

硫酸钙晶须制备方法及应用进展

付凌杰, 崔益顺, 李国勇

(四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘 要:硫酸钙晶须是一种性能优良、价格低廉的新型非金属环保材料。其制备方法主要有两种——水压热法和常压酸化法。目前制备硫酸钙晶须的原料主要是生石膏,由于我国工业副产石膏比较丰富,可以使用工业副产石膏作为原料制备硫酸钙晶须,另外,还可以使用工业含钙废液为原料制备硫酸钙晶须,这不仅可以降低成本,还可以提高资源的利用率、保护环境。硫酸钙晶须的应用很广泛,可以用于摩擦材料、增强组元、环境工程、造纸,还可以用于提高沥青软化温度等,是一种具有广阔发展前景的新材料。

关键词:硫酸钙晶须;制备;应用

中图分类号:TB34

文献标志码:A

晶须是指在人工控制条件下以单晶形式生长成的一种纤维,其直径非常小(微米数量级),不含有通常材料中存在的缺陷(晶界、位错、空穴等),其原子排列高度有序,因而其强度接近于完整晶体的理论值,具有很好的理化性能。晶须主要用作复合材料的增强体,用于制造高强度复合材料。目前已发现有 100 多种材料可制成晶须,主要是金属、氧化物、碳化物、卤化物、氮化物、石墨和高分子化合物。

硫酸钙晶须又称石膏晶须,是一种白色疏松针状物,长径比在 30~80,平均长度 30~150 μm ,平均直径 1~4 μm 。硫酸钙晶须有无水、半水和二水三种类型,其中,二水硫酸钙晶须的强度、耐热性和硬度均较差,在 110 $^{\circ}\text{C}$ 左右脱水变成无定形硫酸钙粉末,起不到增强作用;半水硫酸钙晶须的长度、直径、强度、硬度、耐热性介于无水和二水硫酸钙晶须之间,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 左右脱水变成无定形硫酸钙粉末,起不到增强作用^[1]。硫酸钙晶须是一种性能优良、价格低廉的新型功能材料,可用于树脂、橡胶、涂料、造纸等作增强剂或功能型填料,也可用于摩擦材料、建筑材料、密封材料、保温及阻燃材料等^[2],是

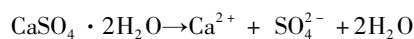
一种具有良好发展前景的无机非金属材料。

20 世纪 70 年代中期,硫酸钙晶须的研究最早始于日本,然后美国和德国也开始着手研究,并在 20 世纪 80 年代开始逐步应用。我国石膏矿资源丰富,在国外研究的基础上,我国于 20 世纪 80 年代末期开始大力展开对硫酸钙晶须的研究,并在 21 世纪初期进行了工业化生产。国内最早将硫酸钙晶须的生产实现工业化的是沈阳昂新材料有限公司,目前,我国生产硫酸钙晶须的厂家较多,比较有代表性的是洛阳亮东非金属材料科技开发有限公司和郑州博凯利生态工程有限公司,其中,洛阳亮东非金属材料科技开发有限公司是目前国内生产硫酸钙晶须产量最大的企业。

1 硫酸钙晶须的制备方法

结晶理论认为,制备硫酸钙晶须的过程实质上就是颗粒状的二水硫酸钙失去结晶水,变成半水或无水硫酸钙的过程,即:溶解→结晶→脱水的过程,反应式如下:

(1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解:



收稿日期:2013-04-14

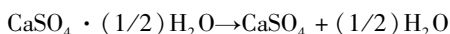
基金项目:自贡市科技局项目(2011G052);四川省教育厅重点科研项目(13ZA0127)

作者简介:付凌杰(1988-),女,河南新乡人,硕士生,主要从事化工工艺方面的研究,(E-mail)963014131@qq.com

(2) $\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ 结晶:



(3) $\text{CaSO}_4 \cdot (1/2)\text{H}_2\text{O}$ 脱水:



1.1 制备方法

目前制备硫酸钙晶须的方法主要有两种——水压热法和常压酸化法。

水压热法是将一定质量分数的二水石膏悬浮液加到水压热器中处理,在饱和蒸汽压下,二水石膏变为细小针状的半水石膏,再经晶形稳定化处理,得到半水硫酸钙晶须,但该方法需要高温高压,生产成本高,应用受到限制。常压酸化法是指在一定温度下,高浓度二水石膏悬浮液在酸性溶液中可以转变成针状或纤维状半水硫酸钙晶须。从理论上说,常压酸化法不需要高温高压的反应条件,成本较低,因此更易于工业化生产,但是常压酸化法还有很多弊端,例如硫酸钙在酸性溶液中的溶解度大于在水中的溶解度,不利于过饱和溶液的形成,产品的收率和质量都会降低;母液的酸性较大,对设备及管道有腐蚀性,不利于后续工作的进行;常压酸化法制备硫酸钙晶须所需的陈化时间也较长等等^[3]。

除此之外,还有微乳法、离子交换法等。微乳法是将反应物分别配制为一定浓度的溶液,通过控制浓度、加入表面活性剂等催化剂作用,在一定条件下将几种溶液混合得到晶须产品^[4],周海成^[5]等在 W/O 微乳体系中制备了硫酸钙纳米棒,该方法反应条件较简捷,但成本较高。离子交换法具有设备简单,耗能低,所得产品无需洗涤,离子交换树脂模板可循环使用等优点,大连交通大学的王莹^[6]等以离子交换树脂为模版,硫酸盐为致沉淀剂,制得形貌规整均一的半水硫酸钙晶须。

1.2 生产原料

制备硫酸钙晶须生产原料主要有:

(1) 石膏为原料

石膏是单斜晶系矿物,主要成分是硫酸钙(CaSO_4)。我国石膏矿资源丰富,分布广泛,已发现矿产地 600 多处,全国 23 个省(区)均有石膏矿产出。天然二水石膏又称生石膏,主要成分是二水硫酸钙 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,是合成硫酸钙晶须的主要原料。生石膏在不同加热条件下,会失去结晶水,成为半水石膏和无水石膏。

目前,用石膏制备硫酸钙晶须的研究比较多。东北大学的袁致涛、王泽红^[7]等以二水石膏为原料,用水热法合成了平均直径为 $0.19 \mu\text{m}$ 、长径比为 98 的超细硫酸钙晶须。武汉科技大学的风晓华^[8]等以半水石膏为原料,用水热法制备了硫酸钙晶须,并通过正交试验得出

了优化的工艺条件,即浓度 10% 的悬浮液在 $115 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 2.0 MPa 的温度和压力条件下以 150 r/min 的搅拌速度搅拌 2.5 h ,可制得形貌最佳的硫酸钙晶须。

虽然我国石膏矿产资源丰富,但是开发利用率低,深加工技术与国外相差甚远,因此,研究用石膏制备硫酸钙晶须技术对我国石膏工业的发展有很大的意义。

(2) 工业副产石膏为原料

由于石膏矿是不可再生资源,为了降低成本、节约资源、提高石膏矿的利用率,越来越多的人开始研究用工业副产石膏作为硫酸钙晶须的生产原料,这将会提高资源的利用率。

工业副产石膏的种类很多,有柠檬酸石膏、脱硫石膏、盐石膏和磷石膏等,并且工业副产石膏的来源也很广泛。例如,我国柠檬酸生产厂家近 120 个,柠檬酸石膏总产量高达近 10 万吨;电厂脱硫石膏的每年排量达千万吨,全国累计堆量已过亿吨^[9];每生产 1 吨磷酸,可产生 $4.5 \sim 5.0$ 吨磷石膏,据统计,2007 年我国磷石膏排放量约为 3000 万吨^[10];这些废渣大多未经处理便被任意排放,严重污染了环境,其危害极大。因此,如果能将这些废渣都利用起来,不仅提高了资源的利用率,降低了硫酸钙晶须的生产成本,而且保护了环境,减少了污染。

目前,关于用工业副产石膏制备硫酸钙晶须的研究有很多。南京工业大学的厉伟光^[11]等以某厂柠檬酸废渣为原料,用水热合成法成功制备了平均长径比约为 50 的硫酸钙晶须,其转化率超过 90%;马天玲^[12]以脱硫石膏为原料,用水热法合成了平均长度在 $60 \sim 80 \mu\text{m}$ 之间,长径比 70 左右的硫酸钙晶须,并研究了实验过程中反应温度、反应时间、pH、料浆浓度等对晶须形貌的影响;还有吕钢^[13]等人用电石渣制备硫酸钙晶须等。

