



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20180122

磷酸盐法复合改性降低硫酸钙晶须的溶解度

宋亚丽, 王辉, 刘乐, 高玉杰
(天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用磷酸盐与阳离子淀粉复合包覆法,以期降低硫酸钙晶须在水中的溶解度.具体改性条件为:磷酸盐法改性时间 5 min,改性温度 50 ℃,氢氧化镁加入量 0.7%、浓度 0.07 mol/L,干燥温度 50 ℃,干燥时间 2 h,磷酸二氢铵浓度 0.08 mol/L、用量 1.4%;阳离子淀粉用量 3%,阳离子淀粉改性时间 3 min、改性温度为 50 ℃.结果表明,改性后晶须溶解度为 0.025 g,较未改性晶须(溶解度为 0.224 g)下降了 88.8%,改性效果较好.

关键词: 硫酸钙晶须; 包覆改性; 磷酸盐; 阳离子淀粉

中图分类号: TS727 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2020)01-0062-05

Reducing Phosphogypsum Whisker Solubility through Compound Modification with Phosphate

SONG Yali, WANG Hui, LIU Le, GAO Yujie

(College of Light industry Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Using composite coating of phosphate and cationic starch to reduce the solubility of calcium sulfate whiskers in water, the modification time was 5 min, temperature 50 ℃, magnesium hydroxide addition and concentration were 0.7% and 0.07 mol/L respectively, drying temperature and time of was 50 ℃ and 2 h, the concentration and dosage of ammonium dihydrogen phosphate was 0.08 mol/L and 1.4%, dosage of cationic starch was 3% and the temperature and time of starch modification were 50 ℃ and 3 min. The results showed that better modification was achieved and the solubility of modified phosphogypsum whiskers reached 0.025 g. Compared with unmodified whiskers (solubility 0.224 g), the solubility decreased by 88.8%.

Key words: phosphogypsum whiskers; coated modification; phosphate; cationic starch

硫酸钙晶须是硫酸钙的纤维状单晶体,具有高强度、耐磨耗、耐高温、耐腐蚀、易于进行表面处理、易与聚合物复合、无毒等诸多优点,是当前一种特别流行且具有较高利用价值的无机材料^[1]. 它是以工业废渣硫酸钙为主要原料,经水热法合成得到的纤维状单晶体^[2]. 它存储量大,应用广泛,与其他晶须相比,是一种价格优势显著的环保材料^[3-4]. 硫酸钙晶须属于无机材料,在水中的溶解度相对较大,作为填料与植物纤维配合进行湿法抄纸时,会造成造纸白水中硫酸根离子积累,酸度增加,腐蚀设备,同时又会造成填料留着率的降低.若要突破其在造纸加填中的应用,需要研究相关技术对其进行溶解度抑制. 现已有研

究者进行了一些关于硫酸钙晶须的溶解抑制改性作用的工作^[5-6],使用的包覆改性剂有无机类和有机类,但都没有太大的突破^[7-9]. 本文采用磷酸盐与阳离子淀粉复合包覆法来降低硫酸钙晶须的溶解度.

1 材料与方法

1.1 实验原料

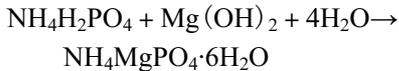
硫酸钙晶须(简称晶须),溶解度 0.224 g、电导率 2.40 mS/cm、粒径 166.6 μm,湖北沃裕化工有限公司;阳离子淀粉,取代度 0.05,沈阳新兴公司;氢氧化镁、磷酸二氢铵,分析纯,北京国药化学试剂有限公司.

收稿日期: 2018-04-20; 修回日期: 2018-09-04

作者简介: 宋亚丽(1991—),女,河南开封人,硕士研究生;通信作者: 高玉杰,教授, yujie@tust.edu.cn

1.2 晶须的包覆改性方法

磷酸盐法包覆改性反应方程式:



分别称取一定量氢氧化镁和磷酸二氢铵,将两者溶解,在磷酸二氢铵溶液中加入一定量晶须并均匀混合,待温度恒定后加入定量的氢氧化镁慢慢搅拌混合,反应一定时间后抽滤、干燥.取一定量干燥后的改性晶须测定晶须浸泡液的电导率和溶解度.

