

大长径比硫酸钙晶须的制备及形貌研究^{*}

梁现红¹, 谭琦^{2,3}, 张传祥¹, 段玉玲¹

(1. 河南理工大学 能源科学与工程学院,河南 焦作 454000;2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,河南 郑州 450006;3. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心,河南 郑州 450006)

摘要:以天然石膏为原料采用水热法制备半水硫酸钙晶须,SEM 观察晶须形貌及分析长径比。考察了外加剂、原料粒度、水热温度、pH 值、初始料浆浓度、水热时间对硫酸钙晶须形貌影响。结果表明:外加剂提高了天然石膏在水中的溶解度;原料粒度会影响天然石膏的溶解速率,粒度越小溶液越容易达到过饱和状态;水热温度在 <100 ℃时较难生成硫酸钙晶须;溶液 pH 值可改变溶液离子质量分数,随着 pH 值升高晶须平均直径逐渐减小,同时会导致外加剂失效;料浆浓度越高,晶须生长空间越小,溶液体系离子迁移速度降低。在原料粒度 4 μm、料浆浓度 5%、CuCl₂ 1.5% (相对于天然石膏质量)、水热温度 120 ℃、pH = 5.3、水热时间 140 min 的条件下,制备出平均直径 1~2 μm、长径比达 160 的半水硫酸钙晶须。

关键词:天然石膏;水热法;硫酸钙晶须

中图分类号:TQ177.3⁺76 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2017)06-0087-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.06.016

Study on the Preparation and Morphology of Large Aspect Ratio Calcium Sulfate Whisker

LIANG Xianhong¹, TAN Qi^{2,3}, ZHANG Chuanxiang¹, DUAN Yuling¹

(1. School of Energy Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China;
2. Zhengzhou Institute of Multi-purpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China; 3. China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Natural gypsum was used as raw material in airtight reactor to prepare hemihydrate calcium sulfate whiskers by hydrothermal method, and SEM was utilized to observe the morphology and aspect ratio. The additive, particle size, hydrothermal temperature, pH, initial slurry concentration and hydrothermal time on the morphology of calcium sulfate whisker were investigated. The results showed that additive increased the solubility of natural gypsum in solution; particle size of raw material affected the dissolution rate of natural gypsum, smaller particles easily reached the supersaturated state; it's difficult to turn into calcium sulfate whisker when hydrothermal temperature was less than 100 ℃; pH of solution can change the mass fraction of ion, and as pH increased the average diameter of whisker gradually decreased, along with being invalid of the additive of CuCl₂; the higher slurry concentration was, the smaller the space of whisker growth was and the slower ion transport rate was. The optimum conditions for the preparation were as follows: the diameter of raw material was 4 μm with the slurry concentration at 5%, the content of copper chloride was 1.5%,

* 收稿日期:2017-08-24

基金项目:国家自然科学基金(51404219);中国地质调查局地质调查项目(121201017000160907)

作者简介:梁现红(1993-),男,河南台前人,硕士研究生,主要研究方向为矿产资源加工利用技术。

通信作者:谭琦(1983-),女,助理研究员,博士,主要从事非金属矿产资源综合利用研究。

temperature was 120 °C, pH = 5.3, and reaction time was 140 minutes. Then, the calcium sulfate whisker of average diameter 1 ~ 2 μm, aspect ratio 160 were obtained.

Key words: natural gypsum; hydrothermal; calcium sulfate whisker

引言

硫酸钙晶须,又称为石膏晶须。由天然石膏^[1]、脱硫石膏^[2]、电石渣^[3]等原料所制备出的纤维状单晶体,具有结构完整、尺寸稳定、韧性好、强度高、耐高温等特点。硫酸钙晶须因生产成本较低而引起市场的青睐,并且广泛应用于摩擦材料、建筑材料、保温材料等,发展前景十分广阔^[4~11],硫酸钙晶须对于材料的增强作用取决于晶形的完整性,还与长径比大小密切相关^[12],蒋绍强等^[13]研究发现晶须长径比越大,聚丙烯复合材料的拉伸强度也越大。

