

碱活化对粉煤灰结构及矿化性能的影响

秦雷^{1,2}, 吝思恒^{1,2}, 林海飞^{1,2}, 李树刚^{1,2}, 李嘉伟^{1,2}, 张飞龙^{1,2}, 熊梅伶^{1,2}

(1. 西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054;

2. 西安科技大学 西部矿井开采及灾害防治教育部重点实验室, 陕西 西安 710054)

摘要: 碱活化粉煤灰结构特征直接影响其与CO₂的矿化反应能力, 研究碱活化粉煤灰对CO₂的矿化性能是突破煤基固废粉煤灰对CO₂矿化封存效率的关键. 以石家庄燃煤电厂褐煤粉煤灰为研究对象, 通过激光粒度仪、扫描电镜-能谱仪和红外光谱仪测试, 探究不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰结构特征. 基于高温高压搅拌反应釜矿化试验平台以及热重试验分析, 研究碱活化粉煤灰对CO₂的矿化性能. 试验结果表明: 碱活化会造成粉煤灰颗粒破碎分解, 导致粉煤灰粒径分布降低. 微观尺度下粉煤灰呈规则球状颗粒, 碱活化造成粉煤灰细化, 暴露更多活性Ca元素有利于矿化固碳. 碱活化粉煤灰中铝氧四面体或硅氧四面体网络结构破坏, 粉煤灰颗粒表面覆盖硅酸钙水化物凝胶(C-S-H凝胶), 且C-S-H凝胶具有较高Si-O聚合度. 碱活化可有效提升粉煤灰矿化固碳性能, 碱处理浓度为15%时, 褐煤粉煤灰矿化固碳性能最优, CO₂吸收量达到8.9 g/kg, Ca的转化率达到27.8%, 相比于未活化粉煤灰CO₂吸收量提升71.2%, Ca的转化率提升70.6%.

关键词: CO₂封存; CCUS; 碱活化粉煤灰; 碱激发; 热重分析法; 矿化固碳性能

中图分类号: X 752; TD 327 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-1964(2025)02-0437-11

Impact of alkali activation on the structure and mineralization performance of fly ash

QIN Lei^{1,2}, LIN Siheng^{1,2}, LIN Haifei^{1,2}, LI Shugang^{1,2}, LI Jiawei^{1,2},
ZHANG Feilong^{1,2}, XIONG Meiling^{1,2}

(1. College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710054, China;

2. Key Laboratory of Western Mine Exploitation and Hazard Prevention (Ministry of Education),

Xi'an University of Science and Technology, Xi'an, Shaanxi 710054, China)

Abstract: The structural properties of alkali-activated fly ash critically influence its CO₂ mineralization capacity. Understanding the CO₂ mineralization performance of alkali-activated fly ash is key to improving the efficiency of carbon sequestration in coal-based solid waste. Lignite fly ash from a coal-fired power plant in Shijiazhuang, China, was investigated. Structural characteristics of fly ash subjected to varying concentrations of alkali activation were analyzed using laser particle size analysis, scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy (SEM-

收稿日期: 2024-07-27 修回日期: 2024-11-12 DOI: 10.13247/j.cnki.jcmt.2024.0359

基金项目: 中国科协青年人才托举工程项目(2022QNRC001); 陕西省青年人才托举计划项目(20220437); 西安科技大学优秀青年科技基金项目(2024YQ2-03)

通信作者: 秦雷(1991-), 男, 山东省济宁市人, 副教授, 硕士生导师, 工学博士, 从事低透煤层增渗与瓦斯抽采、煤基固废绿色处置、二氧化碳封存技术等方面的研究.

E-mail: qinlei@xust.edu.cn Tel: 13279251936

引用格式: 秦雷, 吝思恒, 林海飞, 等. 碱活化对粉煤灰结构及矿化性能的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2025, 54(2): 437-447.

QIN Lei, LIN Siheng, LIN Haifei, et al. Impact of alkali activation on the structure and mineralization performance of fly ash[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(2): 437-447.

EDS), and infrared spectroscopy. The CO₂ mineralization performance of alkali-activated fly ash was assessed using high-temperature and high-pressure stirred reactor experiments and thermogravimetric analysis. Experimental results reveal that alkali activation causes fragmentation and decomposition of fly ash particles, reducing the particle size distribution. At the microscopic level, fly ash particles exhibit regular spherical morphologies, with alkali activation producing finer particles that expose more reactive calcium elements, enhancing carbon sequestration. Alkali activation disrupts the alumina-silicate tetrahedral network structures in fly ash, with the surface of the fly ash particles covered by calcium silicate hydrate (C-S-H) gel, which has a high degree of Si—O polymerization. At an optimal alkali concentration of 15%, lignite fly ash achieves the highest carbon sequestration performance, with a CO₂ absorption of 8.9 g/kg and a calcium conversion rate of 27.8%. These values represent a 71.2% increase in CO₂ absorption and a 70.6% increase in calcium conversion compared to untreated fly ash.

Key words: CO₂ storage; CCUS; alkali-activated fly ash; alkali activation; thermogravimetric analysis; carbon sequestration performance

“双碳”目标及碳捕集、利用与封存技术(CCUS)为燃煤电厂粉煤灰提供新的综合利用途径^[1-4].粉煤灰含有氧化钙等碱金属及碱土金属化合物,具备矿化吸附固定及利用CO₂的能力^[5-8].然而粉煤灰中钙基活性物质含量较少,表现出较低CO₂封存能力^[9].碱活化为粉煤灰CO₂高效矿化封存提供可能.碱性工业固废由高无定形相组成,可与碱反应产生地质聚合物或凝胶,被证明可以提升矿化反应吸收CO₂的能力^[10].但碱活化粉煤灰结构特征不明确,CO₂矿化性能尚未得到充分研究,有必要进一步研究其潜在高效矿化固碳机理.

碱活化的提升粉煤灰CO₂矿化性能方面具有显著优势.碱活化可使粉煤灰中的硅酸盐和铝酸盐形成溶胶态并释放羟基离子,从而增强其与CO₂的矿化反应能力^[11].NaOH相比于KOH对粉煤灰活性激发能力更强,因其阳离子半径较小,更易迁移至凝胶网络中平衡负电荷,从而促进活性物质释放^[12].此外,生石灰对粉煤灰活性激发效果优于熟石灰^[13].碱活化后粉煤灰矿物组成主要包括硅酸钙水合物、硅酸镁水合物、高岭石和钠沸石等^[10].同时碱活化将破坏粉煤灰表面的Si—O—Si和Si—O—Al结构,提高其表面活性及吸附性能^[14].研究表明,碱处理后粉煤灰对CO₂封存性能显著提高,其矿化容量相较于沸石与煤气化渣更高^[10].文献^[15]研究不同NaOH用量对矿渣基泡沫混凝土性能的影响,发现NaOH用量为12%时,碳化过程中生成碳酸盐量最高.文献^[13]研究发现,掺有3%活化剂的粉煤灰在取代50%水泥时,表现出最佳活性激发效果.此外,文献^[16]

研究表明,基于C类粉煤灰的碱激发水泥材料对CO₂吸收能力较强,且这与材料孔隙度和微观结构紧密相关.

