

高钙粉煤灰基纳米碳酸钙的制备及其应用性能

李梦茹, 白守礼, 李殿卿, 冯拥军*, 唐平贵*

(化工资源有效利用全国重点实验室 北京化工大学, 北京 100029)

摘要: 以高钙粉煤灰为原料、 NH_4Cl 为提取剂, 获得了高钙提取液, 对其进行钙氨分离, 得到的 NH_4HCO_3 溶液和分离氨后的钙氨溶液经微通道反应器和成核/晶化隔离技术制备了纳米 CaCO_3 , 其经硬脂酸钠改性后与聚丙烯 (PP) 复合制备了改性纳米 CaCO_3/PP 复合材料 [$x \text{CaCO}_3/\text{PP}$, 其中, x 为改性纳米 CaCO_3 添加量 (以 PP 的质量计, 下同)]。采用 FTIR、XRD 和 SEM 对样品进行了表征。考察了 Ca^{2+} 浓度、柠檬酸铵用量 (以 CaCl_2 与 NH_4HCO_3 总质量计, 下同)、成核温度和晶化时间对 CaCO_3 晶型、颗粒尺寸和分散性的影响, 探究了改性纳米 CaCO_3 添加量对复合材料的拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率的影响。结果表明, 在 Ca^{2+} 浓度 0.5 mol/L、柠檬酸铵用量 15%、成核温度 30 °C 和晶化时间 5 min 的条件下, 制备的 CaCO_3 分散性好、粒径较均一, 平均粒径为 45.0 nm。改性纳米 CaCO_3 在复合材料中均匀分散, 提升了复合材料的力学性能。6% CaCO_3/PP 的拉伸强度 (35.6 MPa)、弹性模量 (999.8 MPa) 和断裂伸长率 (10.26%) 分别比 PP (31.1 MPa、968.7 MPa 和 8.48%) 提高了 14.5%、3.2% 和 21.0%。改性纳米 CaCO_3 颗粒与 PP 具有较强的相互作用, 拉伸时改性纳米 CaCO_3 颗粒容易在 PP 分子链上滑动, 吸收断裂能, 从而提高了复合材料的韧性。

关键词: 高钙粉煤灰; 纳米碳酸钙; 成核/晶化隔离法; 聚丙烯; 功能材料

中图分类号: TQ132.32; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 07-1543-10

Preparation and application performance of high-calcium fly ash-based nano CaCO_3

LI Mengru, BAI Shouli, LI Dianqing, FENG Yongjun*, TANG Pinggui*

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: High-calcium extract was prepared using high-calcium fly ash as raw material and NH_4Cl as extraction agent, and separated to obtain NH_4HCO_3 solution and calcium extract with residual ammonia, which reacted with each other in microchannel reactor and then to obtain nano CaCO_3 via nucleation/crystallization isolation technology. The obtained nano CaCO_3 was further modified by sodium stearate and subsequently mixed with polypropylene (PP) to synthesize CaCO_3/PP composites [$x \text{CaCO}_3/\text{PP}$, where x is the addition amount of modified nano CaCO_3 (based on the mass of PP, the same below)]. The samples were characterized by FTIR, XRD and SEM. The influence of Ca^{2+} concentration, amount of ammonium citrate (based on the total mass of CaCl_2 and NH_4HCO_3 , the same below), nucleation temperature and crystallization time on the crystal form, particle size and dispersion of CaCO_3 were analyzed, while the effects of modified nano CaCO_3 addition amount on the tensile strength, elastic modulus and elongation at break of the composite were evaluated. The results showed that CaCO_3 with high dispersion, uniform size and an average particle size of 45.0 nm was obtained under the conditions of 0.5 mol/L Ca^{2+} concentration, and 15% ammonium citrate, nucleating at 30 °C and crystallizing for 5 min. The modified CaCO_3 nanoparticles were uniformly dispersed in the CaCO_3/PP composites, which improved the mechanical properties of the composites. The tensile strength, elastic modulus and breaking elongation of

收稿日期: 2024-06-01; 定用日期: 2024-07-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240444

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21627813); 国家重点研发计划项目 (2022YFA1503400、2023YFC3903700)

作者简介: 李梦茹 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: limengru0226@163.com。联系人: 冯拥军 (1976—), 教授, E-mail: yjfeng@mail.buct.edu.cn; 唐平贵 (1981—), 男, 副教授, E-mail: tangpg@mail.buct.edu.cn。

6% CaCO₃/PP composites were 35.6 MPa, 999.8 MPa and 10.26%, 14.5%, 3.2% and 21.0% higher than those of PP (31.1 MPa, 968.7 MPa and 8.48%), respectively. The modified nano CaCO₃ particles exhibited strong interactions with PP, were easy to slide on the molecular chain of PP and could absorb the fracture energy during stretching, resulting in improved toughness of the composites.

Key words: high-calcium fly ash; nano CaCO₃; separated nucleation and crystallization method; polypropylene; functional materials

高钙粉煤灰是一类活性 CaO 质量分数>10%的粉煤灰,一般为次烟煤和褐煤的燃烧产物。中国高钙粉煤灰每年的排放量按次烟煤和褐煤占比估算达 4 亿 t^[1]。随着电力行业的快速发展,更多的次烟煤和褐煤被用于火力发电,高钙粉煤灰的排放量将继续升高,其堆存和排放造成了严重的土地、水和空气污染,严重威胁着人类健康和生态环境的可持续发展。目前,高钙粉煤灰主要用于水泥、地质聚合物、陶粒等的制备,产品的附加值较低^[2-7]。因此,开展高钙粉煤灰高值化利用研究,对促进高钙粉煤灰的利用、提升其利用价值具有十分重要的意义。

纳米 CaCO₃ 具有大的比表面积、高的反应活性和优异的分散性,其透明性和生物相容性较好,作为填料广泛应用于塑料、油墨、造纸等领域,其需求量逐年增长^[8-9]。以高钙粉煤灰为原料制备纳米 CaCO₃ 有望实现其中钙资源的高值化利用,并增强粉煤灰的安定性,有利于促进高钙粉煤灰在水泥、混凝土中的应用。近年来,高钙粉煤灰基 CaCO₃ 的研究受到了广泛关注^[10]。YIN 等^[11]采用甘氨酸钠、WANG 等^[12]采用醋酸铵、ZHENG 等^[13]采用氨基酸提取煤灰中的钙,然后对富钙滤液进行碳酸化处理,分别制备了平均颗粒尺寸 400、423.2 和 2000 nm 的高纯度 CaCO₃。但制备的 CaCO₃ 颗粒尺寸较大且粒径分布不均,难以作为高附加值的纳米 CaCO₃ 使用。

本文首先以 NH₄Cl 为提取剂,提取高钙粉煤灰中的 CaO 制取高钙提取液;然后,对高钙提取液进行部分钙氨分离,并利用分离的氨制备 NH₄HCO₃ 溶液;接着,利用成核/晶化隔离技术来制备纳米 CaCO₃,考察 Ca²⁺浓度、形貌控制剂(柠檬酸铵)用量、成核温度和晶化条件对 CaCO₃ 晶型、颗粒尺寸和分散性的影响规律;最后,采用硬脂酸钠对最佳条件下制备的纳米 CaCO₃ 进行表面改性,采用溶液熔融法将改性纳米 CaCO₃ 与聚丙烯(PP)进行复合,制备改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料,初步考察纳米 CaCO₃/PP 复合材料的性能。以期高钙粉煤灰钙资源的高值化利用提供方法和思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

高钙粉煤灰(CaO 质量分数 46.8%、Al₂O₃ 质量

分数 14.2%、SiO₂ 质量分数 22.7%、其他成分质量分数 16.3%),工业级,恒源新材料公司;NH₄Cl、二甲苯、柠檬酸铵(C₆H₇N₃O₇),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;PP(重均相对分子质量 7×10⁴~9×10⁴),中国石化北京化工研究院。

