

工业钛石膏的除铁工艺技术研究

彭沐森¹, 何琳¹, 李海艳², 罗建洪¹

(1. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610000; 2. 贵州胜威化工新材料研究院有限公司, 贵州 遵义 563102)

摘要: 针对硫酸酸浸钛石膏进行除铁工艺研究, 去除钛石膏中的铁离子杂质, 实现钛石膏纯度和白度的有效改善, 为钛石膏下游产品的开发利用提供充足的原料。试验研究了固液比、反应温度、反应时间、转速、粒度和硫酸浓度等不同酸浸条件下的除铁效果, 获得适宜的工艺条件, 结合其物相、微观相貌、粒度分布等属性的变化情况, 同时探讨了钛石膏除杂机理。结果表明, 在钛石膏硫酸酸浸除杂过程中, 适宜的工艺条件为: 固液比为 1: 10 g/g、反应温度为 70 °C、反应时间为 60 min、 SO_4^{2-} 质量分数为 7%、转速为 400 r/min、粒度为 150 μm , 此时钛石膏除铁率可达到 94%, 白度有了明显的改善。

关键词: 钛石膏; 除杂; Fe^{2+} ; 硫酸; 固液比; 反应温度; 浸取率

中图分类号: X757, TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)06-0110-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.06.016

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on iron removal from industrial titanium gypsum

Peng Musen¹, He Lin¹, Li Haiyan², Luo Jianhong¹

(1. Institute of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610000, Sichuan, China; 2. Guizhou Sunward Chemical New Materials Research Institute Co., Ltd., Zunyi 563102, Guizhou, China)

Abstract: In this study, the removal of iron impurity contained in the industrial sulfuric acid leaching titanium gypsum was investigated, which leads to effective improvement of purity and whiteness of titanium gypsum, providing sufficient raw materials for the development and utilization of titanium gypsum downstream products. The effect of iron removal under different acid leaching conditions such as solid-liquid ratio, reaction temperature, reaction time, rotation speed, particle size and sulfuric acid concentration was studied and the optimum process conditions was discovered. Furthermore, the impurity removal mechanism of titanium gypsum was found out based on the changes of phase, microstructure and particle size distribution. During the process of removing iron from titanium gypsum by sulfuric acid leaching, the optimal process parameters are obtained as follows: solid-liquid ratio of 1:10 g/g, reaction temperature of 70 °C, reaction time of 60 min, SO_4^{2-} mass fraction of 7%, rotating speed of 400 r/min and particle size of 150 μm , under which the iron removal leaching rate of titanium gypsum can reach 94%. Under the optimal conditions, the acid leaching product changes from light yellow to gray white, and the whiteness is evidently improved.

Key words: titanium gypsum, iron removal, Fe^{2+} , sulfuric acid, solid-liquid ratio, reaction temperature, leaching rate

收稿日期: 2023-07-05

基金项目: 中央引导地方基金(黔科中引地 [2022]4019)。

作者简介: 罗建洪, 男, 福建仙游人, 汉族, 博士, 副教授, 通讯作者, 主要从事磷资源综合利用技术开发、结晶分离与纯化技术开发, E-mail: luojianhong@scu.edu.cn。

0 引言

钛白粉的有效组成是二氧化钛(TiO_2),多应用于涂料、精细化工制品、橡胶制品、冶金等行业。目前国际上钛白粉的生产方法主要有两种:硫酸法与氯化法^[1]。在国内,硫酸法是生产钛白粉的首选方法。在硫酸法钛白粉生产过程中,酸解钛精矿时会生成酸性废水,通过加入碱性含钙物质调节酸性废水的 pH,产生以二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为主要成分的工业废渣,即钛石膏^[2]。因其主要杂质为二价铁以及氧化形成的三价铁,故又称红石膏或黄石膏^[3]。据统计,近年来我国钛石膏年排放量居高不下,并有逐年增长的趋势。在我国,钛石膏因缺乏再利用途径,大多数采用了露天堆放的方式进行处理,这不仅浪费土地资源,同时花销不菲。同时因为钛石膏密度低、颗粒小,经过长时间堆放后,对堆放地空气和水质量都有严重影响,对自然社会和人类身心健康都会造成危害^[4-5]。近年来,国家出台了对石膏在内的大宗固废进行资源化利用的政策,如何实现钛石膏的资源化利用,成为我国钛白粉行业实现绿色可持续发展的难题和亟待解决的问题。

