

◆ 研究开发与生态设计 ◆

湿法磷酸副产氟硅酸钙制备纳米硫酸钙实验研究

隋岩峰^{1,2}, 石劲鹏^{1,2}, 杨帆^{1,2}, 李会勇^{1,2}(1. 中低品位磷矿及其共生资源高效利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;
2. 瓮福技术研究院, 贵州 贵阳 550014)

[摘要] 以湿法磷酸副产氟硅酸钙和硫酸为原料, 以十二烷基苯磺酸钠和乙二醇为表面活性剂制备纳米硫酸钙, 反应生成的气体去生产无水氟化氢和四氯化硅产品。考察反应温度、反应时间、硫酸用量、乙二醇用量以及煅烧温度对纳米硫酸钙收率的影响。实验结果表明, 制备纳米硫酸钙最佳工艺条件如下: 反应温度为90℃, 反应时间为90 min, 硫酸与氟硅酸钙摩尔比为1.03, 十二烷基苯磺酸钠、乙二醇与氟硅酸钙的质量比分别为0.01、0.02, 煅烧温度为600℃。最佳工艺条件下可制得粒径90 nm、纯度99.0%~99.5%的纳米硫酸钙产品, 回收氟资源的同时, 有效解决了硫酸钙污染、堆放问题。

[关键词] 湿法磷酸; 氟硅酸钙; 纳米硫酸钙; 制备

[中图分类号] TQ132.3²; TB383 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 01-0014-05

Preparation of nano calcium sulfate from by-product calcium fluorosilicate in wet-process phosphoric acid production

SUI Yanfeng^{1,2}, SHI Jinpeng^{1,2}, YANG Fan^{1,2}, LI Huiyong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Efficient Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang 550002, China; 2. Wengfu Institute of Technology, Guiyang 550014, China)

Abstract: Nano calcium sulfate is prepared using by-product calcium fluorosilicate in wet-process phosphoric acid production and sulfuric acid as raw materials, sodium dodecyl benzenesulfonate and glycol as surfactants. The gas produced by the reaction is used to produce anhydrous hydrogen fluoride and silicon tetrafluoride products. The effects of reaction temperature, reaction time, amount of sulfuric acid, amount of glycol and calcining temperature on yield of nano calcium sulfate products are investigated. The results show that the optimal reaction conditions are as follows: Reaction temperature is 90 °C, reaction time is 90 min, the mole ratio of sulfuric acid and calcium fluorosilicate is 1.03, the mass ratio of sodium dodecyl benzenesulfonate and glycol to calcium fluorosilicate are 0.01 and 0.02 respectively, and the calcination temperature is 600 °C. Under the optimal process conditions, nano calcium sulfate products with particle size of 90 nm and purity of 99.0% to 99.5% can be produced, effectively solving the problems of calcium sulfate pollution and stacking while recovering fluorine resources.

Key words: wet-process phosphoric acid; calcium fluorosilicate; nano calcium sulfate; preparation

0 引言

硫酸钙是一种重要的化工原料, 广泛应用于建筑材料、肥料、农药、纺织、日用化工等领域。在建筑领域, 硫酸钙二水合物(石膏)主要用于生产石膏板、石膏粉和石膏模具。在医药领域, 硫酸钙因为具有良好的生物相容性和可塑性, 可用于制作骨科手术中的骨填充材料和牙科模具。在农业方面, 硫酸钙用作土壤改良剂, 能够改善土壤结构, 增加土壤的钙含量, 并帮助调节土壤的酸碱度。当硫酸钙晶粒尺寸减小后, 能够得到纳米硫酸钙。常见的纳米硫酸钙材料包括纳米晶须、纳米线、纳米

棒、纳米管、纳米束等。纳米硫酸钙是橡胶、造纸、涂料、油漆等工业中不可或缺的原料^[1-5]。作为增强材料, 纳米硫酸钙可以应用于塑料、橡

[收稿日期] 2024-08-20

[作者简介] 隋岩峰(1981-), 男, 吉林梅河口人, 高级工程师, 主要从事氟、硅化工方面研究。

[通信作者] 石劲鹏(1997-), 男, 重庆人, 助理工程师, 主要从事氟化工方面研究。

[基金项目] 中低品位磷矿及其共生资源高效利用国家重点实验室开放课题“磷矿伴生资源氟、镁、钙多元素协同回收关键技术研究”(WFKF(2023)003); 贵州省科技计划项目(黔科合中引地[2023]004)

