

Chemical Gypsum Application
Technology

工业副产石膏 应用技术

郭泰民 编著

中国建材工业出版社

工业副产石膏应用技术

郭泰民 编著

中国建材工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

工业副产石膏应用技术/郭泰民编著. —北京：
中国建材工业出版社，2010. 1

ISBN 978-7-80227-679-6

I. ①工… II. ①郭… III. ①建筑材料—石膏制品—
生产 IV. ①TU177. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 244238 号

内 容 简 介

本书阐述了各种工业副产石膏的产生原理，分析了我国各种工业副产石膏的排放量及我国天然石膏和工业副产石膏资源的分布情况，介绍了我国工业副产石膏应用领域和国家鼓励工业副产石膏应用的政策，推算了主要应用领域的市场容量，重点介绍了各种工业副产石膏的质量和应用技术。

本书对工业副产石膏排放单位寻找消化工业副产石膏的方法以及对拟在石膏行业投资或寻找投资合作项目者有参考作用。

本书可供石膏行业、工业副产石膏排放行业、环境保护和资源综合利用专业的技术人员参考。

工业副产石膏应用技术

郭泰民 编著

出版发行：中国建材工业出版社

地 址：北京市西城区车公庄大街 6 号

邮 编：100044

经 销：全国各地新华书店

印 刷：北京鑫正大印刷有限公司

开 本：710mm×1000mm 1/16

印 张：23.75

字 数：449 千字

版 次：2010 年 1 月第 1 版

印 次：2010 年 1 月第 1 次

书 号：ISBN 978-7-80227-679-6

定 价：42.00 元

本社网址：www.jccbs.com.cn

本书如出现印装质量问题，由我社发行部负责调换。联系电话：(010) 88386906

序

工业副产石膏是某些工业生产中由化学反应生成的以硫酸钙为主要成分的废弃物。近 20 年来，随着我国工业化的快速发展，该废弃物的排放量迅速增长。仅以脱硫石膏而言，在 20 世纪末，年排放量还不足 100 万 t，而至今已达 2000 万 t 以上。如果算上磷石膏、氟石膏等十几种工业副产石膏，其年排放量到 2010 年将近亿吨。如此大量的工业废弃物，不寻找应用途径，必将给我国环境造成严重污染。对此，国外的经验值得注意，像日本、欧洲等发达国家 20 世纪就找到了应用工业副产石膏的多种途径，使污染环境的废弃物变成了再生资源。据报道，像日本、德国的利用率已达到了 100%。

我国在利用工业副产石膏方面起步稍晚，但近十年间，也做了大量研究和应用探索，已利用工业副产石膏生产出纸面石膏板、石膏砌块和较高性能的石膏制品。可以说，天然石膏能做的制品，工业副产石膏同样能做，甚至还有独特的优势。但总体来说，我国工业副产石膏的利用率不高，约有 80% 左右尚未得到利用。我想其根本原因有两点：一是对工业副产石膏的物化特性认识不清，对其应用技术了解不够；二是因为工业副产石膏的生产缺乏规范化，缺乏产品意识，造成质量波动，难以利用。为了推动工业副产石膏的应用，我觉得当前急需出版一批系统介绍工业副产石膏研究与应用的书籍。

郭泰民同志以一个科技工作者的责任心和敏感性，意识到了这一点，他应现实之需求编写了《工业副产石膏应用技术》一书，这在我国尚属首部针对工业副产石膏的专著。

该书在大量检索、研读、综合的基础上，系统阐述了工业副产石膏的形成机理、质量状况和应用技术，并介绍了我国工业副产石膏和天然石膏资源的分布情况，分析了工业副产石膏的潜在市场和市场容量。其内容丰富，数据信息十分珍贵。

同时，书中还融入作者从事石膏科技工作数十年之经验，提出不少自己的观点和方法，如提出用工业副产石膏生产低成本的 α 石膏的见解和方法，并介绍了如何利用 α 石膏制作吸塑模具、艺术蜡烛模具、缠绕成形模具及 GRC 制品等，都是经验之谈。

