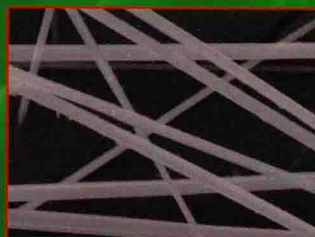
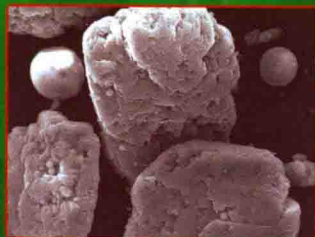


脱硫石膏晶须制备与 稳定化一体技术

TUOLIU SHIGAO JINGXU ZHIBEI YU WENDINGHUA YITI JISHU

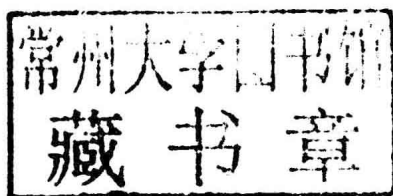
汪 潇 王宇斌 杨留栓 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

脱硫石膏晶须制备与 稳定化一体技术

汪 潇 王宇斌 杨留栓 著



北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2017

内 容 提 要

本书详细阐述了脱硫石膏的深加工技术,将矿物材料与固废资源的高效开发利用紧密结合,既有脱硫石膏制备硫酸钙晶须的技术,又有硫酸钙晶须的稳定化处理技术,其内容主要包括:脱硫石膏的性质、脱硫石膏的提纯、脱硫石膏制备硫酸钙晶须、硫酸钙晶须水化过程及影响因素、硫酸钙晶须稳定化处理、硫酸钙晶须制备稳定一体化研究等。

本书可供从事环境工程、固体废弃物二次资源化、矿物材料及相关领域的科研人员、工程技术人员和管理人员阅读,也可供大专院校有关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

脱硫石膏晶须制备与稳定化一体技术/汪潇,王宇斌,
杨留栓著. —北京:冶金工业出版社,2017.10
ISBN 978-7-5024-7620-5

I. ①脱… II. ①汪… ②王… ③杨… III. ①脱硫—
石膏—单晶纤维—制备 IV. ①TQ177.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 240485 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjchs@cnmp.com.cn

责任编辑 刘晓飞 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7620-5

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2017 年 10 月第 1 版,2017 年 10 月第 1 次印刷

169mm×239mm;15.75 印张;305 千字;240 页

65.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

随着环境保护意识的进一步增强和石膏矿开采成本的上升,各国都将脱硫石膏作为重要的石膏资源之一加以利用。由于我国目前排放的脱硫石膏品质较差,主要应用于水泥工业、建筑石膏板材、石膏砌块等传统建筑材料行业,因而其产品附加值和技术含量相对较低。石膏晶须是石膏的一种深加工产品,其尺寸比较稳定,具有耐高温、抗腐蚀、韧性好、强度高等优点,但其价格却仅为碳化硅晶须的 $1/300 \sim 1/200$,具有较强的市场竞争能力。

由于脱硫石膏与天然石膏原料的性质差异,导致以天然石膏为原料、水热制备硫酸钙晶须的现有工艺,不能直接应用于脱硫石膏制备硫酸钙晶须,因此新的脱硫石膏晶须制备工艺尚需深入研究。此外,在石膏晶须的应用过程中,需要根据其应用目的的不同来调整其水化速率及过程,因此掌握其水化特点和水化影响因素极为重要。作者针对这两个问题进行了系统研究,并根据多年来的研究成果撰写成本书,以期促进脱硫石膏晶须制备方面的研究与发展。

本书以脱硫石膏的性质、提纯、合成硫酸钙晶须研究为切入点,并结合其水化性能和稳定化处理研究,系统介绍了相关研究成果。本书内容主要包括两部分:第一部分介绍了脱硫石膏的预

处理, 脱硫石膏合成硫酸钙晶须, 媒晶剂的筛选及其作用规律和媒晶剂作用下硫酸钙晶须生长机制等内容; 第二部分介绍了硫酸钙晶须水化过程及影响因素, 煅烧对硫酸钙晶须稳定性能的影响, 稳定剂对硫酸钙晶须稳定性能的影响和硫酸钙晶须制备稳定一体化技术等内容。

本书主要由西安建筑科技大学王宇斌, 河南城建学院汪潇、杨留栓等著。在本书的写作和成稿过程中, 研究生文堪对部分图表和资料进行了绘制整理, 张鲁、王望泊、彭祥玉、李帅、张小波等进行了文字录入及校对工作, 王宇斌副教授负责全书的修改定稿。在此过程中, 西安建筑科技大学陈畅副教授、李慧讲师、王森讲师等也给予了热忱帮助, 在此深表感谢!

