

高硫煤还原分解磷石膏试验研究

侯永胜¹, 马林转^{1,2}, 张洁¹, 宁平¹

(1 昆明理工大学 环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2 云南民族大学 化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031)

摘要: 简要介绍了磷石膏的组成、危害以及现状. 利用高硫煤还原分解磷石膏进行了试验研究, 得到了高硫煤还原分解磷石膏时, 磷石膏在约 1 000 °C 时进行分解, 并且在 1 200 °C 达到最高的分解率与脱硫率. 随着反应温度的升高, 磷石膏的分解率与脱硫率在提高, 同时磷石膏分解率达到 97% 的反应时间逐渐减少. 利用高硫煤还原分解磷石膏, 可以有效提高烟气中 SO₂ 的浓度, 磷石膏与高硫煤摩尔比约为 0.7 时, SO₂ 浓度达到最高约 14%, 增加了磷石膏再利用的经济效益.

关键词: 高硫煤; 磷石膏; 还原分解; 分解率; 脱硫率

中图分类号: TQ 177.375 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2010)03-0100-04

Experimental Study on Reductive Decomposition of Phosphogypsum with High Sulfur Coal

HOU Yong-sheng¹, MA Lin-zhuan^{1,2}, ZHANG Jie¹, NING Ping¹

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

2. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan Nationalities University, Kunming 650031, China)

Abstract The composition, damage and situation of phosphogypsum are briefly introduced. It is found out through the experimental study on reductive decomposition of phosphogypsum with high sulfur coal that phosphogypsum decomposes at 1 000 °C. When the temperature reaches 1 200 °C, the rate of decomposition and desulfurization is the highest. With the increase of the reaction temperature, the rate of decomposition and desulfurization increases while the reaction time is becoming less. The high sulfur coal improves the concentration of SO₂ to 14% when the molar ratio of phosphogypsum to high sulfur coal is 0.7. This study may increase economic benefit of phosphogypsum's reuse.

Key words high sulfur coal; phosphogypsum; reductive decomposition; decomposition rate; desulfurization efficiency

0 引言

磷石膏是生产磷肥的废渣,即用硫酸与磷矿石反应,湿法生产磷酸时所得的副产品,其主要的化学成分是二水硫酸钙^[1-3].磷石膏不同于天然石膏,它的纯度虽高达 90% 以上,但除含 CaSO₄·2H₂O 外,还含有未分解的磷矿,未洗涤干净的磷酸以及氟化钙、铁铝化合物、酸不溶物、有机质等多种危害人体健康及生物生长的有害杂质,所以它的任意排放,不仅占用大量土地,浪费了宝贵的硫资源,而且会污染环境,给生态带来危害^[3-6].随着化学工业的发展,我国的磷石膏成为化学工业中排放量最大的废料,对大气和地下水造成污染威胁尤为突出和日益严重,到目前为止,还没有很好地利用,绝大多数磷石膏被当作废物丢弃.

收稿日期: 2010-03-19. 基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA062321); 云南省教育厅项目(08Y0260).

作者简介: 侯永胜(1971-),男,在读博士,高级工程师. 主要研究方向: 工业废物综合利用.

通讯作者: 宁平(1958-),男,教授,博导. 主要研究方向: 环境工程. E-mail: ningping58@sina.com

磷化工厂周围的磷石膏堆积如山, 侵占良田, 污染环境, 造成公害. 因此, 磷石膏安全处理的环境条件已成为建设磷肥厂选择厂址的制约因素, 进而直接影响磷复肥工业的发展^[7]. 磷石膏的治理和利用问题是一个世界性的难题, 中国作为世界上第一大的磷肥生产国, 同时也是第一大磷石膏副产国, 磷石膏的治理问题尤为迫切.

在传统的能够大量利用磷石膏提硫联产水泥的处理工艺中, SO₂ 浓度低, 且不稳定, 这严重影响到后续工艺中 SO₂ 的回收利用, 也是磷石膏利用中能否产生经济效益的关键因素, 如何提高烟气中 SO₂ 浓度及其稳定性在学术界长期以来得不到解决. 在前期长期研究的工作基础上, 本研究提出了用高硫煤还原分解磷石膏, 在高硫煤还原分磷石膏的同时, 其中的硫可以燃烧变成 SO₂, 成为烟气中 SO₂ 的稳定来源. 提高了烟气中 SO₂ 的浓度, 同时为我国禁用的高硫煤开发了一个可利用的途径.

