



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105603505 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201610001915.3

(22)申请日 2016.01.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105603505 A

(43)申请公布日 2016.05.25

(73)专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72)发明人 罗康碧 邱惠惠 李沪萍 黄照昊

梅毅 苏毅 李国斌

(51)Int.Cl.

C30B 7/10(2006.01)

C30B 29/46(2006.01)

C30B 29/62(2006.01)

(56)对比文件

CN 104532339 A,2015.04.22,说明书第7-14段,第23段,第27段.

JP 昭59-137317 A,1984.08.07,全文.

CN 101736403 A,2010.06.16,全文.

CN 102383179 A,2012.03.21,全文.

CN 102925956 A,2013.02.13,全文.

审查员 程愉悛

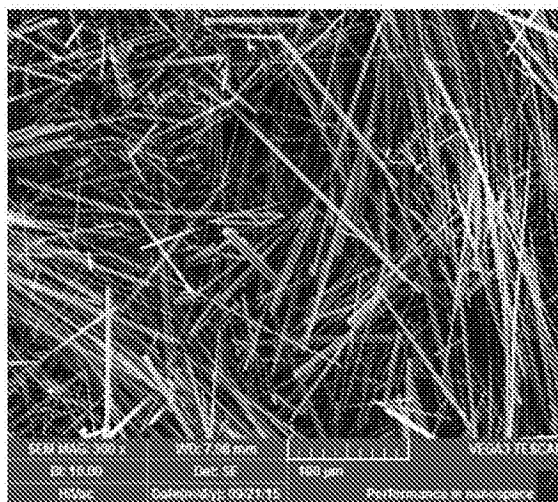
权利要求书1页 说明书4页 附图7页

(54)发明名称

一种磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法

(57)摘要

本发明公开了一种磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法,该方法以磷石膏为原料,利用有机酸-金属离子溶液体系实现硫酸钙晶须的定向生长,从而制备直径较小、长径比较大、纯度较高和形貌规则的硫酸钙晶须;该硫酸钙晶须平均直径为0.15~0.21 μm 、平均长径比为50~350、纯度不低于98.0%、白度为80%~97%、形貌均匀;本发明操作简单、原料易得、工艺条件温和,在处理废弃物的同时还能高效地避免磷石膏中杂质对硫酸钙晶须的影响,利用本发明制备得到的硫酸钙晶须平均长径比较大,而且白度和纯度较高、形貌均匀、附加值高,可作为填充材料用于造纸、食品、工程塑料以及陶瓷等领域。



1. 一种磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法,其特征在于具体步骤如下:

(1) 取磷石膏原料,首先通过常规碳酸化得到含硫酸根的滤液,再经过共沉淀、洗涤、干燥后得到二水硫酸钙石膏前驱体;

(2) 将步骤(1)的二水硫酸钙石膏前驱体配制成固含率为1%~7%的悬浊液,放入水热反应釜中,加入分析纯的有机酸调节pH,使得水热体系pH在1.0~7.0,并加入二水硫酸钙石膏前驱体质量0.1~5.0%的金属氯盐添加剂改善晶型,磁力搅拌15~60 min,110~170 °C下反应4~10 h,经过自然冷却、真空抽滤及洗涤得到初级水热产物,再将其在50~110 °C干燥2~8 h,得到硫酸钙晶须;

所述有机酸为甲酸、冰醋酸、柠檬酸、酒石酸中的一种;

所述金属氯盐添加剂为氯化铁、氯化镁、氯化铜、氯化锌中的一种。

一种磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料制备技术领域。具体涉及一种以磷石膏为主要原料制备高长径比硫酸钙晶须的方法。

背景技术

[0002] 磷石膏是磷复肥企业用磷矿与硫酸作用湿法生产磷酸时的副产品,每生产1t磷酸产生4.5~5t磷石膏。磷复肥关乎我国粮食、农业、资源、能源和环境等重要领域,在我国国民经济中占有较为重要的地位,目前,国内外工业生产磷肥几乎都采用湿法生产磷酸、再经氨化制成磷肥的工艺。随着我国磷复肥产量的迅速增长,磷石膏的产排量也逐年增大,2012年全国磷石膏产生量约7000万吨,堆存量已达2.5亿吨,大量的排放堆积会产生严重的环境污染,而且它已经阻碍了我国经济的可持续发展。近年来,堆积的磷石膏已对我国环境构成了很大威胁,而且随着其排放量增加环境风险也随之加剧。提高磷石膏综合利用率既是磷复肥行业必须面对的紧迫问题,也是有效解决环境、资源问题的途径之一。

