

利用活性石灰制备碳酸钙晶须的工艺研究

冯小平¹, 张正文², 赵涛涛¹, 伍朝蓬²

(1. 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070; 2. 武钢乌龙泉矿, 湖北 武汉 430213)

摘要:以工业活性石灰为原料,采用碳酸化法合成碳酸钙晶须。分别研究了镁钙比、反应温度、搅拌速度和二氧化碳通气量四个因素对合成碳酸钙晶须的影响。研究结果表明:反应温度对碳酸钙晶须的合成影响最大,其次为镁钙比和二氧化碳的通气量,搅拌速度的影响最小;当镁钙比为2,反应温度80℃,搅拌速度100~130r/min,二氧化碳的通气量70~100mL/min,可以获得长度25~30μm,长径比28左右,大小均匀的文石型碳酸钙。

关键词:文石型碳酸钙;晶须;活性石灰;合成工艺

中图分类号:TD989 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)04-0034-05

晶须是指以单晶形式生长、形状类似短纤维,但微观尺寸远比短纤维小的须状微晶体。其结构为单晶,纯度高,直径小,长径比较大,原子排列高度有序,结晶完善,因此晶须强度接近于完整晶体的理论强度^[1]。无机晶须主要用作塑料、涂料和陶瓷等基体材料的改性添加剂,能显著提高基体材料的强度、抗断裂性能、阻燃性能、触变性,并且具有轻质、高韧、耐磨、耐蚀、绝缘、阻尼、吸波等功能特点^[2],在工程塑料、涂料及隔热、绝缘材料等领域具有广泛的应用^[3-9]。

碳酸钙晶须由于原料来源广泛,制备工艺相对简单,同时白度高、环境污染小以及对人体无害等优

点,因而具有广泛的应用潜力。日本是最早进行碳酸钙晶须研究的国家之一,并于1995年在丸尾钙株式会社实现了碳酸钙晶须的工业化生产^[10-12];我国的科研机构在此方面也做了很大的努力^[13-15],并有少量的碳酸钙晶须供应,但远未能达到工业化生产。本文以工业活性石灰为原料,经过破碎研磨,不需要精制氢氧化钙溶液,即可获得长度在25~30μm,长径比28左右,大小均匀的单型碳酸钙晶须。

