

利用磷石膏矿化 CO_2 制备高纯球霏石型 碳酸钙的研究

赵露露, 柯 军*

(武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要:以磷石膏固废为原料、氯化铵为相转移剂解离磷石膏得到富钙溶液,通过矿化吸收 CO_2 成功制备出了高纯度的球霏石型碳酸钙晶体。结果表明,在最优相转移条件下,即氯化铵浓度 3 mol/L 、反应温度 50°C 、液固比 $50:1$ 、反应时间 60 min ,磷石膏钙离子浸出率达到 67.02% 。在 CO_2 流速 100 mL/min 、氨水添加量 10 mL 、反应时间 40 min 、反应温度 30°C 时,碳酸钙晶体为球霏石型,纯度达到 96.15% ,粒径集中分布在 $10\sim 15 \mu\text{m}$ 。

关键词:磷石膏;矿物碳酸化;碳酸钙;球霏石

中图分类号:X758;TQ132.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S1-0205-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S1.038

Preparation of high-purity vaterite-type calcium carbonate by using phosphogypsum to mineralize CO_2

ZHAO Lu-lu, KE Jun*

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: Phosphogypsum, an industrial solid waste, is successfully utilized to extract calcium ions for mineralizing CO_2 to synthesize high-purity vaterite-type calcium carbonate by using ammonium chloride as a phase transfer agent based on the salt effect theory. The results demonstrate that the optimal phase transfer conditions are as follows: $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $L/S = 50:1$ and $t = 60 \text{ min}$, under which the leaching efficiency of calcium ions reaches to 67.02% . Besides, the optimal mineralization conditions are as follows: $v(\text{CO}_2) = 100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $V(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = 10 \text{ mL}$, $t = 40 \text{ min}$ and $T = 30^\circ\text{C}$, by which vaterite-type calcium carbonate accounts for a major share in the product, with a purity of 96.15% , and the particle sizes mainly distribute in the range of $10\sim 15 \mu\text{m}$.

Key words: phosphogypsum; minerals carbonation; calcium carbonate; vaterite

随着人为活动不断向大气中排放温室气体,气候变化正在对全球产生持续且深刻的影响。研究表明,截至到 2025 年,大气中的二氧化碳浓度将达到 419.3×10^{-6} ,比工业化前的水平高出近 51% ^[1]。在不可能完全放弃传统化石能源的现实条件下,碳捕集利用与封存(CCUS)技术是未来实现我国“双碳”战略目标达成和支撑碳循环利用的主要技术手段^[2]。CCUS 技术体系中的封存技术主要包括海洋封存、地质封存和矿物封存^[3]。矿物封存技术是通过天然矿物、工业材料或工业固废中钙、镁等碱性金属与 CO_2 发生碳酸化反应生成稳定的碳酸盐,不仅避免后期 CO_2 的泄露,还能实现固废处理,联产高附加值产品,具有比前 2 种封存方式更高的稳定性和安全性^[4-5]。

CO_2 矿物封存原料包括橄榄石、蛇纹石、硅灰石等天然矿物和钢渣、废石膏、粉煤灰等含钙镁的工业废物。其中,磷石膏是一种富含钙的磷酸工业副产

物,主要成分为 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 SiO_2 ,将其用于矿化捕集 CO_2 不仅可以缓解磷石膏大量堆存造成的污染问题,还可以捕集 CO_2 。目前利用磷石膏矿化 CO_2 主要有直接矿化法和间接矿化法。直接矿化是在高温高压条件下, CO_2 直接与磷石膏反应生成碳酸盐。然而,在直接矿化过程中,碳酸钙产物会覆盖在反应物表面,阻碍 CO_2 向反应物内部扩散,降低了矿化效率,且生成的碳酸钙纯度低,无法产生经济效益,限制了该技术发展。后者则主要通过水介质促进离子的反应,将磷石膏配置成浆料,使活性钙离子从固相转移至液相,进而与 CO_2 反应生成碳酸盐^[6-7]。例如,兰培强^[8]以磷石膏为固相,氨水溶液为液相, CO_2 为气相的三相反应体系中制备纳米 CaCO_3 。此外,Ding 等^[9]也通过磷石膏氨法直接固碳制备了多晶型的碳酸钙。

基于资源循环利用的理念,本研究利用富含钙离子的磷石膏,以氯化铵为相转移剂对磷石膏进行

收稿日期:2025-01-02;修回日期:2025-03-11

作者简介:赵露露(2002-),女,硕士生;柯军(1987-),男,博士,副教授,研究方向为固废资源化利用技术开发,通讯联系人,kejunwit@126.com。

