文章编号:1007-9629(2025)03-0217-10

基于试验和 DFT 计算揭示 EDTA 对 α-HH 晶形 调控的影响

杜景卫^{1,2}, 郅 晓^{3,*}, 朱建平¹, 刘松辉¹, 司亚超²

(1.河南理工大学材料科学与工程学院,河南焦作454000;2.龙佰集团股份有限公司,河南焦作 454003;3.中国建筑材料科学研究总院,北京100024)

摘要:为探索钛石膏的高附加值利用,研究了以乙二胺四乙酸(EDTA)为转晶剂,采用钛石膏制备 α-半水石膏(α-HH)的可行性,并揭示了EDTA对α-HH晶形调控的影响.结果表明:EDTA中的羧 酸与Ca²⁺形成配位吸附,在不同晶面产生吸附能差异,并通过延长反应时间使各晶面的生产速率不 同;由于在顶部的吸附作用较端面强,使得α-HH晶体沿着纵轴的生长能力减弱,沿横轴的生长能力 增强;在EDTA掺量为0.1%时制备了出长径比为1.09:1.00的短柱状α-HH,但随着EDTA掺量的 增大,沿横轴的生长过剩,易产生板状晶形,不利于短柱状α-HH的制备. 关键词:钛石膏;乙二胺四乙酸(EDTA);密度泛函理论;吸附能;晶形调控 中图分类号:TU526 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2025.03.004

Effect of EDTA on α-HH Crystal Shape Control Based on Experiment and DFT Calculations

DU Jingwei^{1,2}, ZHI Xiao^{3,*}, ZHU Jianping¹, LIU Songhui¹, SI Yachao²

 School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. LB Group Co., Ltd., Jiaozuo 454003, China; 3. China Building Materials Academy Co., Ltd., Beijing 100024, China)

Abstract: To explore the high value-added utilization of titanium gypsum, ethylene diamine tetraacetic acid(EDTA) was used as crystal modifier to study the feasibility of preparing α -hehi-hydrated gypsum(α -HH) from titanium gypsum and to reveal its effect on the crystal shape control. The results show that the carboxylic acid in EDTA forms a coordination adsorption with Ca²⁺, which produces differences in adsorption energies at different crystal planes leading to different production rates at each crystal plane through prolonged reaction time. Due to the stronger adsorption at the top than at the end faces, the growth of crystals along the vertical axis is weakened and the growth along the horizontal axis is enhanced. Short columnar α -HH with an aspect ratio of 1.09:1 is prepared at a dosage of 0.1% EDTA, but with increasing dosage the overgrowth in the horizontal axis is prone to produce a plate-like crystalline shape, which is unfavorable for the preparation of short columnar α -HH.

Key words: titanium gypsum; ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA); density functional theory (DFT); adsorption energy; crystal shape control

钛石膏是硫酸法钛白粉生产过程中处理酸性废 水的副产物.长期以来,由于钛石膏杂质种类多、结 晶程度差和含水率高等原因,其综合利用率不足 10%^[1].虽然已有文献报道钛石膏在水泥缓凝剂、复

收稿日期:2024-04-09;修订日期:2024-06-15

基金项目:河南省重大公益专项(201300311000)

第一作者:杜景卫(1986—),男,河南襄城人,河南理工大学博士生.E-mail:112006010002@home.hpu.edu.cn

通讯作者:郅 晓(1972—),男,河南洛阳人,中国建筑材料科学研究总院教授级高级工程师,博士生导师,博士.E-mail:Zhixiao100@163.com

合胶凝材料等方面开展了较多的相关研究,但是其 用量较少,难以实现高附加值利用^[23].现阶段钛石膏 的处理仍以堆存为主或表层绿化后进行复垦,对生 态环境存在潜在的影响,探索钛石膏高附加值利用 是解决钛石膏堆存最有效的方式^[46].研究证实,脱硫 石膏、磷石膏经预处理后可替代天然石膏在转晶剂 的作用下制备α-半水石膏(简称α-HH)或煅烧后制 备建筑石膏^[7-11].由于钛石膏与脱硫石膏、磷石膏一样 都以二水石膏为主要矿物成分,因此预处理后钛石 膏具备制备α-HH的可行性^[12].钛石膏是否可以通过 晶形调控制备出α-HH具有较高的研究意义.

