

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.04.016

## 新型相转移剂的筛选及工艺条件研究

陈小龙<sup>1</sup>, 朱维菊<sup>1</sup>, 杨保俊<sup>2</sup>, 王百年<sup>2</sup>, 童佳佳<sup>2</sup>

(1. 安徽大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230601; 2. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009)

**摘要:**文章针对一步相转移-沉淀法制备  $\text{CaCO}_3$  工艺中以 D-葡萄糖酸钠为相转移剂所存在的体系黏度较大、碳化后所生成的  $\text{CaCO}_3$  沉淀与母液之间分离困难等主要问题,对新型相转移剂的筛选及工艺条件优化进行研究。以预处理后磷石膏为原料,相转移反应  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率为主要考察指标,筛选并确定较适宜的新型相转移剂为柠檬酸铵(ammonium citrate, AC)。考察并确定较适宜的相转移反应工艺条件如下: $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 为4:3,反应温度为5℃,反应时间为10 min,搅拌速率为200 r/min;此条件下平均  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率为95.08%。相转移液经碳化后,所制备的  $\text{CaCO}_3$  样品为纯相方解石型  $\text{CaCO}_3$ ;碳化母液中  $\text{Ca}^{2+}$  质量分数为0.17%,适于返回相转移反应工序循环使用。

**关键词:**磷石膏;碳酸钙;相转移;柠檬酸铵(AC)

**中图分类号:**TQ132.32 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)04-0531-06

## Screening of novel phase transfer agents and study of process conditions

CHEN Xiaolong<sup>1</sup>, ZHU Weiju<sup>1</sup>, YANG Baojun<sup>2</sup>, WANG Bainian<sup>2</sup>, TONG Jijia<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:**In this paper, aiming at the main deficiencies in the preparation of  $\text{CaCO}_3$  by one-step phase transfer-precipitation method using sodium D-gluconate as the phase transfer agent, such as the high viscosity of the system and the difficulty in separating the precipitated  $\text{CaCO}_3$  after carbonization from the mother liquor, the phase transfer agents are screened and the process conditions are optimized. Taking the phase transfer rate of  $\text{Ca}^{2+}$  in phase transfer reaction as the main index, ammonium citrate (AC) is determined as the more suitable phase transfer agent for the phase transfer reaction from pre-treated phosphogypsum and the more suitable process conditions are determined as follows:  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  is 4 : 3, the reaction temperature is 5 °C, the reaction time is 10 min, and the stirring rate is 200 r/min, under which the average phase transfer rate of  $\text{Ca}^{2+}$  reaches 95.08%. The as-prepared  $\text{CaCO}_3$  sample is pure calcite  $\text{CaCO}_3$ . The mother liquor after carbonization is suited to reuse in the phase transfer reaction with a  $\text{Ca}^{2+}$  mass fraction of 0.17%.

**Key words:**phosphogypsum; calcium carbonate; phase transfer; ammonium citrate(AC)

## 0 引言

国家自然资源部编制的《中国矿产资源报告(2021)》显示,2020年我国已探明的天然石膏矿

石储量为  $15.48 \times 10^8$  t,开采量为  $1.6 \times 10^7$  t<sup>[1]</sup>。2020年我国磷石膏累积堆存量约为  $6 \times 10^8$  t,产量约  $7.4 \times 10^7$  t,综合利用率仅44%<sup>[2]</sup>。目前,全国各地远在深山老林的一座座天然石膏矿山正在

收稿日期:2022-03-31;修回日期:2022-05-07

基金项目:安徽省科技重大专项资助项目(18030901100);安徽省自然科学基金资助项目(1808085ME155)

作者简介:陈小龙(1994—),男,安徽六安人,安徽大学硕士生;

朱维菊(1970—),女,安徽合肥人,博士,安徽大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:zwjahu@163.com;

杨保俊(1970—),男,安徽合肥人,博士,合肥工业大学教授,硕士生导师。

逐渐消失,而近在城市周边的一座座“磷石膏山”却悄悄拔地而起。因此,提升磷石膏综合利用率迫在眉睫。

目前,磷石膏的综合应用主要集中于建材行业,如制作水泥、石膏板、石膏砌块和建筑腻子等<sup>[3-5]</sup>。但由于工业副产石膏品质较差,含有重金属、有机类和无机类等众多杂质,所制备的产品附加值不高,利润空间低,使得其综合利用严重受限<sup>[6-7]</sup>。因此,磷石膏的高附加值资源化利用已成为国内外研究的热点。

