

盐泥制备硫酸钙晶须工艺研究

崔益顺, 刘勇, 詹磊, 付凌杰

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:以盐泥和硫酸为原料,采用常压酸化法制备硫酸钙晶须。考察反应温度、反应时间、搅拌速度、原料配比等因素对硫酸钙晶须的影响。通过实验得出优化工艺条件为:反应温度 80 ℃,反应时间 30 min,搅拌速度 150 r/min,原料配比(盐泥、硫酸、水的质量比)1:1.84:2。在该条件下,晶须产率为 33.28%,晶须平均长径比为 85,白度为 68.4%,硫酸钙纯度达到 92.75%。

关键词:盐泥;硫酸钙晶须;常压酸化法

中图分类号:TQ132.3+2

文献标志码:A

硫酸钙晶须作为无机晶须中的一种,具有耐高温、抗化学腐蚀、优良的力学性能,良好的相容性和平滑性,再生性能好,毒性低,容易进行表面处理等优点^[1-2]。且价格低廉,仅为碳化硅晶须的 1/200~1/300,具有较大的市场前景和较强的市场竞争力。目前,制备硫酸钙晶须主要采用天然石膏为原料^[3-4],而天然石膏是不可再生资源,无限开采将导致天然石膏资源的枯竭,且需在高温高压下反应制备,能耗高,对反应装置要求高。研究利用工业副产品制备硫酸钙晶须^[5-10],不仅能保护天然石膏资源,而且实现了资源的循环再生,倡导了循环经济的精神。随着环保概念的日益深入人心,硫酸钙晶须做为一种绿色环保材料,其市场应用前景广阔。

盐厂废渣盐泥的综合利用是长期以来一直关注的问题,由于盐泥中含有许多金属离子成分,若直接排放,势必造成环境污染。本文以盐厂废渣盐泥和硫酸为原料,采用常压酸化法制备硫酸钙晶须。研究在何种工艺条件下制备形貌较好、性能较佳的硫酸钙晶须。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

主要原料:盐泥(四川省自贡市大安盐厂);盐酸、硫酸(重庆川东化工集团有限公司化学试剂厂)。

主要仪器:数显恒温水浴锅 XMTD-701(金坛市正基仪器有限公司);电子恒速搅拌机 JHS-1/9(杭州仪表电机厂);图像颗粒分析系统 BT-1600(丹东市百特仪器有限公司);电热鼓风干燥箱 101-1AB(天津泰斯特仪器有限公司);数显白度仪 WSB-2(上海肖洋仪器有限公司);真空循环水泵 SHB-3(郑州杜甫仪器厂)等。

1.2 工艺流程

工艺流程如图 1 所示。

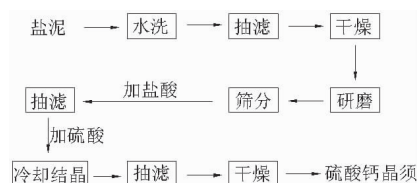


图 1 常压酸化法工艺路线图

1.3 分析测试方法

采用 X 射线荧光光谱仪测定盐泥化学成分,根据 GB 1892-2007 测定硫酸钙含量,采用图像颗粒分析系统测定晶须形貌和长径比,白度仪测定硫酸钙晶须的白度。

2 实验数据与分析讨论

2.1 反应温度对硫酸钙晶须的影响

在不同的反应温度 60 ℃、70 ℃、80 ℃和 90 ℃下,缓慢

收稿日期:2012-05-16

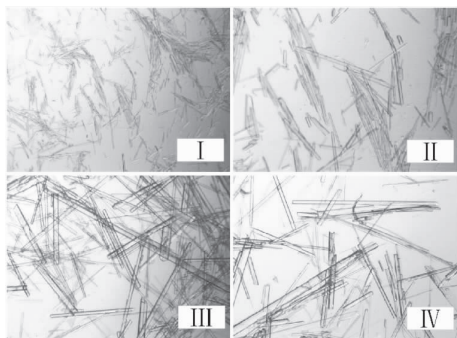
基金项目:自贡市科技局资助项目(10X06;2011G052);大学生创新基金项目(CX20120303)

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,(E-mail) cuiyishun@163.com

向各反应器中逐滴滴加等量的硫酸,控制搅拌速度为 150 r/min,反应 30 min,反应完毕后,陈化 20 min,抽滤,取滤饼放入烘箱中干燥。然后用电子显微镜观察硫酸钙晶须形貌,分析不同温度下晶须的长径比。结果见表 1 和图 2。

