

钛石膏资源化利用的研究进展与发展建议

罗大鹏, 侯江, 黄祥, 韩雨岐, 雍毅

(四川省生态环境科学研究院, 四川 成都 610041)

摘要: 这是一篇冶金工程领域的论文。钛石膏是采用硫酸法生产钛白粉时产生的以二水硫酸钙为主要成分的工业废渣。钛石膏因其杂质含量高、脱水困难、后续产品力学性能差等因素目前资源化利用率较低。大量露天堆存的钛石膏给钛白粉企业造成了极大的环保与经济压力, 也是对土地资源的严重浪费。本文总结了目前国内外钛石膏在建材、化工、农业及应对气候变化等方面的利用现状和研究进展, 并从产品结构调整、技术革新与绿色发展、标准制定与政策扶持等方面对钛石膏的有效减量及高质量资源化提出了建议与展望。

关键词: 冶金工程; 钛石膏; 资源利用; 研究进展; 发展建议

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.04.012

中图分类号: TD989;X705 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 04-0082-08

引用格式: 罗大鹏, 侯江, 黄祥, 等. 钛石膏资源化利用的研究进展与发展建议[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(4): 82-89.

LUO Dapeng, HOU Jiang, HUANG Xiang, et al. Research progress and development suggestion on resource utilization of titanium gypsum[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(4): 82-89.

钛石膏是硫酸法生产钛白粉时中和大量酸性废水而副产的工业石膏, 每生产 1 t 钛白粉约副产 5 t 钛石膏^[1]。钛石膏呈红色, 含杂质超 20%, 主要有氢氧化铁、硫酸亚铁等, 因杂质含量多、含水量高、黏度大, 国内外均未得到大规模资源化利用, 绝大部分仅作简易堆存处理^[2]。我国钛石膏的年排放量超过 1 200 万 t, 堆存总量则超过 2 亿 t^[3]。钛石膏的露天堆存不仅浪费了宝贵的土地资源, 高昂的堆场建设与运维费用更是严重阻碍了硫酸法钛白粉生产企业的发展^[4]。

目前, 国内部分钛石膏堆场已接近设计库容, 寻找到一条经济可行的钛石膏无害化、大宗化、高质化利用途径已成为硫酸法钛白粉企业的“生命线”。《工业绿色发展规划(2016—2020 年)》明确提出“十三五”末要把工业副产石膏利用率提高到 60%, 而目前其利用率还不足 15%^[5]。

钛石膏资源化利用关系到硫酸法钛白粉产业的可持续发展, 提高钛石膏的资源化综合利用率迫在眉睫。

本文总结了国内外钛石膏在建材、化工、农业以及应对气候变化等方面综合利用现状及研究进展, 对解决钛石膏堆存难题及推动我国硫酸法钛白粉行业可持续发展进行了建议和展望。

1 钛石膏成分

钛石膏是硫酸法生产钛白粉时采用碱性物质中和酸性废液后产生的工业废渣, 含水率高达 50%~60%, 钛石膏杂质含量高且脱水困难, 严重制约其后续资源化利用的潜力并阻碍了硫酸法钛白企业的健康持续发展。对德阳和攀枝花地区化工厂提供的压滤新鲜钛石膏及堆场堆存钛石膏进行了 X 射线衍射分析, 结果表明钛石膏主要物相

收稿日期: 2022-09-17

基金项目: 长江(四川)生态屏障典型矿区生态修复关键技术研究(2021YFS0287)

作者简介: 罗大鹏(1991-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事固废资源化利用。

通信作者: 雍毅(1963-), 男, 研究员, 主要从事三废污染治理。

表 1 德阳和攀枝花地区化工厂的钛石膏化学成分/%

Table 1 Chemical composition of titanium gypsum in chemical factories of Deyang and Panzhihua

原料名称	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	V ₂ O ₅
德阳某化工厂压滤新鲜钛石膏	30.95	40.50	17.22	1.65	1.60	1.09	0.59	0.04
德阳某化工厂堆场堆存钛石膏	31.15	36.69	11.18	1.02	3.98	2.60	1.45	0.03
攀枝花某化工厂压滤新鲜钛石膏	30.21	38.96	12.55	3.12	1.89	2.28	0.85	0.05
攀枝花某化工厂堆场堆存钛石膏	29.23	35.92	10.59	2.79	2.96	2.56	1.09	0.05

为二水硫酸钙（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），并伴有大量铁杂质及少量钒、钛等贵金属，检测结果与宁波、武汉地区化工厂的钛石膏相似^[6-7]。压滤新鲜钛石膏与堆场堆存钛石膏的化学成分对比情况见表 1。

