

# 硫酸钙

## 晶须制备与性能机理研究

马林转 / 著



科学出版社

# 硫酸钙晶须制备与性能机理研究

马林转 著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

硫酸钙晶须具有优良的性能及广泛的应用,目前硫酸钙晶须的制备通常直接采用天然石膏,从经济的长远发展来看,这种制备方式将消耗大量不可再生资源,而硫酸钙晶须及制品良好的市场应用前景又会加快天然石膏的消耗。同时,我国大量废弃的磷石膏不仅占用了大量的土地,对周边的环境及地下的水源造成了污染,也给企业带来了沉重的负担,阻碍了磷化工行业的发展。因此,本书介绍以磷石膏为原料,采用常压酸化法和水热合成法制备硫酸钙晶须,研究在不同反应条件对硫酸钙晶须长径比以及磷石膏转化率的影响。同时利用红外光谱(IR)、XRD 射线衍射、热重(TG)、扫描电镜(SEM)、偏光显微镜等方法对产物进行分析与表征。

磷化工行业是我国经济发展的基础,本书可作为磷化工行业循环利用的高级培训教材,也可供化学、化工、环境类专业大中专院校的相关师生使用,或供相关从业人员参加就业培训、岗位培训使用。

### 图书在版编目(CIP)数据

硫酸钙晶须制备与性能机理研究/马林转著. —北京:科学出版社,2017. 6  
ISBN 978-7-03-053635-8

I. ①硫… II. ①马… III. ①硫酸钙—晶须—制备—研究 ②硫酸钙—晶须—性能—研究 IV. ①O784

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 137505 号

责任编辑:张 展 郑述方/责任校对:韩雨舟

责任印制:罗 科/封面设计:墨创文化

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

成都锦瑞印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017 年 6 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2017 年 6 月第一次印刷 印张:7

字数:150 000

定价:46.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 前 言

磷石膏是在湿法磷酸生产过程中产生的固体废渣，不同于天然石膏，它的纯度虽高达 90% 以上，但除含  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  外，还含有未分解的磷矿、未洗涤干净的磷酸以及氯化钙、铁铝化合物、酸不溶物、有机质等多种危害人体健康及生物生长的有害杂质。所以，它的任意排放，不仅占用了大量土地，浪费了宝贵的硫资源，而且会污染环境，给生态带来危害。随着化学工业的发展，我国的磷石膏成为化学工业中排放量最大的废料，对大气和地下水造成的威胁尤为突出和日益严重，到目前为止，磷石膏还没有得到很好地利用，绝大多数被当作废物丢弃。磷化工厂周围的磷石膏堆积如山，侵占良田，污染环境，造成公害。因此，磷石膏安全处理的环境条件已成为建设磷肥厂选择厂址的制约因素，进而直接影响磷复肥工业的发展。从环保和技术安全角度看，磷石膏废渣堆存已不可持续，综合利用已是迫在眉睫的大问题。

我国目前是世界第一大磷肥生产国，同时也是第一大磷石膏副产国。2006 年，国家环保总局将磷石膏渣定义为危险废物，这对整个磷肥行业的发展是一个沉重的打击。因为对危险废物的处置所花费用要比一般废物大得多，对其进行利用也有很多限制。很多磷肥企业根本无法承担磷石膏渣作为危险废物的治理费用。

近年来，各企业在对磷石膏的治理和综合利用方面进行了积极的探索，鲁北企业集团等企业大力实施磷石膏综合利用技术改造，目前已实现磷石膏的产销平衡，消灭了渣堆。鲁北企业集团、贵州宏福实业开发总公司、贵州开磷（集团）有限公司围绕实施循环经济进行了积极地探索，被国家发改委选为全国发展循环经济试点单位。华赢磷酸有限公司、安徽铜化集团、山东奥宝化工集团公司等企业在磷石膏综合利用方面都取得了一定的成绩，累积了许多成功的经验。我从事磷化工行业的研究十余年，特别希望能为磷石膏的利用提一点建议，让磷化工行业能够持续、健康的发展。所以整理编辑出版了这本书。

本书在第 1 章绪论中首先提出硫酸钙晶须的特性及研究现状，以及目前硫酸钙晶须的制备方法，磷石膏的产生、危害及利用现状，并对磷石膏的预处理方法，综合利用方法，以及云南省磷石膏目前利用现状进行了综述说明，同时提出本书重点讲述的内容。第 2 章和第 3 章以磷石膏为原料，采用常压酸化法和水热合成法制备硫酸钙晶须，利用红外光谱（IR）、XRD 射线衍射、热重（TG）、扫描电镜（SEM）、偏光显微镜等方法对产物进行分析与表征，常压酸化法中讨论

