

磷石膏水热制备 α 半水石膏转化过程研究

陈禹彤¹, 郑捷睿¹, 黄 鹤¹, 李显波^{1,2,3}, 王贤晨⁴

(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;

4. 茅台学院 资源与环境学院, 贵州 仁怀 564500)

[摘要] 本文以磷石膏为原料, 采用常压水热法制备 α 半水石膏, 考察了盐介质 CaCl_2 浓度和转晶剂柠檬酸浓度对磷石膏转化速率和晶体形貌的影响, 分析了磷石膏制备 α 半水石膏过程中物相、热重以及料浆pH值的变化规律。结果表明: 增加 CaCl_2 浓度可以提高磷石膏转化为 α 半水石膏的速率, 而增大柠檬酸浓度会导致转化速率降低; 柠檬酸能有效调控 α 半水石膏的晶体形貌, 获得长径比为1:1的短柱状 α 半水石膏。在制备过程中, 磷石膏中的二水相石膏逐渐转变成 α 半水相石膏, 同时产物的质量损失逐渐变小。此外, 磷石膏呈酸性, 在制备 α 半水石膏过程中会导致反应体系的pH值降低, 酸性变强。

[关键词] 磷石膏; 水热制备; α 半水石膏; 转化过程

[中图分类号] TD98

[文献标志码] A

[文章编号] 2097-2423(2025)05-0034-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.05.006

0 引言

磷石膏是湿法磷酸过程中产生的大宗工业固废, 主要成分为二水石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 含量一般在80%以上, 具有替代天然石膏的潜在价值^[1-2]。我国是世界上磷石膏产生量和堆存量最大的国家, 目前全球磷石膏累计堆存量超过60亿t, 我国累计堆存量超过8亿t, 年产生量约为7700万t^[3], 并且还在随着磷化工行业的发展而逐渐增长^[4-5]。磷石膏的堆存不仅会占用大量土地资源, 还存在环境污

染的风险^[6-7]。为了应对磷石膏大量堆存引发的环境压力, 落实“绿水青山就是金山银山”的生态发展观, 对磷石膏进行处置或资源化利用迫在眉睫。目前, 磷石膏可以被应用于建筑、农业、化工、井下充填等领域^[8-9]。

α 半水石膏晶体具有晶形完整、结晶度高的特点, 其制品具有力学强度高、热稳定性好及无毒无害等特点^[10]。因此, 以磷石膏为原料制备 α 半水石膏胶凝材料是其高值化利用的重要途径。制备 α 半水石膏的工艺主要包括常压盐溶液法、加压水溶液法、加压水蒸汽法等^[11]。其中, 常压盐溶液法是在常压状态下, 向掺有转晶剂的盐溶液中加入粉状石膏原料后水热制备 α 半水石膏的方法, 该工艺具有常压、能耗低、反应条件温和、反应过程易于控制等优点^[12]。

本文采用常压盐溶液法, 以磷石膏为原料水热合成 α 半水石膏, 系统研究盐介质 CaCl_2 浓度和转晶剂柠檬酸浓度对磷石膏转化速率和晶体形貌的影响, 揭示转化过程中的物相、热重、pH协同变化机制, 研究可为磷石膏制备 α 半水石膏提供一定的理论和技术支撑。

1 试验材料与研究方法

1.1 试验材料

试验所用的磷石膏样品取自贵州某湿法磷酸

[收稿日期] 2025-06-26

[基金项目] 贵州大学“SRT计划”项目(2023SRT344); 国家自然科学基金(52204266)。

[作者简介] 陈禹彤(2004—), 本科在读, 主要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(1990—), 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] 陈禹彤, 郑捷睿, 黄鹤, 等. 磷石膏水热制备 α 半水石膏转化过程研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(5): 34-39.

CHEN Yutong, ZHENG Jierui, HUANG Hu, et al. Conversion process of α -hemihydrate gypsum prepared from phosphogypsum by hydrothermal method[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(5): 34-39.