除杂提取钙,并用于矿化捕集 CO_2 ,同时生产高纯度的球霰石型碳酸钙产品。不仅可大量消耗磷石膏固废和捕集矿化 CO_2 ,而且可以回收利用磷石膏中的钙硫资源,具有一定的理论和实际意义。

1 实验

1.1 原材料

本实验所用的磷石膏来源于湖北省某磷化工有限责任公司堆场。原始磷石膏样品呈灰黑色,用去离子水洗涤直至 pH 呈中性,同时去除部分可溶性磷和氟离子;然后置于 60°C 烘箱中干燥,备用。磷石膏样品的化学组成(化学元素以单质的形式表示)见表 1。同时,采用 XRD 对磷石膏样品进行矿物成分分析,如图 1 所示。可以观察到,除了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 外,磷石膏样品中还存在少部分二氧化硅和二水磷酸氢钙。

表 1 磷石膏的化学成分及含量 %

| Ca | S | Si | Fe | K | Al | P | Na | Mg | 其他 |
|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 53.95 | 31.87 | 8.44 | 1.60 | 1.18 | 0.97 | 0.56 | 0.23 | 0.11 | 1.09 |

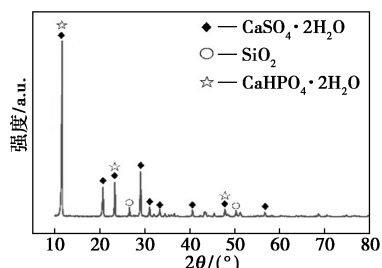


图 1 磷石膏原料的 XRD 图

1.2 试剂

实验所使用的氯化铵、氢氧化钠、浓氨水、乙二胺四乙酸二钠等药品均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。 CO_2 气体,纯度 99%。实验所用溶液采用去离子水配置。

1.3 实验方法

1.3.1 磷石膏浸出实验

取一定质量洗涤后的磷石膏样品置于三颈烧瓶中,按一定的液固比加入氯化铵溶液;然后在 600 r/min 的搅拌条件下,相转移解离反应一段时间后进行抽滤。抽滤得到的滤饼用去离子水洗涤后干燥备用,所得富含钙离子浸出液用于矿化 CO_2 制备碳酸钙晶体。

1.3.2 浸出液矿化实验

将钙离子浸出液置于三颈烧瓶中,加入一定量

的浓氨水,在 300 r/min 的搅拌速度下,通入 CO_2 气体,恒温反应一段时间。将反应产物抽滤,过滤得到碳酸钙晶体,滤液回收检测钙离子及其他离子浓度。

1.4 分析与表征

1.4.1 钙离子浸出率

根据国标(GB 7476—87)《水质 钙的测定 EDTA 滴定法》测定浸出液中钙离子的含量,根据式(1)计算钙离子的浸出率:

$$\eta_1 = n_2/n_1 \quad (1)$$

式中, n_1 为磷石膏中所含钙离子的物质的量, mol; n_2 为浸取液中钙离子的物质的量, mol; η_1 为浸出效率, %。

1.4.2 矿化效率

根据式(2)计算体系的矿化效率:

$$\eta_2 = m_2/m_1 \quad (2)$$

式中, m_1 为浸取液中钙离子转化为碳酸钙的理论质量, g; m_2 为矿化反应烘干的碳酸钙滤饼质量, g; η_2 为矿化效率, %。

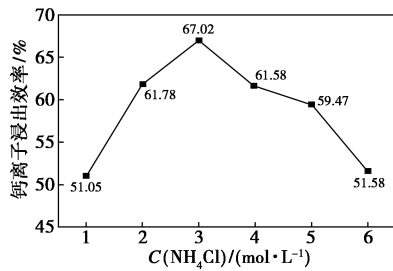
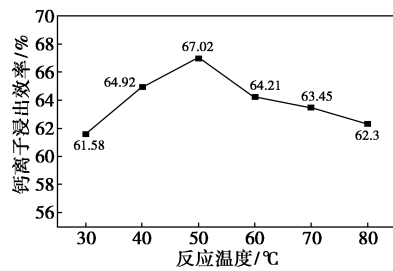
2 结果与讨论