阳离子淀粉复合包覆:在磷酸盐法改性的抽滤前加入一定量的糊化阳离子淀粉,在一定温度的水浴锅中反应,反应一定时间后抽滤、干燥.取一定量干燥后的改性晶须测定晶须浸泡液电导率和溶解度.

1.3 测定方法

称取 2 g 绝干硫酸钙晶须,在室温条件下,用 100 mL 蒸馏水溶解,充分溶解 6 h 后过滤,用电导率仪测定滤液电导率.

称取 2 g 绝干硫酸钙晶须,用 100 mL 蒸馏水在室温条件下溶解,溶解 6 h 后过滤.称取一定量滤液(质量 m_1)于称量瓶(质量 m_2)中,放烘箱里干燥至质量恒定,在干燥器中平衡 20 min 后称其总质量(质量 m_3),计算晶须溶解度.

$$\text{晶须溶解度} = \frac{100(m_3 - m_2)}{m_1 - (m_3 - m_2)}$$

2 结果与讨论

2.1 磷酸盐法改性

2.1.1 改性温度

在氢氧化镁浓度 0.03 mol/L、用量(有效含量对绝干晶须质量,下同)0.7%,磷酸二氢铵浓度 0.06 mol/L、用量为 1.4%,改性时间 5 min,干燥温度 40 °C,干燥时间 2 h 的条件下进行改性,考察改性温度对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响,结果如图 1 所示.由图 1 可知:改性反应温度在一定程度上会影响产物的溶解度和浸泡液电导率.反应温度过高或过低均不利于晶须溶解度和浸泡液电导率的有效改善,二者在改性温度为 50 °C 时均达到最低值.这是因为,分子在温度较低的环境中运动速率相对迟缓,此时包覆在晶须表面的改性剂就相对较少;当温度达到 50 °C 时,分子适宜的运动速率致使改性剂会在晶须表面容易沉淀和包覆;继续上升温度,使得分子的活跃程度也上升,这样会因剧烈的分子运动而让已经包覆在晶须表面的改性剂从晶须表面脱离,导致

晶须溶解度和浸泡液电导率的上升;当温度达到 90 °C 时,晶须溶解度和浸泡液电导率已达到与未改性时相持平的程度.因此,确定 50 °C 为磷酸盐法对晶须包覆改性的适宜改性温度.

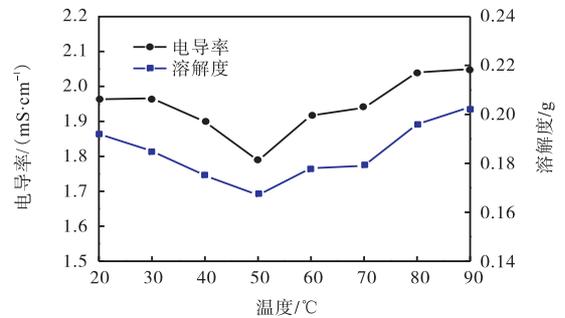


图 1 改性温度与晶须溶解度和浸泡液电导率的关系

Fig. 1 Relationship between modification temperature and whisker solubility and soaking fluid conductivity

2.1.2 改性时间

在磷酸二氢铵浓度 0.06 mol/L、用量 1.4%,氢氧化镁浓度 0.03 mol/L、用量 0.7%,改性温度 50 °C,干燥温度 40 °C,干燥时间 2 h 的条件下进行改性,考察改性时间对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响,实验结果如图 2 所示.

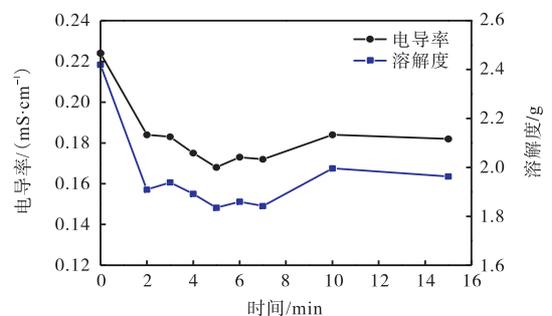


图 2 改性时间与晶须溶解度和浸泡液电导率的关系

Fig. 2 Relationship between modification time and whisker solubility and soaking fluid conductivity

随着改性时间逐渐增加,晶须溶解度和浸泡液电导率大体出现先降低后升高的波浪形变化趋势,在改性时间到达 5 min 时得到最低值,改性时间继续增加,晶须溶解度和浸泡液电导率出现上升的情况;10 min 以后,晶须溶解度和浸泡液电导率基本趋于平稳.由于改性时间的增加和在反应过程中的连续搅拌,在 5 min 时已经基本反应完全,继续反应会让已经包覆在晶须表面的改性剂逐渐从晶须表面发生脱离,导致晶须溶解度和浸泡液电导率的上升.综上所述,确定磷酸盐法改性的适宜改性时间为 5 min.