粉煤灰矿化CO₂技术主要分为直接矿化和间接矿化两大工艺^[17-20].直接矿化工艺通过将粉煤灰与CO₂在特定条件下反应,直接生成碳酸钙等固体矿物,实现CO₂捕集和封存^[21].直接矿化工艺可通过调整温度、固液比、气速等参数,提高粉煤灰对CO₂的矿化效率^[22].间接矿化工艺利用添加剂或介质促进CO₂捕集和转化,形成稳定碳酸盐矿物^[6,23].碱活化粉煤灰矿化属于间接矿化技术,使用NaOH等碱性添加剂改性粉煤灰,提升其潜在的矿化固碳性能.

目前碱活化粉煤灰CO₂矿化固碳潜能仍存争议,需要全面了解碱活化粉煤灰矿化性能及固碳机理.本文在现有研究基础上,基于激光粒度仪、扫描电镜-能谱仪和红外光谱仪测试,探究不同浓度碱活化粉煤灰结构特征,通过自主搭建的高温高压搅拌反应釜矿化试验平台,利用热重分析法研究碱活化粉煤灰CO₂矿化性能,包括矿化反应中CO₂的吸收量及Ca的转化率,综合试验结果探究碱活化对粉煤灰矿化固碳性能的提升效果,为粉煤灰矿化CO₂封存技术提供新的理论基础.

1 试验材料与方法

1.1 试验样品的制备

1.1.1 试验粉煤灰采集

本文以河北省石家庄燃煤电厂褐煤粉煤灰为研究对象.为确保粉煤灰样品的综合性和代表性,在多个时间节点从电厂不同燃烧单元采集样品,

并充分混合得到代表性粉煤灰样品. 采集后确保在不受挤压、冲击和日光直射条件下运输至实验室.

1.1.2 试验粉煤灰碱活化处理

实验室使用 NaOH 处理粉煤灰, 得到不同浓度碱活化粉煤灰样品. 首先分别配制质量分数(浓度)为 5%, 10%, 15%, 20% 的碱溶液, 并与粉煤灰按照质量比为 8 : 10 充分混合, 在室温下处理 1

h. 其次使用纯水洗涤消除多余碱性物质, 确保碱活化粉煤灰样品 pH 保持一致(平均 pH 值为 12.12, 方差为 0.04). 同时中和处理碱废液, 降低其碱性后按照实验室废液处理规范集中处理. 最后将碱活化粉煤灰在 105 °C 干燥处理 12 h, 为矿化试验做准备. 干燥后的碱活化粉煤灰见图 1. 原始及碱活化处理后粉煤灰化学元素成分如表 1 所示.

表 1 原始及碱活化处理后粉煤灰样品化学成分质量分数
Table 1 Chemical composition mass fraction of raw and alkali activated fly ash samples

w(NaOH) / %	化学成分质量分数 / %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
0(原始)	55.22	29.36	4.48	4.04	0.75	2.53	0.63	1.15
5	55.07	29.88	4.95	4.04	0.75	2.50	0.55	0.45
10	55.83	29.77	4.40	4.06	0.81	2.40	0.53	0.41
15	54.74	29.38	4.92	4.10	0.76	2.40	1.40	0.42
20	55.42	29.91	4.60	4.05	0.80	2.42	0.62	0.38

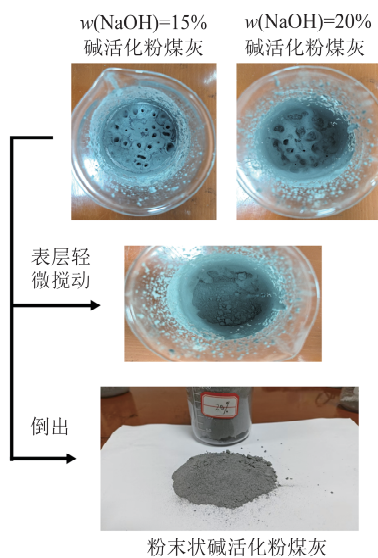


图 1 干燥后的碱活化粉煤灰
Fig. 1 Alkali activated fly ash after drying

1.2 试验设备及步骤

试验设备及流程如图 2 所示.

- 1) 真空干燥箱: DZF 型真空干燥箱. 控温范围为 50~250 °C, 真空度范围为 -0.10~0.01 MPa.
- 2) CO₂ 气瓶: 液态 CO₂ 气瓶. 初始含量为 40 L, 初始压力为 5 MPa.
- 3) CO₂ 减压阀: YQT-370 型 CO₂ 减压阀. 最大输入压力为 15 MPa, 最大输出压力为 4 MPa.
- 4) 高温高压搅拌反应釜: BJ-SR-100 型高温高压搅拌反应釜. 材质为 316L, V 型线性密封, 釜内容积为 100 mL, 电加热方式. 最高工作压力为 10 MPa, 最高工作温度为 300 °C, 搅拌转速范围为

150~1 500 r/min, PID 智能控温精度为 ±1 °C, 加热功率为 500~1 100 W.

- 5) 热重分析仪(TG): HITACHI STA200 型. 温度范围为室温至 1 100 °C.
- 6) 激光粒度仪: COULTER LS230 型. 测试粒度范围为 0.04~2 000.00 μm.
- 7) 扫描电镜-能谱仪(SEM-EDS): JSM-7610F 型. 放大倍数为 25~100 万倍.
- 8) 红外光谱仪(FTIR): Nicolet iN10 型. 光谱范围为 600~11 700 cm⁻¹.

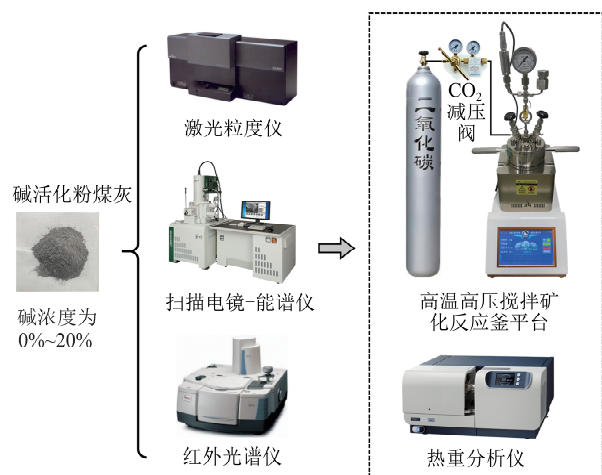


图 2 试验设备及流程
Fig. 2 Experimental equipment and procedure

将碱活化粉煤灰分别进行激光粒度仪、扫描电镜-能谱仪、红外光谱仪测试, 得到碱浓度为 0%~20% 条件下碱活化褐煤粉煤灰结构特征数据.