2.1 浸出条件对钙离子浸出的影响

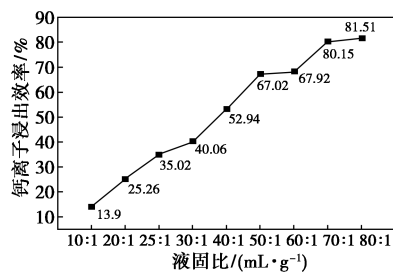
如图 2(a) 所示,随着 NH_4Cl 浓度增大, Ca^{2+} 浸出率呈现先升高后下降的趋势。这是因为 NH_4Cl 浓度增大,溶液体系中离子总浓度增大,离子强度增强。硫酸钙的 K_{sp} 不变,若溶液离子强度 μ 增大,则相应活度系数 $f(\text{Ca}^{2+})$ 、 $f(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $f(\text{H}_2\text{O})_2$ 降低,导致体系中对离子浓度增加,因此浸出效率会先逐渐升高。而当继续增大 NH_4Cl 浓度,浸出率降低,这是因为随着反应进行,溶液中 SO_4^{2-} 浓度增大,由于同离子效应会抑制二水硫酸钙的溶解。其次,高浓度 NH_4Cl 溶液具有黏度, Cl^- 和 NH_4^+ 附着在磷石膏表面,抑制其溶解,且高浓度氯化铵会使溶液过饱和,配置过程较为烦琐。

从图 2(b) 可以观察到,反应温度对钙离子浸出的影响趋势同氯化铵浓度变化一致,呈先升高后下降的趋势。随着温度升高,硫酸钙 K_{sp} 增大,氯化铵浓度不变,体系的离子强度与活度系数不变,从而增大了 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 的浓度。当温度进一步升高时,同离子效应会抑制磷石膏的溶解。从图 2(c) 可以观察到,随着液固比增加,参与反应的氯化铵越多,二水硫酸钙与氯化铵的盐效应反应越彻底,传质速率提高,加速浸出反应。与此同时,从图 2(d) 可以看到,浸出效率随反应时间呈先增加后稳定的趋势。通过实验得出,氯化铵体系下,钙离子浸出的最佳条

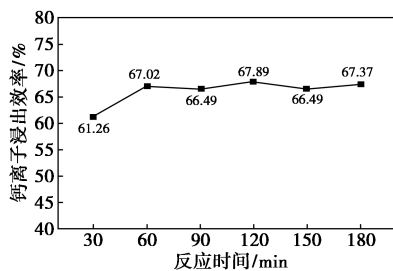
件为:氯化铵浓度 3 mol/L,液固比 50:1,反应温度 50℃,反应时间 60 min,浸出效率为 67.02%。

(a) NH₄Cl 浓度

(b) 反应温度



(c) 液固比



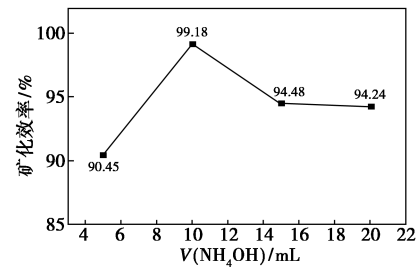
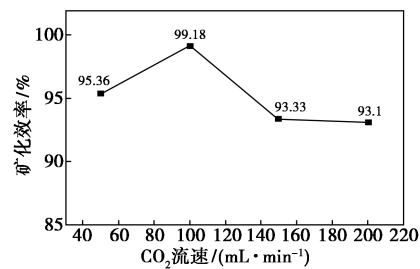
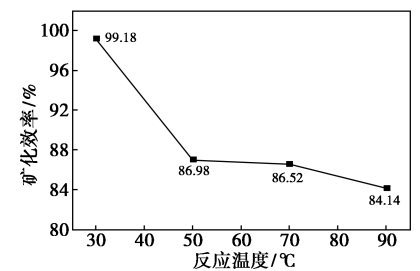
(d) 反应时间

图2 不同浸出条件下Ca²⁺的浸出效率

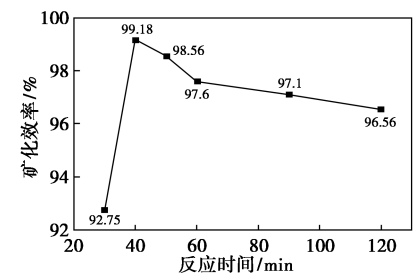
2.2 矿化条件对矿化CO₂效率的影响

如图3(a)所示,随着氨水用量的增加,矿化效率呈先上升后下降的趋势。这是由于氨水为矿化反应提供碱性环境,当氨水用量少时,未达到体系中钙离子完全反应所需要的量;当氨水用量过多,矿化体系碱性增加,导致效率下降。如图3(b)所示,随着CO₂流速的增加,矿化效率呈先上升后下降的趋势。这是因为当CO₂流速增加时,溶液中CO₃²⁻离子浓度不断增大,提高了反应推动力,矿化效率上升。当

