

## 石膏固废再生利用研究进展

信翔宇<sup>1</sup>, 陈广立<sup>1</sup>, 张秀芝<sup>1</sup>, 丰曙霞<sup>1</sup>, 黄永波<sup>1</sup>, 王旭江<sup>2</sup>, 段广彬<sup>1</sup>

(1. 济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250022; 2. 山东大学 能源与动力工程学院, 山东 济南 250012)

**摘要:** 综述不同类型石膏的化学组成; 概述废弃石膏、磷石膏、脱硫石膏、氟石膏、钛石膏等不同石膏的再生方法和应用领域, 废弃石膏水化成再生石膏后可实现石膏资源的循环使用, 磷石膏再生后可用作建筑石膏、水泥缓凝剂以及化肥等, 脱硫石膏在一定条件下可以转化为高强石膏或建筑石膏, 氟石膏、钛石膏等目前仅能应用于初级加工; 总结石膏固废行业的发展现状与趋势, 磷石膏和脱硫石膏的综合利用率虽然得到逐年提升, 但是现阶段的高级石膏产品较少, 因为钛石膏、氟石膏等产量较小, 需要进一步提高综合利用率; 提出由于不同地区的石膏固废种类不一致, 应根据地区选择适合的固废处理与利用方式, 出台相关政策, 借鉴国外先进的固废处理技术; 认为固废处理要综合考虑经济性、环保性以及利用率等问题, 将是未来石膏固废再生利用行业的发展趋势。

**关键词:** 固体废弃物; 石膏; 磷石膏; 脱硫石膏; 再生石膏; 再生利用

中图分类号: TU526; TQ117.3

文献标志码: A

## Research progress on recycling of gypsum solid waste

XIN Xiangyu<sup>1</sup>, CHEN Guangli<sup>1</sup>, ZHANG Xiuzhi<sup>1</sup>, FENG Shuxia<sup>1</sup>, HUANG Yongbo<sup>1</sup>,  
WANG Xujiang<sup>2</sup>, DUAN Guangbin<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250012, China)

**Abstract:** The chemical composition of different types of gypsum was reviewed. The regeneration methods and application fields of gypsum such as waste gypsum, phosphogypsum, desulfurized gypsum, fluorine gypsum and titanium gypsum were summarized. After the waste gypsum is hydrated into recycled gypsum, the recycling of gypsum resources can be realized. After the regeneration of phosphogypsum, it can be used as building gypsum, cement retarder and chemical fertilizer, etc. Desulfurized gypsum can be converted into high strength gypsum or building gypsum under certain conditions, and fluorogypsum and titanium gypsum can only be used in primary processing. The development status and trend of gypsum solid waste industry were summarized. Although the comprehensive utilization rate of phosphogypsum and desulfurized gypsum has been increased year by year, there are few advanced gypsum products at the present stage. Because the output of titanium gypsum and fluorogypsum is small, the comprehensive utilization rate needs to be further improved. Due to the different types of gypsum solid waste in different regions, it is suggested to choose the appropriate treatment and utilization method of solid waste according to the region, introduce relevant policies and learn from the advanced solid waste treatment technology abroad. It is believed that the problems of economy, environmental protection and utilization rate should be considered comprehensively in solid waste treatment, which will be the development trend of gypsum solid waste regeneration industry in the future.

**Keywords:** solid waste; gypsum; phosphogypsum; desulfurized gypsum; recycled gypsum; regeneration

石膏按来源主要分为天然石膏和工业副产石膏。天然石膏包括二水石膏( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 又名生石膏)和无水石膏( $\text{CaSO}_4$ , 又名硬石膏)。工业副产石膏是指工业生产中产生的以水合硫酸钙为主要成分

收稿日期: 2022-05-31, 修回日期: 2022-11-06。

基金项目: 国家重点研发计划项目, 编号: 2020YFC1910000。

第一作者简介: 信翔宇(1999—), 男, 硕士研究生, 研究方向为固体废弃物综合利用。E-mail: mse\_xinxy@163.com。

通信作者简介: 段广彬(1983—), 男, 教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为固体废弃物综合利用。E-mail: mse\_duangb@ujn.edu.cn。

的固体废物,主要包括磷化工生产所排放的磷石膏(phosphogypsum, PG)<sup>[1]</sup>、烟气脱硫产生的脱硫石膏(desulfuration gypsum,FGDG)<sup>[2]</sup>、氟化氢生产产生的氟石膏<sup>[3]</sup>和钛白粉生产所排放的钛石膏(又名红石膏)、制盐工业或海水浓缩时产生的盐石膏等。工业生产过程中会产生大量的工业副产石膏,比如,每生产1 t 磷化肥就会产生5~6 t 的磷石膏<sup>[4]</sup>。磷石膏和烟气脱硫石膏是主要的工业副产石膏品种。使用后再回收利用的天然石膏(文中所述均为二水石膏)称为废弃石膏,废弃石膏和工业副产石膏统称为石膏固废。