α-HH晶体的形貌和长径比直接影响产物的标 准稠度用水量和凝结时间,并最终决定制品的力学 性能^[13-19].因此,控制α-HH晶体形貌和长径比是制备 钛石膏基高强石膏的关键.本文采用常压盐溶液法, 以乙二胺四乙酸(EDTA)为转晶剂,系统研究不同 掺量(质量分数,文中涉及的掺量、液固比等除特别 说明外均为质量分数或质量比)EDTA对钛石膏基 α-HH反应速率和晶体形貌的影响,并结合基于密度 泛函理论(DFT)的第一性原理计算和试验结果,分 析阐述EDTA对钛石膏基α-HH晶形调控的效果与 机理.

1 试验

1.1 原材料

钛石膏取自河南焦作某钛白粉企业,其化学组成 见表1.由于过高的杂质含量和含水率不利于α-HH的 制备,需要对钛石膏进行预处理,预处理后产物的化 学组成见表1.盐介质溶质为CaCl₂,转晶剂为EDTA. 无水乙醇用于阻止水化反应.以上试剂均为分析纯.

表1 钛石膏预处理前后的化学组成 Table 1 Chemical compositions(by mass) of titanium gypsum before and after pretreatment

										Unit: ½
Status	CaO	SO_3	$\mathrm{Fe_2O_3}$	${\rm TiO}_2$	$\mathrm{Al_2O}_3$	MgO	Na_2O	K_2O	C1	IL
Before treatment	27.77	35.07	16.81	2.43	2.31	1.26	1.27	0.02	1.26	11.21
After pretreatment	38.13	48.78	0.89	2.84	0.14	0.13	0.03	0.03	0.01	8.85

1.2 样品制备及表征

1.2.1 α-HH制备

本文拟采用常压盐溶液法制备 α-HH,以 23% (质量分数,下同)的CaCl。溶液为反应介质,反应温 度为95℃,液固比为1:4.具体操作过程如下:首先, 配置 23% 的 CaCl₂溶液, 取 1 000 mL 移至 2 000 mL 的三口烧瓶中,向三口烧瓶中加入钛石膏和适量的 EDTA(以干基钛石膏质量计:0%~0.15%);然后, 启动搅拌器和加热套并开始计时,以(200±5) r/min 的速率将固液进行充分搅拌,加热反应料浆至指定 温度;随后,待达到指定温度后每隔一定的反应时间 进行取样,取几滴料浆置于载玻片上,用无水乙醇分 散,将载玻片放置在超景深微镜下以700倍的放大 倍数随机选取10个视域观测产物的微观形貌,观测 不到片状二水石膏,即认为本次常压盐溶液反应结 束,并记录反应总时间;最后,将反应结束的料浆,利 用真空抽滤机进行固液分离,并用90℃以上热水进 行快速充分的洗涤,洗涤后的固体产物均匀平铺于 托盘中,用无水乙醇充分分散,置于(55±5)℃的烘 箱中烘干6~8h左右,烘干后的样品留存备用. 1.2.2 样品表征

参照 GB/T 17669.2—1999《建筑石膏结晶水含 量的测定》,测定烘干后 α-HH不同时间段产物的结 晶水含量;采用 Panaco X'pert3 Powder型X射线衍 射仪(XRD)分析产物的物相,管电压为40 kV,电流 为150 mA,扫描范围5°~80°,步长为0.02°,扫描速 率为5(°)/min.为了获得产物物相的定量信息,使用 Jade 6 软件 WPF 和 Rietveld 模块对 XRD 图谱进行 精修以获得定量信息;采用科视威 csw-E400M 型超 景深显微镜和日本电子 JSM-IT800 型扫描电镜 (SEM)观察产物晶体尺寸和形貌.采用牛津 ULTIM MAX型能谱仪(EDS)的点扫和面扫功能, 获得产物的元素分布和含量;利用 Nano Measure 1.2图像处理软件测量α-HH 晶体的长度和宽度,并 计算其长径比(*L/W*);采用 Escalab 250 型 X 射线光 电子能谱仪(XPS) 对产物进行 XPS 测试;采用 Thermo Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR) 对 产物进行红外光谱检测.

