

铵浸法由白云石制备高纯度碳酸钙和氧化镁

白云山,刘太宏,刘 振

(陕西师范大学化学与材料科学学院,陕西西安 710062)

摘要:通过对煅烧后的白云石中所含的氧化钙和氧化镁,分别采用氯化铵溶液和硫酸铵溶液进行浸提,使其中的钙、镁得到较好的分离。氯化钙浸提液用碳化法在不同的晶体控制剂的作用下,制备出了不同粒径的球形和立方体形的高纯度碳酸钙。硫酸镁浸提液采用碳酸铵沉淀法制备出了高纯度高活性的氧化镁。并对反应过程中的温度、浓度、晶形控制剂的种类等影响因素进行了研究,确定了反应的最佳条件,提高了资源的利用率。

关键词:白云石;碳酸钙;氧化镁;晶形控制剂

中图分类号: TQ132.32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2005)02-0027-03

The preparation of high purity calcium carbonate and magnesia by ammonium salt extracting method from dolomite

Bai Yunshan, Liu Taihong, Liu Zhen

(College of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Shanxi Xi'an 710062, China)

Abstract: The dolomite is calcined to form the mixture of calcium oxide and magnesia, then the mixture is extracted by ammonium chloride solution and ammonium sulfate solution respectively. The extractive calcium chloride solution reacts with CO₂ in the presence of different crystal - shape controller, the high - purity spheric and cubic calcium carbonate with different particle size is obtained. The extractive magnesium sulfate reacts with ammonium carbonate, the high - purity and activity magnesia is obtained. A series of influence factors, such as reaction temperature, concentration of solution and the species of crystal controller in the process are studied. And the optimum reaction conditions are determined. By this method, calcium and magnesium in dolomite are well separated.

Key words: dolomite; calcium carbonate; magnesia; crystal - shape controller

目前用白云石生产氧化镁的工艺流程主要是:首先将白云石在 950~1 000 焙烧成氧化钙和氧化镁,水化后,用窑气碳化成碳酸钙和重镁水,重镁水热解后得到碱式碳酸镁,最后轻烧成轻质氧化镁。该工艺存在资源利用率低,能耗高,产品价值低等问题^[1,2]。针对以上情况提出了用铵浸法由白云石制备高纯度碳酸钙和氧化镁的工艺。

1 实验部分

1.1 原料

氯化铵(工业一级);硫酸铵(工业一级);碳酸氢铵(农业一级);白云石(陕西岐山县)主要成分及含量为: $w(\text{CaO}) = 31.42\%$, $w(\text{MgO}) = 22.25\%$, 1 000 灼烧失重为 43.64%。

1.2 仪器

GL-3 型恒温加热磁力搅拌器;AF-1 型电热干燥箱;SRJX-4-13 型高温箱式电阻炉;FEI 公司

Quanta 200 型环境扫描电子显微镜。

1.3 分析方法

碳酸钙的分析按照 GB4794—1984 进行;氧化镁的分析按照 GB9004—1988 进行。

1.4 实验方法

1) 矿样预处理:取体积约为 5 cm × 3 cm × 2 cm 的矿样,在 SRJX-4-13 型高温箱式电阻炉中,于 1 000 煅烧 3 h,冷却后粉碎至 150 μm(煅粉),备用。

2) 碳酸钙的制备:将一定量的煅粉同一定量的氯化铵溶液($w = 20\%$)混合,常温下搅拌一定时间后分离,固体沉淀物用于制备氧化镁,滤液用 CO₂ 气体碳化得到碳酸钙,沉淀经过滤、洗涤、干燥,得到成品碳酸钙,并分析其含量,滤液循环使用。

3) 氧化镁的制备:将一定量提钙后的煅粉与一定量的硫酸铵溶液($w = 14\%$)混合,在搅拌的条件下加热至沸,蒸馏出一定量的氨水后过滤,滤液经进

一步除杂后,用一定浓度的碳酸铵溶液沉淀,沉淀物经过滤、洗涤、干燥后,得到碳酸镁,碳酸镁再进一步于一定温度煅烧后得到高纯氧化镁。

2 结果与讨论

2.1 白云石煅粉制备碳酸钙

2.1.1 氯化铵用量对 CaO 浸出率的影响(表 1)

表 1 煅粉中钙、镁浸出率与 NH_4Cl 用量的关系

$n(\text{CaO})$	$n(\text{NH}_4\text{Cl})$	CaO 浸出率/ %	MgO 浸出率/ %
1 2.1		98.4	1.1
1 2.2		98.8	1.5
1 2.3		98.9	1.8
1 2.4		99.1	6.0

