



基于矿化反应过程三阶段划分的粉煤灰高效矿化方法研究

于秋鸽 尹希文 樊振丽 甘志超 浮耀坤

引用本文：

于秋鸽, 尹希文, 樊振丽, 等. 基于矿化反应过程三阶段划分的粉煤灰高效矿化方法研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(6): 253–260.

YU Qiuge, YIN Xiwen, FAN Zhenli. Study on efficient mineralization method of fly ash based on three-stage division in reaction process[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(6): 253–260.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0151>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

矿井粉煤灰基防灭火技术研究进展

Research progress on fly ash foundation technology to prevent and control spontaneous combustion of coal in mines
煤炭科学技术. 2023, 51(1): 329–342 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-2117>

含钙镁煤基固废CO₂矿化封存及其产物性能研究进展

Research progress on CO₂ mineralization of coal-based solid waste containing calcium and magnesium and its product performance
煤炭科学技术. 2024, 52(5): 301–315 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0902>

粉煤灰基膏体充填脱氨方法研究综述

A review of fly ash-based paste filling deamination methods
煤炭科学技术. 2023, 51(6): 265–274 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2022-0552>

粉煤灰制备13X分子筛及VOCs吸附性能研究

Preparation of 13X zeolite by coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds
煤炭科学技术. 2021, 49(7): 216–222 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/ca62c1db-558d-480d-bcea-a0e652402a53>

煤基固废矿化封存CO₂技术研究进展

Research progress of CO₂ storage technology by mineralization of coal-based solid waste
煤炭科学技术. 2024, 52(2): 309–328 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0988>

生物柴油捕收剂强化粉煤灰浮选脱炭试验研究

Experimental study on biodiesel collector enhanced coal fly ash flotation decarbonization
煤炭科学技术. 2023, 51(S2): 336–343 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0190>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

于秋鸽, 尹希文, 樊振丽, 等. 基于矿化反应过程三阶段划分的粉煤灰高效矿化方法研究[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(6): 253–260.

YU Qiuge, YIN Xiwen, FAN Zhenli, et al. Study on efficient mineralization method of fly ash based on three-stage division in reaction process[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(6): 253–260.

基于矿化反应过程三阶段划分的粉煤灰高效矿化方法研究

于秋鸽^{1,2}, 尹希文^{1,2}, 樊振丽^{1,2}, 甘志超^{1,2}, 浮耀坤^{1,2}

(1. 中煤科工开采研究院有限公司, 北京 100013; 2. 天地科技股份有限公司开采设计事业部, 北京 100013)

摘要: 粉煤灰由于含有钙镁等碱土金属氧化物导致其浆液呈碱性, 直接充填井下采空区易污染地下水。利用陕北矿区府谷电厂粉煤灰开展组分测试、浆液 pH 值特性测试及固碳降碱试验, 基于浆液 pH 值与 OH⁻浓度理论关系对粉煤灰固碳降碱反应过程进行阶段划分并提出两级耦合的粉煤灰高效矿化方法。研究结果表明: ①粉煤灰含 CaO、MgO、K₂O 等碱土金属氧化物, 溶于水浆液呈高碱特性, 浆液 pH 值随浆液浓度增大而增大, 当粉煤灰浆液质量分数 $\geq 30\%$ 时, 浆液 pH 值不受质量分数影响且粉煤灰碱土金属氧化物与水反应生成 OH⁻速率较快, 溶于水 20 min, OH⁻浓度饱和; ②粉煤灰与 CO₂发生矿化反应生成方解石型 CaCO₃, 每 1 kg 粉煤灰可矿化封存 29.57 g CO₂; ③粉煤灰与 CO₂发生矿化粉煤灰固碳降碱过程中 pH 变化曲线呈“倒 S”型, 按降 pH 速率分为慢速(I)、快速(II)、慢速(III)3 个阶段, 3 个阶段的 pH 值分界点分别为 11.39、7~8 且第 I 阶段无法消除; ④降 pH 与降碱不是同一概念, 降碱指的是降浆液中 OH⁻浓度, 降 pH 第 I 阶段对应快速降碱阶段, 降 pH 第 II、III 阶段对应深度降碱阶段; ⑤决定粉煤灰固碳量的主要为降 pH 第 I 阶段, 而非 pH 下降速率较大的第 II 阶段, 第 I 阶段 CO₂ 利用率约为 30.78%, 第 II、III 阶段 CO₂ 总利用率约为 9.04%; ⑥基于粉煤灰固碳降碱过程阶段划分及反应装置降碱速率、容积的差异性, 提出两级耦合的粉煤灰高效矿化方法。研究结果对分析粉煤灰固碳降碱机理, 提高粉煤灰固碳降碱效率, 促进粉煤灰处置工业化应用具有重要意义。