1.3 计算与模型

计算机模拟技术在晶体表面吸附、取代和电子 性质等方面的研究已普遍应用^[20].基于 DFT 的第 一性原理计算是依据所研究内容的具体要求,将多 原子构成的体系看作由原子核和电子构成的多粒 子体系,经过一些近似处理直接求解薛定谔方程的 算法^[21].本文采用 Perdew Bueke Ernzerhof(PBE) 函数和通用梯度校正近似(GGA)交换相关能泛函 来描述电子之间的相互交换^[22-23].α-HH 的初始晶 体结构模型来自无机晶体结构数据库(ICSD),在 I121空间群中为单斜晶系,晶胞参数a=1.20275nm, b=0.69312nm,c=1.26919nm, α = γ =90.00°, β = 90.18°.采用 Masteial studio 模拟软件的 Castept 模 块、交互关联函数 PBE、吸收模型 k点(2×2×1)、平 面波截止能量 300 eV、SCF 精度 Medium、总能量收 敛值 2×10⁻⁶ V/原子进行自洽计算.试验前,首先对 α-HH和EDTA的晶体结构进行优化,优化后α-HH的 晶胞参数分别为a=1.20192 nm,b=0.69303 nm,c=1.26697 nm, $α=\gamma=90.00^\circ$, $β=90.27^\circ$,晶体模型如图1 (b)所示.EDTA的分子式为 $C_{10}H_{16}N_2O_8$,优化后的结 构式如图1(a)所示,结构中含4个羧基(-COOH),每 个羧基间距为2个C原子和2个N原子,属于多元酸.





1.3.1 吸附能(*E*_{ads})

 E_{ads} 是用来反映吸附体系稳定性的物理参数.若 E_{ads} 值为负值,且该值越小,则表明吸附过程越容易产生,吸附体系越稳定;若 E_{ads} 为正值,表明所研究的对象不易在物质的晶面产生吸附作用^[24]. E_{ads} 可以通过式(1)计算.

 $E_{ads} = E_{total} - E_{add} - E_{surface}$ (1) 式中: E_{total} 、 $E_{surface}$ 和 E_{add} 分别为吸附转晶剂后 α-HH表 面的能量、原始 α-HH表面的能量和转晶剂的能量. **1.3.2** 分波态密度(PDOS)

PDOS基于 Mulliken 数值分析进行计算,可以反 映投影到某个原子或者某个原子轨道上的态密度的 贡献.将所有轨道上的贡献加到一起得到加权的 PDOS值,可以表征出单位能量(*E*~(*E*+Δ*E*))范围 内的电子数.将K空间内的偏态密度概念转换到能 量空间内,PODS图是能带的可视化图形,可以从中 得到成键信息、价带宽度、导带宽度、每个分子轨道 对于成键的贡献等信息^[25].分波态密度是DFT计算 中非常重要的电子性质,可以帮助判断成键信息.

2 结果与讨论

2.1 DFT计算揭示EDTA在α-HH的吸附作用

依据文献和本文作者已发表研究成果,本文选

取 α-HH的(111)面、(110)面和(010)面为研究对象, 构建上述3个晶面,并对其进行结构优化.优化后采 用VESTA软件进行可视化处理,结果如图2所示.

以EDTA 羧基碳氧双键(C=O)中的O与 α -HH 晶面的Ca位置吸附为吸附方式a,以羧基中OH键中 的O与 α -HH晶面的Ca位置吸附为吸附方式b,以 EDTA 羧酸结构中的2个O原子中心位置与 α -HH 晶面的Ca位置吸附为吸附方式c.图3为EDTA在不 同晶面、不同吸附方式下的吸附构型.由图3可知: EDTA 在 α -HH表面有9种吸附方式,经吸附优化后 的Ca—O键距离均小于 0.24 nm,表明 EDTA 在 α -HH(111)、(110)和(010)面的吸附构型具备成键的 可能性.