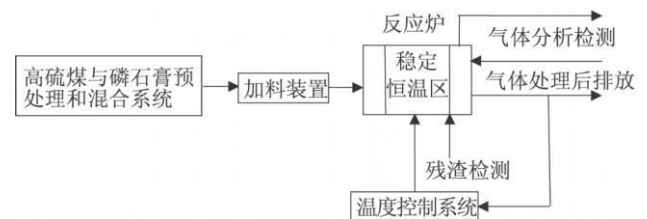


图1 高硫煤还原分解磷石膏的实验工艺流程图

Fig 1 Schematic diagram of high sulfur coal deoxidizing phosphogypsum

1 实验原料及流程分析

实验工艺流程如图 1 所示.

1.1 实验中用磷石膏的化学成分分析

实验中所用磷石膏采用云南富瑞化工有限公司渣场的磷石膏. 其主要成分见表 1

表 1 磷石膏主要化学成分(干基, 质量分数) %

Tab 1 Primary chemistry components(dry) of phosphogypsum

成分	总 SO ₃	CaO	SO ₂	总 P ₂ O ₅	水溶 P ₂ O ₅	总 F	水溶 F	浸出性 F/(mg·L ⁻¹)	Fe ₂ O ₃
含量	33.85	28.52	17.06	5.06	0.47	0.52	0.12	119.48	0.212
成分	A ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	游离 H ₂ O	结晶 H ₂ O	酸不溶物	pH
含量	0.236	0.030	0.043	0.086	0.0021	8.52	14.32	19.23	3.116

注: 其中游离水以原基计, 其余均以干基测定; 浸出性 F(mg/L)、pH 按 GB/T5555.1~15555.11 固体废物浸出毒性测定方法测定.

1.2 实验中用高硫煤的化学成分分析

本试验中所用高硫煤为云南玉溪塔甸煤矿煤样. 其中煤样的工业分析数据见表 2 煤样元素分析数据见表 3

表 2 玉溪塔甸煤矿高硫煤煤样工业分析数据

Tab 2 Ultimate analysis parameter of coal

W ^r /%	A ^r /%	V ^r /%	C _{ad} ^r /%	P ^r /%	Q _{DT} ^r /(kJ·kg ⁻¹)	Q _{DT} ^r /(kJ·kg ⁻¹)	A ₂ O ₃ ^r /10 ⁻⁶
1.71	18.03	9.02	74.58	0.010	28434	34687.8	7.6

从表 2 中可知, 试验所用煤样的热值比较高, 因为磷石膏还原分解反应过程中发生的反应是一个吸热反应, 这对于反应的进行是有利的.

为了接近模拟工况的堆装状态和升温条件, 我们首先采用一个管式炉升温到一定的温度, 成为一个稳定的恒温区, 把经过预处理的分散态的磷石膏与高硫煤经过装料装置快速送入反应炉中, 反应中进行产生气体成分的分析检测, 经处理后把气体排放, 待反应进行完全后, 取出残渣, 进行残渣成分的检测, 计算磷石膏的分解率与脱硫率.

表 3 玉溪塔甸煤矿高硫煤煤样元素分析数据

Tab 3 Proximate analysis parameters of coal

C ^r	H ^r	O ^r	N ^r	S ^r
88.72%	3.43%	2.73%	1.56%	3.56%

1.4 磷石膏分解的检测依据

由于磷石膏的分解存在主、副反应, 仅用单一的分解率, 难以表达磷石膏分解为 SO₂, CaO 的完全程度, 故提出用磷石膏的分解率与脱硫率两个转化率来表示磷石膏进行反应的程度. 其中磷石膏分解率与脱

硫率的概念及计算方法如下.

磷石膏的分解率 φ 指试样中 CaSO_4 已经分解成主副产物 CaO , CaS 的部分占原有 CaSO_4 量 (或按残留与分解 CaSO_4 量计) 的百分率.

$$\varphi = \frac{(\text{CaO} + \text{CaS})\text{相当于 } \text{CaSO}_4 \text{ 量}}{\text{试样中的 } \text{CaSO}_4 \text{ 总量}} = \left(1 - \frac{\text{残留 } \text{CaSO}_4 \text{ 量}}{\text{试样中 } \text{CaSO}_4 \text{ 量}}\right) \times 100\%$$