为提升磷石膏综合利用率及其所制备产品的附加值,本课题组提出一步相转移-沉淀法,以磷石膏为原料,D-葡萄糖酸钠为相转移剂,开展纳米 CaCO<sub>3</sub> 制备的相关研究<sup>[8-10]</sup>。但该方法中所选用的相转移剂 D-葡萄糖酸钠用量较大,溶液体系黏度较大,致使易形成胶状物,碳化后所生成的 CaCO<sub>3</sub> 沉淀与母液之间分离困难,不利于其进一步工业化应用。

因此,本文针对一步相转移-沉淀法工艺中 D-葡萄糖酸钠作为相转移剂所带来的问题,以磷石膏中 Ca<sup>2+</sup> 相转移率为主要考察指标,开展相转移反应工序新型相转移剂的筛选、工艺条件的优化研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料和试剂

焦磷酸钠、六偏磷酸钠、磷酸二氢钠、柠檬酸、L(+)-酒石酸、琥珀酸、草酸、丙二酸、水杨酸、乳酸、DL-苹果酸、三乙醇胺、蔗糖、L(+)-酒石酸钠、乙二胺四乙酸二钠、甲酸钠、乙酸钠、丙酸钠、丁二酸钠、水杨酸铵、柠檬酸铵、乳酸铵、氨水等均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司;原料磷石膏为某公司提供,仅进行水洗和烘干预处理,预处理后磷石膏中 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 质量分数为 95%;CO<sub>2</sub> 纯度为 99.9%,购于合肥众益化工产品有限公司。

### 1.2 主要仪器设备

本实验所用仪器设备有:Agilent 7500 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱(laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)(美国安捷伦公司);D/MAX2500V 型 X-射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)(日本理学);Nicolet 67 型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)(美国 Thermo Nicolet 公司);STA449F3 型

同步热分析仪(thermo gravimetric analyzer, TG)(德国耐驰公司)。

### 1.3 实验步骤

1) 新型相转移剂筛选及工艺条件的优化。称取计量相转移剂溶解于确定体积的去离子水中,再加入一定质量的预处理后磷石膏,恒温水浴搅拌反应一定时间后,过滤,所得滤液即为 Ca<sup>2+</sup> 相转移液。

2) CaCO<sub>3</sub> 制备及相转移剂回收。取计量 Ca<sup>2+</sup> 相转移液,加入一定量氨水后通入 CO<sub>2</sub>,搅拌反应至溶液 pH 值为 7.5,保温陈化 2 h 后过滤,所得母液(主要为相转移剂与副产物硫酸铵的水溶液)返回相转移反应工序循环使用,所得滤饼即为 CaCO<sub>3</sub> 样品。

### 1.4 分析与表征

Ca<sup>2+</sup> 相转移率的测定。设相转移反应初始加入的预处理后磷石膏中 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的物质的量为 n<sub>1</sub>,相转移反应后所得相转移液中 Ca<sup>2+</sup> 的物质的量为 n<sub>2</sub>,则可得相转移反应的 Ca<sup>2+</sup> 相转移率 α 为:

$$\alpha = \frac{n_1}{n_2} \times 100\% \quad (1)$$

用 LA-ICP-MS 测定碳化母液中的 Ca<sup>2+</sup> 质量分数;用 XRD、FTIR、TG 对所制备 CaCO<sub>3</sub> 样品的性能进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相转移剂的筛选

从具有较高的 Ca<sup>2+</sup> 相转移率、相转移液经碳化后可以制备 CaCO<sub>3</sub> 样品以及碳化后母液可以循环使用等角度综合考虑,本实验所选相转移剂应满足如下条件:

1) 相转移剂能够有效络合 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 中的 Ca<sup>2+</sup>,且该 Ca<sup>2+</sup> 络合物不易形成沉淀,以便实现磷石膏中不溶性杂质的去除,即 Ca<sup>2+</sup> 络合物解离常数 K<sub>不稳</sub> 小于 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 的溶度积 K<sub>sp</sub> (9.1 × 10<sup>-6</sup>)。

