

# CO<sub>2</sub> 间接矿化工业固废制备多晶型碳酸钙研究进展

梅杰琼<sup>1,2,3</sup>, 陆诗建<sup>1,2,3</sup>, 任雪峰<sup>3</sup>, 康国俊<sup>1,2,3</sup>, 刘玲<sup>1,2,3</sup>

(1.中国矿业大学 江苏省煤基温室气体减排与资源化利用重点实验室 江苏 徐州 221008;

2.中国矿业大学 碳中和研究院 江苏 徐州 221116 ;3.中国矿业大学 化工学院 江苏 徐州 221116)

**摘要:**CO<sub>2</sub>和工业固体废弃物的排放量逐年上升,威胁人类的生存和发展,世界各国迫切寻求降碳减排的解决路径。研究人员基于钙、镁元素与CO<sub>2</sub>反应生成稳定的碳酸盐反应,开发出一系列CO<sub>2</sub>矿化工艺,实现CO<sub>2</sub>的永久封存。为实现CO<sub>2</sub>的大规模封存和含钙固废的高值化利用,降低矿化成本,选取廉价易得的含钙工业固体废弃物为矿化原料,从多晶型微纳米碳酸钙的制备入手,总结了含钙工业固废浸取和CO<sub>2</sub>间接矿化的最新研究进展,介绍了含钙工业固废间接矿化常用的浸取剂,并着重分析了间接矿化制备微纳米碳酸钙时反应条件和晶型控制剂对碳酸钙晶型和形貌产生的影响,对其控制原理进行了解释说明,总结了CO<sub>2</sub>间接矿化含钙固废当前存在的技术难点,展望了未来的研究重点。国内外结果表明,调变温度、pH、搅拌速率以及CO<sub>2</sub>通气速率等矿化反应条件或添加晶型控制剂能有效控制碳酸钙的晶型、形貌和尺寸。利用含钙工业固体废弃物间接矿化CO<sub>2</sub>制备微纳米碳酸钙能够满足不同领域对碳酸钙的使用要求,能带来经济效益和环境效益,具有广阔的发展前景。

**关键词:**矿化;工业固体废弃物;晶型调控;形貌调控;碳酸钙

中图分类号:X701 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2024)03-0059-13

## Preparation of various crystal forms of calcium carbonate from industrial solid waste by CO<sub>2</sub> indirect mineralization

MEI Jieqiong<sup>1,2,3</sup>, LU Shijian<sup>1,2,3</sup>, REN Xuefeng<sup>3</sup>, KANG Guojun<sup>1,2,3</sup>, LIU Ling<sup>1,2,3</sup>

(1. *Jinagsu Key Laboratory of Coal-based Greenhouse Gas Control and Utilization, China University of Mining and Technology, Xuzhou*

221008, China; 2. *Institute of Carbon Neutralization, China University of Mining and Technology, Xuzhou* 221116, China;

3. *School of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou* 221116, China)

**Abstract:** The emissions of CO<sub>2</sub> and industrial solid waste are increasing year by year, posing a threat to human survival and development. Countries around the world are urgently seeking solutions to reduce carbon emissions. Researchers have developed a series of CO<sub>2</sub> mineralization processes by reacting calcium and magnesium elements with CO<sub>2</sub> to generate stable carbonates, achieving permanent CO<sub>2</sub> storage. In order to achieve large-scale CO<sub>2</sub> storage, high-value utilization of calcium containing solid waste, and reduce mineralization costs, inexpensive and easily available calcium containing industrial solid waste was selected as mineralization raw materials. Started from the preparation of polycrystalline micro nano calcium carbonate, the latest research progress on the leaching of calcium containing industrial solid waste and CO<sub>2</sub> interstitial mineralization was summarized. The commonly used leaching agents for indirect mineralization of calcium containing industrial solid waste were introduced, and the impact of reaction conditions and crystal form control agents on the crystal form and morphology of micro nano calcium carbonate during indirect mineralization preparation was analyzed. The control principle was understood and explained. Finally, the current technical difficulties and future research focus of indirect mineralization technology were summarized and discussed. The results indicate that adjusting the mineralization reaction conditions such as temperature, pH, stirring rate, and CO<sub>2</sub> aeration rate, or adding crystal form control agents, can effectively control the crystal form, morphology, and size of calcium carbonate. The indirect min-

收稿日期:2023-11-28;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.CG23112801

基金项目:宁波市科技计划资助项目(2022ZJ163);2023年度江苏省碳达峰碳中和科技创新专项资助项目(BE2023852);高校基本科研业务费项目-科研基地建设专项资助项目(2023KYJD1004)

作者简介:梅杰琼(1996—),男,黑龙江哈尔滨人,硕士研究生。E-mail:meijieqiong2022@163.com

通讯作者:陆诗建(1984—),男,河南濮阳人,研究员,博士生导师,博士。E-mail:lushijian@cumt.edu.cn

引用格式:梅杰琼,陆诗建,任雪峰,等.CO<sub>2</sub>间接矿化工业固废制备多晶型碳酸钙研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(3):59-71.

MEI Jieqiong, LU Shijian, REN Xuefeng, et al. Preparation of various crystal forms of calcium carbonate from industrial solid waste by CO<sub>2</sub> indirect mineralization[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(3): 59-71.



移动阅读

eralization of CO<sub>2</sub> from industrial solid waste containing calcium to prepare micro nano calcium carbonate can meet the requirements of different fields for the use of calcium carbonate, and can generate economic and environmental benefits, with broad development prospects.

**Key words:** CO<sub>2</sub> mineralization; industrial solid waste; crystal form regulation; morphological regulation; calcium carbonate

## 0 引言

随着现代工业发展,化石能源过量消耗引起固体废弃物和温室气体排放量急剧增加。CO<sub>2</sub>是排放量最大的温室气体,国际能源署报道数据显示,2022年中国CO<sub>2</sub>排放量达 $10^2 \times 10^8$  t,约占世界CO<sub>2</sub>排放总量的27.7%<sup>[1]</sup>。据2022年中国生态环境状况公报数据,2022年全国一般工业固体废物产生量为41.1亿t,综合利用量为23.7亿t,处置量为8.9亿t,综合利用率约57.66%,尚未达到《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用指导意见》提出的2025年大宗固体废弃物综合利用率60%的标准<sup>[2]</sup>。然而,温室气体和固体废弃物过量排放对人类生存和发展产生巨大威胁。一方面,温室气体的过量排放造成全球变暖、极端气候和自然灾害频发<sup>[3]</sup>;另一方面,工业固体废物无法妥善处理,露天堆放污染土地和地下水,扬尘同样会造成大气污染<sup>[4]</sup>。为了遏制自然环境持续恶化,我国在第七十五届联合国大会承诺,力争在2030年前达到碳达峰,2060年前实现碳中和<sup>[5]</sup>。二氧化碳矿化利用作为碳捕集、利用与封存技术(Carbon Capture, Utilization, and Storage)的重要一环,能够同时实现二氧化碳永久封存和含钙工业固体废物资源化利用<sup>[6]</sup>。

CO<sub>2</sub>矿化利用技术包括直接矿化、间接矿化技术和吸收-矿化一体化技术。其中,直接矿化根据反应条件不同,可分为干法直接矿化和湿法直接矿化。干法直接矿化即CO<sub>2</sub>在高温高压条件下,直接与含钙工业固废中的活性物质反应生成碳酸盐;与干法直接矿化不同,湿法直接矿化可在常温下发生,将含钙工业固废配置成浆料,使Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>转移到液相,再与CO<sub>2</sub>反应生成碳酸盐。在直接矿化过程中,碳酸钙产物往往覆盖在反应物表面,阻碍CO<sub>2</sub>向反应物内部扩散,降低了矿化效率,且在该过程中生产的碳酸钙纯度低,无法产生经济效益,遏制了该技术发展。吸收-矿化一体化技术将化学吸收和Ca<sup>2+</sup>矿化过程相耦合,使吸收剂能够化学再生并生成碳酸钙沉淀,但该技术仍存在吸收剂再生效率低、碳酸钙纯度低,且再生后吸收剂中钙离子难以彻底分离,循环吸收时会堵塞吸收塔,成为该技术的瓶颈。间接矿化技术是目前工业生产纳米碳酸钙的重要技术之一,利用该方法以钢渣、粉煤灰、电石渣、磷石膏等含钙固废为钙源,通过

酸或铵盐等助剂浸取,促进钙镁离子溶解,最后以CO<sub>2</sub>或碳酸盐为碳源,在一定工艺条件下沉淀生成一定形貌和尺寸的碳酸钙<sup>[7]</sup>。不同晶型、形貌的碳酸钙适用领域不同,经济价值也有所差别,因此,碳酸钙的可控制备逐渐受到研究人员的关注。

基于CO<sub>2</sub>间接矿化工艺,综述了CO<sub>2</sub>矿化含钙工业固废制备多晶型微纳米碳酸钙技术的最新进展,论述了含钙固废浸取和CO<sub>2</sub>矿化工艺路线,分析碳酸钙晶型、形貌的控制机理,并对纳米碳酸钙的晶型和形貌控制规律进行了归纳和总结。以工业固废作为固碳材料,在双碳背景下可同时实现CO<sub>2</sub>的封存和含钙固废的资源化利用,具有显著的经济效益与社会环境效益。

