



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110422869 B

(45) 授权公告日 2021.10.01

(21) 申请号 201910790599.6

(22) 申请日 2019.08.26

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110422869 A

(43) 申请公布日 2019.11.08

(73) 专利权人 山东海天生物化工有限公司  
地址 261313 山东省潍坊市昌邑市下营镇  
金晶大道1号

(72) 发明人 韩素英 李志宝 李佳佳 孙倩

(74) 专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有  
限公司 37101

代理人 宋莲英

(51) Int. Cl.

C01F 11/46 (2006.01)

C01D 3/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105502466 A, 2016.04.20

CN 109704710 A, 2019.05.03

CN 105236780 A, 2016.01.13

CN 102992375 A, 2013.03.27

CN 102603219 A, 2012.07.25

CN 105883886 A, 2016.08.24

CN 103964483 A, 2014.08.06

JP 2001039758 A, 2001.02.13

JP S48102095 A, 1973.12.21

WO 0179116 A1, 2001.10.25

CN 107089675 A, 2017.08.25

CN 109369046 A, 2019.02.22

CN 103951297 A, 2014.07.30

CN 102211785 A, 2011.10.12

CN 109761521 A, 2019.05.17

审查员 张超磊

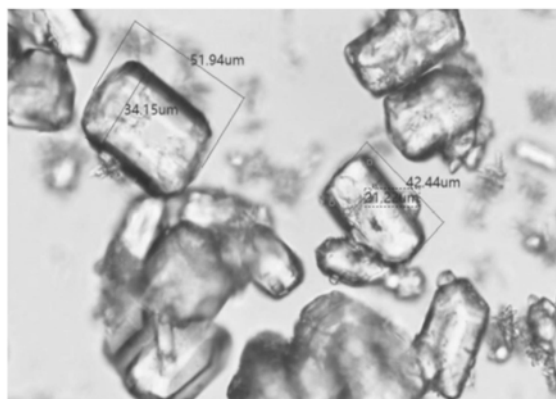
权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

一种联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法及超高强石膏

(57) 摘要

本发明提出了一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法及其所得的 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠。本发明包括以下步骤:1)以纯碱厂的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体为原料,反应,沉降,得二水石膏浆液;2)固液分离,洗涤,得二水石膏,滤液送至纯碱厂,得氯化钠;3)取盐溶液和转相添加剂混合,制成转相混合溶液,添加到二水石膏中,反应,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;4)固液分离,洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。本发明不仅解决了环保问题,而且生产出氯化钠产品和高价值的 $\alpha$ -超高强石膏,变废为宝;该方法为常压,投资少,成本低,适合大规模生产;所得 $\alpha$ -超高强石膏成品符合国家标准和行业标准的要求,白度高,干抗压强度大。



1. 一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在于:包括以下步骤:

1) 取纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体,混合,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为0.5:1-1:1,在40-60 °C和70-100 r/min的搅拌速率下,反应1-5 h,沉降5-20 h,得二水石膏浆液;

2) 将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,化盐,得氯化钠;

3) 取氯化盐,添加水,制成盐溶液,氯化盐为 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 中的任意三种或四种以上;

取转相添加剂,添加到盐溶液中,制成转相混合溶液,转相添加剂为丁二酸、酒石酸、马来酸、十二烷基硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠盐、木质素磺酸钙中的任意两种或三种以上;

氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为10-40%,转相添加剂在转相混合溶液中的质量百分含量0.001-0.1%;

将步骤2)所得的二水石膏添加到转相混合溶液中,二水石膏与转相混合溶液的质量比为1-4:10,制成悬浮液,在常压、80-100°C和70-100 r/min的搅拌速率下,反应3-8 h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

4) 将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

2. 根据权利要求1所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在于:

所述转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为10-30%、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为2-6%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为0.5-2%、 $\text{ZnCl}_2$ 的质量百分含量为0.01-2%、 $\text{BaCl}_2$ 的质量百分含量为1-5%。

3. 根据权利要求1所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在于:

所述氯化盐为 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 和 $\text{ZnCl}_2$ 按照质量比为5:1:1:1-40:2:1:1组成的混合物。

4. 根据权利要求1所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在于:

所述转相添加剂为丁二酸、酒石酸和木质素磺酸钙按照质量比为 1:1:1-10:5:1组成的混合物。

5. 根据权利要求1所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在于:

所述氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为10-32%。

6. 根据权利要求5所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在于:

所述氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为20-30%。

7. 根据权利要求1所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在于:

所述转相添加剂在转相混合溶液中的质量百分含量为0.001-0.05%。

8. 根据权利要求1所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在  
于:

所述氯化钙废液的浓度为0.7-1.0 mol/L。

9. 根据权利要求8所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,其特征在  
于:

所述氯化钙废液来自氨碱法纯碱厂。

10. 根据权利要求1-9中任意一项所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的  
方法,其特征在在于:

所述步骤2)中,二水石膏的晶型为长方形的板块状和块状,二水石膏的粒径大小为  
200-600  $\mu\text{m}$ 。

11. 一种 $\alpha$ -超高强石膏,其特征在在于:

所述 $\alpha$ -超高强石膏是根据权利要求1-10中任意一项所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高  
强石膏和氯化钠的方法制备而成的。

12. 根据权利要求11所述的 $\alpha$ -超高强石膏,其特征在在于:

所述 $\alpha$ -超高强石膏的晶型为柱状,所述 $\alpha$ -超高强石膏的粒径大小为10-100  $\mu\text{m}$ 。

13. 根据权利要求11所述的 $\alpha$ -超高强石膏,其特征在在于:

所述 $\alpha$ -超高强石膏的白度为93%以上,所述 $\alpha$ -超高强石膏的干抗压强度为50MPa以上。

## 一种联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法及超高强石膏

### 技术领域

[0001] 本发明涉及工业废水再利用的技术领域,特别是指一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法及其所得的 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠。

### 背景技术

[0002] 工业上利用索尔维工艺生产纯碱,其原料为原盐和石灰石,其中为了使氨气循环使用,利用熟石灰分解氯化铵母液,因此,产生大量的氯化钙废液。这种氯化钙废液的主要成分包括12%wt的 $\text{CaCl}_2$ 和5%wt的 $\text{NaCl}$ ,每生产1吨纯碱约产生10m<sup>3</sup>废液,废液的排放不仅浪费资源,而且,污染环境。废液中氯化钠和氯化钙是有价值的化合物,如何将它们分离再利用,一直是世界性难题。目前各国在处理氨碱厂废液方面做了大量的研究,但总体收效甚微。随着当今环保压力的增大,急需开发一种纯碱废液中氯化钙回收利用且能制取高价值产品的新工艺。此外,中国大部分企业采用沉淀法来生产白炭黑,此过程会产生工业副产物硫酸钠,生产1吨白炭黑,可产生0.6吨硫酸钠,由于硫酸钠价格低廉,长期堆放,不仅污染环境,而且,造成资源的浪费。随着白炭黑工业的飞速发展,白炭黑工业的副产物——硫酸钠也亟待解决。

