

# 二氧化硅对磷石膏生产氧化钙过程的影响

张达平<sup>1,2</sup>, 李珊<sup>1,2</sup>, 杨秀山<sup>1,2\*</sup>, 左伟<sup>1,2</sup>, 郑旭<sup>3</sup>, 赵强<sup>1,2</sup>

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 教育部磷资源综合利用与清洁加工工程研究中心, 四川 成都 610065;

3. 中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

**摘要:**研究了二氧化硅杂质对磷石膏生产氧化钙过程的影响。虽然热力学计算结果显示  $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaO}$  化合会导致磷石膏生产的  $\text{CaO}$  纯度降低, 但实际反应过程中,  $\text{SiO}_2$  对反应的阻碍作用才是导致生成  $\text{CaO}$  的纯度降低的原因; 同时磷石膏中氟化钙的存在能够激发  $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaO}$  化合生成  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  等硅酸盐, 从而降低  $\text{CaO}$  纯度。因此,  $\text{SiO}_2$  杂质会对磷石膏生产  $\text{CaO}$  过程产生显著的不利影响。对原料磷石膏进行脱硅和脱氟预处理将是获得高纯度  $\text{CaO}$  的必要条件。

**关键词:** 氧化钙; 磷石膏; 二氧化硅

中图分类号: O6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0280-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.050

## The Impact Mechanism of Silicon Dioxide on the Production of Calcium Oxide from Phosphogypsum

ZHANG Da-ping<sup>1,2</sup>, LI Shan<sup>1,2</sup>, YANG Xiu-shan<sup>1,2\*</sup>, ZUO Wei<sup>1,2</sup>, ZHENG Xu<sup>3</sup>, ZHAO Qiang<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Ministry of Education Engineering Research Center for Comprehensive Utilization and Clean Processing of Phosphorus Resources, Chengdu 610065, China; 3. China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China)

**Abstract:** The effect of silica impurities on the production of calcium oxide from phosphogypsum was studied. The results show that although the thermodynamic calculation results show that the combination of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  will lead to the reduction of  $\text{CaO}$  purity in phosphogypsum production, in the actual reaction process,  $\text{SiO}_2$  is an obstacle to the reaction and leads to the reduction of  $\text{CaO}$  purity. At the same time, the presence of calcium fluoride in phosphogypsum can stimulate the combination of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{CaO}$  to produce silicates such as  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , thus reducing the purity of calcium oxide. Therefore,  $\text{SiO}_2$  impurities will have a significant adverse effect on the production process of phosphogypsum  $\text{CaO}$ . Desilicization and defluorination of phosphogypsum are the necessary conditions for obtaining high purity  $\text{CaO}$ . This study provides a clear direction for optimizing the process of phosphogypsum production of calcium oxide in industrial practice.

**Key words:** calcium oxide; phosphogypsum; silicon dioxide

氧化钙是炼钢造渣脱硫、电厂脱硫、电石生产、轻钙生产的主要原料之一。随着国民经济的快速发展, 建材、铝业、塑料、环保等工业需用量逐年增加<sup>[1-2]</sup>, 尤其是钢铁冶金企业不仅需求量大, 而且对质量要求高, 每年用量约占石灰总用量的 2/3 左右, 仅次于建材行业<sup>[3-5]</sup>。

目前生产氧化钙的主要方法是石灰石煅烧法<sup>[6]</sup>。主要工艺过程大致如下: 石灰石的破碎和研磨; 石灰石的预热; 石灰石的煅烧; 石灰石的冷却<sup>[6]</sup>。

虽然石灰生产工艺已经相当成熟, 但也存在一些问题: 如原料的限制开采、能耗高、碳排放高等弊端<sup>[7-10]</sup>。尤其是在水泥行业, 水泥生产过程排放

$\text{CO}_2$  主要有 2 个环节: 一是碳酸盐的热分解反应; 另一环节是煅烧生料为熟料的热耗量, 所消耗的热耗量由煤炭燃烧供给, 每生产 1 t 熟料约产生 1 t  $\text{CO}_2$ , 石灰石煅烧的碳排放占到水泥生产总碳排放的 60% 以上<sup>[11-19]</sup>。因此, 非石灰石煅烧的氧化钙生产技术创新对我国节能减碳将起到重要作用。