继续增加CO₂流速时,过量的CO₂会使生成的碳酸钙部分溶解,形成碳酸氢钙,导致矿化效率下降。如图3(c)所示,随着温度增加,效率呈持续下降趋势。这是由于CO₂在水中的溶解度随温度的升高而降低,同时使碳酸钙溶解度增加,抑制碳酸钙的结晶。从图3(d)观察到,随着矿化反应时间的增加,效率呈先上升后下降的趋势。这是因为随着时间延长,体系中过量的CO₃²⁻与碳酸钙反应生成碳酸氢钙,导致矿化效率降低。通过矿化实验得出,浸出液矿化的最佳条件为:氨水添加量 10 mL,CO₂流速 100 mL/min,反应温度 30℃,反应时间 40 min,最佳矿化效率高达 99.18%。

(a) NH₃·H₂O 添加量(b) CO₂ 流速

(c) 反应温度

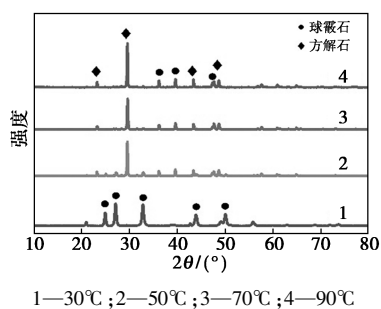


(d) 反应时间

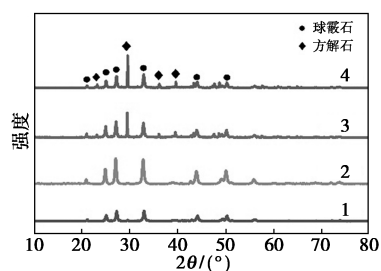
图3 不同矿化条件下体系的矿化效率

2.3 矿化条件对碳酸钙晶型的影响

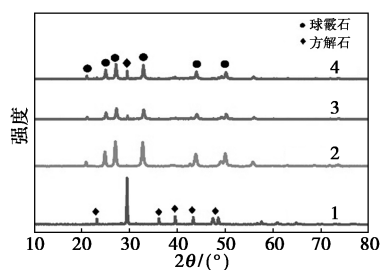
通常情况下,碳酸钙常见的晶型为方解石、文石、球霰石,三者的热力学稳定性依次降低,随着温度的升高,热稳定性低的球霰石向热力学稳定性高的方解石转换。图 4 为不同矿化条件下碳酸钙样品的 XRD 图谱,可以观察到样品中存在着 2 种碳酸钙晶型。从图 4(a)可以观察到,在 30℃时,样品中只存在球霰石的衍射峰;随着矿化温度的增加方解石晶型的衍射峰出现。这主要是因为随着矿化温度的升高,CO₂ 在溶液中的溶解速率降低,导致 CO₃²⁻ 浓度和体系的过饱和度降低,从而降低了球霰石成核驱动力,抑制其生长。图 4(b)为不同矿化时间下碳酸钙样品的 XRD 图,可以观察到在 30、60 min 时,只存在球霰石的衍射峰,随着时间继续增加,方解石的峰开始出现。主要原因与前述的热力学稳定性有关,反应时间延长,有利于晶型从热力学不稳定的球霰石向热力学稳定的方解石生长。



