

矿 物 材 料

# 盐介质对磷石膏常压盐溶液法制备 $\alpha$ 半水石膏的影响研究\*

李显波<sup>1,2,3</sup>, 叶军建<sup>2,3,4</sup>, 王贤晨<sup>2,3,4</sup>, 李龙江<sup>2,3,4</sup>, 张覃<sup>2,3,4\*</sup>

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 3. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 4. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

**摘 要:** 磷石膏是湿法磷酸生产过程中用硫酸分解磷矿石排放的固体废弃物, 采用常压盐溶液法制备  $\alpha$  半水石膏是磷石膏资源化的新途径, 其中盐介质的选择是常压盐溶液法的关键。研究了 NaCl、NaNO<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub> 和 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 五种盐介质对磷石膏制备  $\alpha$  半水石膏转化速率、物相组成和形貌的影响。研究表明: 随着 NaCl、NaNO<sub>3</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 浓度的增加, 磷石膏转化为  $\alpha$  半水石膏的速率加快, 结晶诱导时间和晶体生长时间缩短; 反应产物中  $\alpha$  半水石膏的含量在 95% 以上, 显微形貌均为六方长柱状, 但端面形貌不同。在 NaCl 和 NaNO<sub>3</sub> 溶液中,  $\alpha$  半水石膏存在多个锥面且晶面完整, 长径比约为 14 : 1; 在 MgCl<sub>2</sub> 溶液中端面呈空心层状包裹, 长径比为 11 : 1, 粒度均匀, 但晶体缺陷较大。NaCl 与 NaNO<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub> 相比, 具有用量低、磷石膏转化速率快的优点, 可作为常压盐溶液制备  $\alpha$  半水石膏的盐介质; 由于同离子效应的影响, 磷石膏在 CaCl<sub>2</sub> 和 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中未发生转变, 不宜作为盐介质。

**关键词:** 磷石膏; 常压盐溶液法;  $\alpha$  半水石膏; 盐介质

**中图分类号:** TQ177.3<sup>+</sup>75 **文献标识码:** B **文章编号:** 1001-0076(2017)06-0079-08

**DOI:** 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.06.015

## Effect of Salt Medium on Preparation of $\alpha$ -hemihydrate from Phosphogypsum Using Salt Solution Method

LI Xianbo<sup>1,2,3</sup>, YE Junjian<sup>2,3,4</sup>, WANG Xianchen<sup>2,3,4</sup>, LI Longjiang<sup>2,3,4</sup>, ZHANG Qin<sup>2,3,4\*</sup>

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 3. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 4. Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Phosphogypsum (PG) is an industrial solid waste from wet preparation of phosphoric acid using sulfuric acid to decompose phosphate ore. Preparation of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum ( $\alpha$ -HH) using salt solution method is a new utilization way to recycle PG, in which the selection of salt media plays an important role. Therefore, the conversion rate, phase composition and morphology of  $\alpha$ -HH in NaCl, NaNO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution were investigated in this paper. The results show that the conversion rate of  $\alpha$ -HH increases with increasing the concentration of NaCl,

\* 收稿日期: 2017-11-03

基金项目: 贵州省重大专项(黔科合重大专项字[20116023]); 贵州省科学技术基金(黔科合JZ字[2014]2009号)

作者简介: 李显波(1990-), 男, 在读博士研究生, 主要研究方向为材料加工与利用, E-mail: xbli1990@163.com。

通信作者: 张覃(1967-), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用, E-mail: qzhang@gzu.edu.cn。

$\text{NaNO}_3$  and  $\text{MgCl}_2$ , which shortens the crystallization induction time and crystal growth time. The content of  $\alpha$ -HH in product is above 95%, of which the morphology is long hexagonal prism with different end face. In  $\text{NaCl}$  and  $\text{NaNO}_3$  solutions, the  $\alpha$ -HH present complete and polyhedral crystal face with a length-diameter ratio ( $L/D$ ) of 14:1. While in  $\text{MgCl}_2$  solution, the end face is packed hollow pipe with the  $L/D$  of 11:1, which is uniformly distributed with large crystal defect. Compared with  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  has the advantages of low dosage and high conversion rate, which can be used as the salt medium for the preparation of  $\alpha$ -HH. Due to the common-ion effect, PG can convert to  $\alpha$ -HH in  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solutions, which are not suitable as salt media.

**Key words:** phosphogypsum; salt solution method;  $\alpha$ -hemihydrate gypsum; salt medium

磷石膏是湿法磷酸生产过程中,用硫酸分解磷矿石萃取磷酸排放的固体废弃物。据统计,每生产 1 t 磷酸约产生 5.0 t 磷石膏<sup>[1]</sup>;我国每年约排放 7 000 万 t 磷石膏,其利用率只有 20% 左右<sup>[2]</sup>。磷石膏的主要成分为二水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),还含有少量的可溶磷、共晶磷、可溶氟和有机物等有害杂质<sup>[3]</sup>。磷石膏直接排放不仅会占用大量土地,还会对周边环境和地下水造成污染<sup>[4]</sup>,需要合理处理和有效利用。