磷石膏是硫酸分解磷矿萃取磷酸的主要副产品, 其主要成分与天然石膏相同, 均为二水硫酸钙 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 是一种可再生石膏资源<sup>[20-26]</sup>。磷石膏呈酸性, 且含有少量的磷、氟等杂质, 这对磷石膏的堆存及综合利用造成一定的影响。因其含有多种有害杂质元素, 如何实现“变废为宝”的资源化利用一直是行业难题<sup>[21-22, 25, 27-28]</sup>。磷石膏中  $\text{CaSO}_4 \cdot$

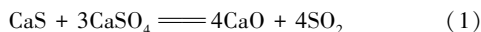
收稿日期: 2024-03-29; 修回日期: 2024-07-08

基金项目: 磷石膏低温还原分解制硫酸联产低碳钙基材料技术 (2022YFC3902703)

作者简介: 张达平 (1997-), 男, 硕士生, 研究方向为磷化工, zdp3945888@163.com; 杨秀山 (1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为磷化工, 通讯联系人, yangxiushan3@163.com。

$2\text{H}_2\text{O}$  含量高,若其中的钙元素能转化为氧化钙,不仅能够实现磷石膏的大规模利用,而且能够减少石灰石矿山开采,降低氧化钙生产相关行业碳排放。

磷石膏生产氧化钙的一个关键反应是穆勒库内反应:



二氧化硅是磷石膏中一种主要杂质,对磷石膏生产氧化钙产生重要影响。笔者首先通过 Factsage 和 HSC 两款热力学软件计算了  $\text{SiO}_2$  对穆勒库内反应生成氧化钙的理论影响,然后通过实验验证探讨了  $\text{SiO}_2$  的实际影响。

## 1 实验原料与方法

### 1.1 原料与设备

实验原料与设备分别如表 1 和表 2 所示。其中硫化钙为通过硫磺还原分解纯石膏制备,其他原料均为分析纯。

表 1 实验主要试剂

名称	分子式	纯度等级	生产厂家
硫化钙	CaS	工业级	硫磺还原制得
半水硫酸钙	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	分析纯	成都科龙化工试剂厂
二氧化硅	$\text{SiO}_2$	分析纯	成都科龙化工试剂厂
氟化钙	$\text{CaF}_2$	分析纯	成都科龙化工试剂厂

表 2 实验主要设备

实验仪器	型号	生产厂商
真空管式高温炉	GSL-1500X	合肥科晶材料技术股份有限公司
电子天平	JC-TP200-/B	青岛精诚仪器仪表有限公司
游离氧化钙测定仪	Ca-5	北京中科蓝建仪器设备有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DGG-9070A	上海齐欣科学仪器有限公司
滴定仪	ECO	青岛嘉顶分析仪器有限公司
真空泵	SHZ-D(III)	郑州生化仪器有限公司
X 射线衍射仪	XpertPW3040/60	荷兰帕纳科公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
激光粒度分析仪	Bettersize200S	山东赛曼仪器设备有限公司
高频红外碳硫分析仪	CS-900	北京万联达信科仪器有限公司

硫磺还原纯石膏制备的 CaS 的 XRD 图如图 1 所示。

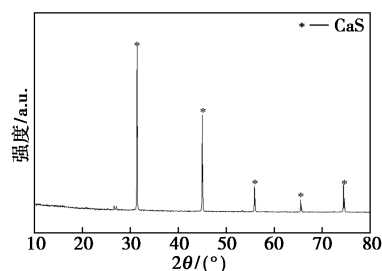


图 1 原料 CaS 的 XRD 图

从图 1 中可以看出,主要成分为 CaS。

### 1.2 分析方法

#### 1.2.1 实验方法

称量一定量 CaS 与  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ , 将其放入球磨机中充分混合均匀。再将混合后的样品放入瓷舟中,瓷舟放于管式炉中进行烧样。待程序降温结束后,取出样品分析。

#### 1.2.2 数据计算与样品分析方法

##### (1) 热力学计算方法

Factsage 是一种用于相图计算的热力学软件。它结合了各种数据库、模型和计算方法,可用于处理多种材料体系的相平衡、热力学性质和相图等方面的计算。Factsage 的优势在于其包含了广泛的实验数据和热力学模型,可用于模拟各种复杂体系的热力学行为。

HSC 是由芬兰赫尔辛基软件公司开发的热力学软件,主要用于冶金、化工和材料科学等领域的热力学计算和相平衡模拟。HSC 软件包括各种数据库和模型,可以用于相平衡、热力学性质、物相图、反应平衡等方面的预测。HSC 在金属冶金和矿物处理等领域有着广泛的应用。