表 1 不同温度下硫酸钙晶须平均长径比

反应温度/℃	平均长径比
60	49
70	65
80	85
90	80



I : 60℃ ; II : 70℃ ; III : 80℃ ; IV : 90℃
图 2 不同反应温度下制备的硫酸钙晶须形貌

从图 2 和表 1 可以看出,在较低的温度下可以制备出较理想的硫酸钙晶须,随着温度的升高,晶须的平均长径比变大,晶须长度变长,直径变大,但温度超过 80 ℃ 以后,其平均长径比几乎不发生变化。这是由于加热为晶须的生长提供了能量,同时降低了晶须表面张力,促进其生长。从实验结果可知,最佳的反应温度是 80 ℃。

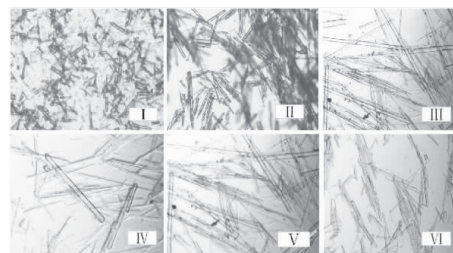
2.2 反应时间对硫酸钙晶须的影响

在 80 ℃ 的水浴环境下,缓慢向反应器中滴加硫酸溶液,控制搅拌速度为 150 r/min,分别反应 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 和 60 min。反应完毕后,让体系维持在 80 ℃ 下陈化 20 min,抽滤,取滤饼放入烘箱中干燥。然后用电子显微镜观察硫酸钙晶须形貌,分析不同温度下晶须的长径比,结果见表 2 和图 3。

表 2 不同反应时间下硫酸钙晶须长径比

反应时间/min	平均长径比
10	30
20	45
30	85
40	80
50	82
60	80

由图 3、表 2 可以看出,在反应时间未达到 30 min 时,所生成的硫酸钙晶须较短,长径比较小,还有未转化为晶须的硫酸钙;随着反应时间的增加,硫酸钙晶须的长径比逐渐增大,当反应时间达到 30 min 时,生成的硫酸钙晶须的长径比较大,晶须较理想;当反应时间超过

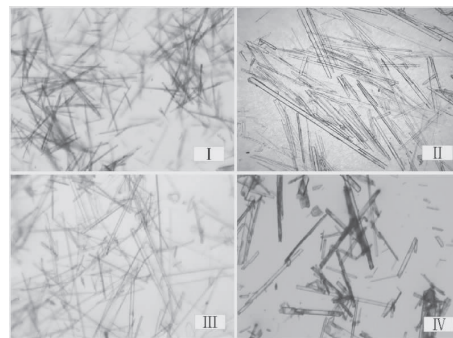


I : 10min ; II : 20min ; III : 30min ; IV : 40min ; V : 50min ; VI : 60min
图 3 不同反应时间下制备的硫酸钙晶须形貌

30 min 以后,晶须长径比趋于稳定,变化不大。由于生成稳定形貌的晶须需要一定的反应时间,因此,较优反应时间是 30 min。

2.3 搅拌速度对硫酸钙晶须的影响

在 80 ℃ 的水浴环境下,缓慢向反应器中滴加硫酸溶液,分别控制搅拌转速为 0 r/min、150 r/min、200 r/min 和 250 r/min,反应 30 min。反应完毕后,让体系维持在 80 ℃ 下陈化 20 min,抽滤,取滤饼放入烘箱中干燥。用电子显微镜观察硫酸钙晶须形貌并摄像,分析不同搅拌转速下产生的晶须的长径比,结果如图 4 所示。

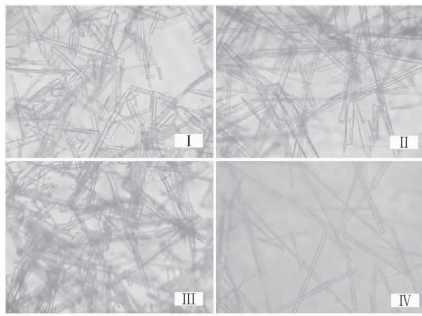


I : 0r/min ; II : 150r/min ; III : 200r/min ; IV : 250r/min
图 4 不同转速下硫酸钙晶须显微照片形貌

从图 4 可以看出,在转速为 150 r/min 下生产的硫酸钙晶须较均匀,在无转动的情况下,硫酸钙晶须长短不均匀,主要是因为硫酸溶液往氯化钙溶液中滴加时,造成氯化钙溶液有浓度梯度,使得先期生成的硫酸钙晶须较长。随着转速的增大生成的晶须可能被打碎,转速高容易导致其断裂。

2.4 原料配比对硫酸钙晶须的影响

原料配比(盐泥、硫酸、水的质量比)分别为 1:1:2、1:1.84:2、1:2.7:2 和 1:3.5:2,在反应温度为 80 ℃、搅拌转速 150 r/min 下反应 30 min,反应完毕后,让体系维持在 80 ℃ 下陈化 20 min,抽滤,滤饼放入烘箱中干燥,用电子显微镜观察硫酸钙晶须形貌并摄像,分析不同硫酸用量下产生的晶须的长径比,结果如图 5 所示。



