

文章编号:1674-9669(2025)01-0025-10 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2025.01.004

引文格式:李广涛,刘燕,张廷安,等.含钙镁渣液离子膜碳化电解制备  $\text{CaCO}_3$ [J].有色金属科学与工程,2025,16(1):25-34.

## 含钙镁渣液离子膜碳化电解制备 $\text{CaCO}_3$

李广涛<sup>1</sup>, 刘燕<sup>\*1</sup>, 张廷安<sup>1,2</sup>, 林胜男<sup>1</sup>

(1. 东北大学冶金学院, 沈阳 110000; 2. 中铝东南材料院(福建)科技有限公司, 福州 350015)

**摘要:**镁渣是皮江法炼镁产生的固体废弃物,检测发现镁渣中存在大量  $\text{CaO}$  和  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  物相,是良好的钙源。加入盐酸浸出镁渣得到的净化液为比较纯净的  $\text{CaCl}_2$  溶液,  $\text{CaCl}_2$  含量约为 250 g/L, 再经过电解转化为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液, 在电解槽阴极通入  $\text{CO}_2$  可以制备出轻质  $\text{CaCO}_3$  产品。因此,本文以配置  $\text{CaCl}_2$  浓度为 250 g/L 的溶液为阳极液, 通过阳离子交换膜电解技术并在阴极通入  $\text{CO}_2$ , 得到  $\text{CaCO}_3$  产物。通过改变阴极  $\text{NaCl}$  浓度、 $\text{CO}_2$  流量、电流密度和电解时间, 考查各因素对电解过程的影响。结果表明:当实验条件为阴极  $\text{NaCl}$  浓度为 50 g/L、 $\text{CO}_2$  流量为 50 mL/min、电流密度为 0.05 A/cm<sup>2</sup> 和电解时间 2 h 时, 电解效果最好。此时得到  $\text{CaCO}_3$  产物质量为 4.41 g, 电解过程能耗为 2.79 kW·h/kg。对比直接电解得到的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 发现直接电解有明显质量损失, 且能耗增大, 所以电解过程中在阴极通入  $\text{CO}_2$  是很有必要的。

**关键词:**镁渣;阳离子交换膜;电解; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{CaCO}_3$

中图分类号:TF111.52; TQ151.8 文献标志码:A

## Preparation of calcium carbonate by ion-exchange membrane carbonization electrolysis of calcium-containing magnesium slag solution

LI Guangtao<sup>1</sup>, LIU Yan<sup>\*1</sup>, ZHANG Tingan<sup>1,2</sup>, LIN Shengnan<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110000, China;

2. Chinalco Southeast Materials Institute (Fujian) Technology Co., Ltd., Fuzhou 350015, China)

**Abstract:** Magnesium slag is a solid waste produced by Pidgeon process. It is found that there are a large number of  $\text{CaO}$  and  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  phases in magnesium slag, which is a good calcium source. The concentration of  $\text{CaCl}_2$  solution obtained by adding hydrochloric acid to leach magnesium slag is about 250 g/L, and then converted into  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution by electrolysis. Light  $\text{CaCO}_3$  products can be prepared by introducing  $\text{CO}_2$  into the cathode of the electrolytic cell. Therefore, in this paper, using 250 g/L  $\text{CaCl}_2$  solution as the anode liquid,  $\text{CaCO}_3$  product was obtained by cation exchange membrane electrolysis technology and  $\text{CO}_2$  was introduced at the cathode. The effects of various factors on the electrolysis process were investigated by changing the cathode  $\text{NaCl}$  concentration,  $\text{CO}_2$  flow rate, current density and electrolysis time. The results show that the electrolysis effect is the best when the experimental conditions are cathode  $\text{NaCl}$  concentration of 50 g/L,  $\text{CO}_2$  flow rate of 50 mL/min, current density of 0.05 A/cm<sup>2</sup> and electrolysis time of 2 h. At this time, the mass of  $\text{CaCO}_3$  product was 4.41 g, and the energy consumption per unit mass of electrolysis process was 2.79 kW·h/kg. Compared with direct electrolysis to obtain

收稿日期:2023-11-20;修回日期:2024-02-28

基金项目:中国博士后科学基金第 16 批特别资助(站中)项目(2023T160088);国家自然科学基金青年基金资助项目(52304324)

通信作者:刘燕(1970—),教授,主要从事反应器的物理数值模拟、冶金反应工程和化学工程与技术方面的研究。

E-mail: liuyan@smm.neu.edu.cn

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , it was found that direct electrolysis had obvious mass loss and increased energy consumption, so it was necessary to introduce  $\text{CO}_2$  into the cathode during the electrolysis process.

**Keywords:** magnesium slag; cation exchange membrane; electrolysis;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  $\text{CaCO}_3$

## 0 引言

中国是世界上最大的金属镁生产国,皮江法是中国主要的镁生产方法,每生产1吨金属镁将产生5~6吨镁渣<sup>[1-2]</sup>。随着镁冶炼工业的发展,其排放量呈逐步上升趋势<sup>[3-5]</sup>。镁渣的反复堆积,不仅浪费了土地资源,同时镁渣在冷却过程会发生粉化,渣尘粒径细小,难以收集、运输和重新利用<sup>[6]</sup>。这对生态环境造成了严重危害,易引起环境粉尘污染等一系列问题<sup>[7-9]</sup>。因此,为实现废镁渣的资源化利用,必须对细渣粉尘进行处理。

轻质 $\text{CaCO}_3$ 是一种白色细粉状轻质粉体,广泛应用于造纸、涂料、食品、医疗等行业<sup>[10-11]</sup>。目前制备方法主要分为复分解法、碳化法2种<sup>[12-13]</sup>。复分解法是在液—液反应体系下,通过钙离子水溶液体系和碳酸根离子水溶液体系之间的沉淀反应得到 $\text{CaCO}_3$ 。虽然制备工艺简单,但是由于使用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为原料,制备成本较高<sup>[14-15]</sup>。碳化法是在固—液—气液反应体系下将含钙矿物高温煅烧成 $\text{CaO}$ ,然后与水生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,通入 $\text{CO}_2$ 气体与之反应沉淀生成 $\text{CaCO}_3$ 。该方法虽然工艺控制简便,但是利用天然矿石为原料,高温煅烧耗能巨大,不符合现在绿色生产的理念趋势<sup>[16]</sup>。

