

EDTA 吸附特性及其对 α 半水脱硫石膏晶形的影响 *

彭家惠¹ 瞿金东² 张建新¹ 邹辰阳¹ 陈明凤¹

1. 重庆大学材料科学与工程学院 重庆 400045
2. 重庆大学城市建设与环境工程学院 重庆 400045

摘要 用扫描电镜、显微红外、紫外吸收光谱、X 光电子能谱等研究了乙二胺四乙酸 (简称 EDTA) 在 α 半水石膏表面的吸附特性, 从晶体生长角度分析了 EDTA 的调晶机理。结果表明: EDTA 在 α 半水石膏表面吸附为化学吸附, 其吸附等温线符合 Langmuir 方程, 最大吸附量为 15.2 mg/g, 吸附层厚度 6.5 nm; EDTA 改变了 α 半水石膏晶体生长习性与形貌, 晶体在 c 轴生长被抑制, 晶形有长棒状转变为短柱状, 且晶体尺度增大; EDTA 调晶效果对 pH 值较敏感, EDTA 在中性区间调晶效果最佳。EDTA 通过羟基与 Ca^{2+} 的络合作用选择吸附在 α 半水石膏 (111) 面, 抑制其 c 轴方向生长, 使晶体沿 c 轴方向生长的比较优势被削弱甚至逆转, 导致 α 半水石膏晶体生长习性和形貌发生变化。

关键词 无机非金属材料, α 半水脱硫石膏, 调晶剂, 吸附, 晶体形貌

分类号 TQ177.3

文章编号 1005-3093(2011)06-0566-07

Adsorption Characteristics of EDTA on α -Hemihydrate Desulfurization Gypsum Surface and Its Influence on Crystal Morphology

PENG Jiahui^{1**} QU Jindong² ZHANG Jianxin¹ ZOU Chenyang¹ CHEN Mingfeng¹

1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045

2. Faculty of Urban Construction & Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045

* Supported by National Nature Science Foundation of China No.50872160.

Manuscript received March 30, 2011; in revised form July 10, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(023)65120781, E-mail:pengjiahui@cqu.edu.cn

ABSTRACT The adsorption characteristics of EDTA on α -hemihydrate desulfurization gypsum surface and its influence on crystalline habit and crystal morphology were studied by use of SEM, MICRO-FTIR, UV adsorption spectrophotometer and XPS technique. Its crystal modifying mechanism was also analyzed from the viewpoint of crystal growth. The results show that the adsorption of EDTA on α -hemihydrate desulfurization gypsum is chemical adsorption. The adsorption isotherms curve basically follows Langmuir equation, its max adsorption amount is 15.2mg and the thickness of adsorption layer 6.5 nm. The addition of EDTA evidently changes the crystalline habit and crystal morphology of α -hemihydrate desulfurization gypsum, and the growth in the C axis direction is inhibited, leading to large crystal size and transformation of crystal shape from long clavate-like to short prismatic or lamellar -shaped. The crystal modifying effect of EDTA is susceptible to pH values, and the optimum pH condition in liquid phase is neutral. EDTA is selectively chemisorbed on the (111) face of gypsum crystal by complex reaction between hydroxyl and Ca^{2+} , which inhibits the growth of c axis and weakens the relative advantage of the growth rate of in different c-axis directions, consequently leading to the transformation of crystalline habit and crystal morphology of dihydrate gypsum.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, α -hemihydrate desulfurization gypsum, crystal modification agent, adsorption, crystal morphology

* 国家自然科学基金 50872160 资助项目。

2011 年 3 月 30 日收到初稿; 2011 年 7 月 10 日收到修改稿。

本文联系人: 彭家惠, 教授

制备 α 半水石膏有常压盐溶液水热法和蒸压法两种工艺。水热法 α 半水石膏晶体在液相中成核生长, 晶体发育较完整, 缺陷较少, 强度较高^[1,2]。但 α 半水石膏 c 轴生长速率的比较优势, 使其常态晶形为

长棒状或针状^[3,4],这对 α 半水石膏性能非常不利^[5]。采用高效调晶剂改变 α 半水石膏不同晶面的生长相对速率,制备长径比接近 1:1 的短柱状晶体是制备强度较高 α 半水石膏的关键^[6-8]。