I:原料配比 1:1:2; II:原料配比 1:1.84:2
III:原料配比 1:2.7:2; IV:原料配比 1:3.5:2
图 5 不同硫酸用量下硫酸钙晶须形貌

从图 5 可以看出,随着硫酸溶液的增加,硫酸钙晶须的长度明显增长,长径比也相应变大,当盐泥、硫酸、水质量比超过 1:1.84:2 以后,硫酸钙晶须长度变化不大。这主要是因为硫酸钙在酸性溶液中溶解度相对较大,溶解平衡发生偏转,随硫酸溶液的增加,相应的 SO_4^{2-} 离子增加了,不断的溶解和结晶,促使硫酸钙晶须向着低能面不断地生长。当原料配比超过 1:1.84:2 以后, Ca^{2+} 的浓度已经降低到最低值,与 SO_4^{2-} 达到最低溶解平衡。

综上各因素对硫酸钙晶须的影响,在各单因素的最优条件下进行实验:控制反应温度在 80 °C 进行,缓慢向反应器中逐滴滴加硫酸,在搅拌速度为 150 r/min 下反应 30 min,反应完毕后,让体系维持在反应温度下陈化 20 min,抽滤,滤饼放入烘箱中干燥,用电子显微镜观察硫酸钙晶须形貌并摄像,分析最优条件下产品晶须的长径比。在最优条件下制备的硫酸钙晶须的形貌如图 6 所示,其平均长径比为 85。

3 结束语

本文研究了以盐厂废渣盐泥和硫酸为原料,制备硫酸钙晶须的工艺条件,采用常压酸化法制备硫酸钙晶须的最佳工艺条件为:反应温度 80 °C,反应时间 30 min,搅拌速度 150 r/min,原料配比(盐泥、硫酸、水的质量比)

为 1:1.84:2。在此工艺条件下制备的硫酸钙晶须,产率为 33.28%,晶须平均长径比为 85,白度为 68.4%,硫酸钙纯度达到 92.75%。

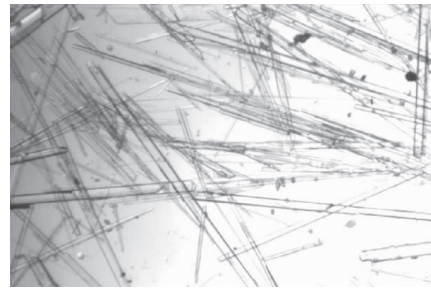


图 6 最优条件下硫酸钙晶须形貌

参考文献:

- [1] 杨维强.硫酸钙晶须的生产工艺研究[J].化工科技市场,2010,33(1):11-13.
- [2] 黄哲元,董发勤,张伟.硫酸钙晶须的制备进展[J].无机盐工业,2009,41(8):6-8.
- [3] 袁致涛,王泽红,韩跃新,等.用石膏合成超细硫酸钙晶须的研究[J].中国矿业,2005,14(11):30-33.
- [4] 崔益顺,刘勇,付凌杰,等.石膏制备硫酸钙晶须工艺研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2012,25(1):38-40.
- [5] 邱杨率,李珺玮,吕钢,等.电石渣水热合成石膏晶须[J].中国非金属矿工业导刊,2008(4):30-32.
- [6] 吕钢,李珺玮,邱杨率,等.电石渣制备石膏晶须关键因素研究[J].非金属矿,2008,31(6):19-21.
- [7] 厉伟光,徐玲玲,戴俊.柠檬酸废渣制备硫酸钙晶须的研究[J].人工晶体学报,2005,34(2):323-327.
- [8] 毛常明,陈学奎.石膏晶须制备的研究进展[J].化工矿物与加工,2005,34(12):34-36.
- [9] 杨光娟,向兰.磷石膏综合利用现状评述[J].无机盐工业,2007,39(1):8-10.
- [10] 陈学奎.在磷酸中制造石膏晶须的方法[P].中国专利:CN1584130A,2004-06-14.

Study on Preparation for Calcium Sulfate Whisker From Salt Deposit

CUI Yi-shun, LIU Yong, ZHAN Lei, FU Ling-jie

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

Abstract: Calcium sulfate whiskers are prepared by atmospheric acidification method with salt deposit and sulfuric acid as raw materials. Effects of reaction temperature, reaction time, stirring speed, and mass ratio of raw materials on calcium sulfate whiskers are investigated. By experiment, the optimized process conditions are obtained as follows: reaction temperature is 80 °C, the reaction time is 30 min, stirring speed is 150 r/min, mass ratio of raw materials (ie. salt deposit to sulfuric acid to water) is 1:1.84:2. Under these conditions, yield of whiskers reaches 33.28%, average aspect ratio of whiskers is 85, white content is 68.4%, and purity of calcium sulfate reaches 92.75%.

Key words: salt deposit; calcium sulfate whiskers; atmospheric acidification method