

引用格式: 阳欢, 汪哲平, 王灵岷, 等. CO₂ 碳化制备晶型碳酸盐技术研究进展[J]. 有色设备, 2025, 39(2): 10-25.

YANG Huan, WANG Zheping, WANG Lingxian, et al. Research advances in CO₂ carbonation technology for synthesis of crystalline carbonate[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(2): 10-25.

CO₂ 碳化制备晶型碳酸盐技术研究进展

阳欢^{1,2}, 汪哲平^{1,2}, 王灵岷^{1,2}, 冯文静^{2,5}, 汪秀^{2,5}, 袁承宗^{1,2}, 叶树峰^{3,4}, 仇小猛^{1,2,3*}

- (1. 中国科学技术大学 稀土学院, 安徽 合肥 230026;
2. 中国科学院赣江创新研究院 资源与生态环境研究所, 江西 赣州 341119;
3. 中国科学院过程工程研究所 介科学与工程全国重点实验室, 北京 100190;
4. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049;
5. 江西理工大学 冶金工程学院, 江西 赣州 341000)

[摘要] 晶型碳酸盐具有特殊形貌和较窄的粒径分布, 在油墨、电子、军事等领域有着重要应用。碳化法因其制备工艺简单、过程易于控制、成本低廉, 可制备具有特定物理性质的金属化合物, 成为制备晶型碳酸盐的重要工艺。概述了现有的碳化技术, 按照 CO₂ 鼓泡类型分为直接鼓泡法和微泡强化法; 阐述了碳化过程的影响因素, 主要影响因素有碳化温度、CO₂ 流速和浓度、料液浓度、添加剂、搅拌速度及 pH 值; 最后综述了碳化法的典型应用领域, 主要包括制备碳酸钙、纳米白炭黑、碱式碳酸镁及碳酸稀土等, 并对碳化法制备晶型碳酸盐未来发展前景和趋势进行了展望。

[关键词] CO₂ 碳化法; 晶型碳酸盐; 直接鼓泡法; 微泡强化法; 碳酸稀土; 白炭黑

[中图分类号] TF80 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1003-8884(2025)02-0010-16

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.02.002

· 研究团队介绍 ·

仇小猛, 江西省“双千计划”科技创新高端人才。研究团队主要从事稀贵金属分离、多功能涂层材料及无机非金属基复合材料制备等领域的基础理论与应用研究, 研究成果已在 20 余条生产线推广应用。主持国家自然科学基金项目、十三五国家重点研发计划课题、中国科学院战略性先导科技专项、中国科学院院地合作项目、稀土产业基金引导项目及企业合作等 30 余项科研项目。发表学术论文 100 余篇, 授权发明专利 20 余项; 获中国科学院科技促进发展奖 1 项, 北京市科学技术奖三等奖 1 项, 中国材料研究学会科学技术奖一等奖 1 项。2022 年获评赣州赣县区首届十大科技创新人物, 2023 年获评中国科学技术大学科教融合优秀导师。

0 引言

随着气候变暖成为全球问题, 2015 年《巴黎协定》要求各国提出减排目标。截至 2020 年, 全球

100 多个国家致力于实现碳中和。CO₂ 是导致全球“温室效应”的主要因素, 其过量排放不仅会加重自然灾害的风险, 还会扰乱生态平衡, 对经济的健康发展造成负面影响, 并最终威胁到人类的生存, 采取有

[收稿日期] 2025-02-10

[基金项目] 国家重点研发计划项目(2021YFB3500801; 2022YFC3901503; 2022YFB3504302); 江西省“双千计划”科技创新高端人才项目(jxsq2023201002)。

[第一作者] 阳欢(1999—), 女, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要研究方向为稀土资源综合利用。

[通信作者] 仇小猛(1979—), 男, 博士, 研究员, 主要从事稀有金属分离过程、多功能涂层材料及无机非金属基复合材料制备等领域的基础理论与应用研究工作。

效措施减少过量的 CO₂ 排放已成为国家发展的重要议题。近年来,CO₂ 作为宝贵的资源,其转化和利用已成为研究的重点。研究人员致力于通过生物和化学等方法将 CO₂ 转化为高附加值的产品,如化工原料、能源及医用材料等,并探索其高效封存利用的方法^[1-4]。

晶型碳酸盐具有特殊形貌和较窄的粒径分布,在油墨、电子、军事等领域有着重要应用。当前存在诸多生产碳酸盐的工艺方法,包括沉淀法^[5-7]、生物矿化法^[8-10]、CO₂ 气液反应^[11-15]、气液固反应^[16-19]和固液反应^[20]。大部分反应不可避免地会产生副产物,如在沉淀法中,必然会产生对应的钠盐、钾盐或铵盐等可溶性盐为副产物,生物矿化法则通常会有微生物的代谢产物产生,气液固反应可能产生未反应的金属氧化物或氢氧化物等副产物,固液反应的副产物通常是强碱。而 CO₂ 的气液反应体系能够很好地解决生成副产物这一问题,同时可以封存 CO₂^[21]。因此碳化法越来越受到业界重视。

研究者们对碳化法进行了大量的研究,矿物碳化是一种很有前途的工艺,其中 CO₂ 与碳酸盐化合物(如菱镁矿)发生反应,形成化学稳定且不溶的金属碳酸盐,一般形成的碳酸盐具有长期稳定性,消耗的 CO₂ 不会重新回到大气中。碳化法已被广泛应用于碳酸钙的工业生产中。但相对于国外,国内整体起步较晚。1927年,日本白石株式会社公司采用碳化法制备了世界第一批纳米碳酸钙工业产品“白艳华”。1987年初,我国广平化工实业有限公司从株式会社引进第一条年产1万t的纳米碳酸钙生产线^[22]。间歇鼓泡碳化法是目前国内外纳米碳酸钙制备的主导生产工艺。华东理工大学、中科院合肥固体研究所和天津化工研究所等机构采用间歇鼓泡碳化法制备出了平均粒径为80~100nm的碳酸钙产品^[23]。近年来,依靠添加剂来控制纳米碳酸钙的形貌是国内外研究的焦点。马洁等^[24]采用碳化法制备了多种形态的纳米碳酸钙颗粒,并深入探讨了添加剂焦磷酸钠对于纳米碳酸钙合成过程及其颗粒微观结构的影响,此外还详细解析了形成链状与棒状纳米碳酸钙颗粒的机理。此外,对碳化装置的改进也是近年来国内外研究的热点,早期的碳化釜长径比较高,制备的产品晶体形貌差。多年来,通过在反应釜内加装搅拌装置和气体分布器及缩小长径比等改进措施,产品品质得到很大提升,改进后的技术

也被国内外纳米碳酸钙生产企业采用,国外如美国 SMI 公司、欧洲 Solvay 公司、日本 Shiraiishi 公司,及国内如广东广平化工实业有限公司、广西华纳新材料股份有限公司等主要生产企业。自改革开放以来,我国的 CaCO₃ 的产量急速增加,位居世界前茅,但是所得的 CaCO₃ 产品在质量和种类方面仍显不足,尤其在种类多样性和功能化方面与发达国家相比存在显著差距。因此,目前我国制备 CaCO₃ 的重点应集中在碳化技术的提高以提升产品的多功能性和高附加值利用。目前,国内外白炭黑工业化的生产方法主要是液相沉淀法和气相沉积法。对于碳化法制备白炭黑而言,国外对其研究较少,国内虽然对此工艺的研究已开展多年,但是由于其制备的白炭黑原始粒径较大、分散性较差,目前尚未大规模应用。然而,碳化法制备白炭黑一直是行业和学术界的热点。Zhang 等^[25]以 Na₂SiO₃ 溶液和模拟石灰窑气为原料,采用碳化法合成了纳米级白炭黑并用 KH570(γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)对其进行改性。目前,碳化法制备白炭黑的研究重点还是改进碳化工艺、优化气液传质过程和碳化过程机理的研究,从而更好地实现碳化法制备白炭黑的工程放大和工业化应用。碳化法制备晶型碳酸稀土是近几年的新兴工艺,国外暂未对其进行研究,国内目前黄小卫院士团队及江西理工大学肖燕飞团队对 CO₂ 碳化法制备碳酸稀土工艺的研究开展较多。其中,肖燕飞团队^[26-29]以氯化稀土为原料,利用氢氧化钠控制溶液 pH 值呈酸性或碱性体系,利用碳化法制备具有高比表面积、粒度分布均匀的纳米级稀土氧化物。目前,国内诸多研究机构正积极开展碳化法制备碳酸稀土的研究,对碳化工艺的改进及对碳酸稀土晶型的调控也是目前研究的重点。此外,杜善国、Tao 等^[30-31]均采用碳化法合成了超细氢氧化铝和高纯碳酸锂等产品。

碳化法对于制备粒径分布均匀、纯净的晶型碳酸盐意义重大,具有广阔的应用前景。本文总结了碳化法制备晶型碳酸盐的研究进展,按照不同鼓泡方式对其进行了分类,并对碳化法制备晶型碳酸盐未来发展前景和方向进行了展望,希望为碳化法的研究及应用提供参考与借鉴。

1 碳化机理

碳化反应是一种典型的气-液或气-液-固多相

反应过程,其理论依据源自双膜理论,该理论能够解释液体吸收剂对气体吸收质的吸收机制。当 CO_2 溶解于液相中时,会以 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 3 种形式存在,并与溶液中的阳离子发生反应,进而形成碳酸盐或碳酸氢盐^[32]。这一过程揭示了碳化反应的基本原理,为理解和优化相关化学过程提供了理论基础。

CO_2 碳化反应过程如图 1 所示。以 Ca^{2+} 、 RE^{3+} 为例,碳化过程主要包括 3 个阶段:①气态 CO_2 进入溶液中并迅速溶解于水中并生成 H_2CO_3 , H_2CO_3 电离生成 CO_3^{2-} ;② Ca^{2+} 、 RE^{3+} 等离子溶解;③ CaCO_3 、 $\text{RE}_2(\text{CO}_3)_3$ 等颗粒的生成。其中, OH^- 离子的加入会中和 H_2CO_3 电离出来的 H^+ ,促进碳酸盐沉淀,使反应正向进行,不少学者通过加入 NaOH 溶液或者 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液使溶液中 OH^- 离子增加。

