

# 以脱硫石膏制备 $\alpha$ 型半水石膏晶须的研究

周晓东<sup>1</sup>, 姚传捷<sup>1</sup>, 邓晓清<sup>2</sup>, 王明洋<sup>2</sup>, 余冬冬<sup>2</sup>, 孔曾杰<sup>2</sup>, 张文波<sup>2</sup>, 王升高<sup>2\*</sup>

(1. 武汉东湖高新技术股份有限公司, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室, 湖北 武汉 430074)

**摘要:**以脱硫石膏为原料, 利用水热法合成了 $\alpha$ 型半水石膏晶须. 研究表明, 以十二烷基磺酸钠为转晶剂, 在120℃条件下反应10 h, 可获得较优异的微米级的 $\alpha$ 型半水石膏产品, 研究结果对脱硫石膏的综合利用以及微米级石膏晶须的工业化生产具有一定的指导意义.

**关键词:**脱硫石膏; 水热法;  $\alpha$ 型半水石膏晶须

中图分类号: O649

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.016

## 0 引言

石膏晶须(石膏纤维)是指半水或无水硫酸钙的纤维状单晶体, 是发展较快的具有性能良好、价格低廉的特点的新型功能材料. 它具有抗拉强度高、弹性模量大等特点, 可作为低成本、高价值的工业材料应用, 在树脂、橡胶、涂料、造纸、磨擦材料、环保材料等工业有着极为广阔的应用前景<sup>[1-3]</sup>.  $\alpha$ 型半水石膏与 $\beta$ 型半水石膏相比具有可塑性好强度高等优点. 本文以脱硫石膏为原料, 采用水热法实现了二水硫酸钙向半水硫酸钙的转化, 获得了微米级 $\alpha$ 型半水石膏晶须.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验所使用的脱硫石膏取自武汉东湖高新技术股份有限公司大别山环保科技分公司. 十二烷基磺酸钠、EDTA、柠檬酸、尿素等均为分析纯试剂.

### 1.2 实验方法

将脱硫石膏和水配成一定质量分数的料浆, 置于不锈钢反应釜中, 加热到一定温度, 在饱和蒸汽压力下持续反应一段时间后, 过滤、干燥即得到最终产品. 利用XD-5A以及JSM-5510LV对产物的晶型结构及表面形貌进行分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对硫酸钙晶须结晶过程的影响

文献[4]给出了二水、半水硫酸钙和水体系的饱和蒸气压 $P_{2,1/2}$ 与同温度下纯水的饱和蒸气压 $P$ 和温度 $T$ 之间的关系式为

$$\lg P_{2,1/2} = \lg P + 1.483 - 567.7/T \quad (1)$$

反应的焓变为

$$\Delta H = -756.076 + 21.775T - 0.0185T^2 > 0 \quad (2)$$

由式(2)知, 半水硫酸钙的生成是一个吸热反应. 袁致涛等人<sup>[5]</sup>发现当温度达到110℃时已经有少量的半水石膏晶须生成, 持续加热半水石膏会大量生成.

图1示出了不同温度条件下持续加热10 h产物的XRD图谱, 从中可以看出, 在100℃下只有二水石膏, 110℃下有部分半水石膏形成, 120℃下产物则全为半水石膏. 从节能的角度而言120℃是较合适的半水石膏的制备温度.

### 2.2 转晶剂对半水石膏晶须的影响

在120℃的反应温度和10 h的高压反应时间下, 加入不同的转晶剂, 如十二烷基磺酸钠, EDTA, 尿素, 柠檬酸, 其生成的石膏晶须的质量, 形貌都不相同. 表1列出了使用不同转晶剂的产物的生成情况.