Miao 等^[14]以脱硫石膏为原料在水热条件下制备出了平均长径比为 105 的硫酸钙晶须;杨荣华等^[15]以天然石膏为原料在水热条件下制备出了长径比为 76 ~ 90 的硫酸钙晶须;秦军等^[16]以磷石膏为原料,采用水热法制备出了长径比约为 42 的硫酸钙晶须。在水热法制备硫酸钙晶须时水热条件和外加剂种类及用量等因素对硫酸钙晶须形貌及长径比均有较大影响,外加剂有利于改善晶须表观形貌及增大长径比^[12],外加剂主要有醇类、有机酸、金属氯化物等。上述研究对于金属氯化物外加剂的考察相对缺乏,所制得硫酸钙晶须形貌不均匀且平均长径比在 40 ~ 120 左右。

从上述方面进行研究,在常用的水热法制备基础上,对硫酸钙晶须制备条件进行优化,较为全面的考察了水热环境下各因素对晶须长径比及形貌的影响,重点研究了不同外加剂对晶须形貌的影响,制备出了大长径比、形貌均匀可控的硫酸钙晶须。为推广天然石膏制备大长径比硫酸钙晶须提供有效的技术支持。

1 试验内容

1.1 试验原料及设备

所用原料为湖北应城天然石膏(二水硫酸钙);无水乙醇(分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司生产)。通过对原矿进行化学多项分析,查明矿石中所含主要化学成分(组分)的种类及含量见表 1,XRD 图见图 1。

表 1 天然石膏化学组分及含量

Table 1 Chemical composition and content of natural gypsum

成分	CaO	SO ₃	MgO
含量/%	32.73	46.77	0.091

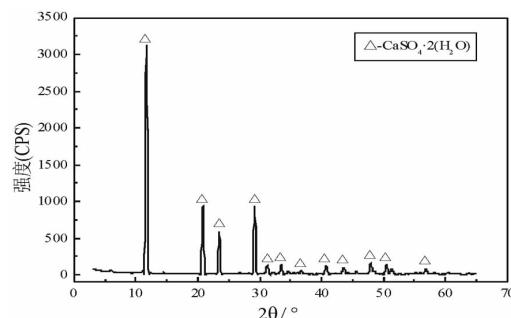


图 1 天然石膏的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD of natural gypsum

由表 1、图 1 可知:原料 XRD 峰与二水硫酸钙的衍射峰重合,石膏原料主要成分为二水硫酸钙,其他成分含量极少。

所用设备为水热反应釜 ZCF3L 型(威海市正威机械设备有限公司生产);电热鼓风干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司生产);激光粒度仪 MS2000(英国马尔文仪器有限公司生产);电子显微镜 FEI MLA650F 型(美国生产),多用真空抽滤机 XTLZ 型(四川省地质矿产勘查开发局)。

1.2 试验方法

称取一定质量 -74 μm 天然石膏,用高速粉碎机粉碎至不同粒度;矿浆总质量控制在 500 g,按照不同料浆浓度称取石膏和水倒入烧杯后放置磁力搅拌器搅拌 5 min 并加入水热反应釜中,利用反应釜控制柜调节温度、时间;试验结束后取出;料浆首先用滤纸快速抽滤,再经 1 000 mL 开水洗涤抽滤,后倒入 200 mL 酒精固定防止再次吸水,烘箱 105 °C 烘干 3 h。

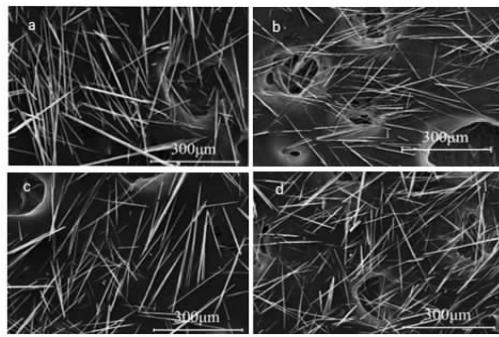
1.3 检测设备及方法

采用 MS-2000 型激光粒度仪测量石膏原料平均粒度;FEI-MLA650F 扫描电镜观察石膏晶须的形貌;采用统计法测定晶须的平均直径及长径比,所采用统计方法为:扫描电镜下随机选取 200 个晶须进行长度及直径测量,最后计算出平均长径比。

