



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0883

流化床中煤气化细渣高温还原磷石膏过程

马栋¹, 解桂林¹, 田治华¹, 王勤辉¹, 张建国², 宋慧林², 钟晋²

(¹ 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; ² 云南云天化环保科技有限公司, 云南 昆明 650300)

摘要: 磷石膏 (PG) 是世界上重要的工业固体废物之一, 其传统的储存方法占用了大片土地, 也破坏了环境。采用热化学方法将 PG 还原为 CaS 和 CaO 不仅可以变废为宝, 而且缓解了环境污染。常见的还原剂主要是褐煤和硫磺等, 然而上述还原剂存在成本较高的缺点。因此本文提出采用煤气化细渣 (CGFS) 来还原 PG。通过热力学计算、流化床实验和动力学计算, 探讨了还原行为和反应机理。首先, 热力学计算表明 CGFS 还原 PG 完全可行。流化床实验发现当目标产物为 CaS 时, 最优化的反应条件为温度应保持在 850~900℃, C/Ca 摩尔比为 2~3, 在该条件下, PG 可以完全分解。当目标产物为 CaO 时, 温度应保持在 950~1000℃, C/Ca 摩尔比为 0.5~1, 但在该条件下 PG 难以完全分解。此外 CGFS 中的矿物组分会显著影响 PG 的分解率, 该过程主要是和 CGFS 的反应活性有关。接着通过比较四种常见的碳基还原剂发现, 褐煤对 PG 的分解效率最高, 细渣和焦炭相比于石墨具有较高的反应活性, 也有利于 PG 的分解过程。此外提高 C/Ca 摩尔比和反应温度能够降低石墨与其他三种还原剂的差距。最后动力学研究表明, CGFS 还原 PG 过程符合缩核反应模型, 其动力学机理函数 $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$, 表观活化能为 415.78~456.83 kJ/mol。通过 SEM-EDS 发现反应是从边界开始, 逐渐扩散到核心, 最终形成蜂窝结构。本研究将为开发环境友好型还原剂分解 PG 提供理论依据。

关键词: 磷石膏; 煤气化细渣; 动力学; 热力学; 分解机理

中图分类号: TQ177.375

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2024) 06-3479-13

Analysis of high temperature reduction process of phosphogypsum by coal gasification fine slag in fluidized bed

MA Dong¹, XIE Guilin¹, TIAN Zhihua¹, WANG Qinhui¹, ZHANG Jianguo²,
SONG Huilin², ZHONG Jin²

(¹ State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; ² Yunnan Yuntianhua Environmental Protection Technology Co., Ltd., Kunming 650300, Yunnan, China)

Abstract: Phosphogypsum (PG) is one of the important industrial solid waste in the world, and its traditional storage method occupies a large area of land and damages the environment. The reduction of PG to CaS and CaO by thermochemical methods not only turns waste into treasure, but also alleviates environmental pollution. The common reducing agents are mainly lignite and sulfur, etc. However, the above reducing agents have the disadvantage of high cost. Therefore, this paper proposed to use coal gasification fine slag (CGFS) to reduce PG. The reduction behavior and reaction mechanism were explored

收稿日期: 2023-05-29; 修改稿日期: 2023-07-03。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (2022ZFJH004)。

第一作者: 马栋 (1992—), 男, 博士研究生, 研究方向为流化床固废处理等。E-mail: 1054140162@qq.com。

通信作者: 王勤辉, 博士, 教授, 研究方向为循环流化床燃烧技术、热电多联产技术、煤气化技术等。E-mail: qhwang@zju.edu.cn。

引用本文: 马栋, 解桂林, 田治华, 等. 流化床中煤气化细渣高温还原磷石膏过程[J]. 化工进展, 2024, 43(6): 3479-3491.

Citation: MA Dong, XIE Guilin, TIAN Zhihua, et al. Analysis of high temperature reduction process of phosphogypsum by coal gasification fine slag in fluidized bed[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(6): 3479-3491.

by thermodynamic calculations, fluidized bed experiments and kinetic calculations. First, thermodynamic calculations showed that the reduction of PG by CGFS was fully feasible. The fluidized bed experiments revealed that when the target product was CaS, the optimized reaction conditions were that the temperature should be kept at 850—900°C and the C/Ca molar ratio was 2—3, under which the PG can be completely decomposed. When the target product was CaO, the temperature should be kept at 950—1000°C and the C/Ca molar ratio was 0.5—1, but it was difficult to decompose the PG completely under this condition. In addition, the mineral fraction in CGFS can significantly affect the decomposition rate of PG and the process was mainly related to the reactivity of CGFS. Then, by comparing four common carbon-based reducing agents, it was found that lignite had the highest decomposition efficiency for PG and the fine slag and coke had higher reactivity compared to graphite, which also facilitated the decomposition process of PG. In addition, increasing the C/Ca molar ratio and reaction temperature was able to reduce the gap between graphite and the other three reducing agents. Finally, the kinetic study of the CGFS reduction process of PG indicated that the reduction process was consistent with the shrinkage nucleation reaction model with the kinetic mechanism function $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ and apparent activation energy of 415.78—456.83 kJ/mol. It was found by SEM-EDS that the reaction started from the boundary, gradually diffused to the core and finally formed a honeycomb structure. This study would provide a theoretical basis for the development of environmentally friendly reductant decomposition of PG.

Keywords: phosphogypsum; coal gasification fine slag; kinetics; thermodynamics; decomposition mechanism

在煤炭利用领域, 煤气化是将煤炭转化为合成气的一种清洁有效的方法, 主要用于燃料和化工行业^[1]。然而, 中国的煤气化过程每年排放 3500 万吨炉渣^[2], 这将对周围的生态环境产生重大影响。因此, 煤气化炉渣的综合处理, 特别是炉渣的资源化利用技术, 引起了研究人员的高度重视。根据排放方式和粒度的差异, 煤气化渣主要由粗渣和细渣 (CGFS) 两部分组成^[3]。二者的主要化学成分都为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 SO_3 和 P_2O_5 ^[4]。此外, 细渣中未燃碳的含量通常超过 30%, 显著高于粗渣^[5]。此外, 研究表明 CGFS 中的残炭具有丰富的孔隙结构, 这有利于残炭反应性的增加, 因此其具有用作气化原料的潜力^[6]。

磷石膏 (PG) 是磷矿石加工、磷肥和含磷复合肥以及湿法磷酸生产的副产品。PG 的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 成分与天然石膏相似, 但也含有少量未分解的磷矿石和加工过程中未去除的磷酸, 以及一系列杂质, 如 SiO_2 、可溶性磷和氟化物^[7]。据统计, 每生产 1t 磷酸会产生 4.5~5.5t PG^[8]。PG 的全球产量约为每年 $(1.8\sim2.8) \times 10^8 \text{t}$, 中国约占全球供应量的四分之一^[9]。目前, 中国的 PG 库存超过 $3 \times 10^8 \text{t}$, 并以 $5 \times 10^7 \text{t/a}$ 的速度增长, 库存面积每年扩大约 $4 \times 10^7 \text{m}^2$ 。长期储存占用大量土地, 会破坏环境, 是对资源的浪费。此外长期储存会导致 PG 中

的可溶性磷、氟、硫和许多重金属通过地表水的浸出渗入地下水, 并被植物根系吸收, 严重破坏植被生长和生态环境^[10]。因此, PG 的综合处理是目前研究的重点。

采用还原剂在高温下将 PG 转化为硫化钙 (CaS)、氧化钙 (CaO) 和二氧化硫 (SO_2) 不仅能变废为宝, 而且还能减少 PG 对环境的污染^[11]。目前常用的还原剂包括煤^[12]、焦炭^[13]、一氧化碳^[14]等碳基类以及硫黄^[15]、硫化氢^[16]、硫铁矿^[17]等硫基类。然而上述还原剂存在成本较高的缺点。本文提出采用 CGFS 来代替常规还原剂, 该方法不仅可促进资源的回收和再利用, 同时还可以联产 CaS、CaO 和 SO_2 。因此本文以 CGFS 为还原剂, 结合流化床实验、热力学和动力学计算, 考察了各工况条件对 PG 分解行为的影响及作用机理。本研究将为开发环境友好型还原剂分解 PG 提供理论依据。

1 原料和方法

1.1 原料

PG 取自云南某磷化工企业, 将 PG 在 105°C 干燥 6h 以脱除 PG 中的游离水, 随后密封保存备用。采用化学法对烘干 PG 进行化学成分分析, 结果见表 1。由表可知, PG 的主要化学成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 此外还含有少量的 SiO_2 、 P_2O_5 和 F。采用马尔文纳

表1 PG的化学组成(质量分数, %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	TiO ₂	结晶水
1.42	—	43.12	0.17	30.28	0.21	0.01	0.09	0.87	0.16	0.08	19.21