钛石膏主要成分是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,长期堆存的钛石膏通常含有 40%~60% 水分,其 pH 值接近中性或略大于 7。多年以来,国内外学者围绕钛石膏的下游产物开发利用进行了大量研究测试。彭志辉^[6]、刘长春^[7]、Gazquez^[8] 等人的研究结果表明,在商业水泥的制造过程中,经过处理的钛石膏在合理使用时可以作为天然石膏的安全替代品,而不会降低水泥品质。赵玉静^[9]、同济大学施惠生^[10]、马远^[11] 等人研究发现处理后的钛石膏在合适比例下可用于复合胶凝材料的制备。还有学者发现,将处理后的钛石膏应用于土壤中,可以起到改善土壤,提供部分植物所需养分的作用;Fauziah^[12] 的研究也证实红石膏用于土壤的改良是完全可行的。所以工业钛石膏在妥善处理后有充分的利用价值,工业钛石膏的处理工艺也有着良好的开发前景。然而国内钛石膏除杂工艺研究因为成本、生产条件等因素的制约,始终缺乏系统性、理论性的研究成果,相关企业在具体生产决策中缺乏可靠的理论支持,亟需相关的技术工艺研究。

笔者着眼于工业钛石膏最主要的杂质,铁的去除。试验采用酸浸法,利用工业回收的废酸作为原料,证明了酸浸法除去工业钛石膏中铁杂质的可行

性,同时探究了酸浸法除铁试验的各种工艺条件,为实际工业运用提供了坚实的理论基础。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料与装置

试验使用的主要原料钛石膏取自西南某钛业有限公司,钛石膏呈黄褐色,含水量较低,将其置于 45 ℃ 烘箱中烘干,粉磨,过筛,所得试验样品用于后续试验。先将样品进行各种表征,以获取其相关性质。浸取用酸取自西南某钛业有限公司钛白粉工艺中酸解钛精矿的原料酸(主要有效成分为硫酸,化学式: H_2SO_4);实验室自制去离子水。

采用 X-射线荧光光谱分析(X-Ray Fluorescence,简称 XRF)对钛石膏试验原样进行化学成分检测,测得各元素组成见表 1。由表 1 可知,组成钛石膏的主要成分为 Ca、S、O 三种元素,同时还含有大量杂质,如 Fe、Al、Mg、Zn 等金属元素,其中,铁元素含量最高,达到 20.98%,这也证实了影响钛石膏白度和纯度的主要因素就是含铁杂质的存在。

表 1 钛石膏主要元素组成

Table 1 Main element composition of titanium gypsum %

O	Fe	Ca	S	C	Al	Mn	Mg	Zn	Si
52.79	20.98	11.75	10.88	2.04	0.43	0.42	0.34	0.23	0.08

采用 X-射线衍射分析(X-Ray Diffraction,简称 XRD)对该钛石膏试验原样进行相分析,结果见图 1。表明钛石膏的主要物相为二水硫酸钙,其特征衍射峰比较明显,未能检测到其他矿物相的特征衍射峰。这表明铁杂质是以非晶态物质^[13]存在,而非晶型的氢氧化铁^[14-15]。

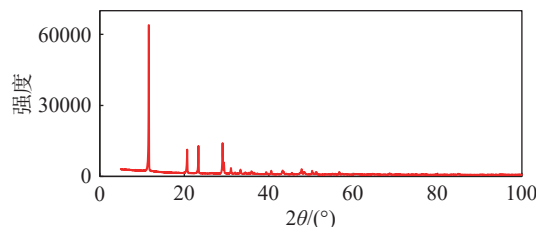


图 1 钛石膏原样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of titanium gypsum samples

试验装置:数显恒速搅拌器 S312-90;恒温加热磁力搅拌器 DF-101S;电子天平 UTP-313;电热鼓风干燥箱 TST101A-2B。

1.2 试验原理与方案

酸浸法是将钛石膏中的不溶性杂质与酸中的

H⁺通过置换从而生成盐化合物,再溶于溶液中经过滤去除。经过表征已经探明钛石膏主要元素组成,其中的Fe、Al、Mg、Zn等金属元素均可与硫酸反应生成可溶于水的盐,而硅杂质含量较低,可以忽略不计。钛石膏体系中硫酸根的浓度较高,可以使硫酸钙的电离朝反方向进行,降低了二水硫酸钙的溶解度,更利于杂质的分离;其次在硫酸的选择上使用了钛白粉生产过程中的原酸,可有效地降低钛石膏的治理成本,更加与实际生产贴合,有利于实现工业化。

本文旨在探究硫酸酸浸条件下钛石膏除铁的工艺条件,分析对比在不同的酸浸条件(固液比、反应温度、反应时间、转速、粒度和硫酸浓度)下的除铁效果,采用单因素试验方法依次对上述变量进行测试,并最终获得最佳条件,进行重复试验,得出结果。