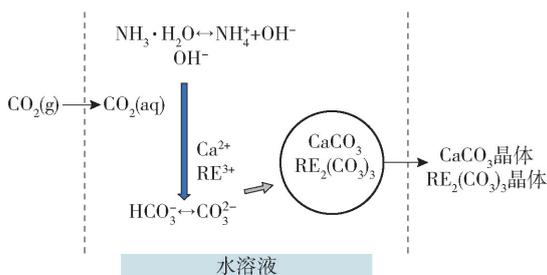


图 1 CO_2 碳化反应机理^[33]

Fig. 1 Mechanism of CO_2 carbonation reaction^[33]

碳化法合成机理主要涵盖 2 个方面:①碳酸盐化学反应机理;②碳酸盐晶型控制机理。在碳化反应过程中, CO_2 气体的溶解被视为关键控制步骤。 CO_2 气体的溶解速率(r_A)与溶液的 pH 值之间的关系可以通过公式(1)来表达^[34-35]。

$$r_A = k[\text{OH}^-]([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_{\text{eq}}) \quad (1)$$

在该公式中, $[\text{OH}^-]$ 为溶液中 OH^- 的浓度; $[\text{CO}_2]$ 为未达到化学平衡状态下 CO_2 的浓度; $[\text{CO}_2]_{\text{eq}}$ 则代表了在平衡条件下 CO_2 的浓度; k 表示的是速率常数。

公式(1)未考虑到通入的 CO_2 气体气泡尺寸对溶解速率的影响。显然,当通入的 CO_2 气体形成更小的气泡时,气-液接触面积会相应增大,从而加快 CO_2 的溶解速率。因此,有必要对公式(1)进行修正,以纳入气泡大小这一因素对其溶解速率的影响,修正后的公式见式(2)。

$$r_A = Ak[\text{OH}^-]([\text{CO}_2] - [\text{CO}_2]_{\text{eq}}) \quad (2)$$

在式(2)中, A 表示与 CO_2 气泡和液体接触面积有关的参数。这样的调整能够更准确地反映实际操作中的碳化动力学特性。当使用分散鼓泡方式时 A 的数值显著增加, CO_2 气体的溶解速率大幅提升,进而更有利于碳酸盐的形成。因此,通过优化气泡分散技术可以有效提高碳酸盐生成效率。

不难发现,提高 OH^- 的浓度也会使 CO_2 气体溶解速率加快,因此不少碳化工艺是将整个反应体系控制在碱性条件下,就碱性体系而言,在碳化反应的初期到中期阶段,溶液表现出较强的碱性(pH 值为 11.0 ~ 12.5),此时 HCO_3^- 不稳定且浓度较低,而 CO_3^{2-} 则相对稳定,使得 $[\text{CO}_3^{2-}] \gg [\text{HCO}_3^-]$ 。因此,在这一阶段主要产物是碳酸盐。然而,到了碳化过程的后期,随着溶液碱性的减弱(pH 值降到 7.0 ~ 9.0), HCO_3^- 变得比 CO_3^{2-} 更加稳定,导致 $[\text{HCO}_3^-] \gg [\text{CO}_3^{2-}]$,在这种情况下,首先形成碳酸氢盐,随后进一步转化为碳酸盐。因此,碳化过程 90% 以上都是直接产生碳酸盐。

2 碳化技术分类

碳化法可根据不同标准进行分类,例如根据浆液与 CO_2 接触方式的不同,可以分为间歇碳化法、多级喷雾碳化法、超重力碳化法等工艺^[36],这些方法在纳米碳酸钙的制备中较为常见。气泡尺寸及其分布对气液传质效率有着显著影响,业内主要依据 CO_2 鼓泡类型进行分类。按照 CO_2 的鼓泡类型,碳化法可分为直接鼓泡法和微泡强化法,见表 1^[37-38]。

直接鼓泡法是将 CO_2 气体以直接鼓泡方式通入浆液中, CO_2 气体作为碳酸根离子源供应,碳化反应后得到碳酸盐沉淀。直接鼓泡法通常采用毫米级别的气泡尺寸,其气泡大小分布范围较广,导致气泡极易从液面逸出,从而降低了碳化反应的效率。向乐凯等^[39]以 CaCl_2 为钙源, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 为添加剂,通过直接鼓泡法制备出了球形形貌、单一晶型且结晶完善的碳酸钙颗粒。陈艳芳等^[40]采用硅酸钠和 CO_2 为原料在温度为 60 °C、pH 为 8.5 条件下制得的 SiO_2 平均粒径为 40 ~ 50 nm,且 SiO_2 分散性好。目前,大多数的相关研究是以直接鼓泡法为主。但是直接鼓泡法的缺点在于其气液传质效率较低,主要表现为气液接触面积较小、气相在体系内的分布

表 1 碳化技术的优缺点^[37-38]Table 1 Advantages and disadvantages of carbonation technologies^[37-38]

碳化技术	气泡特性	优点	缺点
直接鼓泡法	气泡直径一般是毫米级别;表面张力低,受浮力作用,易从水相中逸出;界面面积小	工艺流程简单,操作简单;设备投资少,能耗小,生产能力强	碳化时间长,碳化过程很难控制,气液传质效果差;产物粒径大,分散性差,碳化效率低
微泡强化法	气泡直径介于 1 ~ 100 μm 之间;表面张力高,能在水相中保留很长时间;界面面积大	沉淀效率高,产物粒径小,比表面积大,粒径分布窄;CO ₂ 利用率高	工艺不够成熟且工艺复杂,设备要求高;难以实现工业化;微泡发生器沉淀过程中易堵塞

不均、CO₂ 吸收率不高以及碳化过程难以精确控制,这些问题导致生成的碳酸盐质量欠佳、粒径分布不均匀且生产效率低下^[41]。因此,强化气液传质过程是制取粒度均一旦纯净的碳酸盐的关键。

微气泡指的是直径介于 1 至 100 μm 之间的球形气泡,相较于普通气泡,具有体积小、比表面积大、在液相中停留时间长、粒径分布均匀以及传质效率高等特性,能起到强化传质效果^[42]。对此,许多学者引入了微泡强化法来替代传统的鼓泡法,以减小气泡尺寸,增强气泡的稳定性。Bang 等^[37]利用微泡发生器生成 CO₂ 微泡,将其应用于碳酸钙的制备过程中,进而评估了微泡技术在该体系中的优势,试验结果显示,与直接鼓泡法相比,使用微泡强化法时,反应速率提高了约 50%,同时 CO₂ 的转化率也显著增加;Bang 等^[43]进一步考察了微泡强化法生成的碳酸钙的比表面积和尺寸,发现微泡强化法得到的颗粒更小,具有更大的比表面积。同样,研究者们对微泡强化法制备 SiO₂ 也进行了相似的研究。杨瑞^[42]在水玻璃的碳分反应中引入了微泡技术,并与传统的鼓泡方法进行了对比分析,结果表明,相同的条件下微泡强化法生成的产物结构均匀、比表面积高、分散性好且微泡强化法的 CO₂ 利用率明显提高。Zhang 等^[38]分析了微泡强化法和直接鼓泡法两种碳化过程的动力学和传质过程。结果表明,微气泡传质是通过显著增加比表面积实现的,引入微气泡能够显著提升碳化过程中 CO₂ 的利用率和体积传质系数,增幅可达 2 ~ 4 倍。同时,气液比表面积也可增加 2 ~ 3 个数量级。

微泡强化法是提升碳化反应效率的有效方法之一。然而相对于直接鼓泡法的研究来说,现在对 CO₂ 微泡强化法的研究较少,主要集中在 CO₂ 微气泡制备纳米碳酸钙及二氧化硅。CO₂ 微气泡碳化制

备纳米级碳酸盐工艺在工业应用上受限,微泡的产生可能是限制其在工业上应用的重要原因,当前微气泡发生器产生的气泡稳定性不佳,难以适用于连续化生产过程,且用于生产微泡的工艺设备在碳酸盐沉淀过程中容易发生堵塞问题,给碳化过程造成不便。此外,相对于直接鼓泡法来说,微泡强化法的工艺更加复杂,设备要求高,也给微泡强化法的普及带来了阻碍,现在微泡强化法暂时还停留在实验室阶段,实现工业化非常困难。因此,CO₂ 微气泡制备晶型碳酸盐的研究拥有广阔的前景,将给微气泡制备技术的发展带来助力。

3 碳化过程影响因素

在碳化过程中,许多因素会对碳化产生影响,如碳化温度、CO₂ 浓度和流速、料液浓度等,从根本上通过改变溶液过饱和度和气液传质特性来影响碳化产物的成核和结晶生长过程^[44]。除此之外,添加剂、搅拌速度和 pH 值均会对碳酸盐的形貌和尺寸有重要影响。

3.1 碳化温度的影响

碳化温度对气体在溶液中的溶解度、气液接触时间和碳化反应速率均有显著影响,同时调控着晶核的形成速率及成长速度,这些因素共同作用最终决定了产品的形态和结构。温度的升高可在一定程度上提高溶液中金属阳离子的浸出率,加速反应的进行^[45]。但温度过高,CO₂ 的溶解率会随着温度的升高而降低,会产生相对的负面效应^[46]。

在 CO₂ 碳化制备 CaCO₃ 的过程中,温度的影响是多方面的。Vucak 等^[47]报告称,在较低温度下,晶体聚集是决定整体粒径的机制,较高温度下,晶体生长占主导。Ding 等^[48]的研究表明碳化制备碳酸钙合适的温度范围在 40 ~ 80 °C 之间,根据 CaCl₂ 的

浓度,在 40 ℃ 下可以获得立方体方解石或球形球霰石,而在 80 ℃ 下则可获得主要含有文石相的针状或树枝状晶体。40 ℃ 时,球霰石相可转变为方解石相,这种转变可通过提高 CaCl_2 浓度来抑制,而 80 ℃ 时,球霰石相主要转变为文石相。