相信本书的出版有利于工业副产石膏排放单位寻找消化工业副产石膏的方法，有利于拓展工业副产石膏的应用领域，有利于工业副产石膏应用技术的推广。特此作序。

武汉理工大学
岳文海
2009年11月于武昌马房山

前　　言

改革开放后，随着我国经济的高速发展，我国工业副产石膏的排放量也极大地增加，基本上各种工业副产石膏都有，有些工业副产石膏甚至经历了从无到有，从少到多，从一般数量到世界第一的巨大变化，现已有四种工业副产石膏排放量达到了世界第一的水平。目前，我国各种工业副产石膏的年排放总量已接近一亿吨，约占我国总工业固体废物排放量的8%。

工业副产石膏用则为宝，弃则为患。我国既是工业副产石膏排放量大国，又是石膏资源利用大国。工业副产石膏的应用既有积极的环保意义，又可节省宝贵的天然石膏资源；对于磷肥工业及其他相关工业的可持续发展，对我国石膏行业又好又快地发展都有积极意义。因此很多工业副产石膏排放单位都急需工业副产石膏的应用技术，以便变废为宝。为适应此需要，近年来很多单位纷纷举办各种形式的工业副产石膏技术交流会。在参加了很多这种会议，接触了很多与会者后，我深深感到国内需要一本系统论述工业副产石膏理论，系统介绍工业副产石膏应用技术的书籍。但是很遗憾，也许是孤陋寡闻，就个人的检索，国内外目前尚无此类书籍，因此我萌生了编写《工业副产石膏应用技术》的想法。

在编写过程中，又深感此书的编写难度甚大。工业副产石膏的排放量和应用，技术上涉及几十个行业、专业；行政上涉及几十个部门；地域上涉及几乎29个省、市、自治区。此书似应由权威部门牵头，组织各行业专家进行专题调研后集体编著为好，凭个人水平和能力实难胜任。据报道，仅磷石膏的应用，2005年美、英等国联合组织了一个6年研究计划，就53个课题进行调研。是坐等有关部门的组织召集，还是尽个人所能尽早为行业所需出力？写作中本人经常处于矛盾之中，可以说本书是在反复斗争、犹豫徘徊的同时努力写作完成的。为了弥补个人水平和能力的不足，除大量检索国内外资料，反复研读分析之外，本书在写作中重点注意了以下两个方面：

(1) 在分析工业副产石膏排放量和市场容量数据时，特别注意注明原始数据的来源和推算分析方法，以便读者在使用数据时对数据的正确性、准确性有一个评估。

(2) 在介绍工业副产石膏应用技术时，特别注意注明技术的来源，以方

便使用该技术的读者按图索骥，找到该技术的研究者。

从严格意义上来说，本书只是一份初步调研报告。因为它是大量检索研读的基础上完成的，因此我要特别感谢这些资料的作者，感谢我国广大石膏行业的技术人员的大量技术工作。本书几乎涉及了所有与工业副产石膏和石膏产品有关的标准，在介绍标准时均引用了现行标准版本。但是在引用其他文献时，为了尊重原文献的历史真实性，对于有些文献引用的过时的标准，均按原标准号标出，未作改动。

岳文海教授十分关心工业副产石膏应用技术的推广，对本书的编著给予了极大的鼓励和支持。尤其是对本书第二章的部分内容进行了仔细审读和修改，并不顾年事已高，视力下降，为本书作序。本人在此表示特别感谢！

江西省陶瓷研究所所长刘少平研究员对本书的编著给予了极大的鼓励和支持。中国石膏协会专家组组长伍湘秋高工、湖北黄石市建材节能设备总厂石虹高工等为本书提供了很多资料，特致谢意！

希望本书能为工业副产石膏排放单位寻找消化工业副产石膏的方法和市场，以及对拟在石膏行业投资者寻找投资项目提供参考，更希望能抛砖引玉，引起相关部门及更多企业家和技术人员对工业副产石膏的重视，更好地研究开发和推广工业副产石膏应用技术，促进我国工业副产石膏的资源化利用。果能如愿，吾心足矣！

