



常压水热法制备半水脱硫石膏的工艺因素研究

杨后文¹, 刘丰², 江郡¹, 张贤福², 张栋玮¹

(1. 江苏中圣压力容器装备制造有限公司, 江苏 南京 211112; 2. 江苏省(中圣)工业节能技术研究院, 南京 211112)

摘要: 以脱硫石膏为原料, 采用常压水热法制备 α -半水石膏, 分别研究盐溶液浓度、反应温度、固液比和 pH 值等单因素对半水石膏晶貌及转化率的影响, 并进行各因素的敏感性分析。结果表明, 盐溶液浓度是最关键的因素, 各因素的敏感性高低为: 浓度 > pH 值 > 温度 > 固液比。

关键词: 脱硫石膏; 半水石膏; 常压水热法; 正交实验

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.024

中图分类号: TD989; X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0140-05

引言

石灰石-石膏(湿法)脱硫工艺是当前世界上应用最广泛和最为成熟的一种脱硫技术, 脱硫效率可达 95% 以上。这种工艺产生大量副产物脱硫石膏(也称 FGD 石膏), 品位很高, 一般二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量达 90%。但是在其未得到再加工之前只是一种含水量较高的半成品, 大量堆放, 既占用土地, 又浪费资源, 含有的酸性及其他有害物质容易对周边环境造成污染, 制约了湿法烟气脱硫技术的发展。以脱硫石膏为原料生产优质石膏是解决脱硫渣二次污染问题的有效途径。目前, 世界各国主要将其用于水泥缓凝剂、土壤改良剂、石膏砌块、纸面石膏板、腻子石膏、粉刷石膏和高强石膏等^[1-3]。其中, 高强石膏又称 α -高强半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), 是由二水石膏在饱和水蒸汽介质或液态水溶液中脱水形成的, 因其结晶良好、比表面积小、强度高、综合性能优越而被广泛应用, 逐渐成为石膏制品未来的发展方向^[4-5]。

α -高强半水石膏的制备方法主要包括蒸压法、加压液相法和常压水热法。蒸压法是目前我国应用最广的传统制备方法, 其生产工艺条件较为成熟, 但是存在对原料品位要求高、产品质量不稳定且等级偏低等缺陷; 加压液相法在国内已有较大的发展, 产品质量稳定、等级高, 但是其投资成本高; 常压水热法因其具有常压和能耗低的特点, 国内外学者围绕该工艺的工艺条件展开了大量的理论研究^[6-10], 但多集中于对单个工艺因素进行变量分析, 关于各因素的敏感性研究甚少。本文以 NaCl 盐溶液为转晶介质, 设计试验装置, 研究盐溶液浓度、温度、固液比、pH 值对脱硫石膏晶貌及转化率的影响, 并对各因素进行正交实验, 做敏感性分析。

1 实验

1.1 原材料

脱硫石膏来自徐州某热电厂, 含水率约 7.7%, 呈黄褐色, 实验前将脱硫石膏在 $45 \pm 2\text{C}$ 的烘箱内

收稿日期: 2019-09-06; 改回日期: 2019-10-09

作者简介: 杨后文(1990-), 男, 研究生, 研发工程师, 主要从事高效传热、固废及烟气净化处理等方面工作。

烘至绝干，绝干脱硫石膏的相组成见表1，二水石膏含量高于90%。

表1 脱硫石膏的相组成分析

gypsum		
物相	半水石膏	二水石膏
含量 /%	4.16	90.80

图1为绝干脱硫石膏的晶貌，从图中可以看出，脱硫石膏晶形为不规则的棱柱状或板状，颗粒粒度在30~70 μm之间。

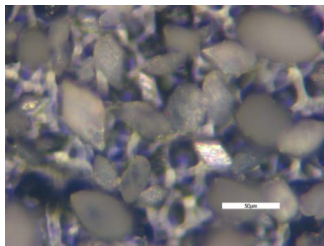


图1 脱硫石膏晶貌

Fig.1 The crystal morphology of desulfurization gypsum

1.2 实验方法

实验步骤如下：(1)将NaCl用蒸馏水配置一定浓度的溶液，倒入500 mL的四口烧瓶中；(2)按一定固液比加入45℃下烘至绝干的脱硫石膏，用盐酸及氢氧化钠调节溶液pH值；(3)将四口烧瓶放入恒温加热磁力搅拌器中，设置某一温度进行脱水反应；(4)每隔1 h取样(30 mL)，将样品用近沸的水洗涤3次后真空抽滤，加入无水乙醇固定，然后在45℃烘箱中烘干至恒重，干燥器中保存，测量其结晶水含量，观察晶体形貌；结晶水含量测定参照GB/T 17669.2-1999《建筑石膏结晶水含量的测定》进行测定；转化率通过脱水反应前后结晶水含量的变化计算。

