

磷石膏悬浮煅烧工艺研究

巴太斌*, 朱向红, 李银保, 徐亚中, 王利娜, 石志刚
(河南建筑材料研究设计院有限责任公司, 河南 郑州 450002)

摘要:介绍了磷石膏的杂质类型及其影响,并对磷石膏的除杂方法进行了分类和探讨。分析了传统的磷石膏煅烧工艺及其存在的问题,根据高品质磷石膏的要求,改进除杂及煅烧方法,提出了一种新型的磷石膏悬浮煅烧处理工艺。该工艺集磷石膏的烘干、除杂、煅烧、冷却于一体,热效利用率高,净化效果好,且便于实现自动化。

关键词:磷石膏;杂质;净化;煅烧;悬浮煅烧;工艺

中图分类号:TQ177.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0203-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.045

Study on suspension calcining process of phosphogypsum

BA Tai-bin, ZHU Xiang-hong, LI Yin-bao, XU Ya-zhong, WANG Li-na, SHI Zhi-gang

(Henan Building Materials Research and Design Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The impurity types of phosphogypsum and their effects are introduced. The impurity removing methods for phosphogypsum are classified and discussed as well. The traditional calcination process of phosphogypsum and its existing problems are analyzed. According to the requirements on high quality phosphogypsum, a new kind of phosphogypsum suspension calcining process is put forward to improve the impurity removing and calcination methods. This new process integrates drying, impurity removing, calcination and cooling. It exhibits a high utilization rate of thermal effect and a good purification effect, and is easy to realize automation.

Key words: phosphogypsum; impurity; purification; calcination; suspension calcining; process

磷石膏是以天然磷矿石为原料湿法生产磷酸过程中的一种工业副产物^[1]。截至 2015 年底,我国磷石膏累计堆存量达 300 Mt 左右,仅 2015 年排放量达 80 Mt,且利用率较低^[2]。因此,实现磷石膏的有效利用迫在眉睫,而最主要途径是实现磷石膏的建材资源化。但是,磷石膏与天然石膏在组成和结构上存在差异,磷石膏中含有未洗涤干净的磷、氟、有机质等杂质,这些杂质严重影响了磷石膏的利用^[3]。磷石膏的杂质越少,品质就越好,也越容易被利用。现在大量利用磷石膏的工艺都需要对磷石膏进行预处理,以消除或减轻某些杂质所产生的不利影响。

针对磷石膏的利用问题,国内外研究学者做了大量的研究,大多集中在利用磷石膏制备建筑石膏、胶凝材料等方面,此外,也有一些研究学者利用低压蒸汽对磷石膏进行预处理,并将预处理后的磷石膏与消石灰、复合外加剂、石硝和粉煤灰混合制备承重墙材^[4-6]。这些研究表明,磷石膏的处理工艺对其性能影响显著,直接关系到磷石膏的应用范围和综合利用程度,但在开发适合磷石膏特性(含有有害杂质的多晶种热敏型工业副产石膏)的完整工艺体

系目前尚处于空白状态。

本文中在充分调研了国内外磷石膏净化及煅烧工艺的基础上,研发新的磷石膏煅烧工艺,提出用悬浮煅烧方法处理磷石膏。该工艺以烘干-除杂-煅烧-冷却为主线,通过改进磷石膏除杂、煅烧和冷却方式,以及优化气流回路来达到节能减排及制备高品质磷石膏原料的目的。

1 磷石膏的净化

1.1 磷石膏中杂质的类型及其影响

磷石膏中的杂质对其性能影响较大,一般可分为 4 大类,主要为磷类杂质、氟类杂质、有机物杂质以及其他杂质,具体类型及其影响见表 1^[7-9]。

如表 1 所示,磷石膏中的杂质种类繁多,这些杂质对磷石膏的物理及表观性能均有较大影响。此外,磷石膏中的杂质对其脱水性能及胶结性能也有很大影响,与天然石膏相比,降低脱水温度,且随着杂质含量的变化,凝结时间差异很大,时间过长或过短都将对使用性能产生不利影响。因此,利用磷石膏作为原料制备石膏建材时,必须对磷石膏进行严格净化。

