



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105883886 B

(45)授权公告日 2018.03.20

(21)申请号 201610202953.5

(22)申请日 2016.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105883886 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(73)专利权人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

(72)发明人 马保国 卢文达 苏英 李玉博

贺行洋 高超 李显良 金子豪

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限

公司 42102

代理人 崔友明

(51)Int.Cl.

C01F 11/46(2006.01)

(56)对比文件

CN 102603219 A,2012.07.25,说明书第1-2
页第0009段、第3-4页第0017-0020段.

CN 1297847 A,2001.06.06,说明书第3页倒
数第1段,第4页第1段.

CN 105217590 A,2016.01.06,说明书第3-4
页第0035段.

审查员 畅敏杰

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法

(57)摘要

本发明涉及一种利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法,步骤如下:1)30~50℃条件下,向盐化工过剩产品硫酸钠溶液中加入成核剂,充分分散后再与温度为30~90℃的盐化工副产物氯化钙溶液混合得到混合料浆,于30~70℃保温1~3h,随后洗涤、烘干得到水热反应前驱体;2)将水热反应前驱体与活度剂溶液混合,再加入转晶剂、表面活性剂和增稠剂混合均匀,置于水热反应釜中反应,后烘干处理得到高纯 α -半水石膏粉。本发明所制备石膏粉可应用于高端建材、生物医药、精密模具等领域,大大减轻了采取氨碱法的盐化工企业对于大量氯化钙难以处置的压力,实现了盐化工过剩副产物氯化钙和硫酸钠的低碳高附加值利用。

1. 一种利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法,其特征在于步骤如下:

1) 制备水热反应前驱体:30~50℃条件下,向硫酸钠溶液中加入成核剂,充分分散后再在5~20min内与温度为30~90℃的氯化钙溶液混合得到混合料浆,其中 Na_2SO_4 与 CaCl_2 摩尔比为1:1,混合料浆在搅拌条件下于30~70℃保温反应1~3h,随后将所得生成物洗涤、烘干得到水热反应前驱体;

2) 制备高纯 α -半水石膏粉:将步骤1)所得水热反应前驱体与活度剂溶液混合,再加入转晶剂、表面活性剂和增稠剂混合均匀得到水热反应料浆,将所得水热反应料浆置于水热反应釜中进行水热反应,随后后处理得到高纯 α -半水石膏粉;

步骤1)所述硫酸钠溶液是由盐化工过剩副产物工业级硫酸钠配制而成,质量浓度为5~40%;所述氯化钙溶液是由“氨碱法”制备纯碱工艺中副产的过剩氯化钙浆体直接配制而成,质量浓度为10~70%;

步骤1)所述成核剂为纳米二氧化硅,成核剂加入量为硫酸钠溶液质量的0.01~1.0%;

步骤2)所述活度剂溶液为质量浓度为10~40%的硫酸钠溶液,活度剂溶液质量与水热反应前驱体质量比为0.5~7:1;

步骤2)所述转晶剂为硫酸铝与酒石酸钾按照摩尔比为1:5配制的复合转晶剂,转晶剂掺量为水热反应前驱体质量的0.01-0.50%;所述表面活性剂为甘胆酸钠,表面活性剂掺量为水热反应前驱体质量的0.01-0.10%;

步骤2)所述增稠剂为甘油或羟丙基甲基纤维素,增稠剂掺量为活度剂质量的1-5%;

步骤2)所述水热反应条件为:控制水热反应料浆pH值为0.5~5,搅拌速率为20~180rpm,常压于85~105℃反应4~7h。

2. 根据权利要求1所述的利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法,其特征在于步骤1)所述洗涤、烘干条件为:用清水洗涤生成物至水中钠离子质量浓度 $\leq 1\text{wt}\%$,随后在50~90℃下烘干。

3. 根据权利要求1所述的利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法,其特征在于步骤2)所述后处理工艺为:用70~95℃的水将所得产物洗涤过滤15~25min,重复洗涤过滤3~8次,然后将得到的 α -半水石膏湿料于40~110℃干燥至含水率0.5wt%以下。

一种利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法

技术领域

[0001] 本发明属于固体废弃物处理与资源化利用技术领域,涉及一种利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法。

