

# 钢铁酸洗废水中 $\text{CaCl}_2$ 阳离子膜电解-碳化制备 $\text{CaCO}_3$

黄佳程<sup>1,2</sup>, 张延安<sup>1,2</sup>, 林胜男<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**[摘要]** 冶炼厂产生的酸洗废液多采用石灰中和法进行处理,产生大量的氯化钙废液,目前处理工序复杂、成本高、氯化钙回收经济性不高。本文借鉴氯碱工业处理方式,提出将氯化钙废水直接电解的方法,并以氯化钙为原料,进行了隔膜电解试验。试验考察了电流密度、温度和时间对电流效率和耗电量的影响,并对比电解时不通二氧化碳制备  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和通二氧化碳制备  $\text{CaCO}_3$  两种情况下的电流效率。结果表明,在阴极通入二氧化碳后,微溶的氢氧化钙可碳化成难溶的碳酸钙,相比阳离子膜直接制备氢氧化钙,电流效率更高;在电流密度为  $40 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、温度为  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、电解时间 3 h 条件下,耗电量较低,电流效率较高,经济效益最好;电解产物氢氧化钙碳化后生成的碳酸钙,中值粒径处于  $16\sim 23 \mu\text{m}$  范围内,颗粒粒度更均匀。阳离子膜电解-碳化制备碳酸钙的方法电流效率高、产品纯度高,为中和法处理钢铁酸洗废液所产生的氯化钙废液提供了一种新思路。

**[关键词]** 钢铁酸洗废液;石灰中和法;氯化钙废液;隔膜电解;氢氧化钙碳化

**[中图分类号]** X757; TF7; TF803.2+7 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2023)06-0104-07

**DOI:**10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.06.013

钢铁材料进行后续加工生产之前,钢铁厂会采用硫酸或盐酸对钢铁进行酸洗,与硫酸相比,盐酸酸洗后的钢铁表面残渣少,酸洗速度快,且成本低。所以,大部分冷轧厂在进行酸洗时会首选盐酸<sup>[1]</sup>。盐酸酸洗产生的废液酸性和腐蚀性很强,对环境有极大的破坏性<sup>[2]</sup>,例如,对废液排放管道造成腐蚀,使土壤酸化影响农作物生长,另外,人类居住环境周围重金属离子的存在对人体健康构成极大威胁。目前,酸洗废液已被列入国家危险废弃物名录<sup>[3-4]</sup>,废液的综合处理成为了社会关注的问题。为了降低废酸对人类带来的危害,合理的利用资源,国内外学者一直潜心钻研废酸的处理方法。目前,对盐酸酸洗废液的处理方法主要有如下几种:中和法、直接焙烧法、蒸发浓缩法<sup>[5]</sup>、扩散渗析法、电渗析法、化学转化法、萃取法、“以废制废”处理法等<sup>[6]</sup>。

中和法处理酸洗废液是最早出现的一种方法,工艺简单,对设备要求不高,是很多中小型企业首选的方法<sup>[7]</sup>。该方法采用石灰进行中和,产生大量的氯化钙废液,造成二次污染<sup>[8]</sup>。各大工厂将废液排放到污水处理厂,通过生物法与物理、物化结合工艺等进行处理,处理工序复杂、成本高、氯化钙回收经济性不高。庄斌等<sup>[9]</sup>在副产氯化钙中加入碳酸铵得到碳酸钙产品,并选择性加入添加剂改变产品粒径;杨永和等<sup>[10]</sup>利用碳氨法处理氯化钙废液,实现氯化钙的增值利用。两种研究方法均产生氯化铵,适用于处理氨碱法制纯碱所产生的氯化钙废液,但是在钢铁酸洗工艺中氯化铵无法循环利用。

受氯碱工业的启发,本文提出将氯化钙废水直接电解的方法。氯化钙水溶液电解,在阴、阳极分别产生  $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  副产物,两者合成盐酸可返回至酸洗车间;同时,在阴极生成的氢氧化钙沉淀可通入二氧化碳生成碳酸钙沉淀,返回至中和车间。该方法不仅实现了酸的再生利用,还实现了石灰的再生利用,是一条无酸碱浪费的工艺路线,极大程度节约了酸洗和废液处理的成本,且整个工艺流程简单,应用范围广。本文研究了电流密度、温度、时间对氯化钙水电解过程中电流效率和耗电量的影响。