2 试验结果与讨论

2.1 外添加剂对硫酸钙晶须形貌的影响

试验条件料浆浓度为 5%、水热温度 120 ℃、水热时间 120 min, 分别加入 1.5% (相对于天然石膏质量) 的 CuCl_2 、 MgCl_2 、 AlCl_3 , 及无外添加剂进行水热反应。产品经抽滤烘干后用扫描电镜观察并统计出长径比结果如图 2、图 3 所示。



a - AlCl_3 ; b - CuCl_2 ; c - MgCl_2 ; d - 无

图 2 四种外添加剂所制硫酸钙晶须 SEM 照片

Fig. 2 SEM of calcium sulfate whisker for four admixtures

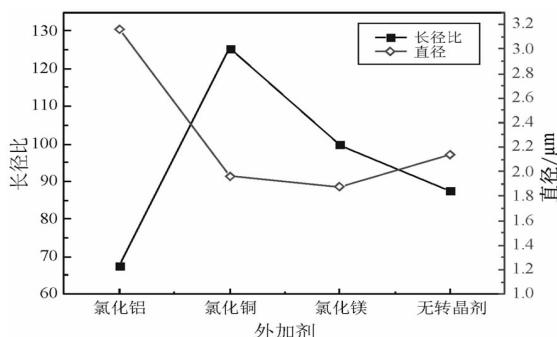


图 3 不同外添加剂所制得硫酸钙晶须长径比

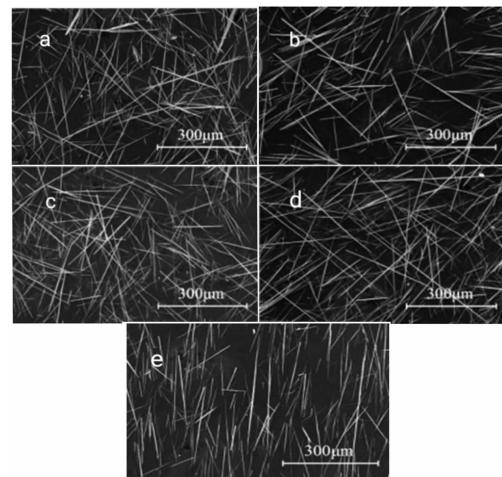
Fig. 3 The aspect ratio of calcium sulfate whiskers with different mixtures

由图 2、图 3 可以看出, 在添加 AlCl_3 之后硫酸钙晶须直径变粗, 这是由于 Al^{3+} 选择性吸附在晶须表面, 对晶须沿 c 轴方向的抑制效果比沿直径方向的抑制效果要显著^[17]。 MgCl_2 、 CuCl_2 较之无外添加剂形貌相对均匀, 王力等^[18]提出 Mg^{2+} 与 Ca^{2+} 在溶液中会产生同离子效应, 促进晶体单向生长的同时提高天然石膏在水中溶解度, 同时 Mg^{2+} 可附着在硫酸钙晶核周围, 提高晶核某一方向上的表面能, 从而使晶须沿 C 轴单向生长; Hamdona 等^[19]表明金属离子在反应介质中会影响硫酸钙晶须的结晶与品质, 影响

效果与金属离子浓度及饱和度有关。由图 2 可知, CuCl_2 最优且长径比达 125。

2.2 原料粒度对硫酸钙晶须形貌的影响

将石膏原料筛分至 200 目 ($-74 \mu\text{m}$) 后利用高速粉碎机粉碎至平均粒径 36 μm 、12 μm 、4 μm 和 1.6 μm 。在料浆浓度为 5%、 CuCl_2 含量(相对于天然石膏质量)1.5%、水热温度 120 ℃、水热时间 120 min 的条件下进行水热反应。产品经抽滤烘干后用扫描电镜观察并统计长径比结果, 如图 4、图 5 所示。



a - 74μm; b - 36μm; c - 12μm; d - 4μm; e - 1.6μm

图 4 不同粒度所制得硫酸钙晶须 SEM 照片
Fig. 4 SEM of calcium sulfate whisker with different particle sizes

