

# 半水型硫酸钙晶须的不饱和低温制备 及生长机理分析

彭龙贵<sup>1</sup>, 杨 莎<sup>2</sup>, 石程程<sup>1</sup>, 张再勇<sup>3</sup>, 韩 瑾<sup>1</sup>

(1. 西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西北工业大学理学院应用化学系, 陕西 西安 710072;  
3. 陕西省建筑材料工业设计研究院, 陕西 西安 710032)

**摘要:** 以  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料, 采用水热法合成了半水硫酸钙晶须, 采用生物显微镜、XRD 对硫酸钙晶须的结构、形貌及生长机理进行了测试分析. 结果表明: 半水硫酸钙晶须的最佳反应条件为温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 30 min、 $\text{Ca}/\text{A}=9$ ; 制备的半水硫酸钙晶须平均直径  $3\text{ }\mu\text{m}$ , 长径比为 80; XRD 显示半水硫酸钙晶须  $d(020)$  特征峰明显; 根据阿伦尼乌斯和热力学公式, 料浆浓度、合成温度、合成时间影响了半水型硫酸钙晶须的成核速率, 晶须成核速率随硫酸钙溶液过饱和度的增加呈现先增大后减小的趋势.

**关键词:** 水热法; 半水硫酸钙; 晶须; 结构

**中图分类号:** TQ343

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1006-7930(2014)03-0437-04

硫酸钙晶须是以石膏为原料, 人为控制下以单晶形式进行生长, 具有均匀的横截面、完整的外形、完善的内部结构的纤维状(须状)晶体. 硫酸钙晶须具有绿色环保, 性价比高等特点, 可以作为建筑涂料及油漆的增强组元、建筑结构胶粘剂的填充材料、除去废气废水中有害杂质的过滤材料等, 在工业领域应用非常广泛<sup>[1]</sup>. 硫酸钙晶须的优异性能与其独特的晶态结构有关, 其晶体在轴向和侧面生长速率的差异所造成的, 硫酸钙晶须的生长过程符合 Harlman 和 Perdoek 等人提出的周期链理论<sup>[2-4]</sup>, 即晶须主要沿轴向方向的螺旋错位生长; 其侧面是低能面, 生长非常缓慢, 是通过表面扩散给晶须的尖端或基上露头螺旋供料. 要生长出硫酸钙晶须, 必须使半水硫酸钙溶液处于过饱和状态和一定温度; 根据阿伦尼乌斯和热力学公式, 二水硫酸钙与半水硫酸钙的溶解度在温度为  $90\text{ }^\circ\text{C}$  时相交, 合成的最佳温度为  $107\text{ }^\circ\text{C}$ , 当体系趋向于过饱和的状态, 有利于硫酸钙晶须生成.

所以, 当前合成硫酸钙晶须时选取的温度和浓度一般都遵循阿伦尼乌斯和热力学公式; 但是, 如何在饱和状态和低于最佳理论合成温度的工艺条件下制备硫酸钙晶须并进行机理分析, 这对提高硫酸钙晶须的抗水化性能、降低其制备成本具有重要意义, 而当前少有相关的研究报道; 为此, 论文重点针对结晶时间、成核剂、合成温度等对低浓度、低合成温度下制备半水硫酸钙晶须的结构的影响和对其生长机理的影响进行了系统研究和分析, 为制备硫酸钙晶须的新工艺进行了理论探索.

## 1 实验部分

### 1.1 实验主要试剂

石膏 ( $\beta$  型), 枣庄市凯宁石膏粉有限公司; 无水乙醇 (分析纯), 天津市河东区红岩试剂厂; 氢氧化钠 (分析纯), 天津市耀华化学试剂有限责任公司; 成晶剂 A (分析纯), 天津市津北精细化工有限公司.

### 1.2 实验主要仪器

X 射线衍射仪 (XRD 7000S), 日本 SHIMADZU 公司; 生物显微镜 (UB203i), 重庆澳浦光电技术有限公司.