按照式(1)计算 EDTA 在不同晶面不同吸附方 式的吸附能,结果如表 2 所示.由表 2 可见,EDTA 对 α-HH 9 种吸附方式的吸附能均为负值,表明 EDTA 可以在 α-HH 晶体表面产生稳定的吸附,区别在于 EDTA 在于 α-HH(111)、(110)和(010)晶面吸附能 的差异,在(111)面分别为-201.38、-163.38、 -147.48 eV,在(110)面分别为-35.61、-10.48、 -31.48 eV,在(010)面分别为-41.61、-33.63、 -29.48 eV.对比上述数据可知EDTA 在 α-HH 不同



🖲 O 🔵 H 🕘 Ca 🔘 S 图 2 α-HH不同晶面晶体结构优化后的图像 Fig. 2 Schematic diagrams of the optimized crystal structures of different crystal faces of α -HH



(a) (111), a adsorption method



(d) (110), a adsorption method

9 nr



(b) (111), b adsorption method



(e) (110), b adsorption method



(c) (111), c adsorption method



(f) (110), c adsorption method





(g) (010), a adsorption method (h) (010), b adsorption method (i) (010), c adsorption method 图 3 EDTA在不同晶面、不同吸附方式下的吸附构型 Fig. 3 Adsorption configurations of EDTA on different crystal faces with different adsorption methods

笛	3期	
---	----	--

表 2 EDTA 在不同晶面不同吸附方式的吸附能 Table 2 Adsorption energy of EDTA on different crystal faces with different adsorption modes

				Unit:kJ/mol
Category		(111)	(110)	(010)
EDTA optimized energy			-46.27	
Hemihydrate gypsum different crystal face energy	-3332.58	-3337.04	-3334.24	
	а	-3 378.85	-3 378.85	-3 378.85
EDTA was adsorbed on different crystal faces optimized	b	-3383.31	-3 383.31	-3 383.31
chergy	с	-3380.51	-3 269.51	-6713.09
	а	-201.38	-35.61	-41.36
Adsorption methods of EDTA on different crystal faces	b	-163.38	-10.48	-33.36
ausorpholitelity	с	-147.48	-31.48	-29.48

晶面的吸附强弱顺序为(111)面>(010)面>(110) 面,不同吸附方式强弱顺序为a>b>c.不同的吸附能 将决定EDTA在晶体表面不同的作用,由于在各晶 面吸附能的差异将导致在各晶面生长作用力的不 同,其中(111)面优先生长.

为进一步分析 EDTA 在不同晶面产生吸附能差 异的原因,对吸附后偏态密度进行分析,结果如图4 所示.由图4可知:

(1)Ca-O键主要归因于Ca的3d轨道和O的2p

轨道上电子的杂化,H—O键主要归因于H的1s轨道 与O的2p轨道上电子的杂化,在(111)面Ca的3d轨道 和O的2p轨道分别在价带-11.37、-8.68、-5.26、 -3.23 eV和导带处1.01、8.02 eV附近出现了重叠,O 的2p轨道和H的1s轨道分别在价带-5.25 eV和导带 3.47 eV附近出现了重叠,O的2p轨道和N的2p轨道 虽无重叠部分但出现二者同方向低能级跃迁的情况. 这表明EDTA中的N和H分别与(111)面的O产生相 互作用,EDTA中的O与(111)面的Ca产生相互作用.





(2)对于 EDTA 在 α -HH (110)面的吸附,Ca的 3d 轨道和O的2p 轨道分别在价带-6.11、-0.90、 4.64 eV 附近出现了重叠,O和H的轨道没有出现重 叠,这表明EDTA与(110)面的吸附主要是O与Ca 产生了相互作用.N的2p 轨道和O的2p 轨道在价带 -13.49、-6.11 eV 处出现重叠,表明在(110)面产生 吸附作用但较(111)面电子轨道作用下的吸附作用 弱.分析EDTA在 α -HH (010)面的吸附,Ca的3d 轨 道和O的2p 轨道分别在-3.69、-0.64 eV 附近出现 了重叠,O的2p 轨道和H的1s 轨道分别在导带处 4.33 eV 附近出现了重叠,N的2p 轨道和半水石膏 (010)表面O的2p轨道在价带-6.11 eV处出现重 叠,这表明EDTA中的N和H分别与(010)面的O产 生相互作用,EDTA中的O与(010)面的Ca产生相 互作用.由上述分析可知,相较于(110)面、(010)面, EDTA与(111)面的轨道重叠峰的面积较大,表明 EDTA与α-HH(111)面的相互作用最强,成键最强; 并且(111)面的PDOS在费米能级明显地向低能级 移动,这表明EDTA在(111)面的吸附最稳定.