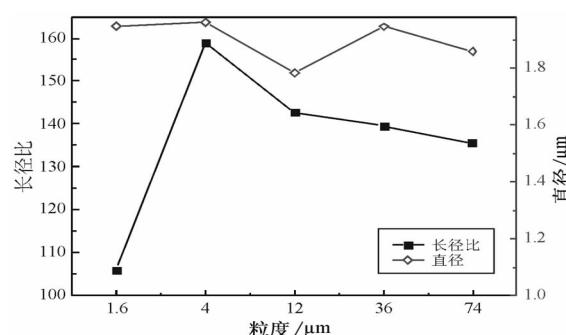


图 5 不同原料粒度所制得硫酸钙晶须长径比

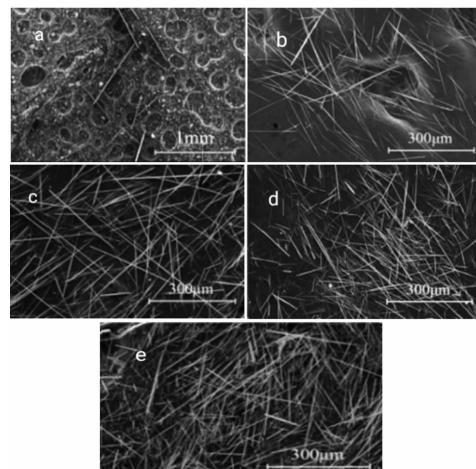
Fig. 5 The aspect ratio of calcium sulfate whisker with different sizes

由图 4、图 5 可知在水热环境下, 原料粒度对于硫酸钙晶须的形貌及长径比影响较大, 其原因为小粒度的天然石膏比表面积大, 溶液体系中 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 在水中的溶解较快, 使硫酸钙提早达到过饱和度, 硫酸钙晶须的生长速率也随之加快; 但 1.6 μm 粒度硫酸钙由于过早达到过饱和度, 溶液体系大量

成核,导致晶须生长所需离子浓度降低,生成晶须长度较小从而降低了硫酸钙晶须的长径比。所以最佳原料粒度应选择在 4 μm 。

2.3 水热温度对硫酸钙晶须形貌的影响

原料粒度选用平均粒径 4 μm 左右的天然石膏,水热温度设置为 100 $^{\circ}\text{C}$ 、110 $^{\circ}\text{C}$ 、120 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 、140 $^{\circ}\text{C}$,在料浆浓度为 5%、 CuCl_2 含量(相对于天然石膏质量)1.5%、水热时间 120 min 的条件下进行水热反应。产品经抽滤烘干后用扫描电镜观察并统计出长径比结果,如图 6、图 7 所示。



a - 100 $^{\circ}\text{C}$; b - 110 $^{\circ}\text{C}$; c - 120 $^{\circ}\text{C}$; d - 130 $^{\circ}\text{C}$; e - 140 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 6 SEM of calcium sulfate whisker prepared at different hydrothermal temperatures

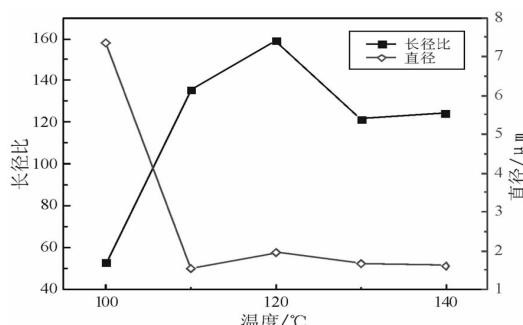


图 7 不同水热温度所制得硫酸钙晶须长径比

Fig. 7 The aspect ratio of calcium sulfate whisker with different hydrothermal temperatures

二水硫酸钙向半水硫酸钙的转变温度在 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右^[14],由图 8 可知:硫酸钙与半水硫酸钙溶解度曲线在 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右相交,图 6(a)为 100 $^{\circ}\text{C}$ 水热条件下所生成的水热产品,由于反应釜温度在 100 ~ 105 $^{\circ}\text{C}$