了硝酸和盐酸在不同的反应温度、酸浓度下制备得到的硫酸钙晶须，同时考察了结晶时间、结晶条件对生成晶须平均长径比以及磷石膏转化率的影响；硝酸和盐酸的混酸在不同的反应温度、酸浓度下制备得到的硫酸钙晶须；研究了弱碱对晶须的平均长径比及磷石膏转化率的影响。利用水热合成法制备硫酸钙晶须时，研究了反应压强、反应温度、反应时间、搅拌速率以及溶液 pH 等反应条件对硫酸钙晶须长径比以及磷石膏转化率的影响。第 4 章提出了磷石膏含有的杂质成分在各反应条件下对硫酸钙晶须品质的影响。第 5 章写了非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂等四类表面活性剂对硫酸钙晶须的改性效果，同时主要考察了改性剂用量、液固比、改性温度、搅拌速率以及改性时间等条件对改性效果的影响。第 6 章对磷石膏晶须的生长机理进行探讨。第 7 章对本书的内容进行了总结，同时对磷石膏的利用进行了展望。

全书是在本人长期从事磷化工行业的研究过程中得到的大量一线数据的基础上整理编辑出版的。同时在整书的编写、实验过程以及书的出版中，得到了云南民族大学化学与环境的领导和同事的支持和帮助。特别是在实验中，我的几位研究生马凤丽、王志颖、陈迁、崔琼芳、黄超为实验出谋划策，书籍编写中，共同整理资料及实验数据，在这里向所有支持我的同事、朋友、学生给予感谢。

由于编者水平有限，书中错误在所难免，恳请读者批评指正。

作者

2017 年 4 月

# 目 录

|                          |    |
|--------------------------|----|
| 第1章 绪论 .....             | 1  |
| 1.1 晶须特性及研究现状 .....      | 1  |
| 1.1.1 晶须的基本特性 .....      | 1  |
| 1.1.2 晶须的分类 .....        | 2  |
| 1.1.3 晶须的作用 .....        | 3  |
| 1.1.4 国内外晶须的研究现状 .....   | 5  |
| 1.2 硫酸钙晶须的制备方法 .....     | 6  |
| 1.2.1 电石渣为原料 .....       | 7  |
| 1.2.2 钙盐、硫酸盐为原料 .....    | 7  |
| 1.2.3 天然石膏为原料 .....      | 7  |
| 1.2.4 其他制备方法 .....       | 8  |
| 1.3 磷石膏的产生、危害及利用现状 ..... | 8  |
| 1.3.1 磷石膏的产生 .....       | 8  |
| 1.3.2 磷石膏的危害及利用现状 .....  | 10 |
| 1.4 磷石膏的预处理 .....        | 12 |
| 1.4.1 水洗工艺 .....         | 13 |
| 1.4.2 浮选工艺 .....         | 13 |
| 1.4.3 石灰中和改性法 .....      | 13 |
| 1.4.4 球磨法 .....          | 14 |
| 1.4.5 闪烧法 .....          | 15 |
| 1.4.6 陈化法 .....          | 15 |
| 1.4.7 筛分法 .....          | 15 |
| 1.5 磷石膏的综合利用 .....       | 16 |
| 1.5.1 磷石膏在水泥工业的应用 .....  | 16 |
| 1.5.2 磷石膏在化工上的应用 .....   | 19 |
| 1.5.3 磷石膏在建筑方面的应用 .....  | 21 |
| 1.5.4 磷石膏在其他领域中的应用 ..... | 23 |
| 1.6 云南省磷石膏现状 .....       | 24 |
| 1.6.1 云天化集团磷石膏产能状况 ..... | 25 |
| 1.6.2 云天化集团磷石膏堆存状况 ..... | 26 |