钛石膏酸浸除铁试验的具体操作步骤如下:称取过筛后的钛石膏20.0 g,加入干燥后的500 mL锥形瓶中。开启恒温加热磁力搅拌器后,设定试验方案拟定的反应温度,待达到预定温度后,按拟定的固液比加入一定量的钛白原酸到锥形瓶中,均匀混合,安装好搅拌桨进行搅拌,按照设定转速,反应一段时间后立即取出锥形瓶进行过滤,反复洗涤直到中性,再置于45℃烘箱中烘干,从而得到酸浸除铁后的试验样品。

本试验铁离子的测定采用国标GB/T 5484-2012石膏化学分析方法。测得的数据为钛石膏中铁离子的质量分数,为了更加清晰地表达出钛石膏中铁的浸取效果,采用如(1)的公式进行计算,得到铁的浸取率。

$$\text{浸取率}\eta=(m_0-m_1)/m_0 \quad (1)$$

式中, m_0 为钛石膏试验固样中铁的质量分数,%; m_1 为钛石膏酸浸产物中铁的质量分数,%。

2 试验结果与讨论

2.1 钛石膏中铁浸出率的单因素试验

2.1.1 固液比影响

根据常规处理工艺的数据和常见的工业条件设定了试验固液比(单位:g/g)的范围为1:6,1:8,1:10,1:12,1:14,1:16。该系列试验中其他变量条件固定不变,温度为60℃,反应时间60 min,转速300 r/min,过筛目数200目(74 μm),硫酸浓度5%。

图2为钛石膏中铁的浸取率随着固液比以改变的规律。随着固液比逐渐减小,钛石膏中铁的浸取率

呈现递增的趋势,最后趋于平缓。当固液比为1:6时,铁的提取率仅为48.97%;当固液比逐渐减小到1:10时,铁的浸取率陡然增大至82.98%;当继续减小固液比时,铁的浸取率增长缓慢,到最后变化甚至可以忽略不计。综合考虑经济成本,减小固液比将会消耗更多的钛白原酸,所以选择固液比1:10为优化条件。

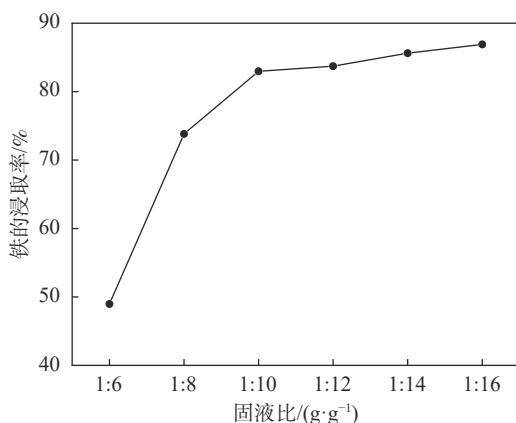


图2 液固比对铁的浸取率的影响

Fig. 2 Influence of liquid-solid ratio on the leaching rate of iron

分析其原因,这是因为该体系中的钛石膏固样是确定的,当固液比逐渐减小,相当于在不断增加钛白原酸的使用量,与铁发生反应的氢离子也逐渐增多,置换出的硫酸铁化合物也更多,但是当原酸的量增加到一定程度,该反应趋近于平衡,所能置换的铁趋于饱和,所以浸取率基本不再增加。

2.1.2 反应温度影响

根据常规处理工艺的数据和常见的工业条件设定的反应温度范围为30、40、50、60、70、80℃。该系列试验中其他变量条件固定不变,固液比1:10,反应时间60 min,转速300 r/min,过筛目数200目(74 μm),硫酸浓度5%。

图3为钛石膏中铁的浸取率随着反应温度改变的规律。由图3可知,随着反应温度逐渐增大,钛石膏中铁的浸取率呈现递增的趋势,最后趋于平缓。当反应温度为30℃时,铁的浸取率为83.78%;随着温度的不断增大,铁的浸取率也在逐渐增大,但增大趋势不够明显。当反应温度接近70℃时,基本已达到了最大值。如果再进一步升高温度,一方面会增大能耗,对反应设备的要求也将更高,另一方面浸取率的提升也微乎其微,所以选择反应温度为70℃。

