

石膏制备硫酸钙晶须工艺研究

崔益顺, 刘勇, 付凌杰, 刘飞

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:以石膏为原料,采用水热法制备硫酸钙晶须。研究了料浆浓度、反应温度、反应时间、pH 值等工艺条件对产品长径比的影响。通过显微镜观察测定了硫酸钙晶须的长径比,得出制备硫酸钙晶须的最优工艺条件为:反应温度 130 ℃、料浆初始 pH 值 10、料浆质量分数 3%、反应时间为 9 h。在此条件下,硫酸钙晶须产品长径比为 75。

关键词:石膏;水热合成;硫酸钙晶须

中图分类号:TB34

文献标识码:A

晶须是一种纤维状单晶材料^[1],晶须的研制、开发和应用在发达国家取得长足进展,目前已扩展到汽车、电子电气、仪器仪表、机械制造等领域。与玻璃纤维相比,无机晶须增强塑料最明显的优点在于其极高的强度,微细的尺寸,更易与树脂复合,因而更易加工,产品各向同性、外观质量优良。特别适用于制造形状复杂、尺寸精度高,表面光洁的制品。硫酸钙晶须是一种分散良好、结构均匀、尺寸稳定的纤维状物质,集无机填料与增强纤维二者优势于一身,体现出优良的综合性能^[2],相对低廉的造价引起了工业界的重视^[3-5]。

本文以石膏为原料采用水热法制备硫酸钙晶须,考察石膏料浆质量分数、反应时间、反应温度、pH 值对产品硫酸钙晶须长径比的影响。

1 实验部分

1.1 实验流程

工艺流程如图 1 所示。

1.2 实验步骤

(1) 石膏研磨成粉状,进行筛分,得到粒度小于 120 目的石膏粉。

(2) 称取一定质量粒度小于 120 目的石膏粉,倒入备料储槽中,加入 200 mL 蒸馏水,配制成一定质量分数

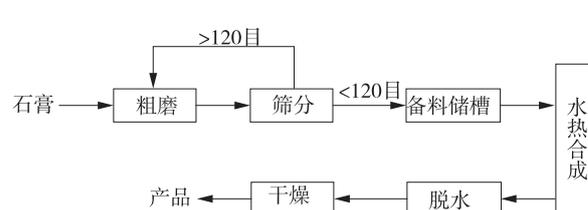


图 1 硫酸钙晶须制备工艺流程图

的石膏料浆。

(3) 加入一定量的晶型助长剂 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 使溶液中钙、镁离子摩尔比为 13。

(4) 用盐酸或者氢氧化钠调节反应溶液 pH 值。

(5) 拧紧螺丝,通过高压反应釜控制器设定反应温度及转速。

(6) 待反应结束,得硫酸钙晶须。用显微镜观察其晶型,测量其长度及直径,得到硫酸钙晶须的平均长径比。

(7) 用 EDTA 滴定检测硫酸钙晶须中钙的含量。

1.3 主要实验原料及仪器

石膏(广西西陇化工厂), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (重庆北碚化学试剂厂), 盐酸、氢氧化钠(重庆川东化工有限公司), 乙二胺四乙酸二钠(汕头市金砂企业金砂化工厂)。

收稿日期:2011-11-09

基金项目:自贡市重点科技项目(10X06,2011G052);四川理工学院大学生创新基金(CX20110316)

作者简介:崔益顺(1969-),女,四川威远人,教授,硕士,主要从事无机精细化工方面的研究,(Email)cuiyishun@163.com

GCF 型高压反应釜(大连自控设备厂),101-1AB 型电热恒温鼓风干燥箱(天津泰斯特仪器有限公司),SHB-3 型循环水式真空泵(郑州杜甫仪器厂),AR1140 电子分析天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),XSZ-H8500 电子显微镜(重庆光电仪器有限公司)。

1.4 分析方法

采用电子显微镜测定硫酸钙晶须的长径比,EDTA 滴定法测定钙含量。

2 实验数据与分析讨论

2.1 料浆质量分数对硫酸钙晶须的影响

实验条件:反应时间 7 h、反应温度 130 °C、pH = 10、 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 为 13。

料浆质量分数的大小影响溶液的过饱和度,进而影响晶须的生长速率。由表 1 可知,当料浆质量分数小于 3% 时,过饱和度较低,随着过饱和度的增加,生长速率增加,晶须长径比随之增大,料浆质量分数为 3% 时晶须的长径比为 69。料浆质量分数大于 3% 时,随着料浆质量分数的增大,过饱和度增大,晶须的生长速率反而降低,究其原因可以作如下解释:制备硫酸钙晶须的反应为吸热反应,当质量分数增加到一定值时,晶须生长速率增大,硫酸钙晶须在溶液中大量生成,需要吸收大量热量。但是,外界供给的能量不足以弥补反应所吸收的能量,从而导致体系的温度降低,而体系的黏度随体系温度的降低而增加,粘度增加,晶须没有足够空间生长,从而导致晶须长径比减小,产率也随之降低。