本书的出版得到了国家自然科学基金、西安建筑科技大学重点学科建设基金等的大力支持和资助, 在此一并表示衷心的感谢! 同时, 对书中所引用文献资料的中外作者致以诚挚的谢意!

由于矿物材料是一门新兴学科, 涉及知识面极为广泛, 加上作者水平有限, 书中难免有不足之处, 恳请广大读者多加指正。

作 者

2017年7月

目 录

1 绪论	1
1.1 国内大量脱硫石膏资源急需高效利用	1
1.2 石膏晶须制备工艺逐渐成熟	2
1.3 脱硫石膏晶须制备工艺已有初步探索	3
1.4 脱硫石膏晶须的制备工艺有待进一步完善	3
1.5 石膏晶须的水化特点及稳定化处理研究急需解决	4
2 脱硫石膏的预处理	6
2.1 脱硫石膏杂质成因分析及预处理方案设计	7
2.1.1 脱硫石膏杂质成因分析	7
2.1.2 脱硫石膏预处理方案设计	9
2.2 脱硫石膏预处理试验	13
2.2.1 助磨剂用量的确定	13
2.2.2 酸用量的确定	14
2.2.3 浮选参数设计	15
2.3 预处理对脱硫石膏化学组成的影响	18
2.4 预处理对脱硫石膏显微结构的影响	20
2.4.1 预处理对脱硫石膏颗粒形貌的影响	20
2.4.2 预处理对脱硫石膏物相的影响	22
2.5 预处理对脱硫石膏表面特性的影响	25
2.6 预处理对脱硫石膏粒度的影响	26
2.7 预处理对脱硫石膏热物性的影响	27
2.8 本章小结	29
3 脱硫石膏制备硫酸钙晶须工艺研究	30
3.1 反应温度对晶须制备的影响	30
3.2 硫酸对晶须制备的影响	32
3.3 反应时间对晶须制备的影响	34
3.4 料浆浓度对晶须制备的影响	36

3.5	媒晶剂种类对晶须制备的影响	37
3.6	硫酸钾对晶须制备的影响	40
3.7	预处理不同阶段脱硫石膏对晶须制备的影响	42
3.8	本章小结	43
4	媒晶剂的筛选及其作用规律	44
4.1	不同媒晶剂对硫酸钙晶须结晶的影响	44
4.1.1	KCl 对硫酸钙晶须品质的影响	44
4.1.2	CuCl ₂ 对硫酸钙晶须品质的影响	47
4.1.3	AlCl ₃ 对硫酸钙晶须品质的影响	51
4.1.4	MgCl ₂ 对晶须生长过程的影响	54
4.1.5	FeCl ₃ 对晶须生长过程的影响	57
4.1.6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 对晶须生长过程的影响	60
4.1.7	K ₂ SO ₄ 对硫酸钙晶须品质的影响	63
4.1.8	K ₂ SO ₄ /KCl 对硫酸钙晶须品质的影响	67
4.2	媒晶剂的筛选及其作用下晶须制备工艺分析	69
4.2.1	媒晶剂对晶须长径比的影响	69
4.2.2	媒晶剂对晶须产率的影响及其筛选	70
4.2.3	水热法制备硫酸钙晶须的对比分析	71
4.2.4	媒晶剂作用下晶须制备工艺分析	72
4.3	媒晶剂的水解特性及其作用	76
4.3.1	媒晶剂水解特性及其对脱硫石膏溶解度的影响	76
4.3.2	媒晶剂对硫酸钙晶须结晶影响分析	80
4.4	本章小结	82
5	媒晶剂作用下硫酸钙晶须生长机制	83
5.1	溶液组成对晶须品质的影响	83
5.1.1	溶液组成对晶须结晶形貌的影响	84
5.1.2	溶液组成对晶须晶体结构的影响	85
5.1.3	溶液组成对脱硫石膏溶解度的影响	87
5.1.4	H ₂ SO ₄ 作用分析	88
5.2	媒晶剂作用机理	89
5.3	媒晶剂作用下晶须的生长机制	96
5.3.1	媒晶剂作用下晶须的形核	96
5.3.2	媒晶剂作用下晶须的生长	98