|            |                                |           |
|------------|--------------------------------|-----------|
| 1.6.3      | 云天化集团磷石膏的主要化学组成及有害元素含量 .....   | 26        |
| 1.6.4      | 云天化集团磷石膏的放射性特点 .....           | 28        |
| 1.6.5      | 磷石膏堆置对环境影响的鉴别 .....            | 28        |
| 1.6.6      | 云天化集团磷石膏排渣状况 .....             | 31        |
| 1.6.7      | 云天化集团磷石膏利用现状 .....             | 31        |
| 1.7        | 课题的研究现状及意义 .....               | 31        |
| 1.7.1      | 课题的提出 .....                    | 31        |
| 1.7.2      | 课题研究目的和意义 .....                | 32        |
| 1.7.3      | 课题研究内容及技术路线 .....              | 32        |
| 1.7.4      | 课题研究技术路线图 .....                | 33        |
| <b>第2章</b> | <b>常压酸化法制备硫酸钙晶须的试验研究 .....</b> | <b>35</b> |
| 2.1        | 实验用原料分析、试剂与仪器 .....            | 35        |
| 2.1.1      | 磷石膏的物性分析 .....                 | 35        |
| 2.1.2      | 磷石膏的晶体结构 .....                 | 35        |
| 2.1.3      | 磷石膏的化学成分 .....                 | 36        |
| 2.1.4      | 磷石膏的热化学分析 .....                | 36        |
| 2.1.5      | 磷石膏的颗粒级配与结构 .....              | 40        |
| 2.2        | 实验装置及试验流程 .....                | 41        |
| 2.3        | 反应效果判断依据 .....                 | 42        |
| 2.3.1      | 长径比 .....                      | 42        |
| 2.3.2      | 晶须的形貌 .....                    | 42        |
| 2.3.3      | 磷石膏转化率 .....                   | 42        |
| 2.4        | 试验结果及讨论 .....                  | 42        |
| 2.4.1      | 盐酸与磷石膏制备硫酸钙晶须 .....            | 42        |
| 2.4.2      | 硝酸与磷石膏制备硫酸钙晶须 .....            | 47        |
| 2.4.3      | 硝酸与盐酸混合与磷石膏制备硫酸钙晶须 .....       | 51        |
| 2.4.4      | 弱碱对生成硫酸钙晶须的影响 .....            | 52        |
| 2.5        | 小结 .....                       | 54        |
| <b>第3章</b> | <b>水热合成法制备硫酸钙晶须的试验研究 .....</b> | <b>55</b> |
| 3.1        | 试验方法 .....                     | 55        |
| 3.1.1      | 试验所用主要设备 .....                 | 55        |
| 3.1.2      | 试验用原料磷石膏的预处理 .....             | 55        |
| 3.1.3      | 反应条件的选择 .....                  | 56        |
| 3.1.4      | 硫酸钙晶须产品的测试与表征 .....            | 56        |

|                                      |           |
|--------------------------------------|-----------|
| 3.2 试验结果及讨论 .....                    | 56        |
| 3.2.1 反应温度对磷石膏转化率的影响 .....           | 56        |
| 3.2.2 反应温度对晶须长径比的影响 .....            | 57        |
| 3.2.3 反应时间对磷石膏转化率的影响 .....           | 58        |
| 3.2.4 反应时间对晶须长径比的影响 .....            | 59        |
| 3.2.5 反应溶液 pH 对磷石膏转化率的影响 .....       | 60        |
| 3.2.6 反应溶液 pH 对晶须长径比的影响 .....        | 60        |
| 3.2.7 搅拌速率对磷石膏转化率的影响 .....           | 61        |
| 3.2.8 搅拌速率对晶须平均长径比的影响 .....          | 62        |
| 3.2.9 反应压强对磷石膏转化率的影响 .....           | 63        |
| 3.2.10 反应压强对晶须长径比的影响 .....           | 64        |
| 3.3 小结 .....                         | 66        |
| 3.4 两种制备方法的分析与比较 .....               | 67        |
| <b>第 4 章 杂质对硫酸钙晶须性能影响研究 .....</b>    | <b>68</b> |
| 4.1 试验方法及所用原材料和仪器 .....              | 68        |
| 4.1.1 试验方法 .....                     | 68        |
| 4.1.2 原料分析 .....                     | 68        |
| 4.1.3 试验所用化学药品 .....                 | 69        |
| 4.2 试验结果及讨论 .....                    | 69        |
| 4.2.1 酸不溶物的影响 .....                  | 69        |
| 4.2.2 $\text{Fe}^{3+}$ 含量的影响 .....   | 70        |
| 4.2.3 $\text{F}^-$ 含量的影响 .....       | 71        |
| 4.2.4 可溶磷的影响 .....                   | 72        |
| 4.3 小结 .....                         | 73        |
| <b>第 5 章 偏溶法表面改性硫酸钙晶须的试验研究 .....</b> | <b>74</b> |
| 5.1 试验方法及试验原料和仪器 .....               | 74        |
| 5.1.1 试验方法 .....                     | 74        |
| 5.1.2 表面活性剂的筛选 .....                 | 75        |
| 5.1.3 试验原料 .....                     | 75        |
| 5.1.4 试验所用试剂及部分仪器设备 .....            | 76        |
| 5.2 改性效果的判断依据 .....                  | 76        |
| 5.3 试验结果分析与讨论 .....                  | 77        |
| 5.3.1 阴离子表面活性剂的改性效果 .....            | 77        |
| 5.3.2 阳离子表面活性剂的改性效果 .....            | 80        |

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 5.3.3 非离子表面活性剂的改性效果 .....         | 83         |
| 5.3.4 两性表面活性剂的改性效果 .....          | 86         |
| 5.4 小结 .....                      | 88         |
| <b>第 6 章 硫酸钙晶生长机理的探讨与分析 .....</b> | <b>90</b>  |
| 6.1 硫酸钙晶须的生长机理 .....              | 90         |
| 6.1.1 轴向螺旋位错生长机理 .....            | 90         |
| 6.1.2 VLS 机理 .....                | 91         |
| 6.1.3 L-S 机理 .....                | 91         |
| 6.1.4 PBC 理论 .....                | 92         |
| 6.2 硫酸钙晶须的表面改性机理 .....            | 92         |
| <b>第 7 章 结论以及展望 .....</b>         | <b>94</b>  |
| 7.1 环境与经济效益评价 .....               | 94         |
| 7.1.1 环境评价 .....                  | 94         |
| 7.1.2 经济效益评价 .....                | 95         |
| 7.2 主要结论 .....                    | 96         |
| 7.3 展望 .....                      | 96         |
| <b>参考文献 .....</b>                 | <b>98</b>  |
| <b>索引 .....</b>                   | <b>103</b> |

