

石膏热分解性质及硫化反应行为

祁永峰, 代文彬, 王 云, 苟海鹏, 陈学刚, 裴忠冶, 陈宋璇

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 本文对石膏的热分解行为进行了系统的热力学研究和试验基础研究, 结果表明: 进行石膏固-固碳热分解反应, 当碳硫比为 3 时, 石膏转化为 CaS 的转化率达到最大 (81.33%), 且反应产物中 CaS 含量为 71.19%; 进行石膏气-固热分解反应, 当气体 $\text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ 浓度为 50% 时, 石膏转化为 CaS 的转化率为 91.80%, 且反应产物中 CaS 含量为 93.51%; CaS 作为硫化剂进行造钼熔炼时, 硫化剂利用率可达到 74% 以上。据此, 本文提出石膏选择性还原硫化富集有价金属的造钼熔炼工艺路线, 并明确石膏硫化反应的控制关键因素为 CaS 的转化率。该试验结论可为石膏造钼熔炼技术在有色冶炼领域的应用提供理论依据。

[关键词] 石膏热分解; 硫化反应; 固-固碳热分解; 气-固热分解; 硫化钙转化率; 造钼熔炼; 选择性还原硫化

[中图分类号] TF044; TF131 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2022)01-0008-07
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.01.002

目前, 国内脱硫石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 年产量达到 8 000 万 t 以上^[1-2], 利用率在 80% 左右, 主要以水泥添加剂和石膏建材方式应用^[3], 与先进国家利用率 100% 还有一定的差距。近年来, 石膏的高温热解技术一直是理论研究的热点, 主要围绕将石膏中 CaSO_4 分解成 CaO 和 SO_2 , 达到 CaO 组分的化学循环利用和 SO_2 烟气制酸目的^[4-5]。研究者^[6-8]发现焦炭能降低硫酸钙的分解温度, 且反应温度、碳硫比以及氧化铁含量均对硫酸钙分解产物的物相生成有明显的影响。韩翔宇^[9]、郑绍聪^[10]等利用热重分析仪研究可控气氛条件下, 不同温度对硫酸钙的分解温度影响规律, 发现随着温度的升高, 硫酸钙的反应速率明显加快, 分解速度显著提高, 且石膏的还原分解存在生成 CaO 和 CaS 的竞争关系。孟令佳等^[11]对比研究了微波加热相对于常规加热还原分解石膏的优势, 分析了不同反应条件下 CaSO_4 与 C/CO 的反应机理模型, 提出了微波加热分解石膏是未

来工业化的一个重要发展方向。

通过前人的研究可知反应气氛、反应温度、配料碳硫比及掺杂氧化铁等因素对石膏分解脱硫的影响规律, 但以上都是围绕固体石膏脱硫产出 CaO 循环利用和 SO_2 烟气制酸方面开展的相关研究, 均未涉及有色冶炼熔融条件下, 石膏作为硫化剂参与冶炼的物理化学反应机理。本文主要围绕石膏作为硫化剂参与有色造钼熔炼过程中的硫化反应机制, 系统介绍石膏热分解机制及固硫的调控因素, 揭示提高熔融还原条件下石膏硫化剂硫利用率的关键因素。

1 试验介绍

1.1 试验原料及试剂

试验原料采用分析纯 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (纯度 $\geq 99\%$), 将其在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h 制得无水 CaSO_4 , 以无水 CaSO_4 作为实验原料, 从而避免高温下 H_2O 对试验的影响。固-固碳热分解试验中的还原剂为分析纯石墨粉 (纯度 $>99.9\%$)。气-固碳热分解试验中的还原剂为气瓶高纯 CO 与气瓶高纯 CO_2 的混合气体, 其中, 气瓶 CO 纯度 $\geq 99.99\%$, 气瓶 CO_2 纯度 $\geq 99.99\%$ 。

1.2 试验设备

1) 采用卧式管炉设备完成高温试验, 设备型号

[收稿日期] 2021-12-16 [修订日期] 2022-02-04

[录用日期] 2022-02-08 [出版日期] 2022-02-28

[作者简介] 祁永峰 (1987—), 男, 辽宁朝阳人, 博士, 工程师, 主要从事有色金属冶金及特种钢冶炼相关工作。

[引用格式] 祁永峰, 代文彬, 王云, 等. 石膏热分解性质及硫化反应行为[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(1): 8-14.