作者

2009年10月10日

目 录

第一章 石膏基础理论及石膏工业概况	1
第一节 石膏的相	1
第二节 石膏的脱水	3
第三节 石膏的水化凝结与硬化	5
一、半水石膏和Ⅲ型无水石膏的水化凝结与硬化.....	5
二、Ⅱ型无水石膏的水化凝结与硬化.....	7
第四节 天然石膏	8
一、天然石膏矿的成因.....	8
二、天然石膏的质量.....	9
三、我国的天然石膏资源	13
第五节 石膏工业概况	16
一、世界石膏工业概况	16
二、我国石膏工业概况	19
第二章 工业副产石膏的种类	28
第一节 脱硫石膏（Flue-Gas Gypsum）	28
一、烟气脱硫的意义	28
二、烟气脱硫的方法	30
三、石灰石/石灰 - 石膏湿法烟气脱硫.....	32
四、脱硫石膏的质量	34
五、脱硫过程影响脱硫石膏质量的因素及工艺控制	40
六、脱硫石膏的排放量和应用情况	42
七、干法钙基脱硫工艺副产品质量及应用情况	56
第二节 磷石膏（Phosphogypsum）	57
一、磷肥的生产和磷石膏的形成	57

2 工业副产石膏应用技术

二、磷石膏的质量	60
三、磷石膏的排放量和应用	66
第三节 柠檬酸石膏 (Citric gypsum)	74
一、柠檬酸的生产和柠檬酸石膏的形成	74
二、柠檬酸石膏的排放量	74
三、柠檬酸石膏的质量及其应用	76
第四节 氟石膏 (Fluoroanhydrite)	79
一、氟化氢的生产和氟石膏的形成	79
二、氟石膏的排放量	80
三、氟石膏的质量	82
四、氟石膏的质量改进	83
五、氟石膏的应用情况	84
第五节 芒硝石膏 (Mirabilite Gypsum)	85
第六节 铬石膏 (Chromic Gypsum)	87
第七节 硼石膏 (Boric Gypsum)	87
第八节 钛石膏 (Titanium Gypsum)	90
第九节 盐石膏 (Salt Gypsum)	94
第十节 陶瓷废模石膏 (Ceramic Mold Gypsum)	96
第十一节 废纸面石膏板 (Wallboard Gypsum)	98
第三章 利用工业副产石膏的必要性、迫切性及鼓励政策	100
第一节 我国工业副产石膏总量和区域分布分析	100
第二节 利用工业副产石膏的必要性及意义	104
一、减少环境污染	104
二、减少堆场投资和维护费用	106
三、节约天然石膏资源，减少天然石膏开采	107
四、有利于石膏的就近使用减少运输成本	107
第三节 国家鼓励利用工业副产石膏的优惠政策	108
一、减免增值税方面的政策	108
二、减免所得税方面的政策	113
三、资金补贴支持	114
四、其他鼓励政策	118

第四章 工业副产石膏的加工	122
第一节 储料时的均化	122
第二节 料仓排料器	124
第三节 工业副产石膏杂质的清除	125
第四节 工业副产石膏的压块造粒	127
第五节 工业副产石膏的干燥脱水	129
一、炒锅	129
二、回转窑	131
三、斯德炉	133
四、沸腾炉	136
五、FC-分室石膏煅烧炉及 FC-分室石膏煅烧系统	137
六、彼得磨	138
七、其他煅烧设备	138
八、气流干燥机	139
第五章 工业副产石膏用作水泥缓凝剂	142
第一节 应用原理和质量要求	142
第二节 市场量预测	146
第三节 脱硫石膏用作水泥缓凝剂	147
一、脱硫石膏直接用作水泥缓凝剂	148
二、解决脱硫石膏堵料的方法	149
第四节 磷石膏用作水泥缓凝剂	151
一、水洗法	152
二、石灰中和煅烧法	152
三、煅烧法	153
四、简单中和法	155
五、直接使用法	155
六、化害为利法（用磷石膏和硬石膏双掺生产缓凝水泥）	156
第五节 柠檬酸石膏用作水泥缓凝剂	158
第六节 氟石膏用作水泥缓凝剂	159
第七节 硼石膏用作水泥缓凝剂	161