米粒度分析仪(Zetasizer Nano S90, UK)测定了PG粉末平均体积粒径为40.8μm。

CGFS来自某干粉气化炉细渣,将CGFS破碎筛分后选取粒径小于0.075mm的粉末在105℃干燥6h,随后密封保存备用。对烘干CGFS进行工业分析和元素分析测试。为进一步研究CGFS中的矿物质组分对PG分解过程的影响,将CGFS进行了脱灰处理。具体过程为:选取20g 0~0.075mm的CGFS,然后加入500mL 5mol/L的盐酸,在60℃的恒温水浴中加热90min并全程搅拌,过滤后的物料浸渍在500mL质量分数40%的氢氟酸中,然后在60℃水浴中搅拌并加热90min,最后用去离子水充分洗涤,直至检测不到氯离子为止。表2给出了脱灰前后样品的工业分析和元素分析的结果。由表2可知,CGFS中固定碳含量为29.97%,灰分含量为67.62%,挥发分和硫含量较低。脱灰后CGFS中的灰分含量由67.62%降低至4.86%。按照GB/T 1574—2007制备细渣灰,对细渣灰进行化学组成测定,结果见表3。由表3可知,CGFS的主要化学成分为SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃和CaO。通过机械混合制备了不同比例的CGFS/PG。按C/Ca摩尔比称取PG和CGFS,在本研究中,CGFS/PG的摩尔比例分别为0.5、1、2、3,混合物分别定义为C/Ca=0.5、C/Ca=1、C/Ca=2、C/Ca=3。

表2 脱灰前后CGFS的工业分析与元素分析结果
(质量分数) 单位: %

样品	工业分析				元素分析				
	<i>M_{ad}</i>	<i>A_{ad}</i>	<i>V_{ad}</i>	<i>FC_{ad}</i>	C	H	O ^①	N	<i>S_t</i>
脱灰前	0.45	67.62	1.96	29.97	26.64	0.38	4.43	0.12	0.36
脱灰后	3.24	4.86	12.37	79.53	75.69	3.24	11.71	0.31	0.95

①差减法。

表3 CGFS的灰成分组成(质量分数) 单位: %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
42.37	21.65	12.65	9.64	1.52	1.78	3.62

1.2 流化床实验

实验在小型流化床反应装置中进行,如图1所示。石英管反应器内径为50mm,中间设置布风板,布风板孔径为20μm。为防止物料被带出反应器,加料漏斗上部安装有一个阀门系统以储存物

料。石英管垂直放置在电加热炉的中部,利用电加热炉的温度控制系统精确控制反应过程的温度。使用质量流量计精确控制气体流量。实验开始前,CGFS与PG的混合物放置在带筛网的料箱中,然后将料箱放入反应器顶部。将反应器首先升温至预定温度,然后将迅速将料箱伸入反应器中心,调整N₂流量为2L/min以便物料能在反应器内均匀流化。实验完成后,收集固体样品称重并保存,气体采用气袋收集。

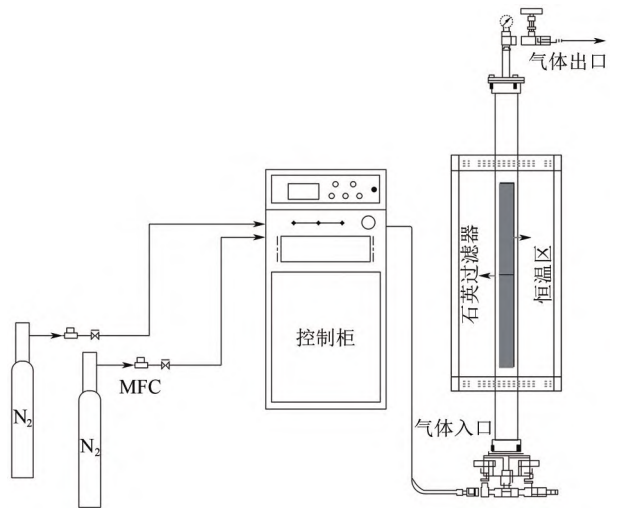


图1 流化床反应器

1.3 热重实验

在STA 449F3型热重分析仪(NETZSCH, Germany)上进行热重实验。取10mg样品装入Al₂O₃坩埚中,以10℃/min、15℃/min和20℃/min的升温速率从约30℃加热至1200℃,N₂(纯度99.99%)流量控制为50mL/min。采用Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)方程和Flynn-Wall-Ozawa(FWO)方程计算了反应的动力学参数,包括活化能(*E_a*)和指前因子(ln*A*)^[18]。

1.4 产物组成测定

CaSO₄的含量通过硫酸钡沉淀法测定(GB/T 5484—2012),CaS含量通过亚甲蓝分光光度法进行测定(HJ 1226—2021),CaO含量采用蔗糖法测定(HG/T 4205—2011)。气体中CO和CO₂的含量采用Agilent 7890B进行测定,SO₂含量采用GCS-80硫含量测定仪进行测定。采用X射线衍射(XRD)进行产物组成的测定。采用扫描电镜-能量色散X射线谱(SEM-EDS)进行产物表面形貌测定。具体计算过程如式(1)~式(7)所示^[19]。

$$m_{\text{t,CaSO}_4} = \frac{m_{\text{o,CaSO}_4} x_{\text{t,CaSO}_4}}{x_{\text{t,CaSO}_4} + \frac{x_{\text{t,CaO}} M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaO}}} + \frac{x_{\text{t,CaS}} M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaS}}}} \quad (1)$$

$$m_{\text{t,CaS}} = \frac{m_{\text{o,CaSO}_4} x_{\text{t,CaS}}}{x_{\text{t,CaSO}_4} + \frac{x_{\text{t,CaO}} M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaO}}} + \frac{x_{\text{t,CaS}} M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaS}}}} \quad (2)$$

$$m_{\text{t,CaO}} = \frac{m_{\text{o,CaSO}_4} x_{\text{t,CaO}}}{x_{\text{t,CaSO}_4} + \frac{x_{\text{t,CaO}} M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaO}}} + \frac{x_{\text{t,CaS}} M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{CaS}}}} \quad (3)$$

$$\varphi_{\text{CaSO}_4} = \frac{m_{\text{o,CaSO}_4} - m_{\text{t,CaSO}_4}}{m_{\text{o,CaSO}_4}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\phi_{\text{CaSO}_4} = \frac{m_{\text{t,CaSO}_4}}{m_{\text{t,CaSO}_4} + m_{\text{t,CaS}} + m_{\text{t,CaO}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$\phi_{\text{CaS}} = \frac{m_{\text{t,CaS}}}{m_{\text{t,CaSO}_4} + m_{\text{t,CaS}} + m_{\text{t,CaO}}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\phi_{\text{CaO}} = \frac{m_{\text{t,CaO}}}{m_{\text{t,CaSO}_4} + m_{\text{t,CaS}} + m_{\text{t,CaO}}} \times 100\% \quad (7)$$

式中, φ_{CaSO_4} 为 PG 的分解率, %; ϕ_{CaO} 、 ϕ_{CaS} 、 ϕ_{CaSO_4} 为钙基产物占比, %; $m_{\text{t,CaSO}_4}$ 、 $m_{\text{t,CaS}}$ 、 $m_{\text{t,CaO}}$ 分别为产物中 CaSO_4 、 CaS 、 CaO 的质量, g; $m_{\text{o,CaSO}_4}$ 为 PG 中 CaSO_4 的质量, g; $x_{\text{t,CaSO}_4}$ 、 $x_{\text{t,CaS}}$ 、 $x_{\text{t,CaO}}$ 分别为产物中 CaSO_4 、 CaS 、 CaO 的质量占比, %; M_{CaSO_4} 、 M_{CaS} 、 M_{CaO} 分别为 CaSO_4 、 CaS 、 CaO 的相对分子质量。

1.5 热力学平衡计算

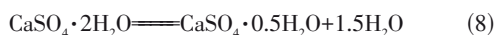
采用 HSC Chemistry 6.0 软件中的平衡模块, 基于吉布斯自由能最小化原理计算反应平衡组成。物相平衡组成主要取决于输入的混合物体系。为探究 C/Ca 摩尔比对平衡组成的影响, 设置 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固定为 1 kmol, 温度设置为 100~1200℃, 压力为 0.1 MPa。在探究 CGFS 中的矿物成分对磷石膏分解平衡组成影响时, 以磷石膏主要成分 CaSO_4 和 CGFS 主要成分 C、 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 按一定比例构成反应体系, 反应温度设置为 1100℃, 压力设置为 0.1 MPa。

2 结果与讨论

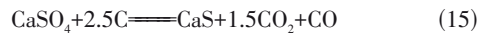
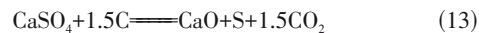
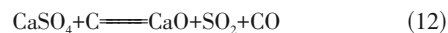
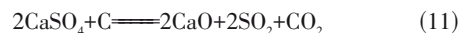
2.1 热力学计算