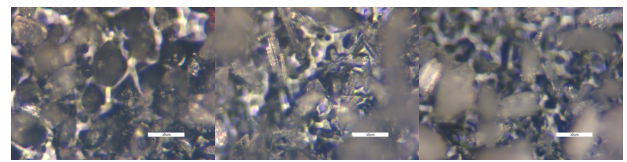
2.3 实验设备

实验装置主要包括DF-101 S集热式磁力搅拌器、四口烧瓶(500 mL)、球形冷凝管和铁架台等，其他设备包括真空泵(FY-1H-N)、干燥箱(DHG-9053 A)、马沸炉(RX-6)和金相显微镜(UD 600C,放大倍数200倍)等。

2 结果与讨论

2.1 盐溶液浓度的影响

取绝干脱硫石膏质量80 g，固液比1:5，反应温度95℃，不调节pH值，研究不同盐溶液浓度(质量分数10%、15%和20%)对二水石膏脱水反应的影响。图2为三种NaCl溶液浓度下反应3 h后晶体的形貌。当NaCl溶液浓度为10%时，晶体形貌呈不规则粒状，与二水石膏晶貌相同，见图2(a)。



(a) 10% (b) 15% (c) 20%

图2 不同盐溶液浓度下晶体形貌

Fig.2 The crystal morphology in different concentration of salt solution

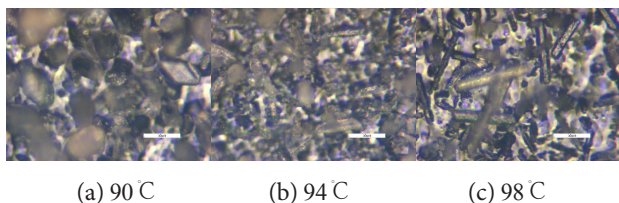
此时，结晶水的含量变化很小，转化率仅为9.59%，二水石膏几乎不进行脱水反应；当NaCl溶液浓度增大时，晶体形貌发生明显变化，由不规则的片状或棱柱状变成细长的针状或棒状，即由二水石膏逐渐转化成 α -半水石膏，见图2(b)，转化率为59.32%。当溶液浓度增至20%时，二水石膏和 α -半水石膏的溶解度差增大， α -半水石膏较易析出晶体，转化率提高，可达89%。但是，此浓度下脱水反应速度加快， α -半水石膏发育生长时间缩短，晶体尺度变小，且较多细碎的晶体吸附在一起，不利于晶形调控。

由此可见，NaCl浓度是常压水热法制备 α -半水石膏工艺中一个非常重要的参数。NaCl浓度过低，二水石膏脱水反应太慢，甚至反应无法进行，效率低；NaCl浓度过高，二水石膏脱水反应速率过快，所得 α -半水石膏晶体发育不良，过于细碎，不利于晶形调控，且浓度越大，一方面增加了生产成本，另一方面 α -半水石膏的热水洗涤更困难，产品中含有较多NaCl晶体，影响产品质量。

2.2 反应温度的影响

取绝干脱硫石膏质量80 g，固液比1:5，NaCl

溶液浓度 15%，不调节 pH 值。研究不同反应温度下，二水石膏的脱水反应情况。图 3 给出了反应 3 h 后，不同反应温度下的晶体形貌。从图中可以看出，反应温度为 90℃ 时，晶体呈不规则粒状，见图 3(a)，与二水石膏晶体形貌相同，此时转化率仅为 6.09%，可见未反应；随着反应温度的升高，部分二水石膏开始发生脱水反应，产物晶体呈棒状或针状，见图 3(b)。反应温度为 94℃ 时，二水石膏转化率为 23.78%，仍然较低；继续提高反应温度，绝大部分二水石膏转化成长棒状的 α -半水石膏，晶体形貌较规整，反应温度为 98℃ 时，二水石膏转化率达 70%。