第八节 钛石膏用作水泥缓凝剂	163
第九节 盐石膏用作水泥缓凝剂	166
一、盐石膏作水泥缓凝剂	166
二、用盐石膏生产阿利特-硫铝酸钙水泥	167
 第六章 工业副产石膏用于生产纸面石膏板	171
第一节 纸面石膏板生产工艺及对石膏的质量要求	171
一、纸面石膏板生产工艺	171
二、纸面石膏板的质量标准及对石膏的质量要求	173
第二节 纸面石膏板的优点及其市场量	175
第三节 脱硫石膏用于生产纸面石膏板	178
第四节 磷石膏用于生产纸面石膏板	179
第五节 氟石膏用于生产纸面石膏板	181
 第七章 工业副产石膏用于生产 β 石膏粉	182
第一节 建筑石膏粉	182
第二节 粉刷石膏	184
一、粉刷石膏的分类及质量要求	184
二、粉刷石膏的生产技术	185
三、特种粉刷石膏	187
第三节 石膏刮墙腻子	188
第四节 石膏嵌缝腻子	189
第五节 粘结石膏	189
第六节 用磷石膏生产 β 石膏粉	190
一、用磷石膏生产建筑石膏	190
二、用磷建筑石膏配制粉刷石膏	196
三、用磷建筑石膏、脱硫建筑石膏配制建筑干粉腻子	198
第七节 用脱硫石膏生产 β 石膏粉	199
一、用脱硫石膏生产建筑石膏	199
二、用脱硫建筑石膏配制粉刷石膏	202
三、用脱硫建筑石膏配制防火无机封堵材料	203

第八章 工业副产石膏用于生产 α 石膏粉.....	205
第一节 自流平石膏.....	205
第二节 陶瓷模具用石膏.....	207
一、陶瓷成型方法及陶瓷模具分类.....	207
二、陶瓷模用石膏质量要求.....	211
三、陶瓷模用石膏生产方法.....	214
四、陶瓷模用石膏粉需求量推算.....	215
第三节 牙模石膏.....	217
第四节 其他模具石膏.....	218
第五节 用磷石膏、脱硫石膏生产 α 石膏粉	220
一、高压溶液法工艺.....	220
二、造粒蒸压法.....	224
第六节 用磷石膏、脱硫石膏配制自流平石膏.....	224
第七节 用盐石膏生产陶瓷模用石膏粉.....	227
第九章 工业副产石膏用于生产石膏制品.....	229
第一节 各种石膏制品.....	229
一、石膏砌块.....	229
二、石膏空心条板.....	233
三、纤维石膏板及石膏刨花板.....	235
四、石膏保温板.....	237
五、装饰石膏板.....	237
六、嵌装式装饰石膏板、嵌装式吸声石膏板.....	239
七、石膏模盒.....	241
八、石膏装饰制品.....	242
九、石膏基电磁材料.....	242
第二节 用脱硫石膏生产石膏制品.....	242
一、用脱硫石膏生产石膏砌块.....	242
二、用脱硫石膏制造石膏刨花板的研究.....	243
第三节 用磷石膏生产石膏制品.....	245
第四节 用盐石膏生产石膏制品.....	248

第十章 工业副产石膏用于生产石膏复合胶凝材料	250
第一节 脱硫建筑石膏粉煤灰耐水石膏砌块	250
第二节 磷建筑石膏复合胶凝材料	252
第三节 用原状工业副产石膏配制石膏复合胶凝材料	254
一、原状脱硫石膏复合胶凝材料配方举例	256
二、原状磷石膏复合胶凝材料配方举例	257
三、原状氟石膏复合胶凝材料配方举例	259
第十一章 工业副产石膏用作道路建设材料	260
第一节 磷石膏用作路基路面材料	261
第二节 钛石膏用作路基材料	264
第十二章 工业副产石膏在农业中的应用	266
第一节 工业副产石膏用于盐碱土改良	266
一、磷石膏对盐碱土的改良	267
二、脱硫石膏对盐碱土的改良	268
第二节 工业副产石膏用于酸性土壤改良	269
第三节 工业副产石膏用作肥料	270
第四节 工业副产石膏在农业中的其他应用	270
一、用磷石膏改善土壤的渗水性	270
二、用磷石膏代替低品位磷矿生产过磷酸钙	271
第十三章 工业副产石膏用作化工原料	272
第一节 生产硫化钙和硫	272
第二节 生产硫酸联产水泥	272
第三节 生产硫酸铵	275
第四节 生产硫酸钾	276
一、直接法	276
二、多盐法	276