## 2 结果与分析

### 2.1 成晶剂用量对制备硫酸钙晶须的影响

在料浆质量份数为 5%、时间为 2 h、反应温度为  $90\text{ }^\circ\text{C}$  时, 在摩尔比  $\text{Ca}/\text{A}$  分别为 13、11、9、7、5、3 条件下制备钙晶须, 不同成晶剂用量下半水硫酸钙晶须形貌如图 1 所示.

收稿日期: 2013-10-14

修改稿日期: 2014-06-10

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目 (2012KTJD02-02); 陕西省科学技术厅工业攻关项目 (214k10-22); 西安科技大学教改项目 (JG2009)

作者简介: 彭龙贵 (1975-), 男, 博士研究生, 讲师, 从事功能材料的研究与教学工作. E-mail: penglonggui@163.com

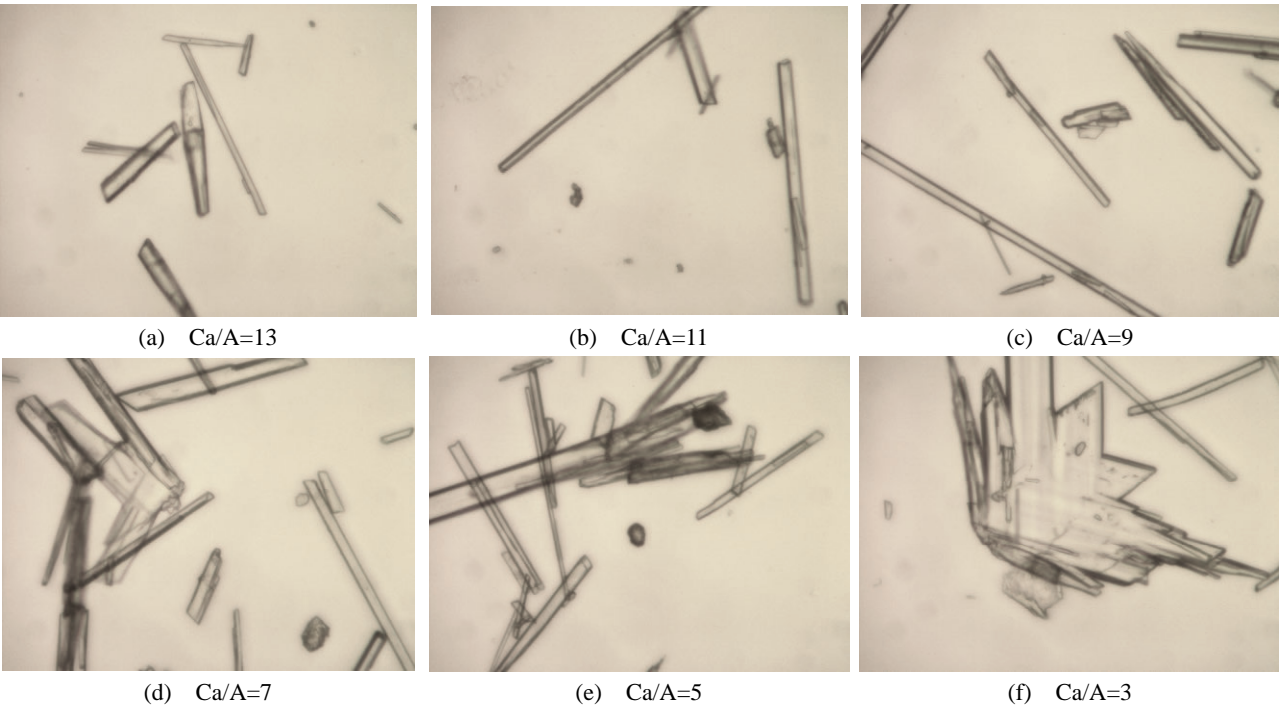


图 1 不同成晶剂添加量下所得样品的生物显微镜照片 (600 倍)

Fig.1 Biological microscopic images of samples obtained at different amount of nucleator

