

# 氯化铵焙烧生石灰提取可溶性钙

宁志强, 桑椿媛, 谢宏伟, 宋秋实

(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 为实现生石灰的高附加值利用, 采用水浸氯化铵与生石灰的焙烧熟料提取氧化钙, 考察了焙烧温度、焙烧时间及铵矿物质量的比对生石灰中氧化钙提取率的影响。通过正交试验, 确定了最佳提取氧化钙焙烧条件。研究表明: 最佳的焙烧工艺为焙烧温度 250 ℃, 焙烧时间 90 min, 铵矿物质的量比 2.2:1, 此时, 氧化钙的提取率可达 97.26%。利用差热法进行了机理分析, 结果表明氯化铵焙烧生石灰过程总体分三个化学反应步骤。

**关 键 词:** 氯化铵; 石灰石; 生石灰; 氧化钙; 氯化钙

中图分类号: TF 111

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)10-1419-05

## Extracting Soluble Calcium from Roasting Quicklime with Ammonium Chloride

NING Zhi-qiang, SANG Chun-yuan, XIE Hong-wei, SONG Qiu-shi

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: NING Zhi-qiang, E-mail: ningzq@smm.neu.edu.cn)

**Abstract:** The calcium oxide was extracted by aqueous leaching roasted clinker of ammonium chloride and quicklime, and the effects of the roasting temperature, roasting time and molar ratio of ammonium chloride to quicklime on the extraction ratio of calcium oxide were studied to achieve a high value-added utilization for quicklime. The optimum roasting condition for extracting calcium oxide was obtained through the orthogonal tests. The results indicate that when the roasting temperature is 250 ℃, the roasting time is 90 min, and the mole ratio of ammonium chloride to quicklime is 2.2:1, the optimum roasting process can be achieved and the extraction ratio of calcium oxide is up to 97.26%. After differential thermal analysis, the process of roasting quicklime with ammonium chloride can be generally divided into three steps.

**Key words:** ammonium chloride; limestone; quicklime; calcium oxide; calcium chloride

中国是世界上石灰石矿资源丰富的国家之一<sup>[1]</sup>。石灰石的主要成分为碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ ), 石灰石可直接烧制成主要成分为氧化钙( $\text{CaO}$ )的生石灰, 其一般呈块状, 纯的为白色, 含有杂质时为淡灰色或淡黄色<sup>[2-3]</sup>。石灰石及生石灰传统上主要用作填料、生产水泥的原料及高炉炼铁中的烧结添加剂等<sup>[4-5]</sup>。近年来随着精细化工的发展, 特别是纳米碳酸钙广泛应用于橡胶、塑料、造纸、油墨、涂料等行业<sup>[6-8]</sup>, 对于高附加值的精制钙盐如氯化钙的需求逐步增加。目前, 制备氯化钙的生产

方法主要为以盐酸和石灰石粉为原料的盐酸石粉法<sup>[9]</sup>。以石灰石煅烧后得到的生石灰为原料, 用氯化铵作为氯化剂与其混合后焙烧, 水浸溶出焙烧熟料提取可溶性钙元素, 浸出液为氯化钙水溶液。浸出液可在进行除杂、精制等处理后进行蒸发结晶制备氯化钙<sup>[9]</sup>, 结晶余液可重复进行水浸溶出, 或用碳酸铵作为沉淀剂制备纳米碳酸钙<sup>[10]</sup>, 所得氯化铵可循环使用。本文所用工艺与传统制备氯化钙的工艺相比可避免大量使用挥发性盐酸且物料可循环使用。

# 1 实 验

## 1.1 实验原料

原料:本实验所用的石灰石为辽宁省某地所产,磨样机磨细后经马弗炉 1 050 ℃煅烧 2 h 后随炉冷却,石灰石成分及煅烧后的生石灰的成分见表 1,XRD 图谱见图 1,生石灰的粒度分布如图 2 所示.