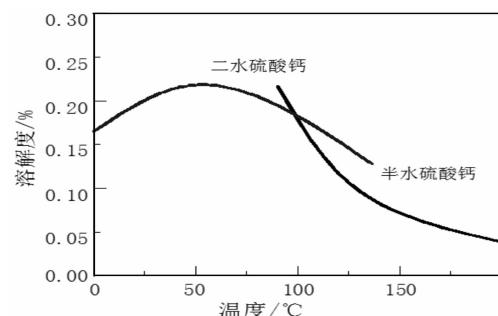


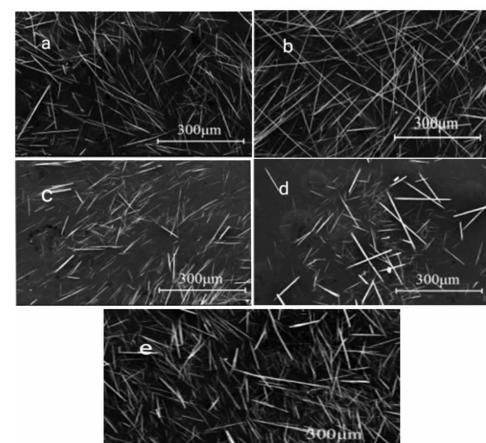
图 8 水溶液中硫酸钙溶解曲线

Fig. 8 Dissolution curve of calcium sulfate in aqueous solution

之间浮动,因此生成了少量的硫酸钙晶须。在 110 $^{\circ}\text{C}$ 水热条件下生成的半水硫酸钙晶须,可见已无颗粒状二水硫酸钙。随着温度的升高,颗粒状二水硫酸钙逐渐转变为针状半水硫酸钙晶须,长径比随之增大,当温度超过 120 $^{\circ}\text{C}$ 时长径比反而随之降低,这是由于温度达到 140 $^{\circ}\text{C}$ 时晶核生成速度加快,在生长中因成核时间不同均匀程度较差,晶须参差不齐,导致长径比下降。由此可得出反应温度在 120 $^{\circ}\text{C}$ 时最为理想。

2.4 pH 值对硫酸钙晶须形貌的影响

原料粒度选用平均粒径 4 μm 左右的天然石膏,用配置好的 H_2SO_4 与 NaOH 溶液调节溶液 pH 为 4.2、5.3、7.0、9.3、10.2,在料浆浓度为 5%、 CuCl_2 含量(相对于天然石膏质量)1.5%、水热温度 120 $^{\circ}\text{C}$ 、水热时间 120 min 的条件下进行水热反应。产品经抽滤烘干后用扫描电镜观察并统计出长径比结果,如图 9、图 10 所示。



a - pH = 4.2; b - pH = 5.3; c - pH = 7; d - pH = 9.3; e - pH = 10.2

图 9 不同溶液 pH 所制得硫酸钙晶须 SEM 照片

Fig. 9 SEM of calcium sulfate whisker with different solution pH

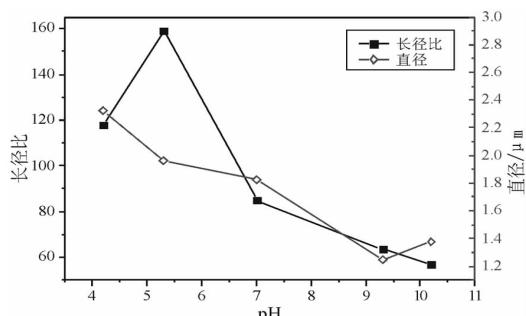


图 10 不同溶液 pH 所制得硫酸钙晶须长径比

Fig. 10 The aspect ratio of calcium sulfate whisker with different solution pH

由图 9、图 10 可知,在水热环境下溶液 pH 对于硫酸钙晶须形貌及长径比影响较大。Azimi 等^[20]认为在硫酸无机盐溶液中,加入硫酸可加速天然石膏的溶解,有利于硫酸钙晶须的生长。已知硫酸钙溶液质子平衡方程为: $2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{OH}^-]$ 。随着 pH 的变动溶液离子质量分数也在变动,随着 pH 值增加,电离的 $[\text{OH}^-]$ 增加,与 $[\text{Ca}^{2+}]$ 可在硫酸钙结晶的(110)面形成保护膜^[21],阻碍了硫酸钙结晶的径向生长;同时 pH 值的增加导致外加剂 CuCl_2 失效,晶须长径比逐渐减小。晶须结构形貌示意图如图 11 所示。