厂,外观呈现灰白色,白度为43.79%, $-75\ \mu\text{m}$ 粒级含量为38.19%。磷石膏晶体形态呈典型的菱形薄板状、片状或棱状;主要成分为二水石膏,此外,还含有8.30%的 SiO_2 ,总磷、总氟含量分别为0.84%和0.73%。试验中使用的柠檬酸、氯化钙、无水乙醇均为分析纯。

1.2 研究方法

1.2.1 α 半水石膏的制备

在反应温度为 $95\ ^\circ\text{C}$ 、固液比为1:4的条件下,采用微波水热法制备 α 半水石膏,具体操作如下:首先称取一定量 CaCl_2 置于250 mL的烧杯中,配制不同浓度的 CaCl_2 溶液,按照固液比为1:4将200 g磷石膏样品和 CaCl_2 溶液加入1 000 mL的三颈烧瓶中,然后加入不同浓度的柠檬酸,混合均匀后将三颈烧瓶置于微波化学反应器中进行加热。根据前期不同微波功率下溶液升温速率的研究结果^[13],调节微波化学反应器的输出功率为640 W,温度为 $95\ ^\circ\text{C}$ 。搅拌速度为250 r/min,每隔一定时间于料浆中层位置吸取15 mL料浆,过滤,收集滤液,滤饼经沸水冲洗3次以去除残留的盐介质,再用无水乙醇冲洗两次防止其水化,于温度 $45 \pm 1\ ^\circ\text{C}$ 下干燥,干燥后的样品装袋密封保存。

1.2.2 样品分析

不同反应时间下产物的结晶水含量测试按照《建筑石膏 结晶水含量的测定》(GB/T 17669.2—1999)。采用扫描电子显微镜(TESCAN MIRA LMS)观察反应产物的微观晶体形貌,将样品粉末均匀地铺撒在导电胶上,并进行喷金处理,加速电压为5 kV,于真空环境下进行观测。采用XRD(Rigaku Ultima IV X)分析不同反应时间下产物的物相组成,测试靶材为铜靶,扫描角度范围(2θ)为 $5^\circ \sim 90^\circ$,扫

描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。选用同步热分析仪(HITACHI STA200)在 N_2 气氛下对不同反应时间下产物的质量损失进行分析,测试温度范围为 $30 \sim 600\ ^\circ\text{C}$,升温速率为 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 盐介质 CaCl_2 浓度对磷石膏转化速率和晶体形貌的影响

盐介质是实现在常压条件下水热制备 α 半水石膏的关键。选用 CaCl_2 作为磷石膏水热制备 α 半水石膏的盐介质,是因为其与二水石膏含有相同的 Ca^{2+} ,不会在反应体系中引入外来杂质阳离子。考察了 CaCl_2 浓度对磷石膏水热制备 α 半水石膏转化速率和物相组成的影响,试验结果如图1所示。

由图1(a)可以看出,随着 CaCl_2 浓度持续增大,反应产物的结晶水含量降低幅度变快,这说明增大 CaCl_2 的浓度可以加快磷石膏反应速率,缩短磷石膏的转化时间。在 CaCl_2 浓度为1.80 mol/L时,反应时间150 min内,各产物的结晶水含量基本不发生变化,表明在此 CaCl_2 浓度下磷石膏不能转化为 α 半水石膏;增大 CaCl_2 浓度,相应的转化时间缩短。当 CaCl_2 浓度为2.70 mol/L,反应时间为90 min时,产物中结晶水含量为5.84%;继续延长反应时间,结晶水含量基本保持不变。当 CaCl_2 浓度增大为2.97 mol/L时,磷石膏转化时间与 CaCl_2 浓度为2.70 mol/L时基本相同。

取不同 CaCl_2 浓度下反应150 min的产物用于XRD分析,结果如图1(b)所示。在1.80 mol/L CaCl_2 溶液中制备的产物的XRD图谱与二水石膏的图谱吻合,表明产物仍为二水石膏。增大 CaCl_2 浓

