

文章编号:1007-9629(2023)08-0939-10

电石渣制备球霏石碳酸钙的工艺及机理

李昱蓓, 刘松辉, 朱建平, 赵瑞奇, 管学茂*

(河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要:为了高附加值利用电石渣以及封存 CO_2 , 以电石渣为原料、甘氨酸(Gly)为添加剂, 在常压下采用电石渣- CO_2 反应法制备了高纯度球形球霏石碳酸钙. 通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪等研究了 Gly 掺量对球霏石含量的影响以及球霏石的稳定性, 并探讨了球霏石的形成机理及滤液中 Gly 的循环利用. 结果表明:球霏石的含量随着 Gly 掺量的增加呈先增加后减少的趋势;制备的球霏石具有良好的热稳定性;在球霏石的形成过程中, 碳酸钙由方解石和小针状文石晶体通过团聚、溶解和沉淀转化为表面有粗糙突起的球形球霏石;滤液中的 Gly 可以循环利用且不影响球霏石的含量;电石渣- CO_2 反应法是一种简便、低成本、少污染制备球霏石的新工艺.

关键词:球霏石;甘氨酸;电石渣;二氧化碳

中图分类号:TQ172

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.1007-9629.2023.08.015

Process and Mechanism of Vaterite Calcium Carbonate Preparation from Calcium Carbide Slag

LI Yubei, LIU Songhui, ZHU Jianping, ZHAO Ruiqi, GUAN Xuemao*

(School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: To make high valued use of calcium carbide slag and to sequester CO_2 , high purity spherical vaterite calcium carbonate was prepared by carbonation method using calcium carbide slag as raw material and glycine (Gly) as an additive. The process of calcium carbide slag- CO_2 reaction was under atmospheric pressure. The effects of Gly doping on the content of product vaterite and the stability of vaterite were investigated by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, and the mechanism of vaterite formation and the recycling of Gly in filtrate were discussed. The results show that the content of vaterite tends to increase and then decrease with the increase of Gly doping. The prepared vaterite has good thermal stability. During the formation of vaterite, calcium carbonate is converted from calcite and small needle-like aragonite crystals by agglomeration, dissolution and precipitation to spherical vaterite with rough protrusions on the surface. Gly in the filtrate can be recycled for the preparation of vaterite without affecting the content of vaterite. The calcium carbide slag- CO_2 reaction method is a simple, low-cost and less polluting new process for the preparation of vaterite.

Key words: vaterite; glycine; carbide slag; CO_2

电石渣是一种主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碱性工业废渣^[1-2]. 目前, 电石渣主要用作建材、道路建设、化工等行业的原料^[3]. 由于电石渣的钙质资源丰富, 也可以作为生产高附加值材料的主要原料^[4-6]. 球霏石属

于无水 CaCO_3 的 3 种晶型之一^[7], 可以显著提高材料的填充性能^[8], 改善产品的光泽度、流动性等^[9-10], 已经在聚氯乙烯(PVC)、油漆、橡胶等领域得到了广泛的应用. 因此, 制备高附加值球霏石具有重要的经济

收稿日期:2022-09-30; 修订日期:2023-02-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1905216)

第一作者:李昱蓓(1996—), 女, 河南南阳人, 河南理工大学硕士生. E-mail:3224163891@qq.com

通讯作者:管学茂(1965—), 男, 湖北石首人, 河南理工大学教授, 博士生导师, 博士. E-mail:guanxuemao@hpu.edu.cn

价值和现实意义。

目前,国内球霰石的制备工艺多采用复分解法和碳化法^[11]。复分解法主要是可溶性碳酸盐与可溶性钙盐在溶液体系中发生复分解反应生成 CaCO_3 沉淀^[12]。张晓蕾等^[13]以聚丙烯酸和十二烷基苯磺酸钠组成复合模板,采用复分解法制备出单分散性好的球霰石,但产物的粒径较大,且添加剂难以洗涤。郭琳琳等^[14]用 NH_4Cl 溶液浸取电石渣得到澄清的 CaCl_2 溶液,采用复分解法将 Na_2CO_3 溶液倒入 CaCl_2 溶液中以制备球霰石,但产物的分散性不好。碳化法是向可溶性钙盐溶液体系或者 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液中通入 CO_2 气体,使 Ca^{2+} 以 CaCO_3 沉淀的形式析出^[15-16]。卢忠远等^[17]用 NH_4Cl 溶液浸取电石渣得到 CaCl_2 溶液,利用碳化法在 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 的溶液中通入 CO_2 来制备球霰石,但产物的纯度不明且晶体形貌不一。Lai等^[18]以多种氨基酸作为添加剂,采用碳化法在分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液中通入 CO_2 来制备球形球霰石,工艺简单,但其添加剂的需求量较高,未考虑转化率及滤液中添加剂的循环利用,导致生产成本过高,也缺少对球霰石生成过程中 CaCO_3 的晶型转化及晶体形貌转变规律的研究。

在此,本文提出了一种实用、高效、简单的电石渣碳化法大规模简易制备球霰石的新工艺——电石渣- CO_2 反应法。在电石渣悬浮液中加入一定量的甘氨酸(Gly),直接通入 CO_2 就可以获得高纯度的球形球霰石,其晶体形貌一致且分散性较好,在晶型和粒径方面有高稳定性,且电石渣的转化率较高。滤液中的Gly可以循环利用且不会造成环境污染,生产成本较低,表明该工艺的产物更有附加值,且符合目前的 CO_2 减排趋势。

1 试验

1.1 原材料

电石渣由河南省焦作市强耐建材公司提供,其化学组成(质量分数,文中涉及的组成、含量等除特别说明外均为质量分数)如表1所示。电石渣中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的有效含量为83.5%。电石渣粉磨后的粒度分布如图1所示,其 D_{90} (小于该粒径的颗粒占总颗粒数的90%)小于 $33.1\text{ }\mu\text{m}$ 。Gly由上海麦克林生化科技有限公司生产,分析纯。 CO_2 为纯度(体积分数)99.9%的工业级 CO_2 。水为去离子水。

1.2 球霰石碳酸钙的制备

以无预处理的电石渣、 CO_2 和Gly为原料,配制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度为 0.5 mol/L 的电石渣悬浮液,待悬浮液的温度为 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时,根据 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值向悬浮液

表1 电石渣的化学组成
Table 1 Chemical composition of carbide slag

w/%						
CaO	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	SO_3	Others	IL
72.43	2.00	0.78	0.42	0.39	0.78	23.2