[0003] 石膏是社会生产实践以及人们生活中必不可少的宝贵资源,其应用有着悠久的历史。它在自然界中主要以二水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,DH)和无水硬石膏( $\text{CaSO}_4$ ,AH)存在。石膏主要包括天然石膏和化学石膏。天然石膏以石膏矿的形式存在于自然界中,随着开采量的逐年增加,储量明显下降。化学石膏为化学反应产生的石膏,是含有二水石膏的化工副产品,其中工业副产石膏占比重较高,主要有脱硫石膏、磷石膏、盐石膏、发酵工业副产石膏、乳酸石膏以及钛石膏等。

[0004] 二水石膏通过加热脱水可制得半水石膏,根据制备工艺的不同所得半水石膏产品分为 $\alpha$ 型和 $\beta$ 型半水石膏两种。 $\alpha$ -半水石膏和 $\beta$ -半水石膏的生产条件不同, $\beta$ -半水石膏是采用直接或间接加热法干法煅烧制得, $\alpha$ -半水石膏是石膏进行更特殊的处理制得。 $\beta$ -半水石膏强度较低,应用于陶瓷模型、石膏板、粉笔及塑模等。 $\alpha$ -半水石膏作为一种古老的建筑材料在各个领域都有着极其广阔的应用。 $\alpha$ -半水石膏按照抗压强度可分为:抗压强度低于25MPa的普通石膏,抗压强度在25-50MPa之间的高强石膏以及抗压强度大于50MPa的超高强石膏。 $\alpha$ -高强石膏具有良好的力学性能、工作性能、环保性能和生物相容性,被广泛应用于精密铸造、高端建材、工艺美术、医疗、航空等领域。此外, $\alpha$ 高强石膏还可替代传统的建筑石膏以增强产品品质,使其应用范围变得更加广泛,市场需求量更大。随着经济发展, $\alpha$ -高强石膏需求量不断增加的同时,对其性能要求也越来越高。但是,国内满足要求的高纯高强石膏产品很少,主要依赖进口,存在严重的供小于求的问题。

[0005]  $\alpha$ -半水石膏的制备工艺主要包括蒸压法、加压液相法和常压水热法。蒸压法是目前应用最广泛且已经商业化的传统制备方法,该法制得 $\alpha$ 型半水石膏的强度等级偏低,并且投资大,能耗高。加压液相法是在温度为90-150℃以及压强为0.4-0.6MPa的条件下,加入添加剂进行 $\alpha$ -半水石膏的生产,该工艺产品质量稳定并且等级高;但是,由于其投资大,能耗

高,设备昂贵且规模较小,目前在国内应用范围不广,仅被少数厂家采用。常压水热法在常压和温度为95-150℃的条件下,加入转相介质,进行转相制备半水石膏,其工艺条件温和、生产能耗低、投资少,是一种较理想的制备工艺;但是,由于相关技术并不成熟,仍局限于实验室研究,无工业化生产线。随着社会需求的提高,常压水热法生产工艺将得到更充分的注意和发展。

[0006] 目前,现有技术中出现了一些采用常压水热法来生产半水石膏的方法。例如:中国专利CN103964483A公开了一种常压溶液法制备高强石膏的方法,这种方法以脱硫石膏为原料,在复合氯化盐溶液和有机酸类转晶剂的作用下,通过控制反应温度和调节pH值反应,得到高强石膏产品;但是,这种方法的原料是脱硫石膏,反应过程中转晶剂加入量较大,还需要控制反应的pH在一定的范围内,而且,所得的高强石膏的强度较低,未达到超高强石膏的标准。另外,中国专利CN104071999A也公开了一种快速制备超高强 $\alpha$ 半水石膏的方法及反应釜,其也是以二水石膏为原料,在水、转晶剂和易溶钙盐或易溶硫酸盐组成的盐溶液中,通过内部带有挡板的反应釜于110-150℃和100-800r/min的转速下保温反应0.2-1.0h,利用反应浆体与反应釜中的挡板碰撞,使二水石膏转变为半水石膏;这种半水石膏的制备方法中转相温度较高,转相压力也较高,而且,还需要依赖特殊的反应釜才能够完成,导致其耗能、投资和生产成本均较高;因此,总体经济效益不高,不能进行工业化大规模生产。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,旨在解决现有技术中超高强 $\alpha$ 半水石膏的生产方法存在转相温度高、转相压力大且依赖特殊的反应釜而造成其耗能、投资和生产成本均较高从而降低了其经济效益限制其工业化生产的问题。

[0008] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案是这样实现的:

[0009] 在一个方面,本发明的一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法,包括以下步骤:1)取纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体,混合,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为0.5:1-1:1,在40-60℃和70-100r/min的搅拌速率下,反应1-5h,沉降5-20h,得二水石膏浆液;2)将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,化盐,得氯化钠;3)取氯化盐,添加水,制成盐溶液,氯化盐为CaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、KCl、AlCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>中的任意三种或四种以上;取转相添加剂,添加到盐溶液中,制成转相混合溶液,转相添加剂为丁二酸、酒石酸、苯甲酸、马来酸、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠盐、木质素磺酸钙中的任意两种或三种以上;氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为10-40%,转相添加剂在转相混合溶液中的质量百分含量0.001-0.1%;将步骤2)所得的二水石膏添加到转相混合溶液中,二水石膏与转相混合溶液的质量比为1-4:10,制成悬浮液,在常压、80-100℃和70-100r/min的搅拌速率下,反应3-8h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;4)将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0010] 本发明以纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体为原料,采用常压盐溶液法制备 $\alpha$ -超高强石膏,反应后的氯化钠滤液送回纯碱厂直接化盐可继续使用;

生产1吨 $\alpha$ -超高强石膏,可回收氯化钠1.39吨,实现了 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的联产;该方法可以使纯碱厂氯化钙废液再利用,也实现了白炭黑工业副产的硫酸钠固体的再利用,不仅解决纯碱厂氯化钙废液和白炭黑工业的污染问题,而且变废为宝,资源充分利用,所得的 $\alpha$ -超高强石膏成品符合国家标准GB/T 17699.3-1999和行业标准JC/T 2038-2010的相关要求,白度在93%以上,干抗压强度提升到50MPa以上,最高可达78MPa。本发明的方法采用常压,不需要高压,相对于常规蒸压设备能耗低,设备投资低,并且盐溶液可循环使用,减少了资金投入,条件温和,无副产物产生,资源利用率高,且能耗较少,生产成本低,适合大规模生产,经济效益显著,具有广阔的市场前景和重要的社会意义。另外,本发明在步骤4)中通过固液分离后分离出的液体可继续循环使用,用作盐溶液和转相添加剂,可以通过计算液体中的盐溶液和转相添加剂的浓度,来计量二水石膏的添加量。

[0011] 作为一种优选的实施方案,所述转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为10-30%、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为2-6%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为0.5-2%、 $\text{AlCl}_3$ 的质量百分含量为1-2%、 $\text{ZnCl}_2$ 的质量百分含量为0.01-2%、 $\text{BaCl}_2$ 的质量百分含量为1-5%。本发明所采用的盐溶液是 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 中的任意三种或三种以上物质组成的混合物形成的溶液,该盐溶液是浓电解质盐溶液,用作转相介质,经过各电解质的组合使用,其转相作用更强;并且,该盐溶液可循环使用,减少了资金投入。

