景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文(设计)

脱硫石膏的资源化利用

学 号:	201030451310
姓 名:	金鑫
专业班级:	无机非金属材料工程
	专业(3)班
指导老师:	石 棋
完成日期:	2014-5-21

工程系

景德镇陶瓷学院毕业设计(论文)任务书

院(系) 科技艺术学院 2014 年 3 月 10 日

专业	无机非金属材料	班 级	无非3班
学生姓名	金鑫	指导教师	石棋
题 目	脱	硫石膏的资源化和	初用

主要研究内容和设计技术参数:

通过实验确定水热反应所需的盐浓度、浆料浓度、pH值、反应时间与温度、 研究各转晶剂的作用。使脱硫石膏失去 3/2 结晶水变成半水石膏。

基本要求(含成果要求):

寻找方法找到实验所需最佳工艺参数,清楚各转晶剂的的作用效果。尝试 去研究转晶剂的的工作原理过程。

工作进度计划:

- 2月15日——3月15日, 查阅相关文献, 制定实验计划, 准备实验所需的 原理、器材。
- 3月16——5月15, (1) 开始实验,确定最佳工艺参数条件, (2) 单一转 晶剂与复合转晶剂的研究, (3) 样品做出 XRD 检测并分析结果。
 - 5月6日——6月1日,完成论文,准备答辩。

摘要

石灰湿法烟气脱硫是处理烟气中二氧化硫污染的主要治理手段,脱硫石膏是其副产物。随着我国节能减排工作的深入开展,脱硫石膏的资源化利用已经迫在眉睫。本研究是以脱硫石膏为主要原料,通过加入不同种类高价无机盐类转晶剂、多元有机酸盐类转晶剂、大分子类转晶剂使脱硫石膏在常压水热法下转化为α-半水石膏。α-半水石膏是一种标稠需水量较低,强度较高的高强石膏材料。这样做有效的减少脱硫石膏对环境的二次污染,达到变废为宝,并实现经济价值。

本课题研究了盐溶液浓度、反应温度与时间、料浆浓度、pH 值等因素对脱水反应过程和 α-半水脱硫石膏产物形态的影响。经实验确定了最佳工艺条件为盐溶液浓度 15%、反应温度 100℃、反应时间 4 小时、料浆浓度为 20%、pH=5。

关键词: 脱硫石膏 α-半水石膏 转晶剂 工艺参数条件

Abstract

Lime wet flue gas desulfurization of flue gas is the primary means of dealing with environmental pollution of sulfur dioxide, gypsum is a byproduct. With the deepening of China's energy conservation work, the Gypsum efficient resource utilization is imminent. This study is based on Gypsum is the main raw material, by adding different concentrations of inorganic salts expensive crystal modifier, multi-crystal modifier salts of organic acids, macromolecular crystal modifier makes Gypsum class into crystal form at atmospheric pressure hydrothermal method better short columnar α -hemihydrate gypsum. α -hemihydrate gypsum is a marked thickening water demand is low, high strength gypsum material.

The research of the salt concentration, reaction temperature and time factor, slurry concentration, pH value on the dehydration reaction and α -hemihydrate Gypsum product morphology. The experiments to determine the optimum conditions for the 15% salt concentration reaction temperature 100 °C reaction time of 4 hours the slurry concentration of 20% pH = 5.

Keywords: Desulfurization-gypsum α -hemihydrate gypsum Crystal modifier Crafts Conditions

目 录

٠.	f要······	
	ostract·····	
1	前言	·•· 1
2	文献综述	
	2.1 脱硫石膏的来源与资源化利用状况	··2
	2.1.1 脱硫石膏的来源	
	2.1.2 脱硫石膏资源化利用状况	··2
	2.2 与本课题相关技术的国内外研究现状	·· 3
	2.2.1 国外的发展应用情况	
	2.2.2 国内的发展应用情况	••4
	2.3 α-半水石膏的形成原理····································	•5
	2.4影响 α -半水石膏性能的相关因素	···7
	2.4.1 转化温度与转化时间	
	2.4.2 转晶剂 ······	
	2.4.3 溶液的浓度	
	2.4.4 溶液的 PH 值 ··································	
	2.5 本论文研究的意义和实际应用价值	••4
	2.6 本课题的研究内容	··8
3.	. 实验部分	
	3.1主要原材料	
	3.1.1 脱硫石膏	
	3.1.1.1 脱硫石膏的形貌	10
	3. 1. 2 化学试剂 ······	
	3.1.3 实验仪器	•11
	3.1.4实验方法	•11
	3.2实验基本工艺参数的确定	
	3.2.1 盐溶液种类和浓度确定	•11
	3.2.2 盐溶液浓度选择	
	3.2.3 反应时间与反应温度确定	•13
	3.2.4 料浆浓度的确定	
	3.2.5 pH 值得确定 ····································	16
	3.3 转晶剂对 α -半水石膏晶形的影响	17
	3.3.1 无机盐类转晶剂	
	3.3.1.1 硫酸铝······	·17
	3. 3. 1. 2 硫酸铁	·17
	3. 3. 1. 3 明矾······	·18

3.3.2 多元有机酸类转晶剂 (柠檬酸钠)19
3.3.3 大分子类转晶剂 (明胶)19
3.4 复合转晶剂的研究20
3.4.1 柠檬酸钠和硫酸铝复合20
3.4.2 硫酸铁与明胶的复合21
3.4.3 明矾与明胶的复合21
4. 结果分析与讨论 ···········23
4.1 最佳工艺参数实验结果与结果分析23
4.1.1 盐溶液浓度的确定结果与分析23
4.1.2 反应时间与反应温度确定结果与分析23
4.1.3 料浆浓度的确定结果与分析23
4.1.4 pH 值得确定结果与分析······23
4.2各转晶剂对晶形生长影响的分析与讨论24
4. 2. 1 无机盐类转晶剂24
4.2.2 多元有机酸类转晶剂(柠檬酸钠)25
4.2.3 大分子类转晶剂(明胶)26
4.3复合转晶剂对晶形生长影响的分析与讨论26
4.3.1 柠檬酸钠和硫酸铝复合26
4.3.2 硫酸铁与明胶的复合27
4.3.3 明矾与明胶的复合28
5. 结 论·······30
6经济分析31
7致谢32
8参考文献33

1. 前 言

我国是世界上 SO₂排放量最大的国家。SO₂的污染已经导致全国部分国土出现酸雨,SO₂的排放主要来自煤炭的大量燃烧。其中燃煤电厂 SO₂的排放量以占全国排放总量的 50%以上。因此控制燃煤电厂 SO₂排放量是我国大气污染防治的首要任务。但是我国的工业日益发达,以煤为主要能源的生产和消费机构只能增不能减,所以要控制 SO₂的排放量只能从 SO₂减排措施下手。目前,世界上采用石灰石湿法脱硫技术有效的降低了烟气中 SO₂排放量。此技术具有脱硫效率高、技术成熟、价格便宜、处理烟气量大、脱硫副产物便于综合利用等优点,目前其国内市场的占有率已经超过 80%。

石灰湿法脱硫过程中会产生大量的以亚硫酸钙为主的固体残渣。而亚硫酸钙 又不稳定,在空气中易被氧化成硫酸钙。因其结晶形式类似石膏,即烟气脱硫石膏。在装备脱硫装置的发电厂,烟气脱硫石膏日益增多,面临二次污染和昂贵的 回填处理费用,使研究综合利用脱硫石膏成为首要任务。