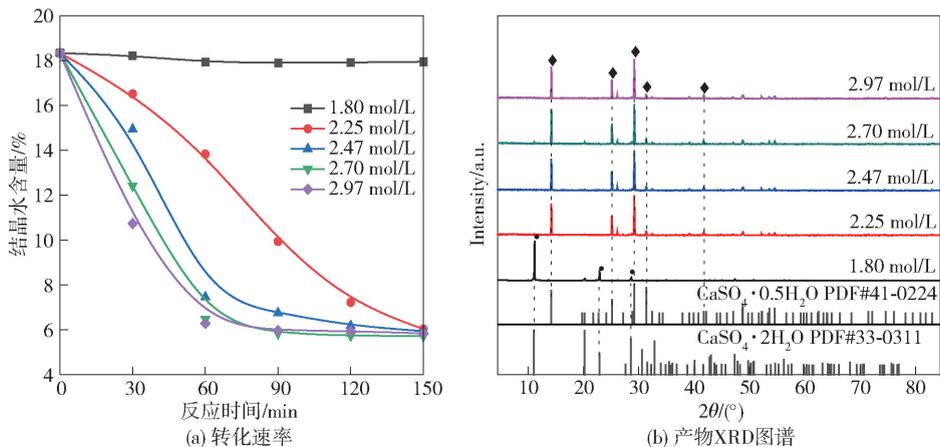


图1 CaCl_2 浓度对磷石膏制备 α 半水石膏的影响

度至 2.25 mol/L, 反应产物的衍射峰与半水石膏的标准图谱吻合, 表明此时产物已转化为 α 半水石膏; 继续增大 CaCl_2 浓度, 反应产物均为 α 半水石膏。

不同 CaCl_2 浓度下所制备的产物晶体形貌如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在 CaCl_2 浓度为 1.80 mol/L 时, 反应产物仍为片状或菱形薄板状, 表明在此

CaCl_2 浓度下, 磷石膏没有发生转化。当 CaCl_2 浓度增长至 2.25 mol/L 时, 产物的晶体转变为针状或长柱状; 继续增大 CaCl_2 浓度, 晶体平均长度降低, 这是由于增大盐溶液浓度提高了磷石膏的溶解度, 生成 α 半水石膏的晶核数量越多, 形成的晶体越细小^[14]。在 CaCl_2 浓度为 2.70 mol/L 和 2.97 mol/L 时, 两种产物晶体的长度没有发生明显变化。