[0012] 作为一种优选的实施方案,所述氯化盐为 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 和 $\text{ZnCl}_2$ 按照质量比为5:1:1:1-40:2:1:1组成的混合物;优选地,所述转相添加剂为丁二酸、酒石酸和木质素磺酸钙按照质量比为1:1:1-10:5:1组成的混合物。本发明的转相介质优选采用 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 和 $\text{ZnCl}_2$ 四种物质组成,这四种物质相互配合,相互促进,进一步提高了其转相能力。本发明的转相添加剂优选采用丁二酸、酒石酸和木质素磺酸钙复合而成的混合物,这种转相添加剂作用力得到加强,效果更好。

[0013] 作为一种优选的实施方案,所述氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为10-32%;优选地,所述氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为20-30%。本发明中转相介质盐溶液和转相添加剂组成的转相混合溶液与二水石膏混合之后,形成一种悬浮液,通过二水石膏与转相混合溶液的质量比控制二水石膏的添加量,从而进一步优化转相混合溶液的转相能力,并提高转相混合溶液的利用率。二水石膏的添加量越高,转相混合溶液的利用率越高,转相所得 $\alpha$ -半水石膏产品越多;但是,二水石膏的添加量过高,会使 $\alpha$ -半水石膏晶型不好,性能不好;因此,二水石膏的添加量要控制在合适的范围内。

[0014] 作为一种优选的实施方案,所述转相添加剂在转相混合溶液中的质量百分含量为0.001-0.05%。本发明中转相添加剂在转相混合溶液中的质量百分含量是指转相添加剂占转相混合溶液总质量的百分比,通过改变转相添加剂在转相混合溶液中的质量百分含量可以优化转相能力,并提高转相添加剂的利用率。转相添加剂的用量直接影响 $\alpha$ -半水石膏的晶型和力学性能,转相添加剂的用量越少,转相效果越好,原料用量少,成本低,适合工业大规模化使用。

[0015] 作为一种优选的实施方案,所述氯化钙废液的浓度为0.7-1.0mol/L;优选地,所述氯化钙废液来自氨碱法纯碱厂。本发明的原料氯化钙废液和元明粉均为工业副产物,廉价易得,元明粉的原料储量丰富,两者可直接制备合格的二水石膏。纯碱厂的氯化钙废液的浓度在0.7-1.0mol/L范围内,控制氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比

为0.5:1-1:1时,两者反应平稳,性能稳定。

[0016] 作为一种优选的实施方案,所述步骤2)中,二水石膏的晶型为长方形的板块状和块状,二水石膏的粒径大小为200-600 $\mu\text{m}$ 。本发明在氯化钙废液和硫酸钠固体反应之后,还通过沉降作用,有效控制了二水石膏的晶型,二水石膏的晶型可直接影响 $\alpha$ -半水石膏产物的性能,从而间接控制了 $\alpha$ -超高强石膏的晶型。二水石膏的晶型会对半水石膏的晶型产生影响,而半水石膏的晶型直接影响其力学性能,具有短柱状晶型的半水石膏力学性能好。

[0017] 在另一个方面,本发明的一种 $\alpha$ -超高强石膏,所述 $\alpha$ -超高强石膏是根据上面任意一项所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法制备而成的。本发明的 $\alpha$ -超高强石膏符合国家标准GB/T 17699.3-1999和行业标准JC/T2038-2010的相关要求,性能优越,市场需求量大,价格较高,经济效益较好。

[0018] 作为一种优选的实施方案,所述 $\alpha$ -超高强石膏的晶型为短柱状或柱状,所述 $\alpha$ -超高强石膏的粒径大小为10-100 $\mu\text{m}$ 。本发明的方法生产的 $\alpha$ -超高强石膏晶型好,性质稳定,粒径大小适宜,使用性能好。

[0019] 作为一种优选的实施方案,所述 $\alpha$ -超高强石膏的白度为93%以上,所述 $\alpha$ -超高强石膏的干抗压强度为50MPa以上。本发明的 $\alpha$ -超高强石膏白度高,干抗压强度大,是真正的超高强石膏。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明以纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体为原料,采用常压盐溶液法制备 $\alpha$ -超高强石膏,反应后的氯化钠滤液回纯碱厂直接化盐可继续使用;生产1吨 $\alpha$ -超高强石膏,可回收氯化钠1.39吨,实现了 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的联产;该方法可以使纯碱厂氯化钙废液再利用,也实现了白炭黑工业副产的硫酸钠固体的再利用,不仅解决纯碱厂氯化钙废液和白炭黑工业的污染问题,而且变废为宝,资源充分利用,所得的 $\alpha$ -超高强石膏成品符合国家标准GB/T 17699.3-1999和行业标准JC/T 2038-2010的相关要求,白度在93%以上,干抗压强度提升到50MPa以上,最高可达78MPa。本发明的方法采用常压,不需要高压,相对于常规蒸压设备能耗低,设备投资低,并且盐溶液可循环使用,减少了资金投入,条件温和,无副产物产生,资源利用率高,且能耗较少,生产成本低,适合大规模生产,经济效益显著,具有广阔的市场前景和重要的社会意义。

## 附图说明

[0021] 图1为本发明实施例一制备的二水石膏的XRD图;

[0022] 图2为本发明实施例一制备的二水石膏的显微镜图;

[0023] 图3为本发明实施例一制备的 $\alpha$ -超高强石膏的XRD图;

[0024] 图4为本发明实施例一制备的 $\alpha$ -超高强石膏的显微镜图;

[0025] 图5为本发明对比例三制备的二水石膏的XRD图;

[0026] 图6为本发明对比例三制备的二水石膏的显微镜图;

[0027] 图7为本发明对比例三制备的 $\alpha$ -半水石膏的XRD图;

[0028] 图8为本发明对比例三制备的 $\alpha$ -半水石膏的显微镜图。

## 具体实施方式

[0029] 下面将结合本发明的具体实施例对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0030] 本发明的一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0031] 1) 取纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体,混合,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为0.5:1-1:1,在40-60°C和70-100r/min的搅拌速率下,反应1-5h,沉降5-20h,得二水石膏浆液;

[0032] 2) 将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,化盐,得氯化钠;

[0033] 3) 取氯化盐,添加水,制成盐溶液,氯化盐为 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 中的任意三种或四种以上;取转相添加剂,添加到盐溶液中,制成转相混合溶液,转相添加剂为丁二酸、酒石酸、苯甲酸、马来酸、十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基硫酸钠、乙二胺四乙酸二钠盐、木质素磺酸钙中的任意两种或三种以上;氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为10-40%,转相添加剂在转相混合溶液中的质量百分含量0.001-0.1%;将步骤2)所得的二水石膏添加到转相混合溶液中,二水石膏与转相混合溶液的质量比为1-4:10,制成悬浮液,在常压、80-100°C和70-100r/min的搅拌速率下,反应3-8h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0034] 4) 将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0035] 优选地,所述转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为10-30%、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为2-6%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为0.5-2%、 $\text{AlCl}_3$ 的质量百分含量为1-2%、 $\text{ZnCl}_2$ 的质量百分含量为0.01-2%、 $\text{BaCl}_2$ 的质量百分含量为1-5%。

[0036] 进一步地,所述氯化盐为 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 和 $\text{ZnCl}_2$ 按照质量比为5:1:1:1-40:2:1:1组成的混合物;优选地,所述转相添加剂为丁二酸、酒石酸和木质素磺酸钙按照质量比为1:1:1-10:5:1组成的混合物。