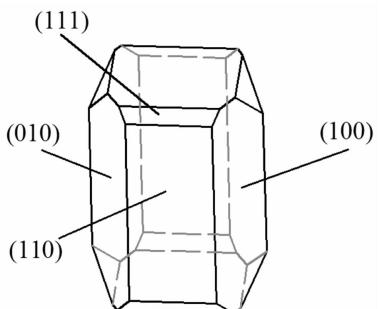


图 11 半水硫酸钙晶须结构形貌示意图

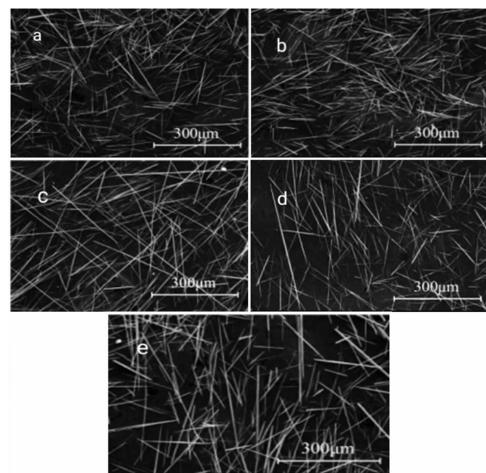
Fig. 11 Schematic diagram of the structure of calcium sulfate hemihydrate whiskers

综上所述,pH 值在 5.8 时晶须形貌达到最佳效果,长径比最大。

2.5 料浆浓度对硫酸钙晶须形貌的影响

原料粒度选用平均粒径 4 μm 左右的天然石膏,设置料浆浓度分别为 3%、4%、5%、6% 和 10%。在 CuCl_2 含量(相对于天然石膏质量)1.5%、水热时间 120 min、水热温度 120 $^\circ\text{C}$ 、pH = 5.3 的条件下进

行水热反应。产品经抽滤烘干后用扫描电镜观察并统计出长径比结果如图 12、图 13 所示。



a - 3%; b - 4%; c - 5%; d - 6%; e - 10%

图 12 不同料浆浓度所制得硫酸钙晶须 SEM 照片
Fig. 12 SEM of calcium sulfate whisker prepared at different slurry concentrations

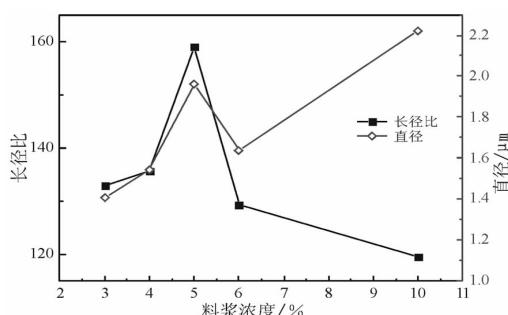


图 13 不同料浆浓度制得硫酸钙晶须长径比

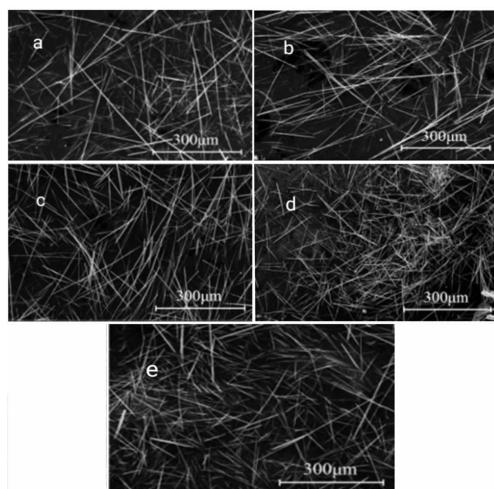
Fig. 13 The aspect ratio of calcium sulfate whisker with different slurry concentrations

由图 12、图 13 可以看出:随着料浆浓度增大长径比先增大后减小,主要原因为单位体积内随着硫酸钙浓度的升高,溶液中生成晶核增多,相对成长空间变小;晶须生成是吸热反应,在成核结晶中溶液体系温度降低,黏度增大离子迁移速度变缓,轴向生长速率变小,增加了晶须表面二次成核的几率。在料浆浓度为 5% 时长径比达到最大。

2.6 水热时间对硫酸钙晶须形貌的影响

原料粒度选用平均粒径 4 μm 左右的天然石膏,水热时间分别设置为 100 min、120 min、140 min、160 min 和 180 min,在料浆浓度为 5%、 CuCl_2 含量(相对于天然石膏质量)1.5%、水热温度 120 $^\circ\text{C}$ 、pH = 5.3 的条件下进行水热反应。产品经抽滤烘干

后用扫描电镜观察并统计出长径比结果如图 14、图 15 所示。



a -100 min; b -120 min; c -140 min; d -160 min; e -180 min
图 14 不同水热时间所制得样品 SEM 照片