用 Factsage 和 HSC 热力学软件对添加  $\text{SiO}_2$  的穆勒库内反应进行计算,从理论上预测  $\text{SiO}_2$  对生成氧化钙的影响。

##### (2) 氧化钙分析方法

游离氧化钙的测定参照《水泥化学分析方法》中的计算方法<sup>[29]</sup>。利用乙二醇法,最后用苯甲酸滴定。

$$\text{游离氧化钙质量分数} = (T_{\text{CaO}} \times 0.1 \times V) / m$$

其中: $T_{\text{CaO}}$  为苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液对氧化钙的滴定度,  $\text{mg/mL}$ ;  $V$  为滴定时消耗苯甲酸-无水乙醇标准滴定溶液的体积,  $\text{mL}$ ;  $m$  为样品的质量,  $\text{g}$ 。

## 2 热力学计算结果与讨论

### 2.1 CaS-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元相图

在探讨 SiO<sub>2</sub> 对穆勒库内反应的影响之前,首先需要了解硫化钙与硫酸钙二元体系的理论反应情况。CaS-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元相图如图 2 所示。

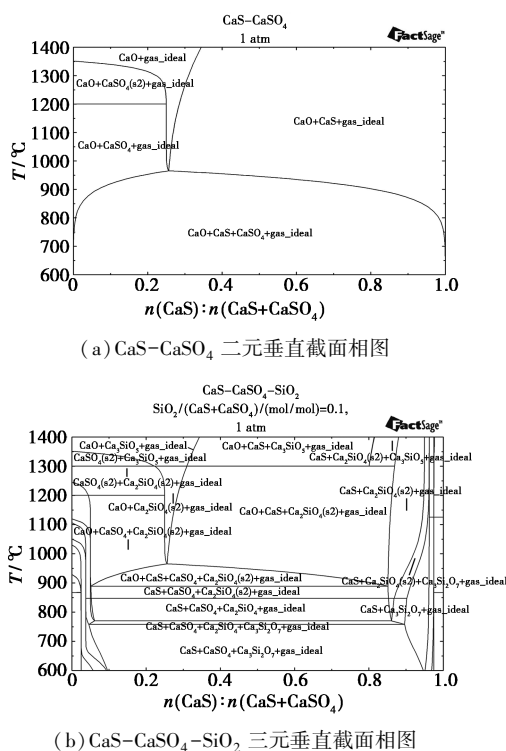


图 2 CaS-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元相图

从图 2(a) 中可以看出<sup>[30]</sup>, 固相完全生成 CaO 的相区仅在反应物摩尔比的一个很小范围内出现, 并且完全生成 CaO 的起始温度为 980℃, 此时 CaS 与 CaSO<sub>4</sub> 的摩尔比为 1:3, 与理论反应的摩尔比一致。

从图 2(b) 中可以看出<sup>[30-31]</sup>, 加入 SiO<sub>2</sub> 后, 与图 2(a) 相比发生了明显变化。相区变得非常复杂, 几乎在所有相区都有硅酸钙盐物相存在, 表明 SiO<sub>2</sub> 加入后参与了穆勒库内反应, 降低了氧化钙产物的纯度。

### 2.2 CaS-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元平衡组成

选取相图 2(a) 中 CaS 与 CaSO<sub>4</sub> 的摩尔比为 1:3 时随温度变化体系的平衡组成计算 CaS-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元平衡组成如图 3(a) 所示<sup>[30-31]</sup>。由图 3(a) 中可以看出, 随着温度的升高, 反应物 CaS 和 CaSO<sub>4</sub> 的摩尔分数逐渐减小, CaO 与 SO<sub>2</sub> 摩尔分数逐步增加, 且呈现出几乎一致的趋势。在温度超过 600℃ 以后, 开始有微量的 CaO 和 SO<sub>2</sub> 的生成, 800℃ 以后

CaO 与 SO<sub>2</sub> 的生成量开始明显增加。

加入 SiO<sub>2</sub> 以后的平衡组成计算结果如图 3(b) 和图 3(c) 所示。与图 3(a) 的结果对比, SiO<sub>2</sub> 的加入对穆勒库内反应体系产生了很大的影响<sup>[30-31]</sup>。硅酸钙盐的生成促进了 CaSO<sub>4</sub> 的分解, 但同时也减少了 CaO 的生成量。

