

磷石膏

苹果酸和甘油作用下 α -半水石膏晶体形貌和粒度的协同调控研究*

管青军¹, 孙伟², 余伟健¹, 王平¹, 彭文庆¹

(1. 湖南科技大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 湘潭 411201; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 利用脱硫石膏制备高附加值的高强度 α -半水石膏是拓展其利用途径的重要策略, 而晶体形貌和粒度又是影响 α -半水石膏品质的重要因素。以甘油水溶液为反应介质, 苹果酸为媒晶剂, 深入考察了苹果酸添加量和甘油浓度对晶体形貌和粒度影响, 结果发现苹果酸通过与 α -半水石膏晶体表面的钙质点发生络合吸附的方式主要实现对晶体形貌的调控, 甘油的主要作用在于对晶体粒度的控制, 其影响不是通过甘油直接在晶体表面吸附或者影响苹果酸吸附实现的。最终通过调控苹果酸添加量和甘油浓度实现了对 α -半水石膏晶体形貌和粒度的协同调控并制备出具有相似形貌不同粒度的晶体。当甘油浓度为 45%、苹果酸加入量为 $37.09 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 可以生成平均粒度为 18 μm 左右的晶体; 当甘油浓度为 75%、苹果酸加入量为 $18.54 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时, 可以生成平均粒度为 5 μm 左右的晶体。

关键词: 脱硫石膏; α -半水石膏; 甘油; 苹果酸; 粒度; 形貌

中图分类号: X754 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)04-0001-08

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.04.001

Synergistic Regulation of Crystal Morphology and Particle Size of α -Hemihydrate Gypsum Under the Action of Malic Acid and Glycerol

GUAN Qingjun¹, SUN Wei², YU Weijian¹, WANG Ping¹, PENG Wenqing¹

(1. School of Resource Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The preparation of high-strength α -hemihydrate gypsum with high value-added is an important way to expand the utilization. The crystal morphology and particle size of α -hemihydrate gypsum are important factors affecting its mechanical strength. Here, we investigated in deep the influence of the malic acid addition and the glycerol concentration on the crystal morphology and particle size with the reaction medium of glycerol solution and the crystal modifier of malic acid. It was found that malic acid regulated the crystal morphology by complexing adsorption with the calcium sites on the surface of α -hemihydrate gypsum crystal. The main function of glycerol was to control the crystal size, which was not achieved by glycerol adsorption directly on the surface of the crystal or affecting the adsorption of malic acid. Finally, crystal morphology and particle size of α -hemihydrate gypsum were synergistically controlled by adjusting malic acid addition and glycerol concentration, and the crystals with similar morphology and different particle size were prepared. The crystals with average size of about 18 μm were prepared with the glycerol concentration of 45%

* 收稿日期: 2019-05-02

基金项目: 国家自然科学基金(51804114); 湖南省教育厅优秀青年项目(18B226)

作者简介: 管青军(1988-), 男, 山东诸城人, 讲师, 博士研究生, E-mail: guanqingjun1@126.com。

and the malic acid addition of $37.09 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$. Meanwhile, the crystals with average size of about $5 \mu\text{m}$ were generated with the glycerol concentration of 75% and the malic acid addition of $18.54 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Key words: flue gas desulfurization gypsum; α -hemihydrate gypsum; glycerol; malic acid; particle size; morphology

引言

脱硫石膏又称为烟气脱硫石膏或FGD石膏,是利用石灰石或石灰浆液吸收烟气中的 SO_2 ,并与鼓入的氧化空气反应生成的固体石膏废弃物,其主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。脱硫石膏的大量堆积不仅浪费大量的土地资源,而且会对周边环境造成严重污染。近年来,脱硫石膏的高附加值综合利用引起了学者的广泛关注,尤其利用脱硫石膏制备高附加值的高强 α -半水石膏^[1-3]。 α -半水石膏晶体为六棱双锥柱状,晶体发育完整、结构密实,其中高强 α -半水石膏具有标准稠度需水量低、水化热小和高机械强度等优点,广泛应用于陶瓷磨具、精密铸造、齿科超硬石膏以及工艺美术品等领域。

由二水石膏制备 α -半水石膏的常用方法包括高压釜法^[4]和常压盐(酸)溶液法^[5-7],前者需要高温高压($>120 \text{ }^\circ\text{C}$)是一个高耗能过程,而后者需要在高浓度的盐溶液或者无机酸溶液中完成相变转化,这势必对设备产生严重腐蚀。为了找到更温和的相变反应环境,研究人员研究了醇水溶液中二水石膏的相变转化过程,发现在常压条件下的醇水溶液中二水石膏可以有效转化为 α -半水石膏,其中由于甘油水溶液低毒性、生物相容性和可操作性好的优点被认为是一种优良的转化介质,同时微量非晶格离子(如 Na^+ 、 K^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 等)的加入又可以有效改善甘油水溶液中二水石膏向 α -半水石膏转化速率过慢的问题^[8-10]。因此常压条件下甘油水溶液法被认为是一种非常有发展前景的制备 α -半水石膏的方法。

