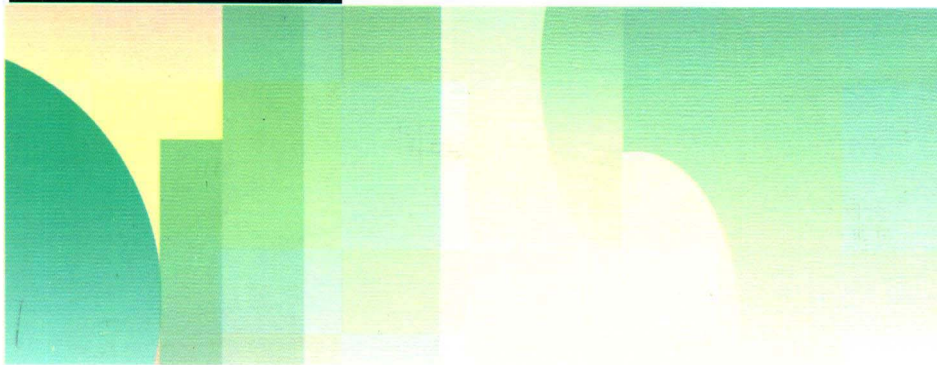


# 工业副产石膏

## 资源化综合利用及相关技术

主 编◎李东旭

副主编◎刘 军 张菁燕



中国建筑工业出版社

# 工业副产石膏 资源化综合利用及相关技术

主 编 李东旭

副主编 刘 军 张菁燕

中国建筑工业出版社

## 图书在版编目 (CIP) 数据

工业副产石膏资源化综合利用及相关技术/李东旭主编. —北京: 中国建筑工业出版社, 2012. 11

ISBN 978-7-112-14723-6

I. ①工… II. ①李… III. ①石膏-资源化-综合利用-研究  
IV. ①TQ177.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 231255 号

## 工业副产石膏资源化综合利用及相关技术

主 编 李东旭

副主编 刘 军 张菁燕

\*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)

各地新华书店、建筑书店经销

北京科地亚盟排版公司制版

北京市密东印刷有限公司印刷

\*

开本: 850×1168 毫米 1/32 印张: 13¼ 字数: 353 千字

2013 年 2 月第一版 2013 年 2 月第一次印刷

定价: 38.00 元

ISBN 978-7-112-14723-6

(22782)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

工业副产石膏是各行业在生产主产品的过程中排放的一种工业废弃物，其主要成分为硫酸钙，会有零至两个结晶水。目前工业副产石膏的主要利用途径是用做水泥缓凝剂以及制备石膏板，但是其利用的过程中或多或少存在一定的问题；且工业副产石膏的利用率极低，大部分企业的处理方式是直接堆放处理。

本书综合国内外对工业副产石膏的利用方法，结合工业副产石膏综合利用的研究工作，对工业副产石膏的有关理论进行了阐述，同时对工业副产石膏在胶凝材料、水泥、混凝土、建筑石膏、传统建筑制品和新型建筑材料等方面的应用进行了分析，提供了具体的技术工艺，对其在利用中易出现的问题给出了解决的措施。理论联系实际，适合从事工业副产石膏生产、科研和应用等技术人员阅读参考。

责任编辑：唐炳文

责任设计：董建平

责任校对：姜小莲 赵颖

# 前 言

石膏是传统三大胶凝材料之一，是人类最早使用的重要人工材料。在现代化建设中，从简单的家居建筑使用的板材和部件，到复杂的具有多功能和高科技含量的高效节能制品，都能找到石膏的身影，因此石膏的需求量也在逐年上升。尽管我国天然石膏资源居世界第一，但随着人们环保意识的提高以及可持续发展战略的实现，国家对开采天然矿产资源的控制越来越严格，在这种背景下，另一种天然石膏的替代品逐渐走进人们的视线——工业副产石膏。

