

电石渣利用进展

姚海宙, 秦省军, 于洋

北京清新环境技术股份有限公司, 北京

收稿日期: 2023年3月2日; 录用日期: 2023年4月5日; 发布日期: 2023年4月12日

摘要

电石渣的利用是人们关注的焦点, 其中电石渣制备水泥等建材、作为脱硫剂用于烟气治理已经规模化应用, 还可用于处理酸性废水、土壤修复等环境保护领域。而电石渣制备CaO循环回用于电石的制备, 能节省大量的钙源, 节约能源、减少碳排放, 还可以用于制备纳米碳酸钙等产品。用于碳捕集、储能等领域是电石渣研究的热点, 但需要对电石渣进行改性。

关键词

电石渣, 脱硫, 碳捕集, 储能

Progress in Utilization of Carbide Slag

Haizhou Yao, Shengjun Qin, Yang Yu

Beijing SPC Environment Protection Tech Co., Ltd., Beijing

Received: Mar. 2nd, 2023; accepted: Apr. 5th, 2023; published: Apr. 12th, 2023

Abstract

The utilization of carbide slag is the focus of people's attention, among which carbide slag can be used to prepare cement and other building materials, as desulfurizer for flue gas treatment, and can also be used in acid wastewater treatment, soil remediation and other environmental protection fields. The recycling of CaO prepared by carbide slag for the preparation of carbide can save a lot of calcium sources, save energy and reduce carbon emissions, and can also be used to prepare nano-calcium carbonate and other products. The research of carbide slag for carbon capture, energy storage and other fields is hot spot, but it needs to be modified.

Keywords

Carbide Slag, Desulfurization, Carbon Capture, Energy Storage

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着我国经济的快速发展,对聚氯乙烯的需求不断增加,我国能源结构特点为多煤、贫油、少气,所以我国 PVC 生产工艺路线主要为电石法,占比在 78%左右,2021 年,我国聚氯乙烯产量 2310 万吨[1]。经过不断的技术创新,电石法 PVC 工艺取得了很大的进步,例如我国西部地区依托本地资源优势,大力发展了以电石法 PVC 为核心的“煤-电-PVC-电石渣水泥”一体化循环经济项目,将电石法 PVC 发展推向了新的高峰[2]。然而,电石法 PVC 的生产存在高能耗、高污染的问题,在石油价格较高的情况下,有竞争优势。随技术的发展,如乙烯法 PVC [3]等技术的出现,具有成本低等优势。

电石法存在电石渣、烟尘、废水等污染问题。据统计,每生产一吨聚氯乙烯将产生 1.5~1.9 吨的电石渣[4],通常对电石渣采用填埋或堆存处理,而对其利用率仅约 40%,急需找寻资源化利用途径,消除环境危害。

电石渣主要化学成分为 CaO (54%~72%),并含有 SiO₂、Al₂O₃、SO₃、Fe₂O₃ 等杂质,烧失量在 23%~31%。电石渣具有颗粒分散性好、比表面积大、孔隙结构大、溶解速度较快和热分解温度低等特点[5],被应用于建材、环境保护以及化工产品等领域。但电石渣中的 SiO₂ 等杂质,限制了其更广泛的应用,需要通过分选等工艺措施,分离有害物质[6] [7]。

本文根据电石渣特性,整理了目前电石渣的工业应用情况及部分研究方向,提出了资源化利用的思路及建议,为我国氯碱行业的绿色发展建言献策,促进我国双碳目标的实现。

2. 电石渣制备建材

传统建材生产消耗大量石灰石等资源,利用工业固体废弃物如电石渣等生产建材是研究以及利用的热点方向。电石渣中含有的氢氧化钙是一种优质的钙源,具有粒径小、反应活性高的优点。电石渣制备水泥、砌块、绝热材料等建材[5],均可以符合国家标准。

2.1. 制备水泥

为合理处置电石渣这种大宗工业固体废物并实现资源化,2008 年国家发展改革委办公厅发布《关于鼓励利用电石渣生产水泥有关问题的通知》,该通知指出利用电石渣生产水泥是电石渣资源化最成熟、最经济的方法,既可节约水泥生产所用的天然石灰石资源,降低水泥成本,又可减少二氧化碳排放和废物堆存造成的污染,具有良好的经济效益、社会效益和环境效益,符合发展循环经济的的要求。

制备水泥过程中的能源消耗及 CO₂ 排放主要在熟料的烧结过程,其中石灰石的煅烧排放的 CO₂ 占熟料生产过程中排放的 CO₂ 高达 60%以上,熟料中的钙源由碳酸钙变为电石渣将大幅度的减少 CO₂ 的排放,尤其适合我国中西部电石渣资源丰富的地区[8]。

据研究,电石渣中 Ca(OH)₂ 和石灰石中 CaCO₃ 分解热耗分别为 72.253 kJ/mol 和 142.933 kJ/mol,热力学计算 Ca(OH)₂ 和 CaCO₃ 的理论分解热耗分别为 101.625 kJ/mol 和 166.232 kJ/mol,因此,单位质量的电石渣分解热远低于石灰石中的碳酸钙分解生成氧化钙的热耗,同一生产工艺与条件下,随着电石渣替代石灰质原料比例的提升,水泥熟料的烧成热耗呈下降趋势。实际水泥熟料生产中,电石渣水泥熟料的烧成热耗也是普遍低于普通硅酸盐水泥熟料。利用 1 t 电石渣可节省 1.28 t 石灰石,有效减少石灰石资源

的消耗[8] [9]。高纯度的电石渣钙含量高于石灰石,有利于配料,烧失量比石灰石低,能降低生料料耗及生料制备成本;电石渣是粉料在配料过程中只需在磨内混合,与石灰石相比所用电耗极低[10]。

电石渣作为水泥熟料的原料在应用过程存在不少问题。碱、氯含量高于石灰石,易在预热器或窑内积圈影响窑的稳定运行,电石渣中的氯和硫等元素的含量对水泥生产会产生不利影响,会造成水泥回转窑出现结圈[11]、管道挂壁[12]、预热器的堵塞[13]等问题。新疆天业集团采用了旁路除氯技术,有效的解决了氯离子富集问题,防止了预热器的阻塞,赵波[14]认为可以优化电石渣补水系统,保证电石渣含氯量满足水泥企业的要求,也可以采用工艺措施如:适当调整一级预热出口温度,避免氯离子在预热-烧成系统内部富集循环。

湿渣水分较高的时候需要消耗较多的烘干热量,在输送过程中易堵塞设备,尤其在冬季影响更大,电石渣中水含量高,还会造成水泥窑炉烟囱的腐蚀性问题[15]。太低的镁含量不利于熟料烧结[10]。

电石渣中残存约 0%~0.71%的电石颗粒并含有乙炔气体[16],电石渣利用过程中的各个工艺环节输送、贮存与配料等遇到合适的条件如水的存在及合适的温度等,残留的电石会与水发生反应,生成的乙炔如果在密闭空间里富集,有爆炸风险,应从原料来源、工艺措施、气体监测、管理措施等防止爆炸风险[17]。作为水泥生产的电石渣要从原料运输、贮存、配料、生产工艺控制技术方面控制,从而使电石渣能够安全、合理用于水泥熟料生产,更好的实现水泥行业碳减排。

Sun 等[18]采用电石渣、煤矸石、二水石膏和碳酸钙等协同用于制备低碳水泥材料(LCCM)熟料,电石渣和煤矸石的利用率可达到80%,LCCM在水化3天后的抗压强度就能达到42.5,而波特兰水泥(PC42.5)水化28天才能达到。通过X射线衍射、热重分析等分析手段研究表明,LCCM的水化速率更快主要集中在前3天,但在后期保持持续水合,LCCM在二氧化碳排放和节能具有更大的优势,与传统水泥相比二氧化碳排放量可减少55%。

