

# 微波辐射强化磷石膏水热合成 $\alpha$ 型半水石膏及作用机制

梁青霞<sup>1</sup>, 陈禹彤<sup>1</sup>, 郑捷睿<sup>1</sup>, 杜伟凡<sup>1</sup>, 苏禹丹<sup>1</sup>, 周冰洁<sup>1</sup>, 李显波<sup>1,2,3</sup>

(1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 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;

3. 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]** 采用传统的电加热水热法制备 $\alpha$ 型半水石膏的时间较长,且添加转晶剂会进一步延长反应时间,降低生产效率。本文提出采用微波辐射加热快速合成 $\alpha$ 型半水石膏,并阐明微波辐射强化水热合成的作用机制。结果表明,当 $\text{CaCl}_2$ 浓度为 $2.70\text{ mol/L}$ 时,采用微波加热能在 $60\text{ min}$ 内将磷石膏转化为 $\alpha$ 型半水石膏,而采用电加热需要 $180\text{ min}$ 。在 $\text{CaCl}_2$ 浓度为 $2.47\text{ mol/L}$ 的条件下,采用失水苹果酸能有效地调控 $\alpha$ 型半水石膏的晶体形貌,获得短柱状 $\alpha$ 型半水石膏,但添加过多失水苹果酸会抑制磷石膏向 $\alpha$ 型半水石膏的转化,延长反应时间。与其他加热方法相比,微波辐射加热在缩短反应时间方面具有明显优势,还可以在一定程度上降低反应介质的浓度。原因是 $\text{CaCl}_2$ 溶液和磷石膏均具有较大的介电常数,对微波表现出良好的吸收性能。此外, $\text{CaCl}_2$ 浓度越大,溶液的介电常数、介电损耗和电导率越大,吸波性能越好,可以快速加热反应料浆,促进磷石膏向 $\alpha$ 型半水石膏的转化。因此,微波辐射是一种高效、节能合成 $\alpha$ 型半水石膏的加热方式。

**[关键词]** 微波辐射; 磷石膏; 快速合成;  $\alpha$ 型半水石膏; 强化机制

**[中图分类号]** TQ177.3<sup>+</sup>75

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 2097-2423(2025)01-0001-08

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.01.001

## 0 引言

磷石膏是湿法磷酸工艺产生的一种大宗固体废

弃物,主要化学组分为二水硫酸钙( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),同时磷石膏含有一定量的磷、氟等杂质。据统计,全球磷石膏堆存量已经达到 $60\text{ 亿 t}^{[1]}$ ,并且以 $3\text{ 亿 t/a}$ 的速度增长。根据中国磷复肥工业协会统计,我国作为磷肥的主要生产国,目前磷石膏堆存量已达到 $8\text{ 亿 t}^{[2]}$ 。磷石膏的综合利用主要集中在建材、化工、农业及充填等领域<sup>[3-4]</sup>。 $\alpha$ 型半水石膏( $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )是一种优质的气硬性胶凝材料,具有晶形完整、力学强度高、热稳定性强、生物兼容性好及绿色环保等优点<sup>[5]</sup>,被广泛应用于高精制造、高端陶瓷、装饰装修、医学等领域。因此,制备 $\alpha$ 型半水石膏是高值化消纳磷石膏的有效途径。

目前,合成 $\alpha$ 型半水石膏的工艺主要包括加压水蒸气法、加压水热法以及常压盐溶液法<sup>[6]</sup>。其中,加压水蒸气法和加压水热法受到设备高压、能耗高、样品受热不均、产品质量不稳定的限制<sup>[7]</sup>;常压盐溶液法因具有合成温度和能耗低、易于操作控制等优点,具有良好的工业应用前景<sup>[8-9]</sup>。然而,由于

**[收稿日期]** 2024-09-04

**[基金项目]** 大学生“SRT计划”项目(贵大SRT(2022)325号);贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2022]一般070);国家自然科学基金(52204266)。

**[作者简介]** 梁青霞(2001—),本科,研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

**[通信作者]** 李显波,博士,副教授,主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

**[引用格式]** 梁青霞,陈禹彤,郑捷睿,等.微波辐射强化磷石膏水热合成 $\alpha$ 型半水石膏及作用机制[J].绿色矿冶,2025,41(1):1-8.

LIANG Qingxia, CHEN Yutong, ZHENG Jierui, et al. Microwave radiation enhanced hydrothermal synthesis of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from phosphogypsum and its mechanism of action [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(1): 1-8.

常压盐溶液法使用传统的电加热,  $\alpha$  型半水石膏的制备时间较长; 此外, 在添加转晶剂调控  $\alpha$  型半水石膏晶体形貌时, 会进一步延长反应时间, 降低生产效率。前期研究表明, 在不添加转晶剂的条件下, 采用电加热, 磷石膏转化为  $\alpha$  型半水石膏的时间为 90 min, 但在添加 24.48 mmol/L 的邻苯二甲酸氢钾条件下, 反应时间延迟至 420 min<sup>[10]</sup>; 采用油浴加热, 在含有琥珀酸和 NaCl 的甘油-水溶液中, 脱硫石膏完全转化为  $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>·0.5H<sub>2</sub>O 需要 30 h<sup>[11]</sup>; 在 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中, 采用油浴加热, 脱硫石膏相变为  $\alpha$  型半水石膏需 11.3 h<sup>[12]</sup>; 随着柠檬酸钠剂量从 0% 增加到 0.045%, 通过电加热,  $\alpha$  型半水石膏的反应时间从 120 min 延长到 390 min<sup>[13]</sup>。制备时间长会导致生产效率低, 给工业化应用带来困难。因此, 迫切需要开发一种高效的制备方法来解决这个问题。