2 钛石膏综合利用研究现状

2016 年 11 月 29 日国务院颁发的《“十三五”国家战略性新兴产业发展规划》中提出：加快发展先进环保产业，到 2020 年，先进环保产业产值规模力争超过 2 万亿元；深入推进资源循环利用，力争当年替代原生资源 13 亿 t，资源循环利用产业产值规模达到 3 万亿元，大力推动大宗固体废弃物和尾矿综合利用^[8]。由于钛石膏杂质含量高、脱水性能差等劣势，其综合利用率远低于同为大宗工业副产石膏的脱硫石膏与磷石膏^[9]。钛石膏较低的利用率原因主要有三点，其一，钛石膏含水率普遍较高，会显著增加建筑石膏粉的生产成本；其二，钛石膏中的二水硫酸钙的晶体相对较小，造成用钛石膏煅烧得到的建筑石膏粉堆积密度小、体积蓬松，力学性能差，没有市场竞争力；其三，钛石膏的规范标准缺失，质量参差不齐，难以获得市场认可，最终导致钛石膏的利用率非常低^[10]。随着优质天然石膏资源的日渐枯竭、环境保护政策的趋严与绿色循环发展的行业要求，钛石膏能否有效资源化利用已成为制约硫酸法钛白粉行业健康发展的瓶颈。目前，国内外对钛石膏资源化利用研究主要集中在水泥缓凝剂^[11]、复合胶结材料^[12]、吸附材料^[13]、土壤改良剂^[14]、固定二氧化碳^[15]、墙体材料^[16]、填埋场覆盖材料^[17]等方面。

2.1 建材领域综合利用研究

随着我国建筑节能改革的不断深入推进与新型绿色建材的大力倡导，以钛石膏为代表的工业副产石膏对天然石膏原料的替代已成为绿色建材领域关注的重点。钛石膏在建材领域的成功推广

与应用将极大缓解目前钛石膏的堆存压力，并带动硫酸法钛白粉行业绿色循环高效发展，彻底解决钛石膏大量堆存的国际难题。

2.1.1 钛石膏用作水泥缓凝剂

我国是水泥生产大国，2020 年全国水泥产量 23.7 亿 t，作为水泥生产必不可少的原材料之一，石膏的需求量约 1 亿 t。钛石膏主要成分与天然石膏相同，以其替代天然石膏作水泥缓凝剂，在节约天然石膏资源的同时可大幅度削减钛石膏堆存量。彭志辉等^[18]研究表明，不经预处理的钛石膏可直接用作水泥缓凝剂，当掺量为 4%~5% 时不会对水泥性能造成影响。张宾等^[19]用酸洗法对钛石膏进行改性研究，实验结果表明当改性钛石膏中铁的含量（以 Fe_2O_3 计）低于 2.5%，将其作为 P.C 42.5、P.O 42.5 和 P.II 42.5 水泥的缓凝剂时，水泥可获得与使用脱硫石膏时相当的安定性、标准稠度需水量、净浆流动度、凝结时间及强度。GAZQUEZ M J 等^[20]分析和评估了在商业水泥中添加不同比例钛石膏后，其主要力学和热力学性质的变化，结果表明在水泥生产过程中以合理比例使用钛石膏不会降低水泥质量。2020 年 7 月，山东济南裕兴化工有限责任公司钛石膏生产水泥缓凝剂项目正式投产，企业通过技术改进将钛石膏传统的晾晒干燥改为热风炉烘干，极大提高了干燥效率，每年消纳钛石膏 120 万 t，既实现了钛石膏的无害化处理，还能将工业废弃物变成新的资源，为企业创造效益。

2.1.2 钛石膏用作复合胶结材料

钛石膏在形成过程中大量铁杂质以絮状 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式覆盖在 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体上，阻碍了石膏晶体的正常发育，使得煅烧后的钛石膏标稠需水量大，密度低、强度差^[21]。基于上诉原因，单一钛石膏作为胶结材料难以获得较好性能，因此常与矿渣、水泥、粉煤灰等复合制备胶结材料。刘振东^[22]研究发现，钛石膏经烘干、粉

磨后,添加特定比例水泥、FAC-1 高效减水剂可作为复合胶结材料配制 C30 混凝土,后者抗渗性能可达 P12 等级要求,完全满足建筑工程及道路工程施工需要。杨贺等^[23]以钛石膏、脱硫石膏和钛矿渣三种钛工业固体废弃物为主要原料,添加石灰作碱性激发剂制备复合胶结材料,当钛石膏的掺量在 42.9%~50.3% 时,胶结材料强度达到《建筑石膏》(GB/T 9776—2008) 2.0 强度等级。

2.1.3 钛石膏用作路基材料

我国道路工程建养每年需消耗砂石等材料数 10 亿 t,已成为了大宗固废资源化利用的主战场。钛石膏作为一种良好的硫酸盐型激发剂,和钙铝成分反应能引起固相体积增加,产生一定的膨胀性并起到增加体系的密实程度和补偿收缩的作用,可作为路基材料使用^[24]。孟维正等^[25]以钛石膏为原料,在常温下掺加水泥、石灰及有改良水稳性作用的液粘剂后,胶结材料最大无侧限抗压强度最高可达 5 203.08 kPa,该复合体系可替代砂石作为路基填料。赵玉静等^[26]将钛石膏与粉煤灰进行复合,研究不同的激发剂掺量对钛石膏-粉煤灰复合材料的自由线膨胀率和强度等性能的影响,证实了利用钛石膏与粉煤灰研制的复合材料作为路基材料的可能性,并成功在上海市道路工程中试点应用。朱浩泽等^[27]以钛石膏为原料制备可控低强度回填材料(CLSM),研究了建筑渣土取代率、水固比、钛石膏掺量与激发剂掺量 4 种因素对 CLSM 无侧限抗压强度及体积稳定性的影响,开辟了钛石膏作路基材料的新途径。

