

循环流化床中高硫煤还原分解磷石膏 中试研究

张伟, 宁平, 马丽萍, 方祖国, 蒋明, 王磊

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南昆明 650093)

摘要: 通过利用高硫煤作为还原剂在自行设计的循环流化床中试装置中对磷石膏进行了高温热分解实验, 随着反应温度的升高, 磷石膏的分解率与脱硫率升高, 磷石膏的分解率达到 97% 的反应时间逐渐减少。而且在还原性气氛增加的情况下, 反应时间会减少。还原性气氛越强, 磷石膏的分解率越高, 反之, 则磷石膏的脱硫率越低, 说明磷石膏在弱还原性气氛下分解是较为有利的。

关键词: 磷石膏; 循环流化床; 还原分解; 分解率; 脱硫率; 反应气氛

中图分类号: TQ051; TQ172.784

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)01-0078-04

Pilot study on reductive decomposition of phosphogypsum with high sulfur coal in a circulating fluidized bed

ZHANG Wei, NING Ping, MA Li-ping, FANG Zu-guo, JIANG Ming, WANG Lei

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

Abstract: In this study, reductive decomposition experiment of phosphogypsum under high temperature is conducted using coal with high concentrated sulfur as reducing agent in self-designed circulating fluidized bed pilot reactors. With the increase of the reaction temperature, the decomposition rate and desulfurization rate of phosphogypsum elevates, the reaction time gradually decreases when the resolution ratio of phosphogypsum achieves 97%. And with the increase of reducing atmosphere, the reaction time reduces respectively. The stronger the reducing atmosphere is, the higher the decomposition rate of phosphogypsum is, otherwise, the weaker the reducing atmosphere is, the lower the desulfurization rate of phosphogypsum is. The result indicates that it is beneficial to the decomposition of phosphogypsum under the weak reducing atmosphere.

Key words: phosphogypsum; circulating fluidized bed; reductive decomposition; decomposition rate; desulfurization degree; reaction atmosphere

磷石膏是磷酸生产过程中产生的工业废渣, 主要成分为 CaSO_4 。目前我国磷石膏排放量已达 3 000 万 t/a。磷石膏堆放占用大量土地, 经雨水浸泡后, 其中的可溶性 P_2O_5 和氟化物等有害成分通过水体向周围环境扩散渗透, 对土壤、水、大气造成严重污染^[1]。王雅琴等^[2]通过磷石膏热分解实验提出利用热分析方法得出磷石膏较为优化的分解反应温度为 1 100℃, 气氛条件为: $P(\text{CO}) : P(\text{CO}_2) : P(\text{N}_2) = 7:15:78$, 粒径 $\leq 76 \mu\text{m}$ 。范浩杰等^[3]利用热分析方法对碳酸钙的热分解进行了机理研究。

在磷石膏性质及处理方法方面, 国内外学者已经开展了大量的基础研究^[4-13], 通过对磷石膏的热分析, 热力学行为、热重分析以及对磷石膏的生物、

物理和化学处理方法进行了研究, 然而这些研究都处于实验室研究阶段, 无法工业循环生产, 再者由于各地磷石膏化学成分不同, 很难提出一种各地都通用的磷石膏处理方法。本文针对云南本地磷石膏特点, 在自行设计的循环流化床中试装置中进行热分解实验研究, 为云南磷石膏综合利用提供了实验依据。

1 实验装置与实验方法

1.1 实验物料

实验物料为研磨筛分加工的磷石膏和高硫煤混合固体颗粒, 实验用磷石膏固体颗粒密度 $\rho_s = 1\,935.91 \text{ kg/m}^3$, 堆积密度 $\rho_b = 591.09 \text{ kg/m}^3$, 其化学

收稿日期: 2008-09-05; 修回日期: 2008-12-01

基金项目: 国家高科技发展计划(“863”计划)资助项目(2007AA06Z321, 2004AA649040); 云南省自然科学基金资助项目(2006E0023Q); 昆明理工大学创新基金资助项目(YCC0754)