[0003] 硫酸钙晶须,又称石膏晶须,是一种以单晶形式生长的新型针状纤维材料,主要以无水、半水和二水形式存在,含结晶水的可以脱水变成无水形式,无水硫酸钙晶须也可以水化成含结晶水形式,其中无水和半水硫酸钙晶须强度较大且具有较高的使用价值。硫酸钙晶须呈白色疏松针状,其平均长径比根据制备方法不同呈现出从几十到几千不等。硫酸钙晶须具有以下特征:高强度、高韧性、高模量、良好的绝缘性和阻燃性、耐腐蚀、耐高温、耐磨及无毒,与有机聚合物相容性好,易于表面处理。可见,硫酸钙晶须是一种应用前景十分广阔的无机环保材料,可用作建筑材料、隔热材料、摩擦材料、密封材料和增强组元,还可以应用于造纸及食品行业。硫酸钙晶须的性能在一定程度上会影响其性能从而限制晶须的综合应用,因此,以磷石膏为主要原料制备高纯高长径比硫酸钙晶须是拓展磷石膏综合利用的一条新途径。

[0004] 目前,有不少研究者对用磷石膏为原料制备硫酸钙晶须做了研究,主要制备方法有酸化法和水热法。李国勇等(李国勇,崔益顺,付凌杰. 磷石膏制备硫酸钙晶须的条件研究[J].无机盐工业,2014,4(8):59-62)以磷石膏为原料,在料浆质量分数为2%、采用硫酸镁为晶型助长剂、pH为3的条件下,制备出的硫酸钙晶须平均长径比为60,但晶须产率只有36.4%。已公开的中国专利CN104005086A公开发明了一种以磷石膏为原料,加入8%(wt)盐酸在搅拌条件下加热,趁热过滤,经过二次循环得到除去杂质的二水硫酸钙,通过加入盐酸酸化-陈化结晶、洗涤、干燥得到长径比为80~120的二水硫酸钙晶须。刘江等(刘江,杨红艳,石文建,等.磷石膏水热合成硫酸钙晶须[J].化工环保,2014,2(34):141-144)以磷石膏为原料,二水合硫酸钙、硫酸镁、甘油为添加剂,当磷石膏含量2.5%(wt)、反应温度130℃、反应时间4h、体系pH=4时,制备得到的硫酸钙晶须长径比为56.24,平均直径为0.17μm。

[0005] 以磷石膏为原料,虽然酸化法制备的硫酸钙晶须产品白度和纯度都较高,但晶须的产率较低,而且产品多为二水硫酸钙晶须,长径比不大,应用价值不高;而采用水热法制备的硫酸钙晶须,如果磷石膏不经过预处理,由于其中含有大量杂质故不可避免的其纯度

会偏低,白度也不佳;虽然经过预处理的磷石膏制备得到的晶须白度和纯度在一定程度上会有所改善,但是附加值并没有很大提升。

发明内容

[0006] 本发明旨在克服现有硫酸钙晶须合成技术中存在的纯度较低、长径比不高、白度较低等问题,提供一种以磷石膏为原料制备纯度较高、直径较小、长径比较大形貌规则的硫酸钙晶须的方法;该法利用添加有机酸-金属离子体系改变水热环境实现硫酸钙晶须的定向生长,通过该方法得到的硫酸钙晶须产品与现有方法得到的硫酸钙晶须相比,具有纯度和白度较高、形貌规则、长径比较大以及附加值高等优点。

[0007] 为得到高长径比硫酸钙晶须产品,本发明采用的技术方案具体步骤如下:

[0008] (1)取磷石膏原料,首先通过常规碳酸化得到含硫酸根的滤液,再经过钙剂共沉淀、洗涤、干燥后得到二水硫酸钙石膏前驱体;

[0009] (2)将步骤(1)的二水硫酸钙石膏前驱体配制成固含率(g:mL)为1%~7%的悬浊液,放入水热反应釜中,加入一定量分析纯的有机酸调节pH,使得水热体系pH在1.0~7.0范围内,并加入二水硫酸钙石膏前驱体质量0.1~5.0%的金属氯盐添加剂改善晶型,磁力搅拌15~60min,110~170℃下反应4~10h,经过自然冷却、真空抽滤及多次洗涤得到初级水热产物,再将其在50~110℃干燥2~8h,得到平均直径为0.15~0.21 μm 、平均长径比为50~350、纯度不低于98.0%、白度为80%~97%、形貌均匀的硫酸钙晶须。

