

# Effect of Process System on the Preparation of Calcium Sulfate Whiskers from Desulphurization Gypsum

Jingyao Song, Peiyang Shi, Maofa Jiang

Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Ores (Ministry of Education), Northeastern University  
School of Metallurgy, Shenyang Liaoning  
Email: shipy@smm.neu.edu.cn

Received: May 16<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jun. 10<sup>th</sup>, 2017; published: Jun. 13<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Using desulphurization gypsum as raw material, hydrothermal method was applied to prepare calcium sulfate whisker. And using conductivity, XRD, high resolution microscope and SEM as analysis methods, the growth principles of calcium sulfate under different reaction conditions were explored, and consequently such conclusion was coming that with the increase of reaction temperature, reaction time, the aspect ratio of calcium sulfate whisker was lower after first rising trend. When reaction temperature is 140°C, reaction time is 60 min, the aspect ratio of calcium sulfate whisker is maximum, which reaches 84.

## Keywords

Desulphurization Gypsum, Calcium Sulfate Whiskers, Hydrothermal Method, Aspect Ratio

---

# 工艺制度对脱硫灰制备硫酸钙晶须的影响作用

宋景尧, 史培阳, 姜茂发

东北大学冶金学院, 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳  
Email: shipy@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2017年5月16日; 录用日期: 2017年6月10日; 发布日期: 2017年6月13日

---

## 摘要

以烧结烟气脱硫灰为原料, 采用水热法工艺制备硫酸钙晶须。借助电导率、XRD、高分辨显微镜和SEM

等分析方法,研究了在不同反应条件下晶须生长的变化规律,随着反应温度的升高和反应时间的延长,硫酸晶须的长径比呈先增加后降低的趋势,当反应温度为 $140^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 $60\text{ min}$ 时,晶须的长径比最大,其值为84。

## 关键词

烧结烟气脱硫灰, 硫酸钙晶须, 水热法, 长径比

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

中国作为钢铁大国,2016年粗钢产量达到8.04亿t,约占世界钢产量的一半。按中国钢铁协会公布的“吨钢 $\text{SO}_2$ 排放量 $1.95\text{ kg}$ ”计算,仅2016年钢铁行业 $\text{SO}_2$ 排放量可达160万吨,其中烧结工序 $\text{SO}_2$ 排放量约占总排放量的70% [1] [2] [3]。目前主体工艺有:石灰-石膏法、液氨法和活性焦法等脱硫工艺,其中石灰-石膏法工艺是国内外应用最为广泛的烧结烟气脱硫技术,但该工艺存在烧结烟气脱硫灰难以利用的问题,易造成环境污染[4] [5] [6]。因此,烧结烟气脱硫灰的资源化利用已经成为影响我国石膏法烟气脱硫技术进一步发展的主要因素。

硫酸钙晶须作为无机晶须中的一种,与其它短纤维相比,具有耐高温、抗化学腐蚀和韧性好等特点,广泛应用于橡胶、塑料和沥青等领域。目前,硫酸钙晶须的制备原料主要以天然石膏或热电厂脱硫石膏为主,如:刘承军等[7] [8]以热电厂脱硫石膏为原料制备硫酸钙晶须获得较好效果;韩跃新等[9]以天然石膏为原料采用水热法制备出硫酸钙晶须。烧结烟气脱硫灰成分与热电厂脱硫石膏和天然石膏成分相近,只是脱硫灰中含有一定量的氯离子和亚硫酸根离子,影响了烧结脱硫灰在建筑和交通领域的应用。若将烧结烟气脱硫灰用于制备硫酸钙晶须,将可以节约天然石膏资源,减少土地开采,也为烧结烟气脱硫灰资源化利用开辟了一条新途径。