作者简介: 张伟(1981-), 男, 硕士生, zw12332111@sina.com; 宁平(1958-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为环境污染控制工程, 通讯联系人, 0871-5170906, ningping58@sina.com。

成分如表1所示。

CaO	SO ₃ 总	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅ 总	F _总
29.360	39.360	9.450	0.133	0.082	0.020	1.410	0.260

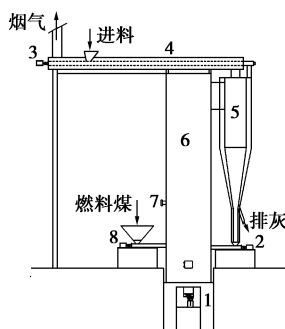
实验用高硫煤固体颗粒密度 $\rho_s = 1\ 358.59\ \text{kg/m}^3$, 堆积密度 $\rho_b = 576.39\ \text{kg/m}^3$, 其化学成分如表2所示。

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	TiO ₂
45.10	19.56	22.86	3.38	1.02	2.16	1.14

将磷石膏在 95℃ 烘干后, 用不同规格筛分测定其粒度分布, 由筛分数据表明磷石膏的颗粒呈正态分布, 颗粒粒径集中在 80 ~ 160 μm 。

1.2 实验装置

该实验台为如图1所示的循环流化床反应器中试装置。气、固两相流在炉膛内的流程(从布风板到炉膛出口)为 5 380 mm, 加上风室的高度, 整个实验台高为 6 300 mm。根据现场情况该实验循环流化床设计为坑式反应器, 燃料煤经过人工研磨筛分, 将粒径小于 8 mm 的煤粉通过喂煤机送入流化床中燃烧, 产生的高温烟气用于加热磷石膏, 煅烧到设计温度时磷石膏开始分解。磷石膏和高硫煤混合物料从旋风螺运干燥器头部加入, 通过吸收穿过螺运外夹套的高温炉气的热量进行预干燥, 随后进入高温分离器外夹套进一步干燥, 并与收集下来的高温粉尘一起由给料机送入流化床煅烧。



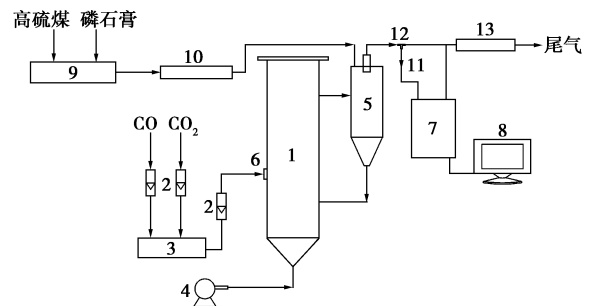
1—鼓风机;2—给料机;3—引风机;4—旋风螺运干燥器;5—旋风干燥高温分离器;6—流化床煅烧炉;7—液化气燃烧器;8—喂煤机

图1 循环流化床中试装置图

1.3 实验流程

首先用流化床反应器升温到一定温度, 把磷石膏和高硫煤混合物料快速送入流化床料口, 物料呈分散状态, 可以充分均匀受热, 实验反应器内气氛及

温度可以控制调节, 有利于研究各种气氛和温度下磷石膏反应的进程。反应中 CO 与磷石膏的摩尔比及反应温度是影响磷石膏分解反应的重要因素, 即反应气氛和反应温度是影响反应的重要因素。实验中首先配置合适的反应气成分, 经计量后通过二次进风口通入已升到指定温度的反应器内, 然后把混合物料经过加料装置快速送入料口。反应中利用色谱进行在线气体成分的分析检测, 经过检测的尾气通入尾气吸收装置, 而经过反应后的固体残渣进行成分的分析检测, 计算磷石膏的分解率和脱硫率。磷石膏还原分解实验装置流程图见图2。