2.1.4 钛石膏用作墙体材料

隋肃等^[28]采用破碎、干燥、粉磨、煅烧和陈化等处理方式对钛石膏进行物理改性。研究发现钛石膏在 180 °C 条件下煅烧 3 h,并掺加 5% 硅酸盐水泥、3% 生石灰和 0.5% 硫酸钠,制得的试样 2 h 抗折强度与抗压强度分别达到 2.6 MPa 和 3.2 MPa,绝干抗折强度与抗压强度分别达到 4.58 MPa 和 5.2 MPa,满足国家标准《建筑石膏》2.0 强度等级。H Chen 等^[29]利用钛石膏、铁矿石尾矿与矿渣为原料采用压力成型法成功制备免烧砖,在较佳成型压力 10 MPa 下,所制备的免烧砖 28 d 抗压强度和密度分别达到 19.8 MPa 和 1 622.92 kg/m³。Jiufu Zhang 等^[30]以普通硅酸盐水泥、提钛废渣和钛石膏为复合胶结剂制备泡沫混凝土,在

较佳质量比为 10:45:45 时,泡沫混凝土的最大抗压强度和比强度分别达到 2.14 MPa 和 4.91 kN·m/kg。2015 年,河南佰利联化学股份有限公司利用钛石膏烧结技术生产砌块获得成功,该项目自 2014 年 10 月中旬至 2015 年初,累计消耗钛石膏 500 余 t,生产新型烧结性砌块 1.5 万 m³,最高日产量达 28 万块。

2.1.5 钛石膏制备超硫酸盐水泥

超硫酸盐水泥也被称为石膏矿渣水泥或硫酸盐矿渣水泥,是一种环境友好的材料,具有水化热低、抗蚀性能好、后期强度高等诸多优点。付一江等^[10]将游离水含量低于 20% 的钛石膏在 700 °C 左右的温度下进行二次煅烧,生成 II 型无水石膏,再以此为熟料混合特定比例的矿渣等原料生产超硫酸盐水泥。实验发现,以钛石膏为原料所制备的超硫酸盐水泥的抗冻融性能显著优于 P.O 42.5 水泥,且水泥强度随龄期的增加而上升,这对制备耐久性优异的混凝土构件十分有利。与传统硅酸盐水泥相比,以钛石膏为原料生产的超硫酸盐水泥二氧化碳排放量明显减少,在国家“双碳”战略框架下市场应用前景十分广阔。

2.2 化工领域综合利用研究

2.2.1 钛石膏除铁技术研究

钛石膏因其含有较多铁杂质而难以资源化利用,高效除铁技术的研发与应用对于钛石膏的后续利用至关重要^[31]。蒋美雪等^[32]以硫酸为浸取剂,在不同硫酸浓度、固液比、反应温度及反应时间条件下研究钛石膏中酸浸产物的物相变化以及铁质氧化物的溶出规律,较佳工艺条件下钛石膏中铁质氧化物去除率可达 93.14%。X Peng 等^[33]通过协同控制水热条件下石膏的相变和铁的形态,有效地去除了钛石膏中的铁。以 1.5 M 盐酸为矿化剂,140 °C 加热 6 h 的水热条件下,除铁效率大于 99%。2021 年 3 月,江苏久吾高科技股份有限公司和南京钛白化工有限责任公司在南京举行我国第一个钛石膏高附加值资源化利用示范项目签约仪式。项目创新采用先进膜集成及中和长晶工艺,使钛石膏品位提高至 90% 以上,吸附水含量降低至 10% 以下,二水钛石膏性能达到《烟气脱硫石膏》(GBT 37785—2019) 一级标准。后续加工成高附加值 α 高强石膏,其 2 h 抗折强度大于 6.0 MPa,产品指标优于《 α 高强石膏》(JCT

2038—2010)标准要求,拓宽了钛石膏资源化利用的途径。

2.2.2 钛石膏用于吸附研究

蔡宽等^[34]将钛石膏作为吸附剂,研究了其对重金属 Pb(II) 的吸附特性。实验结果表明,钛石膏吸附 Pb(II) 在 70 min 达到吸附平衡,去除率达到 99.8%。PETRUZZELLI G 等^[35]基于朗格缪尔方程研究了钛石膏与堆肥的混合物对污水中铅的吸附能力。实验结果表明,水溶液中负电荷随着复合材料的添加而增多,促进了对带正电荷的铅离子的吸引,使该复合材料对水溶液中的铅表现出优良的吸附能力。