常压盐溶液法是近年来发展起来的新工艺,其制备原理与原则流程是二水石膏在盐溶液中溶解生成  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$ ,达到过饱和度后形成  $\alpha$  半水石膏晶核,并在转晶剂调控下生成短柱状  $\alpha$  半水石膏产品。该工艺具有常压、合成温度和能耗低、生产效率高优点。采用常压盐溶液法制备  $\alpha$  半水石膏是磷石膏资源化与深加工的新途径。采用常压盐溶液法制备  $\alpha$  半水石膏的研究目前主要集中在脱硫石膏和天然石膏等杂质含量低的石膏方面<sup>[5]</sup>。由于磷石膏中所含杂质种类多,对其使用性能影响大,对采用常压盐溶液法利用磷石膏制备  $\alpha$  半水石膏的研究较少<sup>[6]</sup>。

盐介质的选择是常压盐溶液法制备  $\alpha$  半水石膏的关键,其作用是提高  $\alpha$  半水石膏的相对过饱和度,降低二水石膏向  $\alpha$  半水石膏的转化温度<sup>[7]</sup>。常用的盐介质有  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgSO}_4$  等,也有采用复合盐溶液作介质<sup>[6]</sup>。在添加 4 mol/L  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  和 8.75 mmol/L  $\text{K}_2\text{SO}_4$  的条件下,利用脱硫石膏制备出纯度为 98.23% 的  $\alpha$  半水石膏<sup>[8]</sup>。在 25%  $\text{CaCl}_2$ 、2%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 1%  $\text{KCl}$  的混合盐溶液中,温度为 94  $^\circ\text{C}$ ,合成时间为 5~6 h 的条件下,利用脱硫石膏制备出纯度为 95% 的  $\alpha$  半水石膏<sup>[9]</sup>。适宜的盐介质不仅能加快二水石膏转化为  $\alpha$  半水石膏,还能使其晶体生长完整。本文系统考察

了  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  对磷石膏制备  $\alpha$  半水石膏转化速率、物相组成和微观形貌的影响,为磷石膏常压盐溶液法制备高强石膏提供基础数据。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 磷石膏性质分析

磷石膏试样呈灰白色至灰色,粉末状,有结块,含游离水 9.23%,呈酸性,pH 为 2.71。磷石膏的化学成分如表 1 所示,主要成分为二水硫酸钙,含量约为 91.32%,此外还含有一定量的磷和氟等有害杂质。

表 1 磷石膏化学组成  
Table 1 Chemical component of phosphogypsum

化学组成	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{SO}_3$
含量/%	34.07	0.20	0.13	5.29	40.24
化学组成	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MgO}$	F	结晶水	其他
含量/%	0.75	0.01	0.14	19.11	0.06

磷石膏 XRD 图谱如图 1 所示。二水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )的特征峰位于 11.648 $^\circ$ 、20.758 $^\circ$ 、23.418 $^\circ$ 和 29.148 $^\circ$ ,共晶磷( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )与二水石膏在 11.648 $^\circ$ 和 23.418 $^\circ$ 有重合的特征峰。由图 1 可以看出,磷石膏的主要成分为二水石膏,还含有少量的共晶磷和石英,二水石膏 XRD 半定量计算结果为 90%。

磷石膏的 TG-DSC 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,磷石膏样品在 160  $^\circ\text{C}$  处有一个吸热峰,并伴有随有一个较大的失重,质量减少 6.51%。这是由于二水石膏脱掉 1.5 个结晶水生成半水石膏所致。此外,在 176.5  $^\circ\text{C}$  处有一个吸热峰,这对应半水石膏脱水生成无水石膏。磷石膏在 230  $^\circ\text{C}$  受热失重 19.23%,与所测的结晶水含量 19.11% 相近。