关键词: 高碱粉煤灰; 固碳降碱; 阶段划分; 高效矿化; 两级耦合; 矿化反应

中图分类号: X705 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2024)06-0253-08

Study on efficient mineralization method of fly ash based on three-stage division in reaction process

YU Qiuge^{1,2}, YIN Xiwen^{1,2}, FAN Zhenli^{1,2}, GAN Zhichao^{1,2}, FU Yaokun^{1,2}

(1. CCTEG Coal Mining Research Institute, Beijing 100013, China; 2. Coal Mining and Designing Department, Tiandi Science and Technology Co., Ltd, Beijing 100013, China)

Abstract: Due to alkaline earth metal oxide such as calcium and magnesium being existed in the fly ash, its slurry is alkaline. It's easy to pollute the underground water when the slurry was filled in the goaf. Thus, some experiments such as composition test, slurry pH characteristic test, carbon and alkali reduction test were carried out by using fly ash selected from Fugu Power Plant in northern Shaanxi Mining area. Based on the theoretical relationship between slurry pH value and OH⁻ concentration, the reaction process of carbon and alkali reduction of fly ash was divided into stages and a two-stage coupling method for high efficiency mineralization was proposed. The results showed that the slurry of fly ash had high alkali for the reason that the alkali metal oxides such as CaO, MgO, K₂O, etc being existed and the pH value increased with the slurry concentration. While the pH value was not affected by the concentration when the slurry concentration was more than 30%. At the same time, the OH⁻ concentration was saturated after fly ash being dissolved in water for 20 minutes due to the fast reaction of alkali earth metal oxides with water. And the reaction product is calcium carbonate of calcite type as well as 20 grams of

收稿日期: 2024-01-25 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.12438/cst.2024-0151

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2022YFB4102100); 陕西省厅市联动重点资助项目(2022GD-TSLD-40); 天地科技股份有限公司开采设计事业部科技创新基金资助项目(KJ-2021-KCQN-03)

作者简介: 于秋鸽(1989—), 男, 河南信阳人, 助理研究员, 博士。E-mail: 418909128@qq.com

carbon dioxide being mineralized per kilogram of fly ash. In the process of carbon fixation and alkali reduction, pH reduction curve reflected as reverse S type and the pH reduction rate was divided into three stages, referring to slow, fast and slow. The changing points of three stages were that pH values being 11.39 and 7–8 as while as the first stage cannot be eliminated. Simultaneously, the pH value and alkali reduction were not the same concept for alkali reduction referring to the decrease of OH^- concentration in the slurry. So the first stage corresponded to the rapid alkali reduction and the second and third stage corresponded to the deep alkali reduction. The carbon fixation amount was mainly determined by the first stage, not the second stage of rapid pH value decrease for the reason that the CO_2 utilization rate of the first stage was about 30.78%, while the total CO_2 utilization rate of the second and third stages was about 9.04%. Based on the stage division of reaction as while as the difference of alkali reduction rate and reaction device volume, a two-stage coupling method of high efficiency mineralization was proposed. The research results have great significance for analyzing the mechanism of carbon fixation and alkali reduction of fly ash, improving the efficiency and promoting the industrial application of fly ash disposal.

Key words: high-alkali fly ash; carbon fixation and alkali reduction; stage division; high efficiency mineralization; two-stage coupling; mineralization reaction

0 引言

我国“缺油、少气、相对富煤”的资源禀赋特征决定了煤炭作为我国的主体能源短期内难以改变, 2022年我国原煤产量45.6亿t, 占能源消费总量的56.2%, 其中燃煤发电用煤量占比达到30%以上^[1-2]。燃煤发电不仅产生了我国最大的单一工业固废—粉煤灰, 还是 CO_2 主要排放来源, 2021年我国粉煤灰产量达到7.9亿t, 燃煤发电碳排放量占全国排放总量的40%以上^[3-4]。目前, 我国粉煤灰利用率在80%左右, 主要利用在建筑行业制作水泥、混凝土等^[5], 具有东部利用率高、西部利用率低的特点, 榆林市2022年的粉煤灰产量就达1.03亿t, 但利用率不足10%, 大量的粉煤灰露天堆放在灰库导致库容受限^[6-7]。同时, 粉煤灰中含有Ca、Mg等碱土金属元素, 呈高碱特性, 处置不当会对当地生态环境造成严重影响。利用粉煤灰中的碱土金属元素与 CO_2 发生矿化反应生成稳定碳酸盐并充填至井下采空区进行防灭火、覆岩减沉或保水开采, 不仅能够实现粉煤灰的大量处置, 保护生态环境, 还可以实现 CO_2 的稳定封存^[8-10], 对提高我国煤基固废综合利用水平与实现“双碳”战略目标具有重要意义。