JMS-50 型旋转液膜微通道反应器,温州佐佳机械科技有限公司;XRD-6000 型 X 射线衍射仪、XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪、ICPS-7500 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP),日本 Shimadzu 公司;SUPRA 55 型场发射扫描电子显微镜(SEM),德国 Carl Zeiss 公司;Vector 22 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国 Bruker 公司;BP-8170 型平板硫化机,东莞宝品精密仪器有限公司;UTM 5105 型电子万能试验机,深圳三思纵横科技股份有限公司。

1.2 方法

1.2.1 高钙粉煤灰提钙

将 3.80、5.70 和 7.60 g NH₄Cl 分别溶于 30.0 mL 去离子水中,配制 3 种不同质量浓度的 NH₄Cl 溶液。然后,将 3 种 NH₄Cl 溶液分别与 10.00 g 高钙粉煤灰混合,并在 25 °C 下搅拌 2 h;在 NH₄Cl 用量为 5.70 g 条件下考察反应时间(1、2、3 h)对失重率的影响;结束后进行过滤分离,滤液作为提钙液保存备用,滤渣经去离子水洗涤、干燥后得到提钙渣,称重,计算粉煤灰失重率(%).失重率计算公式如下:

$$\text{失重率}/\% = \frac{10.00 - m_1}{10.00} \times 100$$

式中: m_1 为提钙渣质量, g。

经 ICP 检测和酸碱滴定,在 5.70 g NH₄Cl、搅拌 2 h 条件下所得提钙液中的 Ca²⁺浓度为 1.347 mol/L,氨水浓度为 2.615 mol/L。

1.2.2 纳米 CaCO₃ 的制备

向 5.70 g NH₄Cl、搅拌 2 h 条件下所得提钙液中放入气盘进行钙氨分离,分离的氨气与 CO₂ 气体同时通入吸氨柱中反应生成 NH₄HCO₃ 溶液,待氨水脱出一半后停止鼓泡,得到的 NH₄HCO₃ 溶液保存备用(经酸碱滴定得 NH₄HCO₃ 浓度为 0.8235 mol/L)。

将脱氨后的溶液配制成为 Ca²⁺浓度为 0.50 mol/L 的 CaCl₂ 溶液,并配制相同浓度的 NH₄HCO₃ 溶液。向 NH₄HCO₃ 溶液中加入占 CaCl₂ 与 NH₄HCO₃ 总质

量 15% 的柠檬酸铵, 得到 NH_4HCO_3 -柠檬酸铵溶液。将等体积的 CaCl_2 溶液和 NH_4HCO_3 -柠檬酸铵溶液并流加入微通道反应器中成核, 然后在成核温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置晶化 5 min, 离心干燥后即得到纳米 CaCO_3 。

按照相同的步骤, 按序考察 Ca^{2+} 浓度 (1.0、2.0 mol/L)、柠檬酸铵用量 (0、5%、10%)、成核温度 (50 、 $70\text{ }^\circ\text{C}$) 和晶化时间 (10、30 min) 制备条件对 CaCO_3 颗粒尺寸、晶型等的影响。

1.2.3 纳米改性 CaCO_3/PP 复合材料制备

将 2.00 g 纳米 CaCO_3 分散至 20.00 mL 去离子水中, 得到纳米 CaCO_3 分散液。称取 0.1000 g 硬脂酸钠溶于 2.00 mL 无水乙醇后加入到纳米 CaCO_3 分散液中, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌 3 h, 然后进行离心、洗涤和干燥, 得到改性纳米 CaCO_3 。

将 10.00 g PP 粉末加入到 50.00 mL 二甲苯中, 然后加入 0.20 g 改性纳米 CaCO_3 , 在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热搅拌 3 h 后, 趁热将溶液倒入 200.00 mL 无水甲醇中使 PP 析出, 经抽滤、洗涤、干燥后获得 CaCO_3 添加量 (以 PP 的质量计, 下同) 为 2% 的改性纳米 CaCO_3/PP 复合材料, 记为 2% CaCO_3/PP 。

采用同样的方法将制备 CaCO_3 添加量为 4%、6% 和 8% 的纳米 CaCO_3/PP 复合材料分别记为 4% CaCO_3/PP 、6% CaCO_3/PP 和 8% CaCO_3/PP 。

1.3 表征方法与性能测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 V, 管电流 40 mA, 扫描速率 $5\text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 70^\circ$ 。**FTIR 测试:** 溴化钾压片法, 波数范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描次数 40 次。

拉伸性能测试: 改性纳米 CaCO_3/PP 复合材料在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 下用平板硫化机压膜并剪裁成 $25\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 0.25\text{ mm}$ 尺寸的样条, 在电子万能试验机上, 按照 GB/T 1040.3—2006 对改性纳米 CaCO_3/PP 复合材料样条的机械性能进行测试, 夹持距离 25 mm, 拉伸速率 5 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 高钙粉煤灰提钙条件优化

图 1a 为搅拌时间 2 h 的条件下, NH_4Cl 用量对粉煤灰失重率的影响。

从图 1a 可以看出, 在搅拌时间 2 h 的条件下, 随着 NH_4Cl 用量的增加, 粉煤灰的失重率由 22.31% 提高至 23.91%, 增加幅度逐渐减小, 说明 NH_4Cl 用量 5.70 g 时即可将大部分活性 CaO 提取出来。因此, 后续 NH_4Cl 用量定为 5.70 g。

图 1b 为 NH_4Cl 用量 5.70 g 的条件下, 搅拌时间对粉煤灰失重率的影响。

从图 1b 可以看出, 随着搅拌时间由 1 h 增至 2 h, 粉煤灰的失重率由 21.30% 提高至 23.41%, 而反应时间进一步增至 3 h 时, 粉煤灰失重率仅提高 0.29%, 说明反应 2 h 即可实现活性 CaO 的提取。因此, 搅拌时间定为 2 h。

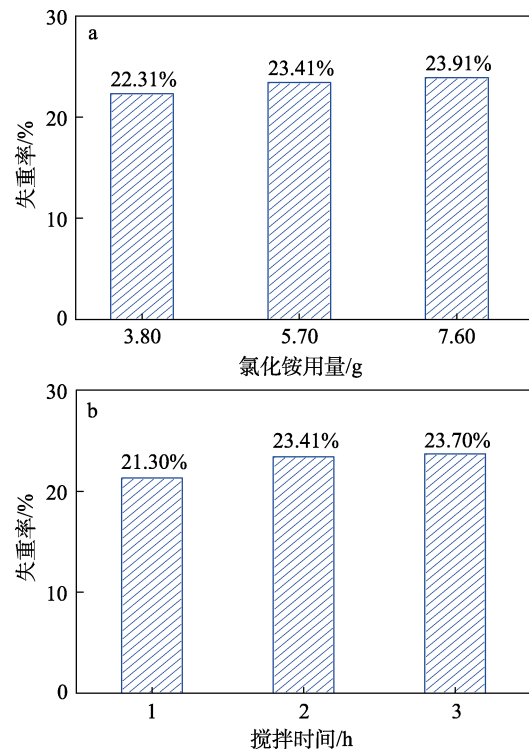


图 1 NH_4Cl 用量 (a) 和搅拌时间 (b) 对粉煤灰失重率的影响

Fig. 1 Influences of NH_4Cl dosage (a) and stirring time (b) on weight loss ratio of fly ash

图 2a、b 为高钙粉煤灰和提钙渣的 XRD 谱图和 XRF 结果。

从图 2a 可以看出, 高钙粉煤灰在 $2\theta=18.0^\circ$ 、 28.5° 、 34.1° 、 46.9° 、 50.6° 和 54.1° 处有明显的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 特征衍射峰 (JCPDF No. 84-1264); 提钙渣中未观察到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰, 只观察到 CaSiO_3 、 SiO_2 等难溶物质的特征衍射峰, 说明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已经被提取出来。