随后进行 CO_2 湿法矿化试验, CO_2 气瓶通过减压阀输出压力为 2 MPa 的 CO_2 气体通入高温高压搅拌反应釜, 与固液质量体积比为 10 g/50 mL 的碱活化粉煤灰进行矿化反应, 反应 2 h 过程中维持反应釜温度为 24 $^\circ\text{C}$ 、搅拌转速为 500 r/min. 矿化反应结束后粉煤灰经干燥处理并进行热重分析测试, 得到碱活化粉煤灰矿化固碳性能数据.

1.3 粉煤灰矿化固碳性能表征方法

热重分析仪可测定粉煤灰矿化反应 CO_2 吸收量及吸收效率^[24]. 热重分析仪初始温度设定为 30 $^\circ\text{C}$, 矿化后粉煤灰样品的初始质量为 m_A , 在全封闭氮气氛围下以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 1 000 $^\circ\text{C}$, 过程中分别在 105, 500 $^\circ\text{C}$ 恒温 5 min, 热重分析仪自动记录全过程样品质量变化. 30~105 $^\circ\text{C}$ 为样品自由水质量损失 Δm_B ; 105~500 $^\circ\text{C}$ 为结合水、凝胶水以及氢氧化物质量损失 Δm_C ^[25]; 500~900 $^\circ\text{C}$ 为 CaCO_3 质量损失 Δm_D , 其中 500~700 $^\circ\text{C}$ 期间主要为低结晶 CaCO_3 分解, 700~1 000 $^\circ\text{C}$ 主要为高结晶 CaCO_3 分解^[26-27]; 硅酸钙水化物凝胶(C-S-H 凝胶)分解贯穿整个热重试验升温过程^[23]. 粉煤灰样品热重试验升温过程中温度对应分解物质见表 2.

表 2 热重试验升温过程粉煤灰分解物质及对应温度
Table 2 Decomposed substances and corresponding temperatures in fly ash during thermogravimetric analysis

温度/ $^\circ\text{C}$	30~< 105	105~< 500	500~< 1 000	30~ 1 000
分解物质	自由水	结合水+ 氢氧化物	碳酸钙	C-S-H 凝胶

矿化后粉煤灰中 CO_2 质量分数 $w(\text{CO}_2)$ 可由式(1)计算^[22]. CO_2 吸收量 m_F 通过样品中 CO_2 的质量与其他成分的质量比例计算得出, 如式(2)^[28] 所示. 粉煤灰中 Ca 的转化率可由式(3)^[22] 计算得出.

$$w(\text{CO}_2) = \frac{\Delta m_D}{m_A - \Delta m_B - \Delta m_C} \times 100\%, \quad (1)$$

$$m_F = 1000 \times \frac{w(\text{CO}_2)}{1 - w(\text{CO}_2)}, \quad (2)$$

$$\zeta(\text{Ca}) = \frac{w(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2)}{w(\text{CaO})/M(\text{CaO})} \times 100\%, \quad (3)$$

式中: m_F 为矿化粉煤灰对 CO_2 的吸收量, g/kg; $w(\text{CaO})$ 为矿化反应前粉煤灰中 CaO 的质量分数, %; $M(\text{CO}_2)$ 和 $M(\text{CaO})$ 分别为 CO_2 和 CaO 的摩尔质量, g/mol; $\zeta(\text{Ca})$ 为 Ca 的转化率, %.

2 试验结果与讨论

2.1 碱活化粉煤灰结构特征

2.1.1 碱活化粉煤灰粒度演化

碱浓度为 0%~20% 的碱活化粉煤灰粒径分布变化如图 3 所示. 碱活化粉煤灰粒径分布低于原始粉煤灰, 其粒径范围为 0~225 μm , 且粒径分布呈现出 3 个峰, 3 峰粒径范围分别是 0~<31 μm (小粒径)、31~<94 μm (中粒径) 和 94~225 μm (大粒径). 随着碱浓度增加, 碱活化粉煤灰粒径分布峰左移, 小粒径粉煤灰数量增加, 大粒径粉煤灰数量减少, 说明碱活化会造成粉煤灰颗粒破碎分解.

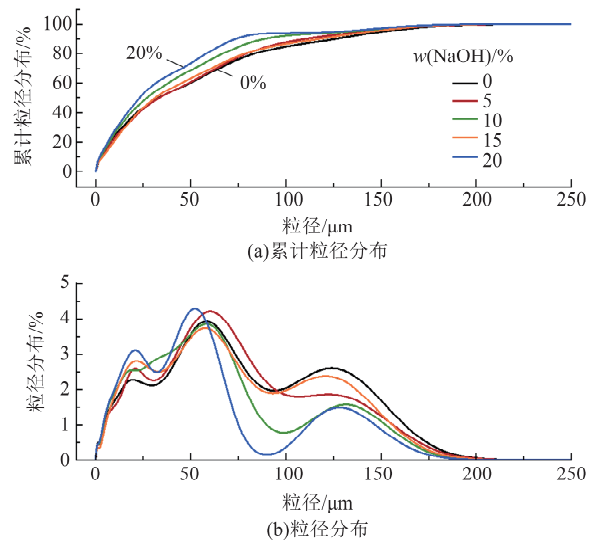


图 3 不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰粒径分布变化
Fig. 3 Particle size distribution changes of fly ash activated with different concentrations of alkali

不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰粒径范围变化如图 4 所示, 图中 D_{90} , D_{50} 和 D_{10} 表示粉煤灰粒度分布的百分位值. 随着碱浓度增加, 碱活化粉煤灰 D_{90} 大幅度降低, 从原始粉煤灰的 115.0 μm 降低至浓度为 20% 的碱处理的 67.0 μm ; D_{50} 出现小幅度降低趋势, 从原始粉煤灰的 30.2 μm 降低至浓度为 20% 的碱处理粉煤灰的 21.0 μm ; D_{10} 出现小幅度上升趋势, 从原始粉煤灰的 2.6 μm 升高至浓度为 15% 的碱处理粉煤灰的 3.4 μm .

碱活化过程中, 粉煤灰与碱活化剂发生化学反应生成水化硅酸钠 (Na_2SiO_3) 和水化铝酸钠 (NaAlO_2), 促进粉煤灰颗粒表面溶解; 强碱环境造成粉煤灰孔隙扩张, 颗粒表面积增加, 内部应力变化导致颗粒微观破裂和细化^[14]; 粉煤灰颗粒部分溶解与再结晶过程形成更小晶体粒子. 三者共同作用导致粉煤灰粒径分布降低.

