集中在 100~250 μm 之间。根据磷石膏粒度

分布表 2, 磷石膏粒径分布在 95~300 μm 之间, 其平均粒径为 117 μm。

表 2 磷石膏粒度分布

平均粒径/μm	95	105	114	125	136	150	164	180	197	258	309
粒度分布 $f$ /%	2	5	10	14	16	14	12	8.6	5.8	8.2	2.4
质量累计分数 $f'$ /%	2	7	17	31	47	63	75	83.6	89.4	97.6	100

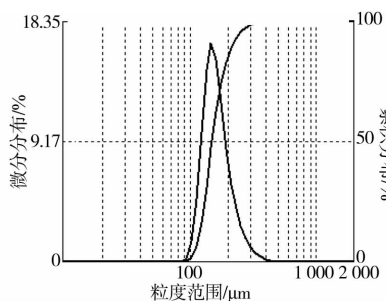


图 1 磷石膏粒径分布曲线

无烟煤采自云南安宁某煤矿, 样品经风干后破碎, 制成不同颗粒尺寸样品, 主要化学组成见表 3。

表 3 无烟煤的化学成分

成分	固定碳(C)	灰份(A)	挥发物(V)	S	水分(W)
含量/%	81.24	23.12	9.45	1.53	0.39

### 2.3 实验方法

称取一定量磷石膏与煤粉, 混均, 压实后放入坩埚, 连接好实验装置, 通入 100 mL/min N<sub>2</sub> 作为保护气氛, 实验过程中通过给坩埚加盖制造相对密闭的小空间, 可以有效制造出还原气氛, 在高温条件下通过反应式(1)~(3)还原制备硫化钙。

## 3 结果与讨论

### 3.1 无烟煤还原磷石膏热重分析

磷石膏与煤粉分别过 100 目标标准筛, 按 C 与 S 摩尔比为

2:1 混匀, 模拟实验室电阻炉的升温速率进行非等温热重实验。设定升温速率: 在 25~800 °C 范围内以 10 °C/min 升温、在 800~1 100 °C 以 5 °C/min 升温; N<sub>2</sub> 流量: 50 mL/min。热反应失重曲线如图 2。

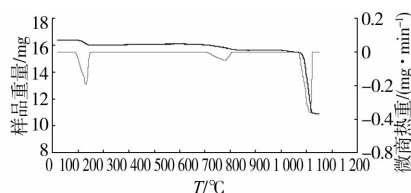


图 2 磷石膏与煤粉热反应失重曲线

由图 2 可知, DTG 的 2 个峰与 TG 曲线上失重的台阶相对应, TG/DTG 曲线表明磷石膏在温度 20~1 100 °C 范围内的热分解分 2 步进行。第一步失重的温度范围为 120~200 °C, 失重率为 10~15%, 是磷石膏失去 2 个结晶水的过程, 与文献报到的一致; 第二步失重的温度范围为 900~1 100 °C, 主要集中在 1 000 °C 范围内。采用 XRD 分析分解固体样品, 结果见图 3, CaS 峰值最大, CaO 和 CaSO<sub>4</sub> 峰值最小, 说明分解样渣中主要产物为 CaS, 含有少量 CaO 和未分解的 CaSO<sub>4</sub>。结果说明在温度范围为 800~1 000 °C 时, 磷石膏发生了生成硫化钙的主反应。

### 3.2 摩尔配比的影响

为了研究磷石膏摩尔比对实验的影响, 设定反应温度 900 °C 和反应时间 2 h, 按实验方法 2.3 进行实验。实验过程中通过压实制块使物料之间接触紧密, 大大增加磷石膏片状晶体与煤粉块状颗粒之间的接触面积, 减小颗粒间距, 有利