有机酸是常用调晶剂,低掺量可实现 α 半水石膏晶形从长棒状向短柱状转变^[9],国内外对其作用效果^[10]、影响因素及调晶机制进行了广泛研究^[11,12],一般认为调晶剂对 α 半水石膏的调晶作用是通过吸附实现的^[13,14],吸附是调晶剂的最基础作用。但有关调晶剂吸附方面的研究非常缺乏,对调晶剂吸附作用多是推论,并未有吸附研究成果的直接报道。对调晶机理只是笼统地认为调晶剂抑制长轴方向生长速率^[15],对深层次的原因认识较模糊。调晶剂的调晶效果对 pH 值敏感的内在原因也不清楚。

为促进脱硫石膏建材资源化和提高其深加工水平,进行了水热法制备 α 半水脱硫石膏的试验工作,研究发现 EDTA 具有优异的调晶功能。本文研究了 EDTA 吸附特性,EDTA 对 α 半水石膏晶体习性与形貌的影响,并从晶体生长角度对调晶机理进行了分析。

1 实验材料与方法

原材料采用脱硫石膏为重庆华能珞璜电厂烟气脱硫产物,其 SO_3 和结晶水含量分别为 40.2% 和 18.8%。EDTA 为分析纯试剂,重庆川东化学试剂有限公司试剂厂生产。

采用常压盐溶液水热法制备 α 半水脱硫石膏,以 15%NaCl 溶液为介质,按 20%固液比加入脱硫石膏,再加入适量调晶剂(EDTA),介质 pH 值用盐酸(用浓盐酸 1:1 配制)或 1 mol/L 氢氧化钠溶液调节,反应温度 95 $^{\circ}\text{C}$,时间 4 h。离心分离,热水洗涤干燥至恒量。采用 JSM-6490LV 扫描电镜观察 α 半水石膏晶体形貌,采用显微红外分析仪(Nicolet 公司, iN10)进行显微红外分析。

采用上述方法制备 α 半水脱硫石膏,分别加入不同掺量的 EDTA 调晶剂,固定其他工艺参数,反应 4 h 后真空抽滤使固液分离。使用日本岛津 UV-260 紫外-可见光谱仪测定所得溶液中的 EDTA 浓度,根据反应前后 EDTA 浓度差异,计算 EDTA 在石膏表面的吸附量。

采用美国 ESCACAB250X 射线光电子能谱仪,对石膏表面钙元素和 C 元素进行能谱分析。仪器条件为: Al 靶 K_{α} X 光枪,电压 15 kV,功率 150 W,分析器采用固定减速比模式。氩离子刻蚀,电压 2 kV,束流 1 μA ,刻蚀面积 4 mm \times 4 mm,刻蚀速率为: 0.15 nm/s。

2 结果与讨论

2.1 EDTA 调晶作用

图 1 是不同掺量 EDTA 对 α 半水石膏晶形的影响。 α 半水石膏的常态晶形为长棒状。一般工艺条件并不能改变 α 半水石膏晶体的生长习性,只能得到长径比较大的棒状晶体。EDTA 显著影响 α 半水石膏晶体形貌, α 半水石膏晶形随 EDTA 掺量渐进改变。随着掺量的增加, α 半水石膏晶体长径比不断减小,未掺 EDTA 时 α 半水石膏晶体长径比为 12~15:1,掺 0.05% 时长径比为 6:1,掺 0.1% 时为 3:1,掺 0.2% 时接近 1:1,掺量进一步增加到 0.5% 时,晶体的纵向尺寸被进一步压缩,得到纵向尺度小于横向尺度的片状晶体。实验结果表明 EDTA 改变了 α 半水石膏晶体生长习性,有良好的调晶效果,控制其掺量和相应条件,可制备出理想晶形(长径比 1:1)的 α 半水石膏。

EDTA 对 α 半水石膏晶体生长的抑制作用,使脱硫石膏脱水转化速率减慢。空白样脱硫石膏转化率达到 90% 的时间为 45 min,掺 0.02% EDTA 转化率达到 90% 的时间为 80 min,掺 0.2% EDTA 时转化率达到 90% 的时间为 130 min,当掺量为 1.0% 时,脱水反应被终止,没有 α 半水石膏形成。