[0010] 在上述制备方法中,所述有机酸为甲酸、冰醋酸、柠檬酸、酒石酸中的一种。

[0011] 在上述制备方法中,所述金属氯盐为氯化铁、氯化镁、氯化铜、氯化锌中的一种。

[0012] 本发明采用磷石膏经过常规方法碳酸化-共沉淀得到的二水硫酸钙石膏为前驱体,在有机酸-金属氯盐体系中水热反应的技术制备硫酸钙晶须,与公知技术相比本发明有以下优点:

[0013] 1、原料采用磷石膏,有利于磷石膏的资源化利用,为磷复肥行业实现可持续发展提供了可能性,且在一定程度上解决磷石膏堆存给环境带来的污染问题;

[0014] 2、磷石膏通过碳酸化-共沉淀过程无需额外添加剂就能得到杂质含量极少、活性较高的水热前驱体,而且反应条件温和、操作步骤简单;

[0015] 3、水热条件下石膏前驱体在有机酸-金属氯盐体系中通过溶解-结晶-脱水过程实现硫酸钙晶须的定向生长,工艺条件易于控制,得到的硫酸钙晶须产品直径较小、平均长径比较大、形貌均匀、纯度和白度均较高。

[0016] 本发明所涉及的磷石膏制备的石膏前驱体在有机酸-金属氯盐体系中通过溶解-结晶-脱水过程制备硫酸钙晶须,不仅在一定程度上解决磷石膏堆存所带来的污染问题,提高磷石膏的利用率,还间接除去了磷石膏中含有的大量不可溶杂质和部分可溶杂质,避免这些杂质对晶须形貌造成影响,增加了产品的纯度、白度以及附加值,可作为填充材料用于造纸、食品、工程塑料以及陶瓷等领域。与现有的以工业废弃物制备硫酸钙晶须的方法相比,本发明无需对磷石膏进行预处理除杂,通过添加有机酸改变体系pH,加入金属氯化物改善晶型,此合成技术在很大程度上提高了最终产品的品质。另外,本发明筛选了有机酸和金属氯化物,使得制备的硫酸钙晶须形貌更加均匀,直径更小、长径比更大。

附图说明

- [0017] 图1为本发明实施例1产物的SEM图；
[0018] 图2为本发明实施例2产物的SEM图；
[0019] 图3为本发明实施例3产物的SEM图；
[0020] 图4为本发明实施例4产物的SEM图；
[0021] 图5为本发明实施例5产物的SEM图；
[0022] 图6为本发明实施例6产物的SEM图；
[0023] 图7为本发明实施例7产物的SEM图。

具体实施方式

[0024] 下面通过具体实施方式对本发明作进一步详细的说明,但本发明的保护范围并不局限于以下所述内容,实施例中方法如无特殊说明均为常规方法,使用的试剂如无特殊说明均为常规试剂。

[0025] 实施例1:本磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法实施步骤如下:

[0026] 将磷石膏与0.8mol/L的碳酸钠溶液以5mL/g的液固比混合成悬浊液,在50℃下反应2.5h,过滤得到含硫酸根滤液,以3mL/min的速率向其中滴加0.8mol/L的氯化钙溶液,维持钙硫摩尔比为2,在常温搅拌下有二水硫酸钙沉淀生成,经过过滤、洗涤、干燥得到二水硫酸钙石膏前驱体;将二水硫酸钙石膏前驱体与蒸馏水配制成1%(g:mL)固含量的悬浊液置于水热釜,加入分析纯的甲酸调节pH,使得水热体系pH为7.0左右(精确到0.01),并加入二水硫酸钙石膏前驱体质量4.0%的氯化铁改善晶型,磁力搅拌15min,160℃下反应10h,经过自然冷却、真空抽滤、蒸馏水多次洗涤得到初级水热产物,再将其在70℃干燥8h,得到平均直径为0.18μm、平均长径比为150、纯度为98.7%、白度为80.0%、形貌均匀的硫酸钙晶须(图1)。

[0027] 实施例2:本磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法具体步骤如下:

[0028] 磷石膏参照实施例1中常规碳酸化-共沉淀法先得到二水硫酸钙石膏前驱体,将一定量的二水硫酸钙石膏前驱体与蒸馏水配制成5%(g:mL)固含量的悬浊液置于水热釜,加入分析纯的冰醋酸调节pH,使得水热体系pH为5.0左右(精确到0.01),并加入二水硫酸钙石膏前驱体质量0.1%的氯化锌改善晶型,磁力搅拌45min,170℃下反应6h,经过自然冷却、真空抽滤及蒸馏水多次洗涤得到初级水热产物,再将其在110℃干燥6h,得到平均直径为0.19μm、平均长径比为100、纯度为98.0%、白度为81.2%、形貌均匀的硫酸钙晶须(图2)。