本研究以烧结烟气脱硫灰为原料,采用水热法工艺,研究反应温度和时间对硫酸钙晶须生长行为的影响作用。本论文的创新之处:为烧结烟气脱硫灰无害化和资源化利用提供新途径。

## 2. 实验

### 2.1. 实验原料及设备

原料为国内某钢铁企业烧结厂烧结烟气脱硫灰,主要成分如表1所示,烧结脱硫灰粒度 $<0.074\text{ }\mu\text{m}$ ;硫酸,浓度为98%,化学纯试剂。自控恒温高压哈氏合金反应釜,烧杯和真空过滤系统。

### 2.2. 实验过程

将烧结脱硫灰按液固比10:1配制,调整pH值为5,加入添加剂SDBS,控制反应温度为 $120$ 、 $130$ 、 $140$ 和 $150^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 $30$ 、 $60$ 、 $90$ 、 $120\text{ min}$ ,反应结束后过滤,在 $130^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $120\text{ min}$ ,然后进行物相分析和微观分析。

### 2.3. 分析方法

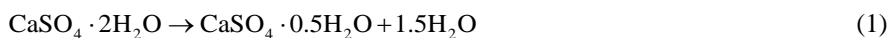
- 1) 利用高分辨率光学显微镜采集图像,利用图像分析软件测定样品平均长径比;

2) X射线衍射仪。采用日本理学公司 D/Max-3B 型 X 射线衍射仪,扫描速度  $4^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$ ,采样间隔  $0.02^{\circ}$ ,扫描范围  $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

3) 采用日本岛津公司 SSX-550 型扫描电子显微镜对晶须的形貌进行分析。

### 3. 结果分析与讨论

水热法制备硫酸钙晶须的过程实质是一个溶解/再结晶过程,即二水硫酸钙在高温条件下逐步脱除结晶水过程,在此过程中硫酸钙形态由粒状逐步转变为纤维状。其化学反应式如下:



烧结烟气脱硫灰在制备硫酸钙晶须过程中涉及到的影响因素较多,影响机理十分复杂,主要涉及到亚硫酸钙的氧化、硫酸钙的溶解和再结晶过程,其中反应温度、压力和溶液介质的成分等因素直接影响到硫酸钙在水中的溶解度,进而影响到硫酸钙晶体的生长速度和生长形态。

图 1 为固液比 1:10,反应时间为 60 min,初始 pH 值为 5 的条件下,反应温度对烧结烟气脱硫灰制备硫酸钙晶须的影响规律。从图 1 中可以看出,随着反应温度的升高,硫酸钙晶须的长径比呈先升高后降低的趋势,当反应温度为  $140^{\circ}\text{C}$  时,硫酸钙晶须长径比最大,其值为 84。由于硫酸钙在不同温度条件下溶解速率不同,温度越高,其溶解度越小,硫酸钙溶解和再结晶速度越低,硫酸钙枝端提高生长所需浓度梯度越小,反之,温度越低,虽然枝端所需浓度梯度增大,但硫酸钙晶须每个晶面的生长速度较高,

Table 1. Composition of desulfurization ash, mass%

表 1. 脱硫灰主要化学成分, mass%

名称	Cl	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
脱硫灰	0.24	0.15	36.27	0.29	0.59	31.35	1.65	0.45