收稿日期:2017-11-24

基金项目:河南省科技攻关计划项目(162102210143)

作者简介:巴太斌(1959-),男,学士,教授级高工,研究方向为工业副产石膏的资源化利用,通讯联系人,hnbtb@126.com。

表 1 杂质类型及其影响

杂质种类	影响
磷类杂质	
可溶磷	对磷石膏性能影响最大,当石膏水化时,会与 Ca^+ 反应生成难溶性盐,覆盖在磷石膏表面,阻碍磷石膏进一步溶出与水化,不仅影响磷石膏的物理性能,而且促使水化产物晶体粗化,结构疏松;此外,在石膏制品干燥后,会使制品表面发生粉化、泛霜
共晶磷	磷石膏水化时,共晶磷会从晶格中溶出,反应机理类似于可溶性磷,但影响程度比可溶性磷稍弱,是除可溶性磷、氟杂质以外影响最大的杂质
难溶磷	惰性组分,对磷石膏基本没有不良影响
氟类杂质	
可溶氟	影响磷石膏性能的主要形式之一,在石膏制品中将缓慢地与石膏发生反应,释放一定的酸性。当质量分数较高,超过 0.3% 时,会使二水石膏晶体粗化,使得晶体间分子力削弱,结构疏松,降低磷石膏制品强度;反之,影响较小
难溶氟	有惰性,作为填料时对磷石膏影响较小;若以同晶配合物存在会有很大的活性和不稳定性
有机物杂质	
异硫氰、甲烷等	分布在二水石膏晶体表面,当磷石膏发生水化硬化时,增加需水量,削弱二水石膏晶体间的结合,使硬化体结构疏松,强度降低,此外,还将影响石膏制品的颜色
其他杂质	
碱金属盐等	磷石膏制品受潮时,产生粉化、泛霜

1.2 磷石膏的净化工艺

常见的磷石膏净化方法主要有化学法、物理法以及热处理法等,分别介绍如下。

1.2.1 化学法

化学净化工艺主要是利用了磷石膏中的杂质与化学试剂反应生成沉淀或化合物的原理,通常采用的方法是在磷石膏中加入石灰、氨水、柠檬酸、硫酸等碱性或酸性物质。大量研究结果表明,采用石灰中和的方法可有效改变磷石膏的 pH,改善磷石膏的性能,且石灰中和工艺简单、成本低,是目前应用最

广泛的一种除杂方法,但石灰中和不能消除有机质和共晶磷对磷石膏性能的影响,适用于品质较稳定,有机质和共晶磷含量不高的磷石膏。

1.2.2 物理法

物理净化工艺主要包括水洗、浮选、球磨、筛分、陈化等方法。其中水洗是最有效的一种除杂方法,能除去大部分可溶性杂质及有机物,但水洗工艺复杂、投资高,容易造成二次污染;浮选工艺主要针对有机物含量较高的磷石膏,效果不如水洗显著,但所用水可循环使用,节约资源;球磨可改变磷石膏的颗

(上接第 202 页)

(2) 对烟气冷凝热能回收装置的跟踪检测表明,加热炉负荷在 46.1%~61.5% 时,进口水温为 26.8~28.9℃,经烟气冷凝热能回收装置后烟温从 161.3~175.0℃ 降至 38.8~43.9℃,节能率为 13.6%~14.9%;潜热量占总回收余热量的 46.1%~61.5%;回收烟气冷凝水量 33.2~43.6 t/d,烟气除雾率为 56.7%~67.5%,减少 NO_x 排放量 13% 以上。