[0029] 实施例3:本磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法,具体步骤如下:

[0030] 磷石膏参照实施例1中常规碳酸化-共沉淀法先得到二水硫酸钙石膏前驱体,将一定量的二水硫酸钙石膏前驱体与蒸馏水配制成7%(g:mL)固含量的悬浊液置于水热釜,加入分析纯柠檬酸调节pH,使得水热体系pH为1.0左右(精确到0.01),并加入二水硫酸钙石膏前驱体质量3.0%的氯化锌改善晶型,磁力搅拌60min,130℃下反应8h,经过自然冷却、真空抽滤及多次洗涤得到初级水热产物,再将其在50℃干燥8h,得到平均直径为0.20μm、平均长径比为60、纯度为99.2%、白度为95.6%、形貌均匀的硫酸钙晶须(图3)。

[0031] 实施例4:本磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法,具体步骤如下:

[0032] 磷石膏参照实施例1中常规碳酸化-共沉淀法先得到二水硫酸钙石膏前驱体,将二

水硫酸钙石膏前驱体与蒸馏水配制成3%(g:mL)固含量的悬浊液置于水热釜,加入分析纯甲酸调节pH,使得水热体系pH为3.0左右(精确到0.01),并加入二水硫酸钙石膏前驱体1.0%的氯化铜改善晶型,磁力搅拌30min,150℃下反应4h,经过自然冷却、真空抽滤及多次洗涤得到初级水热产物,再将其在90℃干燥4h,得到平均直径为0.15μm、平均长径比为350、纯度为99.0%、白度为95.1%、形貌均匀的硫酸钙晶须(图4)。

[0033] 实施例5:本磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法,具体步骤如下:

[0034] 磷石膏参照实施例1中常规碳酸化-共沉淀法先得到二水硫酸钙石膏前驱体,将一定量的二水硫酸钙石膏前驱体与蒸馏水配制成5%(g:mL)固含量的悬浊液置于水热釜,加入分析纯柠檬酸调节pH,使得水热体系pH为6.0左右(精确到0.01),并加入二水硫酸钙石膏前驱体质量5.0%的氯化镁改善晶型,磁力搅拌45min,110℃下反应7h,经过自然冷却、真空抽滤及多次洗涤得到初级水热产物,再将其在80℃干燥5h,得到平均直径为0.21μm、平均长径比为50、纯度为98.3%、白度为96.1%、形貌均匀的硫酸钙晶须(图5)。

[0035] 实施例6:一种磷石膏水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法,具体步骤如下:

[0036] 磷石膏参照实施例1中常规碳酸化-共沉淀法先得到二水硫酸钙石膏前驱体,将一定量的二水硫酸钙石膏前驱体与蒸馏水配制成3%(g:mL)固含量的悬浊液置于水热釜,加入分析纯酒石酸调节pH,使得水热体系pH为4.0左右(精确到0.01),并加入二水硫酸钙石膏前驱体质量2.0%的氯化铜改善晶型,磁力搅拌15min,140℃下反应4h,经过自然冷却、真空抽滤及多次洗涤得到初级水热产物,再将其在100℃干燥3h,得到平均直径为0.16μm、平均长径比为250、纯度为98.9%、白度为95.0%、形貌均匀的硫酸钙晶须(图6)。

[0037] 实施例7:一种以磷石膏为原料水热制备高长径比硫酸钙晶须的方法,具体步骤如下:

[0038] 磷石膏参照实施例1中常规碳酸化-共沉淀法先得到二水硫酸钙石膏前驱体,将一定量的二水硫酸钙石膏前驱体与蒸馏水配制成7%(g:mL)固含量的悬浊液置于水热釜,加入分析纯冰醋酸调节pH,使得水热体系pH为2.0左右(精确到0.01),并加入二水硫酸钙石膏前驱体质量1.0%的氯化铜改善晶型,磁力搅拌30min,120℃下反应5h,经过自然冷却、真空抽滤及多次洗涤得到初级水热产物,再将其在60℃干燥7h,得到平均直径为0.17μm、平均长径比为200、纯度为98.8%、白度为97.0%、形貌均匀的硫酸钙晶须(图7)。

