

盐溶液法制备半水石膏的工艺研究及探讨

屈吉艳, 陈高祥, 刘芮村, 周勇, 罗建洪

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 这是一篇矿物材料领域的论文。利用脱硫石膏制备应用更为广泛的半水石膏对工业副产石膏的资源化利用有非常重要的作用, 不仅可以避免对天然石膏的大量开采, 还能实现对脱硫石膏的资源化利用。在脱硫石膏转化为半水石膏的过程中, 以氯化钠和添加剂作为反应溶液, 在常压下加热搅拌反应。研究了氯化钠浓度、添加剂浓度、固液比、转速和反应温度等因素对二水到半水石膏的相转化时间和晶体粒度的影响, 氯化钠和添加剂浓度的增大, 不仅会加快相转化过程, 还对半水石膏晶体的平均长度和平均长径比有一定的抑制作用, 而较高或较低的转速则会阻碍半水石膏晶体的成核和生长, 过快或过慢的转速都会影响 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的碰撞频率, 继而影响半水石膏的生成。降低固液比和升高温度也对相转化过程有一定的促进作用, 在较低的温度下, 由于相转化过程的驱动力不足, 脱硫石膏难以转化为半水石膏。确定了脱硫石膏制备半水石膏的较佳工艺条件为: 氯化钠浓度 10%, 添加剂浓度 10%, 固液比 1:5, 转速 300 r/min, 反应温度 100 °C。在较佳的工艺条件下, 60 min 即可完成反应。所制得的半水石膏晶体的平均长度高达 127 μm , 平均长径比高达 19。同时, 研究了溶液中水分子活度、过饱和度和反应温度的关系, 确定了相转化过程由温度和过饱和度所决定。

关键词: 矿物材料; 脱硫石膏; 半水石膏; 氯化钠; 粒径分析

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.005

中图分类号: TD98; X754 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0029-08

引用格式: 屈吉艳, 陈高祥, 刘芮村, 等. 盐溶液法制备半水石膏的工艺研究及探讨[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 29-36.

QU Jiyun, CHEN Gaoxiang, LIU Ruicun, et al. Study and discussion on preparation of hemihydrate gypsum by salt solution method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 29-36.

烟气脱硫石膏 (FGD) 是燃煤电厂烟气脱硫的副产物^[1], 主要成分为二水石膏, 即二水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。脱硫石膏每年的大量积累, 不仅侵占了大量土地, 而且造成了严重的环境污染。为了节约天然石膏资源, 促进其有效利用, 半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) 以其良好的生物相容性和较高的机械强度^[2], 广泛应用于造型、橡胶、环境工程、建筑等工业领域。

一般认为, 半水石膏的形成分为两个阶段, 二水石膏的溶解和半水石膏晶体的成核。首先,

当加热反应溶液到一定温度时, 二水石膏溶解为 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} , 当 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 离子浓度达到过饱和时, 半水石膏生成。迄今为止, 二水石膏转化为半水石膏的主要方法包括高压蒸压法、盐或酸溶液法和醇-水溶液法^[3]。前两种方法分别需要高温 (140~150 °C) 和高浓度的盐或酸溶液, 而醇-水溶液法则消耗了较高浓度的醇, 提高了生产成本。有些研究^[4-5] 采用了较高浓度的甘油和无机盐作为反应溶液, 虽然可以有效促进相转化过程, 但大量的甘油不仅会增加溶液的粘度, 从而降低离子

收稿日期: 2022-08-18

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21776181); 国家重点研发计划项目 (2018YFC1900203-03); 四川大学创新星火计划项目 (2018SCUH0012)

作者简介: 屈吉艳 (1996-), 女, 在读研究生, 研究方向为冶金工程。

通信作者: 罗健洪 (1978-), 男, 副教授, 主要从事微通道萃取、结晶分离与纯化技术开发、含重金属废水处理技术开发。

的扩散效率，还会增加生产成本。

为了降低生产成本并获得结晶完整的半水石膏晶体，在盐溶液中加入添加剂越来越受到人们的重视。实验证明，添加剂的加入可以促进相转化的时间并改善晶体形貌^[6-7]。相关研究表明，NaCl、CaCl₂、MgCl₂、KCl 和 K₂SO₄ 等物质配成的盐溶液，可为相互转化过程提供较高的过饱和度^[8]。因此，在常压和一定的温度条件下，由盐溶液和一定浓度添加剂组成的溶液可以增大二水与半水石膏的溶解度差，加速半水石膏的成核速率，促进转化过程。

因此在本实验中，采用氯化钠与添加剂组成的混合溶液作为反应溶液，以脱硫石膏为原料，将其转化为用途更为广泛的半水石膏。

1 实验

1.1 实验原料

实验原料为脱硫石膏，来自贵州某电厂烟气脱硫的副产物，呈灰黄色粉末状。脱硫石膏中含有较多的金属氧化物，为避免过多的金属杂质对实验过程的影响，本实验采用盐酸对脱硫石膏进行预处理。经预处理后脱硫石膏的化学组成见表 1，可以看出脱硫石膏的主要成分为 CaSO₄·2H₂O，约占 97% 以上，此外还含有少量的 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 MgO 等杂质。