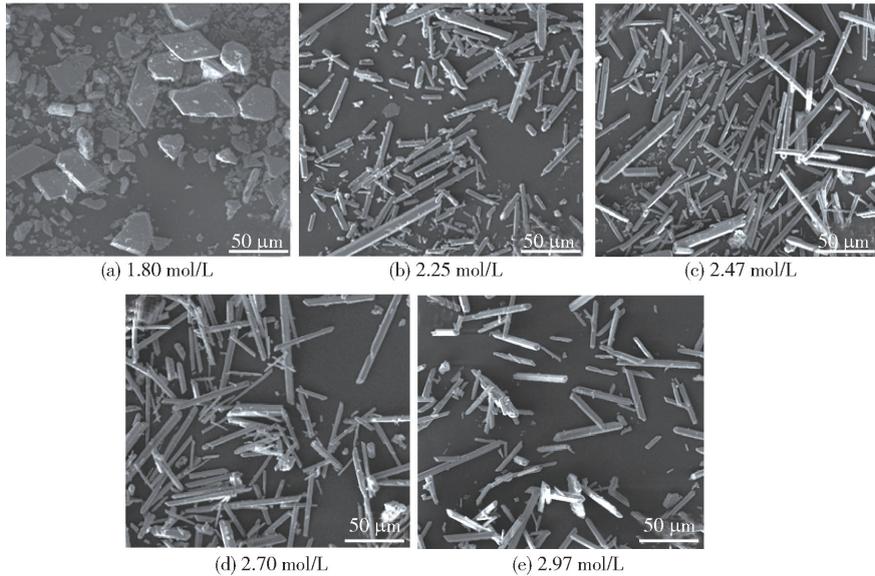


图 2 CaCl_2 浓度对磷石膏制备 α 半水石膏微观形貌的影响

2.2 转晶剂柠檬酸浓度对磷石膏转化速率和晶体形貌的影响

α 半水石膏的晶体形貌是影响其力学性能的重要因素。在制备 α 半水石膏的过程中加入有机酸转晶剂, 可以改变 α 半水石膏晶体的生长速率和习性, 使其转变成短柱状, 降低长径比, 达到增强硬化体力学强度的目的, 但添加转晶剂会影响磷石膏的转化速率。研究选用柠檬酸作为转晶剂, 在 CaCl_2

浓度为 2.70 mol/L 的溶液中, 考察不同浓度柠檬酸对磷石膏制备 α 半水石膏转化速率和物相组成的影响, 结果如图 3 所示。

从图 3(a) 可以看出, 随着柠檬酸浓度的增加, α 半水石膏的转化速度逐渐变慢, 原因是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^[15]。当柠檬酸浓度为 5.21×10^{-4} mol/L 时, 反应 90 min 基本可以完成磷石膏向 α 半水石膏

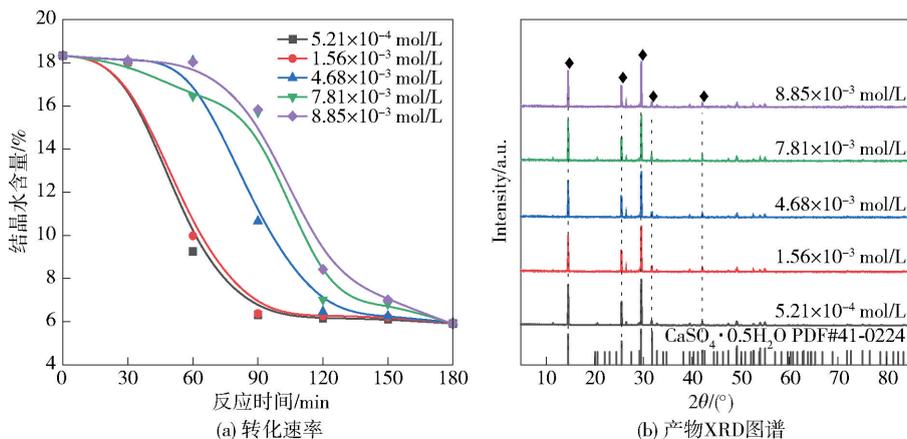


图 3 柠檬酸浓度对磷石膏制备 α 半水石膏效果的影响

的转化,这与单纯加入 CaCl_2 时的转化时间接近;继续加大柠檬酸浓度,相应的转化时间明显延长。当柠檬酸浓度为 $7.81 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,需要约 150 min 才可完成转化;在柠檬酸浓度为 $8.85 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,需要约 180 min 才可完成向 α 半水石膏的转化。因此,添加柠檬酸会降低磷石膏转化速率,延长反应时间。

取不同柠檬酸浓度下反应 180 min 的产物用于 XRD 分析,结果如图 3(b) 所示。从图 3(b) 可知,各反应产物的 XRD 图谱与半水石膏的标准图谱吻合,表明不同柠檬酸浓度下的磷石膏已经全部转化为 α

半水石膏。

不同柠檬酸浓度所制备的产物晶体形貌如图 4 所示。由图 4 可以明显看出,增加柠檬酸浓度可以减小 α 半水石膏晶体的长度,降低长径比。在柠檬酸浓度为 $5.21 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, α 半水石膏的晶体仍呈长柱状;柠檬酸浓度为 $7.81 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,产物晶体为短柱状,长径比接近 1:1;柠檬酸浓度继续增大至 $8.85 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,产物晶体的长径比基本不发生改变,但出现了片状或者不规则结构,说明过高的柠檬酸浓度会破坏 α 半水石膏的晶体结构。因此,合适的柠檬酸浓度为 $7.81 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

