

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划 项目结题报告

项目名称：利用电厂脱硫石膏超声制备工业填料硫酸钙晶须

项目编号：201410536013

学生姓名：毛大厦、江志刚、何艳琪、韩颖、许秋霞

所在学校和院系：长沙理工大学化学与生物工程学院

项目实施时间：2014.05--2016.04

指导教师：朱玲

联系电话：15116301926

填表日期：2016-10-19

湖南省教育厅

2011年制

湖南省大学生研究性学习与创新性实验项目计划 结题须知

一、凡经立项的项目都必须结题。项目研究工作完成后，项目负责人须从网上下载并填写《湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目结题报告》，经所在单位签署意见后，报教务处实验室建设与管理科。

二、申请结题时，项目负责人须提供以下材料：

1、《湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目结题报告》一式三份及电子文档；

2、项目研究成果主件（含项目研究报告、论文、专著、软件、其他等）；

3、必要的附件（验证项目成果及成果推广效果、效益的资料）；

4、项目申请书、开题报告、中期报告复印件；

5、以上2~4项以支撑材料的形式装订成册，一式三份；

6、本结题报告书适用于湖南省立项项目。

一、基本情况

项目名称		利用电厂脱硫石膏超声制备工业填料硫酸钙晶须				
立项时间		2014.05		完成时间		2016.04
项目 主要 研究 人员	序号	姓名	学号	专业班级	所在院（系）	项目中的 分工
	1	毛大厦	201267090318	应化 1203 班	化学与生物工程 学院	总负责、方案 设计
	2	江志刚	201267090321	应化 1203 班	化学与生物工程 学院	查阅文献
	3	何艳琪	201267090101	应化 1202 班	化学与生物工程 学院	实验制备
	4	韩颖	201267090102	应化 1201 班	化学与生物工程 学院	分析测试
	5	许秋霞	201267090110	应化 1201 班	化学与生物工程 学院	分析测试

二、研究成果简介

项目研究的目的、意义；研究成果的主要内容、重要观点或对策建议；成果的创新特色、实践意义和社会影响；研究成果和研究方法的特色。限定在 2000 字以内。

一、项目研究的目的、意义

目前，我国每年烟气脱硫产生的脱硫石膏约为 760 万吨，全国堆放的含硫石膏在内的化工副产石膏达 4000 多万吨。然而国内对脱硫石膏的综合利用还刚刚起步，对其应用价值和市场竞争力普遍认识不够，对烟气脱硫石膏的应用研究主要集中在做水泥凝剂、建材、建筑石膏、土壤改性等方面，但存在产品品质不高，价格比较低廉，产品销售受到限制等不足。利用脱硫石膏制备高品质石膏产品以拓展其应用领域，是将脱硫石膏变废为宝的根本途径。硫酸钙晶须具有强度高、韧性好、耐高温、耐腐蚀和电绝缘性好等特点，广泛应用于树脂、橡胶、塑料等行业。本项目以电厂烟气脱硫石膏为原料，采用超声化学法制备硫酸钙晶须，全面分析制备硫酸钙晶须过程中的影响因素，系统研究硫酸钙晶须生长行为，通过改变工艺参数和添加剂的种类实现对硫酸钙晶须生长行为进行控制，为脱硫石膏的高附加值利用提供理论依据。通过本项目的研究，不仅可以扩展脱硫石膏应用领域，而且达到其高附加值利用的目的。

二、研究成果的主要内容、重要观点或对策建议

本项目经过两年的研究，主要取得了如下工作进展：

1、脱硫石膏的基本性能分析，包括化学成分分析、XRD 分析、粒径分布及 SEM 分析；分析结果表明脱硫石膏的化学成分主要是 CaSO_4 ，含量为 85%，结晶水含量为 10.63%，杂质含量较少，约为 3%，杂质成分主要是 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 和 MgO 等，脱硫石膏的粒径在 $6\text{-}50\mu\text{m}$ ，粒径在 $80\mu\text{m}$ 以下的占了 98.23%。

2、材料制备：以火电厂脱硫石膏为原料，通过超声加热和冷却重结晶法成功制备了硫酸钙晶须，详细探讨了硫酸浓度、硫酸用量、超声时间、超声温度、加热方式、降温速率、废酸重复利用等实验变量对产物产率及形貌的影响，得出最佳反应参数如下：将脱硫石膏进行酸洗预处理，硫酸浓度及用量分别为 3.75mol/L、140ml，在 80℃超声 4h 后，将滤液在冰水中冷却结晶可以获得高产且结晶度较好的硫酸钙晶须产品。

