◆减污降碳协同与资源全元素高效利用◆

# 含盐废稀硫酸制备高纯白石膏技术研究

赵　彤，傅　英，薛河南，马　航，万邦隆，姚文金，魏　兴，代金凤

（云南云天化股份有限公司研究院，云南 昆明　650228）

［摘　要］以湿法磷酸萃取净化过程产生的废稀硫酸为原料，以石灰乳为钙源，制备一种高纯度白石膏。研究$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比、pH对硫酸根转化率、石膏纯度及白度的影响，以及$SO_4^{2-}$初始浓度、加料方式、晶形调节剂对石膏晶形的影响。确定的优化条件为：$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比为0.74，对应的反应终点pH约1.74；废硫酸稀释倍数为2；加料方式为废硫酸与石灰乳同时缓慢加入，同时添加0.5%的晶形调节剂对晶形进行改善。在此条件下制得的二水石膏中来自废硫酸的杂质总质量分数（以$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、MgO、$P_2O_5$计）约0.56%，石膏中$CaSO_4\cdot2H_2O$质量分数约99.92%，石膏结晶度约90.6%，白度约93%。该工艺有效控制了铁、铝、镁、磷等杂质在石膏中的共沉淀，并通过晶体形貌调控获得了厚度适宜、易于脱水的板状晶体，为同类含盐废硫酸的低成本资源化处理提供了技术支撑。

［关键词］废硫酸；资源化利用；二水石膏；高纯度；白度；晶体形貌调控；工艺优化

［中图分类号］TQ125.1+4；X781.3　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2026）01-0086-08

## Research on preparation of high-purity white gypsum from a waste dilute sulfuric acid containing sulfate

ZHAO Tong, FU Ying, XUE Henan, MA Hang, WAN Banglong, YAO Wenjin, WEI Xing, DAI Jinfeng

(*Research Institute of Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming* 650228, *China*)

**Abstract**: The waste dilute sulfuric acid generated during the extraction and purification process of wet-process phosphoric acid is used as the raw material, with lime milk serving as the calcium source, to produce high-purity white gypsum. The effects of molar ratio of calcium hydroxide to sulfate, pH value on sulfate conversion rate, gypsum purity and whiteness, as well as the effects of the initial $SO_4^{2-}$ concentration, feeding method, and crystal morphology modifier on crystal morphology are investigated. The optimized conditions are determined as follows: The molar ratio of $Ca(OH)_2$ to $SO_4^{2-}$ is at 0.74, corresponding to a reaction endpoint pH of approximately 1.74; The waste acid dilution factor is 2; The feeding method involves the simultaneous slow addition of waste acid and lime milk, along with the addition of 0.5% crystal morphology modifier to improve crystal morphology. Under these conditions, the total impurity content (calculated as $Fe_2O_3$, $Al_2O_3$, MgO, and $P_2O_5$) derived from the waste sulfuric acid in the dihydrate gypsum is approximately 0.56%, the $CaSO_4\cdot2H_2O$ content in the gypsum is about 99.92%, the gypsum crystallinity is approximately 90.6%, and the whiteness is about 93%. This process can effectively control the coprecipitation of impurities such as iron, aluminum, magnesium and phosphorus in the gypsum and achieve plate-like crystals with appropriate thickness and ease of dehydration through crystal morphology regulation, providing technical support for the low-cost resource utilization of similar saline waste acids.

**Key words**: waste sulfuric acid; resource utilization; dihydrate gypsum; high purity; whiteness; crystal morphology regulation; process optimization

## 0　引言

硫酸被誉为“化学工业之母”，广泛应用于石油、化工、冶金、矿物加工等行业。据国家统计局公开数据，2024年国内硫酸产量（折$w(H_2SO_4)$100%）10 369.9万t，同比增长6.9%[1]。随着各行各业对硫酸的需求与消耗不断增加，相应的废硫酸产生量也随之增加，经不完全统计，我国每年废硫酸产生量达1亿t以上[2]。我国工业废硫酸来源广泛、行业分散、组成及浓度各异[3]，目前废硫酸常见的处理方法有蒸发浓缩[4]、裂解再生[5]、中

收稿日期：2025-08-06

作者简介：赵　彤（1989—　），男，白族，云南大理人，化工工程师，主要从事湿法磷酸净化、废酸资源化利用研究工作。

和处理[6]、生产化工产品[7]、膜分离[8]、萃取[9]等[10-12]。中和处理及生产化工产品方法由于能耗较低、工艺流程简单、反应条件相对温和等优点而得到广泛关注。

罗亚等[13]研究了沉淀剂种类、加料速率、反应温度、搅拌转速、助剂等因素对硫酸钙晶体粒径、形貌及石膏水含量的影响，并对操作条件进行了优化。结果表明，低温、慢速加入$CaCO_3$沉淀剂，避免硫酸钙晶体爆发式成核是降低石膏水含量的关键，加入十二烷基硫酸钠(SDS)助剂可调控石膏形貌、促进晶体生长，进一步提高石膏的过滤性能。

张彦锋等[14]采用石灰石–石膏法脱硫装置处理废稀硫酸，研究了石灰石浆液和废稀硫酸的不同投加顺序以及不同反应晶种对所得石膏晶粒形态和抽滤物水含量的影响，在优化条件下，抽滤物$w(H_2O)$可降低至13.2%。生产应用试验结果表明，该工艺对现有脱硫系统无明显影响，石膏产物一并处理，且为脱硫系统提供了补充水，经济效益和环境效益显著。