(3) 烟气冷凝热能回收即使节能率 13%,按 1 台加热炉设计燃料气消耗量 3 500 m^3/h ,设计年运行时数为 8 000~8 600 h,燃料气 2.6 元/ m^3 ,水 3.25 元/ m^3 计,加热炉每年可节约燃料气 364~391 万 m^3 ,节约燃料气费 946.4~1 016.6 万元;相应减少 NO_x 、 CO_2 排放量 13% 以上。回收烟气冷凝水量 33.2~43.6 t/d,节水量可观,明显减少了雾气排

放,每年节约水费 3.9~5.2 万元,燃料气及水费共节约 950.3~1 021.8 万元。若在全国推广应用,节能、节水、减排、经济效益社会效益巨大。

参考文献

- [1] BP 中国. 2017 年 BP 世界能源统计年鉴 [Z]. 北京: BP 中国, 2017.
- [2] 胡尧良. 延迟焦化装置技术手册 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2013: 3.
- [3] 王雪松, 袁志祥, 尹鲁江, 等. 延迟焦化工艺的技术进展 [J]. 工业催化, 2006, 14(4): 22-25.
- [4] 梁朝阳. 延迟焦化 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2015: 4.
- [5] 程丽华. 石油炼制工艺学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2013: 210.
- [6] 王随林, 刘贵昌, 温治, 等. 新型防腐镀膜气冷凝换热器换热实验研究 [J]. 暖通空调, 2005, 35(2): 71-74.
- [7] 马兆康, 王随林, 穆连波, 等. 大型燃气锅炉低温烟气冷凝余热梯级深度利用工程实测分析 [J]. 暖通空调, 2017, 47(4): 81-86. ■

粒结构,降低硬化体空隙率,促使结构搭接密实,但是球磨法不能消除杂质的不利影响;根据磷、氟以及有机物等杂质在不同粒径磷石膏中分布的不同可采用筛分法,这种方法对磷石膏中的杂质含量分布要求较高,适用范围较窄,且筛分后还要针对不同粒度磷石膏中的杂质进行二次处理,工艺复杂;陈化法是通过堆积磷石膏,让易挥发性的物质自然挥发来实现磷石膏的净化,短期效果不明显,长期易造成周围环境污染。

1.2.3 热处理法

热处理净化工艺即是采用高温煅烧磷石膏,在高温条件下,磷石膏中的可溶磷和共晶磷会转化为惰性的焦磷酸盐,有机物会挥发,从而实现磷石膏的净化。热处理方法能很快除去杂质,对环境污染较小,是消除共晶磷影响最有效的途径。目前,热处理法有传统的高温煅烧,以及新型的闪烧和微波加热法。传统的高温煅烧存在耗能高、处理量小、容易过烧等问题,难以推广应用。相比于传统的高温煅烧,新型的热处理法传热效率高、受热均匀、能耗低,但目前仍处于探索阶段,有待于进一步深入研究。

综上所述,磷石膏除杂方法种类繁多,但通常的物理法和化学法不能消除共晶磷杂质的影响。当采用热处理法处理磷石膏时,除杂工艺不易控制,一般的堆积态煅烧容易造成磷石膏除杂不充分或“过烧”等问题,且热能难以循环利用,从而为磷石膏的大量利用带来困难。因此,为了克服现有除杂工艺的缺点,笔者研究了新型的磷石膏除杂方法,即在悬浮状态下对磷石膏进行闪烧,不仅可以有效除去磷石膏中的各种杂质,而且可大幅度降低能耗。

2 磷石膏悬浮煅烧工艺

2.1 磷石膏传统煅烧工艺

目前,国内外的研究学者对磷石膏的煅烧进行了大量研究,常用的磷石膏煅烧工艺及设备有炒锅、回转窑、沸腾炉、磨-烧一体化煅烧设备等,具体工艺流程为:将欲煅烧的石膏经除杂后由送料机送入煅烧设备内,在机械分散力或燃气产生的热风作用下,物料经过分散、干燥、煅烧、强速均化过程,煅烧后的石膏由排料口排出,废气经捕集收尘后排出炉外,收集后的石膏经输送进入储仓,如图1