2.1 H₂SO₄ 浓度及用量对产物产率的影响

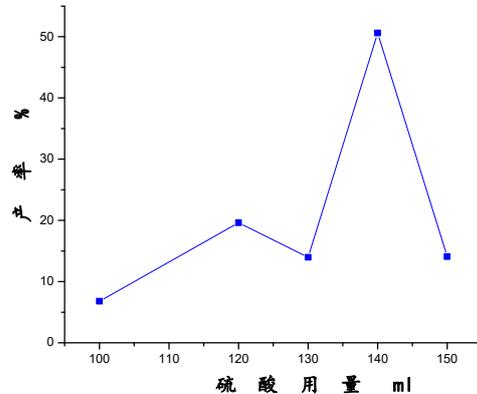
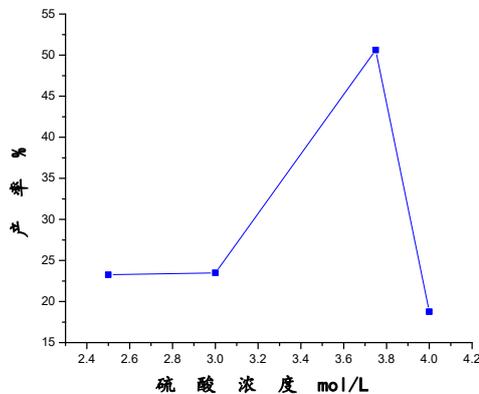


图 2.1 CaSO₄ 晶须产率与 H₂SO₄ 浓度曲线

图 2.2 CaSO₄ 晶须产率与 H₂SO₄ 用量影响图

H₂SO₄ 浓度对硫酸钙晶须的产率有很大影响，H₂SO₄ 浓度过大或过小对产物的产率均不利。在本体系中，最佳 H₂SO₄ 浓度为 3.6mol/L-3.8mol/L。硫酸钙晶须的产率随着硫酸的用量先增大后减小，最佳用量为 140mL。

2.2 超声温度及水浴温度对产率的影响

在超声加热的条件下，硫酸钙晶须的产率是随超声温度的升高而升高。在水浴加热的条件下，硫酸钙晶须的产率在 70~80℃出现峰值，结合超声加热法制备硫酸钙晶须的结论可知，在温度为 70~80℃时，可以制得高产率硫酸钙晶须。