α -半水石膏晶体形貌和粒度是影响其机械强度的重要因素^[11, 12],高强 α -半水石膏往往是短柱状的粗大晶体。为了有效控制晶体形貌,在二水石膏制备 α -半水石膏的过程中,往往向相变系统中加入媒晶剂,引导 α -半水石膏发育成低长径比的短柱状或者近球状晶体。在这些媒晶剂中,羧酸(盐)被认为是最有效的媒晶剂种类之一。比如,Wang等人^[13]以丁二酸作为媒晶剂在一定浓度的氯

化钙溶液中制备出理想形貌的 α -半水石膏晶体;Shen等人^[3]发现在一定浓度的电解质溶液中添加少量酒石酸钾或柠檬酸钠可以有效调控 α -半水石膏的形貌从而使其形成短柱状晶体;蒋光明^[14, 15]以EDTA二钠为媒晶剂在甘油水溶液中制备出了近球状的 α -半水石膏晶体。另外,彭家惠^[12]系统研究了不同结构的有机酸在氯化钠溶液中对 α -半水石膏晶体形貌的影响,发现羧基间相隔3个C原子的二元或多元羧酸是高效媒晶剂。然而,前述所有的研究仅仅关注 α -半水石膏晶体形貌的调控,对于其粒度的控制却鲜有报道。在添加媒晶剂调控 α -半水石膏晶体形貌的过程中,其粒度是被动变化的,也就是说 α -半水石膏晶体的形貌和粒度不能被同时调控。因此,无法制备出具有相同形貌不同粒度的 α -半水石膏晶体。

基于以上讨论,本文以脱硫石膏为研究对象,以甘油水溶液为反应介质,详细研究了苹果酸和甘油对 α -半水石膏晶体形貌和粒度的影响,提出了一种可以协同调控 α -半水石膏晶体形貌和粒度的方法,并根据这种方法,制备出了具有几乎相同形貌但不同粒度的 α -半水石膏晶体。

1 原材料、试剂与研究方法

1.1 原材料和试剂

脱硫石膏来自攀钢集团有限公司,从元素含量和矿物组成(表1和图1所示)可以看出其主要由 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 组成。由XRF结果可知组分 SO_3 含量为42.30%,假设实际样品中的 SO_3 均以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式存在,那么样品中将存在90.95%的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,同时结晶水的含量为19.62%,以结晶水的含量来计算 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的含量为93.74%,即样品中90%以上为二水硫酸钙。以这样的二水硫酸钙含量来计算则对应的CaO含量在29.61%~30.52%之间,而实际测定的结果为36.87%,这说明钙除了以二水硫酸钙形式存在外还有其他的存在形式,比如湿法脱硫过程中未反应完全的 CaCO_3 等。从XRF分析结果可以看出样品中

还含有少量的硅、铁、铝等杂质,一般来说少量杂质的存在对 α -高强石膏的制备过程影响不大。

试验过程中使用的甘油[$C_3H_5(OH)_3$]、氯化钠(NaCl)和DL-苹果酸[$HOOC-CH(OH)-CH_2-COOH$]均为分析纯,所使用水均为去离子水。

表1 脱硫石膏的元素含量 /%

Table 1 Element content of FGD gypsum

CaO	SO ₃	H ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
36.21	42.30	19.62	0.65	0.32
Al ₂ O ₃	MgO	PbO	K ₂ O	Others
0.25	0.10	0.06	0.03	0.46

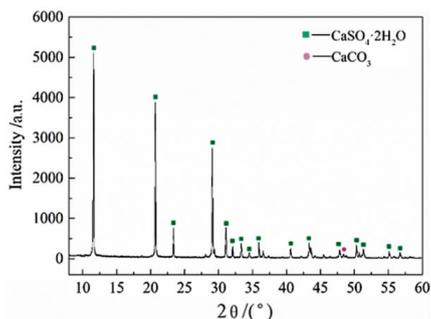


图1 脱硫石膏的XRD图谱

Fig. 1 XRD spectrum of FGD gypsum

1.2 试验方法

1.2.1 脱硫石膏预处理

本试验中所用的脱硫石膏是处理钢铁烧结烟气过程中产生的,晶体形态多为结晶完备的菱形板状晶体, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的溶出速率低,反应活性小,同时由于钢铁烧结烟气中含有大量的未燃烧以及难以燃烧的有机物,这些有机物很容易吸附在形成的脱硫石膏表面,使其表面性质发生变化,影响石膏中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的溶出速率,这样就进一步降低了脱硫石膏转变为 α -半水石膏的反应活性。因此我们通过焙烧-水化方法对脱硫石膏进行预处理以提高脱硫石膏的反应活性。取一定量的脱硫石膏置于100℃的马弗炉中煅烧5 h,之后与足量的去离子水混合,在室温下搅拌(100 r/min)30 min,待其完全水化后,过滤并在60℃下烘干至恒重。

1.2.2 α -半水石膏的制备

将960 g甘油和去离子水组成的混合溶液加入到2 L的双层玻璃反应容器(如图2)中,之后依次加入0.2 mol/kg的氯化钠、一定量的苹果酸和240 g预处理之后的脱硫石膏,反应温度和搅拌速度分别设定为90℃和120 r/min。反应结束后取出浆体并

