

# 牙膏用二水磷酸氢钙生产工艺的改进探索

李云东\*, 马航, 刘晨曦

(云南云天化股份有限公司研发中心, 云南 昆明 650228)

**摘要:**介绍了牙膏用二水磷酸氢钙生产工艺的改进研究。采用单一的原料参与反应,并通过加入稳定剂、充分利用体系中所含的  $Mg^{2+}$ ,生产得到合格的牙膏用二水磷酸氢钙产品,从而达到简化工艺路线的目的。

**关键词:**二水磷酸氢钙;碳酸钙;温度;稳定剂;中和反应

中图分类号:TQ115

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)09-0232-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.09.046

## Research in improving process for production of toothpaste-purposed calcium hydrogen phosphate dihydrate

LI Yun-dong\*, MA Hang, LIU Chen-xi

(R&D Center, Yunnan Yuntianhua Co., Ltd., Kunming 650228, China)

**Abstract:**Some studies in improving the process for production of toothpaste-purposed calcium hydrogen phosphate dihydrate are introduced. Qualified calcium hydrogen phosphate dihydrate for toothpaste can be produced by using one raw material for reaction through adding stabilizer and utilizing fully  $Mg^{2+}$  in the systems, which can simplify the production process and operation.

**Key words:** calcium hydrogen phosphate dihydrate; calcium carbonate; temperature; stabilizer; neutralization reaction

牙膏是人们日常生活的必需品,随着生活水平的提高,牙膏生产在产量和质量上都得到了迅速的发展。2019 年全国牙膏产量达到 63.96 万 t,同比增加 7.1%,牙膏出口与进口量相抵,净出口 15.59 万 t,国内市场销售 48.37 万 t,平均每人消费 346 g 牙膏,我国规模以上牙膏生产企业主营收入为 252.7 亿元,占我国全部日用品零售总额的 5% 左右<sup>[1]</sup>。

牙膏磨料作为牙膏的主要组成部分占总量的近 50%,现在世界上使用的牙膏磨料有碳酸钙型、氢氧化铝型、二氧化硅型和磷酸钙型,其中以二水磷酸氢钙性能较优良。

二水磷酸氢钙为含 2 个结晶水的磷酸氢钙产品,为无臭无味结晶粉末,微溶于水,不溶于乙醇,但易溶于稀盐酸、稀硝酸、醋酸中,变成磷酸二氢钙的酸性溶液<sup>[2]</sup>。

二水磷酸氢钙的磨擦硬度比牙釉质的硬度低,用二水磷酸氢钙作磨料制造的牙膏磨擦值容易控制在规定的范围内,不会损伤牙齿表面,且二水磷酸氢钙无味、柔和、稳定性好,对香料吸收率低,含水性及溶氟性也较好,是生产高档含氟牙膏的理想磨擦剂<sup>[3]</sup>。

GB 24568—2009《牙膏工业用磷酸氢钙》国家

强制性标准分别从 25 个方面对牙膏用二水磷酸氢钙的含量、外观、粒径、稳定性等进行了详细的标准要求,严格进行产品质量管控<sup>[4]</sup>。

## 1 生产工艺介绍

国内牙膏用二水磷酸氢钙的生产始于 20 世纪 60 年代初期,先后经历了动物骨骼高温烧结骨炭法;磷酸氢二钠、氯化钙、纯碱复分解法;磷酸、纯碱、氯化钙中和法,但均因原料有限或工艺复杂,生产成本高而没有得到大的发展。

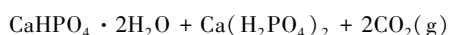
1987 年云南省化工研究院首先采用热法磷酸和石灰为原料的中和法建立了 500 t/a 中试装置获得成功,并随之建立起 2 000 t/a 的工业化生产装置。

牙膏是一种使用期和保存期较长的日用化学品,保持牙膏膏体的柔软性和稳定性是牙膏最基本的质量要求之一。二水磷酸氢钙作为牙膏磨擦剂在配方中约占一半,因而牙膏用二水磷酸氢钙的产品质量直接影响牙膏膏体的产品性能。早期生产的二水磷酸氢钙配制成牙膏后经过长时间放置,常会发生牙膏变稀或发硬、pH 降低,且配方中加入的活性氟离子严重降低等现象,影响牙膏的外观及使用功效,因此一直以来在牙膏企业中均作为氟稳定性助