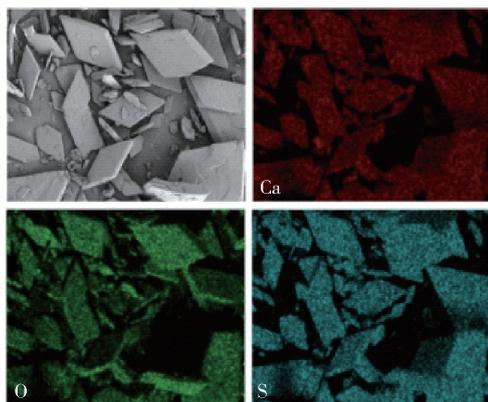
微波是一种高频电磁波, 处于微波场内的材料会因为极性物质的存在而发生高频振动和摩擦, 产生大量热能, 因而微波是一种高效节能的加热技术。为了缩短  $\alpha$  型半水石膏的制备时间, 本文提出采用微波辐射加热在 CaCl<sub>2</sub> 溶液中快速合成  $\alpha$  型半水石

膏的方法, 研究 CaCl<sub>2</sub> 浓度对磷石膏转化速率的影响, 采用失水苹果酸(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) 调控  $\alpha$  型半水石膏的晶形, 并与传统的电加热效率进行比较, 通过测量溶液的介电常数、介电损耗和电导率, 阐明微波辐射强化合成  $\alpha$  型半水石膏的机理。

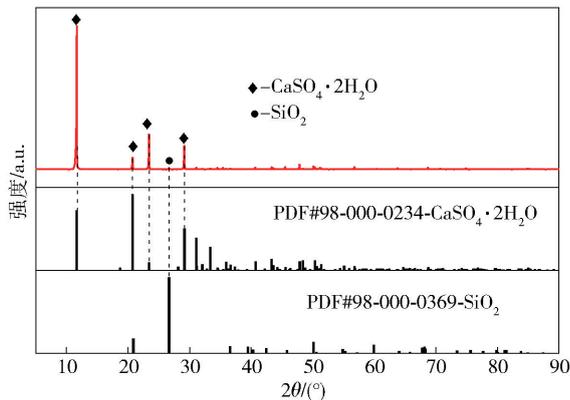
## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验材料

磷石膏样品取自二水湿法磷酸厂, 外观呈灰白色, 单个晶体为菱形薄板状, 晶面比较光滑(图 1(a)), 平均粒径为 103.9  $\mu$ m。为了确定磷石膏的物相组成, 对样品进行 XRD 分析, 结果如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可知, 磷石膏的衍射峰与 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的标准衍射图谱(PDF#98-000-0234) 吻合, 表明磷石膏的主要物相为二水石膏, 并含有少量的石英, 未观察到其他杂峰。采用 X 射线荧光光谱(XRF) 对样品的化学成分进行分析, 结果表明 CaO 和 SO<sub>3</sub> 含量分别为 32.26% 和 38.95%, SiO<sub>2</sub> 含量为 7.80%; 此外, 磷石膏样品还含有 0.84% 的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 0.73% 的 F 等杂质。根据结晶水的含量, 计算出磷石膏中 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 的含量为 91.70%。



(a) 扫描电镜图



(b) X射线衍射图谱

图 1 磷石膏样品扫描电镜图和 X 射线衍射图谱

### 1.2 试验方法

试验在 MCR-3 型微波化学反应器中进行。称取 100 g 磷石膏样品, 使用去离子水配制不同浓度的 CaCl<sub>2</sub> 溶液和失水苹果酸溶液, 将磷石膏和溶液按固液比为 1:4 加入 500 mL 三口烧瓶中; 随后将三口烧瓶放置于微波化学反应器中进行加热, 将搅拌速度设置为 500 r/min。微波化学反应器的输出功率为 640 W, 调节加热温度为 95  $^{\circ}$ C, 微波化学反应器的电子温度探头会将溶液温度的偏差值控制在  $\pm 0.5$   $^{\circ}$ C。当溶液被加热到 95  $^{\circ}$ C 后, 微波化学反应器的输出功率会维持在 8~16 W 的范围内, 从而达到

节能的目的。

每隔 30 min 使用硅胶软管迅速在料浆中层的位置吸取约 15 mL 料浆于 G4 玻璃坩埚中过滤, 并立即使用沸水冲洗滤饼去除残余盐介质, 再用无水乙醇冲洗防止水化; 将滤饼置于 45  $^{\circ}$ C 的鼓风烘箱中烘干密封保存, 用于结晶水含量、物相组成、微观形貌等分析测试。

### 1.3 产品表征方法

#### 1.3.1 扫描电镜测试

采用 GeminiSEM 360 型扫描电子显微镜, 在放大倍数为 500~2 000 的范围下观察反应产物的晶

体形貌,对比不同转晶剂浓度下反应产物晶体形貌的变化。将样品均匀地铺撒在导电胶上,为了提高样品的导电性,采用喷金法进行处理,加速电压设定为5 kV,并置于真空环境下进行观测。

