



化工进展

Chemical Industry and Engineering Progress

ISSN 1000-6613, CN 11-1954/TQ

《化工进展》网络首发论文

题目： 二氧化碳矿化高钙基固废制备微细碳酸钙研究进展
作者： 李文秀，杨宇航，黄艳，王涛，王镭，方梦祥
DOI： 10.16085/j.issn.1000-6613.2022-1012
收稿日期： 2022-05-03
网络首发日期： 2022-09-26
引用格式： 李文秀，杨宇航，黄艳，王涛，王镭，方梦祥. 二氧化碳矿化高钙基固废制备微细碳酸钙研究进展[J/OL]. 化工进展.
<https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2022-1012>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

文章类型：综述与专论

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2022-1012

二氧化碳矿化高钙基固废制备微细碳酸钙研究进展¹

李文秀¹, 杨宇航¹, 黄艳², 王涛¹, 王镭¹, 方梦祥¹

(¹浙江大学能源工程学院, 浙江 杭州 310027; ²陕西国华锦界能源有限公司, 陕西 榆林 719000)

摘要: 微细碳酸钙作为一种重要的化工填充物, 广泛的应用于造纸、油墨、橡胶、塑料等行业。随着当前碳减排行动的日趋深入, 微细碳酸钙制备从原料到工艺路线已经越来越多元化。利用工业高钙原料, 如钢渣、电石渣、废弃石膏等作为钙源耦合 CO₂ 制备微细碳酸钙的技术越来越被大家所关注。本文综述了 CO₂ 矿化高钙固废制备微细碳酸钙的研究进展, 分别对采用氧化钙、氢氧化钙、硫酸钙以及高钙基工业固废等材料制备微细碳酸钙进行了具体介绍。比较了在不同材料与 CO₂ 矿化反应制备碳酸钙的技术特性以及优化碳酸钙产品性能方面的最新成果, 并对最具代表性的工业固体废弃物制备微细碳酸钙技术规模化应用及环境经济性评价进行了总结归纳。在初步技术经济分析的基础上, 发现当前 CO₂ 矿化高钙固废制备微细碳酸钙的规模化应用主要受限于碳酸钙结晶速度快、运行成本高及能源强度大等方面。为更好的开展大规模工业化应用, 建议如下: 一是针对碳酸钙结晶过程, 着眼于微观反应机制和高钙固废材料特性, 开发有效适用于工业应用的控制方法; 二是将工业固废资源化与合成精细化碳酸钙技术耦合, 推进特定工艺开发和装置研发; 三是基于控制方法和装备开发, 对特定工艺路线展开全生命周期环境和经济性评估。

关键词: 高钙工业固废; CO₂ 矿化; 微细碳酸钙; 碳减排; 资源化利用

中图分类号: X705; TQ178 **文献标志码:** A

Preparation of ultrafine calcium carbonate by CO₂ mineralization using high calcium-based solid waste

LI Wenxiu¹, YANG Yuhang¹, HUANG Yan², WANG Tao¹, WANG Lei¹, FANG Mengxiang¹

(¹ College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China; ² Shanxi Guohua Jinjie Energy Co., Ltd., Yulin 719000, Shanxi, China)

Abstract: As an important chemical filler, ultrafine calcium carbonate is widely used in papermaking, ink, rubber, plastics and other industries. With the deepening of carbon emission reduction, the preparation of ultrafine calcium carbonate has become more and more diversified in terms of raw materials and process routes. The use of high-calcium industrial materials, such as steel slag, carbide slag, waste gypsum, etc., as a calcium source coupled with carbon dioxide to prepare ultrafine calcium carbonate has attracted more and more attention. In this paper, the research progress of CO₂ mineralization of high calcium solid waste to prepare ultrafine calcium carbonate was reviewed. The calcium oxide, calcium hydroxide, calcium sulfate and high-calcium industrial solid waste materials were considered and compared. This paper introduced the latest achievements on the preparation of ultrafine calcium carbonate via CO₂ mineralization based on different materials. Meanwhile, the large-scale application and environmental economy of the most representative technology of preparing

收稿日期: 2022-05-03; 修改稿日期: 2022-09-14。

基金项目: 浙江省属基本科研业务费专项资金 (2021XZZX012); 浙江省“尖兵”项目 (2022C03040)

第一作者: 李文秀 (1988—), 男, 博士研究生, 研究方向为二氧化碳矿化利用技术。E-mail: wenxiu.li@zju.edu.cn。

通信作者: 王涛, 教授, 研究方向为二氧化碳捕集和矿化利用控制技术、纳米流体等。E-mail: oatgnaw@zju.edu.cn。

ultrafine calcium carbonate by industrial solid waste were summarized. Based on the preliminary economic analysis, the reasons for the limitation of current scale-up applications were mainly the control of calcium carbonate crystallization, and the consumption of energy and cost. Thus, in order to better carry out large-scale industrial application, the following suggestions were proposed: firstly, to develop effective control methods for industrial applications aiming at the crystallization process of calcium carbonate based on the microscopic reaction mechanism and the characteristics of solid waste material properties; secondly, to couple the resource recovery of industrial solid waste and the synthesis of refined calcium carbonate technology to promote the development of specific process and devices; and thirdly, to carry out the life cycle environmental and economic assessment based on the development of control methods and equipment.

Keywords: high calcium industrial solid waste; CO₂ mineralization; ultrafine calcium carbonate; carbon emission reduction; resource utilization

当前全球每年超过 300 亿吨 CO₂ 温室气体排放进入大气^[1]。2020 年我国能源、动力等过程中由于化石燃料燃烧产生的 CO₂ 排放达 100 亿吨, 其中 47% 直接来源于能源供应部门, 工业占比 30%, 交通占比 11%, 建筑占比 3%^[2]。全球变暖带来的严重问题引起全社会对人为 CO₂ 排放的高度关注。根据联合国政府间气候变化专门委员会 (IPCC) 发布的最新报告^[1], 要实现全球温升不超过 1.5°C 目标, 综合考虑我国中长期仍以煤为能源主体的国情以及火电、钢铁、水泥等高排放行业的发展规律, CO₂ 捕集利用与封存 (CCUS) 技术可有效改善全球气候变化, 在碳中和情景下, 2060 年我国 CCUS 捕集利用量将达 16 亿 CO₂ 吨/年^[3]。国际能源署 (IEA) 发布的《2020 能源技术展望》(ETP2020) 也明确指出, 在全球 2070 年实现净零排放路径中, CCUS 技术的减排贡献率可达 15%。近年来 CO₂ 矿化利用作为 CCUS 全链条中下游技术中一种有效的 CO₂ 处置手段, 受到了越来越多的关注。其过程主要是通过天然矿石、工业固废中钙、镁等碱金属将 CO₂ 固定为热力学稳定的碳酸盐永久封存, 或者是合成具有商业价值的产品 (高品质碳酸钙、燃料及聚合物等)。其中, CO₂ 矿化或矿物碳酸化是能够热力学自发反应的 CO₂ 利用路径, 同时产生的高附加值产品^[4]。如图 1 所示, 近年来越来越多的学者开始关注通过 CO₂ 矿化制备微细碳酸钙产品的技术路线。微细碳酸钙具有方解石、文石和球霏石三种不同形貌的无水晶体结构, 粒径在 100nm~1μm。其中球霏石碳酸钙表现出良好的平滑性、流动性、分散性和耐磨性等特性^[5,6], 被广泛应用在橡胶、涂料油漆、油墨、医药、牙膏和化妆品等领域^[7-9]。

