

电石渣制备轻质碳酸钙循环 工艺条件的优化

冯冬梅^{1,2}, 刘渊¹, 汤升亮¹, 蔡玉良¹, 叶旭初²

(1. 中国中材国际工程股份有限公司, 江苏南京 211100;
2. 南京工业大学材料科学与工程, 江苏南京 211816)

摘要:通过实验研究了以电石渣为钙源制备轻质碳酸钙循环工艺的过程特性。该工艺条件优化结果如下:电石渣与氯化铵反应,除去杂质,CO₂气体通入过滤后的滤液中,进行碳化反应;生成物过滤干燥后得到轻质碳酸钙;碳化后滤液循环使用。浸渍过程产生的挥发性氨及碳化尾气中的氨被水吸收后送入碳化工序,浸渍滤渣及碳酸钙产品水洗水返回浸渍工序循环使用。对最佳工艺条件下制备的碳酸钙进行检测的结果表明,制得的样品完全达到工业沉淀碳酸钙行业标准 HG/T 2226—2000 中一等的要求。

关键词:电石渣;轻质碳酸钙;氯化铵;碳化反应;循环;优化

中图分类号:O657.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)05-0117-05

Optimization of recycling process for light calcium carbonate produced from calcium carbide residue

FENG Dong-mei^{1,2}, LIU Yuan¹, TANG Sheng-liang¹, CAI Yu-liang¹, YE Xu-chu²

(1. Sinoma International Engineering Co., Ltd., Nanjing 211100, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

Abstract: The recycling process characteristics of light calcium carbonate prepared from calcium carbide residue is studied. The optimum technological process is that calcium carbide residue firstly reacts with ammonium chloride to get rid of the impurity. Then carbon dioxide gas is added to the filtration to undergo the carbonization reaction and light calcium carbonate is finally obtained after filtration and cesiccation. The effects of the refined impurity conditions, ammonium chloride cycle, carbonization conditions on the performance of light calcium carbonate are performed. The filtration of ammonium chloride can be used circularly. The testing results of the calcium carbonate prepared at the optimal conditions show that the productions can reach the first-class index requirement of industrial calcium carbonate (HG/T 2226—2000).

Key words: calcium carbide residue; light calcium carbonate; ammonium chloride; carbonization; recycling; optimization

碳酸钙作为一种优质填料和白色颜料,广泛应用于橡胶、塑料、涂料、造纸、油墨、医药等行业。电石渣是利用电石生产乙炔气时的副产物,是一种工业废物。据调查统计,目前全国每年产生的电石渣将达1 800万t,目前国内外对电石渣尚无较好的处理及资源化的方法,而其利用率不足30%,除了用于生产水泥产品外,一般都以填埋方式处理,不仅占用大片土地,而且碱化土地,对空气、水源造成二次污染^[1-5]。如何利用电石渣生产附加值更高、环境污染更小的产品,是国内外电石渣环境污染防治技术应用研究的方向^[2-9]。以电石渣生产高纯碳酸钙,符合中国节能减排、可持续发展战略。通过实验研究了以电石渣为钙源制备轻质碳酸钙工艺的过程特性,采用循环法制备轻质碳酸钙,并对工艺条件进行了优化。

1 实验

1.1 原料和试剂

电石渣是安徽某企业电石制乙炔的副产物,为含水质量分数34.5%左右的浆状体。通过化学分析,其主要成分为Ca(OH)₂,同时含有SiO₂、Fe₂O₃、MgO、Al₂O₃等物质(见表1)。其他原料为氯化铵(分析纯)、氨水(分析纯)和CO₂气体(99.9%)。

表1 电石渣干基的主要成分

组成	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	碱不溶物
质量分数	81.60	10.49	0.20	0.68	2.28	2.75	2.0

1.2 主要仪器与设备

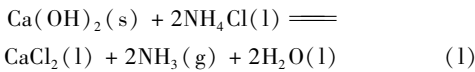
X'TRAX 射线衍射仪,美国热电集团瑞士 ARL 公司;ASAP 2020-M 型全自动比表面积分析仪,美