2.2.3 钛石膏用于制备片状钙白粉

朱静平等^[36]以钛石膏为原料,采用常压酸溶液法制备片状钙白粉,实验结果表明,当盐酸浓度为 4 mol/L,石灰水与钛石膏滤液体积比为 4.5:100 时,钛石膏经除杂、沉淀和加热失水等工艺,在煅烧温度为 199.25 °C 条件下可制备得到片状钙白粉,样品中二水硫酸钙的收率为 84.3%,CaSO₄ 含量为 98%。

2.3 农业领域综合利用研究

国内外研究发现钛石膏在土壤中可以通过水解作用形成氢氧化铁胶体,通过吸附、螯合以及共沉淀等方式降低土壤重金属有效性,实现对重金属污染土壤的修复^[37]。I.Fauziah 等^[38]研究表明,钛石膏因其含水量高、分解能力强、絮凝速度快,可作为土壤结构改良剂,改善土壤团粒结构,防止土壤流失。除此之外,钛石膏含铁量高,三价铁的存在会提高土壤的絮凝效果。钛石膏中含有大量的营养元素 S 和 Ca,以及少量的金属元素 Fe、Mn、Zn 等,使钛石膏拥有提高土壤肥力的能力。因此,钛石膏在农业领域的综合利用研究正受到人们的广泛关注^[39]。

2.3.1 钛石膏用于土壤改良

土壤环境质量事关人民群众“米袋子、菜篮子、水缸子”安全,我国每年因土壤重金属污染减产和超标的粮食超过 1000 多万 t,损失超过 20 亿元。邹丽娜等^[40]通过模拟水旱轮作盆栽实验,研究钛石膏对砷铅复合污染土壤的钝化修复效果,实验结果表明钛石膏使水田土壤中的有效态 As 含量平均下降了 19.9%,同时使水稻糙米中的 As 含量平均下降 28.9%;钛石膏同时显著降低了旱地和

水田土壤中有有效态 Pb 含量,分别平均下降 12.8% 和 17.2%。M.P. Rodriguez-Jorda 等^[41]研究证实了钛石膏在酸性土壤中的添加,可有效降低土壤中铅、锌、镍等重金属的浸出,有效降低了重金属污染土壤的环境风险。陈琨等^[42]研究了钛石膏对镉污染土壤水稻生长及镉有效性的影响,发现土壤中添加钛石膏后,有效改善了高镉含量土壤对水稻生长发育的抑制,提高了水稻产量和品质。

2.3.2 钛石膏用作复合肥

张华军等^[43]采用钛石膏复配硫酸铵、磷酸一铵、腐植酸钾等其他肥料,进行硫酸钙复合肥的复配和造粒,充分利用二次资源,回用于土壤,完全可以满足土壤钙和硫的需求,并且钛石膏生成的硫酸钙颗粒细小、均匀,具有良好的保湿和气孔,利于土壤水分、温度和空气的保持等优势,具有广泛的发展前景。

2.4 应对气候变化领域的研究

2020 年 9 月 22 日,中国在第七十五届联合国大会提出我国二氧化碳排放力争于 2030 年前达到峰值,努力争取 2060 年前实现碳中和的目标^[44]。为实现此目标,将温室气体 CO₂ 以碳酸盐的固体形式永久储存起来,即 CO₂ 矿物碳酸化固定,是减少大气中 CO₂ 含量,减轻温室效应的一种全新方法^[45]。钛石膏作为一种富含钙元素的工业固体废物,已被国内外大量研究证实可为 CO₂ 的碳酸化过程提供所需钙离子以实现 CO₂ 捕集、利用与封存^[46]。S M Pérez-Moreno 等^[47]研究发现以 NaOH 为提取物时钛石膏具有高碳酸化反应性,钛石膏转化为碳酸钙的转化率为 92%,证实了钛石膏可作为间接碳化过程封存 CO₂ 的钙来源。“双碳”背景下,以钛石膏为代表的工业固废固碳研究与应用将会在我国应对气候变化领域发挥关键作用。

3 发展建议与展望

3.1 产品结构调整

钛白粉产业应加快由传统工业向先进制造业迈进,优化氯化法与硫酸法产品结构。全球钛白粉产业有硫酸法和氯化法两种主流工艺技术,目前国内钛白粉产品的生产工艺仍由传统硫酸法主导,这与全球约 42.5% 的先进氯化法钛白粉产能相比有较大差距。硫酸法钛白粉工艺大量副产钛石膏,严重制约着我国钛白粉行业的健康发展。

2020 年 1 月 1 日起正式施行的《产业结构调整指导目录（2019 年本）》中明确指出，鼓励单线产能 3 万 t/年及以上氯化法钛白粉生产线建设并限制新建硫酸法钛白粉生产线。相较于传统硫酸法工艺生产钛白粉，氯化法工艺钛白粉具有产品品质高、附加值高、技术水平先进、生产环保、可连续化生产等优点，其综合能耗、吨产品万元产值能耗也低于硫酸法。2020 年全国 4 家氯化法企业的氯化法钛白粉的综合产量为 31.89 万 t，历史上首次突破 30 万 t 大关。越来越多氯化法钛白粉产能的落地，在增加我国钛白粉产品国际竞争力的同时，会极大缓解目前钛石膏堆存的难题。