CO₂ 矿化合成碳酸钙的高钙基材料包括天然矿物, 如石灰石 (CaCO₃)、熟石灰 (Ca(OH)₂)、石膏 (CaSO₄·2H₂O) 和工业固体废弃物, 如钢渣/高炉渣、电石渣和废石膏等。开采天然矿物是一个能源密集型过程, 会对环境产生不利影响, 而高钙固体废弃物兼具固碳能力和一定的反应活性, 在工业园区附近很容易获得。然而, 为实现 CO₂ 矿化过程高固碳性能和高钙转化率, 往往需要通过机械活化或在高温高压的环境下加速原料体系中离子传质传热过程, 从而造成能耗与成本居高不下。同时, 产物层在反应物表面的沉积使得矿化反应的始终无法获得较高的转化率, 并且原料与产品较难分离, 限制了 CO₂ 矿化工业固废制备微细碳酸钙技术的工业化发展。此外, 大多数研究主要集中在开展 CO₂ 矿化制备碳酸钙工艺路线^[10,11]。然而, 与工艺开发相比, 工艺过程模拟、环境影响评估、能量分析和经济评估也至关重要。本文基于当前研究综述了 CO₂ 矿化高钙基材料制备微细碳酸钙技术的最新进展, 主要包括氧化钙基材料、氢氧化钙基材料、硫酸钙基材料以及高钙基工业固废材料 (如钢渣/高炉渣、电石渣和废弃石膏) 等, 并对相应的技术路线的环境影响和技术经济性进行了总结和归纳。

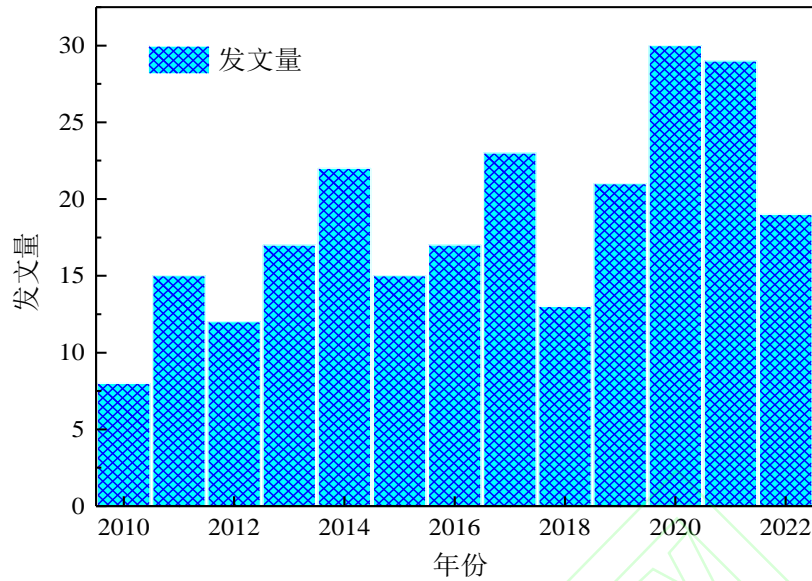


图 1 近十年有关 CO₂ 矿化制备微细碳酸钙产品学术论文发表情况（来自 Web of Science，截至 2022 年 5 月）

1 高钙基矿化材料

1.1 氧化钙

实验室研究中，通常直接采用纯度较高的氧化钙（CaO）粉末作为钙源，以不同浓度的 CO₂ 气体作为碳源，通过鼓泡的方式合成碳酸钙。反应机理如图 2 所示^[12]：(i) CaO 粉末水化形成表面覆盖有 Ca(OH)₂ 的 CaO 颗粒，其溶解释放 Ca²⁺和 OH⁻。(ii) CO₂ 气泡在气/水界面部分溶解形成碳酸（H₂CO₃），其电离释放 H⁺、HCO₃⁻和 CO₃²⁻。此外，由于该体系最初呈碱性，随着 CO₂ 气体的引入，溶解形成的 H₂CO₃ 电离产生 HCO₃⁻会与体系中的 OH⁻发生反应形成 CO₃²⁻。(iii) 溶液中的 Ca²⁺和 CO₃²⁻均相反应形成 ACC。(iv) CaO 颗粒表面的 Ca(OH)₂ 与溶液中的 CO₃²⁻异相反应形成水合 ACC (CaCO₃·nH₂O)。(v) 基于 CaO 和 CaCO₃ 晶格尺寸的巨大差异，CaO 表面的水合 ACC 会破裂悬浮在溶液中。破裂后 CaO 表面未反应的部分暴露在溶液中，继续发生上述反应。(vi) 破裂后的水合 ACC (CaCO₃·nH₂O)发生相变，变成无水 ACC。(vii) ACC 核的生长和结晶形成无水多晶型球霏石、文石或者方解石晶体。

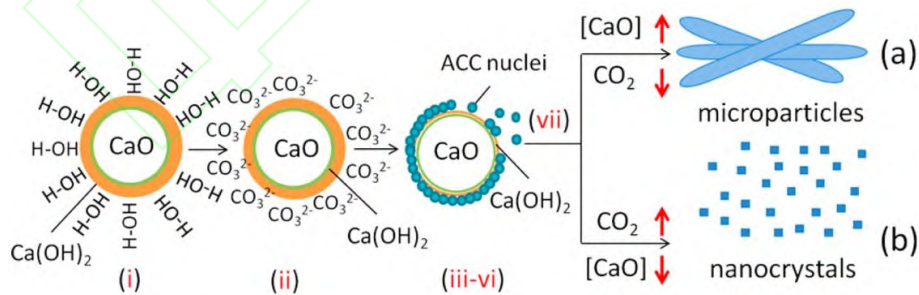


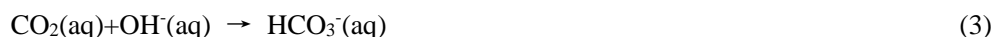
图 2 碳酸钙晶体形成过程示意图^[12]

Ahmed 等^[12]通过控制 CaO 水溶液与 CO₂ 气体的反应，在没有添加剂或有机溶剂的情况下，通过降低 CaO 浓度 ($\leq 0.5 \text{ mol/L}$) 和增加 CO₂ 流速 ($\geq 1000 \text{ mL min}^{-1}$)，合成了晶型和颗粒尺寸受控的纳米方解石晶体。所提出的路线简单、绿色且具有成本效益，可用于工业规模生产纳米方解石。Zhou 等^[13]成功地在膜反应器中同时净化沼气和制备碳酸钙纳米颗粒。沼气净化率均大于 99%，在外加剂 EDTA 作用下，碳酸钙平均粒径为 334nm。工业上 CO₂ 气体鼓泡法合成氧化钙基碳酸钙是较为经济的方法之一。天然石灰石首先经高温 ($\sim 1000^\circ\text{C}$) 煅烧得到 CaO，用足够的水消化得到 Ca(OH)₂ 浆液，并将 CO₂ 气体鼓泡到浆液中进行碳酸化，通过调控反应参数及加入分散剂获得用于不同行业的微细碳酸钙粉末^[14]。由于 CO₂ 气体来自发电厂、回收

窑或石灰窑的尾体，被视为一种绿色工艺。日本白石公司^[15]通过在~1000°C下煅烧碳酸钙以获得 CaO，经水消化得到 Ca(OH)₂ 乳液，将 CO₂ 气体引入 Ca(OH)₂ 乳液中，并在反应过程中加入少量石灰乳。对比不添加石灰乳合成了链状纳米碳酸钙颗粒，表现出更高的脱水能力和较低的过滤阻力。

1.2 氢氧化钙

氢氧化钙基碳酸钙的制备过程通常是一个气-液-固三相反应，CO₂ 气体被压缩并引入碳酸化反应器中使浆液起泡。碳酸化反应过程中，氢氧化钙浆液不断地处于高剪切搅拌，在 Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 反应体系中主要参与的反应有：