2.2 EDTA 掺量对α-HH反应速率的影响

2.2.1 EDTA 掺量对 α-HH 物相的影响

不同掺量 EDTA 制备产物的 XRD 图谱如图 5

强度呈现减弱趋势,垂直与C轴(204)面的衍射峰强

度逐渐增强趋势,表明随着EDTA 掺量的增加,在不

观察到随着EDTA掺量的增加,对该晶面的生长速率 的影响呈上升趋势.由此证实,随着EDTA掺量的增

加,吸附作用也随之增加,最终体现在通过抑制或促

进晶体不同晶面的生长速率或方向来实现晶形调控.

w(EDTA)=0.15%

w(EDTA)=0.10%

w(EDTA)=0.08%

w(EDTA)=0.05%

w(EDTA)=0.02%

w(EDTA)=0.15%

w(EDTA)=0.10%

w(EDTA)=0.08%

w(EDTA)=0.05%

w(EDTA)=0.02%

30.4

30.2

(3)图 5(b)为(204)面的局部放大图,可以清晰的

同晶面吸附作用随之增加(图5(c)、(d)).

所示.由图5可见:

(1) 随着 EDTA 掺量的增加, 产物的物相均以 HH相为主,表明EDTA对产物的物相无影响.由3.1 的 DFT 计算可知, EDTA 是以吸附的形式作用在 α-HH晶体表面,但不能确定是否随着EDTA掺量的 增加,吸附作用也随之增强(图5(a)).

(2)在平行与C轴的(400)面和(200)面,随着 EDTA 掺量的增加,在(400)面和(200)面的衍射峰





2.2.2 不同掺量EDTA对α-HH反应速率的影响

图 6 为不同掺量 EDTA 对 α-HH 反应速率的 影响

由图 6(a)可知,不同掺量 EDTA 制备产物的结 晶水含量随着反应时间的进行,最终均可稳定在 α-HH理论值的 6.2% 附近;再次表明 EDTA 对 α-HH 物相未产生影响,但区别在不同EDTA 掺量产物结 晶水含量到达稳定值时间的差异,与XRD分析结果 一致.在没有转晶剂的作用下,产物结晶水达到理论 值附近所需要的时间为150 min,当EDTA 掺量为 0.02%~0.15%时,产物结晶水含量达到平衡用时分 别为210、240、270、300、330 min,表明随着EDTA掺 量的增加,产物达到结晶水含量的平衡时间逐渐延 长,即EDTA抑制了产物的反应速率.

图 6(b)可知:随着 EDTA 掺量的增加,对产物的 诱导时间和生长时间均有不同程度的影响;当 EDTA 掺量由 0.02% 增加至 0.15% 时,产物诱导时 间由 30 min 延长至 90 min、生长时间由 120 min 延长 至240 min,使得总反应时间较未添加转晶剂时延长 了180 min, 目随着EDTA 掺量的增加呈上升趋势, EDTA 掺量越大,对生长时间的延迟作用越明显.由 此说明随着EDTA掺量的增加,反应产物的反应时 间随之增加.

2.2.3 EDTA 掺量对 α-HH 晶形的影响

EDTA 掺量对 α-HH 晶体形貌的影响如图 7 所 示.由图7可见:







图 7 EDTA 掺量对 α-HH 晶体形貌的影响 Fig. 7 Effect of EDTA dosages on crystal morphology of α-HH

(1)晶体的长度由未加转晶剂时平均83.5 µm降至23.8 µm,宽度由10.1 µm增加至24.2 µm,长径比由8.26降至0.98.由此可知,随着EDTA掺量的增加,晶体的长度逐渐减小,宽度逐渐增大,长径比呈逐渐减小趋势.