磷石膏的脱硫率 Φ 是指磷石膏试样中 CaSO_4 中 S 转化为 SO_2 的百分率. 因为磷石膏的利用中, 炉气中 SO_2 的浓度是一个影响其利用且能否产生经济效益的重要因素, 所以磷石膏脱硫率的高低直接关系到磷石膏能否利用的关键.

$$\Phi = \frac{(\text{脱出的 } \text{S 量})}{\text{试样中的 } \text{CaSO}_4 \text{ 总量}} = \left(1 - \frac{(\text{固体产物中的残存 } \text{S 量})\text{相当于 } \text{CaSO}_4 \text{ 量}}{\text{试样中 } \text{CaSO}_4 \text{ 总量}}\right) \times 100\%$$

当磷石膏中 CaSO_4 转化为 CaS 后可以认为 CaSO_4 是分解了, 但其中所含的 S 并未脱出进入气相, 只有当 CaSO_4 分解了且同时 CaS 趋于 0 $\varphi = \Phi$ 才是工业上理想的反应结果. 因此用 φ 与 Φ 不仅可以表达 CaSO_4 分解的程度而且可以表征 CaS 的存在及数量, 也才能综合判断生产上达到的水平. 对工业分解炉, 既不希望残存 CaSO_4 , 也不希望有残存 CaS 故 φ 与 Φ 都要很高.

2 实验结果及讨论

2.1 不同的物料比下磷石膏分解率与脱硫率

图 2 表示在不同的物料比下磷石膏分解率随反应温度变化的曲线. 从图 2 中可知, 在不同的物料比下, 随着反应温度的升高, 磷石膏的分解率增加, 同时, 随着物料中还原剂高硫煤含量的增加, 磷石膏的分解率也是在增加的. 说明还原气氛下有利于磷石膏的分解.

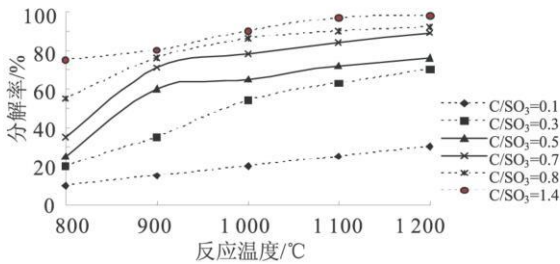


图2 在不同的物料比下磷石膏的分解率随反应温度的变化

Fig.2 Variation curve of phosphogypsum decomposition rate vs reaction temperature in different material ratios

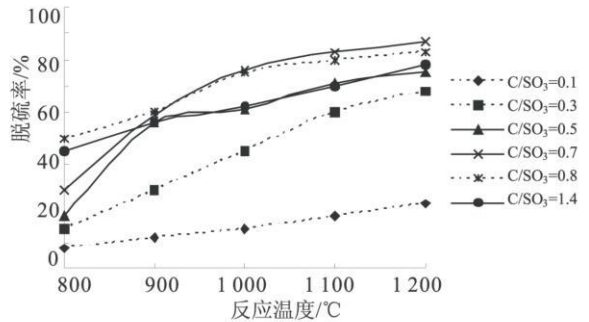


图3 在不同物料比下磷石膏脱硫率随反应温度的变化

Fig.3 Variation curve of phosphogypsum desulfurization rate vs reaction temperature in different material ratios

图 3 表示在不同的物料比下磷石膏脱硫率随反应温度变化的曲线. 从图 3 中可以看出, 在不同的物料比条件下, 磷石膏的脱硫率是随着反应温度的升高而升高的, 但是磷石膏的脱硫率随着物料中高硫煤的增加反而会降低, 说明随着还原气氛的增加, 磷石膏的分解率虽然增加, 但是其中的硫没有转化为 SO_2 , 而是转化为固体硫化钙, 这样就降低了磷石膏的脱硫率.

2.2 不同的物料比下烟气中二氧化硫浓度

图 4 为反应温度在 1100°C 下, 测得的不同物料比下烟气中 SO_2 的浓度, 从图中可知, 不同物料比下烟气中 SO_2 浓度发生变化, 磷石膏与高硫煤摩尔比约为 0.7 时, SO_2 浓度达到最高约 14%, 说明高硫煤还原分解磷石膏烟气中二氧化硫的浓度有明显的提高.