Fig. 14 SEM of sample obtained at different hydrothermal times
SEM photograph

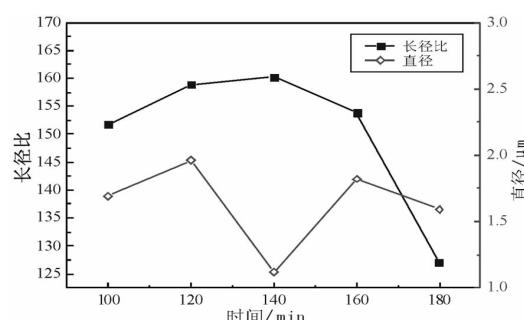


图 15 不同水热时间所制得晶须长径比
Fig. 15 The aspect ratio of calcium sulfate whisker with different hydrothermal time

由图 14 可以看出,在水热时间 100 min 时有颗粒状石膏,此时并未完全发生反应,在时间达到 160 min 之后颗粒状才消失。由此可得出在水热环境下石膏晶须的生成及生长需要一定的时间。由图 15 可以看出,随着水热时间的增加,其长径比呈先升高后降低的趋势。这是由于石膏晶须生长缓慢,在较短时间内并未完全长成。在 140 min 时晶须已完成生长,继续水热造成了二次成核的现象,长径比下降。

3 结论

(1) 外加剂与料浆浓度对于硫酸钙晶须的形貌有很大的影响, AlCl_3 会导致晶须直径变粗, CuCl_2

效果最好;随着料浆浓度的增加晶须长径比呈现先增大后减小的趋势,在料浆浓度为 5% 时形貌最好,长径比最大。原料粒度及 pH 值对于硫酸钙溶解度及晶须生成有一定影响。粒度减小有利于硫酸钙的溶解及结晶;在碱性环境下晶须直径更细,但会导致外加剂 CuCl_2 失效。水热温度与水热时间对硫酸钙晶须的生成起到主要作用,在温度为 100 ℃ 时晶须不易生成。温度过高易造成晶核生长速率不同而导致晶须不均匀。在 120 ℃ 下,随着水热时间的增加,颗粒状硫酸钙逐渐消失,至 140 min 完全转化。

(2) 在水热环境下,晶须生长是溶解—结晶的过程,天然石膏(二水硫酸钙)在水溶液中溶解达到过饱和状态,当温度升高到 100 ℃ 左右时二水硫酸钙与半水硫酸钙溶解度曲线相交,当温度超过 100 ℃ 时,半水硫酸钙溶解度逐渐降低生成晶核,溶液离子向晶核聚集从而形成了硫酸钙晶须。

(3) 以湖北应城天然石膏为原料,水热法制备硫酸钙晶须的最佳条件为:平均粒径 4 μm 、 CuCl_2 含量(相对于天然石膏质量)1.5%、水热温度 120 ℃、水热时间 160 min、料浆浓度 5%,制备出了长径比达 160、形貌均匀的半水硫酸钙晶须。对于天然石膏制备硫酸钙晶须提供有效的技术支持。

参考文献:

- [1] 崔益顺. 天然石膏粉制备硫酸钙晶须的工艺研究 [J]. 化工矿物与加工, 2017(3): 13-16.
- [2] Wang X, Jin B, Yang L, et al. Effect of CuCl_2 on hydrothermal crystallization of calcium sulfate whiskers prepared from FGD gypsum [J]. Crystal Research & Technology, 2015, 50(8): 633-640.
- [3] 邱杨率, 李珺玮, 吕钢, 等. 电石渣水热合成石膏晶须 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2008(4): 30-32.
- [4] Zhu Z, Xu L, Chen G, et al. Optimization on tribological properties of aramid fibre and CaSO_4 , whisker reinforced non-metallic friction material with analytic hierarchy process and preference ranking organization method for enrichment evaluations [J]. Materials & Design, 2010, 31(1): 551-555.
- [5] 张连红. 硫酸钙晶须制备及应用研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- [6] 韩跃新. 石膏的应用及其深加工研究 [J]. 矿产保护与利用, 1998(1): 10-13.
- [7] 杨荣华. 石膏资源综合利用及技术开发 [J]. 磷肥与复肥, 2008, 23(6): 79-81.