**[收稿日期]** 2023-06-15

**[第一作者]** 黄佳程(1998—),女,辽宁铁岭人,硕士研究生,研究方向为电化学。

**[基金项目]** 国家自然科学基金(U1710257)。

**[引用格式]** 黄佳程,张延安,林胜男. 钢铁酸洗废水中  $\text{CaCl}_2$  阳离子膜电解-碳化制备  $\text{CaCO}_3$  [J]. 中国有色冶金,2023,52(6):104-110.

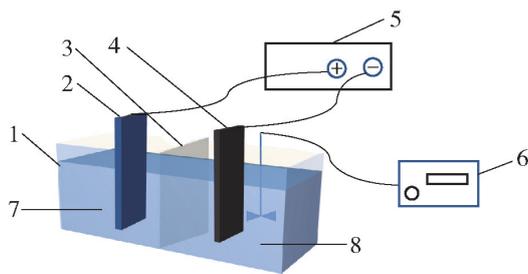
## 1 试验部分

### 1.1 试验试剂

无水氯化钙、氯化钠,均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供;二氧化碳气体,由沈阳缔酸液化空气有限公司提供;阳离子交换膜,型号为SYMC-1,由安徽中科莘阳膜科技有限公司提供。

### 1.2 试验装置

整个试验在自制的2室电解槽中进行,电解槽的材质为有机玻璃,内壁尺寸为8 cm × 11 cm × 8 cm。阴极片的材质为不锈钢,阳极片选用镀钉铌的钛片,尺寸为4 cm × 9 cm。阳、阴极片分别垂直放入对应的电解槽中,并与电源的正、负极相连。为了防止阴极产物黏在电解槽和电极片上,在阴极中加入搅拌。在生成碳酸钙的试验中,在阴极通入二氧化碳。



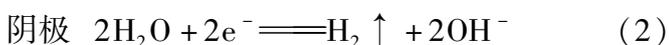
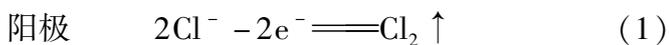
1 - 电解槽;2 - 阳极片;3 - 阳离子交换膜;4 - 阴极片;5 - 直流稳压电源;6 - 搅拌装置;7 - 阳极电解液;8 - 阴极电解液

图1 电解试验装置图

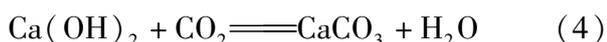
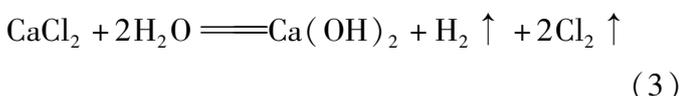
Fig.1 Experimental setup of electrolysis

### 1.3 反应机理

电解过程反应机理如图2所示,阳离子交换膜带负电荷,选择性透过阳离子,而阴离子因为同性排斥而被截留。在直流电场的作用下,以电位差为动力,阳极中的钙离子通过阳离子交换膜迁移到阴极,与水分子发生还原反应产生的OH<sup>-</sup>结合生成氢氧化钙,最后与溶液中的CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>结合生成难溶的碳酸钙。电解过程发生的化学反应见式(1)~(4)。



总反应



### 1.4 电流效率、耗电量和结晶度的计算

阴极电流效率等于实际产量除以理论产量,反

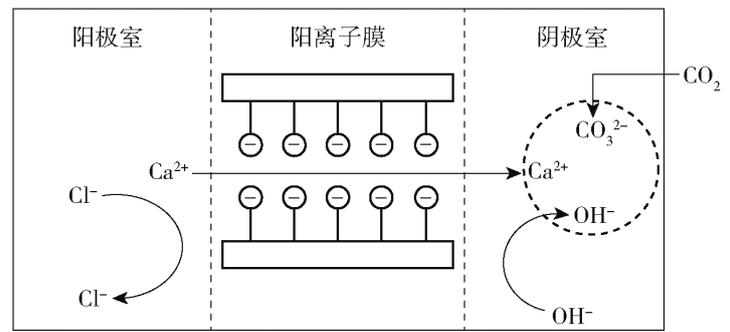


图2 反应机理图

Fig.2 Reaction mechanism diagram

映了电解槽装置的整体性能,是膜电解过程的经济性评价指标。电流效率计算公式见式(5)<sup>[11]</sup>。

$$\eta = \frac{D_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \times 10^3}{2.765It_n} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $\eta$ 为阴极电流效率,%; $D_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ 为Ca(OH)<sub>2</sub>产量,t; $I$ 为运行电流,kA; $t$ 为电解时间,h; $n$ 为电槽数量。

耗电量的计算公式见式(6)。

$$W = \frac{UIt}{1\,000} \quad (6)$$

式中: $W$ 为耗电量,kW·h; $U$ 为槽电压,V; $I$ 为运行电流,A; $t$ 为电解时间,h。

结晶度计算公式见式(7)。

$$\text{结晶度} = \frac{\text{产物晶体衍射峰强度}}{100\% \text{晶态标样的衍射峰强度}} \times 100\% \quad (7)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 热力学计算

