

脱硫石膏重结晶过程控制生长 高纯硫酸钙晶须

王钢领,冯欣*,苗苗,时雯,施利毅*
(上海大学纳米科学与技术研究中心,上海200444)

摘要:利用硫酸钙在盐酸溶液中溶解结晶特点,采用重结晶技术对脱硫石膏进行提纯处理,并通过溶解结晶过程控制实现硫酸钙晶须的可控生长。研究了固液比、盐酸浓度、反应温度、反应时间等工艺条件对脱硫石膏成分和颗粒级配的影响,经重结晶技术制备的硫酸钙晶须白度值由44.7%提高至94.5%,纯度达99%以上。在氯化镁、KH570、油酸等媒晶剂的结构导向作用下,优化结晶时间制备了形貌规整、高长径比的硫酸钙晶须。

关键词:脱硫石膏;硫酸钙晶须;重结晶;媒晶剂

中图分类号:TQ343

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)04-0061-05

Controlled growth of high-purity calcium sulfate whiskers from FGD gypsum by recrystallization method

WANG Gang-ling, FENG Xin*, MIAO Miao, SHI Wen, SHI Li-yi*

(Nano Science and Technology Research Center, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Recrystallization method is used to prepare high-purity calcium sulfate whiskers (CSW) at ambient pressure with desulphurized gypsum (FGD gypsum) as raw material. This technique has played great roles in purification and improving particle size distribution of FGD gypsum. Several factors which affect the quality of product are investigated such as the solid-to-liquid ratio, hydrochloric acid concentration, reaction temperature and time. The chemical analysis indicates that the purity and whiteness of CSW can reach above 99% and 94.5%, respectively. The CSW with regular morphology and high length-diameter ratio are successfully prepared using magnesium chloride, KH570 and oleic acid as medium crystal agents in optimization crystallization time, respectively.

Key words: FGD gypsum; calcium sulfate whiskers; recrystallization; medium crystal agent

脱硫石膏是燃煤电厂烟气脱硫(FGD)过程中产生的副产石膏,杂质复杂和颗粒级配差一直是限制脱硫石膏资源化应用的重要因素^[1-3]。国内外学者对此进行了一系列研究^[4-12]。

由于利用脱硫石膏制备无机晶须成本较高,所以无机晶须未能充分实现产业化,国内外的学者研究了莫来石晶须^[16-17]、氧化镁晶须^[18-19]、钛酸钾晶须^[20-22]、硫化锌晶须^[23]、氮化硼晶须^[24]、硼酸镁晶须^[25]等的制备及应用性能研究。硫酸钙晶须是一种高性价比、高强度纤维状材料,在无机晶须中具有明显的价格优势,在造纸、塑料、橡胶、沥青、混凝土、摩擦材料^[26]、环境工程、涂料、填充剂等诸多领域有广阔的应用前景^[27]。硫酸钙晶须可替代碳酸钙作为橡胶、塑料等高分子材料的填充、补强材料;作为高效造纸助剂替代部分木浆纤维用于纸张增强^[9]。

笔者以脱硫石膏为原料,利用硫酸钙在特定溶

液中溶解度随温度变化明显的特性,通过硫酸钙溶解重结晶的方法制备硫酸钙晶须,同时起到了脱硫石膏纯化和改善颗粒级配的作用,为脱硫石膏高附加值利用开辟了新途径,既保护了生态环境与矿产资源,也解决了脱硫石膏排放企业的后顾之忧。

1 实验

1.1 实验原料、测试仪器及方法

实验原料采用上海某电厂生产的脱硫石膏,其化学成分见表1。

表1 脱硫石膏的化学组成 %

样品类别	CaO	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
脱硫石膏	25.27	40.34	0.98	0.00	0.03
样品类别	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cl
脱硫石膏	1.69	0.18	0.34	0.02	0.00

收稿日期:2013-11-22

基金项目:上海市科委自然科学基金(13ZR1415100);上海市科委基础研究领域项目(13JC1402700);上海浦东新区科技发展基金(PKJ2012-C05);上海高校青年教师培养资助计划(B.37-0407-12-005)