2.2 pH 值对晶体形貌的影响

考察了未掺调晶剂时不同 pH 值条件下 α 半水石膏晶体形貌(图 2),以及 pH 值对 EDTA 调晶效果的影响(图 3)。未掺调晶剂时不同 pH 值条件下只能生成棒状 α 半水石膏,在弱酸性环境(pH5~7) α 半水石膏晶体较粗大,而强酸性(pH<5)或碱性条件得到更细小的 α 半水石膏。pH 值对 EDTA 调晶效果有显著影响,pH \leq 3 时, α 半水石膏呈长棒状,EDTA 调晶作用被完全抑制。随着 pH 增加,EDTA 调晶作用逐渐释放,pH>5 时,可制得短柱状 α 半水石膏晶体,随着 pH 升高, α 半水石膏逐渐变短变粗。EDTA 调晶的适当 pH 范围为中性与弱碱性。

EDTA 为四元有机酸,能与 Ca^{2+} 络合,其络合物稳定常数为 4.9×10^{10} ^[16]。酸性条件下 H^{+} 与 Ca^{2+} 竞争羧酸根,其竞争程度取决于酸效应系数与络合物稳定常数。其酸效应系数随 pH 值增加而迅速降低,pH 值 1 时,酸效应系数 1.0×10^{18} ^[17],羧酸根与 H^{+} 络合的趋势远大于 Ca^{2+} ,调晶剂作用被完全抑制;pH 值 3 时,酸效应系数 4.0×10^{10} ,与 Ca^{2+} 络合物稳定常数相当,酸效应明显存在,EDTA 不能正常发挥作用;pH \geq 5 时,酸效应系数降为 4.5×10^6 ,羧酸根与 Ca^{2+} 络合明显占优,EDTA 调晶效果显现,pH 值进一步增加,酸效应减弱至可忽略,可制得短柱状 α 半水石膏晶体。

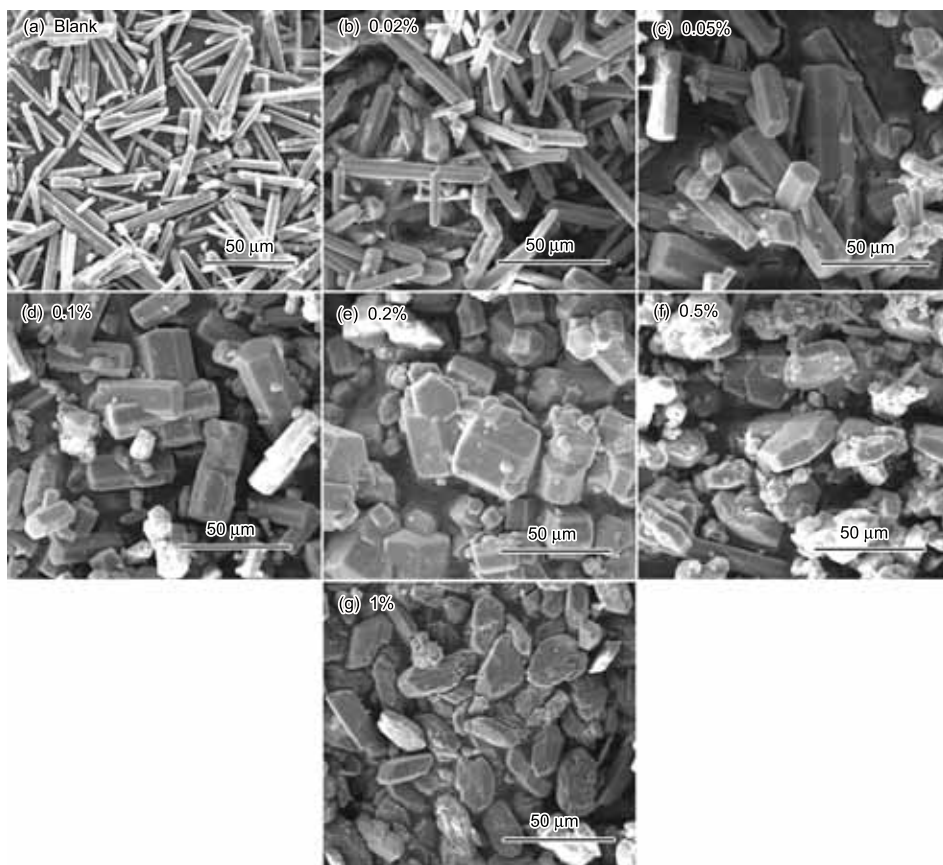


图 1 EDTA 掺量对 α 半水石膏晶形的影响

Fig.1 The influence of the EDTA dosage on crystal morphology of α -hemihydrate desulfogypsum