2) 相转移后形成的 Ca<sup>2+</sup> 络合物溶液能够通过碳化反应得到 CaCO<sub>3</sub> 样品,即 Ca<sup>2+</sup> 络合物解离常数 K<sub>不稳</sub> 大于 CaCO<sub>3</sub> 的溶度积 K<sub>sp</sub> (2.8 × 10<sup>-9</sup>),从而实现 CaCO<sub>3</sub> 样品的制备、碳化母液的循环使用。

#### 2.1.1 初步筛选

在相转移剂与 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 摩尔比为反应计量比的 1.5 倍(即相转移剂过量 50%)、反应温

度 15 °C、反应时间 30 min、搅拌速率 300 r/min 的实验条件下,以  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率为主要考察指标,考察 22 种常见相转移剂( $\text{Ca}^{2+}$  的络合剂)对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率的影响,并进行相转移剂的初步筛选,所得实验结果见表 1 所列。

表 1 添加不同相转移剂的  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率 %

相转移剂	$\text{Ca}^{2+}$ 相转移率	相转移剂	$\text{Ca}^{2+}$ 相转移率
焦磷酸钠	0.98	三乙醇胺	12.21
六偏磷酸钠	93.47	蔗糖	9.28
磷酸二氢钠	13.26	L(+)-酒石酸钠	1.58
柠檬酸	11.36	乙二胺四乙酸二钠	97.53
L(+)-酒石酸	13.71	甲酸钠	29.13
琥珀酸	7.81	乙酸钠	26.43
草酸	0.58	丙酸钠	21.48
丙二酸	12.76	丁二酸钠	31.33
水杨酸	10.18	乳酸铵	33.59
乳酸	10.50	水杨酸铵	27.24
DL-苹果酸	10.99	柠檬酸铵	86.40

从表 1 可以看出,与未添加任何相转移剂的空白实验( $\text{Ca}^{2+}$  相转移率为 8.79%)相比,六偏磷酸钠、乙二胺四乙酸二钠、甲酸钠、乙酸钠、丙酸钠、丁二酸钠、乳酸铵、水杨酸铵以及柠檬酸铵等 9 种相转移剂的加入显著提高了  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率。

### 2.1.2 二次筛选

在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与相转移液中  $\text{Ca}^{2+}$  摩尔比为 2:1、碳化温度 25 °C、搅拌速率 300 r/min、通入  $\text{CO}_2$  至体系 pH 值为 7.5 的实验条件下,以相转移液能否与  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CaCO}_3$  样品为指标,对上述 9 种相转移剂进行二次筛选,考察并确定较适宜的新型相转移剂。

因为添加六偏磷酸钠、乙二胺四乙酸二钠所得的相转移液经碳化后未生成沉淀,所以被排除;添加甲酸钠、乙酸钠、丙酸钠、丁二酸钠、乳酸铵、水杨酸铵、柠檬酸铵所得相转移液经碳化后均产生了沉淀,所得沉淀经 XRD 分析均为  $\text{CaCO}_3$ ,如图 1 所示。

由图 1 可知,添加水杨酸铵的相转移液经碳化后所得的  $\text{CaCO}_3$  样品为纯相方解石晶型(JCP-DS:05-0586),其余  $\text{CaCO}_3$  样品均为球霏石(JCP-DS:33-0268)和方解石的混合晶型。