步骤(3-5)是瞬态反应。控制反应过程主要是氢氧化钙的溶解过程和 CO₂ 吸收过程。有研究表明^[16,17]，通过一种射流装置将碳酸钙结晶区和稳定区分开，可以控制 Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 体系下碳酸钙颗粒尺寸分布。在晶体生长之前尽快从结晶区移入稳定区。在结晶阶段，颗粒开始从它们的边缘溶解，打开颗粒的内部孔隙，在结晶的后期，开孔闭合，实现对碳酸钙成核与结晶的分步控制，所合成的微细碳酸钙为中空结构，形貌如图 3 所示。此外，表 1 还总结了 Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 反应体系下其他合成微细碳酸钙的方法。

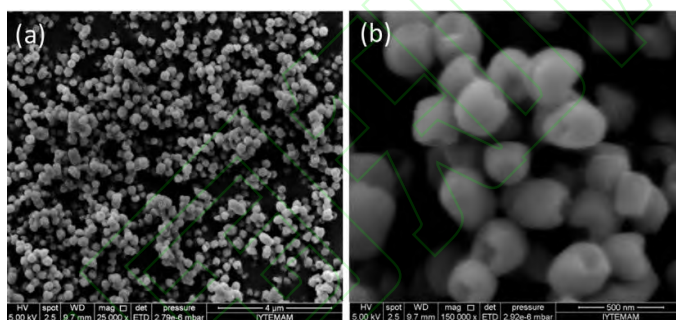


图 3 喷射流反应器中产生的纳米碳酸钙颗粒 SEM 图片^[18]

表 1 Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 反应体系下合成微细碳酸钙

合成方法	条件参数	碳酸钙产品	参考文献
棕榈酸作模板剂	25°C, 100mL/minCO ₂	立方形单颗粒，无表面活性剂 100nm; 1.5% (质量分数) 棕榈酸 20~4nm; 2.5% (质量分数) 棕榈酸 500~800nm	[19]
超声波碳酸化	30°C, 45L/hCO ₂ , 20mL/minCa(OH) ₂	菱面体方解石, 224nm	[20]
微孔分散法	5/25°C, 100mL/minCO ₂ , 油酸作为表面活性剂	立方方解石单晶 40~60nm, 油酸作为表面活性剂时直径减小到 30~40nm	[21]
超重力反应沉淀法	工业生产条件	方解石和球霏石碳酸钙, 粒径 80nm	[22]
连续喷雾法	8%CO ₂ , 60%饱和度的 Ca(OH) ₂	纺锤状碳酸钙晶体, 1~3μm	[23]
连续鼓泡搅拌法	452.30mL/minCO ₂ , Ca(OH) ₂ 2M	方解石晶体, 0.1~0.5μm	[24]

CO₂ 气体鼓泡至 Ca(OH)₂ 水溶液中来合成碳酸钙的优势在于可以获得形态较为均匀的纳米碳酸钙。在碳化塔中增加多级搅拌装置，增强反应的湍流程度，提高了传热、传质效果，通入的 CO₂ 能够很好地分散

于体系中，与反应原料能更好地接触，反应较为均匀，所制备的碳酸钙平均粒径在几十纳米至 10 微米的范围内，颗粒较均匀，适合大规模连续生产。雾化法制备碳酸钙晶体，通常采用多个喷雾塔串联操作，通过调控雾滴大小、气体流量、反应温度等工艺参数，得到不同形貌及粒径的纳米碳酸钙。由于在碳酸钙合成过程中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 乳液被雾化成细小雾粒，不仅提高了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与 CO_2 间的气液传质系数，同时增大了气液传质面积，反应迅速，雾化后的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 细小雾粒可以使得所制备的纳米碳酸钙产品粒径分布较窄，但此方法设备成本高，生产操作技术要求高。此外，不同于传统采用 CO_2 气体作为碳源合成微细碳酸钙的方式，沙峰等^[25]通过水热合成方式以雾化的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为钙源，二乙二醇-乙二胺基 CO_2 储集材料 (CO_2SM) 为碳源合成碳酸钙晶体。该技术中 CO_2SM 既为碳酸钙生长提供碳酸根离子，又发挥了晶体调控剂的作用。

1.3 硫酸钙

二水硫酸钙 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的溶解度低于 CaO 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，当使用 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为钙源合成碳酸钙时，通常需要引入弱碱（如氨水）增加体系 pH 值。我们之前研究表明，在 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{CO}_2$ 体系中，微细碳酸钙形成机制如图 4 所示： CO_2 从气相扩散到本体溶液相，在氨溶液提供的碱性环境下形成碳酸根离子，同时也促进了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的溶解，溶解的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 穿过液膜进入体相溶液。因此，在本体溶液中实现了 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 的高度过饱和。基于经典成核理论^[26]，高过饱和度有利于无定形碳酸钙 (ACC) 纳米颗粒的成核，ACC 颗粒在分散剂的作用下结晶成颗粒尺寸分布均匀的碳酸钙晶体。

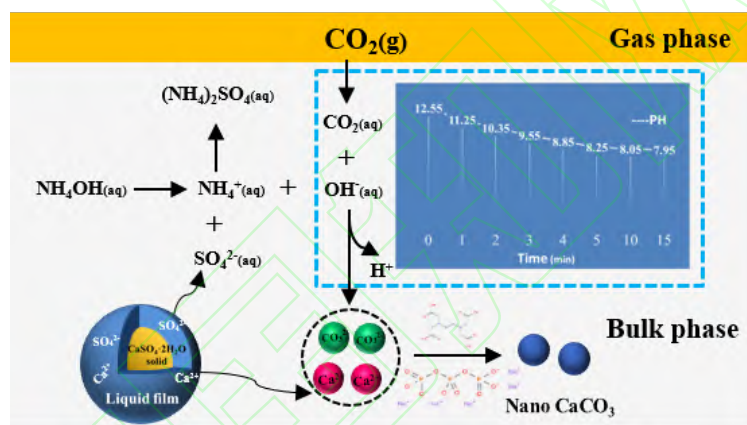


图 4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{CO}_2$ 体系下碳酸化反应机理

王波等^[27]采用 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 悬浮液作为钙源，高纯 CO_2 作为碳源，通过磁力搅拌 (MS) 和超声振动 (UPV) 方法合成微细球霰石碳酸钙。与磁力搅拌相比，超声振动方法导致所制备的微粒尺寸更小，尺寸分布更窄，并且达到最高钙转化率所需的时间更短。Gong 等^[28]设计了涉及 CO_3^{2-} 形成、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解和碳酸钙结晶的动力学模型来描述 Ca^{2+} 转移，模型在半间歇式搅拌反应器中进行实验验证。根据限速步骤，不同时期的 CO_2 流量和叶轮转速会影响 Ca^{2+} 的转移。此外，随着叶轮转速的增加，湍流强度增强，导致碳酸钙成核率高，碳酸钙颗粒粒径减小。

1.4 高钙基工业固废

钢渣/高炉渣、电石渣、废石膏是最具代表性的高钙基工业固体废物材料，表 2 比较了上述最常见的工业固体废物的化学组分。与天然矿物相比，杂质含量相对较高，为了制备高纯度的微细碳酸钙产品，通常采用间接矿化的方式先利用浸取剂将固废中钙组分有效分离和提纯，通过均相或者非均相反应的方式合成满足要求的微细碳酸钙产品。图 5 从原料、工艺参数和工艺强化等方面对浸取-碳酸化过程及工艺路线作了简要描述。

表 2 高钙基工业固体废物的化学组分分析 单位：%（质量分数）

原料	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	参考文献
钢渣	30-60	5-20	10-45	3-9	1-18	<1	[29-32]
高炉渣	30-50	5-15	25-45	10-30	0-10	<1	