马上过滤,并用沸水洗涤三次乙醇洗涤一次,然后置于60℃的烘箱中烘干至恒重。



图2 反应装置图

Fig. 2 Diagram of experimental setup

1.3 表征检测方法

元素组成分析:样品的元素组成采用X射线荧光分析仪(XRF, PANalytical AxiosmAX, 荷兰帕纳科)进行测定,样品在60℃下烘干2 h,采用粉末压片法制样分析。

结构分析:样品的物相分析采用X射线衍射方法(XRD, D8, 德国布鲁克),样品检测前置于60℃的真空干燥箱中干燥至恒重后,取出置于玛瑙研钵中研磨至要求的细度进行测定。测试时采用Cu K α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)辐射,扫描速度为 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围为 $5^\circ \sim 70^\circ$ 。

形貌分析:样品经烘干恒重后,取适量置于有导电胶的样品台上并用吹风机吹掉多余的部分,使其在样品台上形成薄薄的一层,然后置于K550X型磁控管冷溅射仪中进行喷金,喷金后样品采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6490LV, 日本电子公司)对样品的微观形貌进行观察。

傅里叶红外分析:取烘干恒重后的样品0.001 g与0.1 g KBr混合,置于玛瑙研钵中,研细到要求粒度后置于专用模具中压成透明状薄片,然后将薄片放入傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, IRAffinity-1, 日本岛津)中采用透射法检测,扫描间距为 4 cm^{-1} ,扫描范围为 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。通过傅里叶变换红外分析可以得到样品中官能团的特征振动峰,依据振动峰的位置来判断物质的成分。

X射线光电子能谱分析:样品表面元素特性采用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, 美国Thermo Fisher)进行分析。测试时采用Al K α 作为激发源,其能量为1486.6 eV,仪器的分辨率为0.1

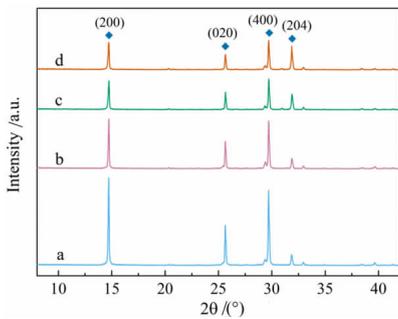
eV,以真空室中污染碳(C1s 284.4 eV)为标准。

晶体粒度分布特征分析:通过从 SEM 图像中选取大约 100 个晶体颗粒统计计算每个 α -半水石膏晶体样品的平均长度、直径和长径比,这些晶体颗粒从均匀分布在样品 SEM 图像的 9 个位置选取,每个位置大约选取 10~12 个发育完整的晶体。

2 结果与讨论

2.1 苹果酸添加量对 α -半水石膏晶体形貌和粒度的影响

X-射线衍射(XRD)用来确定晶体结构以及不同晶面的暴露程度。 α -半水石膏的 XRD 特征衍射峰(PDF No. 41-0224)分别位于 $2\theta = 14.72^\circ$ [(200)面]、 25.64° [(020)面]、 29.70° [(400)面]和 31.86° [(204)面]。从图 3 可以看出不同苹果酸



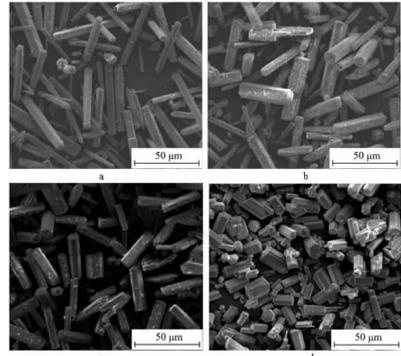
(a, 7.42×10^{-4} ; b, 11.13×10^{-4} ; c, 14.83×10^{-4} ; d, 18.54×10^{-4})

图 3 90 °C下在不同苹果酸浓度(mol/kg)的甘油(65%) - 水 - 氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of α -hemihydrate gypsum prepared under different malic acid concentrations (mol/kg) with the solution of glycerol (65%) - water - sodium at 90 °C

添加量下的反应产物基本由 α -半水石膏组成,并且随着苹果酸添加量的增加,与 α -半水石膏晶体 c 轴相交的(204)面的衍射强度逐渐增加,这表明(204)面在最终晶体形态中的暴露程度增加,而与晶体 c 轴平行的(200)面、(020)面和(400)面的衍射强度却逐渐减弱,表明这些面在最终晶体形态中的暴露程度减小。XRD 结果说明了随着苹果酸添加量的增加 α -半水石膏逐渐转变为小长径比的短柱状晶体。

从产物扫描电镜(图 4)结果可以看出,随着苹果酸添加量的增加,产物晶体形貌逐渐由长棒状变为短柱状,这进一步确定了 XRD 分析结果。为了进一步对 α -半水石膏晶体形貌和粒度的变化进行定



(a, 7.42×10^{-4} ; b, 11.13×10^{-4} ; c, 14.83×10^{-4} ; d, 18.54×10^{-4})