上述制备 $\text{CaCO}_3$ 的方法均存在着许多不足之处。目前,离子膜电解技术已经成功应用于氯碱工业<sup>[17]</sup>,在制备其他氢氧化物和氧化物方面也得到应用<sup>[18-19]</sup>。其高效、优质以及污染少的优点引起了人们的广泛关注。LIN等<sup>[20]</sup>提出了借助双极膜和阴阳离子膜,设计了新型三组分电解槽进行循环工艺实验,将废水处理与电转化相结合,生产出5种增值产品 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 。刘江等<sup>[21]</sup>利用阳离子膜电解 $\text{NdCl}_3$ 溶液并通过研究阳极液初始浓度、电流密度等因素对电解过程的影响,最终电解制备得到了微米级 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ 产物。董觉等<sup>[22]</sup>通过添加表面活性剂聚乙二醇利用离子膜电解 $\text{NaAlO}_2$ 溶液的方法制备得到粒径较小的拜耳 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。利用离子膜电解 $\text{CaCl}_2$ 得到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 并持续通入 $\text{CO}_2$ 进一步制备 $\text{CaCO}_3$ 不需要加入沉淀剂,原料简单,无氨氮排放,得到的产品粒径细,形貌均匀。目前利用该方法制备

碳酸钙的工艺研究尚不完善,只是停留在理论阶段。

本文以离子膜电解分离技术为基础,通过单因素实验法控制阴极 $\text{NaCl}$ 溶液浓度、 $\text{CO}_2$ 流量、电流密度和电解时间各电解参数以提高 $\text{CaCO}_3$ 产物产量,同时降低电解过程中单位质量产物能耗。借助XRD、PSDA、SEM分析检测手段,对较优条件下的 $\text{CaCO}_3$ 产物进行检测和表征,并对比直接电解条件下得到的产物以及电解能耗,分析电解过程中通入 $\text{CO}_2$ 的必要性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器设备

主要原料:无水 $\text{CaCl}_2$ (国药,分析纯); $\text{NaCl}$ (天津瑞金特,分析纯)。

实验设备:直流电源(IT6302A,电流调节范围:0~3 A);恒温水浴锅(北京科伟HH-2A);自制两室电解槽(由亚克力板制成,容积256 mL,40 mm×80 mm×80 mm);镀钌铱的钛片(60 mm×10 mm);钛片(60 mm×10 mm);阳离子膜(N-417复合离子交换膜); $\text{CO}_2$ 气瓶(顺泰公司生产); $\text{CO}_2$ 气体流量计(30~300 mL/min);电子天平(JM-A6002);离心机(TDL-50B)。

测试设备:X射线衍射仪-D8 ADVANCE;激光粒度分析仪-BT-9300S;扫描电子显微镜-Apreo 2C。

### 1.2 反应过程机理

对镁渣最终净化液进行成分分析,结果见表1。可以看出镁渣经过盐酸浸出净化处理工序后,溶液中 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 杂质元素含量均在 $10^{-6}$ 级别,对电解过程几乎无影响,得到比较纯净的氯化钙浓度为250 g/L的溶液,因此实验采用配置的250 g/L  $\text{CaCl}_2$ 溶液进行实验。

电解实验装置如图1所示。电解槽由阳离子交换膜隔开分为阳极槽和阴极槽。当直流电通过电解槽时,在阳极与溶液界面处发生氧化反应, $\text{Cl}^-$ 失去

表1 镁渣净化液成分

Table 1 Magnesium slag purification liquid composition table

成分	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$
含量/(mg/L)	90 012	0.069	1.55	0.70

电子生成  $\text{Cl}_2$ 。在阴极与溶液界面处发生还原反应, 水中的  $\text{H}^+$  得电子生成  $\text{H}_2$ 。由于阳离子膜带负电荷, 选择性透过阳离子,  $\text{Ca}^{2+}$  穿过阳离子膜由阳极向阴极迁移与阴极电解水生成的  $\text{OH}^-$  结合生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 在阴极通入  $\text{CO}_2$  后,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CaCO}_3$ 。电解碳化过程发生的化学反应见式(1)—式(5)所示。

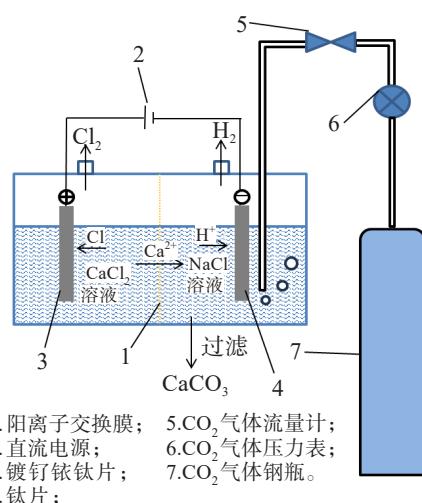
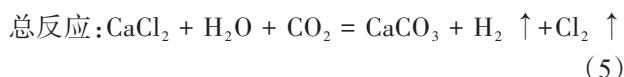
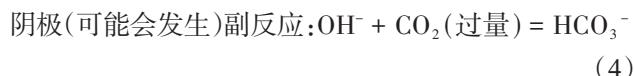
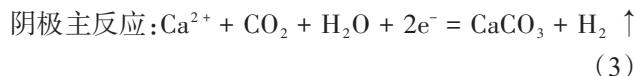
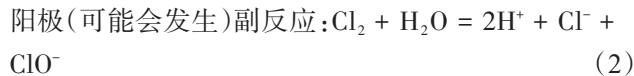
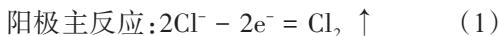


图 1 电解实验装置

Fig.1 Electrolysis experimental device diagram



### 1.3 实验方法

将自制电解槽安装好放入 30 °C 恒温水浴锅, 保持实验过程中温度不变。称取 32 g 无水氯化钙配制 128 mL(阳极槽体积一半)的  $\text{CaCl}_2$  浓度为 250 g/L 溶液倒入阳极槽, 128 mL(阴极槽体积一半)  $\text{NaCl}$  溶液倒入阴极槽。阳极插入镀钌铱的钛片, 阴极插入钛片分别接电源正极和负极, 与溶液的有效接触面积为  $6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 。将  $\text{CO}_2$  气管放入阴极槽溶液底部通入  $\text{CO}_2$ , 根据电流密度设定电流数值。在恒电流模式下, 接通电源, 开始电解碳化过程, 记录反应过程中电压变化。

待反应结束后, 收集阴极沉淀产物。待其沉淀

完全后依次用去离子水和无水乙醇进行清洗, 再将产物倒入离心管中用离心机进行离心。离心完成后倒掉经离心后的上清液, 保留产物置于 60 °C 烘干箱中烘干 48 h, 烘干后取出产物并用电子天平称量最终产物质量。

### 1.4 电解能耗、单位质量能耗计算

电解过程耗电量计算见式(6)所示。

$$W = \frac{UIt}{1000} \quad (6)$$

式(6)中:  $W$  为耗电量的数值, 单位  $\text{kW} \cdot \text{h}$ ;  $U$  为电解过程中平均电压的数值, 单位 V;  $I$  为电流强度的数值, 单位 A;  $t$  为电解时间的数值, 单位 h。