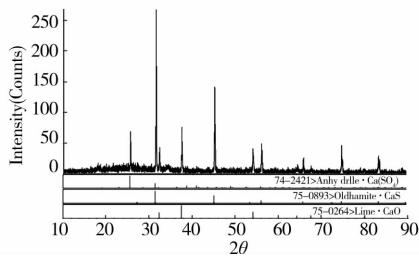


图 3 热重产物的 XRD 分析

于磷石膏的还原分解反应。在金相显微镜下观察磷石膏与煤粉颗粒的接触方式,结果见图 4。

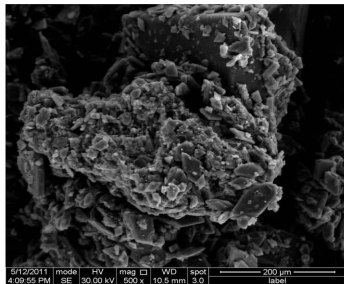


图 4 磷石膏与煤粉混合物扫描电子显微相图

从图 4 中可以看出,细小的片状磷石膏晶体不规则地粘附在煤粉颗粒表面。经过压实制块可以使磷石膏晶体紧密粘附在煤粉颗粒表面,大大增加磷石膏与煤粉的接触面积,减小颗粒间距。

准确称取 10 g 磷石膏,考察无烟煤煤粉过量 0%、5%、10%、15%、20% 和 25% (即 C : S 分别为 2 : 1、2.1 : 1、2.2 : 1、2.3 : 1、2.4 : 1 和 2.5 : 1) 时,磷石膏还原制备 CaS 的影响,结果如图 5。

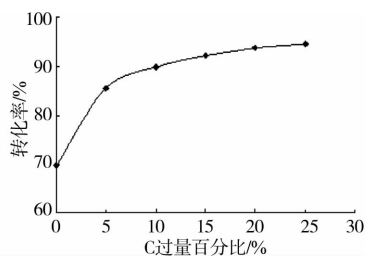


图 5 碳过量百分比对转化率的影响

由图 5 可知,转化率随着煤粉用量的增加而不断增加,但递增的幅度却越来越小。当煤粉的用量超过 20% 时,转化率增加不大。综合考虑,选择 C 过量 20% 作为后续实验研究的优选配比,在此条件下磷石膏转化率达到 95.30% 以上。

### 3.3 反应温度的影响

设定反应时间 2 h,无烟煤与磷石膏摩尔配比 2.4 : 1,按实验方法 2.3。考察反应温度对磷石膏还原制备 CaS 的影响,实验结果如图 6。

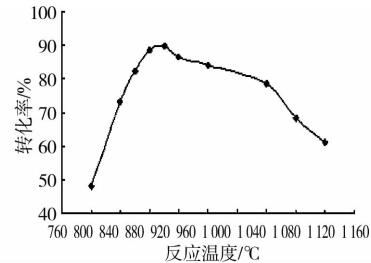


图 6 反应温度对转化率的影响

由图 6 可知,在反应时间和反应物配比固定时,随着反应温度的上升,硫酸钙还原为硫化钙的转化率逐渐增加,达到最大值 94.60%,但继续升高温度时转化率开始缓慢下降。温度是磷石膏还原制硫化钙的重要影响因素。当温度较低时,不利于磷石膏生成硫化钙主反应的进行;当温度高于一定值,磷石膏还原生成氧化钙的量增加,不利于硫化钙的制备。综合考虑,选择反应温度 900 °C 作为实验研究的最佳温度。

### 3.4 反应时间的影响

设定反应温度 900 °C,无烟煤与磷石膏摩尔配比 2.4 : 1,按实验方法 2.3。考察反应时间(0.5、1、1.5、2、2.5 和 3 h)对磷石膏还原制备 CaS 的影响,实验结果如图 7。

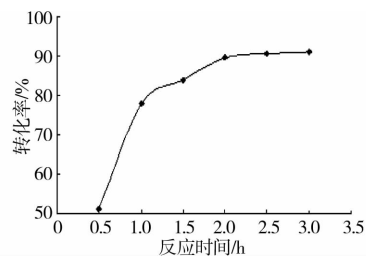


图 7 高温反应时间对转化率的影响

由图 7 可知,磷石膏还原为硫化钙的转化率随着高温煅烧时间的延长而递增,但当时间超过 2 h 之后,转化率增加缓慢,转化率可达 97.30%。在稳定充分的还原气氛下,当高温煅烧时间足够长时,大部分硫酸钙已被还原为硫化钙,随着高温反应时间的继续增加,转化率上升的幅度不大。所以选择反应时间 2 h 作为实验研究的最佳反应时间。反应时间 h。

