

# 以电石渣为原料生产食品级轻质碳酸钙的绿色新工艺

颜鑫<sup>1\*</sup>, 刘海路<sup>1</sup>, 马媛媛<sup>2</sup>, 谢龙<sup>2</sup>

(1. 湖南化工职业技术学院化学工程学院, 湖南 株洲 412004;  
2. 连州市凯恩斯纳米材料有限公司, 广东 连州 510800)

**摘要:**以电石渣为原料生产轻质碳酸钙过程中, 首先将电石渣用氯化铵溶液进行浸取反应, 制得  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶液; 然后用  $\text{CO}_2$  进行碳化反应以制得轻质碳酸钙。由于  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  体系的碱性明显弱于石灰乳体系, 不利于在碳化初期形成大量晶核, 不利于生产纳米级轻质碳酸钙, 却有利于生产食品级轻质碳酸钙。提出了以电石渣和工业上富余的  $\text{CO}_2$  为原料, 生产食品级轻质碳酸钙为主、生产水泥原料为辅的联合生产绿色新工艺, 实现了以废制废、变废为资源的循环经济目标, 具有良好的环境效益、社会效益和经济效益。

**关键词:**电石渣;  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  体系; 食品级轻质碳酸钙; 绿色新工艺

中图分类号: TQ132.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)02-0199-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.02.045

## A new and green process for producing food grade light calcium carbonate from carbide slag

YAN Xin<sup>1\*</sup>, LIU Hai-lu<sup>1</sup>, MA Yuan-yuan<sup>2</sup>, XIE Long<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Hunan Chemical Vocational College, Zhuzhou 412004, China;  
2. KNS Nanomaterials Co., Ltd., Lianzhou 510800, China)

**Abstract:** In the process of producing light calcium carbonate from carbide slag,  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  solution is firstly obtained by leaching carbide slag with ammonium chloride solution, and then carbonation reaction takes place between  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  solution and  $\text{CO}_2$  to produce light calcium carbonate. Because the alkalinity of  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  system is obviously weaker than the lime slurry system, it is not conducive to the formation of a large number of crystal nuclei at the early stage of carbonization, which is not conducive to the production of nanoscale light calcium carbonate, but is beneficial to the production of food grade light calcium carbonate. A new and green process based on calcium carbide slag and  $\text{CO}_2$ , which is used as raw materials for the production of light calcium carbonate in food grade, is developed, which also produces cement raw material as by-product. It can realize the recycling economy target with wastes as resources and has good environmental, social and economic benefits.

**Key words:** carbide slag;  $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  system; food grade light calcium carbonate; green and new technology

采用电石生产乙炔及下游化工产品时会排出大量的电石废渣。据国家发展与改革委员会的统计, 2016年我国电石产能达4 500万t, 实际产量达2 730万t。1t电石产生的湿电石浆约6t, 折合成干电石渣为1.2t, 2016年全国产生干电石渣可达3 276万t。电石渣的主要成分(干基)为氢氧化钙82%~90%, 同时还含有氧化硅、氧化铝、三氧化二铁, 及少量碳酸钙、氢氧化镁、二氧化钛、碳渣等杂质。电石渣呈强碱性, 水溶液pH达12.5, 如何将电石渣综合利用、变废为宝已是整个行业迫在眉睫的课题。同时, 石灰石资源毕竟是一种不可再生的资源, 随着国家对碳酸钙矿山开采的要求越来越严格, 对三废处理、环境保护的要求越来越高。近年来京津冀地区、江浙沪地区等的大量碳酸钙生产企业被迫关闭, 以电石渣等工业废渣为原料来生产轻质碳酸钙也越来越成为迫切而现实的需求。

以电石渣为主要原料、以氯化铵为提取剂, 制成氯化钙氨水溶液, 然后加入碳酸氢铵等碳酸盐进行复化学碳化反应, 或者通入  $\text{CO}_2$  进行碳化反应, 再经脱水、干燥等工序, 成功制得了轻质(纳米)碳酸钙产品, 已经取得了大量实验室成果<sup>[1-8]</sup>, 但是至今很少看到生产装置上的相关报道。可见, 以电石渣为原料生产轻质(纳米)碳酸钙的生产工艺还没有取得既具有环境效益又具有经济效益的实质性突破。本文中中以中试装置为研究平台, 以电石渣为原料、氯化铵为浸取剂、 $\text{CO}_2$  为碳化剂, 提出了以电石渣和工业上富余的  $\text{CO}_2$  为原料, 生产食品级轻质碳酸钙为主、生产水泥原料为辅的联合生产绿色新工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