单位质量能耗计算见式(7)所示。

$$w = \frac{W}{m} \times 1000 \quad (7)$$

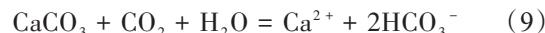
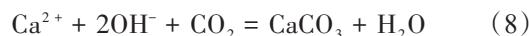
式(7)中:  $w$  为单位质量能耗的数值, 单位  $\text{kW} \cdot \text{h/kg}$ ;  $W$  为电解过程耗电量的数值, 单位 V;  $m$  为电解产物质量的数值, 单位 g。

## 2 结果与分析

### 2.1 $\text{CO}_2$ 流量对电解过程的影响

实验采用初始阴极  $\text{NaCl}$  溶液浓度为 50 g/L、电流密度为 0.05 A/cm<sup>2</sup>(恒流为 1.2 A)、电解时间为 2 h。表 2 所列为  $\text{CO}_2$  流量对电解过程的影响, 可以看到  $\text{CO}_2$  流量变化对产物质量影响较大, 对电解过程电压和能耗无明显影响。

由图 2 可以看到随着  $\text{CO}_2$  流量的升高, 电解产物质量整体呈先上升后下降趋势。这是因为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是微溶性物质, 当  $\text{CO}_2$  流量过低时阴极产生的一部分  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  不会与  $\text{CO}_2$  反应便溶解在阴极溶液中, 这样就会造成收集产物时产生质量损失; 当  $\text{CO}_2$  流量过高时, 阴极会发生如下反应:



初始时  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  与  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CaCO}_3$ , 随着  $\text{CO}_2$  通入量的增加,  $\text{CaCO}_3$  与过量  $\text{CO}_2$  会发生反应生成  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 。而  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  是可溶性物质溶解在阴极液中造成产物质量减少<sup>[23]</sup>。随着  $\text{CO}_2$  流量升高, 单位质量能耗整体呈先下降后上升趋势, 在 50 mL/min 时达到极小值, 此条件下产物能耗为 2.79  $\text{kW} \cdot \text{h/kg}$ 。

### 2.2 阴极 $\text{NaCl}$ 溶液浓度对电解过程的影响

实验采用  $\text{CO}_2$  流量为 50 mL/min、初始电流密度为 0.05 A/cm<sup>2</sup>(恒流 1.2 A)、电解时间为 2 h。表 3 所列

表2  $\text{CO}_2$ 流量对电解过程的影响Table 2 Effect of  $\text{CO}_2$  flow rate on electrolysis process

$\text{CO}_2$ 流量/(mL/min)	产量/g	平均电压/V	电解过程能耗/(kW·h)	单位质量产物能耗/(kW·h/kg)
40	4.19	5.24	0.012 6	3.00
50	4.41	5.12	0.012 3	2.79
60	4.16	5.13	0.012 3	2.96
70	4.17	5.13	0.012 3	2.95
80	4.04	5.11	0.012 3	3.05
90	4.10	5.14	0.012 3	3.00
100	4.01	5.12	0.012 3	3.07

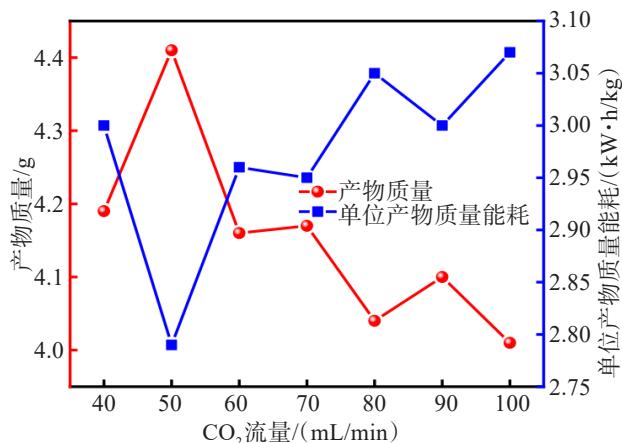
图2  $\text{CO}_2$ 流量对产物质量和单位质量能耗的影响

Fig.2 Effect of carbon dioxide flow rate on product mass and energy consumption per unit mass

为阴极  $\text{NaCl}$  浓度对电解过程的影响,可以看出  $\text{NaCl}$  浓度的改变对电解电压和能耗影响较大。随着  $\text{NaCl}$  浓度提高,电解过程中平均电压和能耗均有所下降。

产物质量和单位质量产物能耗随阴极  $\text{NaCl}$  浓度变化如图3所示。可以看到随着  $\text{NaCl}$  溶液浓度的升高,产物质量呈先下降后上升再下降趋势,在浓度分别为 10 g/L 和 50 g/L 时达到极大值。造成产物质量不稳定性的因素可能是因为阳离子交换膜选择性透过阳离子,阴极  $\text{NaCl}$  浓度升高,阳极  $\text{Ca}^{2+}$  和阴极  $\text{Na}^+$  浓度差减小,可能会导致  $\text{Na}^+$  由阴极反向迁移至阳极,离子交换膜有许多贯穿膜体的细微的通道称为孔隙结构,作为离子通过离子交换膜的通道<sup>[24]</sup>。 $\text{Na}^+$  的反向迁移占用了部分“通道”阻碍了  $\text{Ca}^{2+}$  向阴极迁移,导致产物生成量减少。随着  $\text{NaCl}$  浓度的升高,单位质量产物能耗整体呈下降趋势。 $\text{NaCl}$  浓度在 10 g/L 和 50 g/L 时的产物质量分别为 4.46 g 和 4.41 g。但是当  $\text{NaCl}$  浓度过低时,电解过程中能耗上升。这是因为阴极  $\text{NaCl}$  浓度升高,阴极离子浓度上升,溶液导电性增强,电解过程电阻减小<sup>[25]</sup>,因为在恒电流条件下电解,所以在电解过程中电压会减小。但是在  $\text{NaCl}$  浓度高于 50 g/L 之后能耗会稍有起伏,下降幅度变小。

表3 阴极  $\text{NaCl}$  溶液浓度对电解过程的影响Table 3 Effect of cathode  $\text{NaCl}$  solution concentration on electrolysis process

$\text{NaCl}$ 浓度/(g/L)	产量/g	平均电压/V	电解过程能耗/(kW·h)	单位质量产物能耗/(kW·h/kg)
10	4.46	9.55	0.022 9	5.14
20	4.26	6.89	0.016 5	3.87
30	4.22	6.31	0.015 1	3.58
40	4.15	5.67	0.013 6	3.28
50	4.41	5.12	0.012 3	2.79
60	4.33	5.23	0.012 6	2.91
70	4.28	4.98	0.012 0	2.80