石膏主要应用于建材行业,是制造水泥、混凝土等建筑材料的原料之一。我国开采的天然石膏中80%以上用作制造水泥的缓凝剂,其余用于建材装饰品、医疗用品、模型制作和硫酸生产等领域<sup>[5]</sup>。因为石膏的开采成本较低,最主要的使用成本来自运输费用,所以石膏固废的再生利用得不到应有的重视,对石膏固废一般进行填埋处理。

石膏固废中含有大量的污染物,简单的填埋处理除了污染环境,还造成了钙、硫资源甚至土地资源的巨大浪费。石膏本身具备可循环利用的条件,对于石膏固废可以制备为再生石膏<sup>[6]</sup>。研究石膏固废的再生利用,有利于缓解我国石膏资源紧张的局面,降低石膏行业的运行成本<sup>[7-8]</sup>。本文中首先简述石膏的化学成分,然后分别综述废弃石膏、磷石膏、脱硫石膏以及其他工业副产石膏的再生利用方面的研究进展,最后进行总结与展望。

1 石膏的化学成分

石膏为单斜晶系矿物,主要成分为硫酸钙,其他成分为硅、铝、铁、镁、钠、钾、磷、钛、锰、钡、碳、氟等元素的氧化物。不同类型石膏化学成分<sup>[9-12]</sup>如表1所示。由表可知,不同种类石膏的主要成分的质量分数相近,工业副产石膏中的废料仅占小部分,所以对石膏固废进行回收再利用是非常有意义的。

表1 不同类型石膏的化学成分  
Tab.1 Mass fraction of chemical composition of different types of gypsum

|      | 质量分数/%            |                                |                                |                               |                  |      |      |
|------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------|------|
|      | CaSO <sub>4</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SiO <sub>2</sub> | F    | MgO  |
| 二水石膏 | 74.62             | 0.60                           | 0.32                           | 0                             | 0.86             | 0    | 5.46 |
| 无水石膏 | 80.94             | 0.02                           | 0.09                           | 0                             | 1.62             | 0    | 4.05 |
| 脱硫石膏 | 84.70             | 1.72                           | 0.80                           | 0                             | 4.50             | 0    | 0.69 |
| 磷石膏  | 71.00             | 0.20                           | 0.28                           | 0.80                          | 5.32             | 0.99 | 0    |
| 氟石膏  | 96.30             | 0.17                           | 0.05                           | 0                             | 0.60             | 0.57 | 0.14 |
| 钛石膏  | 72.83             | 8.69                           | 13.25                          | 0                             | 2.79             | 0    | 0.28 |
| 盐石膏  | 75.00             | 0.46                           | 0.68                           | 0                             | 6.37             | 0    | 1.42 |

2 石膏固废的再生利用

2.1 废弃石膏

天然石膏进行加热煅烧、磨细后得到熟石膏(又称β型半水石膏)。熟石膏可水化成二水石膏,二水石膏与天然石膏的化学成分相似。天然石膏的生产和使用过程中的物理反应包括石膏浆体的凝结和硬化等。废弃石膏的处理步骤一般是先进行破碎、粉磨、煅烧然后陈化,最后水化成再生石膏,实现了石膏资源的循环使用,因此,废弃石膏的回收利用是可行的。

Mendonca等<sup>[13]</sup>使用可移动螺旋元件的连续反应器将建材废料中的废弃石膏在一定温度和压力下进行脱水处理,回收出β型半水石膏。李志新等<sup>[14]</sup>通过差示扫描量热分析、热重分析和扫描电子显微镜分析等方法研究了再生石膏的相组成、热性能及微观形貌,分析了石膏的再生机理,发现再生石膏的热稳定性、粒度尺寸等低于天然石膏,天然石膏与再生石膏的晶体形貌如图1所示。

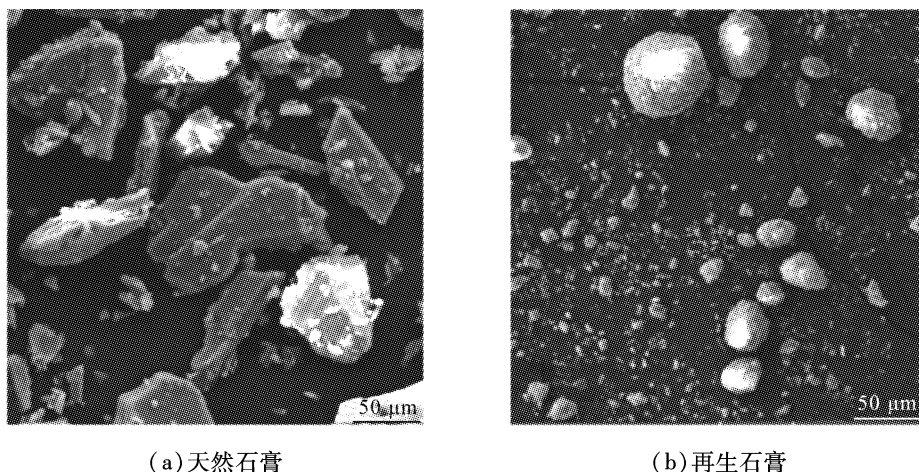


图1 天然石膏与再生石膏的晶体形貌<sup>[14]</sup>

Fig.1 Crystal morphology of natural gypsum and recycled gypsum<sup>[14]</sup>

任利纳<sup>[15]</sup>认为脱水焓和粒径是导致再生石膏与天然石膏热稳定性有很大差异的主要因素。相比于天然石膏,再生石膏的颗粒组成以细颗粒为主且分散性较好;再生石膏的表面积在粒径相同的情况下远远大于天然石膏的,内部缺陷也更多。再生石膏的晶体呈颗粒状,表面粗糙,比表面积较大。再生石膏的硬化体结构疏松,晶体排列松散,硬化体内部微孔多且晶体之间的有效搭接减少,结晶接触点的强度降低,导致再生石膏制品的物理性能大幅下降。