由图 1 可看出,加入成晶剂(按照摩尔比  $\text{Ca}/\text{A}=13\sim3$ ),随成晶剂添加量的增加晶须的长径比呈现先增大再减小,当  $\text{Ca}/\text{A}=9$  时,长径比达到最大。

由于在低添加量下,随着成晶剂的添加量的增加,由于成晶剂通过盐效应促进硫酸钙的溶解<sup>[5]</sup>晶须的长径比也增大;而高添加量下,硫酸钙溶解度大幅度提高,导致实际的过饱和度降低,自发成核变慢,晶体生长也变得不规则,所以晶须的长径比随着成晶剂的添加量的增加有呈现减小趋势。

2.2 合成温度与硫酸钙晶须生长

当固定料浆质量份数为 5%、时间为 2 h、 $\text{Ca}/\text{A}=11$  时,反应温度分别分别设定为 50 ℃、60 ℃、70 ℃、80 ℃、90 ℃、100 ℃,制备半水硫酸钙晶须。各个反应温度对应的半水硫酸钙晶须形貌如图 2 所示。

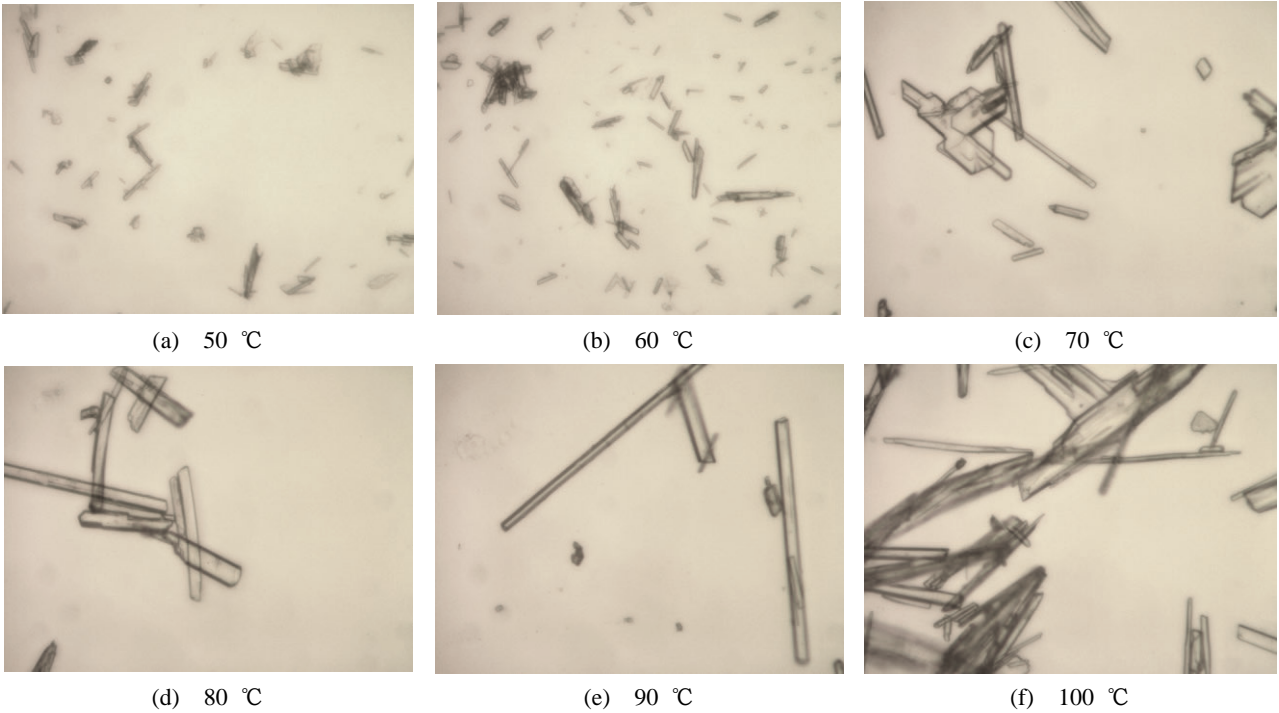


图 2 不同反应温度下所得样品的生物显微镜照片 (600 倍)