作者简介:王钢领(1986-),男,硕士,研究方向为固体废弃物资源化利用及无机晶须制备,021-66137257, wanggangling@shu.edu.cn;冯欣(1975-),男,博士,副研究员,通讯联系人, fengxin@shu.edu.cn;施利毅(1963-),男,博士,教授,博导,通讯联系人, shiliyi@shu.edu.cn。

从脱硫石膏 EDS 图谱可以看出,脱硫石膏中杂质种类较复杂。不仅含有硫酸钙,还含有种类复杂的杂质。通过对比脱硫石膏及脱硫石膏作为建筑石膏的欧洲标准^[3],本实验中所采用的脱硫石膏在硫酸钙质量分数、Mg、Si、Fe、Al、白度等指标均未达到标准。

从脱硫石膏的粒度分布可以看出,脱硫石膏原样的粒度分布较窄,在粒度较小时出现 1 个峰。而脱硫石膏 SEM 图谱中,其微观形貌为不规则片状结构,颗粒大小均一,说明在粒度较小时所出现的异常峰应为杂质峰,这与所报道的脱硫石膏中较细颗粒为杂质的观点相符。从粒度分布曲线可以看出,脱硫石膏的颗粒尺寸集中在 30 ~ 60 μm 之间。

1.2 实验方法

对脱硫石膏进行研磨筛分,使颗粒粒径较为均匀。称取一定量的脱硫石膏,将脱硫石膏先后用稀盐酸和去离子水洗涤,配制特定浓度的盐酸定容至 500 mL,将上述盐酸溶液、脱硫石膏、磁子一并加入 1 000 mL 三口烧瓶内。将三口烧瓶浸没于恒温水浴或油浴中,反应 4 h 后,趁热过滤。将滤液从抽滤瓶转移至 500 mL 烧杯,将该烧杯放置于 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴锅,冷却结晶 4 h 后,抽滤后将滤饼放入培养皿中,厚度均匀且厚度不超过 10 mm,放置于 60.0 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中 12 h 即得硫酸钙晶须。

利用 SH-1500 桌上型扫描电子显微镜和 HITACHI SU-1500 扫描显微镜观察硫酸钙晶须的形貌及表面特征;使用 DLMAX-2200 X 射线衍射仪对脱硫石膏及硫酸钙晶须进行结构及相组成的分析;YQ-Z-48B 型白度仪测试样品白度;采用 X 射线荧光光谱仪(XRF-1800)测试样品化学成分;利用 Mastersizer 2000 激光粒度仪测定样品粒度分布。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对硫酸钙晶须产率的影响

依据结晶理论^[28],在优化的工艺条件下,使脱硫石膏中的主要成分二水硫酸钙溶解于所配制溶液,待溶液由固液混合状态逐渐转变为透明状态,此时硫酸钙已经完全溶解于溶剂中,然后取滤液冷却使溶质即硫酸钙结晶析出。

2.1.1 固液比对硫酸钙晶须产率的影响

脱硫石膏的主要成分硫酸钙微溶于水,但在特定浓度下的盐酸溶液中,溶解度却能够大幅提高,当固液比分别为 50.00、60.00、70.00、80.00 g/L,其他条件设定为反应温度为 90.0 $^{\circ}\text{C}$,盐酸浓度为

2.0 mol/L,反应时间为 4 h,反应结束后将滤液于 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中结晶 4 h。固液比对硫酸钙晶须产率的影响如图 1 所示。从图 1 中可以看出,在固液比为 70.00 g/L 时,硫酸钙晶须相对于原料脱硫石膏的产率(质量产率)达到 48.3%,为优化条件。