### 1.3.2 X射线衍射分析

采用Ultima IV型X射线衍射仪分析反应产物的物相组成。使用Al靶为电子发射源,扫描范围( $2\theta$ )为 $5^\circ \sim 90^\circ$ ,采用连续扫描模式,扫描速度设置为 $5^\circ/\text{min}$ ,电压和电流分别为12 kV和10 mA。检测结果使用Jade 6软件进行分析,使用软件数据库中的标准卡片进行物相检索,从而获得样品的物相组成。

### 1.3.3 X射线光电子能谱

使用Thermo Scientific K-Alpha型X射线光电子能谱测试添加失水苹果酸前后制备的 $\alpha$ 型半水石膏样品。使用单体Al K $\alpha$ 作为溅射源,光子能量为1486.6 eV。工作电压和灯丝电流分别为12 kV和6 mA,光斑尺寸为400  $\mu\text{m}$ ,分析室的真空度小于 $2 \times 10^{-7}$  Pa。

### 1.3.4 Zeta电位测试

使用Delsa™ Nano C型Zeta电位仪测量不同失水苹果酸浓度下产物的Zeta电位值。取0.04 g  $\alpha$ 型半水石膏粉末加入40 mL以 $1 \times 10^{-3}$  mol/L的 $\text{KNO}_3$ 为背景的电解质溶液中。为了使样品均匀地分散在溶液中,使用磁力搅拌器将溶液搅拌2 min

后,取中上层清液用于Zeta电位的测量。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 $\text{CaCl}_2$ 浓度和加热方式对磷石膏转化速率的影响

考察了不同 $\text{CaCl}_2$ 浓度下微波辐射加热和电加热对磷石膏转化速率的影响,结果如图2所示。由图2可以看出,提高 $\text{CaCl}_2$ 浓度,可以促进磷石膏向 $\alpha$ 型半水石膏转化,缩短反应时间。采用微波加热,当 $\text{CaCl}_2$ 浓度为2.25 mol/L时,磷石膏在120 min内转化为 $\alpha$ 型半水石膏,而采用电加热则不能使磷石膏发生转化,结晶水含量基本保持不变。当 $\text{CaCl}_2$ 浓度增加到2.70 mol/L时,采用微波辐射加热能使反应时间缩短为60 min,而采用电加热则需要180 min才能将磷石膏完全转化为 $\alpha$ 型半水石膏;当 $\text{CaCl}_2$ 浓度增加到3.15 mol/L时,采用电加热才能将反应时间缩短为60 min。因此,相较于传统电加热,采用微波辐射加热能促进磷石膏转化为 $\alpha$ 型半水石膏,降低 $\text{CaCl}_2$ 的浓度,并缩短反应时间。这是因为传统的电加热方式主要通过热传导,使热量从外部向内部传递,在传热过程中会造成明显的热损失,导致反应介质加热缓慢,反应时间延长;而微波加热则是通过高频电磁场,使物料内部的极性分子快速振动,产生热量,从而实现快速均匀加热。

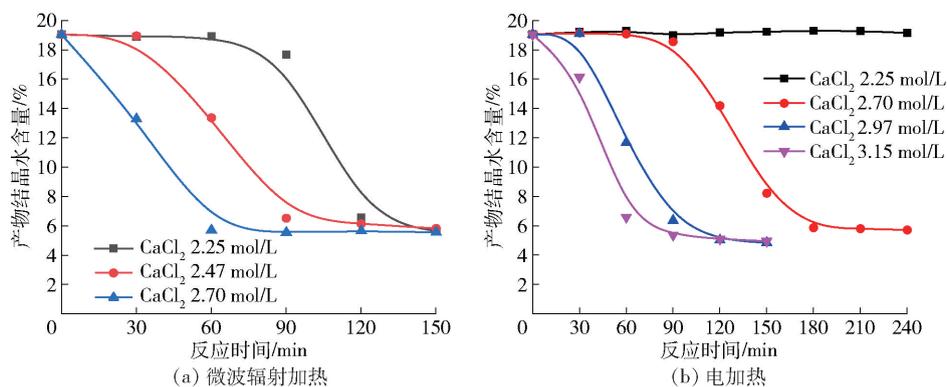


图2 不同 $\text{CaCl}_2$ 浓度下不同加热方式对磷石膏转化速率的影响

### 2.2 微波辐射与其他加热方式的对比

为了进一步证明微波辐射在合成 $\alpha$ 型半水石膏中的高效率,将微波辐射加热制备 $\alpha$ 型半水石膏的条件与文献中报道的其他加热方式进行比较,相关数据列于表1中。由表1可知,与其他加热方法相比,微波辐射加热在缩短反应时间方面具有明显优势,可以实现快速制备 $\alpha$ 型半水石膏。此外,微波辐射加热还可以在在一定程度上降低反应介质的浓

度和反应温度。因此,微波辐射是一种高效、节能合成 $\alpha$ 型半水石膏的方法。

### 2.3 失水苹果酸浓度对磷石膏转化速率的影响

在 $\text{CaCl}_2$ 浓度为2.47 mol/L的条件下,采用微波辐射加热,考察了转晶剂失水苹果酸浓度( $0 \sim 2.10 \times 10^{-2}$  mol/L)对磷石膏转化速率和物相组成的影响,结果如图3所示。