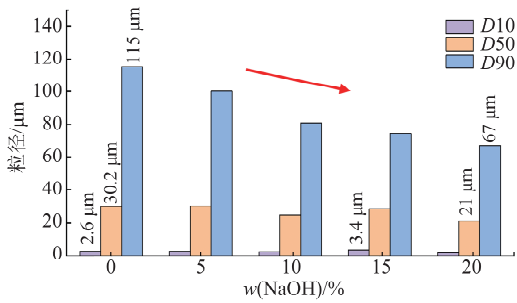


图 4 不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰粒径范围变化
Fig. 4 Particle size range changes of fly ash activated with different concentrations of alkali

2.1.2 碱活化粉煤灰表面能谱特征

碱浓度为 0%~20% 的碱活化粉煤灰的 SEM 结果如图 5 所示. 原始粉煤灰在微观尺度下呈现出

规则球状颗粒, 球状颗粒主要化学成分为 Si 和 Al 的氧化物, 其表面存在少量结晶 CaO, 验证了粉煤灰化学成分含量测试结果. 当经过不同浓度的碱活化处理后, 粉煤灰颗粒表面出现覆盖物, 初步判断为 C-S-H 凝胶物质.

图 6 为碱活化粉煤灰中重要元素 Si, Al 和 Ca 的能谱云图. 粉煤灰球形颗粒的表面几乎完全覆盖了 Si 和 Al 元素, 对矿化反应最重要的 Ca 元素则相对较少, 仅在粉煤灰颗粒周围少量聚集. 随着碱活化处理浓度升高, 粉煤灰颗粒分散度提高, Ca 元素分布量显著提升, 说明碱活化可造成粉煤灰细化, 暴露更多活性 Ca 元素, 有利于提升矿化固碳性能.

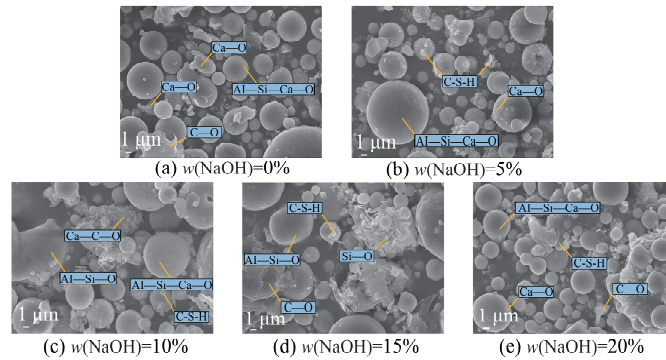


图 5 不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰的 SEM 结果
Fig. 5 SEM results of fly ash activated with different concentrations of alkali

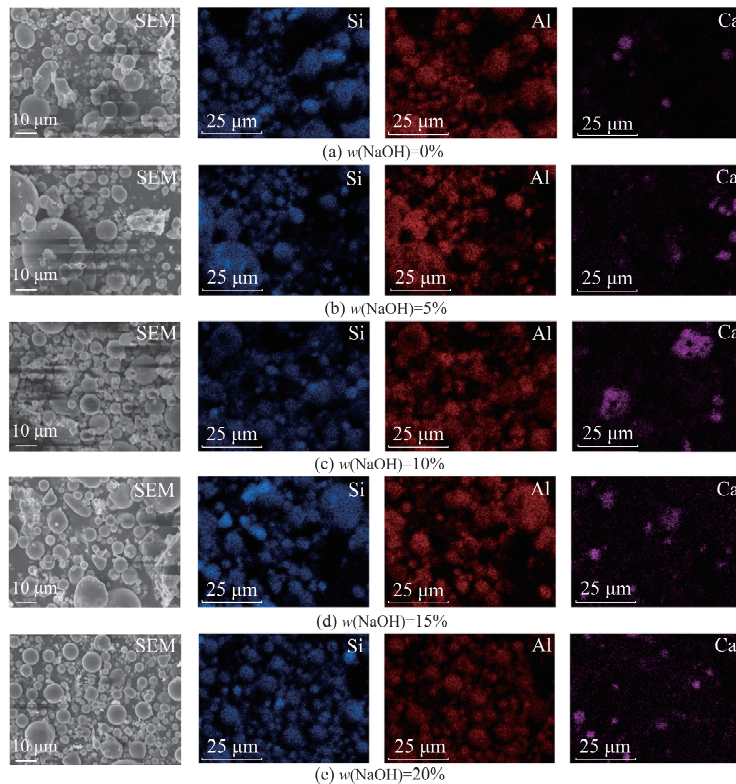


图 6 不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰表面能谱特征
Fig. 6 Surface spectroscopy characteristics of fly ash activated with different concentrations of alkali

2.1.3 碱活化粉煤灰化学成分变化

通过分析 FTIR 图谱特定波长透射率可得到样品重要官能团相对含量^[29]. 碱浓度为 0%~20% 的碱活化粉煤灰 FTIR 图谱如图 7 所示. 不同碱浓度条件下的碱活化粉煤灰具有相似特征峰, 分别为 3 415 cm^{-1} 处的 O—H 所包括的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、吸附水与结晶水, 1 065 cm^{-1} 处的 Si—O—Si 键硅酸盐矿物, 778 cm^{-1} 与 537 cm^{-1} 处的 Al—O 键铝酸盐, 以及 412 cm^{-1} 处的 Si—O—Al 键铝硅酸盐.

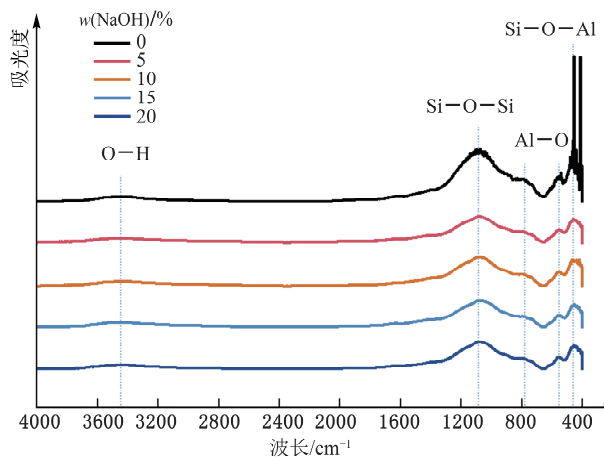


图 7 不同浓度碱活化粉煤灰 FTIR 图谱
Fig. 7 FTIR spectra of fly ash activated with different concentrations of alkali

图 8 展示了不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰中重要官能团含量的变化情况. 随着碱浓度增加, 粉煤灰中的 O—H 键含量几乎未发生变化. 由于碱活化处理, 粉煤灰中的 Si—O—Si、Al—O 和 Si—O—Al 键断裂, 相对于原始粉煤灰, 碱浓度为 20% 时碱活化粉煤灰中的硅酸盐、铝酸盐和铝硅酸盐的含量分别减少了 0.57%, 0.20% 和 1.41%.