表 1 石灰石及生石灰化学组成(质量分数)					
原料	CaO	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	其他
石灰石	55.44	42.66	0.98	0.53	0.39
生石灰	95.58	1.12	1.71	0.92	0.67

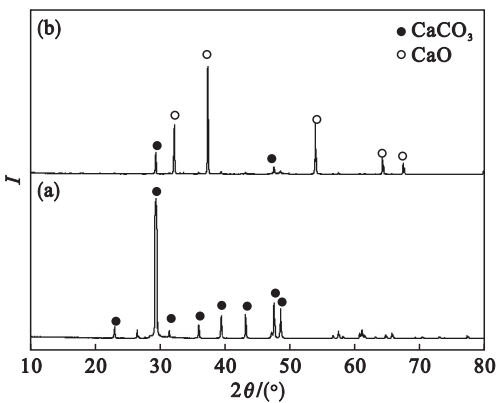


图 1 石灰石和生石灰 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of limestone and quicklime  
(a)—石灰石;(b)—生石灰.

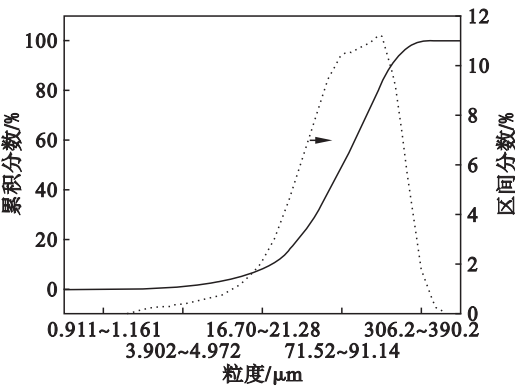


图 2 生石灰粒度分布

Fig. 2 Size distribution of the quicklime

由表 1 可知:石灰石的主要成分是氧化钙和二氧化碳,石灰石经高温煅烧后制得的生石灰的主要成分为氧化钙.由图 1 可知:石灰石中的主要物相为碳酸钙,生石灰的主要物相为氧化钙.由图 2 可知:经激光粒度分布仪测试,其  $d_{50}$  为 90.65  $\mu\text{m}$ .

实验所用氯化铵为工业级优等品 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $w\geq 99.5\%$ ),所用水均为二次蒸馏水,分析用品均为分析纯.

## 1.2 实验过程及相关反应

称取 100 g 的生石灰与氯化铵按一定的铵矿物质量的比置于陶瓷坩埚中,然后将坩埚放入电阻炉中,设定升温温度、升温速率及保温时间,反应生成尾气先通入稀盐酸,再通入稀碱液进行回收.待焙烧时间结束,试样随炉冷却,将取出的焙烧样溶解后过滤.

所得浸出液按文献[11]采用 EDTA 滴定法测定溶液中钙离子的含量,按式(1)计算钙元素的提取率:

$$\alpha_{\text{Ca}} = \frac{m_{\text{Ca}}(\text{液})}{m_{\text{Ca}}(\text{矿})} \times 100\% . \tag{1}$$

式中: $\alpha_{\text{Ca}}$ 为生石灰中钙的提取率; $m_{\text{Ca}}(\text{液})$ 为浸出液中钙离子的质量; $m_{\text{Ca}}(\text{矿})$ 为 100 g 生石灰中所含钙元素的质量.由表 1 可知:100 克生石灰中含氧化钙 95.58 g,含钙元素的质量为 68.27 g,因此  $m_{\text{Ca}} = 68.27 \text{ g}$ .

## 1.3 分析测试

采用 D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪分析产品物相结构,测试条件:辐射源  $\text{Cu}-\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15405 \text{ nm}$ ),工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,采用连续扫描,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$ ,步长  $0.02^\circ$ ,扫描速度  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ .样品粒度采用 Bettersize 2000 激光粒度分布仪测试.采用 SDT Q600 热分析仪进行热分析测试,测试温度范围为室温至 5 00  $^\circ\text{C}$ ,空气气氛,升温速率为  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