由图3(a)可看出,当失水苹果酸浓度为 $4.15 \times$

表 1 不同加热方法合成  $\alpha$  型半水石膏反应条件的比较

加热方式	反应温度/°C	反应时间/min	反应介质	转晶剂	参考文献
加压水热法	142	360	水	琥珀酸或酒石酸钾钠	Liu 等 <sup>[14]</sup>
油浴	98	440	30% $H_3PO_4$ 溶液	氟铝复合物	Chen 等 <sup>[15]</sup>
油浴	90	420	65% 丙三醇溶液	琥珀酸二钠	Guan 等 <sup>[16]</sup>
油浴	95	402	4.0 mol/L $Ca(NO_3)_2$ 溶液	$K_2SO_4$	Jiang 等 <sup>[12]</sup>
电加热	97	300	3.7 mol/L $Ca(NO_3)_2$ 溶液	$Al_2(SO_4)_3$	Mi 等 <sup>[17]</sup>
电加热	97	390	26% $CaCl_2$ 溶液	柠檬酸钠	Ma 等 <sup>[13]</sup>
电加热	96	420	2.57 mol/L NaCl 和 0.45 mol/L $CaCl_2$ 混合溶液	邻苯二甲酸氢钾	Li 等 <sup>[10]</sup>
电加热	95	300	3 mol/L $CaCl_2$ 、1 mol/L $MgCl_2$ 和 0.087 mol/L KCl 混合溶液	—	Guan 等 <sup>[18]</sup>
微波辐射加热	95	180	2.47 mol/L $CaCl_2$ 溶液	失水苹果酸	本研究

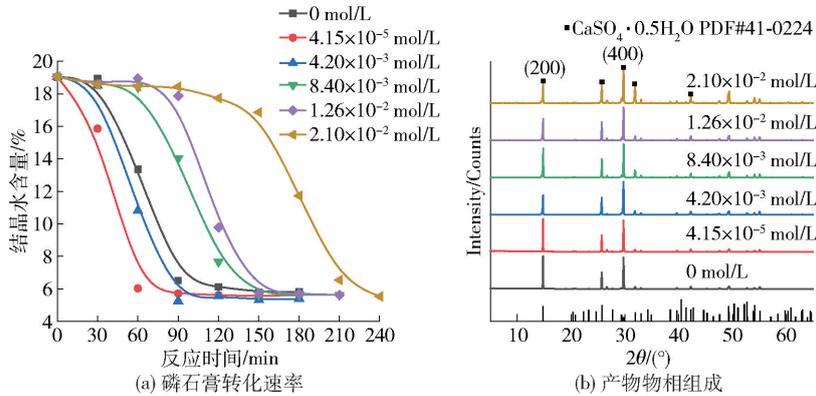


图 3 微波辐射下失水苹果酸浓度对磷石膏转化速率和产物物相组成的影响

$10^{-5}$  mol/L 和  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 时,对磷石膏的转化速率影响不大,磷石膏能在 90 min 内转化为  $\alpha$  型半水石膏;当失水苹果酸的浓度增加到  $8.40 \times 10^{-3}$  mol/L 时,反应时间延长至 150 min,此时失水苹果酸开始对反应的诱导阶段表现出抑制作用;当失水苹果酸浓度增大至  $1.26 \times 10^{-2}$  mol/L 和  $2.10 \times 10^{-2}$  mol/L 时,反应时间分别延长至 180 min 和 240 min,磷石膏的转化速率明显降低。因此,添加过多失水苹果酸会抑制磷石膏向  $\alpha$  型半水石膏的转化,延长反应时间,而且抑制作用主要表现在诱导阶段,而晶体生长时间保持在 60 min 左右。原因是磷石膏转化为  $\alpha$  型半水石膏的过程是溶解-析晶过程,转晶剂可以吸附在二水石膏表面并阻止其溶解,导致磷石膏物相转化受到抑制<sup>[10]</sup>。

不同浓度失水苹果酸下制备产物的物相组成如图 3(b) 所示。由图 3(b) 可知,在失水苹果酸浓度为  $0 \sim 2.10 \times 10^{-2}$  mol/L 范围内,制备产物的特征衍射峰与  $\alpha$  型半水石膏的标准衍射图谱 (PDF#41-0224) 相吻合,并且没有观察到二水石膏特征衍射

峰,表明产物已经完全由磷石膏转化成  $\alpha$  型半水石膏。在未添加失水苹果酸条件下制备的  $\alpha$  型半水石膏,主要晶面为平行于 c 轴生长的 (200) 面和 (400) 面,所以这两个表面的衍射峰强度大。随着失水苹果酸浓度的增大,(200) 面和 (400) 面在沿 c 轴方向上的长度被缩短,因此,(200) 面和 (400) 面的衍射峰强度出现降低的趋势,导致  $\alpha$  型半水石膏晶体长径比降低。

#### 2.4 失水苹果酸对 $\alpha$ 型半水石膏的晶体形貌的影响

不同失水苹果酸浓度下所制备  $\alpha$  型半水石膏的晶体形貌如图 4 所示,其相应的长度、直径和长径比如图 5 所示。

由图 4 和图 5 可知,在  $CaCl_2$  溶液中制备的  $\alpha$  型半水石膏呈晶面光滑、结构完整的柱状结构,失水苹果酸浓度对  $\alpha$  型半水石膏的长径比影响较大。在失水苹果酸浓度分别为  $4.15 \times 10^{-5}$  mol/L 和  $4.20 \times 10^{-3}$  mol/L 时, $\alpha$  型半水石膏生长习性仍然为典型的长柱状,平均长度分别为 146.66  $\mu m$  和 106.52  $\mu m$ ,长径比均为 13.5:1,这表明低浓度的失水苹果酸对

