



柠檬酸废渣石膏综合利用现状及发展前景

王传虎, 葛金龙, 秦英月, 方荣生

(蚌埠学院化学与材料实验室, 安徽 蚌埠 233030)

摘要: 柠檬酸废渣石膏化学成分与天然石膏相近, 主要由二水石膏组成, 只要采用合理的工艺, 可实现柠檬酸废渣石膏的资源化利用。本文综述了柠檬酸废渣石膏在石膏砌块、石膏粉、石膏板材、硫铝酸盐水泥、水泥缓凝剂、晶须制备等方面的综合利用现状, 探讨了柠檬酸废渣石膏在水泥矿化剂、粉笔生产等领域的应用, 展望了柠檬酸废渣石膏与石英尾砂等工业废渣联合利用的发展前景。

关键词: 柠檬酸废渣石膏; 工业废渣; 综合利用; 发展前景

中图分类号: X783 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2008)05-0026-04

工业附产石膏的开发利用是关系到我国经济可持续发展的重大问题之一, 应引起各方面的高度重视^[1]。柠檬酸废渣石膏是柠檬酸生产工艺中利用硫酸酸解柠檬酸钙时产生的一种工业废渣, 它的主要成分为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 每生产 1t 柠檬酸约可产生 2.4t 废渣石膏(折合干渣约 1.5t)^[2]。利用柠檬酸石膏替代天然石膏符合国家产业政策, 可以达到减排、利废的目的, 既有利于环境保护, 又能创造一定的经济效益。

1 柠檬酸废渣石膏的化学成分

地处我市的丰原集团生化分厂, 柠檬酸及其盐类年产量达 50 万 t, 废渣石膏产量较大。每年要花费巨资将废渣运往郊外, 不仅占用土地, 还对废渣堆场周围环境造成污染。丰原集团生化分厂的柠檬酸废渣石膏的主要物化性能为: 外观白色(有时呈浅黄色), 含水率为 40%~60%, pH 值 5.0~6.2, 拌杂有少量菌丝体; 主要由二水石膏组成, 化学成分与天然石膏相近, 含 CaO 30%~31%, SiO_2 1%~1.5%, MgO 0.3%~0.4%, Al_2O_3 0.03%~0.08%, SO_3 43%~45%。

2 柠檬酸废渣石膏的综合利用途径

从其化学成分看, 柠檬酸废渣石膏是一种较纯的石膏原料, 只要采用合理的工艺, 就可以克服其颗粒细、水分高、含少量有机物等缺陷, 实现柠檬酸废渣石膏的资源化利用。目前, 柠檬酸废渣石膏的综合利用途径主要有生产石膏粉、石膏砌块、石膏板材、硫铝酸盐水泥, 用作水泥缓凝剂等。

2.1 代替天然石膏生产石膏粉

2.1.1 生产 α 石膏粉^[2-4]

柠檬酸废渣石膏经过一定工艺, 可以生产 α 石膏粉。具体工艺流程如下: 柠檬酸废渣石膏→脱水→成型→蒸压→脱水→粉碎→粉磨→包装。

处理后的柠檬酸废渣石膏粉能够代替天然石膏粉, 可用于生产粉刷石膏、石膏板材、石膏砌块、陶瓷模具、石膏腻子等, 其性能指标不低于天然石膏粉。而且整个工艺具有过程简单、易操作、投资少等优点, 既解决了环境污染问题, 又减少天然原材料的开发, 具有十分显著的经济效益和社会效益。

2.1.2 生产粉刷石膏^[5-6]

粉刷石膏是一种新型抹灰材料。柠檬酸废渣石膏生产粉刷石膏, 技术可行, 产品性能能够达到相关

收稿日期: 2008-04-16

基金项目: 安徽省教育厅自然科学研究项目(2006KJ154B); 蚌埠学院自然科学研究项目(BBXY2007-205B)

作者简介: 王传虎(1962-), 男, 在读硕士研究生, 副教授, 主要从事应用化学教学与研究。

标准要求。柠檬酸废渣粉刷石膏的生产工艺主要采用半干法的生产方法和半水型粉刷石膏的配制技术,主要工序如下:柠檬酸废渣石膏(二水石膏)→干燥→成型→热处理→脱水→陈化→粉磨→添加外加剂→计量→混合→包装入库。

与天然石膏相比,柠檬酸废渣石膏具有细度好、纯度高、含有残余酸和菌丝体等优点,可大大减少外加剂的用量。因此,柠檬酸废渣粉刷石膏具有较强的市场竞争力,能够获得很好的经济效益和社会效益。