优化电石渣预处理过程,保证杂质及乙炔的低含量,是电石渣制备水泥的关键,同时需开拓研究电石渣制备高品质水泥的技术路线,协同处理固废。

2.2. 砌块或砖

电石渣具有较好的反应活性[19] [20],与粉煤灰、水泥、石膏等均匀混合后经砌块成型,可生产渣砖、混凝土砌块等。国内PVC厂一般都配有自备电厂,可以利用电厂的粉煤灰、石膏、电石渣等固废生产砌块,可以在满足使用要求的情况下,大幅降低砌块的生产成本。张宇等[21]采用电石渣代替部分石灰用于生产蒸压粉煤灰加气混凝土砌块,但电石渣的加入会影响发泡效果,采用助发泡剂(以掺量表示):氢氧化钠0.5%,硅酸钠0.1%,微硅粉0.5%,并参加废砌块颗粒,发挥晶种的作用,可实现废料循环利用。电石渣对石灰的最大替代率可达到80%。掺入不超过5%的废颗粒,可有效提高加气混凝土的力学强度,制得密度 520 kg/m^3 、抗压强度 3.75 MPa 的加气混凝土砌块。

孙永泰[22]采用电石渣及煤渣生产免烧砖,经原料制备、砖坯成形、自然养护等三个阶段制的砖,各项技术性能指标均达到国家GB 5101-2003标准要求,获得市场广泛认可。张扬等[23]用电石渣、十二烷基硫酸钠(SDS)及高岭土为主要原料制备陶瓷砖,并研究了电石渣用量、SDS用量和烧结温度对陶瓷砖结构、抗压强度及吸水率的影响。采用电石渣-SDS制备陶瓷砖的最佳工艺条件为:电石渣用量为13.2%,SDS用量为1.8%,烧结温度为 1100°C ,在此工艺条件下,陶瓷砖的矿物相主要是磷石英、钙长石和方石英,其抗压强度为 61 MPa ,吸水率为12.1%,符合陶瓷砖国家标准。

Ren 等[24]首次以铝灰和电石渣为原料采用超高压接触成型技术制备高性能的砖。研究了不同配比、压制压力、固化时间和固化条件砖的力学性能和防水性能的变化。试验结果表明,铝灰与电石渣的最佳

配比为 1:9, 最佳压力为 300 MPa, 最佳固化时间为 5 d, 最佳固化条件为自然固化。这个砖的抗压强度和抗弯强度分别约为 75 MPa 和 3.6 MPa, 软化系数约为 0.99。

电石渣制备砖及砌块主要作为配料使用, 所得的产品满足国家标准, 因其自身的特点, 需要添加添加剂等辅助措施, 将来开发砌块的技术研究, 可依据自身的特性, 协同处理酸性固废, 用于制备砖或者砌块。

2.3. 其它

电石渣还可用于稳定土材料、路基材料以及导热建材材料。

栗培龙等[25]研究了电石渣对稳定土强度的影响, 随着电石渣掺量的增加, 两种稳定土的无侧限抗压强度分别在其掺量为 9% 和 5% 左右出现峰值, 为最佳电石渣掺量, 两种电石渣稳定土的 7 d 无侧限抗压强度分别提高 20% 和 10% 以上, 随着养生温度升高, 两种电石渣稳定土的强度增大, 当养生温度由 10℃ 提高到 30℃ 时, 其抗压强度可提高 50%。电石渣稳定土最佳含水量随电石渣掺量的增加而增大, 最大干密度则随电石渣掺量的增加而减小; 通过抗压强度试验研究表明电石渣最佳掺量为 8% 时, 电石渣稳定土材料的力学性能最佳[26]。

栗朋雨等以粉煤灰、电石渣、脱硫石膏、钢渣、矿渣等工业固体废弃物为主要原料, 配制道路水稳层路用胶凝材料, 可全部或部分替代路用水泥, 并开展了原料预处理加工和配比优化实验, 考察原料细度和原料配方对胶凝试块强度的影响。适宜的粉煤灰、电石渣、脱硫石膏、矿渣粉的中位径 D50 范围为 8~12 μm, 通过固废超微粉原料间配方优化, 可获得 7 d 和 28 d 强度分别为 29.3 MPa 和 37.5 MPa 的 70% 固废掺加量的无机胶凝粉体材料, 最佳的配比为粉煤灰:电石渣:脱硫石膏:钢渣:矿渣 = 31.8:13.6:9.1:27.3:18.2, 按比例加入 30% P·S42.5 水泥, 此时, 胶砂试块强度可以达到或超过纯路用 32.5 水泥强度指标[27]。

硅酸钙绝热材料具有密度低、导热系数低、耐高温、涨湿率小、强度大, 且简单易制、成本较低等优点, 利用电石泥渣等工业废渣制备硅酸钙绝热材料不仅可以大大降低生产成本, 而且可以使废物资源化, 最大限度地降低废弃物对环境的污染[28]。

Liu 等[29]首次采用超声技术改性的碳化渣作为钙质材料, 通过动态水热合成硬硅钙石, 硬硅钙石可以用于制备陶瓷及用作水泥的原料, 超声波可以提高电石渣的活性, 160 W 下处理 3 h 的电石渣可用于制备球形晶体颗粒组成的纯硬硅钙石, 反应条件为 CaO/SiO₂ 摩尔比为 1.0, 水/固体重量比为 30, 在 215℃ 下保持 10 小时。

Bai 等[30]研究使用垃圾飞灰和电石渣作为固体废物碱性活化剂, 促进了粘合剂赤泥和磨细高炉矿渣的活性, 考察了抗压强度、流动性、氯化物的固化率、重金属浸出率等特性, 综合评价了粘合剂的作用机理, 表明电石渣为赤泥等水合提供了碱性环境, 促进了形成水合氯铝酸钙(HCC)、钙矾石、C-S-H 凝胶和水滑石(HT)。pH 值主要控制了有害成分, 其增加降低了重金属的浸出率。GGBS 的加入改善了基体的结构紧凑性和缓冲阻力, 有效降低铬和锌等重金属的浸出风险, 并将有害物质的浸出浓度保持在国家规定的范围内。这种新型粘合剂系统可用于制备路面砖和混凝土块, 减少固体浪费环境压力并节省粘合剂制备成本。

电石渣制备水泥的技术已经成熟, 但经济性相对较差[31], 而砌块等其它建材的电石渣消耗量小, 制备更有价值的钙基产品如纳米碳酸钙等是研究与利用的方向。

3. 钙基产品

电石渣中含有丰富的钙资源, 规模化的应用除了做建材, 还可以生产氧化钙、碳酸钙、氢氧化钙以

及催化剂等产品。制备钙基产品最重要的应用研究是做氧化钙的研究，因为制备的氧化钙若能循环用于电石的生产中，则可以节省大量的钙源，能够从源头上减少电石渣的产量。制备纳米碳酸钙也是一种不错的选择，但受限于市场的需求量，大规模的应用会受到限制。而制备高纯氢氧化钙可能是将来规模化应用的一条路线，因其可用于储能系统。其它的化工产品，如催化剂等电石渣的用量较小，大都处于研究状态。

3.1. 氧化钙

采用电石渣直接烧制石灰(氧化钙)的产品形态为粉状，氧化钙浓度偏低，不能满足电石厂生产电石的要求：纯度(>90%)、块状。采用电石渣作为生产石灰的原料继续生产电石，实现钙质原料的循环利用可以减少石灰石矿的开采并能减少生产石灰时的 CO_2 的排放，电石渣的产量也会减少，能实现节能减碳、减少污染物排放的目的。