由于粉煤灰中碱土金属元素含量较钢渣、电石渣等工业固废低, 目前关于粉煤灰矿化方面的研究主要集中在矿化影响因素及反应速率方面, 这也是制约粉煤灰矿化工业化应用的关键所在。BACIOC-CHI等研究了 CO_2 气压对粉煤灰矿化的影响, 研究结果表明低分压 CO_2 即可实现粉煤灰的直接干法矿

化, 但固碳量较小^[11]; 蔡洁莹等研究了不同固液比、温度、压力和反应时间对粉煤灰固定 CO_2 的影响, 发现粉煤灰固定 CO_2 的量随着温度升高和固液比增加而降低^[12]; 王晓龙等研究了不同添加剂、固液比、搅拌速度、温度等参数对煤粉煤灰矿化反应的影响, 得到固液比、搅拌速度对粉煤灰中 Ca^{2+} 转化率的影响非常小, 而提高反应温度能显著提高 Ca^{2+} 转化率^[13]; 尹希文等研究了不同 CO_2 浓度、浆液浓度、气体流量、温度等因素对矿化反应 CO_2 利用率和降碱速率的影响, 确定了最优矿化反应参数为 CO_2 浓度10%~15%、固液比300 g/L、烟气流量每升浆液1.0 L/min、温度不高于55 °C^[14]; 王晓钧、刘音等研究了研磨对粉煤灰活性的影响, 发现研磨可使粉煤灰中的硅氧键断裂, 从而增强粉煤灰矿化反应活性, 但研磨时间应控制在20 min内, 继续研磨对提高活性作用不大且能耗较高^[15-16]。

笔者利用自主开发的矿化反应装置开展粉煤灰固碳降碱试验, 监测矿化反应过程中浆液pH值和反应装置进出气口 CO_2 浓度变化规律, 基于pH值与 OH^- 浓度理论关系, 对粉煤灰固碳降碱过程进行阶段划分并优化反应装置组合方式, 寻求粉煤灰高效矿化方法, 以期促进粉煤灰矿化工业化应用进程。

1 粉煤灰组分及其浆液pH值特性

本次试验所用粉煤灰来自于陕北矿区府谷电厂, 试验过程中采用Rigaku ZSX Primus II型X射线荧光光谱仪(XRF)分析粉煤灰组分, 分析结果见表1。

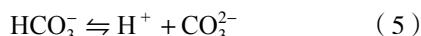
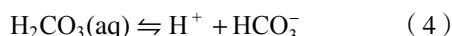
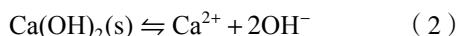
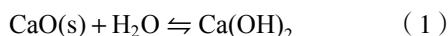
由表1可知, 粉煤灰中 CaO 质量分数达17.8%,

表1 粉煤灰组分XRF分析成果

Table 1 Components of fly ash by XRF spectrometric analysis

组分	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	SO_3	TiO_2	其他
质量分数/%	46.9	19.5	17.8	9.4	1.6	1.1	0.9	0.9	0.8	0.8	0.3

属高钙灰^[17], 溶于水电离生成 Ca^{2+} 、 OH^- , 而 CO_2 溶于水生成 H_2CO_3 , 进一步电离成 H^+ 、 CO_3^{2-} , H^+ 与 OH^- 反应对粉煤灰浆液进行降碱, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 反应生成溶度积高的 CaCO_3 , 进一步促进了溶液中 CO_3^{2-} 的消耗及 CO_2 的溶解, 从而对 CO_2 进行封存, 从理论上分析粉煤灰固碳降碱是可行性的, 具体反应路径见式(1)—式(7)^[18-19]:



利用上述粉煤灰配制成浆液质量分数分别为 1%、3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、50% 的粉煤灰浆液。浆液配制完成后, 间隔 0 min、20 min、60 min、8 h 时利用 FE28 型 pH 计测量不同浓度粉煤灰浆液的 pH 值, 如图 1 所示。