由于电化学反应的平衡电极电位的数值反映了物质的氧化还原能力,因此,可以用其方便地判断反应进行的可能性<sup>[12]</sup>。用 $E$ -pH图可以直观阐述热力学方程,从图上可以明确了解到体系中物料的稳定情况。图3是利用HSC Chemistry和Origin软件绘制Ca-Cl-H<sub>2</sub>O体系的 $E$ -pH图,其中虚线(a)、(b)代表水分解成氢气和氧气的平衡关系曲线。由图可知,当pH > 11.5时,溶液中Ca<sup>2+</sup>转化为氢氧化钙沉淀并析出,证明阳离子交换膜电解试验是可行的。

### 2.2 电流密度对产物氢氧化钙的影响

阳极电解液为氯化钙溶液,浓度为0.6 mol·L<sup>-1</sup>;阴极电解液为氯化钠溶液,可以增强导电性,浓度为0.1 mol·L<sup>-1</sup>。在温度25℃、电解时间3 h、搅拌速率

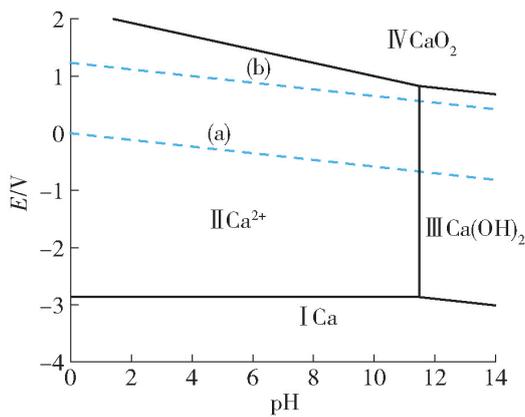


图3 Ca-Cl-H<sub>2</sub>O体系在离子浓度为10<sup>-3</sup> mol/L的E-pH图

Fig. 3 E-pH diagram of Ca-Cl-H<sub>2</sub>O system at ion concentration of 10<sup>-3</sup> mol/L

500 r·min<sup>-1</sup>的条件下,考察不同的电流密度对电流效率和耗电量的影响,结果如图4所示。

从图4可以发现,电流密度在20~30 mA·cm<sup>-2</sup>时,电流效率会增加;30 mA·cm<sup>-2</sup>之后,电流效率趋于平稳;耗电量一直呈上升趋势。这种变化归因于电极极化和跨膜电压的增加<sup>[13]</sup>,以及电压降和导体上电压损失的增加。增加电流密度可以加快电化学反应速度,使得电流效率呈上升的趋势。不过值得注意的是,在试验过程中,氢氧化钙会黏到阳离子膜上,使得电压升高,产量减少,过高的电流也会导致阳离子膜有轻微破损的现象,所以在实际生产中,要多方面考虑。

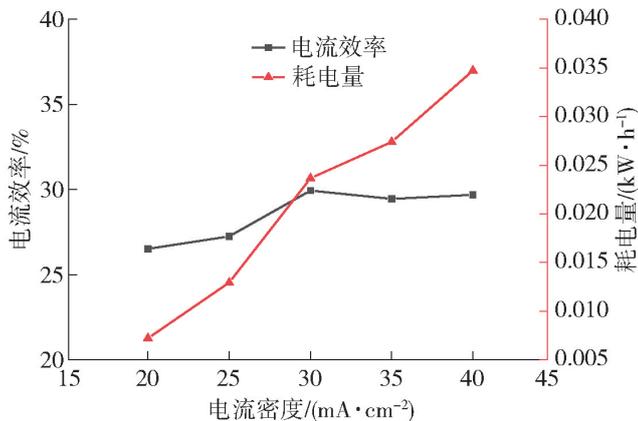


图4 电流密度对电流效率和耗电量的影响  
Fig. 4 The influence of current density on current efficiency and power consumption

电流密度对电解产物物相的影响如图5所示,样品的XRD图谱特征峰与氢氧化钙标准衍射峰(JCPDS No. 00-002-0968)一致,证明电解产物为

氢氧化钙。在2θ分别约为18.1°、28.7°、34.1°、47.1°、50.8°、54.4°处出现对应的(001)、(100)、(011)、(012)、(110)、(111)衍射峰。根据结晶度计算公式(7)可知,随电流密度增加,氢氧化钙特征峰逐渐增强,产物结晶度增大。

