

文章编号: 1003-9015(2025)01-0119-12

## 黄铁矿流化床还原磷石膏制备 SO<sub>2</sub> 的实验及机理分析

田治华, 马栋, 王勤辉, 章斌, 解桂林

(浙江大学能源高效清洁利用全国重点实验室, 浙江杭州 310027)

**摘要:** 为了将黄铁矿和磷石膏(PG)中的元素S尽可能地转化为SO<sub>2</sub>,同时明晰该过程的反应机理,通过流化床实验结合热重和热力学计算,系统研究了黄铁矿添加量、反应温度等对PG分解过程的影响。结果表明黄铁矿的加入降低了PG的分解温度,并且提高了PG的分解率。该过程的最概然机理函数为 $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ ,表明反应受相边界控制。优化的反应条件:温度为1100℃,黄铁矿添加量为30%,反应时间为20min,黄铁矿粒径为0~0.075mm,在该条件下PG分解率和SO<sub>2</sub>收率分别为99.95%和95.95%。当黄铁矿添加量为30%~70%,会产生副产物CaS。当添加量超过70%,会产生固熔体Ca<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>。按照黄铁矿添加量的不同,该过程主要有两种不同的机理路径。本研究丰富了黄铁矿还原PG制备SO<sub>2</sub>的工艺理论。

**关键词:** 磷石膏;黄铁矿;二氧化硫;流化床;动力学;机理

中图分类号: X705

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2025.01.014

## Experimental and mechanistic analysis of SO<sub>2</sub> preparation from pyrite reduction of phosphogypsum in fluidized bed

TIAN Zhihua, MA Dong, WANG Qinhuai, ZHANG Bin, XIE Guilin

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** In order to convert as much as possible S in pyrite and phosphogypsum (PG) into SO<sub>2</sub>, effects of pyrite addition and reaction temperature on PG decomposition were systematically investigated using fluidized bed combined with thermogravimetric and thermodynamic calculations. The results show that the addition of pyrite decreases PG decomposition temperature and increases PG decomposition ratio. The most probabilistic mechanism function of the process is  $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ , which indicates that the reaction is controlled by phase boundary. The optimized reaction condition is 30% pyrite addition at 1100℃ for 20min, under which the PG decomposition ratio and SO<sub>2</sub> yield are 99.95% and 95.95%, respectively. The by-product CaS was produced when the pyrite addition was 30%~70%. When the addition was more than 70%, solid melt Ca<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub> was produced. There are mainly two different mechanistic paths in this process according to different pyrite additions. This study enriches the process theory of SO<sub>2</sub> preparation from reduced PG of pyrite.

**Key words:** phosphogypsum; pyrite; sulfur dioxide; fluidized bed; kinetics; mechanism

### 1 前言

磷石膏(PG)是在湿法磷酸生产过程中,硫酸与磷矿反应产生的固体废弃物,其主要成分为CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O<sup>[1]</sup>,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<sub>2</sub>、可溶性磷和氟化物<sup>[2]</sup>。据统计,每生产1t磷酸会产生4.5~5.5tPG<sup>[3]</sup>。PG的全球产量为每年(1.8~2.8)×10<sup>8</sup>t,中国约占全球供应量的四分之一。目前,我国的PG库存超过3×10<sup>8</sup>t,并以5×10<sup>7</sup>t/a的速度增长,库存面积每年扩大约4×10<sup>7</sup>m<sup>2</sup>。长期储存占用大量土地,并导致

收稿日期:2023-10-11;修订日期:2024-03-06。

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(2022ZFJH004)。

作者简介:田治华(1999-),男,陕西西安人,浙江大学博士生。通信联系人:王勤辉,E-mail:qhwang@zju.edu.cn

引用本文:田治华,马栋,王勤辉,章斌,解桂林.黄铁矿流化床还原磷石膏制备SO<sub>2</sub>的实验及机理分析[J].高校化学工程学报,2025,39(1):119-130.

Citation: TIAN Zhihua, MA Dong, WANG Qinhuai, ZHANG Bin, XIE Guilin. Experimental and mechanistic analysis of SO<sub>2</sub> preparation from pyrite reduction of phosphogypsum in fluidized bed [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2025, 39(1): 119-130.

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,严重破坏植被生长和生态环境<sup>[4]</sup>。因此,PG 的综合处理是目前研究的重点。

采用热化学手段在高温可将 PG 还原为  $\text{SO}_2$ ,同时副产钙资源,从而实现其高效利用<sup>[5-6]</sup>。 $\text{SO}_2$  可用于生产硫酸,节省了硫磺的使用,从而降低硫酸的生产成本。钙在各种工业和商业应用中也有许多用途,例如用于制造混凝土或硅酸盐水泥<sup>[7-8]</sup>、生产用于土壤稳定的石灰<sup>[9-10]</sup>、水处理<sup>[11]</sup>和烟气脱硫等<sup>[12]</sup>。因此,还原法不仅可以有效富集钙和硫资源,而且可以大大提高钙和硫的利用率。

我国拥有丰富的黄铁矿资源,总储量超过  $20 \times 10^8 \text{ t}$ ,其中具有较高利用价值且硫质量分数大于 35% 的黄铁矿储量超过  $2 \times 10^8 \text{ t}$ <sup>[13]</sup>。黄铁矿的主要成分为  $\text{FeS}_2$ ,作为主要原料用于硫酸工业,其产量约占全国硫酸总产量的 40%~50%。然而,随着硫磺制酸的大规模应用,国内黄铁矿制酸企业面临严峻挑战。因此,寻找新的黄铁矿综合利用方法已成为该行业研究的新方向。Song 等<sup>[14]</sup>提出了一种采用黄铁矿还原 PG 的新工艺。该工艺利用黄铁矿中低价态的硫还原磷石膏中高价态的硫,并将得到的  $\text{SO}_2$  气体与氧气进行转化和吸收,进而得到硫酸。这种方法不仅充分利用了黄铁矿中的硫资源,同时也回收了 PG 中的硫资源。此外,使用黄铁矿作为还原剂,相比于褐煤<sup>[15]</sup>和焦炭<sup>[16]</sup>等碳基还原剂,烟气中  $\text{SO}_2$  的浓度更高。

针对该工艺,现有研究主要集中在 PG 中的杂质以及反应气氛对反应熔融特性的影响<sup>[17-19]</sup>、黄铁矿分解 PG 过程的热力学及动力学分析<sup>[20-21]</sup>。然而少有研究考察将黄铁矿和 PG 中的 S 元素尽可能转化为  $\text{SO}_2$  的过程,此外不同工况条件(例如温度和黄铁矿添加量等)对产物组成的影响以及该过程的机理缺乏系统地分析。因此,本研究通过流化床实验结合热重分析和热力学计算,系统研究了黄铁矿添加量、反应温度、反应时间及物料粒径对 PG 分解和  $\text{SO}_2$  释放行为的影响,最后得出了该过程的反应机理。本研究旨在丰富黄铁矿还原 PG 制备  $\text{SO}_2$  的工艺理论,为 PG 的回收和高值化利用提供参考。

## 2 实验及分析方法

### 2.1 原料及基础特性

黄铁矿取自云南某矿山,PG 取自云南某磷化工企业。将二者分别破碎筛分,选取粒径低于 0.075 mm 的颗粒置于烘箱中,105 °C 下干燥 6 h,以脱除游离水,然后密封保存备用。采用化学法对烘干 PG 和黄铁矿进行元素分析,结果分别如表 1 和表 2 所示。由表 1 可知,PG 的主要化学成分为  $\text{CaO}$  和  $\text{SO}_3$ ,此外还含有少量  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、F 等杂质。由表 2 可知,黄铁矿中的主要化学成分  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{SO}_3$  含量分别为 53.77% 和 63.55%。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultimate IV)对烘干 PG 和黄铁矿进行成分分析,其图谱如图 1 所示,扫描速度为  $5(^\circ) \cdot \text{min}^{-1}$ 。由图 1 可知,PG 的主要物相为  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$ 。黄铁矿中的铁和硫主要以  $\text{FeS}_2$  的形式存在。

表 1 PG 的化学组成 w/%

Table 1 Chemical compositions of PG w/%

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	F	$\text{TiO}_2$	Water of crystallization
6.37	—	51.12	0.19	35.76	0.23	0.01	0.10	0.91	0.17	0.09	6.32

表 2 黄铁矿的化学组成 w/%

Table 2 Chemical compositions of pyrite w/%

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
5.77	0.04	61.55	30.77	1.73	1.87	0.14	0.07