电石渣	80-90	0.1-1.5	1-20	0.2-1.5	1-3	<1
废弃石膏	30-45	<1	0.1-6.5	<1	<1	40-45

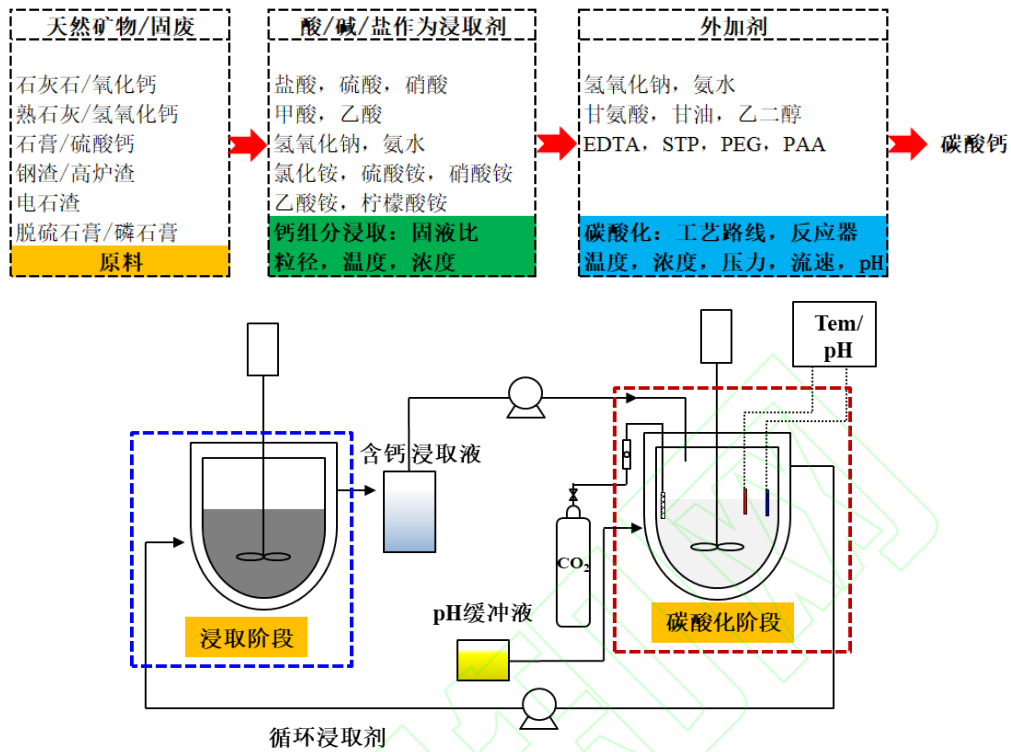


图 5 间接矿化高钙基工业固废制备微细碳酸钙流程及工艺路线图

1.4.1 钢渣/高炉渣

钢铁工业是 CO_2 和固体废物排放的最大工业来源之一。固体废弃物主要包括炼铁过程中产生的高炉渣和炼钢过程中产生的钢渣。根据铁矿石的品位和所采用的工艺条件不同，2019 年全球钢渣和高炉渣产量分别约为 2.4 亿吨和 3.9 亿吨，其中中国约占 53% 和 64%^[33]。由于钢渣/高炉渣中含有 30%~60% 的 CaO ，越来越多的学者开始关注其高值化利用。考虑到钢渣/高炉渣为碱性废弃物，各种类型的强酸如 HCl 、 HNO_3 和 H_2SO_4 表现出 90% 左右的钙浸取效率^[34,35]，包炜军等^[36]使用 TBP 和乙酸的混合溶液选择性地从钢渣中浸取大约 75% 的钙组分。综合考虑浸取效率和投资成本，采用各种循环铵盐 (NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) 选择性地浸取钢渣/高炉渣中钙组分相对经济，常温常压下，钙浸取率可达 65% 左右。此外，钢渣的粒度对钙的浸取率有明显的影响，钢渣粒度越小，比表面积越大，传质速率越好，浸取效率越高。固液比是提高浸取效率的另一个重要参数。当固液比小于 5g/L 时，钙的浸取效率最高 (73%)，当固液比大于 100g/L 时，钙的浸取效率最低 (6%)。此外，也有通过使用超声等处理手段显著将钙浸取率从 65% 提高到 96%^[37-38]。碳酸化是指含钙离子浸取液与 CO_2 反应。为了在温和条件下提高碳酸化效率，需要碱性物质 (如氨水、氢氧化钠) 作为缓冲溶液调节 pH。Park 和 Fan 等^[39]采用 NH_4OH 溶液首先将 pH 值提高到 8.6 祛除沉淀氧化铁，向滤液中注入纯 CO_2 。进一步将 pH 提高到 9.5，得到高纯度的微细碳酸钙产品。Wang 等^[40]发现在 100°C 下，使用 1.4mol/L 硫酸氢铵 (NH_4HSO_4) 在 3 小时内从原料中浸取超过 95% 的活性钙成分，并且通过调节 pH 值，在碳酸化阶段制备高纯度碳酸钙。最近，四川大学岳海荣等^[41]提出了多级沉淀的热还原技术，其中高炉渣先用硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 在 $300\sim 450^\circ\text{C}$ 下焙烧，使钙成分转化为硫酸盐，相对温和条件下用碳酸氢铵/碳酸铵 ($\text{NH}_4\text{HCO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 溶液进行均相碳酸化制备碳酸钙产品。Chiang 等^[42]将高炉渣转化为两种有价值的产品：微细碳酸钙和沸石材料。首先通过用有机酸选择性地浸取钙组分，然后对浸取液进行碳酸化来制备微细碳酸钙。与此同时，浸取的固体残渣在碱性溶液中水热转化，诱导了溶解/沉淀机制，导致形成微孔和中孔沸石材料。

钢渣/高炉渣等由于其形成过程经历了表面反应或高温烧结，活性 CaO 组分通常位于晶体结构中，或被表面硅酸盐或硫酸盐包裹，导致其反应活性差、安定性较差。因此，有效剥离钢渣/高炉渣等惰性组分与活性组分，消除其不稳定性，平衡矿化活性组分剥离速率与碳酸化反应速率是其碳酸化生产高附加值碳酸钙产品的关键。