1 试验过程

1.1 碳酸钙晶须的制备

将活性石灰破碎并磨细,加入温水充分搅拌使

~~~~~

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

**Abstract:** A low-grade gold ore in Gansu was oxidized seriously, the gold minerals of which were mainly disseminated among the limonite particles and in the cracks and holes filled with clay minerals, in the form of micro-particles and submicro-particles. Therefore, it belongs to a refractory ore. Aimed at the ore properties, the two kinds of technological flowsheets of all-slime cyanidation leaching of gold and flotation concentration-cyanidation leaching of gold were carried out. The results show that when the technological flowsheet of all-slime cyanidation leaching of gold was adopted, the leaching rate of gold was 94.19%, and when flotation concentration-cyanidation leaching of gold was adopted, the leaching rate of gold and silver was 97.62% and 90.80% respectively. Because the technology of discarding tailings via flotation can increase the efficiency of the leaching equipments and the economic benefits, the technological flowsheet of flotation concentration-cyanidation leaching of gold was recommended for the gold ore.

**Key words:** Low-grade oxidized ore; Activation; Flotation concentration; Cyanidation leaching; Research on mineral processing and metallurgical technology

收稿日期:2010-12-22; 改回日期:2011-04-05

作者简介:冯小平(1972-),男,副教授,主要从事化工材料研究。

其溶解,将此悬浊液加热到反应温度,注入  $\text{MgCl}_2$  溶液,用 pH 计监测溶液 pH 值的变化,当溶液 pH 值稳定后,通入二氧化碳气体,直到溶液 pH 值降至 7,将沉淀过滤、清洗,在  $110^\circ\text{C}$  烘干,即可得到碳酸钙晶须。

## 1.2 分析测试方法

利用高倍的光学显微镜 (LV100POL, Nikon) 观察晶须的表面形貌,测量晶须的长度和直径;利用日本理学 D/Max - III A 型 XRD 衍射仪 (3kw, 铜靶) 对晶须进行物相分析。

## 1.3 试验方案

本试验主要考查镁离子含量 (用镁钙比 R 表示)、反应温度 (T)、转速 (r) 和  $\text{CO}_2$  通气量 (Q) 四个因素对合成碳酸钙晶须的影响,采用正交试验表  $L_9 3^4$  进行试验方案的设计,每个因素的取值见表 1。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 碳酸钙晶须的合成工艺

利用高倍显微镜来观察碳酸钙晶须的形貌,通过软件测量晶须的长度与直径,并计算其长径比,结果见表 2。

由表 2 可知:在影响碳酸钙晶须的四个因素中,

表 1 正交试验的因素水平表

| 水平 | R   | T/ $^\circ\text{C}$ | $r/r \cdot \text{min}^{-1}$ | Q/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ |
|----|-----|---------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| 1  | 1.5 | 50                  | 130                         | 150                                  |
| 2  | 2.0 | 65                  | 150                         | 170                                  |
| 3  | 2.5 | 80                  | 170                         | 200                                  |

表 2 正交试验结果