我们知道,提高温度可以提高该体系中活化分子数,增加参与反应的分子数,从而增大分子间的有

效碰撞次数。而且温度越高,分子热运动加剧,也会使溶液分子运动速度加快,黏滞性越小,固样中的铁元素能够更容易进入到溶液中^[16-17]。

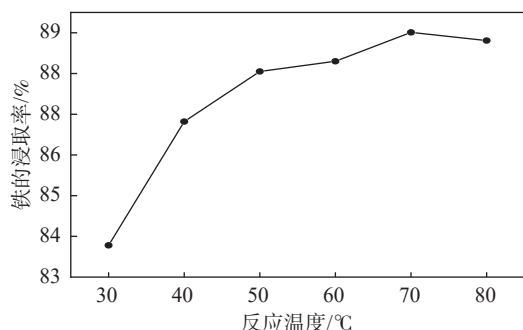


图3 反应温度对铁的浸取率的影响

Fig. 3 Influence of reaction temperature on leaching rate of iron

2.1.3 反应时间影响

根据常规处理工艺的数据和常见的工业条件设定的反应时间范围为20、40、60、80、100、120 min。该系列试验中其他变量条件固定不变,固液比1:10,反应温度60℃,转速300 r/min,过筛目数200目(74 μm),硫酸浓度5%。

图4为钛石膏中铁的浸取率随着反应时间改变的规律。由图4可知,钛石膏中铁的浸取率在60 min以前呈现递增的趋势,60 min以后基本趋于平缓,但是整体上对钛石膏中铁的浸取率影响较小,从反应时间20 min到120 min,浸取率仅提高不到1%。综合考虑,选择60 min为较优的反应时间。

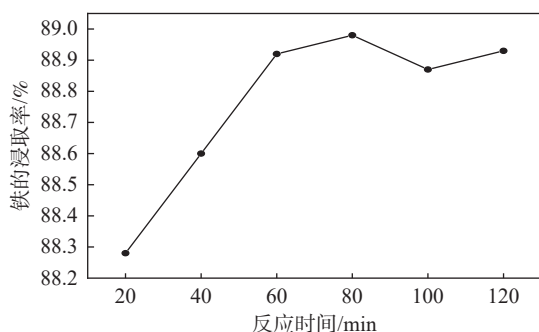


图4 反应时间对铁的浸取率的影响

Fig. 4 Influence of reaction time on the leaching rate of iron

2.1.4 转速影响

根据常规处理工艺的数据和常见的工业条件设定的搅拌转速范围为100、200、300、400、500、600 r/min。该系列试验中其他变量条件固定不变,固液比1:10,反应温度60℃,反应时间60 min,过筛目数200目(74 μm),硫酸浓度5%。

图5为钛石膏中铁的浸取率随着转速改变的规律。由图5可知,随着转速的增大,钛石膏中铁的浸取率基本保持不变。虽然转速的提高可以加强传质,使得该置换反应速率加快,但是在反应时间控制为60 min时,该反应已经基本达到平衡,所以增加转速对铁的浸取基本无影响。考虑到该反应为固液反应,工业上反应料液用量大,较低的转速不适合,故选择400 r/min为较优的转速。

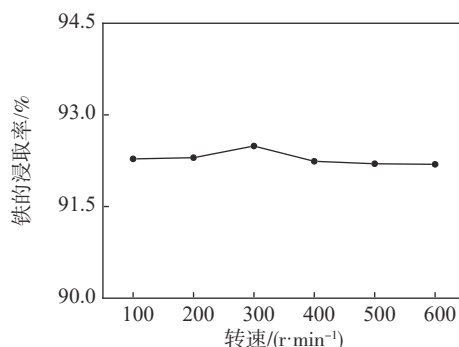


图5 转速对铁的浸出率的影响

Fig. 5 Influence of rotating speed on leaching rate of iron

2.1.5 钛石膏原样过筛目数的影响

根据常规处理工艺的数据和常见的工业条件设定过筛目数范围为100目(150 μm),160目(96 μm),200目(74 μm),300目(48 μm),400目(38 μm)。该系列试验中其他变量条件固定不变,固液比1:10,反应温度60℃,反应时间60 min,转速300 r/min,硫酸浓度5%。

图6为钛石膏中铁的浸取率随着过筛筛网目数改变的规律。由图6可知,随着钛石膏试验原样颗粒的减小,对铁的浸取率基本无影响。减小反应物颗粒大小,增大了参与反应的接触面积,有利于反应的进行。但是,在该条件下,反应基本达到了平衡,所以改变反应物颗粒大小对铁的浸取率基本不会有提升。因此选择过筛目数100目(150 μm)为适宜的试验条件。