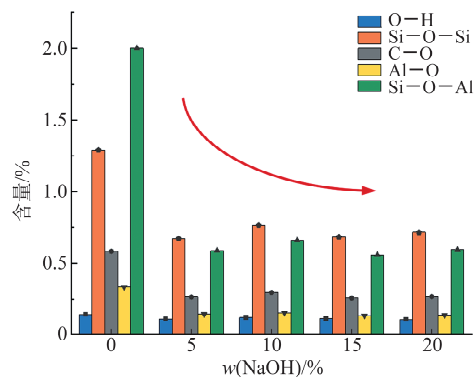
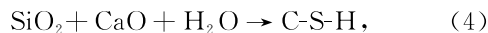


图 8 不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰重要官能团含量变化
Fig. 8 Changes in important functional group content of fly ash activated with different concentrations of alkali

碱活化过程中, 粉煤灰硅酸盐 (Si—O—Si) 和铝酸盐 (Al—O) 可生成硅酸钙水化物 (C-S-H) 和类似的水化物, 基本反应方程式为



C-S-H 凝胶化学组成不固定, 通常表现为含有不同比例的钙、硅和非晶态凝胶水, 具有较高的比表面积和较低的晶体度. 红外光谱中, 随着 C-S-H 凝胶中 Si—O 键聚合度增加, C-S-H 凝胶可以分为 Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 共 4 种形式^[29]. 红外光谱中 870 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Q^1 的 Si—O 键伸缩振动特征峰, 常见于未水化颗粒中; 976 cm^{-1} 附近的吸收峰是 Q^2 的 Si—O 键反对称伸缩振动特征峰, 主要由粉煤灰水化产生^[30]; 1 081 cm^{-1} 和 1 160 cm^{-1} 附近的吸收峰分别为 Q^3 和 Q^4 的 Si—O 键伸缩振动特征峰, 主要由 C-S-H 凝胶碳化而来^[31].

如图 9 所示, 粉煤灰碱活化过程中, 4 种类型的 C-S-H 凝胶含量始终保持 $Q^3 > Q^4 > Q^2 > Q^1$, 粉煤灰 C-S-H 凝胶中的 Si—O 键具有较高聚合度. 随着碱浓度从 0% 提升至 5%, 粉煤灰在碱性溶液作用下其中的 Si—O—Si, Si—O—Al 和 Al—O—Al 键断裂, 铝氧四面体或硅氧四面体网络结构破坏, 发生解聚分别形成 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$, $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 或 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 等离子态单体, 粉煤灰中的 Si—O—Al 键含量大幅下降. 当碱浓度从 5% 提升至 20% 时, 粉煤灰中逐渐生成 C-S-H 凝胶, C-S-H 凝胶在碱处理浓度为 10% 时含量最高, 不同 Si—O 键聚合度的 C-S-H 凝胶含量分别为 Q^1 : 0.35%, Q^2 : 0.55%, Q^3 : 0.77%, Q^4 : 0.63%.

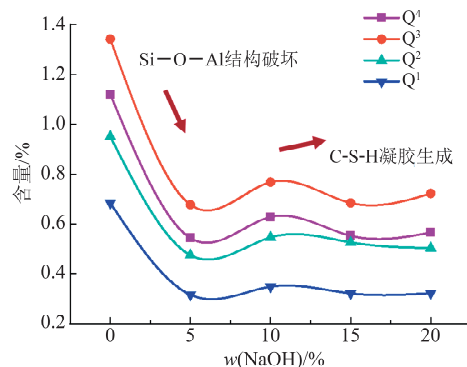


图 9 基于 FTIR 的碱活化粉煤灰中的 C-S-H 凝胶含量变化
Fig. 9 Changes in C-S-H content of alkali-activated fly ash based on FTIR

2.2 碱活化粉煤灰矿化固碳性能

2.2.1 固碳粉煤灰热重曲线演化

不同碱浓度条件下的碱活化粉煤灰经矿化反

应后,通过热重试验得到其在升温过程中的失重曲线,如图 10 所示,图中 w 为碱活化粉煤灰经矿化反应后在热重试验中的质量分数, t 为热重试验温度.

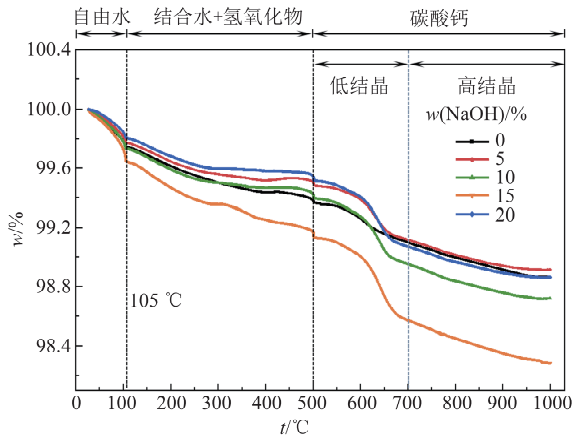


图 10 不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰矿化反应后的 TG 曲线

Fig. 10 TG curves of fly ash activated with different concentrations of alkali after mineralization reaction

由图 10 可知,碱活化粉煤灰经矿化反应后,碳

酸钙失重量最高,表明碱活化粉煤灰矿化反应中生成了碳酸钙.样品中自由水质量分数平均占比为 0.259%,结合水与氢氧化物质量分数平均占比为 0.342%,碳酸钙质量分数平均占比为 0.671%.

2.2.2 固碳粉煤灰微商热重分析

将热重曲线数据对时间进行微分可得到动态热重分析曲线(Derivative Thermogravimetry,DTG)数据,从而进行矿化后碱活化粉煤灰样品微商热重分析^[32].不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰矿化后的 DTG 曲线如图 11 所示.由该图可见,碱活化粉煤灰矿化后的 DTG 曲线呈现出 3 个分解峰:第 1 峰在 82 °C 附近,与自由水的分解有关;第 2 峰在 155 °C 附近,与结合水和氢氧化物的分解有关;第 3 峰在 638 °C 附近,由碳酸钙分解引起. DTG 分解峰中,结合水与氢氧化物的分解峰温度范围较大,说明碱活化粉煤灰矿化反应后产生了复杂结合水物质,如 C-S-H 凝胶等.碳酸钙分解峰同样具有较大失重温度范围,且峰值温度接近,说明矿化后粉煤灰碳酸钙晶型丰度高且晶型较为集中.