### 2.2 实验步骤

图 2 为小型鼓泡流化床实验装置示意图。控制装置、加热装置和气体在线分析设备是实验系统的主要组成部分。它可以实现固体产物的取样和气体产物的分析。加热装置中心安装有长度为 1.5 m,内径为 50 mm 的石英管反应器。具体实验过程如下:采用电加热将石英管反应器加热到所需温度,然后使用氮气将空气从管内强制排出,先前的研究发现当风量达到  $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  时,物料在反应器内可实现均匀流化<sup>[22]</sup>。温度达到并稳定后,使用进样装置将样品加入反应器。使用烟气分析仪对炉子出口处

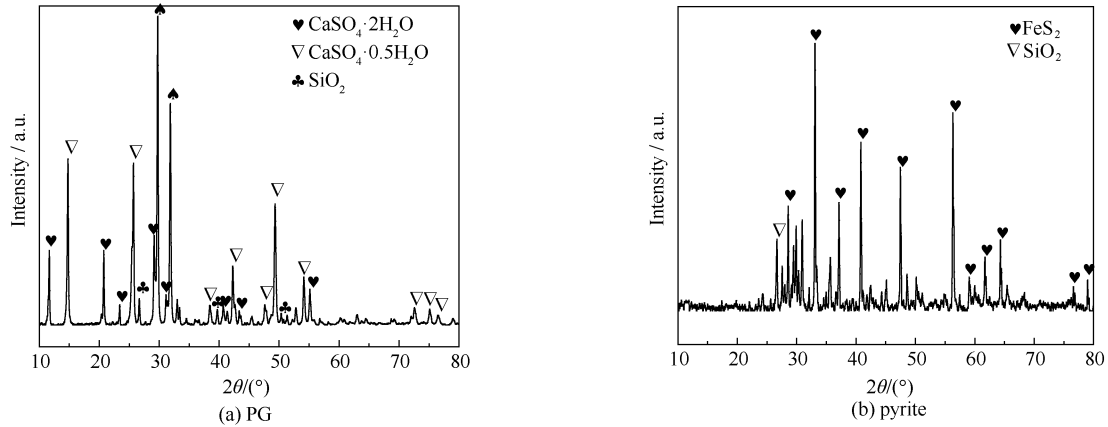


图 1 矿物成分分析

Fig.1 Results of mineral composition analysis

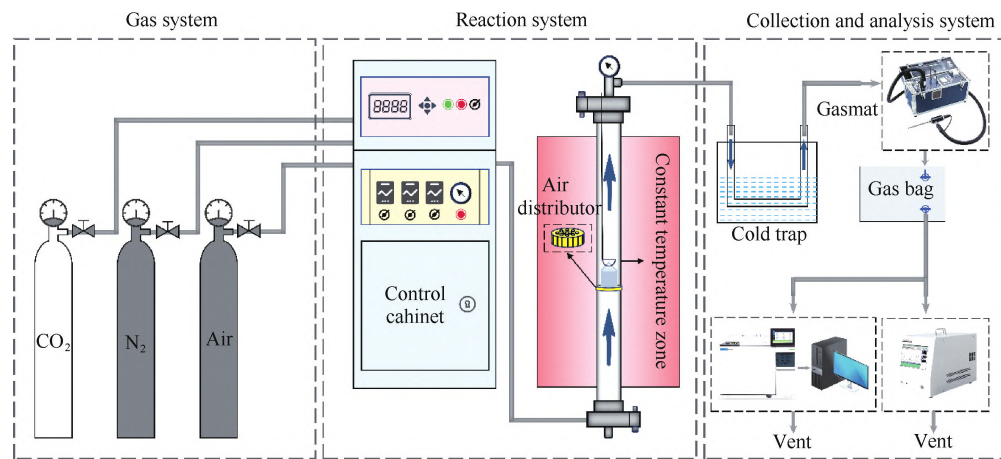


图 2 小型鼓泡流化床反应器示意图

Fig.2 Schematic diagram of a small fluidized bed reactor

的烟气成分进行实时在线分析。然后将气体装入气体袋中储存。达到设定的恒温时间后反应停止并开始降温。当温度降至室温时,将产物从反应器中取出并装入密封的样品袋中,以备后续分析。表 3 给出了本研究的所有工况。

表 3 实验条件

Table 3 Experimental conditions

Serial number	Pyrite/PG (Mass ratio)	Temperature/°C	Reaction time/min
1	0-0.8	1 100	20
2	0.3	800-1 100	20
3	0.3	1 100	5, 10, 15, 20

### 2.3 样品分析测定

实验完成后,收集固体样品并储存。PG 的分解率通过硫酸钡沉淀法测定 (GB/T 5484—2012) 并计算得到。SO<sub>2</sub> 瞬时浓度采用烟气分析仪 (MRU VARIO Plus) 测定,SO<sub>2</sub> 平均浓度采用硫含量测定仪 (GCS-80) 进行测定。采用 XRD 进行产物组成的测定。采用扫描电镜 (SEM, ZEISS Sigma 300) 进行产物表面形貌测定。每个样品重复 3 次以保证数据的可靠性。具体计算过程如式 (1) ~ (3)。

$$\varphi_{\text{CaSO}_4} = 1 - \frac{m_1 \times x_{1, \text{CaSO}_4}}{m_o \times x_{o, \text{CaSO}_4}} \times 100\% \quad (1)$$

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{F}{1\ 000} \times \frac{c_1 \times 64 \times t}{22.4} \quad (2)$$

$$\phi_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{m_{\text{S-SO}_2}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $\varphi_{\text{CaSO}_4}$  为 PG 的分解率, %;  $m_0$  为原料质量, g;  $m_1$  为产物的质量, g;  $x_{o, \text{CaSO}_4}$  为原料中  $\text{CaSO}_4$  的质量分数, %;  $x_{1, \text{CaSO}_4}$  为产物中  $\text{CaSO}_4$  的质量分数, %;  $m_{\text{SO}_2}$  为产生的  $\text{SO}_2$  质量, g;  $F$  为标准状况下总气体流量,  $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $c_1$  为  $\text{SO}_2$  的平均质量浓度,  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $\phi_{\text{SO}_2}$  为  $\text{SO}_2$  的收率, %;  $m_{\text{S-SO}_2}$  为  $\text{CaSO}_4$  和  $\text{FeS}_2$  中的 S 全部转化为  $\text{SO}_2$  的质量, g。

## 2.4 热重及热力学计算

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。为探究物料组成及温度对平衡组成的影响, 设置  $\text{CaSO}_4$  为 1 kmol, 压力为 0.1 MPa, 温度为 800~1 200 °C, 黄铁矿和 PG 物质的量比为 0.05~1.25。

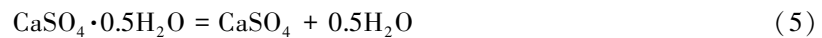
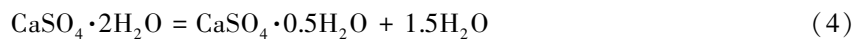
采用热重 (TG, Netzsch STA 449 F3)-质谱 (MS, QMS403Q) 联用仪进行热重实验。取 10 mg 样品装入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中, 保护气 Ar (99.99%) 流量控制为  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。分别以 10、15、20 °C  $\cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率从约 30 °C 加热至 1 200 °C。采用 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) 方程和 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 方程计算反应的动力学参数, 包括活化能 ( $E_a$ ) 和指前因子 ( $\ln A$ )。

## 3 结果与讨论

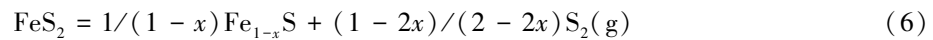
### 3.1 热力学分析

反应的方向和极限可以通过热力学分析进行评估, 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组成。对黄铁矿还原 PG 过程中可能发生的反应进行分类和分析。主要包括: (1) PG 脱水反应、(2) PG 和黄铁矿自分解反应和 (3) 产物继续反应。具体反应见式 (4)~(16):