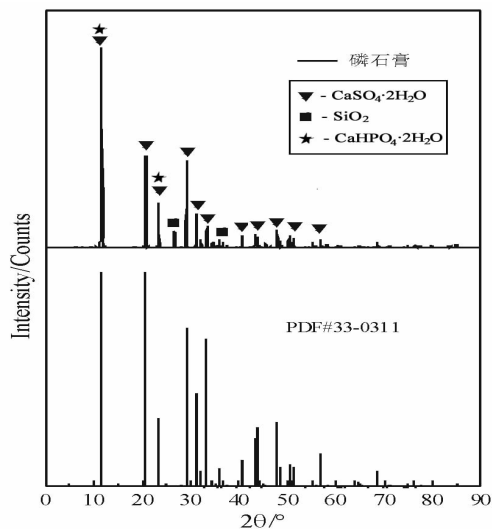


图1 磷石膏 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of phosphogypsum

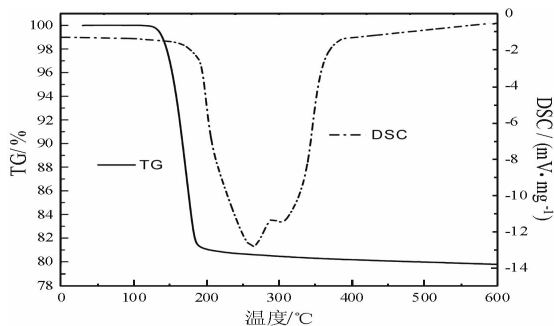


图2 磷石膏 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of phosphogypsum

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 磷石膏制备 $\alpha$ 半水石膏的方法

以原状磷石膏为原料,采用常压盐法制备 $\alpha$ 半水石膏。先配制不同浓度(质量浓度,下同)的盐溶液,将溶液倒入 500 mL 三口烧瓶中并预先加热至 95 °C,按固液质量比为 1 : 4 加入磷石膏进行恒温动态反应,搅拌速度为 200 r/min。每隔一定时间吸取料浆快速抽滤,滤饼经沸水洗涤,无水乙醇固定后,在 40 °C 的鼓风干燥箱内烘至恒重,用于测定结晶水含量、X 射线衍射分析和扫描电镜分析。

### 1.2.2 磷石膏脱水产物结晶水含量的测定

试样经无水乙醇固定后,置于(40 ± 1) °C 烘箱中干燥至恒重。参照 GB/T 17669.2—1999《建筑石膏 结晶水含量测定》测定磷石膏脱水产物结晶水含量。

### 1.2.3 $\alpha$ 半水石膏的表征

用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical) 分析样品

的物相组成,测定条件: Cu 靶,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描范围  $2\theta$  从 5° ~ 90°;采用 Jade 5 软件对 XRD 图谱进行分析,根据 ICDD 晶体粉末衍射数据库(PDF2 2004)进行检索。采用 ZEISS 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的晶体形貌和尺寸,采用 Image-Pro Plus 图像分析软件手工测量至少 100 颗 $\alpha$ 半水石膏晶体的长度和直径,再计算平均长径比。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 NaCl 对 $\alpha$ 半水石膏转化速率、物相组成和形貌的影响

#### 2.1.1 NaCl 溶液浓度对脱水速率的影响

NaCl 是常压盐溶液法制备 $\alpha$ 半水石膏常用的盐介质。NaCl 溶液浓度对磷石膏脱水反应速率的影响如图 3 所示。

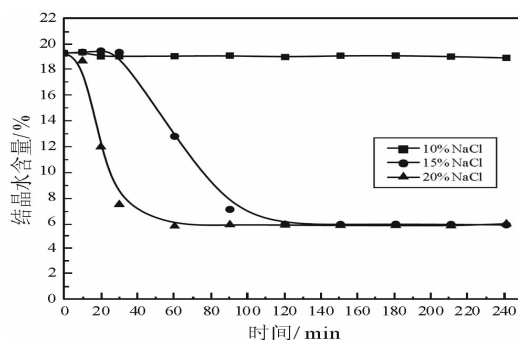


图3 NaCl 溶液浓度对脱水反应的影响

Fig. 3 Effect of NaCl concentration on dehydration reaction

由图 3 可以看出,NaCl 溶液浓度对磷石膏转化为 $\alpha$ 半水石膏的速率影响较大,NaCl 浓度过低时,脱水反应无法进行;随着 NaCl 浓度的增大,脱水反应加快。当 NaCl 浓度为 10%,反应时间达到 240 min,磷石膏未发生转化;当 NaCl 浓度为 15%时,完成脱水反应时间为 120 min;当 NaCl 浓度增加至 20%,转化完成时间缩短至 60 min。

磷石膏在常压盐溶液条件下转化为 $\alpha$ 半水石膏的过程可划分为诱导阶段和晶体生长阶段。NaCl 溶液浓度对 $\alpha$ 半水石膏结晶诱导时间和晶体生长时间的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着 NaCl 浓度的增加,诱导时间和晶体生长时间均缩短。NaCl 浓度对诱导时间的影响比晶体生长时间的影响更显著。当 NaCl 浓度从 15% 增加至 20%,诱导时间缩短 25%,而晶体生长时间只缩短约

60%，总的脱水时间缩短 50%。

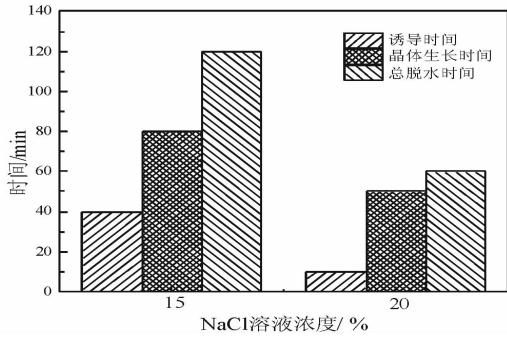


图 4 不同 NaCl 浓度下诱导时间和晶体生长时间  
Fig. 4 Induction period and crystal growth period in different NaCl concentrations

### 2.1.2 NaCl 浓度对产物物相组成的影响

磷石膏在不同 NaCl 浓度下反应 240 min 产物的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,在 NaCl 浓度为 10%, 反应产物仍为二水石膏;当 NaCl 浓度为 10% 和 15% 时,反应产物为 α 半水石膏。