吴迪等[15]采用硫酸溶液和碳酸钙制备二水石膏，研究了转晶剂和硫酸浓度对二水石膏形貌、颗粒大小和游离水含量的影响规律。在优化条件下，制得的二水石膏形貌呈菱形薄板状，$d_{50}$为24～36 μm，石膏游离水质量分数为18.9%～28.0%。采用此二水石膏制备的建筑石膏2 h抗压强度可达到5.0 MPa，2 h抗折强度达到2.5 MPa。

本研究以云南某湿法磷酸萃取净化装置产出的含盐废稀硫酸为处理对象，以石灰乳为钙源，将废稀硫酸中溶解的$SO_4^{2-}$转化为高纯度白石膏，从而实现其资源化利用。实验研究了$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比及反应终点pH对$SO_4^{2-}$转化率、石膏杂质含量、石膏白度的影响，同时通过废硫酸浓度调节、加料方式优化、添加晶形调节剂等方式，对石膏晶形进行了优化，最终形成优化的工艺技术方案，为含盐废稀硫酸的资源化利用提供参考。

## 1　实验方法

### 1.1　实验原料

实验所用石灰乳采用工业级生石灰配制，石灰乳料浆质量分数5%，中位粒径约10 μm。实验所用含盐废稀硫酸取自云南某湿法磷酸萃取净化中试装置，该废硫酸中$SO_4^{2-}$质量分数约10%，主要杂质成分为铁、铝、镁的硫酸盐，以及少量的磷酸盐，样品分析指标如表1所示。

由表1可知，废稀硫酸中$w(SO_4^{2-})$ 10.20%，主要以游离酸和硫酸盐两种形式存在，根据化学计量，以游离酸形式存在的$SO_4^{2-}$质量分数约7.55%，以溶解硫酸盐形式存在的$SO_4^{2-}$质量分数约2.65%，即废稀硫酸中约74%的硫酸根以游离酸形式存在。

**表1　含盐废稀硫酸指标分析结果**

**Table 1　Analysis results of sulfate-containing waste dilute sulfuric acid**　%

| $w(MgO)$ | $w(Fe_2O_3)$ | $w(CaO)$ | $w(Al_2O_3)$ | $w(SO_4^{2-})$ | $w(P_2O_5)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.331 4 | 0.959 6 | 0.042 1 | 0.225 1 | 10.200 0 | 1.136 7 |

### 1.2　实验仪器

电子天平（±0.001 g）；水浴锅（40～80 ℃）；电动变频搅拌器（0～1 000 r/min）；蠕动泵（转速0.1～100.0 r/min）；水环真空抽滤机（真空度0～0.09 MPa）；1 000 mL抽滤瓶；布氏漏斗；1 000 mL烧杯；电子计时器；烘箱（40～120 ℃）。

### 1.3　实验方法

实验以含盐废稀硫酸为处理对象，以石灰乳为钙源，使废硫酸中溶解的$SO_4^{2-}$与$Ca(OH)_2$反应生成二水石膏，主要的化学反应如式(1)所示。

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O。 \quad (1)$$

石灰乳与废硫酸的反应在1 000 mL烧杯内进行，单次实验废硫酸处理量为200 g；石灰乳料浆由蠕动泵缓慢滴加至反应器中，为避免蠕动泵软管堵塞，石灰乳料浆质量分数为5%，蠕动泵转速3 r/min；烧杯内反应温度由水浴锅维持，反应温度为60 ℃；反应在搅拌条件下进行，搅拌转速为200 r/min，反应时间为1 h。考察$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比、反应终点pH对废硫酸中$SO_4^{2-}$转化率及石膏纯度的影响，以及$SO_4^{2-}$初始浓度、加料方式、加入晶形调节剂（氯化钙）对石膏晶形的影响。

### 1.4　分析方法

废硫酸及石膏中$SO_4^{2-}$含量采用重量法进行检测，参考标准GB/T 13025.8—2012《制盐工业通用试验方法 硫酸根的测定》；废硫酸及石膏中铁、铝、镁等杂质离子含量采用电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）测定，参考标准GB/T 30902—2014《无机化工产品　杂质元素的测定电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-OES）》；石膏中CaO含量采用EDTA滴定法进行测定，参考标准GB/T 5484—2024《石膏化学分析方法》；石膏中附着水、二水硫酸钙、水溶性五氧化二磷、水溶性氟离子、水溶性氧化镁、水溶性氧化钠、氯离子的检测参照GB/T 23456—2018《磷石膏》进行分析。

## 2 实验结果

### 2.1 $Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比对反应体系 pH 的影响

含盐废稀硫酸与$Ca(OH)_2$反应体系 pH 对反应程度评估及反应终点的识别有重要意义。实验以石灰乳料浆中$Ca(OH)_2$与废硫酸中$SO_4^{2-}$摩尔比为单一变量，在相同反应条件下进行单因素实验，考察摩尔比对反应体系 pH 的影响，实验结果如图 1 所示。

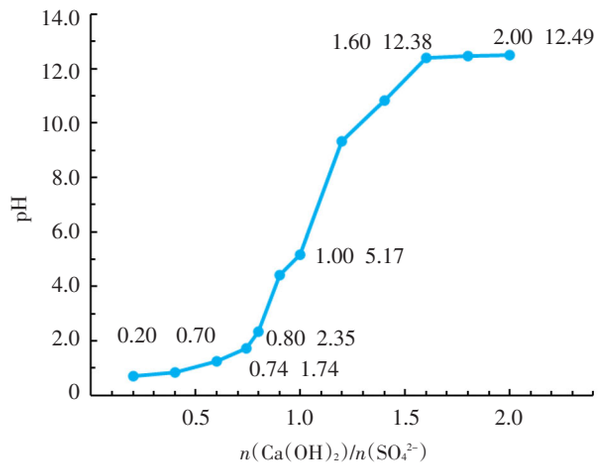



图 1 $Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比对反应体系 pH 的影响

Fig. 1 Influence of molar ratio of calcium hydroxide to sulfate on pH of reaction system