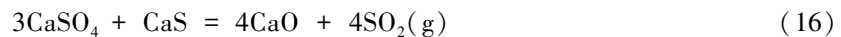
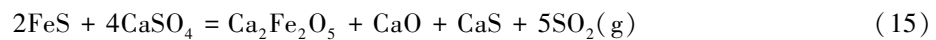
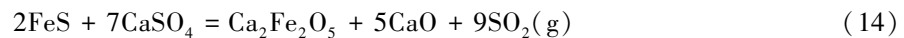
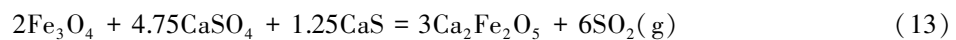
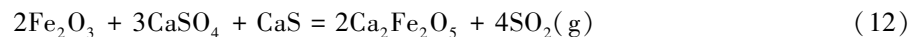
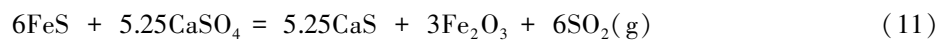
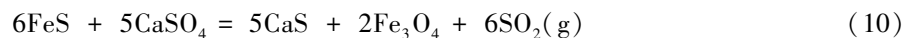
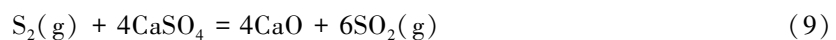
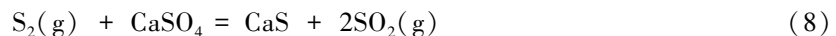
#### (1) PG 脱水反应



#### (2) PG 和黄铁矿自分解反应



#### (3) 产物继续反应



各反应的吉布斯自由能随温度的变化如图 3 所示 (R.4~R1.6 为式 (14)~(16))。由图 3(a) 可以看出, 在标准大气压下, 二水硫酸钙的自发脱水温度为 105~150 °C。由图 3(b) 可知, 黄铁矿自分解生成气态硫磺的温度约为 700 °C。 $\text{CaSO}_4$  的自分解温度较高, 超过了 1 200 °C。由图 3(c) 可知, 黄铁矿的分解产物  $\text{S}_2$  和  $\text{FeS}$  可以有效促进  $\text{CaSO}_4$  的还原过程。为进一步确定反应的条件, 采用 HSC 软件计算了不同温度以及  $\text{FeS}_2$  和  $\text{CaSO}_4$  物质的量比  $n(\text{FeS}_2)/n(\text{CaSO}_4)$  下平衡产物的组成, 结果如图 4 所示。可以看出,  $n(\text{FeS}_2)/n(\text{CaSO}_4)$  的增加和温度的提高均能促进  $\text{CaSO}_4$  的分解。在  $n(\text{FeS}_2)/n(\text{CaSO}_4)$  为 0.05~0.25 时,  $\text{CaSO}_4$  的还原产物主要为  $\text{CaO}$  和  $\text{SO}_2$ 。 $\text{CaS}$  在 800~1 000 °C 开始生成, 在

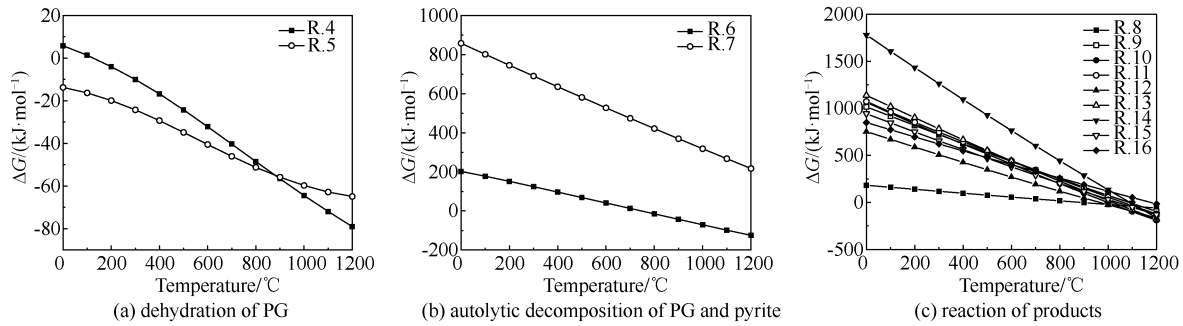


图 3 各反应的吉布斯自由能和温度的关系

Fig.3 Relationship between Gibbs free energy and temperature of each reaction

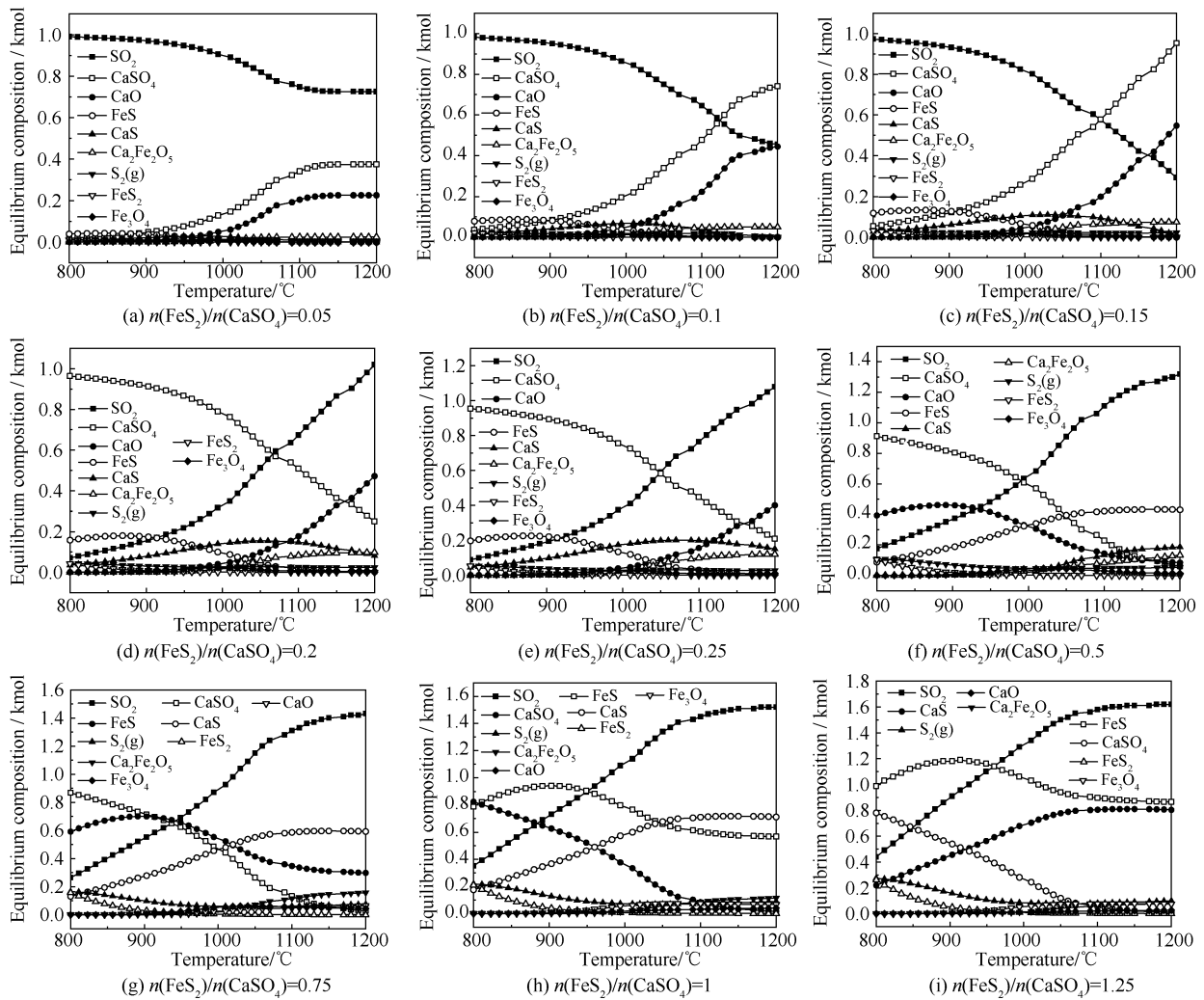


图 4 不同 FeS<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub> 摩尔比下温度对平衡产物组成的影响

Fig.4 Effects of temperature on the composition of equilibrium products at different molar ratios of FeS<sub>2</sub> to CaSO<sub>4</sub>

1 000~1 200 °C,继续与未反应的 CaSO<sub>4</sub> 发生焙烧反应生成 CaO 和 SO<sub>2</sub>。随着  $n(\text{FeS}_2)/n(\text{CaSO}_4)$  比增加至 0.5, CaSO<sub>4</sub> 的主要还原产物为 CaS 和 SO<sub>2</sub>。FeS<sub>2</sub> 的分解产物 FeS 主要在 950 °C 后开始参与反应,并且生成 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 SO<sub>2</sub>。因此,为将 FeS<sub>2</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 中的 S 转化为 SO<sub>2</sub> 而尽量减少副产物 CaS 的生成,需要控制  $n(\text{FeS}_2)/n(\text{CaSO}_4)$  为 0.15~0.25,温度控制在 1 100~1 200 °C。