邱星星等<sup>[16-17]</sup>分别在天然石膏与再生石膏的水化过程中加入聚羧酸减水剂(polycarboxylate superplasticizer, PCS),经过详细对比后认为PCS对再生石膏的减水效果优于天然石膏,原因在于再生石膏的粒径较小,表面积较大,虽然PCS可以改善再生石膏水化产物的晶体结构与微观形貌,使团簇状晶体减少,晶体搭接更紧密,微观结构更致密,实验表明,PCS掺加过多则会起到相反的效果,天然石膏中添加的PCS的质量分数不超过0.12%,再生石膏中添加PCS的质量分数实测值可达到0.15%。李志新等<sup>[18]</sup>探究了柠檬酸缓凝剂(citric acid, CA)对再生石膏的缓凝作用机理。相较于未掺加CA的再生石膏,掺加CA的再生石膏组的凝固时间延长,标准稠度需水量明显下降,1 d强度降低,而干强度有所升高。Gladis等<sup>[19]</sup>也发现CA可以增加再生石膏的流动性,柠檬酸掺量越高,缓凝效果越好,但会降低再生石膏的力学性能。文献[16-19]中的实验表明,由于再生石膏的物理及化学性能均弱于天然石膏的,可以通过在水化过程中加入一些添加剂来缩小再生石膏与天然石膏的差别,使二者的水化产物在物理性能上接近。

Li等<sup>[20]</sup>研究发现加热温度和细度对再生石膏的水化及力学性能有很大影响。实验中,先将废弃石膏粉磨成不同粒径的粉末后在不同的温度下煅烧,经过陈化和干燥后得到再生石膏;对各组再生石膏进行微观形貌分析,发现比表面积为 $1\,526\text{ m}^2/\text{kg}$ 的石膏粉末在 $165\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行煅烧可以得到性能最优异的再生石膏。Li等<sup>[21]</sup>将生石灰(CaO)与再生石膏粉混合,发现CaO可以加快再生石膏的水化进程,虽然能缩短凝固时间,但会降低再生石膏凝固后的力学性能。

Sarah等<sup>[22]</sup>将再生石膏粉与粉煤灰(fly ash, FA)混合作为硅酸盐水泥的部分替代物,分析表明使用再生石膏作为替代物并没有改善混凝土的力学性能,不过FA与再生石膏粉混合后最高可以代替质量分数为70%的水泥掺量,掺入的再生石膏粉的质量分数为0~20%时可以使水泥混凝土获得足够的抗压强度,该方法不仅解决了建筑石膏大量堆存的问题,还带来了丰富的环境效益。

Nozomu等<sup>[23]</sup>使用废弃石膏板制成的再生石膏作为硬化软黏土地面的稳定剂,再生石膏中半水石膏含量越高,硬化效果越好,但是现阶段再生石膏硬化剂的性能远不如水泥的,仍有一定的发展空间。

## 2.2 磷石膏

磷石膏约占工业副产石膏总产量的40%,是工业副产石膏回收处理的重点。磷石膏中含有一些放射性物质,堆放污染极大。我国磷石膏的综合利用率不到50%,日本等缺少石膏资源的少数发达国家

的综合利用率可以达到 100%,但是,目前在世界范围内磷石膏的总利用率仅有 15%<sup>[24-26]</sup>。磷石膏的综合利用主要是用作建筑石膏、水泥缓凝剂以及化肥等。

传统的磷石膏预处理方法主要有 4 种:煅烧法、微波法、水洗法和球磨法<sup>[27]</sup>。由于磷石膏本身具有较强的酸性,煅烧可以使磷石膏转变成中性,去除一些水溶性磷和水溶性氟等杂质,但磷的总含量却几乎没有变化;煅烧法的缺点在于如果不能控制好温度,会大量失去石膏中的结晶水,降低了水化能力和硬化强度。微波法与煅烧法本质上并没有不同,优点在于比煅烧法更节省时间,安全节能。水洗法是最简单、最常见的处理方式,它的原理是用大量的水反复冲洗磷石膏,可以基本去除一些水溶性杂质和漂浮的有机物;缺点在于磷石膏中的  $P_2O_5$  在洗涤过程中会与水发生反应产生大量的热与白烟,大规模施工时无法保证安全性,酸性洗涤水若不经处理也会对环境造成破坏<sup>[28]</sup>。球磨法是将磷石膏经 150℃ 煅烧后进行球磨以减小粒径,经过球磨后的磷石膏成型后孔隙率更低,强度更高,缺点在于并不能去除磷石膏中的有害杂质。