(2)当EDTA掺量为0.10%时,晶体的长径比趋 于稳定.当EDTA掺量继续增加至0.15%时,出现宽 度方向长度大于长度方方向的长度,即继续增加 EDTA掺量会出现在横轴方向生长过剩,出现板状 晶形结构,不利于短柱状α-HH的获得.同时,当 EDTA 掺量为 0.10% 与 0.15% 时, 晶体的长径比分 别为 1.06 与 0.98, 长径比变化不明显, 但总的反应时 间延迟 30 min, 增加反应的能耗, 即从经济角度考虑 最优的 EDTA 掺量为 0.10%.

2.3 EDTA对α-HH晶形调控作用机理分析

图 8 为不同 EDTA 掺量制备产物的 FTIR 图谱. 由图 8 可见,6组样品中的主要红外振动峰为α-HH的特征峰,特征峰位主要有3610、3553 cm⁻¹附近的 H— O—H的振动峰,表明无论是否有转晶剂的作用,产物 的红外特征峰均为α-HH;不同 EDTA 掺量红外图谱 的差异在于2917、2850 cm⁻¹附近处—CH₂—基团和 1617 cm⁻¹附近 COO⁻基团特征振动峰的差异^[26-27], 1090 cm⁻¹处附近为—NH₂基团的特征峰^[28];未添加 EDTA时在上述区域未检测到吸收峰,添加EDTA的 产物上述特征峰较明显且随着剂量的增加特征峰的波 数呈现上升趋势,由于—NH₂,COO⁻基团均来自 EDTA,由此可证实EDTA与产物表面产生相互作用, 但不能定性分析作用在产物的那个晶面上.



图 9 为不同 EDTA 掺量制备产物的 XPS 图 谱.由图 9 可知:随着 EDTA 掺量的增加,C元素 结合能发生1.97 eV 的位移,且对应能谱吸收峰呈 增加趋势;O元素的O1s电子结合能发生1.07 eV 的位移,同时可观察到 Ca原子的电子的结合能也 发生偏移,说明α-HH表面 Ca、O元素的化学状态





发生改变,即EDTA 在 α-HH 表面产生化学吸附. 由此推测,EDTA 中的羧酸基团与一NH₂与Ca、O 发生络合作用,产生了环状乙二胺四乙酸钙络 合物^[29-30].

图 10 为DAT 掺量为 0.10% 时制备产物的形貌 和元素分布.由图 10 可见,除了 Ca、S、O元素外,C元 素也较明显.随机选取图 10(a)中3个不同晶体的顶 面和侧面进行点扫描(图 10(b))可知,3个顶面的 C 含量分别为 3.6%、2.7%和 3.1%,3个侧面的 C含量 分别为 2.9%、2.2%和 2.6%,明显顶面的 C、O含量 普遍高于侧面.上述 C、O含量的差异可以证实顶面 的转晶剂吸附量高于侧面,即证实了转晶剂主要选 择性吸附在 α-HH 晶体的顶面,由此解释 EDTA 在 (111)面的作用力较其他晶面大.





图 10 EDAT 掺量为 0.10% 时制备产物的形貌和元素分布 Fig. 10 Microstructure and element distribution of product prepared with 0.10% EDTA dosage

225

3 结论

(1)乙二胺四乙酸(EDTA)以吸附的形式作用
 于半水石膏(α-HH)晶面,在不同晶面吸附能大小为
 (111)面>(010)面>(110)面,最稳定的吸附构型为
 羧酸中C=O键的O与α-HH表层Ca原子的吸附,即
 EDTA可通过吸附作用起到晶形调控作用.

(2)EDTA对产物的物相没有影响,主要影响不同晶面的生长速率.随着EDTA掺量由0%增加至0.15%,反应时间由150min延迟至330min,脱水速率明显降低,长径比先增加后趋向稳定,当EDTA掺量为0.01%以上时可制备出长径比接近1的短柱状α-HH.

(3) EDTA 对 α-HH 晶形调控的作用机理为, EDTA 中 COO⁻或—NH₂与 Ca²⁺产生配位并伴随新 键形成,最终生成环状络合物以吸附形式作用在晶 体表面,并产生不同的吸附能.由于吸附能的差异为 EDTA 在 α-HH不同晶面的晶形调控提供动力基础, 集中体现在产物顶部的吸附量较侧面强,导致沿着 纵向的生长能力被抑制、促进沿着横向生长的能力 加强,最终生长成以六方短柱状形貌为主的钛石膏 基 α-HH.

