

利用磷石膏制备高活性碳酸钙

周亮亮¹, 夏举佩, 张召述, 谭艳霞, 韦 华
(昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 利用未经除杂的磷石膏、碳酸钠以及盐酸在一定条件下制备纯度高达99%以上, 白度达95%的特殊碳酸钙。DTA实验和活性比较实验表明它的热活性要优于普通市售碳酸钙, 该工艺拓展了磷石膏的应用途径。

关键词: 磷石膏; 碳酸钙; 凝胶法

中图分类号: TQ177.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2007)04-0096-04

Preparing High Activity Calcium Carbonate by Using Phosphogypsum

ZHOU Liang-liang, XIA Ju-pei, ZHANG Zhao-shu, TAN Yan-xia, WEI Hua

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract: This study uses phosphogypsum without impurity removal, sodium carbonate and hydrochloric acid to produce special calcium carbonate of high purity over 99%, and the whiteness reaches up to 95%. The DTA and activity comparison experiment shows that its thermal activity is superior to the ordinary commercial calcium carbonate. This process is expanding the application of phosphogypsum.

Key words: phosphogypsum; calcium carbonate; gel method

0 引言

磷石膏是磷肥工业的高主要固体废弃物, 平均每生产1 t磷酸(100% P₂O₅)将产生大约5 t磷石膏, 磷石膏若处理不当会带来巨大的环境风险^[1]。利用磷石膏制备高活性碳酸钙是一种综合利用磷石膏的重要途径。

碳酸钙是一种重要的无机化工原料, 由于其独特的物理化学性能, 而广泛地作为橡胶工业、塑料工业、造纸工业等的填充材料和白色颜料^[2]。当前制备碳酸钙的方法主要有: ①复分解法: 采用水溶性钙盐和水溶性碳酸盐通过离子反应制取碳酸钙; ②炭化法: 利用石灰石煅烧分解生成生石灰, 生石灰再经水化、碳化后得到碳酸钙^[3,4]; ③夹套反应釜法: 该法在复分解法的基础上通过夹套及时移去反应热, 易于实现低温碳化反应, 有利于细微碳酸钙的生成^[2]; ④微乳液法: 将可溶性钙盐和碳酸盐溶于组成完全相同的2份微乳液中, 在微小区域内反应生成碳酸钙^[5]; ⑤凝胶法: 从凝胶的两端或一端让碳酸根离子和钙离子扩散, 在凝胶内生成碳酸钙。本研究提出了一条全新的碳酸钙制备途径, 该工艺与其它方法相比既简单又经济, 既可以达到利用磷石膏的目的, 又可以制得性能优于其它普通碳酸钙的特殊碳酸钙。本文主要从反应机理、工艺参数及制品热反应活性等方面进行研究。

1 实验原料及设备

1.1 实验原料

磷石膏取自云南三环化工股份公司, 其成分见表1; 无水碳酸钠、盐酸、四苯硼酸钠、EDTA二钠盐、高锰酸钾和草酸钠均为分析纯。

收稿日期: 2006-12-25.

第一作者简介: 周亮亮(1982-), 男, 在读硕士研究生。主要研究方向: 固体废弃物资源化。E-mail: zll82929@163.com

1.2 主要实验仪器和设备

电动搅拌机、温控电炉、恒温干燥箱、CRY-2P型差热分析仪、自动分析白度仪、婆梅氏比重计、4号玻璃坩埚滤器等。

表1 磷石膏主要成分

Tab.1 Major components of phosphogypsum

磷石膏成分	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	有机物	游离水	水溶 P ₂ O ₅ /总 P ₂ O ₅	水溶 F/总 F
质量分数/%	32.72	33.37	10.82	0.21	0.41	0.42	0.14	1.76	0.011/0.78	0.021/0.29

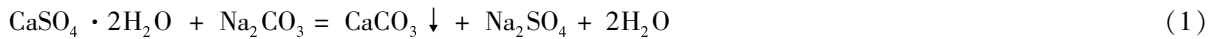
* 以磷石膏干基为基准。

2 实验部分

2.1 实验方法、工艺流程及工艺条件

2.1.1 实验方法

直接将无水碳酸钠缓慢加入至盛有磷石膏的烧杯中,在不断搅拌的条件下,维持一定的反应温度;加料结束后继续反应一段时间,再加入盐酸使新生成的碳酸钙转变为可溶性的氯化钙,过滤,在滤液中加入无水碳酸钠,经过滤、洗涤、烘干后可得到纯度很高、颗粒极细的碳酸钙。滤液经分步浓缩结晶,得硫酸钠和氯化钠,未反应完全的磷石膏渣可作为水泥的缓凝剂。与该试验研究有关的主要化学方程式有:



本实验为方便起见,以反应(1)中的硫酸钠质量浓度间接作为试验指标,并用婆梅氏比重计进行测定。最终产品碳酸钙的纯度用高锰酸钾法测得^[6],碳酸钙的白度用自动分析白度仪测得。

2.1.2 工艺流程

实验的工艺路线流程图如图1。

2.1.3 工艺条件

按照反应(1) CaSO₄ · 2H₂O 为 1 mol,在理论计量的条件下用因素轮转法进行实验。

1) 最佳反应温度的确定。升高温度是为了提高反应的总转化率。反应温度提高,微溶于水的硫酸钙在水中的溶度积常数可显著增大。如:18℃时,硫酸钙的溶度积常数为 9.1 × 10⁻⁶^[7],25℃时为 2.45 × 10⁻⁵^[6],升温有助于离子反应的进行。由此可见溶液温度越高,硫酸钙的离解程度就越大,反应的转化率将变大,但当反应温度增大到一定程度时,碳酸钙的离解常数也将随之而变大,反应的转化率又将有所减小。硫酸钠浓度与反应温度的关系可见表2。最佳的反应温度为 45℃左右。

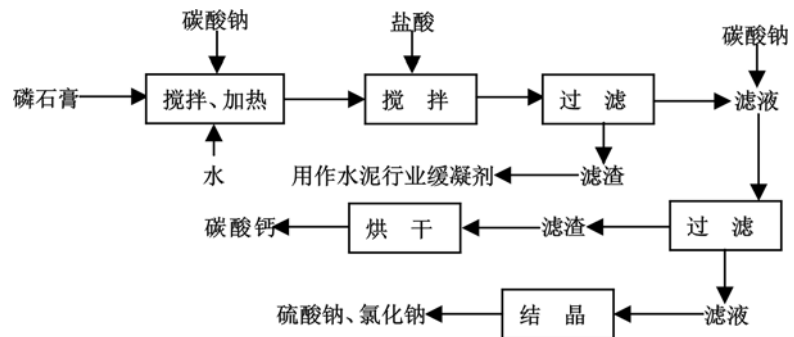


图1 磷石膏制备碳酸钙工艺流程

Fig.1 Preparing process of calcium carbonate by using phosphogypsum

表2 反应温度与硫酸钠质量浓度

Tab.2 Reaction temperature and concentration of sodium sulphate

反应温度/℃	25	35	45	55	65	75
硫酸钠质量分数/%	36.56	34.56	41.30	40.63	40.87	41.22

2) 最佳反应时间的确定。反应时间和硫酸钠浓度的关系可见表3。当反应时间达 2 h 时,硫酸钠的浓度从 0 增大到 40% 以上,以后增幅则不明显,故最佳反应时间确定为 2 h。

3) 最佳反应液体积的确定。该化学反应为离子型反应,它需要在一定的介质条件下才能进行。当反应

介质量不足时,反应物不能充分分离,离子反应就不能顺利地进行;当反应介质量过多时,虽然反应物能够充分分离,但随着总溶液体积的增加,溶液的浓度又要降低.由表4可知,最佳的反应液体积为180 mL.

表3 反应时间与硫酸钠质量浓度

Tab.3 Reaction time and concentration of sodium sulphate

反应时间/h	0	1	2	3	4	5
硫酸钠质量分数/%	0	31.08	42.12	42.04	42.08	41.97

表4 反应液体积与硫酸钠质量浓度

Tab.4 Reaction solution volume and concentration of sodium sulphate

反应液体积/mL	100	120	140	160	180	200
硫酸钠质量分数/%	22.56	25.81	32.53	35.15	43.60	42.07

通过对各单因素的研究及分析,实验安排如下:称取 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 量为172 g,折纯石膏为217 g、 Na_2CO_3 为106 g,加入180 mL水制浆,连续搅拌反应2 h并维持反应温度为45℃.制备出的碳酸钙纯度高达99%以上,白度达95%,该样品用于下面的差热分析及反应活性比较实验.