国 Micromeritics 公司; WSB-2 型白度仪, 北京康光仪器有限公司; pH S-2 型酸度计, 上海精密电磁仪器厂。

1.3 工艺过程

用 NH₄Cl 饱和溶液进行电石渣浸渍反应, 生成氯化钙和氨气。控制电石渣与氯化铵的配比及浸渍溶液 pH, 使电石渣中的铁、镁、硅等杂质形成沉淀, 过滤, 去除残渣, 得到澄清的氯化钙氨水溶液。浸渍反应过程释放的 NH₃ 经水吸收收集后可用作 CaCl₂ 碳化反应的补充原料。氯化钙溶液经补充少量氨水后, 通入 CO₂ 气体进行碳化, 反应生成碳酸钙沉淀和氯化铵; 分离碳酸钙后的氯化铵母液适当补充 NH₄Cl, 可返回浸渍工序, 反复循环使用。电石渣制备轻质碳酸钙循环工艺流程如图 1 所示, 其主反应式如下。

电石渣浸渍反应:



CaCl₂ 碳化反应:

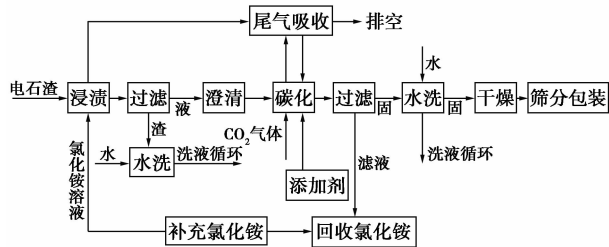
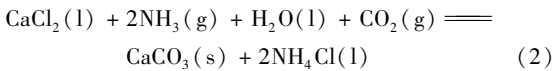


图 1 电石渣制备轻质碳酸钙循环工艺流程图

2 结果与讨论

2.1 电石渣浸渍反应热力学分析

浸渍过程的热力学主要是研究在一定条件下浸渍反应进行的可能性、进行的程度及使之进行所需的热力学条件。浸渍过程参与反应的物质热力学参数列于表 2^[10]。

表 2 反应体系中的各物质热力学数据

	Ca(OH) ₂ (s)	NH ₄ Cl(l)	CaCl ₂ (l)	NH ₃ (g)	H ₂ O(l)
$\Delta_f H_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-986.59	-314.4	-795.8	-46.11	-285.83
$S_m^\theta / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	76.1	94.6	105	192.4	69.91

25℃时浸渍反应的 $\Delta_r H_m^\theta = \Delta_f H_m^\theta(\text{CaCl}_2(\text{l})) + 2\Delta_f H_m^\theta(\text{NH}_3(\text{g})) + 2\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f H_m^\theta(\text{Ca(OH)}_2(\text{s})) - \Delta_f H_m^\theta(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{l})) = -155.71 \text{ kJ/mol}$,

$\Delta_r H_m^\theta < 0$, 说明电石渣浸渍反应是放热反应。

25℃时浸渍反应的 $\Delta_r S_m^\theta = \Delta_f S_m^\theta(\text{CaCl}_2(\text{l})) + 2\Delta_f S_m^\theta(\text{NH}_3(\text{g})) + 2\Delta_f S_m^\theta(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta_f S_m^\theta(\text{Ca(OH)}_2(\text{s})) - \Delta_f S_m^\theta(\text{NH}_4\text{Cl}(\text{l})) = 364.32 \text{ kJ/mol}$ 。

恒温, 恒压条件下反应的吉布斯能:

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T\Delta_r S_m^\theta \quad (3)$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -2.303RT \lg K_p^\theta \quad (4)$$

计算 $K_p^\theta = 10^{46.30}$, 这说明该反应的平衡常数很大, 反应很容易进行, 浸渍反应速度快, 浸渍反应可以看成是不可逆的放热反应。

2.2 电石渣原料性能分析

图 2 为反应前电石渣原料的 SEM 图, 从图 2 中可以看出电石渣由许多分布零乱、大小不均的块状颗粒组成, 表面结构疏松, 颗粒间不规则分布着许多尺寸差别较大的孔隙。