采用电石渣制备活性氧化钙可以直接将电石渣中的氢氧化钙资源化，制备成氧化钙循环利用，代替石灰石矿，这样可以保护石灰石矿产资源，还可以减少固体废物的排放，促进了生态环境的保护。电石渣制备活性氧化钙技术，包括了电石渣烘干、破碎、煅烧、冷却、分选、压球等工段，可以使得活性氧化钙大部分回用于电石生产，少部分分选出的氧化钙可以作为脱硫剂。将传统工业固废电石渣转化为生产活性氧化钙和脱硫剂的原料可以从根本上解决电石生产原料来源及电石渣处置问题。陕西金泰氯碱神木化工有限公司已于 2018 年建成 10 万吨级工业化试验装置，完成调试，投入试运行[32]。

王新博等[33]研究了电石渣原料的特性电石渣颗粒较细(约 80%的颗粒粒径在 10~50 μm)、钙含量较高($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含量 $\geq 90\%$)、水分偏高(约 35%)、有害成分偏高等问题对制备氧化钙的影响，并进行了一系列的试验研究。结果表明：煅烧出的 CaO 具有较高的活性，可以作为电石生产原料使用，但因其杂质偏多，需要与天然石灰石煅烧的活性石灰搭配以减少有害成分对电石炉的影响，搭配使用比例可达 20%，并根据电石渣的特性和试验结果提出了循环利用电石渣制备活性氧化钙的完整技术路线(悬浮煅烧)。

新疆中泰(集团)公司拟采用电石渣循环再生利用生产活性氧化钙电石原料技术，即通过对电石渣的分离、净化处理后，去除电石渣中酸不溶物、硫、磷、镁、铝、硅铁等杂质，再经过电石渣的压制成型、活化煅烧处理后，得到电石渣制石灰产成品中有效氧化钙的含量达到 95%以上，而传统的气烧石灰窑技术可以得到有效氧化钙的量为 80%以上[34]。

王治帅等[35]提出利用电石渣制备块状 CaO 或者与兰炭粉共成型制备 CaO 含碳球团，用于电石生产的新工艺，该工艺特点在于利用电石渣与兰炭粉为原料，实现工业固废回收利用；同时通过共成型增大原料间的接触面积，改善电石制备反应动力学条件。

Gong 等[36]开发了一种用于电石生产的氧热法的钙焦。钙焦是由炼焦煤和电石渣(氯碱工业产生的固体废物)共同热解制备的。对不同条件下钙焦的特性进行了实验和理论分析。结果表明钙焦的强度随炼焦煤比例的增加而增加，钙焦的防水性能也随之提高碳化时间增加。在电石生产过程中，钙焦可以增加钙和碳的接触面积。此外，钙焦的孔隙结构可以增强气体在炉内的扩散，从而提高燃烧效率。

为在电石生产过程中，实现碳和钙的循环利用，Wang 等[37]提出了一种新型的用于电石乙炔生产的新型碳钙化合物转化系统包括了两个阶段碳捕集和电石废渣再利用过程，可以实现 CO_2 富集和钙循环。基于仿真数据，对系统的材料转换、焓和焓经济分析进行了评估。新型工艺中电石炉的有效碳、氢、钙原子转化率为 85.41%，二氧化碳捕获效率为 90.35%。利用捕获的 CO_2 矿化碳化物渣，形成另一个钙化循环。电石乙炔生产的焓效率比参考值高 48.97%，同时也实现了最低的碳排放和 CaO 加入量明显的减少。结果表明，所提出的高效、低碳和清洁的电石乙炔生产钙循环系统在实际中将是一种很有前途的碳减排工艺应用工艺。

冶金工业中也需要大量的 CaO, 据统计每生产 1 吨钢铁需要 0.6 吨 CaO, 其它如氧化铝工业的生产过程中也需要大量的 CaO, 若能开发电石渣在金属冶炼中的应用, 也能大幅度的降低石灰石矿石的用量。

3.2. 碳酸钙

郭琳琳等[38]总结了以电石渣为原料制备碳酸钙的技术, 主要分为两步: 钙的提取及钙的碳化, 其中钙的提取主要有煅烧后加水消化及浸出剂直接浸出两种方法, 煅烧后加水消化不能除去 Mg、Si、Al、Fe 等杂质, 而以盐酸、氯化铵等浸出剂浸出法可以通过控制 pH 值等获得高纯的碳酸钙产品, 尤其是氯化铵法可以实现氯化铵的循环使用。碳化法主要有 CO₂ 法及碳酸盐碳化, CO₂ 碳化是常用方法, 但为间歇反应, 碳酸盐碳化可以得到氯化铵, 能循环使用, 可实现连续反应。电石渣可以制备的碳酸钙产品有轻质碳酸钙或者纳米碳酸钙, 通过表面改性增加纳米碳酸钙的活性和适用性, 通过晶型控制得到需要的晶型产品, 碳酸钙的制备应朝着超细化、表面改性化及结构复杂化和晶型可控化的方向发展, 需仔细研究镁离子等杂质对晶型的影响。

CO₂ 碳化研究的方向是以废气中的 CO₂ 为原料制备碳酸钙, 协同碳捕集及电石渣的资源化, 但需要 CO₂ 的纯度及反应的压力较高。以碳酸盐法碳化可以结合钙的提取, 实现生产的连续化, 是利用及研究的方向。Zhang 等[39]将电石生产中的烟气中捕集和电石渣的处理结合起来, 提出 CO₂ 矿化路线来制备轻质碳酸钙。在实验的基础上, 确定了 Ca²⁺ 浸出和矿化反应参数, 采用 Aspen Plus 模拟, 矿化过程需要 1154.69 kW h/t CO₂ 的能量(包括 979.32 kW h/t CO₂ 的热能和 175.37 kW h/t CO₂ 的电), CO₂ 净减排率为 35.8%, 矿化的利润可以达到 2100 元/t CO₂。实验研究表明影响钙浸出率的因素排序: 摩尔比 > 液气比 > 反应时间 > 反应温度。在矿化实验中, 在 CO₂ 浓度为 12% 条件下可获得小于 10 微米的轻质碳酸钙。节能重点优化浸出液循环部分, 采用双效蒸发, 结合换热流程优化和热泵技术, 与普通蒸发相比可节省 86.6% 的能耗。据估计该过程的净利润为 2147.61 元每吨碳酸钙。

Li 等[40] [41]提出了一种同时处理废电石渣和 CO₂ 的新方法。在 25℃ 和 0.1 MPa 反应条件下, 使用硫酸铵有效地从电石渣中提取钙形成固相硫酸钙脱水物(CaSO₄·2H₂O), 经碳酸化生成粒径在 1~100 nm 之间的可控碳酸钙。在 25℃、在 NH₄⁺/Ca²⁺ = 2.4 的条件下, 形成了具有球霏石结构的 CaCO₃。1 吨电石渣, 可捕获约 0.5 吨 CO₂, 生产 1.15 吨纳米 CaCO₃。这项研究可低成本规模化的制备的球霏石型纳米颗粒。

制备碳酸钙是应用及研究较多的技术, 流程较长, 但纳米碳酸钙的市场容量较少, 需开发纳米碳酸钙的应用场景, 调研生产环节对纳米碳酸钙特性的影响。

3.3. 催化剂

Lim 等[42]以电石渣为原料制备了固体碱催化剂 KF/CLW-Fe₃O₄; 该催化剂用于优化甲基酯生产的研究。采用化学浸渍法合成了新型强碱催化剂。该催化剂进一步用于催化酯交换反应生产甲酯, 催化剂易于分离和重复使用, KF/CLW-Fe₃O₄ 具有高催化活性和环境友好的特点。

