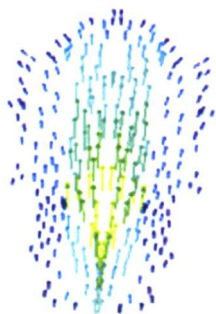
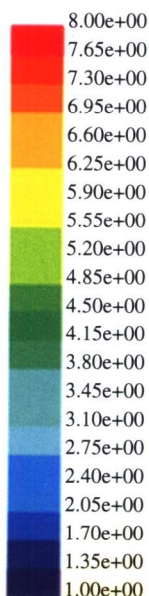
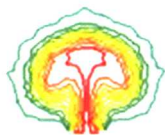
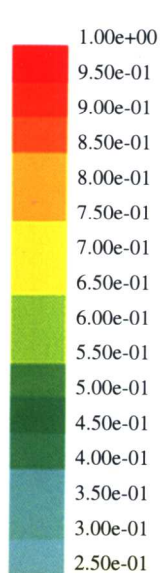


高硫煤还原分解磷石膏 的技术基础

宁平 马林转 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

高硫煤还原分解磷石膏 的技术基础

宁 平 马林转 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2007

内 容 简 介

磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的工业废渣,是化学工业中排放量最大的固体废物之一。本书介绍了利用黄磷尾气和高硫煤还原磷石膏的技术基础和试验结果。全书共分七章,主要包括分别利用黄磷尾气和高硫煤还原分解磷石膏的热力学及动力学研究,利用热重分析仪对磷石膏的动力学研究,循环流化床分解磷石膏的冷态实验研究,磷石膏分解过程产生的烟气中的二氧化硫的回收及利用等。

本书可供环境工程、能源工程以及湿法磷酸“三废”治理的工程技术人员和高等院校相关专业的师生阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

高硫煤还原分解磷石膏的技术基础/宁平,马林转著.
—北京:冶金工业出版社,2007.9

ISBN 978-7-5024-4383-2

I. 高… II. ①宁… ②马… III. ①高硫煤—还原—磷石膏 ②高硫煤—分解—磷石膏 IV. TQ177.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 152134 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 郭庚辰 美术编辑 李 心 版式设计 张 青

责任校对 石 静 责任印制 丁小晶

ISBN 978-7-5024-4383-2

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2007 年 9 月第 1 版,2007 年 9 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32;6.5 印张;170 千字;194 页;1-2000 册

25.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



宁平 1958年2月生。云南省特聘教授，享受国务院特殊津贴。

1995年8月获德国凯泽斯劳腾大学化学工程工学博士学位。1995年8月起在德国进行博士后研究。1996年8月回国工作，现任昆明理工大学环境科学与工程学院院长，博士生导师；国家级精品课程“固体废物处理与处置”的项目负责人，主讲教师。

先后主持国家863项目，国家发改委高新技术产业化示范项目，国家自然科学基金、教育部优秀青年教师基金、国家教育部高校优秀骨干教师基金、原有色金属总公司科研基金、国家环保局科研基金项目，云南省科技重大攻关项目，云南省自然科学基金、云南省省院省校合作重点基金项目等40多项。出版专著、教材10余部，其中《固体废物处理与处置》为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。发表科研论文300多篇，其中三大检索收录44篇。获省部级奖项共7项，发明专利授权11项，实用新型专利授权5项。

主要学术兼职有：教育部环境工程教学指导分委员会副主任委员、中国化学化工高教学会理事、中国环境科学学会环境工程分会副主任委员、中国有色金属学会环境分会副主任委员等。

前 言

磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的工业废渣，是化学工业中排放量最大的固体废物之一，磷石膏中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量一般高达 90% 以上，是一种重要的再生资源。但是，磷石膏中含有磷、氟及有机物等诸多有害杂质，使其不能直接利用，且对大气和地下水造成的污染尤为突出并且日益严重。因其 pH 值和可溶性氟两项指标超标，国家环保总局在“环函〔2006〕176 号文”中将磷石膏定性为“危险废物”。磷石膏的综合利用，对环境安全、资源有效利用及磷肥工业可持续发展的技术安全均具有巨大的商业价值和现实意义。

本书提出利用黄磷尾气（主要成分为 CO）和高硫煤还原分解磷石膏，并对其可能性和可行性进行了热力学分析。结果表明，利用黄磷尾气和高硫煤还原分解磷石膏可以降低磷石膏分解的温度，且弱还原性气氛有利于磷石膏的分解，还原分解磷石膏的最佳温度为 800 ~ 1200℃。