反应的方向和极限可以通过热力学分析来评估, 这不仅可以预测反应是否可以发生以及反应发生所需的条件, 还可以预测反应平衡时产物的相组成。对 CGFS 还原 PG 过程中可能发生的反应进行了分类和分析。主要包括 PG 脱水反应、PG 自分解和碳还原反应和产物再反应。

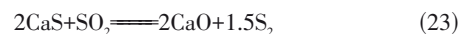
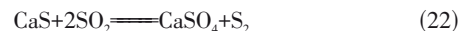
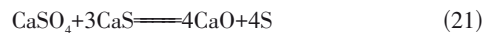
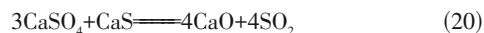
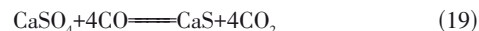
(1) PG 脱水反应 [式(8)、式(9)]



(2) PG 自分解和碳还原反应 [式(10)~式(16)]



(3) 产物再反应 [式(17)~式(23)]

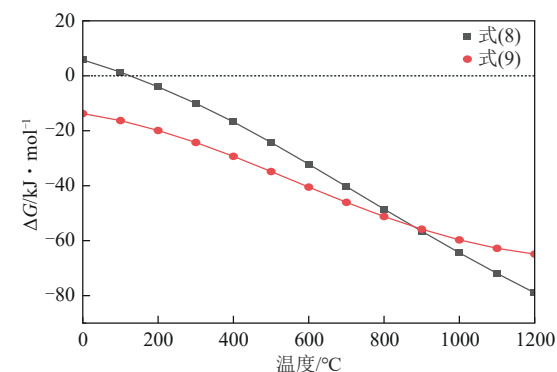


采用 HSC 软件计算了这些反应在 0~1200℃ 的吉布斯自由能 (ΔG), 结果如图 2 所示。由图 2(a) 可知, 在 105~150℃, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 将自发脱去 1.5 个结晶水变成 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 随着温度继续升高, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 将继续脱水生成无水 CaSO_4 。由图 2(b) 可知, 硫酸钙的自分解温度高于 1200℃。此外在 C/Ca 摩尔比大于 1.5 时, 还原产物为 CaS 。在 C/Ca 摩尔比小于 1 时, 还原产物主要为 CaO 。此外 CaO 在高温范围 (900~1200℃) 内更容易生成, 而 CaS 的生成温度较低。由图 2(c) 可知, 硫酸钙还原产物可以在高温下再反应。总之, 通过控制 C/Ca 摩尔比和反应温度, 可以有效控制 CaSO_4 的分解产物组成。

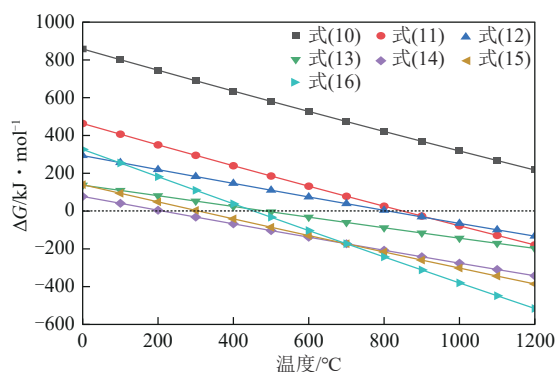
为了进一步确定条件范围, 计算了不同 C/Ca 摩尔比下 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分解产物的平衡组成, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的输入量固定在 1 kmol, 计算结果如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 当保持温度不变时, 随着 C/Ca 摩尔比由 0.5 增加至 3, CaSO_4 分解率显著增加, 产物由 CaO 逐渐转化为 CaS 。当保持 C/Ca 摩尔比不变时, 升高温度有利于 CaSO_4 分解率的增加。当目标产物为 CaS 时, 根据吉布斯自由能和平衡组成的计算结果, 合适的 C/Ca 摩尔比和温度范围分别为 2~3 和 700~900℃。当目标产物为 CaO 时, 合适的 C/Ca 摩尔比和温度范围分别为 0.5~1 和大于 900℃。

2.2 温度和 C/Ca 对产物组成的影响

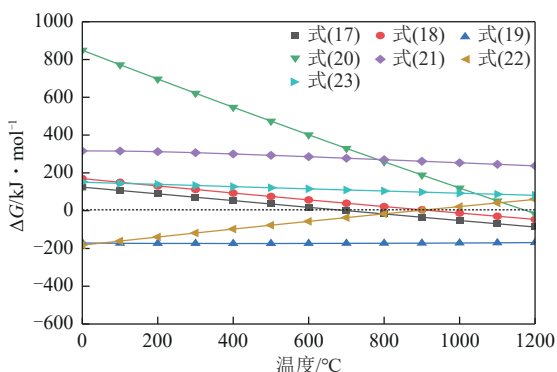
在热力学计算的基础上, 在流化床中采用 CGFS 对 PG 进行了一系列还原实验, 考察了温度和 C/Ca 摩尔比对产物组成的影响, 结果如图 4 所示。



(a) PG脱水反应



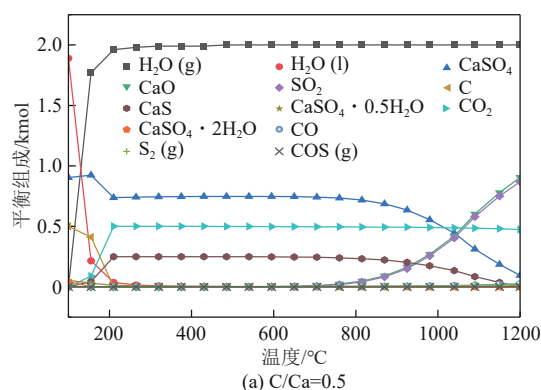
(b) 自分解和碳还原反应



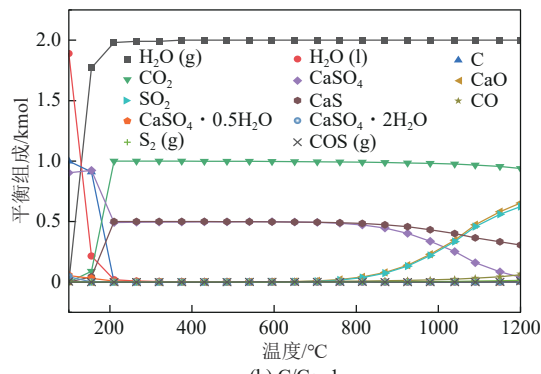
(c) 产物再反应

图2 反应的ΔG与温度的关系

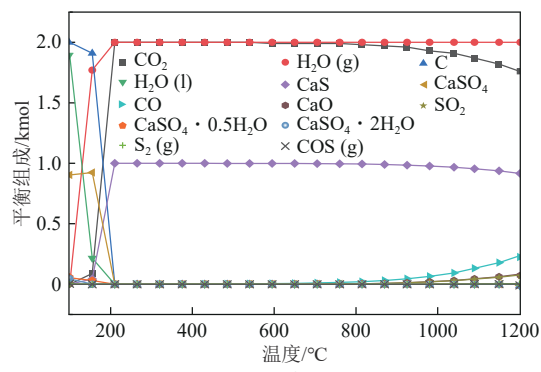
由图4(a)可知, 当C/Ca摩尔比为2时, 随着温度从800℃增加1000℃时, PG分解率迅速从58.77%增加到99.98%。当固定温度为1000℃, 随着C/Ca摩尔比从0.5增加到3时, PG的分解率也迅速从72.31%增加到99.98%, 可以看出PG的分解强烈依赖于温度与C/Ca摩尔比, 温度的升高以及碳含量的增加均有利于PG的分解。从图4(b)~(e)PG分解产物分布图也能看出, 当Ca/C摩尔比较低时(Ca/C=0.5、1), 随着温度的升高, CaS占比先增加后降低, CaO占比逐渐增加。例如当Ca/C为0.5时, 随着温度从800℃增加到1000℃时, CaS占比首先由23.68%增加到44.26%, 随后降低到15.95%, CaS含量在900℃达到最大值。在温度低于900℃



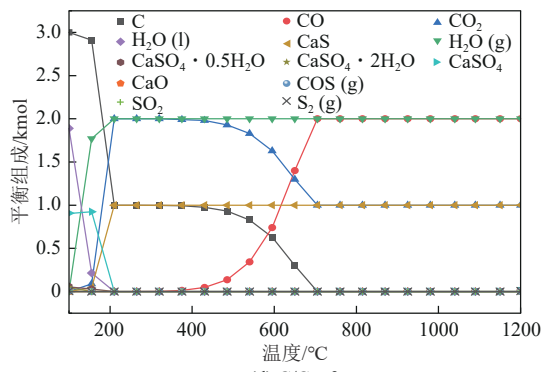
(a) C/Ca=0.5



(b) C/Ca=1



(c) C/Ca=2



(d) C/Ca=3

图3 C/Ca摩尔比对硫酸钙分解平衡组成的影响

时, 未观察到CaO, 而当温度由900℃增加到1000℃, CaO占比由2.32%增加至52.36%。这是因为当温度低于900℃时, R2、R3及R11等固固反应尚未发生, 所以未检测到CaO, 而当温度达到