表1 使用不同转晶剂生成的半水石膏晶须的生成情况

Table 1 The products of the gypsum whiskers using different crystal agents

转晶剂	十二烷基磺酸钠	EDTA	尿素	柠檬酸
晶体生成情况	大量晶须生成	少量晶须生成	片状晶体生成	晶须生成

收稿日期: 2010-09-02

作者简介: 周晓东(1968-), 男, 湖北武汉人, 硕士, 高级工程师. 研究方向: 电厂脱硫石膏应用开发. \*通讯联系人

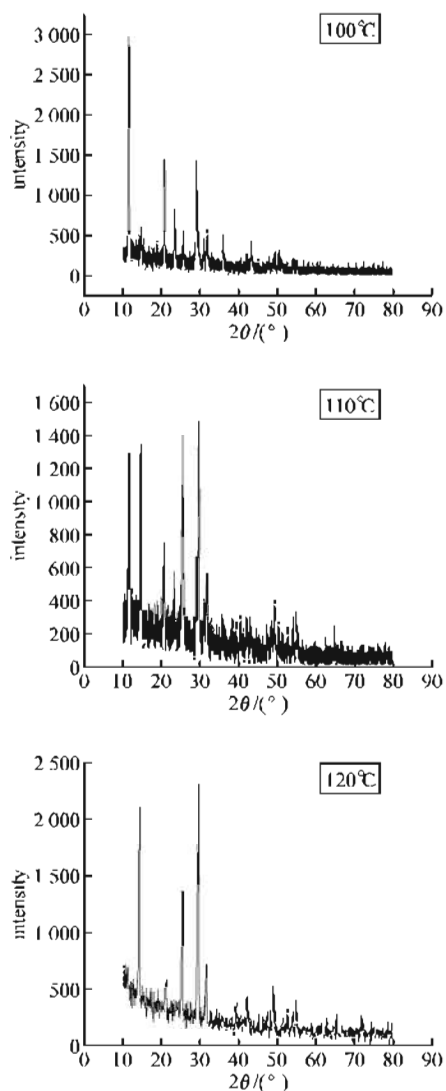


图1 不同温度下生成物的XRD图

Fig. 1 XRD pattern of the products in different temperature

图2为不同转晶剂生成物的XRD图。从中可以看出,以十二烷基磺酸钠为转晶剂时,XRD的强度大。分析此图可得,此为 $\alpha$ 型半水石膏的XRD。而以尿素为转晶剂产物的XRD的三主峰和十二烷基磺酸钠一致,但强度明显低于以十二烷基磺酸钠为转晶剂产物的XRD,很有可能为 $\beta$ 型半水石膏。喻德高<sup>[6]</sup>等人分析出 $\alpha$ 、 $\beta$ 型半水石膏的谱线基本上一致,并都与41-0224卡片上数据相符,说明它们的晶体结构是相同的,但它们的强度差异较大,特别是三强峰,这是由于 $\alpha$ 型半水石膏的结晶度远高于 $\beta$ 型半水石膏。而以EDTA为转晶剂时产物主要为二水石膏,以柠檬酸为转晶剂时产物主要为 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ 。通过比较以十二烷基磺酸钠为转晶剂有利于 $\alpha$ 型半水石膏的形成,其形貌见图3所示。

十二烷基磺酸钠为转晶剂的作用机理主要归结于十二烷基磺酸钠是一种表面活性剂,它具有

降低表面张力,增大表面活性的作用。所以十二烷基磺酸钠对结晶的力度、晶形等会有影响。加入十二烷基磺酸钠,可以降低晶体的成核速率,增加晶体的成长速率,且十二烷基磺酸钠很容易在石膏晶须的某些晶面和边缘棱角处选择性吸附,抑制该部位的成长,而且更容易在小晶体上吸附,从而能产生大量的晶须。