## 1 间接矿化工艺与矿化原料

CO<sub>2</sub>间接矿化工业固废包括湿法浸取和CO<sub>2</sub>矿化两部分,湿法浸取是指以酸、铵盐或氨基酸为介质,将赋存在工业固废中的氧化钙等活性成分富集在液相中,向钙富集溶液中通入CO<sub>2</sub>将溶液中的钙离子沉淀为碳酸盐即CO<sub>2</sub>矿化过程。浸取过程以高效率、高选择性萃取为目标,在该前提下,调整工艺条件可实现高纯度、高转化率的矿化目标。氯化铵浸取含钙固废具有溶解度高、浸取效率高、选择性好等优点,受到广泛应用。为提高钙离子溶解速率和浸出率,浸取时常施加加热、搅拌、加压、微波等外场条件,浸取剂经过pH摆动(pH-swing,是指在浸取矿化循环过程中使用酸或碱调节溶液pH,使体系在酸性条件下实现钙镁离子浸取、碱性条件下矿化)可实现循环使用,降低化学试剂成本<sup>[8]</sup>。实验室常用矿化方法包括碳化法、微乳液法、复分解法和气体扩散法,其中碳化法制备微纳米碳酸钙应用最广泛、技术最成熟。CO<sub>2</sub>间接矿化含钙工业固废流程如图1所示。

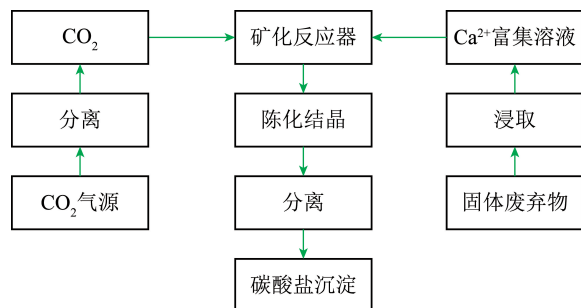


图1 间接矿化工艺路线示意

Fig. 1 Indirect mineralization process diagram

HE 等<sup>[9]</sup>报道了几种可回收铵盐浸取剂对粉煤灰的溶解与矿化研究,包括氯化铵(NH<sub>4</sub>Cl)、硝酸铵(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)和乙酸铵(CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>)。结果发现,乙酸铵对钙提取效率最高,提高温度和浸取剂浓度对乙酸铵提取钙离子的促进效果更明显。乙酸根离子与钙离子间可能存在某种配位效应,提高了乙酸铵对钙离子的提取效率,而提高钙离子浓度和温度进

一步促进了这种配位效应。

SUN 等<sup>[10]</sup>使用乙酸(CH<sub>3</sub>COOH)浸取维多利亚褐煤灰制备纳米碳酸钙,研究发现粉煤灰中存在大量镁溶解到钙富集溶液中,导致碳酸化反应时镁与钙共沉淀,降低了纳米碳酸钙的纯度。

用于CO<sub>2</sub>矿化的含钙工业固废有电石渣、钢渣、废石膏、粉煤灰、高炉渣等,常见固废成分见表1。

表1 含钙固废组成对比

Table 1 Comparison of calcium based solid waste composition

原料	$\omega(\text{CaO})/\%$	$\omega(\text{MgO})/\%$	$\omega(\text{SiO}_2)/\%$	$\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$\omega(\text{SO}_3)/\%$	$\omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	文献
电石渣	80~90	0.1~1.5	1~20	1~3	<1	0.2~1.5	[11]
钢渣	30~60	5~20	10~45	1~18	<1	3~9	[11]
废石膏	30~45	<1	0.1~6.5	<1	40~45	<1	[11]
粉煤灰(褐煤)	15~40	3~10	5~15	10~25	0~10	4~15	[12]
高炉渣	30~50	5~15	25~45	0~10	<1	10~30	[11]

电石渣是生产氯乙烯(PVC)产生的固体废弃物,其主要成分为CaO(以氧化物计),据统计,生产1 t PVC约排放电石渣1.5~1.9 t,2019年我国生产PVC 2 498万 t,排放电石渣数千万吨,是生产微纳米碳酸钙的理想原料<sup>[13]</sup>。

钢渣是炼钢过程中产生的副产品,生产每吨粗钢均伴随钢渣150~250 t,仅2019年我国钢渣产量达到1.49亿 t<sup>[14-15]</sup>。但目前我国钢渣综合利用率仅20%左右,尚未利用钢渣堆放量高达10亿 t<sup>[16]</sup>。钢渣中可参与矿化反应的活性组分是CaO,质量分数在30%~60%,具有含钙量高、碱性强、产量大、产地靠近CO<sub>2</sub>排放点等优点。但由于钢渣和高炉渣在高温环境下生成,钢渣中赋存的活性氧化钙往往被包覆在氧化硅、硫酸盐等惰性组分中,因此钢渣和高炉渣的浸取效率是制约钢渣和高炉渣间接矿化CO<sub>2</sub>技术发展的关键。

JO 等<sup>[17]</sup>报道了一种以盐酸和氢氧化钠为助剂,钢渣为矿化原料生产纳米碳酸钙的新路线。钢渣经盐酸酸浸后获得钙富集溶液,pH在6~11时使用氢氧化钠滴定法去除该溶液中的镁、铝、铁等杂质,获得纯净的氢氧化钙溶液,最后采用碳化法制取尺寸80~120 nm,纯度98.5%碳酸钙产品。然而同时消耗酸和碱产生的高生产成本成为制约该工艺发展最大阻碍,为了进一步研究该工艺的可行性,在此基础上使用氯化钠电解法同时生产盐酸和氢氧化钠。据评估,法拉第效率为90%、溶解和沉淀效率均为73%,电解电势为1.5 V时,碳酸钙的生产能耗约1 462 kWh。最低电解电势为0.83 V,法拉第效率、沉淀效率和溶解效率为90%时,生产能耗约为916 kWh。

粉煤灰是燃煤电厂的主要副产物,虽然钙镁含量较低,但其产量大、分布广,每燃烧1 t原煤可生产粉煤灰250~300 kg。据统计,2016年我国粉煤灰年产6亿 t以上,全国平均利用率约70%,且以制造传统建材为主,但由于其含钙量相对较低,因此以粉煤灰为原料制备微纳米碳酸钙的研究鲜有报道<sup>[11,18]</sup>。研究显示,1 t粉煤灰可间接矿化固定CO<sub>2</sub> 40~110 kg<sup>[19]</sup>,其矿化固定CO<sub>2</sub>能力远低于其他含钙工业固体废弃物。此外,粉煤灰湿法间接矿化制备微纳米碳酸钙所需浸取剂、晶型控制剂等添加剂成本较高,因此国内外对粉煤灰的矿化研究主要集中在更具成本优势的直接矿化工艺。

我国作为人口大国,磷肥对我国农业生产至关重要,磷肥年产量逐年增长,磷石膏的产量相应增加。每生产1 t磷酸排放磷石膏4~5 t,截至2020年,我国磷石膏总堆放量近6亿 t,年排放量约8 000万 t,综合利用率约45%<sup>[20]</sup>。磷石膏中CaO质量分数约为35%,颗粒细小,碳酸化反应活性高,是制备纳米碳酸钙的优质原料。每吨磷石膏理论上可生产碳酸钙约568 kg,固定CO<sub>2</sub> 250 kg<sup>[21]</sup>。通过优化试验条件可实现微纳米碳酸钙的晶型、形貌的调控,部分学者研究并实现了浸取剂、添加剂的循环利用,进一步降低了成产成本<sup>[22]</sup>。

## 2 多晶型碳酸钙制备

碳酸钙有方解石、文石、球霏石3种晶型,热力学稳定性依次降低,上述3种晶型碳酸钙形貌如图2所示。工业生产常见的碳酸钙形貌有球状、立方状、针状、链状等,广泛应用于医药、橡胶、造纸、塑料

等领域。针状或链状碳酸钙可以改变橡胶的耐磨性和韧性<sup>[26]</sup>。立方状方解石碳酸钙由于其卓越分散性,常应用于造纸、橡胶、医药领域的填充材料<sup>[27]</sup>。相比于方解石和文石,球霰石往往以多孔或

中空球状存在,具有较高的比表面积、亲水性、溶解度和表面自由能,可吸附或装载功能材料,可应用于医药、仿生材料和复合材料的制备<sup>[28]</sup>。各工业领域对碳酸钙晶型、形貌的要求不同,其经济价值也不同。

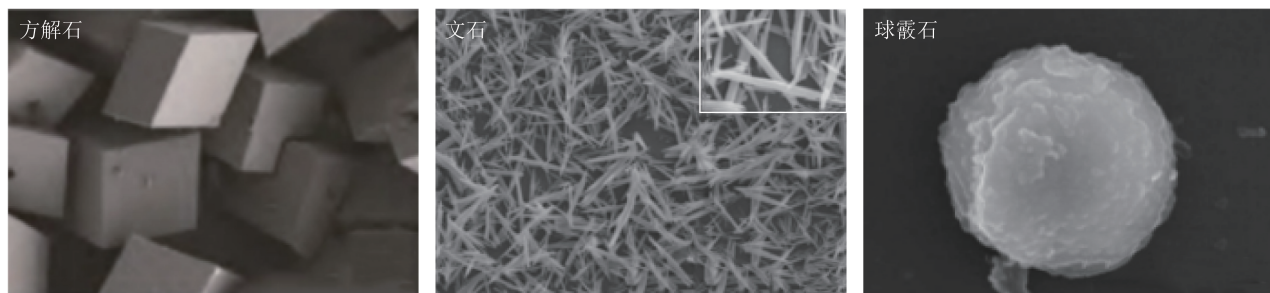


图2 方解石、文石、球霰石晶体形貌<sup>[23-25]</sup>

Fig. 2 Crystal morphology of calcite, aragonite, and vaterite<sup>[23-25]</sup>

## 2.1 含钙工业固废制备方解石研究进展

方解石是碳酸钙热力学最稳定的晶型,因此方解石晶型碳酸钙较易制备。张金君等<sup>[29]</sup>以电石渣、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 为原料,碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )为沉淀剂,在未加晶型控制剂条件下,以复分解法制备出长径比为8.322、纯度为97.20%的方解石针叶形碳酸钙。