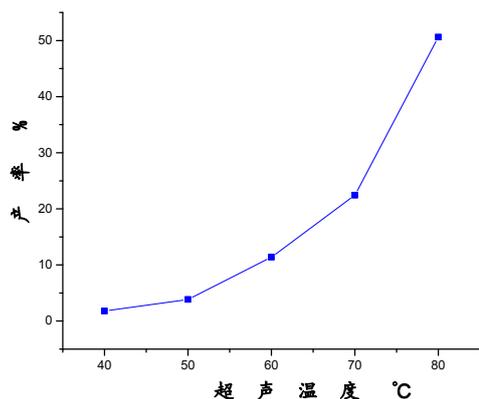


图 2.3 产率与超声温度的影响图

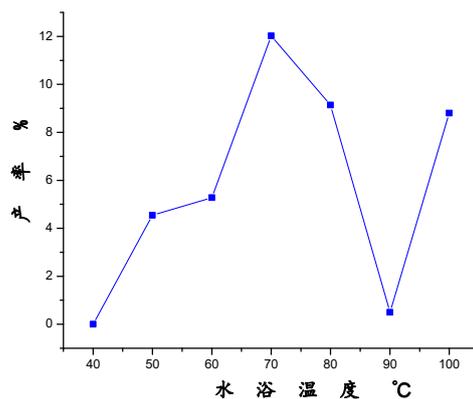


图 2.4 产率与水浴温度的影响图

2.3 超声时间及降温方式对产率的影响

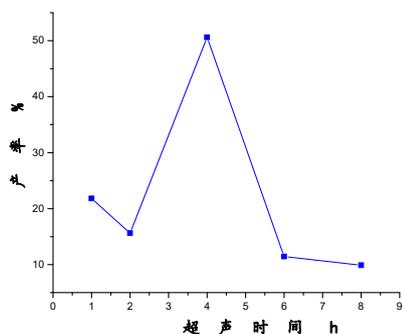


图 2.5 产率与超声时间的影响图

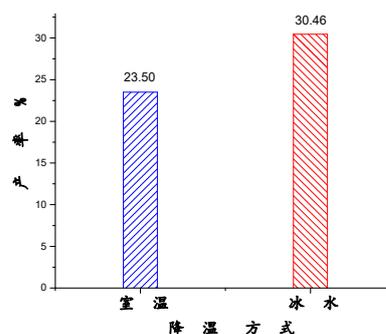


图 2.6 产率与降温方式的影响图

硫酸钙晶须的产率在超声时间为 3.5~4.5 之间出现峰值，最佳反应时间为 4h。冰水降温的方式明显可以比室温下结晶获得更高的硫酸钙晶须的产率。

2.4 媒晶剂及废酸对产率的影响

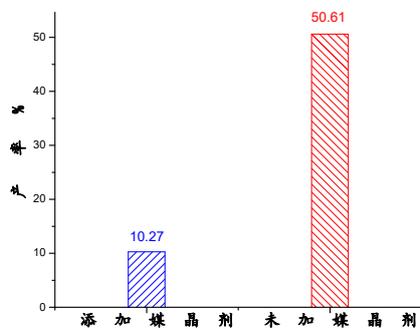


图 2.1 媒晶剂对产率的影响

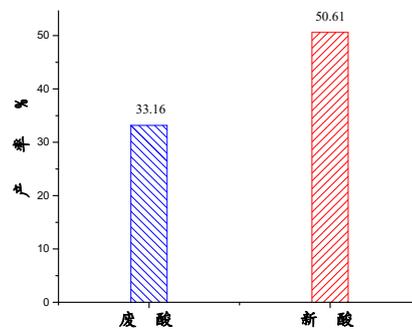


图 2.1 废酸对产率的影响

添加了媒晶剂的样品产率并没有升高，甚至还要比未添加媒晶剂的样品产率低很多。由一次废酸所制得的硫酸钙晶须与新制的硫酸溶液所制得的硫酸钙晶须的产率并没有极大差距，因此，本体系所使用的硫酸溶液可以重复使用。

3) 材料表征：采用 XRD 技术研究合成产物的相结构，SEM 分析产物形貌及尺寸。

3.1 扫描电镜分析 (SEM)

3.1.1 电厂脱硫石膏及产物 SEM 图

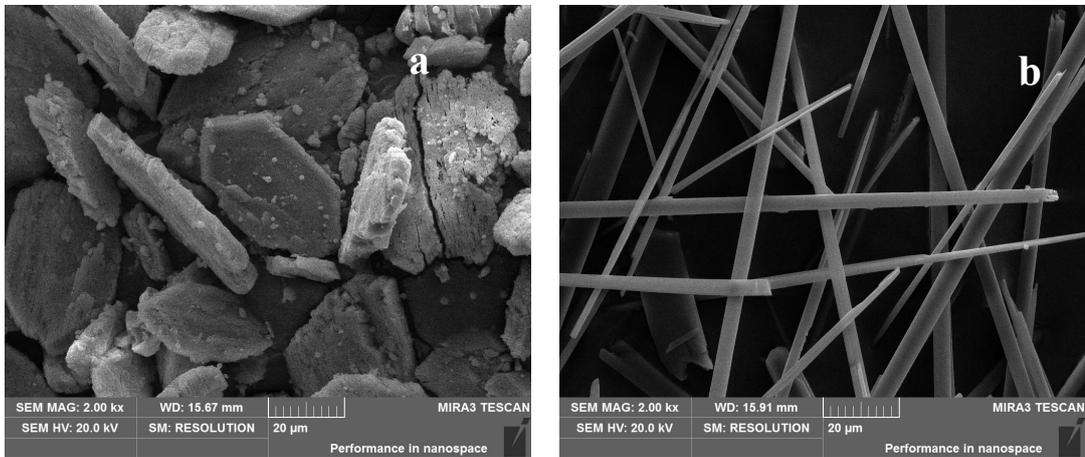


图 3.1 电厂脱硫石膏 (a) 与产物(b)SEM 图谱

图 3.1(a)显示电厂脱硫石膏呈不规则的片状，直径在 20-40 μm 。图 3.1(b)是以硫酸浓度为 3.0mol/L 所制得的硫酸钙晶须的 SEM 图，由图可以清楚地观察到以超声法制备的样品形貌为一维晶须，长度均一，且晶须表面非常光滑，长比约为 50。