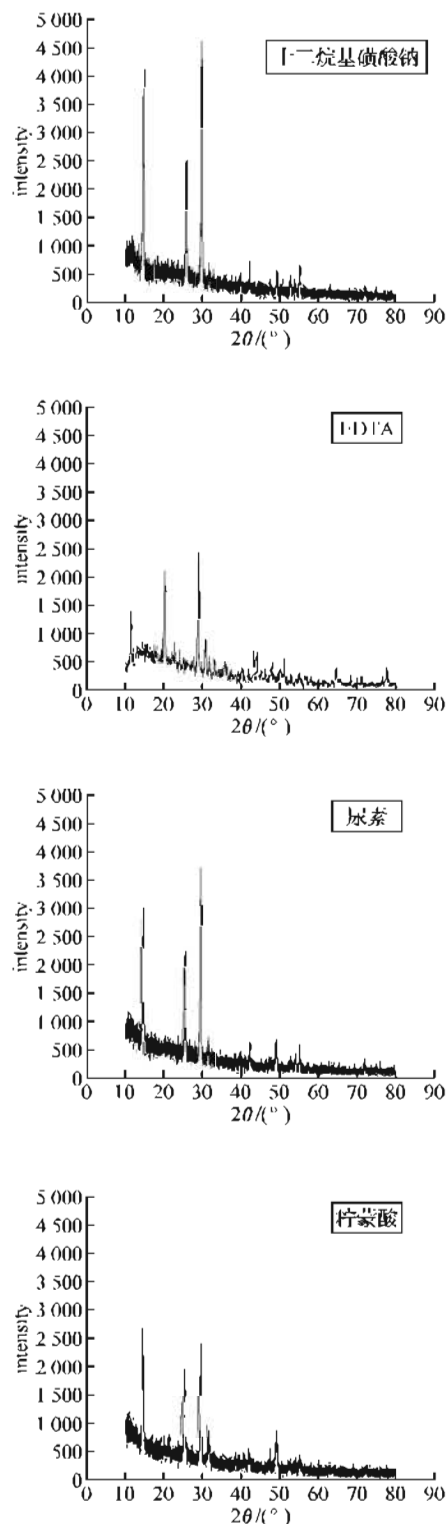


图2 不同转晶剂生成物的XRD图

Fig. 2 XRD pattern of products using different crystal agent

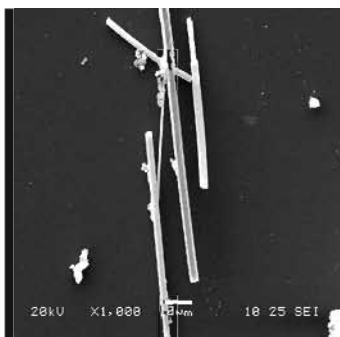


图3 以十二烷基磺酸钠为转晶剂时所获得的 $\alpha$ 型半水石膏的SEM照片

Fig.3 SEM picture of the  $\alpha$ -hemihydrate gypsum whiskers using SDS as the crystal agent

### 3 结 语

以脱硫石膏为原料,以十二烷基磺酸钠为转晶剂,在120℃下持续加热10h,可获得结构良好的微米级 $\alpha$ 型半水石膏晶须。

### 参考文献:

- [1] Nakamura K, Coto N, Inoue I. Abrasion and hydrolysis-resistant liquid crystalline polymer compositions with good weld strength: Japan, JP 05 214 217[P]. 1993:05-12.
- [2] Kuang D B, Xu A W. Preparation of inorganic salts ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) nanowires in the triton X-100/cyclohexane/water reverse micelles [J]. Crystal Growth, 2002, 244: 379-383.
- [3] Bouasahel R, Montiel A. Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration [J]. Desalination, 2002, 145: 109-114.
- [4] Bao Z J, Li J L, Wang W W. Solubility of calcium sulfate distiller liquor [J]. Chemical Engineering, 1995, 23(5): 21-25.
- [5] 袁致涛, 王晓丽, 韩跃新, 等. 水热法合成超细硫酸钙晶须 [J]. 东北大学学报, 2008, 29(4): 573-576.
- [6] 喻德高, 杨新亚, 杨淑珍, 等. 半水石膏性能与微观结构的探讨 [J]. 武汉理工大学学报, 2006, 28(5): 27-29.

## Synthesis of $\alpha$ -hemihydrate gypsum whiskers using FGD gypsum as raw materials

ZHOU Xiao-dong<sup>1</sup>, YAO Chuan-jie<sup>1</sup>, DENG Xiao-qing<sup>2</sup>, WANG Ming-yang<sup>2</sup>,  
YU Dong-dong<sup>2</sup>, KONG Zeng-jie<sup>2</sup>, ZHANG Wen-bo<sup>2</sup>, WANG Sheng-gao<sup>2</sup>

1. Wuhan Eastlake High-tech Co. Ltd, Wuhan 430074, China;

2. Wuhan Institute of Technology Hubei Plasma Chemistry and New Materials Key Lab, Wuhan 430074, China)

**Abstract:**  $\alpha$ -hemihydrate gypsum whisker was prepared by hydrothermal synthesis method using gypsum from flue gas desulphurization (FGD gypsum) as raw material. The optimal conditions of the preparation of gypsum whiskers were that the reaction temperature was 120℃, crystal modifier was sodium lauryl sulfate, with the reaction time of 10 h. It is pointed out that the research is helpful for the production of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum whisker and the recirculation of FGD gypsum.

**Key words:** FGD gypsum; hydrothermal synthesis;  $\alpha$ -type hemihydrate gypsum

本文编辑: 龚晓宁