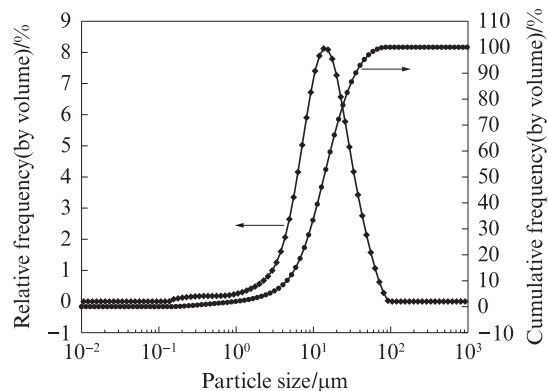


图1 电石渣的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of calcium carbide slag

中加入Gly,用磁力搅拌器(300 r/min)搅拌10 min后,将接有 CO_2 气瓶的胶皮管通入悬浮液底部, CO_2 通气速率为 4 L/min ,待pH值为适宜值时,反应终止。经过滤沉淀,用蒸馏水反复洗涤、过滤,去除电石渣中的杂质,最后在真空干燥箱中 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥24 h,即可得到球霰石碳酸钙样品。

1.3 球霰石碳酸钙的稳定性试验

1.3.1 热稳定性

将制备的球霰石碳酸钙样品以 0.5 g 为1组放入马弗炉中,分别在 300 、 400 、 425 、 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧2 h,研究球霰石碳酸钙随温度的变化。

1.3.2 水溶液中的稳定性

参照文献[19],在室温下向 200 mL 去离子水中添加 2 g 制备的球霰石样品,并以 300 r/min 的转速搅拌球霰石,研究球霰石随搅拌时间(0、1、2、6、12、24 h)的变化。

1.4 滤液循环利用制备球霰石碳酸钙

利用氨基酸分析仪对样品的滤液进行Gly含量测试,计算制备样品时Gly的消耗量及制备每克球霰石的Gly消耗量。第1次循环:待样品的滤液温度为 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在滤液中添加Gly和 17.74 g 电石渣,Gly添加量为制备样品时Gly的消耗量,用磁力搅拌器(300 r/min)搅拌10 min后,将接有 CO_2 气瓶的胶皮管通入悬浮液底部, CO_2 通气速率为 4 L/min ,待pH值为7.0时,反应终止。第2~5次循环试验同上所述,样品经过滤水洗烘干后进行表征分析。

1.5 测试方法

采用Merlin Compact型扫描电子显微镜(SEM)

进行形貌观察,采用 BJ-HCT-3 型热分析仪 (TG-DTA) 进行热重分析,采用 Mastersizer 3000 型超高速智能粒度分布仪对产物的粒径进行表征,采用 V70 型傅里叶转换红外光谱 (FTIR) 对产物结构进行表征,采用 inVia 型拉曼光谱仪 (Raman) 进行光谱分析。

采用 Smart Lab (9 kW) 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 并结合 Jade 软件进行物相分析,产物中球霰石和方解石的摩尔分数通过下式计算^[20]:

$$\frac{I_C^{104}}{I_V^{110}} = 7.691 \frac{X_C}{X_V} \quad (1)$$

$$X_V + X_C = 1 \quad (2)$$

式中: I_C^{104} 为方解石 (104) 晶面衍射峰的强度; I_V^{110} 为球霰石 (110) 晶面衍射峰的强度; X_C 为方解石的摩尔分数, %; X_V 为球霰石的摩尔分数, %。

采用 L8900 型氨基酸分析仪对样品滤液中的 Gly 含量进行分析,然后结合球霰石产量计算制备每 g 球霰石的 Gly 消耗量 (m_0):

$$m_0 = \frac{m_{\text{Gly}} - V_{\text{aq}} \times C_{\text{Gly}}}{m_V} \quad (3)$$

式中: m_{Gly} 为制备样品时 Gly 的添加量, mg; V_{aq} 为滤液的体积, mL; C_{Gly} 为滤液中的 Gly 含量, mg/mL; m_V 为样品中球霰石的质量, mg。

2 结果和讨论

2.1 Gly 掺量对球霰石碳酸钙含量的影响

为探究电石渣- CO_2 反应方法中 Gly 掺量对产物中球霰石碳酸钙含量的影响,仅改变 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值 (0~3.0), 固定其他条件不变且终点 pH 值为 7.0, 对反应产物进行分析。

2.1.1 XRD

图 2 为不同 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值下电石渣- CO_2 反应产物的 XRD 图谱。由图 2 可见: 当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值为 1.5~3.0 时, 反应产物的 XRD 图谱中均出现了球霰石的衍射峰, 说明在此 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值下可以合成球霰石; 当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})=0$ 时, 仅有方解石的衍射峰; 当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})=1.5$ 时, 开始出现球霰石的衍射峰; 当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})=2.0$ 时, 产物的方解石 (104) 晶面的峰值最低; 当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})>2.0$ 之后, 方解石 (104) 晶面的峰值逐渐升高。说明随着 Gly 掺量的增加, 球霰石的含量先增加后减少。

根据 Rietveld 对不同 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值下电石渣- CO_2 反应产物进行了定量分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可见: 在不掺 Gly 时, 产物中仅有方解石; 当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})=1.5$ 时, 开始生成球霰石并逐渐成

为主要成分; 当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})=2.0$ 时, 球霰石含量达到最高 (92.2%); 当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})>2.0$ 时, 球霰石含量又逐渐减小。

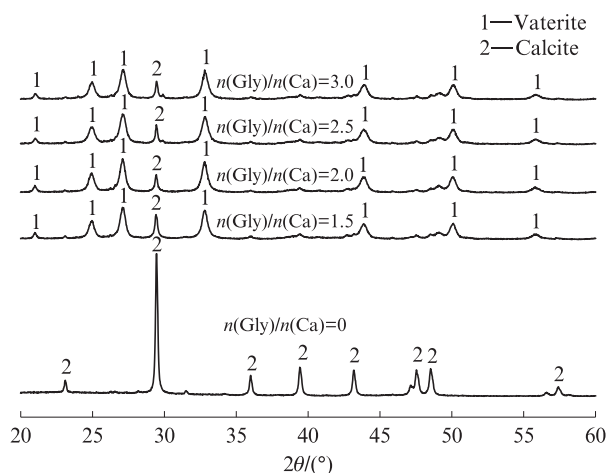


图 2 不同 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值下电石渣- CO_2 反应产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of reaction products in calcium carbide slag- CO_2 system at different $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ values