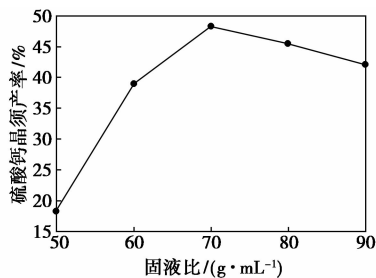


图 1 固液比对硫酸钙晶须产率的影响

2.1.2 反应时间对硫酸钙晶须产率的影响

当反应时间分别为 1、2、3、4、5 h,其他条件为固液比为 70.00 g/L,盐酸浓度为 2.0 mol/L,反应温度为 90.0 $^{\circ}\text{C}$,反应结束后将滤液于 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中重结晶 4 h,过滤干燥得硫酸钙晶须,反应时间对硫酸钙晶须产率的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出,反应时间为 3 h 时,硫酸钙晶须产率趋于稳定。

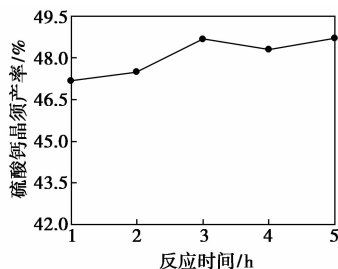


图 2 反应时间对硫酸钙晶须产率的影响

2.1.3 盐酸浓度对硫酸钙晶须产率的影响

当盐酸浓度分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol/L,其他条件为固液比为 70.00 g/L,反应温度为 90.0 $^{\circ}\text{C}$,反应时间为 4 h,反应结束后将滤液于 25.0 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中重结晶 4 h。盐酸浓度对硫酸钙晶须产率的影响如图 3 所示。由图 3 可知,当盐酸浓度

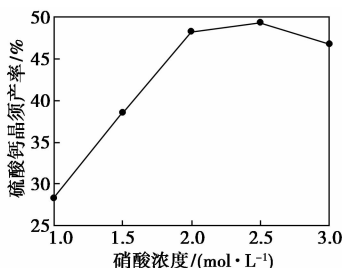


图 3 盐酸浓度对硫酸钙晶须产率的影响

提高至 2.0~2.5 mol/L 时,硫酸钙晶须产率最高。

2.1.4 反应温度对硫酸钙晶须产率的影响

当反应温度分别为 60.0、70.0、80.0、90.0、100.0℃,其他条件为固液比为 70.00 g/L,盐酸浓度为 2.0 mol/L,反应时间为 4 h,反应结束后将滤液于 25.0℃ 水浴锅重结晶 4 h。反应温度对硫酸钙晶须产率的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,反应温度越高,硫酸钙晶须产率越大,反应温度 90.0℃ 以上为优化条件。

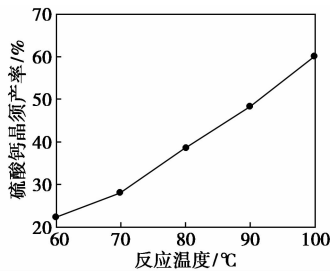


图 4 反应温度对硫酸钙晶须产率的影响

2.2 媒晶剂对硫酸钙晶须形貌的影响

2.2.1 未添加媒晶剂

在固液比为 70.00 g/L,反应时间为 3 h 以上,反应温度为 90.0℃ 以上,盐酸溶液浓度为 2.0~2.5 mol/L,产率达 60%。研究了常压重结晶法制备硫酸钙晶须过程中,媒晶剂种类、结晶时间对硫酸钙晶须形貌控制的影响,如图 5 所示。从图 5 可以看出,脱硫石膏通过重结晶后转变为硫酸钙晶须,微观形貌由片状变为纤维状,硫酸钙晶须直径约为 4 μm,长径比较小,形貌不规整,而且随着结晶时间的增加变得粗大,而且会产生碎裂。

