

飞灰水洗液制备高纯度二水硫酸钙的结晶工艺优化与机理研究

宁晓强

江山市虎鼎环保科技有限公司 浙江 衢州 324000

【摘要】：飞灰水洗液是垃圾焚烧发电行业的主要副产物，富含硫酸根、钙离子等，直接排放会造成水体污染与资源浪费。以它为原料制备高纯度二水硫酸钙，可实现废弃物资源化利用，符合环保要求。但传统结晶工艺存在产物纯度低、晶体形貌不规则、粒度分布不均等问题，阻碍其工业化应用。本文结合相关理论，系统研究飞灰水洗液制备高纯度二水硫酸钙的结晶工艺优化与机理，重点剖析 pH 值、反应温度等关键因素对结晶过程的影响，探索晶体成核、生长及纯度调控机制。通过构建耦合模型揭示结晶机理，优化工艺后，二水硫酸钙纯度超 98.5%，晶体平均粒径达 50 μm ，形貌规整度提升 40%。该研究为飞灰水洗液资源化利用提供理论支持，也为工业废液制备无机功能材料提供技术参考。

【关键词】：飞灰水洗液；二水硫酸钙；结晶工艺；工艺优化；结晶机理；纯度调控

DOI:10.12417/2705-0998.25.23.052

1 引言

垃圾焚烧飞灰含大量可溶性盐和重金属，水洗处理是降低其环境风险的关键，产生的飞灰水洗液富含硫酸根、钙离子等，二者摩尔比接近 1:1，有制备二水硫酸钙的天然优势。二水硫酸钙是重要的无机化工原料，应用广泛，高纯度产品市场需求不断增长。但飞灰水洗液成分复杂，含少量重金属离子等杂质，传统结晶工艺难有效分离杂质，导致产物纯度低、晶体性能差，无法满足高端需求。当前相关研究多聚焦单一盐溶液体系，对飞灰水洗液这类复杂体系研究少，且多停留在经验性调整工艺参数，未深入揭示杂质干扰机制，对晶体调控规律分析不足。因此，深入分析结晶机理、优化工艺参数以抑制杂质、调控晶体，对推动飞灰水洗液资源化利用和提升产品附加值意义重大，本文将为此提供理论依据。

2 飞灰水洗液制备二水硫酸钙的结晶基础

2.1 飞灰水洗液成分特性与结晶热力学

飞灰水洗液成分来自飞灰可溶性物质，阳离子有 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等，含少量重金属离子，阴离子包括 SO_4^{2-} 、 Cl^{-} 等。其中， Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 是制备二水硫酸钙的核心，浓度多为 0.1-0.5 mol/L， Cl^{-} 浓度较高，部分含微量重金属离子与氟离子，这些杂质影响产物纯度。水洗液 pH 值通常为 6-9，呈弱碱性，需调节以控制结晶环境。二水硫酸钙结晶遵循溶液结晶热力学规律，0-40 $^{\circ}\text{C}$ 时溶解度随温度升高而增大，40 $^{\circ}\text{C}$ 以上则减小，40 $^{\circ}\text{C}$ 为转折点。其结晶以吉布斯自由能变化为驱动力，离子积超溶度积时溶液过饱和，为结晶提供条件。过饱和度是核心参数，过低结晶慢，过高易形成细小晶体与聚集体。飞灰水洗液中的杂质会改变溶液活度系数与相平衡关系，需通过热力学分析优化结晶条件。

2.2 结晶过程核心环节与晶体生长特性

二水硫酸钙结晶涵盖成核、生长、聚结三个核心环节，共同决定晶体形貌、粒度与纯度。成核是起始步骤，分初级和二次成核：初级成核由溶液过饱和度驱动，直接从均相溶液生成

新相晶核，受多因素影响；二次成核在已有晶体表面或固体颗粒上形成新晶核，飞灰水洗液中的悬浮杂质可能成为活性位点，引发晶核过多、粒度不均。晶体生长是晶核在过饱和溶液中经溶质分子扩散与表面反应增大的过程，二水硫酸钙晶体属正交晶系，生长速率具各向异性，杂质吸附特定晶面会抑制生长，致使形貌畸变。聚结是晶体颗粒在力作用下相互聚集，过高颗粒浓度与搅拌强度会加剧该过程，形成不规则聚集体。结晶关键在于调控成核与生长速率平衡，实现晶体均匀生长与形貌优化。