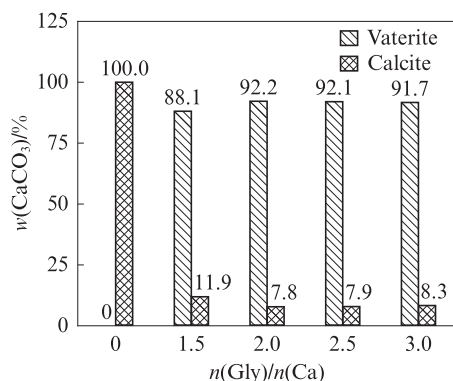


图 3 不同 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值下电石渣- CO_2 反应产物的 CaCO_3 含量

Fig. 3 CaCO_3 contents of reaction products in calcium carbide slag- CO_2 system at different $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ values

2.1.2 FTIR

图 4 为不同 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值下电石渣- CO_2 反应产物的 FTIR 图谱。由图 4 可见:

(1) 在不掺 Gly 时, 只有 876 、 712 cm^{-1} 处的方解石谱带。随着 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值的增加, 712 cm^{-1} 处的方解石谱带减弱, 并在 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值为 1.5 时, 开始出现 745 cm^{-1} 处的球霰石谱带, 说明开始有球霰石的生成, Gly 有利于球霰石的生成。

(2) 在 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})=2.0$ 时, 745 cm^{-1} 处的球霰石谱带最强且 712 cm^{-1} 处的方解石谱带最弱, 说明此 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 下产物中球霰石的含量最高。继续增大 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值, 则 745 cm^{-1} 处的球霰石谱带逐渐减弱, 说明球霰石的含量随着 Gly 掺量的增加

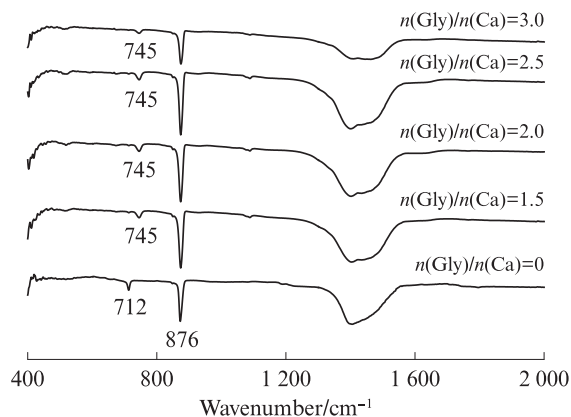


图4 不同 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值下电石渣- CO_2 反应产物的FTIR图谱

Fig. 4 FTIR spectra of reaction products in calcium carbide slag- CO_2 reaction system at different $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ values

而呈先增加后减少的趋势,这与XRD的分析结果一致.

结合XRD与FTIR分析可得,最佳 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$

值为2.0,此时产物中球霏石的含量最高,将此样品记为Gly-2.根据Rietveld对样品Gly-2进行了粒度分析(图5)和SEM观测(图6),结合图3定量分析结果发现球霏石含量接近93%,样品粒径处于 $1\sim 10\ \mu\text{m}$,样品形貌为球状且晶体分散性较好,晶体表面有粗糙突起.

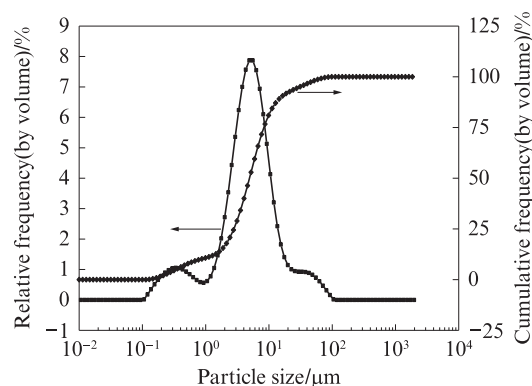


图5 样品Gly-2的粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution of sample Gly-2

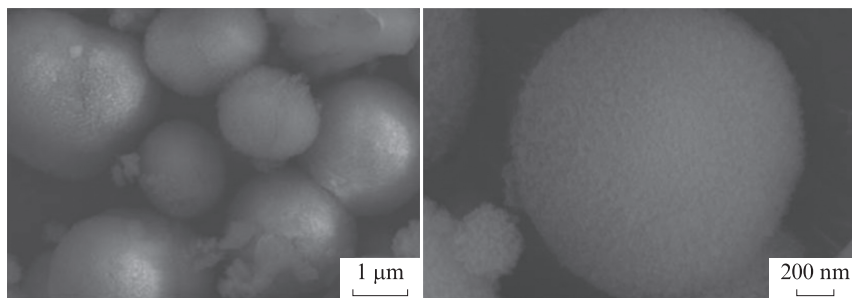


图6 样品Gly-2的SEM图像

Fig. 6 SEM images of sample Gly-2

根据记录的反应前电石渣与干燥后样品的质量,结合图3中各组分的含量,经过计算可得每克电石渣产出球霏石的质量,如表2所示.由

表2可见,每克电石渣可合成 $0.52\sim 0.55\ \text{g}$ 的球霏石,电石渣的利用率较高,且球霏石碳酸钙的产量较高.

表2 单位质量电石渣合成球霏石的质量

Table 2 Mass of vaterite synthesized from unit mass carbide slag

$n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$	$m(\text{carbide slag})/\text{g}$	$m(\text{synthetic product})/\text{g}$	$m(\text{vaterite})/\text{g}$	$m(\text{vaterite})/m(\text{carbide slag})$
0	17.74	10.50	0	0
1.5	17.74	10.40	9.16	0.52
2.0	17.74	10.60	9.77	0.55
2.5	17.74	10.50	9.67	0.54
3.0	17.74	10.60	9.72	0.55

2.2 球霏石碳酸钙的稳定性

2.2.1 热稳定性

球霏石结构相对不稳定,受热较易转化为方解石.为了探究电石渣- CO_2 反应法制备的球霏石碳酸钙样品的热稳定性,仅改变加热温度,对得到的样品进行了测试.

图7为在不同温度下热处理样品Gly-2的XRD图谱.从图7中可看出,方解石(104)晶面的峰值随着温度的升高而升高,说明方解石的含量随着温度的升高而增加,球霏石随着温度的升高向更稳定的方解石转化.

根据Rietveld对样品进行了定量分析,结果如图8

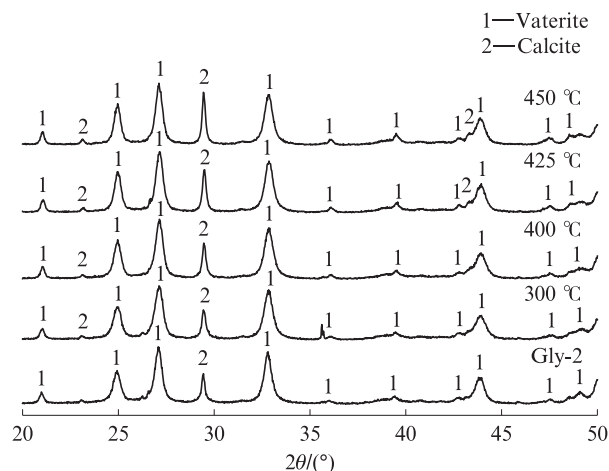


图7 在不同温度下热处理样品 Gly-2 的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of sample Gly-2 after heat treatment at different temperatures

所示.从图8中可看出,随着温度的升高,方解石含量逐渐增大,在温度为450 °C时达到最大值,但也仅有12.4%.