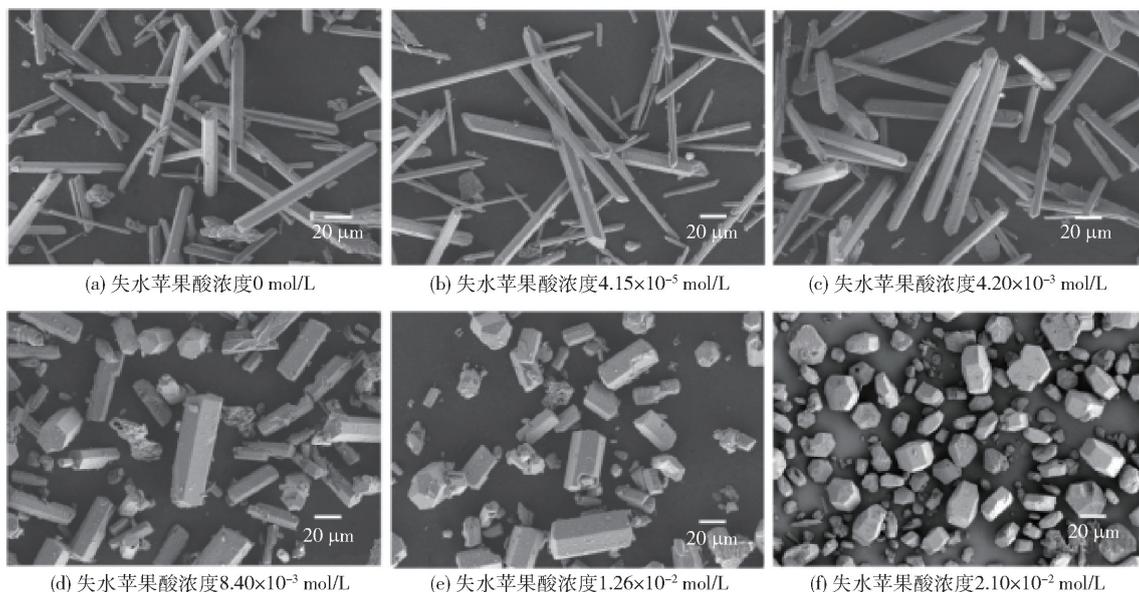


图4 微波辐射下失水苹果酸浓度对 $\alpha$ 型半水石膏微观形貌的影响

$\alpha$ 型半水石膏的晶形调控效果较差。失水苹果酸的浓度增大到 $8.40 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, $\alpha$ 型半水石膏长度明显缩短,直径增大,长径比显著降低。失水苹果酸浓度增加到 $1.26 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, $\alpha$ 型半水石膏晶体平均长度缩短到 $48.02 \mu\text{m}$ ,平均直径为 $22.66 \mu\text{m}$ ,长径比降低到 $2.11:1$ 。进一步将浓度提升到 $2.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,晶体长度缩短到 $21.66 \mu\text{m}$ ,长径比降低为 $0.81:1$ 。因此,在 $\text{CaCl}_2$ 溶液中使用失水苹果酸作为转晶剂,可以有效调控 $\alpha$ 型半水石膏的晶体形貌,但会延长反应时间。

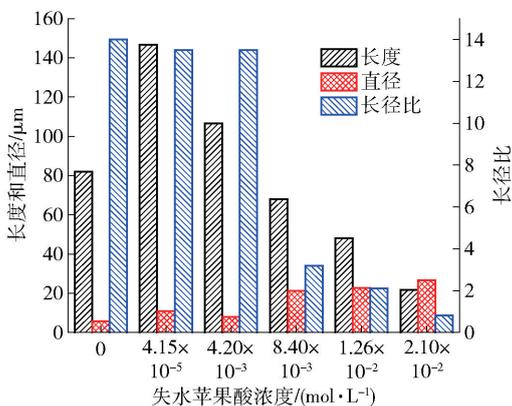


图5 不同失水苹果酸浓度下 $\alpha$ 型半水石膏的长度、直径和长径比

## 2.5 失水苹果酸调控 $\alpha$ 型半水石膏晶形作用机理

### 2.5.1 失水苹果酸浓度对 $\alpha$ 型半水石膏表面电性的影响

在浓度为 $2.47 \text{ mol/L}$ 的 $\text{CaCl}_2$ 溶液中制备 $\alpha$ 型

半水石膏,测量不同浓度失水苹果酸在晶体表面的吸附情况。 $\alpha$ 型半水石膏晶体表面电位随失水苹果酸浓度变化的趋势如图6所示。

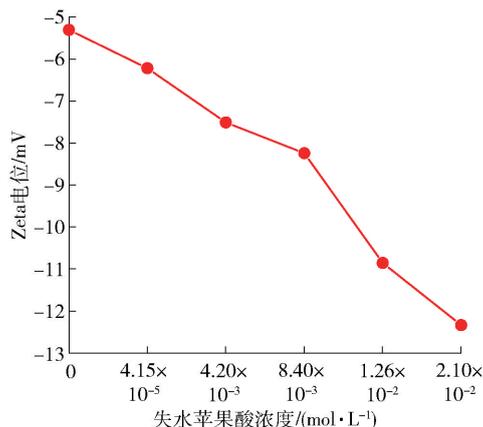
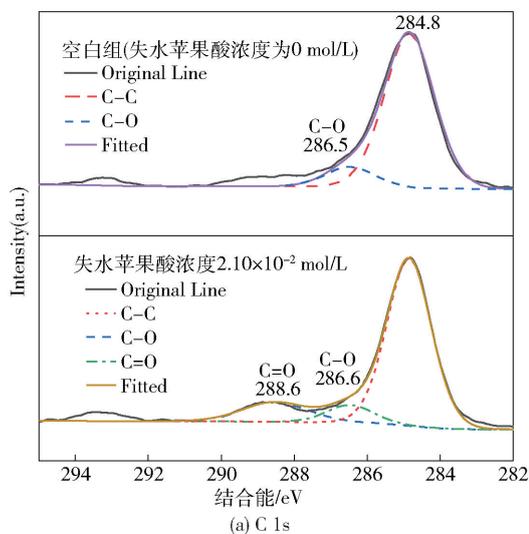