综合表 1 和图 1 的实验结果,最终选取柠檬酸铵(ammonium citrate, AC)为较适宜的  $\text{Ca}^{2+}$  新

型相转移剂。

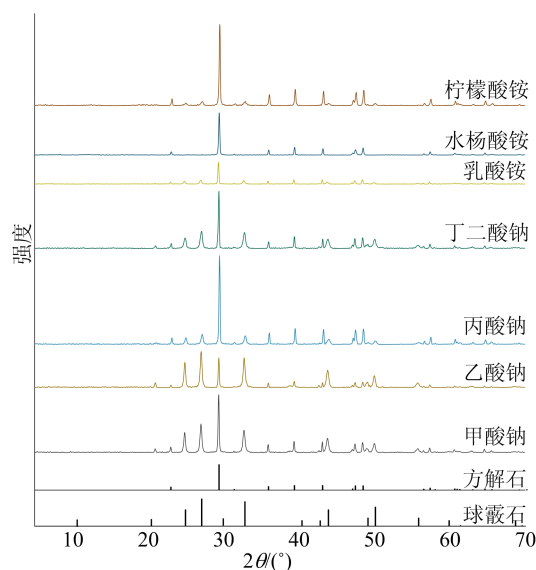


图 1 不同  $\text{Ca}^{2+}$  相转移液制备所得  $\text{CaCO}_3$  的 XRD 图谱

## 2.2 相转移反应工艺条件的确定

本文以 AC 为相转移剂,  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率为主要指标,通过考察  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 、反应温度、反应时间、搅拌速率等因素对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率的影响来确定较适宜的相转移反应工艺条件。

### 2.2.1 单因素条件分析

在反应温度 5 °C、反应时间 30 min、搅拌速率 300 r/min 的实验条件下,本文分别考察  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  为 2:3、3:3、4:3、5:3、6:3 时的  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率,所得实验结果如图 2 所示。

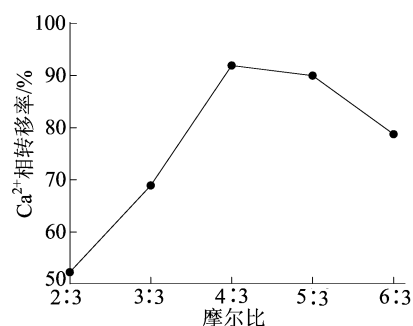


图 2  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率的影响

由图 2 可知:随着  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  的增大,  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率总体呈现先快速上升后缓慢下降的趋势;当两者摩尔比小于 4:3 时,随着摩尔比的增大,  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率快速上升;当摩尔比为 4:3 时,  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率达到最大(91.91%);

当  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  大于 4 : 3 时,随两者摩尔比的增大  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率反而缓慢下降。分析其原因为:随着  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  的增大,反应体系内柠檬酸根浓度升高,柠檬酸根更易与  $\text{Ca}^{2+}$  结合形成可溶性柠檬酸钙络合物,从而导致  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率上升;随着  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  进一步的增大,柠檬酸钙络合物浓度达到饱和,部分可溶性柠檬酸钙向柠檬酸钙水合物沉淀转变<sup>[11]</sup>,导致过滤所得的相转移液中可溶性柠檬酸钙减少, $\text{Ca}^{2+}$  相转移率降低。综上,实验选择较适宜的  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  为 4 : 3。

本文在  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  为 4 : 3、反应时间为 30 min、搅拌速率 300 r/min 的实验条件下,分别考察反应温度为 5、10、15、20、25 °C 时的  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率,所得实验结果如图 3 所示。

由图 3 可知:当反应温度小于 10 °C 时,随反应温度的升高, $\text{Ca}^{2+}$  相转移率基本保持不变;当反应温度大于 10 °C 时, $\text{Ca}^{2+}$  相转移率随反应温度的升高急剧下降。分析其原因可能是柠檬酸钙水合物在水溶液中的溶解度随着反应温度的升高而降低<sup>[12]</sup>。因此,随着反应温度的升高,柠檬酸钙易与溶液中的自由水结合,生成四水柠檬酸钙沉淀,导致相转移液中柠檬酸钙络合物减少,表现为检测到的  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率随反应温度的升高而下降。综合考虑,实验中选择较适宜的反应温度为 10 °C。

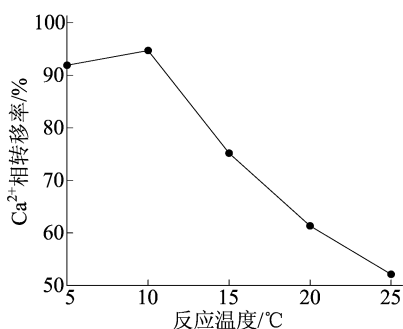


图 3 反应温度对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率的影响

本文在  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  为 4 : 3、反应温度为 10 °C、搅拌速率为 300 r/min 的实验条件下,分别考察反应时间为 10、20、30、40、50 min 时的  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率,所得实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知:当反应时间小于 30 min 时,随着时间的延长, $\text{Ca}^{2+}$  相转移率基本保持不变;当