碳化温度改变也会对 CO_2 碳化制备 SiO_2 产生影响,张少奇等^[49]证明当碳化反应温度低于 60 ℃ 时,容易形成硅酸钠凝胶,在 CO_2 的作用下,凝胶表面会生成一层致密的 Na_2CO_3 薄膜,这层膜阻碍了 CO_2 与凝胶内部的进一步反应,从而产生较大粒径的胶凝沉淀;然而,当碳化反应温度超过 60 ℃ 时,随着温度的升高,硅酸分子的布朗运动越厉害,粒子间的碰撞频率增加,使得产物粒径增大,BET(比表面积)值随之迅速下降^[50]。因此,控制碳化反应在适宜的温度范围内进行是至关重要的。

由此可知,在 CO_2 碳化法制备不同碳酸盐的过程中,不同的碳化产物因温度带来的变化也不同。在 CO_2 碳化制备 CaCO_3 的过程中,较高的温度会形成较大粒径的颗粒,且温度对晶型结构的影响较为显著,在不同的温度条件下,碳酸钙的晶型会发生变化。而在 CO_2 碳化制备 SiO_2 的过程中,要控制碳化反应温度在一定温度范围,温度过高或者过低都会使得粒径变大。同样,温度也会对其结构产生影响。因此,在工业生产中,对温度控制是至关重要的,需要确定最适的碳化温度,以提高最终的转化率。

3.2 CO_2 流速和浓度的影响

CO_2 的流速和浓度直接影响溶液中 CO_3^{2-} 的浓度,进而影响过饱和度和成核速率。碳化反应过程中,随着气体流量的增加,碳化时间减少。流速高时,能起到搅拌的作用, CO_2 分散成更小的气泡,进而增加气液传质系数,强化物质混合。 CO_2 浓度直接影响气液界面处的浓度,低 CO_2 浓度会降低 CO_2 在液相中吸收和传质速率,使溶液中的 CO_3^{2-} 浓度下降,降低溶液中金属离子与 CO_3^{2-} 接触的概率,从而对最终碳化产物的晶型和形貌产生影响。

Agnihotri 等^[51]的研究显示,碳化过程中 CO_2 流速会影响颗粒大小。研究发现,颗粒大小随流速增加而减小,这是由于气体流速决定的剪切应力效应增加所致^[52]。赵历等^[53]的研究证实较高的 CO_2 流速有利于生成大小和形貌一致的球霰石型碳酸钙微球,而较低的 CO_2 流速则促进球霰石的溶解并重新结晶为方解石。这主要与溶液中 CO_2 的过饱和

度有关,流速增加,过饱和度随之升高,更易于形成规整的球形颗粒^[54-56]。

王芬等^[45]通过使用不同 CO_2 浓度(体积分数)的 CO_2 和 N_2 混合气体制备碳酸钙,发现当 CO_2 浓度为 10% 时,产物为不规则的菱面体颗粒,颗粒间堆积明显,且全部为方解石结构;当 CO_2 浓度提升至 30% 和 50% 时,大部分颗粒呈球形,仅有少量菱面体及破碎颗粒出现,特别是在 50% 浓度下,球形颗粒更加均匀且分散性好;在 CO_2 浓度达到 100% 时,所得到的产品均为球形,粒径均匀且分散性最佳,属于纯球霰石型。研究表明, CO_2 浓度越小,溶液中 CO_3^{2-} 浓度越低,使得生成的球霰石型碳酸钙更容易溶解,优先转化为更为稳定的方解石型。

通过研究 CO_2 流速和浓度对制备 CaCO_3 的影响,不难发现,与碳化温度类似,也可以通过控制 CO_2 流速和浓度在合适的范围内以实现碳酸盐结晶形貌的调控。此外, CO_2 流速大和 CO_2 浓度高有利于形成不稳定的球形碳酸钙晶型,因此,当体系中含有越多 CO_2 时,不稳定的球霰石型碳酸钙越易产生,可以对制备特殊晶型的碳酸钙提供思路。

3.3 料液浓度的影响

料液浓度是影响碳化产物微观结构和性能的重要因素之一。通过调控过饱和度和传质效率,直接影响碳酸盐的成核、生长及晶型选择。在 CO_2 碳化制备 CaCO_3 的过程中,溶液中 Ca^{2+} 浓度直接影响其与溶液中形成的 CO_3^{2-} 结合情况,进而影响成核密度与晶核的成长速度^[45]。

Reddy 和 Nancollas^[57]的研究发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液的初始过饱和度对方解石、霰石和球霰石形颗粒的比例产生影响。Wen 等^[41]的试验和热力学计算结果都表明, CaCO_3 的形态对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度敏感。较低的 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}]_{\text{T}}$ 值($[\text{Ca}^{2+}]$ 为体系中 Ca^{2+} 浓度, $[\text{C}]_{\text{T}}$ 为体系中含碳物质总浓度)有利于板状 CaCO_3 颗粒的形成,且随 $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{C}]_{\text{T}}$ 增加, CaCO_3 板的直径先由 1.75 μm 降至 0.3 μm ,之后板状向球形转变,形成平均直径为 100 nm 的球形颗粒。颜鑫^[58]的研究结果表明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆液浓度高有利于碳化反应中晶核的生成,使得晶体能够达到超细化,但是浓度过高,容易造成大晶体产生,粒径分布不均匀,且会导致搅拌不均匀。因此,要选择适宜的浆液浓度。

在碳化法制备 SiO₂ 的工艺中,冯柳毅等^[59] 的研究表明提高硅酸钠溶液浓度,提高溶液碱度,有利于 CO₂ 的吸收,加速 H⁺ 的生成,使得 Si(OH)₄ 生成速度增加,因此, SiO₂ 颗粒的合成速度和聚合生长速度加快,使得粒径变大,颗粒间空隙变大, DBP(邻苯二甲酸二丁酯)也变大。

因此,料液浓度的改变会给所得产物的粒径和形貌带来影响,料液浓度不同,产物的形貌、大小会发生改变。此外,即使是生成同一种产物,起始溶液不同,料液浓度对碳化产物的影响趋势也可能会改变。在工业生产过程中,为了降低成本、减小能耗,确定合适的料液浓度十分重要。料液浓度过高会造成资源浪费甚至对产物晶型产生影响,料液浓度过低会使产品产能降低,对碳酸盐的制备也不利。

3.4 添加剂的影响

在碳化反应过程中加入少量添加剂可有效调控产物的形貌和粒径,改善其分散性。不同添加剂对同一碳酸盐制备的影响机理不尽相同,一般不是单独出现,往往是 2 种或 2 种以上添加剂一起作用来影响最终产物的形貌。

Nielsen^[60] 基于晶面的选择性吸附,证明了离子添加剂对颗粒生长和形貌有影响。研究表明 Mg²⁺、Ni²⁺、Co²⁺ 和 Fe³⁺ 等添加剂有利于文石的形成, Mn²⁺、Ca²⁺ 和 Pb²⁺ 则有利于方解石的形成^[61-63]。Xiang 等^[64] 采用 MgCl₂、ZnCl₂ 和乙二胺四乙酸(EDTA)作为添加剂,通过碳化法合成纳米 CaCO₃, 结果发现 EDTA 的效果最优。EDTA 的存在明显加快了碳化速度,且易形成超细颗粒。EDTA 与 Ca²⁺ 之间的复杂相互作用导致可溶性 Ca²⁺ 明显增加,是加速碳化过程和形成超细碳酸钙颗粒的主要原因之一。徐大瑛等^[65] 研究了糖类物质对 CaCO₃ 结晶的影响,以葡萄糖、蔗糖和可溶性淀粉为晶型控制剂,碳化得到了规整的立方方解石型纳米 CaCO₃ 晶体,这可能与糖类物质结构中存在极性—OH 基团有关,使得 CaCO₃ 晶核聚集生长受到抑制,从而得到具有良好分散性的碳化产品。

综上所述,为了保证碳化反应进行得又快又好,所得碳化产物形貌均匀,粒径分布窄,适当添加一些添加剂是必不可少的。但是随着添加剂的引入可能会给碳化产物带来杂质且增加成本。因此,寻找对产物影响小、价格更加低廉且效果更好的添加剂至关重要,许多学者也对此展开研究。

3.5 搅拌速度的影响

碳化搅拌速度的大小除了直接影响溶液内部的浓度梯度还会影响晶体的粒度和形貌。搅拌速度快,一般得到的晶体产物尺寸较小^[66]。搅拌速度过低会使溶液局部浓度不均匀,使晶体成核和生长不均匀,最终导致产物形貌杂乱^[67]。

以 Ca 的碳酸盐为例,在较低的搅拌速率下,方解石是主要相。随着搅拌速率的增加,最终产物将变为球霏石。童张法等^[68] 的研究表明,搅拌转速的提高缩短了碳化反应时间,减小了 CaCO₃ 晶体粒径。搅拌速度低时,通入的 CO₂ 没有被搅拌浆充分击碎,气泡较大,大部分气体未经反应即逸出,碳化反应仅在局部进行且速度较慢,延长了反应时间,使 CaCO₃ 晶体粒径较大。相反,高搅拌速度下,CO₂ 气泡被充分击碎成微小泡沫,增加了 CO₂ 与 Ca(OH)₂ 悬浮液之间的接触面积,延长了气泡在液相中的停留时间,促使反应的充分进行,显著提高了气液传质效率和碳化反应速率,有利于细化 CaCO₃ 晶体粒径。

李歌等^[69] 研究表明,当搅拌速度低时,反应釜内的物料混合不充分,容易在白炭黑料浆中形成凝胶,干燥后的产品中含有较多难以分散的硬块,无法达到质量标准,产品质量不合格。然而,随着反应釜搅拌转速的增加,可有效减小白炭黑产品的粒径,但是,这一调整对白炭黑产品产率的影响并不明显。

在工业生产中,并不意味着搅拌速度越快得到产物粒径越小越好。从节能环保的角度看,搅拌速度过高是对资源的浪费,此外,搅拌速度过高,会破坏已形成的晶体,不利于晶体形貌的控制。因此,适宜的搅拌速度是纳米碳酸盐形成完美晶体和规整形貌的必要条件。