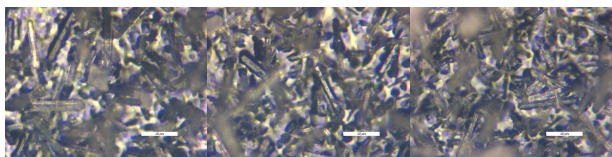


(a) 90℃ (b) 94℃ (c) 98℃
图 3 不同反应温度下的晶体形貌

Fig. 3 The crystal morphology in different reaction temperature

2.3 固液比的影响

取 NaCl 溶液浓度 15%、溶液 400 g、反应温度 98℃，不调节 pH 值，分别配置固液比（绝干脱硫石膏与溶液质量比）1:4、1:5 和 1:6 的溶液。图 4 为不同固液比下反应 3 h 后的晶体形貌，可以看出固液比较大时，脱水反应速度相对较缓慢， α -半水石膏晶体有充分的时间生长和发育，晶体尺寸较粗大，见图 4(a)。随着固液比的减小，脱水反应速度变快，半水石膏生长发育的时间逐渐缩短，晶体尺度变小，晶体形貌向针状转变，见图 4(b) 和 (c)。此外，三种固液比下，晶体形貌的尺寸差异较小，转化率均在 90% 左右，可认为在一定范围内，固液比对二水石膏的脱水反应影响较小。

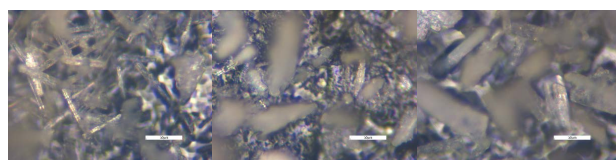


(a) 固液比 1:4 (b) 固液比 1:5 (c) 固液比 1:6
图 4 不同固液比下的晶体形貌

Fig. 4 The crystal morphology in different solid-to-liquid ratio

2.4 pH 值的影响

取 NaCl 溶液浓度 15%、绝干脱硫石膏 80g、固液比 1:5，反应温度 98℃，研究不同 pH 值溶液环境下二水石膏的反应情况。图 5 给出了不同 pH 值时，反应 3 h 后的晶体形貌，从图中可以看出，pH 值较小时，晶体形貌呈针状，二水石膏的转化率较高；随着 pH 值的增加，晶体形貌由针状向棒状变化并趋向于无规则块状，部分晶体形貌与二水石膏相似，特别当 pH 值为 9 时，转化率仅为 27.87%，这可能是因为在碱性溶液中 α -半水石膏不稳定，发生了逆反应造成的。可见，溶液 pH 值在 3~6 时有利于脱水反应。



(a) pH=3 (b) pH=6 (c) pH=9
图 5 不同 PH 值时的晶体形貌

Fig. 5 The crystal morphology in different pH value

2.5 四因素三水平正交实验

为进一步研究常压水热法制备脱硫半水石膏的工艺影响因素，本文针对盐溶液浓度（因素 A）、反应温度（因素 B）、固液比（因素 C）、pH 值（因素 D）设计了四因素三水平的正交实验，结果见表 2。

表 2 正交实验结果

Table 2 The results of orthogonal tests

正交实验编号	浓度 /% (A)	温度 /℃ (B)	固液比 (C)	pH 值 (D)	结晶水含量 /%	转化率 /%
#1	20(3)	99	1:05(2)	3(1)	7.91	90.24
#2	15(2)	95	1:06(3)	3	16.16	36.65
#3	10(1)	99(3)	1:06	6(2)	18.56	19.05
#4	20	95(2)	1:04(1)	6	17.84	24.40
#5	15	90(1)	1:05	6	16.90	31.29
#6	15	99	1:04	9(3)	17.45	27.29
#7	10	90	1:04	3	17.18	29.27
#8	20	90	1:06	9	8.69	85.62
#9	10	95	1:05	9	19.52	11.66
K1	59.98	146.18	80.96	156.17		
K2	95.23	72.72	133.19	74.75		
K3	200.26	136.59	141.32	124.57		
U1	19.99	48.73	26.99	52.06		
U2	31.74	24.24	44.40	24.92		
U3	66.75	45.53	47.11	41.52		
优水平	A3	B1	C3	D1		
R(极差)	46.76	24.49	20.12	27.14		
主次顺序	ADBC					