胶和复合材料中，以提高材料的机械强度和耐热性^[6-7]。在生物医学领域，由于其良好的生物相容性，纳米硫酸钙被用于骨组织工程和药物递送系统中，帮助促进骨再生和提高药物的稳定性^[8]。此外，纳米硫酸钙可用作涂料和油漆的填料，改善其流变性能和耐磨性，同时降低生产成本^[9]。在化学工业中，纳米硫酸钙还可以作为催化剂的载体，提供更大的比表面积和更好的催化性能^[10]。纳米硫酸钙被研究用于水处理和空气净化，能够有效去除污染物和重金属离子^[11]。以上行业对硫酸钙的纯度和粒度要求很高，纳米硫酸钙的制备主要有常压酸化法、微乳法、水热法、微波加热法、离子交换法、液相催化法等^[12-16]。现阶段纳米硫酸钙的制备普遍在液相醇水体系中完成，醇的作用是调控纳米硫酸钙的晶粒大小。王仲汉等^[17]使用二水氯化钙和浓硫酸 ($w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 98%) 作为反应原料，在无水乙醇-去离子水体系中，使用十六烷基三甲基溴化铵作为晶型控制剂，在 25 °C、 CaCl_2 初始浓度为 0.045 mol/L、乙醇与水体积比为 2:1 的条件下，反应 30 min，得到直径约为 200 nm、长径比约为 30 的硫酸钙晶须，不同的探索条件下可制得不同形貌的硫酸钙晶须。GONG 等^[18]使用硝酸和硫酸的混合溶液预处理磷石膏，将预处理后的磷石膏与甘油和乙醇的混合溶液混合，再加入十六烷基三甲基溴化铵，生成无水 CaSO_4 晶须。MASLYK 等^[19]在甲醇中完成对石膏的球磨，将二水硫酸钙转化为纳米半水硫酸钙晶体。CHEN 等^[20]使用微米级碳酸钙，在乙酸、硫酸的混合酸溶液中室温下制备得到纳米无水硫酸钙晶须。随着对环境友好型材料的需求增加，开发绿色合成方法以降低纳米硫酸钙的生产成本和环境影响将成为一个重要的研究方向。

磷矿石较为常见的氟磷灰石中氟的质量分数约为 3%，即磷矿中会伴生 3% 的氟资源。在生产磷酸的过程中，磷矿中的氟会形成各种化合物。部分湿法磷酸企业在生产过程中利用石灰水来吸收含氟尾气，会产生大量的氟硅酸钙。利用浓硫酸从氟硅酸钙中提取氟资源的过程中会副产大量硫酸钙，因无法有效利用，只得堆弃存放，造成环境污染。笔者利用湿法磷酸副产氟硅酸钙为原料制备纳米硫酸钙，在回收氟资源的同时，有效解决了硫酸钙堆放、污染问题。

1 实验部分

1.1 主要实验原料

湿法磷酸副产氟硅酸钙；十二烷基苯磺酸钠

(SDBS)，化学纯；乙二醇，分析纯；浓硫酸，质量分数 98%。

1.2 实验仪器

实验所用仪器见表 1。

表 1 硫酸酸化制取纳米硫酸钙实验所用仪器

Table 1 Apparatus used in the experiment of producing nano calcium sulphate with sulfuric acid

名称	生产厂家	型号
电子天平 (精度 0.000 1 g)	上海精密仪器仪表有限公司	UW4200S
加热套	天津泰斯特仪器有限公司	98-1-C
磁力搅拌器	上海雷磁新泾仪器有限公司	JB-2
循环水式真空泵	郑州长城科工贸有限公司	SHB-III
酸度计	上海仪电科学仪器股份有限公司	PH-3c
电动搅拌器	上海司乐仪器有限公司	2004W
马弗炉	天津泰斯特仪器有限公司	SX-10-12

1.3 实验原理

采用硫酸酸化的方式，从氟硅酸钙中提取氟资源，反应方程式如下：



1.4 工艺流程

湿法磷酸副产氟硅酸钙制备纳米硫酸钙工艺流程如图 1 所示。将氟硅酸钙加入内衬聚四氟乙烯的反应器中，预热至反应温度 80~110 °C，开启负压系统，使系统形成表面压强为 -0.01 MPa 的微负压。加入十二烷基苯磺酸钠和乙二醇作为表面活性剂，加入质量分数为 98% 的浓硫酸，控制硫酸和氟硅酸钙的摩尔比为 1.0~1.1，反应 60~120 min。反