Fig.2 Biological microscopic images of samples obtained at different reaction temperatures

由图2可知,在50℃和60℃时,生成的晶须细小量少;从70℃开始有晶须生成,且随着温度的升高,晶须的长径比先增大后减小,在90℃时硫酸钙晶须的长径比达到最大。

由文献[6-7]可知,二水、半水硫酸钙和水体系的饱和蒸气压 $P_{2,1/2}$ 与相同温度下纯水的饱和蒸气压 $P_w$ 与温度之间的关系式如公式(1)所示:

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

当 $P_{2,1/2}=P_w$ 时, $T=380\text{ K}$ ,即107℃时在水介质中发生二水硫酸钙向半水硫酸钙的转变。硫酸钙晶须的生成过程实际上是一个溶解-结晶-脱水的过程,要生成二水硫酸钙晶须,体系必须一直处于过饱和状态,所以其反应温度理论上应该大于107℃。温度过低时,生石膏在水中的溶解度很小,晶型转化过程难以实现;温度过高,生石膏在水中的溶解度变化很大,生石膏转变为可溶性无水石膏,此时溶液的过饱和度很低,晶须生长的推动力很小,形成的晶须极不稳定。但由于本实验在合成硫酸钙晶须中加入了成晶剂,由于盐效应,成晶剂能够促进硫酸钙在水中的溶解<sup>[5]</sup>,在低于理论温度17℃条件下生长出了硫酸钙晶须;从显微镜图片2也可知,在90℃时硫酸钙晶须的长径比达到最大,晶须长短相当、粗细均匀,形貌较好。

### 2.3 反应时间与制备硫酸钙晶须生长

当固定料浆质量份数为5%、反应温度为90℃、 $\text{Ca}/\text{A}=9$ ,反应时间分别设定为60 min、50 min、40 min、30 min、20 min、10 min,制备半水硫酸钙晶须。不同反应时间下制备的半水硫酸钙晶须形貌如图3所示。