图6 失水苹果酸浓度对 $\alpha$ 型半水石膏Zeta电位的影响

由图6可以看出,未添加失水苹果酸时, $\alpha$ 型半水石膏的Zeta电位为 $-5.32 \text{ mV}$ ,表明 $\alpha$ 型半水石膏晶体表面带负电。随着失水苹果酸浓度的增大, $\alpha$ 型半水石膏表面电位呈降低的趋势,绝对值增大,这是因为失水苹果酸在溶液中发生电离,并以阴离子的形式吸附在晶体表面,从而引起 $\alpha$ 型半水石膏表面电位降低。当失水苹果酸浓度增加到 $2.10 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时,Zeta电位迅速下降到 $-12.34 \text{ mV}$ ,表明随着失水苹果酸浓度增加,其在 $\alpha$ 型半水石膏表面的吸附作用增强,这与失水苹果酸调控 $\alpha$ 型半水石膏晶体形貌的效果一致。

### 2.5.2 失水苹果酸作用前后 $\alpha$ 型半水石膏表面元素分析

失水苹果酸作用前后  $\alpha$  型半水石膏 C 1s 和 Ca 2p 的精细谱如图 7 所示。由图 7(a) 可以看出,在不使用失水苹果酸条件下制备的  $\alpha$  型半水石膏(空白组)的 C 1s 光谱在 284.8 eV 和 286.5 eV 处有两个,分别属于 C—C 和 C—O 的特征峰,这两个 C 1s 峰都来自碳污染。在失水苹果酸浓度  $2.10 \times 10^{-2}$  mol/L 溶液中制备的  $\alpha$  型半水石膏的 C—O 峰发生了位移,出现在 286.6 eV 处,表明失水苹果酸与  $\alpha$  型半水石膏发生了作用,并且在 288.6 eV 处出现一个结合能较高的新峰,这个新峰来源于失水苹果酸结构中的 O—C=O,进一步证明失水苹果酸与  $\alpha$  型半水石膏



表面上  $\text{Ca}^{2+}$  活性位点发生相互作用,从而使得 C 1s 产生新峰。

失水苹果酸作用前后  $\alpha$  型半水石膏 Ca 2p 的精细谱如图 7(b) 所示。由图 7(b) 可以看出,在未添加失水苹果酸时制备的  $\alpha$  型半水石膏的 Ca 2p 光谱上,347.83 eV 和 351.33 eV 处的衍射峰分别属于 Ca 2p<sub>3/2</sub> 和 Ca 2p<sub>1/2</sub>。在失水苹果酸浓度  $2.10 \times 10^{-2}$  mol/L 溶液中制备的  $\alpha$  型半水石膏的 Ca 2p<sub>3/2</sub> 和 Ca 2p<sub>1/2</sub> 特征峰的强度增大,分别位于 348.13 eV 和 351.68 eV 处,这是因为  $\alpha$  型半水石膏与失水苹果酸发生了相互作用,提高  $\alpha$  型半水石膏表面  $\text{Ca}^{2+}$  的活性。

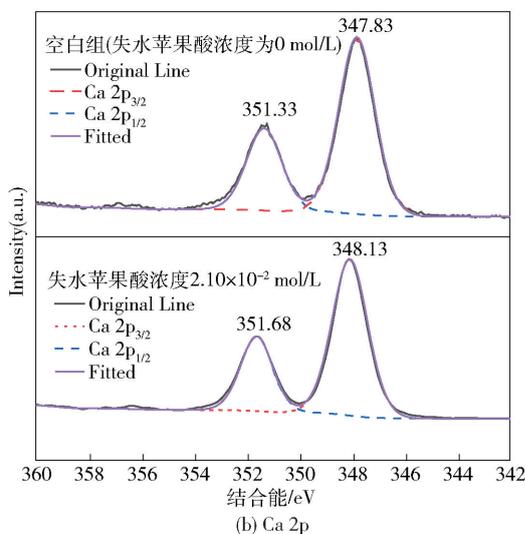


图 7 在失水苹果酸浓度为 0 mol/L 和  $2.10 \times 10^{-2}$  mol/L 条件下制备的  $\alpha$  型半水石膏的精细谱

### 2.6 微波辐射加热快速合成 $\alpha$ 型半水石膏作用机制

介电常数越大,介质的极化能力越强,材料对电磁波的吸收能力越强,升温越快<sup>[19]</sup>。在微波频率 2.45 GHz 条件下,不同浓度  $\text{CaCl}_2$  溶液和磷石膏的介电常数和介电损耗如图 8 所示。从图 8 可以看出,磷石膏、 $\text{CaCl}_2$  溶液均具有较大的介电常数,对微波表现出良好的吸收性能;此外,在相同微波频率下, $\text{CaCl}_2$  浓度越大,溶液的介电常数越大,表明盐介质浓度对溶液介电常数影响较大,盐溶液浓度越大,溶液吸波性能越好,越容易吸收微波的能量,越有利于促进磷石膏转化成  $\alpha$  型半水石膏。