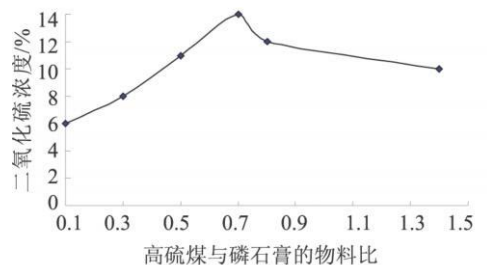


图4 在不同物料比下烟气中二氧化硫的浓度

Fig.4 The content of sulfur dioxide in different material ratios

高的点, 加上高硫煤中脱出的硫, 可以提高烟气中 SO_2 的浓度.

3 结 论

1) 磷石膏大约在 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 时, 开始发生分解反应, 与纯石膏大约在 $1\ 250\ ^\circ\text{C}$ 时发生分解相比, 起始温度大大降低, 分析原因, 可能是因为磷石膏含有的其它杂质促进了磷石膏的分解.

2) 随着反应温度的升高, 磷石膏的分解率与脱硫率升高, 并且在 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ 达到最高的分解率与脱硫率. 同时随着反应温度的升高, 磷石膏分解率达到 97% 的反应时间是逐渐减少的, 而且还原性气氛增加, 反应时间会减少.

3) 当磷石膏与高硫煤摩尔比约为 0.7 时, 烟气中 SO_2 浓度达到最高约 14%, 说明烟气中二氧化硫的浓度在弱还原性气氛下达到最高, 同时也说明这时磷石膏的利用是最好的.

4) 利用高硫煤还原分解磷石膏不仅有利于提高烟气中的二氧化硫浓度, 而且还可降低反应温度, 也就降低了能耗, 有利于磷石膏的有效利用.

参考文献:

- [1] Vila M, Mosqueda F, Hurtado S et al. Contamination and restoration of an estuary affected by phosphogypsum releases[J]. Science of the total environment 2009, 408(1): 69-77
- [2] Lee C H, Ha B Y, Lee Y B et al. Effect of A lkalized Phosphogypsum on Soil Chem ical and B iological Properties[J]. 2009 40(13/14): 2072-2086
- [3] Jacomino V M F, de Oliveira KAP, Taddei MHT et al. Radionuclides and heavy metal contents in phosphogypsum samples in comparison to cerrado soils[J]. Revista brasileira de ciencia do solo 2009, 33(5): 1481-1488
- [4] 李建锡, 余苏, 马丽萍, 等. 磷石膏预分解的热分析研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(10): 1861-1864
- [5] 马林转, 宁平, 杨月红, 等. 磷石膏预处理工艺综述[J]. 磷肥与复肥, 2007, 22(3): 62-63
- [6] 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
- [7] 张儒全, 魏延青. 磷石膏生产建筑石膏的工艺探讨[J]. 化工设计, 2009, 19(5): 18-21
- [8] 陈和全. 湿法磷酸生产中副产物磷石膏的综合利用[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(4): 68-69

(上接第 76 页)

参考文献:

- [1] 周慈斌. 计算机与 $\text{FX}_{2\text{N}}$ -PLC 组成的通信网络在工程中的应用[J]. 工业控制计算机, 2003, 16(11): 17-25
- [2] 何学文, 卜英勇, 等. KingView 组态软件与远程数据采集仪的通信[J]. 测控自动化, 2004, 20(6): 466-470
- [3] 陶峥, 陈曾汉, 等. 基于 OPC 及工业以太网的 FIX 与 PLC 的通信[J]. 计算机工程与设计, 2009, 30(8): 2064-2070
- [4] 季铃莉. 监控组态软件数据库的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006 1-64
- [5] Gang Lj, Ding Ying. A configuration software system for industrial monitoring and controlling[C]. Information Acquisition 2004 proceedings international conference on June 21-25, 2004: 466-470
- [6] Roenguen P, Suesut T, Tipsuwanpom V H S. Design of PLC networks using remote I/O module based on controller area network. Electrical and Computer Engineering 2001[C]. Canadian Conference on Volume 2, 13~16 May, 2001: 1023-1027.
- [7] 周继功. PLC 在机械手中的应用研究[J]. 河北北方学院学报(自然科学版), 2005, 21(4): 19-20
- [8] 王燕. 用组态王实现监控系统历史趋势曲线[J]. 中原工学院学报, 2006, 17(1): 68-69
- [9] Yang Ting, Zhang Yifan, Qin Jianmin. Industrial Control Configuration Software KingView and Its Application in Monitoring and Controlling System Based on GSM for Measuring the Flow of Groundwater[C]. 6th International Symposium on Test and Measurement(第六届国际测试技术研讨会), 2005, 6: 3958-3960