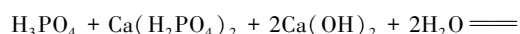
剂少量使用于牙膏配方中。针对以上实际问题成立研究小组专门解决牙膏用二水磷酸氢钙的稳定性问题,以解决二水磷酸氢钙的长期稳定性问题,扩大其使用量。

通过1年多的试验研究,牙膏用二水磷酸氢钙的稳定性得到一定的提高,并改换了原来以石灰乳为主的原料路线,中和反应式为:

前期中和反应



后期中和反应



采用低焓热法磷酸加水调整质量分数为10%~50%,在高速搅拌的条件下匀速加入质量分数5%~60%的碳酸钙溶液进行前期中和反应,控制体系的pH至2.0~5.0,结束碳酸钙溶液的加入,进行前期熟化,然后换用低浓度石灰乳溶液进行后期中和反应,缓慢滴加石灰乳液至pH=3.0~7.0结束反应,进行后期熟化,并采用沉降分离上层清液,最后再加入一定数量的镁盐及焦钠对产品进行稳定性处理,整个反应过程严格控制温度 $T < 40^\circ\text{C}$ 。完成中和反应即进入后期的离心脱水、气流干燥、气流粉碎及检验包装出厂。

新的生产工艺减少了石灰乳的用量,大大提高碳酸钙参与反应的份量,减少原料处理设备,提高了生产强度,简化了生产控制过程。并且市场上可以提供优质稳定的碳酸钙原料,从而为生产出高质量牙膏用二水磷酸氢钙提供了有力保证。

在石灰乳法的工艺路线中为了提高产品的细度,减少中和过程中包覆的形成及降低后粉碎的强度,在反应过程中沉淀晶粒即将形成之时,还应投入返料作为晶形引发剂提高中和细度,而当采用碳酸钙中和磷酸时产生大量的 $\text{CO}_2$ 气体,形成泡沫加大了体系内部的循环,增强了搅拌的效果,在泡沫表面将产生大量的磷酸氢钙细小结晶,可以作为晶形引发剂使用。所以在此工艺中不需再投入结晶返料即可获得细度较高的中和产品<sup>[5]</sup>。

在反应的后期加入镁盐及焦磷酸钠对结晶产品进行外稳定性处理,可以提高磷酸氢钙结晶水的稳定性,并达到提高氟保持率的要求<sup>[6]</sup>。

## 2 生产工艺的改进探索

通过工艺路线的改进及新型稳定剂的加入,牙

膏用二水磷酸氢钙的生产工艺得到了一定的简化,产品质量得到了一定的提高,设备利用率也得到提高,但是分析新工艺路线不难发现,在新工艺中同样采用2种原料参与中和反应,只是减少了石灰乳的添加份量,降低了石灰乳消化处理的强度;且反应过程中对温度的要求十分严格,必须控制体系 $T < 40^\circ\text{C}$ ,对于放热的中和反应必须额外增加冷却系统才能满足要求;其次在体系的稳定性处理中加入了2种稳定剂,增加产品的生产成本。针对以上问题,通过相应的资料查询及探索试验,提出以下3个改进措施。

### 2.1 全碳酸钙法反应

新工艺路线最大的改变就是将先前的主要以石灰乳与磷酸的中和反应调整为现在以大量的碳酸钙进行中和反应,再加以少量的石灰乳结束整个中和反应的原料改变。但是通过对原料的加入可以看出,在这个体系中分别采用了2种不同的原料加入反应,必将会增加原料的前期处理工序,增加了原料处理设备。

针对以上实际问题,在试验中曾经尝试过单独采用碳酸钙完成整个中和反应的全石粉法,并收到了极好的效果。

整个反应过程分为2步进行,第一步加入当量计算的30%~70%碳酸钙溶液,质量分数为20%~60%,加料速度以反应体系不溢釜为限,当前期碳酸钙加料完毕pH可以达到1.0~3.5,进行0.5h的熟化反应,使体系中的碳酸钙原料与磷酸充分反应完成,后期反应以5%~40%碳酸钙溶液缓慢加入,控制体系的pH至3.0~6.0结束整个中和反应,并进行后期熟化、稳定处理。