2.2 生产石膏砌块和石膏板材

生产传统的烧粘粘土砖,存在破坏耕地、污染环境、能耗高等难以克服的缺点,国家已明令限制实心粘土砖的生产。因而新型墙体材料的开发成为节能建材研制的热点之一。

石膏砌块是以建筑石膏为主要原料,经加水搅拌、浇注成型、干燥制成的轻质建筑石膏制品^[7]。石膏砌块在诸多新型墙体材料中,表现出体积小、保温、隔热、隔音、阻燃、耐腐蚀、抗震、防辐射、无污染、低成本、美观实用、无毒无害等诸多优异性能^[8-10]。

石膏砌块是建设部首批推荐的新型建材产品,是国家建材局《新型建材及制品发展导向目录》的指定产品^[11],也是国家经贸委推荐的新型墙体材料。北京市和上海市均把石膏砌块列为优先选用的新型建筑材料,目前供不应求^[9]。

单德贵等^[12]利用柠檬酸废渣石膏生产蒸压加气砼砌块,生产每立方米加气砖需柠檬酸废渣 60kg(以含水率 50% 计),使用每吨柠檬酸废渣可以节约 20 元,开拓了柠檬酸废渣直接利用的新途径。李侠等^[13]利用柠檬酸废渣石膏,经过炒制后成功生产石膏空心砌块。朱群等^[14]用柠檬酸废渣经过如下工艺:脱色→脱水→陈化→添加外加剂、纤维等后调浆成型,制得石膏天花板等建材制品。

2.3 用于水泥生产

我国 2006 年水泥年产量达到 12.4 亿 t,以废物利用替代水泥生产原材料的理论研究和生产试验已引起行业内的重视且得到国家的支持^[15]。

2.3.1 生产硫铝酸盐水泥^[16]

硫铝酸盐水泥的生产是以石灰石、矾土和优质石膏为原料,按配比烧制成硫铝酸盐熟料。其石膏必须采用 $SO_3 > 42\%$ 的优质石膏,用柠檬酸废渣代替天然石膏生产硫铝酸盐水泥,从理论上讲是可行的。这不仅解决了天然石膏难寻求的问题,也将大

幅度降低水泥成本、提高水泥质量、增进行业效益,同时也为柠檬酸废渣石膏的利用找到了新的途径。

张丕兴等^[16]通过试验,用柠檬酸废渣完全代替天然优质石膏生产硫铝酸盐水泥获得成功,从水泥物理性能对比试验数据来看,与利用天然石膏相比,产品性能相当,水泥水化速度也相似。这表明,用柠檬酸废渣代替天然石膏对水泥性能无不利影响。同时,柠檬酸废渣经晾干呈粉状,用来生产水泥时无需破碎和粉磨,而天然石膏尚要开采、运输、破碎和粉磨,耗费人力、电力和设备投资。所以,用柠檬酸废渣代替天然石膏生产硫铝酸盐水泥既经济又实惠。

2.3.2 用作水泥缓凝剂

因为水泥熟料粉会产生急凝现象,致使施工无法进行,所以要在水泥中加入适量石膏来调节凝结时间^[17]。通常情况下,出磨水泥 SO_3 控制在 $0.3\% \sim 2.0\%$ ^[18],生产每万吨水泥约需 80 ~ 500t 石膏,我国每年用于水泥工业的石膏有数千万吨。

从柠檬酸废渣石膏的化学成分来看,可用于普通硅酸盐水泥的缓凝剂。程玉峰^[19]探索利用柠檬酸废渣石膏作水泥缓凝剂,实验结果表明,柠檬酸废渣石膏加入量在 $1.5\% \sim 3\%$ 的范围内为最佳条件,水泥初终凝结时间均符合国家标准。余学飞等^[20]进行了柠檬酸废渣石膏作水泥缓凝剂的实验研究,掺加量 3.0% 左右,控制 SO_3 为 2.2% ,水泥物理性能测试表明,强度、凝结时间及安定性的试验结果均合格。

2.4 生产晶须

硫酸钙晶须是具有良好的力学性能和广泛应用前景的增强材料。利用柠檬酸废渣石膏制备硫酸钙晶须,不仅可以生产出具有较高利用价值的材料,而且大大降低了成本并处理了废渣,达到“变废为宝”的目的^[21]。