工业副产石膏主要是指各行各业在生产主产品过程中排放的一种以含零至两个结晶水的硫酸钙为主要成分的副产品或废渣，如电厂排放的脱硫石膏、磷肥厂排放的磷石膏、钛企业排放的钛石膏等。目前，我国工业副产石膏的年排放量随工业生产规模的扩大在大幅度增加，但是其利用率却很低，大部分企业将这些工业副产品用作地基填料或者直接堆放，不仅占用了大量的土地资源，同时其中含有的有害离子渗入大地，造成土地、地下水污染，危害人体健康，因此寻找一种合适的利用途径去综合利用这些工业副产石膏具有重要的意义。

目前出版的书籍有部分或全部介绍了天然石膏或某一种工业副产石膏的基本特征和资源化利用，但随着时代的发展和社会的进步，有必要从理论和应用方面更新和补充工业副产石膏资源化综合利用及相关技术知识。针对这种情况，本书主编组织了在石膏建筑领域从事科研、生产的教授、学者和博士对工业副产石膏资源化综合利用及相关技术进行了整理编写，内容包括石膏的分类和石膏的晶体学特性、工业副产石膏的基本理化特性以及各种工业副产石膏如脱硫石膏、磷石膏、钛石膏等的产生过程和原

理，并对工业副产石膏在胶凝材料、水泥混凝土、建筑石膏、传统建筑制品以及新型建筑材料中的应用进行了分析，企盼能为工业副产石膏的资源化综合利用贡献一分微薄之力。

本书由李东旭（南京工业大学教授）担任主编，刘军（沈阳建筑大学教授）、张菁燕（常州建筑科学研究院有限公司教授级高级工程师）担任副主编，参编人员有王晴教授、冯春花博士、张毅博士、蒋青青工程师等。其中李东旭编写绪论、第一章、第五章，并负责全书审稿；刘军编写第二章，并参与第三章、第四章审稿；张菁燕编写第六章，并参与第七章、第八章审稿；王晴编写第三章；冯春花编写第四章；张毅编写第七章；蒋青青编写第八章。

本书在编写过程中吸纳了同行相关论著、专利和论文等，得到了多位研究人员的帮助，同时，本书得到了国家十一五科技支撑项目“住宅室内外装饰装修材料的研究开发与应用”（2006BAJ04A04）、国家十二五科技支撑项目“石膏复合胶凝材料和储能材料的研究与开发”（2011BAE14B06）的资助，在此一并表示衷心感谢。

由于本书涉及内容广泛，鉴于编者水平有限，本书难免有不完善之处，敬请同行和读者批评指正。

编 者

# 目 录

绪论	1
第一章 石膏的种类和晶体学特性	8
第一节 石膏的种类	8
一、天然石膏	9
二、工业副产石膏	11
三、其他石膏	13
第二节 石膏的晶体学特性	21
一、石膏的化学组成	21
二、石膏的多相性	21
三、结构与形态	23
四、理化性质	24
五、产状与组合	25
参考文献	26
第二章 工业副产石膏的生产过程	29
第一节 脱硫石膏的生产过程	29
一、烟气脱硫	29
二、烟气脱硫工艺	31
三、石灰石/石灰-石膏湿法烟气脱硫工艺	37
第二节 磷石膏的生产过程	52
一、磷酸	52
二、磷酸的生产方法	53
三、湿法磷酸的副产物磷石膏	68

第三节	其他工业副产石膏的生产过程 .....	70
一、	钛石膏 .....	70
二、	氟石膏 .....	76
参考文献	.....	79
<b>第三章</b>	<b>工业副产石膏的基本理化特性 .....</b>	<b>80</b>
第一节	脱硫石膏的基本理化特性 .....	81
一、	脱硫石膏同天然石膏的差异 .....	81
二、	脱硫石膏的化学成分分析 .....	83
三、	脱硫石膏的颗粒特性分析 .....	83
四、	脱硫石膏的物相分析 .....	86
五、	脱硫石膏热分析 .....	90
第二节	磷石膏的基本理化特性 .....	92
一、	磷石膏的基本性质 .....	92
二、	磷石膏的预处理工艺 .....	95
三、	磷石膏的颗粒特性分析 .....	98
四、	磷石膏的化学性质分析 .....	100
五、	磷石膏的热分析 .....	103
六、	磷石膏的放射性 .....	104
第三节	氟石膏的理化特性 .....	104
第四节	钛石膏的理化特性 .....	106
第五节	柠檬酸石膏的理化特性 .....	111
第六节	盐石膏的理化特性 .....	112
第七节	芒硝石膏的理化特性 .....	113
参考文献	.....	115
<b>第四章</b>	<b>工业副产石膏制备石膏基胶凝材料及其特性 .....</b>	<b>118</b>
第一节	磷石膏胶凝材料及特性 .....	119
一、	我国磷石膏的利用情况 .....	119