在新的中和工艺后期,以稀的石灰乳液结束反应主要的考虑是基于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 $\text{CaCO}_3$ 相比较, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与磷酸的反应活性高,在反应后期体系中的磷酸含量较低,利用高反应活性的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与剩余磷酸反应可以使反应进行完全,减少后反应包覆的发生。

基于此目的,可以采用降低后反应的碳酸钙浓度,提高体系的中和温度,同样可以提高 $\text{CaCO}_3$ 与磷酸反应的活性,达到加速反应进程、减少表面包覆发生的目的。

### 2.2 反应温度的控制

对于反应温度,过去的理论都认为磷酸氢钙的2个结晶水在温度 $\leq 36^\circ\text{C}$ 的条件下属于稳定状态,在 $36\sim 58^\circ\text{C}$ 属于亚稳定态将有部分结晶水脱除,因

此一直以来反应的温度均控制  $\leq 40^{\circ}\text{C}$ , 以期生成物质为含 2 个结晶水的磷酸氢钙产品<sup>[7]</sup>。

通过无水磷酸氢钙产品的开发研究认识到, 在磷酸与含钙物质的中和反应过程中, 如果不对体系进行任何的处理, 当体系温度高于  $58^{\circ}\text{C}$  时生成的产物已全部变为少含或不含结晶水的产品, 这与先前大量报道的生成理论相符, 但是当在反应体系中加入部分聚合态磷酸盐后, 生成的二水磷酸氢钙的脱水温度将得到较大的提高, 且在一定的温度条件下不能或很难脱除所有结晶水<sup>[8]</sup>。

因此, 通过反应前在磷酸溶液中加入通过计量的一定聚合态磷酸或常作为稳定剂使用的聚合态磷酸盐, 在二水磷酸氢钙的生成过程中即同时生成了聚合态磷酸镁盐, 可同时对生成的目标产品进行稳定性处理。

在中和反应过程中因为稳定性助剂的同时参与, 且生成的  $\text{CO}_2$  气体带走大量的反应生成热, 致使体系温度不会有较大的提高, 可以不再考虑体系温度的高低对目标产品的影响, 因此可减去生产的冷却系统。

通过以上内稳定性助剂的加入, 可以适当提高反应温度以利于加强中和反应进行程度, 从而减少或避免产品包覆的发生。

在外稳定性助剂加入后, 为了提高目标产品的稳定性还应该对整个浆料进行短时间的升温加热处理, 可进一步降低体系中游离钙离子的含量, 并发挥稳定性助剂的作用, 增强结晶水的稳定性。由试验可知, 对于相同的工艺, 未进行后期升温处理的产品其  $60^{\circ}\text{C}$  失水起点较高可达到 0.3% 以上, 而经过后期高温处理的产品  $60^{\circ}\text{C}$  失水起点仅为 0.2% 以下。

### 2.3 稳定剂的综合利用

在新工艺的稳定性处理中与过去工艺不同的是单独进行磷酸镁盐稳定剂的生产, 再与先前使用的焦磷酸钠共同加入对目标产品进行稳定性处理, 新工艺认识到镁盐对二水磷酸氢钙稳定性的处理优势, 利用镁盐的加入可以大大提高目标产品结晶水的稳定性, 是原有老工艺的一大进步。因为磷酸镁盐在水中的溶解度为 2.5 g/L, 远远大于二水磷酸氢钙 0.136 g/L 的水中溶解度, 所以新工艺为了保证加入镁盐的稳定功效, 特意在抽取大量中和液后再加入稳定性助剂。但是通过对整个反应过程进行分析可知, 原料石粉中本身就不可避免地含有少量镁盐, 且所含镁盐在石粉加入反应的过程中也可同时参与中和反应, 只是反应产物大量溶解于水中而作

为反应废液排出体系, 不能起到应有的稳定作用。通过以上分析可以意识到在排出的废中和液中含有大量的溶解性镁盐, 因此可采用中和液的循环使用, 使镁得到充分的再利用, 以达到最终取消镁盐重新加入的目的。