3 发展前景

根据柠檬酸废渣石膏的理化性质,可以拓展其利用途径,如生产粉笔、用作水泥矿化剂等,与石英砂等工业废渣联合利用也值得探索。

3.1 生产粉笔

粉笔是文化教育事业中的必需品,需求普遍,消耗量很大。石膏是制造粉笔使用最广泛的一种原料,它本身既是粉笔的白色原料,同时又是粉笔成形的粘结剂^[22]。从化学成分看,柠檬酸废渣石膏经过

一定的处理工序,加以适当配料后,完全能够替代天然石膏生产粉笔,满足制造粉笔的需要。

3.2 作水泥生产的矿化剂

水泥生料中加入矿化剂,在煅烧过程中能加速熟料矿物的形成,从而提高强度,降低游离氧化钙含量。能作水泥矿化剂的物质种类较多,如氟化物、硫酸盐和氯化物^[23]。用天然石膏作为水泥矿化剂,提高水泥强度,已有广泛的应用^[24-25];工业废渣磷石膏和氟石膏用作水泥矿化剂也有较多报道^[26-28]。根据柠檬酸废渣石膏的理化性质,用作水泥生产的矿化剂是完全可行的。

3.3 与石英尾砂等工业废渣联合使用

我市毗邻的凤阳县年生产 500 万 t 石英砂,年排放石英尾砂近 100 万 t^[29],约占全国每年 1000 万 t 石英尾砂排放量的十分之一。如此大量的石英尾砂,直接造成严重的环境污染,以及耕地占用、河道水库淤塞等不良后果。与我市临近的两淮煤炭,有丰富的粉煤灰和煤矸石资源,为柠檬酸废渣石膏与其他工业废渣的联合使用提供了优越的条件。因此,可以因地制宜,就近利用,采取柠檬酸废渣石膏与石英尾砂、粉煤灰、煤矸石、建筑废料等联合使用,取长补短,生产水泥、砌块、板材等,发挥更大经济效益和社会效益。

参考文献:

[1]段庆奎. 工业附产石膏-天然石膏的替代品兼论工业附产石膏的资源化利用[A]. 新型建筑材料技术与发展——中国硅酸盐学会 2003 年学术年会新型建筑材料论文集[C]. 北京:中国硅酸盐学会,2003:693~696.

[2]王凯军,秦人伟. 发酵工业废水处理[M]. 北京:化学工业出版社,2000.

[3]郭德光,孙永奇,李伯华,等. 利用柠檬酸工业废渣生产石膏系列产品的的方法[P]. CN97105654. 4,1997-01-22.

[4]段庆奎,董文亮,王惠琴,等. 利用柠檬酸石膏废渣生产 α 型半水石膏粉工艺方法[P]. CN97119476. 9,1997-11-21.

[5]章岩,曹万智,李玉玺,等. 柠檬酸废石膏生产粉刷石膏试验研究[J]. 混凝土与水泥制品,2007(3):50~53.

[6]王立明,董文亮. 柠檬酸废渣粉刷石膏的研制[J]. 建筑石膏与凝胶材料,2000(2):42~43.

[7]中国新型建筑材料工业杭州设计研究院,中国建筑科学研究院建材所,重庆华能建材有限公司. JC/T698-1998,石膏砌块[S]. 1998.

[8]何保罗. 绿色建材—石膏砌块[A]. 非金属矿物材料与环保、生态、健康研讨会论文集[C]. 北京:中国硅酸盐学会非金属矿专业委员会/国家建材工业科技教育委员会,2003:60~65.

[9]吴伟,陈小波. 新型墙体材料的发展与推广[J]. 陕西建筑,2007(8):34~35.

[10]陈燕. 绿色建材理念的典型产品——石膏砌块[J]. 建筑砌块与砌块建筑,2004(5):46.

[11]吴爱峥. 石膏砌块的应用[J]. 山西建筑,2006,32(2):168,195.

[12]单德贵,范健,王永波. 用柠檬酸废渣生产蒸压加气砼砌块[J]. 重庆环境科学,1994,16(1):48~52.

[13]李侠,孔小霞,吕志勤. 柠檬石膏开发利用的研究[J]. 山东建材,1998(4):12~13.

[14]朱群. 柠檬酸废渣的利用[J]. 环境与开发,1992,7(2):62~63.

[15]孔祥忠. 水泥新政已定基调,结构调整仍为主题—中国水泥行业 2006 发展特点 2007 趋势分析[J]. 中国水泥,2007(1):7~11.

[16]张丕兴. 用柠檬酸渣代替天然石膏生产硫铝酸盐水泥试验研究[J]. 云南建材,2002(6):28~32.

[17]詹健雄,唐明晰. 水泥生产基本知识[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1990.

[18]张云洪. 生产质量控制[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,2002.