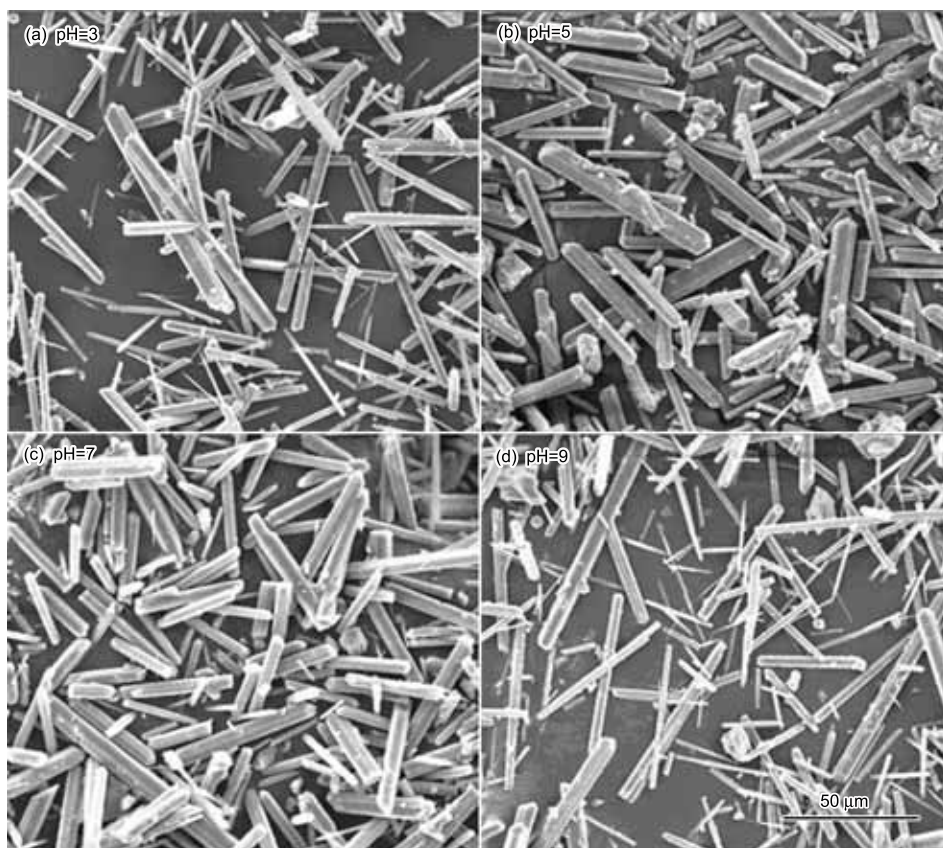


图 2 不同 pH 值时的晶体形貌

Fig.2 Crystal morphologies in different pH

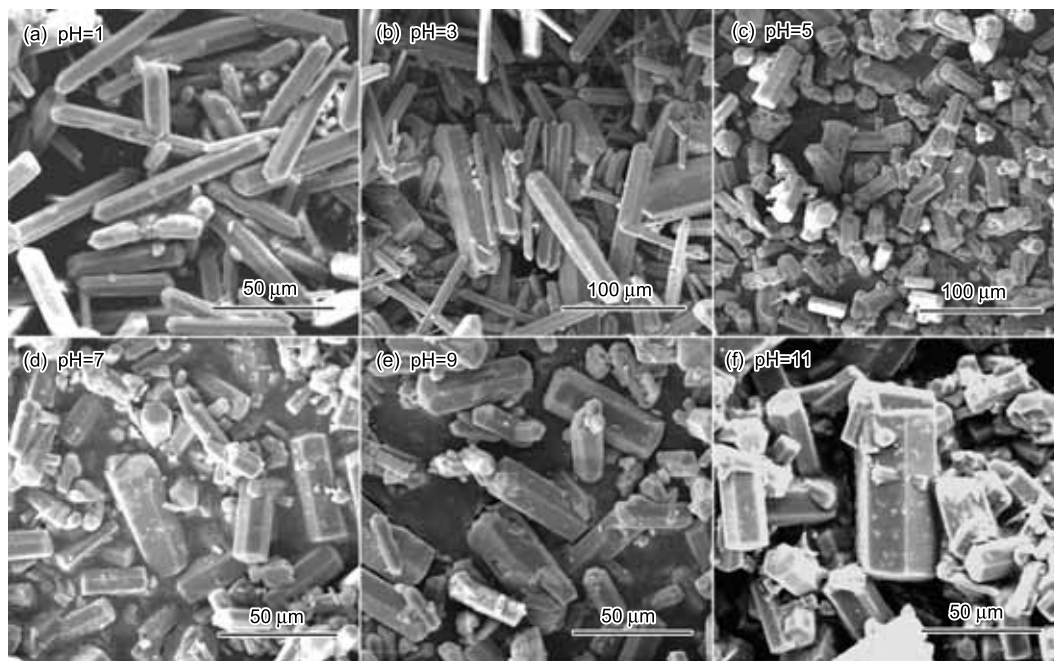


图 3 pH 值对掺 0.1%EDTA 样 α 半水石膏晶形影响

Fig.3 The influence of pH on crystal morphologies of α -hemihydrate desulfogypsum with EDTA

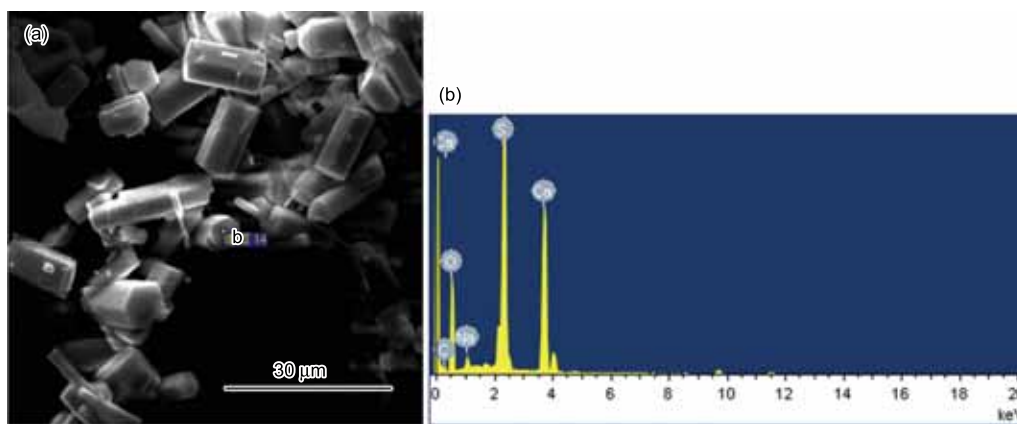


图 4 α 半水石膏晶体形貌与微区元素能谱图

Fig.4 Crystal morphologies and element spectra of α -hemihydrate desulfogypsum (a) Crystal morphologies of α -hemihydrate gypsum (b) EDX spectra of the α -hemihydrate desulfogypsum

2.3 EDTA 吸附性能

2.3.1 显微红外分析 图 4 为掺 EDTA α 半水石膏晶体形貌 SEM 照片和微区元素能谱图。由图可见, α 半水石膏晶体为短柱状, 晶体表面微区探针元素分析检测到 C 元素能谱峰, 证明 EDTA 通过吸附进入到 α 半水石膏晶体表面。显微红外分析 (图 5) 出现 EDTA 特征基团红外吸收峰, 如 1610 cm^{-1} 和 2510 cm^{-1} 出现 $-\text{COO}^-$ 吸收峰, 3640 cm^{-1} 出现 $-\text{OH}$ 吸收峰。 $1340\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ 出现 C-N 吸收峰, 表明 EDTA 通过吸附分布在 α 半水石膏表面。

2.3.2 吸附量 图 6 可见, EDTA 在 α 半水石膏表面的吸附量随其掺量增加而增大, 掺量在 0.5% 以内, 吸附量与掺量呈线性关系, 掺量超过 0.5%, 掺量对