表 1 料浆质量分数对硫酸钙晶须的影响

质量分数(%)	2	3	5	7	9	11
晶须长径比	56	69	65	38	32	27
产率(%)	18.9	18.1	17.6	16.9	16.8	14.9

2.2 反应 pH 值对硫酸钙晶须的影响

实验条件:反应时间 7 h、反应温度 130 °C、 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 为 13、质量分数 3%。

由表 2 可知,溶液的 pH 值对硫酸钙晶须生长的影响很显著,但机理较复杂,有待进一步研究。随着 pH 值的增大硫酸钙晶须长径比增大,当 pH = 10 时,晶须最大长径比为 69,pH 值大于 10 时,硫酸钙晶须的长径比减小。

2.3 反应温度对硫酸钙晶须的影响

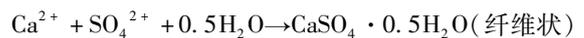
实验条件:反应时间 7 h、 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 为 13、

表 2 pH 值对硫酸钙晶须的影响

pH 值	3	5	7	9	10	11
长径比	15	21	24	42	69	60
产率(%)	15.2	13.7	15.7	17.0	18.1	16.5

质量分数 3%、pH = 10。

温度是影响晶体生长的最主要因素,它影响硫酸钙晶须的形貌及结构。由硫酸钙溶解度曲线图可知,石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与半水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$)的溶解度曲线在 100 °C 左右相交,当温度高于 100 °C 时, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度随温度的升高而较快地降低。在 100 °C 时,即发生反应



由表 3 可知,随着温度的升高晶须长径比先增大,当温度大于 130 °C 时,随着温度的升高晶须长径比减小。随着温度的升高,产率也随之增大,但是当温度在 150 °C 时,石膏就可转变为可溶性无水石膏,此时溶液的过饱和度很低,晶须生长的推动力很小,产率就会降低。

表 3 反应温度对硫酸钙晶须的影响

温度(°C)	100	110	120	130	140	150
长径比	39	46	60	69	53	42
产率(%)	11.6	13.4	14.9	18.1	18.6	11.1

2.4 反应时间对硫酸钙晶须的影响

实验条件:反应温度 130 °C、质量分数 3%、 $n(\text{Ca}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+})$ 为 13、pH = 10。

反应时间对石膏的转化率也有一定影响。随着反应时间增加,石膏的转化率相对提高,产率也就增大。反应时间太长,晶须在陈化过程中出现二次结晶现象,导致长径比下降,产率减小。由表 4 可知,反应时间为 9 h 时,晶须最大长径比为 75,产率达到 20%。当反应时间大于 9 h 时,晶须长径比随时间的增加反而减小。

表 4 反应时间对硫酸钙晶须的影响

反应时间(h)	5	6	7	8	9	10
长径比	28	47	69	71	75	65
产率(%)	14.1	15.8	18.1	19.4	20.0	17.3

3 结论

(1) 通过实验得出以石膏为原料制备硫酸钙晶须的工艺条件为:料浆质量分数 3%,pH 值 10,反应温度 130 °C,反应时间 9 h。

(2) 在较优条件下制得的硫酸钙晶须,产品硫酸钙

含量达到 95%,符合国家标准的要求。硫酸钙晶须的长径比达 75,产率达到 20%。晶型如图 2 所示。

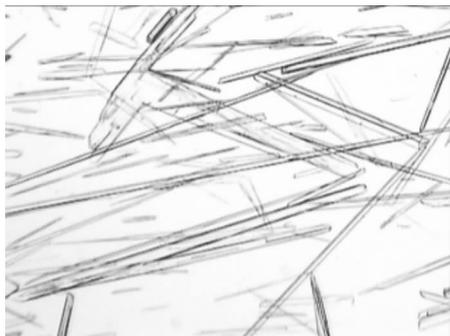


图 2 优化条件下的晶型图

参考文献:

- [1] 费文丽,李征芳,王珩.硫酸钙晶须的制备及应用评述[J].化工矿物与加工,2002(9):31-32.
- [2] 李向清,陈强.微米级硫酸钙晶须的制备[J].应用化学,2007,8(8):945-948.
- [3] 李惠青,张漪,孙漪.若干无机盐晶须的研究状况与展望[J].无机盐工业,2002,34(2):17-19.
- [4] 李武,靳治良,张志宏.无机晶须材料的合成与应用[J].化学进展,2003(7):264-274.
- [5] 毛常明,陈学玺.石膏晶须制备的研究进展[J].化工矿物与加工,2005,34(12):34-37.

Study on Preparation of Calcium Sulfate Whiskers by Gypsum

CUI Yi-shun, LIU Yong, FU Ling-jie, LIU Fei

(School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Calcium sulfate whiskers were prepared by hydrothermal synthesis with gypsum as materials. the effect of concentration of raw materials, the temperature, the time and pH on the aspect ratio of product were studied. The optimum conditions for the preparation were that the reaction temperature is 130℃, initial pH value of slurry is 10, mass fraction is 3% and the time is 9 hours, as a result of microscope to mensurate the aspect ratio of calcium sulfate whiskers. Under these conditions, the aspect ratio of calcium sulfate whiskers is 75.

Key words: gypsum; hydrothermal synthesis; calcium sulfate whiskers