3.1.2 硫酸浓度对产物长径比的影响

由图 3.2 可以看出，本体系制得的硫酸钙晶须表面光滑，结晶度较好。低浓度硫酸制得的晶须产品长径比更大且末端更光滑。样品 S₁、S₂、S₄ 的长径比分别为 55.56, 33.33, 35.71。

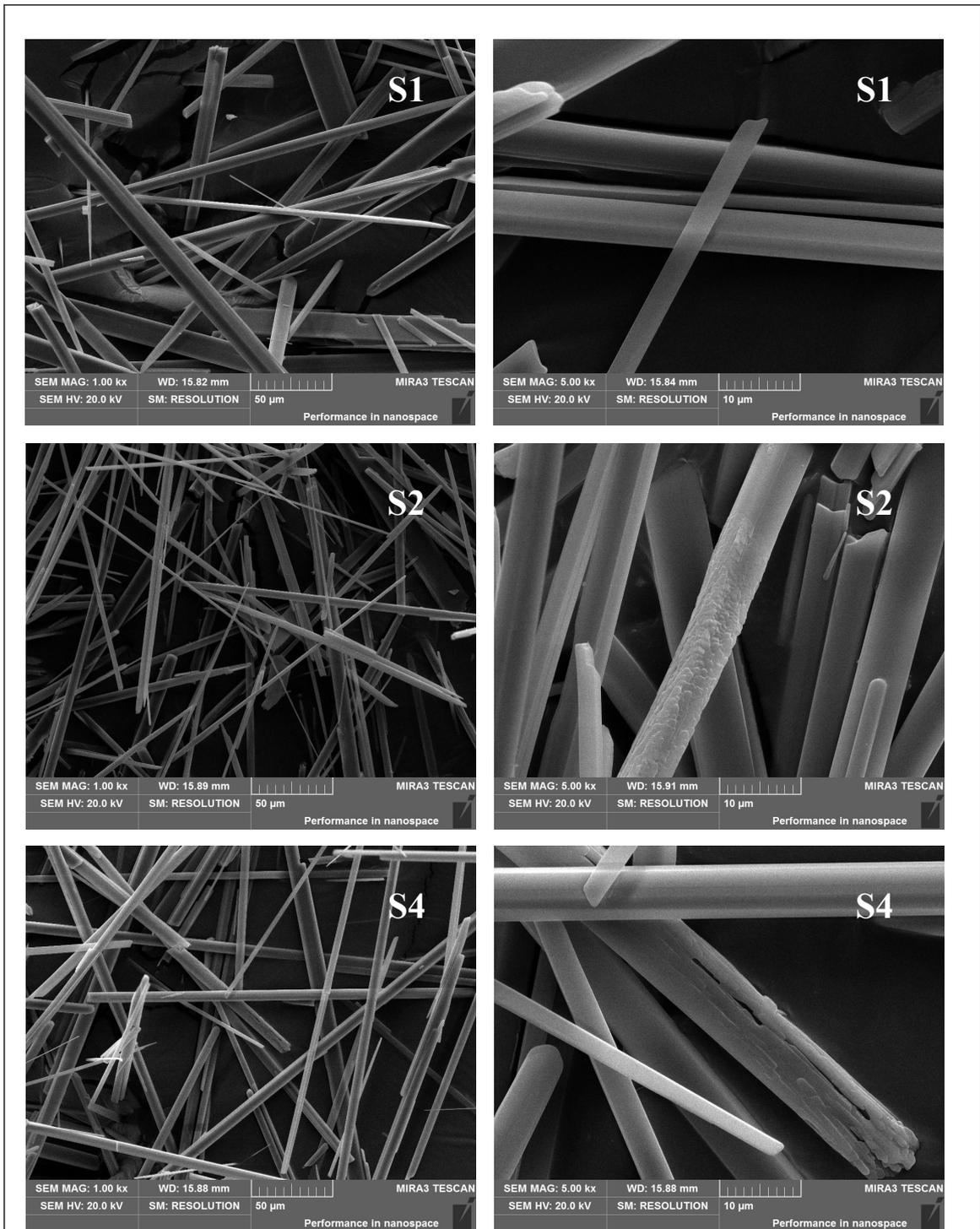


图 3.2 不同硫酸浓度晶须 SEM 图谱 S₁:2.5mol/L, S₂:3.0mol/L, S₄:4.0mol/L

3.1.3 超声时间对产物长径比的影响

超声时间较长的晶须产品比超声时间较短的晶须产品长径比更大，表面更光滑无裂纹，且结晶度更好。经测量得超声 1h 的产品的长径比为 31.80，超声时间

为 4h 的产品长径比达到 35.71。

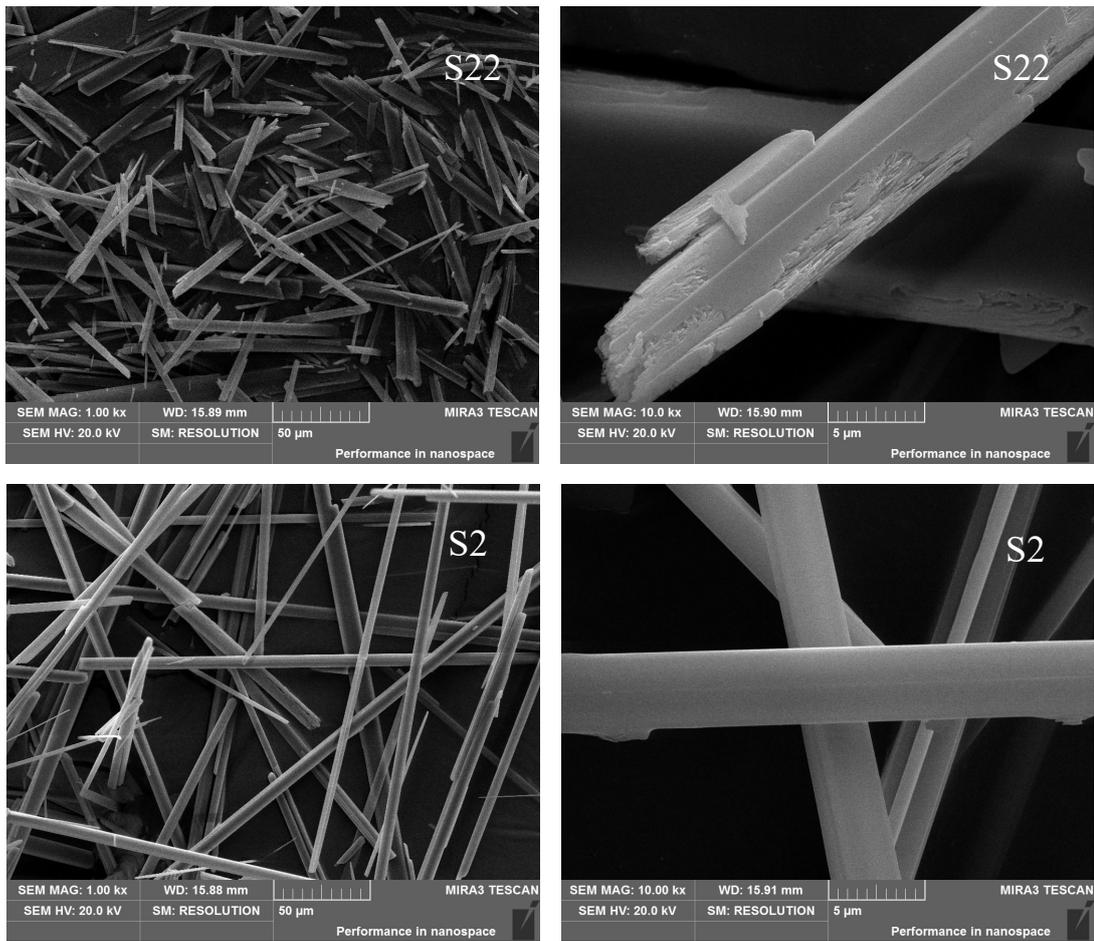


图 3.3 不同超声时间晶须 SEM 图谱 S₂₂:1h, S₂:4h

3.1.4 硫酸用量对产物长径比的影响

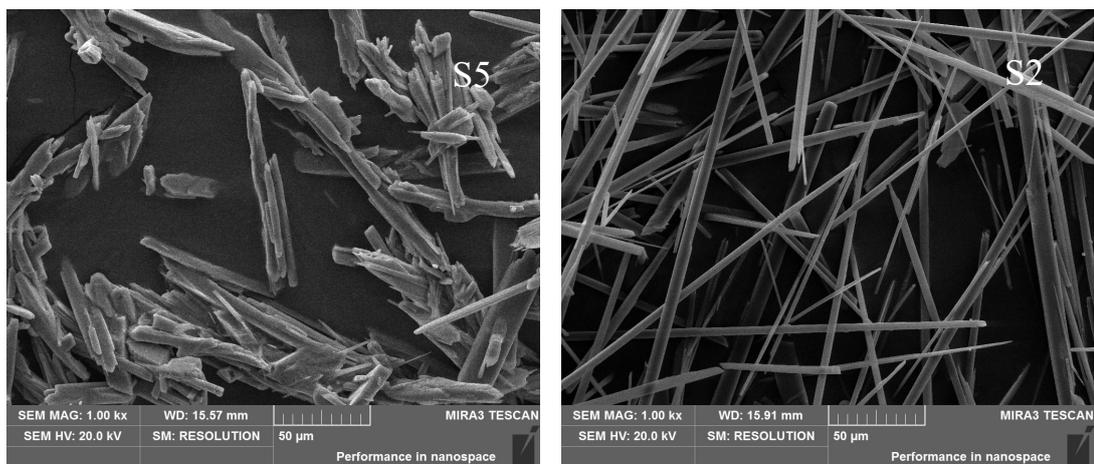