表 1 预处理后脱硫石膏的化学组成/%

Table 1 Chemical composition of pretreated FGD gypsum						
CaO	SO ₃	H ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	其他
36.20	42.80	20.34	0.14	0.39	0.09	0.04

图 1 为脱硫石膏的 XRD 特征衍射峰，与二水石膏的标准卡片 (No.33-0311) 中四个主要的衍射角 11.59°、20.72°、23.40° 和 29.11° 相对应，分别对应于脱硫石膏晶体的 (020) 面、(021) 面、(040) 面和 (041) 面。图 2 为脱硫石膏的 SEM，可以看出脱硫石膏主要为斜棱柱状，还有部分形貌不规则且颗粒细小的晶体。

1.2 实验方法

本实验采用氯化钠-添加剂法制备半水石膏，利用控制变量法探究不同条件如氯化钠浓度、添加剂浓度、固液比、转速和反应温度对脱硫石膏转化为半水石膏的反应时间、半水石膏的粒径大小和晶体形貌等因素的影响。以 500 mL 的三口烧

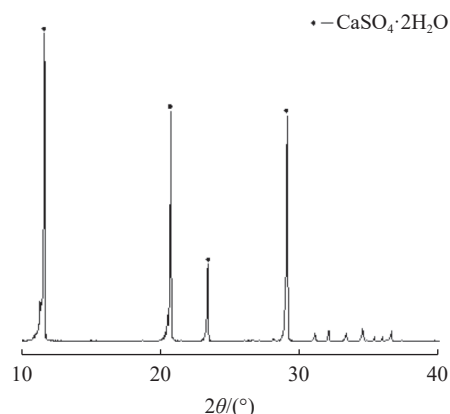


图 1 预处理后脱硫石膏的 XRD

Fig.1 XRD spectrum of pretreated FGD gypsum

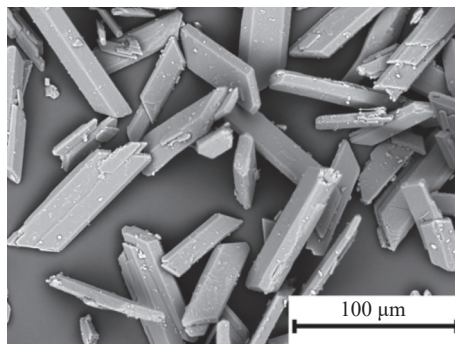


图 2 预处理后脱硫石膏的 SEM

Fig.2 SEM of pretreated FGD gypsum

瓶为反应容器，并加以蛇形冷凝管进行冷凝回流，防止水分过分蒸发。以氯化钠-添加剂为反应溶液，利用数显智能控温磁力搅拌器 (SZCL-2A) 对其进行加热搅拌，当达到所需反应温度后，加入预处理后的脱硫石膏，反应开始进行。在反应过程中，采用倒置生物显微镜 (LWD300-38LT) 对反应过程和晶体形貌进行实时取样监测。反应完毕后，对产品过滤时用热水洗涤三次，无水乙醇洗涤一次，产品置于 60 °C 烘箱干燥至恒重后用于表征和分析。样品的化学组成、结构、形貌、官能团的特征振动峰和结晶水含量分别由 X 射线荧光分析仪 (XRF)、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 和冠亚石膏相组分析仪 (CS-002GL) 进行检测。同时本实验对产品的粒径分析是由倒置生物显微镜在不同区域下测得的 100 个半水石膏晶体的平均结果。

2 结果与讨论

2.1 氯化钠浓度的影响

脱硫石膏转化为半水石膏的过程分为两个阶

段^[9]，诱导阶段和晶体生长阶段。诱导阶段为从反应开始到半水石膏晶核出现的过程，这个过程所用的时间称为诱导时间。晶体生长阶段为从半水石膏晶核出现到脱硫石膏完全脱水生成半水石膏的过程，这个过程所用的时间称为生长时间。

由图3可知，添加剂存在的条件下，脱硫石膏转化为半水石膏的反应时间随着氯化钠浓度的增大而减小。诱导时间变化不大，从40 min降至5 min，而8%的氯化钠浓度对生长时间则有明显的延缓作用。氯化钠有提高二水石膏和半水石膏溶解度差的作用，氯化钠浓度较低时，这种作用并不明显，从而造成反应困难^[10]。随着氯化钠浓度的增大，半水石膏的成核生长时间从380 min加快至25 min，说明氯化钠浓度对晶体成核生长时间的促进作用大于半水石膏的诱导时间。对于氯化钠-添加剂溶液，二者均可以降低溶液中的水分子活度，并促进脱硫石膏向半水石膏的转化。与添加剂浓度相比，氯化钠对相转化过程的影响较大。