图 4 90 °C下在甘油(65%) - 水 - 氯化钠溶液中苹果酸添加量(mol/kg)对 α -半水石膏晶体形貌和粒度的影响
Fig. 4 Influence of malic acid concentration (mol/kg) on the crystal morphology and particle size of α -hemihydrate gypsum with the solution of glycerol (65%) - water - sodium chloride at 90 °C

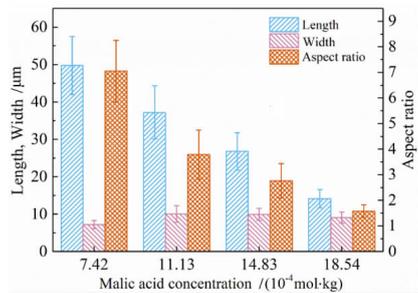


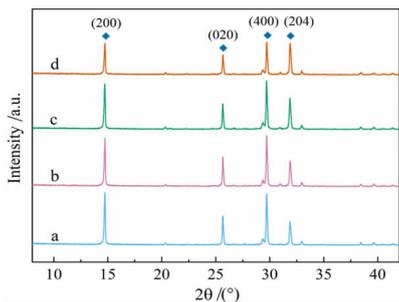
图 5 90 °C下在不同苹果酸浓度的甘油(65%) - 水 - 氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏的平均长度、宽度和长径比

Fig. 5 Average lengths, widths, and aspect ratios of α -hemihydrate gypsum prepared under different malic acid concentrations with the solution of glycerol (65%) - water - sodium chloride at 90 °C

量分析,我们统计分析了不同条件下制备晶体的平均长度、宽度和长径比,如图 5 所示。从图 5 可以看出,随着苹果酸添加量的增加, α -半水石膏晶体的平均长度逐渐减小,平均宽度略有增加,从而导致平均长径比迅速减小,当苹果酸添加量为 18.54×10^{-4} mol/kg 时,可以生成平均长度为 $14.15 \mu\text{m}$ 、平均宽度为 $9.06 \mu\text{m}$ 、平均长径比为 1.58 的 α -半水石膏晶体。从以上分析可以得出苹果酸的添加可以有效调控 α -半水石膏晶体的形貌。

2.2 甘油浓度对 α -半水石膏晶体形貌和粒度的影响

从图 6 可以看出不同甘油浓度下的反应产物基本由 α -半水石膏组成,随着甘油浓度增加,产物 XRD 峰强的变化趋势与图 3 类似,晶体(204)面在最终晶体形态中的暴露程度增加,(200)面、(020)面和

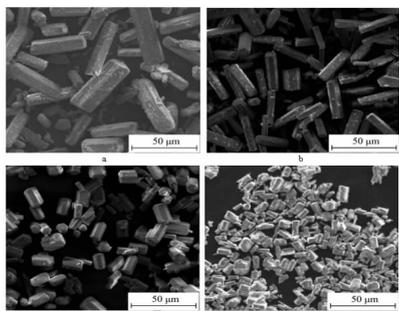


(a, 55%; b, 65%; c, 75%; d, 85%)

图 6 90 °C 下在含不同甘油浓度 (%)、苹果酸添加量为 14.83×10^{-4} mol/kg 的甘油 - 水 - 氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectrum of α -hemihydrate gypsum prepared under different glycerol concentrations (%) in the solution of glycerol - water - sodium chloride with the malic acid addition of 14.83×10^{-4} mol/kg at 90 °C

(400) 面在最终晶体形态中的暴露程度减小,说明甘油浓度的增加可以促进 α -半水石膏转变为短柱状晶体。



(a, 55%; b, 65%; c, 75%; d, 85%)

图 7 90 °C 下在苹果酸添加量为 14.83×10^{-4} mol/kg 的甘油 - 水 - 氯化钠溶液中甘油浓度 (%) 的变化对 α -半水石膏晶体形貌和粒度的影响

Fig. 7 Influence of glycerol content (%) on the crystal morphology and particle size of α -hemihydrate gypsum in the solution of glycerol - water - sodium chloride with the malic acid addition of 14.83×10^{-4} mol/kg at 90 °C

产物扫描电镜图片 (图 7) 进一步验证了 XRD 分析结果,甘油浓度增加可以促进 α -半水石膏晶体长径比的减小,生成短柱状晶体。从对产物粒度的统计 (图 8) 分析看,随着甘油浓度的增加,产物的平均长度逐渐减小,同时平均宽度也在逐渐减小,只是长度比宽度减小的幅度更大,从而导致平均长径比逐渐减小。同时从图 7 和图 8 可以看出,随着甘油浓度的增加,产物的粒度急剧减小,当甘油浓度为 85% 时,可以生成平均长度为 $8.58 \mu\text{m}$ 、平均宽度为 $6.21 \mu\text{m}$ 、平均长径比为 1.41 的 α -半水石膏晶体。从以上分析可以推断,相对于对晶体形貌的影响,甘油更大的影响在于对 α -半水石膏晶体粒度的调控。