图9为在不同温度下热处理样品 Gly-2 的 SEM

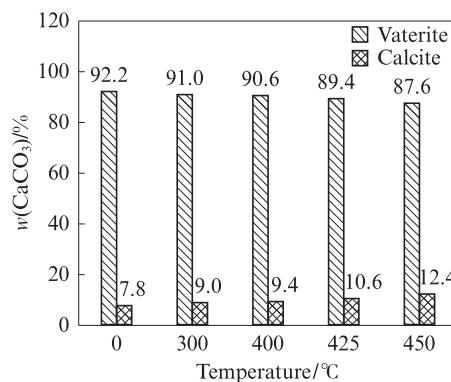
图8 在不同温度下热处理样品 Gly-2 的 CaCO₃ 含量

Fig. 8 CaCO₃ contents of sample Gly-2 after heat treatment at different temperatures

图像.从图9可见,晶体在加热后仍保持球形,但粗糙突起的晶体表面变得模糊光滑,且晶体表面的光滑度随着温度的升高而增加.这可能与加热后晶体表面进行了晶型转变,表面的一小部分球霰石转化为更为稳定的方解石有关.

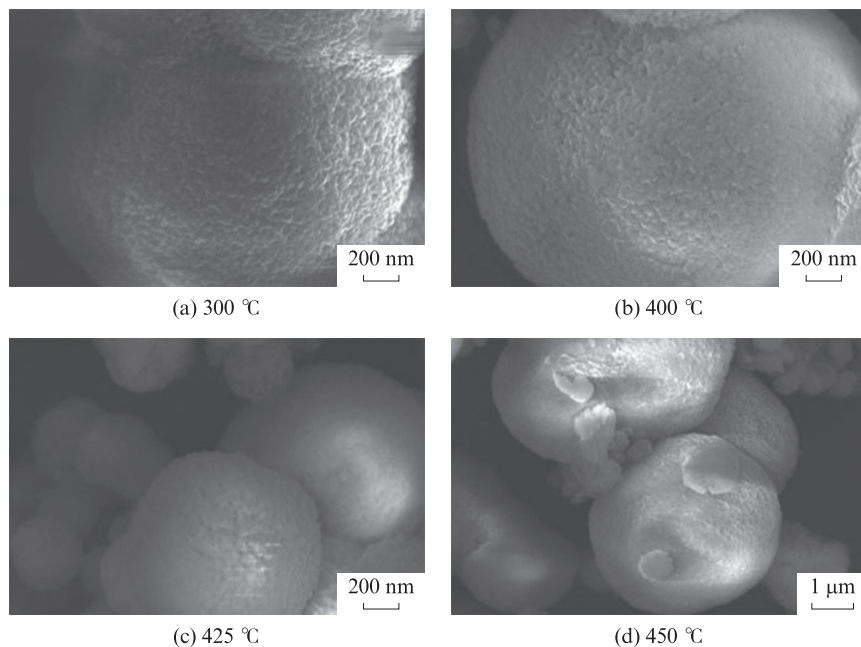


图9 在不同温度下热处理样品 Gly-2 的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of sample Gly-2 after heat treatment at different temperatures

样品 Gly-2 的 TG-DTA 曲线如图 10 所示.由图 10 可见: TG 曲线在 400~600 °C 内的变化较平缓, 610~850 °C 内有明显的质量损失;相应的在 DTA 曲线中也可看到 2 个吸热峰,在 421 °C 处有 1 个高的吸热峰,但在 TG 曲线中未观察到相应变化,说明在 421 °C 时部分球霰石发生了晶型转变;在 610~850 °C 处也有明显的吸热峰,说明当温度升至 610 °C,样品开始分解,最高分解温度可达到 787 °C.这也验证了 XRD 及 SEM 的分析结果,样品加热后一小部分球霰

石晶型转变为方解石.结合三者分析表明,在 400 °C 之后样品 Gly-2 中的大部分球霰石并未进行晶型转变,在加热温度为 450 °C 时,方解石仅有 12.4%,表明样品 Gly-2 具有较好的热稳定性.

2.2.2 水稳定性

由于球霰石碳酸钙在水溶液中也较易转化,为了探讨电石渣-CO₂反应法制备的球霰石碳酸钙样品在水溶液中的稳定性,对样品 Gly-2 在室温下进行了水稳定性实验.图 11 为从不同搅拌时间下样品的

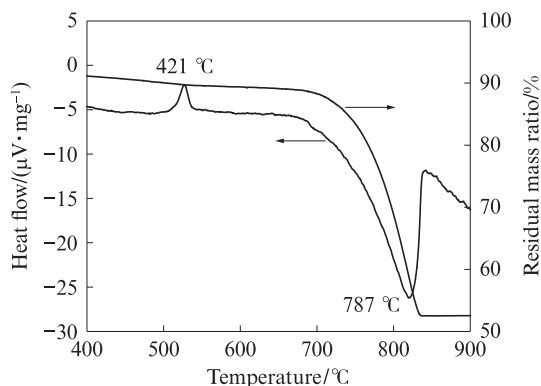


图10 在不同温度下热处理样品 Gly-2 的 TG-DTA 曲线

Fig. 10 TG-DTA curves of sample Gly-2 after heat treatment at different temperatures

XRD 图谱. 从图 11 可以看出: 方解石(104)晶面的峰值随着搅拌时间的延长而升高, 说明球霰石随着搅拌时间的延长而愈加不稳定, 开始向方解石转化, 方解石的含量逐渐增多; 当搅拌时间为 12 h 时, 图谱中