为科晶 GSL-1600X-II 双温区管式电炉。

2)采用热重分析仪检测硫酸钙的热分解反应性质,设备型号为美国 TGA55。

3)采用碳硫红外分析仪分析反应物料中碳、硫含量,设备型号为 EMIA-920V27。

4)采用 X 射线衍射仪分析反应物物相,设备型号为日本 Rigaku SmartLab 9 kW XRD。

5)采用扫描电镜观察渣中元素分布情况,设备型号为美国 MLA250。

1.3 试验方法及步骤

1.3.1 碳热还原试验

利用热力学软件 Fact-Sage 理论分析 CaSO₄ 的热分解行为。将无水 CaSO₄ 与石墨粉按照 C/CaSO₄ 摩尔比分别为 4、3、2、1.5、1、0.5 进行配比,不同摩尔比对应 C 的质量分数如表 1 所示。将物料充分混匀后,压制为直径 10 mm 的圆饼并称重,记录反应前质量。试验加热设备为卧式管炉,如图 1 所示。

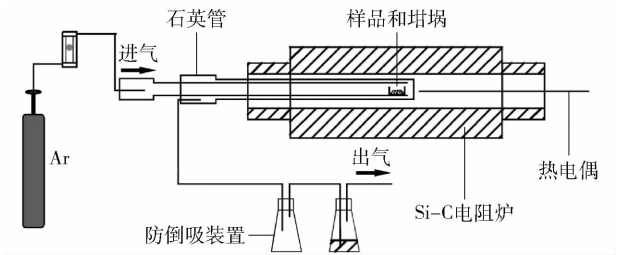
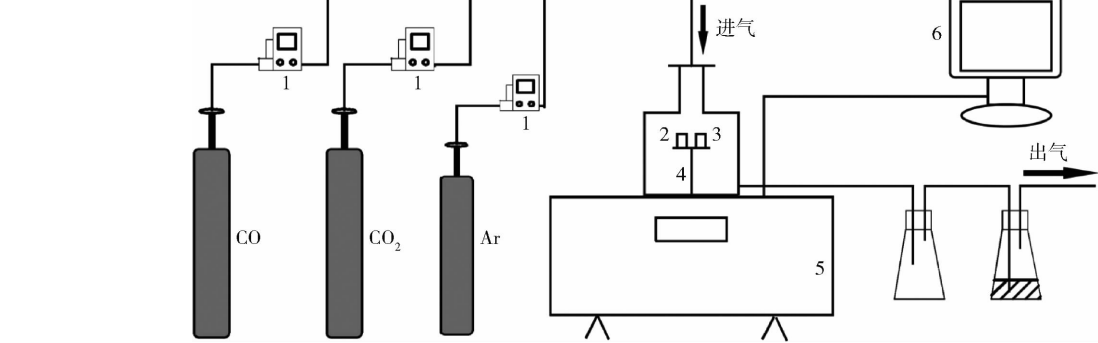


图 1 碳热还原试验设备示意图

将压制好的圆饼放入刚玉坩埚,并置于卧式管炉进行加热,加热速度为 10 ℃/min,加热过程采用氩气保护,氩气流量为 400 mL/min,反应温度分别设置为 900 ℃、950 ℃、1 000 ℃,保温时间为 1.5 h。



1-质量流量计;2-空白坩埚(热分析参比);3-样品盛放坩埚;4-支撑架及热电偶和差热检测装置;5-差热分析仪主体;6-程序操作和数据采集电脑

图 2 气体还原试验设备连接图

表 1 不同 C/CaSO₄ 摩尔比反应后的残余碳含量

C/CaSO ₄ (摩尔比)	4	3	2	1.5	1	0.5
初始 C 含量/%	26.08	20.93	15.00	11.69	8.11	4.22
残余 C 含量/%	25.22	16.34	8.63	4.58	0.88	0.23

1.3.2 气体还原试验

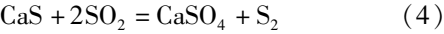
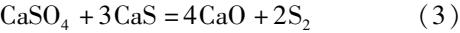
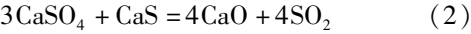
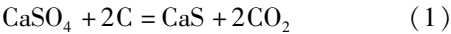
利用热重分析仪,如图 2 所示。将 3 组试验样品分次放入坩埚内,以加热速度 15 ℃/min 升温至 1 000 ℃,整个过程中通入 40 mL/min 的氩气进行保护,待样品温度稳定在 1 000 ℃后,开始保温,并关闭氩气,同时通入 CO 和 CO₂ 开始还原反应。试验通过控制 CO/(CO + CO₂) (摩尔比)来控制反应过程中的氧势,分别设置 CO/(CO + CO₂) 的摩尔比为 0.25、0.50 和 0.75,试验过程中使用热重分析仪的数据采集系统记录反应失重和吸放热情况。