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 晶须特性及研究现状

### 1.1.1 晶须的基本特性

随着生产及社会的不断发展,人类对材料的要求越来越高,诸如要求材料具有较高的抗拉强度、弹性模量、导热性、热畸变温度以及较低的热膨胀性等。要使材料的性能满足以上各种要求,就需要采用复合材料,因为复合材料的各组分能协同发挥作用,满足应用过程中的各项要求。晶须 (whisker) 是复合材料中的重要增强组元,把它添加到有机材料中可制得性能优良的晶须增强复合材料。

晶须是在一定的条件下生成的一种截面积小于  $52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ , 长径比一般大于 10, 以单晶形式生长的短纤维,其直径为  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ , 长径比为  $10 \sim 1000$ , 这一结构特性使晶须中原子排列高度有序,内部结构十分完整,不会出现大晶体中常出现的缺陷。作为以单晶形式生长的纤维,其强度几乎为完整晶体材料的理论值,远远超过目前使用的各种增强剂,是目前所知的固体最强形式。同时晶须具有固定的横截面形状、较大的长径比、完整的外形和内部结构,耐高温、高弹性模量和断裂强度以及无疲劳效应,具有显微增强和填充能力,是力学性能十分优异的新型材料。

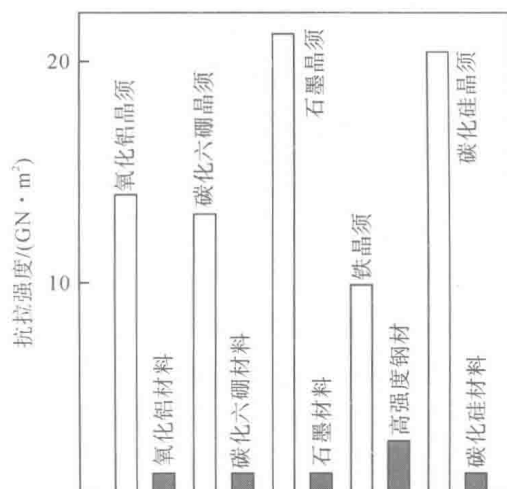


图 1.1 晶须与普通材料力学性能比较

图 1.1 是晶须与普通材料力学性能的比较图。从图 1.1 中可知,晶须的抗拉强度高于普通材料。另外晶须能承受较大的弹性应变而无永久变形。同时,晶须没有明显的疲劳特征,即使被损坏其强度不变。

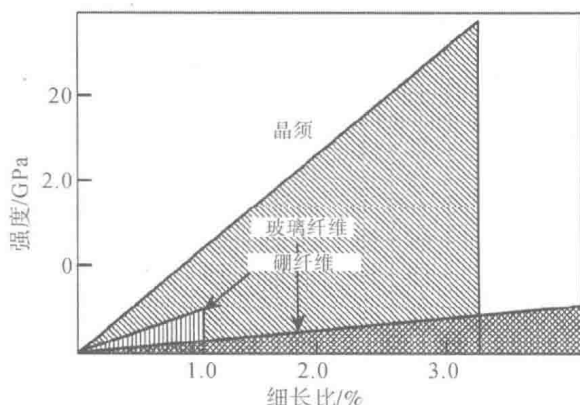


图 1.2 不同纤维的强度比较

图 1.2 是不同纤维的强度比较。如图 1.2 所示,晶须结合了玻璃纤维的强韧性以及硼纤维的高拉伸模量等优点,具备了较好的力学性能。与玻璃纤维相比,最明显的优点在于它具有极高的强度、细微的尺寸,更易与树脂、橡胶、塑料等有机高分子化合物进行结合,并且晶须产品的外观质量优良。

晶须不仅具有优良的力学性能,同时还具备良好的相容性、再生性、化学稳定性、平滑性等特点。晶须的尺寸极小,能在填充基质中分布均匀而不影响复合材料的流动性,从而能与填充基质良好相容,且晶须增强工程塑料膨胀系数及成型收缩率小,从而使复合材料具有优良的特性以及高尺寸精密密度。

经过晶须补强增韧的复合材料不仅具有保温隔热、阻燃等特性,同时,因为改性的复合材料多次加工后其力学性能变化不大,还可以循环利用,因此市场前景较好。另外,晶须具有独特的电性能,晶须高度完整的内部结构大大降低了晶须的电阻,而界面的存在则增加了电子的衍射,降低了电子的平均自由程,使电阻上升,但晶须的电性对尺寸很敏感。