采用草酸溶液对磷石膏进行处理,使草酸与磷石膏中的杂质发生化学反应,生成气体和可溶性物质排出磷石膏,在此过程中,磷石膏中一部分共晶杂质会与草酸溶液发生反应后被破坏。通过 TG 与 X 射线光电子能谱数据分析发现,用质量分数为 1% 的草酸溶液处理磷石膏,可以将磷石膏中的可溶性、不可溶性杂质以及具有潜在危害的晶间杂质全部去除,从而使处理后的磷石膏的杂质含量达到国家标准,而且性能上也接近于天然石膏,相比传统的处理方法成本低,操作简单,含有杂质的溶液也易于收集,可以运用到实际的生产中<sup>[29-30]</sup>。

Fang 等<sup>[31]</sup>采用逆向直接浮选法调节磷石膏浆料的 pH,使杂质从磷石膏表面脱离,有效提升了磷石膏的质量和白度。经 X 射线衍射分析与 SEM 分析表明,回收后的磷石膏中  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  的质量分数高达 96.7%,  $SiO_2$  的质量分数从 11.11% 减小到 0.07%,产品白度由 33.23% 提高到 63.42%,磷石膏的应用价值得到了显著提升。

Wu 等<sup>[32]</sup>使用电石渣或石灰作为磷石膏的碱基中和剂,聚合硫酸铁或聚合氯化铝作为定向凝固稳定剂,将磷石膏粉末中的有毒有害成分过滤出并固化,从一定程度上达到了可控的无害化处理,但是处理后遗留的含磷有害固体废料还没找到有效的回收利用方式。在此项研究的基础上,Wu 等<sup>[33]</sup>采用分级方法预先选择并去除磷石膏中含硅、磷、氟等有害杂质,以进一步使  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  的含量上升,然后采用直接浮选法回收石膏,该方法包括一次粗选、一次扫选和 2 次清洁操作,有效地降低了磷石膏处理的成本和难度。

Wu 等<sup>[34]</sup>利用机械技术,将磷石膏在室温、100 MPa 的条件下使用简单的物理机械压制成型法制备高强度石膏基建筑材料,将压制后的成品陈化 1 d 后,可以获得比传统磷石膏建筑材料更高的强度的再生石膏。通过测试表明,压制固化体的毒素溢出量符合国家标准,可以直接用于建筑行业中。相比于传统的磷石膏制备建材的复杂方法,操作流程更加简单,经济性也更好,但有害物质的长期危害尚未可知。

磷石膏成分以二水石膏为主,与天然石膏成分相近。汤银浩<sup>[35]</sup>研究证明经预处理后的磷石膏可用作水泥的缓凝剂。将普通磷石膏与煅烧过后的磷石膏混合后再次煅烧可获得改性磷石膏缓凝剂。实验表明,改性磷石膏缓凝剂若要达到与天然石膏缓凝剂相同的缓凝效果,仅需要添加天然石膏质量的 50%,说明改性磷石膏较天然石膏的缓凝效果更优。

王同永等<sup>[36]</sup>研发了一种石膏制酸设备,通过化学分解处理磷石膏废料制得硫酸,还可以协同处理药企生产过程产生的排放量大、处理成本高的含硫磷蒸馏残液。

除了建材行业,Tian 等<sup>[37]</sup>使用一种解磷真菌(黑曲霉)与磷石膏混合,使磷石膏转化成了持续有效的磷肥。Costa 等<sup>[38]</sup>发现向磷石膏中加入赤泥可以成为一种土壤改良剂,可减少受污染地区土壤的砷污染,从而有助于植物自身的修复过程,为植物生长提供钙、磷等营养元素。经过大量的实验表明,赤泥与磷石膏的最佳质量比为 3:1。Warmadewanthi 等<sup>[39]</sup>将磷石膏与氮肥工厂产生的废水混合,目的是利用石膏中的 CaO 与 NaOH 调节 pH,再使用化学沉淀法去除掉废水中的磷酸盐,处理后的水可以直接排入大海,免去了废水处理的复杂流程,避免了排放废水带来的富营养化问题,同时还节约了成本。类似的

例子不再赘述,因此,磷石膏在其他方面同样具有广阔的前景。

目前,受磷石膏结构缺陷的影响,磷石膏的处理方式仍然比较初级,一些高级应用比如将磷石膏高效转化成高强石膏(又称 $\alpha$ 型半水石膏)以及降低磷石膏的处理成本等方面仍有待进一步研究。

### 2.3 脱硫石膏

脱硫石膏是火力发电厂烟气脱硫过程中产生的工业副产物,常见的脱硫工艺主要有3种:干法脱硫、半干法脱硫以及湿法脱硫。近年来,我国脱硫石膏的综合利用率达到了70%以上<sup>[40]</sup>,但仍有大量的脱硫石膏被堆存。