在反应的前期于体系中加入聚合态磷酸或磷酸盐(如焦磷酸钠盐等), 随着反应的进行, 聚合态磷酸与镁可同时生成聚合态磷酸镁, 生成物可附着于生成的磷酸氢钙表面, 并可能同  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中水分子的—OH 形成  $\text{O—H—O}$  氢键, 发生分子缔合, 生成一种难溶的复盐  $\text{XCaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{YMg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 分子缔合是放热反应, 生成物较缔合前更为稳定, 要破坏它需要更高的能量, 即结晶水的脱除温度提高了。牙膏生产企业对原料稳定性的检测通常采用  $60^{\circ}\text{C}$  条件下脱水失重的情况进行判断, 表 1 即为  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  产品  $60^{\circ}\text{C}$  失水检测, 试验结果与分子缔合设想相吻合。

表 1  $60^{\circ}\text{C}$  脱水试验

编号	处理	$60^{\circ}\text{C}$ 脱水/%			
		1 h	2 h	3 h	4 h
1 <sup>#</sup>	仅外稳处理	0.33	0.58	0.78	1.00
2 <sup>#</sup>	同时内外稳处理	0.13	0.13	0.15	0.15
3 <sup>#</sup>	仅外稳处理	0.52	0.64	0.72	0.85
4 <sup>#</sup>	同时内外稳处理	0.23	0.25	0.26	0.28

根据 GB 24568—2009 标准规定,  $60^{\circ}\text{C}$ 、2 h 干燥失重必须小于 0.6%。通过试验证明仅加入一种稳定性助剂即可以达到产品的稳定处理。

### 3 结语

牙膏用二水磷酸氢钙是生产高档含氟牙膏用主要原料, 随着人民生活水平的不断提高, 需求量必将不断增大。二水磷酸氢钙的产品质量成为提高市场占有率、扩大销售份额的关键。

(1) 通过探索试验证明, 采用质量分数 10%~50% 的磷酸, 利用单一的稳定性助剂进行体系的内外稳处理, 选用单一的石粉作为原料, 采用改变石粉浓度的办法进行中和反应, 可以制得合格的牙膏用二水磷酸氢钙产品。

(2) 探索试验工艺采用单一的石粉作为反应原料, 取消了原工艺路线中的石灰乳消化处理过程, 简化了工艺路线; 通过内稳定性助剂的加入提高了中和反应温度, 取消了原工艺过程中的冷却系统; 通过

(下转第 240 页)