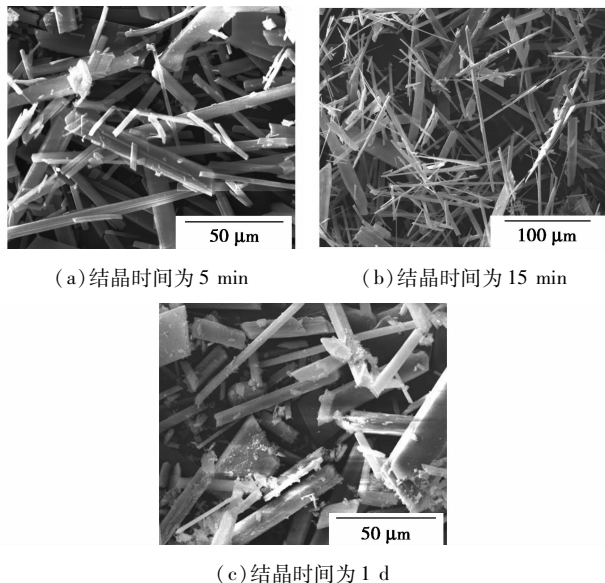


图 5 不同结晶时间制备的硫酸钙晶须 SEM 图谱

2.2.2 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 为媒晶剂

镁与钙属于同一主族元素,且只相差一个周期,原子结构相似,对于硫酸钙晶须的形貌导向性可能有一定的效果,添加 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 重结晶制备硫酸钙晶须的 SEM 图如图 6 所示。

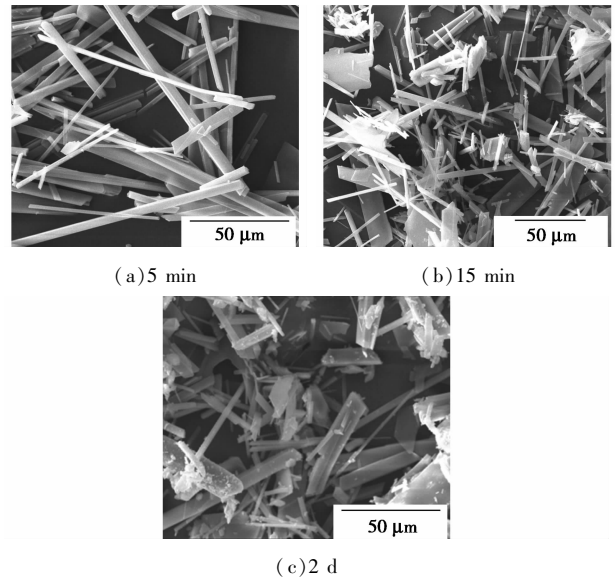


图 6 添加 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 重结晶制备硫酸钙晶须 SEM 图

从图 6 可以看出,在结晶时间较短的情况下,所制备的硫酸钙晶须直径较为均匀,但是随着结晶时间的延长,硫酸钙晶须形貌不稳定,会出现变粗和变成碎片的情况,这是由于硫酸钙和硫酸镁都属于微溶物质,在冷却结晶的过程中,镁离子产生了向硫酸镁转变的情况,导致镁离子对硫酸钙晶须的形貌控制效果不稳定。