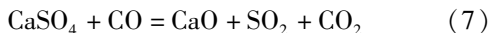
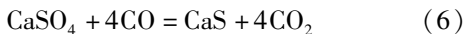
1.3.3 检测方法

通过 XRD (X-Ray Diffraction 7000) 对还原产物的物相进行分析,使用碳硫红外分析仪对还原产物的硫含量进行分析,并通过相应公式计算 CaS 转化率。试验通过对反应前后的样品失重率来研究碳热反应的进程。

2 石膏分解热力学分析

硫酸钙的热分解过程中的主要化学反应见式(1)~(7)。





使用热力学软件 Fact-Sage 绘制 C/CaSO₄ 的二元平衡相图,如图 3 所示。由图 3 可知,在一定范围

内 CaSO₄ 的完全分解温度随着 C 含量的增加而降低。在 A 点之前反应产物只有 CaS 与 CaSO₄,但当 C/CaSO₄ 接近 2 时(对应 B 点),反应产物主要为 CaS。

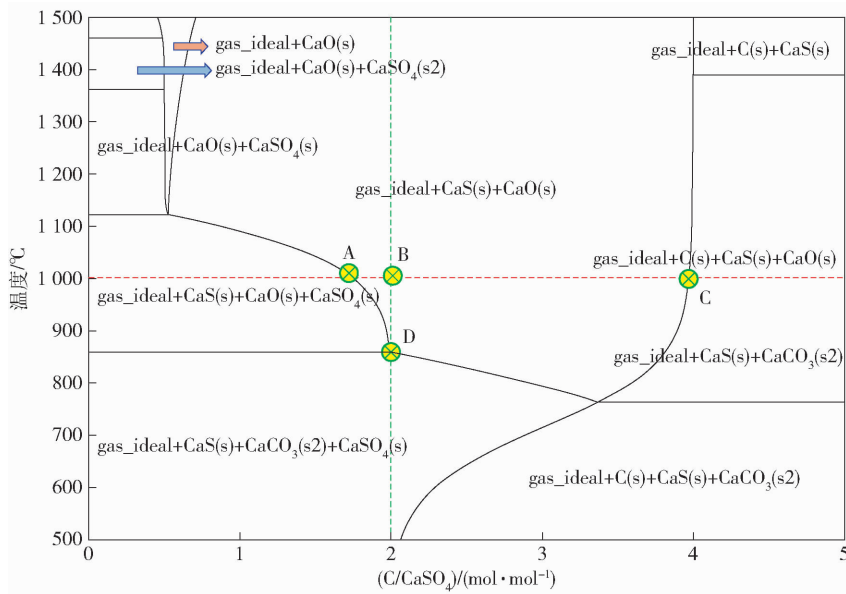


图 3 不同 C/CaSO₄ 二元相图

3 试验结果与讨论

3.1 固-固碳热分解试验

3.1.1 高碳配比石膏分解试验

C/CaSO₄ 摩尔比(简称为 C/S)为 4、3、2 时,石膏热分解试验样品的失重率如图 4 所示。图 4 表明,在相同的反应时间内,随着反应温度的升高,样品失重率增加,反应速度加快;当反应温度为 1000 °C 时,C/S 比为 4、3 的样品 30 min 反应完全;当反应温度为 950 °C 时,样品完全反应需要的时间在 90 min 以上;当反应温度为 900 °C 时,相同时间

内,样品的失重率远低于 1000 °C 和 950 °C 下的反应速度。

反应产物的 XRD 图谱如图 5 所示。当反应温度为 1000 °C,反应产物中没有 CaSO₄ 的衍射峰,表明 CaSO₄ 已充分分解。当反应温度为 900 °C,反应产物中仍存在未反应的 CaSO₄ 和石墨,证明在 900 °C 下分解反应未完成,这与此温度下失重率较低的结果相吻合。

当 C/S = 1.5,反应产物主要为 CaS、CaO 和剩余的石墨,未发现 CaSO₄,表明石膏分解反应已完成。当 C/S ≤ 1 时,反应时间延长至 180 min,反应产