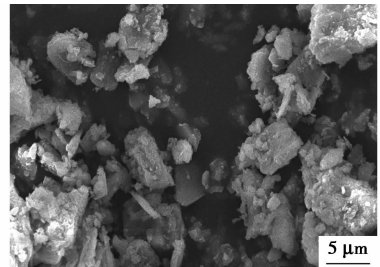


图 2 电石渣原料的 SEM 图

电石渣的浸渍属液-固相反应, 主要由渣粒内的化学反应和溶液在多孔残留层中的内扩散行为为混合控制。电石渣因颗粒细小、黏度较高, 通常呈膏状, 其在溶液中很难自然分散均匀, 因而需借助搅拌作用将电石渣打散, 使其均匀分散于反应体系中, 提高传质速度, 使反应能较快地进行。

2.3 浸渍除杂效果

电石渣与氯化铵反应属质子酸碱中和反应, 此反应与金属离子沉淀反应的反应速率都较快, 这对电石渣的浸渍非常有利。在搅拌转速为 300 r/min, 反应温度为 25℃, 水的用量为 250 mL, 钙离子浓度为 0.7 mol/L 条件下, 浸渍反应 pH 变化情况如图 3

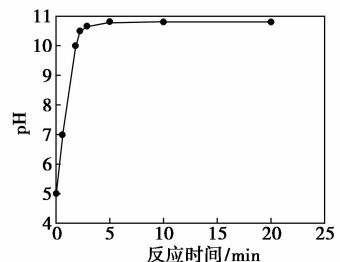


图 3 pH 变化情况

所示。从图3可见,加入电石渣后,反应体系 pH 由 5.0 瞬间上升至 10.0,5 min 后上升至 10.8,此后稳定在 10.8 左右。

影响轻质碳酸钙产品纯度和白度的主要化学因素是铁、锰及盐酸不溶物等杂质的含量。而电石渣中 Si、Fe、Al、Mg 等金属阳离子的氢氧化物在特定 pH 下都是难溶物,根据溶度积的差别,只要对浸出过程的 pH 进行控制,就能对体系中的杂质金属阳离子选择性地除去。表3为氯化钙澄清液中各金属杂质质量分数的杂质原子吸收光谱分析检测结果。检测结果表明,该工艺可以达到除渣的效果。

表3 氯化钙澄清液中各金属杂质质量分数 %

实验编号	Fe	Al	Mn	Mg
1#	0.0055	未检出	未检出	未检出
2#	0.0032	未检出	未检出	未检出
3#	0.0032	未检出	未检出	未检出
4#	0.0023	未检出	未检出	未检出

注:未检出即低于原子吸收光谱检测下限(<0.0005%)。

2.4 电石渣中钙的提取

2.4.1 反应时间对浸渍转化率的影响

在搅拌转速为 300 r/min,反应温度为 25℃,水的用量为 250 mL,钙离子浓度为 0.7 mol/L 条件下,搅拌速度对电石渣转化率的影响如图4所示。从图4可见,从反应开始到 5 min 时,浸渍转化率 >70%;随着时间的增加,反应趋向完全反应,在反应时间 >30 min 时,转化率保持在 75.8% 不变,这与热力学分析中浸渍反应迅速相吻合。在反应时间为 25~30 min 时,电石渣浸渍已经达到完全反应,增长时间对转化率影响不大,所以最佳反应时间为 30 min。

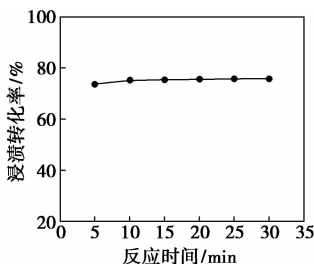


图4 反应时间对浸渍转化率的影响

2.4.2 搅拌速度对浸渍转化率的影响

在水的用量为 250 mL,反应温度为 25℃,反应时间为 30 min,钙离子浓度为 0.7 mol/L 条件下,搅拌速度对浸渍转化率的影响如图5所示。

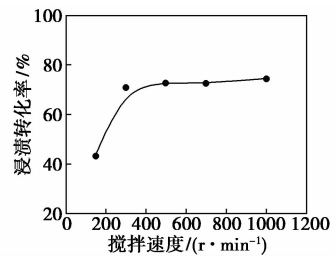


图5 搅拌速度对浸渍转化率的影响

由图5可见,反应过程中不加电动搅拌时,电石渣转化率只有 43%;反应过程中搅拌速度由 0 r/min 增加到 1 000 r/min,转化率从 43% 增加到 75.8%;当搅拌速率 > 300 r/min,转化率在 75.8% 保持不变,搅拌对转化率的影响不明显,且转速太大对设备体系的安全强度要求高、能耗大,所以最佳搅拌转速为 300 r/min。