### 3.2 热重分析

图 5 为不同黄铁矿添加量下的 TG-DTG 曲线。结合图 5(a) 和(b)可知,当不添加黄铁矿时,PG 的失重过程主要由两部分组成。在 105~180 °C,主要发生二水硫酸钙失去结晶水变为无水硫酸钙的反应。在

1 100 °C, PG 发生自分解生成 CaO、SO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 但是该过程进行的程度较小。添加黄铁矿后, 混合物的失重过程主要由 5 部分组成。结合图 6 的 TG-MS(*m/z* 代表质荷比) 曲线, 首先混合物的失水过程还是发生在 105~180 °C。在 540~650 °C, 黄铁矿发生自分解生成 Fe<sub>1-x</sub>S 和 S<sub>2</sub><sup>[23]</sup>。在 900~1 100 °C, 主要发生 Fe<sub>1-x</sub>S 还原 PG 生成 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 SO<sub>2</sub><sup>[25]</sup>, 以及 CaS 继续与 CaSO<sub>4</sub> 反应生成 CaO 和 SO<sub>2</sub><sup>[26]</sup>。继续升温, 未反应的 PG 发生自分解生成 SO<sub>2</sub>。综上, 黄铁矿的加入显著降低了 PG 的分解温度, 提高了 PG 的分解率。

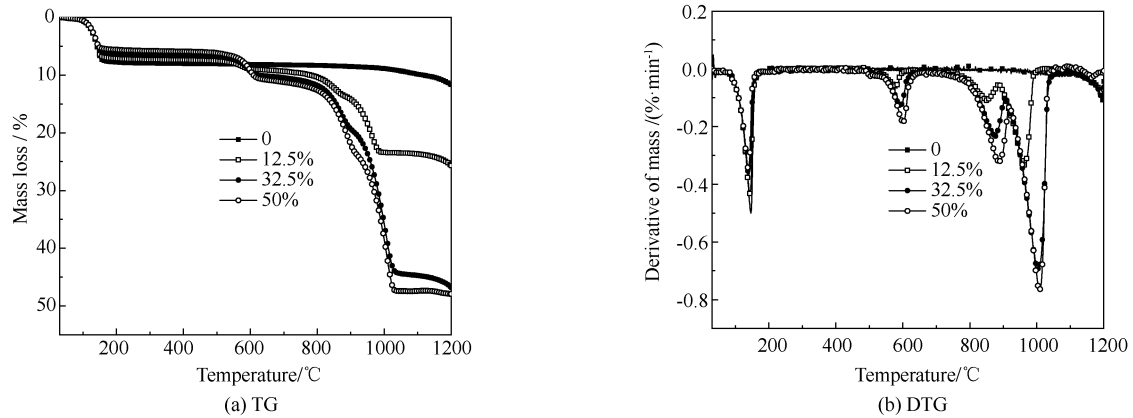


图 5 不同黄铁矿添加量下的 TG-DTG 曲线  
Fig.5 TG-DTG curves with different pyrite additions

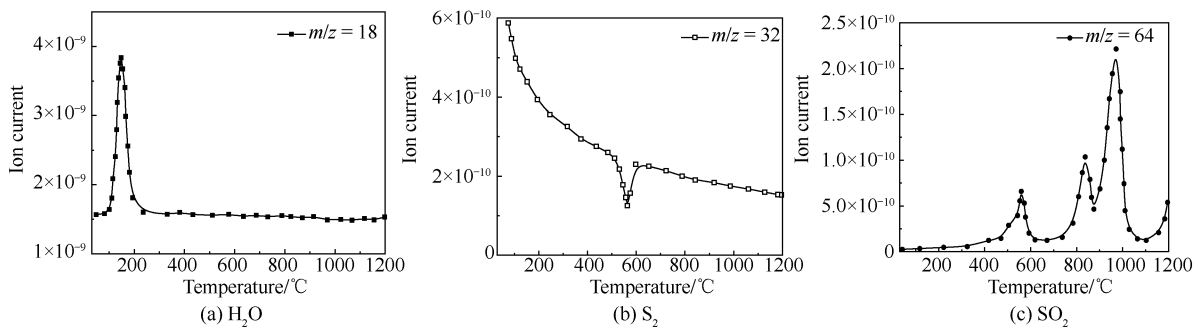


图 6 30% 黄铁矿-PG 的 TG-MS 曲线  
Fig.6 TG-MS curves of 30% pyrite-PG

### 3.3 动力学计算

为了进一步揭示黄铁矿还原 PG 过程的反应机理, 进行了非等温热重实验(10、15、20、30 °C·min<sup>-1</sup>)。分别使用 FWO 和 KAS 方法计算了 800~1 100 °C 下各转化率的动力学参数, 主要包括  $E_a$ 、 $\ln A$  和机理函数, 以揭示其还原规律。由于黄铁矿还原 PG 是一个复杂的多相反应体系, 其中包括气固和固固反应, 因此本研究选择几个常见的动力学机理函数进行计算<sup>[27]</sup>, 如表 4 所示。其中,  $E_a$  为活化能,  $\ln A$  为指前因子,  $n$  代表指数,  $G(\alpha)$  为最概然机理函数,  $f(\alpha)$  为最概然机理函数另一种表达形式。图 7(a) 和(b) 为不同加热速率下的 TG-DTG 曲线<sup>[28]</sup>。图 7(c) 为 FWO 方法计算所得出的拟合曲线, 0.1~0.9 代表转化率每隔 0.1 取值进行计算。图 7(d) 为 KAS 方法计算得出的拟合曲线。经过换算得出在不同转化率下的活化能和指前因子, 如图 7(e) 所示。可以看出, FWO 法计算的活化能为 234.26~322.17 kJ·mol<sup>-1</sup>,  $\ln A$  为 21.88~31.55。KAS 法计算的活化能为 225.06~320.18 kJ·mol<sup>-1</sup>,  $\ln A$  为 20.68~31.28。FWO 法得出活化能和  $\ln A$  略大于 KAS 法, 这是方法本身的差异导致的。将  $E_a$  和  $\ln A$  进行平均, 最终得到  $E_a$  和  $\ln A$  分别为 263.04 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 24.59。两种方法得出的活化能均随着转化率的增加而降低, 因此选取转化率 0.5 为区间的参考点, 比较了积分曲线函数方程和给出的固体机理函数方程的差异, 如图 7(f) 所示,  $P(u)/P(u_{0.5})$  代表通过实验计算而得的曲线。通过拟合, 最终得出了黄铁矿还原 PG 过程的最概然机理函数为  $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ , 表明反应受相边界控制, 是典型的缩核反应过程。

表 4 常用的气固相反应机理函数

Table 4 Typical mechanism functions of gas-solid phase reactions

Reaction model	Nicknames	$G(\alpha)$	$f(\alpha)$
Phase boundary-controlled reaction (one-dimensional movement)	R1	$\alpha$	1
Phase boundary-controlled reaction (contracting area)	R2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}$
Phase boundary-controlled reaction (contracting volume)	R3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$3(1-\alpha)^{2/3}$
reaction stage	R5	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	$4(1-\alpha)^{3/4}$
Chemical reaction (level 2/3)	R7	$(1-\alpha)^{-1/2}$	$2(1-\alpha)^{3/2}$
Power law	P2/3	$\alpha^{3/2}$	$2/3\alpha^{-1/2}$
First order	F1	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$
One-dimensional diffusion	D1	$\alpha^2$	$1/(2\alpha)$
Three-dimensional diffusion (Jander model)	D3-1	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$	$6(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{1/2}$
Three-dimensional diffusion (Ginstling-Brounshtein model)	D4	$(1-2/3\alpha)-(1-\alpha)^{2/3}$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
Two-dimensional diffusion (Valensi model)	A1	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$4(1-\alpha)^{1/2}[1-(1-\alpha)^{1/2}]-1/2$
Nucleation and growth (Avrami Erofeev) $n=1/2$	A2	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2(1-\alpha)^{1/2}[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Nucleation and growth (Avrami Erofeev) $n=2/3$	A6	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3/2(1-\alpha)^{1/3}[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$