由图 1 可知，随着$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比增加，反应体系 pH 整体呈现出先增加后平稳的趋势，增加过程分为两个阶段。当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})\leqslant 0.74$时，反应体系 pH 增加较为缓慢；大于 0.74 后，反应体系 pH 快速升高，直至$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})>1.6$时，pH 开始趋于平稳，继续增加$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$，对应反应体系 pH 不再升高。

当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$由 0.20 增加至 0.74，对应的 pH 由 0.70 缓慢增加至 1.74，可能是由于在 pH≤2 时，反应体系中游离氢离子浓度相对较高(≥ 0.01 mol/L)，在此条件下缓慢增加$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$，不易引起氢离子含量的数量级变化。

当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$由 0.74 增加至 1.00，对应的 pH 由 1.74 快速增加至 5.17，可能是由于 pH 大于 2 后，反应体系中氢离子浓度相对较低（≤ 0.01 mol/L），而$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比仍然保持等量增加，在此条件下氢离子含量较容易发生数量级变化，进而引起 pH 的快速变化。

继续增加$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比（1.00 ~ 1.60），反应体系 pH 继续随之快速增加，对应的 pH 由 5.17 增加至 12.38。此阶段$Ca(OH)_2$添加量（摩尔数）已超过以游离酸形式存在的$SO_4^{2-}$与以硫酸盐形式存在的$SO_4^{2-}$之和（摩尔数），一方面，过量的$Ca(OH)_2$溶解于水后使得 pH 相应升高，另一方面，过量的$Ca(OH)_2$使得中和反应向正反应方向移动，反应体系形成新的平衡后 pH 相应升高。摩尔比为 1.6 时，对应的反应体系 pH 为 12.38，与石灰乳料浆 pH（12.56）接近，继续增加摩尔比，体系 pH 基本不再增加（12.38 ~ 12.49），说明此时体系中氢离子含量已足够低，进一步增加$Ca(OH)_2$比例对反应体系 pH 已无明显影响。

### 2.2 $Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比对硫酸根转化率的影响

为考察反应体系中$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比对含盐废稀硫酸中$SO_4^{2-}$转化率的影响，对不同摩尔比反应条件下所得滤液$SO_4^{2-}$含量进行了检测，并计算硫酸根转化率，实验结果如图 2 所示。

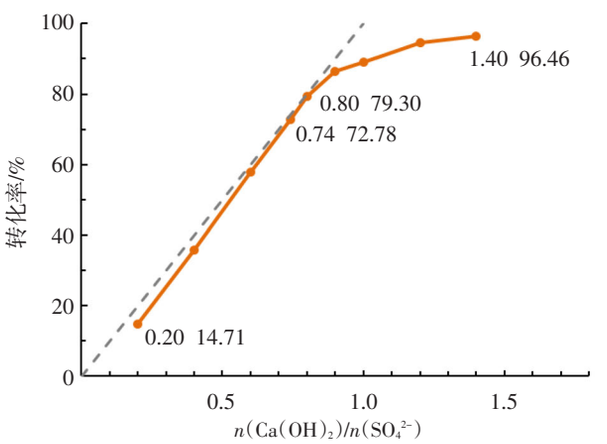



图 2 $Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比对硫酸根转化率的影响

Fig. 2 Influence of molar ratio of calcium hydroxide to sulfate on conversion rate of sulfate

由图 2 可知，随着$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比增加，反应体系中硫酸根转化率整体呈现出先线性增长后趋于平稳的趋势。当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})\leqslant 0.80$时，硫酸根转化率随摩尔比的增加呈现出线性增加的趋势，当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$为 0.74 及 0.80 时，对应的硫酸根转化率分别为 72.78%、79.30%，与化学计量上的理论值（74%、80%）接近，说明在此条件下$Ca(OH)_2$转化较为充分。由图 1 可知，当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$为 0.74 及 0.80 时，反应体系对应的 pH 分别为 1.74、2.35，均未达到中性，说明在此条件下有少量以硫酸盐形式存在的硫酸根参与了反应，使得以硫酸形式存在的硫酸根有一定剩余，最终使反应体系呈酸性。

当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$小于 0.74 时，硫酸根转

化率略低于理论值，且pH越低，转化率与理论值偏离越明显，可能是由于在低pH条件下硫酸钙溶解度有微量升高，少量硫酸钙溶解于液相而引起石膏中硫酸根转化率偏低。

当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$大于0.80后，硫酸根转化率开始低于理论值，随着摩尔比继续增加，硫酸根转化率与理论值进一步偏离，说明在$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$大于0.80后，$Ca(OH)_2$与硫酸根反应难度开始增加，反应体系中开始存在过量的$Ca(OH)_2$，这可能是由于体系中$H^+$及$SO_4^{2-}$含量不断降低，使得正反应难度增加引起的。随着$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$继续增加（0.9～1.4），硫酸根转化率由86.51%缓慢增加至96.46%，过程中增加速率逐渐放缓。由此可见，在$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$大于0.8后，硫酸根转化率开始明显低于理论值，此时硫酸根及$Ca(OH)_2$的利用率均受到了一定影响，为提高原材料利用率，避免资源浪费，在实际应用中应控制$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})\leqslant0.80$。