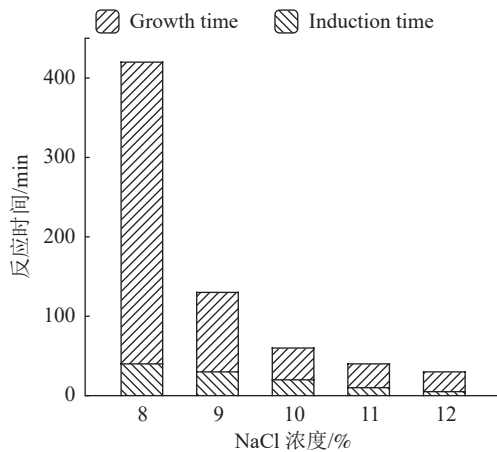


图3 氯化钠浓度对反应时间的影响
Fig.3 Effect of NaCl concentration on the reaction time

氯化钠不仅可以改善二水向半水石膏的相转化过程，还对半水石膏的晶体粒度产生一定的影响^[11]。由图4可知，氯化钠浓度为10%时，半水石膏晶体的平均长度和平均长径比都达到最大，平均直径并无明显变化。当氯化钠浓度小于10%时，由于诱导时间和生长时间都较长，对晶体的形貌存在一定的负面作用，造成平均长度和平均长径比都较低。当氯化钠浓度大于10%时，由于氯化钠促进相转化的作用导致诱导时间和生长时间都大大降低，半水石膏因此没有足够的时间去生长成为长度更长、长径比更大的晶体。从

成本和晶体粒径方面考虑，选定氯化钠浓度为10%为较佳工艺条件。

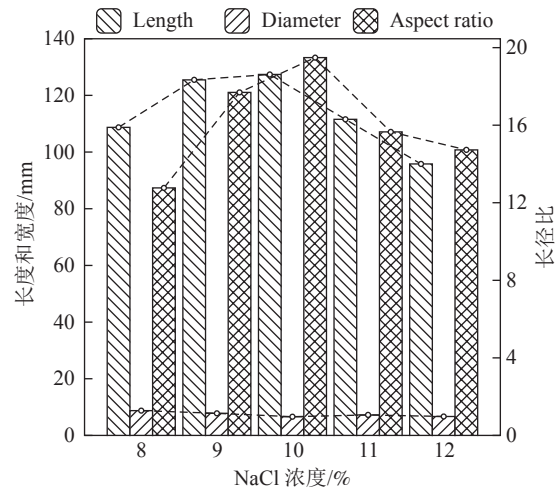


图4 氯化钠浓度对半水石膏平均长度、宽度和长径比的影响
Fig.4 Effect of NaCl concentration on average length, width and aspect ratio of hemihydrate gypsum

2.2 添加剂浓度的影响

图5为脱硫石膏在不同添加剂浓度下的反应时间，随着添加剂浓度的增大，可以看出诱导时间和生长时间都逐渐变短，说明添加剂可以促进脱硫石膏向半水石膏的转化过程。在所研究的添加剂浓度范围内，脱硫石膏向半水石膏的转化时间从120 min缩短至30 min，说明添加剂作为反应溶液可以明显缩短反应时间，促进半水石膏的快速生成。相关研究表明，添加剂无毒且不易挥发，对半水石膏的影响是比较稳定的。同时，添加剂的存在可以降低氯化钠-添加剂混合溶液中水分子的活度，为半水石膏的存在提供一个较宽范围的亚稳区域^[12]。由图6可知，从总体来看，随着添加剂浓度的提高，半水石膏晶体的平均长度和平均长径比基本上呈先增大后减小的趋势，而平均直径则无明显变化。当添加剂浓度小于10%时，随着浓度的增大，平均直径和平均长径比都得到提高。当添加剂浓度等于10%时，半水石膏的平均直径和平均长径比达到较大值。当添加剂浓度大于10%时，平均直径和平均长径比随着浓度的增大而减小，可能是因为较高的添加剂浓度促进了脱硫石膏的转化时间，不利于晶体的成核和生长，从而得到平均直径和平均长径比都较低的半水石膏晶体。从半水石膏晶体粒径和成本方面考虑，选定10%为添加剂浓度的较佳工艺条件。