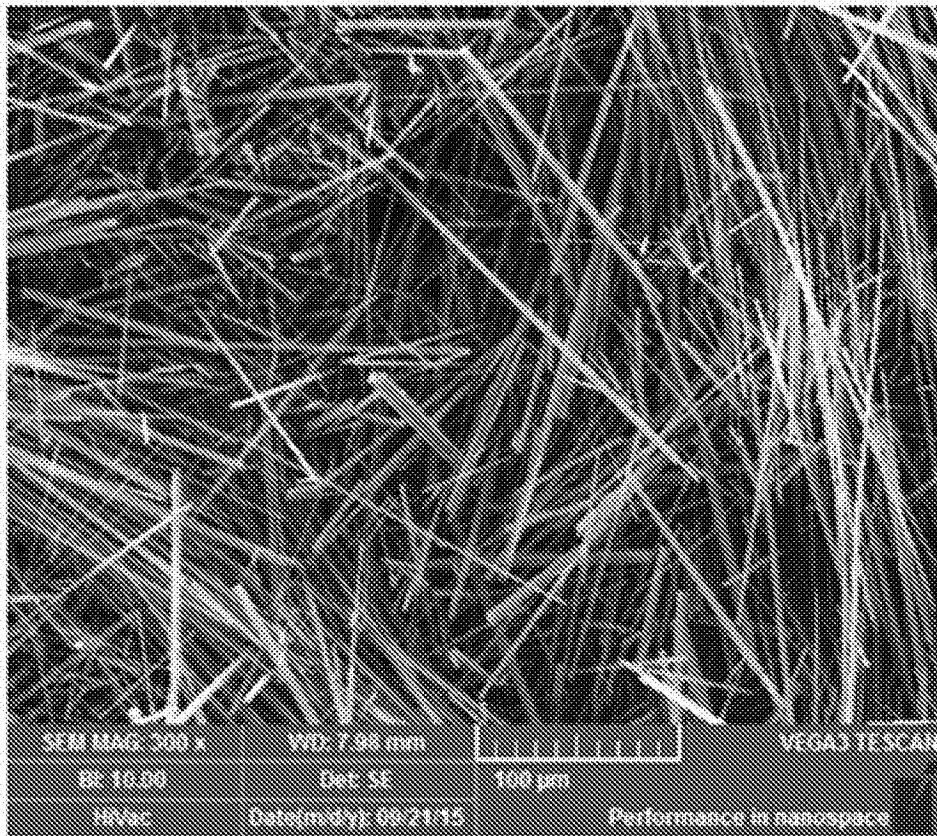


图1

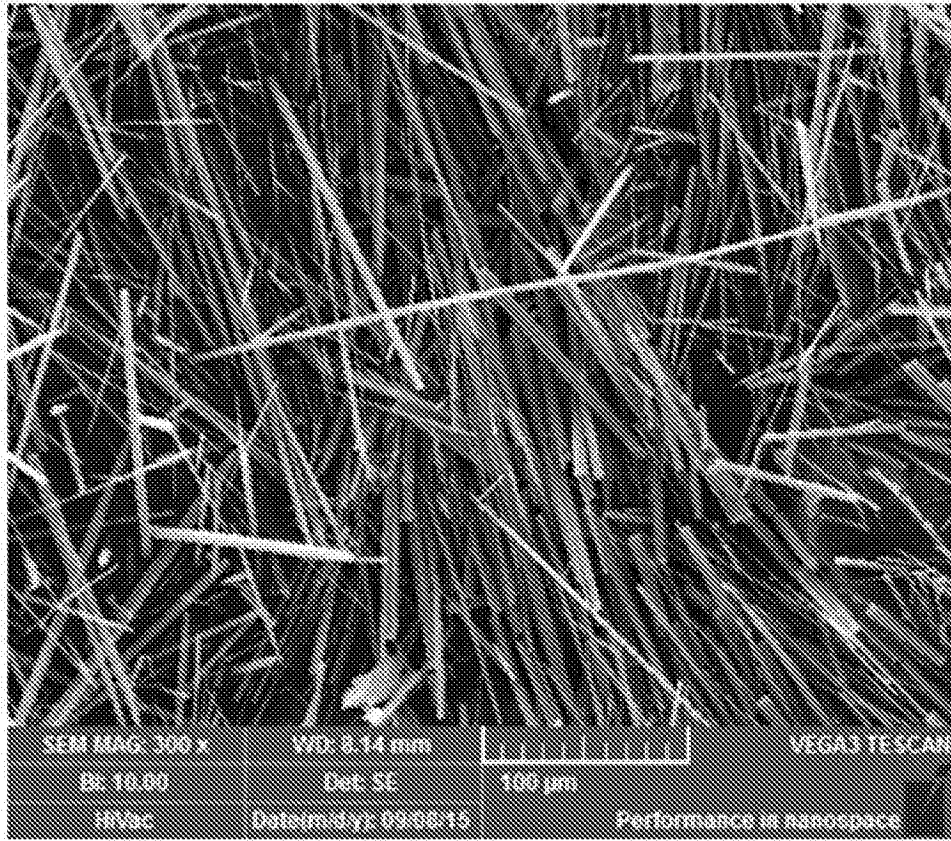