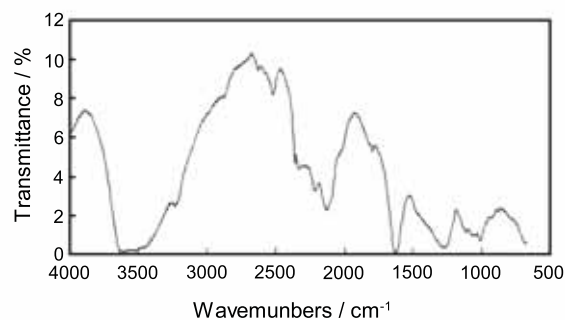


图 5 α 半水石膏显微红外吸收图

Fig.5 Micro-Infrared spectrum of α -hemihydrate gypsum

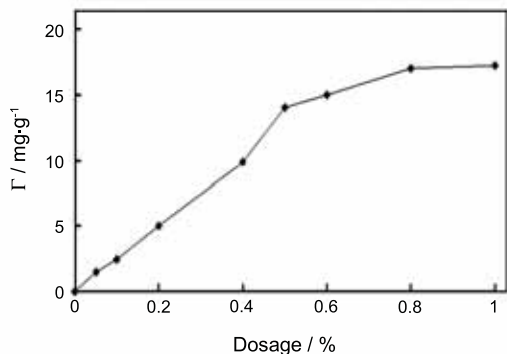


图6 EDTA 吸附量与掺量的关系

Fig.6 Relationship between the adsorbed and dosage values

吸附量的影响减弱, 吸附量曲线基本符合 Langmuir 等温吸附方程: $\Gamma = \Gamma_{\infty} (kc / (1 + kc))$ 式中 Γ 为吸附量, mg/g; Γ_{∞} 为饱和吸附量, mg/g; c 为调晶剂浓度, g/L; k 为吸附常数。上式可以写为 $1/\Gamma = 1/\Gamma_{\infty} + 1/\Gamma_{\infty} kc$ 。 $1/\Gamma$ 对 $1/c$ 作图, 由直线截距可计算 Γ_{∞} 。由此求得 EDTA 在 α 半水石膏表面的饱和吸附量为 15.2 mg/g。

2.3.3 XPS 分析 采用 XPS 对 EDTA 吸附层进行分析, 结果见图 7, 图 8 和表 1。掺 EDTA α 半水石膏出现了 C 元素能谱吸收峰。EDTA 使 α 半水石膏表面 Ca、O、S 元素含量同时降低, 而 C 元素含量激增, 说明 EDTA 已经通过吸附进入 α 半水石膏表面。分析 Ca 元素能谱峰, 发现其 2p 电子结合能在掺入 EDTA 后发生了 2 eV 的位移, 说明 α 半水石膏表面 Ca 元素化学状态已经发生改变, 即 EDTA 在 α 半水石膏表面发生了化学吸附。推断 EDTA 羧基与 α 半水石膏表面的 Ca 元素发生络合作用, 并且是 2 个羧基同时与 Ca^{2+} 络合, 在 α 半水石膏表面形成环状的乙二胺四乙酸钙络合物。

C 元素是 EDTA 吸附的特征元素。分析其在

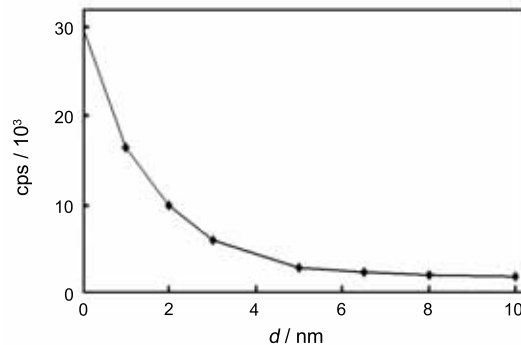


图7 C 元素 1s 电子能谱峰强度随刻蚀深度的变化

Fig.7 XPS peak strength of C1s as a function of the etching depth

表面区域的纵向 C 元素能谱峰强度变化可以推断其吸附层厚度。由图 7 可见, 随着 α 半水石膏表面刻蚀深度的增加, C 元素的 1s 电子吸收峰强度逐渐降低, 当其强度降低至与空白样相同时, 其刻蚀深度即为吸附层厚度。由此计算得到 EDTA 吸附层厚度为 6.5 nm。

2.4 EDTA 调晶机理

α 半水石膏形成由脱硫石膏溶解, α 半水石膏晶核形成和晶核生长 3 个过程串联而成, 其中晶核生长是控制过程。EDTA 吸附在 α 半水石膏晶核表面, 阻碍离子扩散和晶面生长, 使其结晶生长延缓, 晶核有充分的时间和空间发育生长, 致使晶体尺度增大。