二、磷石膏制建筑石膏粉及其产品 .....	120
三、磷石膏基复合胶凝材料 .....	126
四、磷石膏低碱度水泥 .....	135
五、磷石膏制装饰材料 .....	135
六、作为路面基层或工业填料 .....	136
第二节 脱硫石膏胶凝材料及特性 .....	136
一、脱硫石膏制备建筑石膏 .....	137
二、脱硫石膏制备高强石膏 .....	142
三、脱硫石膏生产墙体材料 .....	146
四、作为道路基层材料 .....	148
五、利用脱硫石膏制备石膏基自流平材料 .....	148
第三节 氟石膏基胶凝材料及特性 .....	150
一、氟石膏-粉煤灰胶结材料 .....	150
二、利用氟石膏制备粉刷石膏 .....	151
三、利用氟石膏生产新型墙体材料 .....	151
四、氟石膏制砖 .....	154
第四节 利用钛石膏生产石膏基胶凝材料及其理化 特性 .....	155
参考文献 .....	158
<b>第五章 工业副产石膏在水泥和混凝土中的应用</b> .....	161
第一节 石膏作为缓凝剂在水泥中的应用 .....	161
一、石膏在水泥中的作用机理 .....	162
二、工业副产石膏作水泥缓凝剂 .....	165
三、工业副产石膏在水泥中的掺入量 .....	174
第二节 工业副产石膏制酸联产水泥 .....	175
一、国外利用天然石膏和磷石膏制酸联产水泥的技术 概况 .....	176

二、国内利用天然石膏和磷石膏制酸联产水泥的技术概况 .....	179
三、利用脱硫石膏制酸联产水泥的工艺技术研究 .....	181
第三节 工业副产石膏在普通混凝土中的应用 .....	194
一、工业副产石膏作为胶凝材料在混凝土中的应用 .....	194
二、工业副产石膏作为激发剂在混凝土中的应用 .....	195
三、工业副产石膏制备混凝土膨胀剂 .....	196
第四节 工业副产石膏在加气混凝土中的应用 .....	201
一、加气混凝土的研究现状 .....	201
二、石膏在粉煤灰加气混凝土中的水化机理 .....	203
三、国内对工业副产石膏基加气混凝土的制备工艺研究 .....	204
参考文献 .....	206
<b>第六章 工业副产石膏制备建筑石膏技术和工艺</b> .....	<b>211</b>
第一节 建筑石膏 .....	211
一、建筑石膏定义 .....	211
二、分类与标记 .....	212
三、原材料 .....	212
四、技术要求 .....	212
五、试验方法 .....	213
六、检验规则 .....	215
七、包装、标志、运输、贮存 .....	216
第二节 建筑石膏的水化 .....	216
一、建筑石膏 ( $\beta$ 型半水石膏) 的形成机理 .....	216
二、建筑石膏 ( $\beta$ 型半水石膏) 的水化过程 .....	217
三、建筑石膏 ( $\beta$ 型半水石膏) 的水化机理 .....	217
第三节 磷建筑石膏的制备技术和工艺 .....	219
一、磷石膏中杂质及对其性能的影响 .....	219

