

技术进展

磷石膏制硫酸的研究进展

杨秀山, 刘荆风, 余家鑫, 张志业, 钟本和, 王辛龙

(四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要: 详细比较了分别采用焦炭和硫磺还原分解磷石膏的反应机理, 并进一步分析现有焦炭还原磷石膏制硫酸在工程实施方面存在的问题, 指出硫磺还原磷石膏制酸为节能减排的新工艺。最后针对磷石膏制酸的研究和工程实施, 提出相应的建议措施。

关键词: 磷石膏; 硫酸; 还原反应; 工艺技术

中图分类号: TQ09

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)09-0008-05

Research progress in production of sulfuric acid from phosphogypsum

YANG Xiu-shan, LIU Jing-feng, YU Jia-xin, ZHANG Zhi-ye, ZHONG Ben-he, WANG Xin-long

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The reactive mechanisms of phosphogypsum (PG) decomposition with coal and sulfur respectively are compared in detail. The problems existing in the engineering implementation for producing sulfuric acid from PG by reducer coke is analyzed, and the process for sulfuric acid production from PG decomposition with sulfur as the reductive agent would be possible to become a new kind of process with energy-saving and emission reduction. Finally, some relevant suggestion on the research and engineering implementation for producing sulfuric acid from PG is put forward.

Key words: phosphogypsum; sulfuric acid; reductive reaction; technology

磷石膏是磷化工生产的最大固体废弃物, 每生产 1 t 磷酸 (100% P_2O_5) 产生 5 ~ 6 t 磷石膏 (干基), 实物量约 7.5 t, 并且磷石膏量还将随着磷矿贫化和高浓度磷复肥产量的提高而大幅度增加。据中国磷肥工业协会统计, 2009 年我国磷石膏排放量约 5 000 万 t, 占工业副产石膏的 70% 以上, 预计到“十一五”末磷石膏量将超过 5 500 万 t, 目前全国累计堆存量已超过 2.0 亿 t, 综合利用率不足 15%。堆放磷石膏不仅占用了大量土地, 而且造成环境污染, 因此有必要寻求磷石膏的合理利用途径, 以实现磷肥工业的可持续发展和磷石膏的高度利用。国家发展与改革委员会 2005 年出台的《“十一五”资源综合利用指导意见》中的发展目标明确提出“磷石膏等化工废渣的利用要有明显增长”, 然而“十一五”期间, 磷石膏的资源化利用并不令人满意, 距离中国石油和化学工业协会及磷肥工业协会的目标“磷石膏年处理量要超过 1 000 万 t, 到 2010 年综合利用率要提高到 20%”还相差甚远, 因此国务院办公厅 2009 年 7 月 19 日发文“关于 2009 年节能减排工作安排的安排的通知”再次提到要“发展矿产资源领域循环经济, 推进矿产资源综合利用, 加快磷石膏等资源化重点工程建设”。国家工业和信息化部、发展和改

革委员会也将磷石膏的综合利用列入“十二五”专项规划中, 因此, 进行磷石膏资源化利用研究具有重要的现实意义, 这既是解决环境污染的需要, 也是发展循环经济、有效利用资源的需要。

做好磷石膏的综合利用和无害化处理, 已成为我国磷肥工业能否实现可持续发展的关键。而其中磷石膏制硫酸联产水泥是解决磷肥工业环境污染、减少占地和有效利用硫资源最为有效的途径之一, 属于国家鼓励的循环经济工程。本文从理论研究和工程实施 2 个方面综述了国内外磷石膏制硫酸的现状, 并提出了今后磷石膏制酸工作的建议。

1 磷石膏制硫酸的理论研究状况

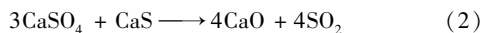
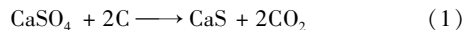
1.1 焦炭还原磷石膏的反应机理