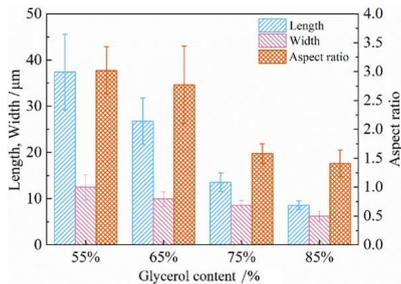
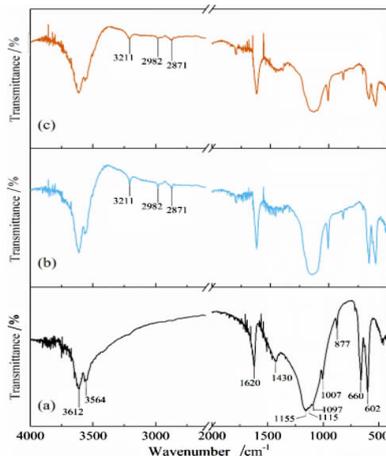


图 8 90 °C 下在含不同甘油浓度 (%)、苹果酸添加量为 14.83×10^{-4} mol/kg 的甘油 - 水 - 氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏的平均长度、宽度和长径比

Fig. 8 Average lengths, widths, and aspect ratios of α -hemihydrate gypsum prepared under the different glycerol concentrations in the solution of glycerol - water - sodium chloride with the malic acid addition of 14.83×10^{-4} mol/kg at 90 °C

2.3 不同条件下制备的 α -半水石膏的 FT-IR 分析

我们对不同条件下制备的 α -半水石膏进行了傅里叶红外光谱分析,如图 9。图 9 (a) 是甘油浓度为 65%、不添加苹果酸的情况下制备的 α -半水石



(a - 65% glycerol without malic acid; b - 65% glycerol with 14.83×10^{-4} mol/kg malic acid; c - 85% glycerol with 14.83×10^{-4} mol/kg malic acid)

图 9 90 °C 下在不同甘油浓度和苹果酸添加量的甘油 - 水 - 氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏的 FT-IR 图谱

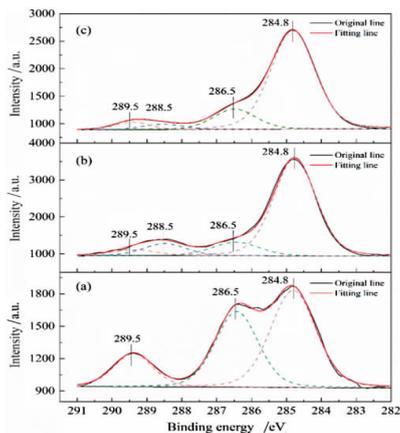
Fig. 9 FT-IR spectra of α -hemihydrate gypsum prepared under the different glycerol concentrations and malic acid additions in the solution of glycerol - water - sodium chloride at 90 °C

膏的 FT-IR 图谱,如图中所示,3 612、3 564 和 $1 620 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰来自于晶体结晶水中 O-H 振动;1 155、1 115 和 $1 097 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰属于 $\nu_3 \text{SO}_4^{2-}$ 伸缩振动峰,1 007 cm^{-1} 处的吸收峰来自于 $\nu_1 \text{SO}_4^{2-}$ 伸缩振动峰,660 和 602 cm^{-1} 处的吸收峰来自

于 ν_4 SO_4^{2-} 伸缩振动峰^[16, 17]; 1 430 和 877 cm^{-1} 处的吸收峰可能与吸附在脱硫石膏表面的芳香族有机物有关^[18]。当体系中加入 14.83×10^{-4} mol/kg 苹果酸时, 如图 9 (b), FT-IR 图谱中出现三个新的吸收峰, 其中 3 211 cm^{-1} 吸收峰应该来自于有机羧酸中 O-H 的伸缩振动^[19], 2 982 和 2 871 cm^{-1} 处的吸收峰分别来自于烷烃链中亚甲基 (-CH₂-) 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动^[20], 这表明苹果酸在 α -半水石膏晶体表面发生了吸附。而当苹果酸添加量不变甘油浓度增加时[如图 9 (c)], 3 211、2 982 和 2 871 cm^{-1} 处吸收峰强度却发生了一定程度的降低, 这表明甘油浓度的升高一定程度上减弱了苹果酸在晶体表面的吸附。

2.4 不同条件下制备的 α -半水石膏的 XPS 分析

为了进一步确定 α -半水石膏晶体表面的吸附情况, 我们又对产物进行了 XPS 分析。图 10 是对



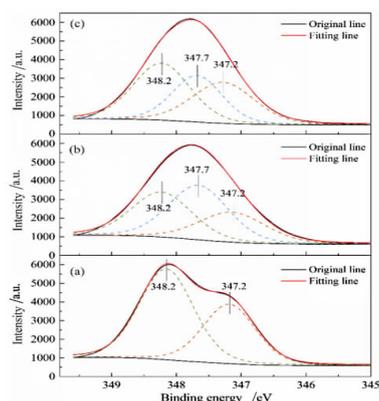
(a - 65% glycerol without malic acid; b - 65% glycerol with 14.83×10^{-4} mol/kg malic acid; c - 85% glycerol with 14.83×10^{-4} mol/kg malic acid)

图 10 90 °C 下在不同甘油浓度和苹果酸添加量的甘油 - 水 - 氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏的 C1s XPS 图谱