王丹<sup>[30]</sup>研究了钢渣中元素的浸出行为与碳酸化反应放热规律以及碳酸钙晶型和尺寸三者的关系。研究表明,浸出液的pH和 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度是碳酸化反应的关键影响因素,碳酸化反应初期,高pH有利于 $\text{CO}_2$ 向液相转移,与高浓度 $\text{Ca}^{2+}$ 碳酸化反应放热剧烈,形成的成核位点越多,有利于方解石碳酸钙的生成。

DE CROM等<sup>[31]</sup>以高炉渣为原料,乙酸为浸取剂,采用两步浸取法避免了酸性过高导致浸出选择性降低的问题,同时获得了较高的浸取效率。通过添加氢氧化钠调整pH和去除金属杂离子后,采用碳化法首次以高炉渣为原料合成造纸级纳米碳酸钙,纯度为98.1%,晶型主要为方解石(88%)。

CHEN等<sup>[32]</sup>提出一种用氯化钠( $\text{NaCl}$ )和氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )间接矿化磷石膏的方法,氯化钠作为添加剂,不仅可获得高纯度的钙富集溶液,还可以浓缩废渣中的杂质离子,降低溶液对试验仪器的腐蚀,添加剂可循环使用4次。研究发现,在最佳条件下,磷石膏中 $\text{Ca}^{2+}$ 最佳最高浸出率为49.42%。在最佳碳酸化工艺条件下,可获得碳酸钙产物主要为菱形方解石及少量球形球霰石,且达到HG/T 2226—2010《普通工业沉淀碳酸钙》要求。

ZHAO等<sup>[33]</sup>在加压条件下研究了磷石膏的一步矿化 $\text{CO}_2$ 。研究发现,在提高 $\text{CO}_2$ 压力的情况下,在5 min内可获得高达97%的转化率。整个反应过

程主要受传质阻力控制,温度影响较小,提高 $\text{CO}_2$ 传质效率和溶液中碳酸根离子浓度可显著提高反应速度。对碳酸钙产物的结构和形态表征发现,碳酸钙沉淀形成于体相,未在磷石膏表面包覆,进一步反映了二水硫酸钙溶解和碳酸钙沉淀过程中的传质阻力可忽略。碳酸钙产物的晶型仅为方解石,平均粒径约为18 nm。

HO等<sup>[34]</sup>提出了一种以化学品零消耗为目标的粉煤灰循环间接碳化工艺,该循环过程包括粉煤灰浸取、 $\text{CO}_2$ 捕获、碳酸钙沉淀、溶液净化和双极膜电渗析(BPED)几个主要阶段,工艺流程如图3所示。该研究中,使用硝酸浸取粉煤灰,氢氧化钠用于捕获 $\text{CO}_2$ 生成碳酸钠和去除溶液中的金属杂质,浸出阶段产生的钙富集溶液与 $\text{CO}_2$ 捕集阶段产生的碳酸钠溶液反应生成碳酸钙。为实现循环间接碳化,分离碳酸钙固体的溶液经净化后通过BPED阶段,双极膜可将水电离为 $\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ ,实现硝酸和氢氧化钠的再生。据试验结果分析,该工艺的封存能力为

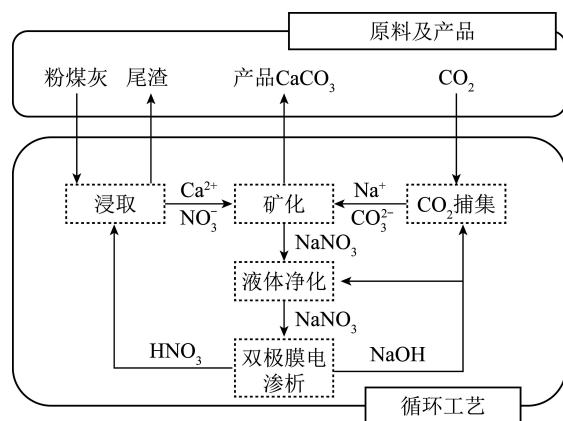


图3 循环间接碳化工艺流程<sup>[34]</sup>

Fig. 3 Process flow diagram of cyclic indirect carbonization<sup>[34]</sup>

0.011 g/g(以 CO<sub>2</sub> 计)粉煤灰,约有 97.3% 钙沉淀生成直径为 33.29 μm 的方解石晶型碳酸钙。

## 2.2 含钙工业固废制备文石研究进展

文石和球霰石均为碳酸钙热力学不稳定的亚稳态晶型,极易向方解石晶型转变,制备时晶型难以调控,近年来由工业固废制备文石晶型碳酸钙的研究鲜有报道。赵红涛等<sup>[35]</sup>以磷石膏为原料,使用磷酸三丁酯将磷石膏中的杂质萃取到有机相,结果表明磷石膏中几乎所有杂质都被有效脱除。纯化后的磷石膏在加压条件下发生碳酸化反应,其纯度由 86.5% 增至 99.1%, 碳酸钙白度由 47.8% 升至 91.7%, 且晶型由方解石转换为文石,使其经济价值大幅度提升。

丁文金等<sup>[36]</sup>以电石渣为原料,氯化铵为助剂对电石渣进行浸取,浸取率为 92.67%。再以浸取出的 Ca<sup>2+</sup> 富集溶液为原料,采用碳化法在低温常压下制备具有自流动性的高纯度纳米碳酸钙。该助剂即使经过 8 轮循环使用,仍保留较高的反应能效,通过调节工艺条件,分别制备了符合 HG/T 2226—2010《普通工业沉淀碳酸钙》要求的文石、球霰石、方解石晶型的纳米碳酸钙。

邵宗奇<sup>[24]</sup>报道了一种由 NH<sub>4</sub>Cl 浸取电石渣矿化制备多种形貌碳酸钙的研究,选用适宜的晶型控制剂并采用复分解法或碳化法制备出了枝状、立方体状以及碳酸钙晶须。当以乙二醇为晶型控制剂, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为沉淀剂时,调整试验条件制备了枝状混合相(方解石+文石)碳酸钙,并发现枝状 CaCO<sub>3</sub> 的规整度与文石含量呈正相关。研究发现,乙二醇具有双亲性,温度较高时钙离子可与羟基产生强烈的静电相互作用,从而降低碳酸钙结晶的成核活化能,大量文石晶核可迅速形成。羟基的存在有利于提高碳酸钙晶体的生长速率,抑制晶体向方解石转化。并采用平界面失稳动力学理论(MS 理论)解释枝状碳酸钙形成原理,当晶体生长环境不平衡时,晶体在不同取向和生长位点的生长驱动力不同,因此晶体在不同方向上的生长速率不同。在以乙二醇为晶型控制剂的体系中,由于乙二醇极性较大,使得碳酸钙晶体平面结晶界面失稳,在界面凸起位置上形成胞状结构,该结构进一步发育形成新的分支,最终导致该产物具有枝状结构。根据平界面失稳理论,确定乙二醇的双亲性以及体系的黏度是控制其形貌的主要因素。以 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> 为沉淀剂, Mg(OH)<sub>2</sub> 为晶型控制剂时,可以制备出立方体碳酸钙颗粒。影响碳酸钙晶型的主要因素是 Mg(OH)<sub>2</sub> 在溶液中发生重结晶,形成了碳酸钙晶体的生长模板。此外, Mg(OH)<sub>2</sub> 是

极性晶体,且极轴两侧的界面结构不同,正极面为 Mg<sup>2+</sup>, 负极面为 OH<sup>-</sup>。在该体系中, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 通过静电作用吸附在 Mg(OH)<sub>2</sub> 表面,以重结晶出来的 Mg(OH)<sub>2</sub> 为模板进行成核生长,改变了晶体的生长方式,最终合成了立方体状的碳酸钙。以 CO<sub>2</sub> 为碳源, MgCl<sub>2</sub> 为晶型控制剂时,可制备出长约 6 μm、直径 200 nm、长径比为 30 的晶须。在碳酸钙生长过程中, Mg<sup>2+</sup> 嵌入碳酸钙晶格中,取代方解石中的 Ca<sup>2+</sup> 参与结晶。当体系中 Mg<sup>2+</sup> 浓度达到一定程度,可促进文石生成并抑制向方解石的转化,达到可控合成的目的。此外,在特定条件下,采用焦磷酸钠和偏钒酸钠为晶型控制剂,分别合成珊瑚形和蚕蛹状的碳酸钙。

## 2.3 含钙工业固废制备球霰石研究进展

球霰石大多具有中空或多孔结构、粒径分布均匀、亲水性较高、比表面积较大、溶解性和分散性较好、生物兼容性好等特点,在医药、新材料等领域被认为是具有广阔应用前景的无机材料,但由于其热力学性质极其不稳定,合成难度大,球霰石方解石工业化制备工艺仍需技术突破。