目前,脱硫石膏的利用方向主要是制建筑石膏及系列建材产品,如粉刷石膏、改善碱化土壤、制肥料、做防火涂料等。重点是脱硫石膏的凝结特征和天然石膏一致,制成制品后对人体健康没有影响。呈湿态粉状,颗粒大小较为平均其分布带很窄。其含水量高,流动性较差。其中含有的杂质多为碳酸钙、亚硫酸钙以及由铁、镁的硫酸盐或氧化物组成的可溶性盐。脱硫石膏的这些性质甚至比天然石膏更适合利用常压水热法制高强石膏,脱硫石膏颗粒可以不经过粉磨,直接进行制取,其所含的杂质在反应过程中对反应的进行有积极作用,所得产品比天然二水石膏性能更好。若是对脱硫石膏的大量应用,肯定对天然石膏资源的开采必定减小,保护了资源充足,是建设资源节约型国家的积极选择。

脱硫石膏利用途径经济价值很有限,只有开发更具经济性的利用途径,能获得更大范围的利用。制高强石膏是理想选择,将脱硫石膏转变成高强石膏可大大提高残渣处理的经济效益,降低烟气脱硫的成本,将成为我国脱硫石膏应用开发的一个热点。

2. 文献综述

2.1 脱硫石膏的来源与资源化利用状况

2.1.1 脱硫石膏的来源

我国是世界上 SO₂ 排放量最大的国家。SO₂ 污染已使我国 1/3 的国土出现酸雨,是世界三大酸雨区之一。SO₂ 排放主要来自煤炭的量燃烧。我国煤炭生产和消费占能源总量的 75%,其中煤电占 41%。燃煤电厂 SO₂ 排放量已占全国排放总量的 47%以上。控制燃煤电厂 SO₂ 排放,是我国大气污染防治的迫切任务。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十一个五年规划纲要》指出到 2010 年,全社会 SO₂ 排放量要从 2005 年的 2549 万吨减少到 2295 万吨。其中,燃煤电厂 SO₂排放总量必须控制在 951.7 万吨以下,比 2005 年降低近 30%。燃煤电厂 SO₂ 治理和减排工作面临着严峻的形势。

在相当长的时期内我国以煤为主要能源的生产和消费结构不会改变,要完成"十一五"计划,只有从 SO₂减排措施上下功夫,目前,石灰石湿法脱硫技术是世界范围内燃煤电厂应用最广泛的一项脱硫技术,具有脱硫效率高、技术成熟、运转可靠性好、对煤种变化的适应性强、吸收剂资源丰富、价格便宜、技术进步快、处理烟气量大、脱硫副产物便于综合利用等优点,目前其国内市场的占有率已超过 80%。

石灰湿法烟气脱硫过程中产生大量的以亚硫酸钙为主的固体残渣。因亚硫酸钙不稳定,在空气中或采用强制氧化剂时易被氧化成硫酸钙。因其结晶形式形同石膏,即烟气脱硫石膏。在装备脱硫装置的电厂,烟气脱硫石膏日益增多,面临二次污染和昂贵的回填处理费用,使研究综合利用脱硫残渣成为当务之急。脱硫石膏主要成分同天然石膏,其物理和化学性质和天然石膏具有共同规律,经过煅烧后得到的熟石膏和石膏制品在水化动力学、凝结特性、物理性能上也无显著的差异。

2.1.2 脱硫石膏资源化利用状况

脱硫石膏的资源化利用主要是日本和欧洲国家比较普遍,日本是最早利用化学石膏的国家,该国天然石膏资源匮乏,是利用脱硫石膏最多的国家之一。欧洲特别是德国对脱硫石膏的利用非常重视,几乎所有的德国石膏工业都使用 FGD 石膏,北美地区的脱硫石膏也在大力开发利用之中。在我国,由于天然石膏的储量丰富、价格低廉、利用普遍等原因,化学石膏的利用还处于起步段。脱硫石膏的利用主要有以下几个方面:

① 代替天然石膏作水泥缓凝剂。脱硫石膏不含对水泥水化有害的物质,可

作水泥缓凝剂。

- ② 制建筑石膏及系列建材产品。脱硫石膏可用于制建筑石膏,其工艺技术路线为: 上料一烘干一煅烧一冷却一成品包装,在此工艺路线下,用脱硫石膏制备的建筑石膏,作为原料可广泛用于纸面石膏板、石膏砌块、石膏天花板、粉刷石膏等石膏制品的生产。
- ③ 直接生产石膏空心砌块。脱硫石膏还可经过炒制后直接生产石膏砌块,石膏砌块是国家鼓励发展的新型墙体材料,采用脱硫石膏作为生产石膏砌块的原料,使资源得到了综合利用。用脱硫石膏生产石膏砌块,同时掺入适量的外加剂,可提高砌块强度。其强度和外观质量可超过国家标准。
- ④ 改善碱化土壤。李焕珍,杨宏等对脱硫石膏用于强度苏打盐渍土和草甸碱土改良进行了研究,得出在添加脱硫石膏的条件下土壤强碱状况亦随之改变,从而为作物的正常生长提供着比较好的土壤环境。
- ⑤ 制肥料。脱硫石膏含有大量的硫元素,是植物生长的必需元素,可制成含硫肥料应用在农业生产中。
- ⑥ 作矿山、路基充填胶结材料。脱硫石膏水化产物主要是由钙矾石、水化 硅酸钙凝胶、未水化的二水石膏组成,结构较致密和均匀,脱硫石膏胶结全尾砂 后,具有较强的粘结力和抗压强度。
- ⑦ 脱硫石膏在防火涂料中的应用。石膏是良好的耐火材料,石膏制品在遇火时,二水石膏将脱出结晶水,吸热蒸发,并在制品表面形成蒸汽幕和脱水隔热层,有效地减少火焰对内部结构的危害,具有较好的防火性能。
- ⑧ 制高强石膏。利用脱硫石膏制备高强石膏是近年来新兴起的脱硫石膏利用方法之一,高强石膏和普通建筑石膏比较,具有强度高,利用范围广泛,经济价值高等特点。

2.2 与本课题相关技术的国内外研究现状

2.2.1 国外的发展应用情况

在国外水热法生产。半水石膏一般有不经干燥制取 α -半水石膏和经干燥制 取。半水石膏二种。

前西德朱利尼(GebrGiulini)公司 1996 年于鲁仕路德维希洪建成了第一个日产 165 吨。半水石膏的工厂。占地面积为 1620 平米,该生产流程利用工业废渣一磷石膏作原料。

伏尔任斯基利用化学工业所采用的连续作业的结晶槽制备。半水石膏的方案。根据这种方案,将破碎的化学石膏石由盘式给料机从料斗传送到反应罐内。同时也送入清滤用的外加剂工作溶液。要求液相同固相的比值为 0.55 时,原料

必须粉磨至不超过 0. Ilnln 的粒子。

英国 IC 工公司曾经采用类似于德国朱利尼工艺流程生产 α -半水石膏。所不同的是转化过程采用二个串联的反应槽,料浆浓度为 30%,在 150 一 160℃温度下进行转化,因此大大提高转化速度,一般在 3 一 10 分钟内即能完成。他们也是采用磷石膏作原料。