3.6 pH 值的影响

pH 值作为一个重要因素,也在一定程度上对碳化反应产生影响。Tai 等^[70] 研究了溶液 pH 值、温度、溶液浓度和添加剂类型对晶体形貌的影响,发现室温下, CaCO₃ 颗粒形态变化受溶液 pH 影响最大。Matsumoto 等^[71] 研究也证实了这一点,其研究结果表明当溶液 pH 值低于 9.0 和大于 11.0 时,主要产物为方解石和球霏石,而溶液 pH 值在 9.7 ~ 10.5 范围内,主要结晶产物为文石。

由此可知, pH 值对碳酸盐的沉淀有重要的影响:当 pH < 7.0 即酸性条件下, Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 离子更

易溶解;当 pH > 7.0 即碱性条件下,有利于碳酸盐的沉淀^[72]。随着反应的进行,溶液的 pH 值会随着反应的进行而逐渐降低。因此,需要加入 NaOH、NH₃·H₂O 和 NaHCO₃ 等碱性物质来促进碳酸盐的沉淀。工业上,为了保证碳化反应的正常进行,适当加碱是必不可少的。

3.7 小结

不同的因素会对碳化产物产生不同的影响,对碳化产物的影响效果也各有不同。张如等^[73]研究了碳化过程不同因素对碳酸钙产品平均粒径的影响,发现其影响效果依次为晶型控制剂添加量 > CO₂ 流速 > 碳化温度。古明远等^[74]深入探讨了反应温度、Na₂SiO₃ 浓度、添加剂聚乙二醇 (PEG6000) 的用量等因素对碳化体系中 Si(OH)₄ 聚合、SiO₂ 一次颗粒形成、生长和凝聚过程以及 SiO₂ 颗粒表面结构的影响。研究表明,影响纳米 SiO₂ 颗粒比表面积的主要因素依次为 Na₂SiO₃ 浓度 > PEG6000 添加量 > 反应温度 > CO₂/N₂ 混合气流量。但是目前针对不同因素对碳化过程影响程度的比较研究还不算多,还有待进一步开展。在实际生产中,控制单一影响因素无法很好满足生产的需求,需要几种不同工艺参数的协同作用,才能实现更高效的碳化工艺和得到更高质量的产物。

4 典型应用领域

CO₂ 碳化法近年来在不同领域均有应用,如制备电池级碳酸锂、制备超细氢氧化铝微粉晶体、制备纳米级氧化锌等。目前最为常见的应用领域有制备碳酸钙、制备纳米白炭黑和碱式碳酸镁等。而制备碳酸稀土对于推动稀土化合物应用新领域也有重要意义。

4.1 制备碳酸钙

碳酸钙 (CaCO₃) 作为一种重要的无机化工产品,因其无毒性、无刺激性、色白、易加工处理等特点,广泛应用于化妆品、医药、食品、造纸和建筑工业等领域^[75]。随着工农业的发展和人民生活水平的提升,对碳酸钙产品的需求持续增长,尤其是对特定形貌的碳酸钙的需求,已成为近年来国内外研究热点。

CaCO₃ 存在 3 种晶型,这些晶型的区别在于晶胞内 CO₃²⁻ 与 Ca²⁺ 的相对位置不同^[76]。在常温常压下,这 3 种晶型按热力学稳定性排序为方解石 >

文石 > 球霏石。文石和球霏石属于亚稳态,在没有添加剂的情况下容易转变为更稳定的方解石结构,纯文石或球霏石型 CaCO₃ 较难获得^[77]。方解石属于六方晶系,在自然界中最常见。文石型 CaCO₃ 属于斜方晶系,具有最高的密度和硬度,通常以针状、棒状和纺锤状出现。球霏石拥有六方晶体对称性,其特点是多孔性和较大的比表面积,且表现出良好的生物相容性,在药物载体领域展现出潜在的应用前景^[78-79]。

目前,在纳米碳酸钙的实际生产中,碳化法应用最为广泛,该工艺流程简单,设备投资少。碳化法制得的碳酸钙称为轻质碳酸钙 (简称轻钙, Light Calcium Carbonate) 或沉淀碳酸钙 (Precipitated Calcium Carbonate, 简称 PCC)^[58]。碳化法是以 Ca²⁺ - H₂O - CO₂ 为反应的制备体系,其中钙源可以是 Ca(OH)₂ 乳浊液或含有 CaCl₂ 溶液。碳化机理如图 2 所示。

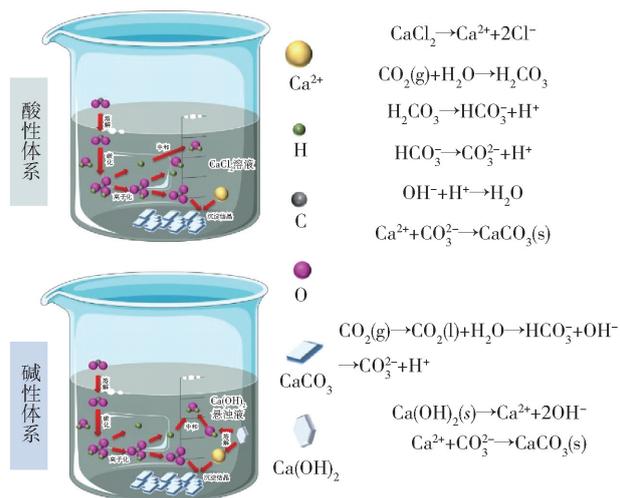


图 2 碳化法制备纳米碳酸钙^[58]

Fig. 2 Preparation of nanometer calcium carbonate by carbonation method^[58]

在含有 Ca(OH)₂ 的悬浊液体系里,可以通过调整 Ca(OH)₂ 浓度和溶液碳化工艺参数来调控晶体类型、形貌及粒径大小。工业生产中,通常先将石灰石煅烧成生石灰,再将其消化制得悬浮液氢氧化钙,之后通入 CO₂ 碳化得到碳酸钙,这一工艺可有效利用矿物资源,环保且成本低,但是碳化过程对重金属等杂质的去除并不有效,所得产物不够纯净。

当使用 CaCl₂ 溶液进行碳化时,通常要添加 OH⁻ 来中和 CO₂ 在水溶液中电离出来的 H⁺,促进碳酸钙的有效形成。工业上常将 Ca(OH)₂ 悬浊液

转化成 Ca²⁺, 利用不同条件下杂质离子与 Ca²⁺ 化合物溶解性的差异去除杂质, 使得碳化产物更加纯净。

碳化法制备碳酸钙起源于 20 世纪, 白石恒二首次采用石灰乳浊液与二氧化碳之间的气固反应体系制备碳酸钙晶体, 实现了碳酸钙的大规模工业生产。随着大量研究者对碳化法制备碳酸钙进行研究, 现在已生产大量不同形貌的碳酸钙产品, 碳酸钙的粒径也向纳米级方向发展。

CaCO₃ 的粒径和形貌直接决定了其性能及其应用领域, 因此控制粒径大小和分布是生产高质量纳米碳酸钙的关键所在, 也是研究的重点方向之一。Ulkeryildiz 等^[80]通过向 Ca(OH)₂ 溶液中缓慢通入 CO₂ 气体, 制备出了尺寸约为 250 nm 的米粒状空心纳米 CaCO₃ 颗粒, 其粒径分布几乎呈单分散状态。王耀宣等^[81]以氧化钙为原料, 甲醇为溶剂和模板, 在碳化温度为 5 ℃, 每 100 mL 甲醇消耗 2.8 g 氧化钙, CO₂ 流速为 100 mL/min, 制备得到球霏石型纳米 CaCO₃ 椭球形颗粒, 其颗粒长径为 600 ~ 800 nm, 短径为 200 ~ 300 nm。

单纯的碳化反应通常难以获得理想的晶型或形貌的产品。为了调整结晶形态, 制备出不同结晶形貌的碳酸钙, 研究者们会在反应过程中加入添加剂(晶型控制剂、表面活性剂)使碳化产物结晶生长效果更好。赵丽娜等^[82]采用鼓泡碳化法, 在体系中加入碳酸钙结晶导向剂, 制备出了针状碳酸钙, 研究发现针状碳酸钙可以改善 PVC 力学性能。陈燕萌等^[83]采用石灰石, 以 SDS(十二烷基磺酸钠)为模板剂, 通过碳化法制备出比表面积达 60.17 m²/g 且稳定的方解石型多孔碳酸钙。颜文静^[84]以 Ca(OH)₂ 悬浮液为原料, 氨基酸为晶型诱导剂, 通过鼓泡碳化法制备得到具有介孔结构的球霏石型碳酸钙微球。

不少学者为了得到粒径更加优良、形貌更加完善的 CaCO₃, 采用微泡强化法进行 CO₂ 碳化法制备 CaCO₃。Bang 等^[37]首次通过注入 CO₂ 微气泡来沉淀碳酸钙, 结果表明, 相对于传统的鼓泡法, 微泡强化法的反应速度加快了约 50%, 证明微泡强化法有利于快速高效地利用二氧化碳。Mahmut Altiner^[85]通过微气泡发生器向浆料中通入 CO₂ 气体, 发现微气泡促进了碳化反应, 增加了反应 CO₂ 的百分比, 提高了碳化回收率; 无需使用任何化学品即可生产尺寸窄、形貌均匀的方解石纳米粒子(小于 125 nm)。王立恒等^[86]采用间歇鼓泡碳化法合成纳米

碳酸钙, 探讨了气泡类型(普通气泡、微气泡)对碳化反应速率及沉淀碳酸钙粒径大小和分布的影响, 研究表明, 使用普通气泡时, 增加 CO₂ 气体流量有助于提高 CO₂ 吸收效率并减小碳酸钙粒径; 而采用微泡强化法后, 沉淀碳酸钙的粒径显著减小, 此时, CO₂ 气体流量不再影响碳酸钙的粒径分布, 气液传质过程不再是控制步骤。