王超等<sup>[37]</sup>使用 NH<sub>4</sub>Cl 浸取电石渣,并筛选三聚磷酸钠(STP)和聚乙二醇(PEG)-10000 为复合添加剂,采用碳化法在较高 Ca<sup>2+</sup> 浓度下制备粒度均匀的纯相球霰石晶型纳米碳酸钙。PEG-10000 和 STP 间可能存在协同效应,通过配位作用降低 CaCO<sub>3</sub> 粒子的表面能,揭示了该复合添加剂控制晶体生长、抑制颗粒间团聚的作用机制。

李昱蓓等<sup>[38]</sup>在电石渣制备球霰石碳酸钙的研究中发现,碳酸钙的晶型随 pH 改变发生变化。文石在 pH 为 10 时开始出现,含量随 pH 下降而减少, pH 为 8.5 时文石消失。球霰石在 pH 为 9 时开始出现,并逐渐成为主要晶型,在 pH 为 6.7 时球霰石质量分数近 92.2%。

郭琳琳等<sup>[39]</sup>在 pH=8 的条件下使用 NH<sub>4</sub>Cl 浸取电石渣 30 min, Ca<sup>2+</sup> 浸取率 93.31%, 再以碳酸钠为矿化试剂,最终获得纯度为 97.67%, 粒径 1~3 μm 的球霰石晶型碳酸钙。

乔静怡等<sup>[40]</sup>以磷石膏为原料,使用 NH<sub>4</sub>Cl 对磷石膏进行预处理,在不添加晶型控制剂条件下以该溶液矿化 CO<sub>2</sub>, 制备出球形球霰石型碳酸钙。并发现在同一温度下,球霰石含量随氨水的添加量升高而增加。

## 3 晶型及形貌控制

微纳米碳酸钙的工业应用十分广泛,为满足不

同领域需求,常通过控制晶体晶型和形貌来提高碳酸钙的反应活性和性能。控制晶体晶型和形貌方法

包括改变反应条件和在制备过程中添加晶型控制剂,表2给出部分学者合成微纳米碳酸钙的工艺参数。

表2 制备纳米碳酸钙的工艺参数

Table 2 Process parameters for preparing nano calcium carbonate

反应原料	晶型及形貌	工艺参数	文献
粉煤灰、碳酸氢铵、CO <sub>2</sub> 、浸取剂(硝酸铵、乙酸铵)	方解石球霰石混合物	浸取:反应时间 60 min、转速 500 r/min;矿化:① CO <sub>2</sub> 为沉淀剂、25 ℃、CO <sub>2</sub> 流速 50 mL/min、反应时间 1 h;② NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> 为沉淀剂、 $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 1$ 、25 ℃、反应时间 1 h	[9]
粉煤灰、碳酸氢铵、CO <sub>2</sub> 、氯化铵	方解石	浸取:反应时间 60 min、转速 500 r/min;矿化:① CO <sub>2</sub> 为沉淀剂、25 ℃、CO <sub>2</sub> 流速 50 mL/min、反应时间 1 h;② NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> 为沉淀剂、 $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) : n(\text{Ca}^{2+}) = 1 : 1$ 、25 ℃、反应时间 1 h	[9]
钢渣、盐酸、氢氧化钠、CO <sub>2</sub>	菱形方解石	浸取:盐酸浓度 0.5 mol/L、反应温度 30 ℃、反应时间 1 h、固液比 50 g/L;矿化:pH=7 或 pH=11 时与 CO <sub>2</sub> 接触	[17]
电石渣、氯化铵、碳酸钠、乙二醇	文石方解石混合相枝状碳酸钙	矿化:乙二醇加入量 3%、80 ℃、Ca <sup>2+</sup> 初始浓度 0.5 mol/L、 $n(\text{Ca}^{2+}) : n(\text{CO}_3^{2-}) = 1.0 : 0.8$ 、反应时间 30 min	[24]
电石渣、氯化铵、碳酸氢铵、氢氧化镁	立方状碳酸钙	矿化:Mg(OH) <sub>2</sub> 添加量 5%、反应温度 40 ℃、搅拌速度 400 r/min、反应时间 20 min、Ca <sup>2+</sup> 初始浓度 0.5 mol/L	[24]
电石渣、氯化铵、CO <sub>2</sub> 、氯化镁	碳酸钙晶须	矿化:MgCl <sub>2</sub> 添加量 5%、Ca <sup>2+</sup> 初始浓度 0.4 mol/L、反应温度 80 ℃、搅拌速度 200 r/min、CO <sub>2</sub> 流速 180 mL/min	[24]
氯化钙、碳酸钙、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)	球形球霰石	气相扩散法:氯化钙浓度 0.01 mol/L、SDBS 物质的量浓度 $1.2 \times 10^{-3}$ mol/L、反应温度 23 ℃	[25]
电石渣、氯化铵、碳酸氢铵	针叶形方解石	浸取:氯化铵浓度 2.5 mol/L、浸取时间 30 min、pH=8;矿化:反应温度 80 ℃、 $n(\text{NH}_4\text{OH}) : n(\text{HCO}_3^-) : n(\text{Ca}^{2+}) = 2 : 2 : 1$	[29]
高炉渣、乙酸、氢氧化钠、CO <sub>2</sub>	方解石	浸取:乙酸浓度 2 mol/L、浸取温度 30 ℃、转速 1 000 r/min、浸取时间 1 h;矿化:氢氧化钠浓度 1.7 mol/L、反应温度 30 ℃、CO <sub>2</sub> 压力 0.2 MPa	[31]
磷石膏、氨水、氯化钠、CO <sub>2</sub>	菱形方解石	浸取:NaCl 浓度 3 mol/L、温度 30 ℃、反应时间 60 min;矿化:氨水添加量 10 mL、CO <sub>2</sub> 流速 80 mL/min、反应温度 30 ℃、反应时间 60 min	[32]
磷石膏、氨水、CO <sub>2</sub>	方解石	矿化(一步法):CO <sub>2</sub> 分压 0.8 MPa、初始温度 80 ℃、转速 200 r/min、氨过量比 1.2、固液比 20	[33]
电石渣、氯化铵、CO <sub>2</sub>	球形球霰石	浸取:氯化铵浓度 4 mol/L、固液比 8 : 1、常温浸取 30 min;矿化:CO <sub>2</sub> 流速 80 mL/min、反应温度 30 ℃、反应时间 1 h	[36]
电石渣、氯化铵、CO <sub>2</sub> 、三聚磷酸钠(STP)、聚乙二醇(PEG)-10000	球形球霰石	浸取:浸取液 Ca <sup>2+</sup> 浓度 1 mol/L;矿化:STP 添加量 3%、PEG-10000 添加量 1.5%、反应温度 25 ℃、CO <sub>2</sub> 流率 400 r/min、通入 CO <sub>2</sub> 至 pH=7~8 结束试验	[37]
电石渣、甘氨酸(Gly)、CO <sub>2</sub>	球霰石	预处理:配置电石渣悬浮液;矿化:温度 15 ℃、转速 300 r/min、 $n(\text{Gly}) : n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 2$ 、CO <sub>2</sub> 流速 4 L/min	[38]
氢氧化钙、CO <sub>2</sub> 、二水合柠檬酸钠、乙醇	片状方解石	矿化:100 ℃、二水合柠檬酸钠添加量 8%、乙醇 10 mL、CO <sub>2</sub> 分压 1.5 MPa	[41]
电石渣、氯化铵、CO <sub>2</sub>	球霰石方解石混合相	浸取:电石渣氯化铵物质的量比=3 : 1、浸取温度 30 ℃、浸取时间 30 min;矿化:CO <sub>2</sub> 流速 75 mL/min	[42]
氧化钙、CO <sub>2</sub> 、甲醇(非水体系)	椭圆形球霰石	矿化:甲醇为溶剂、反应温度 5 ℃、氧化钙用量 0.028 g/mL 甲醇、CO <sub>2</sub> 流速 100 mL/min	[43]
氯化钙、碳酸钠、聚丙烯酸(PAA)、聚苯乙烯磺酸钠(PSS)	多孔碳酸钙微球	矿化:80 ℃、转速 600 r/min、PAA 和 PSS 添加量:3.0 和 3.6 g/L、反应时间 1.5 h、 $n(\text{CaCl}_2) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2 : 1$	[44]

续表

反应原料	晶型及形貌	工艺参数	文献
氯化钙、碳酸钠、可溶性淀粉	球霰石 钙微球	矿化:可溶性淀粉添加量 0.5 g、碳酸钠溶液滴加速度 1.5 mL/min、 $n(\text{CaCl}_2) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$ 、转速 500 r/min、室温搅拌 5 h	[45]
氯化钙、碳酸钠、二十 二酸	球霰石	矿化: $n(\text{CaCl}_2) : n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 : 1$ 、二十二酸添加量 0.510 8 g、搅拌转速 500 r/min、室温搅拌 12 h	[46]