α 半水石膏为层状结构, 钙氧多面体与硫氧四面体构成双层的结构层, 水分子分布在双层结构层之间。不同晶面的生长速率存在显著差异, (111) 面生长最快, 正是 (111) 面 c 轴生长速率的比较优势使其形貌呈长棒状。(111) 面主要由 Ca 元素组成, EDTA 与 Ca^{2+} 络合作用使其优先选择吸附在 (111) 晶面上, 阻碍 Ca^{2+} 扩散与晶面叠合, 并降低该晶面在 c 轴的生长速率, 使 (111) 面 c 轴生长的比较优势被削弱, 在

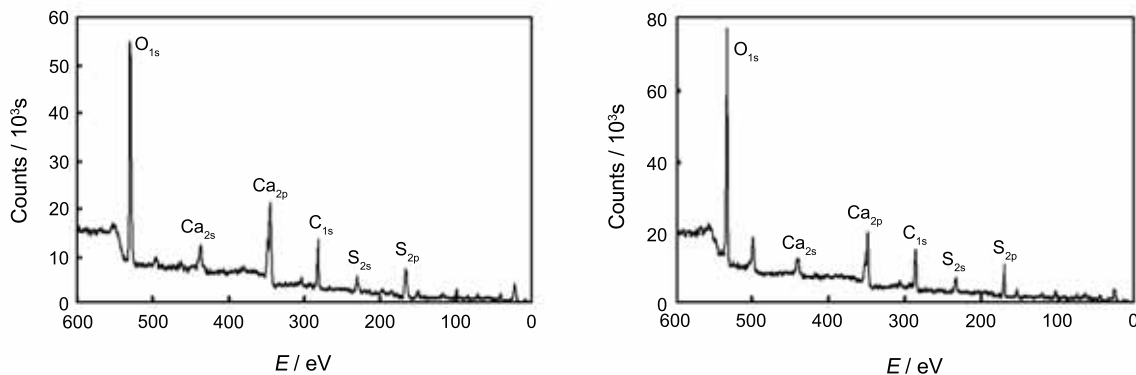


图8 α 半水石膏 X 光电子能谱图

Fig.8 XPS spectra of α -hemihydrate gypsum

表 1 α 半水脱硫石膏表面元素 XPS 分析Table 1 Analysis of element on α -hemihydrate desulfogypsum by XPS

Sample	Element	E/eV	Shifting/eV	Content
Blank	Ca _{2p}	344.5		15.41
	O _{1s}	529.8		58.11
	S _{2s}	166.3		12.67
0.1%EDTA	Ca _{2p}	346.5	2	8.03
	O _{1s}	532.1	2.3	49.02
	S _{2s}	168.4	2.1	8.71
	C _{1s}	284.9		29.09

EDTA 掺量较高 (0.5%) 时甚至逆转。EDTA 从根本上改变了 α 半水石膏晶体生长习性, 使其由长棒状转变为短柱状, 掺量较高时甚至得到长径比小于 1 的片状晶体。

3 结 论

1. EDTA 显著影响 α 半水石膏晶体形貌。 α 半水石膏晶体长径比随 EDTA 掺量增加而不断减小, 控制其掺量可制备理想晶形 (长径比 1:1) 的 α 半水石膏。

2. EDTA 在 α 半水石膏表面吸附基本符合 Langmuir 等温方程, EDTA 吸附为化学吸附, 最大吸附量为 15.2 mg/g, 吸附层厚度为 6.5 nm。

3. EDTA 选择吸附在 α 半水石膏 (111) 晶面上, 形成乙二胺四乙酸钙环状络合物, 阻碍 Ca^{2+} 扩散和晶面叠合, 使 (111) 面 c 轴的生长速率的比较优势被削弱甚至逆转, 从而改变了 α 半水石膏晶体生长习性和形貌。EDTA 吸附使 α 半水石膏晶体生长速率降低, 晶体生长更充分, 导致晶体尺度增大。