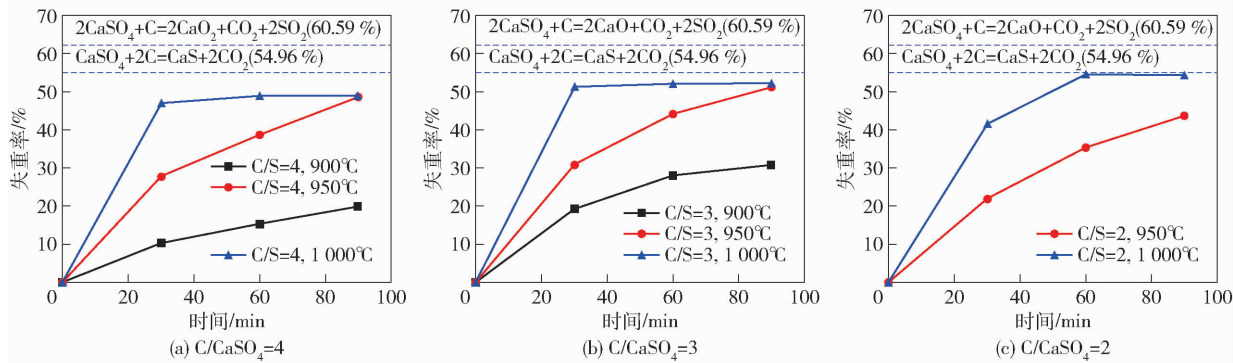


图 4 样品失重率随时间的变化

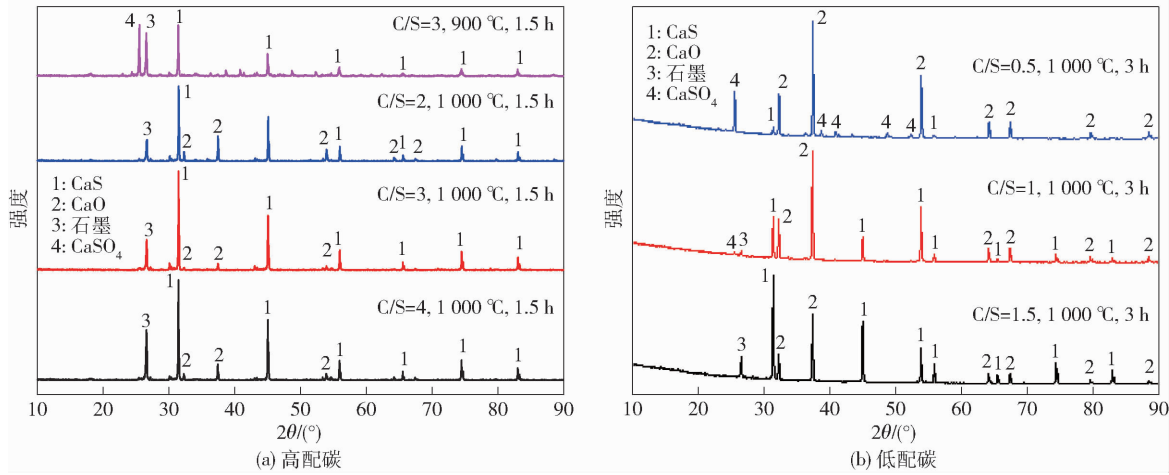


图 5 反应产物 XRD 图谱

物中除 CaS、CaO 和剩余的石墨外,还存在 CaSO₄ 的衍射峰,表明石膏分解尚未完成。

因此,当 C/S ≥ 2 时,且反应温度为 1 000 °C 时, CaSO₄ 热分解反应完全,反应产物主要为 CaO、CaS, 以及剩余石墨碳。

3.1.2 配碳比对硫酸钙分解转化率的影响

CaSO₄ 热分解转化为 CaS 的转化率 η_{CaS} 的定义见式(8)。

$$\eta_{\text{CaS}} = \frac{\text{转化为硫化钙的CaSO}_4 \text{ 质量}}{\text{CaSO}_4 \text{ 总质量}} = \frac{\text{产物质量} \times \text{产物 S 含量} \times \frac{M_{\text{CaSO}_4}}{M_{\text{S}}}}{\text{原料质量} \times \text{原料CaSO}_4 \text{ 含量}} \quad (8)$$

式中: η_{CaS} 为 CaS 的转化率; M_{CaSO_4} 和 M_{S} 分别为 CaSO₄ 的相对分子质量和 S 的相对原子质量;产物 S 含量由碳硫分析仪进行检测。

无水 CaSO₄ 固-固碳热分解的 CaS 转化率的计算结果如图 6 所示。图 6 表明,随着 C/S 比的增大, CaS 转化率增大;当 C/S 增加到 3 时,CaS 转化率达到最大值 81.33%;继续增加碳比对 CaS 的转化率影响不大,当 C/S 增大至 4 时,CaS 转化率与 C/S 为 3 时保持在相同水平。

不同碳配比下的样品中 CaO、CaS、C 含量如图 7 所示。由图 7 可以看出,当 C/S = 3 时,产品中 CaS 含量达到最大,约为 71.19%。虽然 C/S = 4 时的 CaS 转化率与 C/S = 3 相同,但因为 C/S = 4 时的残余 C 含量较高,因此 C/S = 4 时的 CaS 含量低于 C/S = 3。此外,C/S = 1 时的 C 和 CaS 含量最低,CaO 含量最高,这与其较低的 CaS 转化率相对应。