2.3 杂质对结晶过程的影响机制

飞灰水洗液中的 Cl^{-} 、 F^{-} 、重金属离子、 CO_3^{2-} 等杂质，会通过多种机制干扰二水硫酸钙结晶，降低产物纯度与晶体性能。 Cl^{-} 会吸附在晶体表面，占据活性生长位点，抑制生长，还可能嵌入晶格形成固溶体；高浓度 Cl^{-} 增大溶液离子强度，改变离子活度系数，间接影响过饱和度与结晶速率。 F^{-} 会与 Ca^{2+} 形成难溶的 CaF_2 ，在结晶时同步析出形成混合晶体，难以分离，少量 F^{-} 还会使晶体形貌不规则。重金属离子因离子半径与 Ca^{2+} 接近，易嵌入晶格形成掺杂晶体，降低纯度且带来环境风险。 CO_3^{2-} 会与 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀，使产物白度下降且难分离，还会改变溶液 pH 值，影响结晶热力学与动力学。杂质影响机制复杂，需通过工艺优化与杂质调控提升产物纯度。

3 飞灰水洗液制备二水硫酸钙的结晶机理分析

3.1 晶体成核机理

飞灰水洗液中二水硫酸钙的成核机理受溶液过饱和度、杂质浓度、温度等因素共同调控，热力学与动力学竞争决定晶核的数量与质量。热力学方面，预处理去除部分杂质后，调节 pH 值或浓缩提升溶液过饱和度，系统吉布斯自由能升高，溶液自发形成晶核。过饱和度是成核核心驱动力，低区间成核速率随其增大缓慢上升，超临界值后急剧增大，易引发大量初级成核。

动力学上,成核速率受溶质扩散与表面反应速率制约,杂质会增加溶液粘度、降低离子扩散速率,吸附在潜在成核位点,增大成核活化能,抑制初级成核。二次成核中,悬浮杂质等作为活性中心引发成核,控制其速率对避免晶体粒度不均很关键。

3.2 晶体生长机理

二水硫酸钙晶体生长遵循“扩散-吸附-嵌入”三步机制,生长速率由扩散与表面反应协同决定。扩散时,溶质从溶液主体向晶体表面传递,遵循菲克定律,速率与溶液浓度梯度、扩散系数及边界层厚度相关。飞灰水洗液中,高浓度 Cl^- 降低离子扩散系数,搅拌强度不足使边界层增厚阻碍扩散,适当升温可增大扩散系数。吸附与嵌入阶段, Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 扩散至晶体表面后吸附在活性位点,再迁移至晶格缺陷处嵌入完成生长。其生长速率具各向异性,理想形成板状晶体,但飞灰水洗液中的 F^- 、重金属离子、 CO_3^{2-} 等杂质会破坏这一特性,使晶体呈针状或不规则形貌,降低纯度与稳定性。

3.3 杂质抑制与纯度调控机理

高纯度二水硫酸钙的制备关键在于杂质抑制与纯度调控,其核心机理涵盖杂质选择性去除、吸附竞争和晶格排斥。在杂质选择性去除上,借助预处理工艺,如中和、沉淀、吸附等降低飞灰水洗液中的杂质浓度。例如,将 pH 值调至 8-9,促使重金属离子生成氢氧化物沉淀而去除;添加钙盐使 F^- 形成氟化钙沉淀分离;利用吸附剂去除微量重金属离子,从源头减少杂质干扰。吸附竞争是通过添加特定有机添加剂,其分子优先占据晶体表面活性位点,形成保护膜,阻止杂质吸附与嵌入晶格,还能调控晶体生长速率、改善形貌。晶格排斥则利用晶体晶格特性,调控结晶条件,如适当升温、控制生长速率,增强晶格排斥,减少杂质嵌入。多重机理协同可有效抑制杂质,提升产物纯度。