参考文献:

 [1] 李化全,郭传华,张华军.我国钛石膏现状及其作为 I 类一般 工业固体废物的鉴别、贮存、处置与控制[J].环境工程,2019, 39(增刊):279-284.

LI Huaquan, GUO Chuanhua, ZHANG Huajun. Current status of titanium gypsum in China and its identification, storage, disposal, and control as class I general industrial solid waste[J]. Environmental Engineering, 2019, 39(Suppl): 279-284. (in Chinese)

- [2] HUGHES P N, GLENDINNING S, MANNING D A C, et al. Use of red gypsum in soil mixing engineering applications [J]. Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Geotechnical Engineering, 2011, 164(3):223-234.
- [3] ZHANG J F, YAN Y, HU Z H. Preparation and characterization of foamed concrete with Ti-extracted residues and red gypsum[J]. Construction and Building Materials, 2018, 171:109-119.
- [4] HUGHES P N, GLENDINNING S, MANNING D A C, et al. Production of "green" concrete using red gypsum and waste[J].
 Proceedings of the Institution of Civil Engineers: Engineering Sustainability, 2010, 163(3):137-146.
- [5] LIU Y, LI G Z, DU C W. Research on the effects of calcination temperature on the physical properties of titanium gypsum [J].
 Applied Mechanics and Materials, 2015, 711:189-192.
- [6] 朱建平,张素娟,王祚霖等.陈化对建筑石膏力学性能及微观结

构的影响[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(12):1247-1261.

ZHU Jianping, ZHANG Sujuan, WANG Zuolin, et al. Effect of aging on the mechanical properties and microscopic structure of building gypsum[J]. Journal of Building Materials, 2023,26(12): 1247-1261. (in Chinese)

- [7] 杨建森,杨荣,赵冰,等.复合助剂改性建筑石膏的性能及其水 化研究[J].建筑材料学报,2014,17(2):309-313.
 YANG Jiansen, YANG Rong,ZHAO Bing, et al. Properties of calcined gypsum modified by composite admixture and its hydration[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(2): 309-313. (in Chinese)
- [8] 何廷树, 亢泽千, 陈畅. 甲基硅酸钠对脱硫石膏砌块耐水性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2021, 24(2):247-254.
 HE Tingshu, KANG Zeqian, CHEN Chang. Influence of sodium methyl silicate on waterproof property of desulfurized gypsum block[J]. Journal of Building Materials, 2021, 24(2):247-254. (in Chinese)
- [9] PAN Z Y, LOU Y, YANG G Y, et al. Preparation of calcium sulfate dihydrate and calcium sulfate hemihydrate with controllable crystal morphology by using ethanol additive [J]. Ceramics International, 2013, 39(5):5495-5502.
- [10] MA B G, JIN Z H, SU Y, et al. Utilization of hemihydrate phosphogypsum for the preparation of porous sound absorbing material[J]. Construction and Building Materials, 2020, 234: 117346.
- [11] 杨林,张冰,周杰,等.磷石膏制备α型高强石膏及其转化过程研究[J].建筑材料学报,2014,17(1):147-152.
 YANG Lin, ZHANG Bing, ZHOU Jie, et al. Preparation of α-high strength gypsum from phosphogypsum and study on its transformation process[J]. Journal of Building Materials, 2014, 17(1):147-152. (in Chinese)
- [12] 陈勇,张毅,李东旭.利用脱硫石膏制备α-HH的蒸压制度研究
 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(5):1241-1245.
 CHEN Yong, ZHANG Yi, LI Dongxu. Research on the autoclaving system for preparing α-hemihydrate gypsum from flue gas desulfurization gypsum[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(5):1241-1245. (in Chinese)
- [13] 刘红霞,彭家惠,瞿金东.常压盐溶液法制备α-HH转晶剂的研究[J].新型建筑材料, 2010, 12(5):5-8.
 LIU Hongxia, PENG Jiahui, QU Jindong. Research on the crystallization inducer in the preparation of α-hemihydrate gypsum by ambient pressure salt solution method [J]. New Building Materials, 2010, 12(5):5-8. (in Chinese)
- [14] GUAN Q, TANG H, SUN W, et al. Insight into influence of glycerol on preparing α-CaSO₄·1/2H₂O from flue gas desulfurization gypsum in glycerol-water solutions with succinic acid and NaCl [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2017, 56(35):9831-9838.
- [15] DUAN Z Y, LI J X, LI T G, et al. Influence of crystal modifier on the preparation of α-hemihydrate gypsum from phosphogypsum
 [J]. Construction and Building Materials, 2017, 133:323-329.
- [16] 陈畅,马奋天,王宇斌.定形二元石蜡对脱硫石膏基复合材料 性能的影响[J].建筑材料学报,2022,25(7):708-714.