相比于磷石膏,脱硫石膏的成分与天然石膏更相似,且不存在放射性,仅含有少量的硫化物如硫酸盐、硫化氢等,对人体健康以及自然环境威胁较小<sup>[41]</sup>。脱硫石膏的优点在于纯度高,成型后结构稳定且强度较高,缺点在于强度不够均匀,耐水性差,导致脱硫石膏的应用有一定的局限性,比如,在建材方面只能用于辅助添加材料,因含有少量的重金属不能应用于农业等,因此,脱硫石膏通常需要进行改性处理,使脱硫石膏应用空间得到拓展。

脱硫石膏在一定条件下可以转化为高强石膏或建筑石膏。高强石膏是将脱硫石膏在加压后的饱和的蒸汽中进行煅烧获得的,而建筑石膏是将脱硫石膏在大气压下进行煅烧获得的<sup>[42]</sup>。

Hao等<sup>[43]</sup>以脱硫石膏为原料,添加质量分数为3%~5%的CaO作为晶型改性剂,将脱硫石膏在温度为160~220℃条件下煅烧1.5~2h后,再与水混合可制备出高性能建筑石膏,证明了脱硫石膏批量生产高性能建筑石膏的可行性。Chen等<sup>[44]</sup>采用水热法,在甘油的辅助作用下,将脱硫石膏转化为半水硫酸钙晶须(calcium sulfate half whisker, CSHW),并确定了最佳制备条件,即反应温度为160℃、搅拌速度为200~300 r/min、水料比为11:1、反应时间为1h,另外,甘油可以降低反应温度,获得质量更好的CSHW,但同时又会降低水的活性,因此,需要参加十八烷基甜菜碱进行稳定处理。Gu等<sup>[45]</sup>将未经处理的脱硫石膏代替硫酸氧镁水泥(magnesium oxysulfate cement, MOSC)中的 $MgSO_4$ 来制备镁硫酸钙水泥(magnesium calcium sulfate cement, MCOSC),脱硫石膏的最佳质量分数为25%;脱硫石膏降低了水泥砂浆的流动性,缩短了砂浆的凝固时间,水泥试件的抗压强度与耐久性也得到了提升。

Lin等<sup>[46]</sup>将磷石膏或烟气脱硫石膏与废弃水泥混合,制备了一种高性能、低成本的新型环保灌浆再生水泥(recycled cement, RC),当水泥水化完成后进行抗压试验,发现磷石膏和烟气脱硫石膏都能显著提高RC的抗压强度,750℃的热活化温度最适合于增强RC的抗压强度,当石膏质量分数从2%增大到10%时,抗压强度随磷石膏和脱硫石膏的增加而上升,石膏质量分数大于10%后抗压强度反而会缓慢降低,磷石膏的力学性能明显优于烟气脱硫石膏的;同时发现,在水泥中掺加粉煤灰也可起到一定的提升抗压强度的作用。Wu等<sup>[47]</sup>利用脱硫石膏分解产生的 $CaSO_4$ 和CaO,共同与 $Al_2O_3$ 反应生成硫铝酸钙熟料,再利用熟料制备出硫铝酸钙水泥,将生产过程中排出的废气收集后还可用于制备硫酸,比传统水泥制备工艺更为环保。Jiang等<sup>[48]</sup>使用脱硫石膏作为矿渣含量较高的混凝土的活化剂,发现添加脱硫石膏的最佳质量分数为5%,脱硫石膏显著促进了水化产物钙矾石的生成,提高了混凝土的抗碳化水平。

苟晓琴等<sup>[49]</sup>、Kang等<sup>[50]</sup>以脱硫石膏为除氟剂,采用化学沉淀法使脱硫石膏中的 $Ca^{2+}$ 与废水中的 $F^-$ 结合生成了难溶的氟化钙( $CaF_2$ ),并以壳状形式均匀地覆盖于脱硫石膏表面,去除了废水中质量分数为94.06%的 $F^-$ ,尽管该方法效果优良,却并不能做到真正意义上的对脱硫石膏的回收。

脱硫石膏可以用于改良土壤。Zhang等<sup>[51]</sup>将脱硫石膏加入到 $Na^+$ 含量较高的土壤表面,脱硫石膏不仅可以快速去除土壤中的钠盐,并且具有长期回收碱土的能力。Pang等<sup>[52]</sup>将脱硫石膏加入到重度盐碱地中,土壤中的pH和有害水溶性盐的含量大幅降低,改善了土地的理化性质,使农作物产量显著提升。Islam等<sup>[53]</sup>将脱硫石膏覆盖在种有作物的土壤表面,脱硫石膏可以为作物提供钙、硫等多种营养元素,不仅可以改善土壤的理化性质,提高作物产量,还有助于增加微生物活性。

脱硫石膏对人体以及自然环境的危害性较小,应用前一般不必经过处理,但是,脱硫石膏内依然存在少量重金属等有害物质,如果将其作为土壤的改良剂,重金属难免会进入土壤以及农作物,最终还是会流向人类体内,造成难以逆转的伤害,因此,除了应进一步提高脱硫石膏的利用价值外,还应加强对脱