1—流化床煅烧炉;2—流量计;3—气体混合罐;4—罗茨鼓风机;5—旋风干燥高温分离器;6—二次进风口;7—色谱仪;8—色谱工作站;9—物料配制系统;10—旋风螺运干燥机;11—阀门;12—三通阀;13—尾气吸收装置

图2 磷石膏还原分解实验装置流程图

1.4 磷石膏分解反应程度的判断依据

该实验用磷石膏的分解率和脱硫率 2 个转化率来表示磷石膏分解反应的进行程度。磷石膏的分解率是指试样中 CaSO_4 已经分解为 CaO 、 CaS 的部分占原有 CaSO_4 的质量分数。

$$\text{分解率} = \frac{(\text{CaO} + \text{CaS}) \text{ 相当于 } \text{CaSO}_4 \text{ 量}}{\text{试样中 } \text{CaSO}_4 \text{ 总量}} \quad (1)$$

磷石膏的脱硫率是指磷石膏试样中 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 的浓度是一个影响磷石膏利用及生产经济效益的重要因素, 所以磷石膏的脱硫率是磷石膏是否能够利用的关键因素。

$$\text{脱硫率} = \frac{(\text{脱出的 S 量}) \text{ 相当于 } \text{CaSO}_4 \text{ 量}}{\text{试样中 } \text{CaSO}_4 \text{ 总量}} \quad (2)$$

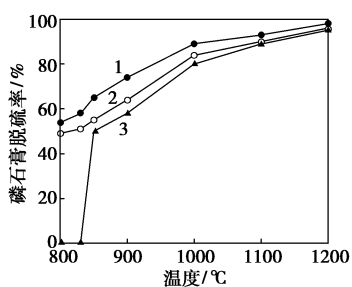
磷石膏中 CaSO_4 转化为 CaS 后可认为 CaSO_4 分解了, 但其中所含的 S 未脱出进入气相, 只有当 CaSO_4 分解了并且同时 CaS 的量趋于 0, 即分解率等于脱硫率才是工业上理想的反应结果。因此分解率与脱硫率不仅可以表达 CaSO_4 分解的程度, 而且可以表征 CaS 的存在及数量。工业上不希望残存

CaSO₄ 和 CaS, 所以分解率和脱硫率都要很高。

2 实验结果与分析

2.1 温度对磷石膏分解率和脱硫率的影响

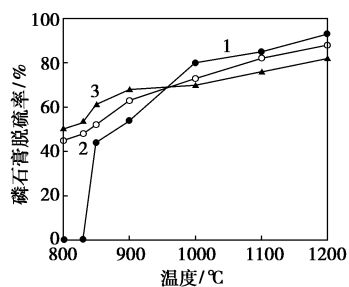
通过计算磷石膏和高硫煤混合物料配比一定, 即 $n(C):n(S) = 0.7$ 的情况下不同气氛中研究磷石膏分解率随温度变化的影响。其中 $P(CO)/P(CO_2)$ 通过配气系统中的流量计和压力表控制其配比。如图 3 可见, 随温度的增加, 磷石膏的分解率不断增加, 在 1 200℃ 时达到了最高点, 并且在不同的气氛下, 磷石膏的分解率是不一样的, 当还原性气体占比例比较高, 在反应温度为 1 100℃ 时, 磷石膏的分解比较充分, 分解率达到了 90% 以上, 在 1 200℃ 时, 各种条件下的磷石膏的分解率全部达到 95% 以上, 说明了还原性 CO 气体越多, 温度越高, 则磷石膏分解得越充分。



$P(CO)/P(CO_2)$: 1—0.4; 2—0.3; 3—0.2

图 3 磷石膏分解率随温度变化曲线

通过计算磷石膏和高硫煤混合物料配比一定, 即 $n(C):n(S) = 0.7$ 的情况下不同气氛中研究磷石膏脱硫率随温度变化的影响。图 4 表示磷石膏脱硫率随反应温度变化曲线。随温度的增加, 磷石膏的脱硫率也增加, 在温度低于 1 000℃ 时, 当还原性气体越多时, 磷石膏的脱硫率越高, 但当温度高于 1 000℃, 还原性气体减少, 脱硫率反而越高, 这说明以磷石膏的脱硫率来讲, 温度与气氛是可以互补的。