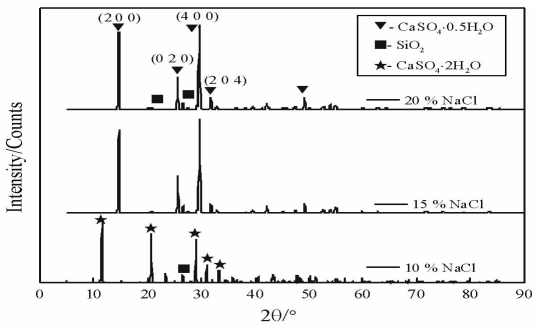


图 5 不同 NaCl 溶液浓度下反应产物 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of reaction products in different NaCl concentrations

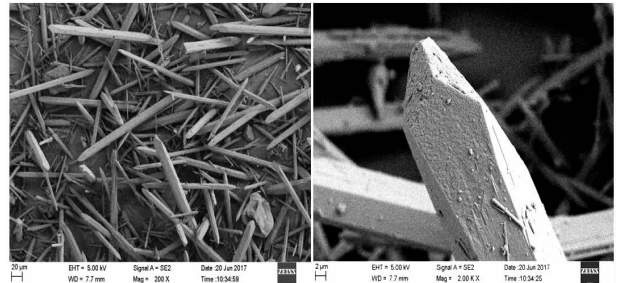
不同 NaCl 浓度下,磷石膏制备 α 半水石膏反应产物结构相的半定量结果列于表 2 中。由表 2 中结果可以看出,当 NaCl 浓度为 10% 时,产物中二水石膏含量约为 91%;当 NaCl 浓度分别为 15% 和 20% 时,反应产物中 α 半水石膏的含量分别约为 96% 和 95%。

表 2 不同 NaCl 浓度下反应产物结构相的半定量检索结果  
Table 2 Semi quantitative results of the phases of reaction products in different NaCl concentrations

NaCl 浓度 / %	结构相	代码	半定量 / %
10	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	00 - 033 - 0311	91
	SiO <sub>2</sub>	01 - 079 - 1910	9
15	CaSO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	96 - 901 - 2210	96
	SiO <sub>2</sub>	01 - 079 - 1910	4
20	CaSO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	96 - 901 - 2210	95
	SiO <sub>2</sub>	01 - 079 - 1910	5

### 2.1.3 反应产物形貌分析

在 NaCl 浓度为 15%、反应 240 min 产物的微观形貌如图 6 所示。由图 6 可以看出,在未添加晶形控制剂的条件下,反应产物 α 半水石膏的生长习性呈六方长柱状,颗粒的长度范围为 35 ~ 230 μm,直径范围为 2.2 ~ 15 μm,长径比平均为 14 : 1。α 半水石膏表面光滑,缺陷较少;端面清晰可见,呈现出多个锥面。



(NaCl 溶液浓度:15%;反应时间:240 min)

图 6 反应产物 α 半水石膏 SEM 图

(NaCl concentration: 15%; reaction time: 240 min)

Fig. 6 SEM images of α - hemihydrate gypsum

## 2.2 NaNO<sub>3</sub> 对 α 半水石膏转化速率、物相组成和形貌的影响

### 2.2.1 NaNO<sub>3</sub> 溶液浓度对脱水速率的影响

NaNO<sub>3</sub> 溶液浓度对磷石膏脱水反应速率的影响如图 7 所示。

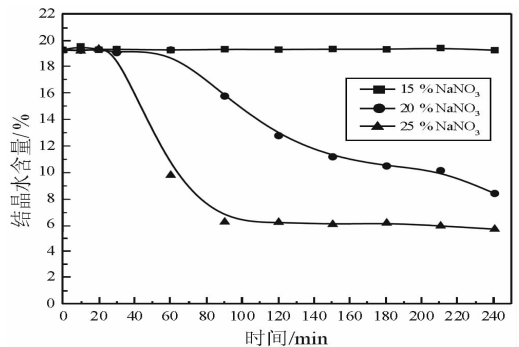


图 7 NaNO<sub>3</sub> 溶液浓度对脱水反应的影响

Fig. 7 Effect of NaNO<sub>3</sub> concentration on dehydration reaction

由图 7 可以看出,当 NaNO<sub>3</sub> 浓度为 15%, 反应时间达到 240 min 时磷石膏未发生转变;当 NaNO<sub>3</sub> 浓度为 20%, 反应时间为 240 min 时磷石膏的转化率为 90.4%;当 NaNO<sub>3</sub> 浓度增加至 25%, 磷石膏完全转化为 α 半水石膏,且反应时间缩短至 90 min。

在相同的盐浓度下,  $\text{NaNO}_3$  的转化效果低于  $\text{NaCl}$ 。

$\text{NaNO}_3$  溶液浓度对磷石膏制备  $\alpha$  半水石膏结晶诱导时间和晶体生长时间的影响如图 8 所示。

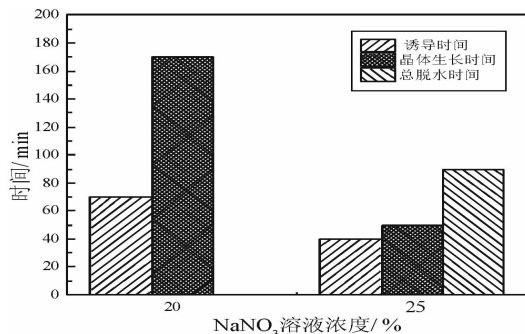


图 8 不同  $\text{NaNO}_3$  浓度下诱导时间和晶体生长时间

Fig. 8 Induction period and crystal growth period in different  $\text{NaNO}_3$  concentrations