背景技术

[0002] 现阶段,“氨碱法”制备纯碱这种工艺在盐化工企业中仍被大量采用,该工艺副产大量氯化钙,氯化钙在化工、食品、医药等领域有着较为广泛的用途,主要用作融雪剂、干燥剂以及化工生产中的添加剂等方面,但是一般都是小批量使用,因此造成氯化钙难以处理,随意堆存会大量占用土地资源,危害地下水水质,严重影响盐化工企业的发展。盐化工的另外一种重要产品硫酸钠主要用于制备水玻璃、玻璃、瓷釉、纸浆、致冷混合剂、洗涤剂、干燥剂、染料稀释剂、分析化学试剂等领域,目前也存在比较严重的产能过剩问题,大多数生产企业存在亏损经营的情况。因此,上述两种过剩工业产品亟待大规模高附加值利用,本发明以这两种过剩的盐化工副产物为原料,制备高纯 α -半水石膏粉,为解决其供大于求的市场现状提供了一种可行的方案。

[0003] 高强石膏由于具有优良的环保性能、力学性能和生物相容性而广泛应用于高档建筑材料、精细模具制造、生物医疗等领域,产品附加值高,应用范围广,市场需求量大,尤其是高纯高强石膏在医学领域需求量大,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。

[0004] 但是目前的相关研究中,原材料大多数为天然石膏或者化学石膏,并无以盐化工过剩副产物氯化钙和硫酸钠进行制备的研究,由于原材料中杂质较多且未进行相应提纯,使得 α -半水石膏普遍纯度与白度较差,限制了其在更高端的生物医疗、精密模具等方面的应用。因此利用盐化工副产物制备高附加值的高纯 α -半水石膏粉,具有广阔的市场前景和重要的社会意义。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中存在的上述不足,提供一种利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法,以盐化工过剩副产物氯化钙和硫酸钠为原料,通过低碳低能耗的常压水热合成工艺制备出高纯 α -半水石膏胶凝材料。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供的技术方案是:

[0007] 提供一种利用盐化工副产物制备高纯 α -半水石膏粉的方法,其步骤如下:

[0008] 1) 制备水热反应前驱体:30~50℃条件下,向硫酸钠溶液中加入成核剂,充分分散后再在5~20min内与温度为30~90℃的氯化钙溶液混合得到混合料浆,其中 Na_2SO_4 与 CaCl_2 摩尔比为1:1,混合料浆在搅拌条件下于30~70℃保温1~3h,随后洗涤、过滤、烘干得到水热反应前驱体;

[0009] 2) 制备高纯 α -半水石膏粉:将步骤1)所得水热反应前驱体与活度剂溶液混合,再加入转晶剂、表面活性剂和增稠剂混合均匀得到水热反应料浆,将所得水热反应料浆置于

水热反应釜中进行水热反应,随后后处理得到高纯 α -半水石膏粉。

[0010] 优选的是,步骤1)所述硫酸钠溶液是由盐化工过剩副产物工业级硫酸钠配制而成,质量浓度为5~40%;所述氯化钙溶液是由“氨碱法”制备纯碱工艺中副产的过剩氯化钙浆体直接配制而成,质量浓度为10~70%。

[0011] 按上述方案,步骤1)所述成核剂为纳米二氧化硅,成核剂加入量为硫酸钠溶液质量的0.01~1.0%。

[0012] 按上述方案,步骤1)所述后处理工艺为:用清水洗涤混合料浆至钠离子浓度 $c(\text{Na}^+) \leq 1\text{wt}\%$,随后在50~90℃下烘干。

[0013] 按上述方案,步骤2)所述活度剂溶液为质量浓度为10~40%的硫酸钠溶液,活度剂溶液质量与水热反应前驱体质量比为0.5~7:1。

[0014] 按上述方案,步骤2)所述转晶剂为硫酸铝与酒石酸钾按照摩尔比为1:5配制的复合转晶剂;所述表面活性剂为甘胆酸钠;所述增稠剂为甘油或羟丙基甲基纤维素。

[0015] 按上述方案,步骤2)所述水热反应条件为:控制水热反应料浆pH值为0.5~5,搅拌速率为20~180rpm,常压于85~105℃反应4~7h。

[0016] 按上述方案,步骤2)所述后处理工艺为:用70~95℃的水将所得产物洗涤过滤15~25min,重复洗涤过滤3~8次,然后将得到的 α -半水石膏湿料于40~110℃干燥至含水率0.5wt%以下。