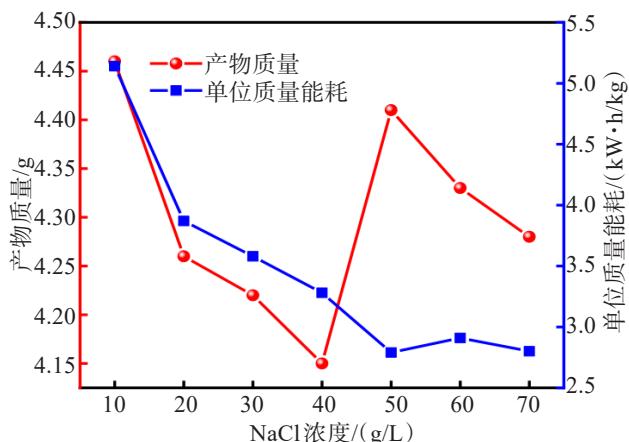
图 3  $\text{NaCl}$  浓度对产物质量和单位质量能耗的影响

Fig.3 Effect of sodium chloride concentration on product mass and energy consumption per unit mass

### 2.3 电流密度对电解过程的影响

实验采用  $\text{CO}_2$  流量为 50 mL/min、 $\text{NaCl}$  浓度为 50 g/L、初始电解时间为 2 h。本文对氯化钙溶液电转化制备碳酸钙工艺进行基础研究, 实验室直流电源电流调节范围在 0~3 A, 极片与溶液有效接触面积为  $6 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 。所以设定电流密度分别为  $0.04 \text{ A/cm}^2$  (恒流 0.96 A)、 $0.05 \text{ A/cm}^2$  (恒流 1.20 A)、 $0.06 \text{ A/cm}^2$  (恒流 1.44 A)、 $0.07 \text{ A/cm}^2$  (恒流 1.68 A)、 $0.08 \text{ A/cm}^2$  (恒流 1.92 A)、 $0.09 \text{ A/cm}^2$  (恒流 2.16 A)、 $0.10 \text{ A/cm}^2$  (恒流 2.40 A)。表 4 所列为电流密度对电解过程的影响, 从表 4 中可以看出, 电流密度变化对产物质量、平均电压和电解能耗影响均较大, 且呈正相关。

由图 4 可知最终得到产物质量随着电流密度提高呈上升趋势。这是因为增大电流,  $\text{Ca}^{2+}$  从阳极向阴极迁移速度加快, 阴极产生  $\text{OH}^-$  速度也会变快, 单位

时间内能产生更多的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 所以产物质量会随之增加。当电流密度从  $0.09 \text{ A/cm}^2$  提升到  $0.10 \text{ A/cm}^2$  时, 产物质量提升不大, 可能是因为  $\text{Ca}^{2+}$  通过膜的速度既与电流大小有关也与  $\text{Ca}^{2+}$  本身通过膜的传质速度有关<sup>[26~27]</sup>。随着电流继续增大,  $\text{Ca}^{2+}$  迁移到阴极液的速度不及阴极电离出  $\text{OH}^-$  的速度, 所以生成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的速度变缓。随着电流密度的提高, 单位产物质量能耗呈先下降后上升趋势, 在电流密度为  $0.05 \text{ A/cm}^2$  时达到极小值, 当电流密度高于  $0.07 \text{ A/cm}^2$  后, 单位质量能耗增加较快。

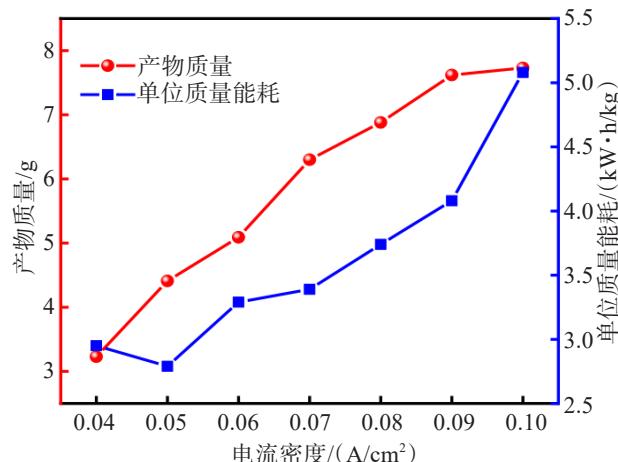


图 4 电流密度对产物质量和单位质量能耗的影响

Fig. 4 Effect of current density on product mass and energy consumption per unit mass

### 2.4 电解时间对电解过程的影响

实验采用  $\text{CO}_2$  流量为 50 mL/min、 $\text{NaCl}$  浓度为 50 g/L、电流密度为  $0.05 \text{ A/cm}^2$  (恒流 1.2 A) 进行。表 5 所列为电解时间对电解过程的影响, 可以看到电解产物质量和电解能耗受电解时间影响, 随着电解时间延长, 产物质量和电解过程中能耗也会增加。

产物质量和单位质量产物能耗随电解时间变化如图 5 所示。根据法拉第定律在电解过程中, 阴极上还原物质析出的量与通电时间成正比。也就是阴极上还原产生  $\text{H}_2$  的物质的量与电解时间成正比, 即产生氢氧根的物质的量与电解时间成正比, 所以随着电解时间增加产物质量近乎呈线性增长。但是电解时间延长, 根据电解能耗计算公式电解过程能耗随之增加, 导致单位质量能耗变化不明显。当电解时间为 2 h 时有极小值, 此时得到较优条件, 即  $\text{CO}_2$  流量为 50 mL/min、 $\text{NaCl}$  浓度为 50 g/L、电流密度为  $0.05 \text{ A/cm}^2$  (恒流 1.2 A)、电解时间为 2 h 下产物质量为 4.41 g, 产物能耗为  $2.79 \text{ kW} \cdot \text{h/kg}$ 。

表 4 电流密度对电解过程的影响

Table 4 Effect of current density on electrolysis process

电流密度/ $\text{A/cm}^2$	产 量/g	平均电 压/V	电解过程能 耗/(kW·h)	单位质量产物能 耗/(kW·h/kg)
0.04	3.23	4.97	0.009 5	2.95
0.05	4.41	5.12	0.012 3	2.79
0.06	5.09	5.81	0.016 7	3.29
0.07	6.30	6.36	0.021 4	3.39
0.08	6.88	6.70	0.025 7	3.74
0.09	7.62	7.20	0.031 1	4.08
0.10	7.73	8.18	0.039 3	5.08

表5 电解时间对电解过程的影响

Table 5 Effect of electrolysis time on electrolysis process

电流时间/h	产量/g	平均电压/V	电解过程能耗/(kW·h)	单位质量产物能耗/(kW·h/kg)
1	1.94	5.39	0.0065	3.33
2	4.41	5.12	0.0123	2.79
3	6.38	5.45	0.0196	3.08
4	8.49	5.36	0.0257	3.03