CHEN Chang, MA Fengtian, WANG Yubin. Effect of shape stabilized binary paraffin on properties of desulfurization gypsum-based composites [J]. Journal of Building Materials, 2022, 25(7):708-714. (in Chinese)

- [17] MA B G, LU W D, SU Y, et al. Synthesis of α-hemihydrate gypsum from cleaner phosphogypsum [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 195:396-405.
- [18] LI X B, ZHANG Q, KE B L, et al. Insight into the effect of maleic acid on the preparation of α-hemihydrate gypsum from phosphogypsum in Na₂SO₄ solution [J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 493;34-40.
- [19] DUAN Z Y, LI J X, LI T G, et al. Influence of crystal modifier on the preparation of α-hemihydrate gypsum from phosphogypsum
 [J]. Construction and Building Materials, 2017, 133:323-329.
- [20] 张跃. 计算材料学基础[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2007.
 ZHANG Yue. Fundamentals of computational materials science
 [M]. Beijing :Beihang University Press, 2007. (in Chinese)
- [21] SEIFERT G, POREZAG D, FRAUENHEIM T. Calculations of molecules, clusters, and solids with a simplified LCAO-DFT-LDA scheme[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1996, 58(2):185-192.
- [22] LENEF A, RAND S C. Electronic structure of the N-V center in diamond: Theory[J]. Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics, 1996, 53(20):13441-13455.
- [23] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18):3865-3868.
- [24] LI X B, GAO W X. Conversion of phosphogypsum into α -hemihydrate in the presence of potassium acid phthalate and

Ca²⁺: Experimental and DFT studies[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652:129906.

- [25] FAN H, SONG X F, LIU T J, et al. Effect of Al³⁺ on crystal morphology and size of calcium sulfate hemihydrate: Experimental and molecular dynamics simulation study[J]. Journal of Crystal Growth, 2018, 495:29-36.
- [26] SHAO D D, ZHAO B, GAO L L, et al. Preparation of whitening dihydrate gypsum and short columnar α-hemihydrate gypsum with FGD gypsum[J]. Crystal Research and Technology, 2017, 52(9): 1700166.
- [27] LU W D, MA B G, SU Y, et al. Preparation of α-hemihydrate gypsum from phosphogypsum in recycling CaCl₂ solution [J]. Construction and Building Materials, 2019, 214:399-412.
- [28] WU H D, LEE S Y, POMA M, et al. A novel resorbable α-calcium sulfate hemihydrate/amorphous calcium phosphate bone substitute for dental implantation surgery [J]. Materials Science and Engineering C, 2012, 32(3):440-446.
- [29] 彭家惠,瞿金东,张建新,等.EDTA吸附特性及其对α半水脱 硫石膏晶形的影响[J].材料研究学报,2011,25(6):566-572. PENG Jiahui, QU Jindong, ZHANG Jianxin, et al. Adsorption characteristics of EDTA and its influence on the crystal morphology of α-hemihydrate desulfurization gypsum[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2011, 25(6): 566-572. (in Chinese)
- [30] 沈金水,卢都友,许仲梓.EDTA 对加压水热法制备α-半水磷 石膏的影响[J].硅酸盐通报,2015,34(10):2816-2821.
 SHEN Jinshui, LU Duyou, XU Zhongzi. The Influence of EDTA on the preparation of α-hemihydrate phosphogypsum by autoclave hydrothermal method [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(10):2816-2821. (in Chinese)