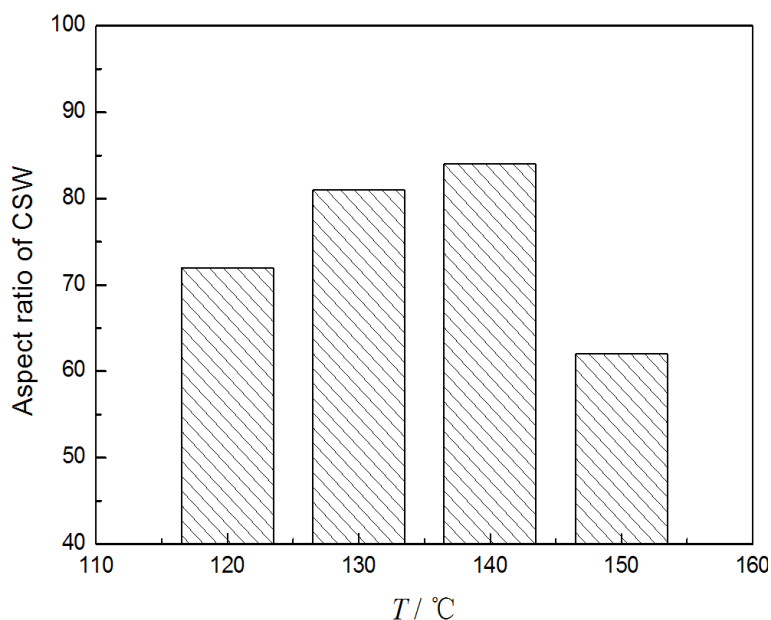


Figure 1. Effect of temperature on aspect ratio of CSW

图 1. 反应温度对硫酸钙晶须长径比的影响

不利于硫酸钙晶须的生长。因此，以烧结烟气脱硫灰制备硫酸钙晶须的较为合理的温度为 140℃。

图 2 为烧结烟气脱硫灰水热法制备硫酸钙晶须的 XRD 曲线。从图中可以看出，原料中亚硫酸钙和二水硫酸钙物相消失，转变为无水硫酸钙相。

图 3 不同温度条件下烧结烟气脱硫灰水热法制备硫酸钙晶须图像。从图中可以看出，以烧结烟气脱硫灰采用水热法可以制备长径比为 84 的硫酸钙晶须，且硫酸钙晶须的均匀性较好。在温度较低条件下，硫酸钙晶须生长较为粗大，而随着温度升高，晶须细化现在显著提高，当温度为 150℃ 时，晶须出现了断裂现象。

图 4 为不同反应时间条件下烧结烟气脱硫灰水热法制备硫酸钙晶须长径比的变化规律(反应温度 140℃、pH 值 5 和液固比 10:1)。从图中可以看出，随着水热反应时间的延长，硫酸钙晶须的长径比呈先升高后降低的趋势，当反应时间为 60 min 时，硫酸钙晶须长径比达到最大，其值为 84。

图 5 不同水热反应时间条件下烧结烟气脱硫灰水热法制备硫酸钙晶须图像。从图中可以看出，在 140℃ 条件下，反应时间为 60 min 时，硫酸钙晶须的均匀性较好。当反应时间过长时，硫酸钙晶须出现了断裂现象，以及相互融合现象。