2.2.3 KH570 为媒晶剂

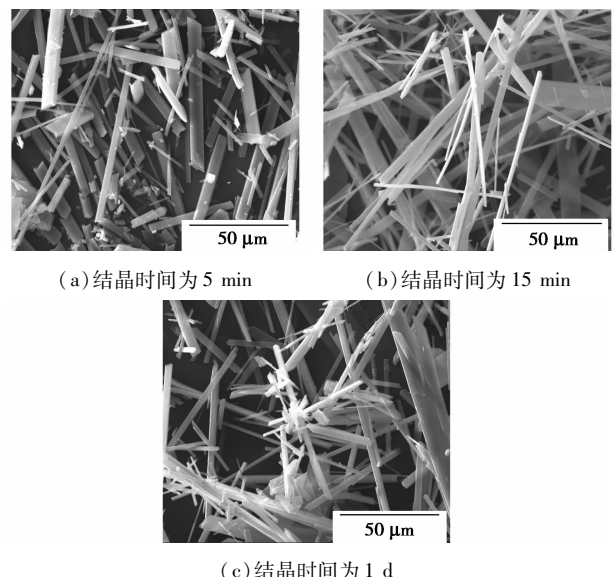


图 7 添加 KH570 所制备的硫酸钙晶须 SEM 图谱

在反应过程中加入体积分数为 0.6% 的 KH570 媒晶剂,所制备硫酸钙晶须微观形貌如图 7 所示。与未添加 KH570 的情况相比,所制备硫酸钙晶须形貌规整,直径约为 4 μm ,长径比约为 10~90,性能稳定,不会随着结晶时间的增长而碎裂。制备过程中,脱硫石膏中的硫酸钙完全溶解于所配制的溶液中,故能保证脱硫石膏中硫酸钙完全转变为硫酸钙晶须,在溶解有硫酸钙的溶液中,加入媒晶剂 KH570,能够起到控制硫酸钙晶须形貌的作用。

2.2.4 油酸为媒晶剂

在反应过程中加入体积分数为 0.6% 的油酸能够调控硫酸钙晶须的形貌,制备得到形貌规整、长径比高的硫酸钙晶须,油酸还能够使硫酸钙晶须的形貌保持稳定,在结晶时间不断延长的情况下,硫酸钙晶须的形貌并没有出现大的变化,如图 8 所示。

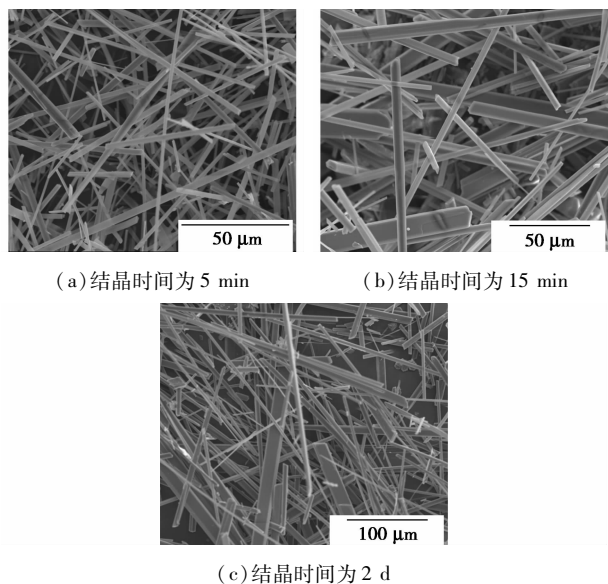


图 8 添加油酸所制的硫酸钙晶须 SEM 图

表 3 脱硫石膏与液相循环利用制备硫酸钙晶须化学组成

样品类别	CaO	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Cl	%
脱硫石膏	25.27	40.34	0.98	0.00	0.03	1.69	0.18	0.34	0.02	0.00	
硫酸钙晶须	32.44	47.72	0.93	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	
液相循环利用制备硫酸钙晶须	31.26	46.27	0.94	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	

未处理的脱硫石膏呈灰黄色,白度值仅为 44.5%,经常压重结晶法所制备的硫酸钙晶须呈纯白色,白度值高达 94.5%,外观形态为蓬松状纤维态。

3 结论

重结晶法提纯脱硫石膏的优化条件为:固液比

油酸中的羧基与钙有吸附作用,在硫酸钙晶须生长过程中起到稳定和控制形貌的作用,能够制备长径比较大的硫酸钙晶须,并且能够控制硫酸钙晶须形貌的稳定性,使其在结晶时间延长至 2 d 的情况下,仍能保持规整的形貌。

表 2 图 8(c) 中硫酸钙晶须长径比统计表

长径比	10~20	20~30	30~40	40~50	50~60	60~150
晶须数	7	13	17	7	6	8

从图 8(c) 中取可识别的硫酸钙晶须 58 根,通过 Nano Measurer 1.2 软件统计分析,得出硫酸钙晶须的长径比分布情况,如表 2 所示。从表 2 可以看出,硫酸钙晶须的长径比在 10~150 之间,长径比在 30~40 之间的硫酸钙晶须相对较多,占统计总数的 29.3%。