所示。

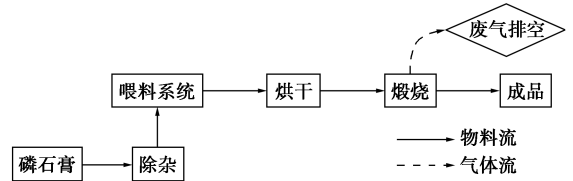


图1 磷石膏处理常用工艺流程

从图1中可以看出,现有的磷石膏处理工艺将除杂和煅烧工艺分开进行,工艺复杂,不利于自动化控制,且一般的除杂方法很难除去共晶磷杂质,因此,对于共晶磷含量较高的磷石膏,采用该工艺制得的磷石膏基制品性能较差,很难应用于实际生产当中。此外,该工艺将煅烧后的余热废气直接排空,不仅浪费能源,而且容易造成环境污染。

2.2 磷石膏新型煅烧工艺

2.2.1 工艺流程

为了解决现有技术中的问题,本文中提出一种新型的磷石膏悬浮煅烧工艺,该工艺集磷石膏的烘干-除杂-煅烧-冷却为一体。悬浮煅烧技术是目前世界上最先进的粉体煅烧方法,优于炒锅、回转窑、流化床、沸腾炉等的热交换效率,而且投资和运行成本低,具有传递面积大、综合传递系数大、传递动力大、反应速率高和热效率高等特点,不仅可以有效克服传统煅烧工艺能耗高及产品“过烧”和“欠烧”的问题^[10],而且高温悬浮状态下可快速除去共晶磷等杂质,提高磷石膏原料的品质。悬浮煅烧工艺具体工艺流程如图2所示。

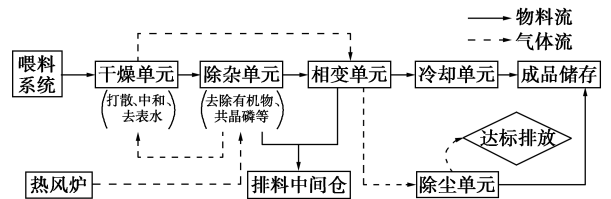


图2 一体化磷石膏悬浮煅烧工艺流程

该系统的主体包含4大部分。①干燥单元:将掺有中和剂的物料与高温除杂后的余热废气相结合,使热风与打散后的磷石膏迅速混合并进行热交换,形成悬浮状的气固二相混合物,在上升通道内,磷石膏失去表面自由水至 $\leq 2.5\%$,同时,温度升高促使中和反应充分。②除杂单元:物料在干燥单元中经中和除杂及干燥后,进行气固分离,固体物料被送入高温除杂单元进行瞬时悬浮煅烧,以进一步除

去共晶磷和有机物等杂质。③相变单元:经高温除杂后的粉状物料在相变炉中利用干燥后的废气余热进行低温悬浮气流煅烧(煅烧温度 110~220℃),使二水石膏脱去 1 个半的结晶水,转化成合格的半水石膏粉。④冷却单元:采用静置式粉体流冷却新工艺,通过间壁热传导方式对传热板间的物料(磷石膏)进行冷却,经煅烧后的磷石膏粉体从传热板板片间均匀地自上而下依靠重力缓慢通过,物料与冷却介质(水)采取相向逆流运动,因此可以获得较大传热效率,且消除了粉体物料扬尘所造成的环境污染。

该系统将加入中和剂的粉状磷石膏置于密闭的高温热气流中,使其迅速与高温热气流混合呈悬浮状态,利用气固二相在悬浮态下接触面积大、换热系数高的特点,快速进行热交换,一方面促进除杂反应充分,另一方面将干燥、除杂、煅烧、冷却在集成系统内分步进行,逐级完成磷石膏的烘干、净化、脱水等反应过程,整个工艺换热效率高,热能利用充分,节能环保。