2.1.3 氢氧化镁浓度

在磷酸二氢铵浓度 0.06 mol/L、用量 1.4%，改性时间 5 min，氢氧化镁用量 0.7%，改性温度 50 °C，干燥温度 40 °C，干燥时间 2 h 的条件下进行改性，考察氢氧化镁浓度对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响，结果如图 3 所示。

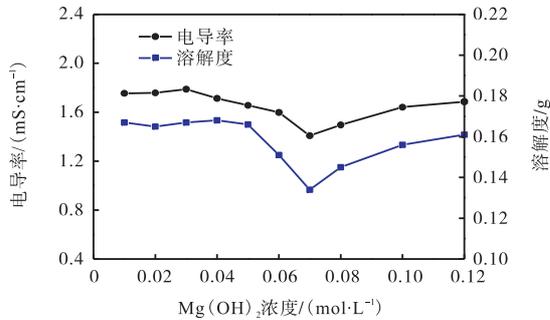


图 3 氢氧化镁浓度与晶须溶解度和浸泡液电导率的关系

Fig. 3 Relationship between magnesium hydroxide concentration and whisker solubility and soaking fluid conductivity

由图 3 可知：氢氧化镁浓度对晶须溶解度和浸泡液电导率有一定的影响。氢氧化镁浓度升高，晶须溶解度和浸泡液电导率呈现了先降低后升高的结果。在氢氧化镁浓度为 0.07 mol/L 时晶须溶解度和浸泡液电导率达到最低值，氢氧化镁浓度继续升高，晶须溶解度和浸泡液电导率又出现上升的情况。随着氢氧化镁的浓度逐渐增大，在相同体系内分子发生碰撞的概率增大，造成晶须表面包覆的沉淀物增多，有利于降低晶须溶解度和浸泡液电导率；继续增加氢氧化镁浓度，使得分子间的浓度过大，阻碍改性剂分子间运动，使其达不到包覆的效果^[10]，使得晶须溶解度和浸泡液电导率升高。综上，磷酸盐法改性时氢氧化镁的适宜浓度确定为 0.07 mol/L。

2.1.4 NH₄H₂PO₄ 浓度

在磷酸二氢铵用量 1.4%，氢氧化镁浓度 0.07 mol/L、用量 0.7%，改性温度 50 °C，改性时间 5 min，干燥温度 40 °C，干燥时间 2 h 的条件下进行实验，考察磷酸二氢铵浓度对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响，结果如图 4 所示。由图 4 可知：随着磷酸二氢铵浓度的增加，晶须溶解度和浸泡液电导率总体呈现先降低后升高的情况，在磷酸二氢铵浓度为 0.08 mol/L 时达到最低值。此时溶解度为 0.111 g (较未改性晶须降低了 50.4%)。磷酸二氢铵浓度在 0 到 0.06 mol/L 之间时，晶须溶解度和浸泡液电导率变化不大；浓度高于 0.08 mol/L 时，晶须溶解度和浸泡液

电导率出现快速上升的现象。这是因为随着磷酸二氢铵浓度的增大，体系内分子发生碰撞的概率增大，会使晶须表面包覆的改性剂增加，对降低晶须溶解度和浸泡液电导率有很大作用，之后继续提高磷酸二氢铵浓度，由于体系中浓度过大会阻碍分子之间的运动，使得分子很难包覆在晶须表面，致使晶须溶解度和浸泡液电导率出现升高现象。综上所述，确定磷酸二氢铵浓度 0.08 mol/L 为适宜浓度。