2.3 硫酸钙晶须晶型和白度分析

脱硫石膏中微量粉煤灰及二氧化硅等杂质性质稳定,不溶于水。采用重结晶法,在特定的酸溶液中,将硫酸钙溶解于滤液中,分离粉煤灰及二氧化硅等惰性杂质。

反应后得到的硫酸钙晶须为二水硫酸钙,所有特征峰与 PDF 标准卡片 33-0311 相对应。脱硫石膏 XRD 图中除二水硫酸钙之外,还出现了氧化硅、硫酸镁等的杂质峰。XRD 分析结果与表 3 脱硫石膏和硫酸钙晶须的成分分析一致。粉煤灰和氧化硅等惰性物质难溶于纯化溶液,在重结晶过程中作为固体残渣将其除去,而硫酸钙在反应体系中随温度逐渐升高溶解于溶液中,随后经分离后在滤液中作为固体析出,由 XRD 图和脱硫石膏、硫酸钙晶须的成分分析中得到印证。

为 70.00 g/L 盐酸溶液,反应时间为 3 h 以上,反应温度为 90.0℃ 以上,盐酸溶液浓度为 2.0~2.5 mol/L,产率达 60%。常压重结晶对反应条件要求不苛刻,效率高,容易控制,有利于工业化应用,能够解决脱硫石膏及其他种类工业副产石膏大量堆积的问题。在以脱硫石膏为原料通过重结晶法制备硫酸钙晶须的过程中,所使用的试剂无机酸为常用试

剂,量大易得,而且可以循环使用。

脱石膏重结晶处理后所得硫酸钙晶须白度值高达94.5%,纯度大于99%,显著提高了脱石膏的应用性能,有效改善了脱石膏的颗粒级配,制备了附加值较高、应用领域广泛的硫酸钙晶须。在今后的研究中,考虑通过进一步优化反应条件、重结晶沉淀时间、添加媒晶剂、稳定剂等控制提纯后所得硫酸钙晶须颗粒形貌和尺寸,通过改性处理等方法以进一步提升硫酸钙晶须的应用性能。