从图 2b 可以看出, 高钙粉煤灰中的 CaO 质量分数为 46.76%, 提钙渣中 CaO 质量分数为 14.92% (主要以 CaSiO_3 形式存在)。这进一步说明, NH_4Cl 能有效提取粉煤灰中的活性 CaO, 大幅减小了提钙渣中的 Ca 含量。

图 2c~f 为高钙粉煤灰和提钙渣在不同放大倍数下的 SEM 图。

从图 2c、d 可以看出, 高钙粉煤灰的形貌并不规则, 其中, 球形颗粒与不规则碎片相互镶嵌, 粒径分布在几微米至十几微米, 这可能是由于高温燃

烧 (>1400 °C) 熔化的液相部分冷却时形成球形颗粒, 未熔化的部分则呈现出不规则的形状^[14-15]。从图 2e、f 可以看出, 提钙渣中仍存在球形和形状不规则的颗粒, 粒径分布不均匀, 分布较宽。

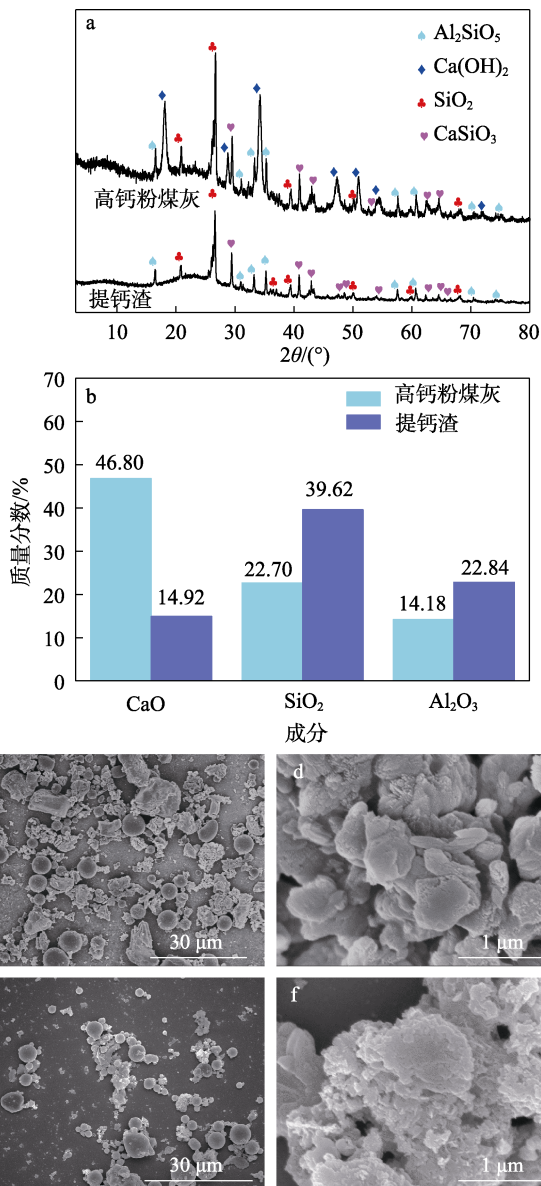


图 2 高钙粉煤灰和提钙渣的 XRD 谱图 (a) 及 XRF 测试结果 (b); 高钙粉煤灰 (c、d) 和提钙渣 (e、f) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 2 XRD patterns (a) and XRF results (b) of high-calcium fly ash and residue after calcium extraction; SEM images of high-calcium fly ash (c, d) and residue after calcium extraction (e, f) at different magnifications

2.2 纳米碳酸钙制备条件的优化

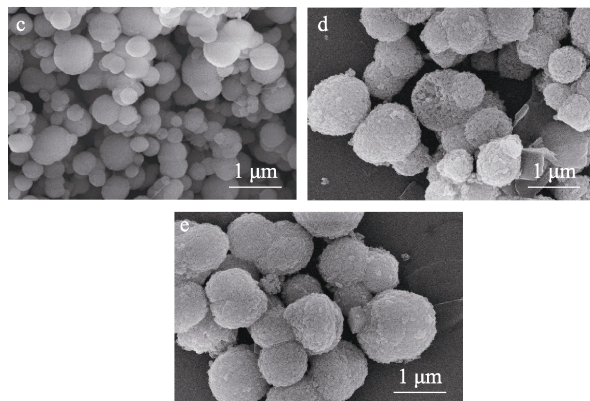
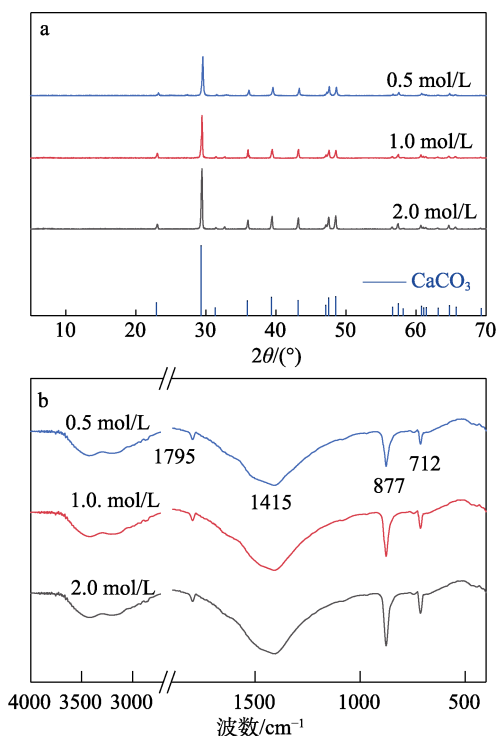
2.2.1 Ca²⁺浓度的影响

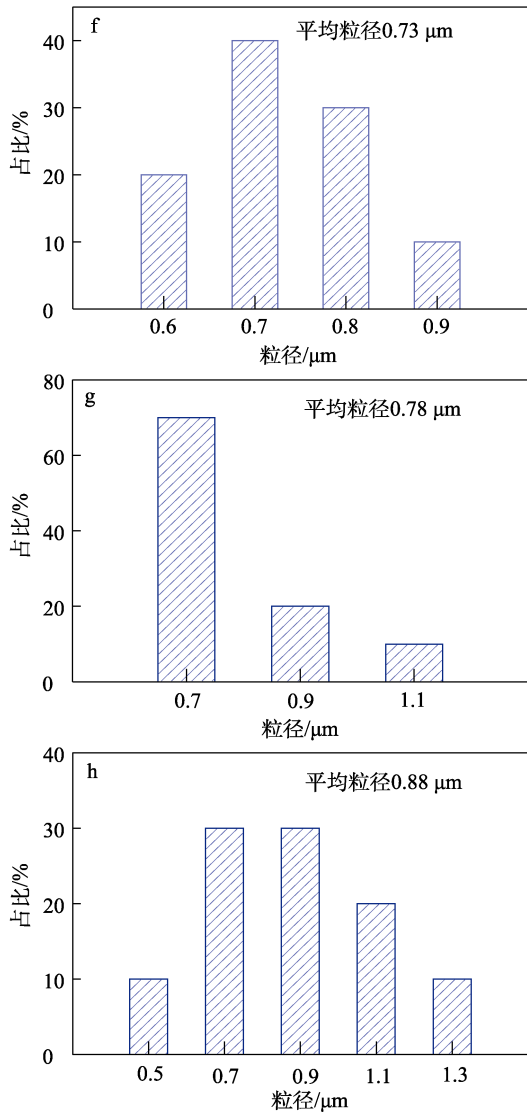
图 3a 为柠檬酸铵用量 15%、成核温度 30 °C 和晶化时间 5 min 的条件下, 不同 Ca²⁺浓度制备的纳米 CaCO₃ 的 XRD 谱图。

