

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2024.04.019

密闭机械活化浸出电石渣制备高纯钙溶液

邓超群 邹小平 王海北 李诗丽 覃智星

(矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要: 电石渣是工业生产过程产生的碱性危废, 利用于 CO₂ 固化, 将有助于“碳达峰、碳中和”目标早日实现。在碱性环境中, 用氯化铵浸出剂可选择性浸出 Ca, 使电石渣中的 Ca 与其他杂质分离开来, 从而制备高纯度含钙溶液, 之后将所得富钙液与 CO₂ 反应制备高纯碳酸钙, 从而实现固废资源化。以氯化铵为浸出剂, 球磨机为浸出反应设备, 采用密闭机械活化手段进行处理, 探究了浸出剂用量、机械搅拌转速、反应时间和液固比等工艺参数对电石渣中 Ca 浸出率的影响。结果表明, 在氯化铵用量为理论用量的 1.1 倍、球磨机转速 500 r/min、反应时间 10 min 和液固比 4 : 1 最佳反应条件下, Ca 浸出率可达到 89.76%, 滤液 Ca 浓度高达 79.4 g/L。相较于常规浸出, 采用密闭机械活化手段可提高 Ca 浸出率 3 个百分点, 且可大幅度降低氨气挥发, 保证良好操作环境。

关键词: 电石渣; 氯化铵; 密闭机械活化; 浸出; 高浓度钙溶液; 碳捕集与碳封存

中图分类号: X781; TF11 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2024)04-0616-06

Preparation of high-purity calcium solution by closed mechanical activation leaching of carbide slag

DENG Chaoqun ZOU Xiaoping WANG Haibei LI Shili QIN Zhixing

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Calcium carbide slag is an alkaline hazardous waste generated in industrial production processes. Utilizing the slag for CO₂ solidification will help achieve the “carbon peak and carbon neutrality” goal as soon as possible. In alkaline environments, ammonium chloride leaching agents can selectively leach Ca, separating Ca from other impurities in carbide slag to prepare the high-purity calcium-containing solution. Then, the obtained calcium-rich solution is reacted with CO₂ to prepare high-purity calcium carbonate, achieving solid waste resource utilization. Using ammonium chloride as the leaching agent and a ball mill as the leaching reaction equipment, a closed mechanical activation method was employed to investigate the effects of process parameters such as leaching agent dosage, mechanical stirring speed, reaction time, and liquid-solid ratio on the Ca leaching rate in carbide slag. The results show that under the optimal reaction conditions of 1.1 times the theoretical amount of ammonium chloride, a ball mill speed of 500 r/min, a reaction time of 10 min, and a liquid-solid ratio of 4 : 1, the Ca leaching rate could reach 89.76%, and the Ca concentration in the filtrate could reach as high as 79.4 g/L, which could be used for subsequent experiments. Compared to conventional leaching method, the closed mechanical activation method can increase the Ca leaching rate by 3 percentage points and significantly reduces ammonia volatilization, ensuring a good operating environment.

Key words: carbide slag; ammonium chloride; closed mechanical activation; leaching; high concentration calcium solution; carbon capture and storage

收稿日期: 2024-02-21

基金项目: 矿冶科技集团有限公司基金资助项目 (04-2209)

第一作者: 邓超群, 硕士, 工程师, 研究方向为湿法冶金。

E-mail: 1205123989@qq.com

CO₂ 等温室气体的大量排放导致全球气温升高、气候异常, 严重威胁地球上的生物生存。我国 2020 年 9 月承诺, 将在 2030 年实现碳达峰, 2060

年实现碳中和^[1]。碳捕集、利用与封存技术 (Carbon Capture, Utilization and Storage, 简称 CCUS), 作为最有效且经济可行的 CO₂ 减排方式, 被国际上普遍采用^[2]。矿物碳化封存利用酸碱中和反应原理, 可在碱性介质中将 CO₂ 转化为碳酸盐, 实现 CO₂ 的固化并利用。电石渣含有大量的碱性物质 Ca(OH)₂, 可作为 CO₂ 固化的重要媒介, 而且电石渣是在工业生产聚氯乙烯、聚乙烯醇、乙炔气等产品过程中, 电石 CaC₂ 水解后产生的废渣, 每消耗 1 t 电石约产生干基电石渣 1.2 t, 每年产生量约达 3 800 万 t^[3], 由于电石渣具有强碱性, 运输成本高, 如果就地堆放, 会占用大量土地资源并污染地下水资源, 是我国清洁生产和资源可持续发展的难点和重点^[4], 若用电石渣捕集 CO₂, 可实现“以废治废”, 且有助于“碳达峰、碳减排”目标早日实现。