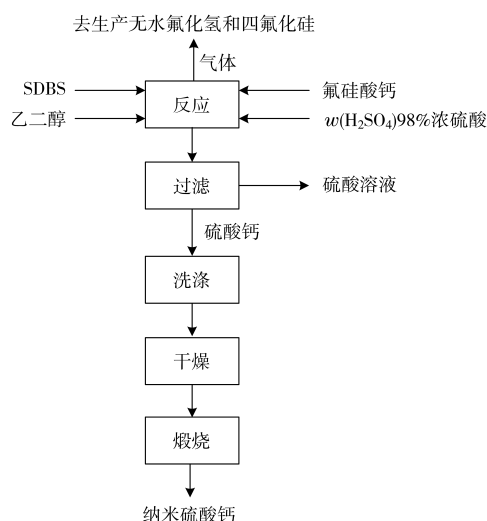


图 1 氟硅酸钙制备纳米硫酸钙工艺流程

Fig. 1 Preparing process of nano calcium sulphate with calcium fluorosilicate

应生成的气体经分离、干燥、精馏和压缩处理可得到无水氟化氢和四氟化硅产品，反应后固液混合物经过滤除去硫酸溶液，滤饼经洗涤、干燥、煅烧得到粒径为90 nm左右的高纯硫酸钙产品。

1.5 分解效率的计算方法

硫酸酸化氟硅酸钙生成的硫酸钙中含有少量未分解的氟硅酸钙，这部分氟硅酸钙不溶于水，不能准确测定硫酸钙中氟的含量，因此氟硅酸钙的分解率不能准确反映出反应的完成程度，故以反应的氟收率来衡量反应的完成程度。

氟收率以气体吸收液中氟的总质量（高温条件下，在硫酸过量的情况下氟几乎全部逸出进入气体）除以反应原料氟硅酸钙中氟的总质量来计算：

$$\text{氟收率} = \frac{\text{吸收液中氟质量分数} \times \text{吸收液质量}}{\text{氟硅酸钙中氟质量}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果讨论与分析

2.1 不同反应温度对氟收率的影响

固定十二烷基苯磺酸钠和乙二醇与氟硅酸钙的质量比分别为0.01和0.02、硫酸与氟硅酸钙摩尔比为1.05、反应时间为90 min，分别控制反应温度为70、80、90、100、110 °C的条件下进行酸化反应。将反应所得硫酸钙经洗涤、在120 °C下干燥后于600 °C煅烧处理20 min。考察反应温度对硫酸酸化氟硅酸钙实验过程中氟收率的影响，结果如图2所示。

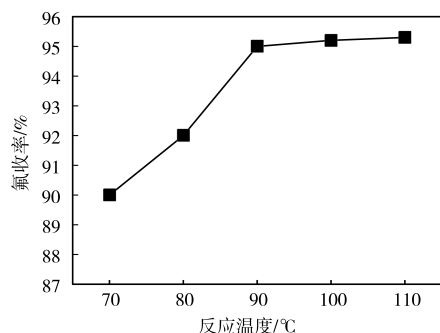


图2 反应温度对氟收率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the yield of fluorine

由图2可以看出，随着反应温度由70 °C升高至90 °C，氟收率有明显提升；反应温度进一步提高，氟收率变化不大。究其原因：随着反应温度提高，反应活化分子数量增加，可以有效提高氟收率；当反应温度达到90 °C以上时，生成的硫酸钙不能有效突破体系的饱和状态，氟收率提升不明显。综合考量氟收率及反应能耗，确定硫酸酸化氟硅酸钙的反应温度为90 °C。

2.2 不同硫酸用量对氟收率的影响

硫酸酸化氟硅酸钙实验过程中反应物的固液比很高，如果硫酸不过量，很难做到硫酸和氟硅酸钙有效混合，不利于反应的充分进行。合理的硫酸和氟硅酸钙的物料配比，对整个反应有效进行和氟资源的高效回收具有关键作用。

固定十二烷基苯磺酸钠和乙二醇与氟硅酸钙的质量比分别为0.01和0.02，反应温度为90 °C，控制反应时间为90 min，分别控制硫酸与氟硅酸钙摩尔比为0.90、1.00、1.03、1.05、1.10的条件下进行酸化反应。将反应所得硫酸钙经洗涤、在120 °C下干燥后于600 °C煅烧处理20 min。考察不同硫酸用量对硫酸酸化氟硅酸钙实验过程中氟收率的影响，实验结果如图3所示。