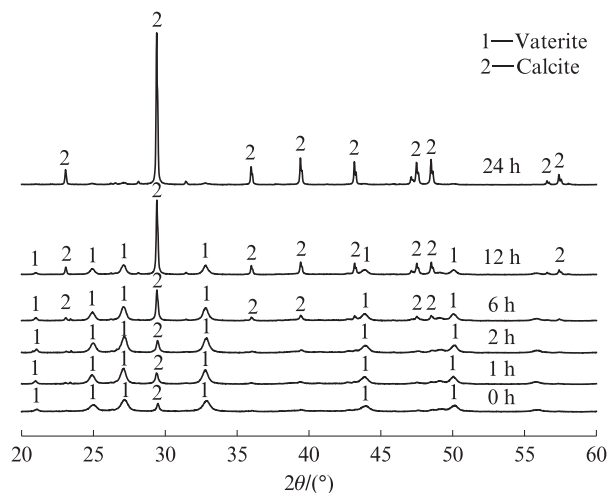
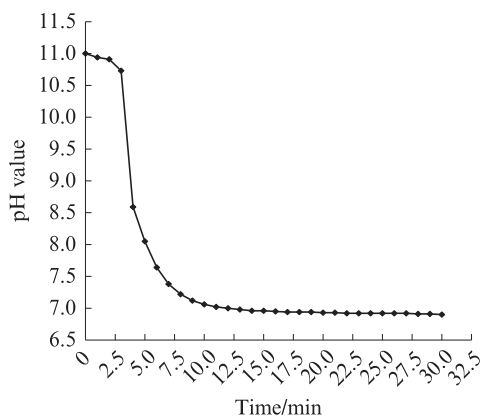
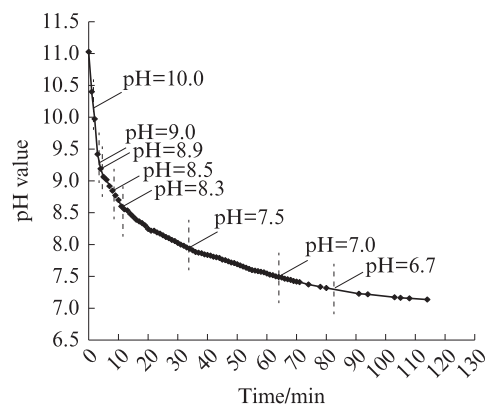


图11 样品 Gly-2 在水溶液中不同搅拌时间下的 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of sample Gly-2 in aqueous solution under different stirring times



(a) No Gly added

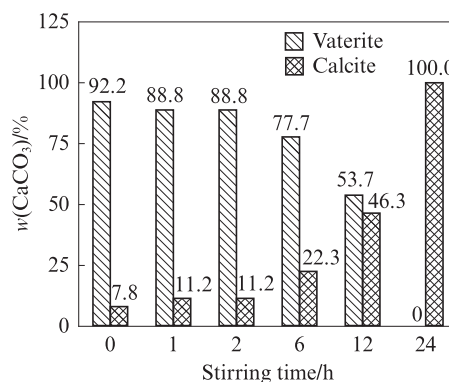


(b) Add Gly

图13 电石渣-CO₂反应过程中反应溶液的pH值随时间的变化Fig. 13 Changes of pH values of reaction solution with time during carbide slag CO₂ reaction

方解石的衍射峰已较为明显; 当搅拌时间为 24 h 时, 图谱中已无球霰石的衍射峰.

根据 Rietveld 对样品进行了定量分析, 结果如图 12 所示. 从图 12 可以看出: 随着搅拌时间的延长, 方解石的含量逐渐增大; 当搅拌时间为 12 h, 方解石的含量已超过 50.0%; 当搅拌时间为 24 h 时, 方解石的含量已达 100.0%, 这说明产物中大部分的球霰石在水溶液中能稳定存在 12 h 左右, 但随着搅拌时间的延长, 逐渐向方解石转化, 在 24 h 时几乎完全转化成方解石.

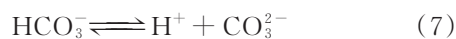
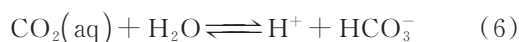
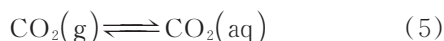
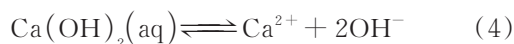
图12 样品 Gly-2 在水溶液中不同搅拌时间下的 CaCO₃ 含量Fig. 12 CaCO₃ contents of sample Gly-2 in aqueous solution under different stirring times

2.3 球霰石碳酸钙的生成过程

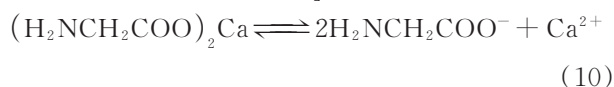
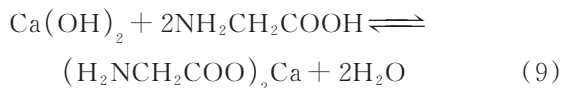
2.3.1 反应溶液的pH值随时间的变化

图 13 为电石渣-CO₂ 反应过程中反应溶液的 pH 值随时间的变化. 当采用不添加 Gly 的电石渣-CO₂ 反应法制备碳酸钙时, 反应过程如式(4)~(8)所示. 在初始阶段, 电石渣中的 Ca(OH)₂ 溶解到水中并电离出 Ca²⁺, 同时 Ca(OH)₂ 电离出 OH⁻ 以维持碱性 pH 值; 在中期阶段, CO₂ 通入电石渣悬浮液中, 与水反应并电离出 CO₃²⁻; 在末期阶段, Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 结合生成

方解石型 CaCO_3 .



当采用添加 Gly 的电石渣- CO_2 反应法制备球霏石时,体系悬浮液 pH 值的下降速率比不加 Gly 的缓慢,这可能是 Gly 先与电石渣悬浮液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应生成甘氨酸钙的原因(式(9)),甘氨酸钙后会电离出部分 Ca^{2+} (式(10)).随着 CO_2 的不断通入,体系中逐渐生成 CO_3^{2-} .在初始状态下, CO_3^{2-} 更容易与游离 Ca^{2+} 生成方解石.但随着 CO_3^{2-} 的增多,其与 $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ 中钙离子结合生成球霏石型 CaCO_3 .



当 $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})=2.0$ 时,在添加 Gly 的电石渣- CO_2 反应体系中,随着 CO_2 的通入,其 pH 值的下降速率逐渐变缓.为了探究球霏石的形成过程中碳酸钙的晶体形貌转变、晶型转化规律及球霏石碳酸钙的形成机理,依据图 13(b) 中 pH 值的下降速率,选取 pH 值下降速率的拐点及拐点的中间点,采样了 pH 值分别为 10.0、9.0、8.9、8.5、8.3、7.5、7.0 和 6.7 的反应液,抽滤干燥后对样品进行了 XRD 和 SEM 测试分析.