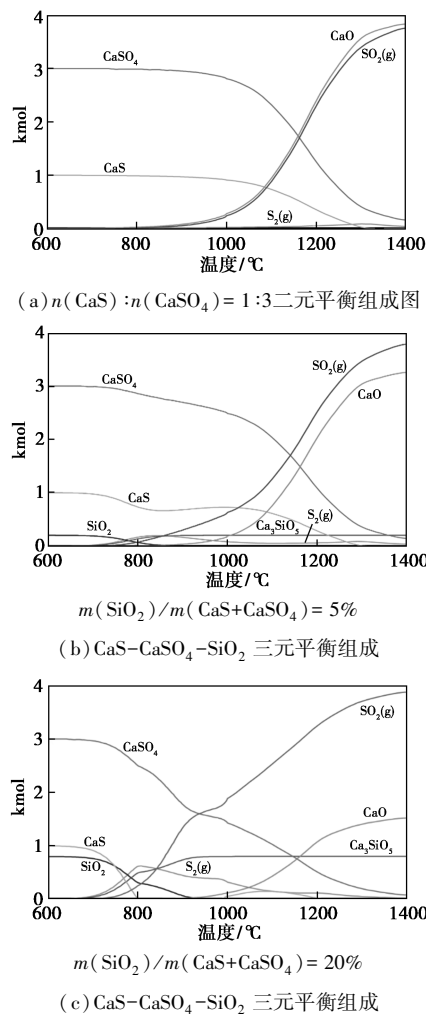


图 3 CaS-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元平衡组成

CaS-CaSO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> 三元平衡组成图中 1 050℃ 下生成产物的 CaO 纯度如表 3 所示。

表 3 1 050℃ 下热力学反应体系产物 CaO 纯度

名称	空白	5% SiO <sub>2</sub>	20% SiO <sub>2</sub>
氧化钙纯度/%	65.4	58.2	45.6

从表 3 中可以看出, SiO<sub>2</sub> 的加入明显降低了 CaO 的纯度, 表明磷石膏中 SiO<sub>2</sub> 不利于生成高纯度 CaO。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 二氧化硅对生成氧化钙的影响

选取与磷石膏中物相和粒度均一致的石英质二

氧化硅作添加剂。在 1 050℃ 下,反应时间为 1 h,加入不同质量分数  $\text{SiO}_2$  后,穆勒库内反应体系中 f-CaO 质量分数的变化情况如图 4 所示。

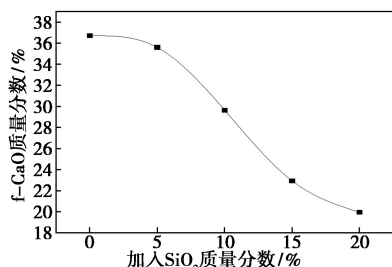
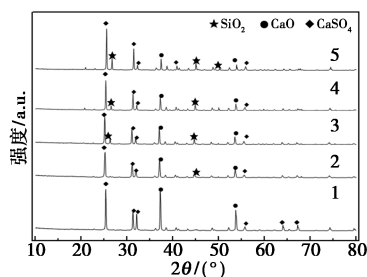


图 4  $\text{SiO}_2$  质量分数对生成游离氧化钙的影响

从图 4 中可以看出,随着外加  $\text{SiO}_2$  质量分数的增多,f-CaO 呈现出逐步降低的趋势。在反应温度为 1 050℃、反应时间为 1 h 时,不加  $\text{SiO}_2$  的 f-CaO 的质量分数达到了 36.7%,而在加入了 20% 的  $\text{SiO}_2$  后,f-CaO 质量分数仅为 19.96%。

由热力学计算结果可知, $\text{SiO}_2$  的加入会与氧化钙发生化合反应从而使 f-CaO 质量分数减少,但同样条件下实验得到的 f-CaO 质量分数明显低于热力学计算结果。为探明这一反常原因,对不同  $\text{SiO}_2$  质量的产物进行了 XRD 表征,如图 5 所示。



1—空白;2—5%  $\text{SiO}_2$ ;3—10%  $\text{SiO}_2$ ;4—15%  $\text{SiO}_2$ ;5—20%  $\text{SiO}_2$