### 3.1 工艺参数的影响

影响碳酸钙晶型、尺寸和形状的工艺参数包括温度、时间、CO<sub>2</sub>流速、压力、搅拌转速、溶液 pH、溶液钙离子浓度、晶型控制剂的种类和添加量等。

李秋白等<sup>[15]</sup>以徐钢钢铁集团生产粒径小于 100 μm 的转炉钢渣超细粉为原料,进行了不同 pH 的沉淀试验和特定 pH 条件下的循环试验,并使用多问题计算模拟溶液沉淀过程。研究发现,在沉淀试验中 Ca<sup>2+</sup>沉淀率受 pH 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度影响,在 pH = 7.3 时沉淀率达到最大值,而 pH 一定时, Ca<sup>2+</sup>沉淀率随 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度下降迅速降低,此试验结果与模拟结论吻合。循环溶液的新鲜度受 DIC (Dissolved Inorganic Carbon) 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度影响,随溶液循环次数增加,新鲜度迅速降低并保持在 85% 左右,为提高循环溶液的浸取能力,沉淀反应的终点 pH 可略高于 7.3,使 DIC 含量降低。Ca<sup>2+</sup>沉淀率和循环溶液浸取率均受 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>浓度影响,因此在试验或实际生产过程中应重视氨逃逸的控制,减少氨气挥发量,并采取措施对氨吸收和回收利用。

汤勇等<sup>[41]</sup>以二水合柠檬酸三钠为晶型控制剂,在压力 1.5 MPa 时制备出形貌规整、尺寸均一的片状方解石纳米碳酸钙,并研究了压力对晶体形貌的影响。结果表明提高 CO<sub>2</sub>压力有利于 CO<sub>2</sub>气体向液相转移,加速反应进行。压力较低时,CO<sub>2</sub>溶解成为控制步骤,压力上升到一定程度,CO<sub>2</sub>溶解速率与搅拌传质速率达到平衡,体系的均匀度升高。压力过高时,传质速率低于 CO<sub>2</sub>溶解速率导致局部 CO<sub>2</sub><sup>-</sup>浓度过高造成团聚现象,颗粒均匀度下降。

调变温度能显著影响碳酸钙晶型和形貌,蒙梅等<sup>[47]</sup>利用硝酸酸解石灰石,并在氨氛围下制备出食品级球霰石碳酸钙微球。研究考察了温度对碳酸钙晶型的影响规律,研究发现,15 °C 时,碳酸钙成核速率低,不稳定的晶型能够稳定存在,因此产物主要为无定形碳酸钙。无定形碳酸钙的稳定性受温度影响,且随温度升高,逐渐向亚稳态球霰石转变,温度上升至 25 °C 时,全部转变为球霰石。温度继续提升,碳酸钙晶体稳定性进一步下降,碳酸钙在溶液中发生溶解-重结晶,温度到达 35 和 45 °C 时,碳酸钙的形貌发生明显变化,并伴随部分方解石存在。因

此,提升温度降低了碳酸钙的稳定性,推动碳酸钙向更稳定的进行转变。

林宏毅<sup>[42]</sup>研究电石渣回收利用过程中纳米碳酸钙表面调控机制。研究发现,在纯水体系 25 °C 下,陈化时间(陈化是指在沉淀过程中,待沉淀完全后使沉淀与母液在一定条件下静置存放一段时间,使晶体生长,发育完全的过程)为 1 h 时,碳酸钙产物为球霰石和方解石。随陈化时间延长,球霰石逐渐消失,方解石含量不断增加。陈化时间为 12 h 时,方解石质量分数由 57.02% 增至 100%,说明陈化时间越长,产物中处于亚稳晶相的球霰石趋于向方解石转化。50 和 70 °C 下,同样发现球霰石转化现象,球霰石倾向于向文石转化,从侧面说明了温度对碳酸钙晶型的控制作用。

王耀宣等<sup>[43]</sup>以氧化钙为原料合成椭球形球霰石纳米碳酸钙,研究发现氧化钙添加量不同,碳酸钙形状发生变化。氧化钙添加量为 5.6 g 时产品为哑铃型,添加量为 2.8 g 时为椭球形且尺寸明显大于哑铃型,而添加量分别为 0.95、1.40 和 0.70 g 时,样品由椭球形继续长大变为圆柱形,最后变为直径大于 1 μm 的球形。这是由于发生碳酸化反应时,氧化钙添加量影响溶液的过饱和度,从而影响晶体的生长。根据动力学观点,控制 CO<sub>2</sub>流速及其他条件不变,晶体的成核速率随氧化钙的添加量增大而上升。成核速率大于晶体的生长速率时,有限的反应物凝结在大量晶核上,从而导致晶体生长速率慢,尺寸变小。反之,氧化钙添加量低时,晶体的生长速率大于成核速率,因此碳酸钙晶体生长成尺寸更大的圆柱形和球形。

邓伟林等<sup>[44]</sup>选用聚乙烯磺酸钠为晶型控制剂,并添加聚丙烯酸为表面活性剂,通过复分解法制备多孔球霰石碳酸钙微球,研究了聚乙烯磺酸钠和聚丙烯酸添加量对碳酸钙形貌的影响。该试验条件下,钙离子与聚丙烯酸中的羧基发生静电作用,从而改变碳酸钙的晶型与形貌。当聚丙烯酸添加量过高或过低时均无法形成形貌规整、粒度均匀的碳酸钙。添加量过低时,碳酸钙产品大多为发育不全的扁平形,添加量过高时,碳酸钙产品粒径变大,但形状大小不一且在碳酸钙表面附着小颗粒及絮状物。当表

面活性剂添加量在 3.0 g/L 时,获得粒径约 4  $\mu\text{m}$  形貌良好且大小均匀的碳酸钙。

该现象可由桥联絮凝机理解释,添加少量聚丙烯酸时,钙离子与其羧基之间的强静电作用使钙离子聚集在聚丙烯酸表面,聚丙烯酸成为成核位点,形成细小且发育不全的不规整碳酸钙;反之,浓度过高时,碳酸钙晶体周围环绕较多的聚丙烯酸长链,并黏附在微球表面导致碳酸钙团聚、表面粗糙,同时造成内部晶粒不断生长,使碳酸钙更加密实,粒径逐渐变大。高分子表面活性剂、晶型控制剂的添加量能够影响碳酸钙微球的形貌、孔隙率。

### 3.2 晶型控制剂

碳酸钙在沉淀过程中,优先生成亚稳态文石和球霏石晶型,然后再向热力学更加稳定的方解石转变,但添加晶型控制剂能够抑制这种转化,使碳酸钙沉淀保持亚稳态晶型<sup>[48]</sup>。碳酸钙的晶型控制剂可分为单一型晶型控制剂和复合控制剂两大类,目前关于单一型晶型控制剂对碳酸钙晶型影响研究较多,主要包含无机盐金属离子、酸类、醇类、氨基酸类、糖类及蛋白质 6 种<sup>[49]</sup>。

江文革等<sup>[48]</sup>研究了酸性氨基酸(L-天冬氨酸)、中性氨基酸(L-丙氨酸)和碱性氨基酸(L-赖氨酸)对碳酸钙晶型和结构的影响。研究发现,L-天冬氨酸能够赋予碳酸钙手性结构,而 L-丙氨酸和 L-赖氨酸能够促使球霏石晶型的生成。L-天冬氨酸与其他 2 种氨基酸共同参与矿化时,2 种效果可协同,不仅使碳酸钙具有单一物相,且具有多级手性结构。

胡彩霞等<sup>[45]</sup>利用简单的复分解反应,以可溶性淀粉为晶型控制剂制备出球霏石碳酸钙多孔微球。可溶性淀粉中存在丰富的羟基,与溶液中钙离子配位结合影响钙离子与碳酸根离子的沉淀反应,抑制碳酸钙结晶成核,其空间位阻可能会抑制部分晶面的生长,添加适宜浓度的可溶性淀粉可制备出球形结构的碳酸钙和分散均匀立方状碳酸钙微粒。

陈菊香等<sup>[50]</sup>同样以可溶性淀粉为晶型控制剂合成碳酸钙,试验结果表明,改变温度和晶型控制剂添加量能够控制碳酸钙的晶型。4  $^{\circ}\text{C}$  时,可溶性淀粉质量分数为 0.93% 和 2.80% 时,产物分别为纯方解石和纯球霏石。

赵芹江<sup>[51]</sup>受古代应用糯米灰浆修复材料的启发,研究了糯米灰浆中的支链淀粉/无机离子对碳酸钙矿化的诱导作用。研究发现,支链淀粉作为成核位点,在支链淀粉和无机离子协同诱导作用下能够

形成不同形貌的碳酸钙。纯支链淀粉为控制剂时,反应产物为六边形片状球霏石,并逐渐组装成南瓜形,且随矿化反应时间延长逐渐转变为方解石。但支链淀粉浓度过高时,支链淀粉内部氢键使其水溶液过于黏稠,钙离子反而不易进入溶液与支链淀粉结合,而是直接与碳酸根反应生成方解石。

当支链淀粉与无机盐离子协同作用时,可制备多种晶型和形貌的碳酸钙。 $\text{Mg}^{2+}$  存在时, $\text{Mg}^{2+}$  可占据  $\text{Ca}^{2+}$  活性位点,抑制方解石生长并改变其形貌,促进棒状或哑铃形方解石生成; $\text{K}^{+}$  离子存在时,方解石呈菱形; $\text{Al}^{3+}$  在碱性条件下会形成凝胶,增大局部过饱和度,加快碳酸钙晶体析出,在氢氧化铝和支链淀粉的共同作用下,产物为 80~85  $\mu\text{m}$  的绣球形层状方解石; $\text{SO}_4^{2-}$  存在时,倾向于生成针状文石; $\text{HCO}_3^-$  存在时有利于方解石成核,碳酸氢钙在碳酸氢根和支链淀粉共同作用下向方解石转变。不同离子和支链淀粉协同作用诱导形成不同形貌碳酸钙的机理如图 4 所示。