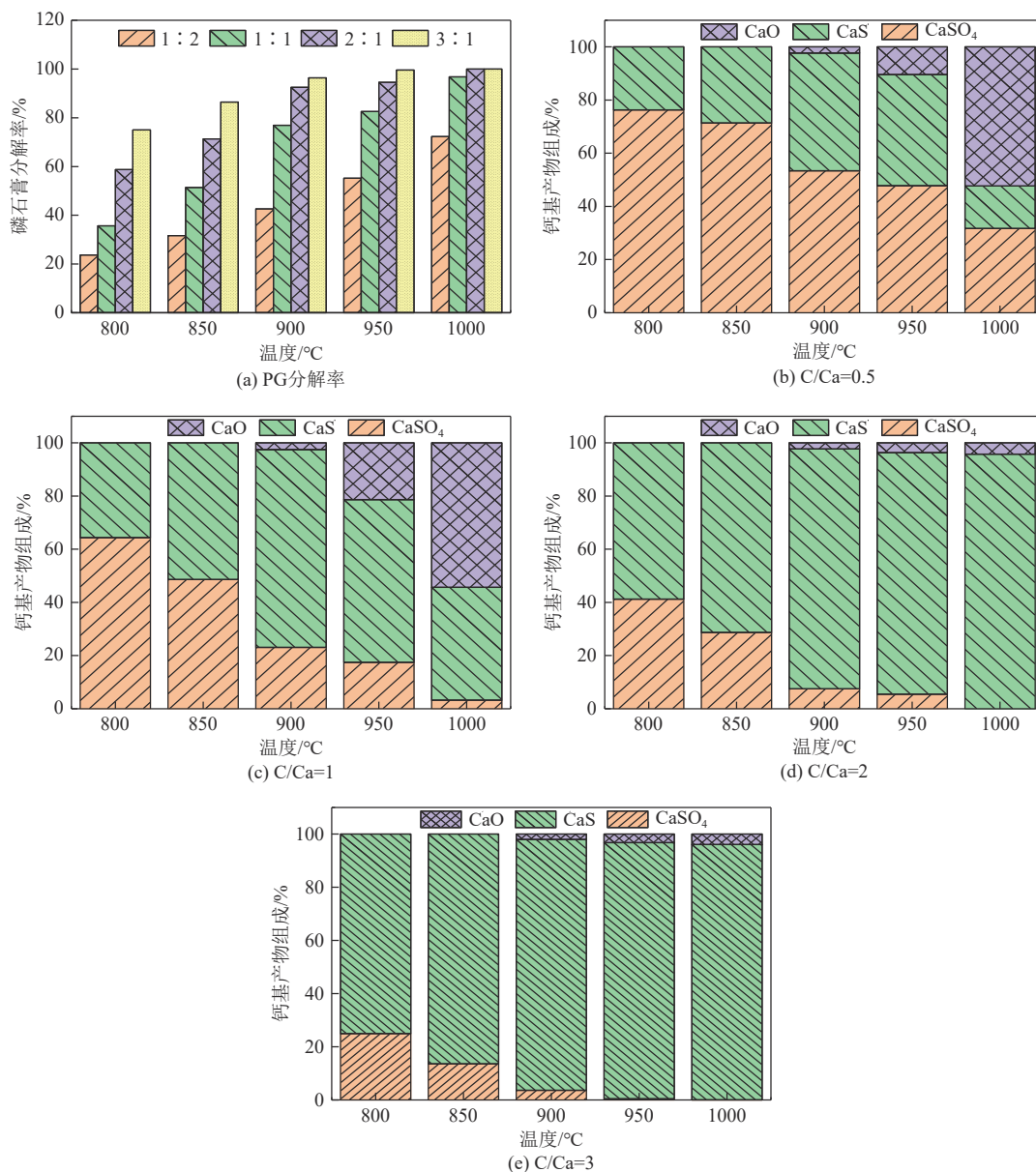


图4 温度和C/Ca摩尔比对PG分解率和产物组成的影响

900℃, R11等固固反应加剧, CaO开始生成。热力学计算发现虽然R11反应在900℃难以自发进行, 但是研究表明R11可以通过液相共熔体模型在900℃发生^[20]。但是随着温度的升高, R5~R7反应也会变得更加剧烈, 导致CaS的相对百分含量依然在升高, 而当温度继续增加至1000℃时, R13变得越来越剧烈, 导致CaO百分比逐渐增加, CaS含量逐渐减少。因此当目标产物为CaS时, 最合适的反应条件是温度为850~900℃, C/Ca摩尔比为2~3。当目标产物为CaO时, 最合适的反应条件是温度为950~1000℃, C/Ca摩尔比为0.5~1。

接着分析了PG分解过程的气体组成, 结果如图5所示。由图5(a)~(d)可知, 气体组成受温度和

C/Ca摩尔比的影响较大。首先对于SO₂, SO₂主要是PG分解生成CaO过程产生。温度的升高有利于SO₂的产生。例如当C/Ca摩尔比为0.5时, 随着温度由800℃增加到1000℃, SO₂产率由0增加到45.63mL/g。当温度低于900℃时, 没有观察到SO₂, 这说明在此条件下CaO并没有生成, 该结果与图4的结果一致。当C/Ca摩尔比由0.5增加至3时, SO₂的产率明显降低, 这说明CaO的生成受到了抑制。例如当温度为1000℃时, 随着C/Ca摩尔比由0.5增加至3, SO₂产率由45.63mL/g降低至1.13mL/g。对于CO₂, 温度的升高会降低CO₂产率而提高CO产率。CO₂产率随着C/Ca摩尔比的增加先增加后降低。该结果与热力学模拟结果一致。

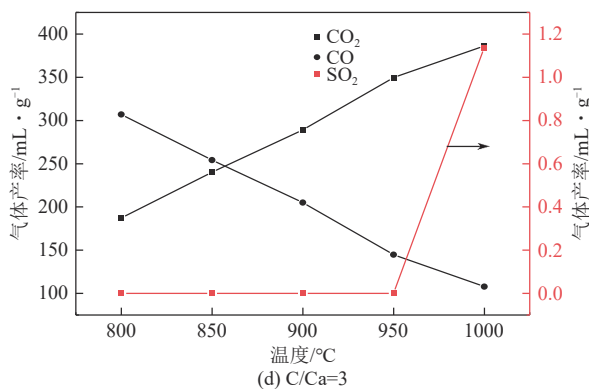
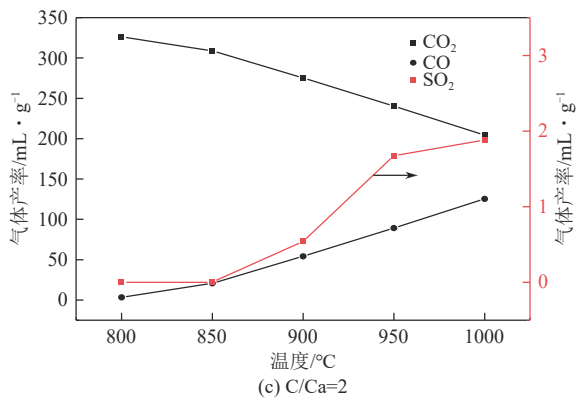
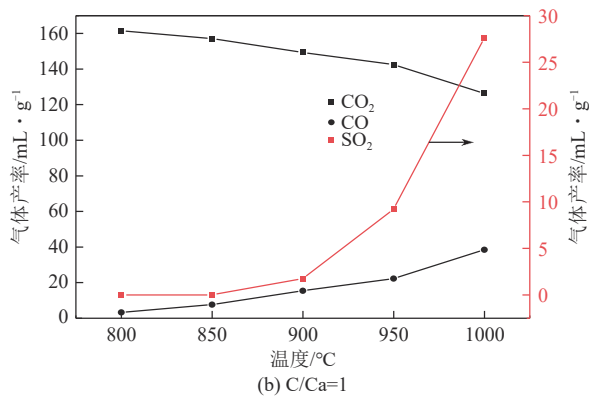
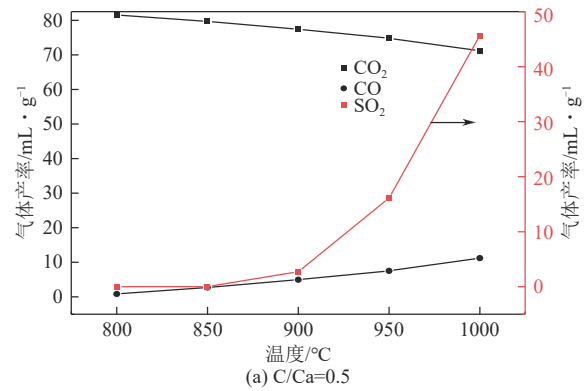