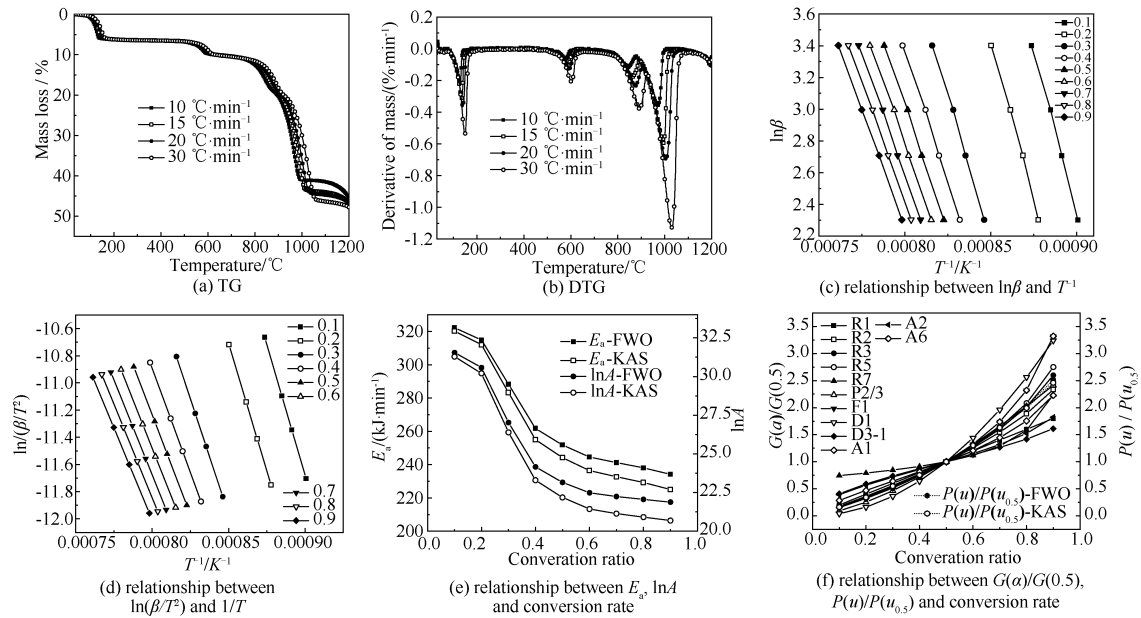


图 7 不同加热速率下的热重曲线

Fig.7 Thermogravimetric curves at different heating rates

3.4 流化床实验

3.4.1 黄铁矿添加量的影响

采用流化床实验首先考察了黄铁矿添加量对产物组成的影响,反应温度为 1 100 °C,反应时间为 20 min,结果如图 8 所示。黄铁矿添加量是指加入黄铁矿相对于磷石膏质量的百分比。由图 8(a)和(b)可知,随着黄铁矿的添加量由 10% 增加至 30%,分解率由 32.45% 增长至 99.95%,SO<sub>2</sub> 收率由 39.88% 增长至 95.95%。SO<sub>2</sub> 收率前期高于分解率的原因是黄铁矿分解产生的 S<sub>2</sub> 和 FeS 也能将 PG 中的 CaSO<sub>4</sub> 转化为 CaS 同时释放出 SO<sub>2</sub>。但是由于 S<sub>2</sub> 不可能完全参与反应,所以导致 SO<sub>2</sub> 收率并不能达到 100%。随着黄铁矿的继续增加,分解率几乎保持不变,然而 SO<sub>2</sub> 收率却开始降低。这是由于黄铁矿的增加,导致 PG 的还原产物逐渐由 CaO 转化为 CaS,CaSO<sub>4</sub> 中的硫不能转化为 SO<sub>2</sub>,此外由于黄铁矿过剩,S 不能完全转化为 SO<sub>2</sub>,因此导致 SO<sub>2</sub> 收率降低。由图 8(c)可知,随着黄铁矿添加量由 10% 增加至 80%,SO<sub>2</sub> 的最高质量浓度由 4 599 mg·kg<sup>-1</sup> 增加至 8 111 mg·kg<sup>-1</sup>,且 70% 添加量时和 80% 添加量时 SO<sub>2</sub> 的最高浓度差别不大。结合图 8(d) 的 XRD 图谱进行进一步分析,可以看出当添加量为 30% 时,产物中 CaSO<sub>4</sub> 的特征峰已完全消失,说明 CaSO<sub>4</sub> 已经被黄铁矿还原为 CaO 和 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,且二者刚好完全反应。随着黄铁矿的继续增加,产物中 CaO 的特征峰强度开始降低,CaS 开始形成。当添加量达到 70%,产物中出现了固体 Ca<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>,该物质在反应过程中会粘结在反应器表面而阻止流化过程的进行。XRD 结果很好地解释了 SO<sub>2</sub> 收率降低的原因。综上,为将黄铁矿和 PG 中的 S 尽可能转化为 SO<sub>2</sub> 而减少 CaS 的生成,最优的黄铁矿添加量为 30%。

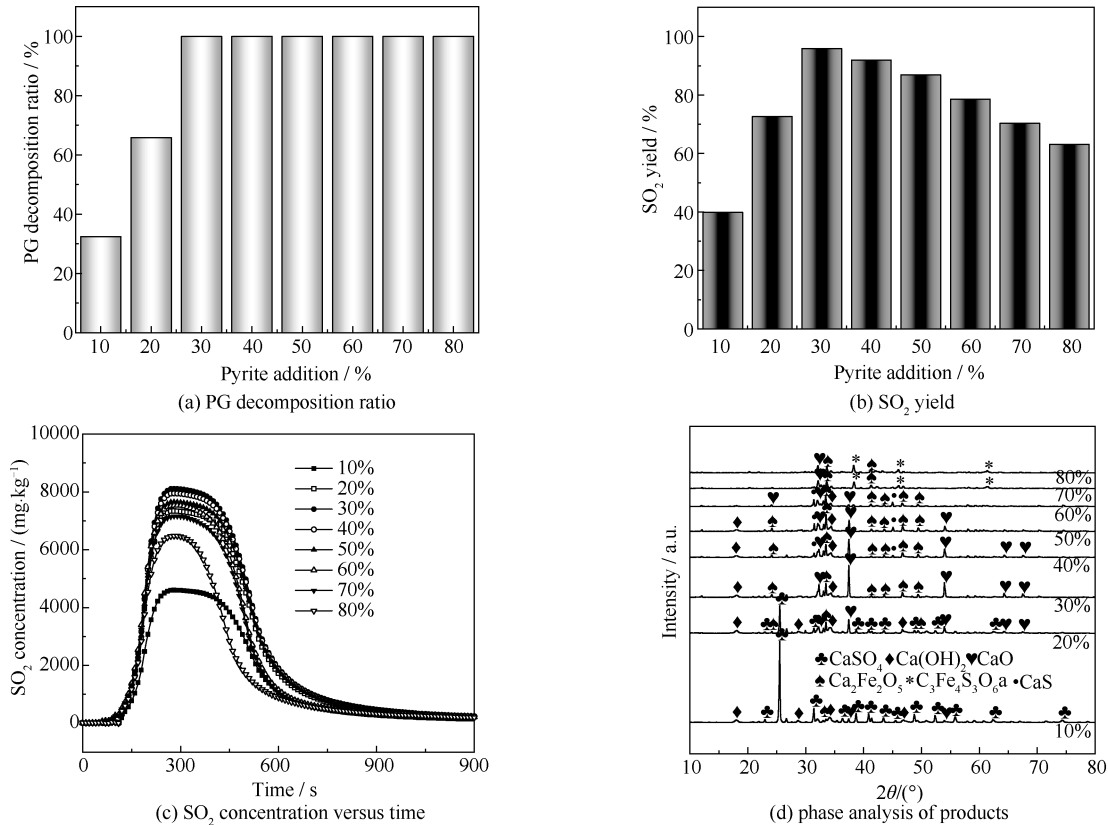


图8 黄铁矿添加量对反应过程的影响

Fig.8 Effects of pyrite addition on the reaction process

### 3.4.2 反应温度的影响

接着固定黄铁矿添加量为30%，反应时间为20 min，继续考察温度对产物组成的影响，结果如图9所示。由图9(a)和(b)可知，随着温度由800℃升高至1100℃，分解率由40.32%增加至99.95%，SO<sub>2</sub>收率由28.46%增加至95.95%。温度的升高极大地促进了CaSO<sub>4</sub>转化为SO<sub>2</sub>。由图9(c)可知，随着温度由800℃升高到1100℃，SO<sub>2</sub>的最高质量浓度由1577 mg·kg<sup>-1</sup>升高至7301 mg·kg<sup>-1</sup>，并且SO<sub>2</sub>的释放变得更加提前，释放变得更加快速。为进一步明晰反应过程，将产物进行了XRD分析，结果如图9(d)所示。可以看出，在800~900℃，产物中有明显的CaS、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>0.96</sub>S的特征峰。当温度达到950℃，Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>开始形成。随着温度继续升高至1000℃，CaSO<sub>4</sub>的峰强度大幅降低，且CaS的峰逐渐消失，CaO开始大量形成，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>0.96</sub>S被转化为Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。当温度达到1100℃，CaS和CaSO<sub>4</sub>完全消失，产物中只有CaO和Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。原因主要是CaS作为反应的中间产物，首先在800~900℃大量形成，同时黄铁矿被还原为Fe<sub>0.96</sub>S和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。随着温度继续升高至1000℃，CaS、CaSO<sub>4</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>0.96</sub>S发生高温焙烧反应，生成了Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和SO<sub>2</sub>。因此优化的反应温度为1100℃。