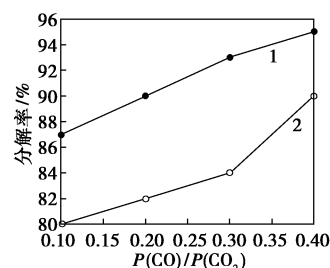
$P(CO)/P(CO_2)$: 1—0.2; 2—0.3; 3—0.4

图 4 磷石膏脱硫率随温度变化曲线

这与热力学分析的结果不太一样, 在热力学分析中, 如果还原性气体越多, 磷石膏中 CaSO₄ 反应生成的 CaS 就越多, 随温度的升高也是这样, 分析原因是实验反应温度比较高, 并且反应不是从低温开始进行的。所以高温有利于磷石膏的分解率与脱硫率达到最高。

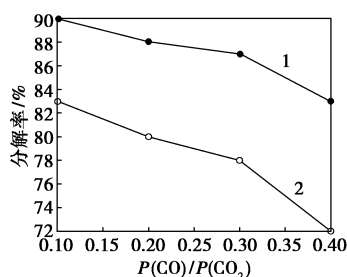
2.2 反应气体中 $P(CO)/P(CO_2)$ 对分解率和脱硫率的影响

实验中在磷石膏和高硫煤混合物料配比一定, 即 $n(C):n(S) = 0.7$ 的情况下, 从图 5 和图 6 可知, 高温 ($\geq 1 000^\circ\text{C}$) 下, 磷石膏分解率随 $P(CO)/P(CO_2)$ 变化的影响比较小。但是磷石膏的脱硫率随 $P(CO)/P(CO_2)$ 变化的影响较大。随着 $P(CO)/P(CO_2)$ 的升高, 磷石膏的脱硫率反而降低, 但是磷石膏的分解率则是增加的。所以 $P(CO)/P(CO_2)$ 的影响与温度的影响可以互补, 说明磷石膏在弱还原气氛下分解是较为有利的。



反应温度/°C: 1—1100; 2—1000

图 5 $P(CO)/P(CO_2)$ 对磷石膏分解率的影响



反应温度/°C: 1—1100; 2—1000

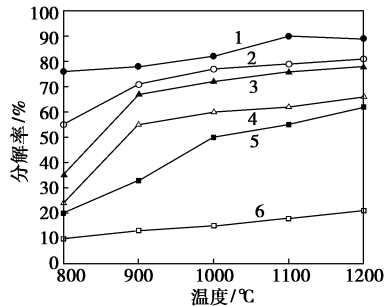
图 6 $P(CO)/P(CO_2)$ 对磷石膏脱硫率的影响

2.3 不同物料比下磷石膏分解率与脱硫率

该实验采用分散态的磷石膏与高硫煤的混合物快速升温到指定高温, 以保证实验结果更接近实际工业状况。

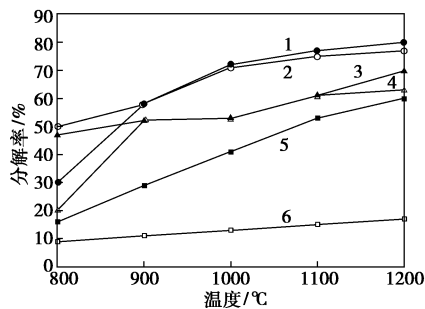
图 7 表示在反应气氛一定的情况下, 即 $P(CO)/P(CO_2) = 0.4$ 条件下, 不同的物料比下磷石膏分解率随反应温度变化的曲线。由图 7 可知, 在不同的