不同电流密度对产物粒径的影响如图6所示,电流密度对颗粒粒度有一定的控制作用,在电流密度较小时,由于电解反应速率慢,使得晶粒的形成和生长过程延长,粒度较小。

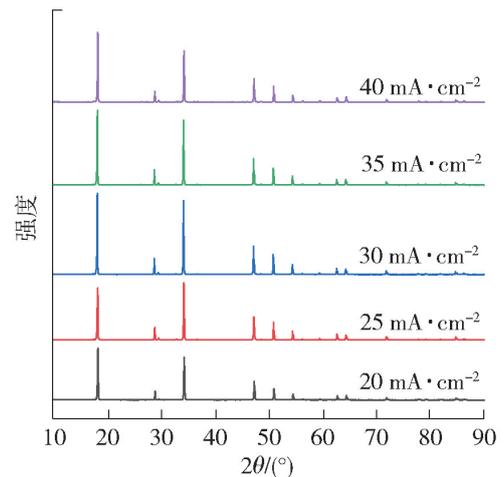


图5 不同电流密度下产物氢氧化钙XRD图谱  
Fig. 5 XRD patterns of calcium hydroxide products under different current density

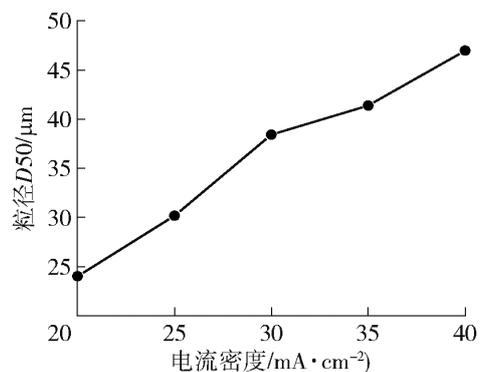


图6 不同电流密度时产物粒径的变化  
Fig. 6 Changes of the product's median particle size at different current density

### 2.3 温度对氢氧化钙产物的影响

在电化学试验中,增加温度会加快电极反应速度和离子迁移的速度,间接影响电流效率,因此电解温度是衡量电解槽工作指标的重要因素。根据记录的电压值和收集的产物质量计算不同浓度下的耗电量和电流效率,并对产物Ca(OH)<sub>2</sub>进行XRD表征。

阳极电解液为氯化钙溶液,浓度0.6 mol·L<sup>-1</sup>;

阴极电解液为氯化钠溶液, 浓度  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在电流密度  $35 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、电解时间  $3 \text{ h}$ 、搅拌速率  $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  条件下, 考察不同的电解温度对电流效率和耗电量的影响, 结果如图 7 所示。

随着温度的升高, 电流效率先上升后下降, 在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时电流效率达到最大值; 温度的升高促进离子的迁移, 从而增加了产量; 但是温度过高会对阳离子交换膜产生影响, 温度达到  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 试验结束后阳离子膜产生了鼓泡现象, 抑制离子的通过, 并且会造成膜的损失, 使成本升高。另一方面, 随温度升高耗电量逐渐降低, 在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 耗电量最低, 即平均槽电压最低。原因在于温度升高, 提高了离子膜的导电率和电解液的导电率, 使溶液电压降低<sup>[14]</sup>。从图中还可以发现, 温度过高时, 槽电压有微微上升的趋势, 可能是由于膜发生了鼓泡现象导致。根据离子膜的机械损伤对槽电压的影响, 在一定碱液浓度下温度过高或盐水浓度过低时, 可造成离子膜 2 层局部分离而出现“水泡”。在正常操作状态, 直径  $0.001 \sim 0.002 \text{ m}$  的水泡不会引起电压上升, 大的水泡可使电压升高  $0.05 \text{ V}$ <sup>[15]</sup>。因此温度在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时是最合适的。

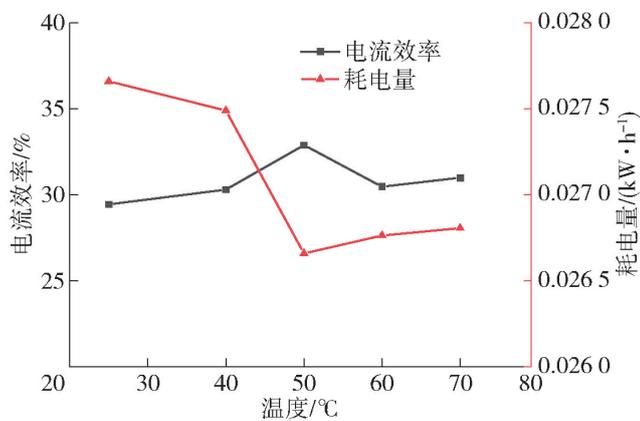


图 7 温度对电流效率和耗电量的影响

Fig. 7 The influence of temperature on current efficiency and power consumption

温度对电解产物物相的影响如图 8 所示, 物质的晶相组成简单, 样品的 XRD 图谱特征峰与氢氧化钙的标准衍射峰 (JCPDS No. 00-002-0968) 一致, 证明产物均为氢氧化钙且纯度较高。随着温度的升高, 特征峰逐渐增强。在温度达到  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  以后, 产物粒径明显增大, 表明温度升高有助于颗粒的形成和生长 (图 9)。