利用热重分析仪对磷石膏与纯石膏的分解动力学进行了研究，得到了磷石膏与纯石膏分解的动力学参数。结果表明：（1）磷石膏中存在的杂质促进了磷石膏的分解，降低了磷石膏的分解温度，加快了磷石膏的分解速度；（2）随着反应温度的提高，磷石膏的分解越来越容易，磷石膏的分解符合气、固反应机理方程中的形核、长大模型；（3）通过对 CaSO_4 分解技术与 CaCO_3 分解技术的研究，证明了在反应温度、反应气氛、反应转化率和分解反应机理上，磷石膏的分解比 CaCO_3 的分解所要求的条件更高，不能完全利用 CaCO_3 的煅烧窑来分解磷石膏。

利用自制的小型固定床试验装置,进行了黄磷尾气和高硫煤还原分解磷石膏的试验研究,随着反应温度的升高,磷石膏分解率与脱硫率增加、反应速率加快,弱还原性气氛有利于烟气中 SO_2 体积分数的提高,磷石膏的分解率和脱硫率达到一个最佳值,从两种还原剂的试验结果对比可知,利用高硫煤还原分解磷石膏可以提高烟气中 SO_2 的体积分数,可解决长期以来利用磷石膏提硫制水泥因 SO_2 的体积分数低而不能得以充分推广利用的瓶颈问题。

在自制的循环流化床反应器中进行了磷石膏分解的冷态试验研究,得出了循环流化床炉膛压降、颗粒浓度与物料量和风量的关系。在此研究基础上,利用大型 Fluent 软件对循环流化床反应器分解磷石膏的气、固两相流进行了数值模拟研究,模拟了反应器中气泡的产生、形成、发展及爆裂,流体质点在运动过程中走过的曲线,炉膛内固相空隙率的分布,床内颗粒浓度场和速度场的分布,床内压降的分布,湍动能和湍动能耗散率。模拟结果表明,即使对于相同的气体表观速度,随着初始量和固体物料循环量的不同,也会出现床层空隙率轴向分布的不同。颗粒浓度分布的模拟结果表明,在矩形截面流化床内存在一个大的内循环,这有利于流化床内反应的发生和强化。反应器单侧出口模拟表明,单侧出口形成了颗粒浓度最大值的偏移、颗粒速度的偏移、湍动能的偏移以及湍动能耗散率的偏移,有利于固体物料量的循环且强化反应。

利用生物质热解气催化还原分解磷石膏所产生的烟气中的 SO_2 制取单质硫,并进行了试验研究。同时对催化剂的选择和制备进行了研究,并从催化剂的活性、选择性、稳定性三方面对催化剂的性能进行了评价。结果表明:制备方法对催化剂的活性有重要的影响,其催化剂活性排序为溶胶-凝胶法 > 共沉淀法 > 浸渍法;活性组分的负载量直接影响催化剂

的活性、选择性和稳定性。不同的活性组分负载量对催化剂性能的影响在低温时并没有很大的区别，但到高温时则表现出了较大的差异，其中当 Cu 的负载量为 15%（质量分数）时，催化剂的性能最好且最稳定；催化剂的最佳焙烧温度为 750℃，这时的催化剂可使反应气体的转化率达到最高；利用过渡金属 Fe、Co、Mo 改性催化剂可以改善催化剂的性能，Ni 的改性没有对催化剂性能的改善起到作用。

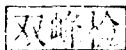
本书是云南省自然科学基金“高硫煤还原分解磷石膏制取高浓度二氧化硫和高品质水泥原料”（项目编号：2006E0023Q）的研究成果之一，在此感谢云南省科技厅和昆明理工大学的大力支持。本书在编写过程中，还得到云南民族大学化学与生物技术学院，昆明理工大学环境工程学院，云天化集团股份有限公司以及昆明理工大学环境调和型能源新技术研究所全体同仁的支持和帮助，在此谨向他们表示由衷的谢意。