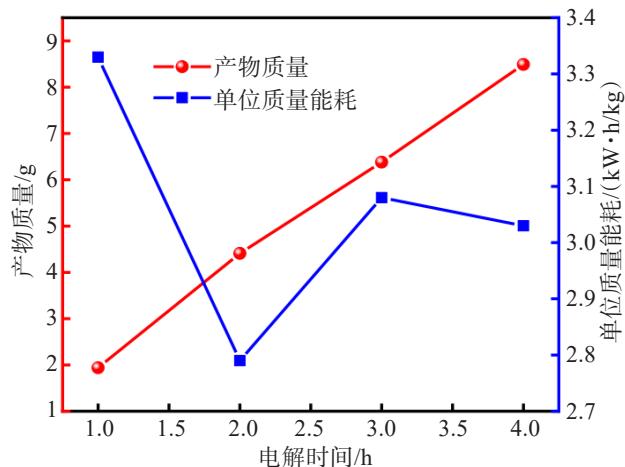


图5 电解时间对产物质量和单位质量能耗的影响

Fig.5 Effect of electrolysis time on product quality and energy consumption per unit mass

## 2.5 较优条件下产物的测试与表征

图6所示为电解碳化产物的X射线衍射图谱。从图6中可以看到在衍射角 $2\theta$ 分别为 $23^\circ$ 、 $29^\circ$ 、 $36^\circ$ 、 $43^\circ$ 、 $48^\circ$ 等处出现了衍射峰,分别对应(012)、(104)、(110)、(202)和(116)晶面。产物的衍射峰与标准卡片(PDF# 01-072-0156)完全吻合,说明电解碳化后得到的产物纯度非常高,确定产物为 $\text{CaCO}_3$ 中最常见、最稳定的晶型方解石型<sup>[28]</sup>。其特征峰比较尖锐,证明制备的 $\text{CaCO}_3$ 结晶性比较好。

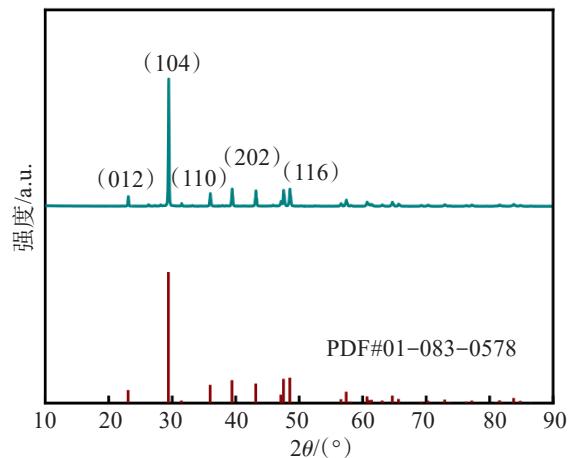


图6 电解碳化产物X射线衍射图谱

Fig.6 X-ray diffraction pattern of electrolytic carbonization products

通过对产物进行粒度分析,得到较优条件下产物的 $D_{90}=33.86\text{ }\mu\text{m}$ 。表6所列为电解碳化产物 $\text{CaCO}_3$ 粒径点和含量关系,可以看到 $\text{CaCO}_3$ 的粒径范围在 $0.2\sim75\text{ }\mu\text{m}$ 之间,产物颗粒粒径范围在 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以内,颗粒粒径比较小,已经达到微米级。图7所示为产物粒径分布,从图7中可以看出颗粒粒径出现断层,粗略估计在粒径点为 $1\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 时没有颗粒分布,产物粒径主要集中分布在 $5\sim75\text{ }\mu\text{m}$ 之间,有一小部分分布在 $0.5\sim5\text{ }\mu\text{m}$ 之间。

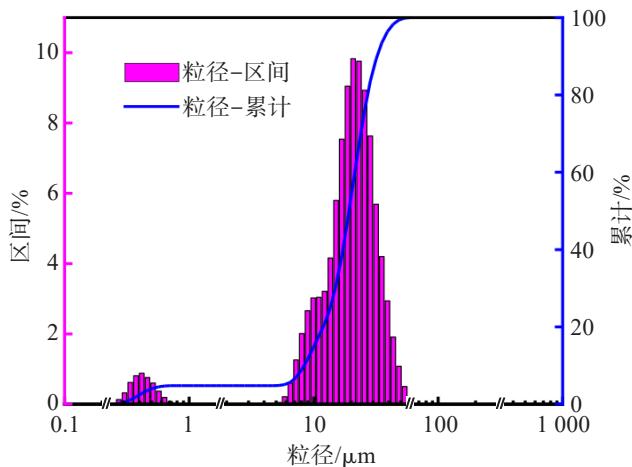
表6 产物颗粒粒径点与含量关系

Table 6 Relationship between particle size and content of product particles

粒径点/ $\mu\text{m}$	0.100	0.200	0.500	1.000	2.000	5.000	10.00	20.00	45.00	75.00
含量/%	0	0	3.73	4.79	4.79	4.79	13.35	48.79	98.02	100.00

通过SEM将 $\text{CaCO}_3$ 产物分别放大500倍、1 000倍、2 000倍、5 000倍得到产物微观形貌见图8。从图8(a)和图8(b)中可以看出 $\text{CaCO}_3$ 颗粒呈分散状均匀分布,晶体形貌比较规整且分散性好。 $\text{CaCO}_3$ 颗粒的形

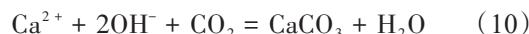
貌主要受其内在晶体结构的影响,方解石型常以规则的棱面体存在,文石以柱状、针簇状存在,球霰石型则以球状聚集而成<sup>[29-30]</sup>。继续放大后,从图8(c)和图8(d)中可以看到电解-碳化后的产物以规则的

图 7  $\text{CaCO}_3$  产物粒径分布区间和累计量Fig.7 Distribution range and cumulative amount of  $\text{CaCO}_3$  particle size