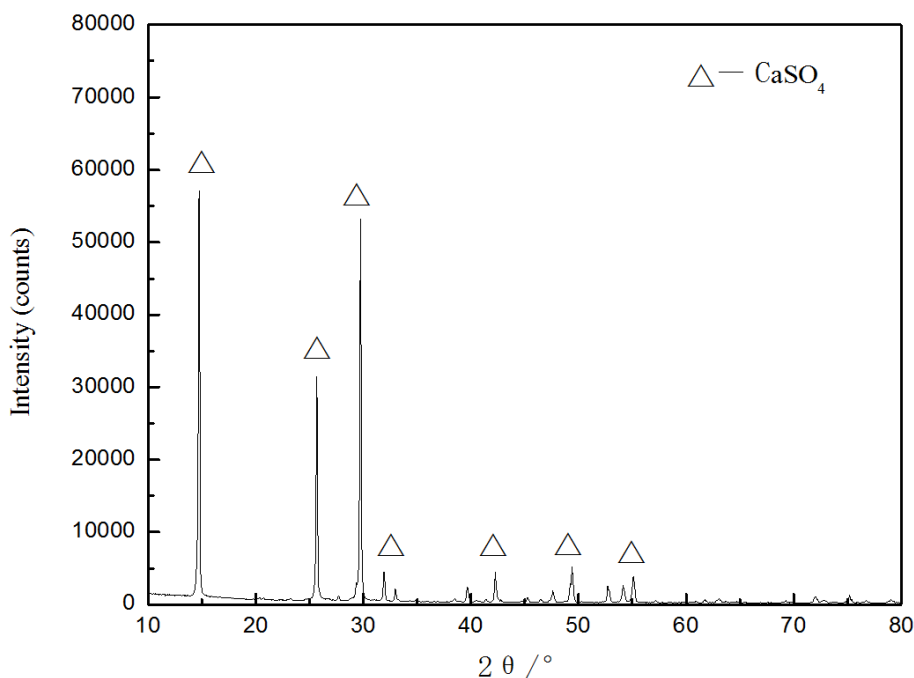


Figure 2. The XRD curve of CSW  
图 2. 硫酸钙晶须的 XRD 曲线

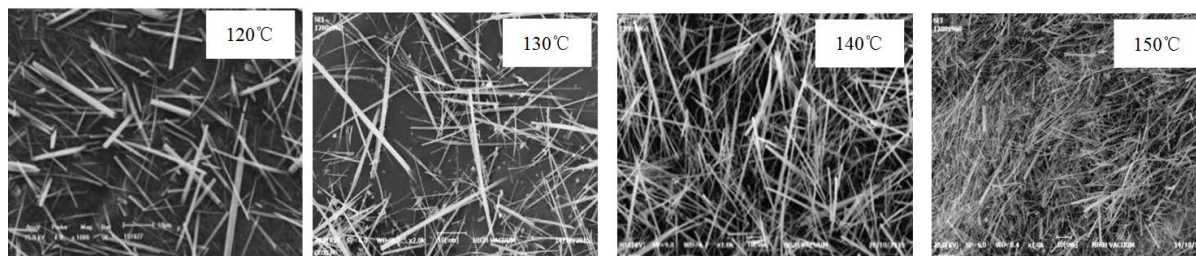
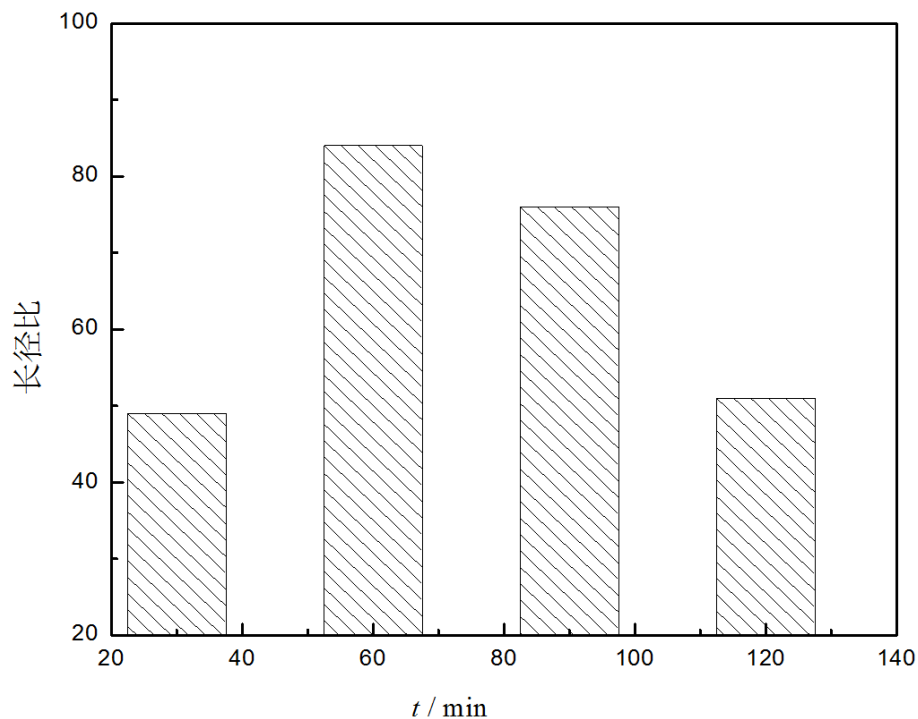
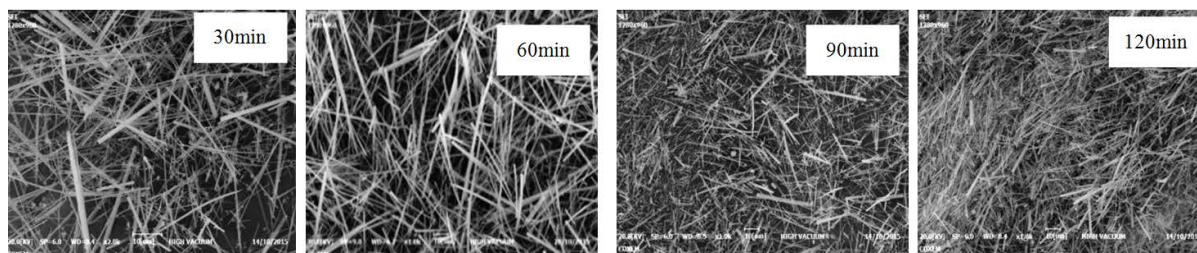