5.3.3 媒晶剂作用下晶须生长机制	101
5.4 本章小结	104
6 硫酸钙晶须水化过程及水化机理研究	106
6.1 硫酸钙晶须的水化过程	106
6.1.1 硫酸钙晶须水化产物的形貌观测	106
6.1.2 硫酸钙晶须水化产物的物相分析	111
6.1.3 水化过程的划分	112
6.2 硫酸钙晶须的水化机理研究	113
6.2.1 硫酸钙晶须的 XRD 分析	113
6.2.2 硫酸钙晶须的表面性质	115
6.2.3 硫酸钙晶须的晶体结构差异	123
6.2.4 硫酸钙晶须的水化机理和稳定化处理途径分析	124
6.3 不同类型硫酸钙晶须水化能力差异	125
6.3.1 硫酸钙晶须水化产物的物相变化	125
6.3.2 硫酸钙晶须水化产物的形貌分析	128
6.3.3 硫酸钙晶须水化产物的 FTIR 分析	130
6.4 本章小结	131
7 煅烧对硫酸钙晶须晶体结构及稳定性的影响	132
7.1 硫酸钙晶须煅烧原理	132
7.2 煅烧对硫酸钙晶须物相组成和晶体结构的影响	133
7.2.1 煅烧时间对硫酸钙晶须的影响	133
7.2.2 煅烧温度对硫酸钙晶须物相组成和晶体结构的影响	139
7.3 煅烧温度对硫酸钙晶须稳定性的影响	141
7.3.1 硫酸钙晶须水化产物的 XRD 分析	141
7.3.2 硫酸钙晶须水化产物的形貌分析	145
7.3.3 硫酸钙晶须水化产物的 FTIR 分析	147
7.3.4 煅烧对硫酸钙晶须稳定性影响的机理分析	148
7.4 水化温度对硫酸钙晶须稳定性的影响	148
7.4.1 水化温度对硫酸钙晶须长径比的影响	148
7.4.2 水化温度对硫酸钙晶须形貌的影响	149
7.4.3 硫酸钙晶须水化产物的物相分析	151
7.4.4 水化温度对晶须水化过程的影响分析	153
7.5 添加剂对硫酸钙晶须稳定性的影响	154

7.5.1 硫酸镁对硫酸钙晶须稳定性的影响	154
7.5.2 氯化铝对硫酸钙晶须稳定性的影响	155
7.6 搅拌强度及晶须直径对半水硫酸钙晶须水化的影响	157
7.7 本章小结	160
8 半水硫酸钙晶须的稳定化研究	161
8.1 稳定化处理温度的确定	161
8.2 硫酸钙晶须的稳定化处理	162
8.2.1 稳定剂对硫酸钙晶须的形貌影响	162
8.2.2 稳定剂对半水硫酸钙晶须结晶水含量和晶型的影响	174
8.2.3 稳定化影响因素研究	177
8.3 稳定剂对半水硫酸钙晶须的稳定机理	182
8.3.1 油酸钠的溶液化学	182
8.3.2 油酸钠和半水硫酸钙晶须的反应	184
8.3.3 油酸钠在半水硫酸钙晶须表面的吸附状态	184
8.3.4 油酸钠对半水硫酸钙晶须表面钙离子的封闭作用	186
8.3.5 油酸钠对半水硫酸钙晶须表面离子的阻溶作用	188
8.3.6 油酸钠对半水硫酸钙晶须表面性质的改变	188
8.4 本章小结	191
9 半水硫酸钙晶须制备和稳定一体化研究	193
9.1 稳定剂对半水硫酸钙晶须生长的影响	193
9.1.1 油酸钠对半水硫酸钙晶须生长的影响	193
9.1.2 硬脂酸钠对半水硫酸钙晶须生长的影响	193
9.1.3 柠檬酸钠对半水硫酸钙晶须生长的影响	195
9.2 半水硫酸钙晶须制备稳定一体化的实现	199
9.2.1 药剂制度的确定	199
9.2.2 分阶段加药对半水硫酸钙晶须形貌的影响	201
9.2.3 分阶段加药对半水硫酸钙晶须晶型的影响	204
9.3 稳定剂对半水硫酸钙晶须生长影响机理分析	205
9.3.1 半水硫酸钙晶须的结晶过程	206
9.3.2 稳定剂在半水硫酸钙表面的吸附状态	206
9.3.3 稳定剂对半水硫酸钙过饱和状态的影响	206
9.3.4 稳定剂对半水硫酸钙晶核形成的影响	207
9.3.5 稳定剂对半水硫酸钙晶须生长过程的影响	209

