

钛石膏的开发利用研究进展

靳必强, 张婷婷, 朱静平, 何科瀚, 刘洪

(西昌学院理学院, 四川 西昌 615000)

摘要: 钛石膏是硫酸法生产钛白粉过程中产生的固体废石膏。目前尚未得到有效利用, 不仅造成环境污染和土地资源浪费, 还使得钛石膏中的钙源和硫源大量流失, 钛石膏中的杂质铁、钒、钛、铬等元素限制了它的开发利用。近年来, 钛石膏除应用在水泥、混凝土、烧结砖等传统建材方面, 还用于土壤调理剂、壁纸阻燃剂、硫酸钙晶须等新材料方面。本文从钛石膏的组成、纯化方法及开发利用现状等方面进行了综合评述, 并对钛石膏今后的开发利用途径进行了展望。

关键词: 钛石膏; 硫酸钙晶须; 建筑材料; 土壤调理剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.005

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0028-05

钛石膏是钛白粉生产过程中产生的工业副产物, 钛白粉的生产方法主要有硫酸法和氯化法, 由于技术和工艺等原因, 我国的钛白粉企业 90% 以上采用硫酸法生产。目前, 在钛白粉生产过程中基本采用石灰或电石渣来中和生产过程中产生的大量酸性废水, 由此产生了大量二水硫酸钙为主的钛石膏, 每生产 1 t 钛白粉产生 6 t 钛石膏, 据统计我国每年约产生 1200 万 t 的钛石膏。近几年, 钛石膏主要用于路基材料、水泥缓凝剂、墙体材料等方面^[1-3]。在国内对钛石膏开发利用仍处于探索阶段, 实际综合利用用量甚少, 及相关研究报道也较少。有国外学者对钛石膏用作土壤改良材料进行了部分研究^[4-6]。随着钛白粉需求量的逐年增加, 历年来产生的钛石膏总堆积量已超过 130 Mt, 而综合利用率仅 10%, 实现钛石膏的开发利用已经迫在眉睫^[7]。因此, 本文对近年来钛石膏的开发利用研究进展进行综述, 并对综合开发利用钛石膏的途径进行了展望。

1 钛石膏的成分分析

钛石膏是硫酸法生产钛白粉时采用石灰或电石渣中和酸性废液后产生的固体工业石膏, 其主要成分为二水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 因为钛石膏长时间置于空气中, 杂质 Fe^{2+} 逐渐氧化成 Fe^{3+} , 使其呈现红黄色, 又称红泥或黄石膏^[8]。由西南地区某工厂提供的钛石膏样品, 经 X 射线衍射分析表明其主要物相为二水硫酸钙。通过检测发现钛石膏中主要含铁、钛、镁的杂质, 钛石膏。与天然石膏、磷石膏的化学成分对比情况见表 1。

钛石膏除铁、钛、镁杂质以外, 可能还含有钒、铬、锰等元素存在。魏长河等^[9]采用电感耦合等离子体质谱和原子荧光光谱法探究了钛石膏中镉、

表 1 石膏的化学成分 /%

Table 1 Chemical composition of gypsum

原料名称	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	MgO	SO ₃
磷石膏	33.04	0.67	1.75	0.25	6.72	0.20	40.04
天然石膏	32.47	2.90	0.12	0.03	0.24	0.02	39.14
钛石膏	30.84	6.58	0.99	0.66	2.78	3.53	33.52

收稿日期: 2019-01-23; 改回日期: 2019-03-08

基金项目: 西昌学院“两高”人才项目 LGLZ201802; 四川省大学生创新创业训练计划项目 201810628013; 四川省大学生创新创业训练计划项目 201810628016

作者简介: 靳必强 (1989-), 男, 助教, 硕士。

通讯作者: 刘洪 (1964-), 男, 教授。

锰、锌等重金属的浸出特性,研究认为,钛石膏若不经处理,直接堆放于环境中,长期堆积,经雨水可能会造成钛石膏中重金属浸出,进而对环境造成污染,威胁周围居民的身体健康,这也是限制钛石膏未能得到广泛应用和进一步开发利用。