焦炭还原磷石膏是传统的经典方法, 对其反应机理的认识主要有固-固反应和气-固反应 2 种, 但目前尚未统一。

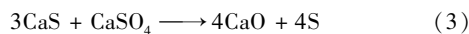
第一次世界大战期间, 德国 Muller 发现固体还原物焦炭的存在可以大幅度降低石膏分解温度并提高分解反应速率, 认为 $CaSO_4$ 与焦炭通过固-固反应生成 CaS, 中间产物 CaS 再与多余的 $CaSO_4$ 继续反应生成 CaO 和 SO_2 , 与此同时还存在生成 S 和

CaSO₄ 的副反应。该固-固反应机理反应式如下:

主反应

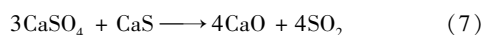
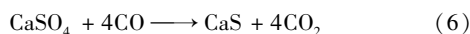


副反应



南非比勒托利亚大学(University of Pretoria)学者 van der Merwe 等^[1]用热重分析法在氮气气氛下研究了该固-固反应机理,结果表明焦炭还原 CaSO₄ 生成 CaO 的中间产物是 CaS,并且对反应(1)加热速率越快,生成 CaS 越多。Strydom 等^[2]用热重分析法分别研究了石膏、二水石膏和磷石膏生成 CaS 的反应,结果表明反应气氛对反应的影响至关重要。在氧化性气氛中低温下 C 与 O₂ 反应生成气体使得固-固反应体系中 C 损失,而 700℃ 以上时 CaS 与 O₂ 反应会生成 CaSO₄,所以反应应在非氧化性气氛中进行。通过控制反应气氛和加热速率,C 与 CaSO₄ 的混合物在加热到 1 200℃ 后的固体中只含有 CaO 和 CaSO₄。

而气-固反应机理则认为,在高温下并非是焦炭直接与 CaSO₄ 反应,而是 CO 与 CaSO₄ 通过气-固反应生成 CaS,中间产物 CaS 再与多余的 CaSO₄ 发生固-固反应生成 CaO 和 SO₂。该气-固反应机理反应式如下:



对于该气-固反应中核心反应(6)的反应机理,学者们提出了不同的观点。Wheelock 等^[3]认为随

着 CO 浓度增加,磷石膏初始分解速率和最大分解速率都呈线性增长,但当 CO 体积分数高于 5% 时,两者关系逐渐偏离线性。提高还原性气体浓度,对加快磷石膏的分解反应速率有利,但也会使产物中 CaS 的含量大幅度上升。在此基础上 Robbins 提出 CO 与 CaSO₄ 会反应生成一种不稳定的中间产物 CaO·SO₂·CO₂,该产物随气体的脱附产生 CO₂ 和 SO₂ 并生成 CaO。但学者 Pechkovsin 和 Ketov^[4]则认为:反应的中间产物应是 CaSO₃。Jae Senug Oh 和 Wheelock^[5]认为 CaSO₄ 分解的中间产物是 CaO,而不是 CaS,并且指出由于受内部扩散影响,该气-固反应的初始阶段与最后阶段的控制步骤不同。肖海平等^[6]的研究结果表明:随着 CO 浓度的提高,CaSO₄ 分解的反应温度将会提前,反应速率也会加快;在 CO 体积分数为 0.5% 时,CaSO₄ 分解以生成 CaO 为主,产物中 CaS 的质量分数为 28.85%;而在 CO 体积分数为 4% 时,反应初期 CaSO₄ 分解以生成 CaO 为主,后期以生成 CaS 为主,固体产物中 CaS 质量分数为 57.04%。肖国先等^[7]的研究结果表明,随着反应温度升高,CO 还原磷石膏生料的分解率和脱硫率都显著提高,并且温度越高,分解反应速率和脱硫速率越快,越有利于生成 CaO 的主反应,对生成 CaS 的副反应有抑制作用。

对 2 种反应机理中共有的核心反应固-固反应(2)的研究,众多学者也提出了不同的观点。Chen 等^[8]和 Kikuchi 等^[9]认为在反应过程中 CaSO₄ 分解放出了 SO₃,随后放出的 SO₃ 与 CaS 反应生成 CaO 和 SO₂。Lou 等^[10]认为 SO₂ 和 O₂ 是 CaSO₄ 分解的唯一气相产物,根本不会有 SO₃ 放出。Kamphuis 等^[11]

(上接第 7 页)