但是硫酸钙晶须的质量与生产原料的纯度有很大关系,而工业副产石膏含有的杂质较多,用工业副产石膏制备硫酸钙晶须需要除杂又将会提高生产成本,因此,用工业副产石膏制备硫酸钙晶须的研究任重道远。

(3) 工业废液为原料

目前有很多关于用含钙离子和硫酸根离子的工业废液制备硫酸钙晶须的研究,徐贵义和吴芳^[14]研究了利用氨碱厂废液与卤水制造硫酸钙晶须,并申请了专利。该方法是将氨碱厂蒸氨废液与制盐卤水按比例在结晶器中生成二水硫酸钙,再在反应釜中常压条件下, $105 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下反应半小时,即可制得半水硫酸钙晶须。以工业废液为原料制备的硫酸钙晶须同样也面对着纯度不够的问题,需要先将工业废液除去杂质,但是能将这些工业废液再利用,不仅保护了水体环境,也实现了

变废为宝。

2 硫酸钙晶须的应用

硫酸钙晶须是一种绿色环保、无毒无害的新型晶须材料,因此可以在很多领域进行应用,例如塑料、橡胶、造纸和涂料等。

2.1 硫酸钙晶须可用于摩擦材料

目前工业上通常使用石棉作为摩擦材料添加剂,但是石棉对人体健康危害很大,长期吸入一定量的石棉纤维或元纤维能引起石棉肺、肺癌、胸膜间皮瘤、腹膜间皮瘤和胃肠癌等。目前,许多发达国家已经禁止一切石棉产品的使用,并且越来越多的国家开始限制石棉的使用。由于硫酸钙晶须具有高强度、高韧性、耐磨耗、耐高温、耐酸碱等优点,而且无毒无污染并且价格便宜,因此是代替石棉的理想材料之一。用硫酸钙晶须代替石棉生产出的摩擦材料不仅摩擦系数在 100 ~ 200 °C 变化不大,磨耗率低,而且绿色环保,特别适合生产轿车的摩擦片。

硫酸钙晶须还可以添加到摩擦材料中用来改善摩擦材料的性能。河南科技大学的张军凯、王鹏超^[15]等人研究了硫酸钙晶须对聚四氟乙烯的摩擦性能的影响。实验表明,填充硫酸钙晶须可以提高聚四氟乙烯的硬度,而且随着硫酸钙晶须填充量的增加,该材料的硬度逐渐增加;填充硫酸钙晶须还可以提高聚四氟乙烯的耐磨损性能,当硫酸钙晶须的填充量为 10% 时,该材料的磨损量最小。

2.2 硫酸钙晶须可用作增强组元

硫酸钙晶须可以作为塑料、橡胶、金属及陶瓷等材料的增强组元。将硫酸钙晶须添加到尼龙中,尼龙的抗拉强度、挠曲强度以及热畸变温度均可得到很大的提高^[16]。聚丙烯是世界上使用最广泛的通用塑料之一,周健^[17]等人对聚丙烯/硫酸钙晶须复合材料进行了研究,实验表明,硫酸钙晶须的质量分数为 5% 时,聚丙烯/硫酸钙晶须复合材料的拉伸强度和热变形温度均得到明显提高,但是,随着硫酸钙晶须含量的增加,复合材料的脆性会增加,导致其冲击强度下降。

2.3 硫酸钙晶须可用于环境工程

硫酸钙晶须具有很大的比表面积和表面自由能,吸附性能较好,可以用来过滤饮料、药品等,还可以帮助过滤材料除去废水废气中的有害杂质,去除废水中的乳化油。刘玲^[18]等通过研究发现硫酸钙晶须具有较好的破乳除油效果,而且用量少,不产生二次污染,最佳反应温度为 30 °C,能耗低,成本少,具有很高的应用价值。由

于硫酸钙晶须的熔点较高,可达到 1450 °C,因此可以在 1000 °C 下长期使用,并且可以直接净化某些高温气体、液体,不需要冷却^[19],这给工业生产带来了很多方便之处。