从图 3a 可以看出, 所有样品在 2θ=23.0°、29.4°、35.9°、39.4°、43.1°、47.5°和 48.5°处均出现了分别归属于方解石型 CaCO₃ 的(012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(018)和(116)晶面特征衍射峰 (JCPDF No. 72-1214)^[16], 未观察到球霏石型 CaCO₃ 的衍射峰, 说明产物为纯方解石型 CaCO₃。所有样品的衍射峰峰形尖锐, 表明制备的 CaCO₃ 均具有高的结晶度。随着 Ca²⁺浓度由 0.5 mol/L 增至 2.0 mol/L, CaCO₃ 衍射峰强度逐渐增加, 说明高浓度的 Ca²⁺更有利于方解石型 CaCO₃ 的成核和生长^[17]。

图 3b 为不同 Ca²⁺浓度制备的纳米 CaCO₃ 的 FTIR 谱图。

从图 3b 可以看出, 所有 CaCO₃ 样品在 1795、1415、877 和 712 cm⁻¹ 处均出现了特征吸收峰。其中, 1415 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 CO₃²⁻ 的不对称伸缩振动^[18]; 1795 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C=O 键的伸缩振动; 877 和 712 cm⁻¹ 处的吸收峰则分别对应 CO₃²⁻ 的面外弯曲和面内弯曲振动^[19-20]。





c、f—Ca²⁺浓度为 0.5 mol/L; d、g—Ca²⁺浓度为 1.0 mol/L; e、h—Ca²⁺浓度为 2.0 mol/L

图 3 不同 Ca²⁺浓度制备 CaCO₃ 的 XRD 谱图 (a)、FTIR 谱图 (b)、SEM 图 (c~e) 和粒径分布图 (f~h)

Fig. 3 XRD patterns (a), FTIR spectra (b), SEM images (c~e) and particle size distribution (f~h) of CaCO₃ prepared with different Ca²⁺ concentrations

图 3c~e 为不同 Ca²⁺浓度制备的 CaCO₃ 的 SEM 图。图 3f~h 为其粒径分布图。

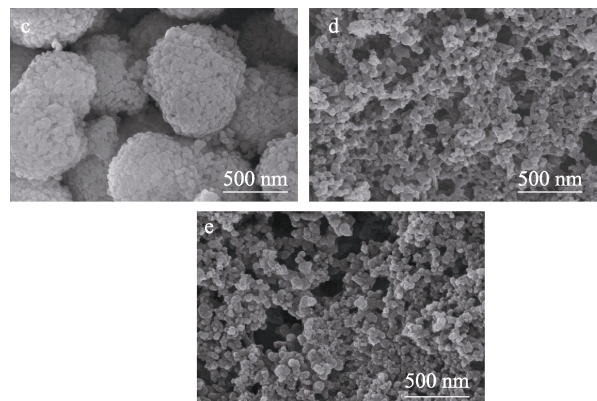
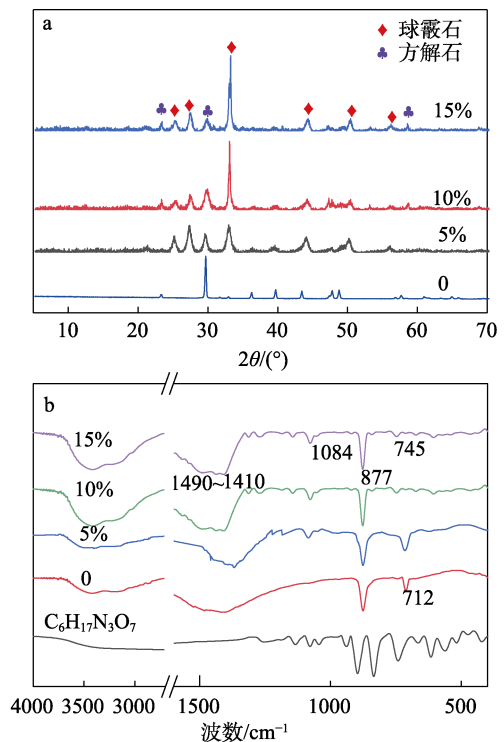
从图 3c~e 可以看出, 不同 Ca²⁺浓度制备的 CaCO₃ 均呈微球形貌, 且存在团聚现象。从图 3f~h 可以看出, 随着 Ca²⁺浓度的增加, 制备的 CaCO₃ 微球的平均粒径由 0.73 μm 增至 0.88 μm, 且表面从光滑变得粗糙, 表明较低浓度的 Ca²⁺可抑制 CaCO₃ 的过度生长, 更有利于形成较小颗粒尺寸的 CaCO₃。因此, 选择 Ca²⁺浓度 0.5 mol/L 制备纳米 CaCO₃。

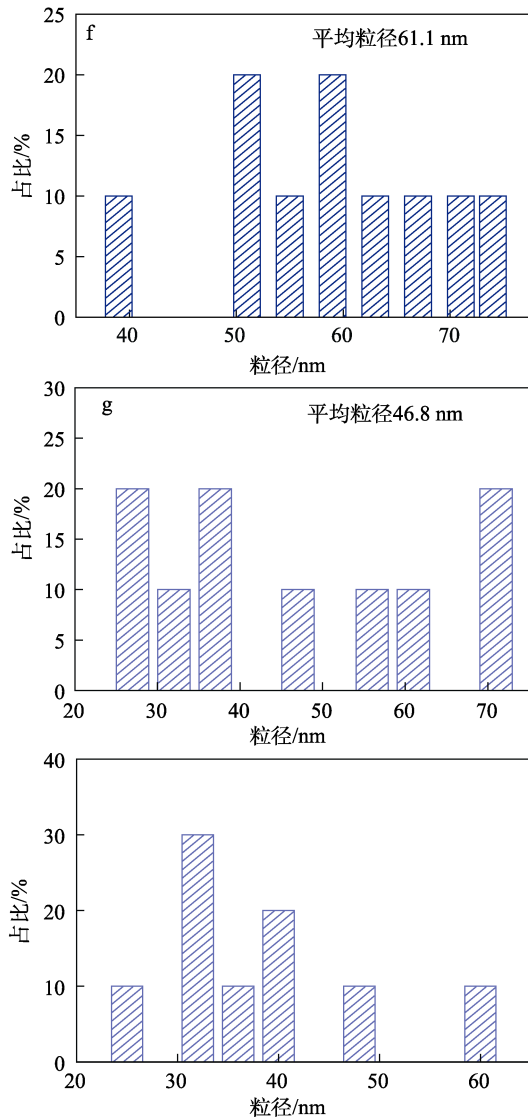
2.2.2 柠檬酸铵用量的影响

图 4a 为 Ca²⁺浓度 0.5 mol/L、成核温度 30 °C 和晶化时间 5 min 的条件下, 不同柠檬酸铵用量制备

的 CaCO₃ 的 XRD 谱图。

从图 4a 可以看出, 未添加柠檬酸铵制备的 CaCO₃ 仅为方解石晶型, 而添加柠檬酸铵制备的 CaCO₃ 不仅出现了方解石的特征衍射峰, 而且在 2θ=20.9、24.9、27.1、32.8、43.9、50.0°、55.8°处出现了对应于球霏石(110)、(112)、(114)、(300)、(118)、(224)晶面的特征衍射峰^[21-22], 表明柠檬酸铵的加入改变了 CaCO₃ 成核和生长过程中 Ca²⁺和 CO₃²⁻的排布方式, 形成了方解石和球霏石复合晶相结构。此外, 随着柠檬酸铵用量由 5%增加至 15%, 方解石型 CaCO₃ 的衍射峰强度减小, 球霏石型 CaCO₃ 的衍射峰强度增大, 表明柠檬酸铵的加入有利于抑制最稳定的方解石相 CaCO₃ 的形成, 促进了球霏石晶相 CaCO₃ 的形成。这是因为, 柠檬酸铵的 C₅H₇O₅COO⁻ 结构中包含被认为是成核位点的一OH 和—COO⁻基团, 可吸附在 CaCO₃ 晶核表面, 影响方解石晶核的生长, 并导致球霏石的快速生长, 保护了球霏石的晶体表面, 从而延长了球霏石的存在时间^[23]。





c、f—柠檬酸铵用量 5%；d、g—柠檬酸铵用量 10%；e、h—柠檬酸铵用量 15%

图 4 不同柠檬酸铵用量制备 CaCO₃ 的 XRD 谱图 (a)、FTIR 谱图 (b)、SEM 图 (c~e) 和粒径分布图 (f~h)
Fig. 4 XRD patterns (a), FTIR spectra (b), SEM images (c~e) and particle size distribution (f~h) of CaCO₃ prepared with different amounts of ammonium citrate