是提高经济效益、降低生产成本的有效途径,更是实现绿色环保的正确导向。通过节能降耗技术和管理的实施,中国的多晶硅产业必将逐步走向良性发展的轨道。

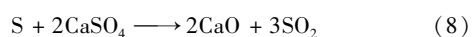
参考文献

- [1] 四川永祥多晶硅公司. 适用于低压常规电源加热启动的多晶硅氢还原炉;中国,201105993Y[P]. 2007.
- [2] GHETTI, Gianfranco. Process and plant for the purification of trichlorosilane and silicon tetrachloride; WO,054325[P]. 2006.
- [3] French Body Corporation. A process of the purification of liquid halosilanes or halogermanes; GB,975000[P]. 1964.
- [4] Kotsch H J, Vahlensieck H J. Method of purifying chlorosilanes; US,1241108[P]. 1969.
- [5] Herbert J. Moltzan, De Winn Fyffe, etc. Method for the purification of trichlorosilane. US,3516803[P]. 1966.
- [6] 李群生,叶泳恒. 多效精馏的原理及应用[J]. 化工进展,1992, 11:40-43.
- [7] 高维平,杨莹,等. 化工精馏高效节能技术开发及应用[J]. 吉林化工学院学报,2008,3(25):1-4.
- [8] 陈文,徐昱,等. 三氯氢硅精馏新过程的研究及其节能降耗的应用[J]. 化工进展,2009,28:297-300.
- [9] Gusev A V, Komev R A, Sukhanov A Y. Preparation of trichlorosilane by plasma hydrogenation of silicon tetrachloride[J]. Inorganic Materials,2006(42):1123-1126.
- [10] Gilbert Geisberger, Frank Baumann, Andreas Daniels. Continuous hydrosilylation process; US,7145028B2[P]. 2006.
- [11] 陈涵斌,李育亮,印永祥. 四氯化硅转化技术的现状与发展趋势[J]. 氯碱化工,2009,4(45):26-30. ■

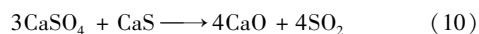
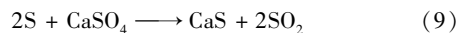
认为, CaSO_4 的分解速率大大低于相同温度下固-固反应的速率, 表明在固-固反应过程中 SO_3 作为一种中间反应产物是不可能的。其理由在于固-固反应中固态的扩散是影响反应的主要因素, 而固-固反应的反应速率比实际测得的化学反应速率要低很多, 因此直接发生固-固反应的可能性也不大, 无论反应过程中存在中间气相产物的机理还是完全固-固反应的机理都不能解释所有的反应。因此, Kampschius 等^[12] 认为在反应过程中存在一个液相共熔体, 固-固反应在液相体系中以离子化的状态进行反应是最可能的反应机理。Kostylkov 等^[13] 的研究结果表明: CaSO_4 通过一种中间液相还原反应分解为 CaS , 在发生固-固反应时, CaS 和 CaSO_4 按一定比例出现在液相共晶体中, 而液相的出现很大程度上依赖于金属氧化物杂质的存在。范红宇^[14] 研究发现, 分别在 N_2 和 CO_2 气氛下, CaS 和 CaSO_4 的固-固反应都从 890°C 开始, 到 $1\ 100^\circ\text{C}$ 左右结束。另外 CaS 和 CaSO_4 在混合物中的含量都会影响 CaS 和 CaSO_4 固-固反应的速率, 在 $n(\text{CaSO}_4)/n(\text{CaS}) = 3$ 时的反应速率最低, 反应时间最长; 在 $n(\text{CaSO}_4)/n(\text{CaS}) > 3$ 或者 $n(\text{CaSO}_4)/n(\text{CaS}) < 3$ 时, 随着 CaSO_4 或者 CaS 含量的提高, 固-固反应的反应速率逐渐提高。并且 CaS 和 CaSO_4 固-固反应的速率都要远远大于 CaSO_4 自身分解反应的速率, 因此 SO_3 作为一种中间反应产物也是不可能的。肖海平等^[6] 也认为, 在 N_2 气氛下 $1\ 100^\circ\text{C}$ 以上的温度, CaSO_4 与 CaS 先形成液态共熔体, 而后 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 反应, 生成 CaO , 同时析出 SO_2 气体。