2.2 实验结果与讨论

2.2.1 两种样品差热分析比较

采用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比物,实验温度范围为500~1000℃,升温速率为20℃/min.市售碳酸钙购自洛阳市化学试剂厂(分析纯),磷石膏制备碳酸钙(简称自制碳酸钙)和市售碳酸钙的吸热 DTA 图如图2、图3(图中的斜线为温度对时间的升温曲线,斜率为20.图中横坐标为温度,纵坐标为电位器电压).

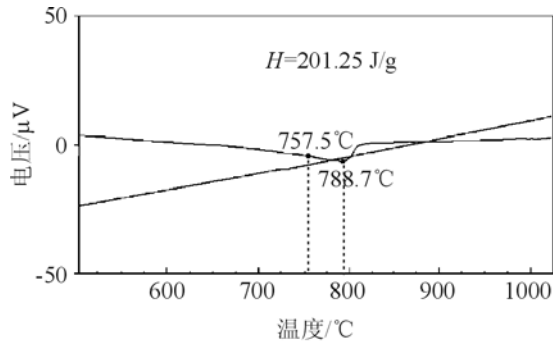


图2 自制碳酸钙DTA图

Fig.2 Self-prepared DTA of calcium carbonate

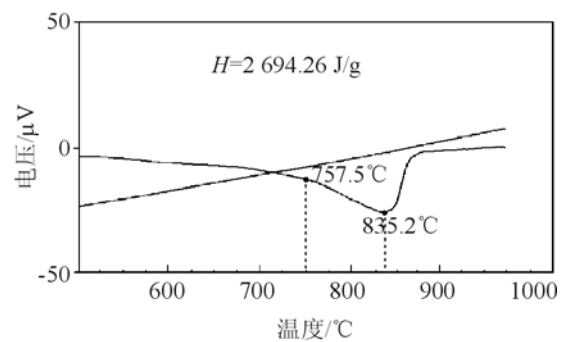


图3 市售碳酸钙DTA图

Fig.3 DTA of commercial calcium carbonate

由图2、图3可得到以下结论:

- 1) 从图2中曲线的光滑度来看,无其它明显的杂质峰,自制碳酸钙的纯度应较高;
- 2) 在500~750℃间,差热分析曲线斜率小于0,主要是由于样品的水分挥发和可变杂质的相变吸热、分解吸热所致;
- 3) 从分解温度 T 来比较,自制碳酸钙的起始分解温度和市售碳酸钙的一致,约为757.5℃,而终止分解温度为788.7℃,却明显要低于市售碳酸钙的835.2℃;
- 4) 从热效应焓 H 值来比较,自制碳酸钙的焓值为201.25 J/g要明显低于市售碳酸钙的2694.26 J/g,这说明了在相同质量1 g的前提下,自制碳酸钙全部发生分解所需吸收的热量为201.25 J,而市售碳酸钙需2694.26 J;

5) 从峰面积的大小来比较,自制碳酸钙的峰面积小于市售碳酸钙,说明自制碳酸钙的热量变化比市售碳酸钙的要小.

2.2.2 两种碳酸钙活性研究试验

研究采用钾长石、磷石膏、碳酸钙混合均匀、高温焙烧制备硫酸钾,所用钾长石来自四川自贡地区,

K_2O 含量约为 9.16%, 自分解温度约为 1 220℃^[8]. 采用的原料配比为 m (钾长石): m (磷石膏): m (碳酸钙) = 1:1:3.4^[9]. 焙烧产物经过浸取操作, 所得的浸取液按照国家标准 GB/T 8574—2002 用四苯硼酸钾重量法分析其中的 K_2O 含量.

实验结果表明: 在 900℃ 下, 以市售碳酸钙作为钙源, K_2O 收率约为 74.61%, 而采用自制碳酸钙, K_2O 收率约为 95.74%; 在 1 000℃ 下, 市售碳酸钙为 81.62%, 自制碳酸钙为 97.52%. 2 种碳酸钙参与反应在达到相同的约 97% K_2O 收率的条件下, 自制碳酸钙所需的反应温度为 1 000℃, 而市售碳酸钙需 1 200℃. 市售碳酸钙制备硫酸钾的 DTA 图见图 4, 自制碳酸钙制备硫酸钾的 DTA 图如图 5, 其最终反应活化能明显低于前者, 进一步说明了自制碳酸钙具有良好的反应活性. 这可能是由于以下 2 个原因造成的: ①自制碳酸钙颗粒极细, 比表面积大, 具有更多的新生界面. ②原料磷石膏中所含杂质, 如: P、F 对自制碳酸钙的活性有积极影响.