图 5 不同  $\text{SiO}_2$  质量分数的产物 XRD 图

从图 5 中可以看出,随着  $\text{SiO}_2$  质量分数的不断增加,CaO 的峰强度逐步减弱, $\text{SiO}_2$  与  $\text{CaSO}_4$  峰强度却逐步增强,且峰谱中并没有发现  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  等硅酸钙盐物相。说明石英砂质  $\text{SiO}_2$  在该反应条件下没有明显参与反应,反而是阻碍了反应进行,进而导致生成 f-CaO 质量分数偏低。推测石英砂质  $\text{SiO}_2$  的加入起到了一种阻隔剂的作用,增大了穆勒库内反应传质扩散的阻力。

### 3.2 氧化镁对生成氧化钙的影响

为了验证石英砂质  $\text{SiO}_2$  是否真的对反应起到了阻隔作用,可以采用另外一种完全惰性的添加剂来考察反应产物 CaO 含量的变化趋势。 $\text{MgO-CaS-CaSO}_4$  的多元组分平衡结果如图 6 所示。 $\text{MgO}$  对生

成游离氧化钙的影响如图 7 所示。

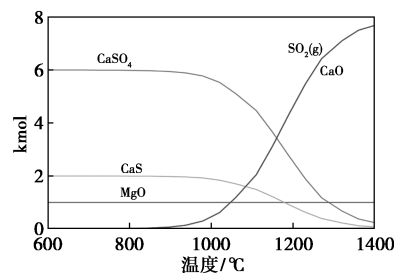


图 6  $\text{MgO-CaS-CaSO}_4$  的多元组分平衡

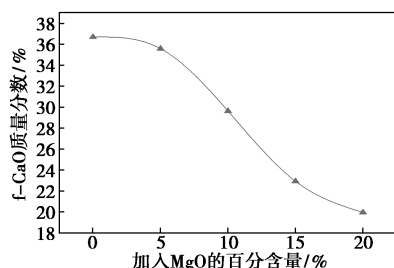


图 7  $\text{MgO}$  对生成游离氧化钙的影响

由图 6 可知, $\text{MgO}$  不参与穆勒库内反应,对穆勒库内反应呈现惰性。故采用  $\text{MgO}$  代替  $\text{SiO}_2$  作为杂质加入,研究反应体系产物的 CaO 质量分数的变化,发现二者呈现出一致的变化趋势,且在相同的添加量下,反应产物的 CaO 质量分数基本一致。故石英砂质  $\text{SiO}_2$  在 1 050℃ 的条件下不会明显参与穆勒库内反应,且对反应起到了阻碍作用。

从前文热力学研究结果可知, $\text{SiO}_2$  能促进穆勒库内反应发生的本质是因为其与 CaO 的化合反应。有水泥单矿烧成的研究结果表明<sup>[32-33]</sup>,石英砂质  $\text{SiO}_2$  与 CaO 生成的  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ )、 $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) 需要在很高的温度下长时间反复煅烧, $\text{C}_2\text{S}$  的烧成温度为 1 250℃, $\text{C}_3\text{S}$  的烧成温度为 1 450℃。进一步证明在 1 050℃ 下,石英砂质  $\text{SiO}_2$  难以与 CaO 发生化合反应。

为改善水泥生料的易烧性,促进石英砂质  $\text{SiO}_2$  与 CaO 的烧成,往往需要加入矿化剂。研究表明,加入 1%~3% 的  $\text{CaF}_2$  可降低烧成温度 50~100℃,同时降低液相黏度,加速  $\text{C}_3\text{S}$  的形成,降低 f-CaO 的质量分数<sup>[32,34]</sup>。由此推测磷石膏中氟的存在是否会促进石英砂质  $\text{SiO}_2$  与 CaO 的化合反应,从而对生成 CaO 产生不利影响。

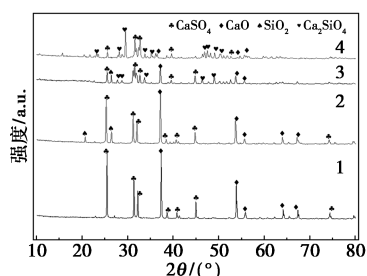
### 3.3 氟化钙对生成氧化钙的影响

在含有石英砂质  $\text{SiO}_2$  的原料体系中添加氟化钙后的实验结果如表 4 所示。

表 4 不同物料组成对穆勒库内反应的影响

物料组成	温度/ ℃	时间/ h	f-CaO 质量 分数/%
纯体系	1050	1	36.70
纯体系+20%石英砂	1050	1	19.96
纯体系+20%石英砂+5% CaF <sub>2</sub>	1050	1	10.83
纯体系+20%石英砂+10% CaF <sub>2</sub>	1050	1	1.70