电解过程中电流效率有上升趋势, 但是计算值

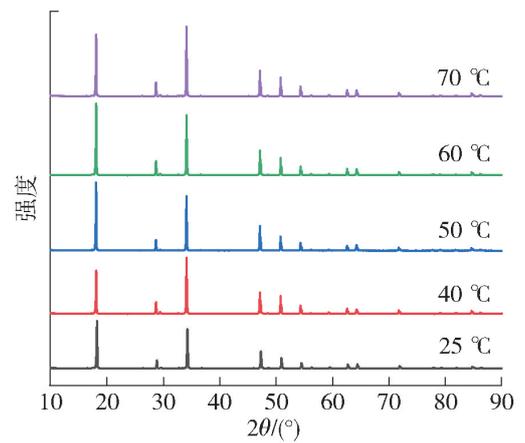


图 8 不同温度下产物氢氧化钙 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of calcium hydroxide products at different temperatures

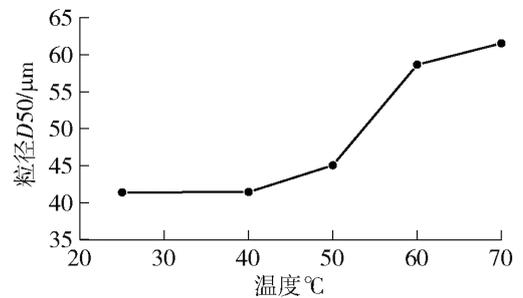


图 9 不同温度时产物中值粒径的变化

Fig. 9 Changes of the product's median particle size at different temperatures

较低, 这可能是由于氢氧化钙微溶, 导致进入阴极的钙离子没有全部沉淀, 溶液中的钙离子又返回到阳极, 当阴阳两极的钙离子浓度相同时, 就不会发生移动, 从而导致产量较低, 电压持续升高。为了改善这一情况, 后续试验通入  $\text{CO}_2$ , 使产物直接转化成难溶碳酸钙沉淀。

#### 2.4 电流密度对碳酸钙产物的影响

阳极电解液为氯化钙溶液, 浓度  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 阴极电解液为氯化钠溶液, 浓度  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 提前向阴极电解液中通入  $\text{CO}_2$  气体, 气体流量为  $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在电解时间  $2 \text{ h}$ 、电解温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 考察不同的电流密度对电流效率和耗电量的影响, 结果如图 10 所示。

根据图 10 可以看出, 随电流密度的增大, 电流效率变化不大, 但与不通二氧化碳相比, 氢氧化钙的电流效率大约增加了 20%, 效果更好。耗电量随电流密度的增大持续上升, 与不通入二氧化碳相比, 电压更稳定, 大约在  $2 \text{ V}$  之内浮动, 说明  $\text{Ca}^{2+}$  在电解过程中不断向阴极移动, 生成的氢氧化钙转化成碳酸钙沉

入电解槽底部。电流密度在  $40 \sim 80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的变化范围内,电流效率变化很小,使电解槽有很大的操作弹性<sup>[16]</sup>。

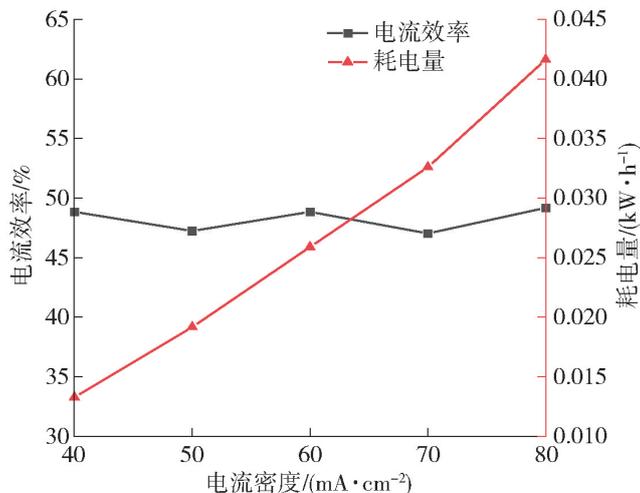


图 10 电流密度对电流效率和耗电量的影响

Fig. 10 The influence of current density on current efficiency and power consumption

电流密度对电解产物物相的影响如图 11 所示,物质的晶相组成简单,样品的 XRD 图谱特征峰与碳酸钙标准衍射峰(JCPDS No. 86-0174)一致,产物均为碳酸钙且纯度较高。随着电流密度的升高,特征峰逐渐增强,峰越来越尖锐,说明结晶度较好。由图 12 和表 1 可以看出,在不同电流密度下,产物碳酸钙的粒度均匀性较好,且在电流密度为  $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  时,碳酸钙的粒径最大,均匀性最好。