2 钛石膏的纯化

钛石膏的纯化主要任务是除去其中的杂质元素。钛石膏中铁元素含量较高,因此钛石膏纯化主要是除铁,钛石膏的除铁主要分为湿法和干法。王凌云等^[10]对钛石膏的除铁工艺进行了详细综述,认为钛石膏湿法除铁的方法主要有萃取法、酸浸法、液相还原磁分离法等。同时,提出了两种干法除铁的新方法:干法还原磁分离法和氯化法。干法还原磁分离法是利用无机碳或气体(CO 、 H_2)做还原剂进行干法还原、再进行磁分离,该方法较湿法液相还原磁分离而言,工艺缩短、成本降低,但对磁分离阶段的磁场强度有一定要求,磁场强度如果控制不好就会影响除铁效果。总之,绝大部分钛石膏的纯化除铁工艺仍存在工艺操作较复杂、成本较高、环境污染较大等缺点,寻找一种经济、实用、可循环的纯化工艺是拓宽钛石膏资源化利用的关键。本课题组用盐酸溶解钛石膏,控制溶液pH值的方法对钛石膏进行纯化,得到的钛石膏纯度较高,而且工艺过程中所使用的盐酸可以有效地循环利用,产生固态富铁产物可以作为铁资源使用。

3 钛石膏的开发利用

随着钛白粉产量的逐年增加,钛石膏的排放已堆积如山,是众多工业副产石膏中利用率最低的。如何实现钛石膏的资源化综合利用,是现阶段钛白粉行业亟待解决的问题。从目前来看,我国钛石膏的开发利用主要在以下几个方面。

3.1 钛石膏在水泥和混凝土中的应用

近年来,部分水泥企业开始利用工业副产石膏,如脱硫石膏、磷石膏等部分或全部代替天然二水石膏在水泥或混凝土中的应用。钛石膏因其主要成分为二水石膏,有研究表明钛石膏也可用于水泥

和混凝土中作缓凝剂或激发剂。曾小星等^[11]人通过研究提出可将钛石膏应用于水泥中取代部分天然石膏,可以节约资源,降低成本。黄伟等^[12]通过研究钛石膏、矿渣以及矿渣比表面积对水泥物化性能的影响,认为钛石膏掺入量为5%、矿渣掺入量为25%时,水泥的抗压、抗折性能最好,可代替天然石膏作水泥缓凝剂。谭纪林^[13]通过对钛石膏进行自然活化干燥或高温烘烤热处理试验,发现经过处理的钛石膏比未处理的钛石膏用作水泥缓凝剂时凝结时间提高了83 min左右,相容性增加了140 mm左右,弥补了钛石膏用作水泥缓凝剂时凝结时间短、相容性差等不足。马远等人^[14]利用钛石膏作为过硫酸钙矿渣水泥的原料,采用单一激发和P·O 42.5普通水泥复合激发剂制备过硫钛石膏矿渣水泥,认为钛石膏单一做激发剂时,所制备的过硫钛石膏矿渣水泥早期强度较低,钛石膏和P·O 42.5水泥以一定比例复合后,所制备的矿渣水泥早期强度显著提高,当P·O 42.5水泥较佳掺入量为5%,强度达到最大。张玖富^[15]研究制备的泡沫混凝土更是颇富创新,利用钛石膏、水泥和提钛尾渣制备泡沫混凝土,钛石膏、水泥和提钛尾渣的质量比例为45:10:45时,符合国家标准JG/T 266-2011《泡沫混凝土》的要求,为钛石膏的直接开发利用提供了新思路,钛石膏无需提纯分离,直接应用,极大地降低成本。综上所述,近几年钛石膏作为激发剂和缓凝剂在水泥和混凝土中的应用研究颇受关注,但多数停留在实验室阶段,进一步的实际生产应用还需大力推进。

3.2 钛石膏在烧结砖或砌块中的应用

利用钛石膏生产烧结砖、烧结砌块等是一种新的途径和选择。李亮等^[16]研究了在一定条件下将钛石膏与黏土、烧矸石一起进行煅烧制备烧结砖,钛石膏的掺入量在一定程度上影响烧结砖强度,相应的试验条件下钛石膏较佳应用条件为掺量14%,高温保温时间8 h,煅烧温度控制在1000℃。贵州某公司采用钛石膏页岩和粉煤灰进行掺配来生产烧结砌块,其钛石膏较佳掺入量范围在30%以下,所生产的钛石膏烧结空心砌块产品质量能达到GB/T13545-2014《烧结砖空心砖和空心砌