采用水热法生产的 α -半水石膏主要用于工业模型。因此,主要性能指标有白度、水膏比、浇注时间、凝结时间、凝结膨胀率、一小时抗压强度、干燥抗压强度、布氏硬度等。一这类石膏大多均有他们本国制定的标准而且有详细分类,如日本、美国、德国、英国、法国等国家。

α-超高强模型石膏是制作工业模具不可缺少的材料之一,国外利用高强模型石膏制作工业模勿使用领域非常广泛,而且针对各种领域使用要求有品种繁多的系列产品。采用这种材料的最大优势:强度高、线变量小、仿真强、精度高、制造周期短、工效快、成本低。

2.2.2 国内的发展应用情况

国内采用液相转化 α -半水石膏起步较晚,在 70 年代中期开始研制水热法生产的 α -半水石膏。如南京化工公司磷肥厂,他们利用生产中排放出的磷石膏废渣作原料,基本按 ICI 流程的原理设计了一条试生产线。生产出来的 α -半水石膏湿料,不经干燥直接成型空心条板,制品机械强度基本在 30MPa 左右。

80 年代初,上海市建筑科学研究院采用水热法利用天然石膏工艺路线研制成功α-超高强模型石膏,制品的干燥抗压强度达到最高可达 90Mpa。整个流程包括:原料制备、水热反应、干燥、粉磨等四大部分。

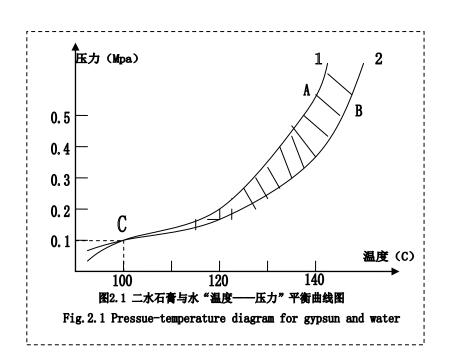
目前国内制取 α -半水石膏比较成熟的山东某企业是利用天然石膏为原料制取 α -半水石膏,目前拥有一条年产 3 万吨的 α -高强石膏粉生产线,从德国引进一条高档模具石膏粉生产线,是目前国内唯一的连续性生产的湿法工艺生产线。

国内采用蒸压法生产 α-半水石膏的厂家很多,如宁夏、山东、江西、江苏、河北、甘肃、湖北、湖南等地均有生产,但性能不一,其干燥强度基本在 25 一 45MPa,主要应用于陶模,以及建材制品。随着科学技术的迅速发展,近年来"高强石膏应用领域日趋广泛,已涉及航空、汽车、橡胶、塑料、船舶、铸造、机械、医用等多种领域,而且产品也越趋系列化。

2.3 α-半水石膏的形成原理

二水石膏脱去 1.5 个结晶水形成半水石膏, 其反应式为 CaSO₄ • 2H₂O=CaSO₄ • 1/2H₂O+1.5H₂O

在不同压力下二水石膏脱水形成半水石膏石膏的温度也不同,图 2.1 中曲线 1 为二水石膏生成半水石膏的压力一温度平衡曲线。在图中可以看出,曲线 1 非常接近液相水一气相水的压力一温度平衡曲线 2,并相交于 C 点,在没有添加转晶剂条件下,要制成 α - 半水石膏,二水石膏的结晶水要以液态水排出,所以,二水石膏在图 IABC 温度一压力区间内(图中斜线阴影部分)就容易制成 α - 半水石膏。在曲线 2 的下方就制成 β - 半水石膏,在曲线 1 的下方,结晶水不能排出。通常蒸压法生产 α - 半水石膏,是以饱和蒸汽加热,蒸压釜内温度一压力的关系在曲线 2 上致使二水石膏结晶水可能以液态排出制成 α - 半水石膏,也可能以汽态水排出制成 β - 半水石膏,所以用饱和蒸汽蒸压二水石膏制成的产品,实际上是 α β 混合的半水石膏,质量难以确定。



二水石膏的脱水化学反应

 α -半水石膏的形成机理与 β 型不同,它是在加压水蒸气(水热)条件下溶解析晶形成。 α -半水石膏的形成机理有三种观点,多数认为在加热水蒸汽压力下安溶解析晶机制形成; V. Statava 认为二水石膏转化为 α -半水石膏的初期,按局部化学反应机理进行,而后期按析晶机理进行; A 彼列捷尔认为二水石膏先分解成无水硫酸钙和游离水,当后来结合成水分子时,才生成粗大、密实的结晶 α - 半水石膏。

半水石膏按结晶的形态不同,可分为不同的种类,而不同的结晶状态,则取决于他的锻烧条件及其制备过程,观察二水石膏和水的压力一温度平衡曲线,则可发现二水石膏---半水石膏的平衡曲线非常接近液相水---气相水的平衡曲线,这两条曲线在接近 100 度时相交。如果在大于 1 个大气压的压力锅内使二水石膏脱水,液相的溶解一再结晶机理就决定了α-半水石膏的形成。曲线上 1.2.3.4点的脱水周期,完全再液相中完成,能形成结晶良好的α-半水石膏。相反,在低于 1 个大气压下使二水石膏脱水,二水石膏的水就以干蒸汽状态蒸发,从而生成微观晶体呈松散聚集的微空隙固体,这就是β-半水石膏。

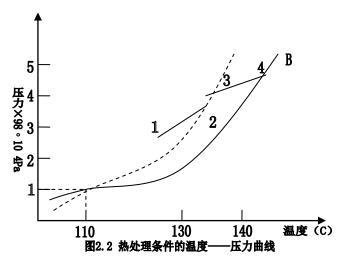


Fig. 2. 2 Heat treatment condition temperature-pressure diagram

2.4 影响 α-半水石膏性能的相关因素

2.4.1 转化温度与转化时间

二水石膏在水溶液中转化为半水石膏并能稳定存在,主要条件就是温度,当温度达到107℃时,二水石膏开始转化为半水石膏,这个温度只是一个平衡温度,二水石膏的温度远远超过平衡温度时,才能很快的完成二水石膏的脱水过程,同时二水石膏温度升高也会加快分解速度,尤其在有转晶剂存在的条件下,更利于

半水石膏的转化。但是转化温度过高会导致半水石膏脱水形成无水石膏,因此压力釜内液相温度一般控制在 135[~]145℃为宜。

当二水石膏以纯水为介质进行分解时,二水石膏分解后基本按原有的结晶习性进行结晶,形状为针状晶体,此时转化速度很快,基本在 30 分钟转化完毕。当在一种或几种转晶剂存在时,转晶剂对二水石膏转化为半水石膏有抑制作用,改变原有的结晶习性,使结晶中心减少,结晶速度迟缓,转化时间最长可达 2 一 3 小时之久。

2.4.2 转晶剂

在制取α-半水石膏时,都掺入一定数量的媒晶剂来改善α-半水石膏的结晶形态,这是因为α-半水石膏制品的强度与标准稠度用水量有关,用水量越大,用品的孔隙率越高,力学强度就越低。α半水石膏结晶体的形态对标准稠度用水量影响十分显著,可使标准稠度在30—80%之间波动,以细针状结晶形态最差,标准稠度用水量最大,强度最低:以粗大的短柱状或近于立方晶型的结晶形态最好,因其有较小的比表面积,可使标准稠度用水量下降,制品的密实度及强度提高。常用的转晶剂有氯盐、硫酸盐、轻酸及其衍生物等,尤其是含有羟基团(C00H)的酸或盐类效果更佳。他们可以提高二水石膏的过饱和度,而且热盐溶液对二水石膏粒子之间能发生强烈的热传递,使二水石膏受到均匀加热,析出水分(3/2H₂0),很快的进行液态半水石膏的重结晶,促进α-半水石膏致密和粗大结晶体的快速增长。