图5 温度和C/Ca摩尔比对气体产率的影响

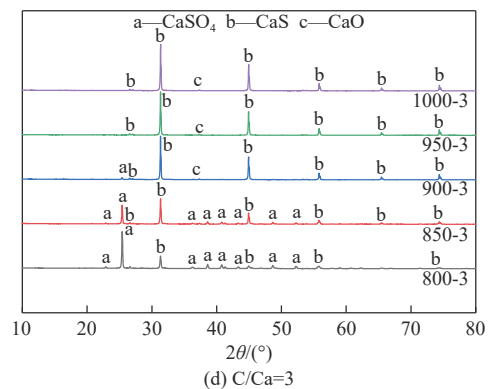
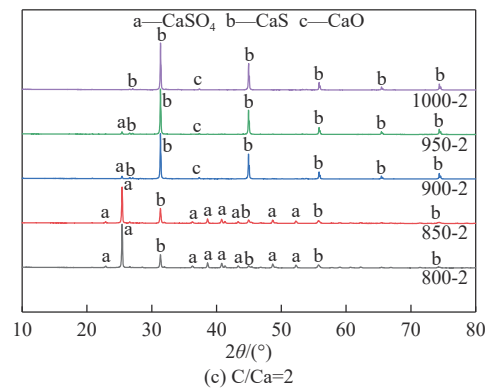
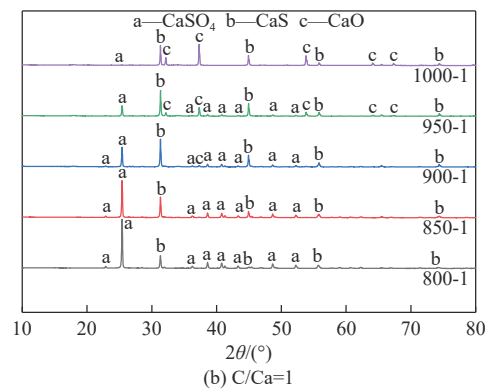
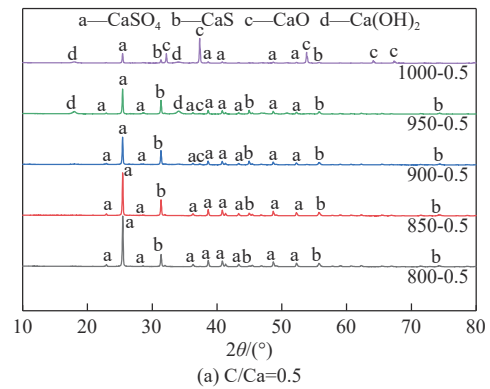


图6 产物的XRD图谱

为了揭示PG还原过程的反应,将产物进行了XRD分析,结果如图6所示。由图6(a)可知,当C/Ca摩尔比为0.5时, CaSO_4 的峰值强度随着温度的升高而降低。在800~850℃,主要以 CaSO_4 相为主,

存在较少的CaS相,表明还原反应发生程度较低。900℃时,产物中出现了CaO相。继续升温至1000℃, CaSO_4 的峰值强度显著降低, CaO的峰值强度显著增加。图6(b)的结果与图6(a)的整体趋势

一致。但是对比二者可以发现, 提高C/Ca摩尔比后, CaSO_4 和 CaO 的峰值强度显著降低, CaS 的峰值强度显著增加。这说明提高C/Ca摩尔比有利于PG的分解过程和 CaS 的生成而不利 CaO 的生成。继续提高C/Ca摩尔比至2和3可以发现, 当温度达到 1000°C 时, CaSO_4 的峰已经完全消失, 产物主要为 CaS 。因此, 当目标产物为 CaS 时, 温度范围应保持在 $850\sim 900^\circ\text{C}$, C/Ca摩尔比为2~3。当目标产物为 CaO 时, 温度范围应保持在 $950\sim 1000^\circ\text{C}$, C/Ca摩尔比为0.5~1。该结果与图4的结论一致。

2.3 CGFS中矿物质组分的影响

由于CGFS中的矿物质含量较高, 因此进一步研究了CGFS中的矿物质组分对PG分解过程的影响。

首先将CGFS进行了脱灰处理, 比较了二者对PG分解率的影响, 反应条件为 1000°C , C/Ca摩尔比为2, 实验结果如图7所示。由图7(a)可知, 当反应时间小于40min时, 脱灰CGFS对PG的分解率显著低于CGFS。例如当反应时间为30min时, 脱灰CGFS对PG的分解率为61.67%显著低于CGFS的81.43%。原因主要是和CGFS的反应活性有关。由图7(b)可知, CGFS的反应活性显著高于脱灰CGFS, 这说明CGFS中的矿物质组分对于提高反应活性起着积极作用^[21]。随着反应时间进一步延长至60min, 二者对PG的分解率都达到99.98%。这是因为二者的C/Ca摩尔比和反应温度一致, 当反应足够长的时间后总能够使得PG完全分解。有研究

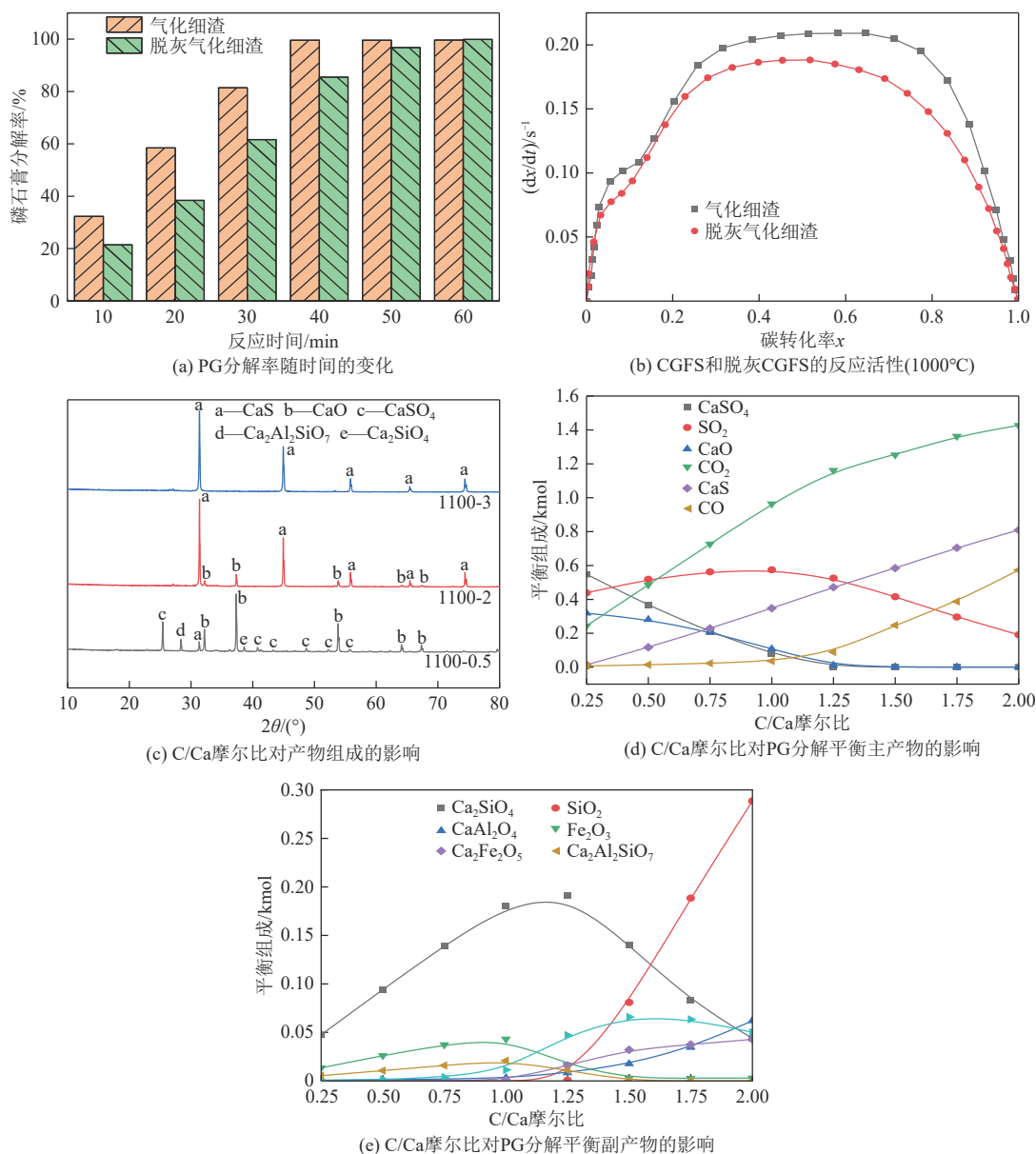


图7 CGFS中的矿物质组分对PG分解率的影响

表明,煤中的矿物质在高温下会参与PG的分解过程而降低PG的分解温度,并且生成 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 、 Ca_2SiO_4 以及 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 等副产物^[22]。