[0037] 具体地,所述氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为10-32%;优选地,所述氯化盐在转相混合溶液中的质量百分含量为20-30%。

[0038] 更优选地,所述转相添加剂在转相混合溶液中的质量百分含量为0.001-0.05%。

[0039] 更进一步地,所述氯化钙废液的浓度为0.7-1.0mol/L;优选地,所述氯化钙废液来自氨碱法纯碱厂。

[0040] 更具体地,所述步骤2)中,二水石膏的晶型为长方形的板块状和块状,二水石膏的粒径大小为200-600 $\mu\text{m}$ 。

[0041] 本发明的一种 $\alpha$ -超高强石膏,所述 $\alpha$ -超高强石膏是根据上面任意一项所述的常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法制备而成的。

[0042] 优选地,所述 $\alpha$ -超高强石膏的晶型为短柱状或柱状,所述 $\alpha$ -超高强石膏的粒径大小为10-100 $\mu\text{m}$ 。

[0043] 进一步地,所述 $\alpha$ -超高强石膏的白度为93%以上,所述 $\alpha$ -超高强石膏的干抗压强度为50MPa以上。



[0044] 实施例一

[0045] 本发明的一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0046] 1) 取纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为 $0.7\text{mol/L}$ ,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为 $0.5:1$ ,在 $40^\circ\text{C}$ 和 $70\text{r/min}$ 的搅拌速率下,反应 $1\text{h}$ ,沉降 $5\text{h}$ ,得二水石膏浆液;

[0047] 2) 将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,将其送至纯碱厂,化盐,得氯化钠;

[0048] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ ,混合,添加水制成盐溶液;取丁二酸和酒石酸作为转相添加剂,将转相添加剂添加到盐溶液中,制成转相混合溶液;在转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为 $20\%$ 、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为 $1\%$ 、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为 $1\%$ ,丁二酸的质量百分含量为 $0.0005\%$ ,酒石酸的质量百分含量为 $0.0005\%$ ;将步骤2)所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中,二水石膏与转相混合溶液的质量比为 $1:10$ ,在常压、 $80^\circ\text{C}$ 和 $70\text{r/min}$ 的搅拌速率下,反应 $8\text{h}$ ,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0049] 4) 将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的液体可继续循环使用,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,将其采用热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0050] 实施例二

[0051] 本发明的一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0052] 1) 取纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为 $1.0\text{mol/L}$ ,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为 $1:1$ ,在 $60^\circ\text{C}$ 和 $100\text{r/min}$ 的搅拌速率下,反应 $5\text{h}$ ,沉降 $20\text{h}$ ,得二水石膏浆液;

[0053] 2) 将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,将其送至纯碱厂,化盐,得氯化钠;

[0054] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ ,混合,添加水,制成盐溶液;取马来酸和十二烷基硫酸钠作为转相添加剂,将转相添加剂添加到盐溶液中,制成转相混合溶液;在转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为 $20\%$ 、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为 $1\%$ 、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为 $0.2\%$ 、马来酸的质量百分含量为 $0.01\%$ 、十二烷基硫酸钠的质量百分含量为 $0.02\%$ ;将转相混合溶液,加入转相结晶釜中,并将步骤2)所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中,混合,二水石膏与转相混合溶液的质量比为 $4:10$ ,制成悬浮液,在常压、 $100^\circ\text{C}$ 和 $100\text{r/min}$ 的搅拌速率下,反应 $3\text{h}$ ,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0055] 4) 将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的液体可继续循环使用,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,将其采用热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0056] 实施例三

[0057] 本发明的一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0058] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为 $0.8\text{mol/L}$ ,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为 $1:1.2$ ,在 $50^\circ\text{C}$ 和 $80\text{r/min}$ 的搅拌速率下,反应 $3\text{h}$ ,沉降

10h,得二水石膏浆液;

[0059] 2) 将步骤1) 所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,将其送至纯碱厂,化盐,得氯化钠;

[0060] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ ,混合,添加水,制成盐溶液;取丁二酸和马来酸作为转相添加剂,将转相添加剂添加到盐溶液中,制成转相混合溶液;在转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%、 $\text{BaCl}_2$ 的质量百分含量为1%、 $\text{ZnCl}_2$ 的质量百分含量为0.5%、丁二酸的质量百分含量为0.03%、马来酸的质量百分含量为0.07%;将转相混合溶液,加入转相结晶釜中,并将步骤2) 所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中,混合,二水石膏与转相混合溶液的质量比为2:10,制成悬浮液,在常压、90℃和90r/min的搅拌速率下,反应5h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0061] 4) 将步骤3) 所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的液体可继续循环使用,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,将其采用热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0062] 实施例四

[0063] 本发明的一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0064] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为1.0mol/L,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为1:1.2,在50℃和70r/min的搅拌速率下,反应3h,沉降10h,得二水石膏浆液;

[0065] 2) 将步骤1) 所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,将其送至纯碱厂,化盐,得氯化钠;

[0066] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ ,混合,添加水,制成盐溶液;取乙二胺四乙酸二钠盐、马来酸和木质磺酸钙作为转相添加剂,将转相添加剂添加到盐溶液中,制成转相混合溶液;在转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%、 $\text{BaCl}_2$ 的质量百分含量为1%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为1%、乙二胺四乙酸二钠盐的质量百分含量为0.01%、马来酸的质量百分含量为0.01%、木质磺酸钙的质量百分含量为0.02%;将转相混合溶液,加入转相结晶釜中,并将步骤2) 所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中,混合,二水石膏与转相混合溶液的质量比为3:10,制成悬浮液,在常压、90℃和70r/min的搅拌速率下,反应5h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0067] 4) 将步骤3) 所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的液体可继续循环使用,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,将其采用热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0068] 实施例五

[0069] 本发明的一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0070] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为1.0mol/L,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为1:1.2,在50℃和70r/min的搅拌速率下,反应3h,沉降10h,得二水石膏浆液;

[0071] 2) 将步骤1) 所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水

石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,将其送至纯碱厂,化盐,得氯化钠;

[0072] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ ,混合,添加水,制成盐溶液;取丁二酸、马来酸和木质酸磺酸钙作为转相添加剂,将转相添加剂添加到盐溶液中,制成转相混合溶液;在转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为1%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为1%、丁二酸的质量百分含量为0.03%、马来酸的质量百分含量为0.01%、木质酸磺酸钙的质量百分含量为0.01%;将转相混合溶液,加入转相结晶釜中,并将步骤2)所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中,混合,二水石膏与转相混合溶液的质量比为1:10,制成悬浮液,在常压、90℃和70r/min的搅拌速率下,反应5h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0073] 4) 将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的液体可继续循环使用,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,将其采用热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0074] 实施例六

[0075] 本发明的一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0076] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为1.0mol/L,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为1:1.2,在50℃和70r/min的搅拌速率下,反应3h,沉降10h,得二水石膏浆液;

[0077] 2) 将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,将其送至纯碱厂,化盐,得氯化钠;