### 1.1.2 晶须的分类

自晶须被发现以来,科学家们已经研究开发了数百种晶须,有金属、氧化物、碳化物、氮化物、硼化物以及无机盐等类晶须。目前晶须主要分为无机晶须和有机晶须两大类。其中,无机晶须包含金属的氧化物、碳化物、硼化物、氮化物、石墨类及无机盐晶须等。按其化学性质,无机晶须又可分为金属晶须和非金属晶须两类。金属晶须:如 Sn、Fe、Cu、Te、Cd、Ni、Al 等,主要用途是增强金属基质复合材料的功能;而非金属晶须主要包括硫酸钙晶须、碳酸钙晶须、硫酸镁晶须等无机盐晶须,主要作为有机聚合物材料的填充和补强剂。有机晶须

有聚丙烯丁酯-苯乙烯晶须、纤维素晶须、聚 4-羟基苯甲酸酯(PHB)晶须等类型,在有机聚合物中应用较多。无机晶须的强度和耐热性能优于有机晶须,具有较高的工业应用价值。目前关于无机晶须研究报道较多。如表 1.1 为常见无机晶须及其物化性能。

表 1.1 常见无机晶须与其物化性能

| 名称  | 化学式                                                      | 比重<br>/(g/cm <sup>3</sup> ) | 直径<br>/μm | 长度<br>/μm | 拉伸强度<br>/GPa | 弹性率<br>/GPa | 莫氏<br>硬度 | 熔点<br>/℃ |
|-----|----------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|--------------|-------------|----------|----------|
| 碳化硅 | SiC                                                      | 3.18                        | 0.05~7    | 5~200     | 21           | 490         | 9        | 2690     |
| 硼酸铝 | Al <sub>18</sub> B <sub>4</sub> O <sub>33</sub>          | 2.93                        | 0.5~2     | 10~20     | 8            | 400         | 7        | 1950     |
| 钛酸钾 | K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>           | 3.3                         | 0.1~1.5   | 10~100    | 7            | 280         | 4        | 1370     |
| 氧化锌 | ZnO                                                      | 5.78                        | 5         | 2~300     | 10           | 350         | 4        | 1720     |
| 硼酸镁 | Mg <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>5</sub>            | 2.90                        | 0.5~2     | 20~50     | 4            | 240         | 5.5      | 1360     |
| 硫酸镁 | MgSO <sub>4</sub> ·Mg(OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O | 2.3                         | 1         | 50~100    | 0.4          |             |          |          |

### 1.1.3 晶须的作用

由于无机晶须研究在制造成本上取得了较大突破,使得无机晶须改性高分子材料,优化复合材料性能成为研究的热点。将无机晶须填充于高分子材料中,可将其刚性、尺寸稳定性、热稳定性等特性与高分子材料结合,改善复合材料性能,使其具有尺寸稳定、耐磨、抗老化等特点,具体表现如下。

#### 1. 增强增韧作用

由于晶须长度大、直径小,内部原子排列高度有序,从而具有增强、增韧的作用。同时因为高模量、高强度的特性,可将其填充于高分子聚合物材料中。当载荷应力作用于高分子复合材料时,载荷应力通过基体传递到内部的晶须,晶须可吸收外力的作用,局部的抵抗应变,起到增强高分子聚合物强度和韧性的作用,同时还能够起到骨架作用。

晶须在聚丙烯的合成反应中就起到了非常好的作用。聚丙烯(PP)由于合成方法简单,原料丰富,价格低廉,综合性能良好等原因,被广泛应用于日常用品、包装材料、电器及汽车零部件等。但是聚丙烯是半结晶性聚合物,内部存在很大的球晶,其制品抗冲击强度较低、后收缩性严重,因此在使用中不能满足刚性、尺寸稳定等要求。国内众多研究者从复合材料技术方面对聚丙烯进行增强增韧研究,以提高其使用性能。周健等研究钛酸钾改性聚丙烯发现,钛酸钾/聚丙烯复合材料的缺口冲击强度比纯聚丙烯提高 20%。杨明山和何成汉用碳酸钙晶须改性聚丙烯,发现碳酸钙晶须的填充质量分数为 15%时,碳酸钙/聚丙烯复合材料的拉伸强度提高了 35.7%。刘庆峰等研究发现碳酸钙晶须对聚丙烯的增强效果优于钛酸钾对聚丙烯的增强效果。潘宝凤采用 SMC 晶须(硅镁钙晶须)改性聚丙烯,当填充量由 0 增加到 40%时,SMC/聚丙烯复合材料拉伸强度提高了