由表 1 可见,随着氯化铵用量的增加,钙、镁浸出率均有所提高,但氧化钙变化不大。可以认为在各氯化铵用量上均可完全浸出。当氯化铵的使用量比浸出氧化钙所需量过量 15% (质量分数,下同) 以下时,镁的浸出率可以维持在较低的水平,然后就会随着氯化铵的使用量的上升而迅速增加。

2.1.2 氯化铵用量对碳酸钙产品的影响(表 2)

表 2 碳酸钙产品与 NH_4Cl 用量的关系

$n(\text{CaO})$	$n(\text{NH}_4\text{Cl})$	$w(\text{CaCO}_3)$ / %	$w(\text{MgO})$ / %
1 2.1		99.7	—
1 2.2		99.5	0.03
1 2.3		99.5	0.07
1 2.4		97.6	2.00

由表 2 可见,当氯化铵的使用量比浸出氧化钙所需量过量 15% 以下时,白云石所含的镁对碳酸钙的质量没有影响。

2.1.3 反应时间对 CaO 浸出率的影响(表 3)

表 3 反应时间对 CaO 浸出率的影响(NH_4Cl 过量 10%)

时间/ min	CaO 浸出率/ %	MgO 浸出率/ %
5	98.1	1.5
10	98.6	1.5
15	98.8	1.5

由表 3 可见,CaO 从白云石煅粉中浸出的速度很快。反应 10 min 即可满足需要。另外 MgO 的浸出率基本不受时间的影响,均保持在很低的水平。

2.1.4 用水量对 CaO 浸出率的影响(表 4)

由表 4 可见,反应液中 CaO 质量浓度对 CaO 的

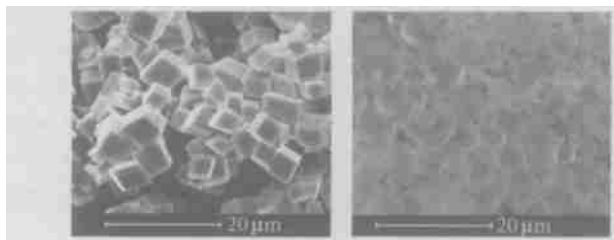
浸出率影响较小,当溶液中 CaO 质量浓度加大时明显地可抑制镁的浸出。这主要是因为 CaO 质量浓度加大后,溶液的碱度增大,更有利于镁的析出。但当反应液中 CaO 与 H_2O 比例(质量体积比, g/mL ,下同)为 1:5 时,溶液中产生的氨明显挥发,恶化操作环境。所以 CaO 与 H_2O 的质量体积比取 1:10 为宜。

表 4 用水量对 CaO 浸出率的影响(NH_4Cl 过量 10%)

$[m(\text{CaO})/V(\text{H}_2\text{O})]$ (g/mL^{-1})	CaO 浸出率/ %	MgO 浸出率/ %
1:5	98.3	0.8
1:10	98.8	1.5
1:20	98.9	1.7

2.2 碳化条件对碳酸钙晶形、晶粒大小的影响

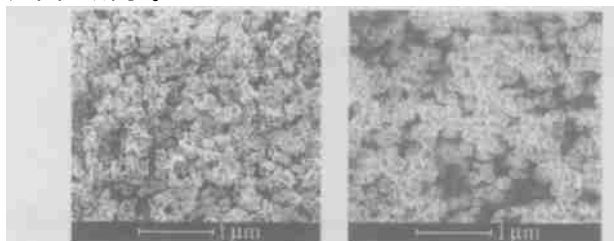
以六偏磷酸钠作分散剂,控制碳化反应温度为 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$,分别以物质 A 和物质 B 为晶形控制剂,以体积分数为 40% 的 CO_2 气体对浸出液进行碳化,则分别得到立方体形和球形碳酸钙,如图 1 所示。



A 为晶形控制剂 B 为晶形控制剂

图 1 碳酸钙 SEM 照片

由图 1 可见,以物质 A 或物质 B 为晶形控制剂均可得到较纯单一晶体的碳酸钙产品,其粒径约为 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 。在上述二碳化体系中再分别加入晶体生长控制剂 C,则可使产物的粒径降为 $80 \sim 100 \text{ nm}$,如图 2 所示。



物质 A 和 C 体系 物质 B 和 C 体系

图 2 碳酸钙 SEM 照片

2.3 白云石煅粉制备高纯氧化镁

2.3.1 馏出液体积对氧化镁浸出率的影响

将提钙后的白云石煅粉 25 g 与 500 mL 水及 84 g 硫酸铵混合,加热至沸,馏出液体积与氧化镁

浸出率的关系见表5。

表5 馏出液体积与氧化镁浸出率关系

馏出液体积/mL	MgO 浸出率/%
20	68.7
40	85.3
60	93.6
80	98.9

从表5可见,当馏出液体积达到80 mL时,样品中的氧化镁基本浸出完全。

2.3.2 硫酸铵用量对MgO浸出率的影响

在保持提钙后的白云石煨粉与水的质量比为1:20,馏出液体积为80 mL的条件下,考察了硫酸铵用量对MgO浸出率的影响。结果表明,当硫酸铵用量比理论用量过量10%(质量分数,下同)时,氧化镁的浸出率可达到99.0%。