半水石膏的结晶形态与转晶剂的种类密切相关,同时也是提高制品强度的关键。当无媒晶剂存在时,其一般结晶形态为针状小晶体,制品强度比β-半水石膏还要低 10 倍。短柱状的晶体为最佳的晶型结构,水膏比可降到 21 一 22%,而干燥抗压强度可达 100MPa 以上。

2.4.3 溶液的浓度

水热法制 a -半水石膏是一个溶解再结晶的过程,而结晶粒子大小和发育情况与性能直接有关系,若采用同样的制作条件和同种原始结晶的二水石膏以及转晶剂,在很大程度上取决于溶液的二水石膏浓度。浓度增加,相应的结晶中心增加,导致结晶粒子逐渐减小而且发育不完全。再添加同等媒晶剂条件下,二水石膏含量逐渐递增,制品性能明显下降,当二水石膏含量由 15%提高到 30%,半水石膏水膏比明显增加,干燥抗压强度从 70.5Mpa 下降到 57.4Mpa。随着二水石膏浓度的增加,添加单一的转晶剂不能达到很好的预期效果,为了逐步提高二水石膏的浓度,不仅要提高二水石膏的溶解度和增加其饱和度,同时,除添加转晶剂

外,还需加一些表面活性剂,添加表面活性剂后,二水石膏石膏浓度会显著提高,制品强度也会提高到74.5Mpa。

2.4.4 溶液的 pH 值

为了使α-半水石膏在溶液中更好的定向生长,除了提高二水石膏的溶解度和提供转晶剂外,控制媒晶剂的酸碱度,既溶液的 pH 值也是有作用的。当溶液处于碱性条件下,半水石膏晶体向纵向发展,溶液处于酸性条件下,则半水石膏晶体向横向发展。实践证明溶液 pH 值在 9 — 10 之间时,半水石膏晶体呈纤维状,细长比可达 1:100(直径:长度)。 pH 值在 2 — 3 时,半水石膏晶体呈短柱状。

2.5 本论文研究的意义和实际应用价值

脱硫石膏利用水热法生产。半水石膏,工艺可行,产品质量优于其他方法工艺生产的产品;市场前景广阔,是环保领域的重大突破,并可填补国内有关技术空白;可有效利用电厂资源进行循环开发利用。

- (1) 环保效益显著。综合利用脱硫石膏项目,可以增加脱硫石膏开发量。 产品的多样化,变废为宝的创新思路,是环保领域的重大突破,并填补了国内有 关技术空白。
- (2)社会效益显著。电厂具备了生产β、α-建筑石膏的生产能力可以随时调节市场的需求,可以开发建筑石膏行业的各种产品,市场前景广阔。其二,每年可以节约大量的堆存土地,脱硫石膏不再堆放,地下水源不受污染,有效的控制了二次污染。
- (3) 经济效益显著。其一,应用国内外现有技术的基础上,开发水热法生产高效能的α石膏粉技术。利用电厂高效率的热源生产出α石膏粉,与β石膏粉相比,成本降低。其二,由于建设场地靠近电厂脱硫系统,脱硫石膏的中间输送环节少,运输成本底,具有较强的价格竞争优势。其三,本项目建成后,每年可以节省脱硫石膏堆存土地迁地费,运输费用。
- (4) 脱硫石膏可以替代天然石膏。脱硫石膏的原料纯度高于天然石膏,脱硫石膏本来就需要处理的固体排放物,成本远远低于天然石膏,可以解决矿产资源有限和需求无限增长的矛盾。节约石膏矿产资源,符合国家可持续发展的循环经济产业政策,促进社会与环境和谐发展。

2.6 本课题的研究内容

本课题主要是研究脱硫石膏在常压水热法下依据脱硫石膏的特点,确定与之匹配的高强石膏制备工艺及转晶剂的选择,因此本课题主要从以下几个方面对脱

硫石膏制 α-半水石膏进行了研究:

- ① 工艺参数的确定。工艺参数由盐溶液浓度、料浆浓度、pH 值、反应温度与时间、脱硫石膏细度、晶种等组成。以上几个因素在不同 的配比和组合下,得到的 α-半水石膏差异较大。本课题重点研究了盐溶液为碱金属盐溶液,pH 值为弱酸性的条件下得到的 α-半水石膏。
- ② 转晶剂的确定。脱硫石膏制 α-半水石膏的过程中需要加入晶形转化剂,即转晶剂。转晶剂的掺加对 α-半水石膏的形成和晶形有重要的作用。α-半水石膏的晶形又直接影响到产品的标准稠度用水量和强度,是衡量 α-半水石膏最重要的参数之一。不掺转晶剂所制得的 α-半水石膏的为针状,标稠需水量高、强度低,不能达到要求,掺入不同种类的转晶剂后可获得棒状甚至短柱状晶体,强度大大增强,是理想的 α-半水石膏。

3. 实验部分

3.1 主要原材料

3.1.1 脱硫石膏

老师所提供的脱硫石膏样品。黄褐色粉体含水量约为 15%。脱硫石膏中含有硫酸钙 85%以上,含有少量碳酸盐、二氧化硅和铁、镁的硫酸盐或者氧化产物组成和可溶性盐等。脱硫石膏化学成分简表 1,脱硫石膏相组成见表 2。

成分	SiO ₂	Fe_2O_3	Ca0	MgO	SO ₃	H_2O	CO_2	$A1_{2}O_{3}$
含量%	3. 37	0. 29	32	0.74	42.81	18.64	2. 16	0.8

表 1 脱硫石膏化学成分

Table 1 The chemical composition of FDG gypsum

成分	半水石膏	二水石膏	无水石膏
含量%	0.35	91. 56	0

表 2 脱硫石膏的相组成

Table 2 The phase composite of FGD gypsum

3.1.1.1 脱硫石膏的形貌

脱硫石膏的晶形如图 3.1 所示:

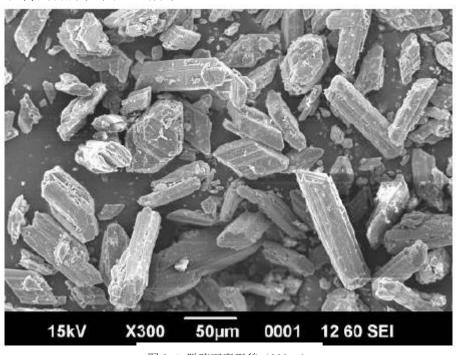


图 3.1 脱硫石膏形貌 (300×)

Fig3.1 Morphology of FGD gypsum (300 \times)

3.1.2 化学试剂

氯化钠、氨水、盐酸、硫酸铝、明矾、柠檬酸钠、明胶等化学纯和分析纯试剂。

3.1.3 实验仪器

水热反应釜、烧杯、量筒、玻璃棒、PH试纸、高精度电子天平、烘箱。

3.1.4 实验方法

将脱硫石膏样品经球磨后于 45℃温度下烘干,配置一定浓度的盐溶液,将干燥后一定量的脱硫石膏样品倒入盐溶液里,用盐酸和氨水调节到适宜的 pH,加入各种所需研究的转晶剂 10mL,搅拌后倒入水热反应釜。放入烘箱,调节适宜的反应温度于一段时间反应后取出水热反应釜,置于室内使其自然冷却。冷却到反应釜可以打开时将样品倒出抽滤,用蒸馏水冲洗 4次。重新放入烘箱与 50℃温度下烘至绝干,得到样品。