2.2.2 工艺特点

与传统的磷石膏煅烧工艺相比,该工艺具有如下特点。

(1)新型悬浮煅烧工艺充分结合了国内外先进的技术和设备优点,可以实现磷石膏颗粒和热空气直接换热,换热效率高,煅烧时间短,且便于自动化控制。

(2)在低温煅烧脱去结晶水之前对磷石膏进行高温瞬时悬浮煅烧,使得磷石膏中有害化学成分(共晶磷、有机物等)挥发或转变成惰性物质,保证了产品质量性能的稳定。

(3)能满足不同物性(水分范围宽、块状、颗粒状等)的磷石膏加工成合格的石膏原料的要求,促进磷石膏制品的连续化、规模化生产。

(4)充分利用加热废气,提高了能源利用率,降低了生产成本。

(5)采用静置式粉体流冷却新工艺,在物料冷却过程中,不产生粉尘和物料降解现象,且成本和能耗较低。

3 结论

(1)磷石膏中的杂质对其性能影响显著,而磷

石膏悬浮煅烧新工艺可有效除去磷石膏中的有机物、共晶磷等杂质,提升磷石膏原料品质。

(2)关于磷石膏烘干-除杂-煅烧-冷却四位一体化悬浮煅烧工艺值得深入研究,为实现磷石膏制品的产业化应用奠定基础。

(3)磷石膏悬浮煅烧新工艺为磷石膏制备高品质石膏建材的工业设计提供了新思路,将指导业内研究者们进一步开发出节能减排、除杂效率高、运行稳定的磷石膏煅烧工业生产线。

悬浮煅烧技术无论从生产能力、节约能耗、保证产品质量等各个方面,都非常适合于磷石膏的煅烧,为以磷石膏为原料的石膏制品走向市场提供了技术条件。目前利用磷石膏生产纸面石膏板、石膏砌块等已不足为奇,也有利用磷石膏制备磷石膏蒸压砖的先例,但应用情况还不大乐观,建材企业若能抓住机遇,加强磷石膏制备新型建材方面的研究,积极采用新工艺、新设备,相信在环保产业和墙体材料革新中,将会闯出一条以磷石膏为原料的可持续发展道路。该技术的开发应用,必将对建材行业的生产和技术进步起到极大的促进作用。

参考文献

- [1] 黄照昊,罗康碧,李沪萍.磷石膏中杂质种类及除杂方法研究综述[J].硅酸盐通报,2016,35(5):1504-1508.
- [2] 张欢.我国石膏建材“十二五”发展情况及“十三五”展望[J].硫酸工业,2017,(5):5-9.
- [3] 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.
- [4] 李箫,王莹,万惠文,等.磷石膏制建筑石膏的试验研究[J].武汉理工大学学报,2015,37(12):40-46.
- [5] 高渝棕.煅烧预处理对磷石膏基复合胶凝材料的影响[D].武汉:华中科技大学,2012.
- [6] 杨家宽,谢永中,刘万超,等.磷石膏蒸压砖制备工艺及强度机理研究[J].建筑材料学报,2009,12(3):352-355.
- [7] 杨敏,钱觉时,王智,等.杂质对磷石膏应用性能的影响[J].材料导报,2007,21(6):104-106.
- [8] 彭家慧,万体智,汤玲,等.磷石膏中杂质组成、形态、分布及其对性能的影响[J].中国建材科技,2000,(6):31-35.
- [9] 徐爱叶,李沪萍,罗康碧.磷石膏中杂质及除杂方法研究综述[J].化工科技,2010,18(6):59-64.
- [10] 徐德龙.水泥悬浮预热器分解技术理论与实践[M].北京:科学技术文献出版社,2002:3-5. ■