现在碳化法制备碳酸钙的研究较多且较深入, 技术也较为成熟, 碳酸钙的生产正朝着更加精细化、高效化的方向发展, 但功能化和专用化品种的数量仍显不足, 不能很好满足需求, 产品质量不稳定、晶型不可控等问题仍然存在。因此, 需要学者们开展更深入的理论研究, 不止局限于靠传统碳化法来制备碳酸钙, 也要不断优化制备工艺和引入新技术, 使碳化法生成的碳酸钙产品的形貌和性能更加可控, 满足更多工业应用的需求。同时, 也为碳酸钙在更多新兴领域的应用提供了可能性。此外, 对传质性能更佳的反应器的设计和选择对碳化法制备碳酸钙来说也十分重要, 高效的反应器不仅能更好地控制碳酸钙尺寸和形貌, 还能提高其分散性, 这也是当前研究的重点。

4.2 制备纳米白炭黑

纳米白炭黑又名沉淀水合二氧化硅(SiO₂ · nH₂O), 是一种重要的无机化工原料, 是白色无定形多孔性物质, 具有疏松多孔、粒径小、比表面积大、吸油值高、热稳定性好等特点, 还具有增稠、补强等独特的理化性质, 广泛应用于橡胶、涂料、塑料及医药等领域, 具有良好的市场前景^[87]。

近年来, 利用 CO₂ 替代传统无机强酸与 Na₂SiO₃ 反应来制备 SiO₂ 的方法成为研究热点。碳化法制备 SiO₂ 是以硅酸钠为硅源, 利用 CO₂ 酸化硅酸钠溶液得到硅酸从而制备 SiO₂ 粒子(图 3)。此工艺符合国家“双碳”政策, 具有原料来源广泛、成本低、工艺操作简单等优势, 因此, 碳化法制备 SiO₂ 技术的开发, 一直是行业和学术界的热点^[69, 88, 89]。

碳化法制备 SiO₂ 的核心在于 CO₂ 在 Na₂SiO₃ 溶液中的扩散以及气液两相间的化学反应, 同时伴随着 SiO₂ 胶粒的生长和团聚过程: ①SiO₂ 胶粒的成核与生长; ②SiO₂ 胶粒的团聚和相分离; ③团聚结构的形成与强化^[74]。这是一个涉及气-液-固三相的反应体系, 其效率不仅受化学反应动力学的影响,

还与传质过程密切相关,包括反应器类型、搅拌强度、气-液接触面积以及物料特性等因素^[90]。

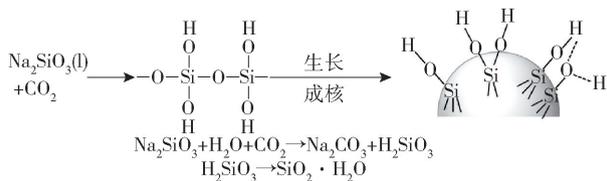


图3 碳化法制备纳米白炭黑^[91]

Fig. 3 Preparation of nano silica by carbonation method^[91]

碳化法生产白炭黑的工艺在工业上已存在多年,对其机理的研究也十分完善。樊俊秀^[92]早在1986年就已对碳化法生产白炭黑进行了工程分析,根据工业上的数据,分析了 Na_2SiO_3 溶液的碳化反应过程及其反应动力学。20世纪90年代河北科技大学化工设计研究所^[93]开发出喷雾碳化法制备白炭黑工艺,增大了气-液接触面积使此工艺效率提高且能够实现连续生产。近年来,研究者们不断通过优化反应条件和引入新技术来提高生产效率和产品质量,对碳化法制备白炭黑工艺进行优化。

何凯等^[90]利用电石生产排放的石灰窑气为 CO_2 源和工业水玻璃碳化合成了白炭黑,考察了各种因素的影响,确定了最佳反应条件,从而制备出具有高补强性能的白炭黑产品。在此基础上,其进一步使用改性剂对产物进行有机湿法改性^[94],结果表明,当添加聚乙二醇时,产物不仅产率最高,而且比表面积最大,DBP吸着率最高,粒子直径最小且分布更均匀;所得 SiO_2 粒子表面呈现疏松多孔的不规则聚集态。

Hu^[95]在研究碳化反应条件对白炭黑结构和性能的影响过程中发现硅酸钠溶液中的 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 比例是影响二氧化硅生长的关键因素,而硅酸钠溶液的性质对二氧化硅的生长起着结构调控作用。在此基础上,Hu等^[96]还研究从外部添加钠离子是否会对 SiO_2 粉体性能产生影响,结果表明,在较低浓度下, Na^+ 促进更大、更具多孔性的颗粒形成,而在较高浓度下,由于扩散速率增强,形成更小、更光滑的颗粒;但是,尽管表面和孔隙结构发生了变化,但 SiO_2 的基本骨架不会因 Na^+ 的存在而改变。

为了提高气液传质速率,Hu等^[97]在传统气泡碳化工艺的基础上引入了微气泡碳化工艺,并对

2种工艺进行了动力学分析,对比2种气泡条件结果可知,在 $0.2 \text{ mol/L Na}_2\text{O} \cdot 3.45\text{SiO}_2$ 、 60°C 的同样条件下,微气泡的引入使 CO_2 利用效率比鼓泡提高1.9倍,大幅提高了 CO_2 的利用率。微气泡的引入提高了气液传质速率,必然使得 SiO_2 颗粒的成核速率大于生长速率,导致一次颗粒数量的减少,直接影响 SiO_2 制备的性能。微泡法应用于碳化 SiO_2 制备工艺,大幅提高了 CO_2 的利用率,制备出了具有更大表面积的 SiO_2 。微气泡技术的引入为 CO_2 的高效利用和 SiO_2 性能的进一步提升提供了新途径,但是现在对微泡体系界面效应的研究还不够深入,尤其需对 SiO_2 生长机理做更加深入系统的研究,使得能够实现材料的可控生长。

此外,诸多研究人员也对碳化过程中使用的碳化装置进行了研究改进。Han等^[98]以硅酸钠和 CO_2 为原料,通过膜分散微反应器进行喷雾辅助碳化反应,合成的 SiO_2 微球表现出均匀的介观结构、出色的分散性和较窄的粒径分布。曹永杰等^[99]利用自制的混合反应器,以硅源水玻璃为原料,经过碳化、老化、喷雾干燥阶段制备得到球形规整、分散性佳、粒度分布窄的多孔 SiO_2 微球。

目前对碳化法制备白炭黑的研究也较多,随着研究的深入,对碳化过程气-液-固三相复杂体系的传质规律和 SiO_2 机理的探究也更加深入,这为改性 SiO_2 提供了便利。通过优化反应条件,引入微气泡技术,能够制备出性能更加优异的 SiO_2 产品,满足不同领域的应用需求,符合可持续发展的要求,还有效避免了化学添加剂的污染,对 SiO_2 的多领域应用具有重要意义。此外,还需进一步简化工艺流程以降低生产成本,使其能够更好地适应工业生产要求。

4.3 制备碱式碳酸镁

碱式碳酸镁作为一种环保型无机化工产品,其应用领域广泛,涵盖牙膏、医药、航空航天、环保、阻燃及耐高温材料等领域^[100]。碳化法是一种常见的制备碱式碳酸镁的方法,以矿石为原料碳化法制备碱式碳酸镁的方法主要包括白云石碳化法^[101]、菱镁矿碳化法^[102]。主要通过煅烧、消化、碳化、抽滤、热解等工序制备得到碱式碳酸镁,如图4所示。目前,碱式碳酸镁的存在形式多样,如 $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot$

6H₂O^[103-106]。

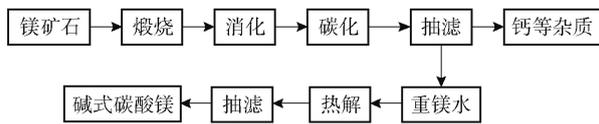


图 4 碳化法制备碱式碳酸镁工艺流程^[107]

Fig. 4 Process flow of preparing basic magnesium carbonate by carbonization^[107]

以矿石为原料碳化法制备碱式碳酸镁的研究现实意义重大,对此不少学者对其展开研究。张黎黎等^[108]利用白云石为原料,采用常压双碳化工艺制备碱式碳酸镁,研究发现,在不同热解温度下可获得不同形态的产物:50 °C 时形成棒状结构;60 °C 时产生片状和玫瑰花瓣状;而 70 °C 时则得到表面光滑的球形颗粒。此外,他们还考察了添加剂对晶体形貌的影响,发现在 50 °C 热解条件下,添加柠檬酸钠可使颗粒分布更加均匀;乙醇的加入能降低长径比;氯化镁的添加则使晶体长度约为 115 μm,直径约为 18 μm。刘雪芝等^[109]以氯化镁为原料,加入 CO₂ 和 NaOH 溶液,控制反应条件来制得碳酸镁水合物,结果显示,在 293 ~ 313 K 范围内,产物为针状三水碳酸镁(MgCO₃·3H₂O);当温度升至 323 K 时,产物转变为球形碱式碳酸镁。王晓彤^[107]以菱镁矿煅烧得到的轻烧镁粉为原料,考察了整个碳化工艺的最优条件,发现在 95 °C、20 min 时热解效率最高,碱式碳酸镁晶体粒度最小。

碳化法制备碱式碳酸镁对菱镁矿或白云石的品质要求不高,具有原料易得、成本低廉的优点,特别适合大规模工业生产,是一种较为普遍的生产工艺。

但是由于原料中含有杂质,除杂较为繁琐,后续还须进一步纯化。碳化过程消耗和固化 CO₂,有利于实现 CO₂ 减排,服务发展碳中和的目标,且碳化法能够更好地获得高品质产品,因此具有广阔前景。此外,CO₂ 微泡技术也可推广至含镁卤水这一领域,目前还未有人涉猎,可待进一步研究。