### 2.3　反应终点pH对石膏纯度的影响

为考察反应终点pH对石膏纯度的影响，对石膏中铁、镁、铝、磷含量进行检测，分析反应终点pH对杂质离子分布的影响，实验结果如图3所示。

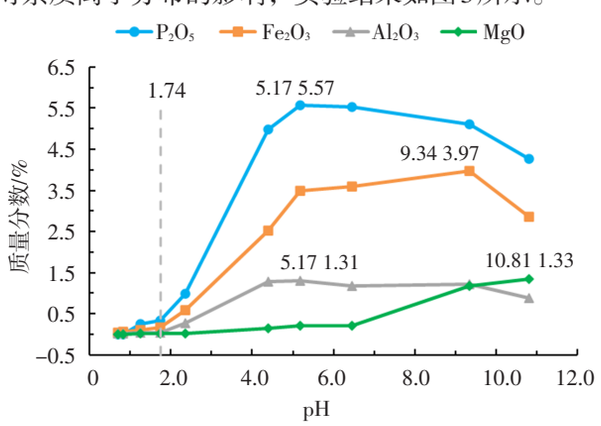



图3　反应终点pH对石膏杂质含量的影响

Fig. 3　Influence of pH on impurities content of gypsum

由图3可知，随着反应终点pH增加，所得石膏中$P_2O_5$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$含量整体呈现出先增加后降低的趋势，MgO含量随pH增加而增加，且杂质含量增加过程分为两个阶段：当pH≤1.74时，$P_2O_5$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、MgO含量均较低且增加相对较慢；当pH＞1.74后，石膏中$P_2O_5$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$含量开始快速增加并达到峰值，其中$P_2O_5$最大含量最高，$Fe_2O_3$最大含量次之，$Al_2O_3$最大含量相对较低。

当pH为5.17时，石膏中$w(P_2O_5)$达到峰值5.57%，与pH为1.74时（$w(P_2O_5)$ 0.34%）相比约增加15倍，此时对应的滤液中$w(P_2O_5)$为0.000 2%，说明废硫酸中$P_2O_5$几乎全部转移到了石膏中。随着pH继续增加，石膏中$P_2O_5$含量随之逐渐降低，主要是由于滤饼中未反应完全的$Ca(OH)_2$占比增加，使得$P_2O_5$含量相应降低。

当pH为5.17时，石膏中$w(Al_2O_3)$达到峰值1.31%，与pH为1.74时（$w(Al_2O_3)$ 0.03%）相比约增加43倍，此时对应的滤液中$w(Al_2O_3)$为0.000 7%，说明废硫酸中$Al_2O_3$几乎全部转移到了石膏中。随着pH继续增加，石膏中$Al_2O_3$含量随之逐渐降低，主要是由于滤饼中未反应完全的$Ca(OH)_2$占比增加，使得$Al_2O_3$含量相应降低。

当pH为9.34时，石膏中$w(Fe_2O_3)$达到峰值3.97%，与pH为1.74时（$w(Fe_2O_3)$ 0.17%）相比增加了约22倍，此时对应的滤液中$w(Fe_2O_3)$为0.000 4%，说明废硫酸中$Fe_2O_3$几乎全部转移到了石膏中。随着pH继续增加，石膏中$Fe_2O_3$含量随之逐渐降低，主要是由于滤饼中未反应完全的$Ca(OH)_2$占比增加，使得$Fe_2O_3$含量相应降低。

当pH为10.81时，石膏中$w(MgO)$达到峰值1.33%，与pH为1.74时（$w(MgO)$ 0.016 1%）相比增加了约82倍，此时对应的滤液中$w(MgO)$为0.000 1%，说明废硫酸中MgO几乎全部转移到了石膏中。

低pH条件下石膏中杂质含量如表2所示。当pH≤1.00时，对应的石膏中$w(P_2O_5)$ 0.001 2%～0.001 4%，$w(Fe_2O_3)$ 0.031 9%～0.066 0%，$w(Al_2O_3)$ 0.008 2%～0.019 2%，$w(MgO)$ 0.002 9%～0.005 5%；当pH为1.00～1.74时，对应的石膏中$w(P_2O_5)$ 0.246 2%～0.335 8%，$w(Fe_2O_3)$ 0.109 3%～0.166 8%，

**表2　低pH条件下石膏中杂质及主成分含量**

**Table 2　Impurities and principal component content of gypsum at low pH**　%

| pH | $w(MgO)$ | $w(Fe_2O_3)$ | $w(CaO)$ | $w(Al_2O_3)$ | $w(SO_4^{2-})$ | $w(P_2O_5)$ | $w$(二水硫酸钙) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.70 | 0.002 9 | 0.031 9 | 32.450 0 | 0.008 2 | 60.310 0 | 0.001 2 | 99.667 9 |
| 0.83 | 0.005 5 | 0.066 0 | 32.050 0 | 0.019 2 | 59.880 0 | 0.001 4 | 98.439 3 |
| 1.25 | 0.013 2 | 0.109 3 | 32.010 0 | 0.027 4 | 59.910 0 | 0.246 2 | 98.316 4 |
| 1.74 | 0.016 1 | 0.166 8 | 31.800 0 | 0.031 4 | 58.880 0 | 0.335 8 | 97.671 4 |

$w(Al_2O_3)$ 0.027 4% ~ 0.031 4%，$w$(MgO) 0.013 2% ~ 0.016 1%。由此可见，当 pH≤1.74 时，所得石膏纯度较高，铁、铝、镁、磷杂质总质量分数最低可至 0.044 2%，最高为 0.550 1%。整体来看，控制反应终点 pH 在 1.74 以下，来自废硫酸的杂质在石膏中质量分数可控制在 0.6%以内，由此可得纯度较高的石膏产品。