Fig. 10 C 1s XPS spectra of α -hemihydrate gypsum prepared under the different glycerol concentrations and malic acid additions in the solution of glycerol - water - sodium chloride at 90 °C

C 1s XPS 图谱的分峰情况, 其中结合能为 284.8 eV 的峰来自于样品表面的吸附碳和烷烃碳 (C-C/C-H)^[21, 22]; 286.5 eV 处的峰来自环氧基碳和烷氧基碳 (C-O)^[23, 24], 表明甘油在 α -半水石膏晶体表面发生了吸附; 289.5 eV 处的峰来自样品中石灰石碳酸根 (CO_3^{2-}) 中的碳^[25]。当体系中加入苹果酸后图[10 (b)], 产物 C1s 的 XPS 图谱在结合能为

288.5 eV 处出现了一个新的分峰, 其来自于羧基 (COOH) 碳或酯基 (COO-) 碳^[26], 这表明苹果酸在产物表面发生了吸附。当保持苹果酸添加量不变而增加甘油浓度后[图 10 (c)], 288.5 eV 处峰的强度减弱, 这进一步表明了甘油浓度的增加会降低苹果酸在 α -半水石膏晶体表面的吸附。同时从图中可以看出, 随着甘油浓度的增加 286.5 eV 处峰的强度变化不大甚至有所减弱, 这可以推断虽然甘油在 α -半水石膏晶体表面有所吸附, 但其吸附对晶体形貌和粒度的影响完全可以忽略。



(a - 65% glycerol without malic acid; b - 65% glycerol with 14.83×10^{-4} mol/kg malic acid; c - 85% glycerol with 14.83×10^{-4} mol/kg malic acid)

图 11 90 °C 下在不同甘油浓度和苹果酸添加量的甘油 - 水 - 氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏的 Ca 2p_{2/3} XPS 图谱
Fig. 11 Ca 2p_{2/3} XPS of α -hemihydrate gypsum prepared under the different glycerol concentrations and malic acid additions in the solution of glycerol - water - sodium chloride at 90 °C

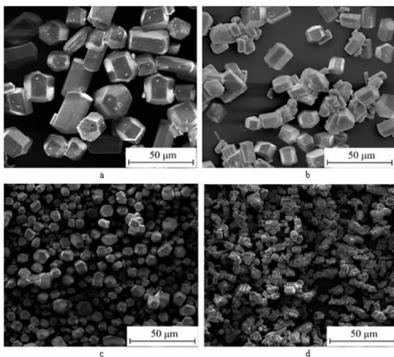
图 11 是对 Ca 2p_{2/3} XPS 图谱的分峰情况, 其中 347.2 eV 处的分峰来自于样品中石灰石 (CaCO₃) 中的钙, 348.2 eV 处的分峰来自 α -半水石膏 (CaSO₄ · 1/2H₂O) 中的钙。当反应体系中加入苹果酸后[图 11 (b)], 产物表面的 Ca 2p_{2/3} XPS 图谱在结合能 347.7 eV 处出现一个新的分峰, 其来源于羧酸钙中的钙, 这可以推断苹果酸是通过与 α -半水石膏晶体表面钙发生络合的方式吸附在其表面的^[27-29]。当保持苹果酸添加量不变而增加甘油浓度后(图 11 (c)), 相变反应产物在 347.7 eV 处的 XPS 峰强减弱, 这表明甘油浓度的增加减弱了苹果酸在 α -半水石膏晶体表面的吸附。

通过苹果酸和甘油对 α -半水石膏晶体形貌和粒度的影响以及对产物 FT-IR 和 XPS 分析, 我们可以得出苹果酸的主要作用在于对晶体形貌的控制, 其通过与 α -半水石膏晶体表面的钙质点发生

络合吸附的形式实现对其形貌的调控;而甘油的主要作用侧重于对晶体粒度的调控,其调控作用既不是通过甘油在晶体表面的吸附实现的,也不是通过促进苹果酸在晶体表面吸附实现的,而是通过影响 α -半水石膏的过饱和度、溶液体系的黏度及密度等因素实现的^[30]。

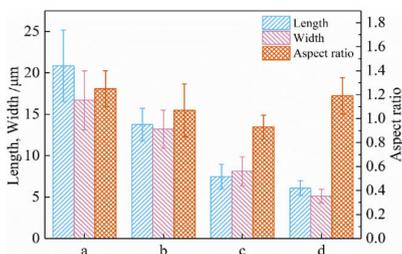
2.5 相同形貌不同粒度的 α -半水石膏晶体的制备

因此我们可以通过适当调节苹果酸添加量和甘油浓度来实现 α -半水石膏晶体形貌和粒度的协同调控,从而制备出具有相同形貌不同粒度的 α -半水



(a, 45% glycerol, 37.09×10^{-4} mol/kg malic acid;
b, 55% glycerol, 29.67×10^{-4} mol/kg malic acid;
c, 65% glycerol, 22.25×10^{-4} mol/kg malic acid;
d, 75% glycerol, 18.54×10^{-4} mol/kg malic acid)