95%，弯曲强度提高约 2 倍，热变形温度提高到 120.5℃，维卡软化点提高了 10.6%。

另外晶须在改性热固性树脂韧性方面，效果显著的主要原因在于晶须的加入降低了材料的脆性，使其韧性增强。刘琳等研究发现，钛酸钾晶须的含量为 5% 时，钛酸钾/环氧树脂复合材料的冲击强度最大，是纯环氧树脂冲击强度的 1 倍。王德波等采用硫酸钙晶须改性环氧树脂，在晶须的加入量为 10% 时，硫酸钙/EP 复合材料的剪切力和剥离强度比未经改性的环氧树脂分别提高了 5% 和 27%。

李子帙采用改性后的钛酸钾晶须改性尼龙 66，在钛酸钾晶须的填充量为 30% 时，钛酸钾/聚酰胺复合材料的弯曲强度提高 93%，拉伸强度提高 57%。潘宝凤用 SMC 晶须(硅镁钙晶须)改性尼龙 6，在 SMC 晶须的填充含量为 40% 时，SMC/尼龙复合材料的拉伸强度为 123MPa，是纯尼龙拉伸强度的 220%，弯曲强度为 180MPa，是纯尼龙的 300%，热变形温度为 179℃，较之纯的尼龙(92℃)提高了 80 多摄氏度。

## 2. 耐磨作用

晶须填充改性高分子有机材料不仅能增强复合材料的拉伸弯曲强度，还能改善复合材料的耐磨性。目前对耐磨材料研究最多的高分子材料是聚醚醚酮(PEEK)。汪怀远等研究钛酸钾改性聚醚醚酮的耐磨性，结果发现改性后的钛酸钾/聚醚醚酮复合材料的耐磨性比改性前提高了 2.64 倍。此外，碳酸钙晶须改善聚醚醚酮的耐磨性效果也非常良好。林有希和高诚辉研究碳酸钙晶须改性聚醚醚酮耐磨性，研究发现当晶须含量为 15% 时复合材料的磨损率仅为纯的聚醚醚酮的 13.2%，且随着晶须含量的增加，磨损率增加缓慢，晶须含量为 30% 时，磨损率远小于纯的聚醚醚酮。冯新等研究钛酸钾晶须对聚四氟乙烯(PTFE)的耐磨性改善，研究发现钛酸钾/PTFE 复合材料的磨损量仅为纯 PTFE 的 1/10 左右，通过检测显示钛酸钾的加入明显阻止了 PTFE 复合材料中裂纹的大规模产生和扩展，延缓了疲劳磨损。史以俊等将钛酸钾加入 PTFE 中，研究发现钛酸钾/PTFE 复合材料的耐磨性比纯的 PTFE 提高了 300 倍。

## 3. 阻燃作用

无机晶须熔点较高，一般都在 1000℃ 以上，将其填充于高分子材料中可弥补高分子材料在耐热方面的不足，从而提高整个体系的玻璃化转变温度和热变形温度，起到阻燃作用。碱式硫酸镁晶须  $[\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  作为应用最为广泛的阻燃剂，这是由于其分子中的结晶水在燃烧时发生脱水反应，吸收大量热能，从而降低了基材的温度，而脱水产生的水蒸气既能稀释火焰区反应气体的浓度又能吸收烟雾，起到了阻燃和消烟的作用。尹建军等将硫酸镁晶须填充到软质氯乙烯基体材料中，结果显示硫酸镁晶须的加入能明显提高复合体系的阻燃性能，特别是晶须添加量为 30 份和 60 份时阻燃性能较纯氯乙烯树脂有明显改善。韩跃新等将硫酸镁晶须填充于 PP 树脂中，研究发现其阻燃效果优良。贾华

伟和丁在江则将硫酸镁晶须用于尼龙 6 的阻燃改良,提高了复合材料的阻燃性能,改良效果明显。

#### 4. 在水处理中的应用

硫酸钙晶须体积极小,比表面积和自由能则较大,可以利用这种结构特性吸附乳化油,使其在水处理中得到应用。主要利用的原理是经改性后的硫酸钙晶须在乳化油废水中容易分散,使乳化油分子和晶须表面充分结合,使晶须表面的自由羟基降低乳化油废水的表面能,从而实现破乳,使乳化油废水得到处理。刘玲等研究了采用硫酸钙晶须去除废水中的乳化油,实验结果表明硫酸钙晶须去除废水中的乳化油效果较好,且除油速度快,不产生二次污染,用量小。杨双春等用硫酸钙晶须处理印染废水,结果表明复合投加 PAC(聚合氯化铝)、改性硫酸钙晶须的脱色效果较好。除此之外,杨双春等采用原子吸收分光光度法研究了硫酸钙晶须对铅离子吸附性能,结果发现在 pH 为 3~13 的铅离子可被硫酸钙晶须定量吸附,在 pH 为 8 时,其吸附率高达 77.89%;同时,硫酸钙晶须对铅离子定量吸附后还能定量地解脱,重复再生性能好,硫酸钙晶须的利用率较高。