二、磷石膏的预处理 .....	220
三、国内外磷石膏制备石膏粉工艺流程 .....	223
四、磷建筑石膏的一般工艺流程 .....	228
五、影响磷建筑石膏性能的主要因素 .....	229
第四节 脱硫建筑石膏制备的工艺流程 .....	232
一、脱硫石膏的性能和处理工艺 .....	232
二、建筑石膏的生产工艺与装备技术 .....	237
第五节 各种石膏煅烧设备的特点浅析 .....	239
一、国内外石膏煅烧概况 .....	239
二、常用煅烧方式及设备简述 .....	241
三、特点浅析 .....	245
参考文献 .....	250
<b>第七章 工业副产石膏在传统建筑制品中的应用</b> .....	<b>253</b>
第一节 纸面石膏板 .....	253
一、发展概况 .....	253
二、特点 .....	254
三、纸面石膏板的质量标准 .....	256
四、原材料 .....	259
五、纸面石膏板生产工艺 .....	263
六、纸面石膏板的质量控制 .....	268
第二节 石膏砌块 .....	274
一、石膏砌块的发展情况 .....	274
二、石膏砌块的特点 .....	276
三、石膏砌块的质量标准和技术性能 .....	278
四、石膏砌块的原材料 .....	280
五、施工质量控制 .....	285
第三节 石膏空心条板 .....	288

一、石膏空心条板的特点 .....	289
二、石膏空心条板的规格、质量标准和技术性指标 .....	289
三、原材料和生产工艺 .....	291
四、施工工艺 .....	294
第四节 石膏刨花板 .....	297
一、石膏刨花板的发展情况 .....	298
二、石膏刨花板的特点 .....	298
三、石膏刨花板的技术要求 .....	300
四、原材料 .....	302
第五节 装饰石膏板 .....	306
一、装饰石膏板简介 .....	306
二、装饰石膏板特点 .....	307
三、装饰石膏板的种类与应用 .....	307
四、装饰石膏板的规格、质量标准和技术性指标 .....	309
五、原材料 .....	310
第六节 纤维石膏板 .....	311
一、概述 .....	311
二、特点 .....	311
三、生产工艺及设备 .....	313
参考文献 .....	321
<b>第八章 工业副产石膏在新型建材中的应用 .....</b>	<b>324</b>
第一节 工业副产石膏制备高强石膏粉 .....	324
一、蒸压时间对脱硫石膏转化为半水石膏性能的影响 .....	325
二、蒸压温度对脱硫石膏转化为半水石膏性能的影响 .....	326
三、干燥温度对脱硫石膏制备半水石膏性能的影响 .....	330
四、转晶剂对脱硫石膏转化为半水石膏性能的影响 .....	331
五、粉磨时间对蒸压脱硫石膏性能的影响 .....	334

六、用磷石膏制备石膏粉的研究 .....	339
七、总结 .....	342
第二节 工业副产石膏制备自流平材料 .....	343
一、自流平材料的发展状况 .....	343
二、石膏基自流平材料中所用的外加剂 .....	346
三、用脱硫石膏配制自流平材料 .....	349
四、用磷石膏配制石膏基自流平材料的研究 .....	361
第三节 石膏制备新型墙体材料 .....	368
一、新型石膏基保温墙体材料概述 .....	368
二、石膏膨胀珍珠岩保温墙材 .....	374
三、发泡石膏墙材 .....	385
四、石膏基相变墙材 .....	390
参考文献 .....	401
结束语 .....	406

## 绪 论

石膏是一种普遍存在于地壳层内、形似岩石的矿物质，一般呈白色、无色或者灰色。其形成过程主要是在古代的地质运动中海水涌入内陆形成海水内陆湖，海水蒸发后，海水内的盐类（其中包括  $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和镁盐等）沉积下来，形成的结晶，这类结晶物质就是石膏。