2.1.6 硫酸浓度影响

根据常规处理工艺的数据和常见的工业条件设定的硫酸浓度范围为5%、6%、7%、8%、9%、10%。该系列试验中其他变量条件固定不变,固定数值为固液比1:10,反应温度60℃,反应时间60 min,转速300 r/min,过筛目数200目(74 μm)。

图7为钛石膏中铁的浸取率随硫酸浓度改变的规律。在计算硫酸浓度时,本试验选择以酸浸液中 SO_4^{2-} 质量分数为自变量,通过向钛白原酸中按一定比例加入稀释到20%的稀硫酸进行硫酸根质量分

数的调整。结果表明,当 SO_4^{2-} 质量分数仅为 5% 时,钛石膏中铁的浸取率为 85.04%;但是当 SO_4^{2-} 质量分数提高到 7% 以后,钛石膏中铁的浸取率基本趋于 95%,不再增加。综合考虑外加硫酸所需成本,以及浸取率的提升效果,选择 SO_4^{2-} 质量分数为 7% 为较优条件。

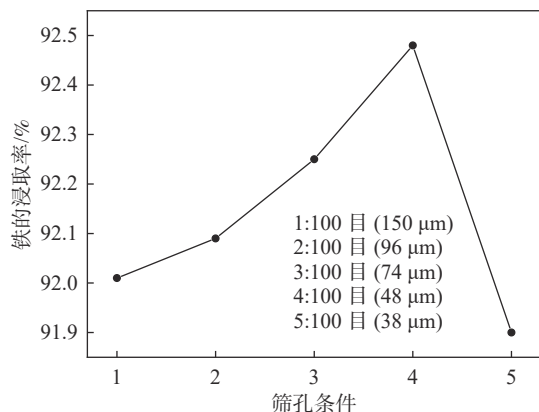


图 6 目数对铁的浸出率的影响

Fig. 6 Influence of mesh number on leaching rate of iron

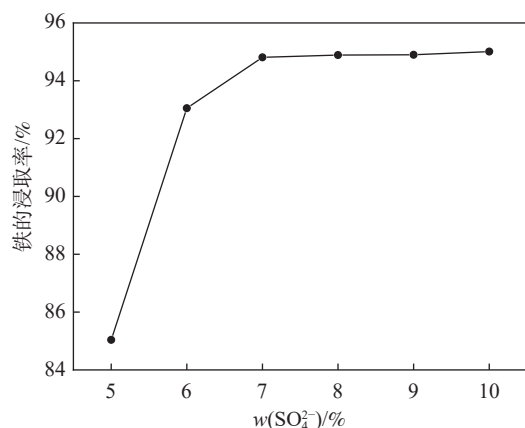


图 7 硫酸浓度对铁的浸出率的影响

Fig. 7 Influence of sulfuric acid concentration on leaching rate of iron

在硫酸酸浸的过程中,其发生的主要反应是杂质铁等金属阳离子与硫酸发生反应,置换后生成硫酸盐进入到溶液体系中,故而提高了体系中的 SO_4^{2-} 质量分数,增加了体系中的氢离子的数量,可以提高铁的浸出效果,但是随着 SO_4^{2-} 质量分数提高,反应逐渐趋于平衡,从而浸取率不再提高。

2.2 钛石膏酸浸产物表征分析

2.2.1 优化条件下酸浸产物的微观形貌

图 8 为最优条件下钛石膏酸浸产物的 SEM 形貌。与钛石膏试验原样的 SEM 形貌(图 9)相比,可以明显地看出原样中存在的斑点状小颗粒等杂质已经大幅度减少,且结晶效果更佳,呈现出大块状或长