1.4.2 电石渣

电石渣作为典型的含钙碱性材料，CaO 含量高达 80%~90%，是电石水解生产乙炔的副产品，每生产 1 吨 PVC 产量约为 20 吨（90wt% 的水含量）^[43]。目前电石渣主要用作建材、道路建设、化工等行业的原料，由于电石渣钙质资源丰富，电石渣可以作为生产微细碳酸钙等高附加值材料的主要原料。目前，利用电石渣制备微细碳酸钙主要包括煅烧消化-碳酸化和钙组分浸取-碳酸化两种方法。早期吴绮文等^[44]采用水洗及粗筛的方式将电石渣初步净化，烘干后在一定温度下煅烧，再用 80℃ 的热水进行消化，配制成 4~10% 的 Ca(OH)₂ 溶液，在常温常压下将体积浓度为 25% 的 CO₂ 气体通入浆液并持续搅拌反应，通过调控反应条件制备出平均粒径为 35nm 的纳米碳酸钙产品，该工艺由于杂质分离不彻底，导致碳酸钙的纯度不足 90%。刘飞等^[45]采用盐酸浸取工艺路线，首先使用盐酸对电石渣进行酸化处理，然后与碳酸钠进行均相反应，发现盐酸酸化后会促进碳酸钙晶须的团聚，有助于分布均匀的文石型碳酸钙晶须的合成，其长径比在 30~60 区间范围。朱敏等^[46,47]则采用 NH₄Cl 溶液对电石渣进行预处理，后经碳酸化制备纳米碳酸钙，发现在碳化温度为 0~5℃，NH₄Cl 溶液浓度为 8% 时，电石渣的利用率高达 92% 以上，经过滤后得到球型纳米碳酸钙平均粒径为 30~80nm，该工艺制备产品纯度和白度分别达到 98.60%。Liu 等^[43]使用柠檬酸盐溶液作为浸取剂浸取电石渣中有效钙组分，利用高纯 CO₂ 作为碳酸化反应的碳源，通过上清液的 pH 值判断反应的终止，研究表明，借助柠檬酸根阴离子的配位作用，可显著提高电石渣中钙浸取效率，在纳米级碳酸钙结晶过程中也表现出强烈的表面效应，导致形成均质单分散方解石颗粒。此外，我们之前的研究中提出了一种协同处理废电石渣和 CO₂ 减排的新方法。硫酸铵 ((NH₄)₂SO₄) 用于有效地将电石渣中的钙浸取到固相 CaSO₄·2H₂O 中。随后，在 25℃ 和 0.1MPa 的温和条件下采用“逐滴碳酸化”控制技术，经多次结晶相变形成粒径在 100nm~1μm 可控的微细球霏石碳酸钙，整个过程钙组分微观形貌演变如图 6 所示。除了利用气-液-固非均相反应路径合成产品碳酸钙之外，Zhang 等^[48]提出了一种以电石渣和 CO₂SM（自主开发的碳源）为原料，通过水热均相反应的方式，在 80~120℃ 范围内制备微细碳酸钙微球，其中 CO₂SM 释放的 EDA 和 EG 对碳酸钙微球的形貌和结晶相具有重要的控制作用。另外，过滤后的无碳酸钙沉淀的溶液还可以重复用于吸收 CO₂。

采用电石渣替代传统的煅烧石灰石原料减少了粉尘和资源的浪费，既解决了废弃电石渣的污染，又获取了高附加值碳酸钙产品，但其中残碳、Fe₂O₃、Al₂O₃、MgO 等杂质存在是制约其高值化利用的关键因素，因此，合适的电石渣杂质预处理工艺以及辅助剂筛选，是提高微细碳酸钙产品质量主要科学问题。

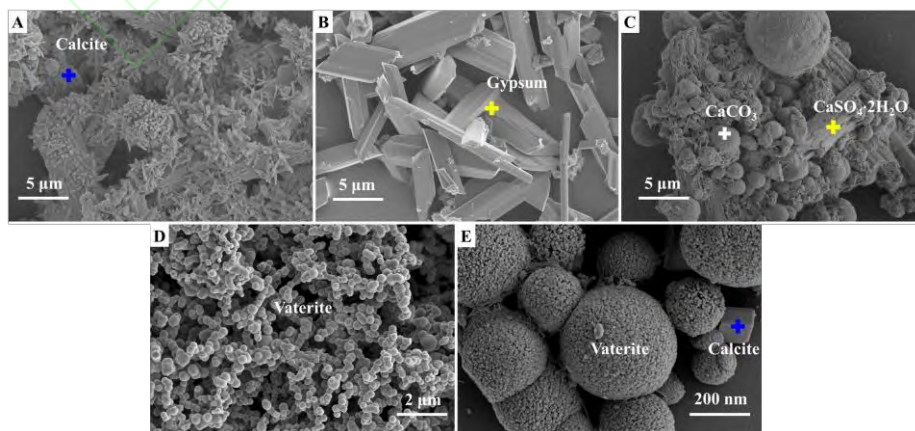


图 6 钙组分 SEM 分析^[49] (A) 电石渣 (B) 浸取产物 (C) 碳酸化 5 min (D-E) 碳酸化 15 min

1.4.3 固废石膏（脱硫石膏/磷石膏）

目前我国工业副产物石膏年产生量约 2 亿吨，且呈逐年增加态势^[50]。废弃石膏是由不同的工艺路线产

生的一种工业废料，包括电厂烟气脱除二氧化硫过程中的副产物烟气脱硫石膏以及来自磷肥行业湿法磷酸工艺产生副产物磷石膏等。由于石膏的 CaO 含量一般在 30-45wt.% 左右，采用间接矿物碳酸化将其转化为高品质碳酸钙存在一定的技术可行性。P érez-Moreno 等^[51]用 NaOH 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶解废弃石膏进行碳酸化，结果显示，NaOH 的碳酸化转化率为 92%，高于 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 64%。最后，将富钙溶液与 CO_2 的碳酸化反应合成高纯碳酸钙产品。然而，该工艺在工业应用中对设备的耐腐蚀性要求比较严苛。此外，废弃石膏中的部分杂质成分如 SiO_2 和 Al_2O_3 通过碱液浸取会转移到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中，因此导致产品碳酸钙的纯度不高，限制了碳酸钙的应用。DeBeer^[52]采用热还原间接碳酸化工艺生产高纯度碳酸钙，首先，通过热还原废弃石膏将其转化为硫化钙（CaS），然后将所制备的 CaS 分散在水中，形成 CaS 浆体直接通入 CO_2 进行碳酸化反应。为获得高纯碳酸钙，利用酸性气体（ H_2S ）与 CaS 反应生成 $\text{Ca}(\text{SH})_2$ ，形成的 $\text{Ca}(\text{SH})_2$ 与 CO_2 结合，产生高品位的微米级方解石碳酸钙。热还原过程能耗高、成本高是该工艺的主要缺点。Ding 等^[53]研究发现可以采用醋酸铵溶液从废弃石膏中有效分离 Ca^{2+} 并浓缩杂质离子。在优化条件下，钙浸取率高达 98.1%，碳化率为 98.32%。该路线处理 1000kg 废弃石膏可产生 510kg 高纯碳酸钙，而且碳酸化滤液可重复用于盐浸实验。所制备的碳酸钙为球霏石，平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 左右，符合中国标准（HG/T2226-2010）。

固废石膏在氨体系下直接 CO_2 湿法矿化制备碳酸钙是目前典型的资源化利用技术。虽然碳酸钙的收率较高，但纯度较低，且过度消耗挥发氨，是该技术明显缺陷。采用萃取剂从固废石膏中浸取反应活性钙组分的间接湿法矿化制备碳酸钙路线，由于浸取工艺复杂、成本高等问题导致其难以大规模应用。

1.4.4 高钙粉煤灰

高钙粉煤灰中含有近 20% 左右的氧化钙，被视为是 CO_2 封存的理想原料。Hosseini 等^[54]研究了以 NH_4Cl 为浸出剂，褐煤粉煤灰为矿化原料的间接碳酸化工艺。粉煤灰中钙离子在 80°C 下，1h 内的浸出率为 35% 左右。在碳酸化阶段，向浸出液中通入 CO_2 气体发生碳酸化反应，钙离子碳酸化效率为 40% 左右。He 等^[55]通过乙酸铵（ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ）、氯化铵（ NH_4Cl ）、硝酸铵（ NH_4NO_3 ）浸取高钙粉煤灰发现，在 25°C 条件下，钙离子的浸出率在 1h 以内可达 35%~40%，浸取温度和浸取剂浓度提高，均可促进钙组分浸取。 CO_2 鼓泡碳酸化反应阶段，钙离子的碳酸化效率仅有 41%~47%。