本研究结果并没有发现上述产物,可能是由于反应温度较低或者是C/Ca摩尔比较高导致PG的分解产物主要为CaS, CaO含量较低。因此降低C/Ca摩尔比至0.5和升高反应温度至1100℃并进行了重复试验,产物的XRD图谱如图7(c)所示。可以看出产物中出现了明显的 Ca_2SiO_4 和 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 的特征峰,而在C/Ca摩尔比为2和3时,产物主要为CaS。为进一步明确矿物质组分的影响,利用HSC软件计算了1100℃时不同C/Ca摩尔比(0.25~2)下的热力学平衡组成,结果如图7(d)、(e)所示。由图可知,随着C/Ca摩尔比的增加,CaSO₄逐渐被分解为CaS和CaO,并且有副产物 Ca_2SiO_4 、 CaAl_2O_4 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 及 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 等生成。该结果与文献结果一致。此外需要注意的是,随着C/Ca摩尔比的增加,CaS含量大幅增加,副产物 Ca_2SiO_4 、 CaAl_2O_4 和 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 的生成反应会受到抑制。这主要是由于C/Ca摩尔比较高导致PG的分解产物主要为CaS, CaO含量较低。综上,通过增加碳投加量可以明显抑制CGFS中的矿物质组分参与PG的还原反应而影响CaO的收率。

2.4 碳基还原剂对比

接着比较了常见的碳基还原剂(褐煤、焦炭、石墨和CGFS)对PG分解率的影响,结果如图8所示。由图8(a)可知,四种碳基还原剂,在相同的C/Ca摩尔比下,褐煤的分解效率最好,其次是焦炭、CGFS,石墨的分解效率最差。例如当温度为900℃,C/Ca摩尔比为0.5时,CGFS、褐煤、焦炭和石墨对PG的分解率分别为92.51%、99.98%、95.57%和71.24%。原因主要是褐煤中有较高的挥发分,热解过程中能产生较多的还原性气体例如CO、CH₄和H₂,有利于PG分解率的增加^[23]。而细渣和焦炭相比于石墨具有较高的反应活性,也有利于PG的分解过程。此外提高对于四种碳基还原剂,提高C/Ca摩尔比均有利于PG分解率的增加。对比图8(a)、(b)可以发现,温度升高降低了石墨与其他三种还原剂的差距。例如当C/Ca摩尔比为2时,900℃时,石墨对PG分解率为71.24%,褐煤、CGFS和焦炭对PG分解率分别为99.98%、92.51%和95.57%。当温度升高至1000℃时,石墨对PG分解率为86.78%,褐煤、CGFS和焦炭对PG分解率分别为99.99%、99.98%和99.97%,石墨与其他三种

还原剂的差距显著降低。原因是温度升高可以增加反应速率常数和降低反应物分子之间的平均碰撞能量和活化能,从而加速固固反应的进行^[24]。综上采用CGFS作为还原剂来代替褐煤等常规还原剂来分解PG是完全可行的。

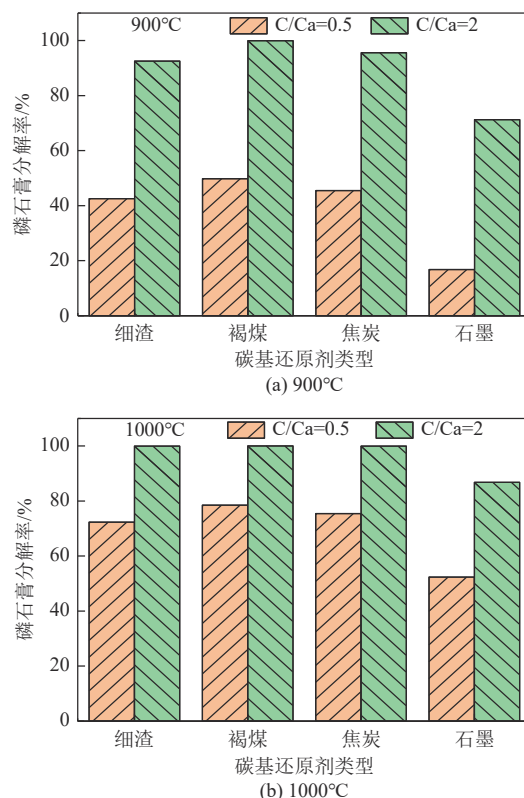


图8 碳基还原剂类型对PG分解率的影响

2.5 动力学计算

为了分析CGFS还原PG的反应机理,分别使用FWO和KAS方法计算了800~1000℃在各转化率的表现活化能(E_a)、指数前常数($\ln A$)和机理函数。当C/Ca摩尔比为2时,样品的TG-DTG曲线如图9(a)、(b)所示。可以看出,随着加热速率的增加,TG和DTG曲线向高温方向移动。这是由于加热速度增加,样品内外表面之间的传热时间缩短,减少了二次反应的发生^[25]。样品两个明显的失重过程。第一过程在100~200℃,这主要是由混合样品中的水分损失引起的。首先在105~150℃, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 失去1.5个结晶水并转化成 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$,质量快速下降。在150~200℃, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 继续脱水并转化成无水 CaSO_4 。第二过程在800~1000℃,这主要是CGFS还原PG的过程。图9(c)、(d)分别是 $\ln \beta - T^{-1}$ 和 $\ln(\beta/T^2) - T^{-1}$ 的线性关系图。二者拟合的相关系数均大于0.95,这代表结果可靠。根据斜率计算了

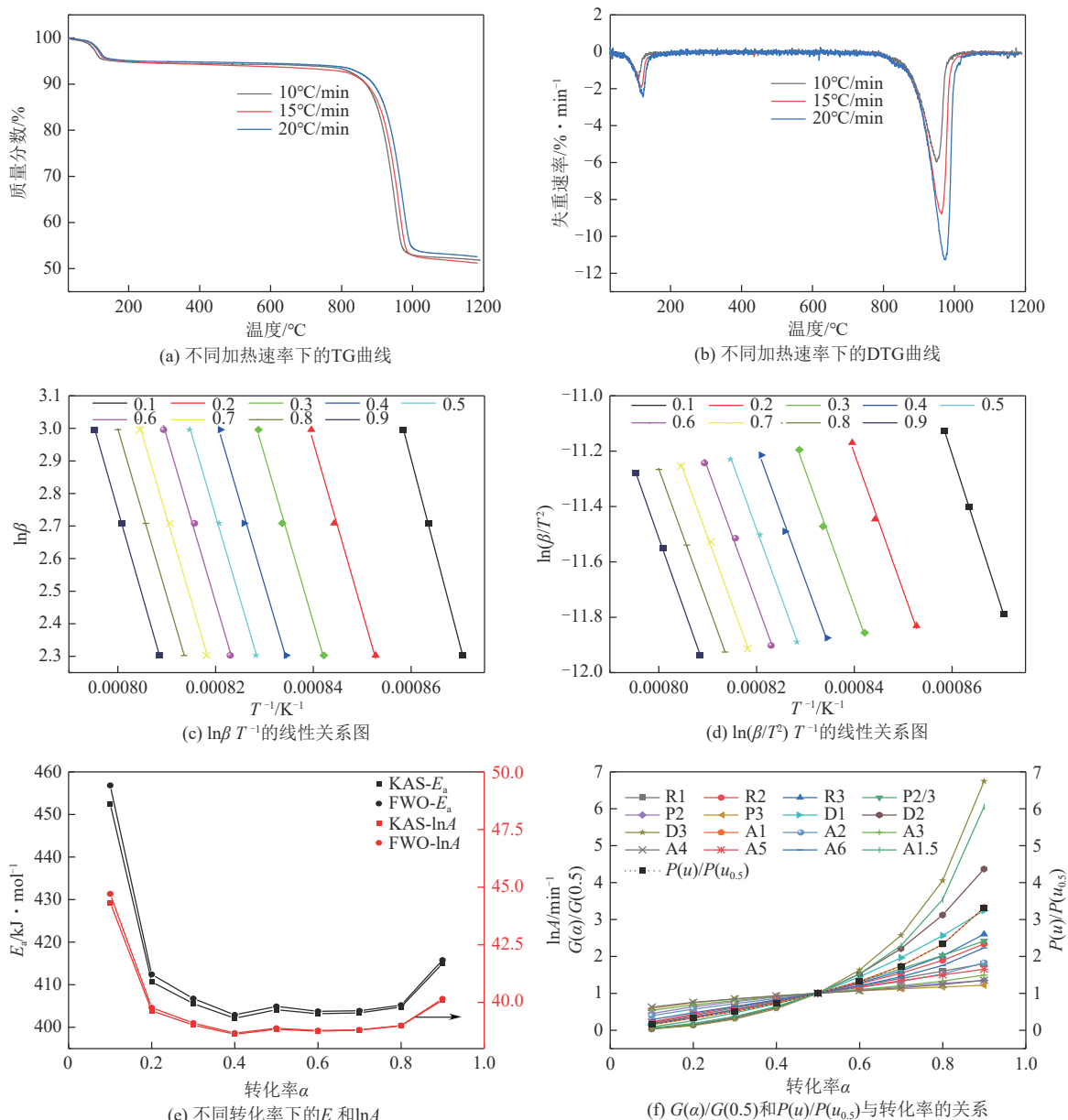


图9 动力学参数计算

在不同转化率下的 E_a 和 $\ln A$ 。结果如图 9(e) 所示。从图 9(e) 可以看出, FWO 和 KAS 法计算的活化能分别为 415.78~456.83 kJ/mol 和 414.94~452.52 kJ/mol。FWO 法计算的活化能略高于 KAS 法计算的活化能, 温度积分函数 $P(x)$ 选择的不同近似公式是两种方法计算的活化能与指前因子存在偏差的原因^[26]。此外, E_a 在不同加热速率下与 $\ln A$ 呈正相关, 这是动态补偿效应所导致的^[27]。