但仅固化不利用, 会转化形成新的碳酸钙固废, 治标不治本。因此, 有必要对电石渣中的 Ca

进行选择提取并富集, 得到纯净富钙液, 之后将富钙液与 CO₂ 反应制备高纯碳酸钙, 实现固废资源化。氯化铵可选择性浸出电石渣中的 Ca, 且在制备碳酸钙后又可作为产物生成, 被广泛应用^[5]。但反应产物氨水易挥发造成损失, 多数学者^[6,7]选择较大液固比进行浸出, 意味着产生大量低浓度钙溶液, 造成能耗及成本增加。机械活化手段可实现固体膜的磨削, 加快反应的进行^[8,9]。因此, 为减少氨气挥发并降低成本, 本文采用密闭机械活化方式, 制备得到高浓度钙溶液。

1 原料性质

1.1 化学成分

电石渣由南京宏乾环保工程有限公司提供, 基本不含自由水, 主金属元素为 Ca, 占比为 50.47%, 含有的主要杂质是 Fe、Al、Mg、Si, 经 ICP-OES 分析后的结果见表 1。

表 1 电石渣的主要金属元素
Table 1 Main metal elements in carbide slag /%

元素	Ca	Cu	Fe	Al	As	Ba	Be	Bi
含量	50.47	<0.005	0.27	0.48	0.010	0.006	<0.005	<0.005
元素	Cd	Co	Cr	Li	Ni	Pb	Sb	Sn
含量	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	0.037	0.029	0.015
元素	Sr	Ti	V	Zn	Si	Mg	Mn	
含量	0.046	0.018	<0.005	<0.005	1.54	0.061	<0.005	

1.2 电石渣的热解特性

电石渣的热重-差热(TG-DSC)分析结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 电石渣的第一个失重范围

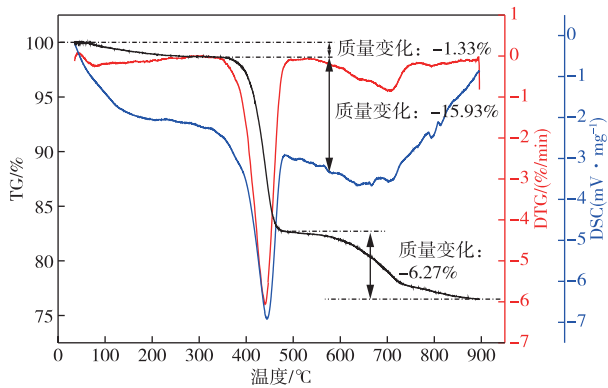


图 1 电石渣的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curves of carbide slag

在 60~266 °C, 失重率为 1.33%, 这部分失重主要与电石渣失去结晶水有关; 第二个失重范围在 360~480 °C, 失重率为 15.93%, 主要与电石渣中的 Ca(OH)₂ 分解有关; 第三个失重范围在 503~900 °C, 失重率为 6.27%, 主要与电石渣中的 CaCO₃ 分解有关^[10,11]。电石渣的热重-差热(TG-DSC)分析结果可知, 电石渣中的主要成分为 Ca(OH)₂, 并含有一定量的 CaCO₃。

1.3 电石渣的物相组成

电石渣的 XRD 分析结果如图 2 所示。由图 2 可知, 电石渣的主要成分为 Ca(OH)₂, 并含有少量的 CaO, 可能是电石渣在烘干过程 Ca(OH)₂ 失水形成。XRD 分析结果并未检出 CaCO₃ 和其他杂质, 原因可能是含量较少, 未达到 XRD 的检测限。