[0078] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 和 $\text{ZnCl}_2$ ,混合,添加水,制成盐溶液;取丁二酸、酒石酸和木质酸磺酸钙作为转相添加剂,将转相添加剂添加到盐溶液中,制成转相混合溶液;在转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为1%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为0.5%、 $\text{ZnCl}_2$ 的质量百分含量为0.5%、丁二酸的质量百分含量为0.01%、马来酸的质量百分含量为0.01%和木质酸磺酸钙的质量百分含量为0.003%;将转相混合溶液,加入转相结晶釜中,并将步骤2)所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中,混合,二水石膏与转相混合溶液的质量比为1:10,制成悬浮液,在常压、90℃和70r/min的搅拌速率下,反应5h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0079] 4) 将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行固液分离,分离出的液体可继续循环使用,分离出的固体为 $\alpha$ -半水石膏粗品,将其采用热水洗涤,干燥,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0080] 对比例一

[0081] 一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0082] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为1.0mol/L,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为1:1.2,在50℃和70r/min的搅拌速率下,反应3h,沉降10h,得二水石膏浆液;

[0083] 2) 将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,将其送至纯碱厂,化盐,得氯化钠;

[0084] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ ，混合，添加水，制成盐溶液；在盐溶液中， $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为1%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为1%，将盐溶液和步骤2)所得的二水石膏混合，二水石膏与转相混合溶液的质量比为1:10，制成悬浮液；在常压、90℃和70r/min的搅拌速率下，反应5h，得 $\alpha$ -半水石膏浆液；

[0085] 4) 将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行离心分离、洗涤、干燥、研磨，得 $\alpha$ -半水石膏。

[0086] 对比例二

[0087] 一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤：

[0088] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中，混合，氯化钙废液中氯化钙的浓度为1.0mol/L，氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为1:1.2，在50℃和70r/min的搅拌速率下，反应3h，沉降10h，得二水石膏浆液；

[0089] 2) 将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离，得二水石膏粗品和滤液，该二水石膏粗品为板块状二水石膏，将所得的二水石膏粗品洗涤，得二水石膏；所得的滤液为氯化钠溶液，可以回收，得氯化钠；

[0090] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ ，混合，添加水，制成盐溶液；取丁二酸作为转相添加剂，将转相添加剂添加到盐溶液中，制成转相混合溶液；在转相混合溶液中， $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%、 $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为1%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为1%、丁二酸的质量百分含量为0.01%；将转相混合溶液，加入转相结晶釜中，并将步骤2)所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中，混合，二水石膏与转相混合溶液的质量比为1:10，制成悬浮液，在常压、90℃和70r/min的搅拌速率下，反应5h，得 $\alpha$ -半水石膏浆液；

[0091] 4) 将步骤3)所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行离心分离、洗涤、干燥、研磨，得 $\alpha$ -半水石膏。

[0092] 对比例三

[0093] 一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤：

[0094] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中，混合，氯化钙废液中氯化钙的浓度为1.0mol/L，氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为1:1.2，在20℃和150r/min的搅拌速率下，反应2h，得二水石膏浆液；

[0095] 2) 将步骤1)所得的二水石膏浆液进行固液分离，得二水石膏粗品和滤液，该二水石膏粗品为长度不均一的细长二水石膏，将所得的二水石膏粗品洗涤，得二水石膏；所得的滤液为氯化钠溶液，可以回收，得氯化钠；

[0096] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ ，混合，添加水，制成盐溶液；取丁二酸、木质素磺酸钙和酒石酸作为转相添加剂，将转相添加剂添加到盐溶液中，制成转相混合溶液；在转相混合溶液中， $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%， $\text{MgCl}_2$ 的质量百分含量为1%、 $\text{KCl}$ 的质量百分含量为0.2%、丁二酸的质量百分含量为0.01%、木质素磺酸钙的质量百分含量为0.01%、酒石酸的质量百分含量为0.003%；将盐溶液和步骤2)所得的二水石膏混合，制成固含量为10%的石膏悬浮液；将转相混合溶液，加入转相结晶釜中，并将步骤2)所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中，混合，二水石膏与转相混合溶液的质量比为1:10，制成悬浮液，在常压、90

℃和70r/min的搅拌速率下,反应5h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0097] 4) 将步骤3) 所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行离心分离、洗涤、干燥、研磨,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0098] 对比例四

[0099] 一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0100] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为1.0mol/L,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为1:1.2,在50℃和100r/min的搅拌速率下,反应3h,沉降10h,得二水石膏浆液;

[0101] 2) 将步骤1) 所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,可以回收,得氯化钠;

[0102] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、KCl,混合,添加水,制成盐溶液;取丁二酸、木质素磺酸钙和酒石酸作为转相添加剂,将转相添加剂添加到盐溶液中,制成转相混合溶液;在转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%、KCl的质量百分含量为1%、丁二酸的质量百分含量为0.01%、木质素磺酸钙的质量百分含量为0.01%、酒石酸的质量百分含量为0.003%;将转相混合溶液,加入转相结晶釜中,并将步骤2) 所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中,混合,二水石膏与转相混合溶液的质量比为1:10,制成悬浮液,在常压、90℃和70r/min的搅拌速率下,反应5h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0103] 4) 将步骤3) 所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行离心分离、洗涤、干燥、研磨,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0104] 对比例五

[0105] 一种常压盐溶液法联产 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的方法包括以下步骤:

[0106] 1) 取氨碱法纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体分别添加到反应结晶釜中,混合,氯化钙废液中氯化钙的浓度为1.0mol/L,氯化钙废液中氯化钙与硫酸钠固体中硫酸钠的物质的量比为1:1.2,在50℃和100r/min的搅拌速率下,反应3h,沉降10h,得二水石膏浆液;

[0107] 2) 将步骤1) 所得的二水石膏浆液进行固液分离,得二水石膏粗品和滤液,该二水石膏粗品为板块状二水石膏,将所得的二水石膏粗品洗涤,得二水石膏;所得的滤液为氯化钠溶液,可以回收,得氯化钠;

[0108] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ 、KCl,混合,取丁二酸、木质素磺酸钙和酒石酸作为转相添加剂, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为20%、KCl的质量百分含量为1%、丁二酸的质量百分含量为0.01%、木质素磺酸钙的质量百分含量为0.01%、酒石酸的质量百分含量为0.003%;在常压、90℃和70r/min的搅拌速率下,反应5h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0109] 3) 取 $\text{CaCl}_2$ ,添加水,制成盐溶液;取丁二酸和甘油作为转相添加剂,将转相添加剂添加到盐溶液中,制成转相混合溶液;在转相混合溶液中, $\text{CaCl}_2$ 的质量百分含量为8%、丁二酸的质量百分含量为1%、甘油的质量百分含量为1%;将盐溶液和步骤2) 所得的二水石膏混合,制成固含量为10%的石膏悬浮液;将转相混合溶液,加入转相结晶釜中,并将步骤2) 所得的二水石膏添加到上述转相混合溶液中,混合,二水石膏与转相混合溶液的质量比

为1:10,制成悬浮液,在常压、90℃和70r/min的搅拌速率下,反应5h,得 $\alpha$ -半水石膏浆液;