硫石膏的无毒害预处理。

近年来,为应对 CO<sub>2</sub> 排放量增大导致的全球变暖问题,根据矿物碳化的原理可使用工业副产石膏进行固碳处理<sup>[54]</sup>。以脱硫石膏为代表的工业副产石膏是具有优越的工艺和经济性能的钙基固碳材料,使用萃取法从发生碳化的石膏中可提取出高纯度的 CaCO<sub>3</sub>,在完成固碳的同时还实现了石膏固废的回收利用。脱硫石膏不仅可以吸收 CO<sub>2</sub>,还可以额外吸收 SO<sub>2</sub>。石膏固碳技术经过长时间的改进,已经处理了大量工厂排放的 CO<sub>2</sub>,为环保事业做出了重大贡献。

## 2.4 其他工业副产石膏

除磷石膏、脱硫石膏以外,其他工业副产石膏比如氟石膏、钛石膏、盐石膏等的产量仅占工业副产石膏总产量的 15% 左右,导致所受关注较少,但是,这些石膏在很多方面具有潜在的危害,比如,盐石膏长期堆放会导致卤水下渗,严重污染地下水系统。这些工业副产石膏的品质比磷石膏和脱硫石膏更差,只能应用于初级加工,比如,用作路面的填充材料、水泥缓凝剂、建筑石膏板等。不过,工业副产石膏所含的 CaSO<sub>4</sub> 的质量分数均在 80% 以上,有一定的利用价值。

向仁科等<sup>[55]</sup>掺加矿渣、硫铝酸盐水泥、激发剂等对氟石膏和脱硫石膏进行改性,并在减水剂、保水剂作用下,工业化生产石膏基自流平材料,认为脱硫石膏、氟石膏、矿渣、水泥的最佳质量比为 4:3:3:2。在实际生产中,已经有许多家建筑企业使用磷石膏、氟石膏或钛石膏代替天然石膏作为各种缓凝剂,这些缓凝剂对水泥的缓凝效果优于天然石膏<sup>[56]</sup>。马磊等<sup>[57]</sup>针对钛石膏杂质含量高而且品质很差的问题,采用化学处理法对钛石膏与碳酸氢铵按照质量比为 3:5 混合后进行加热,对钛石膏进行分离提纯,获得了纯净的碳酸钙和硫酸铵产品,该方法工艺简单,不产生任何污染物。

工业副产石膏的用途同样不局限于生产建筑材料。Zhai 等<sup>[58]</sup>将钛石膏加入到稻田土壤中,吸附土壤中的镉、铅、砷等重金属污染物,证明钛石膏是一种潜在且有效的土壤金属固定剂。Ma 等<sup>[59]</sup>使用碳粉作还原剂、钛石膏作氧化剂,反应生成硫化钙,将硫化钙与稀硫酸(用于模拟硫酸废水)反应生成二次钛石膏和硫化氢气体,最后采用铁离子湿式氧化法脱除硫化氢技术制得高纯硫(又名硫磺)。Yang 等<sup>[60]</sup>将钛石膏与废污泥一同煅烧,制备出一种钛石膏衍生吸附剂,可以去除废水中的磷杂质。

钛石膏、氟石膏等工业副产石膏的综合利用率仅有 20% 左右<sup>[61]</sup>,它们的产量低,杂质含量高,相应的处理成本也较高,并且存在一些政策空缺、资金困扰以及技术不足的限制,因此,这类工业副产石膏的处理同样是一项急需解决的重要任务,需要大量的研究与理论支撑。

## 3 总结与展望

1)我国是石膏开采大国,也是石膏固废排放大国。随着近年来国家政策的支持以及研究人员的不懈努力,我国石膏行业对于废弃石膏的研究已经卓有成效,特别是磷石膏和脱硫石膏的综合利用率得到了逐年提升,堆存量的增长率已大幅降低,在一定程度上有效缓解了我国石膏资源短缺的紧张局面,降低了石膏行业的运行成本。

2)石膏固废的回收利用依然存在许多弊端:不同年份的废弃石膏强度不一,且石膏成分会因环境而异,使再生石膏的原料无法一致;石膏固废的处理工序较为繁琐,使回收成本居高不下,且现阶段无法将回收过程做到绝对环保;产量较低的氟石膏、钛石膏等不受重视,在现有技术条件的限制下,磷石膏、脱硫石膏的回收利用仅处于初级阶段,因此,尚需要开展大量实验去研究再生石膏的生产和石膏固废的环保化处理问题,同时将工业副产石膏的高级化应用作为主要的研究方向。

3)由于不同地区的石膏固废种类不均,需因地制宜地选择适合的固废处理与利用方式,可以借鉴国外先进的固废处理技术,在已有政策的基础上,进一步加强企业、科研机构的技术与模式的创新,比如,可以在一些固废产量大的工厂附近建立处理工厂,从而节省运输成本。各个地区应出台相关政策,对处理固废的企业予以各种支持。

4)固废处理是近年来的热点话题,尤其是人们对环境保护的意愿愈发强烈,各国也积极履行国际责任,将经济发展的重心从高速发展转向稳健发展。固废处理不仅要考虑综合利用率的高低,还应考虑处理过程中的经济性与环保性并存,这将是未来固废再生利用的趋势。