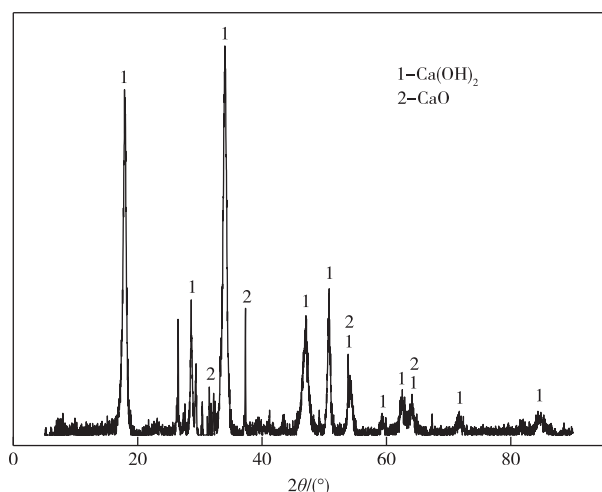


图 2 电石渣的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of carbide slag

1.4 电石渣的微观形貌

电石渣的 SEM 分析结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,电石渣颗粒大小不均,结构比较致密,颗粒上未见明显孔洞。

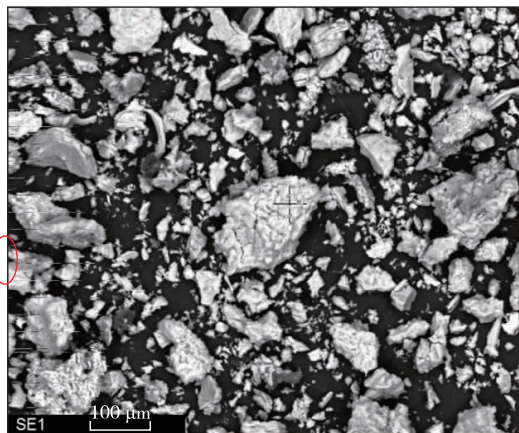


图 3 电石渣的 SEM 图像

Fig. 3 SEM image of carbide slag

2 试验

试验用密闭机械活化设备为密封式搅拌球磨机设备(型号为 JMDZ-2L,长沙天创粉末技术有限公司研制),容积 2 L,磨球为直径为 3 mm 的氧化锆球。分别称取一定质量电石渣和氯化铵,氯化铵质量按照理论用量的倍数进行称量和添加。将氯化铵溶于水,配制成氯化铵溶液,然后按设定的液固比

(体积质量比,单位为 mL/g)向球磨机内加入电石渣和氯化铵溶液,根据设定的试验条件进行浸出试验。浸出结束后固液分离浸出料浆,磨球用 200 目标准筛进行筛分,浸出渣用去离子水洗涤至中性后干燥,备分析。电石渣中的 Ca 浸出率按渣计算。

3 结果与讨论

3.1 氯化铵用量对钙浸出率的影响

在液固比 4 : 1、反应时间 30 min、转速 800 r/min 条件下,控制不同氯化铵理论用量系数(0.9、1.0、1.1 和 1.2)添加氯化铵,研究氯化铵添加量对钙浸出率的影响。试验结果如图 4 所示。

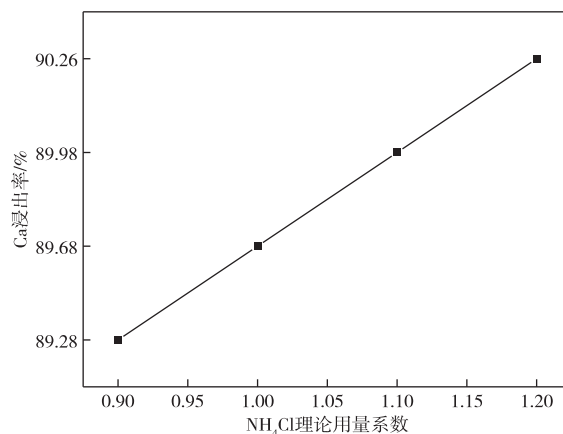


图 4 氯化铵用量对电石渣中钙浸出率的影响

Fig. 4 Effect of ammonium chloride dosage on calcium leaching rate in carbide slag

由图 4 可知,随着氯化铵用量的增大,Ca 的浸出率呈线性逐渐升高,这是因为,氯化铵用量增加,相同时间内增加了氯化铵与电石渣的接触几率,从而促进了 Ca 的浸出。考虑到氯化铵成本及 Ca 浸出率,氯化铵添加量按理论系数 1.1 倍进行添加,此时对应的钙浸出率为 89.98%。