图2

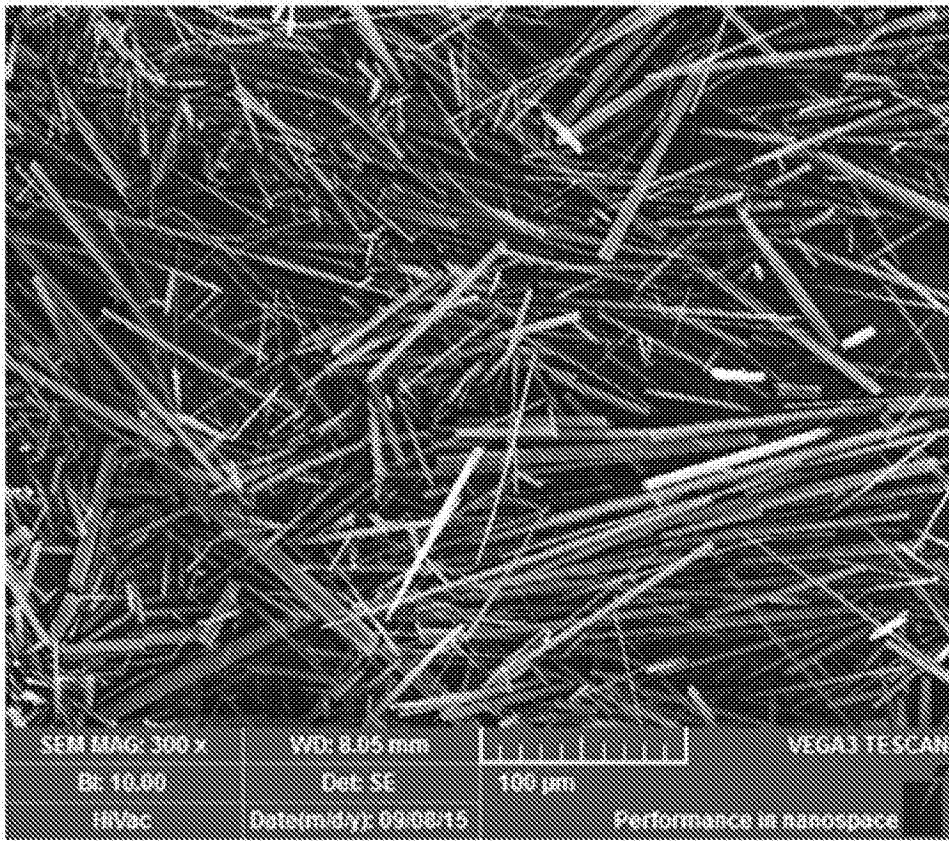


图3

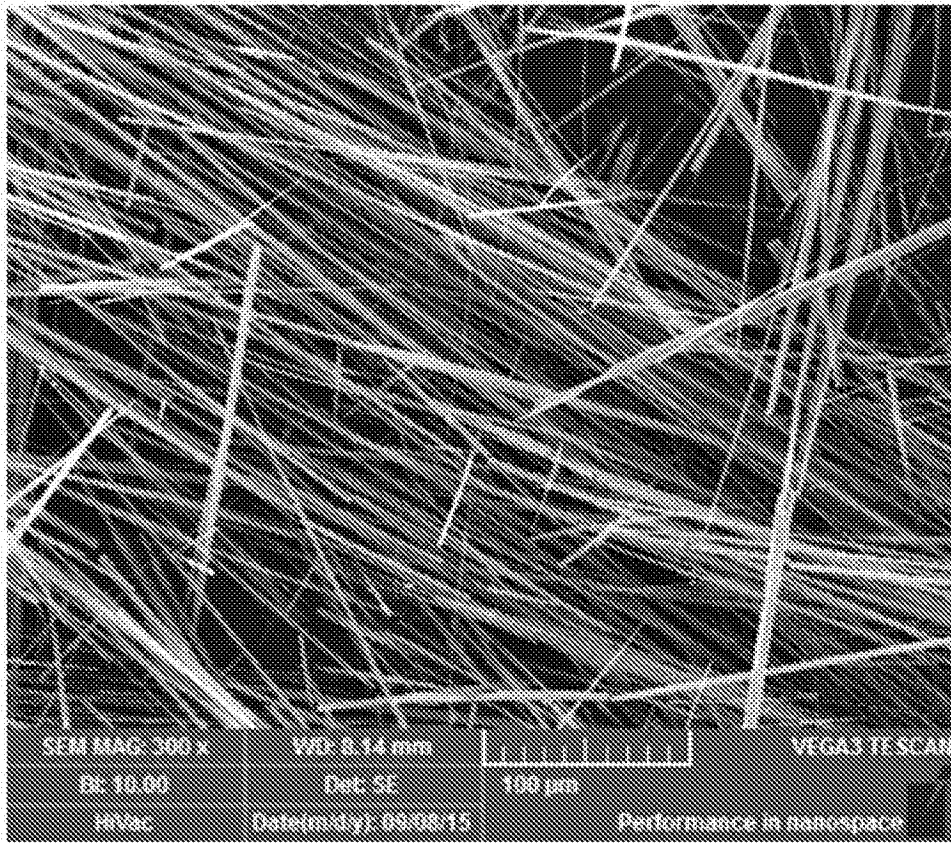