综上所述，采用上述几种高钙基工业固废制备微细碳酸钙技术上是可行的，固废资源化利用的同时，一定程度上实现了 CO_2 减排。但相较于纯度较高的钙基原料，高效且快速的从固废中浸取有效钙组分是该技术的一个关键点。目前普遍采用可循环浸取剂替代强酸浸取固废中钙组分，但在相同条件下由于浸取速率受限，即反应动力学缓慢而无法在短时间内获得相对较高的浸取率。有研究表明^[56-58]，对于非催化的液固浸取反应，表面化学反应或产物层扩散可能在整体反应速率中占主导地位，较符合常见动力学模型中缩核模型的转化率曲线分布。例如氯化铵浸取高炉渣的体系中，主要限速步骤为产物层扩散，随着产物层（不溶性金属氢氧化物）的形成和增厚，整体浸取速率逐渐下降^[59]。影响钙组分浸取动力学主要因素有温度、浸取剂浓度以及固液比等，通过动力学模型可以预测实际的浸取动力学机制，调节浸取反应过程参数，实现钙组分的快速有效浸取。除此之外，钙组分碳酸化阶段中，选择合适的添加剂抑制碳酸钙的快速结晶生长，是生产高附加值的微细碳酸钙产品技术工艺的另外一个关键点。根据经典成核理论，添加剂的加入，会影响整体热力学和结构性质，主要是降低溶液过饱和度。由于添加剂的掺入会损害晶格中离子之间的相互作用，进而影响新生相的热力学稳定性^[60]。结合碳酸化反应参数的控制，有助于获取粒径相对较小的微细碳酸钙产品。

2. 规模化应用及环境经济性评价

2.1 规模化应用

CO_2 矿化高钙基工业固废制备微细碳酸钙是目前具有前景的 CO_2 减排及固废资源化利用技术之一。近年来，在实验室规模条件下，围绕 CO_2 矿化工业固废制备微细碳酸钙技术，已经开展了大量的研究。然而，只有少数方法发展成中试和商业规模。2014 年，芬兰阿尔托大学建设了以钢渣为原料， NH_4Cl 为浸取剂的间接碳酸化中试装置^[61]。开发了最大体积为 200L 的中试反应器，批量处理固体钢渣 20kg，液体溶剂 190L。

浸取阶段，在室温下用 1mol/LNH₄Cl 溶液 1 小时内浸取约 80% 的钙组分。碳酸化阶段，在最佳条件下，最大碳酸化效率为 71%。碳酸化后 NH₄Cl 溶液循环回收，重复用于钢渣中钙组分浸取。所制备的碳酸钙产品满足相关行业应用标准。中科院过程所开展了 CO₂ 间接矿化钢渣制备微细碳酸钙关键技术与工程化示范，通过醋酸等弱酸介质形成多相复合介质预处理钢渣，浸取钢渣中有效钙组分，采用加压碳酸化将钢渣浸取液中的钙组分转化为高品质碳酸钙产品，并同步回收多相复合反应介质。谢菲尔考克碳酸钙（杭州）有限公司年产 3 万吨高档卷烟纸专用填充料碳酸钙生产线，以热电厂烟气作为矿化反应气体，精细生石灰为钙源，通过水消化和乳液碳酸化反应生产液体碳酸钙和固体碳酸钙产品，其工艺及产品符合国家清洁生产要求。此外，基于 pH-swing 技术路线，Park 等^[62]在中试规模条件下，以废弃混凝土为原料，使用 0.5mol/L HCl 浸取钙组分。通过注入 NaOH 溶液将浸取液 pH 提高到 11.5 去除杂质，然后在 100L 反应器中以 10Lmin⁻¹ 的流速注入 CO₂ 30min，最终制备出纯度高达 99% 的碳酸钙产品。日本混凝土公司^[63]设计、建造并运行了一个中试规模的工厂，过程涉及从混凝土污泥中浸取钙组分，钙离子与 CO₂ 反应生成高纯度的碳酸钙。钙浸取阶段，混凝土污泥与水在室温下以 1:1 的固液比混合浸取 6 小时。以锅炉烟气作为 CO₂ 气源注入富钙浸取液中碳酸化反应 3 小时。连续运行一周后，处理了 356.7 吨混凝土污泥并封存约 140kg CO₂。

2.2 经济性评价

CO₂ 矿物碳酸化制备微细碳酸钙经济性评价，首先要对过程进行模拟，以确定物质流的性质以及工艺设备的功率和热消耗。其次，对主要工艺设备进行了基本设计，并利用公开文献资料估算总投资成本。最后，进行经济可行性评价时，要从五个方面进行评估：电力消耗、CO₂ 吸收/排放、碳酸钙产品、人工成本、设施维护成本和材料成本^[62]。通常对于间接碳酸化的主要能源和成本损失取决于工厂规模、预处理（研磨原料和热处理）、操作条件（混合、高温/高压）、添加剂（活性物质的浸取）以及反应产物的分离/处置^[64]。原料的研磨、煅烧和混合是矿化过程中能源和成本最密集的过程单元。此外，浸取剂用于从天然矿物或工业废物中浸取活性钙组分的成本会显著影响集成工艺的成本，而回收浸取剂可以部分缓解这种压力。另外，整个过程除非可以实施热回收，否则应避免使用高温条件，在相对温和的条件下，可以进一步避免 CO₂ 的排放。压缩 CO₂ 是另一个能源密集型过程，直接将烟气 CO₂ 作为碳源的工艺具有一定的经济性。综合矿化过程的所有方面，导致 CO₂ 排放的电力及用水成本除了可以通过碳酸产品抵消，还可以通过优化工艺参数提高碳酸化效率来缓解。考虑到当前的 CO₂ 排放价格，利用高钙基工业固废制备高值化微细碳酸钙产品，是一种经济上可行的 CO₂ 封存工艺。Teir 等^[65]综合计算评估了利用烟气 CO₂ 和钢渣矿化生产碳酸钙的技术经济性，结果表明最大的运营成本预计是钢渣处理成本（粗略估计为 15€/t），占总运营成本的 34%。由于该案例旨在最大限度地回收 NH₄Cl，因此每年仅需要 290 吨补充 NH₄Cl。最大的热量需求来自蒸发（4.7GWh/a），最大的功率需求来自碳酸钙研磨（4.6GWh/a）。总运营成本为 3.9M€/a。总投资大致估计为 10.5M€，其中单项最大的投资成本是用于反渗透装置和蒸发器。综合评估后，发现该工艺当前发展阶段，与通过研磨工艺制备的重质碳酸钙相比更加经济可行。

2.3 环境影响评估

CO₂ 间接矿化工艺通过减少和利用 CO₂ 对环境的影响具有优势。然而，一般用电（搅拌器、泵、压滤和烘干等）及碳酸钙研磨所使用的能量消耗，可能会导致 CO₂ 正排放。为了更好地评估环境影响和过程实施之间的关系，全生命周期评估（LCA）研究必不可少。Mattila 等^[66]提出采用 NH₄Cl 浸取钢渣钙组分，再通过 CO₂ 鼓泡碳酸化制备碳酸钙，并对整个生命周期进行评估以研究该工艺的可行性。与传统的碳酸钙生产工艺比较，使用 0.01mol/L NH₄Cl 浸取钢渣产生了负 CO₂ 排放，表明该技术作为碳减排技术的应用潜力。Park 等^[62]中试装置中第一个循环运行时间为 1.5h，第一个循环后产生的碳酸钙总量约为 4.8kg，消耗的 CO₂ 总量约为 2.1kg。消耗的总电力约为 30kW/d，折算为 CO₂ 减排量约 1.6kg。结果表明，该工艺比传统工艺具有更高的 CO₂ 减排效率。

3. 结语

CO₂ 矿化高钙基固废材料制备微细碳酸钙技术的工业化推广，可协同处理固体废弃物和 CO₂ 减排问题，

同时高附加值的碳酸钙产品应用前景广泛。本文综合考虑近年来 CO₂ 矿化高钙基固废制备微细碳酸钙技术的研究进展, 总结以下简单评述和发展展望。

(1) CO₂ 矿化高钙基工业固废制备微细碳酸钙技术包括钙组分浸取和碳酸化过程。可循环盐作为钙组分浸取剂的技术探索将有助于该工艺的工业化发展。此外, 为了拓展微细碳酸钙产品的应用范围, 需要强化碳酸化过程、反应动力学以及碳酸钙成核结晶动力学作进一步的研究。