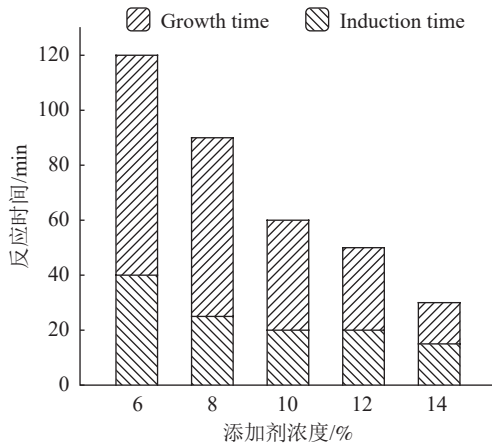


图5 添加剂浓度对反应时间的影响
Fig.5 Effect of additive concentration on the reaction time

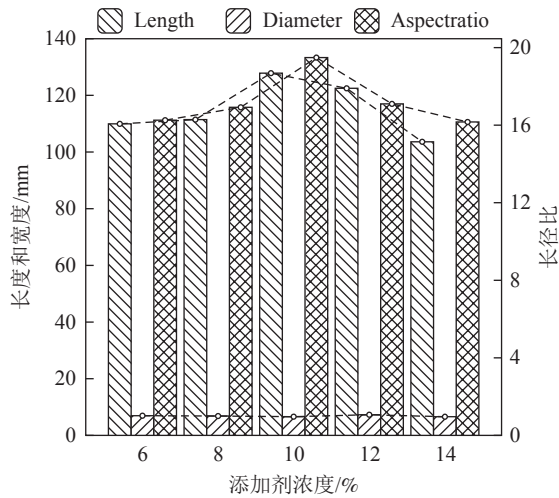


图6 添加剂浓度对半水石膏平均长度、宽度和长径比的影响
Fig.6 Effect of additive concentration on average length, width and aspect ratio of hemihydrate gypsum

2.3 固液比的影响

由图7、8可知，随着固液比的降低，反应时间越来越短。在较低的固液比下，醇盐溶液为Ca²⁺和SO₄²⁻提供了较大的动力促进半水石膏的生成。但是由于反应时间过快，半水石膏晶体可能并没有足够的时间去生长，因此在较低的固液比下得到的晶体的平均直径和平均长径比都较固液比为1:5的时候低。当提高固液比至1:4时，诱导时间和生长时间与1:5时相同，平均长度和平均长径比都有明显下降，可能是因为反应原料的增大影响了半水石膏晶体的生长。当继续增大固液比至1:3时，诱导时间无变化，生长时间受到明显抑制，脱水反应相对缓慢，说明反应原料的增大会阻碍相转化的过程^[2]。同时由于反应时间的延长，

半水石膏晶体有充分的时间生长发育，从而提高了平均长度和平均长径比。从样品表征所需量、生产成本和晶体粒径方面考虑，选定1:5为较佳固液比条件。

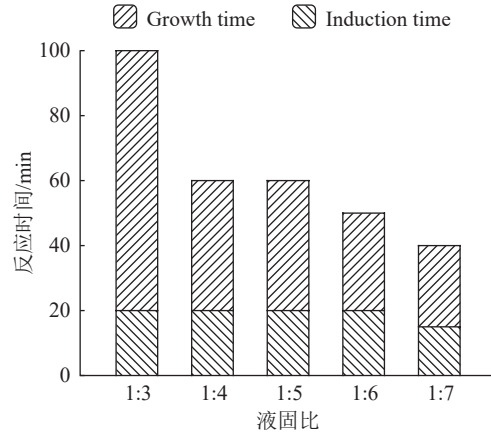


图7 固液比对反应时间的影响
Fig.7 Effect of solid-liquid ratio on the reaction time

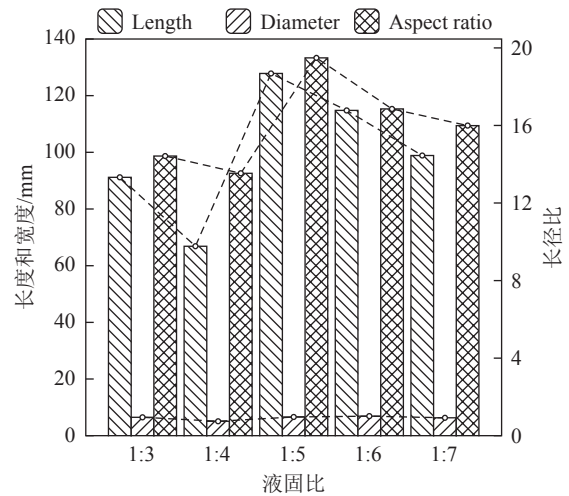


图8 固液比对半水石膏平均长度、宽度和长径比的影响
Fig.8 Effect of solid-liquid ratio on average length, width and aspect ratio of hemihydrate gypsum

2.4 转速的影响

由图9可知，随着转速的增大，诱导时间无变化，生长时间先减小后增大。转速为200 r/min时，由于转速较慢，Ca²⁺和SO₄²⁻的碰撞频率降低，不利于半水石膏的生长，从而导致反应时间的延长。分别增大转速至300 r/min和400 r/min时，离子的碰撞频率得到有效改善，使得反应速率加快。继续增大转速至500 r/min和600 r/min时，生长时间又得到延缓，可能是因为较大的转速不利于Ca²⁺和SO₄²⁻的结合，使得二者的碰撞频