3.2 实验基本工艺参数的确定

工艺参数是影响脱硫石膏制备高强石膏的进行速率和产物晶形的重要影响 因素,主要工艺参数有盐溶液浓度、反应温度和时间、pH 值及料浆浓度四类。

3.2.1 盐溶液种类和浓度确定

盐溶液选择的主要标准是增大二水石膏和半水石膏的溶解度差。从经济性方面考虑,采用 NaC1 作为反应介质。

3.2.2 盐溶液浓度选择

分别配置盐溶液浓度 10%、15%、20%的溶液。假设石膏浆料浓度为 20%、PH 为中性,不添加任何转晶剂,烘箱温度定在 100℃,进行脱水反应 4 小时。反应时间到后取出反应釜,自然冷却后取出浆料倒入玻璃杯中,倒掉上层清液。放入烘箱于 50℃温度下干燥至绝干后,取出样品对比。如图 3.2 为 10%盐溶液,图 3.3 为 15%盐溶液,图 3.4 为 20%盐溶液。



图 3.2 10%盐溶液

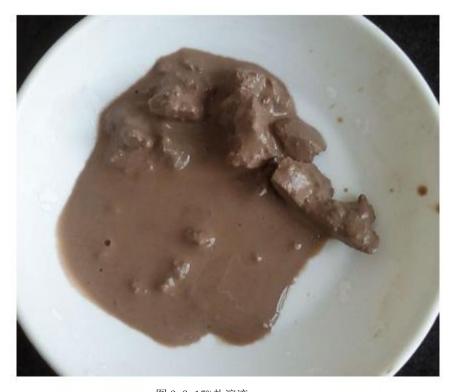


图 3.3 15%盐溶液



图 3.4 20%盐溶液

Fig1 The picture of Salt solution

上图为3组实验结果,图3.2中,盐溶液浓度只有10%,而反应后样品呈粒状,和反应前脱硫石膏样品区别不大,根本没任何效果,因此不采用。而图3.315%盐溶液中可以看出反应过后的样品呈块状,证明反应后样品内部发生巨大反应改变原有的粒状性质,与图3.2相比更是紧凑了许多。图3.4中20%盐溶液虽然表面有些颗粒,但是底下的样品已经全部结块。可能是因为反应并不充分而导致部分脱硫石膏并未发生反应而改变。综合3张图可以看出,15%盐溶液足以使反应进行,若是选用20%盐溶液可能会导致不必要浪费和污染。因此盐溶液浓度我选择15%。

3.2.3 反应时间与反应温度确定

根据文献摘要中的压力—温度曲线可知,在 95°C左右时二水石膏有转变成半水石膏的可能性,我分别做了盐溶液浓度 15%、浆料浓度 20%、PH 为中性、反应时间分别为 2 小时和 4 小时、反应温度分别为 90°C和 100°C的实验对比实验。我首先做了 2 组分别为反应时间 2 小时、反应温度分别是 90°C、100°C。对应的图为图 3.5 和图 3.6。



图 3.5 时间 2 小时 温度 90℃



图 3.6 时间 2 小时 温度 100℃

由图 3.5 可看出样品表面有许多颗粒,并没有结块的现象产生,证明反应时间 2 小时、反应温度 90℃未达到能开始反应的基本条件。而图 3.6 可以看出有

明显的部分结块现象,证实了文献中 95°C左右有明显转变现象的事实,而仍有颗粒状样品可以初步确定反应进行的不充分,仍有部分样品没反应完全,反应时间为 2 小时明显不够。下面图 3.7 为反应时间为 4 小时、反应温度为 100°C的样

品结果。



图 3.7 4 小时、100℃

Fig2 The picture of Time and Temperature

3.2.4 料浆浓度的确定

为了确定料浆浓度,我做了3组料浆浓度分别为10%、20%、30%进行研究, 其他参数定为: 盐溶液浓度15%、反应温度100℃、PH为中性、反应时间4小时。 图3.8为10%料浆浓度,图3.9为20%料浆浓度,图3.10为30%料浆浓度。



图 3.8 10%料浆浓度



图 3.9 20%料浆浓度



图 3.10 30%料浆浓度

Fig 3.10 The concentration of sizing agent

如图 3.8 所示,料浆浓度为 10%时,颗粒状较多,部分样品未发生反应,且样品数量很少,不推荐使用。而图 3.9 所示,样品能充分反应,大部分结为块状。图 3.10 所示,表面平整、浆料浓厚、反应充分完全。我选用了 20%浆料浓度。

3.2.5 pH 值得确定

根据文献可知,二水石膏在不同 pH 值的溶液中,溶解量有差别,在酸溶液浓度较高的溶液中,二水石膏的溶解量就越大,反之,溶解量越小。因此,在 pH 值很小的溶液中,由二水石膏转化为半水石膏的速度快,但晶形较差,大部分为针状。pH 值在 2 左右时,结晶水含量大,可能是在酸性溶液中,α -半水石膏不稳定,发生逆反应,使结晶水含量增加。pH 值为 5-7 时脱水效果较好,但由于pH 越接近中性所需要的反应时间越长,所以反应 pH 值定为 pH=5。

3.3 转晶剂对 α -半水石膏晶形的影响

需要制备发育较完整、比表面积较小、需水量较低的短柱状 α -半水石膏晶体是制备高强 α -半水脱硫石膏的关键。但是 α -半水石膏晶体易形成针状形貌,这对 α -半水石膏性能非常不利,必须对其晶形加以调节和控制,以形成短柱状或粒状晶形。因此我们需要转晶剂的加入来控制 α -半水石膏晶体生长的形貌,使它能成为高强石膏所需要的晶形。

目前常用的转晶剂主要有无机盐类转晶剂、多元有机酸类转晶剂和大分子类转晶剂。本实验无机盐主要采用硫酸铝、硫酸铁、明矾;多元有机酸主要采用柠檬酸钠;大分子类转晶剂则采用明胶。

3.3.1 无机盐类转晶剂

3.3.1.1 硫酸铝

按照上述最佳工艺条件下,我掺量了 10mL3%较高浓度的硫酸铝,希望能彻底改变脱硫石膏晶形形貌得到我们所期望的α-半水石膏。如图 3.11 为实验后样品。



图 3.11 3%硫酸铝

Fig 3.11 30% aluminum sulfate

如上图反应结果可以看到脱硫石膏由原来的粒状转变成大块状,可以初步猜测出反应中硫酸铝已经改变原有晶形,使晶型重组为现在的块状。证明硫酸铝做为转晶剂确实可行。有待 XRD 测试的进一步确认。

3.3.1.2 硫酸铁

按照最佳工艺参数条件,我掺量了10mL3%硫酸铁进行实验,图 3.12 为反应后样品照片。



图 3.12 3%硫酸铁

Fig 3.12 3% ferric sulfate

由图 3.12 可以看出,反应进行的一般,仍有许多颗粒状样品。表面粗糙,很少有结块现象,反应不够充分,效果不如硫酸铝。有待进一步 XRD 检测结果来判断。

3.3.1.3 明矾

按照最佳工艺参数,同样为 10mL3%明矾进行掺量研究。图 3.13 为反应后样



图 3.13 3%明矾

Fig 3.13 3% alums

由图 3.13 可以看出,反应进行的较差,上表面样品几乎都是颗粒状。表面相当粗糙,结块现象不明显,反应不够充分。有待进一步 XRD 检测结果来判断单 掺明矾是否可行。