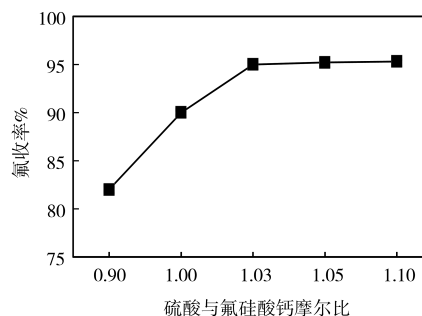


图3 硫酸钙用量对氟收率的影响

Fig. 3 Effect of calcium sulfate dosage on the yield of fluorine

由图3可以看出，当硫酸用量过低时，氟硅酸钙反应不完全，致使氟收率不高；随着硫酸用量增加，氟收率有了明显提高，但当硫酸和氟硅酸钙摩尔比增大到1.03以上时，氟收率增加不明显。为了有效回收氟硅酸钙中的氟资源，同时节省反应原料硫酸的用量，选定最佳硫酸与氟硅酸钙摩尔比为1.03。

2.3 不同反应时间对氟收率的影响

固定十二烷基苯磺酸钠和乙二醇与氟硅酸钙的质量比分别为0.01和0.02，硫酸与氟硅酸钙摩尔比为1.03，反应温度为90 °C，分别控制反应时间为60、70、80、90、100、110 min的条件下进行酸化反应。将反应所得硫酸钙经洗涤、在120 °C下干燥后于600 °C煅烧处理20 min。考察不同反应时间对硫酸酸化氟硅酸钙实验过程中氟收率的影响，实验结果如图4所示。

由图4可以看出，随着反应时间由60 min延长到90 min，氟收率有了明显提高；当反应时间大于90 min时，氟收率升高不明显。综合考虑反应能耗和氟收率，

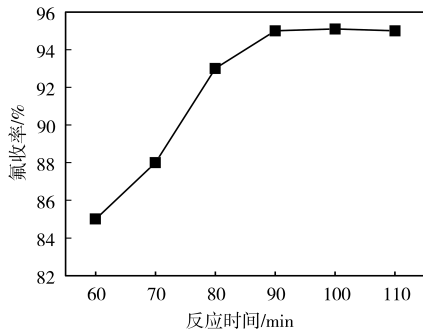


图4 反应时间对氟收率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the yield of fluorine

确定硫酸化氟硅酸钙的反应时间为90 min。

2.4 不同煅烧温度对纳米硫酸钙晶格结构的影响

固定十二烷基苯磺酸钠和乙二醇与氟硅酸钙的质量比分别为0.01和0.02，硫酸与氟硅酸钙摩尔比为1.03，控制反应时间为90 min，反应温度为90 °C，将反应所得硫酸钙经洗涤、在120 °C下干燥后分别在400、450、500、550、600 °C煅烧处理20 min，考察不同煅烧温度对硫酸钙平均粒径的影响情况，实验结果如图5所示。

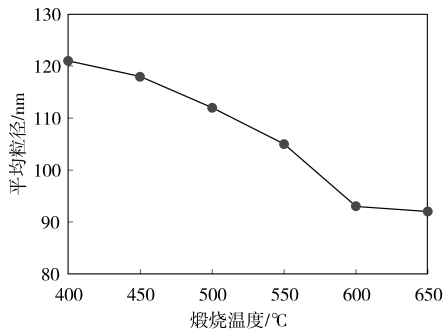


图5 煅烧温度对硫酸钙平均粒径的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on the average particle size of calcium sulfate

由图5可以看出，煅烧硫酸钙可改变其晶格结构从而影响硫酸钙的粒度分布，随着煅烧温度从400 °C升高至600 °C，硫酸钙的平均粒径由120 nm降低到90 nm；继续升高煅烧温度，硫酸钙的平均粒径变化不大。综合考量硫酸钙产品的粒度及煅烧能耗，确定硫酸钙的最佳煅烧温度为600 °C。

2.5 乙二醇用量对纳米硫酸钙的影响

固定十二烷基苯磺酸钠与氟硅酸钙的质量比为0.01，控制乙二醇与氟硅酸钙质量比为0.005、0.010、0.015、0.020、0.025，硫酸与氟硅酸钙摩尔比为1.03，反应时间为90 min，反应温度为90 °C，将反应所得硫酸钙经洗涤、在120 °C下干燥后于600 °C煅烧处理20 min。考察不同乙二醇用量对硫