图 4b 为不同柠檬酸铵用量制备的 CaCO₃ 的 FTIR 谱图。

从图 4b 可以看出，所有 CaCO₃ 样品在 1410~1490 和 877 cm⁻¹ 处均出现了分别对应于 CO₃²⁻ 的不对称伸缩振动和面外弯曲振动特征吸收峰^[24]，且随柠檬酸铵用量增加，在 1084 和 745 cm⁻¹ 处均出现了分别对应于 CO₃²⁻ 的对称伸缩振动和面内弯曲振动特征吸收峰^[19]。

图 4c~e 为不同柠檬酸铵用量制备的 CaCO₃ 的 SEM 图。

从图 4c~e 可以看出，随着柠檬酸铵用量的增加，CaCO₃ 颗粒尺寸明显减小，且尺寸更加均匀。当柠檬酸铵用量为 5% 时，CaCO₃ 为纳米颗粒组装的

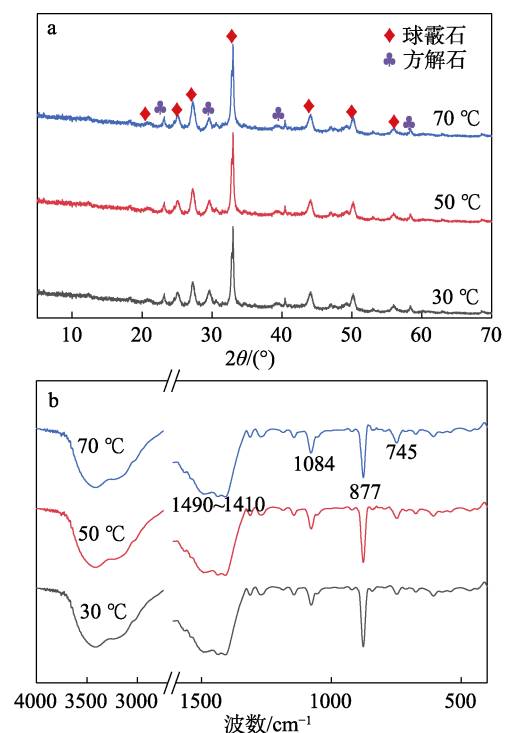
微球状形貌，CaCO₃ 纳米颗粒的平均粒径为 61.1 nm (图 4c、f)；当柠檬酸铵用量增加至 10% 时，CaCO₃ 的形貌和尺寸发生了明显变化，颗粒尺寸更为均一且未发生明显团聚，平均粒径为 46.8 nm (图 4d、g)；但当柠檬酸铵用量进一步增至 15% 时，CaCO₃ 的形貌和粒径不再有明显变化 (图 4e、h)。上述结果表明，添加柠檬酸铵有利于减小 CaCO₃ 的颗粒粒径，这可能是由于，Ca²⁺ 与 C₅H₇O₅COO⁻ 形成了络合物，使 Ca²⁺ 聚集并减少了游离 Ca²⁺，为球霏石型 CaCO₃ 的形成提供了丰富的成核位点，有利于形成大量 CaCO₃ 晶核，从而减小 CaCO₃ 的颗粒粒径^[23]。

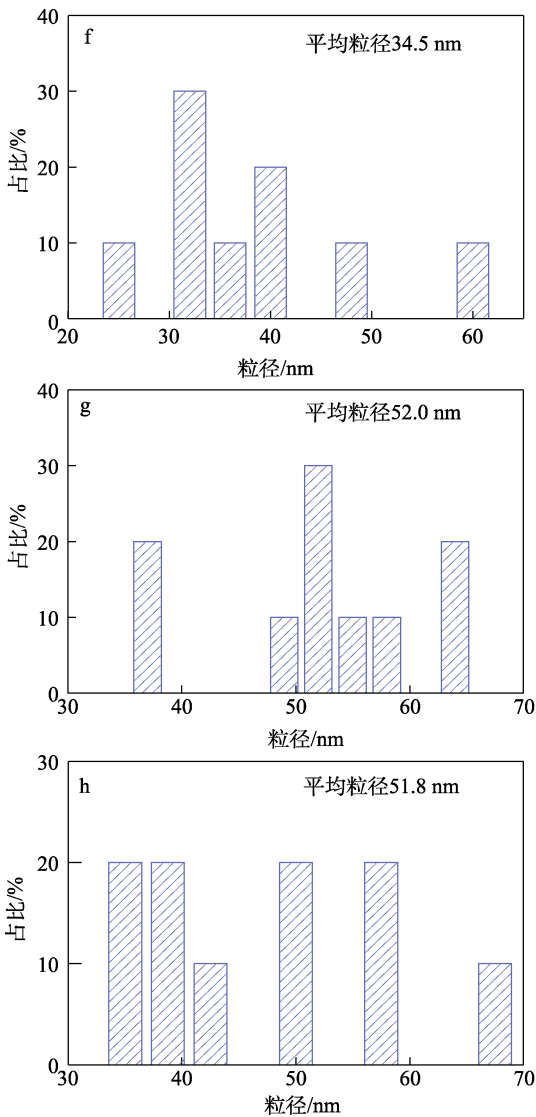
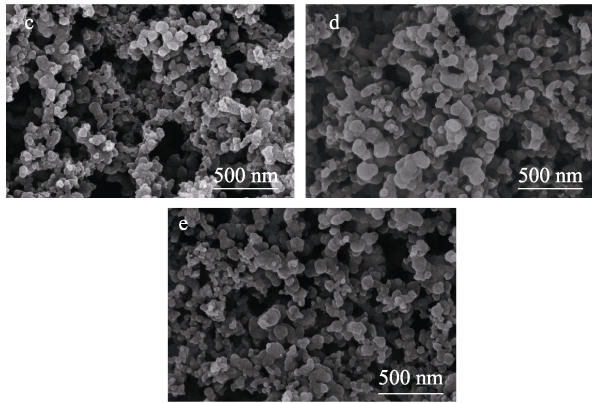
2.2.3 成核温度的影响

图 5a、b 为 Ca²⁺ 浓度 0.5 mol/L、柠檬酸铵用量 15%、晶化时间 5 min 的条件下，不同成核温度制备 CaCO₃ 的 XRD 谱图和 FTIR 谱图。

从图 5a 可以看出，随着成核温度由 30 °C 升高至 70 °C，CaCO₃ 球霏石晶相结构的特征衍射峰强度有所增加。这是因为，温度越高，离子运动越剧烈，更容易成核和生长，导致 CaCO₃ 晶相中的离子排列也更为规整，使 CaCO₃ 具有更高的结晶度。

从图 5b 可以看出，所有 CaCO₃ 样品均在 1410~1490、1084、877 和 745 cm⁻¹ 处出现了分别对应于 CO₃²⁻ 的不对称伸缩振动^[24]、对称伸缩振动、面外和面内弯曲振动特征吸收峰^[19,25]。随着成核温度的升高，1084 和 745 cm⁻¹ 处归属于球霏石型 CaCO₃ 的吸收峰强度有所增加，而 877 cm⁻¹ 处归属于方解石型 CaCO₃ 的吸收峰强度减小，说明形成了更多的球霏石型 CaCO₃，这与 XRD 结果一致。





c、f—成核温度 30 °C；d、g—成核温度 50 °C；e、h—成核温度 70 °C

图 5 不同成核温度制备 CaCO₃ 的 XRD 谱图 (a)、FTIR 谱图 (b)、SEM 图 (c~e) 和粒径分布图 (f~h)