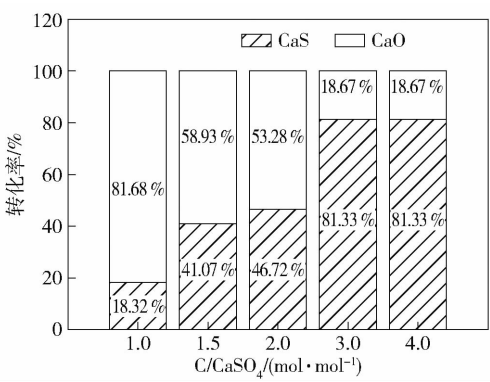


图 6 不同碳配比下的 CaS 转化率(1 000 °C)

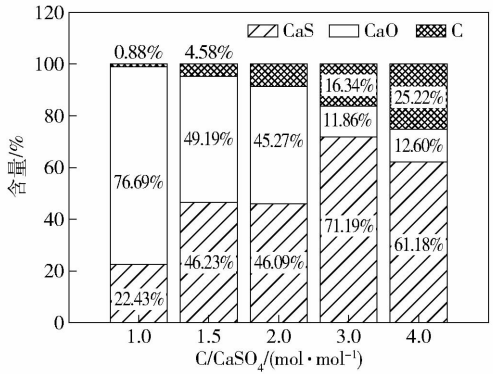


图 7 不同碳配比下反应产物含量(1 000 °C)

3.2 气-固还原热分解试验

3.2.1 还原度对石膏分解的热重试验

不同 CO/(CO + CO₂) 摩尔比下的失重及吸放热曲线如图 8 所示。物料失重情况及 CaS 转化率情况如表 2 所示。其中,第一次失重为脱除结晶水失重,第二次失重为完成 CaSO₄ 的热分解反应失重。

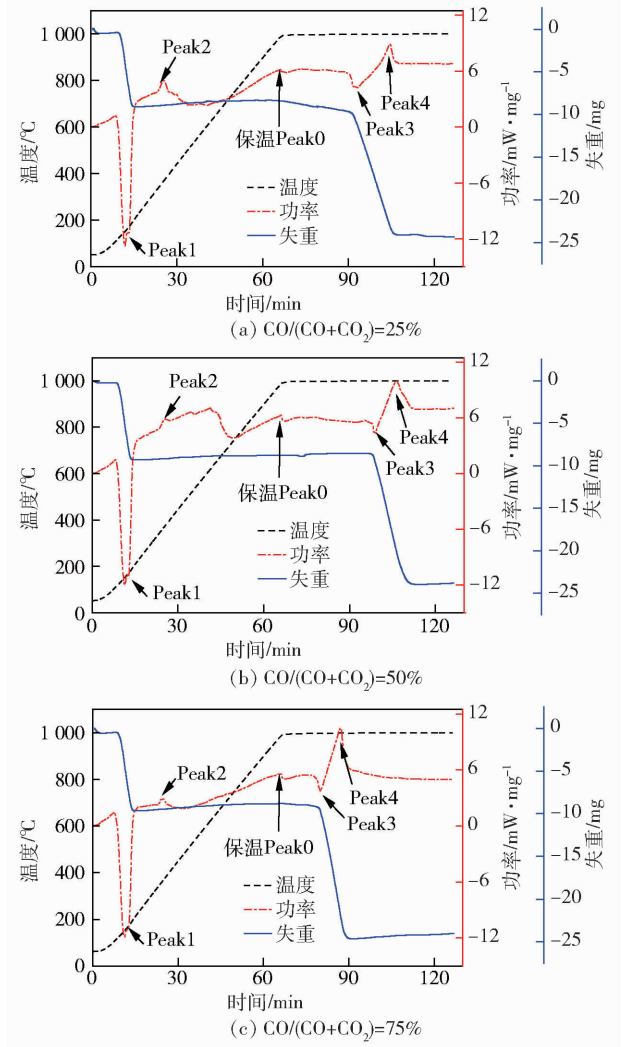


图8 不同还原度条件下的热重分析曲线

表2 不同还原度条件下的失重率及CaS转化率

CO/(CO+CO ₂)(摩尔比)	25%	50%	75%
CaSO ₄ ·2H ₂ O 样品重量/mg	39.0	41.4	41.3
第一次失重率/%	22.3	22.3	22.3
第二次失重率(<i>L</i> _{sum})/%	54.1	48.0	47.6
CaS 转化率/%	39.78	91.80	94.55