块》标准要求^[17]。可见,钛石膏用于生产烧结砖、烧结砌块等的利用途径是切实可行的,为副产钛石膏的企业提供了新的处理钛石膏的方法。

3.3 钛石膏在土壤方面的应用

近年来,部分研究者利用钛石膏的弱酸性及含有钙源、硫源等的特性,将钛石膏运用到土壤中作为土壤调理剂、土壤镉污染改良剂,用于调节土壤 pH 值、降低土壤中重金属镉的生物有效性、增加植物生长特性等^[18]。张华军等^[19]利用钛石膏制备硫酸钙复合肥用于土壤中,既满足了土壤对钙、硫的需求,又促进了植物根系生长,具有成本低、环保无毒等特点。王晓琪等^[20]将钛石膏与土壤按一定比例进行混合制成土壤调理剂并施用在油菜上,研究了该调理剂对油菜的生长、产量等的影响,结果表明:随着钛石膏和土壤混合比例增加,油菜产量先增加后降低,钛石膏的比例过高,又会抑制油菜的生长,当混合比例为 1:4 时,油菜综合生长效果最好。同时也发现施用钛石膏土壤和地下水为检测出相关物质,可见将钛石膏用于土壤中不失为一条新颖可行的途径。

3.4 钛石膏在其他方面的应用

钛石膏的其他方面的应用也逐渐引起社会 and 众多研究者的思考和重视,不少研究学者从不同方面对钛石膏进行探索研究,如制作阻燃剂、轻质墙体材料、粉刷石膏等。徐慧等^[21]通过研究展示了钛石膏具有阻燃的性能,并且实现了钛石膏作壁纸阻燃剂的可行性。瞿德业等^[22]将钛石膏进行炒制改性后生产的轻质墙体材料:料质量较小,强度较高。试验结果表明:炒制温度越高,钛石膏强度越大。刘博等^[23]就针对关注度较高的 VOCs 提出了一种利用钛石膏制备粉刷石膏去除室内 VOCs 的创新思路,VOCs 去除率约为 80%。该思路创新性好,可行性较高。Azdarpour.A 等^[24-25]以钛石膏作为储存 CO₂ 的功能材料,向对钛石膏浆液中通入 CO₂ 进行了碳化反应生成碳酸钙,从而起到固定 CO₂ 的作用,结果表明:介质条件影响钛石膏碳化储存 CO₂ 的效果,研究表明以 HCl、H₂SO₄、HNO₃ 溶液为介质储存 CO₂ 的试验,其中以 H₂SO₄ 溶液作介质时的 CO₂ 的储存效果最好。该研究具有新颖性,

对降低 CO₂ 排放、减少环境危害等有重要意义,是钛石膏实现利用价值的又一重要途径。

4 结论与展望

目前,钛石膏的开发利用还未达到规模化,还需要加大开发利用的研究力度。根据钛石膏的组成成分及理化性质,并结合本课题组目前的试验研究进展情况,直接利用钛石膏或对钛石膏进行改性将不断拓展钛石膏的开发利用途径,今后可在以下几个方面进行工作:第一,将钛石膏制备成新型的石膏产品,如石膏模具、轻质石膏、彩色石膏等;第二,进一步加强钛石膏在建材方面的开发利用,如制备钛石膏超硫酸盐水泥等;第三,利用钛石膏开发新材料,如制备硫酸钙晶须、胶凝材料、土壤调理剂等。

参考文献:

- [1] 曾小星,郭中坚,徐昕. 钛石膏在水泥与混凝土中的应用研究 [J]. 第十届全国石膏技术交流会暨展览会论文集, 博川集团 2015.9.16-18.
- [2] Zeng X X, Guo Z J, Xu X. Application of Titanium Gypsum in Cement and Concrete [J]. Proceedings of the 10th National Gypsum Technology Exchange Conference and Exhibition, Bochuan Group, September 16-18, 2015.
- [3] 刘洪,郝朝阳,朱静平. 钛石膏的开发利用进展 [J]. 矿产综合利用, 2011 (1): 36-38.
- [4] Liu H, Hao C Y, Zhu J P. Development and Utilization of Titanium White Gypsum[J]. Mineral Resources,2011 (1): 36-38.
- [5] Gazquez M J,Bolivar J P,Vaca F, et al. Use of the Red Gypsum Industrial Waste as Substitute of Natural Gypsum for Commercial Cements Manufacturing[J]. Materiales De Ce Construcción, 2012, 62 (306): 183-198.
- [6] Hughes P N, Ulcndinning S, Manning D A C, et al. Use of Red Uypsum in Soil Mixing Engineering Applications[J]. Proceedings of the institution of Civil Enginccrs:Gcotechnical Engineering, 2011, 164(3):223-234.
- [7] Peacock S, Rimmer D L. The Suitability of An Iron Oxide-rich Gypsum by-product as a Soil Amendment[J], Journal of Environmental Quality, 2000, 29(6):1969-1975.
- [8] RodríguezJordá M P, Garrido F, García-González MT. Assessment of the Use of Industrial by-products for Induced Reduction of As, and Se Potential Leachability. in an Acid Soil [J].Journal of Hazardous Materials, 2010, 175(1-3):328-335.