4.4 制备碳酸稀土

碳酸稀土作为一种广泛应用、便于储存和运输的化工材料,在稀土资源深加工及新材料制备等领域扮演着重要角色。碳酸稀土具有提升金属弹性、韧性和强度等特点,作为连接稀土功能材料与冶炼分离过程的关键中间原料和前驱体,被广泛应用于稀土工业中。碳酸稀土是制造喷气式飞机、导弹、发动机及耐热机械的重要材料,也是防护外壳等的核心成分^[110]。

自 20 世纪中期以来,国内外就开始对碳酸稀土展开研究。目前,对于碳酸稀土的各种物理化学性质已经有了较为全面和系统的探讨,并且其制备技术也得到了深入的研究和发展。其中,CO₂ 碳化法制备碳酸稀土作为一种新工艺也备受关注(图 5)。目前黄小卫院士团队及江西理工大学肖燕飞团队对 CO₂ 碳化法制备碳酸稀土工艺的研究开展较多。

肖燕飞等^[26]研究了利用 CO₂ 直接碳化法制备氧化镧的过程,以氯化镧作为原料,通过 NaOH 调节溶液 pH 值在 5.0 左右,在 25 °C 反应温度下制备出片状碳酸镧前驱体,其化学组成为 La₂(CO₃)₃·3.2H₂O,焙烧后获得中位粒径 D₅₀ 为 4.75 μm 且粒度分布均匀的 La₂O₃。冯宗玉等^[112]采用碳化法将

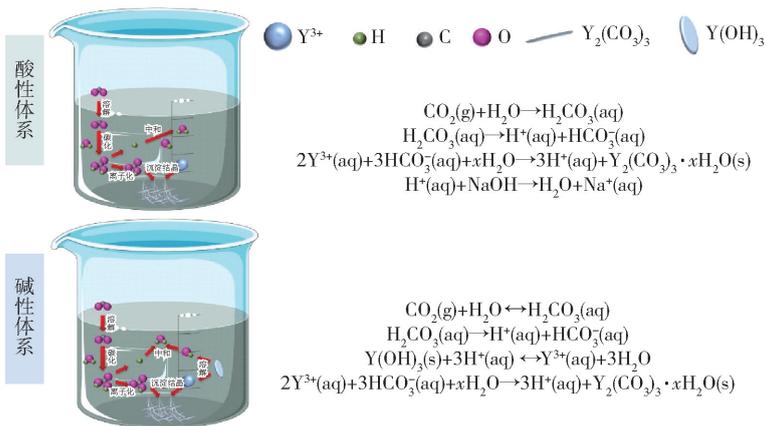


图 5 碳化法制备碳酸稀土(以 Y³⁺ 为例)^[111]

Fig. 5 Preparation of rare earth carbonate by carbonation method (taking Y³⁺ as an example)^[111]

CO₂ 气体与氢氧化铈浆液反应得到 CeO₂ 前驱体,其化学组成为 Ce₂O(CO₃)₂·6H₂O,在 750 °C 下煅烧 4 h 得到立方相二氧化铈粉体, D₅₀ 为 0.941 μm,微观形貌均质,呈类球形,沉积体积、堆积密度等光质特性优势明显。赖安邦等^[113]在 pH = 5.0 的条件下,采用碳化沉淀法合成了形貌均匀、厚度约 180 nm 的 Ce₂(CO₃)₃·6H₂O 纳米片,并在 400 °C 下煅烧碳酸铈 2 h 得到具有立方相萤石结构、由 50 ~ 100 nm 晶粒组成、粒度分布为 0.59 的高度均匀的二氧化铈纳米片。此外,不同酸碱性条件下,所得的稀土氧化物的形貌会有很大的不同。陈金发等^[114]以 Y 元素为研究对象,探讨了在酸性和碱性条件下,通过 CO₂ 碳化沉淀法制备碳酸钇的过程。结果表明,在酸性体系中,CO₂ 碳化沉淀 YCl₃ 的过程包括 CO₂ 的溶解扩散电离、Y³⁺ 的碳酸化沉淀以及 H⁺ 的中和等反应,整个过程遵循一级反应动力学模型,此过程由传质扩散和化学反应共同控制,因此,提高温度、增加碳化 pH 值或加快搅拌速率均能加速 CO₂ 碳化沉淀速率,有助于形成结晶良好的 Y₂(CO₃)₃·2H₂O;在碱性体系中,CO₂ 碳化过程包含 CO₂ 溶解吸收电离、Y(OH)₃ 弱酸下的分解及 Y³⁺ 的碳酸化沉淀等步骤。随着 CO₂ 通入,表面碳酸钇的快速形成, Y(OH)₃ 转化率迅速上升,然而随着碳酸钇对 Y(OH)₃ 的包裹钝化效应,转化率逐渐趋于平稳,随后, Y(OH)₃ 结构坍塌并转化为碳酸钇,最终完全转化。试验结果还表明,升高温度可以缩短所需的碳化转化时间,并最终生成针片状的 Y₂(CO₃)₃·2H₂O 晶体。

肖燕飞团队对碳酸稀土的研究主要集中在碳酸镧、碳酸铈和碳酸钇上,中国科学院赣江创新研究院近年来也开展了对 CO₂ 碳化法制备碳酸稀土的研究。Hua 等^[115]通过控制碳酸化过程制备了形貌均匀、粒径细小的碳酸钕(NdOHCO₃),研究发现,碳酸氢根离子过饱和度较低有利于 NdOHCO₃ 的稳定生成,而过饱和度较高时 NdOHCO₃ 会继续与碳酸反应生成碳酸钕,通过该方法合成的 NdOHCO₃ 在光学器件中展现出潜在的应用价值。

CO₂ 碳化法制备纳米级稀土氧化物粉末具有条件温和、产物尺寸小、粒径分布窄的优点,易于实现规模化生产。这种方法对于推动稀土纳米氧化物的广泛应用具有重要意义。但是目前对 CO₂ 碳化法制备稀土碳酸盐的研究较少,且主要集中在碳酸镧、

碳酸铈和碳酸钇上,需要继续对其他稀土碳酸盐进行研究,以期推动稀土碳酸盐更为广泛的应用领域。

5 结语

随着全球变暖问题的愈发严峻,CO₂ 碳化法制备晶型碳酸盐作为一种高效的固碳技术,受到研究者的广泛关注。目前主要问题为碳酸化反应过程转化率低,为了提高碳化反应转化效率,研究者们对碳化工艺进行了改良,如对 CO₂ 加压、采用多级喷雾碳化法、使用微气泡代替普通鼓泡法等。

本文从碳化法不同鼓泡类型着手,总结了近年来国内外学者在 CO₂ 碳化法制备晶型碳酸盐上所取得的进展,目前关于碳化法大多数的研究是直接鼓泡法为主,对微泡强化法的研究较少,主要集中在 CO₂ 微气泡制备纳米碳酸钙及二氧化硅。现阶段碳化法制备晶型碳酸盐在制备纳米碳酸钙上有着较成熟的工艺;碳化法制备白炭黑及碱式碳酸镁工艺也已发展了很长一段时间,工艺也较为成熟;而碳化法制备碳酸稀土是一个新工艺,在未来也将受到更多关注。

碳化法制备晶型碳酸盐能够得到超细结晶颗粒,为纳米级碳酸盐的制备提供了一种全新且稳定的方法。碳化法目前尚未大规模开发应用,需要优化工艺参数,将温度、料液浓度、pH 值等控制在合理的范围内,进一步研发新工艺,实现碳化法的多元化开发和利用。探索外加强化手段,提升转化效率与稳定性,还要研究开发新型添加剂,强化结晶过程,实现对碳酸盐结晶形貌的精准调控。此外,开发、设计强化传质的新型反应器以改善气液传质、提高生产效率,也是碳化法制备晶型碳酸盐的研究重点。

[参考文献]

- [1] CHOI I D, LEE J W, KANG Y T. CO₂ capture/separation control by SiO₂ nanoparticles and surfactants [J]. Separation Science and Technology, 2015, 50(5): 772 - 780.
- [2] LU T, FAN R, DELGADILLO L F, et al. Stabilization of carbon dioxide (CO₂) bubbles in micrometer-diameter aqueous droplets and the formation of hollow microparticles [J]. Lab on a Chip, 2016, 16(9): 1587 - 1592.
- [3] KOIDE H, XUE Z. Carbon microbubbles sequestration: a novel technology for stable underground emplacement of greenhouse gases into wide variety of saline aquifers, fractured rocks and tight reservoirs [J]. Energy Procedia, 2009, 1: 3655 - 3662.