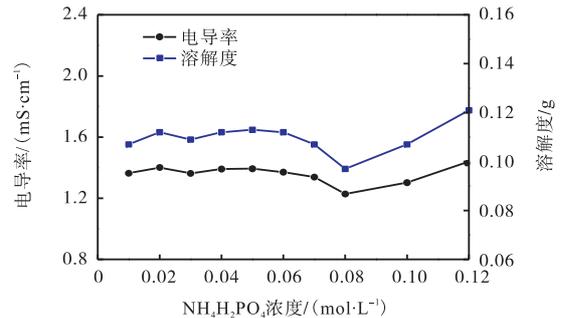


图 4 NH₄H₂PO₄ 浓度与晶须溶解度和浸泡液电导率的关系

Fig. 4 Relationship between NH₄H₂PO₄ concentration and whisker solubility and soaking fluid conductivity

2.2 磷酸盐法复合改性

本文在磷酸盐法改性的基础上采用阳离子淀粉(阳离子淀粉糊化条件：阳离子淀粉溶液质量分数 2%、糊化时间 30 min、糊化温度 95 °C)对晶须进行了再次处理。即首先在磷酸盐法改性适宜条件(氢氧化镁浓度 0.07 mol/L、氢氧化镁用量 0.7%、改性温度 50 °C、改性时间 5 min、磷酸二氢铵用量 1.4%、磷酸二氢铵浓度 0.08 mol/L)下，磷酸盐法改性硫酸钙晶须被制作成后，在搅拌下加入阳离子糊化淀粉，混合反应一定时间后抽滤，一定温度下干燥 2 h，考察复合改性时间、阳离子淀粉用量、洗涤水用量、干燥温度对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响。

2.2.1 复合改性时间

在干燥温度 40 °C、干燥时间 2 h、阳离子淀粉用量 2% (相对于绝干晶须)、改性温度 50 °C、洗涤水用量 1 L/g 的条件下改性，考察复合改性时间对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响，实验结果如图 5 所示。实验结果显示：在一定范围内提高阳离子淀粉改性时间，晶须溶解度和浸泡液电导率总体呈现先降低后升高的现象，在复合改性时间为 3 min 时，晶须溶解度和浸泡液电导率达到最低值；复合改性时间在 3 min 之后，晶须溶解度和浸泡液电导率整体呈现升高的效果，在 3 ~ 5 min 时最为明显。这是因为在

3 min 之前,包覆效果愈来愈好,阳离子淀粉连续依附在晶须表面,当改性时间达到 3 min 时,包覆在晶须表面的淀粉已经积聚到最大量;如果再增加改性时间,会出现晶须溶解度和浸泡液电导率再升高的现象,这是因为随着复合改性时间增加,一些阳离子淀粉和已经包覆的改性剂发生掉落,致使部分晶须在溶液中裸露.因此,确定 3 min 为阳离子淀粉适宜改性时间.

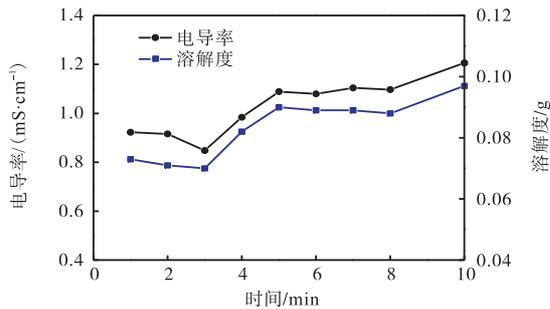


图5 复合改性时间与晶须溶解度和浸泡液电导率的关系

Fig. 5 Relationship between composite modification time and whisker solubility and soaking fluid conductivity

2.2.2 阳离子淀粉用量

在干燥温度 40 °C、干燥时间 2 h、改性反应温度 50 °C、改性时间 3 min、洗涤水用量 1 L/g 的条件下改性,考察阳离子淀粉用量对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响,结果如图 6 所示.

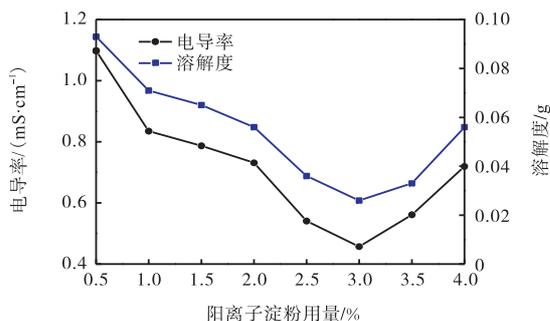


图6 阳离子淀粉用量与晶须溶解度和浸泡液电导率的关系

Fig. 6 Relationship between the amount of cationic starch and whisker solubility and soaking fluid conductivity

图 6 的实验结果表明:晶须溶解度和浸泡液电导率随着阳离子淀粉用量的增加整体呈现先降低后升高的趋势,在阳离子淀粉用量为 3% 时,晶须溶解度和浸泡液电导率达到最低值.在低于 3% 用量范围里,晶须溶解度和浸泡液电导率快速降低.当用量超

过 3% 时,晶须溶解度和浸泡液电导率再次上升.因此确定阳离子淀粉的适宜用量为 3%.