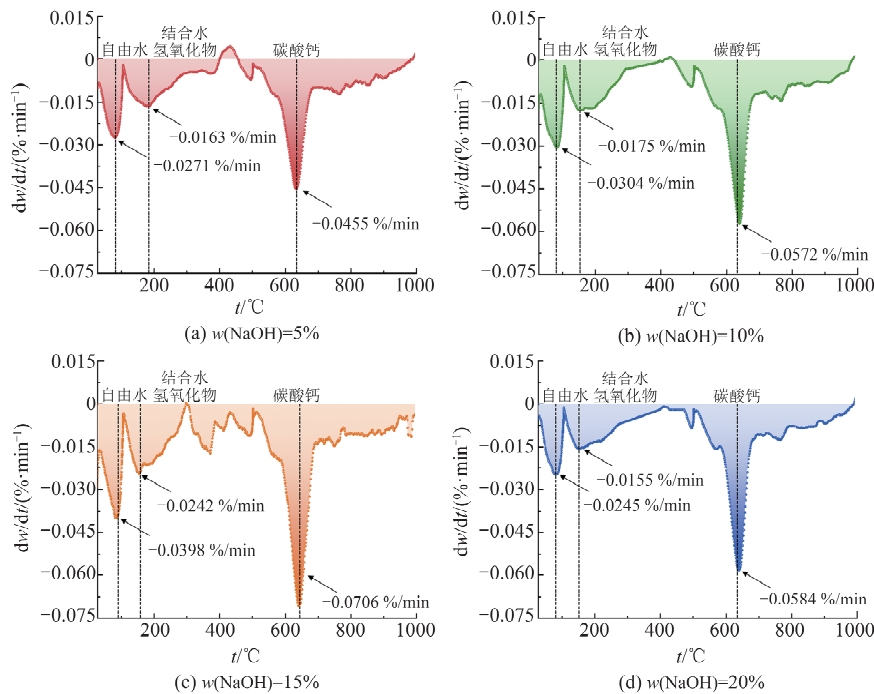


图 11 不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰矿化反应后的 DTG 曲线

Fig. 11 DTG curves of fly ash activated with different concentrations of alkali after mineralization reaction

不同浓度碱处理粉煤灰矿化后,随着碱浓度从 5% 提升至 15%,自由水、结合水与氢氧化物分解峰值均提升,说明碱活化可提高粉煤灰氢氧化物含量.碳酸钙分解峰从高到低对应的碱浓度分别为 15%,20%,10% 和 5%,DTG 峰值分别为 -0.070 6,-0.058 4,-0.057 2 和 -0.045 5

%/min. 碱活化后,粉煤灰经矿化反应生成更多碳酸钙,有助于粉煤灰对 CO₂ 的矿化吸收.

2.2.3 不同碱浓度碱活化粉煤灰矿化固碳性能

根据碱活化粉煤灰矿化后的 TG 试验数据,以及式(2)~(3)可计算出粉煤灰矿化反应对 CO₂ 的吸收量及 Ca 的转化率,不同碱浓度条件下碱活化

粉煤灰对 CO₂ 的矿化吸收性能如图 12 所示。

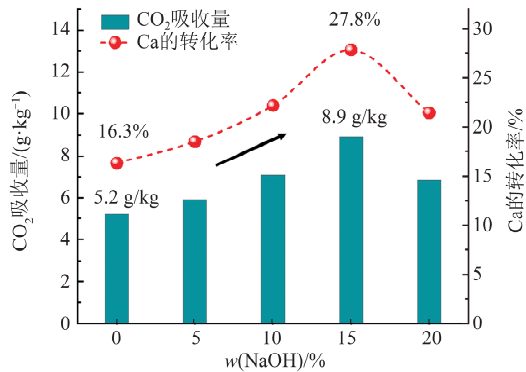


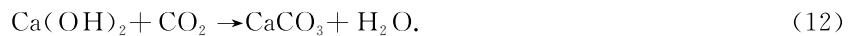
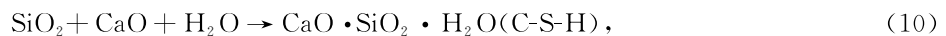
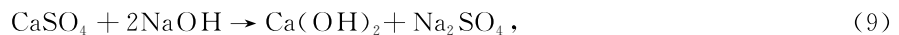
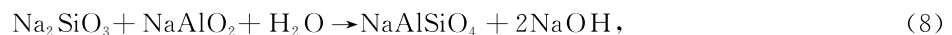
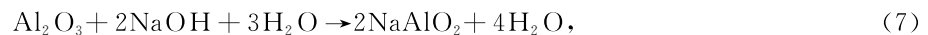
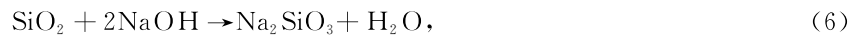
图 12 不同碱浓度条件下碱活化粉煤灰对 CO₂ 的矿化吸收性能

Fig. 12 CO₂ mineralization absorption performance of fly ash activated with different concentrations of alkali

由图 12 可见,随着粉煤灰碱处理浓度提高,粉煤灰矿化反应对 CO₂ 的吸收量及 Ca 的转化率均呈先增加后减少的趋势.当碱浓度从 0% 提升至 15% 时,CO₂ 吸收量提升 3.7 g/kg,Ca 的转化率提升 11.5%.当碱浓度从 15% 提升至 20% 时,CO₂ 吸收量降低 2.1 g/kg,Ca 的转化率降低 6.4%.其中,碱处理浓度为 15% 时,粉煤灰矿化固碳性能最优,CO₂ 吸收量达到 8.9 g/kg,Ca 的转化率达到 27.8%,相比于未活化粉煤灰 CO₂ 吸收量提升 71.2%,Ca 的转化率提升 70.6%.

2.2.4 碱活化粉煤灰矿化固碳机理

以 NaOH 为碱活化剂,粉煤灰碱活化及矿化反应化学反应方程式^[33]如下:



碱活化可提升粉煤灰对 CO₂ 的矿化吸收性能,原理是碱活化使粉煤灰中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 反应生成了 Na₂SiO₃ 和 NaAlO₂,随后 Na₂SiO₃ 和 NaAlO₂ 与水反应形成 NaAlSiO₄,使粉煤灰化学活性提高.碱活化过程促使粉煤灰中的 CaSO₄ 与 NaOH 反应,生成 Ca(OH)₂. SiO₂,CaO 与水反应生成钙硅酸盐水化物凝胶(C-S-H 凝胶).最终 Ca(OH)₂ 与 C-S-H 凝胶分别与 CO₂ 反应,形成碳酸 CaCO₃,将 CO₂ 高效转化为稳定碳酸盐矿物.

碱活化促进粉煤灰对 CO₂ 的矿化反应机理如图 13 所示.经 NaOH 溶液碱活化后,粉煤灰粒度

分布降低,粉煤灰颗粒破裂细化,颗粒部分溶解与再结晶过程形成更小粒子,如图 13a 所示.粉煤灰颗粒主要由 Si—O—Si 键物质以及 Si—O—Al 键物质组成,颗粒表面附着少量活性 Ca 元素,碱活化后,粉煤灰表面分布的可供矿化反应的原料 CaO 的量增加,如图 13b 所示.同时,碱活化后,粉煤灰颗粒表面覆盖高聚合度的 C-S-H 凝胶物质,如图 13c 所示.以上 3 方面因素共同作用,可促进粉煤灰矿化固碳反应,提升粉煤灰对 CO₂ 的矿化封存性能,如图 13d 所示.