其中， K_i 表示任一系列上水平号为 i 时所对应的实验结果之和； $U_i=K_i/s$ ， s 为任一系列上各水平出现的次数。

从表中可以看出，各因素的敏感性高低为：浓度 > pH 值 > 温度 > 固液比。此外，从试验 #8 的结果可以看出，当温度为 90℃、pH 值为 9 时，脱硫石膏仍具有较高的转化率，可见常压水热法制备脱硫半水石膏的最关键因素是盐溶液浓度，单独强调温度（大于 95℃）或 pH 值（在 3~6 范围）的条件范围是片面的。

3 结 论

(1) 盐溶液浓度过低，二水石膏脱水反应太慢甚至反应无法进行，转化率低；浓度过高，二水石膏脱水反应速率过快，所得 α -半水石膏晶体发育不良，过于细碎，不利于晶形调控。

(2) 随着反应温度的升高，二水石膏的脱水反应速度加快，转化率提高。

(3) 在一定范围内，固液比对二水石膏的脱水反应影响较小。

(4) 在一定盐溶液浓度、一定温度和固液比的条件下，溶液 pH 值在 3~6 时有利于脱水反应。

(5) 脱水反应对各因素的敏感性高低为：浓度 > pH 值 > 温度 > 固液比。

(6) 在 NaCl 浓度为 20%，反应温度为 99℃，固液比为 1:05，pH 值为 3 时，脱硫石膏的转化率高达 60.24%。

参考文献：

[1] Caillaha MC, Moura FJ. Technical feasibility for use of FGD gypsum as an additive setting time retarder for portland cement[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2018, 7(2): 190-197.
[2] 田贺中. 燃煤电厂烟气脱硫石膏综合利用途径及潜力分析[J]. 中国电力, 2006, 39(2): 64-68.
TIAN H Z. Comprehensive utilization and potential analysis of

flue gas desulfurization gypsum in coal-fired power plants [J]. China Electric Power, 2006, 39(2): 64-68.

[3] 王方群, 原永涛, 齐立强. 脱硫石膏性能及其综合利用[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(1): 41-44.

WANG F Q, YUAN Y T, QI L Q. Performance and comprehensive utilization of desulfurized gypsum [J]. Comprehensive Utilization of Fly ash, 2004(1): 41-44.

[4] Ling Y, Demopoulos GP. Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate by reaction of sulfuric acid with lime [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44 (4): 715-724.

[5] Guan B, Ma X, Wu Z, et al. Crystallization routes and metastability of α -calcium sulfate hemihydrate in potassium chloride solutions under atmospheric pressure[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2009, 54(3): 719-725.

[6] 龚小梅, 宾晓蓓, 杨少博, 等. 脱硫石膏转化成半水石膏的过程及机理[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(9): 2491-2495.

GONG X M, BING X P, YANG S B, et al. Process and mechanism of conversion from desulfurized gypsum to semi-aqueous gypsum [J]. Chinese Journal of Silicate, 2015, 34(9) : 2491-2495.

[7] 邹本芳. 脱硫石膏在常压盐溶液中制备 α -半水石膏的研究[J]. 科学实践, 2008(29): 255-256.

ZOU B F. Preparation of hemihydrate gypsum in atmospheric salt solution with desulfurized gypsum [J]. Scientific Practice, 2008(29): 255-256.

[8] Feldmann T, Demopoulos P. The crystal growth kinetics of alpha calcium sulfate hemihydrate in concentrated CaCl₂-HCl solution [J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 351(1): 9-18.

[9] Baohong Guan, Bao Kong, Hailu Fu, et al. Pilot Scale Preparation of α -calcium Sulfate Hemihydrate from FGD Gypsum in Ca-K-Mg Aqueous Solution under Atmospheric Pressure[J]. Fuel, 2012, 98: 48-54.

[10] 赵俊梅, 张金山, 李侠. 脱硫石膏常压盐溶液法制备半水石膏的试验研究[J]. 非金属矿, 2012, 2(35): 33-35.

ZHAO J M, ZHANG J S, LI X. Experimental study on preparation of semi-aqueous gypsum by atmospheric salt Solution of Desulfurized Gypsum [J]. Nonmetallic ore, 2012, 2(35): 33-35.

(下转 198 页)