9.3.6 稳定剂对半水硫酸钙晶须生长的影响机制	210
9.4 利用硫酸钙晶须改善石膏板性能的探索研究	212
9.4.1 试样制备	212
9.4.2 晶须掺量对石膏板性能的影响	212
9.4.3 预处理温度对石膏板性能的影响	215
9.4.4 不同时间下硫酸钙晶须对石膏板的影响	218
9.4.5 不同硫酸钙晶须含量对石膏板性能的影响	219
9.4.6 硫酸钙晶须不同的分散方法对石膏板的影响	221
9.4.7 石膏板抗压强度分析	221
9.4.8 硫酸钙晶须增强石膏板作用机理分析	222
9.5 本章小结	223
附录 脱硫石膏溶解度的测试方法	225
参考文献	227

1 绪 论

1.1 国内大量脱硫石膏资源急需高效利用

脱硫石膏 (FGD gypsum) 主要来自于电力、石化、钢铁等行业烟气脱硫所形成的工业废渣。据国家环境保护部门统计, 2000 年全国火电装机容量达 2.38 亿千瓦, 消耗煤炭 5.8 亿吨; 2005 年, 火电装机容量达到 5.08 亿千瓦, 消耗煤炭 11.1 亿吨; 2010 年, 火电装机容量已达 7.0 亿千瓦, 消耗煤炭约 20 亿吨。以平均含硫量 1.0% 计算, 火电生产每消耗 1 亿吨煤炭将排放约 100 万吨二氧化硫。若以当前烟气脱硫技术计算, 每处理 1t 二氧化硫将产生脱硫石膏 2.7t。另据统计, 2016 年国内火电装机容量为 10.5 亿千瓦, 产生的二氧化硫达到了 3200 万吨左右, 完全处理将产生 8500 万吨左右的脱硫石膏。

在欧美等发达国家, 通常实际排放的脱硫石膏中 DH (二水石膏) 的含量不小于 95%, 但我国通常约为 90%, 甚至更低。与国外相比, 我国脱硫石膏排放量巨大, 且品质稳定性差, 利用率较低 (仅 67%), 导致其大量堆积, 严重污染环境。

随着环境保护的加强和石膏矿开采成本的上升, 各国都将脱硫石膏作为重要的石膏资源之一加以利用。不同行业对石膏品质有不同的要求。由于我国目前排放的脱硫石膏品质较差, 使其应用受限, 主要用于水泥工业、建筑石膏板材、石膏砌块等建筑材料。总体而言, 产品附加值和技术含量相对较低。

由此可见, 要想提高脱硫石膏的利用率和产品附加值, 一方面要提高其品质, 以满足更多行业对脱硫石膏品质的要求; 另一方面要不断开拓新的脱硫石膏应用领域, 从而实现脱硫石膏的资源化综合利用。

近年来, 一些科研人员开始探索脱硫石膏新的应用领域, 制备硫酸钙晶须就是其一种新的应用形式。硫酸钙具有耐高温、抗拉强度高、高弹性模量等优异的性能, 被广泛应用于塑料、橡胶、沥青、摩擦材料、密封材料、废水处理等工业中。目前硫酸钙的制备主要以高品质天然石膏为原料, 采用水热法合成。由于脱硫石膏与天然石膏主要化学组成相同, 均为 DH, 因此, 如果能够利用脱硫石膏制备硫酸钙晶须, 既可以实现其资源化, 又可以提高其产品附加值。