# 2 结果与讨论

## 2.1 焙烧温度和时间对钙提取率的影响

溶出温度为 80  $^\circ\text{C}$ ,溶出时间为 60 min,液固质量比为 4.0:1,搅拌速度为 400  $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,铵矿物质量的比为 2.1:1,焙烧时间为 60 min 的条件下考察不同焙烧温度对生石灰中氧化钙提取率的影响,如图 3 所示.由图 3a 可知:当焙烧温度低于 250  $^\circ\text{C}$ 时,氧化钙提取率随着焙烧温度的升高而增加;当焙烧温度高于 250  $^\circ\text{C}$ 时,氧化钙提取率随着焙烧温度的升高而减少.这是因为升高焙烧温度会加快反应速率,促进氯化铵与氧化钙反应的进行,但当焙烧温度过高时,会加快氯化铵的分解速率,不利于钙的提取.实验结果表明当焙烧温度为 250  $^\circ\text{C}$ 时,氧化钙提取率最大.由图 3b 可知:在

90 min 之前随着焙烧时间的增加氧化钙提取率逐渐增加,在 90 min 之后随着焙烧时间的增加氧化钙提取率趋于稳定,这是由于随着焙烧时间的延长,氯化铵逐渐与氧化钙进行反应生成氯化钙,当

焙烧时间达到 90 min 时,氯化铵与氧化钙已基本反应完全,剩余的少量氯化铵也已分解完全,此时,氧化钙提取率趋于稳定.

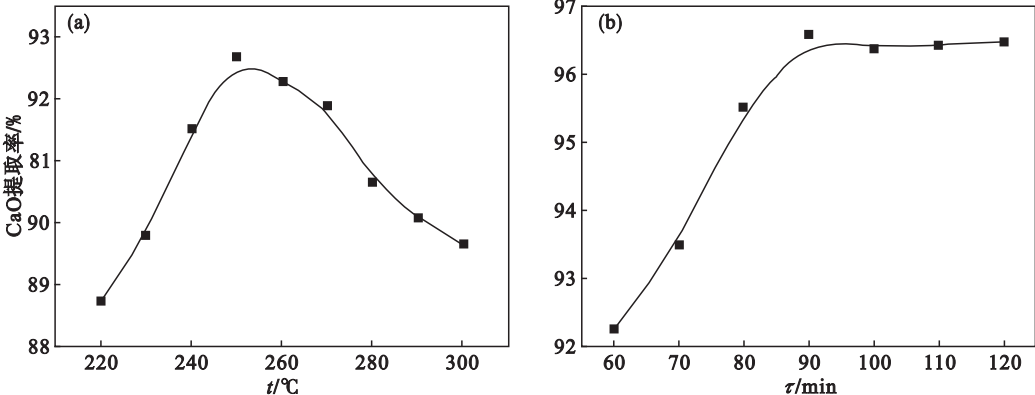


图 3 焙烧温度和时间对氧化钙提取率的影响  
Fig. 3 Effects of roasting temperature and roasting time on extraction ratio of calcium oxide

2.2 铵矿物质量的比对钙提取率的影响

溶出温度为 80  $^{\circ}\text{C}$ ,溶出时间为 60 min,液固质量比为 4.0:1,搅拌速度为 400  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,焙烧温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ,焙烧时间为 60 min 的条件下考察铵矿物质量的比对氧化钙提取率的影响,如图 4 所示.由图 4 可知:铵矿物质量的量比过低时,钙的提取率较低,随着铵矿物质量的量比的增加,氧化钙提取率会随之逐渐增加,当铵矿物质量的量比大于 2.2:1 时,氧化钙提取率随铵矿物质量的量比的增加而增加较小.这是由于,铵矿物质量的量比较低时,氯化铵欠量,生石灰与氯化铵的接触不充分、生石灰中的氧化钙与氯化铵反应不完全,因此,氧化钙的提取率较小;随着铵矿物质量的量比的增加,生石灰中的氧化钙与氯化铵接触充分,促进反应进行,因此,氧化钙提取率会随配比的增加而增加.当配比过高,反应基本达到平衡时过量的氯

化铵不能明显提高氧化钙的提取率.实验结果表明当铵矿物质量的量比为 2.2:1 时,反应基本达到平衡.