介电损耗是指在电介质中,因电场作用下的分子摩擦和分子内部摩擦而产生的能量损耗现象。在电介质中,分子在电场作用下会产生定向运动和无规则的热运动。随着温度的升高,分子的热运动增强,摩擦力增大,从而导致介电损耗的增加。浓度

1.35 mol/L 和 2.47 mol/L 的  $\text{CaCl}_2$  溶液的介电损耗分别为 0.001 8 和 0.003 1,  $\text{CaCl}_2$  溶液浓度增大,介电损耗数值明显增大,这表明高浓度的  $\text{CaCl}_2$  溶液可以将电磁波转化为热能,从而快速、均匀地加热溶液和溶质,使得磷石膏快速转化成  $\alpha$  型半水石膏。

为了进一步解释微波辐射下  $\text{CaCl}_2$  溶液中合成  $\alpha$  型半水石膏的强化效果,对溶液电导率进行测量。通常,电导率越高,材料会对微波表现出更强的吸收能力,能吸收更多微波场中的能量,加热效果更好,升温速率更快。 $\text{CaCl}_2$  浓度对溶液电导率的影响如图 9 所示。

从图 9 可以看出,随着  $\text{CaCl}_2$  浓度的增大,电导率表现出迅速上升的趋势。当  $\text{CaCl}_2$  浓度为 0 mol/L 时,溶液电导率较低;当  $\text{CaCl}_2$  浓度增大到 2.47 mol/L 时,溶液电导率为 5.45 ms/cm;当  $\text{CaCl}_2$  浓度上升到 2.70 mol/L 时,溶液电导率迅速上升到 9.38 ms/cm。

电导率越大,表明溶液传递能量的效率越高,可促使磷石膏快速溶解转化为 $\alpha$ 型半水石膏。

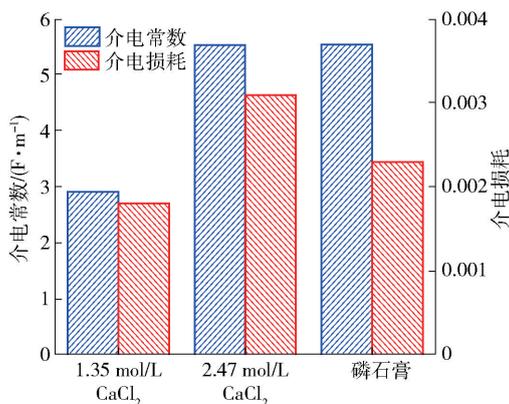


图8 微波频率 2.45 GHz 下  $CaCl_2$  溶液和磷石膏的介电常数和介电损耗

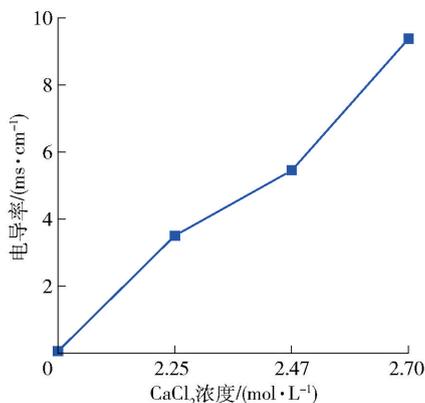


图9 不同浓度  $CaCl_2$  溶液的电导率

### 3 结论

1) 增加  $CaCl_2$  浓度可以促进磷石膏向 $\alpha$ 型半水石膏转化,缩短反应时间。当  $CaCl_2$  浓度为 2.70 mol/L 时,采用微波加热能在 60 min 内将磷石膏转化为 $\alpha$ 型半水石膏,而采用电加热需要 180 min。相比较于传统电加热,采用微波辐射加热能强化磷石膏转化为 $\alpha$ 型半水石膏,降低  $CaCl_2$  的浓度并缩短反应时间。

2) 在  $CaCl_2$  浓度为 2.47 mol/L 的条件下,采用失水苹果酸能有效调控 $\alpha$ 型半水石膏晶形,获得短柱状 $\alpha$ 型半水石膏,原因是失水苹果酸可以与 $\alpha$ 型半水石膏表面的  $Ca^{2+}$  活性位点相互作用并吸附在其表面,但浓度较高的失水苹果酸会抑制磷石膏向 $\alpha$ 型半水石膏的转化,延长反应时间。

3) 与其他加热方法相比,微波辐射加热在缩短反应时间方面具有明显优势,还可以在一定程度上降低反应介质的浓度。原因是  $CaCl_2$  溶液和磷石膏

均具有较大的介电常数,对微波表现出良好的吸收性能。此外, $CaCl_2$  浓度越大,溶液的介电常数、介电损耗和电导率越大,吸波性能越好,可以快速、均匀地加热反应料浆,促进磷石膏转化成为 $\alpha$ 型半水石膏。本文提供了一种高效、节能制备 $\alpha$ 型半水石膏的工艺。