2.3.2 碳酸钙晶体形貌的转变规律

图 14 为不同 pH 值下电石渣- CO_2 反应产物的 SEM 图像.从图 14 可看出:碳酸钙晶体的形貌随着 pH 值的降低而变化,由非常小的针状和球状晶体逐渐团聚转化为有粗糙突起表面且无小晶体吸附的大球形晶体;当 $\text{pH}=8.9$ 时,晶体由非常小的针状和球状晶体团聚形成;当 $\text{pH}=8.5$ 时,很多针状晶体附着在由小球晶体团聚而形成的大晶体上形成类球形团聚体;当 $\text{pH}=8.3$ 时,球形晶体几乎形成,表面粗糙有突起并有细小晶体附着;当 $\text{pH}=6.7$ 时,碳酸钙晶体为有粗糙突起表面的球形晶体,并且表面几乎无小晶体吸附.

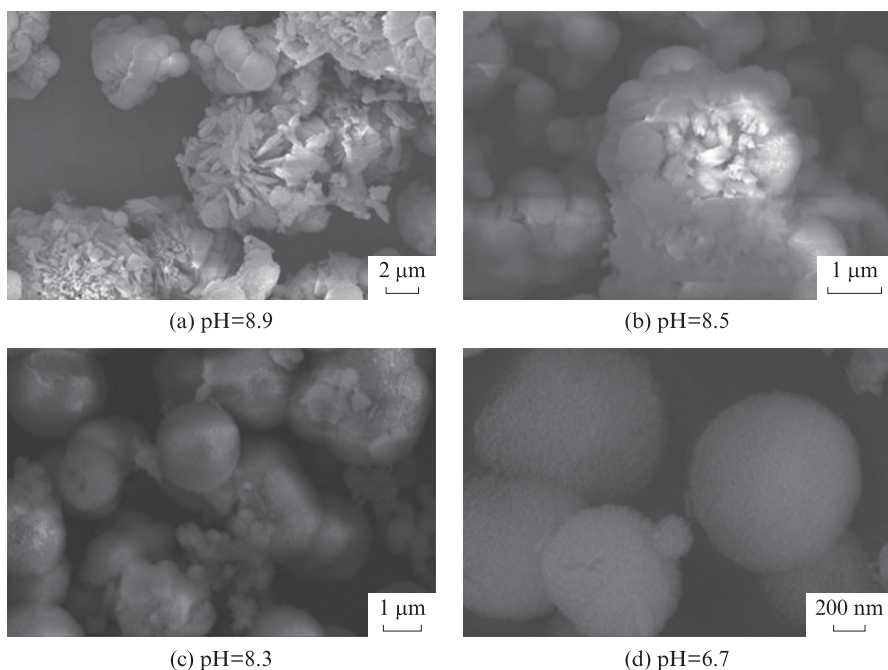


图 14 不同 pH 值下电石渣- CO_2 反应产物的 SEM 图像

Fig. 14 SEM images of reaction products in calcium carbide slag- CO_2 system at different pH values

2.3.3 碳酸钙的晶型转化规律

图 15 为不同 pH 值下电石渣- CO_2 反应产物的 XRD 图谱.从图 15 可以看出:碳酸钙的晶型及含量随着 CO_2 的通入而变化,大量方解石和少量文石逐渐转化成球霏石碳酸钙;当 $\text{pH}=10.0$ 时, XRD 图谱显现文石和方解石的衍射峰,且方解石的衍射峰较明

显;当 pH 值为 9.0 和 8.9 时, XRD 图谱开始显现微弱的球霏石衍射峰,文石的衍射峰减弱;当 $\text{pH}=8.5$ 时,文石的衍射峰消失,球霏石衍射峰明显增强,说明文石和一部分方解石已转化成球霏石;随着 pH 值的下降,当 pH 值为 7.5、7.0 和 6.7 时,方解石衍射峰逐渐减弱并趋于平稳.

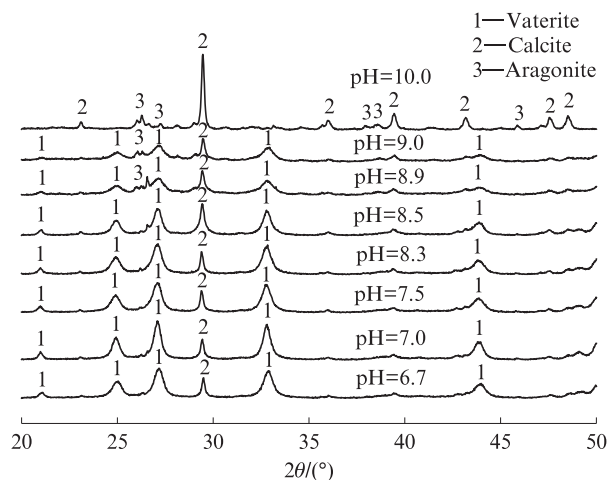


图15 不同pH值下电石渣- CO_2 反应产物的XRD图谱
Fig. 15 XRD patterns of reaction products in calcium carbide slag- CO_2 system at different pH values

根据Rietveld对样品中3种不同晶型的碳酸钙进行了定量分析,结果图16所示.由图16可见:文石在 $\text{pH}=10.0$ 时开始出现,随着pH值的下降,含量逐渐减小,并在 $\text{pH}=8.5$ 时消失;球霏石在pH值为9.0时开始出现,并逐渐成为产物的主要晶型,在 $\text{pH}=6.7$ 时,球霏石含量近92.2%.

2.3.4 球霏石碳酸钙的形成机理

结合XRD与SEM分析,球霏石的形成机理如图17所示.生成过程中碳酸钙随着 CO_2 的通入和pH值的下降,由方解石和小针状文石晶体通过团聚、溶解和沉淀,转化为有粗糙突起表面且无小晶体吸附的球形球霏石碳酸钙.在pH值为11.0时, CO_2 气体溶解到甘氨酸钙溶液中, CO_3^{2-} 增加并与 $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ 中的

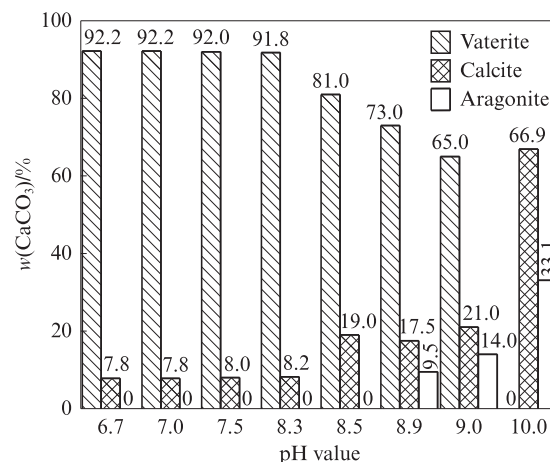


图16 不同pH值下电石渣- CO_2 反应产物的 CaCO_3 含量
Fig. 16 CaCO_3 contents of reaction products in calcium carbide slag- CO_2 system at different pH values