由于作者水平所限，书中不妥之处，敬请广大读者批评指正。

作 者
2007 年 6 月

冶金工业出版社部分图书推荐

书 名	定价(元)
化验师技术问答	79.00
有色冶金分析手册	149.00
现代金银分析	118.00
大学化学	20.00
分析化学实验教程	20.00
化学工程与工艺综合设计实验教程	12.00
现代色谱分析法的应用	28.00
水分析化学	14.80
水分析化学(第2版)	17.00
有机化学	20.00
无机化学实验	14.00
现代实验室管理	19.00
轻金属冶金分析	22.00
重金属冶金分析	39.80
贵金属分析	19.00
物理化学(第2版)	35.00
物理化学(高等职业技术学校)	30.00
环境生化检验	14.80
现代日用化工产品	45.00
煤焦油化学	25.00
膜法水处理技术(第2版)	32.00
环保知识400问(第3版)	26.00
除尘技术手册	78.00
金银精炼技术和质量监督	49.00
固体废弃物资源化技术与应用	65.00
高浓度有机废水处理技术与工程应用	69.00
二氧化硫减排技术与烟气脱硫工程	56.00
城市生活垃圾管理信息化	18.00
环境污染物监测(第2版)	10.00
工业废水处理(第2版)	11.50
水污染控制工程(第2版)	31.00
钛提取冶金物理化学	20.00
分析化学简明教程	23.00



目 录

1 绪论	1
1.1 磷石膏的产生及其危害	1
1.1.1 磷石膏的产生	1
1.1.2 磷石膏的危害及其利用现状	3
1.2 磷石膏的预处理	7
1.2.1 水洗工艺	7
1.2.2 浮选工艺	8
1.2.3 石灰中和改性法	9
1.2.4 球磨法	9
1.2.5 闪烧法	10
1.2.6 陈化法	11
1.2.7 筛分法	11
1.3 磷石膏的综合利用	12
1.3.1 磷石膏在水泥工业中的应用	12
1.3.2 磷石膏在化学工业中的应用	16
1.3.3 磷石膏在建筑方面的应用	20
1.3.4 磷石膏在其他领域中的应用	23
1.4 问题的提出	24
1.4.1 熟料的烧成问题	25
1.4.2 烟气中 SO ₂ 的回收问题	25
1.4.3 推广应用问题	26
1.4.4 理论完善问题	26
1.5 云南省磷石膏现状	27
1.5.1 云天化集团磷石膏产能状况	28

1.5.2	云天化集团磷石膏堆存状况	28
1.5.3	云天化集团磷石膏的主要化学组成及有害元素含量	29
1.5.4	云天化集团磷石膏的放射性特点	31
1.5.5	磷石膏堆置对环境影响的鉴别	32
1.5.6	云天化集团磷石膏排渣状况	35
1.5.7	云天化集团磷石膏利用现状	36
1.6	研究的目的是和意义	36
1.7	研究的内容及技术路线	38
2	还原分解磷石膏的热力学研究	39
2.1	黄磷尾气还原分解磷石膏的热力学研究	39
2.1.1	黄磷尾气成分分析及利用现状	39
2.1.2	CO 还原分解磷石膏的热力学数据计算	40
2.1.3	CO 还原分解磷石膏的平衡组成计算	45
2.2	高硫煤还原分解磷石膏的热力学研究	50
2.2.1	我国高硫煤利用现状	50
2.2.2	高硫煤还原分解磷石膏的热力学计算	51
2.2.3	高硫煤还原分解磷石膏的平衡组成计算	55
2.3	小结	60
3	还原分解磷石膏的试验研究	61
3.1	磷石膏的热分解动力学研究	61
3.1.1	利用热重分析研究固体物质反应特性的现状	62
3.1.2	试验部分	64
3.1.3	试验结果及分析	65
3.2	磷石膏中 CaSO_4 与 CaCO_3 的分解技术比较	73
3.3	CO 还原分解磷石膏的试验研究	73
3.3.1	试验用磷石膏的原料分析	73
3.3.2	试验装置及流程	75

3.3.3	磷石膏分解反应程度的判断依据	76
3.3.4	试验结果及讨论	77
3.4	高硫煤还原分解磷石膏的试验研究	82
3.4.1	高硫煤的分析	82
3.4.2	试验装置及流程	83
3.4.3	试验结果及讨论	84
3.5	磷石膏分解中硫系统的平衡分析	86
3.6	小结	87
4	循环流化床分解磷石膏的冷态试验研究	88
4.1	循环流化床简介	89
4.1.1	流态化技术的发展	89
4.1.2	循环流化床的工作原理	90
4.2	循环流化床的工艺计算	92
4.2.1	循环流化床反应器的结构组成	92
4.2.2	工艺参数计算	93
4.3	循环流化床内气、固两相流冷态试验研究	98
4.3.1	试验流程	99
4.3.2	试验装置与试验介质	100
4.3.3	试验内容和方案设计	100
4.3.4	试验数据的分析和处理方法	101
4.3.5	试验结果的分析 and 讨论	102
4.4	小结	110
5	循环流化床内气、固两相流数值模拟研究	111
5.1	流态化的数学模型	111
5.1.1	多相流模型	112
5.1.2	双流体模型及其封闭	113
5.1.3	双流体数学模型	116
5.2	流化床内气、固两相流的数值模拟	121