由图 8 可以看出,随着  $\text{NaNO}_3$  浓度的增加,诱导时间和晶体生长时间均缩短。 $\text{NaNO}_3$  浓度对晶体生长时间的影响比诱导时间显著。当  $\text{NaNO}_3$  浓度从 20% 增加至 25%,诱导时间从 70 min 缩短至 40 min。在  $\text{NaNO}_3$  浓度为 20% 时,晶体生长时间超过 170 min;当  $\text{NaNO}_3$  浓度为 25% 时,晶体生长缩短为 50 min。

### 2.2.2 $\text{NaNO}_3$ 浓度对产物物相组成的影响

磷石膏在不同  $\text{NaNO}_3$  溶液浓度下反应 240 min 产物的 XRD 图谱如图 9 所示。

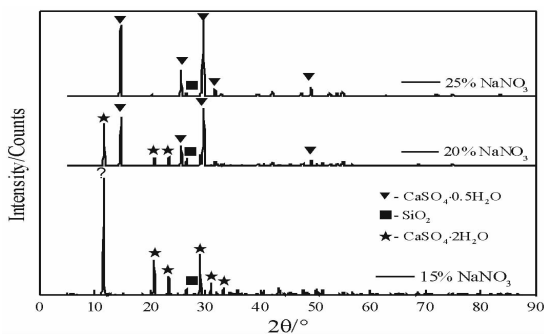


图 9 不同  $\text{NaNO}_3$  溶液浓度下反应产物 XRD 图谱

Fig. 9 XRD patterns of reaction products in different  $\text{NaNO}_3$  concentrations

由图 9 可以看出,在  $\text{NaNO}_3$  溶液浓度为 15% 时,反应产物仍为二水石膏,当  $\text{NaNO}_3$  溶液浓度增加至 20% 时,部分磷石膏转化为  $\alpha$  半水石膏,产物为  $\alpha$  半水石膏与二水石膏的混合物;当  $\text{NaNO}_3$  溶液浓度为 25% 时,反应产物全部转化为  $\alpha$  半水石膏。

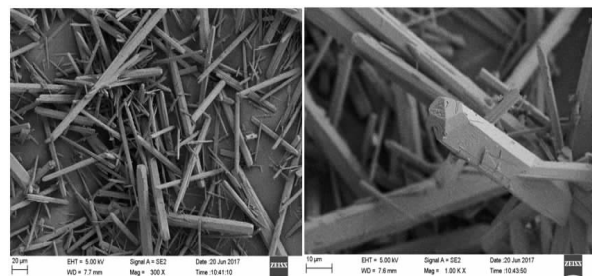
不同  $\text{NaNO}_3$  浓度下,磷石膏制备  $\alpha$  半水石膏反应产物结构相的半定量结果列于表 3 中。由表 3 可以看出,当  $\text{NaNO}_3$  浓度为 15%,二水石膏含量约为 92%;当  $\text{NaNO}_3$  浓度为 20% 时,反应产物中二水石膏和  $\alpha$  半水石膏的含量分别约占 76% 和 19%;当  $\text{NaNO}_3$  浓度为 25% 时, $\alpha$  半水石膏的纯度约为 98%。

表 3 不同  $\text{NaNO}_3$  浓度下反应产物结构相的半定量检索结果

Table 3 Semi quantitative results of the phases of reaction products in different $\text{NaNO}_3$ concentrations			
$\text{NaNO}_3$ 浓度 / %	结构相	代码	半定量 / %
15	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-033-0311	92
	$\text{SiO}_2$	01-079-1910	8
20	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	96-901-2210	76
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	00-033-0311	19
25	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	96-901-2210	98
	$\text{SiO}_2$	01-079-1910	2

### 2.2.3 反应产物形貌分析

在  $\text{NaNO}_3$  溶液浓度为 25%、反应 240 min 产物的微观形貌如图 10 所示。



( $\text{NaNO}_3$  溶液浓度:25%;反应时间:240 min)

图 10 反应产物  $\alpha$  半水石膏 SEM 图

( $\text{NaNO}_3$  concentration: 25%; reaction time: 240 min)

Fig. 10 SEM images of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum

由图 10 可以看出,在未添加晶形控制剂的条件下,反应产物  $\alpha$  半水石膏的形貌与 15%  $\text{NaCl}$  溶液中  $\alpha$  半水石膏的形貌与粒度组成相似,晶体呈六方长柱状,长度范围为 23 ~ 207  $\mu\text{m}$ ,直径范围为 1.6 ~ 17  $\mu\text{m}$ ,平均长径比为 14.4 : 1。 $\alpha$  半水石膏晶体表面光滑,部分  $\alpha$  半水石膏穿插生长,端面清晰可见,呈现出多个锥面。