#### 5. 热传导作用

晶须的导热性能较好,主要是依靠晶格振动,即以声子振动为主,而高分子材料的热传导作用主要是依靠内部原子间振动,导热性能较差。将适量晶须添加到高分子材料中,使其在复合基体中相互搭接形成导热通道,从而大幅提高复合材料的导热效率,从而改善高分子材料导热性能。周柳将晶须填充于环氧树脂中,经研究发现在填充量较低的情况下能有效改善其导热性能,当晶须含量为 10% 时,复合材料的热导率较之纯基体提高了 3 倍。李光吉等则是将氧化锌晶须填充于 PP 中,研究发现当填充量为 30% 时,复合材料的热导率较纯 PP 提高了 55.9%。

### 1.1.4 国内外晶须的研究现状

1574 年,Erker 首次在硫酸矿表面发现胡须状物质。1661 年,Boyle 比较了生长在玻璃和石块上的银晶须。1952 年美国 Bell 电话公司 Herring 和 Galt 首次在实验室测定了 Sn 晶须的强度,发现其强度接近理论强度。

从此晶须以其优异的力学性能引起科学工作者的兴趣,但由于受当时科技条件的限制,在相当长的一段时间里其研究都停留在实验室阶段。20 世纪 70 年代,美国的 Cutler 教授研究出在一定条件下制备  $\beta$ -SiC(碳化硅)晶须的方法,从而使碳化硅(SiC)晶须的合成及生产研究真正发展起来。1976 年 Huloc 公司在此基础上开发出稻壳制备晶须的工艺,此后日本随之出现相关专利,至此晶须的工业化生产有了真正的起步。80 年代初,美国和日本实现了  $\beta$ -SiC 晶须的规模化生产,并开发了金属基、陶瓷基、树脂基的碳化硅晶须复合材料,使晶须的应用有

了突破性的发展。90 年代初, 开发出廉价的镁盐系列、钙盐系列和铝盐系列的晶须品种, 由于其制备原料廉价易得, 与环境友好而备受关注。

我国对晶须的研究始于 20 世纪 70 年代初, 上海硅酸盐研究所成功地研制出 SiC 晶须, 而后在国家的支持下做了大量的研究工作。目前我国已经成功地开发出碳化硅、硼酸铝、氧化锌等一系列晶须。

目前已投入工业化生产的晶须有碳化硅、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、TiN、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、钛酸钾、莫来石等几种。这些晶须产品作为补强增韧剂极大促进了新型复合材料, 特别是金属基复合材料和陶瓷复合材料的迅速发展。

## 1.2 硫酸钙晶须的制备方法

硫酸钙晶须又称为石膏晶须, 国际商品名称为 ONODA-GPF, 为纤维状单晶体, 白色疏松针状物。

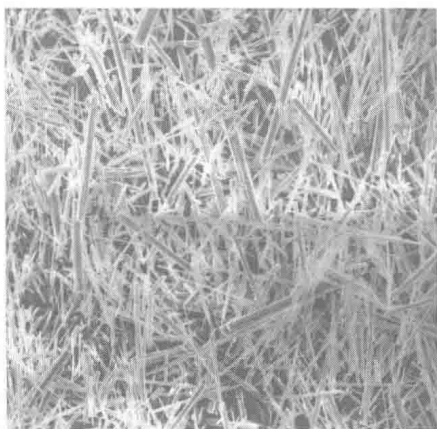


图 1.3 硫酸钙晶须扫描电镜图

如图 1.3 为常见的硫酸钙晶须扫描电镜图, 从图中可以看出, 硫酸钙晶须的纤维状结构, 对其在材料上的应用起到重要的作用。

硫酸钙晶须分为无水硫酸钙晶须、半水硫酸钙晶须以及二水硫酸钙晶须三种; 其平均长径比一般为 20~50, 微溶于水, 在水溶液中呈中性; 具有尺寸稳定, 耐高温、耐化学腐蚀、高强度、易进行表面处理、和橡胶、塑料、树脂等聚合物的相容性较好等特点, 以及能够均匀分散、亲和力强等优点, 性价比较高, 具有很强的市场竞争力。目前对硫酸钙晶须研究报道较多的是无水硫酸钙晶须。

如图 1.4 为常见硫酸钙晶须的外貌图, 形如棉花, 密度非常小。具有较强的结合作用。



图 1.4 硫酸钙晶须外貌图

### 1.2.1 电石渣为原料

电石渣主要成分为氢氧化钙，为电石水解后的废渣。电石作为重要的化工原料，每年消耗近 300 万 t，产生的大量废渣目前一般采取堆存处理，既占用大量的土地资源，又污染了环境。李靖等研究了将电石渣与硫酸混合制备硫酸钙晶须的工艺，结果表明料浆浓度为 25%，硫酸浓度为 1.0mol/L，反应时间为 3h 时，制备得到的硫酸钙晶须含量达 96% 以上。