1.2 石膏晶须制备工艺逐渐成熟

石膏（硫酸钙）晶须的制备研究起源于 20 世纪 70 年代。1974 年，国外的 Eberl 等采用水热压法首次制备了硫酸钙晶须；随后，日本工业技术院公害资源研究所也报道了水热压法制备硫酸钙晶须的研究成果。然而，以水热压法制备硫酸钙晶须时，二水石膏悬浮液浓度很小（2.0 % 以下），且生产设备比较复杂，故无法满足工业应用要求。

对此，科研人员不断探索硫酸钙晶须的其他制备方法。1978 年，前苏联科研人员在盐酸溶液中制备出了纤维状硫酸钙晶须。与水热压法相比，该方法实现了常压下硫酸钙晶须的制备，同时还允许将二水石膏悬浮液的浓度提高到 10%~15%。与此同时，Imahashi、Marinkovi、Oner 等先后利用常压盐溶液法制备了硫酸钙晶须。从此以后，各国科研人员对硫酸钙晶须的制备研究不断深入，逐渐形成了多种制备方法。目前，其制备方法主要集中于水热法、常压盐溶液法、有机媒介法、离子交换法等。

需要指出的是，由于国外高品位石膏相对匮乏，加之湿法生产磷酸时产生大量的磷石膏，因此，国外对石膏晶须的制备研究，主要集中于磷石膏。Sahil 等分别制备了磷石膏晶须，并对磷石膏晶须的晶体结构和生长机理进行了研究。AbdelAal 与 Rashad 等系统地研究了磷石膏的产生及其结晶机制、过饱和度、温度等因素对石膏结晶过程与形貌的影响。然而，国外对磷石膏晶须的制备研究，多以制备棱柱状或粗大板状晶须为目标，以解决磷酸生产中过滤性差的问题，因此，所制备的晶须品质较差，难以满足市场需求。

与国外研究相比，我国对石膏晶须的研究起步较晚，但发展迅速。目前国内硫酸钙晶须的制备主要以天然石膏为原料，采用水热法合成。韩跃新等系统研究了料浆质量分数、原料粒度、反应温度和时间、溶液 pH 值、搅拌速度等因素对硫酸钙的水热合成及其显微结构的影响。研究结果表明：料浆质量分数过低时，不利于硫酸钙成核，过高则导致硫酸钙过度生长。当料浆质量分数一定时，随原料粒度的下降，晶须直径逐渐减小，长径比增大；随 pH 的增加，石膏晶须的平均直径近似呈直线下降，在 pH=9.8~10.1 时达到最小，此时晶须的长径比达到最大，以后随 pH 值的增大其直径基本保持不变。经过系统研究分析，优化工艺参数后，利用生石膏为原料，在反应温度 120℃、料浆初始 pH=9.8~10.1、料浆浓度 5.0%、原料粒度 18.1μm 的条件下，制备出了平均长径比为 98 的超细硫酸钙晶须。

此外，王力等也以天然石膏为原料， $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为晶须助长剂，控制料浆质量分数为 3%，在 $n(\text{Ca}):n(\text{Mg})=1:3$ ，反应温度为 130℃，反应时间在 9~10h 条件下，采用水热法合成了硫酸钙晶须，其长径比为 50~60。李胜利等也以

天然石膏为原料,在固液质量比为1:5,反应压力在0.16~0.20MPa,反应时间在0.75~8h的条件下,制备出了纯度在98%以上的石膏晶须。

1.3 脱硫石膏晶须制备工艺已有初步探索

脱硫石膏的主要成分为二水石膏,与天然石膏相似。由于高品质天然石膏资源的不可再生性,以及采矿成本升高和环境保护意识的加强,利用脱硫石膏代替高品质天然石膏制备硫酸钙晶须,不仅可以扩大脱硫石膏的利用量,还可以提高其产品附加值。因此,近年来一些研究工作者已进行了初步探索研究。