从图 9(e) 中可以看出, PG 还原过程中的活化能随转化率的增加而降低, 因此选取转化率区间值 α_1 为 0.5 作为区间的参考点。采用积分主曲线法,

将各转换速率范围内的平均 E_a 代入不同的积分函数方程和经验方程, 得到 $G(\alpha)/G(0.5)$ 。本文选取了 16 个常见的固态热分解动力学机制函数 $G(\alpha)$, 见表 4。通过绘制 $G(\alpha)/G(0.5)$ 与 α 的关系图, 可以得到一系列理论主图。将理论曲线和实验曲线 $P(u)/P(u_{0.5})$ 比较, 确定了 CGFS 还原 PG 最可能机理函数 $G(\alpha)$ 。从图 9(f) 可以看出, 转化率在 0.1~0.9 范围内, 所得实验主图与理论主图 A1 一致, 该主图属于成核和生长模型, 对应的机理函数为 $G(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ 。该结果与 Bi 等^[12] 和 Liu 等^[24] 研究的 PG 机理模型的结果一致。根据该机理模型, 还原过程是一个由内向外的

表4 固相反应中常用的机理方程

反应模型	代号	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$
相界控制的反应（一维）	R1	α	1
相界控制的反应（二维）	R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
相界控制的反应（三维）	R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
能量最低模型	P2/3	$\alpha^{3/2}$	$2/3\alpha^{-1/2}$
能量最低模型	P2	$\alpha^{1/2}$	$2\alpha^{1/2}$
能量最低模型	P3	$\alpha^{1/3}$	$3\alpha^{2/3}$
一维扩散模型	D1	α^2	$1/(2\alpha)$
二维扩散模型	D2	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$
三维扩散模型	D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
缩核模型($n=1$)	A1	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
缩核模型($n=1/2$)	A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
缩核模型($n=1/3$)	A3	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
缩核模型($n=1/4$)	A4	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$
缩核模型($n=2/3$)	A5	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
缩核模型($n=2$)	A6	$[-\ln(1-\alpha)]^2$	$0.5(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-1}$
缩核模型($n=1.5$)	A1.5	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/2}$	$2/3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{-0.5}$

反应过程。在反应之前，PG表面和CGFS之间相互接触，该接触点为反应开始点。随着反应时间和时间的增加，分解反应从反应点开始发生，CaS和CaO在表面生成并逐渐向里扩散，反应物中心仍为未反应的CaSO₄。

通过动力学研究，还原过程符合缩核反应模型。为了更好地研究其内部形态特征，通过SEM-EDS对表面变化进行了深入分析，如图10所示。图10(a)为初始反应物，可以看出PG呈平行四边形的形状，样品表面较为光滑。随着PG分解率的增加，由图10(b)可知，样品外表面变得粗糙，这表明还原反应是从边界开始发生。随着PG分解率的进一步增加，由图10(c)可知，PG被逐渐还原以形成中空蜂窝状结构，结合EDS可以发现O/S比继续降低，表明大部分硫酸钙已经被分解。不同分解率下的微观形貌和组成表明，反应过程为边界收缩，最终形成中空结构。该发现进一步证明了动力学的结果。

最后提出了一种利用CGFS还原PG制备氧化钙用于水泥熟料生产的工艺流程，该工艺可以消除PG的污染，降低石灰石的用量以减少CO₂的排放量同时副产SO₂。该方法主要包括原料混合、在惰性气氛中焙烧、气体产物分离和固体产物再利用。具体方法如下：控制CGFS与PG的C/Ca摩尔比为0.5，反应温度为1000~1100℃。在此条件下PG能够分解为CaO和SO₂，同时CGFS中的矿物质成分将参与反应生成部分副产物如Ca₂SiO₄、Ca₂Al₂SiO₇

和Ca₂Fe₂O₅。CaO以及副产物可以继续用于水泥熟料生产以减少石灰石的利用，这对于实现碳中和目标是有利的。对于SO₂和CO₂的分离，考虑到SO₂可用于生产硫酸，该混合物可在被稀硫酸吸收之前催化氧化为SO₃。在该过程中，一些商业催化剂，如V₂O₅，可用于将SO₂氧化为SO₃，而其对CO₂没有任何催化活性。随后将气体混合物通过浓硫酸制备发烟硫酸之后即得到分离。CO₂可用作制冷剂。

3 结论

本研究在流化床中考察了CGFS高温还原PG过程，结合热力学计算、流化床实验和动力学计算，获得了该过程的分解机理。首先，CGFS能够有效还原PG制备CaS和CaO。当目标产物为CaS时，最优化的反应条件为温度应保持在850~900℃，C/Ca摩尔比为2~3。当目标产物为CaO时，温度应保持在950~1000℃，C/Ca摩尔比为0.5~1。随后研究发现CGFS中的矿物组分会显著影响PG的分解速率。该过程主要是和CGFS的反应活性有关。通过比较四种常见的碳基还原剂发现，相同温度和C/Ca摩尔比下，褐煤对PG的分解效率最高，细渣和焦炭相比于石墨因具有较高的反应活性，也有利于PG的分解过程。此外提高C/Ca摩尔比和反应温度能够降低了石墨与其他三种还原剂的差距。最后动力学研究表明，CGFS还原PG过程符合缩核反应模型，其动力学机理函数 $G(\alpha)=-\ln(1-\alpha)$ 。PG还原的表观活化能为415.78~456.83kJ/mol。通过分析发现反应是从边界开始，逐渐扩散到核心，最终形成蜂窝结构。本研究对于开发环境友好型还原剂分解PG提供了思路。

参考文献

[1] SHEN Zhongjie, NIKOLIC H, CAUDILL L S, et al. A deep insight on the coal ash-to-slag transformation behavior during the entrained flow gasification process[J]. Fuel, 2021, 289: 119953.

[2] LIU Xiaodong, JIN Zhengwei, JING Yunhuan, et al. Review of the characteristics and graded utilisation of coal gasification slag[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 35: 92-106.

[3] PAN Chanchan, LIANG Qinfeng, GUO Xiaolei, et al. Characteristics of different sized slag particles from entrained-flow coal gasification[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(2): 1487-1495.

[4] GUO Yang, ZHANG Yixin, ZHAO Xu, et al. Multifaceted evaluation of distribution, occurrence, and leaching features of typical heavy metals in different-sized coal gasification fine slag from Ningdong region, China: A case study[J]. Science of the Total Environment, 2022, 831: 154726.

[5] DUAN Liangyan, HU Xiude, SUN Deshuai, et al. Rapid removal of low concentrations of mercury from wastewater using coal gasification