3.3.2 多元有机酸类转晶剂(柠檬酸钠)

文献记载柠檬酸钠对二水石膏的脱水过程作用非常显著,当掺量高于 0.04% 时,便会使所得产物的结晶水含量趋近于二水石膏结晶水含量,产物的结晶形貌和原矿相比没有明显变化。由于柠檬酸钠掺量较高时会对反应有强烈抑制,因此按照最佳工艺参数条件下掺量了 10mL0.03%柠檬酸钠。如图 3.14 为产物照片。



图 3.14 0.03% 柠檬酸钠

Fig3.14 0.03% sodium citrate

如 3.14 所示,单掺柠檬酸钠作为转晶剂效果较差,从宏观上来看与脱硫石膏样品大同小异。样品大部分呈颗粒砂状,只有少部分结块。从微观上来看柠檬酸钠在最佳工艺参数上抑制了反应的进行。等待 XRD 检测的结果来判定。

3.3.3 大分子类转晶剂 (明胶)

按照最佳工艺参数,同样为 10mL3%明胶进行掺量研究。图 3.15 为反应后样品照片。



图 3.15 3%明胶

Fig 3.15 3% gelatin

如图 3. 15 所示,单掺明矾时效果明显,几乎没有任何颗粒,反应非常充分,证明明胶在反应过程中已经改变原有晶形,使晶型重组为现在的块状。有待 XRD 检测确定结果。

3.4 复合转晶剂的研究

3.4.1. 柠檬酸钠和硫酸铝复合

按照最佳工艺参数条件,取 0.02%柠檬酸钠和 3%硫酸铝各 5mL 进行掺量实验,图 3.16 为实验后产物照片。



图 3.16 0.02% 柠檬酸钠与 3% 硫酸铝

Fig 3.16 0.02% sodium citrate and 3% aluminum sulfate

如图 3.16 所示,反应效果很理想,表面非常均匀平整,呈一整块块状,无断裂无颗粒,反应过程相当充分,还需要待进一步 XRD 检测证实。

3.4.2 硫酸铁与明胶的复合

按照最佳工艺参数条件,取3%硫酸铁和3%明胶各5mL进行掺量实验,图3.17为实验后产物照片。



冬

Fig 3.17 3% ferric sulfate and 3% gelatin

如图 3.17 所示,反应过后效果一般,表面不大平整,但大部分为反应过后

的块状结构,反应过程还算充分。待 XRD 检测后进一步研究。

3.4.3 明矾与明胶的复合

按照最佳工艺参数条件,取 3%明矾和 3%明胶各 5mL 进行掺量实验,图 3.18 为实验后产物照片。



图 3.18 3%明矾与 3%明胶

Fig 3.18 3% alums and 3% gelatin

3%明矾和 3%明胶复合后如图 3.18 所示,表面虽然未干,可肉眼能直接辨别 出许多细小颗粒,结块部分较少。颗粒很细,质量很小,以至于能浮在水面上。 暂时解释不了原因,待 XRD 检测后来判定。

4. 结果分析与讨论

4.1 最佳工艺参数实验结果与结果分析

4.1.1 盐溶液浓度的确定结果与分析

实验初确定盐溶液浓度时,我们配置了 10%、15%、20%三组盐溶液,其他工艺参数为石膏浆料浓度为 20%、PH 为中性,不添加任何转晶剂,烘箱温度定在 100℃,进行脱水反应 4 小时。根据图 3.2、3.3、3.4 的 3 组照片可以明显看出盐溶液浓度为 10%时,实验前后对照几乎无任何变化。盐溶液浓度为 15%、20%时,变化逐渐明显,证明 α −半水石膏已经生成。因此我把盐溶液浓度确定在 15%-20%。但是浓度太高防止不必要的浪费且会造成废液污染,所以盐溶液浓度 定在了 15%。

4.1.2 反应时间与反应温度确定结果与分析

为了确定反应的温度,我分别做了盐溶液浓度 15%、浆料浓度 20%、PH 为中性、反应时间分别为 2 小时和 4 小时、反应温度分别为 90℃和 100℃的实验对比实验。我首先做了 2 组分别为反应时间 2 小时、反应温度分别是 90℃、100℃。结果从图 3.5 和图 3.6 明显看出外观不同,从而确定反应温度为 100℃。而图 3.6 与 3.7 对比,明显看出图反应 2 小时的反应不完全,因此时间定为 4 小时。

4.1.3 料浆浓度的确定结果与分析

为了确定料浆浓度,我做了3组料浆浓度分别为10%、20%、30%进行研究,其他参数定为: 盐溶液浓度15%、反应温度100℃、PH为中性、反应时间4小时。图3.8为10%料浆浓度,图3.9为20%料浆浓度,图3.10为30%料浆浓度。图3.8 浆料太稀且颗粒太多,图3.9多数呈块状反应较好,浓度可行。因此浆料我选择了20%。

4.1.4 pH 值得确定结果与分析

pH 的确定是因为在文献中说明在 pH 值等于 2 时,结晶水含量大,且在酸性溶液中, α -半水石膏不稳定,发生逆反应,结晶水含量会增加。pH 值为 5-7 时脱水效果较好,但由于 pH 越接近中性所需要的反应时间越长,所以反应 pH 值定为 pH=5。

4.2 各转晶剂对晶形生长影响的分析与讨论

4.2.1 无机盐类转晶剂

本实验所使用的无机盐转晶剂含硫酸铝、硫酸铁、明矾。一共3组实验研究各种无机盐作为转晶剂的作用。如图3.11、3.12、3.13 所示,反应效果最好的是3%硫酸铝,几乎完全反应无任何细小颗粒。其次是硫酸铁,虽有部分结块,但是表面粗糙,效果一般。反应最差的是明矾,结块现象不明显、表面粗糙对面了颗粒。以下图4.1 为未添加任何转晶剂的原矿与顺序添加此3种转晶剂的XRD检测结果。

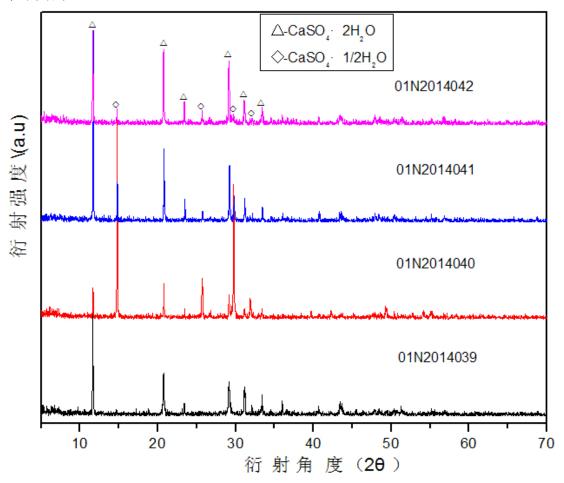


图 4.1 原矿与各转晶剂 XRD 图

Fig 4.1The picture of Raw ore and crystal modifier with XRD

XRD 结果分析:

01N2014039 (原矿): 基本没有发生转化,主要成分仍为二水石膏。

01N2014040(硫酸铝):由相当一部分脱硫石膏发生转化,生成了半水石膏,但转化不完全,仍然存在未转化的二水石膏。

01N2014041(硫酸铁): 只有少量脱硫石膏发生转化,生成了半水石膏,但大部分仍未发生转化,主要成分还是二水石膏。

01N2014042 (明矾): 基本与原矿分析结果相同。

4.2.2 多元有机酸类转晶剂(柠檬酸钠)

文献详细说明柠檬酸钠单一做转晶剂时掺量高于 0.04%, 便会使所得产物的结晶水含量趋近于二水石膏结晶水含量,产物的结晶形貌和原矿相比没有明显变化。由于柠檬酸钠掺量较高时会对反应有强烈抑制,所以我按照最佳工艺参数条件下掺量了 10mL0.03%柠檬酸钠。如图 3.14 为产物照片,发现情况非常糟糕,加入柠檬酸钠并没有成功的起到该有的作用,反而抑制了反应的进行。如图 4.2 所示。

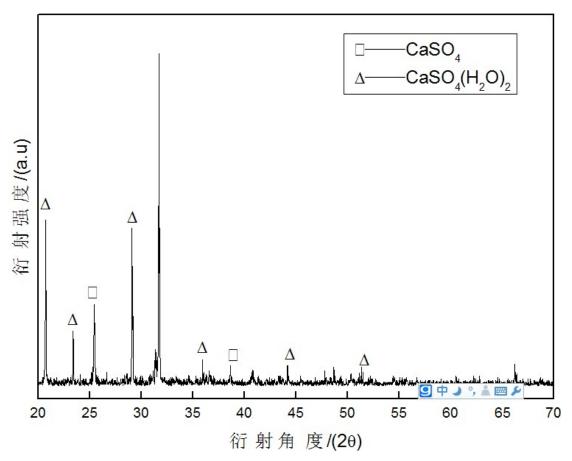


图 4.2 0.03% 柠檬酸钠 XRD 分析

Fig 4.2 The picture of XRD with 0.03% sodium citrate

图 4.2 可以看出没生成半水石膏,但是产生了无水石膏。实验失败。可能是因为转晶剂浓度太大或者量太多导致反应过度,也有可能是干燥时烘箱温度过高。需要进一步深入研究。

4.2.3 大分子类转晶剂 (明胶)

按照最佳工艺参数,我做了组 10mL3%明胶进行掺量研究。如图 3.15 所示,发现反应后效果非常好,结构很均匀,反应也很完全。如图 4.3 为 3%明胶 XRD 检测图。

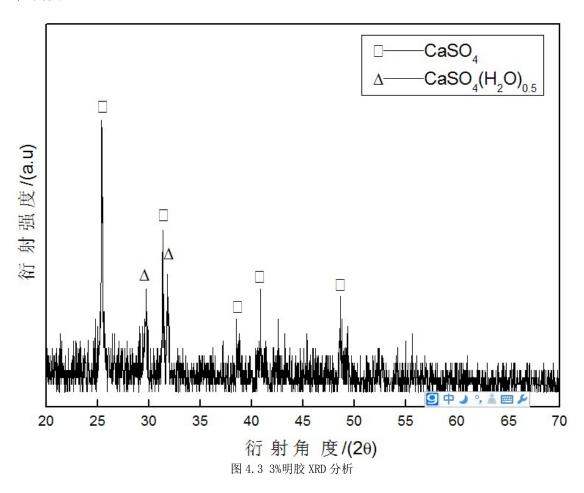


Fig4.3 The Test of 3% gelatin by XRD

图 4.3 所知,脱硫石膏转化成部分半水石膏和多数无水石膏。可能仍与转晶剂浓度或者量有关,也极有可能与实验时操作不当有关。需要进一步优化转晶剂的研究与操作手法。

4.3 复合转晶剂对晶形生长影响的分析与讨论

4.3.1 柠檬酸钠和硫酸铝复合

按照最佳工艺参数条件,取了 0.02% 柠檬酸钠和 3% 硫酸铝各 5mL 进行掺量实验,如图 3.16 所示发现反应效果很理想,表面非常均匀平整,呈一整块块状,无断裂无颗粒,反应过程相当充分。图 4.4 为 XRD 检测照片。

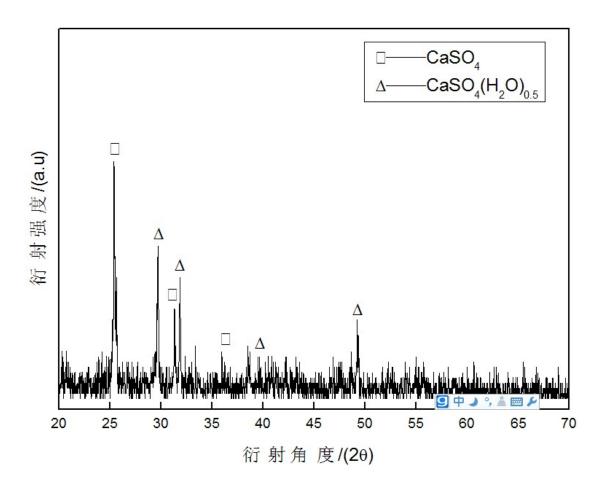


图 4.4 复合转晶剂 XRD 检测照片

Fig4.4 The test of recombinant crystal modifiery by XRD

图 4.4 显示脱硫石膏生成了大部分半水石膏和部分无水石膏,生成无水石膏可能是因为加入不稳定的柠檬酸钠造成,可能减低柠檬酸钠的浓度和用量造成的结果会更好。有待进一步的深入研究探讨。

4.3.2 硫酸铁与明胶的复合

按照最佳工艺参数条件,取了3%硫酸铁和3%明胶各5mL进行掺量实验,如图3.17为实验后产物照片。发现样品部分呈块状结构,表面有细小颗粒未能反应完全,反应过程还算充分。图4.5为此转晶剂XRD分析照片。

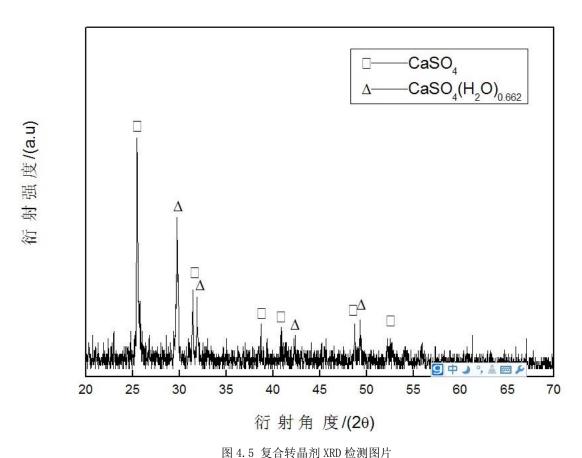


图 4.5 夏日秋明的 AND 極侧图片 Fig4.5 The test of recombinant crystal modifiery by XRD

如图 4.5 所示,3%硫酸铁和3%明胶掺量脱硫石膏实验后没完全得到半水石膏,证明转晶剂的种类、浓度、加入量种种原因导致未能完全准确的脱去3/2的结晶水。还应当需要更多的时间研究各单一转晶剂、复合转晶剂浓度对晶形生长的影响。