国内的史培阳等以脱硫石膏为原料,初步研究了水热反应条件对脱硫石膏晶须合成的影响,重点探索了pH值对脱硫石膏晶须生长行为的影响。他们在原料粒度为 $1.36\mu\text{m}$,固液比为1:10, $\text{pH}=5$,加入0.2%的十二烷基苯磺酸钠为添加剂的条件下,于 140°C 保温2h,制备出了平均长径比为82.57的硫酸钙晶须,并研究了硫酸镁晶型助长剂对硫酸钙晶须合成的影响。

Xu等也以脱硫石膏为原料,在 850°C 煅烧2h,将原料中的 CaCO_3 分解为 CaO 后,加入 H_2SO_4 (30%)并以300r/min搅拌0.5h,以除去原料中的 CaCO_3 ,料浆经清洗、过滤后,再配置成质量浓度为3%~10%的料浆,在 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ 反应1~6h,冷却至室温后用蒸馏水洗涤,于 108°C 干燥2h制备了硫酸钙晶须。他们还认为在 $135\sim 140^{\circ}\text{C}$ 反应3~6h制备的硫酸钙晶须相对较好,其直径 $1\sim 5\mu\text{m}$,长度 $40\sim 20\mu\text{m}$ 。

吴晓琴等则采用常压盐溶液法,将质量浓度为1%~8%的脱硫石膏、水和质量浓度为5%~20%的媒晶剂充分混合,形成悬浊液后,在常压、 $100\sim 128^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速率为120~210r/min的条件下搅拌1~3h,再加入质量为0.5%~1.0%的硫酸钙晶须悬浊液作为晶种,反应1~3h,分别制备出了三种不同类型的硫酸钙晶须。

以上研究表明,尽管以脱硫石膏为原料制备硫酸钙晶须已有一定的研究,但仍存在很大不足,如理论基础研究薄弱,小型试验指标好、工业应用难度大等。总的来说,脱硫石膏晶须的制备目前仍处于试验室探索阶段,并且制备的晶须品质较低,距大规模工业生产仍有很大的距离。

1.4 脱硫石膏晶须的制备工艺有待进一步完善

目前脱硫石膏制备硫酸钙晶须的研究中,主要存在以下问题:

(1) 由于脱硫石膏与天然石膏原料的差异,以天然石膏为原料水热制备硫酸钙晶须的现有工艺,不能直接应用于脱硫石膏制备硫酸钙晶须,必须建立新的工艺,而目前的研究仍处于探索阶段,尚需深入研究。

(2) 脱硫石膏品质很不稳定,杂质存在多样化,使其应用范围受到限制,难以满足高附加值石膏制品对原料品质的要求,如以脱硫石膏为原料制备的硫酸

钙晶须, 形貌多样, 表面粗糙, 蚀坑、沟槽发育, 长径比较低, 品质较差, 难以达到晶须定义的要求。因此, 脱硫石膏品质的稳定、杂质含量的降低、DH 含量的提高, 是扩大其利用途径和实现其高附加值利用的基础。

(3) 目前对脱硫石膏晶须结晶形貌控制研究以有机试剂为主, 其作用机理较为清晰, 即有机试剂中特有的官能团选择性吸附于石膏晶体不同晶面, 从而改变石膏晶体的结晶形貌; 而以无机试剂控制晶须结晶的研究, 尚处于起步阶段。由于无机试剂并不具有有机试剂特有的官能团, 因此其作用机理仍待探索; 同时, 在无机试剂作用下晶须的结晶机制也有待深入研究。

1.5 石膏晶须的水化特点及稳定化处理研究急需解决

脱硫石膏晶须作为一种高性能、无毒害的新兴石膏深加工产品, 有着广阔的应用前景, 它的工业化生产无疑对我国脱硫石膏资源的高效利用有着重要的意义。但是半水(脱硫)石膏晶须和无水可溶(脱硫)石膏晶须具有较大比表面积和很高的表面能, 本身处于热力学不稳定状态, 在水中容易发生水化, 最终失去晶须特有的性能。无水死烧石膏晶须虽然不水化, 但其生产成本很高, 不利于它的工业扩大化生产。目前关于石膏晶须水化过程的研究鲜见报道, 已有研究多围绕于半水硫酸钙与二水硫酸钙的相互转化进行, 这些研究成果对石膏晶须的水化研究有一定的参考意义。