5.2.1	几何模型建立及网格划分	121
5.2.2	两相流动模型的建立及求解	123
5.3	模拟结果与分析	125
5.3.1	密相区内气泡的变化过程	125
5.3.2	流体迹线分布	127
5.3.3	床层空隙率的分布	127
5.3.4	床内颗粒浓度场分布	130
5.3.5	床内颗粒速度场分布	132
5.3.6	床内压降分布	133
5.3.7	湍动能和湍动能耗散率	135
5.4	小结	137
6	选择性催化还原磷石膏分解产生烟气中的 SO₂	139
6.1	催化脱硫技术的研究进展	139
6.1.1	催化氧化法脱硫工艺	139
6.1.2	催化还原法脱硫工艺	140
6.2	催化剂的制备	148
6.2.1	催化剂制备过程中所需要的化学试剂	149
6.2.2	试验设备	150
6.2.3	催化剂的制备方法	150
6.3	催化剂的评价	152
6.3.1	催化剂的评价指标	152
6.3.2	催化剂性能评价装置及试验流程	153
6.4	选择性催化还原烟气中 SO ₂ 的研究	154
6.4.1	制备方法及制备条件对催化剂性能的影响	154
6.4.2	Cu 的负载量对催化剂性能的影响	158
6.4.3	焙烧温度对催化剂性能的影响	162
6.4.4	反应条件对催化剂性能的影响	165
6.5	过渡金属元素的添加对催化剂性能的影响研究	168
6.6	催化剂的表征	170

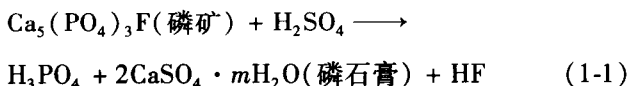
6.6.1 SEM 扫描电镜分析	170
6.6.2 BET 比表面积测定	171
6.6.3 X 射线衍射 (XRD) 物相分析	174
6.6.4 XPS 光电能谱分析	175
6.7 小结	177
7 结论及建议	179
7.1 结论	179
7.2 建议	181
7.3 本研究工作的主要创新点	182
附录 二氧化硫排放标准	183
参考文献	184

1 绪 论

1.1 磷石膏的产生及其危害

1.1.1 磷石膏的产生

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硫酸钙。其反应如下^[1~3]：



我国磷肥生产始于20世纪40年代，但真正属于工业化生产是在50年代，虽然起步早于氮肥，但发展速度却不如我国氮肥工业。近5年是磷肥工业由低效肥向高效肥快速转变的时期。其中磷是用量最大的两大营养元素之一，表1-1为我国目前所用含磷养分化肥的浓度。

表 1-1 含磷养分化肥的浓度^[4]

化肥名称	过磷酸钙	钙镁磷肥	磷酸铵	重过磷酸钙
养分(P ₂ O ₅)含量(质量分数)/%	12~18	16~18	46~55	40~50

磷酸铵、重过磷酸钙等高效磷肥是我国化肥工业今后发展的主要品种。到2005年，磷酸铵、重过磷酸钙等产品就已达达到磷肥总量的51%。目前我国每年使用磷肥850万t，其中国产600万t，其余从国外进口。因此，磷肥是国家鼓励发展的肥料品种，还有较大的发展空间。生产磷酸铵、重过磷酸钙等高效磷肥都必须以磷酸为原料。

根据生产方法磷酸可分为热法磷酸和湿法磷酸。热法磷酸纯

度很高，但成本也很高。由于经济原因，用于生产磷（复）肥的磷酸，大多用湿法磷酸。

从广义上讲，凡是用酸分解磷矿制成的磷酸，可统称为湿法磷酸。每生产1t磷酸就要产生4~5t磷石膏。磷石膏的主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ，根据生产工艺中反应温度、 SO_4^{2-} 浓度、 P_2O_5 浓度、反应时间等参数的不同，分子式中结晶水的数量 m 可为2、1/2、0，但因在较宽范围生产控制条件下，二水物向无水物转化速率极慢，所以 $m=0$ 的情况不必考虑。按磷石膏的结晶水分类，湿法磷酸工艺可分为二水法、半水法、半水-二水法、二水-半水法。每一种工艺又有不同的工艺技术与工艺流程。表1-2为世界主要湿法磷酸工艺概况，表1-3为我国湿法磷酸工艺概况。

表 1-2 世界湿法磷酸工艺概况^[5]

