

硝酸浸取磷石膏钙渣制备高品质轻质碳酸钙*

刘 健¹ 解 田^{2**} 朱云勤¹ 朱必学¹

(1 贵州大学化学与化工学院, 贵阳, 550025; 2 瓮福(集团)有限责任公司, 福泉, 550501)

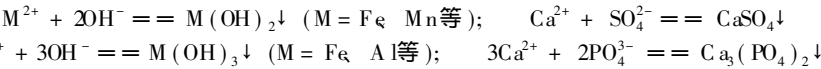
磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的工业废渣, 据报道, 每生产 1 t磷酸将产生 4.5—5.5 t磷石膏。随着中国磷复肥工业的迅猛发展, 磷石膏的排放成倍增加, 不仅占用大量土地, 而且严重污染环境。磷石膏的综合处理已成为迫在眉睫的环保和安全问题。本研究开展了磷石膏制备硫酸铵联产轻质碳酸钙的工艺研究。在该工艺过程中, 制备出硫酸铵产品后, 产生大量的二次工业废渣, 称之为磷石膏钙渣, 其主要成分是碳酸钙, 含量高达 80% 以上。为此, 本文以磷石膏钙渣为原料, 用以制备高品质轻质碳酸钙, 将其资源化利用。

1 试验部分

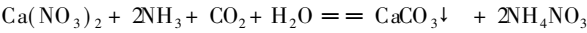
磷石膏钙渣主要组成为: CaO: 47.70%; P₂O₅: 1.60%; SO₃: 1.77%; Fe₂O₃: 0.041%; TD₂: 0.0027%; SO₂: 9.85%; 烧失量: 38.69%。硝酸质量分数: 65%—68%; CO₂、NH₃均为工业气体。

粗制 Ca(NO₃)₂溶液 用适量硝酸溶液浸取磷石膏钙渣, 反应至无气泡产生, 过滤, 除去硝酸不溶物, 得到含杂质的粗制 Ca(NO₃)₂溶液。杂质主要成分是 Fe(NO₃)₃、Al(NO₃)₃、Mn(NO₃)₂等可溶性硝酸盐, 以及 SO₄²⁻、PO₄³⁻等阴离子。

精制 Ca(NO₃)₂溶液 在粗制 Ca(NO₃)₂溶液中通入 NH₃, 调节溶液 pH 值, 进行调碱除杂。此时, 溶液中的 Al³⁺、Fe³⁺、Mn²⁺等阳离子生成氢氧化物而不溶, SO₄²⁻、PO₄³⁻等阴离子生成钙盐而不溶, 过滤将这些干扰杂质除去, 得到精制 Ca(NO₃)₂溶液。相关化学反应方程式有:



碳化 将精制后的 Ca(NO₃)₂溶液稀释到一定体积转移至四颈烧瓶中, 控制反应温度, 以及 NH₃和 CO₂气体的流量, 进行碳化。化学反应方程式如下:



洗涤 将沉淀过滤, 进行多次洗涤, 至滤液中无硝酸根离子为止。

干燥 将洗涤后的沉淀在 120℃的烘箱中干燥 2 h即可得到轻质碳酸钙产品。

2 产品质量分析

制备的轻质碳酸钙产品经贵州省化工产品质量监督检查站检测, 检验依据 HG/T 2226-2000《工业沉淀碳酸钙》化工行业标准, 检测结果见表 1。利用扫描电镜 (SEM) 表征, 产品粒子呈均匀分散的棒状颗粒。

表 1 轻质碳酸钙产品检验结果

检测项目		优等品	一等品	合格品	检测结果	本项结论
ω (CaCO ₃) (以干基计) %	≥	98.0	97.0	96.0	98.6	优级
pH 值 (10% 悬浮液)		9.0—10.0	9.0—10.5	9.0—11.0	9.1	优级
105℃挥发物含量 %	≤	0.40	0.70	1.00	0.16	优级
盐酸不溶物含量 %	≤	0.10	0.20	0.30	0.04	优级
沉降体积 /mL·g ⁻¹	≥	2.8	2.6	2.4	3.3	优级
铁含量 %	≤	0.08	0.10	0.12	0.00	优级
锰含量 %	≤	0.006	0.008	0.010	0.000	优级
筛余物: 125μm 试验筛 %	≤	0.005	0.010	0.015	0.004	优级
45μm 试验筛 %	≤	0.30	0.40	0.50	0.01	优级
白度 %	≥	90.0	90.0		96.3	优级
水溶物 %	≤	0.2			0.2	优级

