

# 硫酸钙晶须的制备

李胜利<sup>1</sup>, 张志宏<sup>1,2</sup>, 靳治良<sup>1</sup>, 王惠娟<sup>2</sup>, 李武<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 青海海兴科技开发有限公司, 青海 西宁 810008)

**摘要:** 介绍了石膏产品的制备方法, 对二水硫酸钙晶须和无水硫酸钙晶须的制备及其性能进行了探讨, 并首次给出了上述晶须的一些特征谱图。

**关键词:** 石膏; 二水硫酸钙晶须; 无水硫酸钙晶须; 水热; 制备

中图分类号: O782.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2004)04-0053-05

## 0 引言

石膏是我国的优势矿产之一, 已探明的石膏矿床超过500个, 四川、宁夏、山西、湖北等省份都有许多优质的石膏矿床分布。我国的石膏矿有储量大、分布广、类型多等特点, 但我国的石膏深加工技术与世界先进国家相比有较大的差距。因此, 充分利用我国的资源优势, 发展石膏产品的深加工技术, 生产高性能和高附加值的石膏系列产品是目前急需解决的一个问题<sup>[1]</sup>。

石膏晶须可用作中等强度的填充剂, 细径纤维的补强效果与其它高性能纤维增强材料的补强效果接近。用它增强的塑料制品, 抗拉强度、弯曲强度、弯曲弹性率和热变形温度均有提高。它可以代替石棉作摩擦材料、建筑材料、保温、保冷材料等。还可部分代替玻璃纤维。含水晶须只能在低于176.7℃下使用, 无水晶须的使用温度高达1000℃<sup>[2]</sup>。

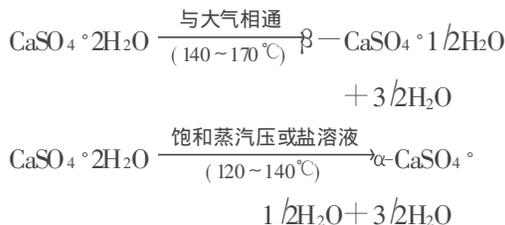
本文即探讨用石膏生产硫酸钙晶须的方法和它们的应用前景。

## 1 研究现状

(1) 广州工业大学的肖楚民等用卤渣制取硫酸钙晶须获得成功, 他们的原料有: 卤水(密度为1.262 g/cm<sup>3</sup>, 30 玻美, 按合理标尺换算); 工业废酸, 含废硫酸1~2 mol/dm<sup>3</sup>、废盐酸8%~10%; 工业级CaO(含量大于95%)。所得的产品为CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O晶须<sup>[3]</sup>。

利用卤渣制取硫酸钙晶须的流程为: 将卤水和石灰乳混合反应后过滤, 滤液留作制取氢氧化钙等; 滤渣用废酸加热溶解后过滤, 滤渣废弃, 滤液冷却结晶, 经过滤即得晶须状二水硫酸钙。

(2) 中科院化工冶金研究所的李天文等研究了α-半水高强石膏的生产新工艺<sup>[4]</sup>, 其化学反应过程如下:



收稿日期: 2004-03-16; 修回日期: 2004-04-01

作者简介: 李胜利(1979-), 男, 硕士研究生, 主要从事硫酸钙晶须制备的研究。

加入媒晶剂(琥珀酸 3.2%, 硫酸钾 0.5%, 渗透剂 0.1%), 操作步骤为: 先维持温度 100 °C 蒸汽压力 0.1 MPa 1 h; 然后将蒸汽压力提高到 0.4 MPa 温度 139 °C 后, 保持 4 ~ 5 h 反应完成。

(3) 根据东北大学资源与土木工程学院韩跃新的研究, 半水石膏干燥温度低于 150 °C 会得到半水硫酸钙晶须, 干燥温度高于 200 °C 会得到无水硫酸钙晶须<sup>[1]</sup>。

## 2 实验

主要仪器及试剂: 上海矿产原料厂生产的分析纯硫酸钙试剂(分子式为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分子量为 172.17, 含量为 99.0%); 大连第四仪表厂出产的 GS-2 型高压釜(容积 2 L, 工作压力 735.75 N/cm<sup>2</sup>, 工作温度 0 ~ 300 °C, 加热功率 0 ~ 1.5 kW)。

方法: 先将原料配好放入高压釜中, 打开直接加热开关, 等到接近温度 1 时关闭直接加热开关, 打开调压加热开关, 控制在温度 1、压强 1; 保持一定时间后, 改变条件至条件 2。