3 结论

本实验研究通过简单的工艺方法巧妙地绕过磷石膏复杂的除杂过程, 采用普通的工业原料纯碱、盐酸, 充分释放磷石膏中的钙源, 制备出了高纯度(99% 以上)、颗粒极细、白度达 95% 以上、热化学活性优于普通市售碳酸钙的特殊碳酸钙.

从制备原料来看, 该工艺主要采用固体废弃物磷石膏, 这既能在一定程度上缓解磷石膏对环境污染的压力, 迎合国家的环保政策, 又能合理利用磷石膏资源, 符合国家的可持续发展战略. 所得到的副产品硫酸钠、氯化钠是常用的工业原料, 该工艺达到了综合利用磷石膏的目的, 具有实际应用价值.

参考文献:

- [1] 杨永宏, 李柳琼, 顾大均, 等. 磷石膏属性调查及控制研究[J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2006, 31(6): 76-78.
- [2] 汤秀华. 纳米碳酸钙的制备及应用评述[J]. 四川化工, 2006(4): 20-22.
- [3] 张强, 刘永美. 纳米碳酸钙的制备及其应用进展[J]. 化学工业与工程技术, 2005(3): 30-31.
- [4] 王德大, 许才利, 唐星华. 纳米级碳酸钙的制备[J]. 江西化工, 2003(4): 25.
- [5] 叶颖, 金江, 吴颖菁, 等. W/O 型微乳法制备超细球形碳酸钙[J]. 硅酸盐通报, 2006(4): 176.
- [6] 华东理工大学分析化学教研组, 成都科学技术大学分析化学教研组. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995(4): 199-201, 488.
- [7] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1994: 493.
- [8] 彭清静, 彭良斌, 邹小勇, 等. 氯化钙熔浸钾长石提钾过程的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003(2): 186.
- [9] 邱龙会, 金作美, 王励生. 钾长石热分解生成硫酸钾的实验研究[J]. 化肥工业, 1999(3): 133.

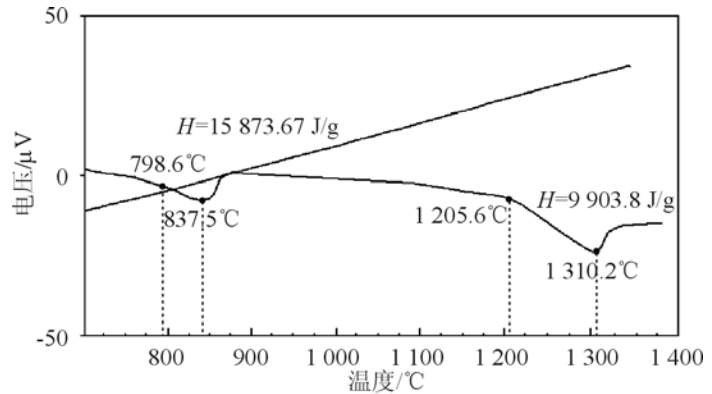


图4 市售碳酸钙制备硫酸钾的DTA图
Fig.4 DTA of preparing potassium sulfate by commercial calcium carbonate

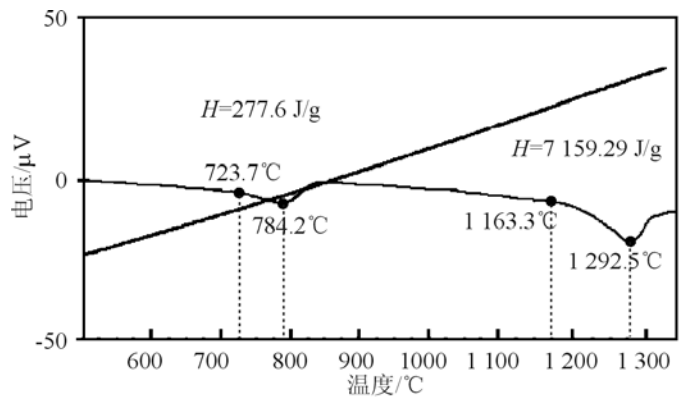


图5 自制碳酸钙制备硫酸钾的DTA图
Fig.5 DTA of preparing potassium sulfate by self-prepared calcium carbonate