2.3 正交实验结果与分析

在上述单因素实验的基础上,采用  $L_9(3^4)$  设计实验,各因素与各水平见表 2.

表 2 正交实验因素水平表			
Table 2 Factors and levels in orthogonal tests			
水平	因素		
	A:温度/ $^{\circ}\text{C}$	B:时间/ $\text{min}$	C:铵矿物质量的比
1	240	70	2.1:1
2	250	80	2.2:1
3	260	90	2.3:1

以氧化钙的提取率为考察指标,实验结果如表 3 所示.对正交试验结果采用极差法分析.由极差  $R$  可知,在各因素选定的范围内,影响生石灰中氧化钙的提取率各因素之间的主次关系为:焙烧温度 > 铵矿物质量的比 > 焙烧时间,即焙烧温度的影响最为显著,其次是铵矿物质量的量比,焙烧时间影响最小.由表 3 可以得出提取钙的最优组合为  $A_2B_3C_2$ ,即焙烧温度为 250  $^{\circ}\text{C}$ ,焙烧时间为 90 min,铵矿物质量的量比 2.2:1.按此方案进行验证实验所得氧化钙的提取率可达到 97.26%.

2.4 焙烧过程物相转变分析

为探究氯化铵焙烧生石灰过程的反应机理,对氯化铵和生石灰的混合粉末进行了 TG-DTA 分析.铵矿物质量的量比为 2.2:1,空气气氛,升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  时所测得的 TG-DTA 曲线

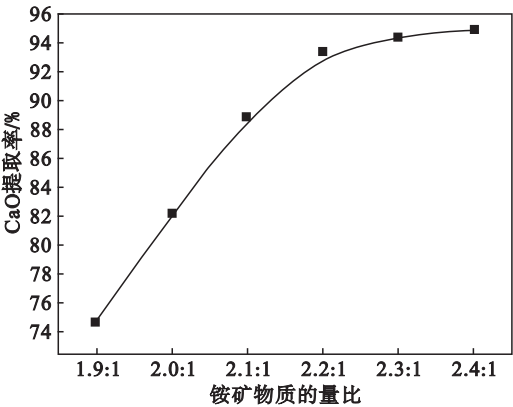
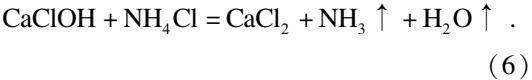
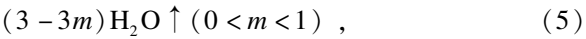
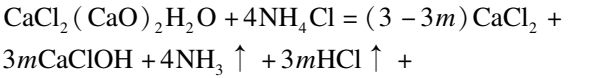
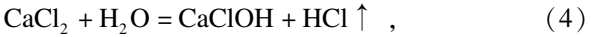
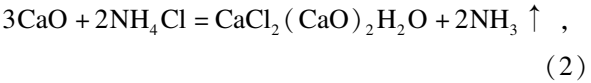


图 4 铵矿物质量的量比对氧化钙提取率的影响  
Fig. 4 Effect of molar ratio of ammonium chloride to quicklime on extraction ratio of calcium oxide

表 3 正交实验结果  
Table 3 Results of the orthogonal tests

序号	因素			氧化钙提取率/%
	温度/℃	时间/min	铵矿物质的量比	
1	240	70	2. 1:1	94. 16
2	240	80	2. 2:1	94. 34
3	240	90	2. 3:1	94. 42
4	250	70	2. 2:1	95. 59
5	250	80	2. 3:1	96. 40
6	250	90	2. 1:1	96. 57
7	260	70	2. 3:1	95. 56
8	260	80	2. 1:1	95. 95
9	260	90	2. 2:1	96. 96
平均 1	94. 307%	95. 103%	95. 560%	
平均 2	96. 187%	95. 563%	95. 630%	
平均 3	96. 157%	95. 983%	95. 460%	
R	1. 88	0. 88	0. 17	