3.2.2 还原度对石膏分解转化率的影响

试验通过控制 CO/CO₂ 流量比调控氧势 P_{O_2} , CO 还原 CaSO₄ 存在反应式(6)和反应式(7)两个反应, 反应式(6)的理论失重率为 $L_1 = 47.02\%$ (CaSO₄→CaS), 反应式(7)的理论失重率为 $L_2 = 58.82\%$ (CaSO₄→CaO)。实际失重率 L_{sum} 应介于两者之间, 如表2所示。基于两个反应对应的失重率差异和实

际产物失重率 L_{sum} , 可以根据公式计算出两个反应的比例, 从而确定 CaS 的转化率。设 CaS 转化率为 η_{CaS} , 其值可以通过式(9)计算。

$$\frac{\eta_{CaS}L_1 + (100 - \eta_{CaS})L_2}{100} = L_{sum} \tag{9}$$

式中: L_{sum} 为 CaSO₄ 热分解实际产物失重率; L_1 为 CaSO₄ 转化成 CaS 的理论失重率, %; L_2 为 CaSO₄ 转化成 CaO 理论失重率, %; η_{CaS} 为 CaS 的转化率。

由图9可知, 当 CO 含量从 25% 增加至 75% 时, CaS 转化率由 39.78% 增加到 94.55%。从热力学角度分析, 高 CO/CO₂ 属于低氧势状态, 产物 CaS 更加稳定, 反应更倾向于生成 CaS。由图10可知, 不同 CO 配比下, 产物中 CaS 与 CaO 的含量, 其变化趋势与 CaS 转化率相一致: 随着 CO 配比增加, 产物中 CaS 的含量增加, CaO 含量减小。

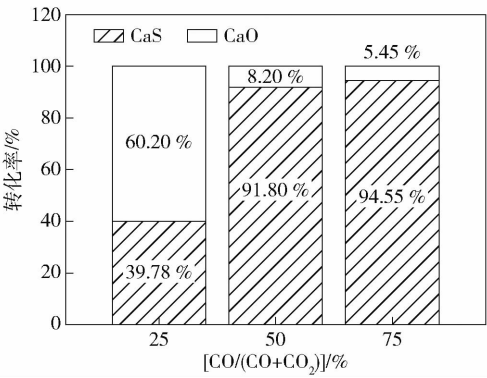


图9 不同CO浓度下CaS与CaO的转化率(1000 °C)

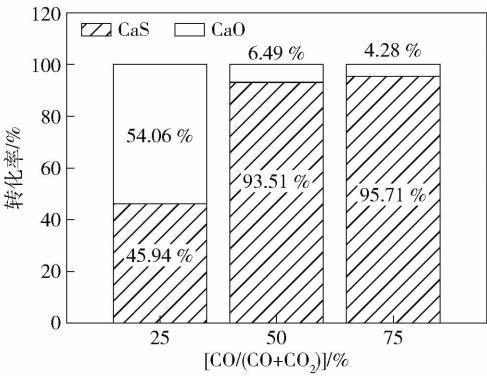


图10 不同CO浓度下产物中CaS与CaO的含量(1000 °C)

由图6和图9对比可知, 在1000 °C下, CO 还原 CaSO₄ 得到的 CaS 转化率比碳热还原高。主要原因是 CO 还原具有更好的气-固反应条件以及更低

的氧势,促进了 CaSO_4 转化为 CaS 的反应。

4 石膏造钼熔炼硫化行为

4.1 模拟物料造钼熔炼

使用纯试剂模拟 $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 体系的含 $\text{Fe}-\text{Cu}$ 物料,模拟成分如表 3 所示。硫化剂 CaS 的添加量为理论量的 1.0 倍、1.15 倍、1.3 倍和 1.6 倍,反应温度 $1\,450\text{ }^\circ\text{C}$ 。

表 3 模拟含铜物料的成分 %

成分(成分比)	Fe_2O_3	CuO	SiO_2	CaO	CaO/SiO_2^*	Cu/Fe^*
含量(比值)	20.94	18.31	42.51	18.22	0.43	1

注: * 处为成分比,没有单位

CaS 加入后,铜钼与渣的分离情况如图 11 所示,经过硫化反应后,铜钼和渣相分离效果明显,熔渣玻璃化。在玻璃化条件下,熔渣具有良好的重金属固化能力。硫化反应产物铜钼物相 XRD 分析见图 12 所示。由图 12 可知,不同硫化剂 CaS 的配比条件下,均可获得铜钼产物,且铜钼品位可通过 CaS 配入比例进行调控。