通过对浸出液和浸出渣进行 ICP-OES 分析及全元素进行半定量分析发现,浸出液中的主要金属元素为 Ca,其他金属元素含量少,对浸出渣的分析结果与浸出液的一致,除 Ca 外,其他金属元素浸出的较少,说明氯化铵浸出剂对于电石渣中钙的浸出具有较好的选择性。进一步对浸出渣进行 XRD 分析,如图 5 所示,浸出渣主要是由碳酸钙和 C 组成,未见其他结晶物质的衍射峰。

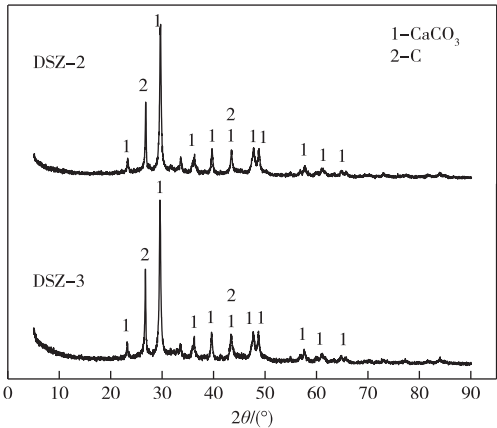


图 5 浸出渣的 XRD 图谱
(DSZ-2、DSZ-3 浸出渣样品编号)

Fig. 5 XRD patterns of leaching residue

(DSZ-2 and DSZ-3 are codes for leaching residue samples)

3.2 搅拌转速对钙浸出率的影响

在液固比 4 : 1、氯化铵添加量为理论添加量的 1.1 倍、反应时间 30 min 条件下, 调整球磨机搅拌转速分别为 200、500、800 r/min, 研究球磨机转速对钙浸出率的影响, 结果见表 2。由表 2 可知, 在 200~800 r/min, 随着转速的增加, Ca 的浸出率有所升高, 但升高幅度不大, 转速为 800 r/min 的与 500 r/min 的试验所得 Ca 浸出率数值基本没发生变化。综合考虑能耗成本, 球磨机转速选择 500 r/min, 浸出率为 90.08%。

表 2 球磨机转速对电石渣中钙的浸出率的影响

Table 2 Effects of ball mill speed on the leaching rate of Ca in carbide slag

球磨机转速/(r · min ⁻¹)	Ca 浸出率/%
200	87.91
500	90.08
800	89.98

表 4 密闭机械活化浸出与常规浸出 Ca 浸出率对比

Table 4 Comparison of Ca leaching rate between mechanically activated leaching and conventional leaching

浸出方式	电石渣质量/g	反应时间/min	干渣质量/g	Ca 浸出率/%
密闭机械活化	100	10	18.73	89.76
密闭机械活化	100	30	19.2	90.08
常规浸出	100	10	21.37	87.03
常规浸出	100	30	20.55	87.94

由表 4 可知, 密闭机械活化浸出时, Ca 浸出率均比常规浸出的高, 所得干渣的总质量也比常规浸出时的小, 说明密闭机械活化浸出可以有效活化反应物, 促进浸出反应的进行, 有利于提高电石渣中 Ca 的浸出率。

此外, 试验过程中发现, 增大球磨机搅拌转速, 球磨机内的压力上升, 转速为 800 r/min 的比转速为 200 r/min 的高出约 0.02 MPa, 分析原因认为, 增大球磨机转速, 电石渣颗粒受到撞击, 破碎速率增大, 细颗粒占比增高, 反应活性增加, 从而加速了电石渣与氯化铵的反应, 促进 Ca 的浸出, 并产生更多的氨气, 引起密闭空间的压强增大。

3.3 浸出反应时间对钙浸出率的影响

在液固比 4 : 1、氯化铵理论用量系数 1.1、球磨机搅拌转速 500 r/min 条件下, 改变反应时间分别为 10、20、30、40 min, 研究反应时间对钙浸出率的影响, 结果见表 3。由表 3 可知, 随着反应时间的延长, Ca 浸出率有略微增加, 但增加幅度较小, 浸出率基本在 90% 左右, 说明反应 10 min 即可使 Ca 的浸出达到平衡。为确保较高的浸出率和合理的反应时间, 反应时间选择为 10 min, 此时对应的浸出率为 89.76%。