### [参考文献]

- [1] 白平, 胡峻崧, 梁傲岚, 等. 磷石膏综合利用及预处理方法综述[J]. 现代化工, 2023, 43(S2): 76-79, 85.
- [2] 周武, 李杨, 冯伟光, 等. 磷石膏的综合利用及其在建筑材料领域的应用研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(2): 534-542.
- [3] 刘敬师, 魏栋, 刘士祥, 等. 铜冶炼废酸处理副产品石膏综合利用工艺研究[J]. 有色冶金节能, 2022, 38(2): 15-17, 22.
- [4] 张革利, 葛英勇, 陆泽通, 等. 湖北某磷石膏浮选提纯试验研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(2): 63-65, 70.
- [5] DUAN Z Y, LI J X, LI T G, et al. Influence of crystal modifier on the preparation of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from phosphogypsum[J]. Construction and Building Materials, 2017, 133: 323-329.
- [6] 胡宏, 何兵兵, 薛绍秀.  $\alpha$ -半水石膏的制备与应用研究进展[J]. 新型建筑材料, 2015, 42(04): 44-48.
- [7] TRAN D L, HONG A P N, NGUYEN N H, et al.  $\alpha$ -Calcium sulfate hemihydrate bioceramic prepared via salt solution method to enhance bone regenerative efficiency[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 120: 293-301.
- [8] YANG B J, DONG Y Z, WANG B N, et al. A mild alcohol-salt route to synthesize  $\alpha$ -hemihydrate gypsum microrods from flue gas desulfurization gypsum in large scale[J]. Materials Research Express, 2019, 6: 45507.
- [9] LU W D, MA B G, SU Y, et al. Preparation of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from phosphogypsum in recycling  $CaCl_2$  solution[J]. Construction and Building Materials, 2019, 214: 399-412.
- [10] LI X B, GAO W X. Conversion of phosphogypsum into  $\alpha$ -hemihydrate in the presence of potassium acid phthalate and  $Ca^{2+}$ : Experimental and DFT studies[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652: 129906.
- [11] GUAN Q J, TANG H H, SUN W, et al. Insight into influence of glycerol on preparing  $\alpha$ - $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$  from flue gas desulfurization gypsum in glycerol-water solutions with succinic acid and NaCl[J]. Industrial & Engi-

- neering Chemistry Research, 2017, 56(35): 9831–9838.
- [12] JIANG G M, WANG H, CHEN Q S, 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.
- [13] MA B G, LU W D, SU Y, et al. Synthesis of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum from cleaner phosphogypsum[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 195: 396–405.
- [14] LIU D M, WANG Q, XU G, et al. Effect of modifiers on crystalizing habit and mechanical strength of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum prepared from PG by an autoclaved method[J]. Construction and Building Materials, 2023, 366: 130114.
- [15] CHEN L, YANG L, CAO J X. Utilization of phosphogypsum to synthesize  $\alpha$ -hemihydrate gypsum in  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  solution[J]. Construction and Building Materials, 2023, 368: 130453.
- [16] GUAN Q J, SUN W, HU Y H, et al. Synthesis of  $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  from flue gas desulfurization gypsum regulated by  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4\text{Na}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and NaCl in glycerol-water solution [J]. RSC Advances, 2017, 7(44): 27807–27815.
- [17] MI Y, CHEN D Y, WANG S Z. Utilization of phosphogypsum for the preparation of  $\alpha$ -calcium sulfate hemihydrate in chloride-free solution under atmospheric pressure[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2018, 93(8): 2371–2379.
- [18] GUAN B H, YANG L C, WU Z B, 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.
- [19] 邓林. 微波分解磷石膏体系加热机制研究[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2015, (6): 22–24, 51.

## Microwave Radiation Enhanced Hydrothermal Synthesis of $\alpha$ -hemihydrate Gypsum from Phosphogypsum and Its Mechanism of Action

LIANG Qingxia<sup>1</sup>, CHEN Yutong<sup>1</sup>, ZHENG Jierui<sup>1</sup>, DU Weifan<sup>1</sup>, SU Yudan<sup>1</sup>, ZHOU Bingjie<sup>1</sup>, LI Xianbo<sup>1,2,3</sup>

(1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources

from Karst Areas, Guiyang 550025, China;

3. Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China)

**Abstract:** Using traditional electric heating for preparation of  $\alpha$ -hemihydrate gypsum ( $\alpha$ -HH) from phosphogypsum (PG) takes a long time, and the addition of modifier will further prolong the reaction time and reduce the production efficiency. This study proposed the rapid synthesis of  $\alpha$ -HH by microwave radiation heating, and the mechanism of microwave radiation enhanced synthesis of  $\alpha$ -HH was clarified. The results show that when the concentration of  $\text{CaCl}_2$  is 2.70 mol/L, the microwave heating can convert PG into  $\alpha$ -HH within 60 min, while the electric heating requires 180 min. Maleic acid can effectively regulate the crystal morphology of  $\alpha$ -HH and obtain short columnar  $\alpha$ -HH in 2.47 mol/L  $\text{CaCl}_2$  solution, but adding too much maleic acid will inhibit the conversion of PG into  $\alpha$ -HH and prolong the reaction time. Compared with other heating methods, microwave radiation heating has significant advantages in shortening reaction time, and can also reduce the concentration of the reaction medium to a certain extent. The reason is that both  $\text{CaCl}_2$  solution and PG have a high dielectric constant, exhibiting a good absorption performance for microwaves. In addition, the higher the  $\text{CaCl}_2$  concentration, the greater the dielectric constant, dielectric loss, and conductivity of the solution, and the better the microwave absorption property, which can quickly heat the reaction slurry to promote the conversion of PG into  $\alpha$ -HH. Therefore, microwave radiation is an efficient and energy-saving heating method for synthesizing  $\alpha$ -HH.

**Key words:** microwave radiation; phosphogypsum; rapid synthesis;  $\alpha$ -hemihydrate gypsum; enhanced mechanism