- [7] 杨冬蕾. 我国磷石膏和钛石膏资源化利用进展及展望 [J]. 硫酸工业, 2018 (10):05-11.
- Yang D L. Progress and Prospect of Resource Utilization of Phosphogypsum and Titanium Gypsum in China [J]. Sulphuric Acid Industry, 2018 (10): 05-11.
- [8] 刘巧玲. 钛石膏杂质分析及其建筑资源化研究 [D]. 重庆, 重庆大学, 2004(4):9.
- Liu Q L. Analysis of Titanium Gypsum Impurities and Study on its Building Resources [D]. Chongqing ,Chongqing University, 2004 (4) : 9.
- [9] 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]. 固废处理与处置, 2015 (5):136-140.
- Wei C H, Sun Y Z, Gao X B. Study on leaching characteristics of heavy metal elements in titanium gypsum [J]. Solid waste treatment and disposal,[J]. Environmental Engineering, 2015 (5):136-140.
- [10] 王凌云, 丁明, 张纪黎. 钛石膏除铁及综合利用现状 [J]. 广州化工, 2016 (15): 33-35.
- Wang L Y, Ding M, Zhang J L. Current situation of iron removal and comprehensive utilization of titanium gypsum [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016 (15): 33-35.
- [11] 曾小星, 郭中坚, 徐昕. 钛石膏在水泥与混凝土中的应用研究 [J]. 第十届全国石膏技术交流会暨展览会论文集, 中国. 西宁. 博川集团 2015, (9) .
- Zeng X X, Guo Z J, Xu X. Application Research on Titanium Gypsum in Cement and Concrete [J]. Proceedings of the 10th National Gypsum Technology Exchange Conference & Exhibition, China. Xining. Bochuan Group, 2015, (9).
- [12] 黄伟, 陶珍东, 王小波. 钛石膏作水泥缓凝剂的研究 [J]. 水泥工程, 2009 (6): 26-30
- Huang W, Tao Z D, Wang X B. Study on titanium gypsum as cement retarder[J]. Cement Engineering,2009, (6): 26-30.
- [13] 谭纪林. 钛石膏作缓凝剂在水泥生产中的应用 [J]. 水泥, 2017 (2):20-24.
- Jilin Tan. Application of titanium gypsum as retarder in cement production[J].Cement, 2017 (2):20-24.
- [14] 马远, 樊传刚, 吴悠, 等. 过硫钛石膏矿渣水泥的制备与性能表征 [J]. 非金属矿, 2016, 39 (6):41-45
- Ma Y, Fan C G, Wu Y. Preparation and property characterization of sulfate-titanium gypsum slag cement [J]. Non-Metallic Mines, 2016, 39 (6):41-45
- [15] 张致富. 利用提钛尾渣及钛石膏制备建筑材料的研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2018.
- Zhang J F. Study on the preparation of building materials by titanium tailings and titanium gypsum [D]. Mianyang: Southwest university of science and technology, 2018.
- [16] 李亮. 钛石膏在烧结砖中的应用研究 [J]. 钢铁钒钛, 2015, 36 (4):53-58
- Li L. Application of titanium gypsum in sintering brick [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2015, 36 (4):53-58.
- [17] 宋恒道, 陈建忠. 钛石膏资源化利用生产烧结空心砌块的研究与实践 [J]. 砖瓦, 2016 (7): 37-42
- Song H D, Chen J Z. Study and practice of producing sintered hollow block by utilization of titanium gypsum[J]. Brick-Tile, 2016 (7): 37-42.
- [18] 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):74-78
- Huang J L, Wu B, Chen K. Feasibility analysis of titanium gypsum as soil cadmium pollution improver[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48 (10):74-78.
- [19] 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 (13):41-43
- Zhang H J, Li H Q. A method for preparing calcium sulfate compound fertilizer from solid waste titanium gypsum was studied [J].Shandong Chemical Industry, 2016 (13):41-43.
- [20] 王晓琪, 姚媛媛, 陈宝剑, 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 (4): 335-347
- Wang X Q, Yao Y Y, Chen B J. Study on application effect of titanium gypsum with sulfuric acid as soil conditioner on rape [J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2018 (4): 335-347.
- [21] 徐慧, 李中阳, 何北海, 等. 钛白石膏用作壁纸阻燃剂的研究 [J]. 造纸科学与技术, 2017, 36 (2): 54-57
- Xu H, Li Z Y, He B H. Study on the application of titanium white gypsum as flame retardant for wallpaper [J].Paper Science and Technology, 2017, 36 (2): 54-57.
- [22] 瞿德业, 汪军. 钛石膏轻质墙体材料的研制 [J]. 硅酸盐通, 2009,28 (5):1064-1070.
- Qun D Y, Wang J. Development of lightweight wall material of titanium plaster[J].Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2009,28 (5):1064-1070.
- [23] 刘博, 关杰, 袁昊, 等. 钛石膏制备粉刷石膏的参数优化及光解室内 VOCs 的性能研究 [J]. 环境工程, 2016 (5):136-141
- Liu B, Guan J, Yuan H. Study on parameter optimization of plaster preparation with titanium gypsum and performance of VOCs in photolysis room[J].Environmental Engineering, 2016 (5):136-141.
- [24] Azdarpour.A, Asadullah M,Junin R,et al. Direct carbonation of red gypsum to produce solid carbonates[J].Fuel Processing Technology,2014,126,429-434.
- [25] Azdarpour.A, Asadullah M,Junin R,et al. Extraction of calcium from red gypsum for calcium carbonate production[J]. Fuel Processing Technology,2015, 130:12-19.