国外最早进行这项研究的应首推 S. G. Novdengren 的工作, 其研究结果是做出了 $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元系统相图。此后, Dahlgren 把硫酸钙水合结晶之间的转化平衡与溶液的蒸汽分压联系起来, 得到了半水硫酸钙和二水硫酸钙转化过程的热力学平衡曲线。前苏联肥料及杀虫剂研究所 Таперова 和 Шульгина 从研究不同硫酸钙水合结晶在磷酸溶液中的溶解度入手, 也建立了 $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元系统平衡图, 并全面地阐述了不同硫酸钙水合结晶之间的相互转化关系。池野亮当、敬治及津田保等还研究了在磷酸及硫酸的混合酸中半水硫酸钙和二水硫酸钙之间转化过程的平衡温度。此后, Statava V. 的研究表明二水硫酸钙转变为半水硫酸钙的初期, 按局部化学反应机理进行, 而后期则按溶解析晶机理进行; A. 彼列捷尔则认为二水硫酸钙先分解为无水硫酸钙和游离水, 当后来结合水分子时才生成粗大、密实的结晶半水硫酸钙。国内的吴佩芝在进行半水-二水硫酸钙再结晶流程时研究时发现: 在温度恒定的条件下, 四元系统中的二水硫酸钙和半水硫酸钙转化过程的平衡点轨迹呈线性, 并且可以用直线方程式计算有关参数。

此外, 许多学者还对半水石膏水化过程的水化热、水化速度、水化动力学等进行了较深入的研究, 并在此基础上对它们的水化机理进行了分析, 认为半水石膏水化机理有两种, 即溶解析晶理论和胶体理论。

由于石膏晶须与石膏物理化学性质的不同,导致它们的水化过程及特点也有不同。在已有研究的基础上,深入研究半水(脱硫)石膏晶须的水化特点及稳定化处理,对实现(脱硫)石膏晶须的工业扩大化生产有着重要的意义,同时对我国(脱硫)石膏行业向深加工、高科技、高附加值方向转变,提高经济效益也有着重要的借鉴意义。

2 脱硫石膏的预处理

石膏作为一种常见的工业原料,应用非常广泛,各国不同行业对石膏质量均有明确要求。如前苏联对不同行业使用的石膏中 DH 含量要求为:(1) 建筑石膏应不小于 85%;(2) 硅酸盐水泥外加剂不小于 97%,氧化镁和碱含量小于 2%,氯化钠含量小于 1%;(3) 造纸填料不小于 95%~96%;(4) 医用石膏含量为 93%~95%。

随着环境保护的加强和脱硫石膏应用研究的不断深入,脱硫石膏的应用不断扩大,尤其是在水泥、石膏板、砌块、建筑石膏粉等建材中应用越来越广。然而,由于脱硫石膏产生过程中受诸多因素影响,使其品质很不稳定。欧洲石膏协会技术协议《烟气脱硫石膏指标和分析方法》(VGB Powertech)规定,DH 含量应大于 95%,但我国目前排放的脱硫石膏中 DH 含量普遍偏低,约 90%甚至更低。

近年来,一些科研工作者在脱硫石膏制备高性能先进材料方面进行了初步探索,试图替代高品质天然石膏,但由于脱硫石膏的品质问题,结果大都很不理想,从而限制了其应用。因此,只有提高脱硫石膏中 DH 含量和粉末特性,减少其杂质含量,才有可能代替天然石膏原料,进一步扩大其应用领域。