2.4.3 氯化铵的过量程度对浸渍转化率的影响

在搅拌转速为 300 r/min,反应温度为 25℃,水的用量为 250 mL,钙离子浓度为 0.7 mol/L,反应时间 30 min 条件下,氯化铵量对电石渣转化率的影响如图6所示。

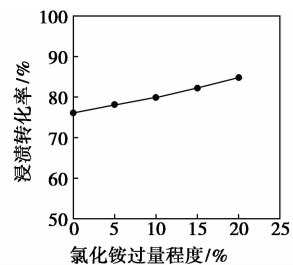


图6 NH₄Cl 过量程度对浸渍转化率的影响

从图6可以看出,当氯化铵的浓度为 0 mol/L 时,钙的浸渍率很低,因为此时溶液呈强碱性,pH 在 12 以上,能够进入溶液中的钙离子极少,故浸渍率较低,而随着氯化铵浓度的增大,对钙浸渍有促进的作用,因为有更多的 NH₄⁺ 与碱性物质作用,从而将钙及其杂质释放出来。虽然提高氯化铵的过量程度能增大电石渣的利用率,但这必然增大生产的成本,且不利于下一步的碳化反应,并且电石渣的转化率还可以通过滤渣的二次浸渍来提高,因此过多地增加氯化铵是弊大于利的。实际工业中可按过量 10% 来进行。

2.4.4 水的加入量对浸渍转化率的影响

在搅拌转速为 300 r/min,反应温度为 25℃,钙离子浓度为 0.7 mol/L 条件下,考察了水用量对电石渣转化率的影响,结果如图7所示。由图7可知,

水的加入量为 250 mL 时,电石渣转化率最高,水量不足时,电石渣利用率低,水过量太多时,将加大生产成本。

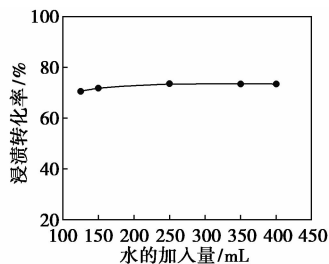


图 7 水的加入量对浸渍转化率的影响

2.5 浸渍残渣性能分析

在搅拌转速为 300 r/min,反应温度为 25℃,水的用量为 250 mL,钙离子浓度为 0.7 mol/L,反应时间 30 min 条件下,浸渍残渣主要成分见表 4。从表 4 可知,一次浸渍残渣中 CaO 的质量分数为 34.08%,一次浸渍转化率为 75.8%。可见浸渍残渣中有 20% 以上的钙未得到利用,即 1 t 电石渣将产生 0.242 t 残渣。将浸渍残渣二次浸渍,回收残渣中钙资源,能有效减少浸渍残渣量,通过实验确定二次浸渍残渣中有 4% 的钙未利用。

表 4 电石渣残渣干基的主要成分 %

组成	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Cl	SO ₃
质量分数	34.08	0.408	0.921	8.49	14.13	0.200	11.84	1.21

图 8 为浸渍反应后电石渣残渣的 SEM 照片,从图 8 中可以看出电石渣残渣由许多块状颗粒组成,表面结构致密。浸渍反应后的电石渣滤渣经水洗合格后,送水泥厂或制砖厂作为生产原料。