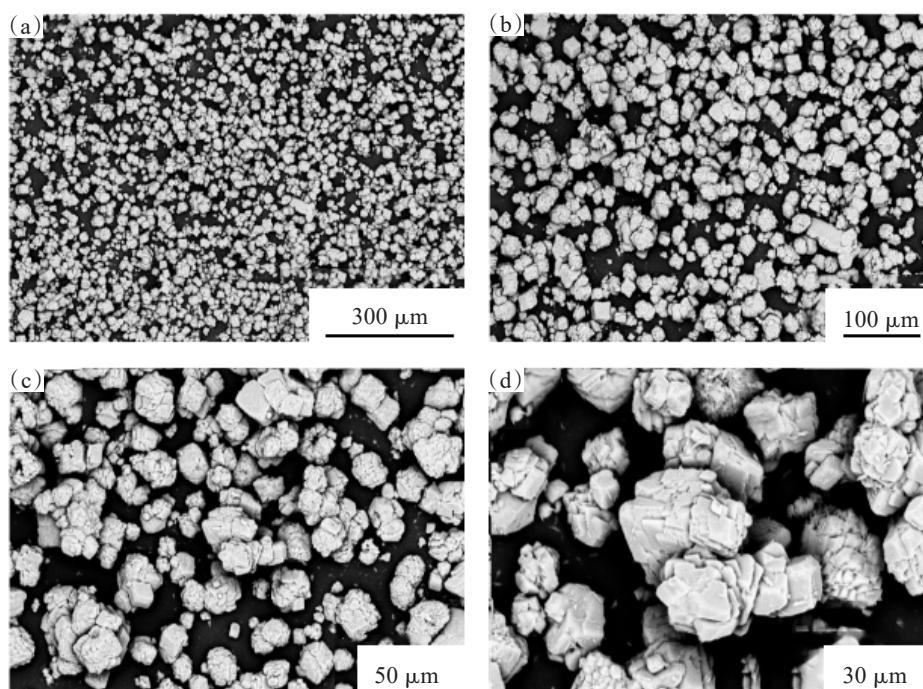
棱面体存在, 确定产物为  $\text{CaCO}_3$  中最稳定的方解石型  $\text{CaCO}_3$ , 与 XRD 得到的结果相一致。

## 2.6 较优条件下不通 $\text{CO}_2$ 对反应过程的影响

实验参数:  $\text{NaCl}$  浓度为 50 g/L、电流密度为 0.05 A/cm<sup>2</sup> (恒流 1.2 A)、电解时间为 2 h、氩气流量 50 mL/min、间隔 20 min 刮膜。实验结束后迅速用保鲜膜包裹储存产物的烧杯, 防止与空气中的  $\text{CO}_2$  接触。得到烘干研磨后的产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  质量为 2.52 g, 根据化学反应式:



理论上碳化后生成  $\text{CaCO}_3$  的质量为 3.41 g, 此过程能耗 0.013 3 kW·h, 单位质量能耗(按  $\text{CaCO}_3$  质量计)为 3.90 kW·h/kg。与通入  $\text{CO}_2$  流量 50 mL/min 对比见表 7 所列。

图 8  $\text{CaCO}_3$  产物微观形貌Fig.8 Micromorphology of  $\text{CaCO}_3$  product表 7 阴极不通入  $\text{CO}_2$  与通入  $\text{CO}_2$  条件下产物质量和能耗对比Table 7 Comparison table of product quality and energy consumption under the condition of no  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}_2$ 

实验条件	产物质量(按 $\text{CaCO}_3$ 质量计)/g	单位质量能耗(按 $\text{CaCO}_3$ 质量计)/(kW·h/kg)
阴极不通入 $\text{CO}_2$ 气体	3.41	3.90
阴极通入 $\text{CO}_2$ 气体	4.41	2.79

在阴极通入氩气模拟  $\text{CO}_2$  时流体运动, 可以看出即使加入刮膜, 当阴极不通入  $\text{CO}_2$  的情况下理论上得到  $\text{CaCO}_3$  的质量是比通入  $\text{CO}_2$  要低的。而单位质量产

物能耗却比阴极通入  $\text{CO}_2$  时要高, 这是因为在溶液中,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒子细化后, 由于布朗运动和范德华引力作用, 原子间发生键合, 粒子易于出现硬团聚<sup>[31]</sup>。

这使得  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  颗粒黏性增大,造成  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  糊膜现象比较严重,  $\text{Ca}^{2+}$  通过膜的透过性降低,离子迁移速度变慢,进而导致产物质量减少和能耗增加。

不通  $\text{CO}_2$  条件下产物的 X 射线衍射图谱如图 9 所示。从图 9 中可以看出衍射峰呈现出对称、尖锐的特征,表明其具有较高的结晶性。可以看到在衍射角  $2\theta$  分别为  $18^\circ$ 、 $29^\circ$ 、 $34^\circ$ 、 $47^\circ$ 、 $51^\circ$  等处出现了衍射峰,分别对应  $(001)$ 、 $(100)$ 、 $(011)$ 、 $(002)$  和  $(110)$  晶面。产物的特征峰与标准卡片 (PDF# 01-072-0156) 吻合,除了  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的衍射峰外,没有观察到其他衍射峰。这表明通过电解制备得到的产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  比较纯净,确定不通  $\text{CO}_2$  的情况下生成的产物为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

通过对得到产物进行粒度分析,可知在此条件下得到  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的  $D_{90}=44.75 \mu\text{m}$ , 比通  $\text{CO}_2$  条件下得到的产物  $\text{CaCO}_3$  粒径  $D_{90}=33.86 \mu\text{m}$  要大。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  粒径点及含量关系见表 8 所列,可以看出产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  颗粒粒径在  $200 \mu\text{m}$  以内,相比于之前在阴极通入  $\text{CO}_2$  得到产物  $\text{CaCO}_3$  范围在  $75 \mu\text{m}$  以内,产物颗粒粒

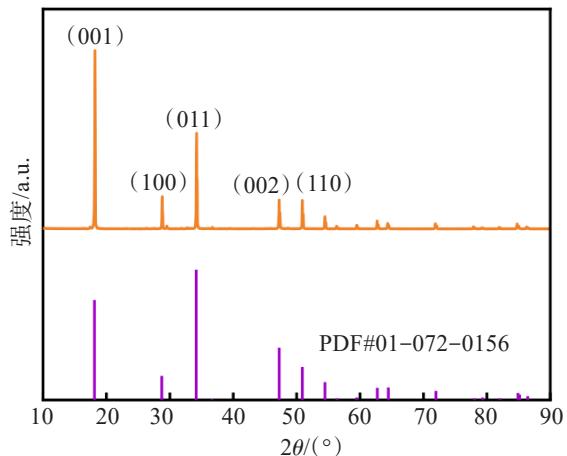


图 9 不通  $\text{CO}_2$  条件下电解产物 XRD 射线衍射图谱

Fig.9 XRD diffraction pattern of electrolytic products without  $\text{CO}_2$

径也是偏大的。图 10 所示为颗粒粒径分布,可以看出颗粒粒径范围集中在  $0.1\sim100 \mu\text{m}$  之间,粒度分布比较均匀。

表 8  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  产物颗粒粒径点与含量关系

Table 8 Relationship between particle size and content of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  product

粒径点/ $\mu\text{m}$	0.500	1.000	2.000	5.000	10.00	20.00	45.00	75.00	100.00	200.00
含量/%	1.26	3.91	9.42	33.53	56.56	74.59	90.08	96.65	98.79	100.00