图4

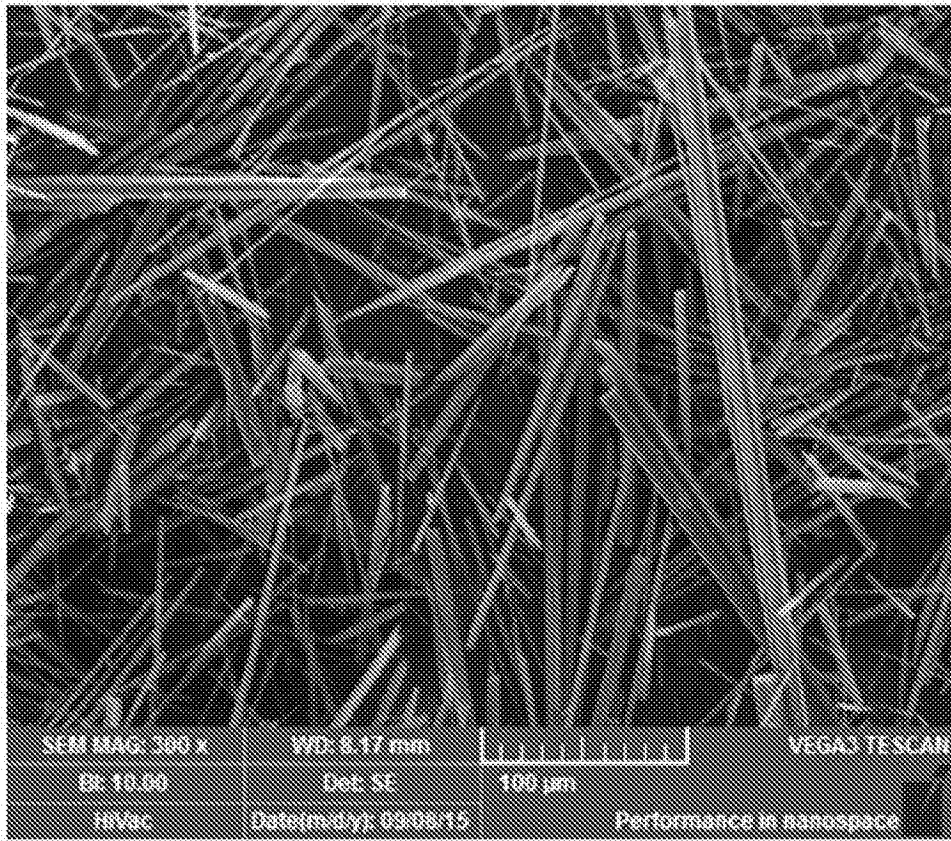


图5