如图 5 所示. 由图 5 可知整个焙烧过程 TG 曲线主要存在两个质量损失阶段: 第一阶段为 180 ~ 280 ℃, 质量损失约为 29%, 为主要质量损失阶段; 第二阶段为 280 ~ 305 ℃, 质量损失约为 5%. DTA 曲线存在三个吸热峰: 在第一阶段的 190 ℃ 出现了一个小吸热峰, 在 270 ℃ 出现了较大的吸热峰, 在第二阶段的 290 ℃ 出现了一个较小的吸热峰. TG 曲线在 305 ℃ 以后较为平坦, 并无明显的质量损失, DTA 曲线也没有明显的吸热峰, 这表明 305 ℃ 后焙烧过程中没有反应发生. 为确定 DTA 曲线上吸热峰所发生的化学反应, 将铵矿物质的量比为 2. 2:1 的混合粉末分别在 190, 270 和 290 ℃ 下焙烧 1. 5 h 进行物相检测, 其 XRD 如图 6 所示. 由图 6 可知: 在 190 ℃ 原料中的 CaO 物相已经消失, NH<sub>4</sub>Cl 仍有大量存在, 同时有 CaCl<sub>2</sub>(CaO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 物相生成; 在 270 ℃ 时, CaCl<sub>2</sub>(CaO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O 物相已经消失, CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 为主要物相, 同时, 含有少量 CaClOH 和 NH<sub>4</sub>Cl; 在 290 ℃ 时, NH<sub>4</sub>Cl 已经完全消失, CaCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 为主要物相, 同时含少量的 CaClOH. 由此确定混合粉末在煅烧过程的主要反应分别为



结合 TG - DTA 和物相分析可以确定: 反应 (2) 为 190 ℃ 下发生的反应, 此时氧化钙消耗完, 生成 CaCl<sub>2</sub>(CaO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, 氯化铵仍有大量剩余; 反应 (5) 为 270 ℃ 下发生的反应, 事实上反应 (5) 是反应 (3) 和 (4) 的总反应, 反应 (4) 是反应 (3) 中生成的氯化钙少部分发生了水解反应, 反应 (3) 和 (4) 是一个连续过程且存在平衡, 因此, 反应 (3) 和 (4) 以总反应 (5) 的形式对应于 270 ℃ 下较大的吸热峰; 反应 (6) 是 290 ℃ 下 CaClOH 消耗剩余 NH<sub>4</sub>Cl 的反应, 氯化铵消耗完后, 仍有少量 CaClOH 剩余.

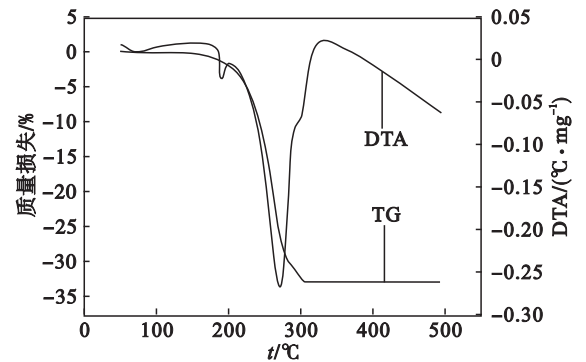


图 5 氯化铵与生石灰的热重 - 差热分析曲线  
Fig. 5 TG-DTA analysis curves of ammonium chloride and quicklime

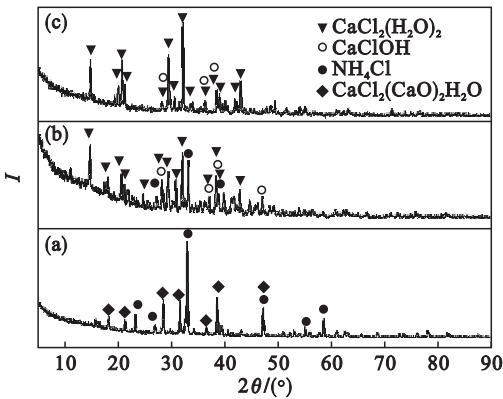


图 6 氯化铵与生石灰焙烧熟料的 XRD 图:  
Fig. 6 XRD patterns of roasting clinker of ammonium chloride and quicklime

(a) — 190 ℃; (b) — 270 ℃; (c) — 290 ℃.