Li 等[43]以废电石渣为原料制备了高效固体碱催化剂, 并对其进行了甲醇与大豆油制备生物柴油的生产试验。系统地研究了电石渣煅烧温度和各种反应参数对催化性能的影响, 650℃ 煅烧的电石渣在 65℃、甲醇/油摩尔比为 9, 1.0% 的催化剂用量(与油质量比), 在 30 分钟的短反应时间内, 脂肪酸甲酯(FAME)的产率为 91.3% 远高于市售 CaO。表面碱度与活性之间的关系表明, 更强的碱性是催化活性较高的原因。高催化活性的优点、成本低、储量丰富, 使废电石渣成为一种很有前途的用于制备生物柴油生产的催化剂。生物质和废塑料的共气化是一种很有前途的制氢技术, Wang 等[44]以电石渣为原料制备了 Ni-CaCa₁₂Al₁₄O₃₃ 和 Ni-CaO-MgO 双功能材料, 用于催化生产氢气。

制备催化剂所需的电石渣用量较少,不能大规模的应用,但用于氢气的生产是将来潜在的应用方向。电石渣还能用于制备食品级的甲酸钙[45]等产品。

4. 环保领域的应用

电石渣中含有的氢氧化钙等成分,可以应用在环保领域中,如废水治理,脱除烟气中 SO_2 、 NO_x 等,还可以用于土壤修复等领域。

4.1. 废水处理

电石渣中含有氢氧化钙等,利用中和原理可以用于酸性废水的处理,所采用的设施有中和池、升流中和塔、中和滚筒等,电石渣中和法能处理任何浓度、任何性质的酸性废水,对水质和水量波动的适应性强,但由于电石渣结构疏松,不宜采用升流中和塔和滚筒设施,最经济实用的设施是中和池。中和池又分为间歇式和连续式两种。可直接用于聚氯乙烯生产中酸性废水的处理,也可以用于钙镁磷复合肥生产酸性废水的处理[46],还可用于电镀[47]、金属冶炼[48]、矿山废水[49]等领域,但存在废盐或者石膏[50]等二次产物的治理等问题,也有废水处理资源化制备 CaCl_2 [51]的研究。

叶旭润等[52]采用电石渣- Na_2CO_3 法处理脱硫废水,电石渣-碳酸钠法对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 去除率可达 99%;反应液中电石渣的平均粒径为 25.4 μm ,与石灰-碳酸钠法相比提高了 10 μm ;固体悬浮物沉降速率提高了 3 倍,电石渣-碳酸钠法与传统方法的处理效果相当,且直接处理成本降低 15.7%,澄清池占地面积减少 40%。

利用重金属离子的反应特性,控制 pH 值还可以脱除废水中的金属离子,如控制 pH 值在 9.2~11.6 之间,可以脱除铅离子[53]。

电石渣颗粒小,反应活性高,用于废水治理前景广阔,需注意二次产物的治理,推荐发展资源化处理废水的技术。

4.2. 脱硫脱硝

目前,电石渣可用于炉内脱硫、湿法脱硫、干法半干法脱硫,随着国家大气排放污染物标准的提高,锅炉炉内脱硫已满足不了目前大气排放新标准。应用较多是湿法脱硫及半干法脱硫。对电石渣进行改性用于脱硝也有研究。

王小虎等[54]总结了电石渣在湿法脱硫中的研究进展,认为在湿法脱硫中存在消溶特性差、亚硫酸钙氧化率低、吸收塔结垢严重、石膏脱水困难等诸多问题。能子礼超等[55]对脱硫机理进行了研究,pH 维持在 11~13 时,脱硫效率显著高于 7~9 时,但高 pH 值不利于电石渣的消溶[56],pH 值在 4.0~4.8 时,消溶性最好,pH 在 4.5 时氧化速率最高[57],pH 值大于 5.2 后,随着 pH 值的升高,氧化效果变差。陈文瑞[58]采用的塔内浆液分区的技术,浆池上部区域 pH 为 4.9~5.5 为氧化区,低的 pH 值区域,有利于生成高纯石膏;浆池下部区域 pH 值 5.1~6.3 为吸收区,高的 pH 浆液有利于高效脱除二氧化硫。浆池采用了独特的池分离器技术,将浆池分为上部“氧化区”和下部“结晶区”,避免浆池内浆液 pH 的返混,维持石膏氧化的低 pH 浆液和烟气中 SO_2 吸收的高 pH 浆液。另外电石渣中存在的 S^{2-} 离子也抑制亚硫酸钙的氧化[54]。添加有机酸形成缓冲溶液,控制浆液 pH 值稳定是一种思路,刘盛余等[59]在电石渣浆液中添加 5 mmol/L 的柠檬酸,脱硫效率从 58.90% 增加到 77.30%,Milan 等[60]以石灰为脱硫剂进行了实验,添加了 0.5% 的甲酸能提高烟气脱硫的效率,从 96.83% 提高至 99.25%。

更合理的应用是在不改变原湿法脱硫系统的基础上掺加电石渣进行脱硫,鸳鸯湖电厂[61]采用电石渣掺混石灰石进行电厂的烟气脱硫,电石渣掺混 30% 仍可以满足脱硫要求,但超过 30% 后,发生脱水皮带机无法脱水等生产问题。

湿法脱硫有防腐成本高、废水处理难度大及酸雾、湿电石渣处理难、占用场地大、造成污染环境等问题,因此还发展了干法或半干法脱硫除尘工艺,此类工艺脱硫剂为氢氧化钙,脱硫成本较高。将电石渣制备成(半)干法脱硫剂用于干法或半干法脱硫除尘工艺,脱硫副产物为干态、无毒混合物,主要成分为石膏、粉煤灰、亚硫酸钙还有少量氢氧化钙,其可用作制备蒸压砖及加气混凝土砌块或用作水泥缓凝剂,而且此时不产生脱硫废水。

张卡德[62]介绍了一种电石渣运用于 CFB-FGD 的新工艺技术,其工艺流程简单,通过破碎、混合、颗粒分级、一次干燥和二次干燥来满足脱硫反应的粒径和湿度要求,电石渣在塔底干燥过程中,由于电石渣内含水,使得塔底电石渣能与烟气中 SO_2 的发生快速反应,从而提高脱硫系统性能,且电石渣的干燥吸热,降低烟气温度,使塔内喷水量降低,有效节约用水,该新工艺经济性好。湿电石渣通过混合、破碎、分级、一次干燥和二次干燥来满足脱硫反应要求。

王团安[63]等介绍了北元化工集团热电分公司 $4 \times 125 \text{ MW}$ 机组脱硫系统采用福建龙净环保股份有限公司设计、制造的循环流化床干法烟气脱硫装置(CFB-FGD),采用一炉一套系统配置。主要由烟气系统、吸收塔、吸收剂供应、脱硫灰再循环及外排、工艺水、布袋除尘器、压缩空气、蒸汽加热及电气仪控系统等组成,脱硫效率不低于 90%,设计指标:净烟气中 SO_2 浓度 $\leq 200 \text{ mg/Nm}^3$,脱硫后粉尘浓度小于 50 mg/Nm^3 ,北元化工集团配套的电石渣水泥项目中原料前处理工序承担着对电石渣的处理加工工作,主要是对电石渣进行沉淀去杂,压滤脱水、高温烘干、破碎研磨,转变成为可以入窑生产水泥或代替消石灰用于烟气脱硫的干粉。其化学成分主要为氢氧化钙(含量在 70%~78%),因采用高温窑尾废气 (500°C ~ 600°C)烘干,产生了 20%~28%的碳酸钙。