### 3.4.3 反应时间的影响

接着固定黄铁矿添加量为30%，反应温度为1100℃，继续考察反应时间对产物组成的影响，结果如图10所示。由图10(a)和(b)可知，随着反应时间由5 min延长至20 min，分解率由36.85%增加至99.95%，SO<sub>2</sub>收率由20.46%增加至95.95%。结合图10(c)可以看出，在反应初期CaSO<sub>4</sub>被黄铁矿还原的主要产物为CaS。随着反应时间的延长，CaS、CaSO<sub>4</sub>发生焙烧反应，产生了大量的CaO，导致CaS完全消失。此外高温下CaSO<sub>4</sub>与Fe<sub>1-x</sub>S发生反应，生成了大量的Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。

将不同反应时间下的产物进行SEM表征，结果如图11所示。可以看出，在反应5 min后原料表面较为平滑。当反应10 min后，物料四周变得粗糙不平，中间依然是由光滑表面组成。当反应15 min后，物料表面变得完全粗糙。当反应20 min后，物料表面呈现出诸多均匀致密的小颗粒。上述结果说明反应从边界开始发生，随着反应时间延长，反应由外向里进行扩散，最终成核。该结果与上文的动

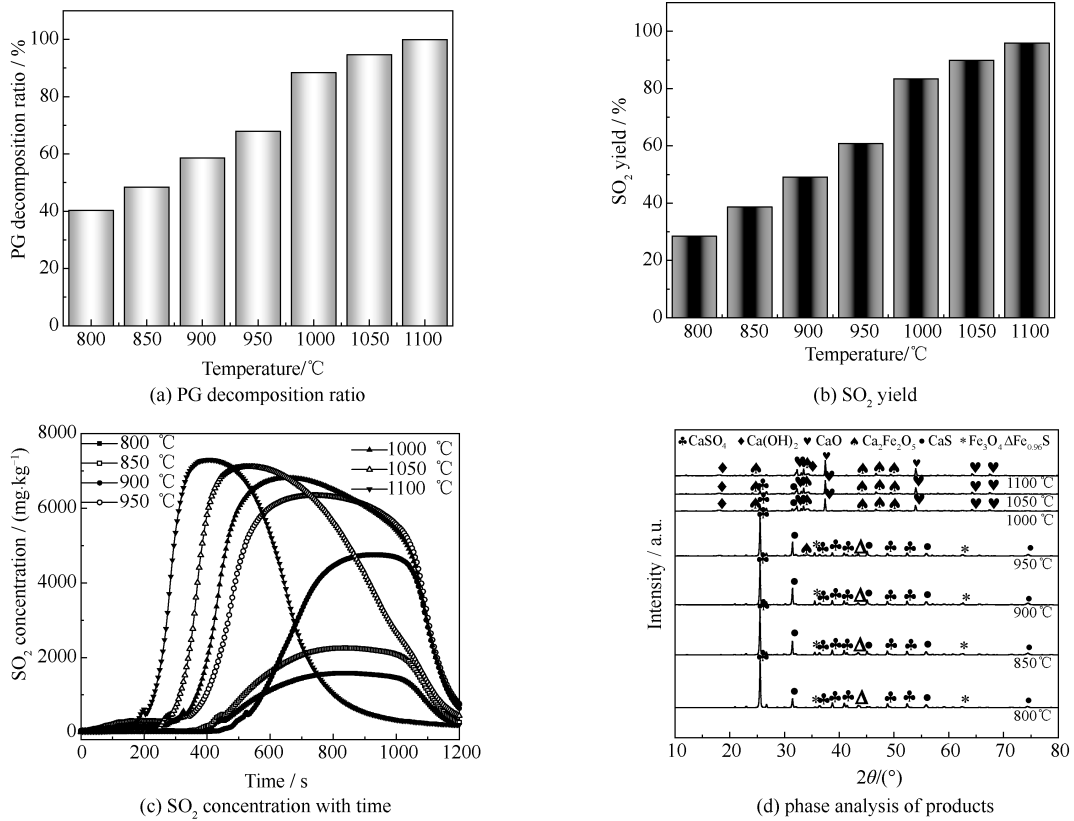


图 9 温度对反应过程的影响

Fig.9 Effects of temperature on the reaction process

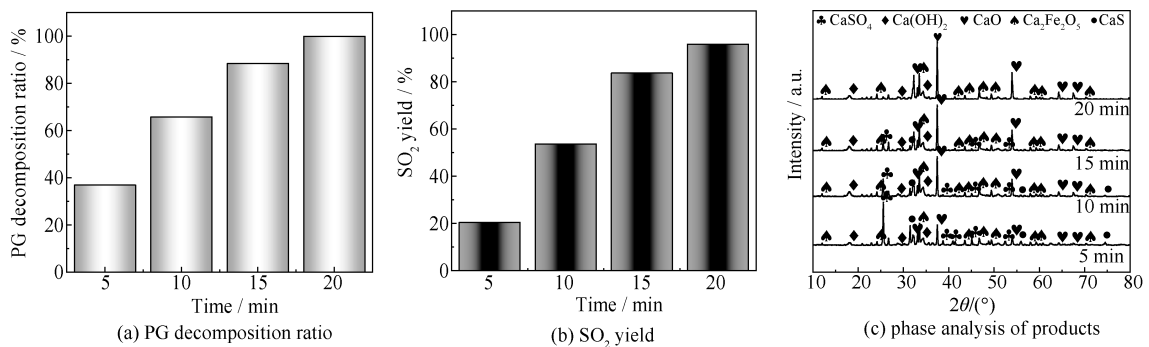


图 10 反应时间对反应过程的影响

Fig.10 Effects of reaction time on the reaction process

力学计算结果一致。综上,控制反应时间为 20 min,在此条件下 PG 中的 S 能够完全转化为 SO<sub>2</sub>,钙主要以 CaO 和 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的形式存在。

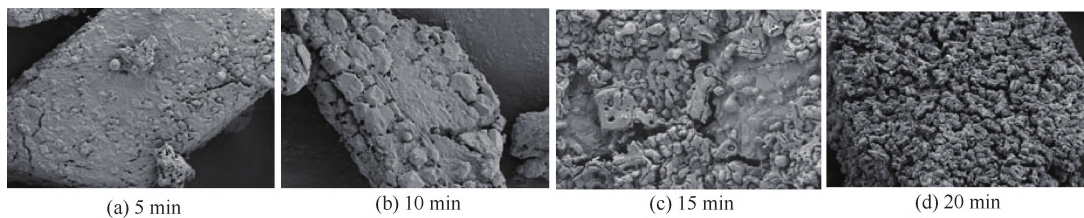


图 11 不同反应时间下产物的 SEM 图像

Fig.11 SEM images of the products at different reaction times

### 3.4.4 粒径的影响

黄铁矿的粒径是影响 PG 分解过程中最重要的参数之一,在 1 100 °C,黄铁矿添加量为 30%,反应

时间为 20 min,研究了不同黄铁矿粒径(0~0.075、0.075~0.15、0.15~0.3、0.3~0.6 mm)对 PG 的分解特性的影响,结果见图 12。由图可知,粒径的增加极大地抑制了 PG 的分解。当黄铁矿的粒径由 0~0.075 mm 增加到 0.3~0.6 mm 时,PG 的分解率从 99.96% 急剧降低到 64.76%,SO<sub>2</sub> 收率由 95.95% 降低至 56.43%。这是由于黄铁矿分解 PG 制备 SO<sub>2</sub> 过程主要包含 S<sub>2</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 的气固反应、Fe<sub>1-x</sub>S 和 CaSO<sub>4</sub> 的固固反应以及 CaS 和 CaSO<sub>4</sub> 的固固反应,而固固反应的发生程度主要取决于接触面积。随着黄铁矿粒径的增加,黄铁矿和 PG 的接触面积降低,PG 的分解率和 SO<sub>2</sub> 收率也随之降低。