1.2 硫磺还原磷石膏的反应机理

四川大学在多年进行磷石膏综合利用研究的基础上, 率先提出了硫磺还原磷石膏制硫酸的方法。经热力学软件计算, 无水 CaSO_4 在硫磺的还原作用下, 于 765°C 开始分解并生成 CaO 和 SO_2 , 其还原分解磷石膏的理论温度比传统的焦炭还原温度降低约 200°C 。通过反应机理的研究认为反应应分 2 步进行: 第 1 步, 硫磺与 CaSO_4 通过气-固反应生成 CaS ; 第 2 步, 中间产物 CaS 与体系中 CaSO_4 反应生成 CaO 和 SO_2 。与传统的焦炭还原反应相比, 该反应中第 1 步反应石膏的分解温度很低, 经热力学计算其理论分解温度, 常压下为自发反应。这使得其在工程应用上将大大节省能耗, 意义重大。总反应式如下:



分反应式如下:



其中第 2 步的固-固反应的反应机理前面已有所阐述, 而对于第 1 步硫磺还原分解磷石膏的气-固反应机理研究在国内外还未见报道。笔者对该气-固反应已做的研究工作表明, 反应温度、反应时间和硫磺气的摩尔分数对石膏的分解率影响最为重要, 虽然第 1、2 步反应均存在很多副反应, 但第 1 步的优势产物只有 CaS 和 SO_2 , 而第 2 步的优势产物为 CaO 和 SO_2 。

2 磷石膏制硫酸的工程实施情况

在国外, 德国 Muler 和 Kuhne 在研究天然石膏生产硫酸的基础上, 兴建了世界上第 1 个日产硫酸 $40\ \text{t}$ 的小工厂。奥地利的林茨(Linz)化学公司是世界上最早应用磷石膏的企业, 该公司于 1969 年建成了第 1 家利用磷石膏制硫酸并联合产水泥的工厂^[15]。当时采用的工艺是将改性后的磷石膏烘干脱水成为无水或半水石膏, 与焦炭、黏土等混合、粉磨后加入回转窑焙烧, 生成水泥熟料, 再与石膏、高炉矿渣等混合制成水泥。含 SO_2 体积分数 $8\% \sim 9\%$ 的窑炉气经净化、干燥后, 在钒催化剂催化氧化下制得 SO_3 , 再用质量分数 98% 的浓硫酸二次吸收 SO_3 制得 H_2SO_4 。德国鲁奇(Lurgi)公司在 1986 年开发成功循环流化床节能型磷石膏热分解法制硫酸和联产水泥技术并进行了中试, 其磷石膏分解率达 99% , 总热能损耗减少 30% , 总能耗降低到 $7\ 950\ \text{kg/kg}$ (熟料), 循环流化床烟气中 SO_2 体积分数达 15% 。美国佛罗里达州联合矿产公司在 1992 年耗资 10 亿美元动工兴建磷石膏制硫酸联产水泥的大型工程, 其主要工艺路线是: 将磷石膏预干燥, 然后与粉煤灰混合, 在煤流化床中加热到 $1\ 055^\circ\text{C}$ 并在 $1\ 000^\circ\text{C}$ 直接送水泥窑。加热过程中 SO_2 经回收、净化制得硫酸。

我国磷石膏制硫酸联产水泥始于 20 世纪 50 年代, 1989 年获得重大进展(云南磷肥厂曾于 1985 年参加了磷石膏制硫酸联产水泥的试烧试验)。1991 年, 山东鲁北化工总厂建成第 1 套 $4\ \text{万}\ \text{t/a}$ 硫酸联产 $6\ \text{万}\ \text{t/a}$ 水泥装置并通过专家评审^[16]。从 1992 年起, 由原国家化工部安排在四川什邡、银山、山东鲁西、莱西各建一套“三四六”工程, 并陆续于 1994—1995 年试车投产。从上述各装置经过几十年的长周期运行来看, 目前仅有山东鲁北化工厂股份有限公司的装置在运行, 而其他装置相继关闭, 这说明磷石膏制硫酸联产水泥技术在工艺上仍存在