### 1.2.2 钙盐、硫酸盐为原料

将配制好的钙盐和硫酸盐溶液经混合、陈化制备得到硫酸钙晶须。周海成等采用此法制备得到长为  $6\mu\text{m}$  的硫酸钙纳米棒，其排列有序度较好，研究发现反应物浓度对晶须长径比影响较大。张袖丽等将氯化钙水溶液制备成含  $\text{Ca}^{2+}$  的反相胶束与含  $\text{SO}_4^{2-}$  的乳液混合，经陈化制备出分散性好，尺寸均一的硫酸钙纳米棒，经投射电镜研究发现，在 339nm 处硫酸钙纳米棒有较强的紫外发射。杨晓庆等研究了采用微波加热制备硫酸钙晶须，研究表明制备得到的仍为二水硫酸钙晶须，但存在部分半水硫酸钙，猜测可能是由于局部微观热点造成的；而制备得到的硫酸钙晶须形貌多为针状，研究表明可能是由于溶液中极性分子随交变磁场不断取向运动，造成了粒子之间的摩擦、碰撞，从而阻止了晶须的继续生长，造成了晶体数目的增多，晶体尺寸的减小。

### 1.2.3 天然石膏为原料

我国天然石膏资源丰富，分布广泛。目前，天然石膏是制备硫酸钙晶须的主要原料。袁致涛等采用水热合成法，以天然石膏为原料制备硫酸钙晶须，研究表明在反应温度为  $120^\circ\text{C}$ 、料浆 pH 9.8~10.1、料浆浓度 5%、原料粒度  $18.1\mu\text{m}$  时，制备得到长径比为 98 的超细硫酸钙晶须。凤晓华等以二水石膏矿为原料，采用水热合成法研究影响晶须生成的主要因素，研究发现料浆浓度是影响晶须长径比的最主要因素。田立朋等以天然石膏为原料，采用水热合成法制备硫酸钙晶

须,研究表明晶须的定向生长技术是影响制备品质优良硫酸钙晶须的关键。

### 1.2.4 其他制备方法

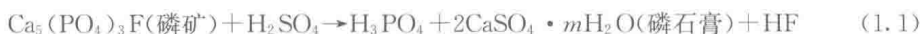
毛常明和陈学玺研究了采用脱硫烟气制备硫酸钙晶须的方法,先用石灰乳吸收二氧化硫形成亚硫酸钙料浆,而后通入脱硫烟气,经氧化剂和助晶剂作用,过滤、洗涤、干燥制备成硫酸钙晶须。厉伟光等采用水热合成法,以柠檬酸渣为原料,将经粉磨过的柠檬酸渣进行水热反应,制备得到平均长径比为 50 的硫酸钙晶须。肖楚民等以卤渣为原料,采用工业废酸溶解制备硫酸钙晶须,所得产品经检验纯度达 98%,为一级工业品。另外,徐贵义和吴芳采用氨碱厂蒸氨废液与制盐卤水以 1:5~1:10 的比例混合,经加热制备硫酸钙晶须,其产物长径比大于 10,可用作塑料添加剂。

长期以来,制备硫酸钙晶须的主要原料是天然石膏,但是天然资源的日益减少以及开采成本的增加,导致科学研究工作者们逐渐去寻找利用其他的原料来代替天然石膏。

## 1.3 磷石膏的产生、危害及利用现状

### 1.3.1 磷石膏的产生

磷石膏是生产磷肥的废渣,即用硫酸与磷矿石反应,湿法生产磷酸时所得的副产品,其主要化学成分是硫酸钙。其化学反应过程表示如下:



我国磷肥生产始于 20 世纪 40 年代,但真正属于工业化生产是在 20 世纪 50 年代,虽然起步早于氮肥,但发展速度却不如我国氮肥工业。近五年是磷肥工业由低效肥向高效肥快速转变的时期。其中磷是用量最大的两大营养元素之一,表 1.2 是我国目前所用含磷养分化肥的浓度。

表 1.2 含磷养分化肥的浓度

| 化肥名称                             | 过磷酸钙    | 钙镁磷肥    | 磷酸铵     | 重过磷酸钙   |
|----------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| 养分浓度(以 $\text{P}_2\text{O}_5$ 计) | 12%~18% | 16%~18% | 46%~55% | 40%~50% |

磷铵、重钙等高效磷肥是我国化肥工业今后发展的主要品种。到 2005 年,磷铵、重钙等产品就已达到磷肥总量的 51%。目前我国每年使用磷肥 850 万 t,其中国产 600 万 t,其余从国外进口。因此,磷肥是国家鼓励发展的肥料品种,还有较大的发展空间。生产磷铵、重钙等高效磷肥都必须以磷酸为原料。

磷酸按不同的生产方法可分为热法磷酸和湿法磷酸。热法磷酸纯度很高,但成本也很高。由于经济原因,用于生产磷(复)肥的磷酸,大多用湿法磷酸。