- [4] LI M, ZHANG Y, WANG X, et al. Gas pickering emulsion templated hollow carbon for high rate performance lithium sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(46): 8408–8417.
- [5] MIKAMI T, KOSEKI T. Reactive crystallization of lithium carbonate in the presence of magnesium impurity [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2017, 50(4): 309–314.
- [6] GOLUBEV S V, POKROVSKY O S, SAVENKO V S. Homogeneous precipitation of magnesium phosphates from seawater solutions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 223(4): 550–556.
- [7] WANG J, LI Z. Crystallization and agglomeration kinetics of hydromagnesite in the reactive system MgCl₂–Na₂CO₃–NaOH–H₂O [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(23): 7874–7883.
- [8] KIM I G, JO B H, KANG D G, et al. Biomineralization-based conversion of carbon dioxide to calcium carbonate using recombinant carbonic anhydrase [J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10): 1091–1096.
- [9] VINOBA M, KIM D H, LIM K S, et al. Biomimetic sequestration of CO₂ and reformation to CaCO₃ using bovine carbonic anhydrase immobilized on SBA-15 [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 438–445.
- [10] FAVRE N, CHRIST M L, PIERRE A C. Biocatalytic capture of CO₂ with carbonic anhydrase and its transformation to solid carbonate [J]. *Journal of Molecular Catalysis B-Enzymatic*, 2009, 60(3–4): 163–170.
- [11] CHEN P C, LIU S M, JANG C J, et al. Interpretation of gas-liquid reactive crystallization data using a size-independent agglomeration model [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 257(3–4): 333–343.
- [12] WANG D, LI Z. Gas-liquid reactive crystallization kinetics of hydromagnesite in the MgCl₂–CO₂–NH₃–H₂O system; its potential in CO₂ sequestration [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(50): 16299–16310.
- [13] JUNG W-M, KANG S H, KIM K-S, et al. Precipitation of calcium carbonate particles by gas-liquid reaction; morphology and size distribution of particles in Couette-Taylor and stirred tank reactors [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(22): 3331–3339.
- [14] HAN Y S, HADIKO G, FUJI M, et al. Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 289(1): 269–274.
- [15] CHEN P, TANG S, YUE H, et al. Lithium enrichment of high Mg/Li ratio brine by precipitation of magnesium *via* combined CO₂ mineralization and solvent extraction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(19): 5668–5678.
- [16] SONG K, JANG Y-N, KIM W, et al. Precipitation of calcium carbonate during direct aqueous carbonation of flue gas desulfurization gypsum [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213: 251–258.
- [17] HAN B, QU H, NIEMI H, et al. Mechanistic study of magnesium carbonate semibatch reactive crystallization with magnesium hydroxide and CO₂ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(36): 14183–14183.
- [18] DOMINGO C, LOSTE E, G6MEZ-MORALES J, et al. Calcite precipitation by a high-pressure CO₂ carbonation route [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2006, 36(3): 202–215.
- [19] CIZER O, VAN BALEN K, ELSEN J, et al. Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation [J]. *Construction and Building Materials*, 2012, 35: 741–751.
- [20] KUNKUL A, ASLAN N E, EKMEKYAPAR A, et al. Boric acid extraction from calcined colemanite with ammonium carbonate solutions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(9): 3612–3618.
- [21] CHEN P-C, SHI W, DU R, et al. Scrubbing of CO₂ greenhouse gases, accompanied by precipitation in a continuous bubble-column scrubber [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(16): 6336–6343.
- [22] 颜干才. 纳米碳酸钙晶体形貌控制及在有机硅密封胶的应用 [D]. 南昌: 南昌大学, 2024.
- [23] 王兴权. 碳化法、复分解法和微乳法制备不同形貌超细碳酸钙 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2013.
- [24] 马洁, 李春忠, 陈雪花, 等. 焦磷酸钠对液相碳化法制备纳米碳酸钙形貌的影响 [J]. *无机化学学报*, 2005(10): 1465–1470, 1436.
- [25] ZHANG J, GUO Z, ZHI X, et al. Surface modification of ultrafine precipitated silica with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane in carbonization process [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 418: 174–179.
- [26] 肖燕飞, 王猛, 冯宗玉. 二氧化碳碳化法制备氧化镧粉体研究 [J]. *中国稀土学报*, 2014, 32(2): 197–204.
- [27] 柴周羿, 赖安邦, 高梦兰, 等. CO₂ 碳化法制备晶型碳

- 酸钇的机理和工艺研究[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2365-2379.
- [28] 高梦兰, 文彬, 饶明璐, 等. 二氧化碳碳化法沉淀制备晶型碳酸稀土的工艺研究[J]. 中国稀土学报, 2023, 41(2): 296-304.
- [29] RAO M, LAI A, ZAN M, et al. Preparation and application of yttrium oxide with a large specific surface area through moderate carbonation in the presence of carbon dioxide [J]. *Journal of Materials Research and Technology-Jmr&T*, 2023, 22: 1076-1087.
- [30] 杜善国, 刘勇. 碳化法制备超细氢氧化铝微粉晶种的研究[J]. 中国粉体技术, 2011, 17(4): 80-82.
- [31] TAO Y W, YAN Y C, HUA M P, et al. Refining of crude Li_2CO_3 via slurry phase dissolution using CO_2 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56(3): 241-248.
- [32] 赵建伟. 基于氧化镁协同的二氧化碳碳化制备碳酸镧研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2024.
- [33] 田孟华. $\text{LiCl}-\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ 气液反应结晶制备电池级碳酸锂研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019.
- [34] HAN Y S, HADIKO G, FUJI M, et al. Effect of flow rate and CO_2 content on the phase and morphology of CaCO_3 prepared by bubbling method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 276(3-4): 541-548.
- [35] VAGENAS N V, GATSOULI A, KONTOYANNIS C G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy [J]. *Talanta*, 2003, 59(4): 831-836.
- [36] 刁润丽. 纳米碳酸钙的制备研究进展[J]. 现代盐化工, 2020, 47(2): 19-20.
- [37] BANG J-H, JANG Y N, KIM W, et al. Precipitation of calcium carbonate by carbon dioxide microbubbles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 413-420.
- [38] ZHANG Y, ZHANG Z, FENG D, et al. Effect of microbubbles on preparation of precipitated silica by carbonization: physical-chemical structure, kinetic parameters and mass transfer characteristics [J]. *Carbon Capture Science & Technology*, 2021, 1: 100002.
- [39] 向乐凯, 李枫, 赵宁, 等. 二氧化碳鼓泡碳化法制备碳酸钙的研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(8): 46-51.
- [40] 陈艳芳, 田彦文, 李清海, 等. 纳米 SiO_2 的 CO_2 沉淀法制备[J]. 材料与冶金学报, 2004(3): 199-201.
- [41] WEN Y, XIANG L, JIN Y. Synthesis of plate-like calcium carbonate via carbonation route [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(16-17): 2565-2571.
- [42] 杨瑞. CO_2 微泡技术用于粉煤灰浸出液提取 SiO_2 [D]. 太原: 山西大学, 2018.
- [43] BANG J-H, JANG Y N, KIM W, et al. Specific surface area and particle size of calcium carbonate precipitated by carbon dioxide microbubbles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 198: 254-260.
- [44] 程娜, 周梅芳, 陈鹏宇, 等. 碳化法可控制备纳米碳酸钙研究进展[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 412-419.
- [45] 王芬, 余军霞, 肖春桥, 等. CO_2 碳化法制备微米级球霏石型食品碳酸钙的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(1): 43-50,56.
- [46] LI L, YU H, ZHOU S, et al. Activation and utilization of tailings as CO_2 mineralization feedstock and supplementary cementitious materials: a critical review [J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 24: 100530.
- [47] VUCAK M, PERIC J, PONS M N, et al. Morphological development in calcium carbonate precipitation by the ethanolamine process [J]. *Powder Technology*, 1999, 101(1): 1-6.
- [48] DING Y, LIU Y, REN Y, et al. Controllable synthesis of all the anhydrous CaCO_3 polymorphs with various morphologies in $\text{CaCl}_2-\text{NH}_3-\text{CO}_2$ aqueous system [J]. *Powder Technology*, 2018, 333: 410-420.
- [49] 张少奇, 杨保俊, 王琦, 等. 碳化法制备高比表面积纳米白炭黑的工艺条件研究[J]. 应用化工, 2024, 53(4): 853-857.
- [50] 赵宇涵, 夏举佩, 罗中秋. 温度对低模数水玻璃碳化法制备白炭黑微观结构的影响[J]. 化工科技, 2018, 26(4): 19-23.
- [51] AGNIHOTRI R, MAHULI S K, CHAUK S S, et al. Influence of surface modifiers on the structure of precipitated calcium carbonate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(6): 2283-2291.
- [52] TSUTSUMI A, NIEH J Y, FAN L S, et al. Role of the bubble wake in fine particle-production in bubble column systems; proceedings of the 2nd World Congress on Particle Technology [C]. Kyoto: Sep 19-22, 1990.
- [53] 赵历, 卓民权, 龚福忠, 等. 碳化法制备球霏石碳酸钙微球及形成机理[J]. 无机盐工业, 2021, 53(3): 38-43.
- [54] UDREA I, CAPAT C, OLARU E A, et al. Vaterite synthesis via gas-liquid route under controlled pH conditions [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(24): 8185-8193.