(2) CO₂ 间接矿化工业固废制备碳酸钙与其他 CO₂ 矿化技术具有明显的优势, 补偿了工业固体废物处理所带来的碳排放, 间接降低了 CO₂ 排放。但 CO₂ 净减排是备受关注的重要指标。钙组分浸取和碳酸化过程消耗额外的能源, 也会直接或间接地导致 CO₂ 排放, 需要综合评估整个技术工艺的 CO₂ 净排放。

(3) 考虑到所制备碳酸钙产品的市场价值, 目前进行的技术估计成本主要是由于浸取过程的化学添加剂的高消耗, 这些成本大多是基于实验室规模的调查, 没有考虑销售碳酸钙产品收入和浸取剂循环的可行性。因此, 应引入生命周期评价 (LCA) 方法, 对整体技术及其优化进行评价。

(4) 工业固体废物的应用也面临着重金属的溶解问题, 带来新的环境问题。这些重金属在碳化过程中的演变行为和分布情况需要深入研究。

参考文献

- [1] 黄浩, 王涛, 方梦祥. 二氧化碳矿化养护混凝土技术及新型材料研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(10): 4363-4373.
HUANG Hao, WANG Tao, FANG Mengxiang. Review on carbon dioxide mineral carbonation curing technology of concrete and novel material development[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(10): 4363-4373.
- [2] European Commission, 2050 Long-term Strategy [Online]. Available: https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2050_en [Accessed 15 April 2020]., 2018.
- [3] 张贤, 李阳, 马乔, 等. 我国碳捕集利用与封存技术发展研究[J]. 中国工程科学, 2021, 23(6): 70-80.
ZHANG Xian, LI Yang, MA Qiao, et al. Development of carbon capture, utilization and storage technology in China[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(6): 70-80.
- [4] XIE Heping, TANG Liang, WANG Yufei, et al. Feedstocks study on CO₂ mineralization technology[J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(7): 1-9.
- [5] WANG Bo, PAN Zihe, DU Zhiping, et al. Effect of impure components in flue gas desulfurization (FGD) gypsum on the generation of polymorph CaCO₃ during carbonation reaction[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 236-243.
- [6] 王宇轩, 徐颖, 王东平, 等. 球霏石的性质及其应用进展[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 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 (Natural Science), 2017, 37(2): 76-80.
- [7] JIMOH Onimisi A, ARIFFIN Kamar Shah, HUSSIN Hashim Bin, et al. Synthesis of precipitated calcium carbonate: A review[J]. Carbonates and Evaporites, 2018, 33(2): 331-346.
- [8] CHEN Peng, LIU Yang, DI Mingwei. The effect of nano-filler on the damping properties of polyacrylic damping paint[J]. Advanced Materials Research, 2011, 183/184/185: 2154-2157.
- [9] TRUSHINA Daria B, BUKREEVA Tatiana V, KOVALCHUK Mikhail V, et al. CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2014, 45: 644-658.
- [10] WANG F, DREISINGER D B, JARVIS M, et al. The technology of CO₂ sequestration by mineral carbonation: Current status and future prospects[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2018, 57(1): 46-58.
- [11] IBRAHIM Mohamed H, EL-NAAS Muftah H, ZEVENHOVEN Ron, et al. Enhanced CO₂ capture through reaction with steel-making dust in high salinity water[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 91: 102819.
- [12] BARHOUM Ahmed, VAN ASSCHE Guy, MAKHLOUF Abdel Salam Hamdy, et al. A green, simple chemical route for the synthesis of pure nanocalcite crystals[J]. Crystal Growth and Design, 2015, 15(2): 573-580.
- [13] ZHOU Jun, CAO Xun, YONG Xiaoyu, et al. Effects of various factors on biogas purification and nano-CaCO₃ synthesis in a

membrane reactor[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(4): 1702-1706.

[14] ERDOGAN Necmettin, EKEN Haci Ali. Precipitated calcium carbonate production, synthesis and properties[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2016, 53: 57-68.

[15] KEZUKA Yuki, KUMA Yoshiki, NAKAI Shinsuke, et al. Calcium carbonate chain-like nanoparticles: Synthesis, structural characterization, and dewaterability[J]. *Powder Technology*, 2018, 335: 195-203.

[16] ULKERYILDIZ Eda, KILIC Sevgi, OZDEMIR Ekrem. Rice-like hollow nano-CaCO₃ synthesis[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 450: 174-180.

[17] ULKERYILDIZ Eda, KILIC Sevgi, OZDEMIR Ekrem. Nano-CaCO₃ synthesis by jet flow[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 512: 34-40.

[18] ULKERYILDIZ Eda, KILIC Sevgi, OZDEMIR Ekrem. Nano-CaCO₃ synthesis by jet flow[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 512: 34-40.

[19] JIANG Jiuxin, ZHANG Ying, YANG Xi, et al. Assemblage of nano-calcium carbonate particles on palmitic acid template[J]. *Advanced Powder Technology*, 2014, 25(2): 615-620.

[20] SHIRSATH S R, SONAWANE S H, SAINI D R, et al. Continuous precipitation of calcium carbonate using sonochemical reactor[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 24: 132-139.

[21] JIANG Jiuxin, LIU Jie, LIU Chang, et al. Roles of oleic acid during micropore dispersing preparation of nano-calcium carbonate particles[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(16): 7047-7053.

[22] SHAN Dan, ZHU Mingjuan, HAN En, et al. Calcium carbonate nanoparticles: A host matrix for the construction of highly sensitive amperometric phenol biosensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 23(5): 648-654.

[23] MA Liang, YANG Tingyu, WU Yu, et al. CO₂ capture and preparation of spindle-like CaCO₃ crystals for papermaking using calcium carbide residue waste via an atomizing approach[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2019, 36(9): 1432-1440.

[24] JIMOH Onimisi A, MAHMED Norsuria, OKOYE P U, et al. Utilization of milk of lime (MOL) originated from carbide lime waste and operating parameters optimization study for potential precipitated calcium carbonate (PCC) production[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75(18): 1-7.

[25] SHA Feng, ZHU Ning, BAI Yijia, LI Qiang, et al. Controllable Synthesis of Various CaCO₃ Morphologies Based on a CCUS Idea[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016, 4(6): 3032-3044.

[26] KARTHIKA S, RADHAKRISHNAN T, KALAICHELVI P. A review of classical and nonclassical nucleation theories[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16: 6663-6681.

[27] WANG Bo, PAN Zihe, CHENG Huaigang, et al. High-yield synthesis of vaterite microparticles in gypsum suspension system *via* ultrasonic probe vibration/magnetic stirring[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2018, 492: 122-131.

[28] GONG Yuan, WU Lin, LI Ji, et al. Modeling of multistep Ca²⁺ transfer in the carbonation system of CO₂-NH₄OH-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2019, 522: 128-138.

[29] ZHANG Xiaolei, CHEN Jiabin, JIANG Jingjing, et al. The potential utilization of slag generated from iron- and steelmaking industries: A review[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(5): 1321-1334.

[30] LIU Weizao, TENG Liumei, ROHANI Sohrab, et al. CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129093.

[31] 赵红涛, 王树民, 刘志江, 等. 磷石膏矿化固定CO₂制备高纯高白CaCO₃[J]. *材料导报*, 2019, 33(18): 3031-3034, 3042.

ZHAO Hongtao, WANG Shumin, LIU Zhijiang, et al. Preparation of high-purity and high-white CaCO₃ by phosphogypsum mineralization for CO₂ capture[J]. *Materials Reports*, 2019, 33(18): 3031-3034, 3042.

[32] 赵立文, 朱干宇, 李少鹏, 等. 电石渣特性及综合利用研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(3): 13-26.