率稍微下降，因此延缓了反应时间。从能耗和反应时间方面来看，选定 300 r/min 为较佳转速。

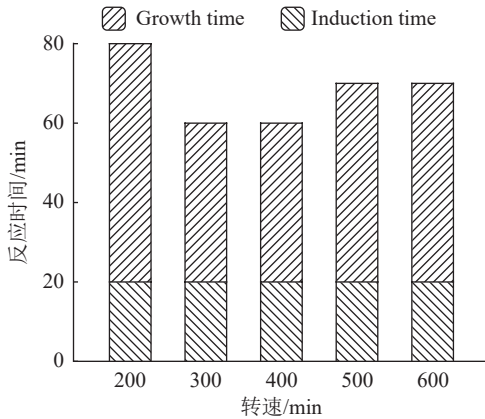


图9 转速对反应时间的影响

Fig.9 Effect of rotate speed on the reaction time

2.5 反应温度的影响

由图 10 可知，反应温度对相转化时间有明显的影 响。温度为 94 °C 时，诱导时间延缓至 140 min，总反应时长达 7 h 仍未完全反应，二水石膏转化率为 30.91%。随着反应温度的逐渐增大，诱导时间和生长时间都明显降低。温度增大至 102 °C 时，30 min 内脱硫石膏即完全转化为半水石膏。图 11 为无水、半水和二水石膏在纯水中的溶解度曲线^[13]，由图 11 可知，二水石膏转化为半水石膏的温度为 100 °C 左右，而本实验中采用的氯化钠-添加剂溶液可以有效降低二者的转化温度，并且提高二者的溶解度差。由于在 94 °C 的情况下就能生成半水石膏，可知在氯化钠-添加剂溶液中，二者的转化温度已降低至 94 °C 以下。在一定的氯化钠-添加剂浓度下，随着反应温度的提高，尽管二

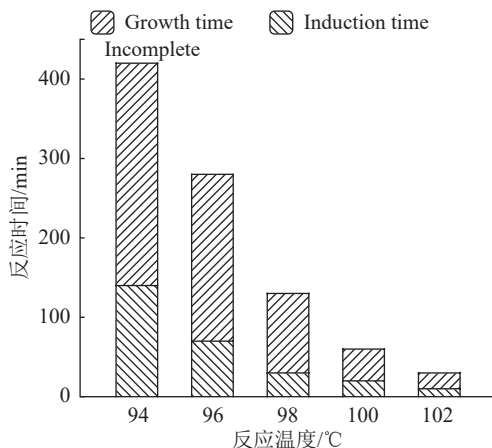


图10 反应温度对反应时间的影响

Fig.10 Effect of reaction temperature on the reaction time

水石膏和半水石膏的溶解度都会降低，二者的溶解度差会越来越大，因此半水石膏的生成速率越来越快。因此，从生产成本和反应时间方面来看，选定 100 °C 作为较佳反应温度。

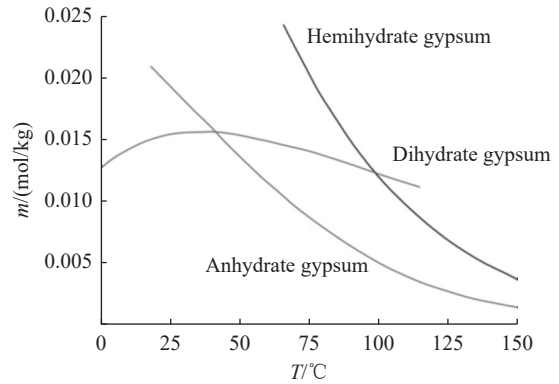


图11 无水、半水和二水石膏在 0~150 °C 的溶解度曲线

Fig.11 Solubility curves for anhydrite, hemihydrate and dihydrate gypsum from 0 to 150 °C

2.6 表征与分析

经一系列工艺条件的研究，可以得知在氯化钠-添加剂溶液中制备半水石膏的较佳工艺条件为：氯化钠浓度 10%，添加剂浓度 10%，固液比 1:5，转速 300 r/min，反应温度 100 °C。在本条件下，可以在较短的时间内将脱硫石膏转化为半水石膏，并且半水石膏晶体的平均长度高达 127 μm，平均长径比高达 19。CaSO₄·2H₂O 中结晶水含量为 20.93%，CaSO₄·0.5H₂O 中结晶水含量为 6.21%。表 2 为不同工艺条件下的结晶水含量汇总，忽略误差可以判断反应产物即为半水石膏。

图 12 为较佳工艺条件下由显微镜拍摄的二水石膏向半水石膏的转化过程。可以得知在 20 min 时长棒状的半水石膏晶体开始成核和生长，在 60 min 时半水石膏完全形成。图 13~15 分别为较佳工艺条件下的 SEM、XRD 和 FTIR。脱硫石膏在氯化钠-添加剂溶液中可以生长成为长的六方棱柱结构的半水石膏晶体，XRD 与半水石膏的标准卡片 (No.41-0224) 中四个主要的衍射角 14.72°、25.67°、29.69°和 31.90°相对应，分别对应于半水石膏晶体的 (200) 面、(020) 面、(400) 面和 (204) 面，进一步说明反应产物即为半水石膏。在半水石膏的 FTIR 图谱中，3600、3549 和 1618 cm⁻¹ 处的吸收峰来自于晶体结晶水中的 O-H 振动；1078 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 ν₃SO₄²⁻ 伸缩振动峰；