工艺方法	建厂套数	P_2O_5 总生产能力/ $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$	石膏结晶产物
二水法	217	78472	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
半水法	10	4553	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
半水-二水法	8	3336	第一阶段 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ， 最终产物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
二水-半水法	9		第一阶段 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ， 最终产物 $\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

表 1-3 我国湿法磷酸工艺概况^[5]

工艺方法	工厂规模/t	(建厂)套数	P_2O_5 总生产能力/ $\text{t} \cdot \text{d}^{-1}$
二水法	≥ 400	4	2470
	100~400	5	1055
	<100	86	4054
半水法	50~100	2	170
半水-二水法	210	1	210

由表 1-2 与表 1-3 可知,全世界,尤其是我国,无论是建厂套数,还是生产能力,二水法工艺都占绝大多数。所以国内外对结晶产物研究较多的是二水法工艺排放的以二水石膏状态存在的磷石膏。从表 1-4 可知云南省磷酸行业的快速发展将促进磷石膏产量的急速增长。

表 1-4 1990~2004 年云南湿法磷酸产量^[6]

年份	P ₂ O ₅ 产量/kt	同比增长/%	年份	P ₂ O ₅ 产量/kt	同比增长/%
1990	35.01		2001	512.26	36.47
1998	264.0		2002	660.42	28.92
1999	325.0	23.11	2003	871.13	31.91
2000	375.36	15.50	2004	1304.04	49.70

注:不含饲料级磷酸氢钙生产企业的湿法磷酸产量。

1.1.2 磷石膏的危害及其利用现状

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^[7~9]。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,还没有得到很好地利用,绝大多数磷石膏被当作废物丢弃。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^[10]。

据测算,一个年产重钙(重过磷酸钙)80 万 t 项目,年排放磷石膏渣达 186 万 t,堆场投资估算达 9000 万元,堆场年经营近 1000 万元,占地达 70 万 m²,相当于全厂占地的一半,即使如此,

堆场容量仍未达到合理要求^[11]。目前, 全国生产磷酸能力以 P_2O_5 计约 800 万 t/a^[12], 其中湿法磷酸生产能力约 546 万 t/a^[13], 每年的磷石膏废渣量在 2500 ~ 3000 万 t (干基) 占地达 2000hm², 仅渣厂投资估算达 10 亿元^[14]。从环保和技术安全角度看, 磷石膏废渣堆存实非上策, 综合利用已是迫在眉睫的大问题^[15]。

2006 年 2 月, 国家环保总局派出检查组对云天化集团下属的云南三环化工有限公司 120 万 t/a 磷酸铵工程和云南富瑞化工有限公司 30 万 t/a 磷酸及 60 万 t/a 磷酸铵装置国产化示范工程项目进行了环境风险评估。5 月 9 日, 环保总局以环函〔2006〕176 号文的形式, 对外公布了包括三环公司、富瑞公司两个磷肥项目在内的 20 个化工、石化建设项目环境风险排查结果报告, 在该报告中首次将磷石膏渣定性为“危险废物”。报告中指出: 云南三环化工有限公司 120 万 t/a 磷酸铵项目主要存在的问题是: “渣场贮存危险废物, 下游即为村庄和新建企业, 存在重大环境隐患”。云南富瑞化工有限公司年产 30 万 t 磷酸及年产 60 万 t 磷酸铵装置国产化示范工程主要存在的问题是: “渣场贮存危险废物, 距离长江支流、滇池出水河道螳螂川 200m, 存在重大环境隐患”。要求重新识别生产过程中的重大危险源, 重新进行渣场环境影响评价, 尽快实施两个村庄的搬迁等。环保总局这一新的政策动向, 引起整个磷肥行业极大的震动和重视。

这次排查超标的数据是国家危险废物目录中控制的 pH 值和无机氟化物浸出质量浓度 (不包括氟化钙) 两项指标, 即 pH 值不大于 2.0, 无机氟化物浸出质量浓度 (不包括氟化钙) 不大于 50mg/L。排查采用的数据是企业取自磷石膏渣场回水的例行分析数据。这里有一个情况没有排除, 就是企业为提高水的利用率对磷石膏渣场回水实行了封闭循环, 由于循环使用水分蒸发, 其中水溶性 P_2O_5 和氟化物含量有很大的浓缩, 直接会导致 pH 值和无机氟化物浸出质量浓度这两项指标的升高。

国家环保总局将磷石膏渣定义为危险废物, 这对促进整个磷肥行业的健康和可持续发展是一个积极信号。由于对危险废物的