吴枫[64]等分析了循环流化床法脱硫可行性,认为电石渣中的主要成分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,与熟石灰成分基本相同,完全可满足脱硫工艺要求,采用电石渣作为脱硫剂的循环流化床法脱硫工艺,可有效减少 SO_2 、 SO_3 等污染物的排放,满足环保要求,通过该工艺技术可使得电石渣资源化,达到二次利用变废为宝的目的,具有一定的经济效益及环境效益。电石渣属于固体废弃物,但品质难以保证,副产品中杂质较多。电石渣在运输、储存中存在一定的二次污染风险,建议在化工装置能自产电石渣或能就近购买电石渣的企业采用该方案。

杜媛[65]介绍了陕西某电石集团烟气改造工程规模为 150 MW 超高压燃煤、煤气掺烧机组的烟气半干法脱硫系统。锅炉烟气 + 复合电袋除尘器 + 半干法脱硫 + 布袋除尘器,出口 SO_2 浓度小于 35 mg/Nm^3 ,尘含量小于 5 mg/Nm^3 ,脱硫剂采用电石渣,含水率小于 2%,采用炉后半干法脱硫工艺,脱硫系统主要包括:脱硫塔及配套设备,电石渣给料系统、脱硫灰循环系统。

电石渣半干法脱硫不产生废水,脱硫产物还可以用于建材等,而且目前市场上有专门以电石渣为原料制备脱硫剂的公司,能更好的利用电石渣作为半干法的脱硫原料。

此外,电石渣还可以用于烟气脱硝,Wang 等[66]开发了一种简单高效的脱硝策略,使用 KOH 改性电石渣(KCS)。使用一系列物理和化学特性研究了各种 KCS 样品。性能测试结果表明,KOH 浓度和反应温度是影响 KCS 和 CS 脱硝效率的主要因素,用 1.5 mol/L KOH (KCS-1.5)改性可在 300°C 时达到 100%脱硝效率。这种优异的去硝效率是由于含氧物质的催化氧化源自 KCS 的官能团。进一步的研究表明,KOH 处理显著增加了氧空位、硝基化合物和碱性位点的浓度。随着 KOH 浸渍浓度的增加,K 作为活性组分对 CS 具有实际的负载效应,这也是 KCS-1.5 的脱硝效果显著增强的原因之一。此外,在最佳浸渍浓度下,KCS 达到了低温和高效的 NO 去除效果。电石渣来源广泛,同时含有铝、铁、镁等金属元素,如用于催化剂的制备,成本相对较低,有广泛的应用前景,娜佩[67]等以改性电石渣用于脱硝实验,反应温度 276.81°C ,脱硝效率高达 99%以上。王亚丽[68]等以农业废渣稻壳灰和工业废渣电石渣配制复合吸收剂,在水泥熟料形成过程中实现脱硫脱硝,在 900°C 、1%的氧气浓度条件下,脱硝率达到 97%,复合吸收剂

可以在水泥分解炉中有效脱除 SO_2 和 NO_x 。电石渣已成功应用于烟气脱硫，用于脱硝仍处于持续研发过程中。

4.3. 土壤修复

电石渣中碱性物质可以用于处理被污染的酸性土壤，肖文军等[69]以生物炭与电石渣为原料处理重金属离子富集的硫化铜矿酸性土壤，结果表明，2%用量的电石渣与10%用量的生物炭配施对硫化铜矿酸性土壤改良具有良好的正协同作用，电石渣和生物炭配施显著提高了硫化铜矿酸性土壤的 pH，降低了其电导率与 SO_4^{2-} 质量分数。周坤渊等[70]总结了碱渣对土壤修复的研究进展，采用电石渣、粉煤灰可对河道底泥重金属进行修复，结果表明 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 的浸出浓度都远低于填埋场浸出液中污染物浓度限值；采用电石渣、菌渣、过磷酸钙进行复配能有效稳定土壤中的重金属，当电石渣投加量为3%时对 Zn、Cu、Pb、Cd 复合污染土壤的稳定化效果最好；单一投加电石渣对土壤中 As 有一定的稳定化效果。

石灰对土壤重金属的作用主要是提高土壤 pH，而且 Ca^{2+} 对 Cd^{2+} 有拮抗作用，石灰被认为是抑制镉污染且促进酸性土壤上植物吸收镉的有效措施[71]。曹家玮等[72]研究了电石渣修复为修复镉污染土壤，同时资源化利用工业废渣，以水泥、赤泥、电石渣、磷石膏为原料制备了镉污染土壤固化剂。考察了龄期对固化土无侧限抗压强度、渗透系数、浸出液 pH、浸出毒性的影响，实验果表明，水泥、赤泥、电石渣、磷石膏的最佳掺量(以干土壤质量计)为9%，5%，1%，1%。工业废渣固化土的抗压强度和抗渗性随龄期延长而提高，浸出液 pH 呈先上升后平稳再下降的趋势，毒性浸出液中未检测到 Cd^{2+} 。

电石渣可用于处理酸性污染土壤并能协同处理部分重金属，但不宜处理中性、碱性土壤。

5. 碳捕集

利用氧化钙基吸收剂捕集 CO_2 工艺具有明显的技术优势和广阔的应用前景，被视为削减 CO_2 排放的有效措施，然而高温烧结将明显降低吸收剂的 CO_2 循环吸收效率，氧化钙基 CO_2 吸收剂活化方式主要包括人工合成、掺杂或负载、高温预处理和水/水蒸气水合，而利用工业碱基废弃物(如电石渣)作为氧化钙基吸收剂在参与碳酸化/煅烧捕集 CO_2 过程中能够同步生成分散介质，因而会改善吸收剂的 CO_2 循环吸收效率[73]。

孙荣跃等[74]在双固定床反应器和热重分析仪上研究了丙酸改性对电石渣循环捕集 CO_2 性能的影响规律，丙酸改性提高了电石渣循环碳酸化转化率，并且延缓了随循环次数增加碳酸化转化率的衰减。相同循环次数条件下，丙酸改性电石渣快速反应阶段化学反应速率常数和本阶段最终碳酸化转化率均高于电石渣，碳酸化速率达到最大值时的时间短于电石渣。丙酸改性电石渣碳酸化反应速率更快，能以一个较短的时间取得更高的碳酸化转化率。丙酸改性优化了煅烧后电石渣的孔隙结构，提高了20~100 nm范围内的孔面积和比孔容，降低了扩散阻力，这是其表现优于电石渣动力学特性参数的原因。

碳捕集的循环系统与储能的 CaCO_3/CaO 循环系统类似，材料需要有高转化效率、高循环次数、材料的高稳定性等要求，研究的方向在电石渣材料的改性及材料循环稳定性的考察。

6. 储能

电石渣可以直接用于制备储能材料或者将电石渣提纯或者处理后用于日趋成熟的 CaCO_3/CaO 以及 $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{CaO}$ 系统。

电石渣主要作为骨架材料被用于储能材料的研究中，熊亚选等[75]以电石渣为骨架材料， NaNO_3 为相变材料，采用冷压缩-热烧结法制备电石渣基复合相变储热材料。该复合材料具备良好的化学相容性， NaNO_3 和电石渣质量比为5:5时，各种热物理性能最好，电石渣基定型相变储热材料性能最佳，无变形

和熔盐泄漏。该比例下复合材料的导热系数最大为 $0.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $50^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 内的储热密度为 $457.2 \text{ J}/\text{g}$, 具备良好的储热性能。电石渣和 NaNO_3 之间具有良好的化学相容性, 适合作为定型相变储热材料的骨架材料。Xiong 等[76]通过冷压热烧结, 以不同质量比的工业电石渣与硝酸钠制备了储能材料, 当电石与硝酸钠的质量比为 5:5 时, 表现出最佳性能: 高热能储存密度为 $447 \text{ J}/\text{g}$, 范围为 $100^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$, 机械强度 73.6 MPa , 表现出良好的热稳定性, 热导率为 $0.93 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