CaF<sub>2</sub> 的加入,极大地促进了石英砂质 SiO<sub>2</sub> 与 CaO 的化合,与加入 20% 石英砂质 SiO<sub>2</sub> 样品相比,多引入 10% 的 CaF<sub>2</sub>,f-CaO 质量分数从 19.96% 急剧降为 1.70%,加入 CaF<sub>2</sub> 后的产物 XRD 分析结果如图 8 所示。



1—空白;2—20% SiO<sub>2</sub>;3—20% SiO<sub>2</sub>+5% CaF<sub>2</sub>;  
4—20% SiO<sub>2</sub>+10% CaF<sub>2</sub>

图 8 加入 CaF<sub>2</sub> 后的产物 XRD 图

从图 8 中可以看出,引入 CaF<sub>2</sub> 的样品中出现了 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,CaF<sub>2</sub> 质量分数的增加会促进生成 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>。由于磷石膏中通常含有一定量的氟,能够激发石英砂质 SiO<sub>2</sub> 与 CaO 的化合反应,使游离氧化钙质量分数降低。

## 4 结论

(1) SiO<sub>2</sub> 对穆勒库内反应生产 CaO 的影响与反应条件及 SiO<sub>2</sub> 的特性有关。石英砂质 SiO<sub>2</sub> 因比表面积小、粒径大,难以与氧化钙发生化合反应,且添加量越大,对反应的阻碍作用也越大,导致生成氧化钙的纯度越低。

(2) 磷石膏中 CaF<sub>2</sub> 的存在激发了石英砂质 SiO<sub>2</sub> 与 CaO 的化合作用生成 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 等硅酸盐,从而使得穆勒库内反应生成的氧化钙纯度降低。

综合上述分析, SiO<sub>2</sub> 杂质在磷石膏生产 CaO 过程中产生了显著的不利影响,特别是在磷石膏中氟含量偏高的情况下,这种影响变得尤为突出。因此,若要从磷石膏中生产出高纯度的 CaO,就必须重视对原料磷石膏进行脱硅和脱氟预处理。

## 参考文献

- [1] 赖晓玲,周微,臧甲忠,等.氧化钙基吸收剂低温循环吸收二氧化碳的研究进展[J].无机盐工业,2023,55(5):16-23.
- [2] 熊爽,严金生,周洲,等.生石灰消化反应条件对氢氧化钙特性影响[J].无机盐工业,2023,55(12):50-58.
- [3] 郑拥军.八钢活性石灰厂生产工艺浅谈[J].新疆钢铁,2001:33-34,40.
- [4] 杨宏敏,杨宏敏,陈庆峰.竖窑生产石灰活性影响因素及控制措施[J].现代冶金,2019,47(6):36-38.
- [5] 闫洪光.浅谈活性石灰的应用及生产工艺[J].中小企业管理与科技(上旬刊),2012,(7):302-303.
- [6] Ochoa G P A, Gutiérrez A S, Cogollo M J B, et al. Cleaner production in a small lime factory by means of process control[J]. Journal of Cleaner Production, 2010, 18(12):1171-1176.
- [7] 吉立鹏,石江山,刘帅军,等.首钢京唐生石灰及消石灰高效生产工艺的开发与实践[J].冶金管理,2023,(6):50-53,57.
- [8] Yuehan Y, Wang L, Xia D, et al. Novel lime calcination system for CO<sub>2</sub> capture and its thermal-mass balance analysis [J]. ACS Omega, 2020, 5(42):27413-27424.
- [9] 丁德文.石灰生产工艺创新与应用[J].中国氯碱,2022,(6):44-47.
- [10] Wolter A, Fuchs W. Specific CO<sub>2</sub> emissions and the applications of lime burning kilns[J]. ZKG International, 2007, 60(1):45-50.
- [11] 白雪.水泥行业减碳:从生产和消费端协同发力[N].中国经济导报,2023-10-07(003).
- [12] 程远哲.水泥行业碳达峰碳中和科技发展路径探讨[J].中国水泥,2023,(12):15-19.
- [13] 邓颖慧,夏磊,魏爱斌.全国碳市场背景下水泥企业应对策略[J].质量与认证,2023,(11):45-47.
- [14] 葛政涵.水泥工厂的“双碳”修养[N].南方日报,2023-12-21(B07).
- [15] 李超.“双碳”背景下低碳水泥的发展现状[J].混凝土世界,2023,(10):80-85.
- [16] 石珍明.浙江南方水泥:水泥低碳生产之路[J].中国水泥,2024,(1):44-50.
- [17] 史家乐,李静,海燕.水泥行业碳源分析及碳排放核算研究[J].水泥,2023,(11):20-23.
- [18] 张问之.水泥行业“碳”寻未来[N].上海证券报,2023-09-13(006).
- [19] 朱书涵,陆一磊,王松伟,等.2020—2050 年我国水泥行业二氧化碳排放特征及减排潜力研究[J].环境科学学报,2024,44(2):453-463.
- [20] 白平,胡峻崧,梁傲岚,等.磷石膏综合利用及预处理方法综述[J].现代化工,2023,43(S2):76-79,85.
- [21] 刘榴燕,凌静,杨冬升,等.磷石膏资源化利用研究进展及未来趋势的可视化分析[J].现代化工,2023,43(S2):6-11.
- [22] 王辛龙,张志业,杨秀山,等.我国磷石膏利用新途径的分析[J].现代化工,2011,31(5):1-3,5.
- [23] 昊浩,韩超南,汤昱.我国磷石膏资源化利用研究进展[J].现代化工,2023,43(3):18-21.
- [24] 杨秀山,刘荆风,余家鑫,等.磷石膏制硫酸的研究进展[J].现代化工,2010,30(9):8-12.