反应时间大于 30 min 时, $\text{Ca}^{2+}$  相转移率急剧下降。分析其原因可能为:随着反应时间的延长,反应初期柠檬酸根与  $\text{Ca}^{2+}$  络合形成可溶的柠檬酸钙络合物;当该络合物浓度达到饱和后,先缓慢形成少量柠檬酸钙水合物晶核,待晶核达到一定数量后,晶核颗粒迅速长大,形成柠檬酸钙水合物沉淀<sup>[13]</sup>,导致相转移液中柠檬酸钙浓度的急剧减少,表现为检测得到的  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率随反应时间的延长而急剧下降。因此,实验中选择较适宜的反应时间为 10 min。

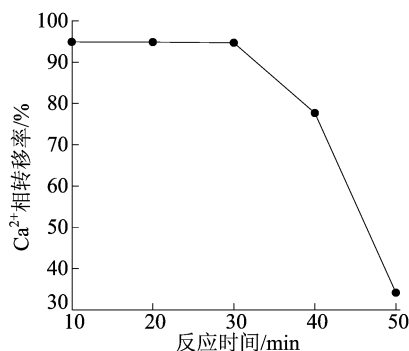


图 4 反应时间对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率的影响

本文在  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  为 4 : 3、温度为 5 °C、反应时间为 10 min 的实验条件下,分别考察搅拌速率为 100、200、300、400、500 r/min 时对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率的影响,所得实验结果如图 5 所示。

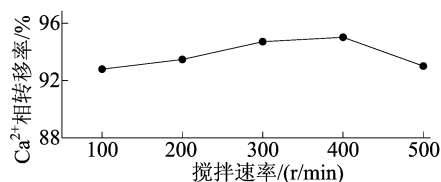


图 5 搅拌速率对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率的影响

从图 5 可以看出,搅拌速率对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率影响并不显著,随着搅拌速率的增大, $\text{Ca}^{2+}$  相转移率呈先缓慢上升后缓慢下降的趋势。当搅拌速率小于 400 r/min 时,随着搅拌速率的增大  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率缓慢上升;当搅拌速率为 400 r/min 时, $\text{Ca}^{2+}$  相转移率达到最大(95.02%);当搅拌速率大于 400 r/min 时,随着搅拌速率的增大, $\text{Ca}^{2+}$  相转移率缓慢下降。因此,实验中选择较适宜的搅拌速率为 400 r/min。

## 2.2.2 正交试验

在单因素条件的基础上,进行四因素四水平的  $L_{16}(4^4)$  正交试验,正交试验因素水平见表 2

所列,正交实验结果见表 3 所列。表 3 中: $k_1$ 、 $k_2$ 、 $k_3$ 、 $k_4$  分别为水平 1、水平 2、水平 3、水平 4 的 4 次  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率之和; $K_1 = k_1/4$ , $K_2 = k_2/4$ , $K_3 = k_3/4$ , $K_4 = k_4/4$ ;R 为某因素 4 个水平中  $K_{\max} - K_{\min}$ 。

表 2 正交试验因素水平

水平编号	A 摩尔比	B 反应温度 /°C	C 反应时间 /min	D 搅拌速率 /(r/min)
1	2:3	5	10	100
2	3:3	10	20	200
3	4:3	15	30	300
4	5:3	20	40	400

表 3 正交试验结果

实验编号	A	B	C	D	$\text{Ca}^{2+}$ 相转移率/%
1	1	1	1	1	47.62
2	1	2	2	2	48.76
3	1	3	3	3	49.77
4	1	4	4	4	5.04
5	2	1	2	3	70.25
6	2	2	1	4	94.02
7	2	3	4	1	44.72
8	2	4	3	2	67.75
9	3	1	3	4	94.76
10	3	2	4	3	54.96
11	3	3	1	2	86.76
12	3	4	2	1	92.78
13	4	1	4	2	91.24
14	4	2	3	1	33.97
15	4	3	2	4	22.16
16	4	4	1	3	92.78
$k_1$	151.19	303.87	321.18	219.09	
$k_2$	276.74	231.71	233.95	294.51	
$k_3$	329.26	203.41	246.25	267.76	
$k_4$	240.15	258.35	195.96	215.98	
$K_1$	37.80	73.97	80.30	54.77	
$K_2$	69.19	57.93	58.49	73.63	
$K_3$	82.32	50.85	61.56	66.94	
$K_4$	80.05	64.59	49.99	54.00	
方差 R	44.52	16.04	30.31	19.63	