王辉祥[77]等以工业固废电石渣替代传统骨架材料, 采用冷压烧结法创新制备了不同配比的 Na_2CO_3 /电石渣复合相变储热材料, 电石渣与碳酸钠结合可形成性能优异的复合相变储热材料, 当电石渣与碳酸钠质量比为 52.5:47.5 时制备的复合相变储热材料综合性能最佳, 储热温度 $100\sim 900^\circ\text{C}$, 储热密度达到 $993 \text{ J}/\text{g}$, 抗压强度达到 22.02 MPa , 最高导热系数为 $0.62 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 最佳样品中不同组分均匀分布, 组分间具有良好的兼容性, 经 100 次加热/冷却循环后仍具有优异的储热性能, 可为固废资源化利用和低成本储热材料研发提供技术支持。电石渣直接作为储能材料的研究处于试验阶段, 蓄能装置的开发, 工艺的优化及场景应用等仍需持续研究。

CaO 与 CaCO_3 的相互转化以及 CaO 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的相互转化伴随着吸热与放热, 而钙基储能材料具有高能量密度、高反应温度、价格低廉的优点, 储能效果的提高可以通过钙基材料的改性如优化 CaO 蓄能材料的反应温度、反应时间、粒度调节及改性等, Zhang 等[78]采用 $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ 钙循环, 以空气为传热流体研究生物柴油副产物及改性电石渣耦合物的碳捕集及热化学储能性能, 研究发现其具有优良的 CO_2 捕集性能及储热性能。经 30 次蓄热循环后水化率与储热密度分别为 $0.65 \text{ mol}/\text{mol}$ 、 $1.14 \text{ GJ}/\text{t}$, 为电石渣的 1.6 倍。

CaO/CaCO_3 热化学储热被认为是集中太阳能领域的一项有竞争力的技术。孙健等[79]总结了 CaO/CaCO_3 复合材料的热化学储能进展, 认为开发高效稳定的 CaCO_3/CaO 复合材料是规模储能系统规模化运行的关键, 电石渣的循环储能性能不及天然石灰石, 需要通过改性或者复合才能提高储能及循环的性能。Yang 等[80]合成了赤泥/Mn 共掺高铝水泥稳定化电石渣, 用于 CaO/CaCO_3 蓄热。高铝水泥和赤泥/Mn 的加入增强了改性电石渣的蓄热能力、循环稳定性和光吸收性能, 具有良好的蓄热能力和光吸收能力。研究表明, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 和 CaMnO_3 抑制 CaO 晶粒的生长, 而 FeMnO_3 和 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 具有高的光学吸收性能。锰和赤泥提高了电石渣的蓄热率和碱度。30 次循环后, 改性后电石渣的有效利用率为 0.62, 是未处理电石渣的 3.1 倍。改性后的电石渣的光学吸收率约为 58%, 是未处理电石渣光学吸收率的 6.5 倍。赤泥/Mn 共掺高铝水泥稳定的电石渣是一种潜在的候选材料用于 CaO/CaCO_3 蓄热系统。

Sun 等[81]选择石灰石和碳化渣作为钙基原料, 采用固定床反应器对 CaO/CaCO_3 循环过程中的高碳化压力条件 ($>1.0 \text{ MPa}$) 石灰石和电石渣的热化学储能性能进行了研究, 研究碳化温度、煅烧温度和储能次数的影响, 还研究了高碳化压力条件下的循环。随着碳化压力的增加, 钙基材料的储能能力显著增强, 碳化的电石渣在长期储能循环期间, 高压下的循环稳定性高于石灰石。电石渣储能的最佳温度在 1.3 MPa 下为 $800\sim 850^\circ\text{C}$, 高碳化压力可以减轻 CaO 的侵蚀和孔隙堵塞, 碳酸钙基材料的微观结构高压似乎比在大气压下碳化更加多孔, 增加碳化作用压力是提高钙基材料储能能力的有效方法, 电石渣可以作为高压下长期热化学储能的钙源。

7. 结论

在电石法被取代之之前, 应优化电石法的生产工艺, 降低能耗, 发展电石渣制备氧化钙、循环利用的技术, 国内金泰氯碱公司开发的“电石渣制氧化钙循环利用技术”实现了电石渣中钙的循环利用, 为提高电石渣的利用率, 还需开展电石渣用于冶金工业的技术研究。

电石渣还可以用于制备纳米碳酸钙, 甲酸钙等化工产品, 并能用于制备催化剂等产品。

电石渣规模化用于水泥、砌砖等建材行业，需要从源头处理电石渣中的杂质如氯等以满足制备建材原料的需求，电石渣规模化应用的还有烟气脱硫行业，烟气脱硫可以采用干法、半干法、湿法脱硫等，湿法脱硫需着重关注脱硫产物的氧化问题，从原料处理、脱硫机理、脱硫设备优化等方面优化解决。电石渣还可以用于废水治理、土壤修复脱硝等环保行业。

电石渣用于碳捕集及储能等仍处于研究开发阶段，研发方向在电石渣的改性及材料长周期运行的稳定性。随我国“双碳”目标的实施，以电石渣为原料的碳捕集及储能技术是将来开发研究的热点。