参考文献

- [1] 毛健全. 脱硫石灰石和脱石膏产业化问题的探讨[J]. 贵州地质, 2004, 21(4): 265-269.
- [2] Berland T D, Pflughoeft-Hassett D F, Dockter B A, *et al.* Review of handling and use of FGD material[R]. Energy & Environmental Research Center, 2003: 4.
- [3] 黄孙恺, 俞新浩. 用烟气脱石膏制备建筑石膏的工艺技术[J]. 新型建筑材料, 2005, (1): 27-28.
- [4] 奥得费尔德 C. 用于提纯硫酸钙的方法、装置及使用的螯合剂: 国际专利, 00808514. 5[P]. 2002-06-12.
- [5] 用山德美, 山口雅人. 高纯石膏的生产方法: CN, 1323742A [P]. 2001-11-28.
- [6] 邓志银, 袁义义, 孙骏, 等. 脱石膏制备硫酸钙晶须的影响因素研究[J]. 粉煤灰, 2009, (6): 25-27.
- [7] 史培阳, 邓志银, 袁义义, 等. 利用脱石膏水热合成硫酸钙晶须[J]. 东北大学学报, 2010, 31(1): 76-79.
- [8] 韩跃新. 以生石膏为原料合成硫酸钙晶须及其应用研究[J]. 国外金属矿选矿, 1996, (4): 50-53.
- [9] 张迎, 冯欣, 王钢领, 等. SHMP 改性硫酸钙晶须纸张加填研究[J]. 中国造纸, 2013, (32): 23-27.
- [10] 黄哲元, 董发勤, 张伟. 硫酸钙晶须的制备进展[J]. 无机盐工业, 2009, 41(8): 6-7.
- [11] 李向清, 陈强, 张林鄂, 等. 微米硫酸钙晶须的制备[J]. 应用化学, 2007, 24(8): 945-948.
- [12] Song X F, Zhang L, Zhao J C, *et al.* Preparation of calcium sulfate whiskers using waste calcium chloride by reactive crystallization[J]. Cryst Res Technol, 2011, 46(2): 166-172.
- [13] Amani A, George P. Gypsum crystallization and hydrochloric acid regeneration by reaction of calcium chloride solution with sulfuric acid[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96: 95-102.
- [14] Ling Y, George P. Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate by reaction of sulfuric acid with lime[J]. Eng Chem Res, 2005, 44: 715-724.
- [15] Wang X L, Zhu Y M, Han Y X, *et al.* Toughening of polypropylene with calcium sulfate whiskers treated by coupling agents[J]. Advanced Materials Research, 2009, 58: 225-229.
- [16] Wei Wang, Hong Wei Li, Kun Rong Lai, *et al.* Preparation and characterization of mullite whiskers from silica fume by using a low temperature molten salt method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 510: 92-96.
- [17] Li Shihui, Du Haiyan, Guo Anran, *et al.* Preparation of self-reinforcement of porous mullite ceramics through in situ synthesis of mullite whisker in flyash body[J]. Ceramics International, 2012, 38: 1027-1032.
- [18] He Y L, Wang J K. A novel simple method to prepare ZnS whiskers[J]. Materials Letters, 2008, 62: 1379-1381.
- [19] Wei Z, Qi H, Ma P, *et al.* A new route to prepare magnesium oxide whisker[J]. Inorg Chem Commun, 2002, 5(2): 147-149.
- [20] Feng X, Diao X S, Shi Y J, *et al.* A study on the friction and wear behavior of polytetrafluoroethylene filled with potassium titanate whiskers[J]. Wear, 2006, 261: 1208-1212.
- [21] Feng X, Wang H Y, Shi Y J, *et al.* The effects of the size and content of potassium titanate whiskers on the properties of PTW/PTFE composites[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 448: 253-258.
- [22] Xie G Y, Zhuang G S, Sui G X, *et al.* Tribological behavior of PEEK/PTFE composites reinforced with potassium titanate whiskers[J]. Wear, 2010, 268: 424-430.
- [23] He Y L, Wang J K, Deng H Y, *et al.* A novel simple method to prepare ZnS whiskers[J]. Materials Letters, 2008, 62: 1379-1381.
- [24] Zhao L, Zhang Y J, Gong H Y. Preparation and characterisation of boron nitride whiskers[J]. Materials Research Innovations, 2010, 14(2): 189-191.
- [25] 段玉, 路贵民, 宋兴福. 高长径比硼酸镁晶须的制备及生长机理研究[J]. 无机材料学报, 2011, 26(4): 364-368.
- [26] Zhu Zhencai, Xu Lei, Chen Guoan, *et al.* Optimization on tribological properties of aramid fibre and CaSO₄ whisker reinforced non-metallic friction material with analytic hierarchy process and preference ranking organization method for enrichment evaluations[J]. Materials and Design, 2010, 31: 551-555.
- [27] 王晓丽, 韩跃新, 王泽红, 等. 硫酸钙晶须的研究进展[J]. 有色矿冶, 2005, (21): 77-80.
- [28] 刘巽伯, 魏金照, 孙丽玲. 胶凝材料——水泥、石灰、石膏的生产性能[M]. 上海: 同济大学出版社, 1990. ■

微通道制备酯类工艺通过评议

2014年3月27日, 南化集团研究院承担的微通道制备亚甲基双二丁基二硫代氨基甲酸酯(Y2010A)工艺开发项目, 通过了中石化组织的科研成果评议。专家组认为, 项目制备的产品性能达到国外先进水平。

亚甲基双二丁基二硫代氨基甲酸酯广泛应用于汽轮机油、发动机油、齿轮油、液压油、各种润滑脂中。国内只有少

数几家企业能够生产该产品, 但因为操作控制难度大, 产品纯度和色度较差, 售价较低, 无法与国外的高端产品竞争。研究院首次采用微通道反应器制备 Y2010A 产品, 制备过程简单, 反应时间短, 副反应少, 产品性能达到国外同类产品先进水平。该项目申请中国发明专利 3 件, 具有自主知识产权。(张力)