(下转第 96 页)

- 的新进展[J]. 矿冶工程, 1996, 19(2): 3-6.
- [2] 张汉平, 李福全. 云南某堆积型低品位铝土矿浮选脱硅试验研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(4): 10-14.
- [3] 周长春, 刘炳天, 李振, 等. 中低品位铝土矿浮选柱短流程分选研究[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(1): 116-120.
- [4] 卢清华, 胡岳华. 铝土矿选矿尾矿特性[J]. 矿物学报, 2012, 32(4): 537-542.
- [5] 鲁丰春, 王鹏. 河南低品位铝土矿工艺矿物学分析[J]. 轻金属, 2011(s1): 43-45.
- [6] 王鹏, 王宝奎, 石建军, 等. 低品位铝土矿选矿技术的优化[J]. 轻金属, 2011(9): 8-10.
- [7] 兰叶, 王毓华, 胡业民. 铝土矿浮选尾矿基本特性与再利

引用格式: 刘文刚, 巩睿, 张明宇. 高温焙烧对铝土矿尾矿重金属吸附性能的影响[J]. 矿产保护与利用, 2017(6): 93-96.
 LIU Wengang, GONG Rui, ZHANG Mingyu. Effect of high temperature roasting on heavy metal adsorption of bauxite tailings[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6): 93-96.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 92 页)

- [8] 师存杰, 张兴儒, 郭祖鹏, 等. 硫酸钙晶须的制备及其应用进展[J]. 当代化工, 2010, 39(4): 436-438.
- [9] Papageorgiou A, Tzouvalas G, Tsimas S. Use of inorganic setting retarders in cement industry [J]. Cement & Concrete Composites, 2005, 27(2): 183-189.
- [10] 李帅, 王宇斌, 何廷树, 等. 硫酸铁对硫酸钙晶须形貌影响研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(2): 96-100.
- [11] 朱一民, 张勇, 王晓丽. 改性硫酸钙晶须/聚丙烯复合材料力学性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2015(3): 46-49.
- [12] 何花, 董发勤, 何平. 混合助晶剂促进大长径比硫酸钙晶须的调控研究[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(6): 1679-1685.
- [13] 蒋绍强. 硫酸钙/纤维素晶须对聚丙烯的改性研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- [14] Miao M, Feng X, Wang G, et al. Direct transformation of FGD gypsum to calcium sulfate hemihydrate whiskers: Preparation, simulations, and process analysis [J]. Particuology, 2015, 19(2): 53-59.
- [15] 杨荣华, 吴秀勇, 冯晓宁. 用天然石膏制备硫酸钙晶须

引用格式: 梁现红, 谭琦, 张传祥, 等. 大长径比硫酸钙晶须的制备及形貌研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(6): 87-92, 96.
 LIANG Xianhong, TAN Qi, ZHANG Chuanxiang, et al. Study on the preparation and morphology of large aspect ratio calcium sulfate whisker[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6): 87-92, 96.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

用研究[J]. 轻金属, 2006(10): 9-12.

- [8] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 573-578.
- [9] Atapour H. Geochemistry of potentially harmful elements in topsoils around Kerman city, southeastern Iran [J]. Environmental Earth Sciences, 2015, 74(7): 5605-5624.
- [10] 罗琳, 刘永康, 何伯泉. 一水硬铝石-高岭石型铝土矿焙烧脱硅热力学机理研究[J]. 有色金属, 1999, 51(1): 25-30.
- [11] 范晓慧, 李光辉, 姜涛, 等. 铝土矿焙烧脱硅新工艺及机理研究[J]. 金属矿山, 2002(7): 16-18.

的研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(1): 44-47.

- [16] 秦军, 谢占金, 于杰, 等. 磷石膏制备硫酸钙晶须的初步研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(10): 50-53.
- [17] 方羊, 窦焰, 孙祥斌, 等. Al^{3+} 对水热法制备 $\alpha-\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 晶须的影响[J]. 高校化学工程学报, 2017, 31(2): 413-419.
- [18] 王力, 马继红, 郭增维, 等. 水热法制备硫酸钙晶须及其结晶形态的研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(6): 626-629.
- [19] Hamdona S K, Hadad U A A. Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions [J]. Journal of Crystal Growth, 2007, 299(1): 146-151.
- [20] Azimi G, Papangelakis V G. Thermodynamic modeling and experimental measurement of calcium sulfate in complex aqueous solutions [J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 290(1): 88-94.
- [21] 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(自然科学版), 2008, 29(4): 573-576.