表 2 不同工艺条件下的结晶水含量

添加剂浓度/%	氯化钠浓度/%	固液比	转速/(r/min)	温度/℃	结晶水含量/%
0	10	1:5	300	100	16.55
0	11	1:5	300	100	6.86
0	12	1:5	300	100	5.60
0	13	1:5	300	100	6.42
0	14	1:5	300	100	6.81
6	10	1:5	300	100	6.42
8	10	1:5	300	100	6.55
10	10	1:5	300	100	5.32
12	10	1:5	300	100	6.11
14	10	1:5	300	100	5.64
10	8	1:5	300	100	6.05
10	9	1:5	300	100	5.60
10	10	1:5	300	100	5.32
10	11	1:5	300	100	5.57
10	12	1:5	300	100	5.48
10	10	1:3	300	100	6.54
10	10	1:4	300	100	5.82
10	10	1:5	300	100	5.32
10	10	1:6	300	100	6.22
10	10	1:7	300	100	6.27
10	10	1:5	200	100	5.52
10	10	1:5	300	100	5.32
10	10	1:5	400	100	6.05
10	10	1:5	500	100	6.31
10	10	1:5	600	100	5.54
10	10	1:5	300	94	16.38
10	10	1:5	300	96	6.34
10	10	1:5	300	98	5.50
10	10	1:5	300	100	5.32
10	10	1:5	300	102	6.17

1003 cm^{-1} 处的吸收峰来自于 $\nu_1\text{SO}_4^{2-}$ 伸缩振动峰; 655 cm^{-1} 和 596 cm^{-1} 处的吸收峰来自于 $\nu_4\text{SO}_4^{2-}$ 伸缩振动峰。

根据相关文献研究^[14], 由二水石膏和半水石膏溶解过程的溶度积常数可以得出二者的转化过程与水分子活度密切相关, 通过降低水分子活度可以促进二水石膏向半水石膏的转化过程。图 16 中曲线为二者转化过程的临界水分子活度, 通过采取一定的措施可以降低水分子活度, 如采用盐溶液、复合盐溶液、醇溶液、醇盐溶液或一定浓度的添加剂^[15], 从而促进半水石膏的生成。在本实验所研究的氯化钠-添加剂溶液中, 一定温度下, 通过增大添加剂浓度或氯化钠浓度可以有效降低溶液中的水分子活度, 使得反应过程进入半水石膏的结晶区域, 加速相转化过程。

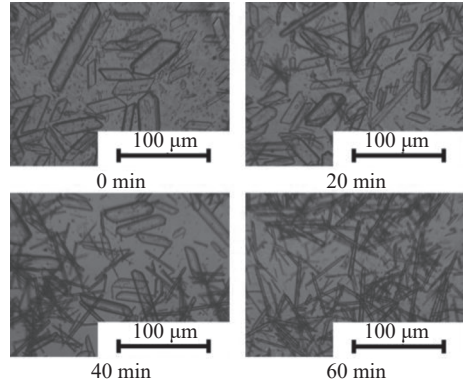


图 12 二水石膏向半水石膏的转化过程
Fig.12 Transformation process of dihydrate gypsum to hemihydrate gypsum

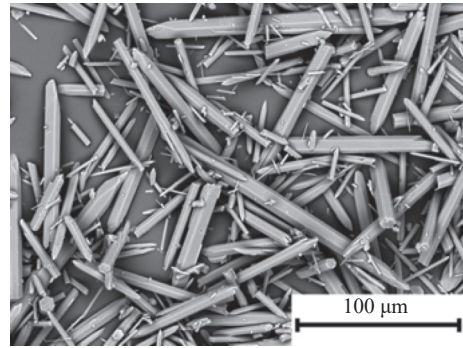


图 13 半水石膏的 SEM
Fig.13 SEM of hemihydrate gypsum

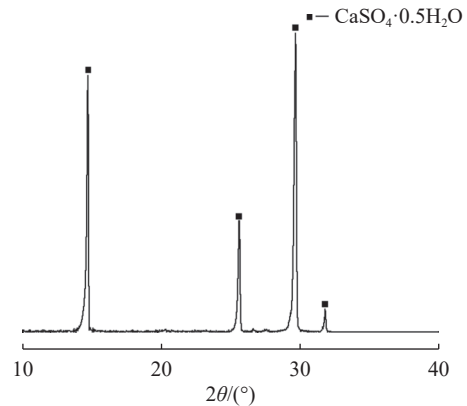


图 14 半水石膏的 XRD
Fig.14 XRD spectrum of hemihydrate gypsum

温度和过饱和度是影响半水石膏晶体成核和生长的两个主要因素, 过饱和程度的增加和温度的升高都能增加二水石膏向半水石膏转化的驱动力, 从而加速转化过程^[16]。过饱和度主要受温度和溶液组成的影响, 而在一定的温度下(如 100 $^{\circ}\text{C}$), 溶液的过饱和度与水分子活度的关系见图 17。只要溶液的过饱和度大于 1, 即有可能会促进半水石膏的生成。溶液的组成改变了溶液的水分子活