较多的实际问题,同时其经济成本要求其工艺还有待进一步优化。

磷石膏制酸在传统工艺技术上存在的主要问题及目前的解决对策主要包括以下几个方面:

(1)半水石膏的输送和结库问题^[17-19]。半水石膏的性质使得其在高温和密度小时流动性较好,但常温下和密度大时却不易流动。在进行倒库均化时会出现严重的结库现象,使输送工作不能顺利进行。

针对半水石膏的输送和结库问题,采取的措施主要包括:①改变半水石膏的物性,将出烘干机的半水石膏结晶水含量提高,控制在 $w(\text{H}_2\text{O}) = 9\% \sim 10\%$,增加其流动性。②加大烘干机出口至石膏库的斗提机能力,放慢斗速,解决斗提机提不出料的问题。③考虑不用半水石膏预均化库,出烘干机石膏直接进入半水石膏配料库,既减少半水石膏的停留时间,防止吸潮堵仓,又节约基建投资。

(2)窑内物料易粘结与结圈的问题^[18,20-22]。物料在煅烧窑内结圈、结球、粘结以致堵塞会严重影响整个工艺系统连续、稳定的正常运行,导致产量大幅度下降甚至停窑处理。结圈的主要原因是由不同条件下形成的各种液相共熔体导致的。这些液相共熔体可分为3类:一是前文所提到的反应(2)在反应过程中会形成液相共熔体;二是窑内气氛控制不当,为强氧化性气氛时,还原剂减少导致硫酸钙分解不完全,硫酸钙与氧化钙形成熔点为 $1\ 160^\circ\text{C}$ 的 CaSO_4-CaO 低温共熔物;三是生料组分不稳定,当Fe、Al、Mg、K、Na等元素含量较大时,物料在低温形成液相共熔体。

针对煅烧窑运行时这几类液相共熔体交替溶解与凝固使物料逐渐粘结长大而结圈的现象,应当从分析原因入手采取针对性措施。第1类液相共熔体是在窑内烧成物料时必然会出现的,要使其不粘结窑体,应当尽量降低反应温度和缩短物料在窑内烧成的停留时间,对另外2类液相共熔体,必须严格控制窑内气氛和稳定生料组分(如添加天然石膏、盐石膏等),这在现实中很难做到,要解决该问题,必须进行工艺的创新。

(3)窑气中的升华硫问题^[18,20]。升华硫的产生会降低烟气中 SO_2 浓度,严重时堵塞净化设备并破坏电除雾器的正常运转,清理十分困难,危害极大。

升华硫产生的根本原因在于碳还原工艺所固有的弊端。气相中CO过量或固相中碳过剩都会使其

还原 SO_2 产生升华硫。为防止升华硫的产生,必须严格控制窑内气氛、稳定生料组分等,这对生产操作过程提出了更高的要求。

(4)磷石膏分解温度太高和用于制酸的烟气 SO_2 浓度偏低的问题。目前仅有山东鲁北化工股份有限公司的装置在运行,其磷石膏分解温度为 $1\ 350 \sim 1\ 450^\circ\text{C}$,烟气中 SO_2 体积分数为 $5.5\% \sim 6.5\%$,该问题严重影响磷石膏制酸工艺的经济成本,同时也限制了工艺的进一步推广应用。

针对磷石膏分解烟气 SO_2 浓度低的问题,马林转等^[23]提出利用新型还原剂黄磷尾气和高硫煤/煤矸石还原分解磷石膏,并研究在循环流化床反应器中用高硫煤还原分解磷石膏的可行性,得到了较高的磷石膏分解率和脱硫率,以及含高浓度 SO_2 的烟气。李光明^[24]发明了一种磷石膏与硫磺结合制酸工艺:将传统磷石膏制酸系统出回转窑的低浓度 SO_2 气体与硫磺制酸系统的高浓度 SO_2 气体混合,配成体积分数为 $8\% \sim 9\%$ 的 SO_2 气体,然后采用两转两吸制酸流程制酸。王成波^[25]提出采用新型还原剂-硫磺代替焦炭来还原分解磷石膏,所得烟气中 SO_2 体积分数高达 15% 。