酸化氟硅酸钙实验过程中氟收率的影响，实验结果如图6所示。

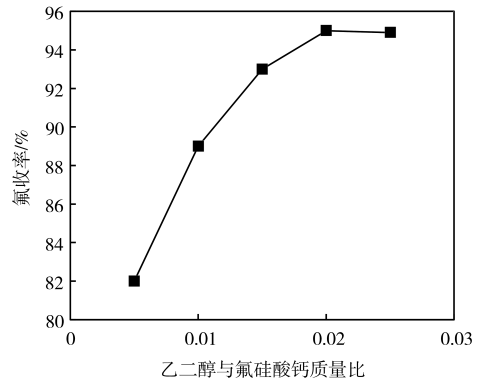


图6 乙二醇用量对氟收率的影响

Fig. 6 Effect of ethylene glycol dosage on the yield of fluorine

由图6结果表明，适当的乙二醇用量可以提升硫酸化氟硅酸钙过程中的氟收率。当乙二醇用量较低时，有利于氟硅酸钙的分散，隔绝了硫酸钙晶体之间的黏连，提升氟的收率；当醇用量较高时，产品黏结在一起，对晶体包覆紧密，加上乙二醇与水互溶使体系内物质间连接紧密，产物难以分散，从而降低了氟收率。实验结果表明：乙二醇与氟硅酸钙最佳质量比为0.02。

2.6 硫酸钙产品的粒度分析

以氟硅酸钙和硫酸为原料（硫酸与氟硅酸钙摩尔比为1.03），以十二烷基苯磺酸钠、乙二醇为表面活性剂（十二烷基苯磺酸钠与氟硅酸钙质量比为0.01，乙二醇与氟硅酸钙质量比为0.02），在90 °C下反应90 min，所得硫酸钙经洗涤、在120 °C下干燥后于600 °C煅烧20 min，对制备的产品进行粒度分析，结果如图7所示。

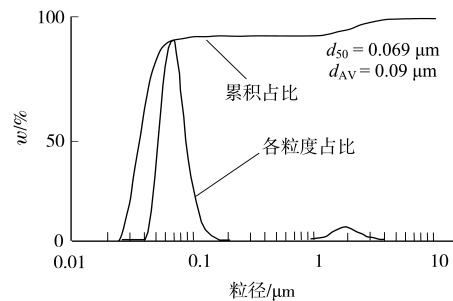


图7 硫酸钙的粒度分布

Fig. 7 Particle size distribution of calcium sulphate

如图7所示，在最佳条件下制备的硫酸钙中粒径为69 nm，平均粒径为90 nm。

3 结论

以湿法磷酸副产氟硅酸钙和硫酸为原料制备纳

米硫酸钙的最佳工艺条件：反应温度 90 °C、反应时间 90 min、硫酸与氟硅酸钙摩尔比 1.03、乙二醇与氟硅酸钙的质量比 0.02、十二烷基苯磺酸钠与氟硅酸钙质量比 0.01、煅烧温度 600 °C，在此条件下，可以有效回收氟硅酸钙中的氟资源，所制备的纳米硫酸钙粒度分布在 90 nm 左右。利用本工艺生产纳米硫酸钙可有效解决湿法磷酸副产氟硅酸钙综合利用问题，并对磷矿资源中氟资源进一步回收利用，有良好的应用前景。

[参考文献]