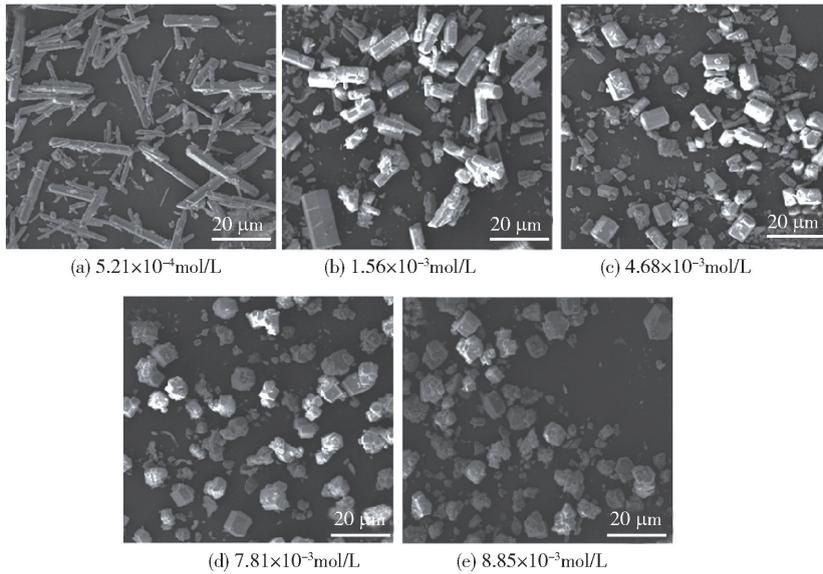


图 4 柠檬酸浓度对磷石膏制备 α 半水石膏微观形貌的影响

2.3 磷石膏制备 α 半水石膏反应过程中物相转变规律

为了查明磷石膏水热制备 α 半水石膏过程中产物物相的转化规律,将磷石膏在 CaCl_2 和柠檬酸浓度分别为 2.70 mol/L 和 $7.81 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的条件下反应,每隔 30 min 取一次样,对反应产物进行 XRD 分析,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,在反应时间为 60 min 时,反应产物仍为二水相石膏;当反应时间增至 90 min 时,出现 α 半水相石膏的特征衍射峰,二水相石膏的衍射峰强度下降;当反应进行到 180 min 时,二水相石膏的特征衍射峰消失, α 半水相石膏特征衍射峰进一步增强,表明产物已经由二水相转化成 α 半水相石膏。

2.4 磷石膏制备 α 半水石膏反应过程中产物热重分析

磷石膏在 CaCl_2 和柠檬酸浓度分别为

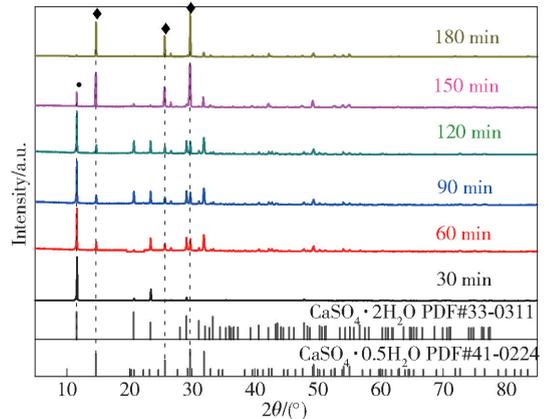


图 5 磷石膏制备 α 半水石膏反应过程中产物 XRD 分析 2.70 mol/L 和 $7.81 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的条件下反应,每隔 30 min 取一次样的产物进行 TG 分析,结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出,各反应产物的质量损失曲线