Fig. 5 XRD patterns (a), FTIR spectra (b), SEM images (c~e) and particle size distribution (f~h) of CaCO₃ prepared at different nucleation temperatures

图 5c~e 为不同成核温度制备纳米 CaCO₃ 的 SEM 图。

从图 5c~e 可以看出, 随着成核温度的升高, 纳

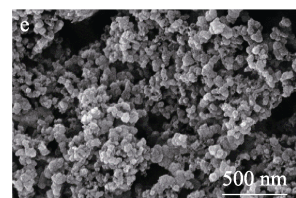
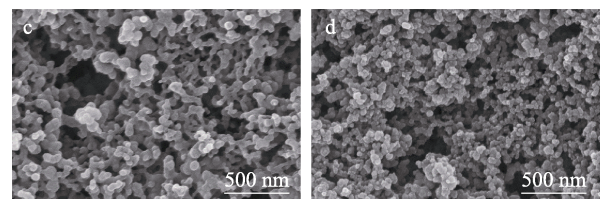
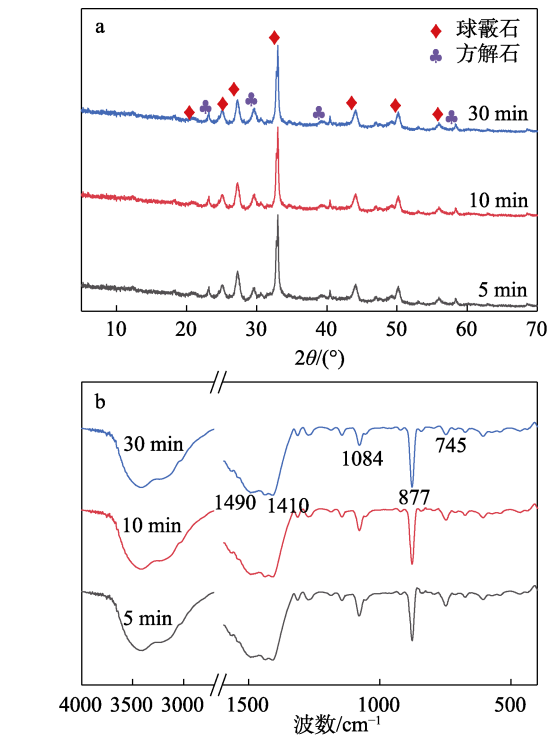
米 CaCO₃ 的形貌未发生明显变化, 但其平均粒径由 34.5 nm 增至 52.0 nm, 这是由于, 较高的温度更有利于晶核的生长, 使纳米 CaCO₃ 粒径更大。

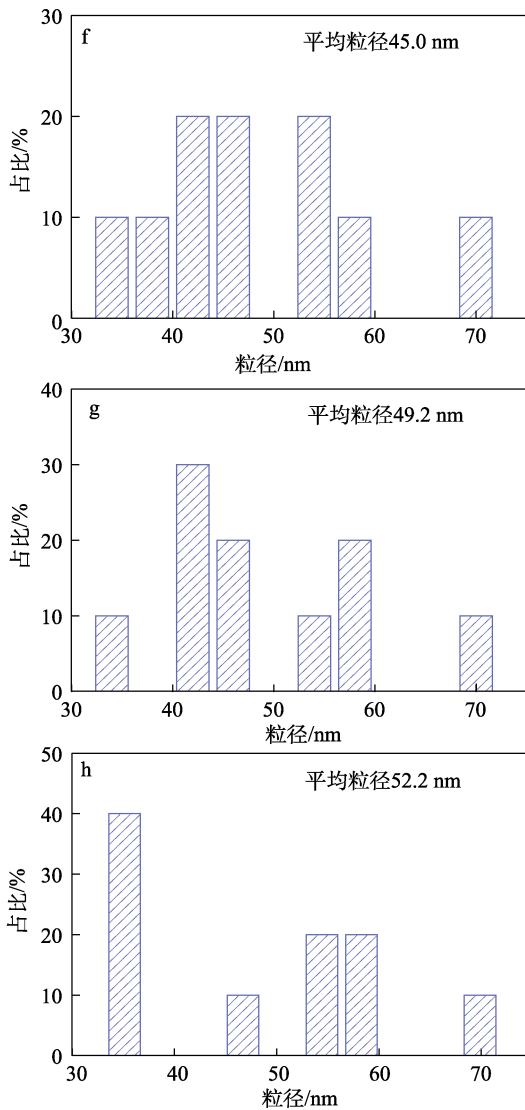
2.2.4 晶化时间的影响

图 6a、b 为不同晶化时间制备的纳米 CaCO₃ 的 XRD 谱图和 FTIR 谱图 (Ca²⁺浓度 0.5 mol/L、柠檬酸铵用量 15%、成核温度 30 °C)。

从图 6a 可以看出, 随着晶化时间由 5 min 增加到 30 min, 方解石型 CaCO₃ 的特征衍射峰强度略有增加, 而球霏石型 CaCO₃ 的特征衍射峰强度则略有减小, 这是由于, 球霏石晶型并不稳定, 容易向方解石晶型转变, 导致球霏石型纳米 CaCO₃ 减少^[26]。因此, 延长晶化时间会使球霏石型 CaCO₃ 含量减少, 而使方解石型 CaCO₃ 含量增加。

从图 6b 可以看出, 随着晶化时间增加, 877 cm⁻¹ 处吸收峰的强度逐渐增加, 而 745 和 1084 cm⁻¹ 处吸收峰的强度略有减小, 说明随着晶化的进行, 部分球霏石型纳米 CaCO₃ 向方解石型纳米 CaCO₃ 转化, 与 XRD 表征结果一致。





c、f—晶化时间 5 min；d、g—晶化时间 10 min；e、h—晶化时间 30 min

图 6 不同晶化时间制备 CaCO₃ 的 XRD 谱图 (a)、FTIR 谱图 (b)、SEM 图 (c~e) 和粒径分布图 (f~h)

Fig. 6 XRD patterns (a), FTIR spectra (b), SEM images (c~e) and particle size distribution (f~h) of CaCO₃ prepared with different crystallization times

图 6c~e 为不同晶化时间制备的纳米 CaCO₃ 的 SEM 图。

从图 6c~e 可以看出，增加晶化时间不会改变纳米 CaCO₃ 颗粒的形貌，但其平均粒径由 45.0 nm 增加至 52.2 nm，说明晶化过程中，纳米 CaCO₃ 颗粒在不断生长，使粒径不断增大。

综上所述，制备纳米 CaCO₃ 的最佳条件为：Ca²⁺ 浓度 0.5 mol/L、柠檬酸铵用量 15%、成核温度 30 °C 和晶化时间 5 min。

2.3 改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料性能分析

2.3.1 改性纳米 CaCO₃ 的 FTIR 分析

图 7 为硬脂酸钠改性纳米 CaCO₃ 的 FTIR 谱图。

从图 7 可以看出，与纳米 CaCO₃ 相比，改性纳米 CaCO₃ 在 3440 cm⁻¹ 处的一OH 伸缩振动吸收峰强度显著降低，说明改性后，纳米 CaCO₃ 的亲水性明显下降，从而减少了表面吸附水分子的数量^[27]。此外，改性纳米 CaCO₃ 在 2850 和 2920 cm⁻¹ 处出现了归属于硬脂酸根中—CH₂ 和—CH₃ 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动吸收峰^[28]，进一步表明硬脂酸根成功包覆于纳米 CaCO₃ 表面，成功实现了对纳米 CaCO₃ 表面的有机化改性。