参 考 文 献

- LI Zicheng, LI Zhihong, ZHANG Aiju, QIU shuheng, ZHU Yumei. Micro-structures of cementitious composite of α -hemihydrate gypsum, *Rare Metal Materials and Engineering*, **37**(21), 307-310(2008)
(李子成, 李志宏, 张爱菊, 邱树恒, 朱玉梅, α -半水石膏基复合胶凝材料体系微观结构分析, *稀有金属材料与工程*, **37**(21), 307-310(2008))
- MA Xianfa, GUAN Baohong, Dehydrdtion of α -calcium sulfate hemihydrate in potassium chloride solutions under atmospheric pressure. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **37**(10), 1654-1659(2009)
(马宪法, 官宝红, 常压 KCl 溶液中 α -半水石膏的脱水过程, *硅酸盐学报*, **37**(10), 1654-1659(2009))
- Sukimoto Syunji, Hara Naomichi, Mukoyama Hiroshi, Effects of salts on the formation of α -calcium sulfate hemihydrates in aqueous salts solution under the atmospheric pressure. *Gypsum & Lime*, (199), 9-14(1985)
- WANG Chao, GAO Hefeng, NIE Jihong, ZHENG Xueping, LI Shuhua, FU Guofen, Formation Mechanism

and Microstructure of High-Strength Gypsum, *Journal of China University of Mining & Technology*, **8**(1), 50-54(1998)

- YUE Wenhai, WANG Zhi, Investigation on the mechanism of crystal shape modifying agent of α -hemihydrate, *Journal of Wuhan University of Technology*, **18**(2), 1-4(1996)
(岳文海, 王志, α -半水石膏晶形转化剂作用机理的探讨, *武汉工业大学学报*, **18**(2), 1-4(1996))
- BAI Yang, LI Dongxu, Medium crystal agent in high-strength gypsum with flue gas desulphurization gypsum, *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **37**(7), 1142-1146(2009)
(白杨, 李东旭, 用脱硫石膏制备高强石膏粉的转晶剂, *硅酸盐学报*, **37**(7), 1142-1146(2009))
- ZHANG Jusong, SUN Peng, JU Cheng, JIN Liang, PENG Bingjie, LI Wencai, NIE Zhiping, Influence of crystal modifier on morphology and strength of α -hemihydrate gypsum prepared by desulfurization gypsum, *Journal of Shenyang Jianzhu University(Natural Science)*, **25**(3), 521-525(2009)
(张巨松, 孙蓬, 鞠成, 金亮, 彭丙杰, 李文财, 聂志平, 转晶剂对脱硫石膏制备 α -半水石膏形貌及强度的影响, *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, **25**(3), 521-525(2009))
- WU Xiaoqin, WU Zongbiao. Modification of FGD gypsum in hydrothermal mixed salt solution, *Journal of Environmental Science*, **18**(1), 170-175(2006)
- Panpa W, Jinawath S. Effect of additives on the properties of alpha-hemihydrate, *Advances in Cement Research*, (18), 145-152(2006)
- S.K.Hamdona, O.A.Al Hadad, Influence of additives on the precipitation of gypsum in sodium chloride solutions, *Science Direct*, **228**, 277-286(2008)
- GUAN Baohong, SHEN Zhuoxian, WU Zhongbiao, YANG Liuchun, MA Xianfa, Effect of pH on the Preparation of α -Calcium Sulfate Hemihydrate from FGD Gypsum with the Hydrothermal Method. *Journal of the American Ceramic Society*, (12), 3835-3840(2008)
- Marina Prisciandaro, Amodeo Lancia, Dino Musmarra, Gypsum Nucleation into Sodium Chloride Solutions, *AIChE Journal*, **47**(4), 929-934(2001)
- M.P.C.Weijnen, G.M.van Rosmalen, P.Bennema, The adsorption of additives at the gypsum crystal surface: a theoretical approach: II Determination of the surface coverage required for growth inhibition, *Journal of*

- Crystal Growth, **82**, 528–542(1987)
- 14 A.Ersen, A.Smith, T.Chotard, Effect of malic and citric acid on the crystallisation of gypsum investigated by coupled acoustic emission and electrical conductivity techniques, *J Mater Sci*, **41**, 7210–7217(2006)
- 15 M.H.H.Mahmoud, M.M.Rashad, I.A.Ibrahim, E.A.Abdel-Aal, Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presence of some surface-active agents, *Journal of Colloid and Interface Science*, **270**, 99–105(2004)
- 16 Wuhan University, *Analytical Chemistry(fourth edition)* (Higher education press, 2004) p.229
(武汉大学编, 分析化学 (第四版), (高等教育出版社, 2004), p.229)
- 17 Wuhan University, *Analytical Chemistry (fourth edition)* (Higher education press, 2004) p.230
(武汉大学编, 分析化学 (第四版), (高等教育出版社, 2004) p.230)