2.4 其它方面

硫酸钙晶须的应用还有很多,例如可以作为保温材料 and 耐火隔热材料、可以用于提高沥青的软化温度、可以改善涂料和油漆的性能等,还可以在纸张中加入硫酸钙晶须,改善纸张的不透明性、阻燃性、可塑性、印刷性等。总之,硫酸钙晶须是一种发展前景广阔的无机非金属材料。

3 展望

因为硫酸钙晶须具备高强度、耐热、耐磨、绝缘和阻燃等优点,在未来的几年,其在高分子、涂料和工程塑料等方面的研究和应用会越来越多,是一种有着极为广阔发展前景的非金属绿色环保材料。目前制备硫酸钙晶须的原料以生石膏为主,但是由于生石膏是不可再生资源,因此,以工业副产石膏和工业废液为原料制备硫酸钙晶须的研究和应用也会越来越多,这不仅是社会经济发展的需要,而且将提高资源的利用率,变废为宝、保护环境,也会为社会的和谐发展贡献一份力量。

参考文献:

- [1] 李子东.硫酸钙晶须增强增韧[J].粘接,2010(1):36.
- [2] 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(12):34-36.
- [3] 宫海燕,李彩虹,王佩佩,等.硫酸钙晶须的制备现状[J].无机盐工业,2010,42(10):1-4.
- [4] 吴学东,钟辉,辜晓芸.硫酸钙晶须制备工艺及应用研究[J].当代化工,2012,41(1):75-77.
- [5] 周海成,徐建,徐晨,等.CaSO₄ 纳米棒(线)的微乳法制备与表征[J].无机化学学报,2002,8(8):815-817.
- [6] 王莹,李准,李彦生.离子交换法制备硫酸钙晶须及其表征[J].大连交通大学学报,2010,31(2):51-55.
- [7] 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.
- [8] 凤晓华,梁文懂,管晶,等.硫酸钙晶须的制备工艺研究[J].应用化工,2007,36(2):134-139.
- [9] 薛福连.硫酸钙废渣制石膏的技术方法[J].中国物资再生,1999(3):17-18.
- [10] 杨荣华,宋锡高.磷石膏的净化处理及制备硫酸钙晶须的研究[J].无机盐工业,2012,44(4):31-34.

- [11] 厉伟光,徐玲玲,戴俊.柠檬酸废渣制备硫酸钙晶须的研究[J].人体晶体学报,2005,34(2):323-327.
- [12] 马天玲.利用脱硫石膏制备硫酸钙晶须的研究[D].沈阳:东北大学,2008.
- [13] 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.
- [14] 徐贵义,吴芳.氨碱厂废液与卤水制造纤维硫酸钙的方法[P].中国专利:CN1038071,1989,12-20.
- [15] 张军凯,王鹏超,王亮,等.硫酸钙晶须填充 PTFE 复合材料的摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2011,36(10):13-15.
- [16] 王泽红,韩跃新,袁致涛,等. CaSO_4 晶须制备技术及应用研究[J].矿冶,2005,14(2):38-41.
- [17] 周健,唐己琴,孟海兵,等.聚丙烯/硫酸钙晶须复合材料的研究[J].工程塑料应用,2008,36(11):19-22.
- [18] 刘玲,杨双春,张洪林.硫酸钙晶须去除废水中乳化油的研究[J].工业水处理,2005,25(11):34-36.
- [19] 师存杰,张兴儒,郭祖鹏,等.硫酸钙晶须的制备及其应用进展[J].当代化工,2010,39(4):436-438.

Preparation for Calcium Sulfate Whisker and Its Application Process

FU Ling-jie, CUI Yi-shun, LI Guo-yong

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

Abstract: Calcium sulfate whisker is a new non-metallic environmental material that has excellent properties and low price. It has two main methods of preparing: hydrothermal method and atmospheric acidification method. The main preparation material is gypsum. Our country is rich in industrial by-product gypsum, so the industrial by-products and industrial waste liquids can also be used to make calcium sulfate whisker, which can not only reduce costs but also improve resource utilization and protect environment. Calcium sulfate whisker can be used in many fields, such as friction materials, enhancing component, environmental engineering, papermaking, and also be used to improve asphalt softening temperature, etc. It's a new material that has broad development prospect.

Key words: calcium sulfate whisker; preparation; application