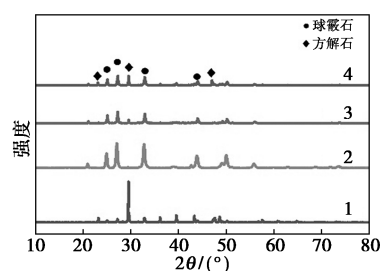
(a) 反应温度



1—30 min; 2—60 min; 3—90 min; 4—120 min
(b) 反应时间



1—50 mL/min; 2—100 mL/min; 3—150 mL/min; 4—200 mL/min
(c) CO₂ 流速



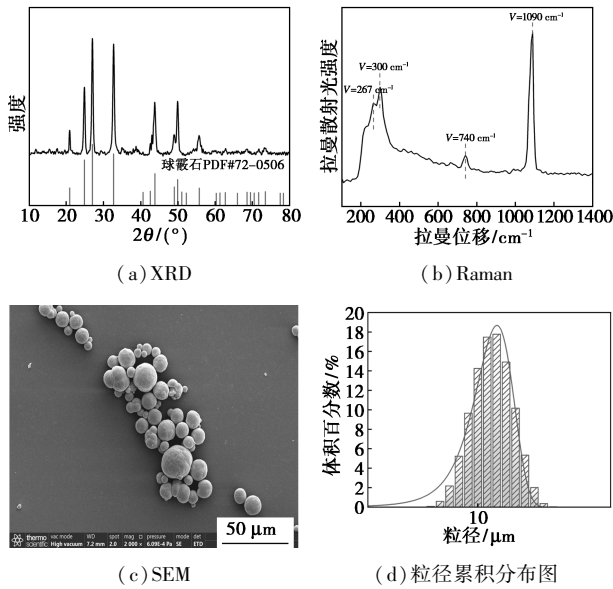
1—5 mL; 2—10 mL; 3—15 mL; 4—20 mL
(d) 氨水添加量

图 4 不同矿化条件下碳酸钙产品的 XRD 图

图 4(c) 为不同 CO₂ 流速下产物的 XRD, 在 50 mL/min 时, 只存在方解石晶型的衍射峰。当增大流速到 100 mL/min 时, 方解石峰消失, 球霰石取而代之。因为 CO₂ 流速增加, 溶液中 CO₃²⁻ 浓度增大, 其过饱和度增大, 方解石的成核驱动力随过饱和度增加而降低, 球霰石的成核驱动力随过饱和度增加而增加。继续增大 CO₂ 流速后, 方解石的峰又重新出现, 原因是过量的 CO₂ 会溶解相对不稳定的球霰石, 球霰石通过溶解-再结晶转换为方解石。图 4(d) 为不同氨水添加量下产物的 XRD 图, 在 5 mL 时呈现以方解石峰为主导的混合峰型; 继续增大添加量至 10 mL 时, 方解石峰消失, 呈纯球霰石峰型。因为增大氨水用量, 可以促进 CO₂ 的传质和溶解, 增加 CO₃²⁻ 浓度, 溶液过饱和度增加, 有利于形成球霰石。然而继续增大氨水的使用量时, 由于在较高初始 pH 的条件下, 会诱导球霰石转变为方解石, 所以方解石型衍射峰又重新出现。

2.4 碳酸钙晶体物相表征

在最优条件下所得产物 CaCO₃ 的 XRD 如图 5(a) 所示。由图可知, 产物几乎为纯相的球霰石, 未观察到方解石的衍射峰。从球霰石尖锐的衍射峰可以推断出, 所制备的碳酸钙产品的结晶程度较好, 没有其他晶相的碳酸钙晶体生成, 球霰石型碳酸钙的含量接近 100%。图 5(b) 为产物的拉曼光谱图, 观察到在 267、300、740、1 090 cm⁻¹ 处均有拉曼光谱带, 均属于球霰石型碳酸钙的拉曼光谱带。结合以上表征结果, 可以推断出所制备的碳酸钙晶体几乎为球霰石型碳酸钙晶体。图 5(c) 可观察到, 所制备的球霰石型 CaCO₃ 为实心球形状, 分散性较好。样品的粒径分布如图 5(d) 所示, 可以观察到碳酸钙样品的粒径主要集中分布在 10~15 μm。采用《碳酸钙分析方法》(GB/T 19281—2014) 对所制备的 CaCO₃ 进一步分析, 得到的产品中碳酸钙的质量分数为 96.15%。

图 5 产物 CaCO₃ 的物相表征

3 结论

(1) NH₄Cl 浓度为 3 mol/L, 反应液固比 50:1, 反应温度 50℃, 反应时间 60 min, 最优相转移效率为 67.02%。

(2) 氨水添加量 10 mL, CO₂ 流速 100 mL/min, 反应温度 30℃, 反应时间 40 min, 最优矿化效率为 99.18%。

(3) 矿化反应温度升高、反应时间延长均会使

(上接第 204 页)

[6] Zhang J, Zhu T, Lan F, *et al.* Constructing a novel porous skeleton based on polycarbonate/expandable graphite for phase change materials with improved flame retardancy and shape stability [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 81: 110334.