综合以上讨论，pH 对石膏中杂质含量有着较为重要的影响，当 pH≤1.74 时，石膏中杂质含量相对较少，能够制得纯度相对较高的石膏产品。pH > 1.74 后，石膏中 $P_2O_5$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、MgO 含量均出现了数量级的增加，对石膏纯度影响较大。为避免废硫酸中过多的杂质离子转移至石膏中，反应终点 pH 应控制在 1.74 以下，在该条件下制得石膏样品中，来自废硫酸的铁、铝、镁、磷杂质总质量分数（分别以 $P_2O_5$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、MgO 质量分数计）可控制在 0.6%以内。

### 2.4 pH 对石膏白度的影响

本研究所处理含盐废稀硫酸中含有铁、铝、镁、磷等杂质，在高 pH 条件下容易生成氢氧化物及磷酸盐，从而影响石膏白度，为考察反应终点 pH 对石膏白度的具体影响，在不同 pH 条件下制得石膏，并对其白度进行了检测，实验结果如图 4 所示。

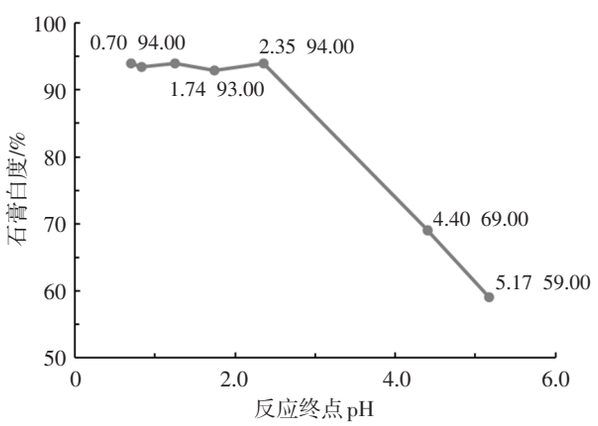



图 4 pH 对石膏白度的影响

Fig. 4 Influence of pH on whiteness of gypsum

由图 4 可知，随着反应终点 pH 升高，石膏白度呈现出先维持稳定后快速降低的趋势。在 pH≤2.35 时，石膏白度在 93.00%~94.00%；随着 pH 继续升高，石膏白度快速降低，当 pH 由 2.35 上升至 4.40 时，石膏白度由 94.00%迅速降低至 69.00%，此时石膏干燥后呈黄褐色；随着 pH 继续提高至 5.17，石膏白度进一步降低至 59.00%。pH≥4.40 条件下，石膏干燥后显黄褐色可能与废硫酸中铁离子杂质有关，在较高 pH 条件下，料浆中的 $Fe^{2+}$或 $Fe^{3+}$可能与 $OH^-$发生反应，生成铁的氢氧化物，在干燥过程中与空气接触后进一步形成氢氧化铁，从而使石膏显黄褐色。石膏成分分析结果表明，当 pH 由 2.35 提高至 4.40 时，石膏中 $w(Fe_2O_3)$ 由 0.582 7% 升高至 2.526 0%，对应形成的氢氧化铁可能是引起石膏白度降低的主要原因。可见，为保证石膏白度，应严格控制反应终点 pH 在 2.35 以下。另一方面，由 2.1 节实验结果可知，反应体系 pH 大于 2 以后，$Ca(OH)_2$与废硫酸中 $SO_4^{2-}$摩尔比的微调可能引起 pH 显著变化，如：当 $n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$由 0.8 调整至 0.9 时，对应的反应终点 pH 由 2.35 快速上升至 4.40，为保证反应体系 pH 的稳定性，避免 pH 过大波动，实际应用中应将 pH 控制在 2.0 以下。在保证石膏白度的条件下，若需进一步控制石膏中杂质含量，根据 2.3 节实验结果，应控制反应终点 pH 在 1.74 以下。

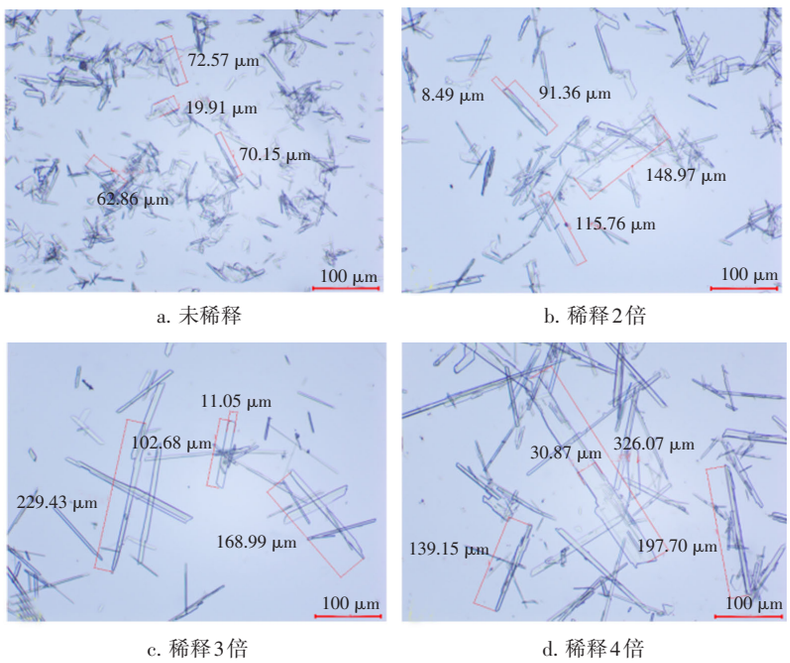
### 2.5 石膏晶形优化

#### 2.5.1 硫酸根初始浓度对晶形的影响

晶形对石膏附着水含量有重要影响，为避免放大应用过程中石膏附着水含量过高，影响过滤、脱水或干燥等工序正常运转，实验研究了硫酸根初始浓度、石灰乳加料方式、晶形调节剂对二水石膏晶形的影响。为考察硫酸根初始浓度对晶形的影响，对废硫酸进行不同倍数稀释，采用一次加酸、分批添加石灰乳的方式进行实验，$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$为 0.74，对应的反应终点 pH 约 1.74，实验结果如图 5 所示。