(下转第 289 页)

唑二(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺和壬酸组成的内相质量分数为0.7%[1-己基-3-甲基咪唑二(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺和壬酸质量比为1:1]时,碳钢片的缓蚀效果最佳,缓蚀率可达86.33%,碳钢表面腐蚀最轻。当Q325碳钢挂片浸入模拟地层水48h时,平均腐蚀速率仅为4.24 g/(m<sup>2</sup>·h)。

结果表明,壬酸对离子液体发挥缓蚀作用具有促进效果,无酸时即仅加入离子液体时缓蚀率仅有54.62%;当加入酸后,缓蚀率明显上升,且当离子液体与酸质量比为1:1时缓蚀效果最好,缓蚀率达到86.33%,腐蚀速率为4.24 g/(m<sup>2</sup>·h)。表明1-己基-3-甲基咪唑二(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺与壬酸对于碳钢片的缓蚀具有协同作用。

### 3 结论

CO<sub>2</sub> 腐蚀在石油石化生产过程中普遍存在,而咪唑啉类缓蚀剂因其高效低毒、绿色环保和生物易降解的特性被广泛应用<sup>[18]</sup>。研发了一种水包离子液体型的微乳型缓蚀剂,所用离子液体为1-己基-3-甲基咪唑二(三氟甲烷磺酰基)酰亚胺,属于咪唑啉类缓蚀剂<sup>[19]</sup>,该体系可于50℃下稳定存在并有效缓解CO<sub>2</sub>对碳钢的腐蚀。所研究的微乳液体系中只需极少量的咪唑啉类离子液体(不超过1%)便可发挥极高的缓蚀性能,将其制备成微乳液体系是为了减少咪唑啉类有机溶剂的用量,以节约成本,并有效控制离子液体(具缓蚀效果)的释放速率<sup>[20]</sup>,以使缓蚀效果更加持久,因而该体系具有可观的经济效益和可行前景,持续研究可制备出一种新型的、具备高耐温性和高缓蚀性能的微乳型缓蚀剂<sup>[21]</sup>。

### 参考文献

[1] 黄绘,徐倩,彭洋,等.三种离子液体在酸性介质中对碳钢的缓蚀性能研究[C]//中国腐蚀与防护学会缓蚀剂专业委员会.第二十一届全国缓蚀剂学术讨论会论文集.四川轻化工大学,

(上接第284页)

[25] 赵增泰.积极发展用磷石膏制硫酸[J].现代化工,1987,(5):33-35.  
 [26] 周玉昆.磷石膏综合利用技术进展[J].现代化工,1992,(1):33-36,49.  
 [27] 字春光,苏友波,包立,等.我国磷石膏资源化利用现状及对策建议[J].安徽农业科学,2018,46(5):73-76,80.  
 [28] Mohammed F, Biswas W K, Yao H, et al. Sustainability assessment of symbiotic processes for the reuse of phosphogypsum[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 188: 497-507.  
 [29] 国家市场监督管理总局.GB/T 176—2017.水泥化学分析方法

2020.