图 3.4 不同硫酸用量晶须产品 SEM 谱图 S₅:100ml、S₂:140ml

当硫酸用量较低时，溶液过饱和度较高。当溶液过饱和度较高时，溶液中部分未溶解的二水硫酸钙在降温过程中充当了晶种，使得溶液中二次成核作用明显，降低了晶体的生长速率但提高了成核率，使得产品表面粗糙且有裂纹。

3.2 X-射线衍射分析 (XRD)

图 3.5、图 3.6 分别为样品 S(a)、S₅(b)、S₃(c)、S₂(d)、S₄(e)、S₁(f) 的 XRD 图谱。其制备条件列于表 3-1。

表 3-1 样品制作条件

样品	硫酸浓度 /mol/L	硫酸用量 /ml	超声温度 /°C	超声时间 /h	降温方式	产率 /%
S(a)	3.75mol/L 一次废酸	200	80	7.5	室温	33.16
S ₅ (b)	3.75	100	80	4	室温	6.80
S ₃ (c)	3.75	140	80	1	室温	21.83
S ₂ (d)	3.00	140	80	4	室温	23.50
S ₄ (e)	4.00	140	80	4	室温	18.76
S ₁ (f)	2.50	140	80	4	室温	23.25

本体系所得产品均属于单斜晶系顺式 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶须 (PDF#33-0311)。XRD 衍射峰十分尖锐，说明产品结晶度高。在 XRD 图谱中并未出现杂峰，说明样品纯度高。由废酸所制得的产品 (a) 结晶度较好，说明实验中的硫酸是可以重复利用的，为硫酸的可重复利用提供了新的思路。

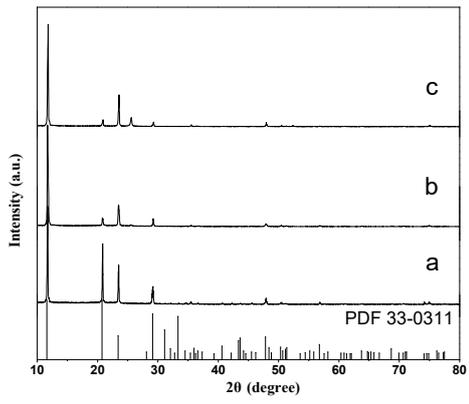


图 3.5 样品 S(a)、S₅(b)、S₃(c) XRD 图谱

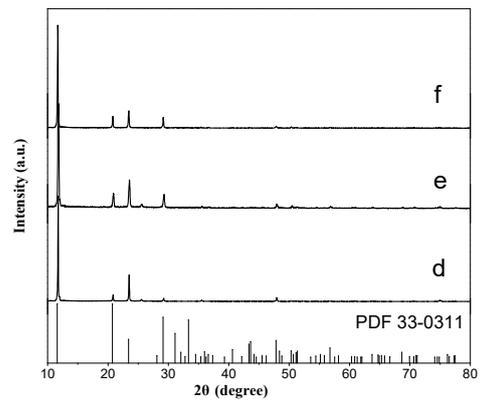


图 3.6 样品 S₂(d)、S₄(e)、S₁(f) XRD 图谱

三、项目研究总结报告

预定计划执行情况,项目研究和实践情况,研究工作中取得的主要成绩和收获,研究工作有哪些不足,有哪些问题尚需深入研究,研究工作中的困难、问题和建议。(字数不限,可加页面)