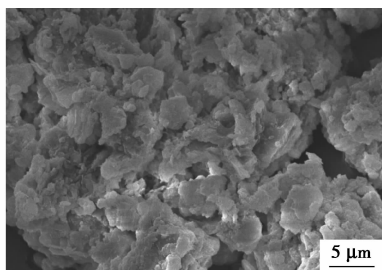


图 8 电石渣反应前 SEM 图

2.6 氯化铵的回收

浸渍残渣中的氯化铵可以用水洗回收,浸渍残渣与去离子水质量比为 1:3(湿基),经过 3 次充分搅拌洗涤后过滤,实验测定滤渣中氯化铵质量分数为 0.29%。水洗液中的氯化铵可以回收作为浸渍反应物相互循环使用。

碳化后的母液主要成分为氯化铵和碳酸钙,该母液过滤后补充氯化铵后返回溶解电石渣,母液循环利用,可将氯化铵的消耗量控制在最低范围。经测定,碳化后母液中氯化铵的质量分数为 93%,氯化铵的回收率为 80%。

当浸渍循环液由于生产系统水的累积致使其浸渍剂浓度低于设定值时,可以采用蒸发工序。在工艺生产过程中首先将稀浸渍剂溶液进行过滤澄清,除去不溶性杂质,然后用泵将溶液打入一效蒸发器,然后进入二效蒸发器,再进入三效蒸发器。增浓后溶液用泵打回浸渍工序,作为浸渍循环液。

2.7 氨的回收及补充

由于在浸渍及碳化工序中,不可避免地会发生 NH₃ 的逃逸,因此可以在工艺路线中设计氨的回收装置;实验测定碳化尾气中夹带的挥发组分(体积分数为 17% 的 NH₃) 采用吸收的方法净化回收,尾气和洗涤水经处理达标后排放,这既提高了原料的利用率,又减小了氨气对环境的污染。

氨的加入量不足,易造成碳化反应中氯化钙转化率过低;氨加入过多,会被碳化反应气流部分携带出反应体系,及氯化铵母液中氨含量过高,降低了氨的利用率,增加了成本。图 9 为氨水添加量对碳化反应的影响,补充分析纯的氨水,质量分数为 28%,由图 9 可知,不添加氨水时,碳化反应 5 min 时,转化率也能达到 80%,氨水添加量越多,在特定的时间内,反应转化率越高。在实际生产中需根据损失量进行补充,通过实验,确定氨质量分数为 3% 较为适宜。

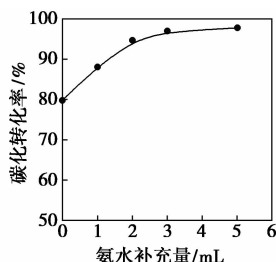


图 9 氨水补充量对碳化反应的影响

2.8 水洗处置

在利用电石渣生产轻质碳酸钙工艺中,需要通过水洗浸渍残渣回收氯化铵,以免对环境造成污染;室温下,浸渍残渣与去离子水质量比为 1:3(湿基),经过 3 次充分搅拌洗涤后过滤。浸渍残渣水洗液呈碱性,可以循环使用,即将二次水洗液及三次水洗液返回一次及二次水洗工序中作为洗涤用水,一次水洗液返回浸渍工序溶解电石渣用。

为了提高轻质碳酸钙的纯度,必须对滤饼中的 Cl^- 进行水洗。碳酸钙滤饼水洗条件:水温 90°C ,碳化滤饼(湿基)与去离子水质量比为1:4,经过3次充分搅拌洗涤后过滤,每次水洗时取近似相同的量。表5为滤饼碳酸钙中 Cl^- 含量。轻质碳酸钙的水洗液可以循环使用,即将二次水洗液及三次水洗液返回一次及二次水洗工序中作为洗涤用水,一次水洗液可以返回浸渍工序溶解电石渣用。

表5 滤饼碳酸钙中 Cl^- 质量分数

项目	洗水/mL	测样量/g	Cl^- 质量分数/%
未水洗	—	1.002	0.8330
一次水洗后	40	0.997	0.1456
二次水洗后	40	1.009	0.090
三次水洗后	40	1.006	0.072