主要原料: 电石渣来源于河南开祥化工有限公司

收稿日期: 2018-07-19; 修回日期: 2018-12-01

作者简介: 颜鑫(1967-), 男, 硕士, 教授, 从事化工工艺和纳米碳酸钙生产技术研究工作, 通讯联系人, hnhgyanxin@126.com。

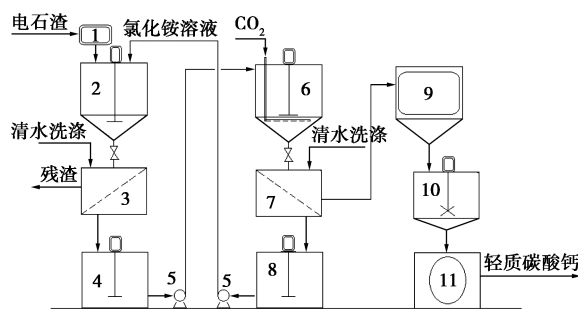
司,呈干燥粉末状,组成见表 1;分析纯氯化铵为天津市凯通化学试剂有限公司生产; $\text{CO}_2$  为工业钢瓶气体;AD755 分散剂为东莞澳达环保新材料有限公司生产。主要仪器:用电镜(topsizer+scf108)表征样品颗粒形貌;用激光粒度仪(欧美克公司 LS-608)表征粒子的分布情况;用酸度计(PHS-3C)跟踪碳化过程。

表 1 干基电石渣的组成 %

$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	碳渣	其他
85.17	4.35	2.48	3.36	0.97	0.82	2.15	0.70

## 1.2 中试装置与实验过程

中试装置为生产纳米碳酸钙的碳化活化一体化专利技术<sup>[9]</sup>,工艺流程如图 1 所示。



1—电子计量称;2—提取釜;3,7—过滤器;4,8—浆液槽;  
5—浆液泵;6—碳化釜;7~9—干燥机;10—磨粉机;11—包装机

图 1 电石渣生产轻质碳酸钙中试装置  
工艺流程示意图

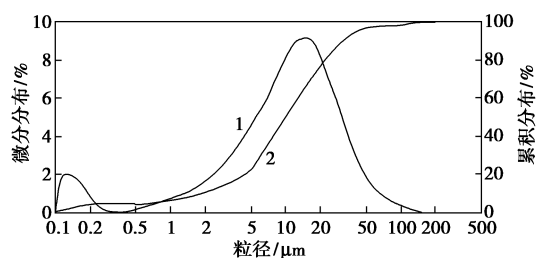
浸取釜中电石渣的投料均为 4 kg,加水量 50 L,充分搅拌后,pH 约为 12.5,第一次氯化铵的投料为 6 kg,浸取反应时间为 60 min,然后过滤得到浸取液,浸取液 pH 约为 10.4。第二、三、四次循环时,电石渣的投料均为 4 kg,第一次的滤液氯化铵循环使用,每次补充的氯化铵为 0.5 kg。 $\text{CO}_2$  体积分数为 99%,反应温度控制在 15~30℃,碳化反应时间为 30~40 min,反应终点 pH 为 8.0。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CaCl}_2-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系不利于产品的超细化

样品 1 激光粒度分析见图 2。可见,轻质碳酸钙产品粒子较粗、粒度分布较宽,D50 达 11.73  $\mu\text{m}$ 。这是由于浸取液属于  $\text{CaCl}_2-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  体系,不同于石灰乳体系,二者的碳化过程也完全不同。 $\text{CaCl}_2-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  体系属于无色澄清透明溶液,其中 $[\text{Ca}^{2+}] = 0.58 \text{ mol/L}$ ;而石灰乳体系中石灰乳属于微溶物质,20℃时氢氧化钙溶解度为 0.165 g/L,游离 $[\text{Ca}^{2+}]$ 仅