由表 1 可知, 产品的检验结果与 HG/T 2226—2000《工业沉淀碳酸钙》化工行业标准相比较, 产品所有检测指标均

2010 年 3 月 10 日收稿。

* 瓮福(集团)有限责任公司横向科研项目。

** 通讯作者, E-mail: xietian@public.gz.cn

达到了行业标准优级品的要求，且多数指标优于标准，是高品质的轻质碳酸钙产品。

3 酸溶精制过程的工艺条件

3.1 硝酸用量对钙溶出率的影响

固定磷石膏钙渣质量、HNO₃溶液浓度和反应时间，分别加入不同量的硝酸进行溶解，测定滤液中钙的溶出率，考察硝酸用量对钙溶出率的影响，结果见表 2。由表 2 可知，钙溶出率随着硝酸用量的增加而增大。但通过试验表明，硝酸用量增加，可溶性杂质也相应增加，这样会对精制过程造成较大的影响。因此，在保证钙溶出率大于 90% 的前提下，确定硝酸用量为：10g 磷石膏钙渣用 12m l 浓硝酸进行溶解，即配料比（磷石膏钙渣 /浓硝酸）为 1: 1.2 (W/V)。这样既保证了钙的溶出率，也节约了原料硝酸。

表 2 硝酸用量对钙溶出率的影响

浓 HNO ₃ 体积 /ml	30	40	50	60	70
钙溶出率 /%	69.15	78.62	85.67	92.52	97.88

3.2 硝酸浓度对钙溶出率的影响

固定磷石膏钙渣质量、浓 HNO₃用量和反应时间，分别配制不同浓度的硝酸溶液进行溶解，然后测定滤液中钙的溶出率，考察硝酸浓度对钙溶出率的影响，结果见表 3。试验表明，随着硝酸浓度的增大钙溶出率也相应的增大。当硝酸浓度达到 4 mol· l⁻¹后，钙溶出率的增加幅度变缓，故确定 HNO₃浓度为 4 mol· l⁻¹。

表 3 硝酸浓度对钙溶出率的影响

浓 HNO ₃ 浓度 / mol· l ⁻¹	1	2	3	4	5
钙溶出率 /%	85.72	86.95	88.66	91.03	91.79

3.3 酸溶时间对钙溶出率的影响

固定磷石膏钙渣质量、HNO₃用量和浓度，改变酸溶时间，考察时间对钙溶出率的影响，结果见表 4。由表 4 可知，钙溶出率随着酸溶时间的增加而增大，当酸溶时间为 20m in 时，钙溶出率的增加幅度明显变缓，说明碳酸钙已基本溶解完全，故确定酸溶时间为 20m in。

表 4 酸溶时间对钙溶出率的影响

酸溶时间 /min	5	10	15	20	25
钙溶出率 /%	69.23	77.85	87.67	92.05	92.73

3.4 精制过程对产品纯度的影响

固定磷石膏钙渣质量、酸溶时间、HNO₃用量和浓度，将磷石膏钙渣溶解，然后过滤，滤液通入 NH₃分别调节至不同的 pH 值，进行精制处理，精制后的 Ca(NO₃)₂溶液经碳化制备轻质碳酸钙产品，分析产品纯度，考察精制过程对产品纯度的影响，结果见表 5。由表 5 可知，精制时 pH 值越高，产品纯度也越高，当调节 pH 值为 9.0 后，产品纯度高于 98%，达到行业标准优级品的要求，因此确定调碱精制时控制 pH 值在 8—9 之间。

表 5 精制过程对产品纯度的影响

pH 值	3.0	4.5	6.0	7.5	9.0
ω (CaCO ₃) /%	95.13	95.72	96.45	97.72	98.45

综上所述，酸溶精制过程的优化工艺条件：配料比（磷石膏钙渣 /浓硝酸）为 1: 1.2 (W/V)，HNO₃浓度 4 mol· l⁻¹，酸溶时间为 20m in。粗制 Ca(NO₃)₂溶液精制时控制 pH 值在 8—9 之间。该工艺采用了二次除杂方法：先用硝酸浸取磷石膏钙渣，过滤除去硝酸不溶物，再对 Ca(NO₃)₂溶液通 NH₃调碱精制，除去可溶性杂质。该方法几乎可除尽磷石膏钙渣中铁、锰等杂质，使产品纯度高于 98%，总体质量达到行业高品质标准。该工艺路线简单易行，原料廉价易得，有条件实现工业化生产，且解决了磷石膏钙渣的二次污染问题。