由图 5 可知，未对废硫酸进行稀释时，石膏主要由片状晶体与针状晶体组成（见图 5a.），晶体形状均一性较差，图中最大晶体长边尺寸约 73 μm。使用纯水将废硫酸稀释 2 倍，所得石膏晶体以条状晶体为主（见图 5b.），视野中最大晶体长边尺寸约 149 μm，与未稀释条件相比，晶体均一性与整体尺寸都有较为明显的提高。将废硫酸稀释 3 倍，视野中最大晶体长边尺寸约 229 μm（见图 5c.），与图 5b.相比，晶体长度进一步增长，同时细碎晶体占比有一定减少。将废硫酸稀释 4 倍，视野中最大晶体长边尺寸约 326 μm（见图 5d.），与图 5c.相比，晶体长度与宽度进一步增大，同时视野中细小晶体占比也进一步减少。

综合以上讨论，采用一次加酸、分批加石灰乳的加料方式，反应体系中 $SO_4^{2-}$起始浓度对晶体形貌有较为显著的影响，$SO_4^{2-}$起始浓度过高，生成的石




a. 未稀释　　b. 稀释2倍

c. 稀释3倍　　d. 稀释4倍

图5　废硫酸稀释倍数对石膏晶形的影响

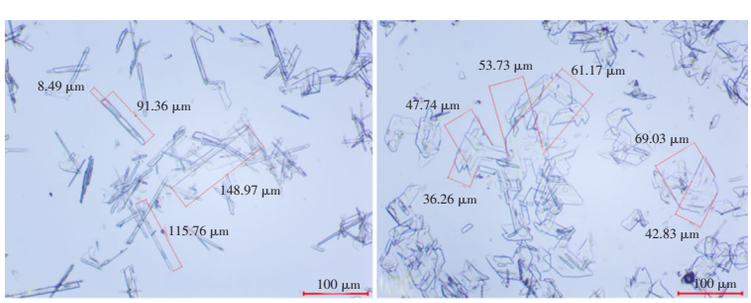
Fig. 5　Influence of dilution ratio of waste sulfuric acid on crystal shape of gypsum

膏晶体尺寸较小且晶形均一性较差；对废硫酸进行稀释，可有效增大晶体尺寸并改善晶体形貌的均一性，反应体系中$SO_4^{2-}$起始浓度的降低主要有助于晶体纵向生长，同时伴随一定程度的横向生长，最终形成大尺寸条状或板状晶体。在放大应用中，对废硫酸进行稀释会使生产设备尺寸相应增加，因此需要根据生产实际选择合适的废硫酸稀释倍数，本研究中推荐的废硫酸稀释倍数为2倍，在此条件下晶体尺寸及均一性相对较好，同时不会导致生产设备尺寸过大。

**2.5.2**　加料方式

与针状或细条状结晶相比，片状或块状结晶附着水含量更低，为研究片状晶体生成的可能性，通过优化加料方式进行对比实验，所得石膏晶形如图6所示。加料方式1为一次加废硫酸，分批加石灰乳；加料方式2为废硫酸与石灰乳均分批加入。

由图6可知，采用加料方式1进行实验，所得石膏晶形以条状为主，视野中最大晶体长边尺寸约149 μm，长径比＞10；采用加料方式2，所得石膏晶形以片状为主，视野中最大晶体长边尺寸约69 μm，长宽比1～2。可见，加料方式对晶形有较为显著的影响，采用废硫酸与石灰乳同时分批加入的方式，有助于晶体同时朝纵向和横向生长，并形成长宽比1～2的片状晶体。



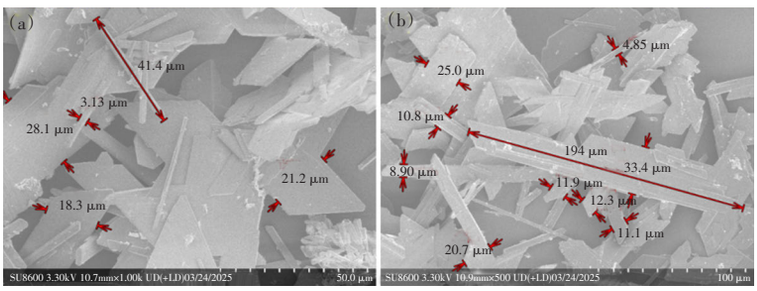

a. 加料方式1　　b. 加料方式2

图6　加料方式对石膏晶形的影响

Fig. 6　Influence of feeding method on crystal shape of gypsum

**2.5.3**　晶形调节剂对石膏晶形的影响

为对片状晶体厚度进行优化，使用晶形调节剂进行对比实验，反应过程中废硫酸稀释倍数为2，加料方式为废硫酸与石灰乳同时分批加入，使用偏光显微镜对晶体尺寸进行表征，同时使用扫描电镜对石膏晶体厚度进行表征，实验结果见图7。




a. 未添加调节剂　　b. 添加0.5%调节剂

图 7　晶形调节剂对石膏晶形的影响

Fig. 7　Influence of crystal morphology modifier on crystal of gypsum

由图7可知，未添加调节剂时，所得石膏晶形以薄片状为主，视野中最大晶体长边尺寸约60 μm，长宽比约1～2，对应晶体厚度约3.13 μm；添加晶形调节剂后，所得石膏晶形以板状为主，视野中最大晶体长边尺寸约139 μm，长宽比约3.7，对应晶体厚度约10.8 μm，与未添加调节剂相比，晶体厚度得到了有效改善。晶形调节剂的使用，能够增加晶体厚度，避免片状晶体在搅拌、管道输送、过滤等过程中在物理作用下碎裂。