表 3 反应时间对电石渣中钙浸出率的影响

Table 3 Effects of reaction time on the leaching rate of Ca in carbide slag

反应时间/min	Ca 浸出率/%
10	89.76
20	89.98
30	90.08
40	89.98

在原料电石渣用量 100 g、液固比 4 : 1、氯化铵用量为理论用量的 1.1 倍、球磨机转速 500 r/min、反应时间同为 10 min 或 30 min 时, 比较密闭机械活化浸出与常规浸出的结果差异, 结果见表 4。由表 4 可知, Ca 浸出率的不同。

3.4 浸出液固比对钙浸出率的影响

在氯化铵理论用量系数 1.1、转速 500 r/min、反应时间 10 min 条件下, 控制液固比分别为 4 : 1、8 : 1、12 : 1、16 : 1, 研究固液比对钙浸出率的影响, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 增大液固

比可增大 Ca 的浸出率, 但 Ca 浸出率增加不明显, 基本在 90% 左右。因此, 为减少浸出液体积, 选择液固比 4 : 1 较为合适, Ca 浸出率 89.76%, 对应滤液中 Ca 的浓度为 79.4 g/L。

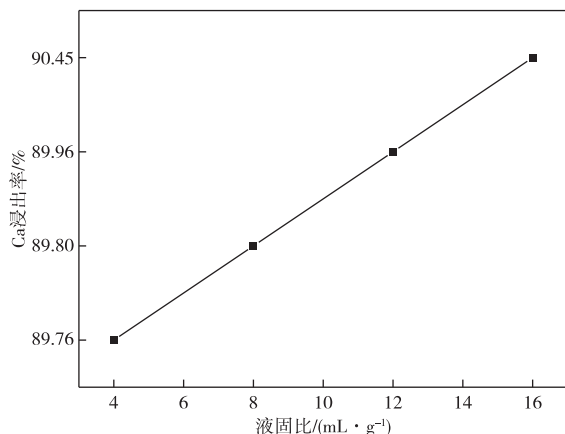


图 6 液固比对电石渣中钙浸出率的影响

Fig. 6 Effects of liquid-solid ratio on the leaching rate of Ca in carbide slag

综上所述, 利用试验用密闭机械活化用球磨机进行机械球磨活化浸出电石渣的最佳工艺参数条件为: 液固比 4 : 1、氯化铵用量为理论用量的 1.1 倍、球磨机转速 500 r/min、浸出时间 10 min, 对应的 Ca 浸出率为 89.76%。

进一步分析 Ca 浸出率无法继续提高的原因, 认为是原料电石渣含有部分碳酸钙(浸出渣 XRD 可知)所致, 由于该部分 Ca 无法通过氯化铵进行浸出, 因此难 Ca 的浸出率以通过改变工艺参数条件进行改善。若想继续提高 Ca 的回收率, 可对浸出渣进行焙烧改变电石渣的物相组成, 使原料中未被浸出的碳酸钙分解释放 CO₂ 变成 CaO, Ca 以氧化物的形式存在, 之后再通过氯化铵再次浸出。

4 结论

1) 以氯化铵为浸出试剂, 采用密闭机械球磨活化浸出方式浸出电石渣, 可以提高电石渣中 Ca 的浸出率, 且可阻碍氨气挥发保证良好操作环境, 浸出时间短。

2) 在液固比 4 : 1、氯化铵用量为理论用量的 1.1 倍、球磨机转速 500 r/min、反应时间 10 min 的最佳反应条件下, Ca 浸出率可达到 89.76%, 滤液 Ca 浓度为 79.4 g/L。

3) 电石渣中 Ca 的浸出率高低与电石渣物相组

成密切相关。电石渣主要含有 Ca(OH)₂ 及少许 CaCO₃, 采用氯化铵浸出时, 电石渣中的 Ca(OH)₂ 中的 Ca 可以浸出, 但 CaCO₃ 中的 Ca 无法浸出, 限制了电石渣中 Ca 的浸出。后续可以采取对浸出渣进行焙烧的方式使 CaCO₃ 分解成 CaO, 之后再采用氯化铵浸出剂进行浸出的方式进一步提高电石渣中 Ca 的浸出率。