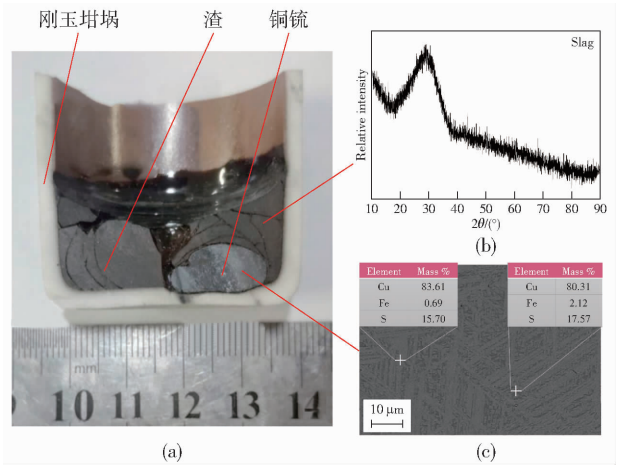


图 11 硫化分离结果

($1\,450\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h , $\text{Cu/Fe} = 1$, CaS 加入量 1.15 倍)

通过式(10)计算硫化钙的利用率及有价金属的回收率,具体结果如表 4 所示。由表 4 可知,将硫化钙作为硫化剂进行有色造钼熔炼,其中硫化钙的利用率大于 75%,铜回收率可达 98%,铁回收率低于 23%,从而达到选择性还原硫化制备铜钼的目的,有效富集回收有价金属。

4.2 石膏造钼熔炼的拓展

目前,有色冶炼存在大量富含价金属固废渣、镍/钴/铜吹炼渣及低品位氧化矿(如红土镍矿),为

造钼熔炼的金属回收率及硫利用率的计算公式见式(10)。

$$R_i = \frac{M^0 \times \omega_i^0}{M \times \omega_i} \times 100\% \quad (10)$$

式中: R_i 为铜、铁回收率或者硫的利用率; M 为模拟物料的质量; M^0 为回收的铜钼质量; ω_i^0 为铜钼中元素 i 的质量分数($i = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{S}$); ω_i 为元素 i 在模拟物料中的质量分数。

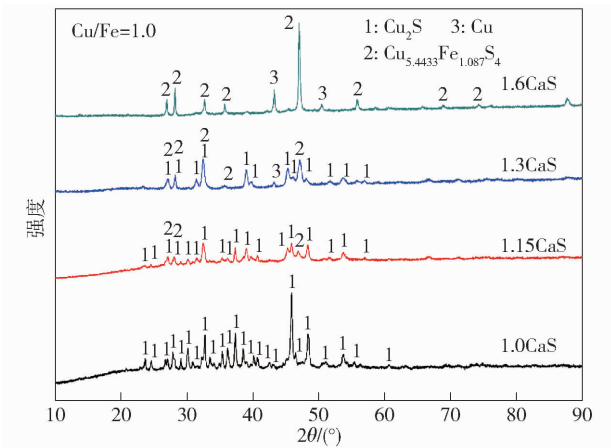


图 12 不同 CaS 加入量下分离出的铜钼 XRD 图谱

表 4 硫化钙利用率及有价金属回收率

CaS 加入量	铜钼化学成分/%			铜回收率/%	硫化钙利用率/%	铁回收率/%
	Cu	Fe	S			
1.0CaS	82.12	0.19	17.69	92.60	74.12	0.21
1.15CaS	79.49	2.25	18.27	98.51	76.10	2.79
1.3CaS	72.90	7.39	19.71	98.23	78.96	9.96
1.6CaS	63.03	14.91	22.06	98.43	85.35	23.29

进一步的富集提取有价金属,可采用石膏造钼熔炼方式。石膏造钼熔炼选择性还原硫化有价金属的反应机理如图 13 所示,该熔炼方式既可富集回收固废渣/低品位原矿中的有价金属,还可以充分利用石膏渣的全组分,达到石膏渣“变废为宝”资源化利用的目的。

5 结论

本文通过热力学分析和还原分解试验系统地研究了石膏固-固碳热分解反应情况和石膏气-固热分解反应情况,掌握了石膏作为硫化剂固硫时转化为 CaS 的转化率及提高转化率的控制参数。

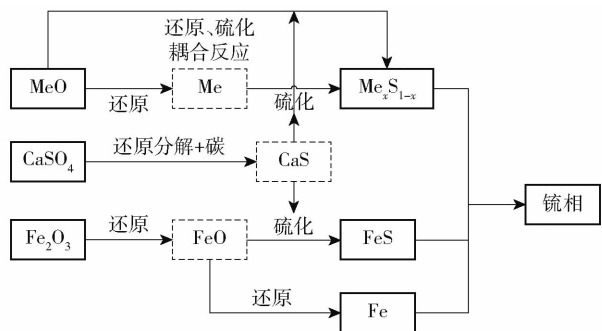


图 13 石膏造钨熔炼选择性还原硫化反应机理

1) 当 $C/S < 3$ 时, $CaSO_4$ 转化为 CaS 的转化率随着 C/S 比的增大而增加; 当 C/S 比为 3 时, $CaSO_4$ 转化为 CaS 的转化率达到最大值, 为 81.33%, 且热分解反应产物中 CaS 含量最高, 为 71.19%。