针对磷石膏分解温度过高的问题,研究的焦点在于寻找合适的还原剂以代替传统焦炭。专利^[26]提出在磷石膏还原过程中,以煤作还原剂,加入按化学成分(质量分数)为:氧化镁 $9.4\% \sim 29.7\%$ 、氯化钠 $6.7\% \sim 21.2\%$ 、二氧化硅 $3.5\% \sim 11.1\%$ 、三氧化二铝 $1.6\% \sim 50.8\%$ 、三氧化二铁 $2.8\% \sim 45.5\%$,总量为 100% 配制的复合型催化剂,可降低磷石膏的分解温度至 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 。专利^[27]提出用气体还原剂如 CO 、 H_2S ,或固体还原剂粉煤灰、煤矸石等以及气-固、固-固复合物作为还原剂,通过严格控制窑内的氧化还原气氛,以达到降低磷石膏分解温度和提高磷石膏分解率和脱硫率的效果。四川大学^[28-29]用硫磺作为还原剂,并系统研究反应温度、反应时间、分解气氛,复合添加剂等影响磷石膏分解的因素,结果表明硫磺还原分解磷石膏的温度可降低至 $1\ 100^\circ\text{C}$,磷石膏的转化率大于 98% ,所得烧结后残渣中 CaO 质量分数大于 75% ,并在此基础上提出了硫磺还原磷石膏制硫酸的原则工艺流程。由于该过程分两步反应,均在较低温度下进行,因而能耗低, CO_2 排放量少;对磷石膏分解过程不对脱硫残渣烧结制成水泥,因而设备投资低,气氛控制范围大,装置具有一定的稳定性。最为显著的是该工艺能大幅度提高出窑尾气中 SO_2 浓度,

可采用“两转两吸”流程制备硫酸,所得转化吸收后尾气 SO_2 实现达标排放。因而硫磺还原分解磷石膏制酸工艺具有流程精简、能耗低等优点,是节能减排型的磷石膏制酸新工艺。

3 结论及建议

近年来,国内相关科研生产单位和高等院校关于磷石膏制酸工艺从理论研究到工程技术方面都进行了不断的提高和完善,随着国家节能减排、环境保护以及资源综合利用的加强,必将使该技术迎来全新的发展机遇。当前情况下应重点做好以下几方面工作:

(1) 系统研究磷石膏脱硫过程的机理,包括磷石膏分解的中间产物是 CaS 、 CaO 还是 $\text{CaO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CO}_2$ 等的确认,分解过程出现液相共熔体的原因及组成, CaS 与 CaSO_4 反应机理的进一步探讨,为磷石膏制酸提供理论依据。

(2) 开发节能减排型磷石膏制硫酸新工艺,包括找出降低反应温度和提高烟气 SO_2 的有效途径,做好系统的热量集成,寻求磷石膏分解后钙源的利用途径等,提高磷石膏制酸工艺的竞争力。