参考文献

- [1] 中国产业信息网. 2022 年中国聚氯乙烯行业产业政策、产业链全景、市场供需、重点企业及发展趋势分析[Z]. 2022-11-21.
- [2] 张萍, 李全胜. 电石法 PVC 发展的挑战和思路[J]. 聚氯乙烯, 2014, 42(4): 5-8.
- [3] 赵辰. 乙烯法 PVC 将迎来成长机遇期[J]. 中国石油和化工, 2020(2): 32-34.
- [4] Zhang, J., Tan, H., He, X., Yang, W. and Deng, X. (2020) Utilization of Carbide Slag-Granulated Blast Furnace Slag System by Wet Grinding as Low Carbon Cementitious Materials. *Construction and Building Materials*, **249**, Article ID: 118763. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118763>
- [5] 赵立文, 朱干宇, 李少鹏, 孟子衡, 牟秀娟, 张建波, 李会泉, 谢克强. 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.
- [6] 杨悦, 朱干宇, 孟子衡, 刘鑫辉, 杨靖, 颜坤, 彭宗贵, 王秋剑, 李会泉. 干法电石渣杂质赋存及高效分选应用研究[J]. 过程工程学报: 1-10.
- [7] 李雅茹, 于波, 陆生贵, 邢鹏飞. 电石渣除杂方法研究进展[J]. 耐火与石灰, 2022, 47(2): 17-18.
- [8] 肖军. 关于鼓励西部 PVC 产业与电石渣制水泥产业协同发展的探讨[J]. 中国氯碱, 2019(11): 1-3+6.
- [9] 王勇, 张萌, 曹元辉, 王胜杰, 朱哲. 电石渣水泥生产对水泥行业碳减排的影响分析[J]. 水泥, 2022(7): 10-12.
- [10] 李世强, 鲁斌. 干、湿电石渣制备水泥生料工艺措施[J]. 中国水泥, 2021(7): 103-105.
- [11] 崔军军, 李艳军. 电石渣制水泥回转窑后结圈的原因与解决办法[J]. 水泥, 2020(7): 22+25.
- [12] 崔军军, 刘昆, 李艳军. 电石渣制水泥生产线增湿管道挂壁的原因及解决办法[J]. 水泥, 2022(3): 65-66.
- [13] 包勤立, 杨忠. 旁路除氯技术在使用电石渣等废渣生产水泥工艺中的应用[C]//中国硅酸盐学会科普工作委员会, 建筑材料工业技术情报研究所. 2014 年中国水泥技术年会暨第十六届全国水泥技术交流大会. 2014: 21-25.
- [14] 赵波. PVC 副产电石渣制水泥氯离子含量控制方法探讨[J]. 中国氯碱, 2020(10): 12-14.
- [15] 张文功, 朱先均, 瞿伟. 100% 电石渣制水泥窑尾烟囱防腐处理及分析[J]. 水泥, 2020(11): 36-37.
- [16] 牟秀娟, 朱干宇, 颜坤, 赵立文, 李少鹏, 李会泉, 孙国新. 干法电石渣性质分析及乙炔气逸出行为研究[J]. 化工学报, 2021, 72(2): 1107-1115.
- [17] 秦陆军, 何胜平, 孙国玉. 电石渣用于制造水泥生产系统安全防爆技术[J]. 中国水泥, 2018(2): 89-91.
- [18] Sun, C., Zhang, J., Yan, C., Yin, L., Wang, X. and Liu, S. (2022) Hydration Characteristics of Low Carbon Cementitious Materials with Multiple Solid Wastes. *Construction and Building Materials*, **322**, Article ID: 126366. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126366>
- [19] 阳小东, 李进. 电石渣的综合利用[J]. 聚氯乙烯, 2017, 45(9): 1-4.
- [20] 冯志刚. 湿电石渣混合粉煤灰生产免烧砖工艺的研究[J]. 化学工程, 2014, 42(5): 72-74.
- [21] 张宇, 王银生. 利用粉煤灰、电石渣制备 B05 级加气混凝土砌块研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2021, 35(5): 99-102.
- [22] 孙永泰. 电石渣、煤渣免烧砖的生产工艺[J]. 粉煤灰, 2015, 27(6): 8-9.
- [23] 张杨, 刘少友, 冉岚, 李远勋, 韩丹. 表面活性剂辅助制备电石渣陶瓷砖工艺及其性能[J]. 中国陶瓷, 2017, 53(1): 76-81.
- [24] Ren, Y., Wang, Z., Qu, G., et al. (2022) Comprehensive Performance Study of Aluminum Ash and Calcium Carbide Slag for Brick Making under Ultra-High Pressure. *Construction and Building Materials*, **359**, Article ID: 129526. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129526>
- [25] 栗培龙, 朱德健, 裴仪, 毕嘉宇, 张万强. 电石渣稳定土强度特性影响因素分析[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(6):

2485-2490.

- [26] 刘逢涛, 黄前龙. 电石渣稳定土处治路基力学性能试验探究[J]. 中国公路, 2022(10): 108-109.
- [27] 栗朋雨, 廖洪强, 牛玺荣, 高宏宇, 燕可洲, 王建科. 固废基路用胶凝材料配制及性能研究[J]. 水泥工程, 2022(5): 78-83.
- [28] 苗福生, 马海龙, 郭武明, 崔崇. 利用固体废弃物制备硅酸钙绝热材料综述[J]. 宁夏工程技术, 2018, 17(2): 177-182.
- [29] Liu, F., Wang, X. and Cao, J. (2012) Effect of Ultrasonic Process on Carbide Slag Activity and Synthesized Xonotlite. *Physics Procedia*, **25**, 56-62. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.049>
- [30] Bai, Y., Guo, W., Zhang, Y., et al. (2022) Low Carbon Binder Preparation from Slag-Red Mud Activated by MSWI fly Ash-Carbide Slag: Hydration Characteristics and Heavy Metals' Solidification Behavior. *Journal of Cleaner Production*, **374**, Article ID: 134007. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134007>
- [31] Wang, H., Xu, W., Sharif, M., Cheng, G. and Zhang, Z. (2022) Resource Utilization of Solid Waste Carbide Slag: A Brief Review of Application Technologies in Various Scenes. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, **4**, 1-16. <https://doi.org/10.1007/s42768-021-00090-z>
- [32] 高红. 电石渣循环利用 助力绿色低碳发展[J]. 中国经贸导刊, 2021(22): 51-52.
- [33] 王新博, 周志华, 邵明凯. 循环利用电石渣制备活性氧化钙技术研究[J]. 耐火与石灰, 2020, 45(5): 5-8.
- [34] 樊庆霁, 韩巍, 帕尔哈提·买买提依明. 电石渣生产活性氧化钙电石原料技术在电石法 PVC 行业中应用的可行性分析[J]. 中国氯碱, 2015(12): 14-17.
- [35] 王治帅, 公旭中, 王志, 刘文礼. 电石渣制备高强度氧化钙及其含碳球团循环生产电石[J]. 中国氯碱, 2017(1): 42-46.
- [36] Gong, X.-Z., Zhang, J.-Q., Wang, Z., et al. (2021) Development of Calcium Coke for CaC₂ Production Using Calcium Carbide Slag and Coking Coal. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, **28**, 76-87. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2049-5>
- [37] Wang, H., Xu, W., Sharif, M., et al. (2022) Carbon-Calcium Composite Conversion of Calcium Carbide-Acetylene System: On the Imperative Roles of Carbon Capture and Solid Waste Recycling. *Applied Energy*, **327**, Article ID: 120139. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.120139>
- [38] 郭琳琳, 范小振, 张文育, 张翠华, 李煦. 电石渣制备高附加值碳酸钙的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 364-371.
- [39] Zhang, T., Chu, G., Lyu, J., et al. (2022) CO₂ Mineralization of Carbide Slag for the Production of Light Calcium Carbonates. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **43**, 86-98. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2022.02.011>
- [40] Li, W., Huang, Y., Wang, T., Fang, M. and Li, Y. (2022) Preparation of Calcium Carbonate Nanoparticles from Waste Carbide Slag Based on CO₂ Mineralization. *Journal of Cleaner Production*, **363**, 132463. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132463>
- [41] Li, W., Wang, T., Yang, Y., et al. (2022) Calcium Recovery from Waste Carbide Slag via Ammonium Sulfate Leaching System. *Journal of Cleaner Production*, **377**, Article ID: 134308. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134308>
- [42] Lim, H.H., Pua, F.L., Othman, R., et al. (2022) Synthesis of Carbide Lime Waste Derived Base Catalyst (KF/CLW-Fe₃O₄) for Methyl Ester Production: An Optimization Study. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, **17**, 127-134. <https://doi.org/10.9767/bcrec.17.1.12348.127-134>
- [43] Li, F.-J., Li, H.-Q., Wang, L.-G. and Cao, Y. (2015) Waste Carbide Slag as a Solid Base Catalyst for Effective Synthesis of Biodiesel via Transesterification of Soybean Oil with Methanol. *Fuel Processing Technology*, **131**, 421-429. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.018>
- [44] Wang, Y., Li, Y., Yang, L., et al. (2022) Ca₁₂Al₁₄O₃₃ or MgO Supported Ni-Carbide Slag Bi-Functional Materials for H₂ Production and CO₂ Capture in Sorption-Enhanced Steam Gasification of Cellulose/Polyethylene Mixture. *Fuel*, **328**, Article ID: 125209. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125209>
- [45] Ma, H., Feng, X., Yang, Y., Zhang, Z. and Deng, C. (2016) Preparation of Feed Grade Calcium Formate from Calcium Carbide Residue. *Clean Technologies and Environmental Policy*, **18**, 1905-1915. <https://doi.org/10.1007/s10098-016-1119-x>
- [46] 韦筠寰. 电石渣在酸性废水治理中的应用[J]. 化工进展, 2003(4): 410-412.
- [47] 李井懿, 王秋侠, 廖瀛文, 宋龙跃, 董喆, 陈静. 废弃电石渣处理酸性废水[J]. 山东化工, 2022, 51(13): 189-191.
- [48] 蒋世鹏, 甘顺鹏, 杨三妹, 季荣, 胡勇. 硫酸法钛白粉酸性废水处理研究现状[J]. 盐科学与化工, 2022, 51(7): 6-10.
- [49] 王帆. 矿山酸性废水治理试验研究[J]. 现代矿业, 2010, 26(8): 121-122.