3.2 技术革新与绿色发展

目前，我国硫酸法钛白粉产业已被列入产业结构调整限制目录，但基于国家的矿产资源禀赋以及新建和扩建装置的建设情况，决定了硫酸法钛白粉在较短时间内依然是我国钛白粉行业的主流。清洁生产水平低、“三废”排放量大是当前硫酸法钛白粉生产存在的弊端和影响产业发展的主要问题。硫酸法钛白粉生产企业应以绿色循环发展为导向，采用新技术、新工艺对低浓度酸性废水和中低浓度废酸进行净化处理和回用，最大限度控制酸水排放。由于技术和成本的限制，当前行业内钛白废酸近 48% 被中和成了钛石膏，企业应加大科技投入，探索钛石膏深度除铁技术，并充分考虑晶体成核、生长及溶液环境等因素对钛石膏形貌、杂质含量和粒度分布的影响，提高钛石膏品位并减少游离水含量。钛白粉企业应始终坚持环保绿色发展，因地制宜对存量与增量钛石膏在建材、化工、农业等领域进行资源化利用推广，并回收其中钒、钛等贵金属，提高清洁生产水平，降低碳排放。

3.3 标准制定与政策扶持

钛白粉行业“十四五”规划以“坚持创新、协调、绿色、开放、共享”为指导思想，积极推进钛白粉行业全面高质量发展，促使行业升级，持续深化市场化改革，实质推进行业供给侧结构性改革，促使我国钛产业链的健康发展，切实提高我国钛白粉行业科技和产业的创新能力。目前，由中国涂料工业协会钛白粉分会组织制定的《钛石膏》（计划号 2018-1962T-JC）行业标准及由生态环境部南京环境科学研究所等单位提请立项的

《钛石膏综合利用产物污染控制技术规范》的团体标准均已发布征求意见稿。行业规划的正确引导与相关标准规范的制定实施，将助力企业因地制宜规模化、规范化对钛石膏进行综合利用。中央与地方政府宜在项目申请、税收优惠、人才培养及科研平台建设等方面对致力于推动钛石膏大规模资源化利用的优秀企业加大政策扶持力度，充分激发市场活力，进而从根本上解决钛石膏堆存的难题。

4 结 论

钛石膏作为大宗工业固废是否有效资源化利用是硫酸法钛白工业持续健康发展的重点和难点，是亟待解决的行业大事。钛石膏综合利用率低既有地域的原因，也有技术上的瓶颈，减水降耗是钛石膏用于建筑材料领域面临的主要难题。目前，我国钛白粉行业正处于产业升级的历史阶段，在循环经济、节能减排的背景下，钛石膏在绿色建材、化工、农业及应对气候变化等领域的综合利用研究均已取得显著进展。“一带一路”框架下，以钛石膏为代表的工业固废建材化，将高质低碳推动沿线国家基础设施建设；“乡村振兴”战略下，钛石膏在修复污染土壤及保证粮食安全方面将发挥重要作用；“双碳”背景下，北京、上海等城市已率先将工业固废碳捕集利用与封存列入城市创新发展的重点，钛石膏在其中必将大有可为。今后，我国钛白粉产业应加快由传统产业向先进制造业迈进，积极推进产业升级，优化氯化法与硫酸法产品结构；加大科技投入，持续提升产品市场综合竞争力；坚持环保绿色发展，提升废副产品资源化利用水平，让钛石膏真正变废为宝。

参考文献：

- [1] 许惠, 傅敏. 钛白废液的治理与综合利用研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2006(4):34-7.
- XU H, FU M. Research progress in comprehensive utilization of spent acid and waste water in titanium dioxide production[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2006(4):34-7.
- [2] QCA B, WDA B, HSA B, et al. Synthesis of anhydrite from red gypsum and acidic wastewater treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 278.
- [3] 靳必强, 张婷婷, 朱静平, 等. 钛石膏的开发利用研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):28-32.