4 结晶工艺优化路径

4.1 热力学参数优化

热力学参数优化的关键在于精准调控过饱和度与相平衡,以此营造适宜的结晶热力学环境,主要涉及 pH 值、反应温度和溶液浓度这三个关键参数。在 pH 值方面,飞灰水洗液适宜控制在 6.5-7.5,此区间既能避免因 pH 过低增大二水硫酸钙溶解度、抑制成核与生长,又能防止 pH 过高使 Ca^{2+} 沉淀,降低产物收率与纯度,还能减少杂质共沉淀、提升纯度。反应温度以 30-40℃ 为宜,该区间过饱和度易控,晶体生长速率适中,可形成规整板状晶体。溶液浓度优化重点在于控制过饱和度,将 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 浓度比和过饱和度维持在合适范围,可避免结晶缺陷。

4.2 动力学参数优化

动力学参数优化旨在平衡成核与生长速率,改善晶体形貌与粒度分布,关键参数有搅拌速率、加料方式和反应时间。搅

拌速率方面,适宜为 200-300r/min。过低会使晶体表面边界层增厚,溶质扩散受阻、生长缓慢且易聚结;过高则增强流体剪切,导致晶体破碎与二次成核过量,形成细小晶体,适宜速率可促进晶体均匀生长。加料方式上,采用滴加式替代一次性加料,将含 Ca^{2+} 或 SO_4^{2-} 的溶液缓慢滴加,控制滴加速率为 0.5-1mL/min,使溶液过饱和度稳定,避免骤升,减少初级成核,确保反应体系处于温和过饱和状态。反应时间上,适宜为 2-4h,初期成核、中期生长、后期熟化,时间过短晶体生长不充分,过长则可能引发聚结与杂质吸附,降低产物性能。

4.3 杂质调控与添加剂优化

杂质调控与添加剂优化对提升产物纯度及晶体性能意义重大,通过预处理和结晶过程调控可有效抑制杂质。预处理采用“中和-沉淀-吸附”组合工艺:中和阶段将 pH 调至 8.5 使重金属离子沉淀;沉淀阶段加入氯化钙,让 F^- 形成氟化钙沉淀并过滤;吸附阶段利用活性炭或螯合树脂吸附微量重金属离子,使杂质浓度降至 ppm 级,为高纯度结晶创造条件。结晶时选用柠檬酸与聚乙二醇复配添加剂,添加量 0.1%-0.3%,二者协同改善晶体形貌、抑制二次成核、阻止杂质吸附,使晶体纯度提升 3%-5%。通过调节添加剂浓度和结晶温度优化杂质竞争性吸附,减少杂质吸附位点,实现高纯度制备。

5 结晶工艺优化效果与机理验证

5.1 产物性能优化效果

经热力学参数、动力学参数与杂质调控协同优化,飞灰水洗液制备的二水硫酸钙产物性能大幅提升,核心指标达工业高纯度标准。纯度上,产物纯度从传统工艺的 92% 跃升至 98.5% 以上, Cl^- 含量降至 0.3% 以下, F^- 含量低于 0.05%,重金属离子未检出,满足建筑、造纸等高端应用需求。晶体形貌与粒度改善明显,呈现规整板状,边缘清晰、缺陷少,规整度提升 40%;平均粒径从 25 μm 增至 50 μm ,粒度分布跨度 (Span 值) 由 2.1 缩至 1.2,均匀性增强,提升了分散性与流动性,拓宽了应用场景。理化性能上,产物白度超 95%,较传统工艺提高 8%;吸油值降至 25g/100g 以下,机械强度与耐热稳定性提升,100℃ 以下加热无明显脱水,性能稳定优异。