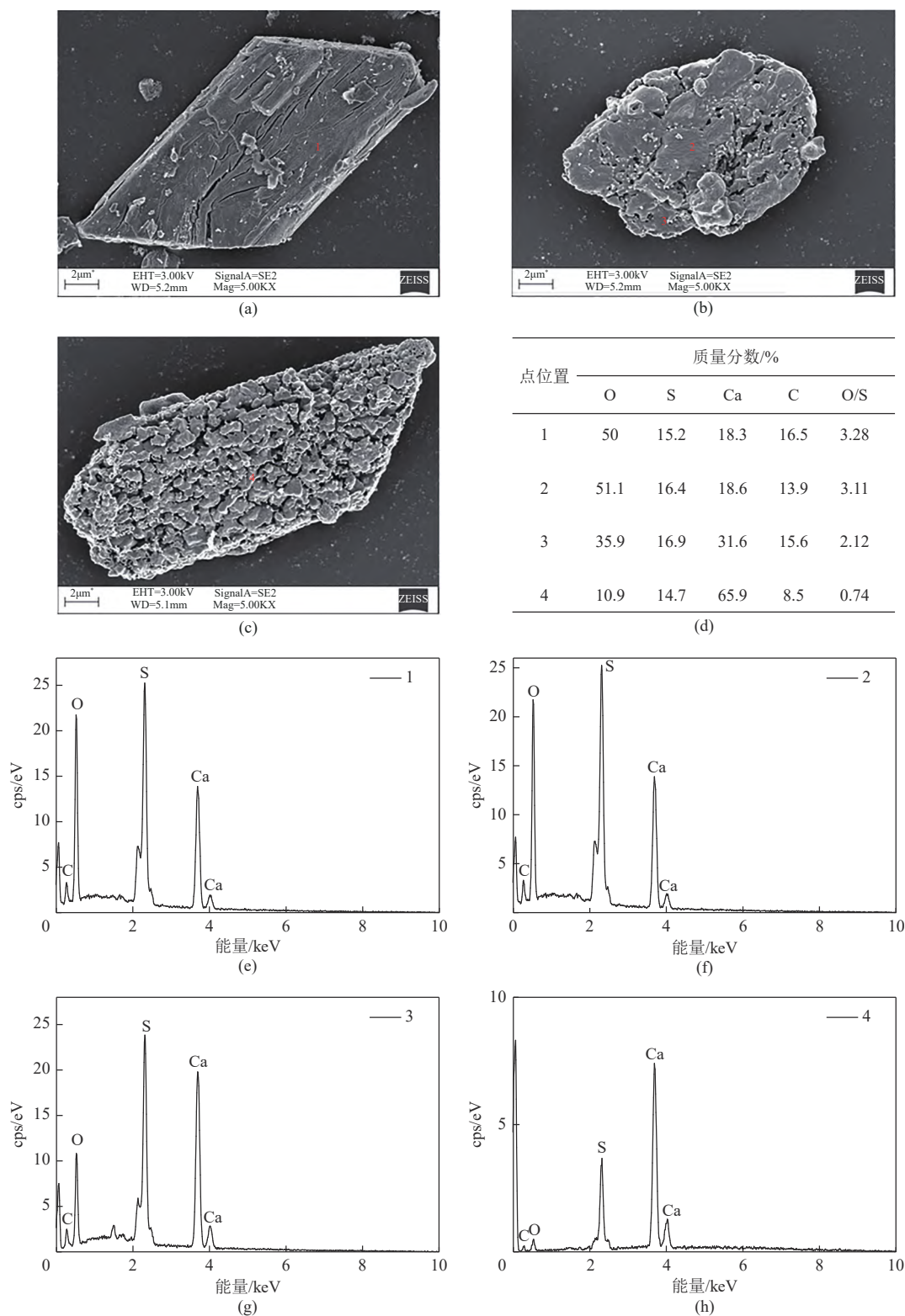


图10 产物的SEM-EDS结果

slag[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020, 37(7): 1166–1173.

- [6] LI Jiawei, CHEN Zhichao, YUAN Linxuan, et al. Effects of flotation and acid treatment on unburned carbon recovery from atmospheric circulating fluidized bed coal gasification fine ash and application evaluation of residual carbon[J]. Waste Management, 2021, 136: 283–294.

283–294.

- [7] SUN Jian, LIU Wenqiang, WANG Wenyu, et al. Optimizing synergy between phosphogypsum disposal and cement plant CO₂ capture by the calcium looping process[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(2): 1256–1265.
- [8] NEDELICIU C E, RAGNARSDOTTIR K V, SCHLYTER P, et al. Global phosphorus supply chain dynamics: Assessing regional impact

- to 2050[J]. Global Food Security, 2020, 26: 100426.
- [9] MA D, WANG Qinhui. Experimental study of CaS preparation from lignite reduced phosphogypsum in fluidized bed[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2023, 98(3): 756–72.
- [10] 刘雨浩, 毛宏勃, 宋文强, 等. 磷石膏-硫酸渣煤基还原焙烧物相转化研究[J]. 非金属矿, 2023, 46(1): 11–15.
- LIU Yuhao, MAO Hongbo, SONG Wenqiang, et al. Study on phase transformation of phosphogypsum-pyrite cinder under coal based reduction roasting[J]. Non-Metallic Mines, 2023, 46(1): 11–15.
- [11] 吴泳霖, 张伟, 莫波, 等. 磷石膏热分解研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(9): 3129–3137.
- WU Yonglin, ZHANG Wei, DIAN Bo, et al. Research status of thermal decomposition of phosphogypsum[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(9): 3129–3137.
- [12] BI Yongxiang, XU Li, YANG Min, et al. Study on the effect of the activity of anthracite on the decomposition of phosphogypsum[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(19): 6311–6321.
- [13] ANTAR K, JEMAL M. A thermogravimetric study into the effects of additives and water vapor on the reduction of gypsum and Tunisian phosphogypsum with graphite or coke in a nitrogen atmosphere[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 132(1): 113–125.
- [14] 朱凯, 解桂林, 陈昭睿, 等. 磷石膏在一氧化碳气氛下的还原反应特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(11): 1540–1545.
- ZHU Kai, XIE Guilin, CHEN Zhaorui, et al. Reaction characteristics of phosphogypsum under carbon monoxide atmosphere[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2013, 41(11): 1540–1545.
- [15] 陈延信, 王聪, 赵博, 等. 气体硫磺预还原磷石膏制贝利特硫铝酸盐水泥[J]. 非金属矿, 2021, 44(1): 9–12.
- CHEN Yanxin, WANG Cong, ZHAO Bo, et al. Preparation of sulphoaluminate cement by pre-reduction of phosphogypsum with gas sulfur[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(1): 9–12.
- [16] 连艳, 马丽萍, 刘红盼, 等. 磷石膏与硫化氢气体反应制硫化钙的实验研究[J]. 化学工程, 2016, 44(8): 48–52.
- LIAN Yan, MA Liping, LIU Hongpan, et al. Experimental study on preparation of calcium sulfide via phosphogypsum and hydrogen sulfide reaction[J]. Chemical Engineering (China), 2016, 44(8): 48–52.
- [17] 王烨, 王俊哲, 张志业, 等. 不同气氛对硫铁矿与磷石膏反应过程软化温度的影响研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(12): 57–60.
- WANG Ye, WANG Junzhe, ZHANG Zhiye, et al. Research on effects of different atmospheres on softening temperature of reaction process between pyrite and phosphogypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(12): 57–60.
- [18] 杨秀山, 邓少刚, 黄鹏辉, 等. 硫化钙磷石膏固固反应的热分析动力学[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30(3): 588–596.
- YANG Xiushan, DENG Shaogang, HUANG Penghui, et al. Thermal analysis kinetic studies on solid-solid reaction of calcium sulfide and phosphogypsum[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30(3): 588–596.
- [19] XIA Xiao, ZHANG Liqiang, LI Zhanyao, et al. Recovery of CaO from CaSO_4 via CO reduction decomposition under different atmospheres[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 301: 113855.
- [20] 李晓亚, 周托, 那永洁, 等. CaS氧化和CaS与 CaSO_4 固固反应机理[J]. 中国粉体技术, 2019, 25(2): 18–24.
- LI Xiaoya, ZHOU Tuo, NA Yongjie, et al. Mechanism of oxidation reaction of CaS and solid-solid reaction of CaS and CaSO_4 [J]. China Powder Science and Technology, 2019, 25(2): 18–24.
- [21] 宋谦石, 王潇伟, 张威, 等. 无机元素对生物质焦炭- CO_2 气化反应性的催化/抑制作用研究及模型构建[J]. 化工学报, 2022, 73(11): 5240–5250.
- SONG Qianshi, WANG Xiaowei, ZHANG Wei, et al. Study on catalytic/inhibitory effect of inorganic elements on gasification reactivity of biomass coke- CO_2 and model construction[J]. CIESC Journal, 2022, 73(11): 5240–5250.
- [22] 刘琦, 敖先权, 陈前林, 等. 煤矸石对磷石膏高温还原分解反应影响及机理[J]. 非金属矿, 2021, 44(3): 5–8.
- LIU Qi, AO Xianquan, CHEN Qianlin, et al. Effect of coal gangue on reduction decomposition of phosphogypsum at high temperature and its mechanism[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(3): 5–8.
- [23] JIA Xin, WANG Qinhui, CEN Kefa, et al. An experimental study of CaSO_4 decomposition during coal pyrolysis[J]. Fuel, 2016, 163: 157–165.
- [24] LIU Qi, AO Xianquan, CHEN Qianlin, et al. Reaction characteristics and kinetics of phosphogypsum decomposition via synergistic reduction effect of composite reducing agent[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2022, 24(2): 595–605.
- [25] QU Yi, LI Aimin, WANG Dong, et al. Kinetic study of the effect of *in situ* mineral solids on pyrolysis process of oil sludge[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 338–346.
- [26] HE Qing, DING Lu, GONG Yan, et al. Effect of torrefaction on pinewood pyrolysis kinetics and thermal behavior using thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2019, 280: 104–111.
- [27] SOBEK S, WERLE S. Isoconversional determination of the apparent reaction models governing pyrolysis of wood, straw and sewage sludge, with an approach to rate modelling[J]. Renewable Energy, 2020, 161: 972–987.