HONG 等<sup>[52]</sup>特别关注  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  在 0.20~0.33 时, $\text{Mg}^{2+}$  对碳酸钙结构的影响。研究发现,在无  $\text{Mg}^{2+}$  存在时,有利于球霏石生成, $\text{Mg}^{2+}$  存在时,相比球霏石和文石, $\text{Mg}^{2+}$  易参与到方解石的晶格中。由于  $\text{Mg}^{2+}$  的参与,生成的碳酸钙产物粒度减小。

白春华等<sup>[46]</sup>研究了二十二酸对碳酸钙晶型和表面性质的影响。结果表明,二十二酸可以将碳酸钙由立方状方解石调控为球形球霏石,且表面性质变化很大。在该研究中,未添加二十二酸制得的碳酸钙表面具有很强的亲水性,经过二十二酸调控和改性后,碳酸钙产物活化度高达 89.53%,几乎全部漂浮在水面,这是由于二十二酸的羧基可与碳酸钙表面羟基相互作用,吸附在碳酸钙表面的二十二酸烷基链朝向外侧,使碳酸钙具有了疏水性。

TANG 等<sup>[53]</sup>在室温下使用氯化钙和乙醇溶剂合成花生状碳酸钙,经表征分析发现高  $\text{Mg}^{2+}$  浓度和乙醇的添加是形成花生状碳酸钙的必要条件。此外,在花生状碳酸钙形成过程中,观察到产物由无定形碳酸钙向文石和方解石的多步相变转化过程,并提出此过程的形成机制。

扩散法是指固态粉末状碳酸铵在封闭容器中分解释放出  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  扩散并溶解在含钙离子的溶液中,当溶液离子浓度过饱和时结晶生成碳酸钙。李梦维<sup>[25]</sup>使用气相扩散法,以氯化钙和碳酸铵为原料,研究了十二烷基苯磺酸钠对碳酸钙晶型的调控作用。研究结果表明,十二烷基苯磺酸钠起模板作



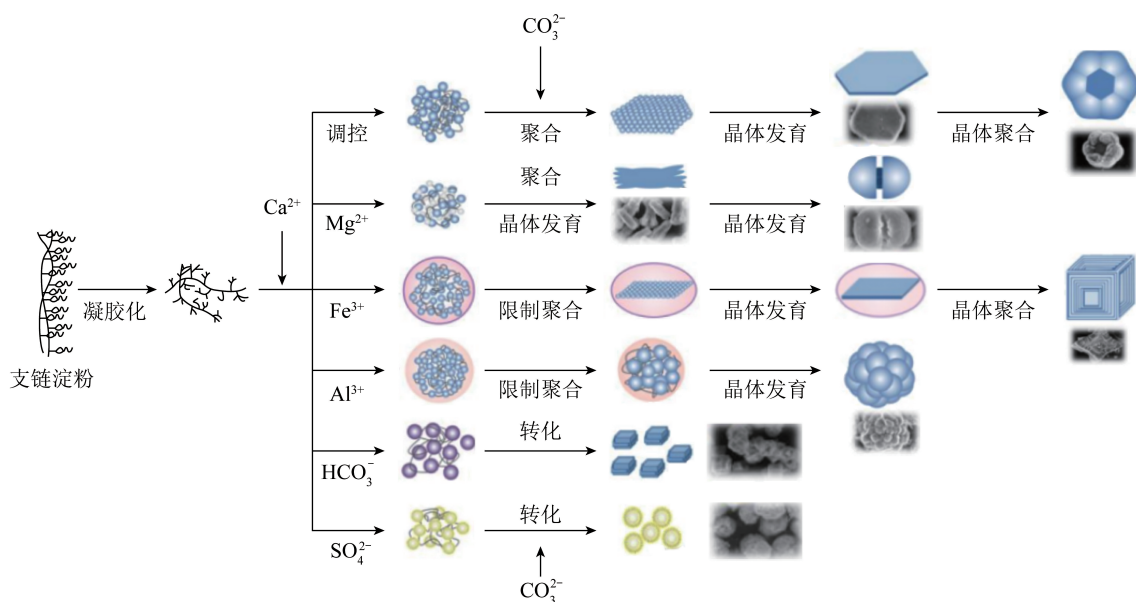


图4 不同离子和支链淀粉协同作用诱导形成不同形貌碳酸钙的机理<sup>[51]</sup>

Fig. 4 Mechanism of the synergistic effect of different ions and amylopectin to induce the formation of calcium carbonate with different morphologies<sup>[51]</sup>

用,通过表面吸附降低亚稳态球霏石的界面自由能,抑制方解石成核过程,有利于球霏石的生成。在不同控制剂的浓度下,碳酸钙产品呈球形、六边形、纺锤形和花形等多种形貌。其诱导机理为控制剂的极性磺酸基(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)带负电荷,在正负电荷之间的相互作用下,溶液中钙离子与碳酸根离子向十二烷基苯磺酸钠胶束表面聚集,使其表面浓度达到过饱和,在胶束表面成核并生长,因此产生多种形貌的碳酸钙产物。

黎梅等<sup>[54]</sup>采用氯化铵浸出生活垃圾焚烧飞灰,使用碳化法对浸出液中的钙进行矿化回收。在该研究中,Pb、Cd、Fe等金属元素含量低于HG/T 2776—2010《工业细微沉淀碳酸钙和工业细微性沉淀碳酸钙》要求,碳酸钙产物主要晶型为球霏石,且品质极佳。

碳酸钙在结晶过程中其晶型随着时间的变化由球霏石向文石和方解石转化。在该过程中,控制晶体的成核速率、晶体生长速率以及晶型的转变是碳酸钙可控合成难点。在碳酸钙生成过程中,温度、压力、CO<sub>2</sub>流速、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>浓度、Ca<sup>2+</sup>浓度、搅拌速率、溶液pH等参数都是碳酸钙成核速率和晶体生长速率的重要影响因素。而晶型控制剂往往是通过与晶体发生表面吸附作用改变其表面性质、金属阳离子取代Ca<sup>2+</sup>参与结晶、生成细小晶核模板来控制晶型。与晶型控制剂作用后碳酸钙,其表面在一定方向上生长受阻,使碳酸钙沿某些方向生长,最终形成不同形状的碳酸钙产物。上述论述中,十二烷基苯磺酸钠、

二十二酸、MgCl<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>等晶型控制剂皆利用该原理,最终实现碳酸钙的可控合成。

微纳米碳酸钙的晶型和形貌影响其经济价值,晶型控制剂在碳酸钙制备领域的研究较成熟,有大量文献报道了晶型控制剂对碳酸钙晶型和形貌的影响,并揭示了其作用机理。此外,有部分学者尝试将几种不同类型的晶型控制剂复合使用,改变碳酸钙结晶过程中的热力学及动力学性质,使碳酸钙晶体沿某一方向生长,达到控制碳酸钙晶型、形貌的目的。

#### 4 结语及展望

对当前研究成果进行了归纳和总结,粉煤灰、磷石膏、钢渣、电石渣等固废含钙量高、反应活性强、产量大、产地距离CO<sub>2</sub>排放点近,是CO<sub>2</sub>间接矿化制备微纳米碳酸钙的优质原料。在CO<sub>2</sub>间接矿化过程中,含钙固废的高效浸取和矿化过程的晶型调控是该工艺的核心。一方面,提高钙离子的浸取率和选择性能够增加碳酸钙产量,提高产品纯度,降低工艺成本;另一反面,控制碳酸钙的晶型和形貌可改善碳酸钙的表面性质及反应活性,使之更具有功能化,显著提升其经济性。对碳酸钙晶型和形貌控制原理展开了研究,揭示了反应条件对碳酸钙成核速率和生长速率的影响以及晶型控制剂的控制原理。控制碳酸钙晶型和形貌的主要因素有:

1)温度、时间、压力、CO<sub>2</sub>流速、Ca<sup>2+</sup>浓度、溶液pH、搅拌速率等能够影响Ca<sup>2+</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>在溶液中的过

饱和度,通过调整上述反应条件可控制晶体在生长过程中的成核速率和生长速率。其中,温度是影响碳酸钙晶型的主要因素,提高矿化温度会降低碳酸钙在溶液中的稳定性,使碳酸钙的亚稳态晶型向热力学更稳定的方解石转变,不利于球霰石和文石的生成。

2)表面活性剂以及有机类晶型调控剂能够吸附在碳酸钙晶体表面,降低碳酸钙的表面自由能并使碳酸钙晶体在各方向的生长速率不同,赋予碳酸钙特殊晶型和结构。

无机金属离子在碳酸钙结晶过程中,能发生重结晶并形成碳酸钙的生长模板。此外,某些金属离子能够进入碳酸钙的晶格中,如镁离子,可取代  $\text{Ca}^{2+}$  的位置,使碳酸钙的晶型和形貌发生变化。

当前碳酸钙制备工艺和晶型调控方法已较成熟,但大多数研究仍停留在实验室试验阶段,含钙固废间接矿化技术大规模应用的瓶颈主要在于钙镁离子浸取过程成本高、腐蚀强、污染大。适用于间接矿化技术的浸取剂包括酸类、铵盐类等。酸类浸取剂在实际应用过程中对设备的腐蚀严重,浸取选择性低,难以循环使用,且存在污水难处理问题。当前研究较多的浸取剂为铵盐,相比酸类浸取剂,铵盐在浸取-矿化过程中 pH 摆动范围较小,缓解设备腐蚀,对钙镁离子的浸出选择性高,但在浸取过程中伴随大量氨气溢出,实际应用过程中需对氨气进行收集和循环利用,导致间接矿化工艺更复杂。此外,酸类和铵盐类浸取剂的功能过于单一,无法对碳酸钙的晶型进行调控,pH 摆动过程仍需添加酸/碱试剂进行调控,而含钙固废和  $\text{CO}_2$  自身的酸/碱性质无法被有效利用,造成资源浪费和矿化成本偏高。