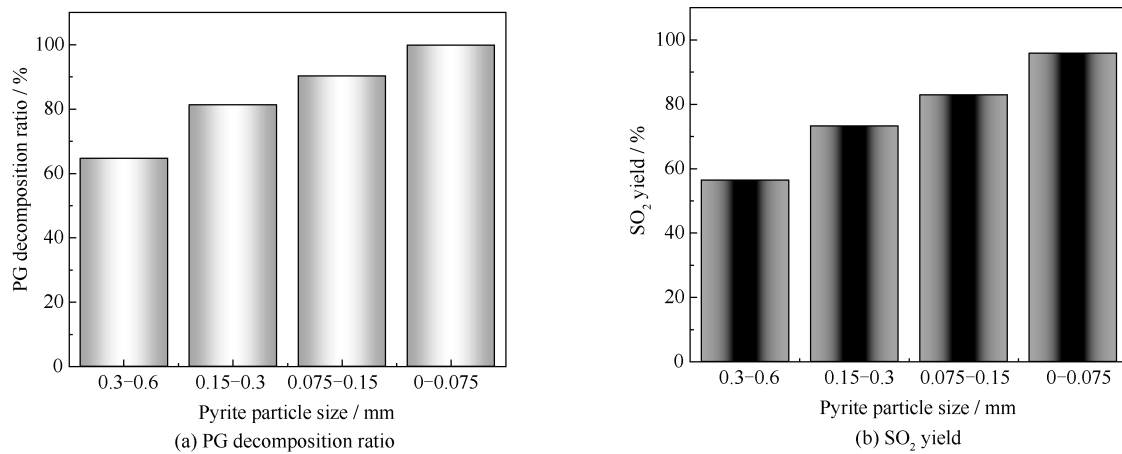


图 12 不同黄铁矿粒径对反应过程的影响

Fig.12 Effects of different pyrite particle sizes on the reaction process

### 3.5 反应机理

为了清楚当黄铁矿添加量大于 70% 时,在不同温度下反应的物相组成,继续在黄铁矿添加量为 100% 和 125% 时,考察温度对产物组成的影响,结果如图 13(a) 和 (b) 所示。可以看出,当黄铁矿添加量分别为 100% 和 125% 时,在 850~900 °C,反应产生了大量的 CaS 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。继续升高温度至 950~1 000 °C, CaS 继续与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 反应,生成固熔体 Ca<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>。综上,得出黄铁矿还原 PG 制备 SO<sub>2</sub> 的反应机理。按照黄铁矿添加量的不同,该过程主要有 2 种不同的机理路径。(1) 当黄铁矿添加量小于 70% 时,反应路径如图 14(a) 所示。首先在 800~900 °C,黄铁矿分解产生的 S<sub>2</sub> 还原 PG 中的 CaSO<sub>4</sub>,产生 CaS,同时释放出 SO<sub>2</sub>,黄铁矿中的 FeS<sub>2</sub> 被转化为 Fe<sub>0.96</sub>S 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。随着温度升高到 1 000~1 100 °C,Fe<sub>0.96</sub>S 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 CaSO<sub>4</sub> 反应生成 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 SO<sub>2</sub>。此外低温下产生的 CaS 继续与 CaSO<sub>4</sub> 通过液相共熔体模型反应,生成 CaO 和 SO<sub>2</sub><sup>[29]</sup>。(2) 当黄铁矿添加量大于 70% 时,反应路径如图 14(b) 所示。首先在 800~900 °C,黄铁矿分解产生的 S<sub>2</sub> 还原 PG 中的 CaSO<sub>4</sub>,产生大量的 CaS,同时释放出 SO<sub>2</sub>,黄铁矿中的 FeS<sub>2</sub> 被转化为 Fe<sub>0.96</sub>S 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。当温度达到 1 000~1 100 °C,CaS、Fe<sub>0.96</sub>S 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与剩余的 CaSO<sub>4</sub> 生成少量的 CaO 和 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。多余的 CaS 继续与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 反应,生成固熔体 Ca<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>。

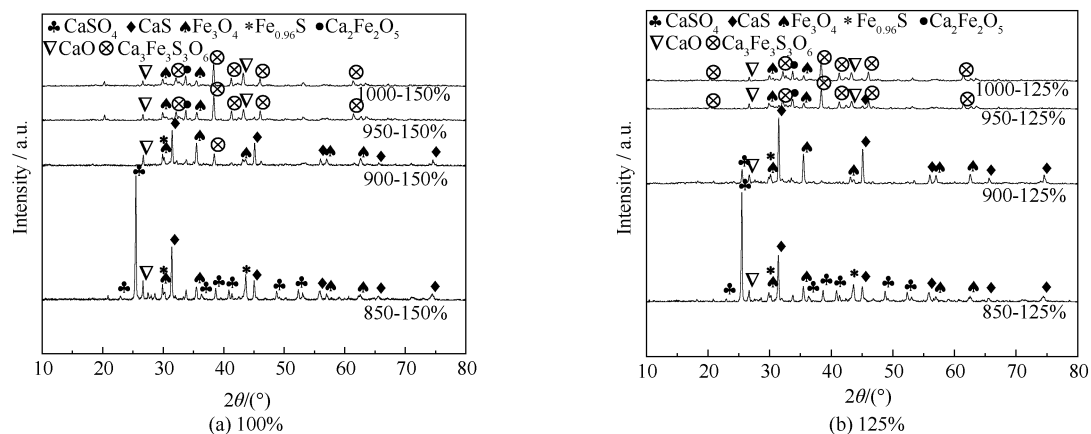


图 13 不同黄铁矿添加量时的产物组成

Fig.13 Product compositions under different pyrite additions

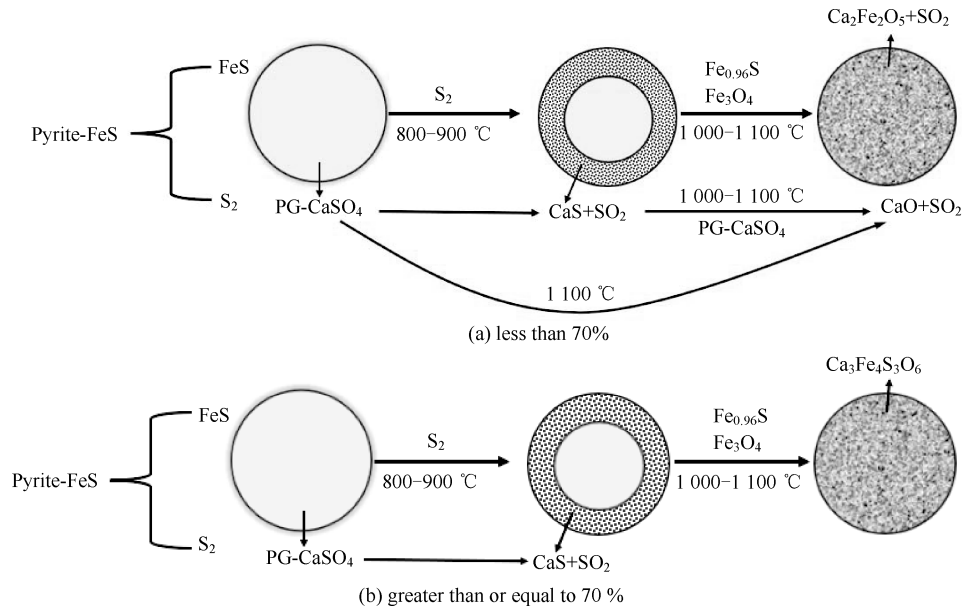


图 14 不同黄铁矿添加量时的反应机理图

Fig.14 Reaction mechanism under different pyrite additions

最后提出一种利用黄铁矿硫化床分解 PG 的工艺流程,该工艺消除 PG 的污染同时联产 SO<sub>2</sub>、CaO 和 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。该工艺包含 3 个过程,包括原料混合、在惰性气氛中焙烧和产物再利用。具体方法如下:控制黄铁矿添加量为 30%,反应温度为 1 100 °C,反应时间为 20 min,在该条件下可获得 99.95% 的 PG 分解率和 95.95% 的 SO<sub>2</sub> 收率,此外副产物为 CaO 和 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。获得的固体产物进入后续水泥熟料生产工段以减少石灰石和铁矿石的利用,这对于实现碳中和目标是有利的。气体产物进入后续制酸工段,用于生产硫酸。