[19]程玉峰. 利用柠檬酸废渣作水泥缓凝剂[J]. 环境与开发,1998,13(3):26~27.

[20]余学飞,朱三斗,张沁慧,等. 利用丰原柠檬酸石膏生产水泥缓凝剂研究[J]. 水泥科技,2006(3):10~14.

[21]厉伟光,徐玲玲,戴俊. 柠檬酸废渣制备硫酸钙晶须的研究[J]. 人工晶体学报,2005,34(2):323~327.

[22]吴茂江. 香型彩色无尘粉笔加工技术[J]. 致富之友,1998(8):22.

[23]周沛. 水泥煅烧工艺与设备(下册)[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1993.

[24]丁志华,李恭宪. 水泥生产的质量控制与管理指南[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1996.

[25]郭守铭,沈广才,徐朝俊,等. 掺煅烧石膏提高水泥强度[J]. 水泥,1995(1):14~18.

[26]王波,刘子全,李兆海. 磷石膏作煤矸石水泥矿化剂的探讨[J]. 建材工业信息,2003(9):32~33.

[27]张长森,吕金扬. 氟石膏作矿化剂在立窑生产中的应用[J]. 水泥工程,1996(3):29.

[28]唐英年,谢云,黄兆敏,等. 磷石膏在水泥工业中代替天然石膏作矿化剂的研究及应用[J]. 辽宁建材,1996,42(1):11~15.

致色金属离子在珠光云母颜料中的应用

白翠萍, 朱瀛波, 管俊芳, 张晓莹
(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 系统阐述了国内外致色金属离子在珠光云母颜料中的应用, 并根据金属离子的致色效应, 论述了红色系列、蓝色系列、绿色系列和黄色系列等四个系列珠光云母颜料的制备方法、工艺和致色效果。

关键词: 致色金属离子; 包覆; 珠光云母颜料

中图分类号: TD97 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2008)05-0029-04

1 引言

珠光云母颜料是以云母为基材, 在表面包覆一层或多层金属氧化物薄膜, 通过光的干涉或反射产生出不同色系的珠光颜料。珠光云母颜料因其无毒性和具有良好的光泽性、分散性和稳定性, 广泛应用于汽车工业、涂料、塑料、皮革、油墨、印刷、陶瓷、化妆品、玩具、橡胶、装饰品等领域^[1]。目前, 我国的珠光云母颜料已形成规模化生产。据不完全统计, 全国已建立和投产的珠光颜料生产厂已达 30 多家, 总产量达到 9000t^[2], 而且品种和规格不断翻新, 质

量不断提高, 不仅满足了国内需要, 还大量出口欧美和东南亚地区。

2 致色金属离子在珠光云母颜料中的应用

2.1 红色系列珠光云母颜料

是以铁离子包覆云母表面为主的珠光云母颜料, 根据包覆率的不同会产生不同的红色。其次是以稀土金属包覆云母表面。

2.1.1 铁离子制备红色系列珠光云母颜料

铁系珠光云母颜料主要是铁离子(包括 Fe²⁺ 和

[29] 彭寿, 陈志强. 我国硅质原料产业现状及发展趋势 [A]. 全国第六届浮法玻璃及深加工玻璃技术研讨会论

文集[C]. 北京: 中国硅酸盐学会/中国建筑玻璃与工业玻璃协会, 2006, 180~184.

Comprehensive Utilization and Development

Prospects of Waste Citric Acid Gypsum

WANG Chuan-hu, GE Jin-long, Qin Ying-yue, FANG Rong-sheng
(Bengbu College, Bengbu, Anhui, China)

Abstract: The waste citric acid gypsum is similar to natural gypsum in chemical composition, which is mainly composed of dihydrate gypsum. Provided that a rational technology is adopted, the resourceful disposal of the waste citric acid gypsum can be realized. This paper reviewed the present situation of comprehensive utilization of the waste citric acid gypsum in the field of gypsum brick, gypsum powder, gypsum board, sulphoaluminate, set retarder and whiske preparation. The applications of the waste citric acid gypsum in cement mineralizer, chalk production are also discussed. The development prospects of integrated utilization of the waste citric acid gypsum and quartz tailings and other industrial waste slags is forecasted.

Key words: Waste citric acid gypsum; Industrial waste slags; Comprehensive utilization; Development prospects

收稿日期: 2008-01-25; 改回日期: 2008-03-03

基金项目: 十一五国家科技支撑计划优势非金属矿产资源高效利用(2006BAB12B01)

作者简介: 白翠萍(1983-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为非金属矿物材料。