三、间接法	277
第五节 生产硫脲和碳酸钙	278
第六节 其他	279
 第十四章 工业副产石膏在矿山的应用	280
第一节 脱硫石膏用作充填胶凝材料	280
第二节 氟石膏用作充填胶凝材料	281
第三节 磷石膏用作充填骨料	283
第四节 工业副产石膏在煤矿中的应用	285
 第十五章 工业副产石膏用于陶瓷原料	287
第一节 以天然石膏为原料研制石膏陶瓷材料	287
第二节 以磷石膏为原料生产石膏陶瓷材料	290
第三节 以氟石膏为原料生产石膏陶瓷材料	293
 第十六章 工业副产石膏用于生产石膏晶须和石膏纤维	295
第一节 水压热法生产石膏晶须	297
第二节 常压酸化法生产石膏晶须	298
第三节 在磷酸生产中副产石膏晶须	298
第四节 在柠檬酸生产中副产石膏晶须	299
 附录 1 磷石膏	300
附录 2 用于水泥中的工业副产石膏	309
附录 3 建筑石膏	314
附录 4 纸面石膏板	320
附录 5 天然石膏	341
附录 6 粉刷石膏	345
附录 7 石膏基自流平砂浆	355
 主要参考文献	362

第一章 石膏基础理论及石膏工业概况

为了对工业副产石膏有更好的了解，本章先介绍石膏的基础理论和石膏工业的概况。

第一节 石膏的相

石膏有以下五种相，它们分别是：

- (1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水硫酸钙)；
- (2) $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (半水硫酸钙)，分为两种： $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (α 半水硫酸钙) 和 $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (β 半水硫酸钙)；
- (3) CaSO_4 III (III型无水硫酸钙)；
- (4) CaSO_4 II (II型无水硫酸钙)；
- (5) CaSO_4 I (I型无水硫酸钙)。

在以上五种相中，二水硫酸钙和II型无水硫酸钙可以是天然石膏，也可以通过人工合成获得。其余均为人工合成获得。这五种相中，除 CaSO_4 I (I型无水硫酸钙) 只能在温度高于 1180°C 时存在外，其余在室温下均能稳定存在。下面分述各自的性质：

1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (二水硫酸钙)

又称二水石膏，在自然界中可稳定存在。有天然二水石膏矿石（称生石膏），也有合成二水硫酸钙（如各种工业副产石膏），另外半水硫酸钙、无水硫酸钙经水化后也会生成二水硫酸钙。二水硫酸钙晶体属于单斜晶系。

2. $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (半水硫酸钙)

又称半水石膏，有 α 型、 β 型两种，属于假六方晶系。二水石膏在高压下或在液相中，以液体形式脱水，通过溶解再结晶方式得到的半水石膏为 α 型半水石膏。二水石膏在常压下以气态形式脱水得到的半水石膏为 β 型半水石膏。

在显微镜下可以明显观察到这两种半水石膏的区别， α 型半水石膏为形状规则的晶体，一般为短柱状； β 型半水石膏的微观晶体呈松散聚集的微孔隙固体。 α 型半水石膏的晶体缺陷少，而 β 型半水石膏的晶体缺陷多，因而 α 型半水石膏的内比表面积比 β 型半水石膏的内比表面积小。

2 工业副产石膏应用技术

通过差热曲线也可以看出两者区别。 α 型半水石膏和 β 型半水石膏脱水转变为Ⅲ型无水石膏的温度相同，而 α 型半水石膏转变为Ⅲ型无水石膏后进一步转变为Ⅱ型无水石膏的放热峰在220℃，但 β 型半水石膏的进一步转变温度则为350℃。

表现在宏观上的区别是：由于 α 型半水石膏的内比表面积比 β 型半水石膏的大，所以其标准稠度比 β 型半水石膏的小，因而其水化后转变为二水石膏制品的密度比 β 型半水石膏的大，其强度高于 β 型半水石膏，而吸水率低于 β 型半水石膏。