[0017] 本发明还包括根据上述方法制备的高纯 α -半水石膏粉及石膏制品。

[0018] 本发明在高纯度水热反应前驱体的制备过程中,加入成核剂是为了在反应体系中引入一定量的初始晶核,有利于反应的快速进行,但是加入量不宜过多,否则会出现最终的二水硫酸钙晶体尺寸过小的情况;常压水热合成工艺中,复合转晶剂和表面活性剂的加入是为了调整 α -半水石膏晶体表面的杂质吸附行为,使得晶体在c轴上的生长速率减小,进而得到长径比为1-2的 α -半水石膏晶体,此种形态的晶体对应的高强石膏粉的标稠需水量较低,硬化强度较好;增稠剂的加入是为了提高反应浆体的粘度,使得晶体生长速率不至过快,从而降低其晶体内部缺陷和应力的产生概率,有利于提高高强石膏的宏观力学性能。

[0019] 本发明的有益效果在于:本发明采用常压水热工艺,相对于常规大型蒸压设备来说能耗低,节约了成本,并且制备的 α -半水石膏粉纯度高,3d绝干抗压强度大,除一般高强石膏的应用范围如高端建材、精密模具等领域外还可应用于生物医疗等对纯度要求很高的领域,大大减轻了采取氨碱法的盐化工企业对于大量氯化钙难以处置的压力,实现了盐化工过剩副产物氯化钙和硫酸钠的低碳高附加值利用。

具体实施方式

[0020] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合实施例对本发明作进一步详细描述。

[0021] 本发明实施例所用氯化钙浆体为“氨碱法”工艺后端浓缩的含氯化钙副产物,经检测其浓度 $c(\text{CaCl}_2) = 37.3\text{wt}\%$;所用硫酸钠为纯度98wt%的工业硫酸钠,其余原材料如成核剂、晶型控制剂、转晶剂、表面活性剂、增稠剂、活度剂溶质等,均为市售分析纯级。

[0022] 实施例1

[0023] 将工业级硫酸钠配制成温度为30℃、浓度为5wt%的硫酸钠溶液,加入占 Na_2SO_4 溶

液质量的0.01%的纳米级二氧化硅作为成核剂;将氯化钙浆体调整至温度为30℃、浓度10wt%的氯化钙溶液;将上述两种溶液以其中溶质恰好完全反应的比例混合,控制混合时间为5min,混合料浆于30rpm的搅拌速率和30℃的温度下保温1h,得到水热反应前驱体料浆,用清水洗涤至 $c(\text{Na}^+) = 0.87\text{wt}\%$,在50℃的温度下烘干,得到高纯水热反应前驱体备用;上述高纯水热反应前驱体与浓度为10wt.%的硫酸钠配制而成的活度剂混合,固液比为(1:2),再加入水热反应前驱体质量的0.01%的复合转晶剂(由硫酸铝与酒石酸钾按照摩尔比为1:5配制)、水热反应前驱体质量的0.01%甘胆酸钠作为表面活性剂、活度剂质量的1%的甘油作为增稠剂,得到水热反应料浆置于反应釜中;控制反应温度为85℃,反应溶液酸碱度为0.5,料浆搅拌速率为20rpm,进行常压水热合成;上述水热合成反应4h后,取出反应料浆,由70℃的热水在25min时间洗涤过滤8次,得到含水率为3wt.%的洁净 α -半水石膏湿料;将洁净 α -半水石膏湿料在40℃条件下,干燥4.5min得到含水率在0.17wt.%的高纯 α -半水石膏粉。对高纯 α -半水石膏粉进行相关检测:产品晶体形态规则完整,白度为91.2%,纯度 $\geq 97.3\%$,3d绝干抗压强度为47.2MPa。

[0024] 实施例2

[0025] 将工业级硫酸钠配制成温度为38℃、浓度为15wt.%的硫酸钠溶液,加入占 Na_2SO_4 溶液质量的0.04%的纳米级二氧化硅作为成核剂;将氯化钙浆体调整至温度为45℃、浓度30wt.%的氯化钙溶液;将上述两种溶液以其中溶质恰好完全反应的比例混合,控制混合时间为10min,混合料浆于50rpm的搅拌速率和40℃的温度下保温1.5h,得到水热反应前驱体料浆,用清水洗涤至 $c(\text{Na}^+) = 0.74\text{wt}\%$,在60℃的温度下烘干,得到高纯水热反应前驱体备用;上述高纯水热反应前驱体与浓度为20wt.%硫酸钠配制而成的活度剂溶液,按照(2:1)的固液比混合,再加入水热反应前驱体质量的0.15%的复合转晶剂(由硫酸铝与酒石酸钾按照摩尔比为1:5配制)、水热反应前驱体质量的0.04%甘胆酸钠作为表面活性剂、活度剂质量的3%的甘油作为增稠剂,得到水热反应料浆置于反应釜中;控制反应温度为94℃,反应溶液酸碱度为2,料浆搅拌速率为70rpm,进行常压水热合成;上述水热合成反应5h后,取出反应料浆,由80℃的热水在20min时间内洗涤过滤6次,得到含水率为7.2wt.%的洁净 α -半水石膏湿料;将洁净 α -半水石膏湿料在60℃条件下,干燥3min,得到含水率为0.26wt.%的高纯 α -半水石膏粉。对高纯 α -半水石膏粉进行相关检测:经检测:产品晶体形态规则完整,白度为93.6%,纯度 $\geq 99.2\%$,3d绝干抗压强度为63.7MPa。