[0110] 4) 将步骤3) 所得的 $\alpha$ -半水石膏浆液进行离心分离、洗涤、干燥、研磨,得 $\alpha$ -半水石膏。

[0111] 将实施例一至实施例六以及对比例三制备过程中所得二水石膏以及反应结束所得的 $\alpha$ -半水石膏分别置于德国布鲁克公司生产的D8ADVANCE型号的X射线衍射仪上进行测试,附图1和附图3分别列出了实施例一所得的二水石膏的XRD图和终产物 $\alpha$ -超高强石膏的XRD图,由附图1可以看出,本发明所得的二水石膏的XRD图上,在 $2\theta$ 为11.65、20.74、29.15和31.08处出现了峰型较强的二水石膏的特征衍射峰。由附图3可以看出,本发明的二水石膏经过转相之后,所得的 $\alpha$ -超高强石膏的XRD图上,在 $2\theta$ 为14.70、25.67、29.12和31.87处出现了峰型较强 $\alpha$ -超高强石膏的特征衍射峰。附图5和附图7分别列出了对比例三所得的二水石膏的XRD图和终产物 $\alpha$ -半水石膏的XRD图,由附图5可以看出,氯化钙与硫酸钠反应之后没有经过沉降直接得到的二水石膏的XRD图上,也在 $2\theta$ 为11.65、20.74、29.15和31.08处出现了二水石膏的特征衍射峰。由附图5可以看出,这种没有经过沉降直接得到的二水石膏经过转相之后,所得的 $\alpha$ -半水石膏的XRD图上,也在 $2\theta$ 为14.7、25.67、29.12和31.87处出现了 $\alpha$ -半水石膏的特征衍射峰。

[0112] 将实施例一至实施例六以及对比例三制备过程中所得二水石膏以及反应结束所得的 $\alpha$ -半水石膏分别置于上海巴拓仪器有限公司生产的XTL-2300型号的显微镜上进行测试,附图2和附图4分别列出了实施例一所得的二水石膏的显微镜图和终产物 $\alpha$ -超高强石膏的显微镜图,由附图2可以看出,本发明所得的二水石膏为板块状,其经过转相之后,所得的 $\alpha$ -超高强石膏为短柱状,参阅附图4;这种短柱状 $\alpha$ -超高强石膏的粒径大小为10-100 $\mu\text{m}$ 。附图6和附图8分别列出了对比例三所得的二水石膏的显微镜图和终产物 $\alpha$ -半水石膏的显微镜图,由附图6可以看出,氯化钙与硫酸钠反应之后没有经过沉降直接得到的二水石膏为细长状,其经过转相之后,所得的 $\alpha$ -半水石膏为细长状,参阅附图8;这种细长状的 $\alpha$ -半水石膏的粒径大小为20-60 $\mu\text{m}$ 。

[0113] 将实施例一至实施例六以及对比例一至对比例五所得的 $\alpha$ -半水石膏分别进行性能测试实验,包括白度、标准稠度和干抗压强度,其中,白度在天津市金孚伦科技有限公司生产的JFL-W型号的白度仪上进行测试,标准稠度采用计量用水量的方法进行测试,即达到标准稠度的用水量来计算,干抗压强度在上海协强仪器制造有限公司生产的CTM8000型号的抗压强度试验仪进行测试,实验结果如表1所示。

[0114] 由表1可以看出,本发明的方法所得的 $\alpha$ -超高强石膏的白度均在93%以上,然而,对比例一至对比例五所得的 $\alpha$ -半水石膏的白度仅为90%,最大只有91%,因此,本发明的方法所得的 $\alpha$ -超高强石膏的白度大于对比例一至对比例五所得的 $\alpha$ -半水石膏的白度。本发明的方法所得的 $\alpha$ -超高强石膏的标准稠度用水量在31-40%之间,然而,对比例一至对比例五所得的 $\alpha$ -半水石膏的标准稠度用水量却均在68%以上,因此,本发明的方法所得的 $\alpha$ -超高强石膏的标准稠度用水量明显小于对比例一至对比例五所得的 $\alpha$ -半水石膏的标准稠度用水量。本发明的方法所得的 $\alpha$ -超高强石膏的干抗压强度均在50MPa以上,最大达78MPa,然而,对比例一至对比例五所得的 $\alpha$ -半水石膏的干抗压强度仅为15-23MPa,因此,本发明的方法所得的 $\alpha$ -超高强石膏的干抗压强度显著大于对比例一至对比例五所得的 $\alpha$ -半水石膏的干抗压强度;本发明的方法所得的 $\alpha$ -超高强石膏是真正的超高强石膏,然而,对比例一至对

比例五所得的 $\alpha$ -半水石膏为普通石膏；本发明的方法所得的 $\alpha$ -超高强石膏成品符合国家标准GB/T 17699.3-1999和行业标准JC/T 2038-2010的相关要求。

[0115] 表1不同 $\alpha$ -半水石膏性能测试结果

测试样品	白度 (%)	标准稠度用水量 (%)	干抗压强度 (MPa)
实施例一	93	40	50
实施例二	93	38	51
实施例三	93	36	54
实施例四	93	34	60
实施例五	94	33	65
实施例六	93	31	78
对比例一	91	72	18
对比例二	90	70	20
对比例三	90	75	15
对比例四	90	68	23
对比例五	90	71	19

[0117] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明以纯碱厂产生的氯化钙废液和白炭黑工业副产的硫酸钠固体为原料,采用常压盐溶液法制备 $\alpha$ -超高强石膏,反应后的氯化钠滤液回纯碱厂直接化盐可继续使用;生产1吨 $\alpha$ -超高强石膏,可回收氯化钠1.39吨,实现了 $\alpha$ -超高强石膏和氯化钠的联产;该方法可以使纯碱厂氯化钙废液再利用,也实现了白炭黑工业副产的硫酸钠固体的再利用,不仅解决纯碱厂氯化钙废液和白炭黑工业的污染问题,而且变废为宝,资源充分利用,所得的 $\alpha$ -超高强石膏成品符合国家标准GB/T 17699.3-1999和行业标准JC/T 2038-2010的相关要求,白度在93%以上,干抗压强度提升到50MPa以上,最高可达78MPa。本发明的方法采用常压,不需要高压,相对于常规蒸压设备能耗低,设备投资低,并且盐溶液可循环使用,减少了资金投入,条件温和,无副产物产生,资源利用率高,且能耗较少,生产成本低,适合大规模生产,经济效益显著,具有广阔的市场前景和重要的社会意义。