(3) 解决磷石膏制酸工程实施的关键问题,包括物料结圈和升华硫的问题,提高磷石膏制酸的连续开车率和过程操作弹性。

(4) 通过工艺技术的进一步优化改造,解决了磷肥工业“三废”污染的世界性难题,实现了经济、环境、社会效益的有机统一。

(5) 选择急需资源综合利用和环境保护的企业进行磷石膏制酸技术的推广,同时呼吁国家各部门对磷石膏制酸项目给予必要的政策和资金支持。

参考文献

- [1] van der Merwe E M, Stoydon C A, Potgieter J H. Thermogravimetric analysis of the reaction between carbon and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gypsum and phosphogypsum in an inert atmosphere[J]. *Thermochimica Acta*, 1999(340/341):431-437.
- [2] Strydom C A, Groenewald E M, Potgieter J H. Thermogravimetric studies of the synthesis of CaS from gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and phosphogypsum [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1997(49):1501-1507.
- [3] Wheelock T D. Sulfuric acid from calcium sulfate[J]. *Chemical Engineering Progress*, 1968(11):87-92.
- [4] 周松林,胡道和,肖国先.磷石膏分解反应机理及影响因素浅析[J]. *新世纪水泥导报*, 1998(5):16-18.
- [5] Jae Seung Oh, Wheelock T D. Reductive decomposition of calcium sulfate with carbon monoxide: Reaction mechanism [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1990(29):544-550.
- [6] 肖海平,周俊虎,曹欣玉,等. CaSO_4 在不同气氛下分解特性的实验研究[J]. *动力工程*, 2004(6):889-892.
- [7] 肖国先,周松林,胡道和.磷石膏还原分解动力学研究[J]. *水泥技术*, 1998(4):22-24.
- [8] Chen J M, Yang R T. Fluidized bed combustion of coal with lime additives kinetics and mechanism of regeneration of the lime sorbent[J]. *Ind Eng Chem Fundam*, 1979(18):134-138.
- [9] Kikuchi E, Iwasaki T, Hatsujama T. Fundamental studies on the regeneration of fluidizing materials for desulfurization in furnace: III. Kinetics for regeneration of calcium sulfate by carbon monoxide [J]. *Nenyro Kyokaiishi*, 1983(671):204-210.
- [10] Lou K H, Cubiccioyo D, Hildenbrand D L. Effusion studies on the thermal decomposition of magnesium and calcium sulfates [J]. *Chem Phys*, 1977(66):4532-4539.
- [11] Kamphuis B, Potma A W, Spitsbergen U. Development of a regenerative sulfur dioxide sorbent system flue gas and fly ash [M]. London: Elsevier Applied Science, 1989:45-46.
- [12] Kamphuis B, Potma A W, Prins W, et al. The reductive decomposition of calcium sulfate: I. Kinetics of the apparent solid-solid reaction [J]. *Chemical Engineering Science*, 1992(1):105-116.
- [13] Kostylkov I G, Nosov V N. Mechanism of the reduction of calcium sulfate [J]. *Zh Prikl Khim (Leningrad)*, 1982(55):1925-1930.
- [14] 范红宇.不同气氛下高温固硫产物硫酸钙和硫化钙相互转化机理研究[D].杭州:浙江大学,2004.
- [15] 田立楠.磷石膏综合利用[J]. *化工进展*, 2002, 21(1):56-59.
- [16] 郑小莲.从云南省磷硫资源状况看磷石膏的综合利用[J]. *昆明理工大学学报*, 2000(4):107-110.
- [17] 庞仁杰.磷石膏制硫酸联产水泥的设计及建设[J]. *磷肥与复肥*, 1998(5):53-54.
- [18] 蒋永安.磷石膏制硫酸联产水泥的装置情况介绍[J]. *硫酸工业*, 2002(6):5-10.
- [19] 程治方.国内磷石膏制硫酸技术发展综述[J]. *石油和化工设备*, 2009(8):4-9.
- [20] 房修刚,郝继斌.磷石膏制硫酸联产水泥在烧成过程中应注意的几个问题[J]. *水泥工程*, 1996(6):15-17.
- [21] 胡振玉,王健,张先,等.磷石膏的综合利用[J]. *中国矿山工程*, 2004(4):41-44.
- [22] 阎久智.磷石膏制硫酸联产水泥工艺[J]. *磷肥与复肥*, 2004(3):53-55.
- [23] 马林转,宁平.循环流化床分解磷石膏及分解气体资源化研究[D].昆明:昆明理工大学,2006.
- [24] 李光明.一种磷石膏与硫磺结合制酸联产水泥的工艺方法:中国, ZL 200610022146.1 [P]. 2009-01-21.
- [25] 王成波.磷石膏制硫酸新工艺研究[D].成都:四川大学,2007.
- [26] 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:中国, 200710066431.8 [P]. 2008-05-28.
- [27] 昆明理工大学.一种降低磷石膏分解温度的方法:中国, 200810058902.5 [P]. 2009-02-04.
- [28] 四川大学.一种用硫磺还原分解磷石膏的方法:中国, 200910216325.2 [P]. 2010-05-19.
- [29] 四川大学.一种用硫磺还原分解石膏制备硫化钙的方法:中国, 200910216326.7 [P]. 2010-05-19. ■