### 3 结 论

1) 在单因素的基础上进行了正交试验, 确定了氯化铵焙烧生石灰提取氧化钙的最佳工艺条件为: 焙烧温度 250 ℃, 焙烧时间 90 min, 铵矿物质

的量比 2. 2: 1; 影响生石灰中氧化钙提取率的各因素之间的主次关系依次为焙烧温度、铵矿物质的量比、焙烧时间.

2) 在最佳氯化铵焙烧生石灰提取氧化钙的条件下, 生石灰中氧化钙的提取率为 97. 26% .

3) 氯化铵焙烧生石灰过程总体分三个化学反应步骤: 在 190 ℃ 时有  $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{CaO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  物相生成; 在 270 ℃ 时  $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{CaO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  物相消失,  $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  为主要物相, 同时含有少量  $\text{CaClOH}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 在 290 ℃ 时,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  已经完全消失,  $\text{CaCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$  为主要物相, 同时含少量的  $\text{CaClOH}$ .

参考文献:

[ 1 ] Hou B, Zhang R X, Chen M, et al. Investigation on acid fracturing treatment in limestone formation based on true tri-axial experiment [ J ]. *Fuel*, 2019, 235 ( 1 ) : 473 – 484.

[ 2 ] Mordhorst A, Zimmermann I, Fleige H, et al. Improvement of oxygen transport functions in grave soils due to quicklime application depending on soil texture [ J ]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2018, 311 ( 1 ) : 18 – 28.

[ 3 ] Brouwers H J H, Augustijn D C M, Krikke B, et al. Use of cement and quicklime to accelerate ripening and immobilize contaminated dredging sludge [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 145 ( 1/2 ) : 8 – 16.

[ 4 ] Rezvani M, Proske T, Graubner C A. A modeling the drying shrinkage of concrete made with limestone-rich cements [ J ]. *Cement and Concrete Research*, 2019, 115 ( 1 ) : 160 – 175.

[ 5 ] Iljana M, Kemppainen A, Paananen T, et al. Effect of adding limestone on the metallurgical properties of iron ore pellets [ J ]. *International Journal of Mineral Processing*, 2015, 141 ( 10 ) : 34 – 43.

[ 6 ] Xi Z H, Chen J, Liu T, et al. Experiment and simulation of foaming injection molding of polypropylene/nano-calcium carbonate composites by supercritical carbon dioxide [ J ]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24 ( 1 ) : 180 – 189.

[ 7 ] He H W, Zhang Z, Wang J L, et al. Compressive properties of nano-calcium carbonate/epoxy and its fibre composites [ J ]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 45 ( 1 ) : 919 – 924.

[ 8 ] Sahebian S, Zebarjad S M, Khaki J V, et al. The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE [ J ]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209 ( 3 ) : 1310 – 1317.

[ 9 ] 乐志强, 薄盛民, 王光建. 无机精细化学品手册[ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2001 : 173 – 174.

( Yue Zhi-qiang, Bao Sheng-min, Wang Guang-jian. Inorganic fine chemicals handbook [ M ]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001 : 173 – 174. )

[ 10 ] 张斌, 徐超, 张兴法. 由氯化钙制备纳米碳酸钙[ J ]. 化工矿物与加工, 2007 ( 2 ) : 26 – 28.

( Zhang Bin, Xu Chao, Zhang Xing-fa. Synthesis of nanometer calcium carbonate by using calcium chloride [ J ]. *Industrial Minerals & Processing*, 2007 ( 2 ) : 26 – 28. )

[ 11 ] 王莹, 牟国宪, 王淑莉. GB/T 26520—2011 工业氯化钙[ S ]. 北京: 中国标准出版社, 2011 : 2 – 3.

( Wang ying, Mu Guo-xian, Wang Shu-li. GB/T 26520—2011 calcium chloride for industrial use [ S ]. Beijing: Standards Press of China, 2011. )