条状。沉淀溶解理论认为,晶须的生长会从颗粒状的二水硫酸钙向纤维状的半水和无水硫酸钙转变,说明了该反应过程基本没有发生晶型的转变^[18-20]。

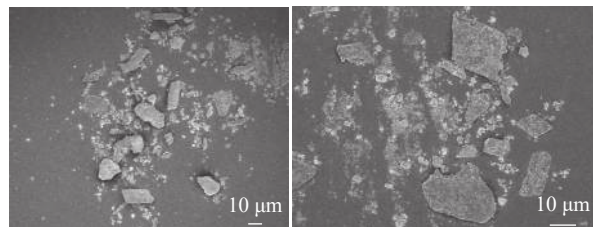


图 8 钛石膏酸浸产物的 SEM 形貌

Fig. 8 SEM images of acid leaching product of titanium gypsum

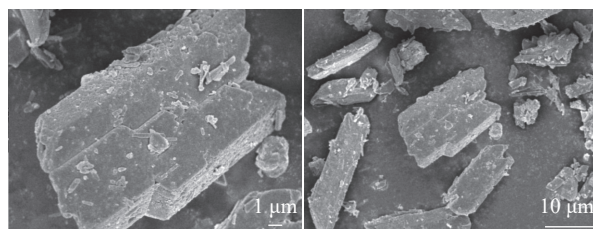


图 9 钛石膏原样的 SEM 形貌

Fig. 9 SEM images of original product of titanium gypsum

2.2.2 优化条件下酸浸产物的粒径分布

表 2 展现了钛石膏原样和优化处理条件下酸浸钛石膏样品具体在每个粒径区间的分布量。可以看出,占比最多的石膏粒径范围分别是 10~20、20~45、45~75 μm 。钛石膏酸浸样品中约有 5.42% 的颗粒粒径小于 1 μm ,粒径大于 1 μm 但小于 10 μm 的含量占到了 23.73%,粒径大于 10 μm 但小于 100 μm 的含量占到了 63.34%,粒径大于 100 μm 的含量占比为 7.51%,且所有的钛石膏酸浸样品的粒径均小于 300 μm 。证明处理后的钛石膏样品未出现明显的团聚现象,且相较于钛石膏原样,优化处理后的钛石膏粒径数据有着显著的提升。

表 2 钛石膏原样及优化后试样的粒径点分布

Table 2 Particle size distribution of titanium gypsum samples

粒径/ μm	含量/%	
	原样	优化后
≤ 1	9.37	5.42
1~2	7.18	3.85
2~5	12.31	9.28
5~10	10.60	10.60
10~20	12.54	15.85
20~45	17.70	25.79
45~75	13.76	15.32
75~100	6.75	6.38
100~200	9.00	6.80
200~300	0.79	0.71

2.2.3 酸浸产物的白度分析

在钛石膏试验样品中铁的氢氧化物为其主要杂质,因为长时间在空气中堆放导致二价铁被氧化成三价铁而呈红色或偏黄色,这是影响钛石膏白度最主要的原因。在每个变量下酸浸产物的白度均有所改善,其中固液比对其白度影响最大,图10是在改变固液比条件下酸浸得到的酸浸产物,在酸浸处理后,其白度有了较大程度的改善,但仍然呈现出灰白色,这与纯度较高的二水硫酸钙的纯白色相比仍有一定的差距,这是因为钛石膏中仍然含有部分不可溶杂质,例如硅,以及可溶性杂质的去除也不够彻底。

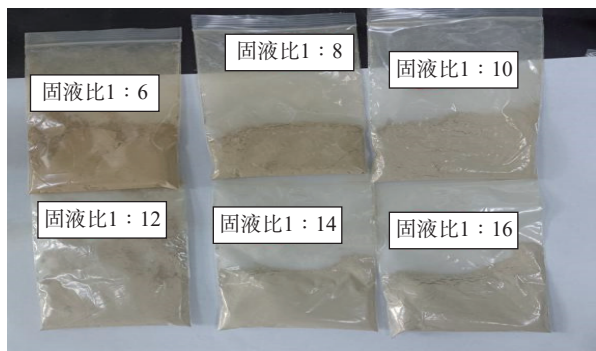


图10 改变固液比条件下酸浸产物白度变化情况

Fig. 10 Whiteness change of acid leaching products under the condition of changing solid-liquid ratio

同样的,在改变反应温度、反应时间、硫酸浓度、转速和目数等变量后,钛石膏酸浸产物的白度也有了进一步提升,最优条件下酸浸产物的白度如图11所示,其白度得到了提高,基本满足工业所需,可用于下游产品的开发利用。

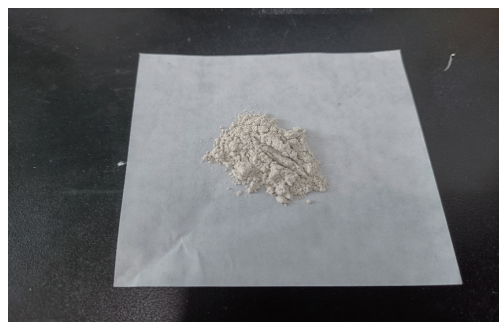


图11 最优条件下酸浸产物的白度

Fig. 11 Whiteness diagram of acid leaching products under optimal conditions

参考文献

- [1] He Yan. Production status and market analysis of titanium dioxide at home and abroad[J]. Chemical Industry Times, 1998, (1): 38-40.