## 2.3 $\text{MgCl}_2$ 对 $\alpha$ 半水石膏转化速率、物相组成和形貌的影响

### 2.3.1 $\text{MgCl}_2$ 溶液浓度对脱水速率的影响

$\text{MgCl}_2$  溶液浓度对磷石膏转化为  $\alpha$  半水石膏脱

水速率的影响如图 11 所示。

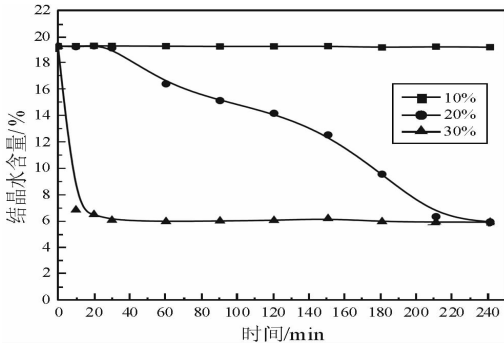


图 11 MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度对脱水反应的影响

Fig. 11 Effect of MgCl<sub>2</sub> concentration on dehydration reaction

由图 11 可以看出,磷石膏脱水反应速率受 MgCl<sub>2</sub> 浓度的影响较大,当 MgCl<sub>2</sub> 浓度为 10%,反应时间达到 240 min,磷石膏仍未发生转变;当 MgCl<sub>2</sub> 浓度为 20%时,反应产物的结晶水含量随反应时间呈直线下降,在反应时间为 210 min 时,磷石膏基本上转化为 α 半水石膏;当 MgCl<sub>2</sub> 浓度增加至 30%时,反应速率急剧增加,在反应时间为 30 min 时,磷石膏已全部转化为 α 半水石膏。

MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度对磷石膏制备 α 半水石膏结晶诱导时间和晶体生长时间的影响如图 12 所示。

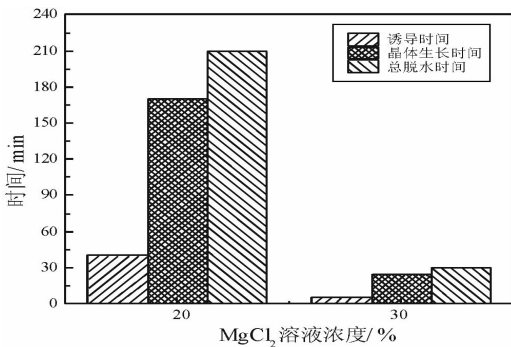


图 12 不同 MgCl<sub>2</sub> 浓度下诱导时间和晶体生长时间

Fig. 12 Induction period and crystal growth period in different MgCl<sub>2</sub> concentrations

由图 12 可以看出,随着 MgCl<sub>2</sub> 浓度的增加,诱导时间和晶体生长时间明显缩短。当 MgCl<sub>2</sub> 浓度从 20% 增加至 30%,诱导时间缩短 12%,晶体生长时间缩短约 15%,总的脱水时间缩短 14%。

### 2.3.2 MgCl<sub>2</sub> 浓度对产物物相组成的影响

磷石膏在不同 MgCl<sub>2</sub> 浓度下反应 240 min 产物的 XRD 图谱如图 13 所示。

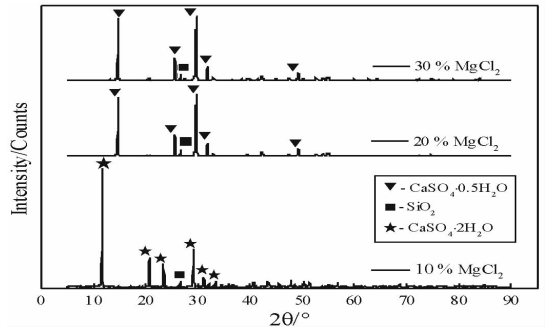


图 13 不同 MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度下反应产物 XRD 图谱

Fig. 13 XRD patterns of reaction products in different MgCl<sub>2</sub> concentrations

由图 13 可以看出,在 MgCl<sub>2</sub> 浓度为 10%,反应产物为二水石膏;当 MgCl<sub>2</sub> 浓度为 20% 和 30% 时,磷石膏全部转化为 α 半水石膏。

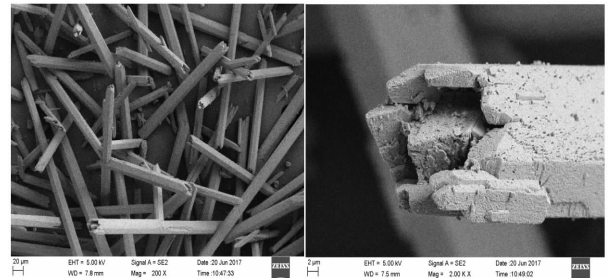
不同 MgCl<sub>2</sub> 浓度下,磷石膏制备 α 半水石膏反应产物结构相的半定量结果列于表 4 中。由表 4 可以看出,当 MgCl<sub>2</sub> 浓度为 10%,二水石膏含量约为 95%;当 MgCl<sub>2</sub> 浓度分别为 20% 和 30% 时,反应产物中 α 半水石膏的含量分别约为 97% 和 96%。