由表 3 可知,各因素对  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率影响的显著性从大到小依次为  $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 、反应时间、搅拌速率、反应温度。所确定优化水平组合为  $\text{A}_3\text{B}_1\text{C}_1\text{D}_2$ ,即相转移反应工序的优化工艺条件如下: $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  为 4:3、反应温度为 5 °C,反应时间为 10 min,搅拌速率

为 200 r/min。

优化条件下的 3 组重复实验结果见表 4 所列。由表 4 可知,平均  $\text{Ca}^{2+}$  相转移率为 95.08%。

表 4 重复实验结果

实验编号	1	2	3
$\text{Ca}^{2+}$ 相转移率/%	95.21	94.98	95.05

### 2.3 样品分析与表征

按 1.3 所述实验步骤 2)对优化条件下所得相转移液进行碳化处理,碳化后过滤所得滤饼为  $\text{CaCO}_3$  样品,所得滤液为碳化母液。 $\text{CaCO}_3$  样品的 XRD 图谱如图 6 所示,图 6 中所有的衍射峰均可指标化为方解石型  $\text{CaCO}_3$  (JPCDS: No. 05-0586),未见明显杂质峰。

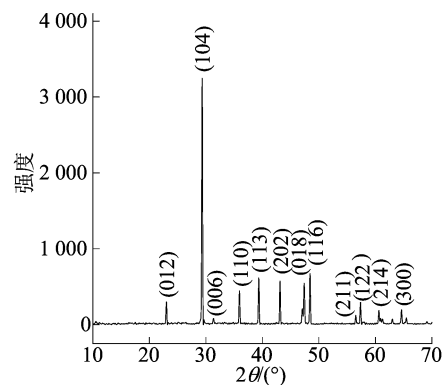


图 6 所制备  $\text{CaCO}_3$  样品的 XRD 图谱

$\text{CaCO}_3$  样品的 FTIR 谱图如图 7 所示。从图 7 可以看出:712、875、 $1450\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为方解石型  $\text{CaCO}_3$  的特征峰;3340  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰是 H—O 键的伸缩振动峰,这是由样品表面存在的一OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  所致;2510、1800、 $1620\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰可能由  $\text{CaCO}_3$  表面吸附少量柠檬酸根所致<sup>[14-15]</sup>。

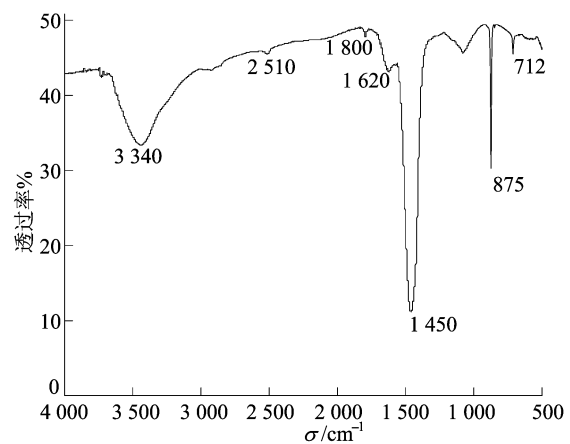


图 7 所制备  $\text{CaCO}_3$  样品的 FTIR 谱图

CaCO<sub>3</sub> 样品的 TG 曲线如图 8 所示。由图 8 可知:650~850 °C 区域样品有明显失重,该失重是由 CaCO<sub>3</sub> 分解为 CO<sub>2</sub> 和 CaO 导致;200~600 °C 阶段样品质量未见明显下降,说明 CaCO<sub>3</sub> 表面柠檬酸根的附着量较小。综上所述,所制备的 CaCO<sub>3</sub> 样品为纯相方解石晶型 CaCO<sub>3</sub>,其表面仅附着极少量的柠檬酸根。