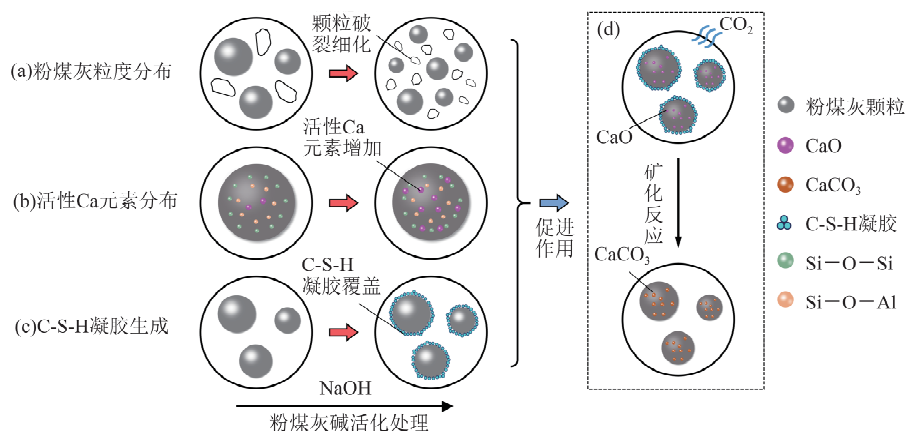


图 13 碱活化对粉煤灰矿化固碳反应的促进作用

Fig. 13 Promotion effect of alkali activation on the mineralization carbon sequestration reaction of fly ash

3 结 论

1)碱活化会造成粉煤灰颗粒破碎分解,粉煤灰粒径 D_{90} 大幅度降低,从原始粉煤灰的 $115.0 \mu\text{m}$ 降低至浓度为 20% 的碱处理后的 $67.0 \mu\text{m}$, D_{10} 小幅度上升,从原始粉煤灰的 $2.6 \mu\text{m}$ 升高至浓度为 15% 的碱处理后的 $3.4 \mu\text{m}$ 。碱活化促进粉煤灰颗粒表面溶解,内部应力变化造成颗粒微观破裂和细化,导致粉煤灰粒径分布降低。

2)微观尺度下粉煤灰呈规则球状颗粒,主要化学构成为 Si 与 Al 的氧化物。碱活化后,粉煤灰颗粒表面覆盖 C-S-H 凝胶物质。碱活化粉煤灰中 Ca 元素分布显著提升,碱活化可促进粉煤灰细化,暴露更多活性 Ca 元素,从而有利于矿化固碳。

3)碱活化会破坏粉煤灰中铝氧四面体或硅氧四面体网络结构, Si—O—Si, Al—O 和 Si—O—Al 键断裂生成 C-S-H 凝胶和类似水化物。硅酸盐、铝酸盐和硅铝酸盐含量在碱浓度为 20% 条件下碱活化粉煤灰中相对原始粉煤灰分别减少 0.57%, 0.20% 和 1.41%。碱活化粉煤灰中的 C-S-H 凝胶具有较高的 Si—O 聚合度,且碱处理浓度为 10% 时, C-S-H 凝胶含量最高,平均达到 0.58%。

4)碱活化可有效提升粉煤灰矿化固碳性能。碱处理浓度为 15% 时,褐煤粉煤灰矿化固碳性能最优, CO_2 吸收量达到 8.9 g/kg , Ca 的转化率达到 27.8%, 相比于未活化粉煤灰 CO_2 吸收量提升 71.2%, Ca 的转化率提升 70.6%。然而碱活化粉煤灰面临金属离子去除和高碱性中和的挑战,如何兼顾高效固碳与废液处理仍需进一步探索。

参考文献:

- [1] AZADI M, EDRAKI M, FARHANG F, et al. Opportunities for mineral carbonation in Australia's mining industry [J]. *Sustainability*, 2019, 11(5): 1250.
- [2] ZHAO Y F, ITAKURA K. A state-of-the-art review on technology for carbon utilization and storage [J]. *Energies*, 2023, 16(10): 3992.
- [3] 金向阳, 李杨, 于雷, 等. 煤矿矿区绿色低碳评价指标构建及应用研究 [J]. *煤炭科学技术*, 2024, 52(4): 131-142.
JIN Xiangyang, LI Yang, YU Lei, et al. Construction and application of green and low-carbon evaluation indicators for coal mining areas [J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(4): 131-142.
- [4] 袁亮. 煤炭工业碳中和发展战略构想 [J]. *中国工程科学*, 2023, 25(5): 103-110.
YUAN Liang. Strategic conception of carbon neutralization in coal industry [J]. *Chinese Journal of Engineering Science*, 2023, 25(5): 103-110.
- [5] 徐潇, 周来, 茅佳俊, 等. 复掺粉煤灰吸附剂碳化固碳反应及对重金属浸出特性的影响 [J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1807-1813.
XU Xiao, ZHOU Lai, MAO Jiajun, et al. Carbonation for carbon sequestration by coal fly ash adsorbent with additives and impacts on leaching characteristics of heavy metals [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11(3): 1807-1813.
- [6] 甘志超, 尹希文, 纪龙. 粉煤灰的 CO_2 矿化降碱反应特性研究 [J]. *煤炭工程*, 2023, 55(8): 154-158.
GAN Zhichao, YIN Xiwen, JI Long. Performance of CO_2 mineralization and alkaline reduction of coal fly ash [J]. *Coal Engineering*, 2023, 55(8): 154-158.
- [7] 奚弦, 桑树勋, 刘世奇. 煤矿区固废矿化固定封存 CO_2 与减污降碳协同处置利用的研究进展 [J]. *煤炭学报*, 2024, 49(8): 3619-3634.
XI Xian, SANG Shuxun, LIU Shiqi. Progress in research of CO_2 fixation and sequestration by coal mine solid waste mineralization and co-disposal of pollution and carbon reduction [J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(8): 3619-3634.
- [8] 任国宏, 廖洪强, 高宏宇, 等. 粉煤灰-电石渣制浆矿化的固碳增强特性 [J]. *材料导报*, 2019, 33(21): 3556-3560.
REN Guohong, LIAO Hongqiang, GAO Hongyu, et al. Carbon dioxide-fixing and compression strength enhancing characteristics of mineralized immobilization of fly ash-calcium carbide slag slurry [J]. *Materials Reports*, 2019, 33(21): 3556-3560.
- [9] 刘蓉, 王晓龙, 万超然, 等. 粉煤灰增湿矿化捕集 CO_2 工艺研究 [J]. *有色冶金节能*, 2018, 34(5): 55-59.
LIU Rong, WANG Xiaolong, WAN Chaoran, et al. Study on the process of mineralization capture CO_2 by the fly ash with humidification [J]. *Energy Saving of Nonferrous Metallurgy*, 2018, 34(5): 55-59.
- [10] HUO B B, ZHANG J X, LI M, et al. Effect of CO_2 mineralization on the composition of alkali-activated backfill material with different coal-based solid wastes [J]. *Sustainability*, 2023, 15(6): 4933.
- [11] GHANDY L, DUARTE A, SILVA R, et al. Carbonation of alkali-activated materials: A review [J]. *Materials*, 2023, 16: 3086.
- [12] VAN D, PROVVIS J, DUXSON P, et al. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products [J]. *Journal of Haz-*