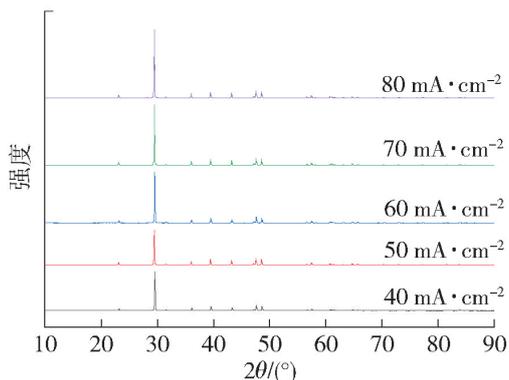


图 11 不同电流密度下产物碳酸钙 XRD 图谱

Fig. 11 XRD patterns of calcium carbonate products under different current density

### 2.5 电解时间对碳酸钙产物的影响

阳极电解液为氯化钙溶液,浓度  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 阴极电解液为氯化钠溶液,浓度  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 通入  $\text{CO}_2$  气体,流量  $250 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在电流密度  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、电解温度  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下,考察不同的电

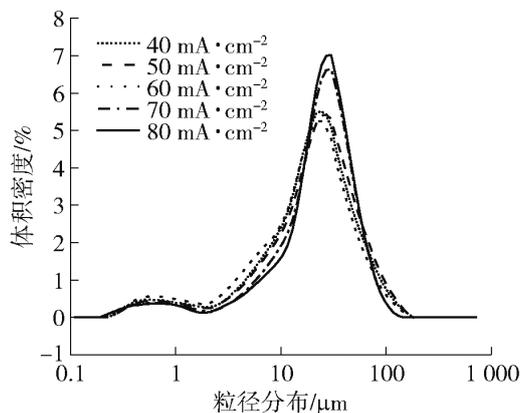


图 12 不同电流密度对碳酸钙产物粒度分布的影响

Fig. 12 The influence of different current density on particle size distribution of calcium carbonate products

表 1 不同电流密度对产物碳酸钙 D50 的影响

Table 1 The influence of different the current density on the D50 of the calcium carbonate products

电流密度/ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	40	50	60	70	80
中值粒径 D50/ $\mu\text{m}$	19.77	21.26	17.96	22.95	23.66

解时间对电流效率和耗电量的影响,结果如图 13 所示。

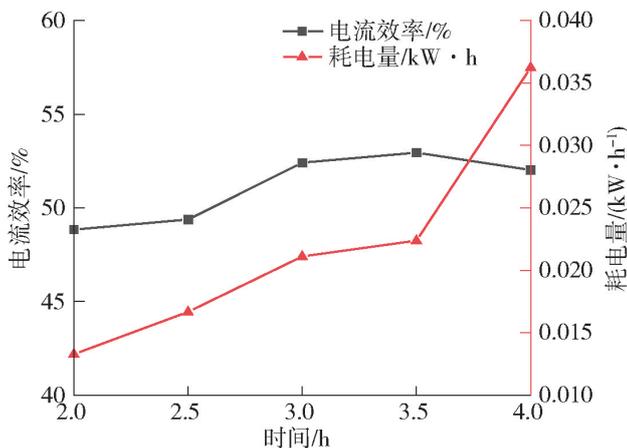


图 13 电解时间对电流效率和耗电量的影响

Fig. 13 The influence of electrolysis time on current efficiency and power consumption

随着时间的延长,电流效率呈上升的趋势,3 h 以后电流效率趋于平稳。原因在于时间延长使得产量增加,但是产量增加到一定程度时产物  $\text{CaCO}_3$  会附着在电极片以及阳离子膜上,该情况影响了传质过程,不利于电解反应的发生,同时会导致槽电压升高,因此耗电量随时间的延长一直在增加。为了达

到较好的经济效益,在电流效率趋于平稳的时候,选择耗电量较低的一组,即电解时间为 3 h。

时间对电解产物物相的影响如图 14 所示,物质的晶相组成简单,样品的 XRD 图谱特征峰与标准衍射峰一致,产物均为碳酸钙且纯度较高。随着时间延长,特征峰的高度有降低的趋势。在电解 2.5 h 时,特征峰的高度最高,证明此时结晶度较好。结合图 15 和表 2 可以看出,中值粒径在 16 ~ 23  $\mu\text{m}$  范围内,变化不大。不过随着时间的延长,在电解 3 h 以后,粒度均匀性更好。

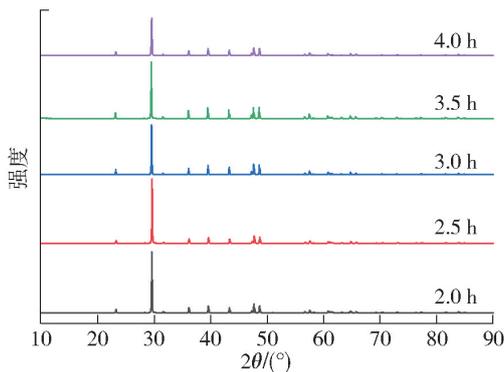


图 14 不同电解时间下产物碳酸钙 XRD 图谱

Fig. 14 XRD patterns of calcium carbonate products at different electrolytic times