2.9 产品质量

实验得到的轻质碳酸钙样品产品质量见表6。制备的轻质碳酸钙各项指标均达到HG/T 2226—2000《工业沉淀碳酸钙》标准的要求。

表6 碳酸钙样品的检验指标

项目	HG 2226—2000 行业标准 (优等品)	实验样品
CaCO_3 质量分数/%	≥ 98	99.1
pH(10% 悬浮液)	9.0 ~ 10.0	9.0
105°C 下挥发物质量分数/%	≤ 0.40	0.26
盐酸不溶物质量分数/%	≤ 0.10	0.029
沉降体积/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	≥ 2.8	2.9
Fe 质量分数/%	≤ 0.08	0.002
Mn 质量分数/%	≤ 0.006	≤ 0.001
$125\ \mu\text{m}$ 筛筛余物/%	≤ 0.005	0
白度/%	≥ 90	98
水溶物质量分数/%	≤ 0.20	0.1

3 结论

通过实验研究了以电石渣为原料制备轻质碳酸钙循环工艺的过程特性,探讨了浸渍反应热力学,反

应时间、搅拌速度、氯化铵的过量程度、水的加入量等工艺条件对浸渍转化率的影响,对浸渍残渣进行了性能分析,得到了制备轻质碳酸钙的适宜工艺条件。

该循环工艺条件优化过程如下:电石渣与氯化铵反应,除去杂质, CO_2 气体通入过滤后的滤液中,进行碳化反应;生成物过滤干燥后得到轻质碳酸钙;碳化后滤液循环使用。浸渍过程产生的挥发性氨及碳化尾气中的氨被水吸收后送入碳化工序,浸渍滤渣及碳酸钙产品洗水返回浸渍工序循环使用。

对最佳工艺条件下制备的碳酸钙进行检测的结果表明,制得的样品完全达到工业沉淀碳酸钙行业标准HG/T 2226—2000中一等品的要求,实验结果对产品生产工艺的设计与改进具有指导意义。本研究为电石渣的综合治理提供了有效的新方法和新技术,同时可得到附加值高、应用广泛的轻质碳酸钙产品,环保效益与经济效益显著。

参考文献

- [1] 牛云辉,封培然. 电石渣的应用现状[J]. 中国氯碱,2010,(11):35-38.
- [2] 李东霞,王会昌,武建国,等. 利用电石渣和模拟烟道气生产纳米碳酸钙的实验室研究[J]. 聚氯乙烯,2011,(7):44-45.
- [3] 江镇海. 电石渣的综合利用途径[J]. 中国资源综合利用,2010,28(10):35-36.
- [4] 左宜喜. PVC生产中电石渣利用探讨[J]. 盐业与化工,2012,41(3):26-28.
- [5] 颜鑫. 电石渣生产纳米碳酸钙的工艺研究[J]. 化工科技,2007,15(5):70-72.
- [6] 韩金荣. 轻质碳酸钙的应用及其发展前景[J]. 石油化工应用,2009,28(2):4-5,17.
- [7] 王昌建,吉捷,蒋惠亮,等. 纳米碳酸钙的防团聚研究[J]. 海湖盐与化工,2004,33(5):10-13.
- [8] 高新,韩伟,李稳宏,等. 循环法制备高纯碳酸钙工艺研究[J]. 西北大学学报:自然科学版,2007,37(1):63-66.
- [9] 陈吉明. 循环法制备高纯超细碳酸钙[J]. 矿产综合利用,2004,(2):15-17.
- [10] 叶大伦,胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2002:27-45. ■

印染废水处理药剂的制备方法(CN 103693696A)

本发明公开了一种印染废水处理药剂的制备方法,包括如下步骤:①取200~250质量份水,80~90质量份聚合氯化铝加入三口烧瓶中不断搅拌;②升温至 $55\sim 60^\circ\text{C}$,加入3~4质量份硬脂酸聚氧乙烯酯、7~9质量份十八烷基三甲基氯化铵、12~14质量份硫酸镁、8~10质量份尿素,

不断搅拌,并继续升温至 $90\sim 95^\circ\text{C}$;③充分反应2.5~3.5h后,加入2~3质量份焦磷酸钠、25~30质量份氯化铁,静置,熟化1~2h即可。本发明制备的印染废水处理药剂能够处理色度、浓度均较高的印染废水,使处理后的印染废水达到无色、无味、COD值降到最低。