[0118] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

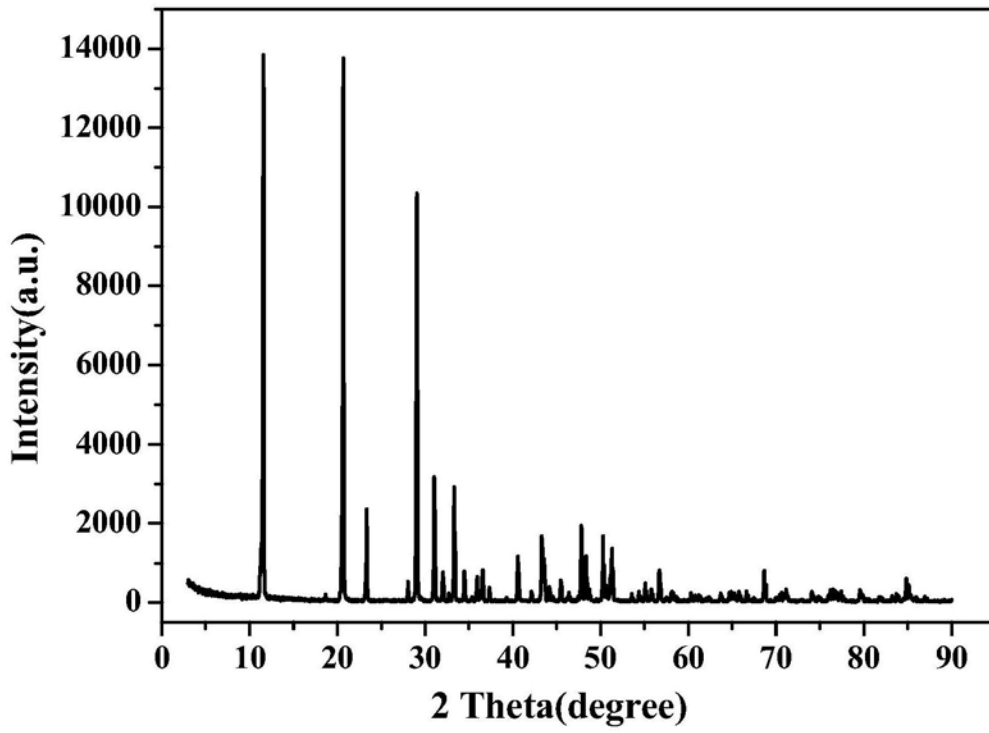


图1

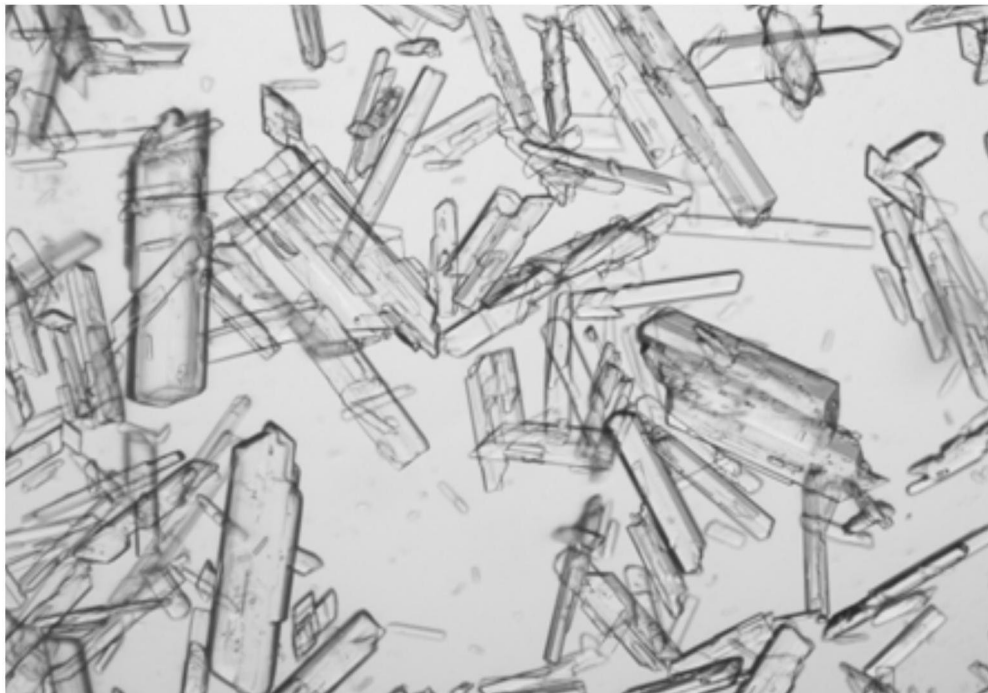


图2



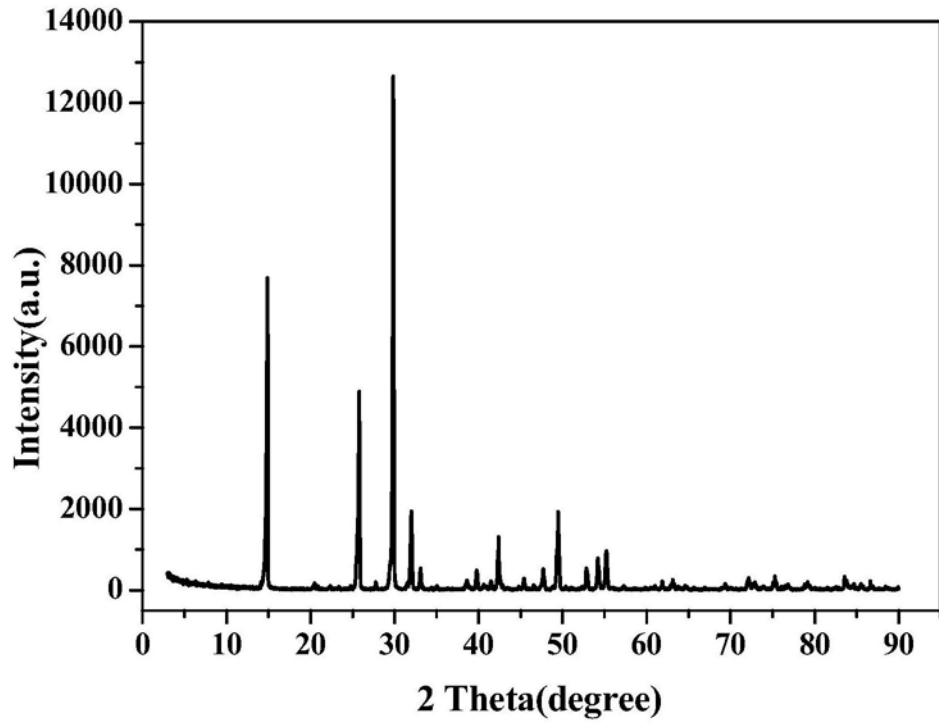