目前对脱硫石膏的提纯,主要采用物理、化学、选矿等方式进行。Rogers 和 Grone 等采取多级水力旋流器和细颗粒多级分离工艺进行脱硫石膏浆液的提纯,属于传统的、单纯的物理提纯方式,无法满足高品质脱硫石膏提纯的要求。沈晓林等采用粗选、精选和深选的多级浮选工艺,以单纯的选矿方式对脱硫石膏进行提纯。该工艺提纯脱硫石膏时,部分位于脱硫石膏粉体芯部的 CaCO_3 难以除去,而另一部分未反应的 CaCO_3 随杂质一起分离而不能转化为 CaSO_4 ,减少了可有效利用的 CaSO_4 含量。施利毅等采用化学方法对脱硫石膏进行提纯,即酸洗后加热,趁热固液分离去除杂质,将液相于较低温度下冷却重结晶、再固液分离,将滤饼水洗、烘干。该技术处理脱硫石膏时,需要对母液加热至 80~100℃,然后再冷却至 10~30℃,能耗较大。可以说,目前尚没有一种恰当而有效的除去脱硫石膏中杂质、获得高品质石膏的方法。

鉴于此,通过对脱硫石膏原料特性,尤其是对杂质形成原因、组成与特性进行分析,有针对性地开展脱硫石膏纯化技术研究,具有重要的应用价值。

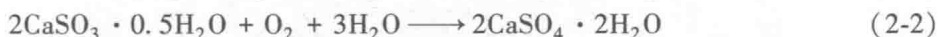
2.1 脱硫石膏杂质成因分析及预处理方案设计

随着脱硫石膏资源化研究的不断深入,对脱硫石膏进行提纯处理的研究也逐渐增多,但如前所述,目前对脱硫石膏的纯化处理技术仍然存在诸多问题,尚缺乏一种能耗较低、提纯后产品纯度较高、品质稳定的脱硫石膏预处理技术。鉴于脱硫石膏中杂质的复杂性和采用单一的处理技术难以实现脱硫石膏原料高品质化的现状,针对不同杂质的存在形式,采取相应的处理技术,并综合利用多种处理技术,才有可能探索出一条行之有效的脱硫石膏纯化处理技术,实现脱硫石膏的提纯处理。因此,探明脱硫石膏中杂质的特性及其形成原因是十分必要的。

2.1.1 脱硫石膏杂质成因分析

由脱硫石膏的颗粒特性分析可知,其主要杂质为 CaCO_3 和 Al、Si 质化合物。其中, CaCO_3 主要存在于圆片状颗粒中,而 Al、Si 质化合物则主要存在于球状颗粒和无规则状颗粒中。结合现有湿法脱硫工艺特点,根据杂质的成因,可将脱硫石膏中杂质分为以下几类。

(1) 反应不完全产物。脱硫石膏是在喷淋雾化装置中由石灰石浆料与烟气接触,吸收烟气后经快速氧化而形成的。石灰石颗粒表面与烟气流相遇首先发生脱硫反应,从而在石灰石颗粒表面形成半水亚硫酸钙膜层,并逐渐向颗粒芯部扩展;与此同时,半水亚硫酸钙膜层与氧和水反应,形成二水石膏膜层,也由颗粒表面向颗粒芯部扩展,即整个脱硫反应过程是由浆料中石灰石颗粒表面开始,由表及里逐渐反应。整个反应过程如式(2-1)、式(2-2)所示。



随着反应的进行,半水亚硫酸钙膜层和二水石膏膜层厚度逐渐增加,对整个原料颗粒形成了“包覆”,二水石膏结晶越充分,这种“包覆”将越严密,这使得脱硫与氧化反应逐渐困难,导致石灰石颗粒芯部难以完全反应,其整个反应过程和产物如图 2.1 所示。

实际生产中,为了完全将 SO_2 脱去,往往加入过量的石灰石粉,这是产生 CaCO_3 的重要原因之一。此外,脱硫石膏的形成受诸多工艺环节影响,加之反应时间较短,导致整个反应难以彻底进行。由于亚硫酸钙的氧化反应较为容易,随着“包覆”层被打破,可以在环境中逐渐氧化,最终形成二水石膏,因此,由于反应不完全而产生的杂质主要是位于脱硫石膏颗粒芯部的 CaCO_3 。

(2) 烟气流混入杂质。湿法脱硫过程中,烟气流中往往会混入少量的粉煤灰,这使脱硫石膏中不可避免的含有少量的粉煤灰杂质。已有的研究表明:该类杂质的化学成分主要是 SiO_2 和 Al_2O_3 ,并含有少量的 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、