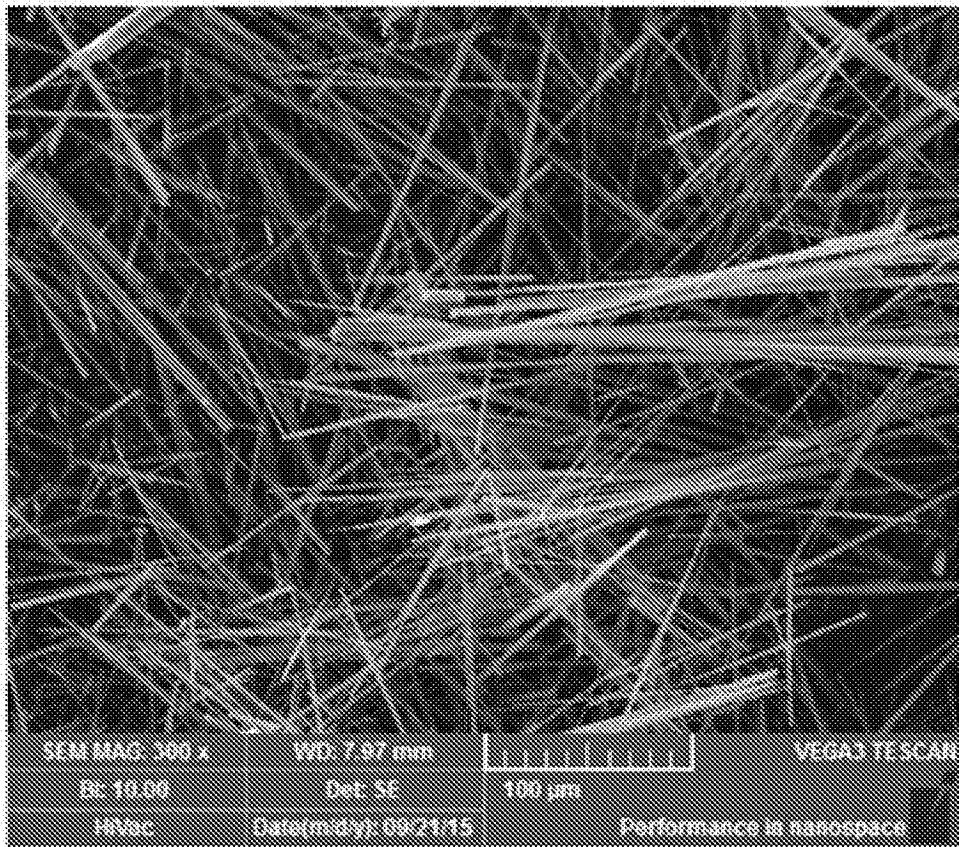


图6

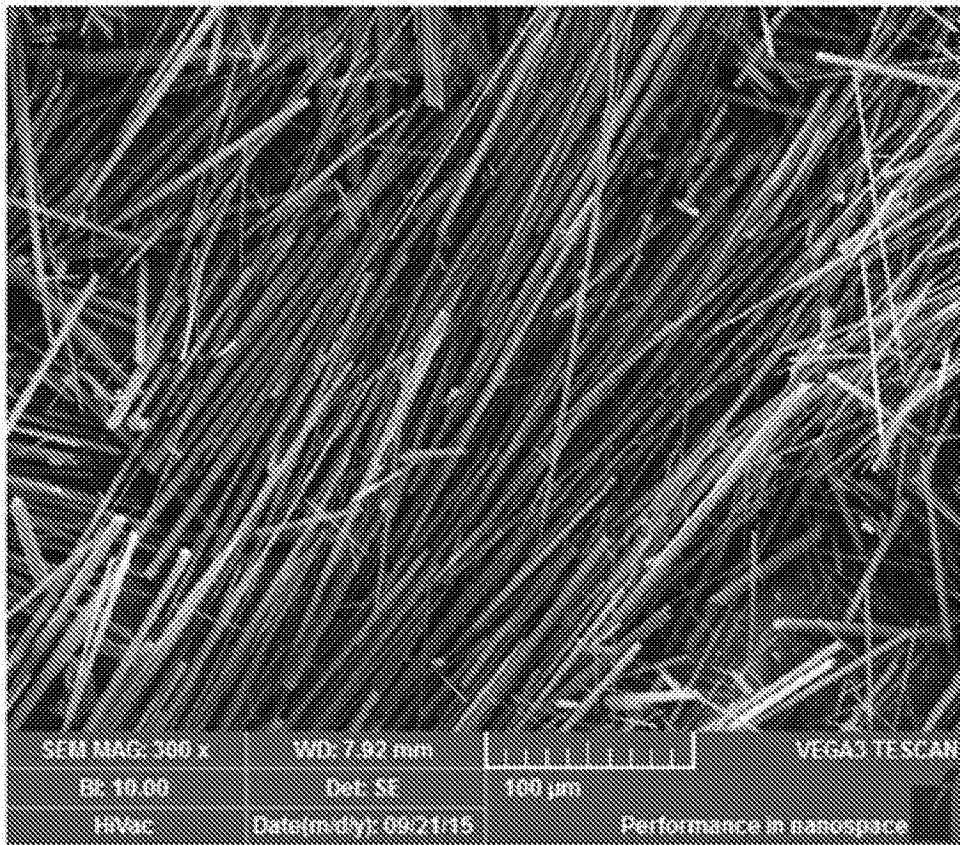


图7