2.2.3 洗涤水用量

在干燥温度 40 °C、干燥时间 2 h、改性反应温度 50 °C、改性时间 3 min、阳离子淀粉用量 3% 的条件下改性,考察晶须经过复合改性后进行抽滤洗涤时洗涤水用量对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响,实验结果如图 7 所示.

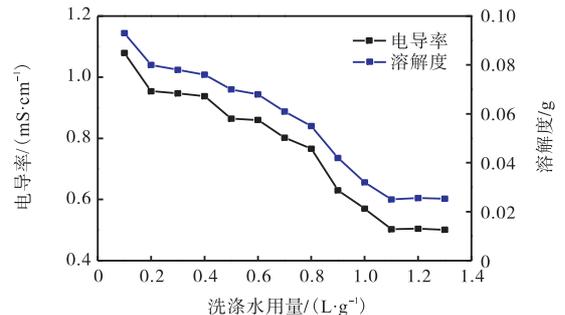


图7 洗涤水用量与晶须溶解度和浸泡液电导率的关系

Fig. 7 Relationship between the amount of washing water and whisker solubility and soaking fluid conductivity

由图 7 可以看出:晶须溶解度和浸泡液电导率随着洗涤水用量的增多下降明显,但在 1.1 L/g 以后,晶须溶解度和浸泡液电导率基本变化不大.这是因为在一定范围内随着洗涤水用量逐渐增多,有利于将晶须表面多余的改性剂洗掉,导致晶须溶解度和浸泡液电导率在洗涤水用量为 1.1 L/g 时达到最低点;洗涤水用量继续增加,晶须溶解度和浸泡液电导率不再有很大的变化,是因为粘在改性晶须表面多余的改性剂已基本洗出.此时的晶须溶解度为 0.025 g,较磷酸盐法改性后下降了 77.5%,较未改性晶须下降了 88.8%.因此,改性后适宜洗涤水用量确定为 1.1 L/g.

2.2.4 干燥温度

在磷酸盐与阳离子淀粉适宜复合改性条件下制备的改性晶须经洗涤后进行干燥,干燥温度对晶须溶解度和浸泡液电导率的影响情况如图 8 所示.实验结果表明:当干燥温度低于 60 °C 时,其对晶须溶解度和浸泡液电导率影响微弱;当干燥温度高于 60 °C 时,晶须溶解度和浸泡液电导率升高的较多.在磷酸盐法包覆改性时,在不同的干燥温度时会得到不同的反应产物,且性质有较大差异.当干燥温度高于 65 °C 时,产物为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$,干燥温度在 40 ~ 65 °C 时,产物为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$,两种产物的溶度积不同,后者的溶度积远小于前者,当然会在一定程

度上影响改性晶须的溶解度. 由于实验中改性温度及干燥温度均在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 因此磷酸盐法得到的沉淀产物为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 当干燥温度大于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 会使得生成的 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 渐渐转化为 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, 因此干燥温度亦需控制在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下.

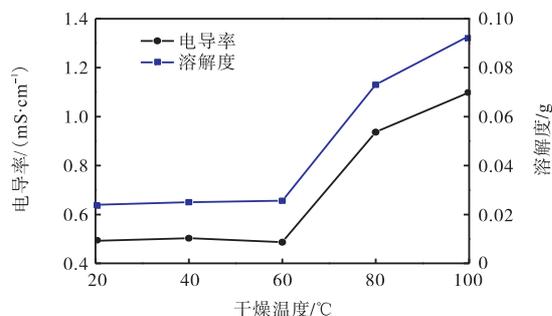


图8 干燥温度与晶须溶解度和浸泡液电导率的关系

Fig. 8 Relationship between drying temperature and whisker solubility and soaking fluid conductivity

2.3 磷酸盐法复合改性与其他方法的比较

将本文磷酸盐法复合改性的结果和文献[11]中采用改性剂 YZSG 和 TSAX 对硫酸钙晶须进行改性的结果进行比较, 结果如图9所示.