3 酸浸机理探究

在探究了钛石膏的化学元素组成、物相、微观形貌、粒度分布等属性之后,进一步明确了钛石膏中含有的主要杂质是铁元素。其原因是硫酸法生产钛白粉时酸解的钛精矿的主要成分二氧化钛(TiO_2)、三氧化二铁(Fe_2O_3)和氧化亚铁(FeO),可以发现其中含有大量的铁元素。这就导致了在使用硫酸对钛精矿进行溶解时会产生大量可溶于酸的硫酸亚铁和硫酸铁,得到的废酸与碱性含钙物质进行中和,铁元素会变成氢氧化铁或氢氧化亚铁的形式同硫酸钙一起进入到固相中,得到钛石膏副产物,通过长时间暴露在空气中,其中的二价铁被氧化成三价铁后得到黄色的钛石膏固样。

在采用硫酸酸浸钛石膏试验样品时,硫酸钙会发生分解,当硫酸根的浓度较高,可以使得硫酸钙的电离朝反方向进行,降低了二水硫酸钙的溶解度,更利于杂质的分离,反应式如式(2)。



通过 SEM 微观形貌可以看出,酸浸产物仍然以长条状、块状为主,证明了其主要成分仍然为二水硫酸钙,没有发生晶型的转变。

4 结论

1)在硫酸酸浸钛石膏除铁试验中,适宜的工艺参数为:固液比 1:10 g/g、反应温度 70 ℃、反应时间 60 min、 SO_4^{2-} 质量分数 7%、转速 400 r/min、粒度为 150 μm ,此时钛石膏除铁浸取率可达到 94%。

2)在钛石膏除铁试验中,选择钛白原酸作为酸浸剂,可以有效地除掉钛石膏中的杂质,提高钛石膏的纯度和白度。

3)通过对钛石膏酸浸产物的化学成分、微观形貌和粒度分布等属性进行测试,发现硫酸酸浸后试样中存在的斑点状小颗粒等杂质已经大幅度减少,且结晶效果更佳,呈现出大块状或长条状的规则的二水硫酸钙,且适宜条件下的酸浸产物相较于钛石膏原样的淡黄色转变为灰白色,白度有了较大的改善。