| 项目   | R    | T/ $^\circ\text{C}$ | $r/r \cdot \text{min}^{-1}$ | Q/ $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ | 长径比           |
|------|------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------|
| 1    | 1.5  | 50                  | 130                         | 150                                  | 7.3           |
| 2    | 1.5  | 65                  | 150                         | 170                                  | 12.4          |
| 3    | 1.5  | 80                  | 170                         | 200                                  | 16.9          |
| 4    | 2.0  | 50                  | 150                         | 200                                  | 4.9           |
| 5    | 2.0  | 65                  | 170                         | 150                                  | 12.6          |
| 6    | 2.0  | 80                  | 130                         | 170                                  | 25.0          |
| 7    | 2.5  | 50                  | 170                         | 170                                  | 5.2           |
| 8    | 2.5  | 65                  | 130                         | 200                                  | 8.7           |
| 9    | 2.5  | 80                  | 150                         | 150                                  | 15.9          |
| 均值 1 | 12.2 | 5.8                 | 13.7                        | 11.9                                 |               |
| 均值 2 | 14.2 | 11.2                | 11.1                        | 14.2                                 | 影响因素:         |
| 均值 3 | 9.9  | 19.3                | 11.6                        | 10.2                                 | T > R > Q > r |
| 极差   | 4.2  | 13.5                | 2.6                         | 4.0                                  |               |

反应溶液的温度 (T) 影响最大,其次是镁钙比 (R) 和二氧化碳气体流量 (Q),搅拌速度 (r) 的影响最小。而反应温度和镁钙比对碳酸钙晶须合成的影响,主要表现在对反应溶液的初始 pH 值的影响。温度的影响主要是由于氢氧化钙的溶解度随碳酸化反应温度的升高而降低,因此在不同的温度下,溶液中所含  $\text{OH}^-$  有所差异,反应溶液的初始 pH 值也就随之变化;R 值直接决定了反应溶液中氢氧化镁的含量,由于氢氧化镁的溶解度远低于氢氧化钙的溶解度,因此 R 值的大小也相应的改变反应溶液的初始 pH 值。而反应溶液的初始 pH 值会直接影响碳酸钙晶须的成核生长,因此控制反应的温度和 R 值对合成碳酸钙晶须至关重要。

只有控制反应的初始 pH 值在适宜的范围内,一般要求小于  $8.5^{[16]}$ ,才能合成纯度相对较高的碳酸钙晶须,这主要归因于它不仅能够控制碳酸化反应的速率,延长碳酸化反应时间;也可以提供适合亚稳态碳酸钙晶须成核和生长所需的低过饱和度;而当初始 pH 值过高时,通入  $\text{CO}_2$  气体与溶液中的  $\text{OH}^-$  结合速率升高,反应生成的  $\text{CO}_3^{2-}$  增多,相应的碳酸钙也增加,反应易于达到过饱和状态,导致产物中方解石相含量升高;当初始 pH 值过低时,主要表现在溶液中氢氧化镁含量的升高过快,此时吸附在晶界表面的氢氧化镁会减缓增长单元在台阶处的生长,碳酸钙晶须的生长速率变慢,直径增加较快,长径比变小。为进一步研究各因素对碳酸钙晶须的影响,分别固定其他工艺参数,研究单个因素对碳酸钙晶须生长的影响规律。