因此,未来需重点研究如何有效利用固废和  $\text{CO}_2$  自身的酸碱性质,以浸取剂为质子的传递介质,在浸取和矿化过程中实现自身的 pH 摆动,使浸取剂可循环使用,降低试剂成本。此外,当前应用的浸取剂功能过于单一,还需赋予浸取剂调控晶型的能力。因此,今后对含钙固废间接矿化技术的研究重点是开发能够接受和释放质子的酸碱两性物质或复合型浸取剂,赋予浸取剂更多的功能。

我国工业固废年产量高达数 10 亿 t,其中钢渣、粉煤灰、磷石膏、电石渣等含钙固废比例较大,若能开发出具有 pH 摆动自循环和晶型调控的多功能新型浸取剂,有效提取含钙固废中的钙镁离子并矿化为具有高附加值晶型的微纳米碳酸钙,将产生巨大经济效益和环境效益,具有广阔的工业应用前景。

## 参考文献 (References):

- [1] 冯敬武,王毅斌,马佳慧,等.混合醇胺溶液耦合电石炉净化灰吸收-矿化  $\text{CO}_2$  性能[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(5): 125-134.  
FENG Jingwu, WANG Yibin, MA Jiahui, et al. Absorption-mineralization performance of  $\text{CO}_2$  by mixed alcohol amine solution coupled with purified dusts from calcium carbide furnace[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(5): 125-134.
- [2] 2022 年中国生态环境状况公报(摘录)[J]. 环境保护, 2023, 51(S2):64-81.  
China Ecological Environment Status Bulletin 2022 (Excerpt)[J]. Environmental Protection, 2023, 51(S2):64-81.
- [3] CAO Yongda, YANG Chenglong, WANG Chao, et al. Evaluation of the rapid phase change absorbents based on potassium glycinate for  $\text{CO}_2$  capture [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 273:118627.
- [4] 李德方. 重金属镉、铅、锌胁迫下羊草与披碱草耐受性比较分析[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2023:1-8.
- [5] 吴冰,马超,高美金,等. 二氧化碳矿化预拌混凝土的碳排放分析及经济性评价[J/OL]. 洁净煤技术:1-9(2023-06-16) [2023-11-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20230615.1409.002.html>.  
WU Bing, MA Chao, GAO Meijin, et al. Carbon Emission and Economic Evaluation of  $\text{CO}_2$  Mineralization Ready-mixed Concrete [J/OL]. Clean Coal Technology: 1-9. (2023-06-16) [2023-11-24]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20230615.1409.002.html>.
- [6] 王云阳,张歆悻,张紫薇. 粉煤灰矿化封存  $\text{CO}_2$  技术的应用研究[J]. 节能, 2023, 42(1):89-93.  
WANG Yunyang, ZHANG Xinyi, ZHANG Ziwei. Application research of fly ash mineralization and  $\text{CO}_2$  storage technology [J]. Energy Conservation, 2023, 42(1):89-93.
- [7] 马佳慧,王毅斌,冯敬武,等. 工业含钙固废矿化  $\text{CO}_2$  的实验研究[J/OL]. 化工进展:1-12(2023-07-10) [2023-11-24]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0822>.  
MA Jiahui, WANG Yibin, FENG Jingwu, et al. Experimental study of  $\text{CO}_2$  mineralization by industrial containing calcium solid wastes [J/OL]. Chemical Industry and Engineering Progress: 1-12 (2023-07-10) [2024-03-18]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0822>.
- [8] 李梦豪,刘燕,张延安. 钢渣中钙元素的浸出试验研究进展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1):114-120.  
LI Menghao, LIU Yan, ZHANG Yanan. Research progress on effective leaching of calcium components from steel slag [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(1):114-120.
- [9] HE Lanlan, YU Dunxi, LV Weizhi, et al. A novel method for  $\text{CO}_2$  sequestration via indirect carbonation of coal fly ash [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(43): 15138-15145.
- [10] SUN Yong, PARIKH Vinay, ZHANG Lian. Sequestration of carbon dioxide by indirect mineralization using Victorian brown coal

- fly ash[J]. *Journal of hazardous Materials*, 2012, 209:458-466.
- [11] 李文秀, 杨宇航, 黄艳, 等. 二氧化碳矿化高含钙固废制备微细碳酸钙研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(4):2047-2057.  
LI Wenxiu, YANG Yuhang, HUANG Yan, et al. Preparation of ultrafine calcium carbonate by CO<sub>2</sub> mineralization using high calcium-based solid waste[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(4):2047-2057.
- [12] 张志明, 桂联政, 廖达琛, 等. 燃煤电厂粉煤灰高值化利用研究进展[J]. *能源环境保护*, 2023, 37(4):1-11.  
ZHANG Zhiming, GUI Lianzheng, LIAO Dachen, et al. Advances in high-value utilization of fly ash from coal-fired power plants[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(4):1-11.
- [13] 赵立文, 朱干宇, 李少鹏, 等. 电石渣特性及综合利用研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(3):13-26.  
ZHAO Liwen, ZHU Ganyu, LI Shaopeng, et al. Research progress on characteristics and comprehensive utilization[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(3):13-26.
- [14] 王辉, 张伟, 张玉柱, 等. 钢渣微珠替代细骨料对混凝土耐久性能的影响[J]. *钢铁钒钛*, 2020, 41(5):102-106.  
WANG Hui, ZHANG Wei, ZHANG Yuzhu, et al. Influence of steel slag beads substituting fine aggregate on durability of concrete[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2020, 41(5):102-106.
- [15] 李秋白, 许月阳, 朱法华, 等. 基于钢渣微粉间接湿法固碳的循环浸取及碳酸钙沉淀研究[J]. *南京大学学报(自然科学)*, 2022, 58(6):953-960.  
LI Qiubai, XU Yueyang, ZHU Fahua, et al. Circulatory leaching and calcium carbonate precipitation study based on indirect carbonation of steel slag micro powder[J]. *Journal of Nanjing University(Natural Science)*, 2022, 58(6):953-960.
- [16] 王吉凤, 付恒毅, 闫晓彤, 等. 钢渣综合利用研究现状[J]. *中国有色冶金*, 2021, 50(6):77-82.  
WANG Jifeng, FU Hengyi, YAN Xiaotong, et al. Research status of comprehensive utilization of steel slag[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2021, 50(6):77-82.
- [17] JO Hongyong, LEE Mingu, PARK Jinwon, et al. Preparation of high-purity nano-CaCO<sub>3</sub> from steel slag[J]. *Energy*, 2017, 120:884-894.
- [18] 潘海斌, 魏广鸿, 赵志宏, 等. 燃煤电厂粉煤灰综合利用途径适用性分析[J]. *洁净煤技术*, 2020, 26(S1):262-267.  
PAN Haibin, WEI Guanghong, ZHAO Zhihong, et al. Applicability analysis of comprehensive utilization of fly ash in coal-fired power plant[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(S1):262-267.
- [19] 冉武平, 张永太, 艾贤臣, 等. 工业固体废弃物矿化封存CO<sub>2</sub>研究综述[J]. *科学技术与工程*, 2023, 23(16):6718-6727.  
RAN Wuping, ZHANG Yongtai, AI Xianchen, et al. Review of CO<sub>2</sub> sequestration Research in Industrial Solid Waste Mineralization[J]. *Science Technology and Engineering*, 2023, 23(16):6718-6727.
- [20] 王童. 利用磷石膏制备硫酸盐水泥的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2022:8-12.
- [21] 丁文金, 姚金, 乔静怡, 等. 磷石膏矿化CO<sub>2</sub>制备高纯碳酸钙及产物调控[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(4):104-112.  
DING Wenjin, YAO Jin, QIAO Jingyi, et al. Preparation of high-purity CaCO<sub>3</sub> from phosphogypsum by CO<sub>2</sub> mineralization and product control[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(4):104-112.
- [22] 丁文金, 刘卓齐, 卢海臣, 等. CH<sub>3</sub>COONa-NH<sub>4</sub>OH-H<sub>2</sub>O体系下磷石膏矿化CO<sub>2</sub>-联产高纯CaCO<sub>3</sub>[J]. *化工进展*, 2023, 42(7):3824-3833.  
DING Wenjin, LIU Zhuoqi, LU Haichen, et al. Preparation of high-purity CaCO<sub>3</sub> from phosphogypsum for CO<sub>2</sub> mineralization in CH<sub>3</sub>COONa-NH<sub>4</sub>OH-H<sub>2</sub>O system[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(7):3824-3833.
- [23] 曲笑原, 郑强, 凡远洋, 等. 白云石二次碳化法制备大立方体碳酸钙的研究[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(7):58-64.  
QU Xiaoyuan, ZHENG Qiang, FAN Yuanfang, et al. Study on preparation of large cube calcium carbonate by secondary carbonization of dolomite[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(7):58-64.
- [24] 邵宗奇. 由电石渣制备多种形貌碳酸钙的工艺条件研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020:32-71.
- [25] 李梦维. 十二烷基苯磺酸钠模板调控下碳酸钙结晶行为研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2018:29-33.
- [26] 陈义雯, 王百年, 童佳佳, 等. 复合胶束模板法制备碳酸钙中空微球的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(7):208-213.  
CHEN Yiwen, WANG Bainian, TONG Jiajia, et al. Synthesis of CaCO<sub>3</sub> hollow micro-spheres via composite micelles template method[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(7):208-213.
- [27] 邓晓阳, 郑强, 曲笑原, 等. 白云石制备似立方体状方解石型碳酸钙晶体及其机理研究[J]. *人工晶体学报*, 2022, 51(4):704-715.  
DENG Xiaoyang, ZHENG Qiang, QU Xiaoyuan, et al. Preparation of near cube form calcite type calcium carbonate crystal from dolomite and its mechanism[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2022, 51(4):704-715.
- [28] 王宇轩, 徐颖, 王东平, 等. 球霏石的性质及其应用进展[J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 37(2):76-80.  
WANG Yuxuan, XU Ying, WANG Dongping, et al. Properties and applications of vaterite[J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology(Natural Science)*, 2017, 37(2):76-80.
- [29] 张金君, 郭琳琳, 刘博静, 等. 利用电石渣制备针叶形碳酸钙研究[J]. *无机盐工业*, 2023, 55(7):103-108.  
ZHANG Jinjun, GUO Linlin, LIU Bojing, et al. Study on preparation of needle-like shaped CaCO<sub>3</sub> from calcium carbide slag[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023, 55(7):103-108.
- [30] 王丹. 钢渣碳化过程中碳酸钙生长与性能关系[D]. 大连: 大连理工大学, 2020:171-178.
- [31] DE CROM Koen, CHIANG Yi Wai, VAN GERVEN Tom, et al. Purification of slag-derived leachate and selective carbonation for high-quality precipitated calcium carbonate synthesis[J]. *Chem-*