图12 90℃下在不同甘油浓度和苹果酸添加量的甘油-水-氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏晶体的形貌和粒度分布
Fig. 12 Crystal morphology and particle size distributions of α -hemihydrate gypsum prepared under the different glycerol concentrations and malic acid additions in the solution of glycerol-water-sodium chloride at 90℃



(a, 45% glycerol, 37.09×10^{-4} mol/kg malic acid;
b, 55% glycerol, 29.67×10^{-4} mol/kg malic acid;
c, 65% glycerol, 22.25×10^{-4} mol/kg malic acid;
d, 75% glycerol, 18.54×10^{-4} mol/kg malic acid)

图13 90℃下在不同甘油浓度和苹果酸添加量的甘油-水-氯化钠溶液中制备的 α -半水石膏晶体的平均长度、宽度和长径比

Fig. 13 Average lengths, widths, and aspect ratios of α -hemihydrate gypsum prepared under the different glycerol concentrations and malic acid additions in the solution of glycerol-water-sodium chloride at 90℃

石膏晶体。如图12和图13,通过调节苹果酸添加量和甘油浓度,我们制备出了长径比均在1.0左右,而粒度不同的 α -半水石膏晶体。当甘油浓度为45%、苹果酸加入量为 37.09×10^{-4} mol·kg⁻¹时,可以生成平均粒度为18 μm 左右的晶体;当甘油浓度为55%、苹果酸加入量为 29.67×10^{-4} mol·kg⁻¹时,可以生成平均粒度为13 μm 左右的晶体;当甘油浓度为65%、苹果酸加入量为 22.25×10^{-4} mol·kg⁻¹时,可以生成平均粒度为8 μm 左右的晶体;当甘油浓度为75%、苹果酸加入量为 18.54×10^{-4} mol·kg⁻¹时,可以生成平均粒度为5 μm 左右的晶体。

3 结论

(1)苹果酸的添加可以高效调控 α -半水石膏的晶体形貌,其作用机理是通过与 α -半水石膏晶体表面的钙质点发生络合吸附的方式实现对晶体形貌的控制。

(2)调节甘油浓度可以实现对 α -半水石膏晶体粒度的有效控制,其调控作用既不是通过甘油在晶体表面的吸附实现的也不是通过促进苹果酸在晶体表面吸附实现的,而是通过影响 α -半水石膏的过饱和度、溶液体系的黏度及密度等综合因素实现的。

(3)通过适当调节苹果酸添加量和甘油浓度实现了 α -半水石膏晶体形貌和粒度的协同调控,从而制备出具有相似形貌不同粒度的 α -半水石膏晶体。

参考文献:

- [1] 白杨,李东旭.用脱硫石膏制备高强石膏粉的转晶剂[J].硅酸盐学报,2009,37(7):1142-1146.
- [2] 林敏,万体智,彭家惠,等.盐溶液水热法制备 α -半水脱硫石膏工艺条件研究[J].新型建筑材料,2009,36(6):1-3.
- [3] Shen Zhuoxian, Guan Baohong, Fu Hailu, et al. Effect of potassium sodium tartrate and sodium citrate on the preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from flue gas desulfurization gypsum in a concentrated electrolyte solution[J]. Journal of the American ceramic society, 2009, 92(12): 2894-2899.
- [4] Combe E. C., Smith D. C. Studies on the preparation of calcium sulphate hemihydrate by an autoclave process[J]. Journal of applied chemistry, 2007, 18(10): 307-312.
- [5] Alfred Zürz, Ivan Odler, Felicia Thiemann, et al. Autoclave-free formation of α -hemihydrate gypsum[J]. Journal of the American ceramic society, 1991, 74(5): 1117-1124.
- [6] Kostic - Pulek Aleksandra, Marinkovic Slobodanka, Popov Svetlana, et al. The treatment of gypsum as a product of the flue gas desulphurization process[J]. Ceram. Silikaty, 2005, 49(2): 115-119.