[0026] 实施例3

[0027] 将工业级硫酸钠配制成温度为47℃、浓度为30wt.%的硫酸钠溶液,加入占 Na_2SO_4 溶液质量的0.07%的纳米级二氧化硅作为成核剂;将氯化钙浆体调整至温度为75℃、浓度60wt.%的氯化钙溶液;将上述两种溶液以其中溶质恰好完全反应的比例混合,控制混合时间为15min,混合料浆于80rpm的搅拌速率和55℃的温度下保温2.5h,得到水热反应前驱体料浆,用清水洗涤至 $c(\text{Na}^+) = 0.52\text{wt}\%$,在80℃的温度下烘干,得到高纯水热反应前驱体备用;上述高纯水热反应前驱体与浓度为30wt.%的硫酸钠配制而成的活度剂溶液,按照(4:1)的固液比混合,再加入水热反应前驱体质量的0.35%的复合转晶剂(由硫酸铝与酒石酸钾按照摩尔比为1:5配制)、水热反应前驱体质量的0.07%甘胆酸钠作为表面活性剂、活度剂质量的4%的羟丙基甲基纤维素作为增稠剂,得到水热反应料浆置于反应釜中;控制反应温度为98℃,反应溶液酸碱度为3,料浆搅拌速率为120rpm,进行常压水热合成;上述水热合

成反应6h后,取出反应料浆,由80℃的热水在18min时间内快速洗涤过滤5次,得到含水率为8wt.%的洁净 α -半水石膏湿料;将洁净 α -半水石膏湿料在80℃条件下,干燥2min,得到含水率为0.38wt.%的高纯 α -半水石膏粉。对高纯 α -半水石膏粉进行相关检测:经检测:产品晶体形态规则完整,白度为91.1%,纯度 $\geq 98.2\%$,3d绝干抗压强度为53.2MPa。

[0028] 实施例4

[0029] 将工业级硫酸钠配制成温度为50℃、浓度为40wt.%的硫酸钠溶液,加入占 Na_2SO_4 溶液质量的1.0%的纳米级二氧化硅作为成核剂;将氯化钙浆体调整至温度为90℃、浓度70wt.%的氯化钙溶液;将上述两种溶液以其中溶质恰好完全反应的比例混合,控制混合时间为20min,混合料浆于100rpm的搅拌速率和70℃的温度下保温3h,得到水热反应前驱体料浆,用清水洗涤至 $c(\text{Na}^+) = 0.43\text{wt}\%$,在90℃的温度下烘干,得到高纯水热反应前驱体备用;上述高纯水热反应前驱体与浓度为40wt.%的硫酸钠配制而成的活度剂溶液,按照(7:1)的固液比混合,再加入水热反应前驱体质量的0.50%的复合转晶剂(由硫酸铝与酒石酸钾按照摩尔比为1:5配制)、水热反应前驱体质量的0.10%甘胆酸钠作为表面活性剂、活度剂质量的1%的甘油或羟丙基甲基纤维素作为增稠剂,得到水热反应料浆置于反应釜中;控制反应温度为105℃,反应溶液酸碱度为5,料浆搅拌速率为180rpm,进行常压水热合成;上述水热合成反应7h后,取出反应料浆,由95℃的热水在15min内快速洗涤过滤3—8次,得到含水率为10wt.%的洁净 α -半水石膏湿料;将洁净 α -半水石膏湿料在110℃条件下,干燥1min,得到含水率为0.36wt.%的高纯 α -半水石膏粉。对高纯 α -半水石膏粉进行相关检测:经检测:产品晶体形态规则完整,白度为90.6%,纯度 $\geq 97.6\%$,3d绝干抗压强度为45.9MPa。