- JIN B Q, ZHANG T T, ZHU J P, et al. The development and research progress of titanium gypsum exploitation and utilization[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):28-32.
- [4] 魏长河, 孙玉壮, 高兴保, 等. 钛石膏中重金属元素的浸出特性研究[J]. *环境工程*, 2015, 33(5):131-5.
- WEI C H, SUN Y Z, GAO X B, et al. Study on leaching characteristics of heavy metals in titanium gypsum[J]. *Environmental Engineering*, 2015, 33(5):131-5.
- [5] 杨贺, 陈伟, 梁贺之. 脱硫石膏—钛矿渣粉复合胶凝材料力学性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(6):67-72.
- YANG H, CHEN W, LIANG H Z. Study on mechanical properties of flue gas desulphurization gypsum-titanium slag powder composite cementitious material[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(6):67-72.
- [6] 冯智广, 于峰泉, 耿健. 钛石膏基复合胶凝材料抗碳化性能的研究[J]. *低温建筑技术*, 2021, 43(9):1-4.
- FENG Z G, YU F Q, GENG J. Research on anti-carbonation performance of titanium gypsum-based composite cementitious material[J]. *Low Temperature Architecture Technology*, 2021, 43(9):1-4.
- [7] 陈夕全, 杨姝, 王伟, 等. 钛石膏净化工艺研究[J]. *山东化工*, 2020, 49(6):44-5+7.
- CHEN X Q, YANG S, WANG W, et al. Study on purification process of titanium gypsum[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2020, 49(6):44-5+7.
- [8] 龚家竹. 钛石膏与磷石膏固废耦合资源化利用技术发展[J]. *无机盐工业*, 2019, 51(1):1-6+11.
- GONG J Z. Progress in coupling utilization technology of titanium gypsum and phosphogypsum solid waste[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2019, 51(1):1-6+11.
- [9] 石鑫, 杨绍利, 马兰. “三石膏”综合利用现状及其新工艺[J]. *现代化工*, 2020, 40(9):8-13+9.
- SHI X, YANG S L, MA L. Present situation of comprehensive utilization of “three-gypsum” and new technologies[J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(9):8-13+9.
- [10] 付一江. 工业副产石膏—钛石膏的现状与综合利用前景[J]. *钢铁钒钛*, 2019, 40(6):63-6+100.
- FU Y J. Situation and comprehensive utilization prospect of titanium gypsum[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2019, 40(6):63-6+100.
- [11] 谭纪林. 钛石膏作缓凝剂在水泥生产中的应用[J]. *水泥*, 2017(2):20-23.
- TAN J L. Application of titanium gypsum as retarder in cement production[J]. *Cement*, 2017(2):20-23.
- [12] 黄绪泉, 严龙, 徐胜, 等. 钛石膏改性胶结材干化湖泊污泥效果及机理[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(4):1977-83.
- HUANG X Q, YAN L, XU S, et al. Drying effect and mechanism of lake sludge with titanium gypsum modified cementitious materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(4):1977-83.
- [13] 蔡宽, 阮长城, 李瑞萍, 等. 改性钛白石膏对阳离子染料罗丹明 B 的吸附性能[J]. *环境工程学报*, 2015, 9(7):3184-90.
- CAI K, RUAN C C, LI R P, et al. Adsorption characteristics of cationic dye RhB on modified titanium gypsum[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015, 9(7):3184-90.
- [14] 王晓琪, 姚媛媛, 陈宝成, 等. 硫酸法钛石膏作为土壤调理剂在油菜上的施用效果研究 [J]. *水土保持学报*, 2018, 32(4): 333-8+45.
- WANG X Q, YAO Y Y, CHEN B C, et al. Effects of titanium gypsum produced by sulfuric acid method as sold conditioner on rape seedlings[J]. *Journal of Soil And Water Conservation*, 2018, 32(4): 333-338+345.
- [15] AZDARPOUR A, ASADULLAH M, JUNIN R, et al. Direct carbonation of red gypsum to produce solid carbonates[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 126:429-34.
- [16] 李亮. 钛石膏在烧结砖中的应用研究 [J]. *钢铁钒钛*, 2015, 36(4):53-7.
- LI L. Study on the application of titanium gypsum in sintered brick[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2015, 36(4):53-7.
- [17] ROSLI N, AZIZ H A, SELAMAT M R, et al. Physical, mechanical and chemical properties of dewatered sewage sludge and red gypsum mix as a potential recycling product[J]. *Solid State Phenomena*, 2019, 294:24-9.
- [18] 彭志辉, 刘巧玲, 彭家惠, 等. 钛石膏作水泥缓凝剂研究[J]. *重庆建筑大学学报*, 2004(1):93-6.
- PENG Z H, LIU Q L, PENG J H, et al. Study on titanium gypsum as set retarder for cement[J]. *Journal of Chongqing Jianzhu University*, 2004(1):93-6.
- [19] 张宾, 张玉玲, 陈博文. 钛石膏作缓凝剂对水泥净浆流动度影响的研究[J]. *水泥*, 2020(8):1-5.
- ZHANG B, ZHANG Y L, CHEN B W. Effect of titanium as retarder on fluidity of cement paste[J]. *Cement*, 2020(8):1-5.
- [20] GAZQUEZ M J, BOLIVAR J P, VACA F, et al. Evaluation of the use of TiO₂ industry red gypsum waste in cement production[J]. *Cement & Concrete Composites*, 2013, 37:76-81.
- [21] 杨贺, 陈伟, 梁贺之, 等. 钛工业固废钛石膏胶凝性与强度机理分析 [J]. *非金属矿*, 2021, 44(1): 100-3.
- YANG H, CHEN W, LIANG H Z, et al. Analysis on the cementation and strength mechanism of titanium industry solid waste titanium gypsum[J]. *Non-Metallic Mines*, 2021, 44(1): 100-3.
- [22] 刘振东. 用黄石膏、水泥和 FAC-1 配制混凝土的研究 [J]. *矿产综合利用*, 2013 (3): 75-8.
- LIU Z D. Hydration mechanism of cementitious composite based on yellow gypsum & cement[J]. *Non-Metallic Mines*, 2007 (5): 26-8+39.
- [23] 杨贺. 石灰碱激发钛石膏复合胶凝材料强度机理分析[J]. *钢铁钒钛*, 2021, 42(3):111-8.
- YANG H. Analysis of the strength mechanism of lime-base activated titanium gypsum composite cementitious material[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2021, 42(3):111-8.
- [24] 刘代俊. 中国无机固体废弃物处理技术进展[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(3):1-10.
- LIU D J. Advance in inorganic solid waste treatment