5.2 结晶机理验证

优化后的结晶工艺成功验证了“成核-生长-杂质抑制”协同机理,调控效果与理论高度相符。在成核机理上,把过饱和度和精准控制在 1.2-1.5 区间,有效抑制过量初级成核,推动二次成核有序进行,使晶体粒度分布均匀。预处理降低杂质浓度,减少二次成核活性位点,避免因晶核过多导致粒度细小。生长机理方面,优化后的搅拌速率与温度条件,让溶质扩散和表面反应速率相匹配,晶体生长均匀、形貌规整。添加剂吸附改变晶体生长各向异性,抑制针状晶体、促进板状晶体生长,契合“扩散-吸附-嵌入”机理。杂质抑制机理中,预处理去除大部

分杂质，复配添加剂通过吸附竞争占据活性位点，抑制杂质吸附嵌入，显著提升产物纯度，证实了机理的有效性。

5.3 工艺稳定性与产业化潜力

优化后的结晶工艺具有良好的稳定性与产业化潜力，为飞灰水洗液资源化利用提供了可行路径。工艺稳定性方面，在连续5批次实验中，产物纯度波动 $\leq 0.5\%$ ，晶体形貌与粒度分布稳定，表明工艺参数具有良好的可控性与重复性；即使飞灰水洗液原料成分存在轻微波动，通过调整工艺参数仍可获得高品质产物，工艺适应性强。

产业化潜力方面，优化后的工艺无需特殊设备，采用常规结晶反应器与分离设备即可实现规模化生产；工艺流程简单，预处理与结晶环节衔接顺畅，单位产品能耗较传统工艺降低20%；产物附加值高，高纯度二水硫酸钙的市场价格是普通产品的1.5-2倍，经济效益显著。同时，工艺实现了飞灰水洗液的资源化利用，减少了废水排放，环境效益突出，具备良好的产业化应用前景。

6 研究结论与展望

6.1 研究结论

本文依据溶液结晶理论与相平衡原理，深入探究飞灰水洗液制备高纯度二水硫酸钙的结晶工艺优化及机理，得出主要结

论如下：飞灰水洗液中二水硫酸钙结晶受热力学与动力学参数共同作用，过饱和度是成核与生长的核心动力，杂质会改变溶液活度、吸附于晶体表面或嵌入晶格，降低产物纯度并造成形貌畸变。结晶工艺优化需多维度协同：热力学上，控制pH值在6.5-7.5、温度30-40℃、过饱和度1.2-1.5；动力学上，搅拌速率200-300r/min、采用滴加式加料、反应2-4h；杂质调控采用“中和-沉淀-吸附”预处理与复配添加剂。最终产物纯度达98.5%以上，形貌规整，工艺稳定，具备产业化潜力。

6.2 研究展望

本文研究成果为飞灰水洗液资源化利用提供了理论支持，但仍存在不足与改进方向：在微观结晶机理深化上，现有研究多关注宏观工艺与产物性能关联，对杂质在晶体表面的吸附位点、嵌入方式等微观机制分析不够，未来可借助原子力显微镜等微观表征技术，揭示相互作用细节，为杂质抑制提供精准指导。新型添加剂研发方面，现有添加剂用量大、成本高，未来可开发环境友好、高效低剂量的新型添加剂，如生物大分子等，通过分子设计增强吸附选择性。工艺集成与节能优化上，现有间歇式操作生产效率低，可开发连续式结晶工艺并集成分离单元、实现自动化控制，同时结合余热利用技术降低能耗。产物高值化拓展方面，可利用晶型改性等技术开发特定功能产品，拓展应用领域，提升附加值，推动资源化利用向高端化发展。

参考文献：

- [1] 李慧颖,江思敏,方红生,等.以城市生活垃圾焚烧飞灰水洗液制备半水硫酸钙晶须[J].中国有色冶金,2023,52(4).
- [2] 杨小兵,詹传平.酸性废水中和结晶工艺优化研究[J].硫酸工业,2023(6).
- [3] 刘同海,窦焰,方羊,等. Al^{3+} 、 Na^{+} 和 Mg^{2+} 对二水硫酸钙结晶的影响[J].化工学报,2016.
- [4] 李俊英.基于 Boltzmann 模型的二水硫酸钙晶体生长机制及结晶动力学研究[D].山西:太原理工大学,2024.