2) 当 $CO/(CO + CO_2) \geq 50\%$ 时, $CaSO_4$ 转化为 CaS 的转化率达到 91.80%, 且随着还原气体浓度的增加而增大。同时, 热分解反应产物中 CaS 含量大于 93.51%。

3) 将 CaS 作为硫化剂进行铜渣造钨熔炼, 硫化剂的利用率大于 75%; 通过控制硫化剂的添加量可以控制有价金属铜、铁的硫化反应程度, 达到铜回收率大于 98%, 铁回收率小于 10%, 实现选择性还原的目的。

上文试验及分析表明采用石膏造钨熔炼选择性还原硫化有价金属, 可以充分利用石膏渣的全组分, 达到石膏渣“变废为宝”资源化利用的目的。本文

试验结论及石膏造钨熔炼选择性还原硫化有价金属的反应机理可为石膏造钨熔炼技术在有色冶炼领域的应用提供理论依据。

[参考文献]

- [1] 尤彩霞. 我国燃煤电厂脱硫石膏资源化利用概述[J]. 当代化工研究, 2019(4): 39-40.
- [2] 韩灵翠, 王永昌. 节能减排与综合利用并重是化学石膏产业发展方向[J]. 磷肥与复肥, 2010, 25(6): 11-13, 21.
- [3] 杨冬蕾, 杨再银. 我国脱硫石膏的综合利用现状[J]. 硫酸工业, 2018(9): 4-8.
- [4] OKUMURA S, MIHARA N, KAMIYA K, et al. Recovery of CaO by reductive decomposition of spent gypsum in a $CO-CO_2-N_2$ atmosphere[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(24): 6046-6052.
- [5] 余苏, 李建锡, 马丽萍, 等. 磷石膏分解特性对磷石膏制硫酸联产水泥新工艺的影响研究[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2010, 35(4): 80-84.
- [6] 苏航, 左海滨, 赵骏. 石膏在高温下的分解脱硫研究[J]. 无机盐业, 2019, 51(7): 68-73.
- [7] 宋伟明, 周建安, 李数, 等. 煤焦还原分解烧结烟气脱硫石膏的试验[J]. 钢铁, 2019, 54(11): 110-115.
- [8] 武建芳. 烟煤-脱硫石膏的热分解特性研究[J]. 应用能源技术, 2021(5): 5.
- [9] 韩翔宇, 陈皓侃, 李保庆. $CaSO_4$ 氢气下还原分解的热重研究[J]. 煤炭转化, 2000, 23(2): 72-75.
- [10] 郑绍聪, 宁平, 马丽萍, 等. 不同气氛下磷石膏热分解的反应特性[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2010, 34(3): 580-583.
- [11] 孟令佳, 吉忠海, 陈津. 工业副产石膏热分解脱硫的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 8.

Thermal decomposition properties and sulfurization reaction of gypsum

QI Yong-feng, DAI Wen-bin, WANG Yun, GOU Hai-peng, CHEN Xue-gang,

PEI Zhong-ye, CHEN Song-xuan

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Systemic thermodynamic study and experimental basis study have been carried out on the thermal decomposition behavior of gypsum. The results show that in the solid-solid carbon thermal decomposition of gypsum, when the $Ca:S$ ratio is 3, the conversion rate of gypsum to CaS reaches the maximum (81.33%), and the CaS content in the reaction product is 71.19%; In the gas-solid thermal decomposition of gypsum, when the $CO/(CO + CO_2)$ concentration in the gas is 50%, the conversion rate of gypsum to CaS is 91.80%, and the CaS content in the reaction product is 93.51%. When the CaS is used as sulfurizing agent for matte smelting, the utilization rate of the sulfurizing agent can reach above 74%. Based on the results, the process of using gypsum for selective reduction, sulfurization and enrichment of valuable metals before matte smelting is proposed, and it's identified that the key control factor of the gypsum sulfurization reaction is CaS conversion rate. The test conclusions can provide theoretical basis for the application of gypsum in matte smelting in the non-ferrous metallurgy field.

Key words: thermal decomposition of gypsum; sulfurization reaction; solid-solid carbon thermal decomposition; gas-solid thermal decomposition; CaS conversion rate; matte smelting; selective reduction and sulfurization