表 4 不同 MgCl<sub>2</sub> 浓度下反应产物结构相的半定量检索结果  
Table 4 Semi quantitative results of the phases of reaction products in different MgCl<sub>2</sub> concentrations

MgCl <sub>2</sub> 浓度/%	结构相	代码	半定量/%
10	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	00 - 033 - 0311	95
	SiO <sub>2</sub>	01 - 079 - 1910	5
20	CaSO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	96 - 901 - 2210	97
	SiO <sub>2</sub>	01 - 079 - 1910	3
30	CaSO <sub>4</sub> · 0.5H <sub>2</sub> O	96 - 901 - 2210	96
	SiO <sub>2</sub>	01 - 079 - 1910	4

### 2.3.3 反应产物形貌分析

在 MgCl<sub>2</sub> 浓度为 20%、反应 240 min 产物的微观形貌如图 14 所示。



(MgCl<sub>2</sub> 溶液浓度:20%;反应时间:240 min)

图 14 反应产物 α 半水石膏 SEM 图

(MgCl<sub>2</sub> concentration: 20%; reaction time: 240 min)

Fig. 14 SEM images of α - hemihydrate gypsum

由图 14 可以看出,在未添加晶形控制剂的条件下,反应产物 $\alpha$ 半水石膏的形貌呈六方长柱状,颗粒的长度范围为 $61 \sim 415 \mu\text{m}$ ,直径范围为 $10 \sim 33 \mu\text{m}$ ,平均长径比为 $11:1$ 。 $\alpha$ 半水石膏晶体表面存在细小孔洞,端面呈空心层状包裹,晶体缺陷较大;相对于 $\text{NaCl}$ 和 $\text{NaNO}_3$ 溶液, $\text{MgCl}_2$ 溶液中制备的 $\alpha$ 半水石膏粒度更均匀,颗粒的长度和直径显著增大,长径比降低。

## 2.4 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 对磷石膏制备 $\alpha$ 半水石膏的影响

分别以 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 作盐介质,考察其浓度对磷石膏转化为 $\alpha$ 半水石膏的影响,结果分别如图 15 和图 16 所示。

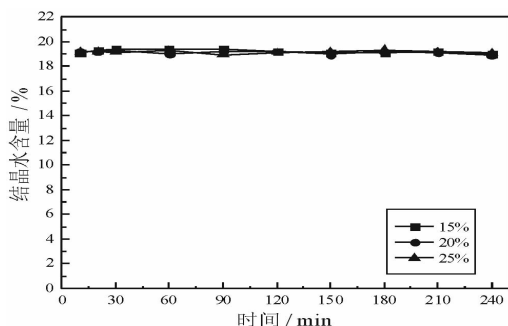


图 15  $\text{CaCl}_2$  溶液浓度对脱水反应的影响

Fig. 15 Effect of  $\text{CaCl}_2$  concentration on dehydration reaction

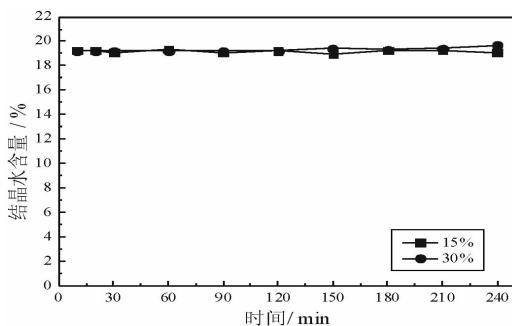


图 16  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液浓度对脱水反应的影响

Fig. 16 Effect of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  concentration on dehydration reaction

由图 15 和图 16 可以看出,当 $\text{CaCl}_2$ 浓度从 15% 增加至 25%, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 浓度从 15% 增加至 30%,随着反应时间的延长,磷石膏未发生转变,结晶水含量保持在 19% 左右。原因是由于同离子效应的影响,磷石膏在 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中的溶解度相对较低,没有形成过饱和溶液,进而导致无法形成 $\alpha$ 半水石膏晶核。由此可见, $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 不宜作为磷石膏常压盐溶液制备 $\alpha$ 半水石

膏的介质。

## 3 结论

(1)一定浓度的 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 和 $\text{MgCl}_2$ 溶液均能使磷石膏转化为 $\alpha$ 半水石膏。随着盐溶液浓度的增加,磷石膏转化为 $\alpha$ 半水石膏的速率加快,结晶诱导时间和晶体生长时间缩短;反应产物中 $\alpha$ 半水石膏的含量在 95% 以上。

(2)在不同盐介质中,反应产物 $\alpha$ 半水石膏晶体均呈六方长柱状,但端面形貌不相同。在 $\text{NaCl}$ 和 $\text{NaNO}_3$ 溶液中, $\alpha$ 半水石膏存在多个锥面且晶面完整,长径比约为 $14:1$ ;在 $\text{MgCl}_2$ 溶液中端面呈空心层状包裹,长径比为 $11:1$ ,粒度均匀,但晶体缺陷较大。