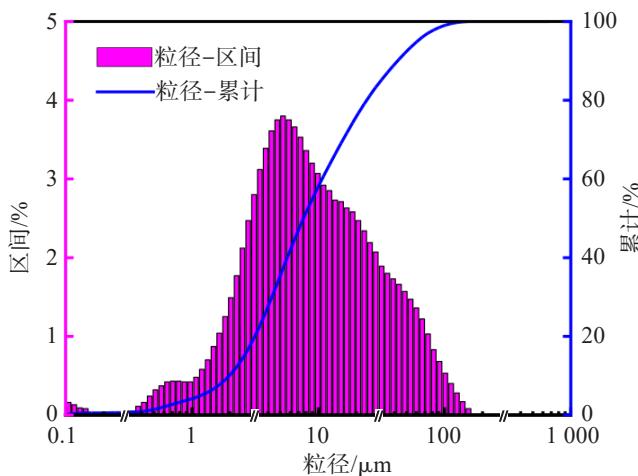


图 10  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  颗粒粒径分布区间和累计量

Fig.10 Distribution range and cumulative amount of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  particle size

图 11 所示为采用 SEM 观察得到电解后  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的表面微观形貌图。SEM 图清晰显示了沉积物的结构和形貌。因为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是过渡型晶体,晶体内部实际存在着若干种不同作用的作用力,晶体形状多种多样。从图 11(a) 和图 11(b) 中可以看出沉积颗粒

分散性不好,大部分颗粒聚合在一起,呈现出不规则形状。图 11(c) 所示为发生明显团聚的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  颗粒的微观形貌,可以粗略估计此聚合物的直径范围为  $150\sim200 \mu\text{m}$ 。图 11(d) 所示为其进一步放大的图片,可以看到  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  颗粒形貌呈不规则棱柱状立方体晶型紧密结合在一起,有些颗粒逐渐从棱柱状转变为片状结构,这是因为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  在陈化过程中其微观结构会发生演变,晶体不断溶解和再结晶以达到体系最低内能<sup>[32-33]</sup>。

## 2.7 技术经济分析

在上述较优工艺条件下对电解制备碳酸钙工艺进行简单的理论技术经济分析。该工艺一次性投入设备与器材:电解槽、直流电源、氯化钠(在阴极不消耗只起导电作用)、阳离子交换膜,只对耗材以及能源消耗进行核算。其中原料为  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 。 $\text{CaCl}_2$  来源于硅热法炼镁还原渣,  $\text{CO}_2$  来源于空气,单位成本均为 0 元。消耗能源为水和电,水费按照 1.87 元/ $\text{t}$ ,生产 1 t 碳酸钙需要消耗水量 29.02 t,计算得到单位成本为 54.27 元;电费按照 0.51 元/( $\text{kW}\cdot\text{h}$ ),生产 1 t 碳酸钙需要耗电 2 790  $\text{kW}\cdot\text{h}$ ,计算得到单位成本为

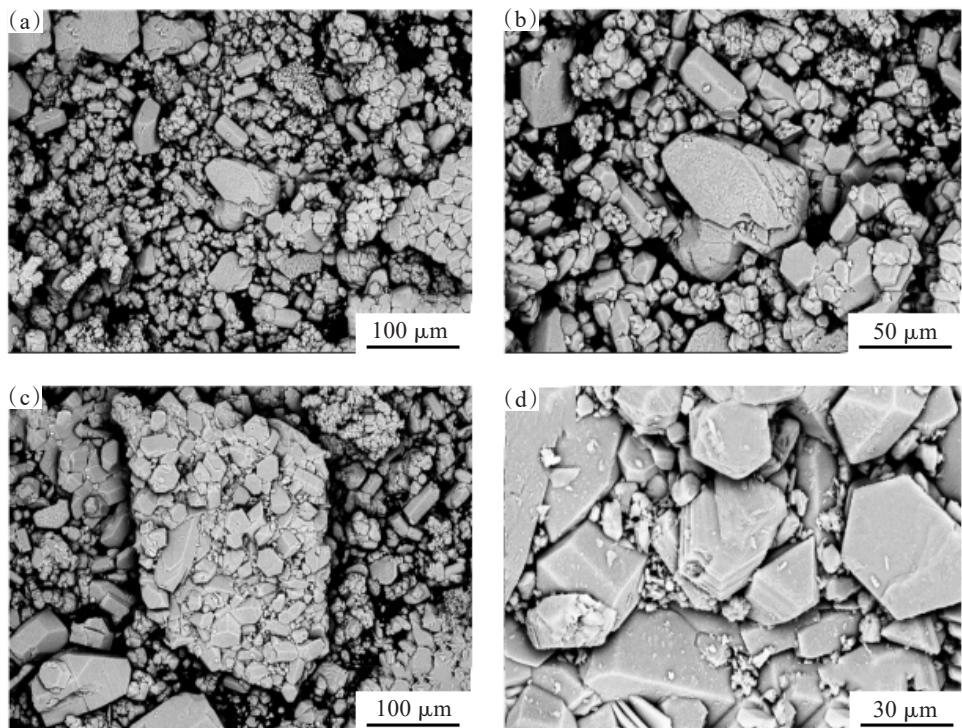


图 11  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  产物微观形貌  
Fig.11 The micro-morphology of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  products

1 422.9 元。通过查阅得知 1 t 碳酸钙产品售价 2 000 元。经过核算, 电解制备碳酸钙工艺生产 1 t 碳酸钙利润为 522.83 元。

### 3 结 论

1) 通过自制的两室电解槽采用阳离子膜电解  $\text{CaCl}_2$  溶液并通入  $\text{CO}_2$ , 改变实验过程中  $\text{CO}_2$  流量、阴极  $\text{NaCl}$  浓度、电流密度以及电解时间等实验参数, 综合比较电解过程中产物质量和电解能耗, 得出实验参数在  $\text{CO}_2$  流量为 50 mL/min、阴极  $\text{NaCl}$  浓度为 50 g/L、电流密度为 0.05 A/cm<sup>2</sup>、电解时间为 2 h 时为较优条件。此时得到产物产量为 4.41 g、产物能耗为 2.79 kW·h/kg。并对产物进行了检测和表征, 通过 XRD 分析得出产物为方解石晶型  $\text{CaCO}_3$ , 对产物进行粒度分析得出  $D_{90}=33.86 \mu\text{m}$ , 颗粒粒径比较细, 通过扫描电子显微镜观察产物的形貌比较规整且分散性好。

2) 在上述较优条件下, 在阴极通入惰性气体氩气对  $\text{CaCl}_2$  溶液进行电解, 得到最终产物  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。通过对比以及计算分析, 得到在不通  $\text{CO}_2$  的条件下得到最终产物质量会有所损耗。相较于通入  $\text{CO}_2$  的条件下, 损失产物质量 1.0 g, 并且单位质量产物能耗也会有所增加, 相较于通入  $\text{CO}_2$  条件下, 单位质量能耗