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增加的。说明还原气氛有利于磷石膏的分解。



$n(C)/n(S)$:1—1.4;2—0.8;3—0.7;4—0.5;5—0.3;6—0.1

图7 不同物料比下磷石膏分解率随温度变化曲线



$n(C)/n(S)$:1—0.7;2—0.8;3—1.4;4—0.5;5—0.3;6—0.1

图8 不同物料比下磷石膏脱硫率随温度变化曲线

图8表示在反应气氛一定的情况下,即 $P(\text{CO})/P(\text{CO}_2) = 0.4$ 条件下,不同的物料比下磷石膏脱硫率随反应温度变化的曲线。由图8可知,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 CaS ,这样就降低了磷石膏的脱硫率。

3 结论

(1)磷石膏大约在 1000°C 开始分解,与天然石膏(天然石膏开始分解温度为 1250°C)相比开始分解温度大大降低,分析原因是磷石膏含有大量其他杂质促使了磷石膏的分解。

(2)实验中随着反应温度的升高,磷石膏的分解率与脱硫率升高,磷石膏的分解率达到 97% 的

时间逐渐减少,而且在还原性气氛增加的情况下,反应时间会减少。

(3)还原性气氛越强,磷石膏的分解率越高,反之,磷石膏的脱硫率越低,说明磷石膏在弱还原性气氛下分解是较为有利的。

(4)利用高硫煤作为还原剂还原分解磷石膏,不仅有利于提高烟气中的二氧化硫浓度,而且还能降低反应温度,同时也降低了能耗。

参考文献

- [1] 曹建新,陈前林,刘毅,等.磷石膏中杂质的形态及水溶性磷对水泥物理性能的影响[J].环境工程,2001,19(5):40-43.
- [2] 王雅琴,周松林.磷石膏分解条件的优化试验[J].水泥工程,2001(6):8-9.
- [3] 范浩杰,章明川,吴国新.碳酸钙热分解的机理研究[J].动力工程,1998,18(5):40-43.
- [4] Saloua S, Mohamed L O C, Fatima S, et al. Thermal behaviour of Moroccan phosphogypsum[J]. Thermochemical Acta, 1997(302):69-75.
- [5] Koopman C, Witkamp G J, Van Rosmalen G M. Removal of heavy metals and lanthanides from industrial phosphoric acid process liquors[J]. Separation Science and Technology, 1999, 34(15):2997-3008.
- [6] Rutherford P. M, Dudas M J, Samek R A. Environmental impacts of phosphogypsum[J]. the Science of the Total Environment, 1994, 149(1/2):1-38.
- [7] Parreira A B, Kobayashi A R K, Silvestre O B. Influence of Portland cement type on unconfined compressive strength and linear expansion of cement-stabilized phosphogypsum [J]. Environmental Engineering, 2003, 129(10):956-960.
- [8] Papastefanou C, Stoulos S, Ioannidou A, et al. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact[J]. Environmental Radioactivity, 2006, 89(2):188-198.
- [9] Degirmenci Nurhayat, Okucu Arzu, Turabi Ayse. Application of phosphogypsum in soil stabilization [J]. Building and Environment, 2007, 42(9):3393-3398.
- [10] Hou Changjun, Huo Danqun, Xia Liewen. Performance and application of phosphogypsum[J]. Chemistry Industry and Mine Technology(in Chinese), 1997, 26(2):42-50.
- [11] Rusch Kelly A, Guo Tingzong, Seals Roger K. Stabilization of phosphogypsum using class C fly ash and lime: Assessment of the potential for marine applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, 93(2):167-186.
- [12] Kumar Sunil. Fly ash-lime-phosphogypsum hollow blocks for walls and partitions[J]. Building and Environment, 2003, 38(2):291-295.
- [13] Koliass S, Kasselouri-Rigopoulou V, Karahalios A. Stabilization of clayey soils with high calcium fly ash and cement[J]. Cement and Concrete Composites, 2005, 27(2):301-313. ■