根据以上结论,总结得知该工艺技术能够使用工业回收废酸作为原料,利用相对简单的工艺流程完成工业废料再利用,工业实际应用价值大,有着良好的工业化前景。

- (何燕. 国内外钛白粉生产状况与市场分析[J]. 化工时刊, 1998, (1): 38-40.)
- [2] Zhang Kai, Ren Tingyan, Zhu Xinfeng, *et al.* Status quo of emission and comprehensive utilization of industrial by-product gypsum in China[J]. Wall Material Innovation and Building Energy Saving, 2009, (12): 26-28.
(张凯, 任婷艳, 朱新锋, 等. 国内工业副产石膏的排放及综合利用现状[J]. 墙材革新与建筑节能, 2009, (12): 26-28.)
- [3] Liu Hong, Hao Chaoyang, Zhu Jingping, Study on phase composition and dewatering property of titanium white gypsum[J]. Journal of Xichang College (Natural Science Edition), 2010, 24(3): 29-30.
(刘洪, 郝朝阳, 朱静平. 钛白石膏的物相组成及其脱水性能的研究[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2010, 24(3): 29-30.)
- [4] Xu Ping, Lin Hai, Xing Xifeng, *et al.* Experimental study on acid wastewater treatment in titanium dioxide plant[J]. Industrial Water Treatment, 2007, (7): 53-56.
(许平, 林海, 邢喜峰, 等. 钛白粉厂酸性废水处理的试验研究[J]. 工业水处理, 2007, (7): 53-56.)
- [5] Wang Jianwei, Ren Xiulian, Wei Qifeng, *et al.* Research status and prospect of comprehensive utilization of waste acid of titanium dioxide[J]. Hydrometallurgy of China, 2009, 41(9): 4-7.
(王建伟, 任秀莲, 魏琦峰, 等. 钛白废酸的综合利用研究现状及展望[J]. 无机盐工业, 2009, 41(9): 4-7.)
- [6] Peng Zhihui, Liu Qiaoling, Peng Jiahui, *et al.* Study on titanium gypsum as cement retarder[J]. Journal of Chongqing University of Architecture, 2004, (1): 93-96.
(彭志辉, 刘巧玲, 彭家惠, 等. 钛石膏作水泥缓凝剂研究[J]. 重庆建筑大学学报, 2004, (1): 93-96.)
- [7] Liu Changchun, Li Rongjun, Liu Lei. Experimental study on titanium gypsum as cement retarder[J]. Cement, 2006, (11): 4-6.
(刘长春, 李荣军, 刘磊. 钛石膏作水泥缓凝剂的试验研究[J]. 水泥, 2006, (11): 4-6.)
- [8] Gazquez M J, Bolivar J P, Vaca F, *et al.* Evaluation of the use of TiO_2 industry red gypsum waste in cement production[J]. Cement & Concrete Composites, 2013, 37(1): 76-81.
- [9] Zhao Yujing, Shi Huisheng. Study on flyash-titanium white gypsum roadbed materials[J]. Journal of Building Materials, 2000, (4): 328-334.
(赵玉静, 施惠生. 粉煤灰-钛白石膏路基材料的研究[J]. 建筑材料学报, 2000, (4): 328-334.)
- [10] Shi Huisheng, Yuan Ling, Zhao Yujing. Study on modification of chemical waste gypsum fly ash composite cementitious material[J]. Journal of Building Materials, 2002, (2): 126-131.
(施惠生, 袁玲, 赵玉静. 化工废石膏粉煤灰复合胶凝材料的改性研究[J]. 建筑材料学报, 2002, (2): 126-131.)
- [11] Ma Yuan, Fan Chuangang, Wu You, *et al.* Preparation and characterization of persulfur titanium gypsum slag cement[J]. *Non-metallic Mines*, 2016, 39(6): 41-44.
(马远, 樊传刚, 吴悠, 等. 过硫酸钛石膏矿渣水泥的制备与性能表征[J]. *非金属矿*, 2016, 39(6): 41-44.)
- [12] Fauziah I, Zauyah S, Jamal T. Characterization and land application of red gypsum: a waste product from the titanium dioxide industry[J]. *Science of the Total Environment*, 1996, 188(2-3): 243-251.
- [13] Wang Xiao, Liu Qiang, Yang Liushuan, *et al.* Characteristics and thermogravimetric analysis of titanium gypsum particles[J]. Bull Chin Ceram Soc, 2014, 33(1): 212-215.
(汪潇, 刘强, 杨留栓, 等. 钛石膏颗粒物特性及其热重分析[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(1): 212-215.)
- [14] Meng Hua, Li Qipeng, Shi Junjie, *et al.* Technical and economic analysis of leaching titanium gypsum iron impurities by waste acid of titanium white[J]. Industrial Minerals and Processing, 2021, 50(5): 32-37.
(孟华, 李琪鹏, 石俊杰, 等. 利用钛白废酸浸出钛石膏铁杂质及技术经济分析[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(5): 32-37.)
- [15] Liu Minrong, Tian Ying, Zhao Shuai. Effect of alkaline activator on properties of titanium-gypsum-fly ash composite cementing material[J]. HVFA, 2008, 20(6): 15-17.
(刘民荣, 田颖, 赵帅. 碱性激发剂对钛石膏-粉煤灰复合胶结材料性能的影响[J]. 粉煤灰, 2008, 20(6): 15-17.)
- [16] Amin Azdarpour, Mohammad Asadullah, Radzuan Junin, *et al.* Extraction of calcium from red gypsum for calcium carbonate production[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 130: 12-19.
- [17] Chen Shurui, Yang Shaoli, Ma Lan, *et al.* Experimental study on hydrochloric acid leaching of titanium gypsum[J]. *Hydrometallurgy of China*, 2020, 52(2): 65-68.
(陈书锐, 杨绍利, 马兰, 等. 盐酸浸出钛石膏试验研究[J]. *无机盐工业*, 2020, 52(2): 65-68.)
- [18] Liu Xunbo, Wei Jinzhao, Sun Liling. Production and properties of cementing materials - cement, lime, gypsum[M]. Shanghai: Tongji University Press, 1990: 14.
(刘巽伯, 魏金照, 孙丽玲. 胶凝材料-水泥、石灰、石膏的生产和性能[M]. 上海: 同济大学出版社, 1990: 14.)
- [19] Liu Fengling, Peng Qianyun, Liu Hong. Preparation of CaSO_4 whisker by titanium gypsum[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2018, 44(1): 70-72.
(刘凤铃, 彭金赞, 刘洪. 钛石膏制备 CaSO_4 晶须[J]. 化工设计通讯, 2018, 44(1): 70-72.)
- [20] Wang Qian, Peng Tongjiang, Sun Hongjuan, *et al.* Phase transition of gypsum and anhydrite in titanium-gypsum- H_2SO_4 - H_2O system[J]. Bull Chin Ceram Soc, 2022, 41(2): 725-732.
(王倩, 彭同江, 孙红娟, 等. 钛石膏- H_2SO_4 - H_2O 体系中石膏-硬石膏的相变规律[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2): 725-732.)