增加了 1.11 kW·h/kg。对电解最终产物进行了检测与表征, 通过 XRD 分析发现产物与标准卡片 (PDF# 01-072-0156) 吻合, 确定产物成分主要为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。通过对产物采用粒度分析仪分析得到电解后产物的  $D_{90}=44.75 \mu\text{m}$ , 在扫描电子显微镜下观察形貌不规整且分散性差。

3) 在电解过程中阴极通入  $\text{CO}_2$  可以有效缓解  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  糊膜现象, 提高产量, 并降低反应过程能耗, 从而证明在电解过程中阴极通入  $\text{CO}_2$  是有必要的。

4) 在上述参数条件下对电解制备  $\text{CaCO}_3$  工艺进行简单的理论技术经济分析计算, 生产制备 1 t  $\text{CaCO}_3$  成本为 1 477.17 元, 收入为 2 000 元, 利润为 522.83 元。

### 参 考 文 献:

- [1] 傅大学, 张廷安, 豆志河, 等. 煅烧-还原一体化炼镁新技术研究进展 [J]. 材料与冶金学报, 2017, 16(2): 110-115.
- [2] GAO F, NIE Z, WANG Z, et al. Life cycle assessment of primary magnesium production using the Pidgeon process in China [J]. International Journal of Life Cycle Assessment, 2009, 14(5): 480-489.
- [3] 车玉思, 杜胜敏, 宋建勋, 等. 金属镁生产新工艺研究现状与进展 [J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1719-1733.
- [4] 孟浩杰, 李长勇, 李峰, 等. 镁冶炼节能减碳新技术研究现

- 状 [J]. 中国有色冶金, 2022, 51(4) : 1-7.
- [5] 郭静静, 牛艳娥, 张利军, 等. 热态镁渣余热回收及资源化利用 [J]. 冶金能源, 2023, 42(4) : 42-46.
- [6] 毛华东, 刘燕, 张廷安. 氯化铵浸出镁还原渣提钙工艺 [J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2) : 39-43, 49.
- [7] 郭静静. 镁渣的综合利用现状及存在的问题和对策 [J]. 造纸装备及材料, 2021, 50(8) : 64-65.
- [8] DJOKIC J, MINIC D, KAMBEROVIC Z. Reuse of metallurgical slag from the silico-thermic magnesium production and secondary lead metallurgy [J]. Metallurgia International, 2012, 17(3) : 46-52.
- [9] 刘红湘, 田阳, 杨斌, 等. 皮江法炼镁与真空碳热还原法炼镁生命周期评价比较研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(11) : 37-45.
- [10] 曹继伟. 沉淀法制备蛋壳源轻质碳酸钙及微细化的研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2022.
- [11] 丁羽, 张金才, 王宝凤, 等. 电石渣可控制备多晶型、多形貌纳米碳酸钙的研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2023, 52(4) : 710-720.
- [12] 覃智星, 张伟光, 曹雪娇, 等. 电石渣矿化捕集铝电解烟气中  $\text{CO}_2$  制备碳酸钙 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2022, (5) : 32-37.
- [13] LI X L, LIU Y, ZHANG T A. Conversion of activated calcium in industrial water to micron  $\text{CaCO}_3$  Powder Based on  $\text{CO}_2$  absorption and mineralization [J]. Minerals, 2023, 13(7):979.
- [14] 王琦, 郭德琪. 轻质碳酸钙制备工艺参数研究 [J]. 无机盐工业, 2018, 50(3) : 43-45.
- [15] 陈磊. 生物基材料制备纳米碳酸钙工艺研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- [16] 王鹏, 孙保玉, 邱树恒. 碳化法制备轻质碳酸钙的粒度分布研究 [J]. 山东化工, 2018, 47(16) : 15-18.
- [17] 程天浩, 吕国志, 王龙, 等. 氯化铝制备氧化铝工艺研究进展及现状分析 [J]. 轻金属, 2023(4) : 5-12.
- [18] 潘喜娟, 张廷安, 豆志河, 等. 浓度差对电解直接制备碳酸锂过程的影响 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(2) : 224-227, 233.
- [19] 韩秀秀, 张廷安, 吕国志, 等. 电转化和氢氧化钠滴定法从氯化铝溶液中制备氧化铝及其性能对比研究 [J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(4) : 16-21.
- [20] LIN S, ZHANG T. Self-designed three-component electrolyzer electroconversion preparation process and its application prospect [J]. Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T, 2023, 23: 976-984.
- [21] 刘江, 张廷安, 豆志河, 等. 阳离子膜电解法制备氧化钕的研究及表征 [J]. 有色金属科学与工程, 2022, 13(3) : 55-62.
- [22] 董觉, 陈启元, 尹周澜. 离子膜电解铝酸钠溶液制备超细氢氧化铝 [J]. 中国有色金属学报, 2008(7) : 1330-1335.
- [23] 阮思雨. 磷石膏制备高纯纳米碳酸钙及结晶动力学研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2023.
- [24] 林胜男. 氯化钴电转化制备氢氧化钴 [D]. 沈阳: 东北大学, 2020.
- [25] LIN Z, GUO T, YE Y, et al. Monitoring and analyzing concentration of electrophoretic deposition liquid of nano carbon material by calculating ion carrier concentration using standard curve equation and electric conductivity of deposition liquid, CN102169102-A; CN102169102-B [P/OL].
- [26] YAO C, CHEN T. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application [J]. Chemical Engineering Research & Design, 2017, 119: 87-92.
- [27] 陈舒琦, 向文毓, 董婷, 等. 电流密度与离子浓度对电渗析分离  $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$  的影响 [J]. 膜科学与技术, 2022, 42(2) : 56-63.
- [28] JIANG J X, WU Y, HE Y, et al. Progress in tuning of metastable vaterite calcium carbonate [J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(7) : 681-690.
- [29] 丁爱民, 刘雪, 刘竹文, 等. 表面活性剂/氨基酸体系中碳酸钙结晶行为的研究 [J]. 安徽化工, 2022, 48(5) : 27-30.
- [30] BRECEVIC L, KRALJ D. On calcium carbonates: from fundamental research to application [J]. Croatica Chemica Acta, 2007, 80(3/4) : 467-484.
- [31] 许兢, 钱庆荣, 陈庆华. 纳米氢氧化钙防团聚干燥研究 [J]. 化工新型材料, 2008 (10) : 93-96.
- [32] 严雯莉. 氢氧化钙的制备工艺及其碳化产物性能研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2021.
- [33] 黄金龙, 唐明亮, 沈晓冬. 杂质对氢氧化钙晶体形貌影响的探索研究 [J]. 混凝土, 2013(8) : 91-93.

(责任编辑:赵中波)