Figure 3. Morphology of CSW  
图 3. 硫酸钙晶须的形貌



**Figure 4.** Effect of reaction time on aspect ratio of CSW  
**图 4.** 反应时间对硫酸钙晶须长径比的影响



**Figure 5.** Morphology of CSW  
**图 5.** 硫酸钙晶须的形貌

#### 4. 结论

- 1) 采用烧结烟气脱硫灰可以制备出长径比较高的无水硫酸钙晶须，且硫酸钙晶须均匀性较好。
- 2) 随着反应温度的升高和时间的延长，硫酸晶须的长径比呈先增加后降低的趋势，当反应温度为  $140^{\circ}\text{C}$ ，反应时间为 60 min 时，晶须的长径比最大，其值为 84。

#### 参考文献 (References)

- [1] 李艳青, 闫志华, 栾雪娜. 国内外烧结烟气脱硫现状及发展趋势[J]. 莱钢科技, 2009, 142(4): 4-8.
- [2] 郝素菊, 蒋武锋, 张玉柱, 等. 减少烧结生产中  $\text{SO}_2$  污染的方法[J]. 河北理工学院学报, 2006, 28(2): 14-17.
- [3] 胡建峰. 采用石灰石-石膏法脱硫工艺降低脱硫运行成本的应用实践[J]. 节能, 2015, 34(1): 62-64.
- [4] 郭斌, 卞京凤, 任爱玲, 等. 烧结烟气半干法脱硫灰理化特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(1): 387-392.
- [5] 郭斌, 高竞轩, 任爱玲, 等. 利用烧结脱硫灰制备胶凝材料的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(6): 1113-1117.
- [6] 吴曾萍, 朱敏. 烟气脱硫(FGD)石膏用作水泥调凝剂[J]. 粉煤灰, 2004(6): 31-32.

- 
- [7] Liu, C.J., Zhao, Q., Wang, Y.G., *et al.* (2016) Surface Modification of Calcium Sulfate Whisker Prepared from Flue Gas Desulfurization Gypsum. *Applied Surface Science*, **360**, 263-269. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.032>
- [8] Liu, C.J., Zhao, Q., Wang, Y.G., *et al.* (2016) Hydrothermal Synthesis of Calcium Sulfate Whisker from Flue Gas Desulfurization Gypsum. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **24**, 1552-1560. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2016.04.024>
- [9] 王泽红, 韩跃新, 袁致涛, 等. CaSO<sub>4</sub> 晶须制备技术及应用研究[J]. 矿冶, 2005, 14(2): 38-41.

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [meng@hanspub.org](mailto:meng@hanspub.org)