参考文献

- [1] 郑军, 刘婷. 主要发达国家碳达峰碳中和的实践经验及对中国的启示[J]. 中国环境管理, 2023, 15(4): 18-25.
ZHEN J, LIU T. Practical experiences of carbon peak and carbon neutrality in major developed countries and implications for China[J]. Chinese Journal of Environmental Management, 2023, 15(4): 18-25.
- [2] 王丹. 二氧化碳捕集、利用与封存技术全链分析与集成优化研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院工程热物理研究所), 2020.
WANG D. Full chain analysis, integration and optimization of CO₂ capture, utilization and storage technology [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences), 2020.
- [3] 王会昌, 贾晓伟, 沈小宁, 等. 电石渣的综合利用[J]. 聚氯乙烯, 2021, 49(11): 37-42.
WANG H C, JIA X W, SHEN X N, et al. Comprehensive utilization of carbide slag [J]. Polyvinyl Chloride, 2021, 49(11): 37-42.
- [4] 史建华. 环保技术在绿色矿山建设中的应用分析[J]. 世界有色金属, 2023(5): 187-189.
SHI J H. Application analysis of environmental protection technology in green mine construction[J]. World Nonferrous Metals, 2023(5): 187-189.
- [5] 李汉川, 张涛, 唐盛伟. 电石渣与氯化铵反应特性研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2014, 30(5): 452-457.
LI H C, ZHANG T, TANG S W. Study on reaction characteristics of calcium carbide slag with ammonium chloride[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2014, 30(5): 452-457.
- [6] 石闯. 利用电石渣制备超细活性碳酸钙的技术与机理[D]. 北京: 中国地质大学, 2016.
SHI C. Thetechnology and mechanism of the preparation of superfine active calcium carbonate by using carbide slag[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2016.

- [7] 帅欢, 王丽娟, 李男, 等. 电石渣制备纳米碳酸钙中浸出与碳化工艺研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(5): 4-6.
SHUAI H, WANG L J, LI N, et al. Study on leaching and carbonization process of preparation of nano calcium carbonate from calcium carbide slag[J]. Non-Metallic Mines, 2018, 41(5): 4-6.
- [8] 陈敏. 机械力球磨分解白钨矿新工艺[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
CHEN M. Novel process for scheelite decomposition by mechanochemical milling [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [9] 梁勇. 反应挤出法碱分解钨矿基础理论及新工艺[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
LIANG Y. Basic theory and novel process for sodium hydroxide digestion of tungsten ores by reactive extrusion[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [10] 孔啸, 赵传文, 孙健, 等. 电石渣直接湿法碳酸化固定 CO₂ 的反应特性[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(4): 129-136.
SUN X, ZHAO C W, SUN J, et al. Reaction characteristics of carbon dioxide fixation by direct wet carbonation of carbide slag [J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(4): 129-136.
- [11] 杨建, 柳科, 张志坚, 等. 干、湿电石渣形貌及成分分析[J]. 山东化工, 2017, 46(19): 89-90.
YANG J, LIU K, ZHANG Z J, et al. Morphology and composition analysis of carbide slag based on dry or wet [J]. Shandong Chemical Industry, 2017, 46(19): 89-90.
- (上接第 507 页)
- [5] 于坤鹏, 任凤玉, 刘冬. 胶结充填体的超声测试及抗压强度试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(12): 38-42.
YU K P, RENG F Y, LIU D. Study on ultrasonic test and compressive strength test of cemented backfill [J]. Rock Mechanics and Rock, 2020, 40(12): 38-42.
- [6] 张瑞敏, 苗方利, 刘涛. 侧限高应力固结条件下胶结充填体强度特征及强度激发机理[J]. 有色金属工程, 2020, 10(2): 100-106.
ZHANG R M, MIAO F L, LIU T. Strength characteristics and excitation mechanism of cemented paste backfill under confined high-stress consolidation under confined high-stress consolidation [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(2): 100-106.
- [7] 王俊, 乔登攀, 李广涛, 等. 基于厚板理论下向进路充填假顶强度模型及应用 [J/OL]. 煤炭学报: 1-9 [2022-06-20]. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.0302.
WANG J, QIAO D P, LI G T, et al. Strength model and its application of downward drift filling roof based on thick plate theory[J]Journal of China Coal Society. 1-9 [2022-06-20]. DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2022.0302.