- [7] Guan Baohong, Yang Liuchun, Wu Zhongbiao, et al. Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in K, Mg-containing concentrated CaCl_2 solution under mild conditions[J]. *Fuel*, 2009, 88 (7): 1286-1293.
- [8] Guan Baohong, Jiang Guangming, Fu Hailu, et al. Thermodynamic preparation window of alpha calcium sulfate hemihydrate from calcium sulfate dihydrate in non-electrolyte glycerol-water solution under mild conditions[J]. *Industrial and engineering chemistry research*, 2011, 50 (23): 13561-13567.
- [9] Guan Baohong, Jiang Guangming, Wu Zhongbiao, et al. Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from calcium sulfate dihydrate in methanol-water solution under mild conditions [J]. *Journal of the American ceramic society*, 2011, 94 (10): 3261-3266.
- [10] Jiang Guangming, Fu Hailu, Savino Keith, et al. Nonlattice cation- SO_4^{2-} ion pairs in calcium sulfate hemihydrate nucleation [J]. *Crystal growth and design*, 2017, 13 (13): 5128-5134.
- [11] Zhu Bao Lin, Huang Xin, Guo Ye. Influence of cement particle size distribution on strength of hardened cement paste[J]. *Key engineering materials*, 2011, 477 (477): 118-124.
- [12] 彭家惠, 陈明凤, 张建新, 等. 有机酸结构对 α -半水脱硫酸石膏晶体形貌的影响及其调晶机理[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2012, 44(1): 166-172.
- [13] Wang Peng, Lee Eun Jung, Park Chee Sung, et al. Calcium sulfate hemihydrate powders with a controlled morphology for use as bone cement[J]. *Journal of the American ceramic society*, 2008, 91 (6): 2039-2042.
- [14] Chen Qiaoshan, Jiang Guangming, Jia Caiyun, et al. A facile method to control the structure and morphology of α -calcium sulfate hemihydrate [J]. *Crystengcomm*, 2015, 17 (44): 8549-8554.
- [15] Jiang Guangming, Li Junxi, Nie Yunliang, et al. Immobilizing water into crystal lattice of calcium sulfate for its separation from water-in-oil emulsion[J]. *Environmental science and technology*, 2016, 50 (14): 7650-7657.
- [16] Kong B., Guan B., Yates M. Z., Wu Z. Control of α -calcium sulfate hemihydrate morphology using reverse microemulsions[J]. *Langmuir*, 2012, 28 (40): 14137-14142.
- [17] Mao Xiulong, Song Xingfu, Lu Guimin, Sun Yuzhu, Xu Yanxia, Yu Jianguo. Control of crystal morphology and size of calcium sulfate whiskers in aqueous HCl solutions by additives; experimental and molecular dynamics simulation studies [J]. *Industrial and engineering chemistry research*, 2015, 54 (17): 4781-4787.
- [18] Painter Paul C, Snyder Randy W, Starsinic Michael, et al. Concerning the application of FT-IR to the study of coal: a critical assessment of band assignments and the application of spectral analysis programs[J]. *Applied spectroscopy*, 1981, 35 (5): 475-485.
- [19] Zhao Wenpeng, Wu Yumin, Xu Jun, et al. Retracted article: effect of ethylene glycol on hydrothermal formation of calcium sulfate hemihydrate whiskers with high aspect ratios[J]. *RSC advances*, 2015, 5(62): 50544-50548.
- [20] Morris M. D., Berger A, Mahadevan-Jansen A, *Infrared and raman spectroscopy*[M], Marcel dekker Inc., 1976.
- [21] Mielczarski J. A., Cases J. M., Alnot M., et al. XPS characterization of chalcopyrite, tetrahedrite, and tennantite surface products after different conditioning. 1. aqueous solution at pH 10[J]. *Langmuir*, 1996, 12 (10): 455-479.
- [22] Ikumapayi Fatai, Makitalo Maria, Johansson Bjorn, Rao Kota Hanumantha. Recycling of process water in sulphide flotation: Effect of calcium and sulphate ions on flotation of galena[J]. *Minerals engineering*, 2012, 39 (12): 77-88.
- [23] Deng Meijiao, Karpuzov Dimitre, Liu Qingxia, et al. Cryo-XPS study of xanthate adsorption on pyrite [J]. *Surface and interface analysis*, 2013, 45 (4): 805-810.
- [24] Fairthorne G., Fornasiero D., Ralston J., et al. Formation of a copper-butyl ethoxycarbonyl thiourea complex[J]. *Analytica chimica acta*, 1997, 346 (2): 237-248.
- [25] Landis W. J., Martin J. R. X-ray photoelectron spectroscopy applied to gold-decorated mineral standards of biological interest [J]. *Journal of vacuum science and technology A*, 1984, 2 (2): 1108-1111.
- [26] Huo S. J., He J. M., Chen L. H., et al. Adsorption configuration of sodium 2-quinolinecarboxylate on iron substrate: Investigation by in situ SERS, XPS and theoretical calculation [J]. *Spectrochim. Acta A*, 2015, 156: 123-130.
- [27] Demri B., Muster D. XPS study of some calcium compounds [J]. *Journal of materials processing technology*, 1995, 55 (3): 311-314.
- [28] Guan Qingjun, Sun Wei, Hu Yuehua, et al. Simultaneous control of particle size and morphology of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ with organic additives [J]. *Journal of the American ceramic society*, 2019, 102 (5): 2440-2450.
- [29] Guan Qingjun, Hu Yuehua, Tang Honghu, et al. Preparation of α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ with tunable morphology from flue gas desulfurization gypsum using malic acid as modifier: A theoretical and experimental study [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2018, 530: 292-301.
- [30] Guan Qingjun, Tang Honghu, Sun Wei, et al. Insight into influence of glycerol on preparing α - $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ from flue gas desulfurization gypsum in glycerol-water solutions with succinic acid and NaCl [J]. *Industrial and engineering chemistry research*, 2017, 56: 9831-9838.

引用格式: 管青军, 孙伟, 余伟健, 等. 苹果酸和甘油作用下 α -半水石膏晶体形貌和粒度的协同调控研究[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(4): 1-8.

GUAN Qingjun, SUN Wei, YU Weijian, et al. Synergistic regulation of crystal morphology and particle size of α -Hemihydrate gypsum under the action of malic acid and glycerol [J]. *Conservation and utilization of mineral resources*, 2019, 39(4): 1-8.