- [50] 崔晓涵, 林静雯, 卢奕博, 郑寒冰, 姚胜东, 吴国昊. 电石渣与冶金废水生成硫酸钙滤渣含水量研究[J]. 广州化工, 2022, 50(8): 45-49.
- [51] 田蕾, 乌英嘎, 海泉. 利用电石渣中和工业酸性废水提取氯化钙研究[J]. 盐业与化工, 2015, 44(6): 16-17.
- [52] 叶旭润, 李进, 黄忠源, 康晶, 孙索清. 电石渣-碳酸钠法脱硫废水预处理试验研究[J]. 北京交通大学学报, 2019, 43(6): 124-130.
- [53] Ayeche, R. and Hamdaoui, O. (2012) Valorization of Carbide Lime Waste, a By-Product of Acetylene Manufacture, in Wastewater Treatment. *Desalination and Water Treatment*, **50**, 87-94. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.708547>
- [54] 王小虎, 吴葵霞, 吴德华, 张其龙, 董勇. 电石渣在燃煤电厂脱硫工艺中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(S2): 140-148.
- [55] 能子礼超, 刘盛余. 电石渣湿式烟气脱硫传质-反应过程研究[J]. 煤炭学报, 2012, 37(S2): 432-437.
- [56] 童艳, 周屈兰, 惠世恩, 徐通模. 电石渣在湿法脱硫中的消溶特性[J]. 动力工程, 2006(6): 884-887.
- [57] 杜谦, 吴少华, 朱群益, 秦裕琨. 湿法烟气脱硫环境下亚硫酸钙的非催化氧化[J]. 化工学报, 2003(10): 1490-1493.
- [58] 陈文瑞. 中小燃煤机组脱硫除尘一体化超低排放改造实例[J]. 环保科技, 2016, 22(6): 9-15.
- [59] 刘盛余, 能子礼超, 邱伟, 陆成伟, 曲兵, 徐园园, 刘建英, 赵俊辉, 胡芸铭. 喷淋塔中添加柠檬酸促进电石渣烟气脱硫及其机理[J]. 煤炭学报, 2011, 36(9): 1549-1553.
- [60] Milotić, M., Đurić, S., Čepić, Z., et al. (2022) Experimental Investigation of SO₂ Removal from Flue Gases by Cleaning with Solution of Lime Suspension and Formic Acid. *Processes*, **10**, 537. <https://doi.org/10.3390/pr10030537>
- [61] 徐荣田, 张战强, 张国兴, 陈磊, 路辉, 关福祥, 刘荣安. 电石渣代替石灰石作为脱硫剂在鸳鸯湖电厂的应用[J]. 宁夏电力, 2019(6): 61-64+70.
- [62] 张卡德. 电石渣运用于 CFB-FGD 的新工艺技术研究[J]. 节能与环保, 2021(2): 72-74.
- [63] 王团安. 电石渣干粉用于火电干法脱硫研究[J]. 煤矿现代化, 2016(2): 71-72.
- [64] 吴枫, 王丙林, 王勋. 采用电石渣作为脱硫剂的循环流化床法脱硫可行性分析[J]. 甘肃科技纵横, 2016, 45(9): 42-44.
- [65] 杜媛, 李媛, 杨超英, 张小龙. 电石渣半干法脱硫 + 低温 SCR 脱硝工艺在火电厂烟气净化中的应用[J]. 广东化工, 2020, 47(3): 153-155.
- [66] Wang, F., Li, H., Gao, J., et al. (2022) High Efficiency Removal of NO Using Waste Calcium Carbide Slag by Facile KOH Modification. *Journal of Environmental Sciences*. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2022.09.029>
- [67] 娜佩, 李慧, 王建瑜, 高冀芸, 贾丽娟, 刘晨辉, 王访. 响应面法优化电石渣脱硝工艺的研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2023(3): 1-11.
- [68] 王亚丽, 陈美娜, 崔素萍, 马晓宇. 稻壳灰-电石渣复合吸收剂的脱硫脱硝性能[J]. 材料导报, 2018, 32(22): 3995-3999.
- [69] 肖文军, 韩华钦. 电石渣联合生物炭对硫化铜矿酸性土壤的协同改良效果[J]. 化工矿物与加工, 2022, 51(12): 25-29.
- [70] 周坤渊, 刘仕翔, 罗泽娇. 常见碱性工业废渣稳定化修复重金属污染土壤的研究进展[J]. 安全与环境工程, 2021, 28(6): 174-181.
- [71] 郝汉舟, 陈同斌, 靳孟贵, 雷梅, 刘成武, 祖文普, 黄莉敏. 重金属污染土壤稳定/固化修复技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2011, 22(3): 816-824.
- [72] 曹家玮, 曹洪雨, 索崇娴, 张洁雅, 董晓强. 水泥-赤泥-电石渣-磷石膏固化镉污染土壤[J]. 化工环保, 2022, 42(4): 435-441.
- [73] 张登峰, 边超, 何江华, 聂小平, 刘伟. 氧化钙基 CO₂ 吸收剂活化方式研究进展[J]. 安全与环境学报, 2014, 14(5): 222-227.
- [74] 孙荣岳, 叶江明, 毕小龙, 陈凌海. 丙酸改性提高电石渣捕集 CO₂ 性能的动力学分析[J]. 化工进展, 2017, 36(6): 2325-2330.
- [75] 熊亚选, 王辉祥, 胡子亮, 药晨华, 宋超宇, 丁玉龙. 电石渣骨架定型相变材料储热性能研究[J]. 综合智慧能源, 2022, 44(4): 71-75.
- [76] Xiong, Y.X., et al. (2022) Carbide Slag Based Shape-Stable Phase Change Materials for Waste Recycling and Thermal Energy Storage. *Journal of Energy Storage*, **50**, Article ID: 104256. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104256>
- [77] 王辉祥, 熊亚选, 任静, 药晨华, 宋超宇, 吴玉庭, 丁玉龙. Na₂CO₃/电石渣复合相变储热材料制备与性能研究[J].

储能科学与技术: 1-9.

- [78] Zhang, C., Li, Y., Bian, Z., Zhang, W. and Wang, Z. (2021) Simultaneous CO₂ Capture and Thermochemical Heat Storage by Modified Carbide Slag in Coupled Calcium Looping and CaO/Ca(OH)₂ Cycles. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **36**, 76-85. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.026>
- [79] 孙健, 柏生斌, 周子健, 杨远东, 刘文强. CaCO₃/CaO 复合材料热化学储能特性研究进展[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2023, 51(1): 123-132.
- [80] Yang, Y., Li, Y., Zhang, C., He, Z. and Zhao, J. (2022) Thermochemical Heat Storage and Optical Properties of Red Mud/Mn Co-Doped High Alumina Cement-Stabilized Carbide Slag in CaO/CaCO₃ Cycles. *Fuel Processing Technology*, **236**, Article ID: 107419. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107419>
- [81] Sun, H., Li, Y., Bian, Z., Yan, X., Wang, Z. and Liu, W. (2019) Thermochemical Energy Storage Performances of Ca-Based Natural and Waste Materials under High Pressure during CaO/CaCO₃ Cycles. *Energy Conversion and Management*, **197**, Article ID: 111885. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111885>