[2] 李东良,贾李军,徐一平,等.油田系统的缓蚀剂研究进展[J].材料保护,2021,54(1):147-153,183.  
 [3] 余绒绒,杨红,吴彩霞,等.一种咪唑基离子液体在硫酸介质中对碳钢的缓蚀性能研究[J].山东化工,2020,49(4):12-13.  
 [5] 张军.咪唑啉类缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[D].北京:中国石油大学,2008.  
 [5] 贺亚维,阎媛子,窦娅莉.咪唑啉复合缓蚀剂的研制与评价[J].工业加热,2020,49(5):39-43.  
 [6] 陆原,刘鹤霞,赵景茂.咪唑啉衍生物在含CO<sub>2</sub>的模拟深层气井水溶液中缓蚀机理(英文)[J].电化学,2007,(3):242-248.  
 [7] 赵海洋,石鑫,曾文广,等.适用于H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>、Cl<sup>-</sup>较高浓度环境下的咪唑啉衍生物缓蚀剂的制备与性能评价[J].油田化学,2020,37(2):325-329.  
 [8] 李河金,李跃,轩玲玲,等.CO<sub>2</sub>驱油用咪唑啉缓蚀剂研究现状[J].应用化工,2023,52(6):1913-1917.  
 [9] 宋绍富,钞译娴.咪唑啉类缓蚀剂合成及改性研究进展[J].云南化工,2022,49(4):10-12.  
 [10] 罗明良,司晓冬,杨宗梅,等.连续油管缓蚀用微乳液的制备与性能[J].精细化工,2018,35(10):1758-1764.  
 [11] 王威淳.盐酸介质中咪唑啉类离子液体对金属的缓蚀性能及机理研究[D].株洲:湖南工业大学,2016.  
 [12] 吕子龙.压裂酸化用连续油管微乳缓蚀体系制备与性能研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.  
 [13] 余绒绒,杨红,吴彩霞,等.一种咪唑基离子液体在硫酸介质中对碳钢的缓蚀性能研究[J].山东化工,2020,49(4):12-13,16.  
 [14] 张世君,周根先.油田水处理与检测技术[M].郑州:黄河水利出版社,2003.  
 [15] 国家石油和化学工业局.SY/T 5273—2000,油田采出水用缓蚀剂性能评价方法[S].北京:石油工业出版社,2000-03-10,  
 [16] Jakub P, Justyna L. Transport properties of aqueous ionic liquid microemulsions; Influence of the anion type and presence of the cosurfactant[J]. Soft Matter, 2015, 11(46): 8992-9008.  
 [17] Kaur M, Singh G, Kumar S, et al. Thermally stable microemulsions comprising imidazolium based surface active ionic liquids, non-polar ionic liquid and ethylene glycol as polar phase[J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2018, 511: 344-354.  
 [18] 张大全,高立新,周国定.国内外缓蚀剂研究开发与展望[J].腐蚀与防护,2009,30(9):604-610.  
 [19] 张正阳,周欣,孙杰,等.咪唑啉类离子液体对铜及铜合金缓蚀性能的研究进展[J].辽宁化工,2022,51(1):46-49,111.  
 [20] 曹园.咪唑啉类离子液体微乳液的相关物理化学性质研究[D].新乡:河南师范大学,2016.  
 [21] 阳清正,张太亮,刘从胜,等.双子型咪唑啉季铵盐缓蚀剂的制备及缓蚀机理[J].化工进展,2023,42(10):5436-5444. ■  
 [S].北京:中国标准出版社,2008-6-30.  
 [30] 王新刚.磷石膏中矿物杂质对穆勒-库内反应的影响[D].成都:四川大学,2015.  
 [31] 杨秀山.硫磺还原分解磷石膏制硫酸的工艺研究[D].成都:四川大学,2013.  
 [32] 杜浪,李玉香,马雪.水泥熟料单矿的制备及表征[J].水泥,2014,(8):15-18.  
 [33] 任尊超.硅酸盐水泥熟料单矿的匹配水化及其调控[D].济南:济南大学,2021.  
 [34] 王善拔.煅烧制度对硅酸盐水泥熟料矿物组成和性能的影响[J].水泥,1991,(3):8-11. ■