3. CaSO_4 （无水硫酸钙）

又称无水石膏，是由二水石膏或半水石膏脱水而得。有Ⅲ型、Ⅱ型、Ⅰ型三种，其中Ⅱ型也可在自然界中找到（称为天然硬石膏）。

Ⅲ型无水石膏由二水石膏或半水石膏在约110~200℃下脱水而得，又称可溶性无水石膏。它属于六方晶系，具有很强的吸水性，即使在潮湿的空气中也能吸水变为半水石膏。

Ⅱ型无水石膏属六方晶系。有天然的和人工加工的两种。天然Ⅱ型无水石膏是一种很致密的岩石，在一定条件下可缓慢水化。人工Ⅱ型无水石膏是由二水石膏或半水石膏在约300~900℃下脱水而得，可细分为三种：小于500℃脱水而得的为AⅡ-S，是慢溶性无水石膏；在500~700℃之间脱水而得的为AⅡ-U；大于700℃脱水而得的为AⅡ-E，是不溶性无水烧石膏。

Ⅰ型无水石膏又称为高温无水石膏，是二水石膏或半水石膏在温度高于1180℃时产生的，但是当温度低于1180℃时它又重新转变为Ⅱ型无水石膏，所以无工业意义。表1-1综合列出了这五种石膏相的各种性质。

表1-1 石膏系统各种相及其理化性能（Wirsching提供）

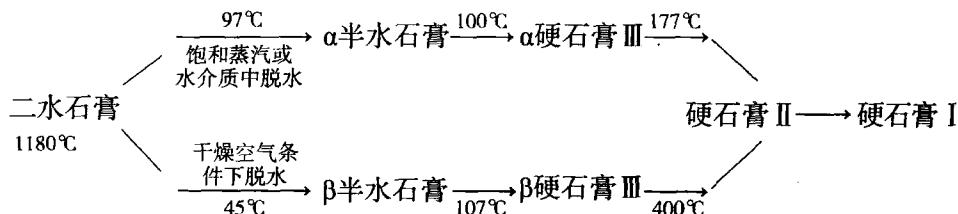
性质\名称	二水石膏	半水石膏		无水石膏		
		α 型	β 型	Ⅲ型	Ⅱ型	Ⅰ型
分子式	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4	CaSO_4	CaSO_4
名称	二水硫酸钙 生石膏	α 半水石膏 α 半水硫酸钙 高强石膏 熟石膏	β 半水石膏 β 半水硫酸钙 熟石膏	Ⅲ型无水石膏 Ⅲ型无水硫酸钙 可溶性无水石膏	Ⅱ型无水石膏 Ⅱ型无水硫酸钙 慢溶无水石膏 不溶无水石膏 硬石膏	I型无水石膏 I型无水硫酸钙 高温无水石膏
分子量	172.17	145.15	145.15	136.14	136.14	136.14
结晶水含量 (%)	20.93	6.21	6.21	0.00	0.00	0.00

续表

性质	名称 二水石膏	半水石膏		无水石膏		
		α型	β型	Ⅲ型	Ⅱ型	I型
稳定存在的温度范围(℃)	<40℃	亚稳	亚稳	亚稳	40~1180	>1180
密度(g/cm ³)	2.31	2.76	2.62~2.64	2.58	2.93~2.97	
莫氏硬度	1.5	—	—	—	3~4	—
晶系	单斜晶系	菱形晶系	菱形晶系	六方晶系	菱形晶系	
折射率	N1521	1559	1559	1501	1570	
	N1523	1559	1559	1501	1576	
	N1530	1559	1584	1546	1614	
比热 [J/(g·K)]	0.5302 + 0.0018T	0.4881 + 0.0011T	0.3306 + 0.0018T	0.4329 + 0.0010T	0.4329 + 0.0010T	
水化热(25℃) [cal/(g·mol)]	-4100	-4600				
3℃时水中的溶解度 (g/mL溶液)	0.825	1.006				
结晶形态	密实	海绵状				
内比表面积	低	高				
标准稠度水膏比	低	高				

第二节 石膏的脱水

二水石膏在一定温度下加热能够转变为半水石膏，进一步加热则进一步脱水转变为无水石膏，再进一步加热则分解为氧化钙和三氧化硫。其转变温度因加热方式、加热速度和颗粒级配而不同。下面是 A. N. KnauF 在实验室理想条件下测得的数据：



H. Lehmann 提出的转变温度如下：