- [1] YAN C L, ZOU L J, XU J S, et al. Chemical strategy for tuning the surface microstructures of particles[J]. Powder Technology, 2008, 183(1): 2-9.
- [2] 王晓丽, 韩跃新, 王泽红, 等. 硫酸钙晶须的研究进展[J]. 有色矿冶, 2005, 21(S1): 77-80.
WANG X L, HAN Y X, WANG Z H, et al. Research progress of calcium sulfate whiskers [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2005, 21(S1): 77-80.
- [3] 李春梅, 罗康碧, 李沪萍, 等. 硫酸钙微米/纳米材料的研究进展[J]. 化工科技, 2009, 17(4): 57-60.
LI C M, LUO K B, LI H P, et al. Research progress in the preparation of calcium sulfate micron/nano-structure materials [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2009, 17(4): 57-60.
- [4] 李燕燕. 纳米硫酸钙制备及应用研究进展[J]. 广州化工, 2013, 41(20): 20-21.
LI Y Y. Research progress on the preparation and application of nano-calcium sulfate [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(20): 20-21.
- [5] 杨玉芬, 陈清如. 纳米材料的基本特征与纳米科技的发展[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(3): 22-27.
YANG Y F, CHEN Q R. Basic characteristics of nanometere materials and development of nanometere science and technology [J]. China Powder Science and Technology, 2002, 8(3): 22-27.
- [6] NAKAGAWA T, HINZE W L, TAKAGAI Y. Rapid Micelle-mediated Size-controlled Fabrication of Calciumsulfate Nanorods Using Silver Nanoparticles [J]. Langmuir, 2020, 36(26): 7456-7462.
- [7] 陈庆华. 无机粉体改性塑料环境友好材料的环境协调性研究[J]. 塑料, 2004, 33(6): 41-46.
CHEN Q H. Environment-conscious behaviors of environmentally-friendly plastics materials modified by inorganic powder [J]. Plastics, 2004, 33(6): 41-46.
- [8] LI F, LIU J L, YANG G Y, et al. Effect of pH and succinic acid on the morphology of α -calcium sulfate hemihydrate synthesized by a salt solution method [J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 374: 31-36.
- [9] SUN X B, LI Z, WANG X S, et al. Single-crystal Regular Hexagonal Microplates of Two-dimensional α -calcium Sulfate Hemihydrate Preparation From Phosphogypsum in Na_2SO_4 Aqueous Solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(31): 13979-13987.
- [10] SHAO S, MA B Z, CHEN Y Q, et al. Behavior and Mechanism of Fluoride Removal From Aqueous Solutions by Using Synthesized $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Nanorods [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131364.
- [11] FU H L, HUANG J S, SHEN L M, et al. Sodium Cation-mediated Crystallization of α -hemihydrate Whiskers from Gypsum in Ethylene Glycol-water Solutions [J]. Crystal Growth & Design, 2018, 18(11): 6694-6701.
- [12] 罗康碧, 李春梅, 向兰, 等. 石膏性质对半水硫酸钙晶须形貌的影响[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2010, 32(2): 213-216.
LUO K B, LI C M, XIANG L, et al. Study on the hydrothermal formation of calcium sulfate whiskers [J]. Journal of Yunnan University (Natural Science Edition), 2010, 32(2): 213-216.
- [13] 凤晓华, 梁文懂, 管晶, 等. 硫酸钙晶须的制备工艺研究[J]. 应用化工, 2007, 36(2): 134-135.
FENG X H, LIANG W D, GUAN J, et al. Research of preparation of calcium sulfate whiskers [J]. Applied Chemical Industry, 2007, 36(2): 134-135.
- [14] 史培阳, 邓志银, 袁义义, 等. 利用脱硫石膏水热合成硫酸钙晶须[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2010, 31(1): 76-79.
SHI P Y, DENG Z Y, YUAN Y Y, et al. Preparation of calcium sulfate whiskers from desulfurized gypsum by hydrothermal synthesis [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2010, 31(1): 76-79.
- [15] 周海成, 徐建, 徐晟, 等. CaSO_4 纳米棒(线)的微乳法制备与表征[J]. 无机化学学报, 2002, 18(8): 815-818.
ZHOU H C, XU J, XU S, et al. Synthesis and characterisation of CaSO_4 nanorods (wires) in microemulsion system [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2002, 18(8): 815-818.
- [16] 王莹, 李准, 李彦生. 离子交换法制备硫酸钙晶须及其表征[J]. 大连交通大学学报, 2010, 31(2): 51-55.
WANG Y, LI Z, LI Y S. Preparation and characterisation of calcium sulfate whiskers by ion-exchange method [J]. Journal of Dalian Jiaotong University, 2010, 31(2): 51-55.
- [17] 王仲汉, 杨保俊, 王艳成, 等. 室温条件下纳米硫酸钙晶须的大规模制备[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2017, 40(7): 984-988.
WANG Z H, YANG B J, WANG Y C, et al. Large-scale preparation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanowhiskers at room temperature [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 40(7): 984-988.
- [18] GONG S, LI X L, SONG F X, et al. Preparation and Application in HDPE of Nano- CaSO_4 from phosphogypsum [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(11): 4511-4520.
- [19] MASLYK M, DALLOS Z, KOZIOL M, et al. A Fast and Sustainable Route to Bassanite Nanocrystals From Gypsum [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(20): 21118.
- [20] CHEN S, LIU Q, HE X Y, et al. One-step Synthesis of Nanoscale Anhydrous Calcium Sulfate whiskers: Direct Conversion of Calcium Carbonate by Mixed Acid with Microemulsion Method [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2021, 24(1): 1-15.