为 0.022 mol/L,存在一个石灰乳粒子的缓慢溶解过程。因此,看起来  $\text{CaCl}_2-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  体系的碳化反应过程应该更加快速,更有利于碳酸钙粒子的超细化。但事实不然,在碳化气浓度、钙总浓度和碳化温度一定的前提下, $\text{CaCl}_2-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  体系的碳化前期反应很慢,碳酸钙粒子也没有更加超细化,相反,在不添加任何分散剂的情况下,所得碳酸钙粒子就是普遍的轻质碳酸钙粒子。这是因为  $\text{CaCl}_2-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  体系的 pH 仅为 10.4 左右,明显小于石灰乳体系 pH 12.5 左右,即相当于前者 $[\text{OH}^-]$ 仅为后者 $[\text{OH}^-]$ 的 1%。弱酸性的  $\text{CO}_2$  必须首先与弱碱性的氨水反应生成  $\text{HCO}_3^-$ ,反应速度远小于与强碱性的石灰乳体系中反应速度,不利于碳化初期形成大量晶核,不利于碳酸钙粒子的超细化<sup>[1,10]</sup>。产品粒径较粗、沉体较小的问题可以通过改进碳化方式和工艺条件,添加分散剂和进行表面改性处理等方式来加以解决。



1—微分布;2—累积分布

图 2 样品 1 激光粒度分析图

由图 3 可知,碳化初期添加了分散剂 AD755 后产品晶形圆润,没有棱角,呈花瓣形,团聚不明显,不存在晶体缺陷,且干燥后的产品变得相当疏松,粒子粒径仍然为微米级,这与图 2 所示的激光粒度分析结果是一致的。

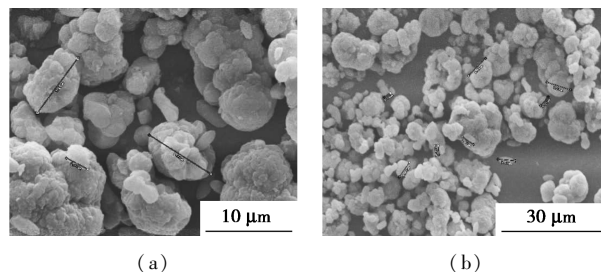


图 3 添加 AD755 的产品 SEM 照片

### 2.2 产品纯度优于常规轻钙产品

中试产品分别在连州市凯恩斯纳米材料有限公司和湖南泰华科技检测有限公司进行了碳酸钙部分常规项目检测和重金属元素含量检测,检测结果见表 2。

由表 2 可知,所得轻质碳酸钙产品质量分数高达 99.46%,明显高于 98% 的国家标准<sup>[1]</sup>;盐酸不溶

表2 部分指标质量检测

pH	沉体/(mL·g <sup>-1</sup> )	白度	碳酸钙/%	盐酸不溶物/%
8.5	2.2	93.5	99.46	—
粒径 D50/μm	Cd/10 <sup>-6</sup>	As/10 <sup>-6</sup>	Pb/10 <sup>-6</sup>	Hg/10 <sup>-6</sup>
11.37	0.60	0.46	—	—

物无法检出,有害重金属含量极微或无法测出,远低于食品级轻质碳酸钙国家标准<sup>[1]</sup>。虽然轻质碳酸钙产品源于电石渣,但其氯化铵浸取液却是无色澄清透明溶液,溶液中除了Ca<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、游离NH<sub>3</sub>之外,其他成分几乎没有,因为干电石渣中除了氢氧化钙之外,其他的氧化物杂质几乎不溶于这种弱碱性溶液,因此其化学成分比石灰乳溶液要简单得多、纯净得多,所得轻质碳酸钙产品纯度高。

### 3 以电石渣为原料生产食品级轻质碳酸钙的绿色新工艺

中试所用电石渣中氢氧化钙含量为85.17%,水分含量忽略不计,浸取温度为常温,搅拌速度为300 r/h,浸取过程物料数据如表3所示。

表3 浸取过程物料数据表

电石渣投料量/kg	浸取时间/min	氯化铵用量/%	碳酸钙产量/kg
4	60	110	3.92
钙浸取率/%	碳酸钙产率/%	残渣/kg	残渣率/%
90.1	90.1	0.93	23%