#### 4 结 论

(1) 热力学和动力学计算发现,黄铁矿的加入显著降低了 PG 的分解温度,提高了 PG 的分解率。该过程的最概然机理函数为  $G(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ ,表明反应受相边界控制,是典型的缩核反应过程。

(2) 为获得目标产物 SO<sub>2</sub>,最优化的反应条件:反应温度为 1 100 °C,黄铁矿添加量为 30%,反应时间为 20 min,黄铁矿粒径为 0~0.075 mm,在该条件下可获得 99.95% 的 PG 分解率和 95.95% 的 SO<sub>2</sub> 收率。当添加量介于 30%~70%,会有副产物 CaS 生成。当添加量超过 70%,会产生固熔体 Ca<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>。

(3) 当黄铁矿添加量小于 70% 时,首先在 800~900 °C,黄铁矿分解产生的 S<sub>2</sub> 还原 PG 中的 CaSO<sub>4</sub>,产生 CaS 同时释放出 SO<sub>2</sub>,黄铁矿中的 FeS<sub>2</sub> 被转化为 Fe<sub>0.96</sub>S 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。随着温度增加到 1 000~1 100 °C,Fe<sub>0.96</sub>S 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 CaSO<sub>4</sub> 反应生成 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 SO<sub>2</sub>。此外低温下产生的 CaS 继续与 CaSO<sub>4</sub> 通过液相共熔体模型反应生成 CaO 和 SO<sub>2</sub>。

(4) 当黄铁矿添加量大于 70% 时,首先在 800~900 °C,黄铁矿分解产生的 S<sub>2</sub> 还原 PG 中的 CaSO<sub>4</sub>,产生大量的 CaS 同时释放出 SO<sub>2</sub>,黄铁矿中的 FeS<sub>2</sub> 被转化为 Fe<sub>0.96</sub>S 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。当温度达到 1 000~1 100 °C,CaS、Fe<sub>0.96</sub>S 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与剩余的 CaSO<sub>4</sub> 生成少量的 CaO 和 Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>。多余的 CaS 继续与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 反应,生成固熔体 Ca<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>。

#### 参考文献:

- [1] WU F, REN Y, QU G, *et al.* Utilization path of bulk industrial solid waste: A review on the multi-directional resource utilization path of phosphogypsum [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313.
- [2] SUN J, LIU W, WANG W, *et al.* Optimizing synergy between phosphogypsum disposal and cement plant CO<sub>2</sub> capture by the calcium looping process [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(2): 1256-1265.
- [3] 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.

- [4] 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 X S, DENG S G, HUANG P H, *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.
- [5] SUN L, ZHAO Z, YANG X, *et al.* Thermochemical decomposition of phosphogypsum with Fe-P slag via a solid-state reaction [J]. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2022, 47: 113-119.
- [6] LIU Q, AO X, CHEN Q, *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.
- [7] ZHOU J, LI X, ZHAO Y, *et al.* Preparation of paper-free and fiber-free plasterboard with high strength using phosphogypsum [J]. **Construction and Building Materials**, 2020, 243: 118091.
- [8] WU S, YAO X, REN C, *et al.* Effect of iron on the preparation of iron-rich calcium sulfoaluminat cement using gypsum as the sole calcium oxide source and its incorporation into mineral phases [J]. **Construction and Building Materials**, 2021, 290: 123214.
- [9] LEI L, GU J, WANG X, *et al.* Microbial succession and molecular ecological networks response to the addition of superphosphate and phosphogypsum during swine manure composting [J]. **Journal of Environmental Management**, 2021, 279: 111560.
- [10] CASTILLO J, PÉREZ-LÓPEZ R, SARMIENTO A M, *et al.* Evaluation of organic substrates to enhance the sulfate-reducing activity in phosphogypsum [J]. **Science of The Total Environment**, 2012, 439: 106-113.
- [11] KONG Y, XU B, LU F, *et al.* Enhancement of 15% calcium oxide doped nano zero-valent iron on arsenic removal from high-arsenic acid wastewater [J]. **Environmental Science and Pollution Research**, 2023, 30(30): 75156-75169.
- [12] YING C, WANG Q, YANG Y, *et al.* Experimental investigation on sulfur transformation during coal steam gasification with Ca-based absorbent [J]. **Fuel**, 2023, 343: 127908.
- [13] ZHANG H, LI C, NIU J, *et al.* Improving SO<sub>2</sub> and/or NO removal by activated carbon through comprehensive utilization of inherent pyrite and calcite in coal [J]. **Fuel**, 2023, 338: 127195.
- [14] SONG W, ZHOU J, WANG B, *et al.* Production of SO<sub>2</sub> gas: New and efficient utilization of flue gas desulfurization gypsum and pyrite resources [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2019, 58(44): 20450-20460.
- [15] MA D, WANG Q. Experimental study of CaS preparation from lignite-reduced phosphogypsum in a fluidized bed [J]. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2022, 98(3): 756-772.
- [16] SUSLIKOV A V, ZHIRNOV B S, MURTAZIN F R. A study of the kinetics of the reaction of petroleum coke with phosphogypsum to give calcium sulfide [J]. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, 2021, 57(3): 461-466.
- [17] 王戩, 杨秀山, 杨林, 等. 二氧化硅和高岭土杂质对硫铁矿分解磷石膏的影响 [J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 127-133.  
WANG J, YANG X S, YANG L, *et al.* Effect of SiO<sub>2</sub> and kaolin impurities on decomposition of phosphogypsum by iron pyrite [J]. **Journal of Wuhan Institute of Technology**, 2017, 39(2): 127-133.
- [18] 王焯, 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 Y, WANG J Z, ZHANG Z Y, *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.
- [19] 王俊哲, 邓少刚, 张志业, 等. 硫铁矿和磷石膏反应过程的熔融特性研究 [J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(3): 11-13.  
WANG J Z, DENG S G, ZHANG Z Y, *et al.* Research on melting characteristics of pyrite and phosphogypsum reaction process [J]. **Phosphate & Compound Fertilizer**, 2015, 30(3): 11-13.
- [20] 罗蜀峰, 付全军, 马先林, 等. 硫铁矿还原磷石膏反应热力学分析 [J]. 无机盐工业, 2016, 48(4): 57-60, 78.  
LUO S F, FU Q J, MA X L, *et al.* Thermodynamic analysis of reductive reaction of phosphogypsum with pyrite [J]. **Inorganic Chemicals Industry**, 2016, 48(4): 57-60, 78.
- [21] 邓少刚, 王俊哲, 黄鹏辉, 等. FeS 还原 CaSO<sub>4</sub> 的热分解动力学研究 [J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(3): 5-7, 10.  
DENG S G, WANG J Z, HUANG P H, *et al.* Study on thermal decomposition kinetics of CaSO<sub>4</sub> reduced with FeS [J]. **Phosphate & Compound Fertilizer**, 2015, 30(3): 5-7, 10.
- [22] MA D, WANG Q H. Experimental study on preparation of calcium oxide by coal reduction of calcium sulfate in carbon dioxide atmosphere [J]. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 2023, 98(9): 2192-2202.
- [23] ZHAO H, BAI Z, GUO Z, *et al.* In situ study of the decomposition of pyrite in coal during hydrolysis [J]. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2021, 154: 105024.
- [24] MA J, XU J, LIU C, *et al.* Chemical looping combustion of sulfur paste to SO<sub>2</sub> by phosphogypsum oxygen carrier for sulfur acid production [J]. **Fuel**, 2022, 323: 124386.
- [25] YU Y, LI L. Transformation behaviour of sulfur from gypsum waste (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) while roasting with tin-bearing iron concentrate for tin removal and iron recovery [J]. **ISIJ International**, 2020, 60(10): 2291-2300.
- [26] XIA X, ZHANG L, LI Z, *et al.* Recovery of CaO from CaSO<sub>4</sub> via CO reduction decomposition under different atmospheres [J]. **Journal of Environmental Management**, 2022, 301.
- [27] LIU S, YANG C, ZHANG T, *et al.* Effective recovery of calcium and sulfur resources in FGD gypsum; Insights from the mechanism of reduction roasting and the conversion process of sulfur element [J]. **Separation and Purification Technology**, 2023, 314: 123537.
- [28] MA D, WANG Q. Effect of coal ash on the reduction and roasting processes of phosphogypsum [J]. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2023, 148(9): 3671-3688.
- [29] ZHENG D L, MA L P, WANG R M, *et al.* Decomposing properties of phosphogypsum with iron addition under two-step cycle multi-atmosphere control in fluidised bed [J]. **Waste Management & Research**, 2018, 36(2): 183-193.