Ca^{2+} 结合.在 $\text{pH}=10.0$ 时,开始生成大量方解石与少量文石.在pH值为9.0和8.9时,初级的针状文石晶体和球状晶体团聚,且开始有少许球霏石.在 $\text{pH}=8.5$ 时,这些初级球状晶体聚集形成二级球状晶体,初级针状晶体吸附在二级球状晶体表面形成类球形团聚体,且文石消失和方解石减少,转化为球霏石.在 $\text{pH}=8.3$ 时,初级针状晶体在二级球形晶体的表面通过溶解和沉淀,大部分类球形团聚体转化为有粗糙突起表面的球形球霏石,但晶体表面有小晶体吸附,部分方解石转化为球霏石.在反应中末期,在 $\text{pH}\leq 7.5$ 时,Gly随着甘氨酸钙反应而重新生成,吸附在球霏石表面以稳定晶型,其浓度逐渐升高,导致二级晶体内部和表面初级晶体再溶解的发生,大量球形球霏石已形成且晶体表面无小晶体吸附.

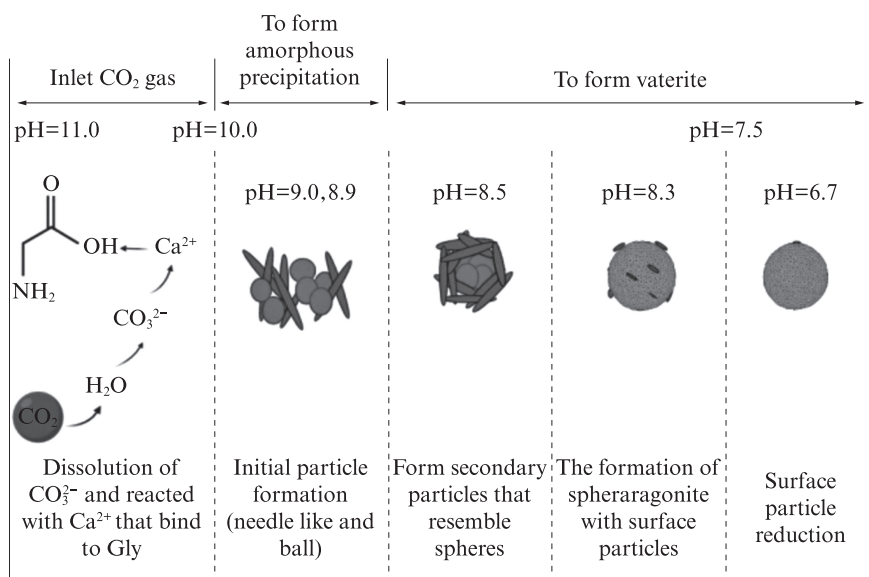


图17 球霏石的形成机理示意图
Fig. 17 Formation mechanism of vaterite

2.4 Gly的循环利用

在制备球霰石碳酸钙的反应溶液中,Gly可通过界面吸附和稳定不稳定相位以保护球霰石相晶体表面来稳定晶型,但在干燥后的产物中并未发现Gly的存在,不需要Gly来稳定干燥后的产物中球霰石碳酸钙的晶型.

图18为Gly及洗涤干净干燥后的样品Gly-2的Raman图谱.由图18可见,在洗涤干燥后的样品Gly-2上,仅在1086、1075、750 cm^{-1} 处有球霰石的特征峰,没有893 cm^{-1} 处Gly的特征峰.这说明由于Gly在水中的溶解度较大,Gly分子在水洗涤过程中与合成的球霰石产物分离,干燥后的产物中没有Gly的存在,但干燥后的球霰石依然可以稳定存在,不需要Gly来稳定球霰石晶型.

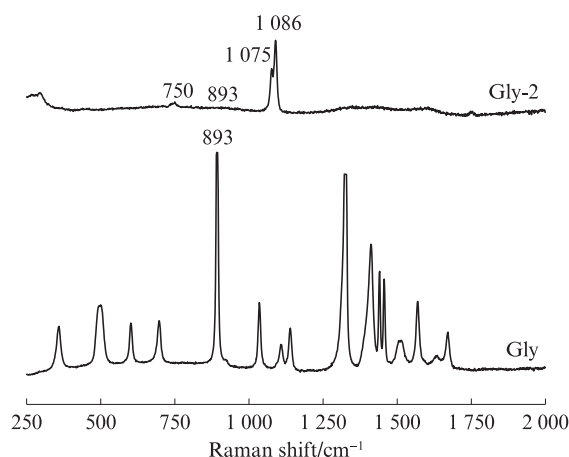


图18 样品Gly-2和Gly的Raman光谱

Fig. 18 Raman patterns of sample Gly-2 and Gly

由于Gly在水中溶解度较高,反应后滤液中的Gly依然可以重复使用.对样品Gly-2的滤液进行Gly含量测试,结果为72.092 mg/mL,由此结合表2,并根据式(3)可以计算出制备样品Gly-2时Gly的消耗量为1.18 g,制备每克球霰石消耗0.12g Gly,因此每次滤液循环制备球霰石时将1.18 g Gly和17.74 g电石渣加入至滤液中.

图19为样品Gly-2的滤液循环反应1~5次后产物的FTIR图谱.从图19中可以看出,每次滤液循环反应后,产物的球霰石含量趋于平稳,产物都有745 cm^{-1} 处的球霰石谱带,且712 cm^{-1} 处的方解石谱带几乎没有,与样品Gly-2保持一致,说明循环反应后产物中的球霰石含量与样品Gly-2的一致,滤液中的Gly可以循环利用,且不影响循环利用后产物中的球霰石含量.采用电石渣- CO_2 体系制备球霰石碳酸钙的新方法,生产成本较低且污染较少,表明该新方法制备的球霰石碳酸钙更有附加值.

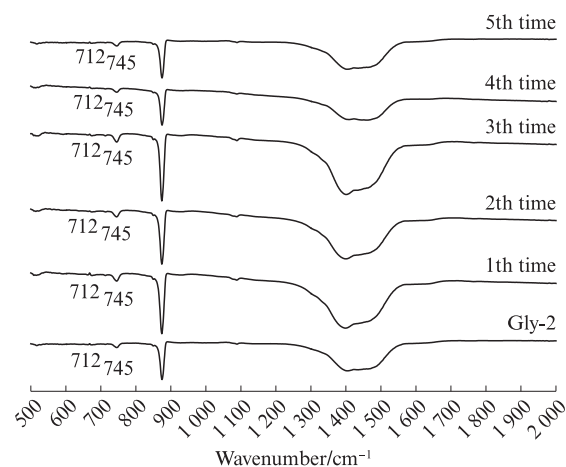


图19 样品Gly-2的滤液循环反应1~5次后产物滤液循环制备球霰石的FTIR图谱

Fig. 19 FTIR spectra of products of sample Gly-2 after 1-5 times filtrate circulation action

3 结论

(1)球霰石的含量随着Gly掺量的增加先增加后减少.在溶液温度为15 $^{\circ}\text{C}$ 及搅拌速度300 r/min的条件下, $n(\text{Gly})/n(\text{Ca})$ 值为2.0时,可以制备出分散性好的表面有粗糙突起的球状球霰石,粒径为1~10 μm ,纯度93%左右,每克电石渣可合成0.52~0.55 g的球霰石.