3.1 预定计划执行情况,项目研究和实践情况

(1) 2014.05—2014.09,对烟气脱硫石膏进行成分分析及预处理;

采用 GB/T5484——2000《石膏化学分析方法》标准分析了脱硫石膏的化学成分,并对原材料进行了 XRD、粒径分布、SEM、DSC/TG 曲线等分析,获得了脱硫石膏的组分及杂质情况。

(2) 2014.10—2015.06,超声法制备硫酸钙晶须工艺设计,寻找最佳合成条件;

在充分文献调研的基础上,制定了周密的工艺流程设计及详细的实验步骤和明确的分工,确定了采用超声波加热和降温重结晶法制备硫酸钙晶须的方法。

(3) 2015.07—2015.10,产品表征及硫酸钙晶须表面改性;

以火电厂脱硫石膏为原料,采用超声加热和降温重结晶法制备 CSW,考察了硫酸浓度、硫酸用量、温度、超声时间、降温速率等条件对硫酸钙晶须的产率及生长特性的影响。结果表明:原料经酸洗预处理后,在 3.75mol/L 硫酸浓度,用量 140ml, 80°C 超声 4h 的条件下,将滤液在冰水中冷却结晶可获得高产且长径比在 30~50 的 CSW,大部分表面光滑实心,呈晶须状;反应中所用硫酸溶液介质可重复利用。

(4) 2015.11—2016.04,完善实验数据,撰写论文,圆满结题。

本项目通过两年的实施,已完成项目计划内容和目标,课题组成员得到了

切实的科研素养及科学思维的锻炼，取得了理想的实验结果。

3.2 研究工作中取得的主要成绩和收获

①发表论文 1 篇：

“以磷石膏为原料制备纳米碳酸钙”，朱玲，毛大厦，范文娟，甘霞云，何艳琪，韩颖，许秋霞，江志刚，广州化工，44(12)(2016)55-57.

②湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛奖 2 项：

1) “电厂脱硫石膏超声制备硫酸钙晶须”，邵春燕、范文娟、甘霞云、金敏、段薇、邓发雄，2015 年度第七届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛特等奖。

2) “以磷石膏为原料制备纳米碳酸钙的工艺研究”，毛大厦、江志刚、范文娟、范存岩、何艳琪，2014 年度第六届湖南省大学生课外化学化工创新作品竞赛一等奖；

四、经费使用情况

经费合计 20000 元，其中，学校配套资助 10000 元，学院（所）配套资助 0.0 元，其他经费 10000 元。

经费支出情况：

论文：2000 元

实验试剂及测试费：14000 元

劳务费用：2000 元

专家咨询费：1000 元

自制设备和装置：1000 元

费用总额：20000 元

五、指导教师及学院（系）审核意见

项目指导教师对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等。

项目组成员在本次项目实施过程中，从资料查阅、方案设计、实验准备及实验操作等方面都得到了切实的锻炼，培养了良好的科研素养，勤于思考，积极主动，勇于创新，动手能力得到明显提高，并通过本项目的研究，加深了对本专业的了解，培养了对科研的兴趣。

项目组成员以火电厂脱硫石膏为原料，通过超声加热和冷却重结晶法成功制备了硫酸钙晶须，详细探讨了硫酸浓度、硫酸用量、超声时间、超声温度、加热方式、降温速率等实验变量对产物产率及形貌的影响，得出最佳反应参数。本方法具有反应条件温和、成本低廉、操作流程短且简单易控制的优点，有望应用于工业化生产。

负责人签章：

年 月 日

项目主持人所在学院（系）对结题的意见，包括对项目研究工作和研究成果的评价等

该项目以火电厂脱硫石膏为原料，采用超声加热和降温重结晶法制备硫酸钙晶须。反应条件温和、成本低廉、操作流程短且简单易控制的优点，实现了脱硫石膏的高附加值利用，既可以减少天然石膏资源的开采量，又可以保护环境，节能减排，符合我国可持续发展战略要求。

负责人签章：

年 月 日

六、学校结题审核意见

学校对项目研究的任务、目标、方法和研究成果水平等进行评价，是否结题。

年 月 日