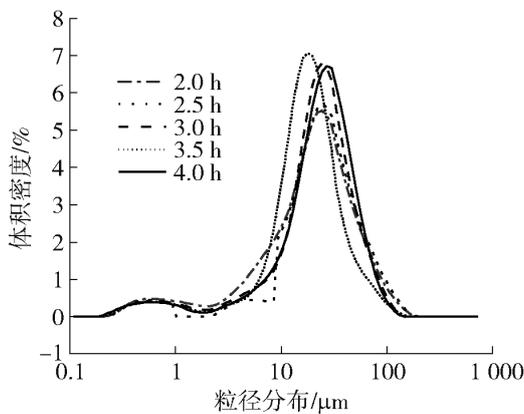


图 15 不同电解时间对碳酸钙产物粒度分布的影响

Fig. 15 The influence of different electrolytic time on the particle size distribution of calcium carbonate products

表 2 不同电解时间对产物碳酸钙  $D_{50}$  的影响

Table 2 The influence of different electrolytic time on the  $D_{50}$  of the calcium carbonate products

时间/h	2	2.5	3	3.5	4
中值粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$	19.77	21.07	21.81	16.83	23.18

### 3 结论

受氯碱工业的启发,本研究对钢铁酸洗废水中和产物氯化钙废水进行了电解试验,期望能够实现产物在工艺内的再循环利用,并降低处理成本。

1) 试验结果表明,氯化钙溶液通过阳离子膜电解-碳化制备碳酸钙的方案是可行的。通过 XRD 图谱可知,电解产物仅为氢氧化钙,碳化后转变为碳酸钙。碳化后,碳酸钙的中值粒径  $D_{50}$  分布在 16 ~ 23  $\mu\text{m}$ ,且增加电流密度、延长电解时间,可以使粒度分布更均匀。

2) 电流密度、温度、电解时间对电流效率和耗电量均会产生一定的影响。加入碳化步骤后,对电流效率的影响最为显著,可以提高约 20%。目前在电解-碳化试验中,在阳极初始液浓度为  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、电流密度为  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、电解时间为 3 h 条件下,电流效率达到最高。

3) 本研究以氯化钙和微量氯化钠为原料,运用隔膜电解的方法,实现了碳酸钙的制备。电流效率、产品纯度较高,为中和法处理钢铁酸洗废液所产生的后续问题提供了一种新思路。

#### [参考文献]

- [1] 吴厚贵. 钢铁常温低浓度盐酸酸洗新工艺[J]. 电镀与涂饰, 1997(2): 13-16.  
WU Hougui. New process for pickling steel with low concentration of hydrochloric acid at ambient temperature[J]. Electroplating & Finishing, 1997(2): 13-16.
- [2] 李秋菊, 孙映, 张景, 等. 不锈钢酸洗废液循环利用试验[J]. 中国冶金, 2015, 25(9): 52-55.  
LI Qiuju, SUN Ying, ZHANG Jing, et al. Stainless steel pickling waste liquor recycling test[J]. China Metallurgy, 2015, 25(9): 52-55.
- [3] 李斌. 钢铁酸洗废液资源化技术研究进展[J]. 化学工程师, 2019, 33(9): 62-64.  
LI Bin. Advances in steel pickling waste liquor resourcing technology[J]. Chemical Engineer, 2019, 33(9): 62-64.
- [4] Yunqiang Yi, Guoquan Tu, Dongye Zhao, et al. Biomass waste components significantly influence the removal of Cr(VI) using magnetic biochar derived from four types of feedstocks and steel pickling waste liquor[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360.
- [5] 龚佑平. 不锈钢衬里技术探讨与应用[J]. 中国井矿盐, 2000(4): 9-12.  
GONG Youping. Stainless steel lining technology discussion and application[J]. China Well and Rock Salt, 2000(4): 9-12.
- [6] 鲁慧洁, 梁慧婷, 张恭孝, 等. 钢材盐酸酸洗废液的回收与利用研究进展[J]. 山东化工, 2014, 43(8): 46-50.  
LU Huijie, LIANG Huiting, ZHANG Gongxiao, et al. Research