## 3 化学分析方法

硫酸钙晶须耐酸碱性较强, 微溶于水, 在水溶液中呈中性。在本实验中, 采用水溶的方法处理样品。准确称取 0.2 g 的晶须样品置于 200 mL 的烧杯中, 加入 100 mL 蒸馏水, 充分搅拌后, 转移至 200 mL 容量瓶中, 由于硫酸钙晶须的溶解速度比硫酸钙慢, 故等到溶解完全后再定容。用移液管移取 50 mL 溶液于 200 mL 锥形瓶中, 加少许钙指示剂, 在不断摇荡下用 0.01 mol EDTA 溶液滴定至溶液由酒石红色突变为天青色为终点, 记录 EDTA 溶液耗量。

## 4 结果和讨论

### 4.1 原料配比对结果的影响

根据硫酸钙生成的化学反应方程式进行的几组典型的对照实验结果如表 1 所示。

表 1 原料配比对对照实验表

Table 1 Comparison experiment of different raw material ratios

Case number	Material	Mass ratio	Shape of SEM
1	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$	1:2.5	There are whiskers about half of total
2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$	1:3	There are whiskers about half of total
3	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$	1:4	There are whiskers about half of total
4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$	1:5	There are almost all whiskers
5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$	1:10	There are almost all whiskers
6	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$	1:20	There are almost all whiskers

### 4.2 反应压力(温度)对结果的影响

不同压力(温度)下的对照实验结果如表 2 所示。

表 2 反应压力对照实验表

Table 2 Comparison experiment of reaction temperatures

Case number	Pressure/kPa	Whisker shape of SEM
1	144	No whisker
2	216	No whisker
3	220	No whisker
4	224	No whisker
5	240	No whisker
6	244	No whisker
7	260	There are well shape of whiskers
8	264	There are well shape of whiskers
9	280	There are well shape of whiskers
10	324	There are well shape of whiskers
11	344	There are well shape of whiskers
12	384	There are well shape of whiskers
13	404	There are well shape of whiskers
14	424	There are well shape of whiskers
15	484	There are well shape of whiskers

### 4.3 反应时间对结果的影响

不同反应时间下的对照实验结果如表 3 所示。

表 3 反应时间对照实验表

Table 3 Comparison experiment of reaction time

Case number	Time /h	Whisker shape of SEM
1	7	There are well shape of whiskers
2	6	There are well shape of whiskers
3	5	There are well shape of whiskers
4	4	There are well shape of whiskers
5	3	There are well shape of whiskers
6	2	There are well shape of whiskers
7	1	There are well shape of whiskers
8	0.75	There are well shape of whiskers
9	0.5	No whisker

#### 4.4 性能表征

##### 4.4.1 显微照相

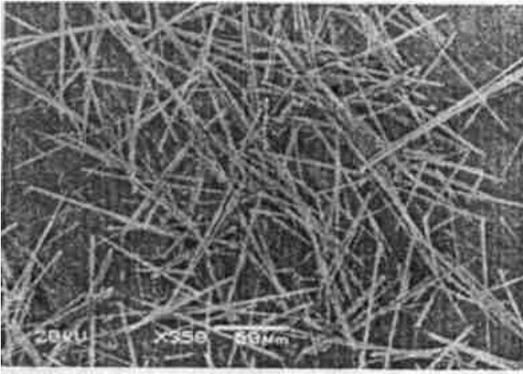
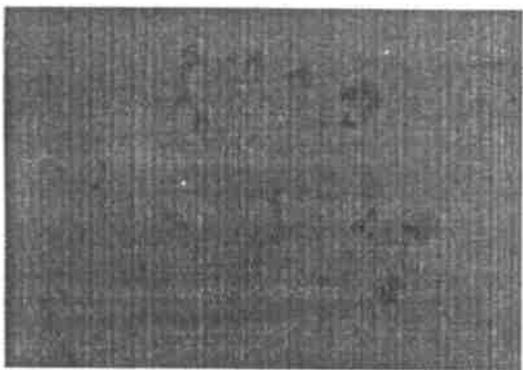


图 1 二水硫酸钙晶须 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrograph of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  whisker图 2 二水硫酸钙晶须在  $120^\circ\text{C}$  干燥后的显微照片 ( $1 \times 400$ )Fig. 2 Micrograph of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  whiskers dried at  $120^\circ\text{C}$  ( $1 \times 400$ )