### 2.3 反应温度 (T) 对碳酸钙晶须的影响

取  $R = 2$ ,  $r = 130\text{r/min}$  和  $Q = 170\text{mL/min}$  条件不变,仅改变反应温度 T,观察其对碳酸钙晶须生长的影响,所得结果见表 3。试验表明,温度对碳酸钙晶须的生长有着显著的影响。常温下,没有碳酸钙晶须的存在,所得产物全部为颗粒状物质;随着碳酸化反应温度的升高,方解石相含量逐渐减少;当反应温度达到  $65^\circ\text{C}$  时,所得产物基本上完全是碳酸钙晶须;碳酸钙晶须的长径比在  $80^\circ\text{C}$  时,达到最大值,其整体性较好。

温度对碳酸钙晶须的影响,主要表现在对碳酸化反应所需的热力学和动力学条件的影响。一方面:提高碳酸化反应温度有利于碳酸钙晶须的生长,但由于碳酸化反应本身为放热反应,过高的反应温

表 3 T 对碳酸钙晶须的影响

| T/℃ | 初始 pH 值 | 长度/μm | 长径比 |
|-----|---------|-------|-----|
| 20  | 10.52   | —     | —   |
| 40  | 9.45    | 8     | 4   |
| 50  | 8.87    | 12    | 5   |
| 65  | 8.37    | 21    | 12  |
| 80  | 8.03    | 26    | 20  |
| 90  | 7.90    | 43    | 16  |

度,又会抑制碳酸钙晶须的合成,表现在 90℃ 时碳酸钙晶须的长度较大,但颗粒物较多;另一方面,反应温度较低,也会使得反应溶液的 pH 值偏高,通入 CO<sub>2</sub> 气体时,碳酸化反应进行较快,碳酸钙晶须来不及成核生长,导致方解石相含量升高。当反应温度控制在 80℃ 左右时,可以合成长径比较大、长度相对均一的碳酸钙晶须。

2.4 镁钙比(R)对碳酸钙晶须的影响

由表 2 可知:随着 R 值的增大,碳酸钙晶须的长径比先升高而后有所降低,在 R = 2 时,碳酸钙晶须的长径比有个较大值。选择 T = 80℃, r = 130r/min 和 Q = 170mL/min,调整 R 值的大小,所得试验结果见表 4。

表 4 R 值对碳酸钙晶须的影响

| R 取值 | 初始 pH 值 | 长度/μm | 长径比 |
|------|---------|-------|-----|
| 1.0  | 8.54    | 18    | 7   |
| 1.2  | 8.37    | 20    | 11  |
| 1.6  | 8.24    | 24    | 12  |
| 2.0  | 8.03    | 26    | 20  |
| 3.0  | 7.84    | 35    | 12  |

由表 4 可知:随 R 值的升高,碳酸钙晶须的长度逐渐增加,而长径比则是先升高而后有所降低;同时,方解石相的含量逐渐降低,碳酸钙晶须的完整性变好。当 R = 2 时,碳酸钙晶须的长径比达到最大。这是因为随着氯化镁加入量的增加,反应生成氢氧化镁的含量升高,而氢氧化镁的溶解度要远低于氢氧化钙的溶解度,因此可以有效的降低反应溶液的初始 pH 值,而由反应所得碳酸钙晶须的长径比可知,当溶液的初始 pH 小于 8.3 时相对更有利于碳酸钙晶须的成核生长;当 R > 2 时,由于反应溶液的初始 pH 值降低较大,使得碳酸化反应时间变短,碳酸钙晶须不能够得到充分的生长,长径比反而减少;另一方面,氢氧化镁含量的升高,也会使得碳酸化反

应后期碳酸钙晶须的在台阶处的生长减缓,同时对直径的抑制变小,长径比下降;而当 R < 2 时,由于反应溶液的初始 pH 值较高,通入 CO<sub>2</sub> 气体时,反应进行较快,表现在 pH 值的下降速率较大,溶液易于达到过饱和状态,反应生成的方解石较多,表现在颗粒物含量升高。R 对反应溶液 pH 的影响见图 1。

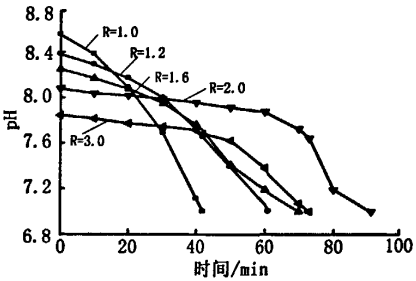


图 1 R 对反应溶液 pH 的影响

2.5 通气量(Q)对碳酸钙晶须的影响

碳酸化反应时间与二氧化碳通气量的大小有直接的关系。理论上, Q 值越大,碳酸化反应所需的时间就越短。不同 Q 值对碳酸钙晶须的影响结果见表 5。结果表明,随着 Q 的增大,碳酸钙晶须的长度逐渐增加,长径比逐渐下降,颗粒含量相对升高。这主要归因于:首先,通气量增大,溶液中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 浓度升高,与 Ca<sup>2+</sup> 的结合速率增加,表现在反应进行较快,即时间较短,溶液易于达到过饱和状态,容易生成方解石;其次,过高的通气量,也会导致 CO<sub>2</sub> 溶解的不平衡,尤其对于单孔通气,使得溶液存在着浓度差,晶核不能同时形成,造成短晶须含量升高和颗粒物增多,整体均匀性显著变差。因此选择较小的通气量和适宜的搅拌速度,可以使 CO<sub>2</sub> 气体得到充分的溶解,易于形成低的过饱和条件,而且可以使碳酸化反应相对比较充分的进行,碳酸钙晶须的长径比和整体均匀性都有所提高。

表 5 Q 对碳酸钙晶须的影响

| Q/mL · min <sup>-1</sup> | 反应时间/min | 长度/μm | 长径比   |
|--------------------------|----------|-------|-------|
| 70                       | 101      | 25.00 | 27.76 |
| 100                      | 82       | 25.81 | 24.99 |
| 120                      | 73       | 27.00 | 20.52 |