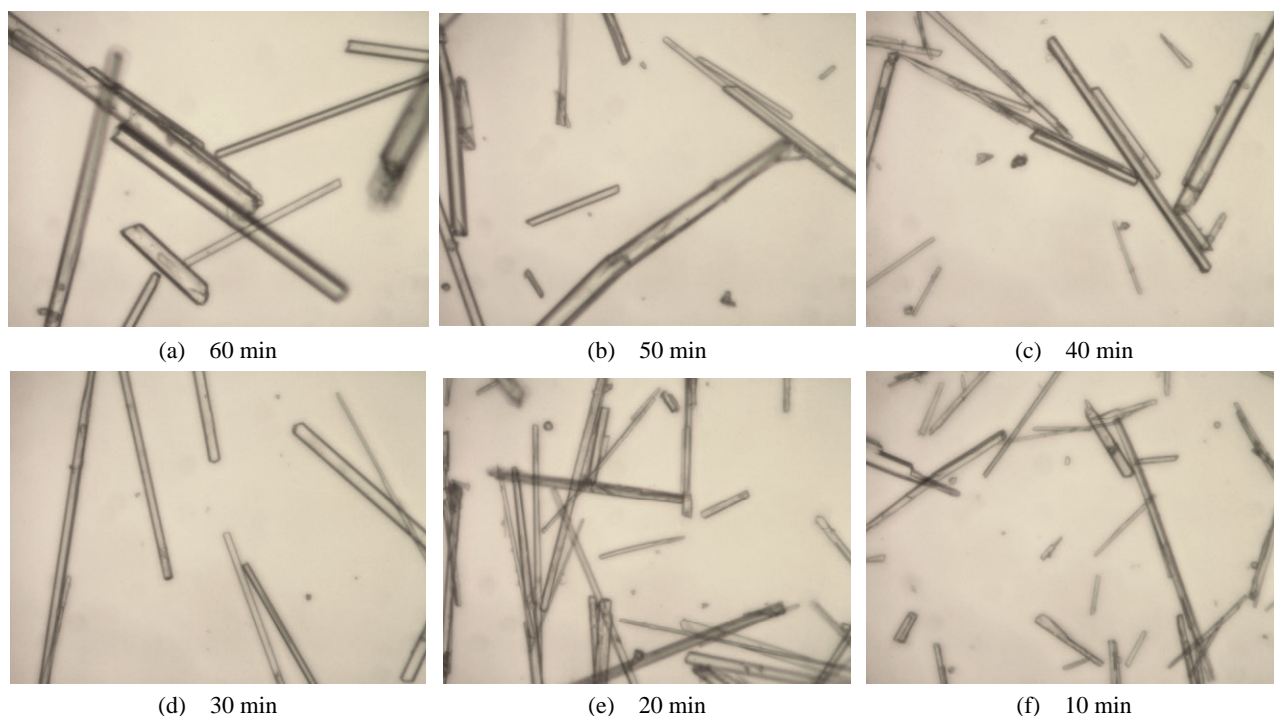


图3 不同反应时间下所得样品的生物显微镜照片(600倍)

Fig.3 Biological microscopic images of samples obtained at different reaction time

由图3可以看出,反应时间小于30 min时,随着反应时间的延长,硫酸钙晶须的长径比逐渐增大;当反应时间大于30 min时,随着反应时间的延长,硫酸钙晶须的长径比逐渐减小。反应时间达到30 min时,其长径比达到最大,为最佳反应时间。

整个反应过程是重结晶的过程,其包括使溶液介质达到过饱和、晶体成核以及晶须生长3阶段。在反应初期有一个较高的过饱和度,有利于自发成核生长,越过成核势垒,产生硫酸钙晶须的晶核;晶须生长环境处于较低的过饱和度时,系统处于亚稳相,在相变驱动力下,晶体能沿着晶核的(001)面单向生长,从而颗粒状的生石膏持续成针状生长<sup>[5,8]</sup>。晶须生长需要一定时间,才能完成重结晶过程的三个阶段,达到较理想的长径比;但随着反应时间的延长,晶须表面二次成核几率增大,导致晶须变粗。同时,由于半水硫酸钙晶须的结构中 $\text{Ca}^{2+}$ 的配位数为6,与相邻的4个 $\text{SO}_4^{2-}$ 四面体中的6个 $\text{O}^{2-}$ 联结在面上, $\text{Ca}^{2+}$ 联结 $\text{SO}_4^{2-}$ 四面体形成层状结构,层间结晶水则通过氢键联结于 $\text{SO}_4^{2-}$ 上,这种微观结构增大了半水硫酸钙晶须比表

面积较大、表面键能和易水化性<sup>[9-10]</sup>, 导致晶须表面不完整, 长径比下降, 如图 3(a)~(c)所示.

## 2.4 硫酸钙晶须 XRD 测试分析

将半水硫酸钙晶须进行 XRD 测试, 结果如图 4 所示.

由图 4 可以看出, 产品的衍射峰中仅有半水硫酸钙晶须的衍射峰 ( $2\theta=14.92^\circ$ 等), 且半水硫酸钙晶须特征峰  $d(020)$  特别强, 但没有出现二水硫酸钙 ( $2\theta=11.67^\circ$ 等) 晶须的衍射峰, 半定量分析结果表明产品中半水硫酸钙的质量分数约为 100%.