(3)在 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中,磷石膏未发生相变,故 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 不宜作为磷石膏常压盐溶液制备 $\alpha$ 半水石膏的盐介质。

## 参考文献:

- [1] Tayibi H, Choura M, López F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2377 - 2386.
- [2] 侯婷婷,郑传阳,江晓敏. 固体废弃物磷石膏的净化处理及石膏晶须的研究[J]. 安徽化工, 2015, 41(5): 46 - 49.
- [3] Shen Y, Qian J, Chai J, et al. Calcium sulphoaluminate cements made with phosphogypsum: production issues and material properties [J]. Cement and Concrete Composites, 2014, 48(4): 67 - 74.
- [4] 桂明生,王鹏飞,董俊. 脱色磷石膏制备硫酸钙晶须的研究[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2014, 31(3): 59 - 61.
- [5] Guan B, Yang L, Wu Z, et al. Preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in K, Mg-containing concentrated  $\text{CaCl}_2$  solution under mild conditions [J]. Fuel, 2009, 88(7): 1286 - 1293.
- [6] 茹晓红. 磷石膏基胶凝材料的制备理论及应用技术研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
- [7] 刘红霞. 常压盐溶液法 $\alpha$ -半水脱硫石膏的制备及晶形调控研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [8] Jiang G, Wang H, Chen Q, et al. Preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in chloride-free  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution under mild conditions [J]. Fuel, 2016, 174: 235 - 241.
- [9] Guan B, Kong B, Fu H, et al. Pilot scale preparation of

alpha - calcium sulfate hemihydrate from FGD gypsum in [J]. Fuel, 2012, 98: 48 - 54.  
Ca - K - Mg aqueous solution under atmospheric pressure

引用格式:李显波,叶军建,王贤晨,等.盐介质对磷石膏常压盐溶液法制备 $\alpha$ 半水石膏的影响研究[J].矿产保护与利用, 2017(6):79-86.

LI Xianbo, YE Junjian, WANG Xianchen, et al. Effect of salt medium on preparation of  $\alpha$  - hemihydrate from phosphogypsum using salt solution method[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6):79-86.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E - mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)

## 中国国电集团公司与神华集团有限责任公司合并为国家能源投资集团有限责任公司

11月28日,由中国国电集团公司与神华集团有限责任公司合并重组成的新公司——国家能源投资集团有限责任公司在北京正式成立。重组后公司的资产规模超过1.8万亿元,是世界最大的煤炭生产、火力发电生产、可再生能源发电生产和最大煤制油、煤化工公司。

作为世界最大的煤炭生产公司,国家能源集团拥有生产煤矿83个(露天煤矿16个),核定产能4.29亿t。煤炭供应全国及日、韩等多个国家和地区。不仅是世界上最大的煤炭供应商,在技术、工效、安全管理等方面也引领行业先进水平。拥有世界最先进、规模最大的神东矿区千万吨矿井群,具备2亿t清洁环保煤年生产能力,各项指标均达到世界先进水平。在地下水、生态修复、数字矿山建设方面为国家煤炭行业进步做出了突出贡献。神东现代化矿区建设与生产技术获国家科技进步一等奖;独家牵头的面向2030“煤炭清洁高效利用”国家重大科技专项,在支撑企业自身发展的同时,服务国家重大战略需求。

作为世界最大的火力发电生产公司,国家能源集团拥有火电装机1.67亿kW,电站遍布全国31个省市,澳大利亚、南非、印度尼西亚等国家。超低排放机组、大容量高参数机组、新能源装机,以及以节能环保及装备制造为主的高科技产业等在行业内处于领先地位。拥有世界上能效指标最高、环保指标最优的火电机组——泰州公司世界首台百万千瓦超超临界二次再热燃煤发电机组。以大渡河公司为首,率先开展智慧企业建设,引发我国能源企业数字化、网络化、智能化管理变革。

作为世界最大的可再生能源发电生产公司,国家能源集团拥有风电装机达3300万kW,年发电量570亿度,赢利能力、管理水平、国际化规模国内领先。拥有中国发电企业在海外第一个风电项目,也是非洲大陆上唯一一家集风电投资、建设、运营为一体的中国国有能源集团。下属龙源电力已经形成了涵盖风能、太阳能、生物质能、潮汐能、地热能在内的门类齐全的新能源发电产业体系,形成战略领先、管理领先、技术领先的核心竞争优势。

作为世界最大煤制油、煤化工公司,国家能源集团投入煤制油化工生产运营项目共28个,运营和在建煤制油产能526万t,煤制烯烃产能288万t,拥有多项关键自主知识产权工艺技术。规模和技术水平在世界处于领先地位。煤制油品以其优异性能,应用到国防、航天等领域,是宝贵的国家战略资源。2016年12月28日,习近平总书记对神宁400万t/a煤炭间接液化示范项目投产作出重要指示,指出这是“能源安全高效清洁低碳发展方式的有益探索,是实施创新驱动发展战略的重要成果”。

国家能源集团还拥有2155km的铁路,年吞吐量3亿t的港口,以及80艘自有船舶的船队。在重载铁路建设运营方面,也处于行业领先水平。