**参考文献 (References):**

- [1] MARIA P, GEORGIOS G. Potential uses of phosphogypsum: a review[J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2022, 29: 126930.
- [2] LIU S, LIU W, JIAO F, et al. Production and resource utilization of flue gas desulfurized gypsum in China: a review[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 288: 117799.
- [3] WANG C, HE H, WANG Y L, et al. Effects of fluorogypsum and flue-gas desulfurization gypsum on the hydration and hardened properties of alkali slag cement[J]. *Crystals*, 2021, 11(12): 1475.
- [4] MOHAMMED F, BISWAS W K, YAO H, et al. Sustainability assessment of symbiotic processes for the reuse of phosphogypsum[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 188: 497–507.
- [5] 李逸晨. 石膏行业的发展现状及趋势[J]. *硫酸工业*, 2019(11): 1–7, 13.
- [6] RM A, VB B, PR A, et al. A review of the research about gypsum mortars with waste aggregates[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 45: 103338.
- [7] LUCA B, MASSIMO D, FABIO I, et al. Recyclability process of standard and foamed gypsum[J]. *Procedia Manufacturing*, 2020, 47: 743–748.
- [8] KANG C U, JI S W, JO H. Recycling of industrial waste gypsum using mineral carbonation[J]. *Sustainability*, 2022, 14(8): 4436.
- [9] ZHAO J, SU H, ZUO H, et al. The mechanism of preparation calcium ferrite from desulfurization gypsum produced insintering[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 57(1): 168–181.
- [10] 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.
- [11] 邓强, 刘贤琪, 李春林, 等. 以盐石膏制备优质石膏粉的可行性试验[J]. *纯碱工业*, 2022(2): 13–16.
- [12] ZHANG S P, XU X X, MEMON A S, et al. Effect of calcium sulfate type and dosage on properties of calcium aluminate cement-based self-leveling mortar[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 167: 253–262.
- [13] MENDONCA R S, SANTOS L B, MOURA A E, et al. Optimisation of recyclable beta plaster using plaster waste in a continuous reactor with a mobile helical element[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 124(15): 370–377.
- [14] 李志新, 彭家惠, 赵海鑫, 等. 再生石膏相组成、热性能及微观形貌变化研究[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2014, 46(2): 187–191.
- [15] 任利纳. 再生石膏性能变化规律及原因[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
- [16] 邱星星, 彭家惠, 李志新, 等. 聚羧酸减水剂对再生石膏性能的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2016, 34(3): 352, 362–366.
- [17] 邱星星. 再生建筑石膏制备工艺及其资源化利用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2016.
- [18] 李志新, 彭家惠, 邱星星, 等. CA 缓凝剂对再生石膏性能的影响及其机理[J]. *四川大学学报(工程科学版)*, 2015, 47(6): 198–203.
- [19] GLADIS C, MARIA C, ALINE G, et al. Effect of citric acid on properties of recycled gypsum plaster to building components[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 124: 383–390.
- [20] LI Z X, XU K D, PENG J H, et al. Influence of the heating temperature and fineness on the hydration and mechanical property of recycled gypsum plaster[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021: 7520378.
- [21] LI Z X, XU K D, PENG J H, et al. Study on hydration and mechanical property of quicklime blended recycled plaster materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 202: 440–448.
- [22] SARAH H, PEDRAM S. Recycled gypsum powder from waste drywalls combined with fly ash for partial cement replacement in concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 274: 122785.
- [23] NOZOMU K, HIROAKI S. Hardening performance of reclaimed gypsums for stabilizing agent to improve soft clayey ground[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2018, 20(2): 766–776.
- [24] JIA R, WANG Q, FENG P. A comprehensive overview of fibre-reinforced gypsum-based composites (FRGCs) in the construction field[J]. *Composites Part B*, 2021, 205: 108540.
- [25] WEIMANN K, ADAM C, BUCHERT M, et al. Environmental evaluation of gypsum plasterboard recycling[J]. *Minerals*, 2021, 11(2): 101.
- [26] 崔荣政, 白海丹, 高永峰, 等. 磷石膏综合利用现状及“十四五”发展趋势[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(4): 1–4.
- [27] 顾青山, 林喜华, 赵士豪, 等. 不同预处理工艺对磷石膏性能的影响[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(4): 17–23.