### 2.6　优化条件下石膏指标

通过对$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比、反应终点pH、加料方式、晶形调节剂等因素对石膏纯度与白度的影响研究，形成的优化操作条件为：$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比为0.74，对应的反应终点pH约1.74；反应前废硫酸稀释2倍，废硫酸与石灰乳均使用蠕动泵同时缓慢加入，同时添加0.5%的晶形调节剂。在此条件下制得的二水石膏指标见表3。

由表3可知，优化条件下，所得二水石膏中来自废硫酸的$P_2O_5$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、MgO杂质质量分数合计约0.56%；对石膏纯度进行分析，所得石膏中$w(CaSO_4\cdot 2H_2O)$约99.92%；对石膏样品进行XRD分析（见图8），测得石膏产品结晶度为90.6%；测得石膏白度为93.00%。由以上数据可以推断，在优化条件下，可制得纯度与白度均较高的石膏产品。

表 3　优化条件下二水石膏分析指标

Table 3　Analysis data of dihydrate gypsum under optimized conditions

| $w(MgO)$/% | $w(Fe_2O_3)$/% | $w(CaO)$/% | $w(Al_2O_3)$/% | $w(SO_4^{2-})$/% | $w(P_2O_5)$/% | 白度/% |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.015 9 | 0.170 1 | 32.110 0 | 0.032 2 | 57.940 0 | 0.341 3 | 93.00 |

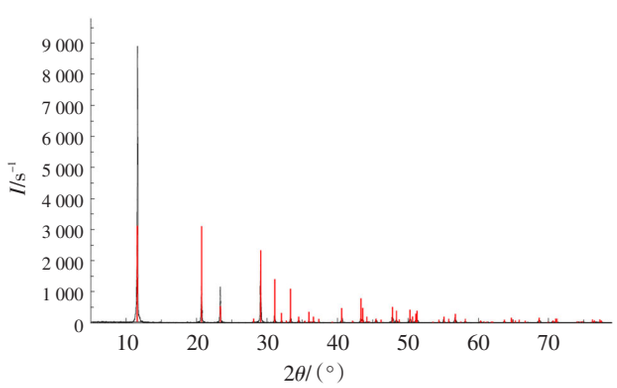



图 8　二水石膏产品XRD分析谱图

Fig. 8　XRD spectrum of dihydrate gypsum product

## 3　结论

（1）$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比对反应终点pH的影响：随着$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比增加，反应体系pH整体呈现出先增加后平稳的趋势且增加过程分为两个阶段。摩尔比由0.20增加至0.74，对应的pH由0.70缓慢增加至1.74；摩尔比由0.74增加至1.60，对应的pH由1.74快速增加至12.38，与石灰乳料浆pH（12.56）接近；继续增加摩尔比，体系pH基本不再增加，此时体系中氢离子含量已足够低，进一步增加$Ca(OH)_2$比例对反应体系pH已无明显影响。

（2）$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比对硫酸根转化率的影响：随着$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比增加，反应体系中硫酸根转化率整体呈现出先线性增长后趋于平稳的趋势。当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})\leqslant 0.80$时，硫酸根转化率随摩尔比的增加呈现出线性增加的趋势，且硫酸根转化率与理论值较为接近；当$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})$大于0.80后，硫酸根转化率开始低于理论值，且随着摩尔比继续增加，硫酸根转化率与理论值进一步偏离。为提高原材料利用率，避免资源浪费，在实际应用中应控制$n(Ca(OH)_2)/n(SO_4^{2-})\leqslant 0.80$。

（3）反应终点pH对石膏纯度的影响：pH对石膏中杂质含量有着较为重要的影响，当pH≤1.74时，石膏中杂质含量相对较少，能够制得纯度相对

较高的石膏产品。pH>1.74后，石膏中$P_2O_5$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、MgO含量均出现了数量级的增加，对石膏纯度影响较大。为避免废硫酸中过多的杂质离子转移至石膏中，反应终点pH应控制在1.74以下，此时石膏中来自废硫酸的铁、铝、镁、磷杂质总质量分数可控制在0.6%以内。

（4）反应终点pH对石膏白度的影响：随着反应终点pH升高，石膏白度呈现出先维持稳定后快速降低的趋势。在pH≤2.35时，石膏白度稳定在93.00%以上；随着pH继续升高，石膏白度快速降低，当pH由2.35上升至4.40时，石膏白度由94.00%迅速降低至69.00%，此时石膏干燥后呈黄褐色，继续提高反应终点pH，石膏白度进一步降低。在实际应用中，为保证石膏白度的同时控制杂质含量，反应终点pH应控制在1.74以下。