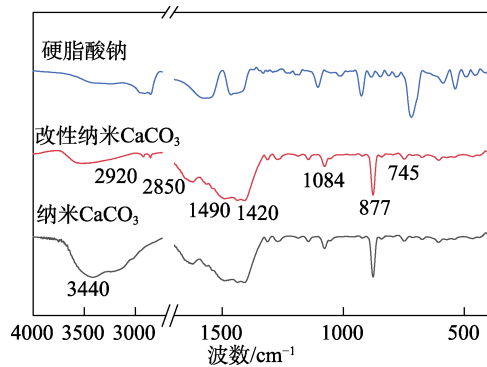


图 7 硬脂酸钠、纳米 CaCO₃ 和改性纳米 CaCO₃ 的 FTIR 谱图

Fig. 7 FTIR spectra of sodium stearate, nano CaCO₃ and modified nano CaCO₃

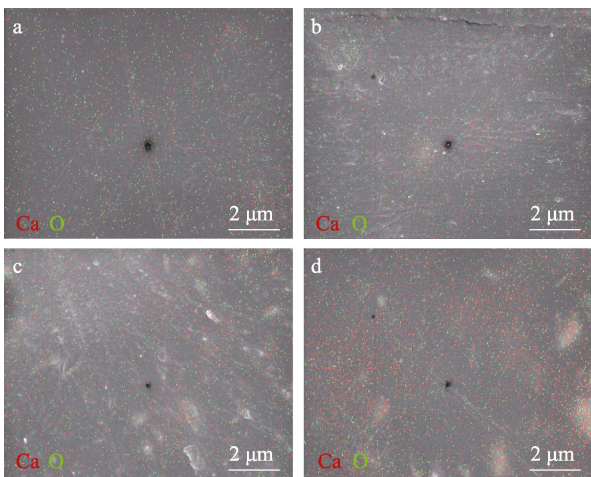
2.3.2 改性纳米 CaCO₃/PP 的元素分布

无机物填充复合材料的性能受填充剂的形状、大小、分散状态及其与基体界面结合力等多种因素的影响^[29-30]。图 8 为改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料薄膜中 Ca、O 元素的 SEM-Mapping 分布图。

从图 8 可以看出，由于改性纳米 CaCO₃ 加入，所有纳米 CaCO₃/PP 复合材料都显示出 Ca 和 O 元素的存在，并且 Ca 和 O 元素的分布随着改性纳米 CaCO₃ 添加量 (2%~8%) 的增加而更加密集。同时，从图 8 也可以观察到，Ca 和 O 元素在复合材料中均匀分布，说明纳米 CaCO₃ 高度分散在 PP 基材中。改性纳米 CaCO₃ 添加量为 8% 时制备的 8% CaCO₃/PP 的 Ca、O 元素像点过于密集而呈现出部分聚集的现象，这可能是由于，改性纳米 CaCO₃ 添加量超过一定限度后，过多的纳米 CaCO₃ 颗粒无法被 PP 进一步分散，从而形成部分团聚。团聚现象会增加复合材料因应力集中而发生断裂的几率，进而影响复合材料的应用性能。因此，需要对改性纳米 CaCO₃ 添加量进行调控以获得纳米 CaCO₃/PP 复合材料最佳的力学性能。

2.3.3 改性纳米 CaCO₃/PP 的力学性能

图 9 为改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料力学性能测试结果。



a—2% CaCO₃/PP; b—4% CaCO₃/PP; c—6% CaCO₃/PP; d—8% CaCO₃/PP

图 8 改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料 Ca、O 元素的 SEM-Mapping 图

Fig. 8 SEM-Mapping images of Ca and O elements in nano-CaCO₃/PP composites with different filling amount of nano-CaCO₃

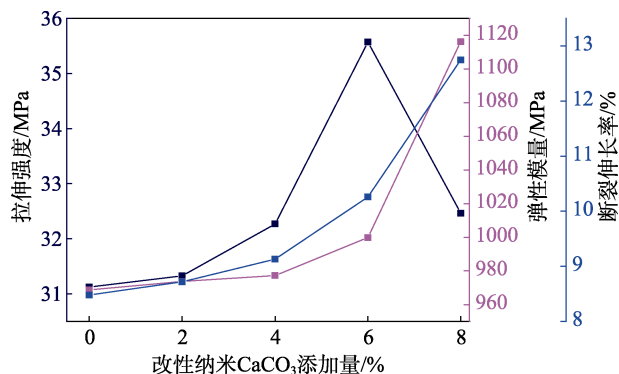


图 9 改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料力学性能

Fig. 9 Mechanical properties of modified nano CaCO₃/PP composites

从图 9 可以看出,随着改性纳米 CaCO₃ 添加量的增加,改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势。6% CaCO₃/PP 具有最大拉伸强度 (35.6 MPa),与纯 PP (31.1 MPa) 相比,提高了 14.5%。这是因为,改性纳米 CaCO₃ 与 PP 有优异的相容性,复合后纳米 CaCO₃ 与 PP 具有良好的界面黏附力,较小的纳米 CaCO₃ 可作为应力集中点,传递应力,减少了断裂界面的脱黏和空隙,从而表现出更高的拉伸强度^[20];但纳米 CaCO₃ 添加量较高 (8%) 时容易引起团聚,使纳米 CaCO₃ 颗粒与 PP 基体之间的相互作用减弱,不能有效传递应力,导致在纳米 CaCO₃ 颗粒团聚处产生裂纹,从而降低拉伸强度^[29-31]。由此可见,改性纳米 CaCO₃ 最佳添加量为 6%,添加量过多或过少都不能有效提升改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料的拉伸强度。从图 9 还可以看出,改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料的弹性模量和断裂伸长率均随着改性纳米 CaCO₃ 添加量的

增加而增大。当改性纳米 CaCO₃ 添加量 6% 时,制备的 6% CaCO₃/PP 的弹性模量 (999.8 MPa) 和断裂伸长率 (10.26%) 分别较 PP (968.7 MPa 和 8.48%) 提高了 3.2% 和 21.0%。当改性纳米 CaCO₃ 添加量增加至 8% 时,制备的 8% CaCO₃/PP 弹性模量和断裂伸长率分别达到最大值 1116.3 MPa 和 12.75%,分别比纯 PP 提高了 15.2% 和 50.4%。这是因为,改性纳米 CaCO₃ 的加入增加了脱黏面积,使改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料的断裂伸长率增加^[32]。通常,复合材料硬度的增加会恶化其韧性和延展性,但改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料并不遵循这一规则,其弹性模量和断裂伸长率均随着改性纳米 CaCO₃ 添加量的增加而增大。这是因为,改性纳米 CaCO₃ 颗粒与 PP 具有较强的相互作用,拉伸时改性纳米 CaCO₃ 颗粒容易在 PP 分子链上滑动,吸收断裂能,从而提高复合材料的韧性^[29]。

3 结论

以高钙粉煤灰为钙源、NH₄Cl 为提取剂,经 CaO 提取、钙氨分离,并利用成核/晶化隔离技术制备了纳米 CaCO₃。采用硬脂酸钠对纳米 CaCO₃ 进行表面改性,最后采用溶液熔融法将改性纳米 CaCO₃ 与 PP 复合,制备了改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料。

(1) 随着 NH₄Cl 用量和反应时间的增加, CaO 的提取率逐渐升高,但增加幅度不明显。

(2) 在 CaCO₃ 制备过程中,加入形貌控制剂柠檬酸铵可显著改善纳米 CaCO₃ 分散性、减小粒径。随着柠檬酸铵用量的增加, CaCO₃ 粒径减小,分布也更为均一,但柠檬酸铵用量 > 10% 后,纳米 CaCO₃ 粒径不再有明显变化;同时,成核温度和晶化时间对纳米 CaCO₃ 粒径影响不明显。