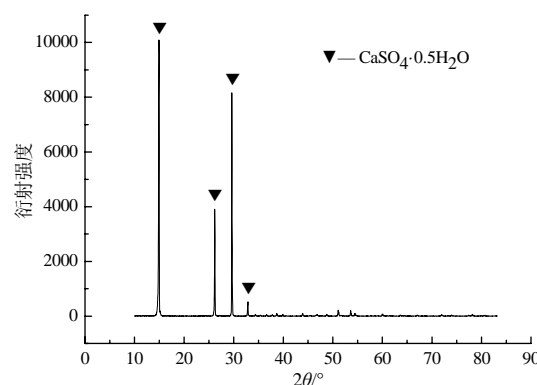


图 4 半水硫酸钙晶须的 XRD 衍射图谱

Fig.4 Calcium sulfate whisker XRD patterns

## 3 结论

- (1) 半水硫酸钙晶须的最优工艺条件为: 反应温度  $90^\circ\text{C}$ 、反应时间为 30 min、料浆质量分数为 0.7%、Ca/A 为 9;
- (2) 硫酸钙晶须的成核速率先随过饱和度的增加而增大, 而当浓度超过一定值时, 成核速率反而下降;
- (3) 实验中加入了成晶剂的盐效应促进硫酸钙在水中的溶解, 实现了低于理论温度  $17^\circ\text{C}$  时的晶须制备.

## 参考文献 References

- [1] 王晓丽, 韩跃新, 王泽红, 等. 硫酸钙晶须的研究进展[J]. 有色矿冶, 2005(21): 77-80.  
WANG Xiaoli, HAN Yuexin, WANG Zehong, et al. Research progress of calcium sulfate whisker[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2005(21): 77-80.
- [2] ERNEST M, CARI ROBBINS R. Howard F. Phase diagrams for Ceramists[J]. American Ceramic Society, 1989, 42(3): 45-58.
- [3] BOSBACH D, JUNTA-ROSSO J L, BECKER U, et al. Gypsum growth in the presence of background electrolytes studied by scanning force microscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(17): 3295.
- [4] ZHAO X S, LEE J L, CHIA P A. Unusual adsorption properties of microporous titanosilicate ETS-10 toward heavy metal lead[J]. Langmuir, 2003, 19(6): 1977-1979.
- [5] SINGH N B, MIDDENDOR B. Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2007, 53(1): 57-77.
- [6] BAO Z J, LI J L, WANG W W. Solubility of calcium sulfate in distiller liquor[J]. Chemical Engineering, 1995, 23(5): 21-25.
- [7] SINGH M. Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster[J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33(9): 1363-1369.
- [8] HARTMAN P, CHAN H K. Application of the periodic bond chain(PBC)theory and attachment energy consideration to derive the crystal morphology of hexamethylmelamine[J]. Pharmaceutical Research, 1993, 10(7): 1052-1058.
- [9] MALLIA G. The anisotropy of dielectric properties in the orthorhombic and hexagonal structures of Anhydrite-an ab initio and hybrid DEF study[J]. Phy stat, 2006, 243(12): 2935-2951.
- [10] CHAROLA A, PUHRINGER J, STEIGER M. Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials[J]. Environ Geol, 2007, 52: 339-352.

## Preparation and characterization of water resistant hemihydrates calcium sulfate whisker

PENG Longgui<sup>1</sup>, YANG Sha<sup>2</sup>, SHI Chengcheng<sup>1</sup>, ZHANG Zaiyong<sup>3</sup>, Han Jin<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China;

2. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

3. Shaanxi Design & Research Institute of Building Materials Industry, Xi'an 710032, China)

**Abstract:** Hydrothermal synthesis was applied to the preparation of hemihydrate calcium sulfate whiskers in airtight reactor with gypsum as primary material. The optimum conditions for the preparation were that the reaction temperature is  $90^\circ\text{C}$  and reaction time is 30 min with mass fraction 0.7% and Ca/A is 9. As a result of biological microscope is used to analyze the diameter of hemihydrate  $\text{CaSO}_4$  whiskers. Then, the hemihydrate  $\text{CaSO}_4$  whiskers with average diameter  $3\ \mu\text{m}$  and the aspect ratio 80 were obtained. According to Arrhenius and thermodynamic formulas, slurry concentration, synthesis temperature, the synthesis time influence the nucleation rate of half water calcium sulfate whisker, and the whisker nucleation rate increased as the calcium sulfate supersaturation first increased and then decreased.

**Key words:** synthesis; calcium sulfate; whisker; supersaturation

(本文编辑 桂智刚)