图3

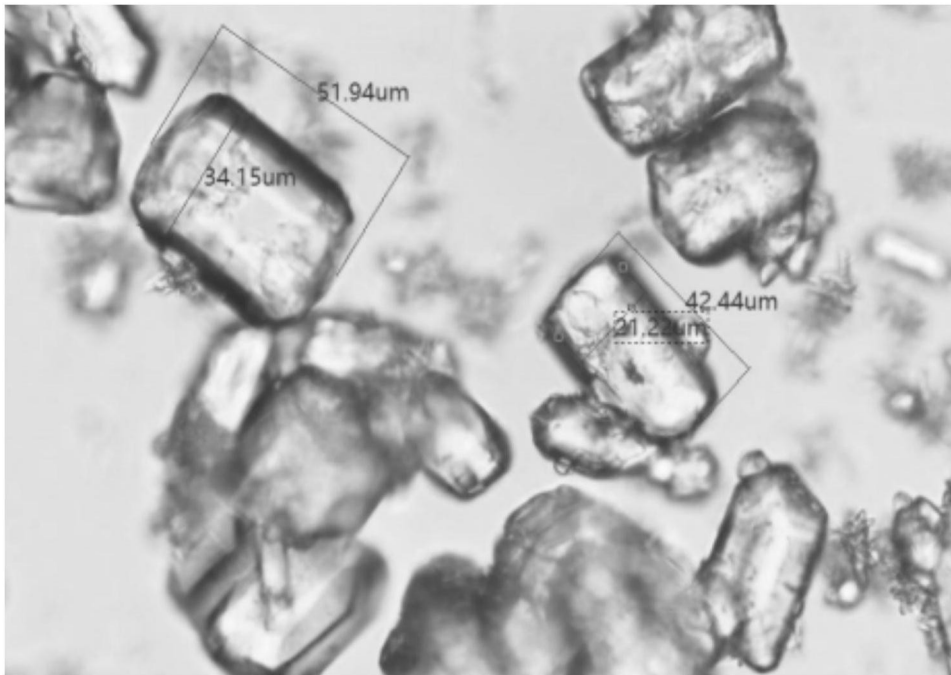


图4

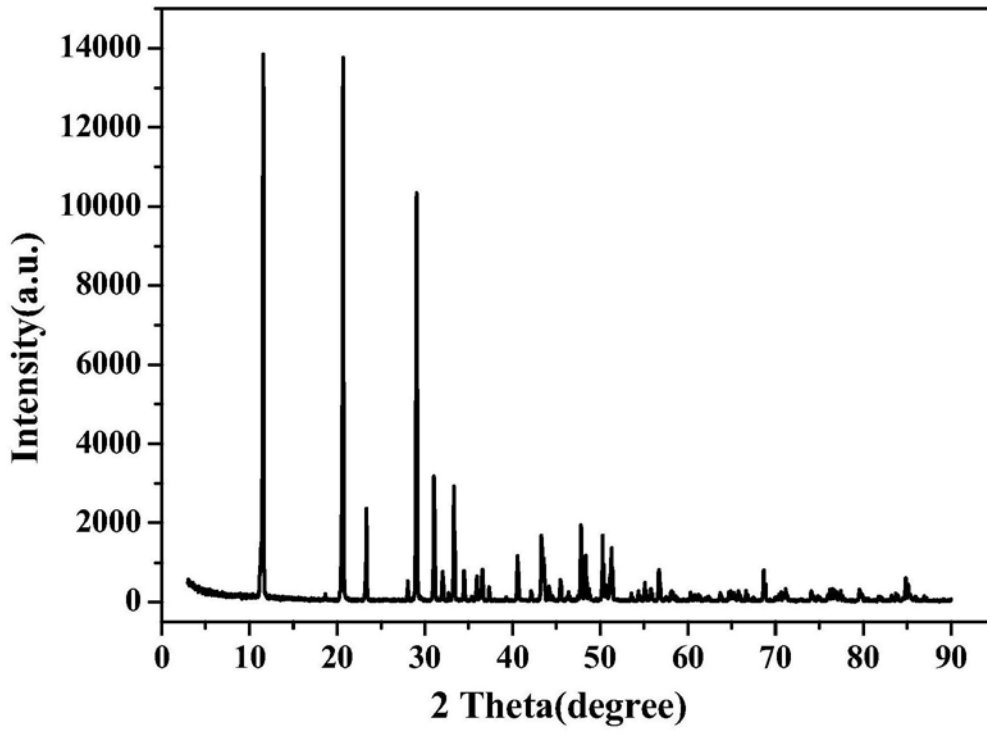


图5



图6

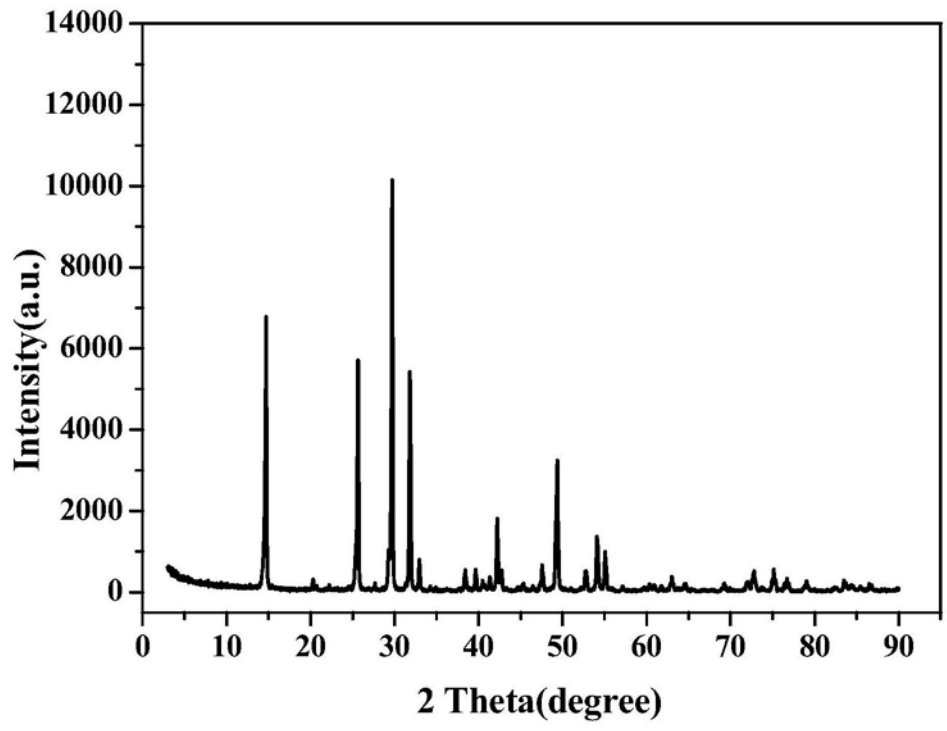


图7

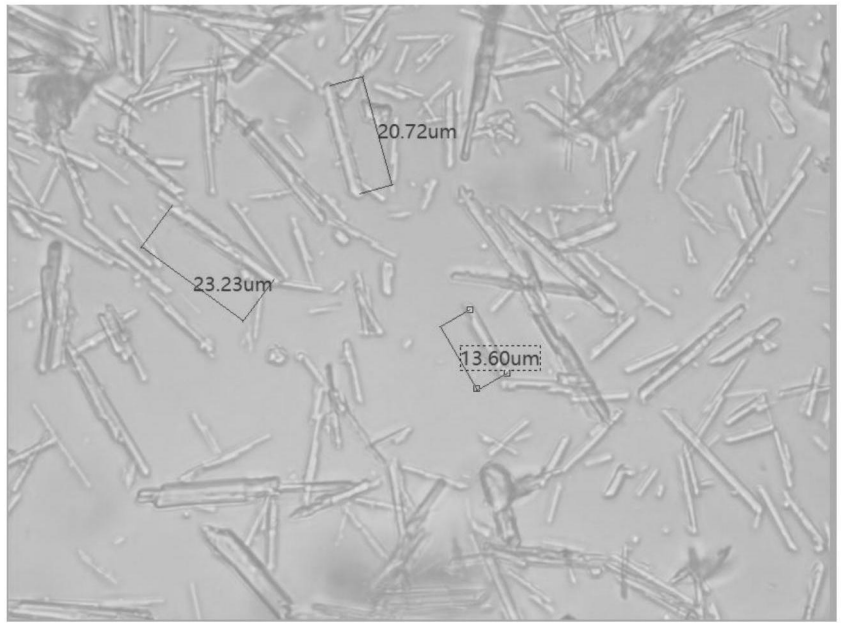


图8