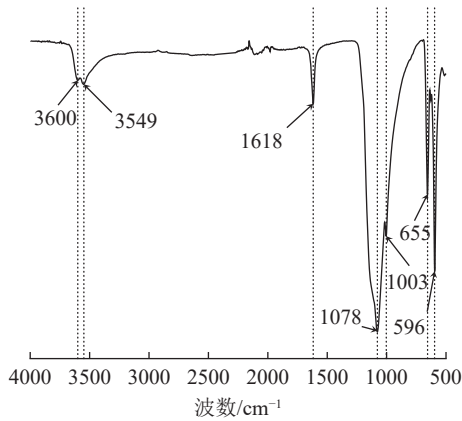


图15 半水石膏的 FTIR

Fig.15 FTIR spectrum of hemihydrate gypsum

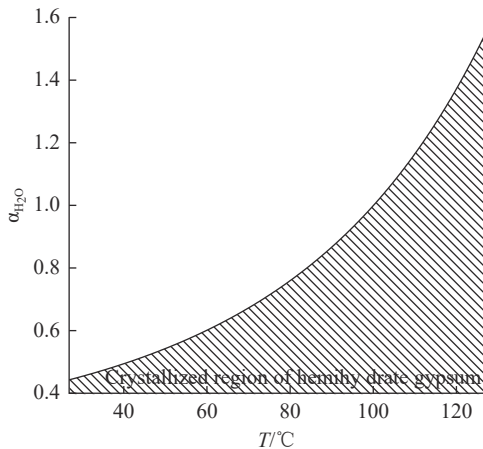


图16 水分子活度与温度的关系

Fig.16 Relationship between water molecule activity and temperature

度，而水分子活度又会影响溶液的过饱和度。总体而言，相转化过程受温度和溶液的过饱和度影响。

3 结论

(1) 确定了脱硫石膏制备半水石膏的较佳工艺条件为氯化钠浓度 10%，添加剂浓度 10%，固液比 1:5，转速 300 r/min，反应温度 100 °C。在较佳的工艺条件下，60 min 即可完成反应。

(2) 所制得的半水石膏晶体的平均长度高达 127 μm，平均长径比高达 19。同时，研究了溶液中水分子活度、过饱和度和反应温度的关系，发现温度和过饱和度是影响半水石膏晶体成核和生长的重要因素，溶液组成对水分子活度有直接的影响。

(3) 本研究对脱硫石膏的资源化利用有着重要意义，后续可通过加入其他合适的添加剂控制半水石膏晶体的长径比并研究其转化机理。

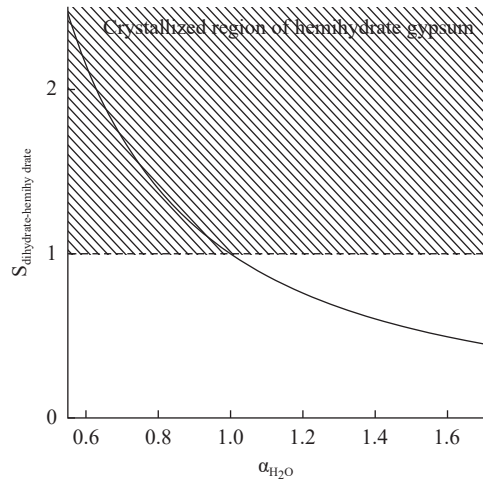


图17 100 °C 下过饱和度与水分子活度的关系

Fig.17 Relationship between supersaturation and water molecule activity at 100 °C

参考文献：

- [1] Ma X, Tan H, He X, Preparation and surface modification of anhydrous calcium sulfate whiskers from FGD gypsum in autoclave-free hydrothermal system. energy sources, part a: recovery[J]. *Utilization and Environmental Effects*, 2018, 40:2055-2062.
- [2] 杨后文, 刘丰, 江郡, 等. 常压水热法制备半水脱硫石膏的工艺因素研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):140-143.
- [3] YANG H W, LIU F, JIANG J, et al. Research on process condition on the preparation of hemihydrate desulfurization gypsum with hydrothermal method under atmospheric pressure[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):140-143.
- [4] 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, 56:9831-9838.
- [5] Guan, Q. J, Sun, W, Hu, Y. H, et al. Synthesis of α -CaSO₄·0.5H₂O from flue gas desulfurization gypsum regulated by C₄H₄O₄Na₂·6H₂O and NaCl in glycerol-water solution[J]. *RSC Advances*, 2017(7):27807-27815.
- [6] Guan, Q, Sun, W, Hu, Y, et al. A facile method of transforming FGD gypsum to α -CaSO₄·0.5H₂O whiskers with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and KCl in glycerol-water solution[J]. *Scientific Reports*, 2017(7):1-11.
- [7] Xiangbin Sun, Genlei Zhang, Peng Cui. Aspect ratio-controlled preparation of α -CaSO₄·0.5H₂O from phosphogypsum in potassium tartrate aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(38):21601-21607.
- [8] Yin S, Yang L. A or B?-Hemihydrates transformed from dihydrate calcium sulfate in a salt-mediated glycerol-water solution[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2020, 550:125885.
- [9] Miao S, Yu B, Ren Y, Cai C. Solubility and physical

properties of calcium sulfate dihydrate in NaCl and glycerol aqueous solution at 303.15, 323.15, and 343.15 K[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2020, 65:2703-2711.