- [28] SHUYSKIY A I, PROKOPOV A Y, TORLINA E A. Phosphogypsum processing method[J]. *Materials Science and Engineering*, 2020, 753: 022013.
- [29] 蔡强. 含磷固废在水泥和建材中的应用研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2020.
- [30] CAI Q, JIANG J, MA B, et al. Efficient removal of phosphate impurities in waste phosphogypsum for the production of cement[J]. *The Science of the total environment*, 2021, 780: 146600.
- [31] FANG J, GE Y Y, CHEN Z J, et al. Flotation purification of waste high-silica phosphogypsum[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115824.
- [32] WU F H, CHEN B J, QU G F, et al. Harmless treatment technology of phosphogypsum: directional stabilization of toxic and harmful substances[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 311: 114827.
- [33] WU F H, YANG C, QU G F, et al. Study of semi-dry high target solidification/stabilization of harmful impurities in phosphogypsum by modification[J]. *Molecules*, 2022, 27(2): 462.
- [34] WU F H, LIU X X, WANG C P, et al. New dawn of solid waste resource treatment: preparation of high-performance building materials from waste-gypsum by mechanical technology[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 318: 126204.
- [35] 汤银浩. 工业副产石膏(磷石膏)作为缓凝剂在水泥中的应用[J]. *江苏建材*, 2021(4): 37-39.
- [36] 王同永, 高强, 王培林. 石膏制酸装置协同处理含硫磷蒸馏残液技术应用[J]. *硫酸工业*, 2021(4): 19-21.
- [37] TIAN D, XIA J J, ZHOU N N, et al. The utilization of phosphogypsum as a sustainable phosphate-based fertilizer by *aspergillus niger*[J]. *Agronomy*, 2022, 12(3): 646.
- [38] COSTA E T D S, LOPES G, CARVALHO G S, et al. Phytoremediation of arsenic-contaminated soils amended with red mud combined with phosphogypsum[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2021, 232: 417.
- [39] WARMADEWANTHI W, PANDEBESIE E, HERUMURTI W, et al. Phosphate recovery from wastewater of fertiliser industries by using gypsum waste[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2017, 56: 1765-1770.
- [40] WANG J M, YANG P L. Potential flue gas desulfurization gypsum utilization in agriculture: a comprehensive review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1969-1978.
- [41] 高子栋, 展琳琳. 浅谈我国脱硫石膏环保资源化综合利用现状[J]. *砖瓦*, 2022(6): 44-46, 49.
- [42] THYMOTIE A, CHANG T P, NGUYEN H A. Improving properties of high-volume fly ash cement paste blended with  $\beta$ -hemihydrate from flue gas desulfurization gypsum[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 261: 120494.
- [43] HAO J Y, CHENG G J, HU T, et al. Preparation of high-performance building gypsum by calcining FGD gypsum adding CaO as crystal modifier[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 306: 124910.
- [44] CHEN X M, GAO J M, WU Y, et al. Preparation of CSHW with flue gas desulfurization gypsum[J]. *Materials*, 2022, 15(7): 2691.
- [45] GU K, CHEN B, YU H F, et al. Characterization of magnesium-calcium oxysulfate cement prepared by replacing  $\text{MgSO}_4$  in magnesium oxysulfate cement with untreated desulfurization gypsum[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 121: 104091.
- [46] LIN C J, DAI W J, LI Z F, et al. Study on the inorganic synthesis from recycled cement and solid waste gypsum system: application in grouting materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 251: 118930.
- [47] WU S, YAO Y G, YAO X L, et al. Co-preparation of calcium sulfoaluminate cement and sulfuric acid through mass utilization of industrial by-product gypsum[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 265: 121801.
- [48] JIANG L H, LI C Z, WANG C, et al. Utilization of flue gas desulfurization gypsum as an activation agent for high-volume slag concrete[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 205: 589-598.
- [49] 苟晓琴, 韩海生, 孙伟, 等. 氟离子在脱硫石膏表面的吸附转化行为及高浓度含氟废水净化技术[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(2): 97-101.
- [50] KANG J H, GOU X Q, HU Y H, et al. Efficient utilisation of flue gas desulfurization gypsum as a potential material for fluoride removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 344-352.
- [51] ZHANG W C, ZHANG W X, WANG S J, et al. Band application of flue gas desulfurization gypsum improves sodic soil amelioration[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 298: 113535.
- [52] PANG Z, WANG Q L. Study on the improvement effect of desulfurization gypsum in saline-alkali land[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, 384: 012215.
- [53] ISLAM K R, ROTH G, RAHMAN M A, et al. Cover crop complements flue gas desulfurized gypsum to improve no-till soil

- quality[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2021, 52(9): 926–947.
- [54] WANG B, PAN Z H, CHENG H G, et al. A review of carbon dioxide sequestration by mineral carbonation of industrial byproduct gypsum[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 10: 126930.
- [55] 向仁科, 石宗利. 石膏基自流平材料的性能研究[J]. *新型建筑材料*, 2022, 49(6): 28–31.
- [56] 许佳. 钛石膏作水泥缓凝材料的研究[J]. *四川建材*, 2019, 45(10): 11–12.
- [57] 马磊, 盛余, 周骏宏, 等. 钛石膏综合利用及硫钙分离新工艺研究[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(7): 124–128.
- [58] ZHAI W W, DAI Y X, ZHAO W L, et al. Simultaneous immobilization of the cadmium, lead and arsenic in paddy soils amended with titanium gypsum[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 258: 113790.
- [59] MA X L, TAN H B, SU X M, et al. Recovery elemental sulfur from calcium sulfide prepared by red gypsum in sulfuric acid wastewater treatment[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2022, 24(4): 1542–1550.
- [60] YANG Y H, KOU L D, FAN Q F, et al. Synthesis of an efficient adsorbent from titanium gypsum for phosphate removal: effect of co-presence of waste sludge[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107920.
- [61] PENG X Q, ZHENG J Y, 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, 791: 148319.

(责任编辑:刘鲁宁)