- progress on the recycling and utilization of steel hydrochloric acid pickling waste liquid [J]. Shandong Chemical Industry, 2014, 43 (8): 46 - 50.
- [7] 孙安妮, 孙根行. 废盐酸再生利用研究进展 [J]. 当代化工, 2011, 40(11): 1178 - 1181.  
SUN Anni, SUN Genxing. Research progress on regeneration of waste hydrochloric acid [J]. Contemporary Chemical Industry, 2011, 40(11): 1178 - 1181.
- [8] 万金保, 陶琨, 王嵘. 钢铁厂盐(硫)酸洗废液综合治理研究 [J]. 水资源保护, 2006(2): 62 - 64.  
WAN Jinbao, TAO Kun, WANG Rong. Study on the integrated treatment of hydrochloric acid or sulphuric acid pickling waste streams in steel plants [J]. Water Resources Protection, 2006(2): 62 - 64.
- [9] 庄斌, 徐超, 张兴法. 由氯化钙制备纳米碳酸钙研究 [J]. 化工矿物与加工, 2007(2): 26 - 28.  
ZHUANG Bin, XU Chao, ZHANG Xingfa. Preparation of nano calcium carbonate from calcium chloride [J]. Industrial Minerals & Processing, 2007(2): 26 - 28.
- [10] 杨永和, 方桂璧, 汪中进, 等. 氯化钙溶液制备沉淀碳酸钙的工艺研究 [J]. 当代化工研究, 2022, 121(20): 132 - 134.  
YANG Yonghe, FANG Guibi, WANG Zhongjin, et al. Process study on the preparation of precipitated calcium carbonate from calcium chloride solution [J]. Modern Chemical Research, 2022, 121(20): 132 - 134.
- [11] 阿松林. 离子膜电解槽电流效率的计算 [J]. 氯碱工业, 1995 (7): 8 - 9.  
A Songlin. Calculation of the current efficiency of an ionic membrane electrolyzer [J]. Chlor-Alkali Industry, 1995 (7): 8 - 9.
- [12] 蒋汉瀛. 冶金电化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.  
JIANG Hanying. Metallurgical electrochemistry [M]. Metallurgical Industries Press, 1983.
- [13] REN Xiulian, WEI Qinfeng, LIU Zhe, et al. Electrodeposition conditions of metallic nickel in electrolytic membrane reactor [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22 (2): 467 - 475.
- [14] 王德江. 离子膜电解中槽电压的影响因素 [J]. 氯碱工业, 2005(3): 15 - 17.  
WANG Dejiang. Factors influencing tank voltage in ion membrane electrolysis [J]. Chlor - Alkali Industry, 2005(3): 15 - 17.
- [15] 刘存玉. 不同因素对离子膜电解槽电压的影响 [J]. 中国氯碱, 2015(6): 14 - 16.  
LIU Cunyu. Influence of different factors on ion membrane electrolyzer voltage [J]. China Chlor - Alkali, 2015(6): 14 - 16.
- [16] 王德山, 荆天辅. 离子膜电解槽电流效率的影响因素 [J]. 氯碱工业, 2004(9): 11 - 14.  
WANG Deshan, JING Tianfu. Factors influencing the current efficiency of ionic membrane electrolyzers [J]. Chlor-Alkali Industry, 2004(9): 11 - 14.

## Preparation of $\text{CaCO}_3$ from $\text{CaCl}_2$ solution in steel pickling wastewater by cationic membrane electrolysis-carbonization method

HUANG Jiacheng<sup>1,2</sup>, ZHANG Ting'an<sup>1,2</sup>, LIN Shengnan<sup>1,2</sup>

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy for Polymetallic Symbiosis, Ministry of Education, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** The acidpickling liquid produced by the smelter is mostly treated by lime neutralization method, resulting in a large amount of calcium chloride waste liquid. At present, the treatment process is complex, the cost is high, and the economy of calcium chloride recovery is not high. In this paper, the method of direct electrolysis of calcium chloride wastewater was proposed by referring to the treatment method of chlor-alkali industry, and the diaphragm electrolysis test was carried out with calcium chloride as raw material. The effects of current density, temperature and time on current efficiency and power consumption were investigated, and the current efficiency was compared between with and without carbon dioxide in the electrolytic cell. The experimental results show that after the cathode is introduced with carbon dioxide, slightly soluble  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  can be carbonized into insoluble  $\text{CaCO}_3$ , higher current efficiency was obtained compared to direct preparation of calcium hydroxide by cationic membrane electrolysis. At a current density of  $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , a temperature of  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  and an electrolysis time of 3 h, the power consumption is lower, the current efficiency is higher and the economic efficiency is best. The median particle size of  $\text{CaCO}_3$  produced by carbonization of calcium hydroxide is in the range of  $16 \sim 23 \mu\text{m}$ , and the particle size is more uniform. The method of cation membrane electrolysis-carbonization to prepare  $\text{CaCO}_3$  has high current efficiency and high product purity, which provides a new idea for the treatment of calcium chloride waste liquid produced by steel acidpickling waste liquid by neutralization method.

**Key words:** acid pickling liquid; lime neutralization process; calcium chloride waste liquid; membrane electrolysis; calcium hydroxide carbonization