- technology in China[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2020, 52(3):1-10.
- [25] 孟维正, 刘伟杰, 曹新文. 改良钛石膏无侧限抗压强度研究[J]. *新型建筑材料*, 2019, 46(7):28-31.
- MENG W Z, LIU W J, CAO X W. Research on the unconfined compressive strength of modified titanium gypsum[J]. *New Building Materials*, 2019, 46(7):28-31.
- [26] 赵玉静, 施惠生. 粉煤灰-钛白石膏路基材料的研究[J]. *建筑材料学报*, 2000(4):328-34.
- ZHAO Y J, SHI H S. Study on composite for base pavement made of waste gypsum from TiO_2 production and fly ash[J]. *Journal Of Building Materials*, 2000(4):328-34.
- [27] 朱浩泽, 于峰泉, 耿健, 等. 钛石膏基可控低强度材料强度及体积稳定性研究[J]. *硅酸盐通报*: 1-11.
- ZHU H Z, YU F Q, GENG J, et al. Compressive strength and volume stability of controlled low strength material based on red gypsum[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*: 1-11.
- [28] 隋肃, 高子栋, 李国忠. 钛石膏的改性处理和力学性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2010, 29(1):89-93.
- SUI S, GAO Z D, LI G Z. Study on modification and mechanical property of titanium gypsum[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(1):89-93.
- [29] CHEN H, WANG Z, PEI L, et al. Fabrication of baking-free bricks from iron ore tailings [J]. *Current Materials Science: Formerly: Recent Patents on Materials Science*, 2020.
- [30] ZHANG J, YAN Y, HU Z, et al. Properties and hydration behavior of Ti-extracted residues-red gypsum based cementitious materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 218(SEP.10):610-7.
- [31] B A A A, B M A, A R J, et al. Extraction of calcium from red gypsum for calcium carbonate production - science direct[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 130(130):12-9.
- [32] 蒋美雪. 钛石膏除杂制备硫酸钙晶须与酸浸液处理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2019.
- JIANG M X. Study on impurity removal from titanium gypsum and preparation calcium sulfate whisker and the treatment of acid leaching solution[D]. Mianyang: Southwest University of Science and technology, 2019.
- [33] PENG X, ZHENG J, LIU Q, et al. Efficient removal of iron from red gypsum via synergistic regulation of gypsum phase transformation and iron speciation [J]. *Science of The Total Environment*, 2021: 148319.
- [34] 蔡宽, 阮长城, 李瑞萍, 等. 钛白石膏对重金属 Pb(II) 的吸附特性研究[J]. *非金属矿*, 2014, 37(6):74-7.
- CAI K, RUAN C C, LI R P, et al. Adsorption characteristics of heavy metal Pb(II) on titanium gypsum[J]. *Non-Metallic Mines*, 2014, 37(6):74-7.
- [35] PETRUZZELLI G, SCATENA M, ROSELLINI I, et al. The use of compost - red gypsum mixture as a low cost alternative adsorbent for lead [J]. 2015.
- [36] 朱静平, 张婷婷, 刘洪, 等. 钛石膏制备片状钙白粉的生产工艺研究[J]. *非金属矿*, 2019, 42(4):51-2+76.
- ZHU J P, ZHANG T T, LIU H, et al. Technical study on the preparation of flaky calcium white powder from titanium gypsum[J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(4):51-2+76.
- [37] 黄佳乐, 武斌, 陈葵, 等. 钛石膏作土壤镉污染改良剂的可行性分析[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(10):68-72.
- HUANG J L, WU B, CHEN K, et al. Red gypsum as a feasible additive for remediation of cadmium in soil[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(10):68-72.
- [38] FAUZIAH I, ZAUYAH S, JAMAL T. Characterization and land application of red gypsum: a waste product from the titanium dioxide industry[J]. *Science of The Total Environment*, 1996, 188(2-3):243-51.
- [39] 黄佳乐. 钛石膏改良土壤镉污染的机理及镉的生物有效性研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
- HUANG J L. Mechanism for remediation of cadmium contaminated soils with red gypsum and bioavailability study of immobilized cadmium[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2016.
- [40] 邹丽娜, 徐婧婧, 陈铮铮, 等. 水旱轮作下钛石膏对土壤砷铅有效性的影响研究[J]. *农业环境科学学报*, 2021, 40(4):774-81.
- ZOU L N, XU J J, CHEN Z Z, et al. Effect of titanium gypsum on the availability of arsenic and lead in agricultural soil under paddy-dryland rotation conditions[J]. *Journal of Agro Environment Science*, 2021, 40(4):774-81.
- [41] RODRIGUEZ-JORDA M P, GARRIDO F, GARCIA-GONZALEZ M T. Potential use of gypsum and lime rich industrial by-products for induced reduction of Pb, Zn and Ni leachability in an acid soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1-3):762-9.
- [42] 陈琨, 上官宇先, 杨乾龙, 等. 钛石膏对镉污染土壤水稻生长及镉有效性的影响[J]. *亚热带农业研究*, 2020, 16(4):217-23.
- CHEN K, SHANGGUAN Y X, YANG Q L, et al. Effect of titanium gypsum application on rice growth and cadmium availability in cadmium-contaminated soil[J]. *Subtropical Agriculture Research*, 2020, 16(4):217-23.
- [43] 张华军, 李化全. 一种利用固体废弃物钛石膏制备硫酸钙复合肥的方法研究[J]. *山东化工*, 2016, 45(13):41-2+5.
- ZHANG H J, LI H Q. Method for preparing calcium sulfate compound fertilizer by utilizing solid waste titanium gypsum[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2016, 45(13):41-2+5.
- [44] 王深, 吕连宏, 张保留, 等. 基于多目标模型的中国低成本碳达峰碳中和路径研究 [J]. *环境科学研究*: 1-15.
- WANG S, LYU L H, ZHANG B L, et al. Multi objective programming model of low-cost path for China's peaking carbon dioxide emissions and carbon neutrality[J]. *Research of Environmental Sciences*: 1-15.
- [45] 包炜军, 李会泉, 张懿. 温室气体 CO_2 矿物碳酸化固定研究进展[J]. *化工学报*, 2007(1):1-9.
- BAO W J, LI H Q, ZHANG Y. Progress in carbon dioxide sequestration by mineral carbonation[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007(1):1-9.
- [46] RAHMANI O, JUNIN R, TYRER M, et al. Mineral