二水硫酸钙晶须在  $110^\circ\text{C}$  失去结晶水而改

变其结构<sup>[5]</sup>。二水硫酸钙晶须及其在  $120^\circ\text{C}$  干燥后的电镜照片如图 1 和图 2 所示。

所以, 二水硫酸钙晶须在  $110^\circ\text{C}$  以上没有实际的使用价值。

理论上, 无水硫酸钙的熔点为  $1450^\circ\text{C}$ 、耐热温度为  $1000^\circ\text{C}$ 。无水硫酸钙晶须的显微照片及其在马弗炉中在温度  $680^\circ\text{C}$  烧 2 h 后晶须形貌照片如图 3 和图 4 所示。

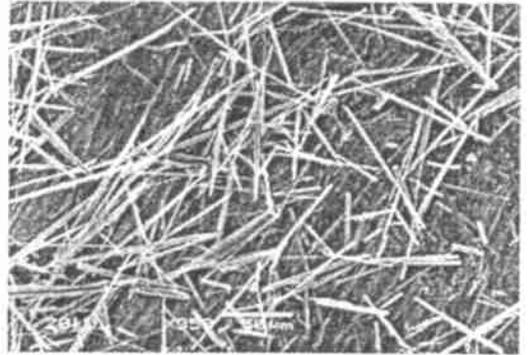
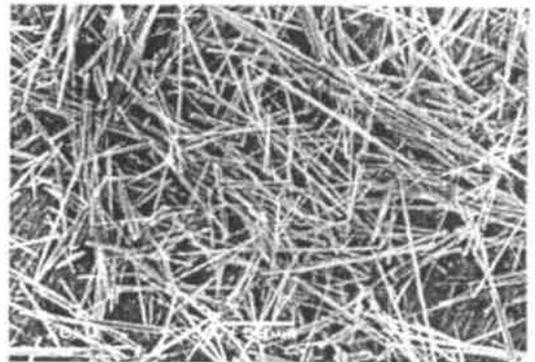


图 3 无水硫酸钙晶须电镜照片

Fig. 3 SEM micrograph of anhydrous  $\text{CaSO}_4$  whiskers图 4 无水硫酸钙晶须马弗炉中  $680^\circ\text{C}$  灼烧 2h 电镜照片Fig. 4 SEM micrograph of  $\text{CaSO}_4$  whiskers dried at  $680^\circ\text{C}$  for 2 hours

由上图比较可知, 无水硫酸钙晶须在马弗炉中在温度  $680^\circ\text{C}$  烧 2 h 后晶须形貌无明显变化。

##### 4.4.2 热重图谱

将二水硫酸钙晶须作热重分析, 图谱如下。

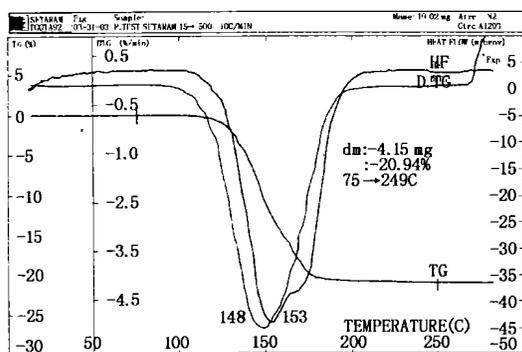


图 5 二水硫酸钙晶须产品的 DSC 图

Fig. 5 DSC picture of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  whisker

由热重分析图可知样品的失重率为 20.94%，二水硫酸钙的理论失重率为 20.93%。二者的相对误差为 0.048%，在误差范围内。

#### 4.4.3 X-Ray 衍射图谱的比较

二水硫酸钙晶须产品及无水硫酸钙晶须产品的 X-Ray 衍射图谱的比较如下。

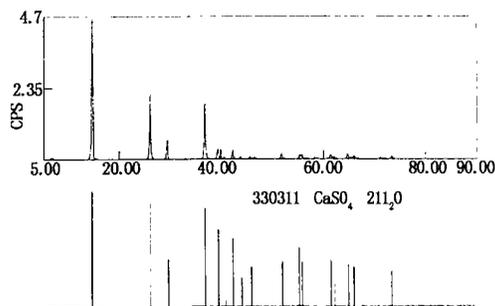


图 6 二水硫酸钙晶须的 XRD 衍射图

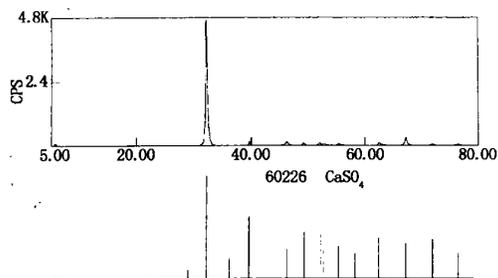
Fig. 6 XRD picture of  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  whisker