2.3.3 样品分析

以质量分数为10%的碳酸铵做沉淀剂,在(65±3)的条件下与氧化镁浸出液反应,沉淀经过滤、洗涤、干燥、粉碎后,在高温箱式电阻炉中于650℃煨烧2 h,得到氧化镁产品,分析结果见表6。

表6 氧化镁样品分析结果

分析项目	结果	分析项目	结果
w(MgO)/%	>99.5	w(MnO)/%	—
w(CaO)/%	<0.25	w(灼烧减量)/%	<0.2
w(Cl)/%	<0.001	表观密度/(g·mL ⁻¹)	<0.08
w(SO ₄)/%	<0.04	w(盐酸不溶物)/%	—
w(Fe)/%	<0.01	吸碘值/(mg·g ⁻¹)	163

3 结论

1)用铵浸法由白云石制备碳酸钙和氧化镁,可以很好地实现白云石中钙、镁的完全分离,并且由此可得到高纯度的碳酸钙和氧化镁。

2)用该法可以大大提高白云石资源的利用率,同时减少废渣排放。生产1 t高纯度氧化镁(同时生产2.6 t高纯度碳酸钙),仅需白云石5 t,产生废渣0.3 t(以Fe₂O₃为主)。

3)用氯化铵溶液浸出CaO的最佳条件为:氯化铵溶液质量分数为20%,氯化铵过量10%,常温浸取10 min, CaO的浸出率可达98.8%。

4)用硫酸铵溶液浸出MgO的最佳条件为:硫酸铵溶液质量分数为14%,硫酸铵过量10%,加热至馏出液的体积为总体积的15%即可,此时MgO的浸出率可达98.9%。

5)工艺中产生的氨气可通过氨吸收器加以回收,铵盐循环使用,不会对环境造成污染。

参考文献:

- [1] 郑荣光, 阎肃. 二次碳化法制取高纯氧化镁的研究[J]. 华东地质学院学报, 1997, 20(6): 173-177
- [2] 胡庆福, 宋丽英. 提高镁回收率的途径及效益分析——白云石碳酸化法生产轻质碳酸镁新工艺研究[J]. 化工进展, 1997(2): 51-55

收稿日期:2004-11-18

作者简介:白云山(1966—),男,副教授,从事物理化学教学及应用声学研究,已在公开刊物发表论著6篇。

联系方式:baiys@snnu.edu.cn

北美三聚磷酸钠生产现状

北美三聚磷酸钠生产厂家共有6家(其中美国5家,加拿大1家),总生产能力为427 500 t/a。三聚磷酸钠的消费高峰在1969年,当时的市场需求为108万t,其主要用途是粉状洗涤剂的拼料。自1970年起,基于环保的要求,美国许多洲禁止使用含磷洗涤剂,迫使该项消费急剧下降。到1980年,由于液体洗涤剂开始取代粉状产品,更加速了三聚磷酸钠消费的下降。当今,最大的应用领域是自动洗碗机用清洁剂及工业和公共设施用清洁剂。虽然,在工业及公共设施洗洁剂方面,部分被分子筛所替代,但其性价比的优势仍可与分子筛相竞争,故其仍保持原有的消费份额。另外,在食品工业中的应用,由于三聚磷酸钠提供了一个多种有用功能,如快凝剂、多价整合剂、调节助剂及乳化剂,所以,它是该

产品的第二大消费领域。北美三聚磷酸钠产品的市场需求,2002年为232 200 t,2003年为236 700 t,预计到2007年为241 200 t。进口量2002年为79 200 t,2003年为108 000 t;出口量2002年为13 500 t,2003年为10 800 t。其需求增长率1998—2003年为0.5%/a,预计到2007年,年增长率仍为0.5%/a。三聚磷酸钠产品在北美市场的消费比例如下:洗涤剂组分占51%(其中:工业及公共设施清洁剂26%,自动洗碗机用清洁剂23%,生活清洁剂2%);食品及饮料占30%(其中:肉类、家禽、海鲜13%;烘烤8%,牛奶6%,其它3%);水处理占8%;其它(包括金属和塑料抛光,牙膏)占11%。

陶道敏摘译自CMR,2004,266(11):31