

循环法制备高纯超细碳酸钙

陈吉明

(西南科技大学工程技术中心,四川 绵阳 621002)

摘要 根据电子陶瓷行业的需要,进行了由石灰石—氯化铵循环法制备高纯 CaCO_3 的研究,重点考察了精制除杂条件、氯化铵循环过程、碳化条件等对产品理化性能的影响。

关键词 高纯碳酸钙;超细;氯化铵;循环

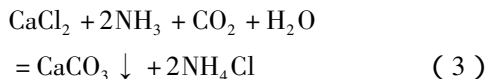
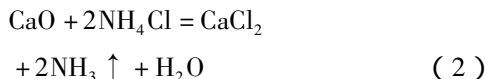
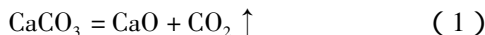
中图分类号 :TQ123.1 **文献标识码** :A **文章编号** :1000-6532(2004)02-0015-04

随着电子信息工业的迅猛发展,电子陶瓷制造业对高纯精细化工原材料的需求出现了旺盛的增长势头,与之相适应的研究和开发也随之受到重视,高纯超细 CaCO_3 主要是作为掺杂剂使用。国内外, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液碳化法是沉淀(轻质)碳酸钙的传统制备方法,由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 悬浮液的 pH 值较高,净化过程中很难完全除去金属杂质及硅、未烧尽的石灰石渣点等,产品很难达到高纯超细碳酸钙的要求。我们经过多年的研究,开发了一种高效益的蒸氨—碳化闭路循环新工艺,制备了经济价值高、市场紧俏的高纯超细碳酸钙。采用该工艺生产的碳酸钙白度好、纯度高、产品粒度细、均一、易分散,且低铁、低重金属、无灰石渣污点等,极适合用作电子陶瓷的原料及掺杂料,在食品、医药、轻工、日化、高档纸张等方面也有重要的应用价值。本文较详细地研究了以石灰石为原料采用蒸氨—碳化法工艺制备高纯高白超细 CaCO_3 的过程,重点研究了除杂净化、氯化铵的循环过程、碳化条件等。

1 实验原理和流程

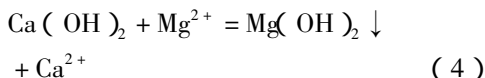
1.1 实验原理及条件分析

石灰石经过煅烧分解为氧化钙和二氧化碳,氧化钙加入 NH_4Cl 溶液后加热进行蒸氨浸出反应,生成氯化钙和氨气。由于氧化钙中尚含有少量的镁、铁、锰、硅等杂质,因此需控制蒸氨反应的进程及 NH_4Cl 的配比,使钙有选择地溶出,铁、镁、锰、硅等杂质形成沉淀分离,制得纯净的氯化钙溶液。当向氯化钙溶液中通入 NH_3 和 CO_2 时,将发生碳酸化反应沉淀生成碳酸钙和氯化铵。石灰石分解放出 CO_2 和蒸氨浸出反应释放出的 NH_3 经收集可用作 CaCl_2 碳化反应的原料,分离碳酸钙后的氯化铵母液可返回浸出氯化钙,适当补充损耗部分,反复循环使用。其反应式如下:

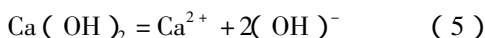


CaCl_2 溶液的纯化:高纯 CaCO_3 对镁、铁、锰、硅的含量要求很严格,必须进行净化除杂。为了不引入新的杂质,考虑到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积相差较大,

因此可以采取控制溶液的 pH 和 Ca^{2+} 浓度促使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀反应达到除去镁的目的:

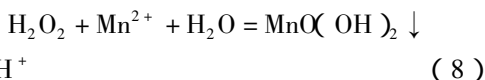
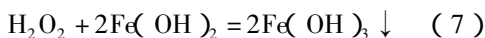


反应分为两步:



根据化学反应平衡原理,当溶液中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 降低或 $[(\text{OH})^-]$ 增大时,反应将向右进行,使溶液中的 Mg^{2+} 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的形式除去。当溶液中 $[\text{Mg}^{2+}] < 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,要求 $[(\text{OH})^-] \geq 7.7 \times 10^{-3}$,即 $\text{pH} \geq 11.8$ 。由此可见,为了使溶液中的镁沉淀完全,应使体系中有足够的 $(\text{OH})^-$ 离子 ($\text{pH} \geq 11.8$) $(\text{OH})^-$ 量可以通过控制蒸氨反应的程度来控制。

铁和锰主要以 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的形式存在,为此需将其氧化为高价态,以使 Fe 和 Mn 不与 NH_4Cl 反应或以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式除去。 H_2O_2 具有较强的氧化能力,在蒸氨反应结束后,加入适量的 H_2O_2 就可使铁以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式、锰离子以 $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀除去。其反应式为:



1.2 实验原料

石灰(CaO):市售新鲜块状石灰;二氧化碳(CO_2):工业纯;氨(NH_3):工业液氨;氯化铵(NH_4Cl):工业级。

1.3 制备过程

(1)氯化钙的制备

首先将氧化钙装入到三颈烧瓶中,慢慢加入氯化铵溶液,搅拌下加热至沸腾,反应 60min,然后再加入理论量 1.1 倍的双氧水(H_2O_2 28%)继续反应 20min,冷却至室温,过滤得到精制 CaCl_2 溶液。

(2)碳化

万方数据

将精制 CaCl_2 溶液导入到三颈烧瓶中并通入一定量的氨,搅拌均匀后,再通入由钢瓶送入的 CO_2 —空气的混合气体,进行碳化反应,当碳化到一定程度时再加入一定量的碳酸钙晶型控制剂,反应至 $\text{pH} = 7 \sim 7.5$ 时达到碳化终点。最后将碳化浆液过滤,滤饼用一定量的纯水在搅拌条件下于 $90 \sim 95^\circ\text{C}$ 洗涤三次,烘干,然后在 400°C 左右煅烧 1.5h,筛分后即可得到高质量的碳酸钙微粉产品。

滤液为含 CaCl_2 的 NH_4Cl 溶液,补充损耗的 NH_4Cl 后可返回到氧化钙的蒸氨反应中,往复循环利用。其工艺流程见图 1。

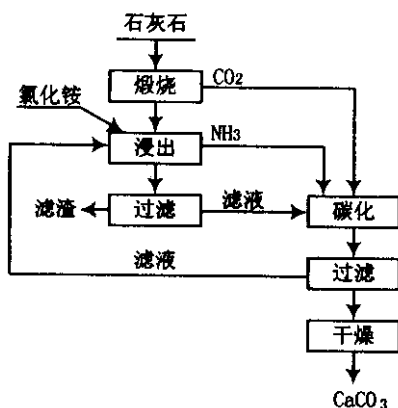


图 1 高纯超细碳酸钙制备工艺流程

2 结果与讨论

2.1 工艺条件的确定

2.1.1 氧化钙和氯化铵的比率

按照反应式(2),氧化钙与氯化铵完全反应的比率应为 52%。但在实际反应过程中,为了使钙有选择性的浸出,而铁、锰等杂质不被浸出,应适当地增大氧化钙的量,提高钙铵比。经实验确定最佳的钙铵比为 53%。

2.1.2 蒸氨反应温度

从反应式(2)可看出,为了促进反应的进行,必须提高温度以减少游离 NH_3 在溶液中的溶解度。随着温度的升高,氨从溶液中逸出,达沸点时,氨基本上全部逸出,氧化钙的浸出率达最高。

2.1.3 氯化铵质量分数

氯化铵的质量分数(即用水量)高低,直接影响着氯化钙溶液的质量分数。氯化铵的质量分数越高(即用水量小),氯化钙溶液的质量分数也越高,蒸氨反应时消耗的热量少,设备体积小,但是氯化钙的质量分数过高将会造成氯化钙结晶;如果氯化铵的质量分数过低(即用水量大),则蒸氨反应时消耗大量的能源,生成的氯化钙溶液的质量分数偏低,且设备体积将增大很多,造成投资增高。因此综合考虑,用水量大小以不出现氯化钙结晶为限。

2.1.4 NH₃/CO₂ 的比率

NH₃/CO₂ 的比率,即氨的加入量,直接影响着氯化钙和氨的利用率。氨加入量不足,易造成氯化钙转化率过低,氯化铵母液中的氯化钙质量分数过高,形成氯化钙空循环;氨加入过多,造成氯化铵母液中氨含量过高,在蒸氨过程中被白白地蒸发掉,降低了氨的利用率,增加了生产成本。通过实验,确定氨质量分数以 3% 为宜。

2.1.5 碳化温度

由反应动力学可知,提高反应温度,会加快反应速度,缩短反应时间,同时生成的碳酸钙粒径大,易过滤、易洗涤。但随着温度的升高,CO₂ 的溶解度也随之下降,影响反应的进行。另一方面采用人为加热来提高碳化温度,将会增加热量的消耗,引起生产成本升高。因此,为了得到粒径较小的碳酸钙产品,应在常温下碳化或低温下碳化。

2.2 氯化铵滤液的处理

由反应式分析可知,滤液的主要成分为氯化铵和一定量未反应的氯化钙,氯化铵在整个工艺过程中是平衡的。沉淀后母液中的氯化铵应当能够返回浸出,反复循环使用。将氯化铵滤液直接导入到蒸氨反应器进行蒸氨浸出反应,或用盐酸中和去除 CO₂ 后返回到蒸氨浸出反应,均可保持较高的浸出率。