### 3.5 反应气氛对磷石膏还原制备硫化钙的影响

确定磷石膏与无烟煤摩尔配比为 2:1,反应时间 2 h,探讨不同反应气氛下磷石膏还原制备硫化钙的反应机理,实验条件及结果见表 4、图 8 和图 9。

表 4 反应气氛对磷石膏制备硫化钙的影响

实验序号	反应温度/°C	反应气氛	XRD 分析
1	900	N <sub>2</sub> 保护	CaS 峰值最大,少量未反应的 CaSO <sub>4</sub> ,未检出 CaO
2	900	无	CaSO <sub>4</sub> 峰值最大,少量生成的 CaS,明显检测出 CaO
3	1 000	N <sub>2</sub> 保护	CaS 峰值最大,少量未反应的 CaSO <sub>4</sub> ,未检出 CaO
4	1 000	无	CaSO <sub>4</sub> 峰值最大,少量生成的 CaS,明显检测出 CaO

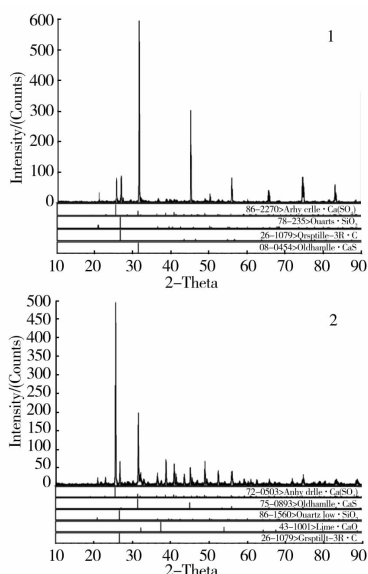


图 8 在 900°C 时分解产物 XRD 分析

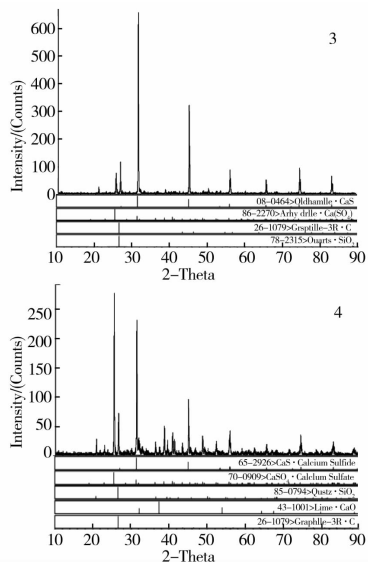


图 9 在 1000°C 时分解产物 XRD 分析

分别在 900 °C 和 1 000 °C 条件下,通过 N<sub>2</sub> 保护调节反应气氛,研究磷石膏还原制备硫化钙的反应机理,结果表明,N<sub>2</sub> 保护的还原气氛有利于磷石膏还原制备硫化钙,而且能抑制磷石膏生成氧化钙副反应。无 N<sub>2</sub> 保护条件下,还原剂碳粉可能发生氧化而消耗,不利于磷石膏还原制备硫化钙反应,如图 8 和图 9 中 2 号和 4 号 XRD 图谱所示,会有大量没反应的硫酸钙,分解产物中仅有少量的硫化钙,同时检测出氧化钙产物,说明在无 N<sub>2</sub> 保护条件下,磷石膏还原分解反应复杂,不利于还原分解制备硫化钙。

## 4 结论

磷石膏热分解制高浓度 SO<sub>2</sub> 联产水泥原料的研究已成为研究热点之一。但是磷石膏热分解具有能耗高,原料气浓度不稳定等缺点,研究进展缓慢。采用磷石膏热分解制备硫化钙,再通过硫化钙实现磷石膏的资源化利用。实验研究得出以下结论:

1)用磷石膏和无烟煤还原制备硫化钙的研究是可行的,

该工艺是在有 N<sub>2</sub> 保护条件下,通过无烟煤过量形成还原性气氛制备硫化钙,最佳反应条件:无烟煤:磷石膏(C:S)=2.4:1;反应最佳温度 900~1 000 °C;反应时间 2 h,磷石膏转化率可达 97.60%。

2)通过反应气氛对磷石膏还原制备硫化钙的机理研究表明,在 N<sub>2</sub> 保护条件下,磷石膏还原分解在充分还原性气氛下,反应机理如反应式(1)~(3),分解渣的 XRD 结果表明,磷石膏大部分转化为硫化钙,仅有少量未分解的硫酸钙,未检测出氧化钙;无 N<sub>2</sub> 保护条件下,分解渣 XRD 结果表明,分解渣中含有大量未分解的硫酸钙,仅有少量的硫化钙和氧化钙生成,说明在此条件下磷石膏分解反应比较复杂。

## 参考文献:

- [1] Ning P, Zheng S C, Ma L P. Kinetics and thermodynamics studies on the decompositions of phosphogypsum in different atmospheres [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 160-162:842-848.
- [2] Ma L P, Ning P, Zheng S C. Reaction mechanism and kinetic analysis of the decomposition of phosphogypsum via a solid-state reaction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(8):3597-3602.
- [3] Ma L P, Niu X K, Hou J. Reaction mechanism and influence factors analysis for calcium sulfide generation in the process of phosphogypsum decomposition [J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 526:163-168.
- [4] Yang X S, Zhang Z Y, Wang X L. Thermodynamic study of phosphogypsum decomposition by sulfur [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 57:39-45.
- [5] Ma L P, Ning P. An equipment for phosphogypsum decomposition with circulating fluidization bed and heat reusing [P]. Patent (China), ZL 2008 20081540.7
- [6] 刘少文,冉祥兰,陈升. 磷石膏流态化分解的实验[J]. *武汉工程大学学报*, 2011(33):46-52.
- [7] Zheng S C, Ning P, Ma L P. Reductive decomposition of phosphogypsum with high-sulfur-concentration coal to SO<sub>2</sub> in an inert atmosphere [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89:2736-2741.
- [8] Da Z, Lu H L, Sun X Y. Reaction mechanism of reductive decomposition of FGD gypsum with anthracite [J]. *Thermochimica Acta*, 2013(559):23-31.
- [9] Ma L Z, Ning P, Qing S. Study on influence factors between high sulfur coal and phosphogypsum [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 2009(48):85-88.
- [10] Peter Lewis Silveston. Chapter 8-Catalytic Gas-Solid reactions [J]. *Periodic Operation of Chemical Reactors*, 2013:205-233.
- [11] 万甜明,张志业,钟本和,等. 磷石膏和硫化钙反应过程的熔融特性研究[J]. *现代化工*, 2011, 13(12):63-67
- [12] 杨秀山,刘荆风,钟本和,等. 磷石膏制硫酸的研究进展[J]. *现代化工*, 2010, 30(9):8-12.
- [13] 郑敏,沈来宏,肖军. 化学链燃烧钙基载体 CaSO<sub>4</sub> 与 CO 在不同温度下的反应行为[J]. *化工学报*, 2008, 59(11):2812-2818.
- [14] Satoshi O, Naoto M, Ken K, et al. Recovery of CaO by reductive decomposition of spent gypsum in a CO-CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> atmosphere [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42:6046-6052.
- [15] 牛学奎,马丽萍,郑绍聪,等. 磷石膏还原分解过程中 CaS 的产生机理分析[J]. *环境科学研究*, 2010, 23(10):1306-1311.
- [16] Ma L Z, Wang H, Ning P. Study on the influence factors between novel reducer and phosphogypsum [C]. *Proceedings of the International Conference on Power Engineering 2009 (Icpe-09)*, 2009, 3:221-225.

(编辑 侯 湘)