| 140                      | 64       | 32.28 | 12.33 |

2.6 转速(r)对碳酸钙晶须的影响

采用机械搅拌,主要是保证 CO<sub>2</sub> 气体与 Ca

(OH)<sub>2</sub> 溶液混合均匀、充分反应。搅拌速度对碳酸钙晶须形成的影响规律见表6。

表6 r对碳酸钙晶须的影响

| $r/r \cdot \text{min}^{-1}$ | 长度/ $\mu\text{m}$ | 直径/ $\mu\text{m}$ | 长径比   |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------|
| 100                         | 27.00             | 1.32              | 20.52 |
| 170                         | 23.50             | 1.59              | 14.69 |
| 200                         | 21.58             | 1.83              | 11.79 |
| 240                         | 22.81             | 2.52              | 9.06  |

结果表明,随转速的升高,碳酸钙晶须的长径比逐渐下降,在  $r = 100\text{r}/\text{min}$  时,碳酸钙晶须的完整性较好。当转速合适时,能促进  $\text{CO}_2$  在水中的充分溶解,从而使碳酸化反应能完全进行,碳酸钙晶须能够顺利的成核生长,因此晶须的长径比相对较大;而当转速过高时, $\text{CO}_2$  在水中的溶解度会变低且不均匀,使得溶液存在浓度差,导致晶核不能同时形成,因此部分晶须得不到充分的生长,短晶须的含量升高,碳酸钙晶须的整体性变差;同时过高的转速也会大大降低  $\text{Mg}^{2+}$  在碳酸钙晶须表面的吸附效果<sup>[17]</sup>,抑制作用减弱,使得碳酸钙晶须的直径变大,同时也会导致反应物中方解石的含量升高,降低碳酸钙晶须的纯度。

2.7 XRD 分析

产物为文石型碳酸钙,矿相分析结果见表7, XRD 衍射见图2。

表7 产物的矿相分析

| 产 物    |     | 文石型碳酸钙的特征峰 |     |
|--------|-----|------------|-----|
| d      | hkl | d          | hkl |
| 1.9738 | 221 | 1.9771     | 221 |
| 2.6989 | 012 | 2.7000     | 012 |
| 3.3862 | 111 | 3.3957     | 111 |

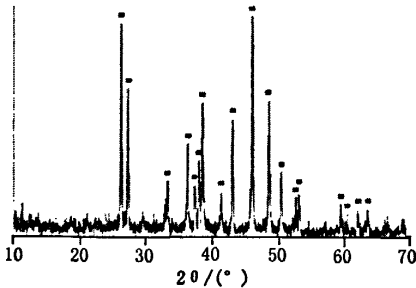


图2 产物的XRD

3 结 论

利用工业活性氧化钙制备碳酸钙晶须的最佳工艺参数为:镁钙比为2,温度在80℃左右,搅拌速度100~130r/min,二氧化碳的通气量在70~100mL/min时,碳酸钙晶须长度为25~30μm,长径比约为28。

参考文献:

[1]贾巧英,马晓燕,等. 晶须及其在材料中的应用[J]. 高分子通报,2002,(6):71-78.

[2]潘金生,陈永华. 晶须及其应用[J]. 复合材料学报,1995,12(4):1-7.

[3]尚文字,谢大荣,刘庆峰,等. 晶须状碳酸钙填充聚合物材料性能的研究[J]. 中国塑料,2000,14(3):24-27.

[4]尚文字,刘庆峰,陈寿田. 文石型碳酸钙晶须及其复合体系介电性能的研究[J]. 电工电能新技术,2001,1:22-26.

[5]余卫平. 晶须碳酸钙在聚乙烯中的应用研究[J]. 塑料,2009,38(3):78-80.

[6]张利,刘兴勇,毛逢银. 文石型碳酸钙晶须填充纸张性能研究[J]. 四川理工学院学报(自然科学版),2007,20(1):73-75.

[7]林有希,高诚辉,李志方. 碳酸钙晶须含量对聚醚酮复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报,2006,26(5):448-451.

[8]栗利涛,姚伯龙,等. 碳酸钙晶须在鼓式刹车片中的性能研究[J]. 化工新型材料,2008,36(10):97-100.

[9]王会利,杨娟娟,刘斌,等. 碳酸钙晶须在涂料中的应用[J]. 涂料工业,2004,34(4):52-54.

[10]张荣欣. 新的工业原料-晶须状碳酸钙[J]. 中国建材,1996,3:43-45.

[11]Yoshiyuki K, Akiko S, Tamotsu Y, et al. Control of crystal shape and modification of calcium carbonate prepared by precipitation from calcium hydrogen carbonate solution[J]. J Ceram Soc. 1992,100(9):1145-1153.

[12]Yoshi Ota. Preparation of aragonite whiskers[J]. J Am Ceram Soc. 1995,3(4):1983-1984.

[13]王会利,赵丽华,刘斌,等. 模拟碳化塔中碳酸化反应合成碳酸钙晶须研究[J]. 非金属矿,2003,26(6):17-18.