[7] 周丽, 刘杨. 膨胀石墨基相变储能材料的制备及性能研究 [J]. *功能材料*, 2024, 55(3): 3206-3212.

[8] 胡明玉, 李东旭, 吴琼, 等. LA-SA 复合相变材料的制备与性能研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(9): 97-103.

[9] 陈红兵, 刘宇航, 王聪聪, 等. 添加膨胀石墨的二十二烷-十二醇复合定形相变材料的性能研究 [J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(2): 396-404.

[10] Choure B K, Alam T, Kumar R. A review on heat transfer enhancement techniques for PCM based thermal energy storage system [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108161.

[11] 田云峰, 李珍, 王洋, 等. 石蜡/不同粒径膨胀石墨复合相变储热材料的制备和性能 [J]. *材料研究学报*, 2015, 29(4): 262-268.

[12] Yin S, Lu M, Liu C, *et al.* Fabrication and thermal properties of capric-stearic acid eutectic/nano-SiO₂ phase change material with expanded graphite and CuO for thermal energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 77: 110025.

[13] Jiang Z, Palacios A, Zou B, *et al.* A review on the fabrication methods for structurally stabilised composite phase change materials and their impacts on the properties of materials [J]. *Renewable and*

晶型向方解石转换; 氨水添加量、CO₂ 流速过大也会使已成型的球霰石向方解石转换。在最优条件下可以制备出单一的球霰石型 CaCO₃ 晶体, 产物纯度为 96.15%。

参考文献

[1] Buure K, Kainiemi L, Levänen J. Uncovering opinions on the unfamiliar: Investigating the attitude atmosphere around CCUS through media discourses [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, (447): 141558.

[2] 陈语, 姜大霖, 刘宇, 等. 煤电 CCUS 产业化发展路径与综合性政策支撑体系 [J]. *中国人口资源与环境*, 2024, (1): 59-70.

[3] 翟明洋, 周长波, 张永波, 等. 二氧化碳捕集利用与封存项目纳入碳市场的现状、挑战与对策 [J]. *中国环境管理*, 2023, (15): 87-93.

[4] Sha F, Zhu N, Bai Y, *et al.* Controllable synthesis of various CaCO₃ morphologies based on a CCUS idea [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, (4): 3032-3044.

[5] Li C, Liu X, Li Y, *et al.* The interactions between olivine dissolution and phytoplankton in seawater: Potential implications for ocean alkalization [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, (912): 168571.

[6] Msila X, Billing D G, Barnard W. Capture and storage of CO₂ into waste phosphogypsum: The modified Merseburg process [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2016, (18): 2709-2715.

[7] Kang C U, Ji S W, Jo H. Recycling of industrial waste gypsum using mineral carbonation [J]. *Sustainability*, 2022, (14): 13.

[8] 兰培强. 磷石膏反应结晶制备纳米 CaCO₃ 及其用作 CO₂ 捕集 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

[9] Ding W, Sun H, Peng T. Modified phosphogypsum sequestering CO₂ and characteristics of the carbonation product [J]. *Energy*, 2019, (182): 224-235. ■

[10] Sustainable Energy Reviews, 2022, 159: 112134.

[14] Abdeali G, Farhang Z, Bahramian A R. Enhancing paraffin wax crystallization and investigating thermo-physical properties of ethylene-propylene-diene monomer/paraffin wax/silica phase change system: The influence of silica nanoparticles [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 76: 109795.

[15] Kalidasan B, Pandey A K, Saidur R, *et al.* Energizing organic phase change materials using silver nanoparticles for thermal energy storage [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 58: 106361.

[16] 陈丽梅, 赵梦菲, 陈琳, 等. 石蜡/碱性硅藻土/膨胀石墨复合相变储热材料的制备及性能 [J]. *无机化学学报*, 2024, 40(3): 533-543.

[17] Fei H, Du W, Gu Q, *et al.* The phase change characteristics of Capric acid-based binary low eutectic mixtures adsorbed in expanded graphite [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 14893-14901.

[18] Fei H, He Q, Du W, *et al.* Structural characteristics and thermal performances of capric acid-stearic acid-octadecanol adsorbed into porous expanded graphite under vacuum condition [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108326.

[19] Younes Y A, Kospa D A, Salama R S, *et al.* Hydrophilic candle wastes microcapsules as a thermal energy storage material for all-day steam and electricity cogeneration [J]. *Desalination*, 2023, 550: 116377. ■