可见,钙的浸取率达到90.1%,轻质碳酸钙产量已经接近了电石渣本身重量,残渣率约为23%。残渣经CO<sub>2</sub>短时间碳化后成为了中性不溶性物质,组成见表4,将是水泥生产良好的原料,从而实现残渣零排放目标。在此,提出了以电石渣和工业上富余的CO<sub>2</sub>为原料,生产食品级轻质碳酸钙为主,生产水泥原料为辅联合生产的绿色新工艺(如图4所示)。

表4 碳化后的浸取残渣组成 %

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	碳渣	其他
16.60	9.47	12.84	46.94	3.27	8.21	2.67

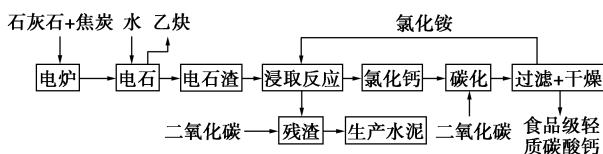


图4 以电石渣为原料生产食品级轻质碳酸钙的绿色新工艺

由图4可知,该工艺不仅解决了电石渣和富余

CO<sub>2</sub>的环境问题,同时制得高附加值的食品级轻质碳酸钙,生产工艺并不复杂,却能实现三大化工产品的联合生产,实现“以废治废”,变“废”为资源的循环经济目标,具有良好的环境效益和社会效益。尤其是食品级轻质碳酸钙市场售价在2000元/t左右,具有相当良好的经济效益。以年消纳100万t干燥的电石渣为例,可将近生产100万t食品级轻质碳酸钙,得到23万t水泥原料,同时至少可吸收CO<sub>2</sub>44万t,氯化铵和水都可以循环利用,仅计算食品级轻质碳酸钙的产值就可达近20亿元/a,原料成本几乎为零,主要成本就是水、电、设备折旧和人工工资等,经济效益十分明显。

### 4 结语

电石渣浸取液的CaCl<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O体系完全不同于氢氧化钙浆液体系,由于其碱性很弱,与CO<sub>2</sub>的碳化反应初期不可能形成大量晶核,不利于粒子的超细化,不利于生产纳米级轻质碳酸钙。但所得轻质碳酸钙产品纯度很高,有利于生产食品级轻质碳酸钙。本文中提出了以石灰石资源为龙头,以电石渣和工业上富余的CO<sub>2</sub>为原料,将乙炔、食品级轻质碳酸钙和水泥三大化工产品实现联合生产的绿色新工艺,实现了“以废治废”,变“废”为资源的循环经济目标,具有良好的环境效益、社会效益和经济效益。

### 参考文献

- [1] 颜鑫,卢云峰.轻质系列碳酸钙关键技术[M].北京:化学工业出版社,2016.
- [2] 徐勤政,张宗彩,李文平,等.电石渣制备碳酸钙的研究及应用[J].硅酸盐通报,2017,36(S1):219-223.
- [3] 冯冬梅,刘渊,汤升亮,等.电石渣制备轻质碳酸钙循环工艺条件的优化[J].现代化工,2014,34(5):117-121.
- [4] 刘润静,李锐,胡永琪,等.电石渣和烟道气为原料生产碳酸钙[J].无机盐工业,2013,45(2):50-52.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 梁博,韩凤兰.电石渣制备碳酸钙微粉的晶型转变[J].无机盐工业,2016,48(10):63-67.
- [8] 张爱华,朱敏,关云山,等.氯化铵处理电石渣制备纳米碳酸钙的实验研究[J].科学技术与工程,2013,13(10):2880-2883.
- [9] 颜鑫,卢云峰,刘跃进.一种生产纳米碳酸钙的碳化活化一体化装置及方法:CN,201610409055.7[P].2017-09-05.
- [10] 颜鑫,邓新云,欧阳楚理,等.纳米碳酸钙碳化过程中“四膜模型”的研究[J].化学世界,2011,52(12):716-719.■