水样中有机磷阻燃剂的检测,具有检出限低、重现性好的优势,满足实际的检测需求,具有良好的应用前景。

### 参考文献

- [1] Wang Y, Wu X Y, Zhang Q N, *et al.* Occurrence, distribution, and air-water exchange of organophosphorus flame retardants in a typical coastal area of China [J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 335-344.
- [2] Giulia P, Yu L, Matthias C, *et al.* Occurrence of organophosphorus flame retardants and plasticizers in wild insects from a former e-waste recycling site in the Guangdong province, South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 650: 709-712.
- [3] Liu Y E, Luo X J, Huang L Q, *et al.* Organophosphorus flame retardants in fish from Rivers in the Pearl River Delta, South China [J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 663(1): 125-132.
- [4] Gao X Z, Xu Y P, Ma M, *et al.* Distribution, sources and transport of organophosphorus flame retardants in the water and sediment of Ny-Ålesund, Svalbard, the Arctic [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114792>.
- [5] Liu X S, Ji K, Areum J, *et al.* Effects of TDCPP or TPP on gene transcriptions and hormones of HPG axis, and their consequences on reproduction in adult zebrafish (*Danio rerio*) [J]. *Aquatic Toxicology*, 2013, 134/135: 104-111.
- [6] Sala B, Giménez J, Stephanis R, *et al.* First determination of high levels of organophosphorus flame retardants and plasticizers in dolphins from Southern European waters [J]. *Environmental Research*, 2019, 172: 289-295.
- [7] 辛茜, 陈德经, 陈小华, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用分析大鲵不同部位挥发性成分 [J]. *食品科学*, 2019, 40(20): 249-254.
- [8] 胡媛, 刘文民, 周艳明, 等. 固相微萃取-气相色谱法测定红葡萄酒中残留的有机磷农药 [J]. *色谱*, 2006, 24(3): 290-293.
- [9] Mónica B, Virginia C, Campo M, *et al.* Development of a robust HS-SPME-GC-MS method for the analysis of solid food samples. Analysis of volatile compounds in fresh raw beef of differing lipid oxidation degrees [J]. *Food Chemistry*, 2019, 281(30): 49-56.
- [10] 韩林凯, 高玲玉, 杨丽娜, 等. 硫酸铈铵改性双介孔二氧化硅吸附脱硫研究 [J]. *精细石油化工*, 2019, 36(5): 46-50.
- [11] 霍宇平, 杨旭东, 李忠平, 等. 二氧化硅中空微球的制备及吸附染料研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38(12): 3780-3787.
- [12] Rutenberg K, Sulak D. Sorption and desorption of dissolved organic phosphorus onto iron (oxyhydr) oxides in seawater [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(15): 4095-4112.
- [13] Dedy M, Park H S, Choo K H. Ferrihydrite-impregnated granular activated carbon (FH@GAC) for efficient phosphorus removal from wastewater secondary effluent [J]. *Chemosphere*, 2018, 207: 527-523.
- [14] 林兴, 苏佳琦, 冯斌, 等. 利用生物质硅源改性丙烯酸酯水性涂料研究 [J]. *林业工程学报*, 2019, 4(1): 148-154.
- [15] 邓波, 王维维, 张小涛, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法结合化学计量学分析白肋烟烘焙前后挥发性、半挥发性成分 [J]. *色谱*, 2019, 37(12): 1373-1382.
- [16] 张鹏云, 李蓉, 卢俊文, 等. 顶空固相微萃取法与水蒸气蒸馏法提取沙棘挥发油组分的比较研究 [J]. *分析测试学报*, 2019, 38(6): 699-705.
- [17] 熊茂富, 任敏, 杜伊, 等. 顶空固相微萃取-气相色谱-质谱联用法同时测定湖库 12 种氯苯甲醚的条件优化 [J]. *岩矿测试*, 2019, 38(6): 724-733.
- [18] 王建梅, 钱宗耀, 周晓龙, 等. 固相微萃取-气相色谱法快速检测库尔勒香梨中有机磷农药残留量 [J]. *江苏农业科学*, 2019, 42(7): 294-296.
- [19] 顾涛, 帅琴, 高强, 等. 新型固相微萃取装置的研制及在有机磷农药检测中的应用 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 71-76.
- [20] 王一龙, 曾昭睿, 杨敏, 等. 自制固相微萃取探头用于分析大白菜中有机磷农药 [J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2006, 52(2): 137-141. ■

(上接第 234 页)

对整个反应过程的分析,加入的稳定性助剂由先前的 2 种减少为 1 种,且对反应中和液进行了循环利用。

因时间条件所限未能进行优化工艺试验,希望提出的理论可以为后来的研究工作者借鉴、参考,通过工艺控制的优化调整,必将达到减少工艺过程,进一步提高产品质量,降低生产成本,取得更大的市场占有率的目的。

### 参考文献

- [1] 相建强. 2019 年行业生产经营情况 [J]. *口腔护理用品工业*, 2020, (6): 48.
- [2] 黄秀娟. 一种复合型系统美白牙膏的开发研究 [J]. *口腔护理用品工业*, 2019, (4): 16-18.
- [3] 谢晨光, 唐盛伟, 王辛龙, 等.  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$  体系的相平衡过程研究 [J]. *无机盐工业*, 2019, (2): 26-29.
- [4] 黄千钧. 牙膏磨料现行标准的探讨 [J]. *口腔护理用品工业*, 2012, (4): 18-23.
- [5] 王秀文, 李悦. 合成磷酸钙磷酸镁复合物工艺研究 [J]. *唐山学院报*, 2014, (6): 35-38, 92.
- [6] 廖昆生. 牙膏用磷酸氢钙稳定性机理的探讨 [J]. *日用化学工业*, 2001, 12(6): 61-62.
- [7] 尹继广. 磷酸-碳酸钙法制备大颗粒食品级磷酸氢钙新工艺 [J]. *现代化工*, 2006, (S1): 271-272, 276.
- [8] 李云东. 无水磷酸氢钙的制备研究 [J]. *云南化工*, 2003, (4): 28-30. ■