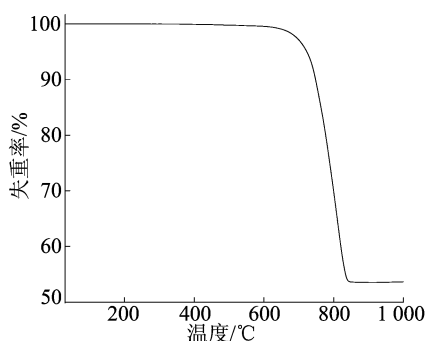


图 8 所制备 CaCO<sub>3</sub> 样品的 TG 曲线

碳化母液的 LA-ICP-MS 检测结果显示:母液中 Ca<sup>2+</sup> 质量分数仅为 0.17%。这一方面说明相转移液中 Ca<sup>2+</sup> 的碳化沉淀率较高;另一方面说明碳化母液返回相转移反应工序循环使用时,对 Ca<sup>2+</sup> 相转移率的影响也较小。

### 3 结 论

本文以相转移反应 Ca<sup>2+</sup> 相转移率为主要考察指标,筛选并确定较适宜的新型相转移剂为柠檬酸铵。通过单因素条件分析和正交试验,考察并确定较适宜的相转移反应工艺条件如下: $n(\text{AC}) : n(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  为 4 : 3,反应温度为 5 °C,反应时间为 10 min,搅拌速率 200 r/min。此条件下平均 Ca<sup>2+</sup> 相转移率为 95.08%。

XRD、FTIR 和 TG 分析结果表明,所制备的 CaCO<sub>3</sub> 样品为纯相方解石型 CaCO<sub>3</sub>,表面仅少量柠檬酸根附着。碳化母液的 LA-ICP-MS 检测结果显示,返回相转移反应工序循环使用时,对 Ca<sup>2+</sup> 相转移率的影响较小。

### [参 考 文 献]

[1] 丁全利,胡容波.《中国矿产资源报告(2021)》发布[N].中

国自然资源报,2021-10-22(001).

- [2] 杨再银.碳达峰碳中和形势下石膏建材的发展趋势[J].硫酸工业,2021(8):1-4.
- [3] 孙天琦 秦绪江,闵惜茗,等.磷石膏在建材行业的应用研究进展[J].广州化工,2021,49(10):20-22,66.
- [4] CAMPOS M P, COSTA L J P, NISTI M B, et al. Phosphogypsum recycling in the building materials industry: assessment of the radon exhalation rate[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2017, 172: 232-236.
- [5] MA B, LU W, SU Y, et al. Synthesis of alpha-hemihydrate gypsum from cleaner phosphogypsum[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 195: 396-405.
- [6] REN K, CUI N, ZHAO S, et al. Low-carbon sustainable composites from waste phosphogypsum and their environmental impacts[J]. Crystals, 2021, 11(7): 719.
- [7] ATTALLAH M F, METWALLY S S, MOUSSA S I, et al. Environmental impact assessment of phosphate fertilizers and phosphogypsum waste: elemental and radiological effects[J]. Microchemical Journal, 2019, 146: 789-797.
- [8] 杨保俊,陈曦,王百年,等.一步相转移-沉淀法制备轻质碳酸钙的沉淀工艺条件研究[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2011,34(10):1551-1554.
- [9] 杨保俊,刘磊,何晓婷,等.相转移-碳化法合成纳米轻质碳酸钙的工艺条件[J].合肥工业大学学报(自然科学版),2014,37(3):338-342.
- [10] 陈洋.由磷石膏制备纳米碳酸钙的工艺条件研究[D].合肥:合肥工业大学,2017.
- [11] TANGUY G, TULER-PERRONE I, DOLIVET A, et al. Calcium citrate in solubilization drives the fouling of falling film evaporators during the concentration of hydrochloric acid whey[J]. Food Research International, 2019, 116: 175-183.
- [12] 秦亚楠.柠檬酸及其钙盐结晶过程研究[D].天津:天津大学,2014.
- [13] 钟良兆.生物医用形貌可控柠檬酸钙的制备及表征[D].成都:成都理工大学,2015.
- [14] CHU D H, VINOBA M, BHAGIYALAKSHMI M, et al. CO<sub>2</sub> mineralization into different polymorphs of CaCO<sub>3</sub> using an aqueous-CO<sub>2</sub> system[J]. RSC Advances, 2013, 3(44): 21722-21729.
- [15] 林宏毅.表面调控纳米碳酸钙晶型构建机制及其在电石渣回收过程中的应用[D].福州:福州大学,2016.

(责任编辑 闫杏丽)