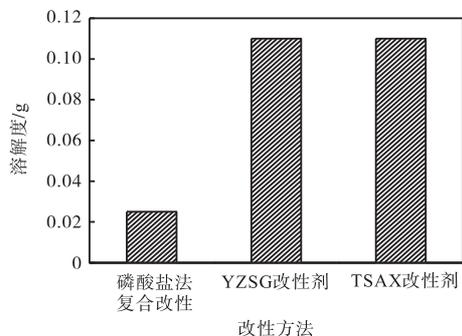


图9 改性方法对晶须溶解度的影响

Fig. 9 Effect of modification method on the solubility of whiskers

由图9可知: 磷酸盐法复合改性和采用改性剂 YZSG 和 TSAX 得出的溶解度分别为 0.025 g 、 0.11 g 、 0.11 g , 磷酸盐法复合改性比采用改性剂 YZSG 和 TSAX 得出的溶解度降低了 77.27% , 可见磷酸盐法复合改性的效果更明显.

3 结论

(1) 磷酸盐法包覆改性, 可使晶须溶解度取得较

大程度的下降. 改性后晶须的溶解度为 0.111 g , 较未改性晶须(溶解度为 0.224 g)降低了 50.4% .

(2) 采用阳离子淀粉对硫酸钙晶须进行复合包覆改性, 致使改性后的晶须溶解度再次下降. 复合改性适宜条件: 磷酸盐法改性时, 改性温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 改性时间 5 min , 氢氧化镁浓度 0.07 mol/L 、用量 0.7% , 磷酸二氢铵浓度 0.08 mol/L 、用量 1.4% ; 阳离子淀粉改性时, 阳离子淀粉用量 3% , 改性时间 3 min , 改性温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. 改性反应后洗涤水用量 1.1 L/g , 干燥温度 $40\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 干燥时间 2 h . 此条件下晶须溶解度为 0.025 g , 较磷酸盐法改性后下降了 77.5% , 较未改性晶须下降了 88.8% , 取得了良好的改性效果.

参考文献:

- [1] 王舒州, 陈德玉, 何玉龙, 等. 硫酸钙制备硫酸钙晶须和其应用的研究[J]. 新型建筑材料, 2016(3): 5-9.
- [2] Sun H J, Tan D Y, Peng T J, et al. Preparation of calcium sulfate whisker by atmospheric acidification method from flue gas desulfurization gypsum[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31: 621-626.
- [3] 何玉鑫, 万建东, 华苏东, 等. 硫酸钙晶须多元化应用进展[J]. 现代化工, 2013(7): 43-45.
- [4] 刘焱, 于钢. 硫酸钙晶须用于纸张增强[J]. 纸和造纸, 2009, 28(5): 38-39.
- [5] 卢振华, 高玉杰, 刘红娟, 等. 硫酸钙晶须在造纸中应用的初步研究[J]. 天津科技大学学报, 2010, 25(5): 35-37.
- [6] 张迎, 冯欣, 王钢领, 等. SHMP 改性硫酸钙晶须纸张加填研究[J]. 中国造纸, 2013, 32(8): 23-27.
- [7] 沈静, 宋湛谦, 钱学仁, 等. 硅酸钠基改性体系对 PCC 的溶解抑制作用[J]. 中国造纸, 2008, 27(10): 13-17.
- [8] Pang P, Khoultaev K K, Englezos P. Inhibition of the dissolution of papermaking grade precipitated calcium carbonate filler[J]. Tappi Journal, 1998, 81(4): 188-192.
- [9] 张艳萍, 高玉杰, 宋亚丽, 等. 磷石膏晶须的制备及其在造纸中的应用[J]. 纸和造纸, 2017, 36(3): 41-44.
- [10] 刘莉, 班建伟, 薛强. 阻燃超细氢氧化镁制备与改性研究进展[C]//2014年中国非金属矿科技与市场交流大会论文集. 北京: 建筑材料工业技术情报研究所, 2014.
- [11] 庞春霞. 石膏晶须改性和应用工艺的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2015.

责任编辑: 周建军