(3) 随着改性纳米 CaCO₃ 用量的增加,改性纳米 CaCO₃/PP 复合材料的拉伸强度呈现先增大后减小的趋势,用量为 6% 时达到最大,而弹性模量和断裂伸长率则呈现增大的趋势。6% CaCO₃/PP 的拉伸强度 (35.6 MPa)、弹性模量 (999.8 MPa) 和断裂伸长率 (10.26%) 分别较 PP (31.1 MPa、968.7 MPa 和 8.48%) 提高了 14.5%、3.2% 和 21.0%。8% CaCO₃/PP 弹性模量和断裂伸长率分别达到最大值 1116.3 MPa 和 12.75%,分别比纯 PP 提高了 15.2% 和 50.4%。

本文为高钙粉煤灰的利用提供了新的思路和技术,对促进高钙粉煤灰中钙资源的高值化利用具有一定的参考价值。

参考文献:

- [1] LUO Z Y (罗振勇), CHEN M Y (陈沐阳), GONG Y B (公彦兵),

- et al.* Research progress of aluminum resource recovery technology in coal fly ash[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy) [有色金属(冶炼部分)]*, 2024(5): 53-61.
- [2] ČWIK A, CASANOVA I, RAUSIS K, *et al.* Carbonation of high-calcium fly ashes and its potential for carbon dioxide removal in coal fired power plants[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 202: 1026-1034.
- [3] HE S C (何士成). The application of high calcium fly ash in modern concrete[J]. *Sichuan Building Materials (四川建材)*, 2020, 46(11): 15-16.
- [4] BUZUKASHVILI S, SOMMERVILLE R, ROWSON N A, *et al.* An overview of zeolites synthesised from coal fly ash and their potential for extracting heavy metals from industrial wastewater[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2023, 63: 1-23.
- [5] SZATYŁOWICZ E, WALENDZIUK W. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon content in ash from solid fuel combustion in low-power boilers[J]. *Energies*, 2021, 14(20): 6801.
- [6] NSIAH-GYAMBIBI R, SOKAMA-NEUYAM Y A, BOAKYE P, *et al.* Valorization of coal fly ash (CFA): A multi-industry review[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023, 20(11): 12807-12822.
- [7] ZHANG L (张力), LI X W (李星吾), ZHANG Y S (张元赏), *et al.* Progress and prospect of comprehensive utilization of fly ash[J]. *Development Guide to Building Materials (建材发展导向)*, 2021, 19(24): 1-6.
- [8] ZHANG Z X (张哲轩), ZHOU Y (周洋), LI R F (李润丰), *et al.* Nano-CaCO₃: Production, modification and application[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2023, 37(S2): 162-171.
- [9] LUO S S (罗帅帅), GU W L (古卫乐), CAO W Q (操未青), *et al.* Surface modification of calcium carbonate with different crystal forms and preparation of CaCO₃/PDMS superhydrophobic coatings [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(8): 1727-1733, 1741.
- [10] ZHENG X, LIU J Y, WEI Y B, *et al.* Glycine-mediated leaching-mineralization cycle for CO₂ sequestration and CaCO₃ production from coal fly ash: Dual functions of glycine as a proton donor and receptor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440: 135900.
- [11] YIN T H, YIN S F, SRIVASTAVA A, *et al.* Regenerable solvents mediate accelerated low temperature CO₂ capture and carbon mineralization of ash and nano-scale calcium carbonate formation[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022, 180: 106209.
- [12] WANG G G, CHEN C Y, LI J Q, *et al.* Dual-value utilization of calcium-silica slag: Sequestration of CO₂ to recover high-purity vaterite with silica fertilizer as a by-product[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125281.
- [13] ZHENG X, JI L, LIU M G, *et al.* Bioinspired controllable CaCO₃ synthesis from solid waste by an "all in one" amino acid-in strategy: Implication for CO₂ mineralization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148037.
- [14] NGOC M V T, PHAM V H, TUNG V H, *et al.* Firing-associated recycling of coal-fired power plant fly ash[J]. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2023, 2023: 8597376.
- [15] LIU X (刘霞), WU H (吴昊), GUO Q H (郭庆华), *et al.* Fusibility and mineral transformation of Zhundong coal ash with high calcium and magnesium content under high temperature gasification conditions [J]. *Clean Coal Technology (洁净煤技术)*, 2023, 29(7): 133-139.
- [16] HE L Q, MO S Y, SUN L, *et al.* Nonclassical and classical crystallization: The formation of spindle-shaped CaCO₃ covered with abundant nanoscale rhombic calcite subunits[J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(6): 4105-4114.
- [17] SAMANTA N S, ANWESHAN, MONDAL P, *et al.* Synthesis of precipitated calcium carbonate from LD-slag using CO₂[J]. *Materials Today Communications*, 2023, 36: 106588.
- [18] SHU L (舒蕾), HAO Z Q (郝正清), YAN K (闫凯), *et al.* Development of a double-carbon related experiment: Preparation, characterization and carbon-capture ability of eggshell-derived CaO[J]. *University Chemistry (大学化学)*, 2024, 39(4): 149-156.
- [19] GUO B, ZHAO T X, SHA F, *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.
- [20] HU N, TANG E J, CHANG D, *et al.* Modification of CaCO₃ nanoparticle by styrene-acrylic polymer emulsion spraying and its application in polypropylene material[J]. *Powder Technology*, 2021, 394: 83-91.
- [21] WANG J, SONG J Z, JI Z Y, *et al.* The preparation of calcium carbonate with different morphologies under the effect of alkanolamide 6502[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 588: 124392.
- [22] ZHANG Y L (张玉玲), LI W (李伟), LI X D (李旭东), *et al.* Scale inhibition performance of copoly(aspartic acid-citric acid) on calcium carbonate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(11): 1877-1884.
- [23] CHEN M J, CAO D, LI B W, *et al.* Sodium citrate increases the aggregation capacity of calcium ions during microbial mineralization to accelerate the formation of calcium carbonate[J]. *Environmental Research*, 2023, 224: 115479.
- [24] LUO Y (罗阳). The application of phosphogypsum in autoclaved aerated concrete[D]. Yancheng: Yancheng Institute of Technology (盐城工学院), 2023.
- [25] DING Y, LIU Y Y, REN Y Y, *et al.* Controllable synthesis of all the anhydrous CaCO₃ polymorphs with various morphologies in CaCl₂-NH₃-CO₂ aqueous system[J]. *Powder Technology*, 2018, 333: 410-420.
- [26] ORAL Ç M, ERCAN B. Influence of pH on morphology, size and polymorph of room temperature synthesized calcium carbonate particles[J]. *Powder Technology*, 2018, 339: 781-788.
- [27] MA M Q (马梦绮), WU Z P (武志鹏), HU Y X (胡跃鑫), *et al.* Study on surface modification of nano-meter calcium carbonate with stearic acid[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2024, 53(3): 582-586.
- [28] ZHANG Z J, YAN W D. Modified ground calcium carbonate mineral powder using in asphalt concrete: Modification mechanism characterization at macro and micro levels[J]. *Frontiers in Materials*, 2023, 10: 3389.
- [29] YE L C, LIU H B, LI D C, *et al.* Bio-based compatibiliser enhancing the interface properties of CaCO₃/recycled high-density polyethylene composites[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2023, 29(6): 1058-1069.
- [30] ZHU S L (朱盛莲), LENG C Q (冷超群), CHEN R (陈然), *et al.* Preparation and properties of hydrophobic polypropylene through orthogonal experiment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(3): 588-596.
- [31] ZHANG Y Q (张翼清), CHU L Q (初立秋), JIN J (金剑), *et al.* Properties and toughening mechanism of nano-calcium carbonate modified PP[J]. *China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料)*, 2023, 40(2): 1-5.
- [32] SHANG D K, ZHOU N F, DAI Z G, *et al.* Formation of calcium carbonate nanoparticles through the assembling effect of glucose and the influence on the properties of PDMS[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(22): 13600-13608.