The Development and Research Progress of Titanium Gypsum Exploitation and Utilization

Jin Biqiang, Zhang Tingting, Zhu Jingping, He Kehan, Liu Hong

(School of Science, Xichang University, Xichang, Sichuan, China)

Abstract: Titanium gypsum is a solid waste gypsum, which is the by-products in the production of titanium dioxide by sulphuric acid method. Because the titanium gypsum has not been used effectively, it not only causes environmental pollution and waste of land resources, but also makes the calcium source and sulfur source in titanium gypsum lose greatly. The iron, vanadium, titanium and chromium elements containing in the titanium gypsum limit its development and utilization. In recent years, titanium gypsum has been applied to the traditional building materials such as cement, concrete, sintering brick, etc., as well as the new materials such as soil conditioner, wall paper fire-retardant and calcium sulfate whisker. In this paper, the composition, purification methods, development and utilization of titanium gypsum are reviewed, it also prospect that future utilization of the titanium gypsum according to relevant research.

Keywords: Titanium gypsum; Calcium sulfate whisker; Materials of architecture; Soil conditioner

////////////////////////////////////
(上接 62 页)

Current Status of Iron Ore Dephosphorization and Desulphurization Process and a New Method for Simultaneous Removal

Ding Zhan¹, Wen Shuming^{1,2}, Li Chunlong², Yu Pan¹, Wu Meng¹, Bai Shaojun^{1,2}

(1.Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, PR China; 2.State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Iron ore resources in China are increasingly becoming lean, thin and miscellaneous. The efficient development and utilization of iron ore resources with high content of phosphorus and sulfur has increasingly attracted the attention of researchers. There are many dephosphorization methods for high-phosphorus iron ore, such as flotation method, chemical leaching method, microbial method and magnetization roasting method. However, the flotation method is widely used due to the low cost and relatively stable separation index. In view of the few reviews on the development and utilization of high phosphorus and sulfur iron ore in China in recent years, this paper first summarizes the phosphorus-containing iron ore sorting process, and introduces the flotation dephosphorization process, also a new method for synchronization flotation separation of sulphur and phosphorus in iron ore by induced activation of calcium elements was provided.

Keywords: Iron ore; Dephosphorization; Desulfuration; Flotation