- ical Engineering Research and Design, 2015, 104:180-190.
- [32] CHEN Qiuju, DING Wenjin, SUN Hongjuan, et al. Indirect mineral carbonation of phosphogypsum for CO<sub>2</sub> sequestration [J]. Energy, 2020, 206:118148.
- [33] ZHAO Hongtao, LI Huiquan, BAO Wwujun, et al. Experimental study of enhanced phosphogypsum carbonation with ammonia under increased CO<sub>2</sub> pressure [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2015, 11:10-19.
- [34] HO Hsing-Jung, IIZUKA Atsushi, SHIBATA Etsuro, et al. Circular indirect carbonation of coal fly ash for carbon dioxide capture and utilization [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5):108269.
- [35] 赵红涛, 王树民, 刘志江, 等. 磷石膏矿化固定 CO<sub>2</sub> 制备高纯高白 CaCO<sub>3</sub> [J]. 材料导报, 2019, 33(18):3031-3034.  
ZHAO Hongtao, WANG Shumin, LIU Zhijiang, et al. Preparation of high-purity and high-white CaCO<sub>3</sub> by phosphogypsum mineralization for CO<sub>2</sub> capture [J]. Materials Reports, 2019, 33(18):3031-3034.
- [36] 丁文金, 刘卓齐, 陈秋菊, 等. 电石渣矿化 CO<sub>2</sub>-可控制备碳酸钙的实验研究 [J]. 四川大学学报(自然科学版), 2023, 60(4):143-151.  
DING Wenjin, LIU Zhuoqi, CHEN Qiuju, et al. Controllable preparation of CaCO<sub>3</sub> from carbide slag by CO<sub>2</sub> sequestration [J]. Journal of Sichuan University (Natural Science Edition), 2023, 60(4):143-151.
- [37] 王超, 杨保俊, 周金刚, 等. 由电石渣制备高分散纳米碳酸钙 [J]. 化工进展, 2017, 36(S1):346-352.  
WANG Chao, YANG Baojun, ZHOU Jingang, et al. Preparation of highly dispersed nano calcium carbonate from calcium carbide residue [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(S1):346-352.
- [38] 李昱蓓, 刘松辉, 朱建平, 等. 电石渣制备球霰石碳酸钙的工艺及机理 [J]. 建筑材料学报, 2023, 26(8):939-948.  
LI Yubei, LIU Songhui, ZHU Jianping, et al. Process and mechanism of vaterite calcium carbonate preparation from calcium carbide slag [J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(8):939-948.
- [39] 郭琳琳, 徐美, 刘博静, 等. 氯化铵浸取电石渣制备碳酸钙研究 [J]. 应用化工, 2017, 46(9):1757-1760.  
GUO Linlin, XU Mei, LIU Bojing, et al. Preparation of calcium carbonate with carbide slag leached by ammonium chloride [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(9):1757-1760.
- [40] 乔静怡, 陈秋菊, 刘卓齐, 等. 磷石膏矿化 CO<sub>2</sub> 制备球霰石型碳酸钙试验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2023, 52(9):14-18, 25.  
QIAO Jingyi, CHEN Qiuju, LIU Zhuoqi, et al. Experimental study on preparation of vaterite-based calcium carbonate by CO<sub>2</sub> mineralization with phosphogypsum [J]. Industrial Minerals & Processing, 2023, 52(9):14-18, 25.
- [41] 汤勇, 唐名德, 焦妍惠, 等. 加压碳酸化法制备片状纳米碳酸钙及其表征 [J]. 材料导报, 2023, 37(17):130-136.  
TANG Yong, TANG Mingde, JIAO Yanhui, et al. Preparation and characterization of flake-like nano calcium carbonate by pressurized carbonation [J]. Materials Reports, 2023, 37(17):130-136.
- [42] 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, 2016:23-45.
- [43] 王耀宣, 袁爱群, 周泽广, 等. 球霰石型纳米碳酸钙椭圆形颗粒的合成 [J]. 无机盐工业, 2020, 52(1):54-58.  
WANG Yaoyuan, YUAN Aiqun, ZHOU Zeguogang, et al. Preparation of vaterite nano-sized CaCO<sub>3</sub> with ellipse ball-like [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(1):54-58.
- [44] 邓伟林, 黄文柯, 黄崇秋, 等. 聚丙烯酸和聚苯乙烯磺酸钠调控制备多孔碳酸钙 [J]. 无机盐工业, 2023, 55(2):67-72.  
DENG Weilin, HUANG Wenke, HUANG Chongqiu, et al. Regulatory preparation of porous calcium carbonate by polyacrylic acid and polystyrene sulfonate [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(2):67-72.
- [45] 胡彩霞, 胡辰鑫, 彭剑龙, 等. 以可溶性淀粉为晶型调控剂制备多孔球形碳酸钙 [J]. 无机盐工业, 2021, 53(5):51-55.  
HU Caixia, HU Chenxin, PENG Jianlong, et al. Preparation of porous spherical calcium carbonate with soluble starch as crystallization controller [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2021, 53(5):51-55.
- [46] 白春华, 王倩倩, 李光辉, 等. 碳酸钙晶型的二十二酸调控研究 [J]. 应用化工, 2020, 49(9):2187-2189, 2194.  
BAI Chunhua, WANG Qianqian, LI Guanghui, et al. Crystal structure regulation of calcium carbonate by adding docosanoic acid [J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(9):2187-2189, 2194.
- [47] 蒙梅, 谢燕, 鲁镜镜, 等. 石灰石制备食品级球霰石碳酸钙微球及其机理研究 [J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(9):3176-3185.  
MENG Mei, XIE Yan, LU Jingjing, et al. Preparation and mechanism of food-grade vaterite calcium carbonate by limestone [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(9):3176-3185.
- [48] 江文革, 李晏安, 邢一, 等. 手性氨基酸对手性碳酸钙生物矿物的诱导与调控 [J]. 材料导报, 2023, 37(17):283-287.  
JIANG Wenge, LI Yanan, XING Yi, et al. Induction and regulation of chiral calcium carbonate biominerals by chiral amino acids [J]. Materials Reports, 2023, 37(17):283-287.
- [49] 谭婷婷. 球形碳酸钙的控制合成工艺研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [50] 陈菊香, 张克, 孙开莲, 等. 可溶性淀粉存在下纯球霰石的合成 [J]. 人工晶体学报, 2018, 47(10):2216-2222.  
CHEN Juxiang, ZHANG Ke, SUN Kailian, et al. Pure vaterite synthesized in the presence of soluble starch [J]. Pure Vaterite Synthesized in the Presence of Soluble Starch, 2018, 47(10):2216-2222.
- [51] 赵萍江. 支链淀粉诱导 CaCO<sub>3</sub> 矿化微观形态及吸附性能研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2021:25-36.
- [52] HONG Sujin, MOON Seokyo, CHO Junhee, et al. Effects of Mg ions on the structural transformation of calcium carbonate and their implication for the tailor-synthesized carbon mineralization process [J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2022,

60;101999.

- [53] TANG Hua, YU Jiaguo, ZHAO Xiufeng. Controlled synthesis of crystalline calcium carbonate aggregates with unusual morphologies involving the phase transformation from amorphous calcium carbonate[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(4): 831-835.

- [54] 黎梅, 何雪连, 冯艳平, 等. 生活垃圾焚烧飞灰中钙的脱除与回收[J]. 环境工程, 2022, 40(11):182-188,198.  
LI Mei, HEXuelian, FENG Yanping, et al. Recovery of calcium carbonate after extracting calcium salt from fly ash of municipal solid waste incineration [ J ]. Environmental Engineering, 2022, 40(11):182-188,198.