[14]李纠,陈华雄. 以氯化镁为晶型控制剂制备碳酸钙晶须[J]. 硅酸盐学报,2005,33(9):1153-1156.

[15]Z. S. Hu, M. H. Shao, H. Y. Li, et al. Mg<sup>2+</sup> content control of aragonite whisker synthesised from calcium hydroxide and carbon dioxide in presence of magnesium chloride

# 改性膨润土吸附处理含磷污水

邓书平

(辽宁石油化工大学职业技术学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**采用硫酸、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)和阳离子型聚季铵盐对膨润土进行改性,考察了改性膨润土在不同条件下对含磷污水的处理能力,并比较了原土、酸改膨润土和改性膨润土对含磷污水的处理效果。结果表明:改性膨润土用量为6g/L, pH为4~10, 吸附时间为40min, 温度为20℃时, 污水中磷的去除率可达98%以上。该方法具有处理效果好, 操作简单, 运行费用低等优点。

**关键词:**改性膨润土; 吸附; 磷; 污水

中图分类号:X131.2 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2011)04-0038-03

磷是造成水体富营养化的根本因素,据调查, TN 大于 0.2mg/L、TP 大于 0.02mg/L 时, 水体就开始出现富营养化。水体的富营养化会严重破坏水体生态环境, 危害水生生物的生存和人类健康。目前, 常用的除磷方法有化学法和生物法等<sup>[1]</sup>。

采用膨润土吸附处理含磷污水不仅可以回收磷, 变废为宝, 而且具有工艺简单、操作方便等优点。

另外, 我国膨润土资源丰富, 价格相对低廉。本文采用硫酸、聚二甲基二烯丙基氯化铵和阳离子型聚季铵盐对膨润土进行改性处理, 提高其在处理含磷污水方面的吸附性能, 取得了很好效果。

## 1 材料及方法

### 1.1 材料及试剂

- [J]. Materials Science and Technology, 2008, 24(12): 1438-1443.
- [16] 陈华雄, 宋永才. 文石型碳酸钙晶须的制备研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(2): 197-200.
- [17] 刘庆峰, 尚文字, 刘斌, 等. 文石晶须的碳酸化合成工艺研究[J]. 西安交通大学学报, 1999, 33(12): 17-20.

## Technological Study on Preparation of Calcium Carbonate Whiskers by Using Active Lime

FENG Xiao-ping<sup>1</sup>, ZHANG Zheng-wen<sup>2</sup>, ZHAO Tao-tao<sup>1</sup>, WU Zhao-peng<sup>2</sup>

(Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China;

2. Wulongquan Mine of Wuhan Iron and Steel Company, Wuhan, Hubei, China)

**Abstract:** Calcium carbonate whiskers were prepared by means of carbonation using active lime as raw materials. The effect of the ration of magnesium to calcium, reaction temperature, stirring speed and the ventilation of carbon dioxide on the synthesis of calcium carbonate whiskers was studied. The result shows that the reaction time has the biggest influence on the synthesis of calcium carbonate whiskers, then the ratio of magnesium to calcium and the ventilation of carbon dioxide, and finally the stirring speed. When the ration of magnesium to calcium is 2, the reaction temperature is 80℃, the stirring speed is 100~130r/min and the ventilation of carbon dioxide is 70~100mL/min, the uniform aragonite calcium carbonate whiskers with the length of 25~30μm, the ration of length to diameter about 28 can be obtained.

**Key words:** Aragonite calcium carbonate; Whisker; Active lime; Synthesis technology

收稿日期: 2011-05-05

作者简介: 邓书平(1973-), 男, 硕士, 副教授, 从事环境工程专业的教学、科研工作。