(2)球霰石具有良好的热稳定性,加热到450 $^{\circ}\text{C}$ 时仍保持其晶型,大部分球霰石在搅拌的水中可保持12 h的稳定性.

(3)在球霰石的生成过程中,碳酸钙随着 CO_2 的通入和pH值的下降,由方解石和小针状文石晶体通过团聚、溶解和沉淀,转化为有粗糙突起表面且无小晶体吸附的球形球霰石.

(4)反应后滤液中的Gly可以循环利用且不影响循环利用后产物中的球霰石含量.电石渣- CO_2 反应法制备的球霰石更有附加值,生产成本较低且污染较少.

参考文献:

- [1] 李彦鑫, 张金山, 曹永丹, 等. 电石渣的理化性质表征及其应用研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(4): 49-52.
LI Yanxin, ZHANG Jinshan, CAO Yongdan, et al. Characterization of physiochemical property of carbide slag and its application study[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(4): 49-52. (in Chinese)
- [2] GHARI H S, JALALI-ARANI A. Nanocomposites based on natural rubber, organoclay and nano-calcium carbonate: Study on the structure, cure behavior, static and dynamic-mechanical properties[J]. Applied Clay Science, 2016, 119(11): 348-357.

- [3] 程姚生,肖独山,徐杰,等.电石渣的理化性质分析及其应用研究[J].山东化工,2016,45(11):31-34.
CHENG Yaosheng, XIAO Dushan, XU Jie, et al. Analysis and characterization of physiochemical property of carbide slag and its application study[J]. Shandong Chemical Industry, 2016, 45(11): 31-34. (in Chinese)
- [4] 安强,潘慧敏,赵庆新,等.碱激发赤泥-粉煤灰-电石渣复合材料性能研究[J].建筑材料学报,2023,26(1):14-20.
AN Qiang, PAN Huimin, ZHAO Qingxin, et al. Study on properties of alkali-activated red mud-fly ash-carbide slag composite[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(1):14-20. (in Chinese)
- [5] 孔纲强,虞杨,陈永辉,等.玄武岩粉末-电石渣-石膏水热固化机理分析[J].建筑材料学报,2023,26(4):389-396.
KONG Gangqiang, YU Yang, CHEN Yonghui, et al. Hydrothermal solidification mechanism of basalt powder-carbide slag-gypsum[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(4): 389-396. (in Chinese)
- [6] TAO H, HE Y Y, ZHAO X. Preparation and characterization of calcium carbonate-titanium dioxide core-shell ($\text{CaCO}_3@\text{TiO}_2$) nanoparticles and application in the papermaking industry[J]. Powder Technology, 2015, 283:308-314.
- [7] 黄文艺,马蓝宇,程昊,等.球霰石型碳酸钙微球的制备及在不同溶液中转变成过程的研究[J].无机盐工业,2017,49(5):18-21.
HUANG Wenyi, MA Lanyu, CHENG Hao, et al. Study on preparation of vaterite calcium carbonate microsphere and its transformational process in different solutions [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2017, 49(5):18-21. (in Chinese)
- [8] 王宇轩,徐颖,王东平,等.球霰石的性质及其应用进展[J].安徽理工大学学报,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, 2017, 37(2):76-80. (in Chinese)
- [9] TRUSHINA D B, BUKREEVA T V, ANTIPINA M N. Size-controlled synthesis of vaterite calcium carbonate by the mixing method: Aiming for nanosized particles[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16:1311-1319.
- [10] HOU W T, FENG Q L. Morphology and formation mechanism of vaterite particles grown in glycine-containing aqueous solutions [J]. Materials Science and Engineering: C, 2006, 26(4):644-647.
- [11] MORI Y, ENOMAE T, ISOGA A. Preparation of pure vaterite by simple mechanical mixing of two aqueous salt solutions[J]. Materials Science and Engineering: C, 2009, 29(4):1409-1414.
- [12] LUO J, KO F T, MA X S. Role of aspartic acid in the synthesis of spherical vaterite by the $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2$ reaction[J]. Crystal Growth & Design, 2015, 16(2):728-736.
- [13] 张晓蕾,邱勇波.球霰石碳酸钙的制备及其稳定性研究[J].无机盐工业,2018,50(2):46-49.
ZHANG Xiaolei, QIU Yongbo. Study on synthesis and stability of vaterite calcium carbonate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(2):46-49. (in Chinese)
- [14] 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):1758-1760.
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): 1758-1760. (in Chinese)
- [15] TRUSHINA D B, BUKREEVA T V, KOVALCHUK M V, et al. CaCO_3 vaterite microparticles for biomedical and personal care applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 45:644-658.
- [16] HAN Y S, HADIKO G, FUJI M, et al. Effect of flow rate and CO_2 content on the phase and morphology of CaCO_3 prepared by bubbling method[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 276: 541-548.
- [17] 卢忠远,康明,姜彩荣,等.利用电石渣制备多种晶形碳酸钙的研究[J].环境科学,2006,27(4):775-778.
LU Zhongyuan, KANG Ming, JIANG Cairong, et al. Calcium carbide of different crystal formation synthesized by calcium carbide residue [J]. Environmental Science, 2006, 27(4): 775-778. (in Chinese)
- [18] LAI Y H, CHEN L S, BAO W C, et al. Glycine-mediated, selective preparation of monodisperse spherical vaterite calcium carbonate in various reaction systems [J]. Crystal Growth & Design, 2015, 15(3):1194-1200.
- [19] 王波.脱硫石膏矿化 CO_2 制备均一球霰石型 CaCO_3 机理研究[D].太原:山西大学,2021.
WANG Bo. Study on mechanism of preparation of uniform vaterite-type CaCO_3 via CO_2 mineralization by flue gas desulfurization gypsum[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2021. (in Chinese)
- [20] SARKAR A, DUTTA K, MAHAPATRA S. Polymorph control of calcium carbonate using insoluble layered double hydroxide[J]. Crystal Growth & Design, 2012, 13(1):204-211.