均随测试温度的升高呈先降低后趋于平缓的趋势,这主要是由于二水石膏和半水石膏在高温下发生了脱水反应生成了无水石膏。此外,随着水热反应时间的延长,产物的质量损失逐渐变小。具体而言,在反应时间为 30 min 时,反应产物的质量损失为 19.49%,与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的理论结晶水含量 20.93% 接近,表明磷石膏未发生脱水,主要物相仍为二水石膏。在反应时间为 150 min 时,产物的质量损失为 9.54%,此时产物为磷石膏与 α 半水石膏的混合物;反应时间为 180 min 时,产物的质量损失为 6.05%,与 $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的理论结晶水含量 6.21% 接近,表明磷石膏已经完全转化为 α 半水石膏,这与 XRD 的分析结果一致。

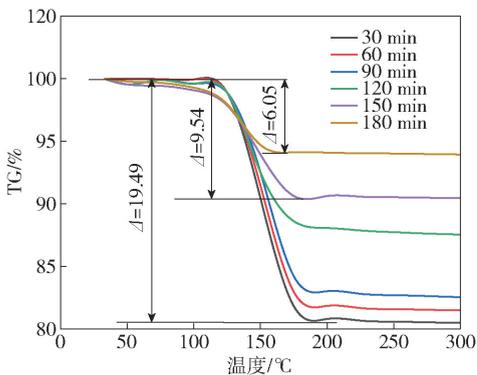


图 6 磷石膏制备 α 半水石膏反应过程中产物 TG 分析

2.5 磷石膏制备 α 半水石膏反应过程中体系 pH 变化

试验发现,磷石膏呈酸性,在制备 α 半水石膏的反应过程中,磷石膏的逐渐溶解会导致反应体系的 pH 值降低,酸性逐渐变强。控制磷石膏转化反应的初始 pH 值约为 0.51,每隔 30 min 测量溶液的 pH 值,考察反应体系 pH 值的变化过程,结果如图 7 所示。由图 7 可知,磷石膏在转化过程中,料浆 pH 值呈先降低后趋于平缓的现象。磷石膏的转化体系的初始 pH 值为 0.51,反应结束后料浆的 pH 值降低为 0.08。

对磷石膏反应体系 pH 降低的原因进行了探索。首先,在固液比为 1:4、 CaCl_2 浓度为 2.70 mol/L、柠檬酸浓度为 7.81×10^{-3} mol/L 的条件下,测试了几种体系的 pH 值,试验结果见表 1。由表 1 可知,磷石膏的 pH 值为 2.47,加入 CaCl_2 后体系的 pH 值迅速降低至 0.46;磷石膏加入柠檬酸后 pH 值为 2.53,而磷石膏 + CaCl_2 + 柠檬酸体系的 pH 值为 0.44,这表明 CaCl_2 的加入会促进磷石膏中酸性杂质的溶

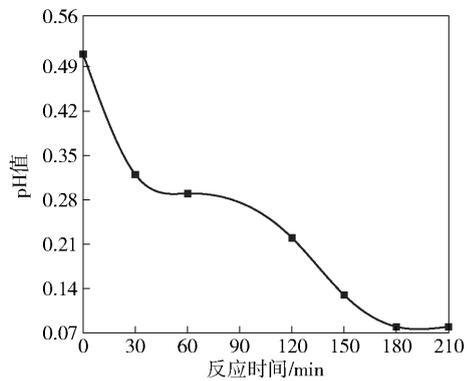


图 7 磷石膏制备 α 半水石膏反应过程中体系 pH 变化解,进而降低反应体系的 pH 值。

表 1 磷石膏反应体系初始 pH 值

磷石膏反应体系	pH 值
磷石膏	2.47
磷石膏 + CaCl_2	0.46
磷石膏 + 柠檬酸	2.53
磷石膏 + CaCl_2 + 柠檬酸	0.44

3 结论

1) 增加 CaCl_2 浓度可以提高磷石膏转化为 α 半水石膏的速率,缩短反应时间,但增大柠檬酸浓度会导致磷石膏转化速率降低,使反应时间延长。柠檬酸能有效调控 α 半水石膏的晶体形貌,在柠檬酸浓度为 7.81×10^{-3} mol/L 时,可获得长径比为 1:1 的短柱状 α 半水石膏,但过高浓度破坏 α 半水石膏的晶形。