（5）石膏晶形优化：废硫酸初始浓度、加料方式以及晶形调节剂对石膏晶形有较为显著的影响。实验结果表明，降低反应体系中$SO_4^{2-}$起始浓度有助于晶体纵向生长；加料方式主要对晶体长宽比有影响，采用一次加废硫酸，分批加石灰乳料浆的加料方式，所得石膏晶形以条状为主，采用废硫酸与石灰乳同时加料的方式，所得石膏晶形以片状为主；使用晶形调节剂可以对片状石膏晶体厚度进行改善，使用晶形调节剂后，片状晶体厚度由3.13 μm增加至10.8 μm。

（6）优化操作条件：$Ca(OH)_2$与$SO_4^{2-}$摩尔比为0.74，对应的反应终点pH约1.74；废硫酸反应前稀释2倍，加料方案为废硫酸与石灰乳同时缓慢加料，同时添加0.5%的晶形调节剂。优化条件下，所得二水石膏中来自废硫酸的$P_2O_5$、$Fe_2O_3$、$Al_2O_3$、MgO杂质质量分数合计约0.56%；石膏中$w(CaSO_4\cdot 2H_2O)$约99.92%，结晶度为90.6%；石膏白度约93.00%。

## [参考文献]

[1] 国家统计局. 中华人民共和国2024年国民经济和社会发展统计公报[R/OL]. (2025-02-28)[2025-03-09]. https://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202502/t20250228_1958817.html.

[2] 韩迎春. 废硫酸回收利用技术探讨[J]. 化工管理，2019(21)：52-53.

[3] 纪罗军，赵红林，靳志超. 从循环经济角度看工业废硫酸的资源化利用[J]. 硫酸工业，2021(10)：1-6.
JI L J, ZHAO H L, JIN Z C. Resource utilization of industrial waste sulphuric acid from the perspective of circular economy[J]. Sulphuric Acid Industry, 2021(10): 1-6.

[4] 殷惠琴，田先国，贺健. 废硫酸浓缩工业技术进展[J]. 硫酸工业，2020(9)：41-43.
YIN H Q, TIAN X G, HE J. Technical progress of waste sulphuric acid concentration industry [J]. Sulphuric Acid Industry, 2020(9): 41-43.

[5] 李海昆. 烷基化废硫酸再生工艺与硫黄制硫酸装置的嫁接[J]. 磷肥与复肥，2023，38(8)：23-26.
LI H K. Combination of alkylation waste sulfuric acid regeneration process with sulfur burning sulfuric acid plant[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(8): 23-26.

[6] 施江涛. 采用废硫酸制备硫酸钙晶须及高强度石膏工艺研究[D]. 北京：北京化工大学，2023.
SHI J T. Study on the preparation of calcium sulfate whiskers and high strength gypsum by waste sulfuric acid[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.

[7] 杨飞豹，张海燕，刘利民. 利用危险废物废铁和废硫酸制备七水合硫酸亚铁[J]. 化工设计通讯，2021，47(11)：67-68.
YANG F B, ZHANG H Y, LIU L M. Preparation of ferrous sulfate heptahydrate from hazardous waste iron and waste sulfuric acid [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2021, 47(11): 67-68.

[8] XU T W, YANG W H. Sulfuric acid recovery from titanium white (pigment) waste liquor using diffusion dialysis with a new series of anion exchange membranes—static runs [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 183(2): 193-200.

[9] 孙启，黄松涛，杨丽梅，等. 工业废酸中硫酸的萃取分离与回收研究现状[J]. 稀有金属，2022，46(5)：652-664.
SUN Q, HUANG S T, YANG L M, et al. Separation and recovery of sulfuric acid from industrial spent acid by solvent extraction: a review [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2022, 46(5): 652-664.

[10] 白虎雄，贺永斌，雷锦旗. 盐化工行业废硫酸循环再利用技术的应用[J]. 硫酸工业，2023(1)：40-43.
BAI H X, HE Y B, LEI J Q. Application of waste sulphuric acid recycling technology in salt chemical industry[J]. Sulphuric Acid Industry, 2023 (1): 40-43.

[11] 马小乐，周翠芳，董四禄. 废硫酸资源化利用现状及对有色冶炼行业的启示[J]. 有色设备，2019(1)：1-5.
MA X L, ZHOU C F, DONG S L. Present situation of waste sulfuric acid resource utilization and its enlightenment to nonferrous smelting industry [J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2019(1): 1-5.

[12] 李崇，周俊，刘瑶，等. 我国废硫酸产生及综合利用现状[J]. 过程工程学报，2018，18(S1)：24-34.
LI C, ZHOU J, LIU Y, et al. Emission and comprehensive utilization of spent sulfuric acid in China [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(S1): 24-34.

[13] 罗亚，周容，吕莉，等. 碳酸钙处理工业废硫酸的硫酸钙结晶与过滤性能研究[J]. 无机盐工业，2024，56(12)：127-133.
LUO Y, ZHOU R, LÜ L, et al. Study on crystallization and filtration properties of calcium sulfate for treating industrial waste sulfuric acid with calcium carbonate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2024, 56(12): 127-133.

[14] 张彦锋，马永亮，王正源，等. 石灰石-石膏法烟气脱硫系统处理废稀硫酸[J]. 化工环保，2022，42(1)：114-118.
ZHANG Y F, MA Y L, WANG Z Y, et al. Treatment of spent dilute sulfuric acid in fuel gas desulfurization system by using limestone-gypsum method [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2022, 42(1): 114-118.

[15] 吴迪，高建明，唐永波. 用硫酸溶液制备石膏的试验研究[J]. 新型建筑材料，2017，44(9)：52-55.
WU D, GAO J M, TANG Y B. Experimental research on preparation of gypsum with sulfuric acid solution[J]. New Building Materials, 2017, 44(9): 52-55.