Carbonation of Red Gypsum for CO₂ Sequestration[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(9):5953.

[47] PÉREZ-MORENO S, GÁZQUEZ M, BOLÍVAR J. CO₂

sequestration by indirect carbonation of artificial gypsum generated in the manufacture of titanium dioxide pigments[J].

[Chemical Engineering Journal](#), 2015, 262:737-46.

Research Progress and Development Suggestion on Resource Utilization of Titanium Gypsum

LUO Dapeng, HOU Jiang, HUANG Xiang, HAN Yuqi, YONG Yi

(Sichuan Academy of Ecological and Environmental Sciences, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: This is an article in the field of metallurgical engineering. Titanium gypsum is an industrial waste residue mainly composed of calcium sulfate dehydrate when the titanium dioxide is produced by the sulfuric acid method. At present, the utilization rate of titanium gypsum is relatively low due to its high impurity content, difficulty in dehydration and poor mechanical properties of the subsequent products. A large amount of titanium gypsum stored in the open air has caused great environmental and economic stress on the titanium dioxide enterprises, which is a serious waste of land resources. In this article, the current situation and research progress of global titanium gypsum in building materials, chemical industry, agriculture and climate change were summarized. The suggestions and prospects for the effective reduction and high-quality resource utilization of titanium gypsum from the aspects of structure adjustment, technological innovation, green development, standard formulation and policy support were provided.

Keywords: Metallurgical engineering; Titanium gypsum; Resource recovery; Research progress; Development proposal

////////////////////////////////////
(上接第 81 页)

Research Progress of the Separation Technology and Reagents of the Talc-type Molybdenum Ore

CHEN Tao^{1,2}, JIAN Sheng^{1,3}, XIE Xian^{1,2}, TONG Xiong^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}, LYU Xiangwen^{1,3}

(1.School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650093, Yunnan, China; 2.State Key Laboratory of the Clean Utilization of

Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming 650093, Yunnan, China;

3.Kunming Institute of Metallurgy, Kunming 650503, Yunnan, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Molybdenum has many good physical and chemical properties and is widely used in many fields. Molybdenum is mainly derived from molybdenite, but the resources of the easily beneficiated molybdenum ore have been gradually reduced after long-term development. Nowadays, talc-type and other refractory molybdenum ores have gradually become the focus of research. The separation of talc and molybdenite is a difficult point in the separation of talc-type molybdenum ores. The two has similar surface structures and natural floatability, and the separation is very difficult. This article summarizes the current research progress of talc-type molybdenum ore beneficiation technology and reagents, and proposes to strengthen the research and development of selective grinding of talc-type molybdenum ores and organic macromolecular reagents, and deepen the mechanism and effect of reagents and mineral surfaces. The study of the raw ore technological mineralogy is an important direction for sorting the talc-type molybdenum ore in the future.

Keywords: Mineral processing engineering; Talc; Molybdenite; Talc-type molybdenum ore; Combined separation; Organic inhibitor