2) 在水热制备 α 半水石膏过程中,磷石膏中的二水相石膏逐渐转变成 α 半水相石膏,同时产物的质量损失逐渐变小。此外,磷石膏呈酸性,pH 值为 2.47,在制备 α 半水石膏过程中会导致反应体系的 pH 值降低,酸性增强。

[参考文献]

- [1] FANG Ji, GE Yingyong, CHEN Zhijie, et al. Flotation purification of waste high-silica phosphogypsum [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 320: 115824.
- [2] Carlos Ruiz Cánovas, Francisco Macías, Rafael Pérez-López, et al. Valorization of wastes from the fertilizer industry: Current status and future trends [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 174:678 - 690.
- [3] 叶学东. 踔厉奋发 勇毅前行 坚定不移推进磷石膏利用高质量发展 [J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(5): 1 - 3.

- [4] 杜明霞,王进明,董发勤,等. 磷石膏资源化利用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(3):121-126.
- [5] 吴浩,韩超南,汤昱. 我国磷石膏资源化利用研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(3):18-21.
- [6] 张佳妮,周富佳,张昱,等. 废机油在磷石膏浮选除杂中的应用研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(2):30-37,80.
- [7] 向浩,马梦雨,李昶宜,等. 微波辅助酸浸实现磷石膏中稀土元素有效浸出[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(5):121-127.
- [8] 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.
- [9] 龚丽,何宾宾,姜威,等. 简述磷石膏制备半水石膏的工艺及应用[J]. 磷肥与复肥, 2019, 34(12):27-29.
- [10] 梁青霞,陈禹彤,郑捷睿,等. 微波辐射强化磷石膏水热合成 α 型半水石膏及作用机制[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(1):1-8.
- [11] 赵辉. α 半水石膏的制备及其改性[D]. 武汉:湖北大学, 2015.
- [12] 杨炜平,张鑫,邹航,李显波. $MgCl_2$ 溶液中顺丁烯二酸调控 α 半水磷石膏晶形[J]. 矿物学报, 2023, 43(4):558-564.
- [13] DU Weifan, LI Xianbo. A novel approach for enhanced hydrothermal synthesis of α -calcium sulfate hemihydrate crystals from phosphogypsum by microwave irradiation [J]. CrystEngComm, 2025, 27:668.
- [14] 李显波. 高强 α 半水磷石膏晶形调控及水硬化性能研究[D]. 贵阳:贵州大学, 2019.
- [15] LI X B, GAO W X. Conversion of phosphogypsum into α -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.

Conversion Process of α -Hemihydrate Gypsum Prepared from Phosphogypsum by Hydrothermal Method

CHEN Yutong¹, ZHENG Jierui¹, HUANG Hu¹, LI Xianbo^{1,2,3}, WANG Xianchen⁴

(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, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

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

4. School of Resources and Environmental Engineering, Moutai Institute, Renhuai 564500, China)

Abstract: α -hemihydrate gypsum (α -HH) was synthesized from phosphogypsum (PG) by hydrothermal method at atmospheric pressure in this paper. The effects of salt medium $CaCl_2$ concentration and modifier citric acid concentration on the conversion rate and crystal morphology of PG were investigated, and the changes of phase, thermogravimetry and slurry pH during the preparation of α -HH from PG were analyzed. The results show that increasing the concentration of $CaCl_2$ can improve the conversion rate of PG to α -HH, while increasing the concentration of citric acid will reduce the conversion rate. Citric acid can effectively control the crystal morphology of α -HH and obtain short columnar α -HH with length-diameter ratio of 1:1. During the preparation process, the dihydrate gypsum in PG was gradually transformed into α -HH, and the mass loss of the product was gradually reduced. In addition, PG is acidic, which will reduce the pH of the reaction system and strengthen the acidity in the preparation of α -HH.

Key words: phosphogypsum; hydrothermal preparation; α -hemihydrate gypsum; transformation process