图 7 无水硫酸钙晶须的 XRD 衍射图

Fig. 7 XRD picture of anhydrous  $\text{CaSO}_4$  whisker

#### 4.4.4 傅立叶红外图谱

无水硫酸钙晶须产品的傅立叶红外图谱如下：

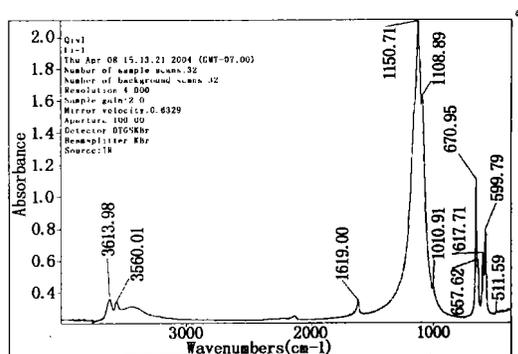


图 8 无水硫酸钙晶须的傅立叶红外图谱

Fig. 8 FT-IR picture of anhydrous  $\text{CaSO}_4$  whisker

## 5 结论

1 二水硫酸钙晶须在高于  $120^\circ\text{C}$  时基本已被破坏,而无水硫酸钙晶须则在  $680^\circ\text{C}$  时尚能保持较好的形态;

2 产品的生长速度与压力有关。压力高于 260 kPa, 生长速度随压力升高而加快; 压力低于 244 kPa, 不能长成晶须;

3 石膏和水以 1:5 (质量比) 左右投料, 结果满意;

4 反应时间在  $3/4 \sim 8$  h, 放大试验中, 最低反应时间需适当延长;

5 测定了无水硫酸钙晶须的 X-射线衍射图、傅立叶红外图及二水硫酸钙晶须的 X-射线衍射图和差热差重图。

### 参考文献:

- [1] 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(2): 10-13
- [2] 天津化工研究院. 无机盐工业手册(第二版)上册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 937-938.
- [3] 肖楚民, 等. 用卤渣制取硫酸钙晶须纤维的研究[J]. 湖南冶金, 1998, 4(7): 7-9.
- [4] 李天文, 等.  $\alpha$ -半水高强度石膏生产新工艺[J]. 现代化工, 1998, (2): 22-24
- [5] 天津化工研究院等编. 无机盐工业手册(第二版)下册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995. 110-113

## Preparation methods of gypsum whiskers

LI Sheng-li<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-hong<sup>1,2</sup>, JIN Zhi-liang<sup>1</sup>, WANG Hui-juan<sup>2</sup>, LI Wu<sup>1,2</sup>

(1. *The Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Qinghai, Xining 810008, China;*

2. *Qinghai Haixing S & T Development Ltd. Co. Qinghai, Xining 810008, China*)

**Abstract:** Methods of gypsum whiskers are introduced in this paper, the shape and heat resistance of dihydrate gypsum whiskers with the relative calcium sulfate whiskers have been compared, and some characteristic pictures were given.

**Key words:** Gypsum; Dihydrate gypsum whiskers; Calcium sulfate whiskers; Hydrothermal; Preparation

(上接第 37 页)

## Research of distribution of suspended sediments in Longyangxia reservoir based on RS

HUANG Hua-bing<sup>1</sup>, MA Hai-zhou<sup>1</sup>, SHA Zhan-jiang<sup>1,2</sup>, CAO Guang-chao<sup>1,2</sup>, OU Li-Ye<sup>1</sup>, YANG Hai-zhen<sup>2</sup>

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;*

2. *Department of Geography, Qinghai Normal University, Xining 810000, China;*)

**Abstract:** According to the spectrum characteristic of water with silt, the quantity of suspended sediments in water has a certain relation with the reflection of water in every band of visible light. After studying, the second and third bands of TM image can reflect the quantity of sand in water very well, and the combination of them can strengthen the difference in the quantities of sand in water. So, in this paper Longyangxia reservoir is taken for example. Making use of the TM image with two temporal in this area, by extracting water, creating a map with 0 1 encoding, masking and density slicing, we develop a method identification of the distribution of suspended sediments in water. After analyzing and comparing, we draw a conclusion that this method can use multi-band of images adequately, especially in areas lack of measured data, and can make a rich image of suspended sediments distribution quickly and effectively.

**Key words:** Suspended sediments; Remote sensing; Longyangxia