石膏是传统三大胶凝材料（水泥、石灰与石膏）之一，是人类最早使用的一种人工材料。人类发现和应用石膏有非常悠久的历史，在人类发现火以前只使用天然木材、石材或石穴，发现火之后，人们利用火煅烧天然矿石发现了一些产物具有胶凝作用，可用来粘结石材等块材，也可制成一些制品使用，这些就是最早的石膏及石膏制品。公元前 9000 年，人类已经可以把石膏加工成石膏浆和雪花石膏用于建筑和装饰领域，人们在位于亚洲的卡塔于育克遗址的地下壁画中发现了石膏浆，在以色列一处公元前 7000 年形成的石膏基地面自流平层中也发现了石膏浆。石膏为人类的古代文明作出了不朽的贡献，埃及的金字塔、古罗马建筑和敦煌的莫高窟等古代建筑物都是采用石膏作为胶凝材料。中国也是世界上较早利用石膏的国家之一，古籍《神农本草经》就有关于石膏的发现与利用的记载，2000 多年前的长沙马王堆汉墓在建造中也用到了石膏。

石膏的用途大致可以分为两大类：第一，石膏不经煅烧而直接使用，主要用于调节水泥凝结时间、冶炼镍、豆腐凝固、光学器械、石膏铸型等；第二，石膏经煅烧成熟石膏，用于生产建筑材料、陶瓷模型、牙料、粉笔、工艺品、研磨玻璃等。石膏主要应用于以下几个方面：

### （1）用做水泥缓凝剂

石膏用作硅酸盐水泥的缓凝剂，其掺量一般为 2%~5%。

另外，对于石膏矿渣水泥、硫铝酸盐水泥、自应力水泥和膨胀水泥等，石膏更是不可缺少的重要组成材料；石膏还可以作为加气混凝土的调节剂，可增加混凝土的强度、减少坯体收缩、提高其抗冻性。

### (2) 用于生产石膏制品与石膏胶凝材料

以石膏为主要原料生产的石膏制品有纸面石膏板、石膏砌块、石膏条板、纤维石膏板、石膏刨花板、石膏装饰板、石膏矿渣板、墙体覆面板（保温、防火、吸声用）、粉刷石膏、自流平材料用石膏、粘结石膏、石膏刮墙腻子、石膏嵌缝腻子、建筑卫生陶瓷模具、特种石膏板以及装饰线角、花盘、石膏柱、主体雕塑、浮雕等。石膏胶凝材料包括建筑石膏、高强石膏、无水石膏胶凝材料、石膏和石膏复合胶凝材料等。

在美国，水泥、石灰、石膏三大胶凝材料的比例是 100 : 22 : 26，而我国仅为 100 : 32 : 0.14。20 世纪 80 年代，原西德已有 70% 左右的内墙粉刷工程采用粉刷石膏。在我国，经过近 20 年的应用研究，粉刷石膏已有批量生产，其优良的材料性能已经逐渐被人们接受，用量也在逐步增加。

### (3) 路基或工业填料

利用石膏与水泥配合加固软土地基或改善半刚性路基材料，其加固强度比单纯用水泥加固成倍提高，且可节省大量水泥，降低固化成本。特别是对单纯用水泥加固效果不好的泥炭质土，石膏的增强效果更加突出，从而拓宽了水泥加固技术适用的土质条件范围。而直接用石膏、石灰、粉煤灰生产的固结材料，可以获得较高的早期强度，具有较好的抗裂性能，并能节省一定数量的石灰，节约了工程造价。美国佛罗里达磷酸盐研究所将石膏用于露天停车场，将石膏和土的混合料用于 Polk 县附属公路路基，均取得了良好的效果。

### (4) 石膏在其他领域的应用

在农业上，石膏可用来改良土壤，使用于碱性或微碱性的盐碱地上，可以显著降低土壤碱度，对土壤的酸碱度能起缓冲作

用，甚至消除碱性。石膏也可用作硫、钙含量少的土壤的肥料，成为硫肥和钙肥。

在化工方面，可利用石膏生产硫酸并联合产水泥，也可作为生产硫酸钾、硫酸铵等高效肥与复合肥的原料使用。石膏的主要成分是  $\text{CaSO}_4$ ，在高温下可以分解出  $\text{CaO}$  与  $\text{SO}_2$  气体， $\text{CaO}$  与  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形成水泥熟料， $\text{SO}_2$  气体送入硫酸装置制取硫酸。纯化后的石膏还可用作各种工业填料，如作造纸填料，可改善纸张的白度、机械强度和印刷性质。作干燥剂，可吸收各种液体和有机化合物。作铸造模具及玻璃工业的抛光材料，可降低易耗材料成本。