ZHAO Liwen, ZHU Ganyu, LI Shaopeng, et al. Research progress on characteristics and comprehensive utilization of calcium carbide slag[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(3): 13-26.

[33] USGS. Mineral commodity summaries 2020. U.S. Geological Survey[EB/OL]. <https://doi.org/10.3133/mcs2020>.

-
- [34] TEIR Sebastian, KUUSIK Rein, FOGELHOLM Carl Johan, et al. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 85(1/2/3): 1-15.
- [35] ZHAO Qing, LI Jingyu, YOU Kaiwen, et al. Recovery of calcium and magnesium bearing phases from iron- and steelmaking slag for CO₂ sequestration[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 135: 81-90.
- [36] BAO Weijun, LI Huiquan, YI Zhang. Selective leaching of steelmaking slag for indirect CO₂ mineral sequestration[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(5): 2055–2063.
- [37] OWAIS M, JÄRVINEN M, TASKINEN P, et al. Experimental study on the extraction of calcium, magnesium, vanadium and silicon from steelmaking slags for improved mineral carbonation of CO₂[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, Elsevier, 2019, 31(February): 1–7.
- [38] TONG Zhibo, MA Guojun, ZHOU Dan, et al. The indirect mineral carbonation of electric arc furnace slag under microwave irradiation[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 7676.
- [39] IIZUKA A, FUJII M, YAMASAKI A, et al. Development of a new CO₂ sequestration process utilizing the carbonation of waste cement[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43: 7880-7887.
- [40] WANG Xiaolong, MAROTO-VALER M Mercedes. Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation[J]. *Fuel*, 2011, 90(3): 1229-1237.
- [41] WANG Lin, LIU Weizao, HU Jingpeng, et al. Indirect mineral carbonation of titanium-bearing blast furnace slag coupled with recovery of TiO₂ and Al₂O₃[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(3): 583-592.
- [42] CHIANG Yi wai, SANTOS Rafael M, ELSEEN Jan, et al. Towards zero-waste mineral carbon sequestration *via* two-way valorization of ironmaking slag[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 249: 260-269.
- [43] WANG Yongjing, YE Baofang, HONG Zengchun, et al. Uniform calcite micro/nanorods preparation from carbide slag using recyclable citrate extractant[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 119930.
- [44] 吴琦文, 施利毅, 张仲燕. 利用电石渣制备纳米碳酸钙的研究[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2002, 8(3): 247-250.
WU Qiwen, SHI Liyi, ZHANG Zhongyan. Preparation of nanometer calcium carbonate particles by calcium carbide residue[J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2002, 8(3): 247-250.
- [45] 刘飞, 袁铭鸿, 曹建新. 利用电石渣制备碳酸钙晶须的初步研究[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2010, 27(2): 126-128, 132.
LIU Fei, YUAN Minghong, CAO Jianxin. Primary research of calcium carbonate whisker prepared from carbide slag[J]. *Journal of Guizhou University (Natural Science Edition)*, 2010, 27(2): 126-128, 132.
- [46] 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.
ZHANG Aihua, ZHU Min, GUAN Yunshan, et al. Experimental study on preparation of nanosized calcium carbonate from carbide slag treated by ammonium chloride[J]. *Science Technology and Engineering*, 2013, 13(10): 2880-2883.
- [47] 张果龙, 刘跃进, 罗云峰, 等. 电石渣制备立方体晶型纳米碳酸钙研究[J]. *河北化工*, 2008(6):14-16,49.
ZHANG Guolong, LIU Yuejin, LUO Yunfeng, et al. Study on preparation cubical mamometer calcium carbonate by calcium carbide residue[J]. *Hebei Chemical Engineering and Industry*, 2008(6):14-16,49.
- [48] GUO Bo, ZHAO Tianxiang, SHA Feng, et al. Synthesis of vaterite CaCO₃ micro-spheres by carbide slag and a novel CO₂-storage material[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 18: 23-29.
- [49] LI Wenxiu, HUANG Yan, WANG Tao, et al. Preparation of calcium carbonate nanoparticles from waste carbide slag based on CO₂ mineralization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 363: 132463.
- [50] [50] 向兰, 张英才, 张清杰, 等. 一种工业副产石膏选择性固固分离制备高纯石膏的方法: CN109824078B[P]. 2019-03-05.
XIANG Lan, ZHANG Yingcai, ZHANG Qingjie, et al. A method for preparing high-purity gypsum by selective solid-solid separation of industrial by-product gypsum: CN109824078B[P]. 2019-03-05.

-
- [51] PÉREZ-MORENO S M, GÁZQUEZ M J, BOLÍVAR J P. CO₂ sequestration by indirect carbonation of artificial gypsum generated in the manufacture of titanium dioxide pigments[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 737-746.
- [52] DE BEER M, DOUCET F J, MAREE J P, et al. Synthesis of high-purity precipitated calcium carbonate during the process of recovery of elemental sulphur from gypsum waste[J]. *Waste Management*, 2015, 46: 619-627.
- [53] DING Wenjin, CHEN Qiuju, SUN Hongjuan, et al. Modified mineral carbonation of phosphogypsum for CO₂ sequestration[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 507-515.
- [54] HOSSEINI T, SELOMULYA C, HAQUE N, et al. Indirect carbonation of Victorian brown coal fly ash for CO₂ sequestration: Multiple-cycle leaching-carbonation and magnesium leaching kinetic modeling[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 6481-6493.
- [55] HE Lanlan, YU Dunxi, LV Weizhi, et al. A novel method for CO₂ sequestration *via* indirect carbonation of coal fly ash[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(43): 15138-15145.
- [56] CUI Li, GUO Yanxia, WANG Xuming, et al. Dissolution kinetics of aluminum and iron from coal mining waste by hydrochloric acid[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(3): 590-596.
- [57] WANG Jinyu, HUANG Xiaowei, WANG Liangshi, et al. Kinetics study on the leaching of rare earth and aluminum from FCC catalyst waste slag using hydrochloric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 171: 312-319.
- [58] TRUSHINA Daria B, BUKREEVA Tatiana V, KOVALCHUK Mikhail V, et al. CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 45: 644-658.
- [59] ZHONG Yanjun, SHI Ting, CHEN Qiuge, et al. Leaching calcium from phosphogypsum desulfurization slag by using ammonium chloride solution: Thermodynamics and kinetics study[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Elsevier B.V., 2020, 28(1): 208-215.
- [60] GEBAUER D. How can additives control the early stages of mineralisation[J]. *Minerals*, 2018, 8: 179.
- [61] SAID Arshe, LAUKKANEN Timo, JÄRVINEN Mika. Pilot-scale experimental work on carbon dioxide sequestration using steelmaking slag[J]. *Applied Energy*, 2016, 177: 602-611.
- [62] PARK Sanghyun, AHN Yongtae, LEE Sunjae, et al. Calcium carbonate synthesis from waste concrete for carbon dioxide capture: From laboratory to pilot scale[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123862.
- [63] IIZUKA Atsushi, SASAKI Takeshi, HONMA Masato, et al. Pilot-scale operation of a concrete sludge recycling plant and simultaneous production of calcium carbonate[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2017, 204(1): 79-85.
- [64] SANNA A, UIBU M, CARAMANNA G, et al. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(23): 8049-8080.
- [65] TEIR Sebastian, KOTIRANTA Tuukka, PAKARINEN Jouko, et al. Case study for production of calcium carbonate from carbon dioxide in flue gases and steelmaking slag[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2016, 14: 37-46.
- [66] MATTILA Hannu Petteri, HUDD Hannes, ZEVENHOVEN Ron. Cradle-to-gate life cycle assessment of precipitated calcium carbonate production from steel converter slag[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2014, 84: 611-618.