- ardous Materials, 2007, 139(3): 506-513.
- [13] VELANDIA D, LYNSDALE C, PROVIS J, et al. Evaluation of activated high volume fly ash systems using Na_2SO_4 , lime and quicklime in mortars with high loss on ignition fly ashes [J]. Construction and Building Materials, 2016, 128: 248-255.
- [14] 郭振华, 王鑫, 贾亚可. 碱对粉煤灰的活化及吸附性能的研究[C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 重庆:《功能材料》期刊社, 2010: 414-417.
- GUO Zhenhua, WANG Xin, JIA Yake. Research on alkalinity based on activation and adsorption performance of fly ash [C]// Proceedings of the 7th China Functional Materials and Their Applications Academic Conference. Chongqing: Functional Materials Journal Press, 2010: 414-417.
- [15] 刘健, 李伟, 王立才, 等. 碱激发矿渣基泡沫混凝土的制备及其封存 CO_2 可行性研究[J]. 中国矿业, 2024, 33(1): 218-225.
- LIU Jian, LI Wei, WANG Licai, et al. Preparation of alkali-activated slag based foam concrete and feasibility study on CO_2 sequestration [J]. China Mining Magazine, 2024, 33(1): 218-225.
- [16] JANI P, IMQAM A. Class C fly ash-based alkali activated cement as a potential alternative cement for CO_2 storage applications [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2021, 201: 108408.
- [17] ALTURKI A. The global carbon footprint and how new carbon mineralization technologies can be used to reduce CO_2 emissions [J]. Chemical Engineering, 2022, 6(3): 44.
- [18] 王晓龙, 刘蓉, 纪龙, 等. 利用粉煤灰与可循环碳酸盐直接捕集固定电厂烟气中二氧化碳的液相矿化法[J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(19): 5787-5794.
- WANG Xiaolong, LIU Rong, JI Long, et al. A new direct aqueous mineralization process using fly ash and recyclable carbonate salts to capture and storage CO_2 from flue-gas [J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(19): 5787-5794.
- [19] 王云阳, 张歆恠, 张紫薇. 粉煤灰矿化封存 CO_2 技术的应用研究[J]. 节能, 2023, 42(1): 89-93.
- WANG Yunyang, ZHANG Xinyi, ZHANG Ziwei. Application research of fly ash mineralization and CO_2 storage technology [J]. Energy Conservation, 2023, 42(1): 89-93.
- [20] YIN T H, YIN S F, SRIVASTAVA A, et al. Regenerable solvents mediate accelerated low temperature CO_2 capture and carbon mineralization of ash and nano-scale calcium carbonate formation [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 180: 106209.
- [21] DING Z S, ZHANG X, CHENG T L, et al. Unlocking high carbonation efficiency: Direct CO_2 mineralization with fly ash and seawater [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 282: 119349.
- [22] 王晓龙, 刘蓉, 王琪, 等. 电厂烟气低浓度 CO_2 的粉煤灰直接液相矿化技术[J]. 热力发电, 2021, 50(1): 104-109.
- WANG Xiaolong, LIU Rong, WANG Qi, et al. A new direct aqueous mineralization process to capture low concentration CO_2 from power plant flue gas using fly ash [J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(1): 104-109.
- [23] 卢泉霖, 刘蓉, 夏国藩. 电石渣掺杂粉煤灰矿化固定 CO_2 技术研究[J]. 有色冶金节能, 2018, 34(4): 57-60.
- LU Quanlin, LIU Rong, XIA Guofan. Technical study on CO_2 sequestration by mineralization of carbide slag doping fly ash [J]. Energy Saving of Non-ferrous Metallurgy, 2018, 34(4): 57-60.
- [24] 张亚朋, 崔龙鹏, 刘艳芳, 等. 3种典型工业固废的 CO_2 矿化封存性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2344-2355.
- ZHANG Yapeng, CUI Longpeng, LIU Yanfang, et al. Comparison of three typical industrial solid wastes on the performance of CO_2 mineralization and sequestration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2344-2355.
- [25] 张弛, 李克非, 王俊杰. 水泥净浆非碳化区与脱钙碳化区的微观力学表征[J]. 材料导报, 2023, 37(2): 54-61.
- ZHANG Chi, LI Kefei, WANG Junjie. Micro-mechanical characterization of non-carbonation and decalcification carbonation zones of cement paste [J]. Materials Reports, 2023, 37(2): 54-61.
- [26] 黎帅, 周凤娇, 谭新宇, 等. 二氧化碳浓度对低钙固碳胶凝材料性能影响及机理研究[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(9): 3109-3116.
- LI Shuai, ZHOU Fengjiao, TAN Xinyu, et al. Effect of carbon dioxide concentration on performance of low-calcium carbon sequestration cementitious materials and its mechanism [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(9): 3109-3116.
- [27] PAN X Y, SHI C J, HU X, et al. Effects of CO_2 surface treatment on strength and permeability of one-day-aged cement mortar [J]. Construction & Building Materials, 2017, 154: 1087-1095.

- [28] 张亚朋, 崔龙鹏, 刘艳芳, 等. 3种典型工业固废的CO₂矿化封存性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2344-2355.
ZHANG Yapeng, CUI Longpeng, LIU Yanfang, et al. Comparison of three typical industrial solid wastes on the performance of CO₂ mineralization and sequestration [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2344-2355.
- [29] 王吉云. 再生骨料碳化处理对再生混凝土渗透性和界面的影响[D]. 长沙: 湖南大学, 2017.
WANG Jiyun. Effects of recycled concrete aggregate carbonated treatments on permeability and ITZs of recycled aggregate concrete [D]. Changsha: Hunan University, 2017.
- [30] MOLLAH M, KESMEZ M, COCKE D. An X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopic (FT-IR) investigation of the long-term effect on the solidification/stabilization (S/S) of arsenic(V) in Portland cement type-V [J]. Science of the Total Environment, 2004, 325(1): 255-262.
- [31] PAN X Y, SHI Z G, SHI C J, et al. Interactions between inorganic surface treatment agents and matrix of Portland cement-based materials [J]. Construction & Building Materials, 2016, 113: 721-731.
- [32] 王双明, 孙强, 胡鑫, 等. 不同气氛下富油煤受热的裂隙演化及热解动力学参数变化[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(1): 15-24.
WANG Shuangming, SUN Qiang, HU Xin, et al. Fissure evolution and variation of pyrolysis kinetics parameters of tar-rich coal during heat treatment under different atmosphere [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(1): 15-24.
- [33] 马明燕, 张东丽, 王玉洁, 等. 碱活化条件对粉煤灰合成不同类型沸石的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2006, 36(4): 663-667.
MA Mingyan, ZHANG Dongli, WANG Yujie, et al. Influence of alkali's activation on the types of zeolite synthesized from fly ash [J]. Journal of Jilin University (Earth Science Edition), 2006, 36(4): 663-667.

(责任编辑 沈春妮 仝腾)