- [55] OGINO T, SUZUKI T, SAWADA K. The formation and transformation mechanism of calcium-carbonate in water [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1987, 51(10): 2757 – 2767.
- [56] ZENG Y, CAO J, WANG Z, et al. Formation of amorphous calcium carbonate and its transformation mechanism to crystalline CaCO₃ in laminar microfluidics [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(3): 1710 – 1721.
- [57] NANCOLLAS G H, REDDY M M. Crystallization of calcium carbonate. II. calcite growth mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1971, 37(4): 824 – 830.
- [58] 颜鑫. 生产超细碳酸钙的连续鼓泡碳化新工艺研究 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2005.
- [59] 冯柳毅, 宋光明. 碳化法制备二氧化硅粉体工艺研究 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2024(1): 71 – 74.
- [60] NIELSEN A E, HUNDING A, POKRIC B. Kinetics of precipitation in gel [J]. *Croatia Chemica Acta*, 1977, 50(1 – 4): 39 – 64.
- [61] SOHNEL O, MULLIN J W. Precipitation of calcium-carbonate [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1982, 60(2): 239 – 250.
- [62] ROQUES H, GIROU A. Kinetics of formation conditions of carbonate tartars [J]. *Water Research*, 1974, 8(11): 907 – 920.
- [63] WRAY J L, DANIELS F. Precipitation of calcite and aragonite [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(9): 2031 – 2034.
- [64] XIANG L, XIANG Y, WANG Z G, et al. Influence of chemical additives on the formation of super-fine calcium carbonate [J]. *Powder Technology*, 2002, 126(2): 129 – 133.
- [65] 徐大瑛, 耿文娟, 钱德全, 等. 几种糖类物质对纳米碳酸钙结晶的影响 [J]. *无机盐工业*, 2021, 53(11): 77 – 80.
- [66] GENG X, LV L, LI C, et al. The kinetics of CO₂ indirect mineralization of MgSO₄ to produce MgCO₃ · 3H₂O [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 33: 64 – 71.
- [67] 张枝. 不同形貌轻质碳酸钙的制备及其工艺条件研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015.
- [68] 童张法, 胡超, 李立硕, 等. 间歇鼓泡碳化法制备立方形纳米碳酸钙工艺条件优化 [J]. *广西科学*, 2015, 22(1): 53 – 59.
- [69] 李歌, 马鸿文, 刘浩, 等. 粉煤灰碱溶脱硅液碳化法制备白炭黑的实验与硅酸聚合机理研究 [J]. *化工学报*, 2011, 62(12): 3580 – 3587.
- [70] TAI C Y, CHEN F B. Polymorphism of CaCO₃ precipitated in a constant-composition environment [J]. *Aiche Journal*, 1998, 44(8): 1790 – 1798.
- [71] MATSUMOTO M, FUKUNAGA T, ONOE K. Polymorph control of calcium carbonate by reactive crystallization using microbubble technique [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2010, 88(12A): 1624 – 1630.
- [72] KHUDHUR F W K, MACDONALD J M, MACENTE A, et al. The utilization of alkaline wastes in passive carbon capture and sequestration: promises, challenges and environmental aspects [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 823: 153553.
- [73] 张如, 王百年, 王朋辉, 等. 碳化法由磷石膏制备纳米 CaCO₃ 的工艺条件研究 [J]. *应用化工*, 2024, 53(4): 838 – 842.
- [74] 古明远, 林荣毅, 郭占成. 碳化合成纳米 SiO₂ 颗粒比表面积的控制机理 [J]. *过程工程学报*, 2010, 10(4): 795 – 801.
- [75] 胡庆福, 胡晓湘, 宋丽英. 我国碳酸钙工业生产现状及发展建议 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2010(4): 3 – 4, 16.
- [76] SOMANI R S, PATEL K S, MEHTA A R, et al. Examination of the polymorphs and particle size of calcium carbonate precipitated using still effluent (i. e., CaCl₂ + NaCl solution) of soda ash manufacturing process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(15): 5223 – 5230.
- [77] ZHAO L, ZHANG Y, MIAO Y, et al. Controlled synthesis, characterization and application of hydrophobic calcium carbonate nanoparticles in PVC [J]. *Powder Technology*, 2016, 288: 184 – 190.
- [78] WANG C Y, HE C Y, TONG Z, et al. Combination of adsorption by porous CaCO₃ microparticles and encapsulation by polyelectrolyte multilayer films for sustained drug delivery [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2006, 308(1 – 2): 160 – 167.
- [79] TRUSHINA D B, BUKREEVA T V, ANTIPINA M N. Size-controlled synthesis of vaterite calcium carbonate by the mixing method: aiming for nanosized particles [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(3): 1311 – 1319.
- [80] ULKERYILDIZ E, KILIC S, OZDEMIR E. Rice-like hollow nano-CaCO₃ synthesis [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2016, 450: 174 – 180.
- [81] 王耀宣, 袁爱群, 周泽广, 等. 球霏石型纳米碳酸钙椭圆形颗粒的合成 [J]. *无机盐工业*, 2020, 52(1): 54 – 58.

- [82] 赵丽娜, 曹扬, 崔雪梅. 针状纳米碳酸钙的制备及其在PVC填充体系中的应用[J]. 山东化工, 2016, 45(21): 5-6, 9.
- [83] 陈燕萌, 莫慧玲, 钟家美, 等. 碳化法制备多孔碳酸钙的工艺研究[J]. 无机盐工业, 2023, 55(8): 102-108, 139.
- [84] 颜文静. 氨基酸调控制备多孔碳酸钙微球及其载药性能的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2023.
- [85] ALTINER M. Influences of CO₂ bubbling types on preparation of calcite nanoparticles by carbonation process [J]. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 2017, 62(2): 209-214.
- [86] 王立恒, 管小平, 杨宁, 等. CO₂ 微气泡强化纳米碳酸钙的制备及传递-反应分析[J]. 过程工程学报, 2023, 23(9): 1313-1324.
- [87] 云泽拥. 二氧化硅制备工艺的功能化发展[J]. 天津化工, 2000(4): 4-5.
- [88] BANGI U K H, JUNG I-K, PARK C-S, et al. Optically transparent silica aerogels based on sodium silicate by a two step sol-gel process and ambient pressure drying [J]. Solid State Sciences, 2013, 18: 50-57.
- [89] ZHU B, WEI W, MA G, et al. A pressurized carbonation sol-gel process for preparing large pore volume silica and its performance as a flattening agent and an adsorbent [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2015, 97: 1-5.
- [90] 何凯, 陈宏刚. 石灰窑气碳酸化法制备白炭黑工艺[J]. 过程工程学报, 2006(4): 554-559.
- [91] RAHMAN I A, VEJAYAKUMARAN P, SIPAUT C S, et al. An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 294(1-3): 102-110.
- [92] 樊俊秀. 碳化法生产白炭黑的工程分析[J]. 无机盐工业, 1986(2): 12-16.
- [93] 胡庆福, 王金阁, 李国庭, 等. 喷雾碳化法生产透明白炭黑新工艺研究[J]. 无机盐工业, 1997(6): 33-35.
- [94] 何凯, 陈宏刚. 表面改性剂在碳酸化法制备白炭黑过程中的作用[J]. 过程工程学报, 2006(3): 402-407.
- [95] HU G. The surface structure of nanosilica produced from sodium silicate by the carbonation process [J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 675.
- [96] HU G, WANG T. Structure evolution of amorphous nanosilica particle by Na plus during carbonization reaction [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2024, 337.
- [97] HU G-Y, JIN S-M, LIU K. Precipitation of silica by CO₂ bubbles/microbubbles and kinetics research [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 428: 139322.
- [98] HAN C, HU Y, WANG K, et al. Synthesis of mesoporous silica microspheres by a spray-assisted carbonation microreaction method [J]. Particuology, 2020, 50: 173-180.
- [99] 曹永杰, 刘伟, 陈爱平, 等. 碳化法制备微米级球形多孔二氧化硅[J]. 中国粉体技术, 2022, 28(2): 121-132.
- [100] YAO J, SUN H, HAN F, et al. Enhancing selectivity of modifier on magnesite and dolomite surfaces by pH control [J]. Powder Technology, 2020, 362: 698-706.
- [101] 涂杰, 徐旺生. 白云石加压碳化法制备碱式碳酸镁新工艺[J]. 非金属矿, 2010, 33(1): 45-46, 48.
- [102] 刘嘉琦, 王余莲, 崔佳, 等. 利用菱镁矿碳化残渣制备花状碱式碳酸镁晶体[J]. 沈阳理工大学学报, 2019, 38(1): 11-15.
- [103] 张雨山, 高春娟, 黄西平. 轻质碳酸镁研究现状及其发展前景[J]. 盐业与化工, 2010, 39(1): 42-48.
- [104] 中海油天津化工研究设计院, 寿光市辉煌化工有限责任公司, 天津出入境检验检疫局. 工业水合碱式碳酸镁[Z]. 行业标准-化工. 2010: 15P.; A14
- [105] NASHAR B. Barringtonite-a new hydrous magnesium carbonate from Barrington Tops, New South Wales, Australia [J]. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 1965, 34(268): 370-372.
- [106] LIU X W, FENG Y L, LI H R. Preparation of basic magnesium carbonate and its thermal decomposition kinetics in air [J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18(6): 1865-1870.
- [107] 王晓彤. 菱镁矿碳化法制备高活性氧化镁[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [108] 张黎黎, 刘家祥, 李敏. 不同热解条件对碱式碳酸镁晶体形貌的影响(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2008(9): 1310-1314.
- [109] 刘雪芝, 于凤芹, 王海增. 常压碳化法制备碳酸镁水合物的新工艺[J]. 无机盐工业, 2015, 47(10): 31-34.
- [110] 王琳丽, 张杰, 黄伟光. 高纯度细颗粒碳酸稀土制备研究[J]. 山西冶金, 2023, 46(10): 42-44.
- [111] RAO M, LAI A, ZAN M, et al. Synthesis of yttrium oxide nanoneedles with carbon dioxide carbonization [J]. Nanomaterials, 2022, 12(19): 3440.
- [112] FENG Z, HUANG X, WANG M, et al. Green synthesis of ceria powders with special physical properties by carbon dioxide carbonization [J]. Journal of Rare Earths,

2018, 36(10): 1084 – 1089.

[113] LAI A, HE Q, RAO M, et al. Synthesis of highly uniform ceria nanosheets by carbon dioxide carbonization and their growth mechanism [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 290: 121593.

[114] 陈金发, 赖安邦, 何志宏, 等. 二氧化碳碳化沉淀制

备碳酸钇的反应过程研究[J]. *中国稀土学报*, 2024, 42(1): 90 – 101.

[115] HUA Y, WANG D, CUI Z, et al. Green synthesis of NdOHCO₃ via a carbon dioxide carbonatation process in mild conditions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2023, 613: 127211.

Research advances in CO₂ carbonation technology for synthesis of crystalline carbonates

YANG Huan^{1,2}, WANG Zheping^{1,2}, WANG Lingxian^{1,2}, FENG Wenjing^{2,5}, WANG Xiu^{2,5},
YUAN Chengzong^{1,2}, YE Shufeng^{3,4}, ZHANG Xiaomeng^{1,2,3*}

(1. School of Rare Earth, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Institute of Resources and Ecological Environment, Ganjiang Innovation Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Ganzhou 341119, China;

3. State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

4. Research Center for Materials and Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

5. School of metallurgical engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Crystalline carbonates, characterized by their distinctive morphologies and narrow particle size distributions, hold significant applications in fields such as ink manufacturing, electronics, and military technologies. Carbonation methods have emerged as a critical process for synthesizing crystalline carbonates due to their simplicity, controllability, low cost, and ability to produce metal compounds with tailored physical properties. This review systematically outlines existing carbonation technologies, categorizing them into direct bubbling and microbubble-enhanced methods based on CO₂ introduction strategies. Key factors influencing the carbonation process are elaborated, including carbonation temperature, CO₂ flow rate and concentration, solution concentration, additives, stirring speed, and pH values. Furthermore, the review highlights typical applications of carbonation techniques, such as the preparation of calcium carbonate, nano-silica, basic magnesium carbonate, and rare-earth carbonates. Finally, future prospects and trends in carbonation-based synthesis of crystalline carbonates are discussed.

Keywords: CO₂ carbonization method; crystalline carbonate; direct bubbling method; microbubble-enhanced method; rare earth carbonate; white carbon black