4.3.3 明矾与明胶的复合

按照最佳工艺参数条件,取 3%明矾和 3%明胶各 5mL 进行掺量实验,图 3.18 为实验后产物,照片可知,此类复合转晶剂反应后,有许多细小颗粒和部分结块区域,颗粒体积很小、质量很轻。图 4.6 为 XRD 分析照片。

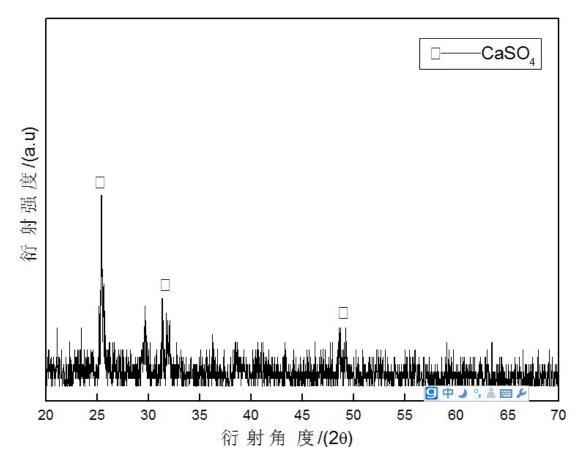


图 4.6 复合转晶剂 XRD 检测分析

Fig 4.6 The test of recombinant crystal modifiery by XRD

图 4.6 所示脱硫石膏并未转化成半水石膏,而是生成无水石膏。证明明矾与明胶不适合做复合转晶剂参加反应。

5. 结 论

本实验主要研究了脱硫石膏在一定的工艺参数条件下加入硫酸铝、硫酸铁、明矾、柠檬酸钠、明胶等单一转晶剂或多个混合的复合转晶剂经水热反应脱水生成 α-半水石膏。其中不同工艺参数和不同转晶剂对脱硫石膏晶形生长都有着不同的效果。从而得到以下结论为:

- ① 本实验得到最佳工艺条件参数为: 盐溶液浓度为 15%、浆料浓度 20%、pH=5 反应温度 100℃、反应时间为 4 小时。
- ② 高价盐与多元有机酸转晶剂复合作转晶剂时,3%硫酸铝与0.2%柠檬酸钠复合时可获得最佳半水石膏。
- ③ 转晶剂主要是通过改变石膏晶体各晶面上相对生长速率,改变 α-半水石膏 晶形。

6. 经济分析

根据各种原料的市场价格,我们可以对实验优选出的适合生产工艺的最佳方 案的成本价格、销售价格及其利润率作一个估算。

6.1 单位样品的原材料成本核算

按最佳工艺参数条件与最佳转晶剂,估计成本可以得出以下数据表:

原料	自来水	脱硫石膏	浓盐酸	氯化钠	硫酸铝	柠檬酸钠
单价	1.7	50	1150	120	1100	9800

按以上价格每吨成本为=0.6789×1.7+0.2×50+0.001×120+0.001×1100+0.0001×9800=13.35元。反应后排出总量 80%水,实际价格应该为 13.35×5=66.75元/吨

6.2 其他费用

假设每吨原料运费为 100 元,则 $(0.2+0.001+0.001+0.0001) \times 5=1.01$ 吨,因此运费为 $100 \times 1.01=101$ 元。

搅拌机搅拌 10 分钟, 功率 3KW 搅拌机耗电 1.8 度, 电费为 1.8 元。

烘箱 100℃持续 4 小时,采用直径为 1300mm、深度为 5500mm、功率为 300KW、最高温度为 1000℃的井式加热炉,耗电为: $4\times50=200$ 度。需要 50℃低温干燥 24 小时,耗电 $24\times15=360$ 度。电费算平均 1 元一度,则耗电费 560 元。

总计人工费算 100。

6.3 税收与利润

假设税率为 10%, 经调查市场高强石膏最低价 5000 元每吨, 而每吨的成本为: 66.75(原料成本)+101(运输费)+561.8(电费)+100(工人费)=829.55元

每吨高强石膏利润为: 5000×(1-10%)-829.55=3670.45 利润本钱比: 3670/830=4.4 超过 400%的利润,非常适合开发利用。

7. 致谢

本文是在石棋教授悉心指导下完成的。首先感谢导师对我学业的指导和教 诲,对我生活的关怀和帮助。导师严谨的治学态度、渊博的学识和无私的奉献精 神使我深受启迪,在此向石棋导师致以最诚挚的感谢和深深的敬意。

感谢黎邦城学长在学习和生活中给予的帮助和支持。

感谢吴建同学能和我一同完成实验,减轻了实验压力。

感谢我的家人对我学业的支持和无私的爱,在此祝愿他们身体健康。

向所有关心、支持和帮助我的老师、同学、同事和朋友表达深深的谢意。 同时也感谢在百忙之中评阅论文和参加答辩的各位专家、教授!

8. 参考文献

- [1] 黄孙恺, 俞新浩. 用烟气脱硫石膏制备建筑石膏的工艺技术 [J]. 新型建筑材料,2005(1):27-45.
- [2] 陈云嫩, 王海宁. 烟气脱硫石膏的利用新途径[J]. 矿业安全与环保, 2002, 29(3):34-35.
- [3] 储益萍, 王国平, 钱华, 戴海夏, 景起国, 耿春女, 刘利, 邬坚平. 浅析脱硫石膏综合利用的技术可行性[J]. 环境科学与技术, 2008(6):86-118.
- [4] 王志 , 邹爱红 , 李国忠 , 岳文海 . 高强石膏材料研究最新进展 [J]. 新型建筑材料 ,1999(9):47-48.
- [5] 陈燕,岳文海,董若兰.石膏建筑材料.北京:中国建材工业出版社,2003.
- [6] 段庆奎,董文亮,王惠琴,王立明. a 型超高强石膏(K型石膏)研究与开发[J].非金属矿,2001 (32):6-27.
- [7] 王超勇, 陶鲜. α-半水石膏生产工艺研究及应用[J]. 非金属矿, 2001(5):34-35.
- [8] 陈志山. α-型半水石膏的生产工艺[J]. 非金属矿, 1995(1):23-25.
- [9] 岳文海 , 王志 . α 半水石膏晶形转化剂作用机理的探讨 [J]. 武汉理 工大学学报 ,1996(2):1-4.
- [10] 段珍华,秦鸿根,李岗,唐修仁,闻朝晖.脱硫石膏制备高强 α-半水石膏的晶形改良剂与工艺参数研究[J].新型建筑材料,2008(8):1-4.
- [11] 胥桂萍 , 童仕唐 . 从烟气脱硫残渣中制取 α 半水石膏的研究 [J]. 重庆环境科学 , 2001 (2) : 70-72.
- [12] 胥桂萍. 媒晶剂对制备 α-半水石膏的影响[J]. 能源与环境, 2008(1):23-24.
- [13] 毛树标. 烟气脱硫石膏综合利用分析[D]. 浙江大学: 2005. 52-53.
- [14] 法国石膏工业协会著. 石膏[M]. 中国建筑工业出版社, 1987. 107.
- [15] 山西北方石膏工业有限公司. α-半水石膏连续式生产工艺研究[C]. 第二届全国石膏生产与应用技术交流大会论文集,上海: 2007:70-74.

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文(设计)

题目:	脱硫石膏的资源化利用
\sim \sim	

The resource utilization of Desulfurized gypsum

学 号:	201030451310
姓 名:	金 鑫
所在系:	工程系
专 业:	无机非金属材料科学与工程
指导教师:	石棋老师
完成日期:	2014. 5. 25