[9] Abdel-Aal E A, Rashad M M, El-Shall H. Crystallization of calcium sulfate dihydrate at different supersaturation ratios and different free sulfate concentrations[J]. *Crystal Research and Technology*, 2004, 39:313-321.

[10] 赵俊梅, 张金山, 李侠. 脱硫石膏常压盐溶液法制备半水石膏的试验研究[J]. *非金属矿*, 2012, 35(2):33-35.

ZHAO J M, ZHANG J S, LI X. Experimental study on the preparation of hemihydrate gypsum from desulfurization gypsum with hydrothermal method[J]. *Non-Metallic Mines*, 2012, 35(2):33-35.

[11] Ru X, Ma B, Huang J, et al. Phosphogypsum transition to α -calcium sulfate hemihydrate in the presence of omongwaite in nacl solutions under atmospheric pressure[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95:3478-3482.

[12] Guan, B, Jiang, G, Fu, H, et al. Thermodynamic preparation window of alpha calcium sulfate hemihydrate from calcium sulfate dihydrate in non-electrolyte glycerol-water

solution under mild conditions[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50:13561-13567.

[13] Guan, Q, Sui, Y, Zhang, F, et al. Preparation of α -calcium sulfate hemihydrate from industrial byproduct gypsum: a review[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2021, 57:168-181.

[14] Sun, X, Li, Z, Wang, X, et al. Single-crystal regular hexagonal microplates of two-dimensional α -Calcium sulfate hemihydrate preparation from phosphogypsum in Na_2SO_4 aqueous solution[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2020, 59:13979-13987.

[15] 李松. 硫酸钠固废制备 α -半水石膏及水化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.

LI S. Preparation of α -hemihydrate gypsum by sodium sulfate solid waste and its hydration properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2019.

[16] Cao, B, Wang, X, Zhang, X, et al. A readily monitored and controllable hydrothermal system for the facile, cost-effective transformation of FGD gypsum to calcium sulfate hemihydrate whiskers[J]. *Particuology*, 2020.

Study and Discussion on Preparation of Hemihydrate Gypsum by Salt Solution Method

QU Jiyan, CHEN Gaoxiang, LIU Ruicun, ZHOU Yong, LUO Jianhong

(Department of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral materials. The utilization of desulfurized gypsum (FGD) to prepare more widely used hemihydrate gypsum plays a very important role in the resource utilization of industrial by-product gypsum. It can not only avoid the large-scale exploitation of natural gypsum, but also realize the resource utilization of desulfurized gypsum. In the process of converting FGD gypsum into hemihydrate gypsum, appropriate concentration of additive and sodium chloride were used as the reaction solution, and the process was heated and stirred under normal pressure. The effects of sodium chloride concentration, additive concentration, solid-liquid ratio, rotation speed and reaction temperature on the phase conversion time and crystal size of dihydrate to hemihydrate gypsum were studied. The increase of additive and sodium chloride concentration not only sped up the phase conversion process but also had a certain inhibitory effect on the average length and average aspect ratio of hemihydrate gypsum crystals. Higher or lower rotation speed hindered the nucleation and growth of hemihydrate gypsum crystals and affected the collision frequency of Ca^{2+} and SO_4^{2-} in the NaCl added solution, thus delaying the formation of hemihydrate gypsum. Decreasing the solid-liquid ratio and increasing the temperature had a certain promoting effect on the phase conversion process. At a lower temperature, due to the insufficient driving force of the phase conversion process, it was difficult to transform FGD gypsum into hemihydrate gypsum. The optimal process conditions for preparing hemihydrate gypsum from FGD gypsum were determined as follows: sodium chloride concentration 10%, additive concentration 10%, solid-liquid ratio 1:5, rotating speed 300 r/min, reaction temperature 100 °C. Under the best process conditions, the reaction could be completed in 60 min. The average length of the prepared hemihydrate gypsum crystals was as high as 127 μm , and the average aspect ratio was as high as 19. At the same time, the relationship between the activity of water molecules in the solution, the degree of supersaturation and the reaction temperature was studied, and it was determined that the phase conversion process was determined by the temperature and the degree of supersaturation.

Keywords: Mineral materials; Desulfurization gypsum; Hemihydrate gypsum; Sodium chloride; Particle size analysis