在模型制造、工艺美术与医疗方面，应用  $\alpha$ -半水石膏或与  $\beta$ -半水石膏的混合物可以制造各种各样的模型与模具。

在饮食业上，石膏作为凝胶沉淀的晶核，被用于制作豆腐等，还可掺入饮料，特别是酒中，用来调节水的硬度。

因为石膏水化后可形成纤维状晶体，石膏晶须的生产方式已经发明，它可作为纤维增强材料成为石棉的代用品，也可用于生产高级新闻纸。

随着我国石膏工业的迅速发展，石膏开采量逐年增加。目前的石膏开采量在 5000 万 t 以上，且随着我国建筑节能和墙体材料改革的不断推进与深化，石膏的用量将来会有很大的增加。然而天然石膏终将随着开采量的增加而逐渐减少，最终枯竭。尽管我国天然石膏资源居世界第一，但具有工业开采价值的二水石膏资源却相对缺乏，且资源分布不平衡，相当一部分地区缺乏石膏资源。工业石膏远途外购，既加剧运输紧张的矛盾，又会增加生产成本。

随着工业和科学技术的发展，除了天然石膏外，另一种工业副产石膏逐渐被人们所重视。工业副产石膏是指工业主产品生产由化学反应生成的以含零至两个结晶水的硫酸钙为主要成分的副产品或废渣，也称化学石膏。与天然石膏矿越来越少相比，我国工业副产石膏的排放量每年均大幅度增加。由于工业化规模的



扩大和副产石膏利用率较低，致使大量工业副产石膏对外排放，不仅占用了大量的土地资源，造成二次环境污染，还会污染土地、地下水和地上资源，危害人体健康，影响农作物的生长，同时也给排放企业带来巨大的经济负担。

目前，磷石膏和脱硫石膏是两种排放量较大的工业副产石膏。随着我国磷肥行业的高速发展，磷石膏的排放量迅速增加。火电厂是二氧化硫排放的重点行业，烟气脱硫技术是目前世界上控制火电厂二氧化硫排放的最有效且唯一规模推广的技术，燃煤烟气中的二氧化硫排入大气中随雨降落便形成酸雨，酸雨严重污染环境、破坏生态平衡、损害人体健康，是当今世界三大问题之一，脱硫石膏是火电厂燃煤烟气脱硫后的副产物，从我国能源结构和能源需求发展分析，未来脱硫减排的压力很大。磷石膏和脱硫副产石膏的资源化和综合利用将成为磷肥行业和脱硫企业的重要发展方向。此外还有其他工业副产石膏如柠檬酸石膏、钛石膏、氟石膏、盐石膏等等。

由于这些工业副产石膏与天然石膏在成分上几乎相似，甚至有些副产石膏品位比天然石膏还要高，理论上，工业副产石膏完全可以替代天然石膏，因此，研究工业副产石膏的综合利用，既有利于保护环境，又能节约能源和资源，符合我国可持续发展战略，具有重要的社会意义。

各种工业副产石膏中的  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{CaSO}_4$  含量都较高，通常在 90% 以上。目前工业副产石膏主要的利用是作为天然石膏的等同代替原料，主要用于纸面石膏板、石膏砌块、纤维石膏板、粉刷石膏、水泥缓凝剂和模型石膏等。

随着社会的进步，人类的环保意识不断提高，利用石膏作为主要原料制备的石膏基建材作为一种公认的环保建材，受到越来越多的关注，其在建筑中的应用范围也在科学技术的发展和支撑下逐步扩大，从简单的用于家居装饰装修材料到多功能的节能相变材料的制备，都与石膏基材料有关。石膏正在以其自身的优势帮助人们筑就更多、更好、更舒适的环保建筑。