2.3 产品质量

在实验室中根据本工艺生产的碳酸钙按国家有关标准进行多次平行测定,测定的结果见表 1。

表 1 碳酸钙样品的测试分析结果

项 目	HG2226-91 行业标准 (优等品)	实验 样品
CaCO ₃ 质量分数/%	98.0 ~ 100.0	99.5
pH 值(10% 悬浮液)	8.0 ~ 10.0	8.3
105℃ 下挥发物质量分数/%	≤0.40	0.26
盐酸不溶物质量分数/%	≤0.10	0.01
Fe 质量分数/%	≤0.08	0.004
Mn 质量分数/%	≤0.006	0.001
125μm 筛筛余物/%	≤0.005	0
白度/%	≥90	98

从表 1 分析结果可看出,碳酸钙样品的白度达到了 98%,铁含量为 0.004%,盐酸不溶物质量分数为 0.01%,产品质量完全符合国家有关标准。

3 结 论

1. 以石灰石为原料采用蒸氨—碳化法制备高纯、高白碳酸钙,不仅氯化铵、氨、二氧化碳可循环利用,而且工艺流程合理,设备投资少,操作容易,经济效益显著。

2. 该工艺制备的高白、高纯超细碳酸钙产品,白度 ≥ 98%,CaCO₃ ≥ 99%,Fe ≤ 0.01%,硅等盐酸不溶物 ≤ 0.01%,是电子陶瓷的优质原料及掺杂料,也可应用于食品、医药、轻工、日化、高档纸张等行业。

参考文献：

[1] 王国庆,崔英德. 轻质碳酸钙的生产工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1999.
[2] 满瑞林. 我国轻质碳酸钙工业的现状与发展方向[J]. 现代化工,1997(8):11.
[3] 胡庆福,等. 碳酸钙工业发展之浅析[J]. 无机盐工业,1999(5):18~21.
[4] 天津化工研究院等. 无机盐工业手册[M]. 北京:化学工业出版社,1981.

高效中等嗜热菌自然界选育方法探索研究

姚国成, 阮仁满, 温建康, 宋永胜

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘要 通过采样、富集、分离纯化、菌种鉴定等系列措施,建立了从自然界选育高效浸矿菌的有效方法。在研究的过程中,确定了样品采集原则、培养基选择的基本方法,以及对菌种分离及鉴定的初步手段。通过探索性试验,选育分离出一株中等嗜热菌 CLJ 菌,并对其进行了初步鉴定,为从自然界选育高效中等嗜热菌奠定了一定的基础。

关键词 中等嗜热菌;选育;高效浸矿菌

中图分类号:TF111.31 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2004)02-0018-06

目前,国内应用于工业生产的生物浸矿菌种大都以自然选育驯化的嗜中温菌和诱变的嗜中温菌为主,包括氧化亚铁硫杆菌、氧化硫杆菌、氧化亚铁螺旋菌等,耐受最佳温度范围为 $25 \sim 40^{\circ}\text{C}$ ^[1~2]。国外生物冶金技术的发展已较成熟,应用于工业生产的生物浸矿菌种不仅有嗜中温菌,还包括中等嗜热菌和极端嗜热菌。中等嗜热菌耐受最佳温度范围为 $45 \sim 55^{\circ}\text{C}$ ^[3~4],与嗜中温菌相比,中等嗜热菌具有以下优点:(1)能耐受更高温度,比嗜中温菌具有动力学优势,加快过程的反

应速度,提高浸出速率,缩短浸出周期;(2)耐受更强的剪切力,适用于生物搅拌浸出;(3)工程中应用可使装备简化,比如减少工业反应器的冷却系统;(4)中等嗜热菌为兼性自养菌,这样为强化浸出手段提供更多的选择途径。因此,如何从自然界选育高效中等嗜热菌变得至关重要。本文基于此入手,研究选育高效中等嗜热菌的方法。

1 样品采集

1.1 目的菌选育流程

Preparation of Ultra-fine and High-purity CaCO_3 by a Recycling Process

CHEN Ji-ming

(Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract A new technology for preparing ultra-fine and high-purity CaCO_3 by recycling process of limestone and ammonium chloride was researched. The products obtained can satisfy various requirements of the electro-ceramic industry. The effect of purification run, recycling process of ammonium chloride and carbonizing conditions on physico-chemical properties of products was emphatically examined.

Key words High-purity calcium carbonate; Ultrafine; Ammonium chloride; Recycling

收稿日期 2003-05-29

作者简介:姚国成(1975-)男,工程师,从事高效中等嗜热菌选育工作。