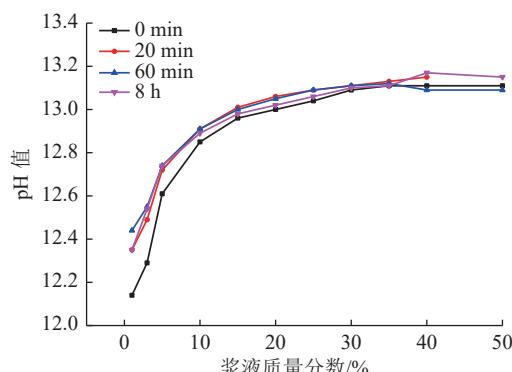


图 1 不同时间条件下不同浓度粉煤灰浆液 pH 值

Fig.1 pH values of different concentrations of fly ash slurry at different times

由图 1 可知, 粉煤灰浆液呈高碱特性, pH 值最大达到 13.17; 在相同时间段内, 随浆液浓度增大, 浆液 pH 值增大, 当浆液浓度 $\geq 30\%$ 时, 浆液 pH 值几乎不受浓度影响; 同浓度浆液, 20 min 后 pH 值几乎稳定, 说明粉煤灰浆液中碱土金属氧化物与 H_2O 反应速度较快, 20 min 后浆液中的离子浓度即可达到饱和, 从而导致浆液 pH 值稳定不变。

2 粉煤灰固碳降碱试验

2.1 试验装置开发

为了开展粉煤灰固碳降碱试验, 开发了有

效容积为 0.8 m^3 的涡流式反应装置和有效容积为 1 m^3 的旋桨式反应装置, 如图 2 所示。

涡流式反应装置在底部涡流泵的作用下, 粉煤灰浆液不仅可以产生水平运动还可以通过外部自循环管道产生上下运动, 而旋桨式反应装置在顶部搅拌器的作用下浆液仅产生水平运动。涡流式反应装置搅拌速度达到 1470 r/min , 旋桨式反应装置搅拌速度为 200 r/min , 试验系统如图 3 所示。



图 2 固碳降碱试验装置
Fig.2 Carbon fixation and alkali reduction test equipment



图 3 固碳降碱试验系统
Fig.3 System of carbon fixation and alkali reduction test

2.2 试验方案

试验过程中在反应装置内加入一定浓度的粉煤灰浆液, 然后通入体积浓度为 11% 的 CO_2 气体(模拟电厂烟气 CO_2 浓度)进行矿化反应。 CO_2 气体浓度通过 DN25 铝合金旋进旋涡流量计控制 N_2 和 CO_2 气量进行调配。为了使 CO_2 浓度均匀, 在进入反应装置前将 N_2 和 CO_2 气体在储气罐(容积 1 m^3 、耐压 1.05 MPa)内进行混合。在矿化反应过程中, 每隔一定时间从反应装置留设的取浆口取浆, 利用 FE28 型 pH 计测量所取样品的 pH 值。本次试验涡流式反应装置共开展试验 4 组, 旋桨式反应装置开展试验 1 组, 具体试验方案见表 2。

采用 XRD 对反应前后的粉煤灰物相进行测试, 测试结果如图 4 所示。

表2 固碳降碱试验方案

Table 2 Carbon fixation and alkali reduction test scheme

方案编号	气量/(m ³ ·h ⁻¹)	浆液质量分数/%	试验装置
1	50	17	涡流式
2	134	25	涡流式
3	75	30	涡流式
4	125	30	涡流式
5	125	30	旋桨式

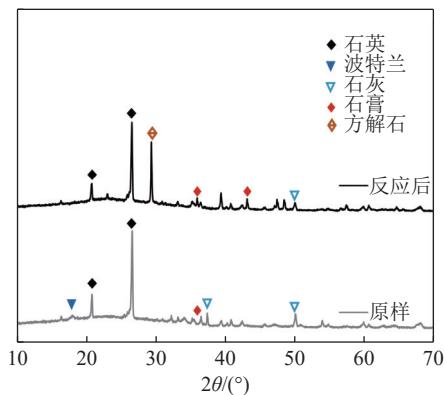


图4 反应前后粉煤灰矿物相组成

Fig.4 Mineral phase composition of fly ash before and after reaction

由图4可知,矿化反应后粉煤灰中方解石(CaCO_3)的峰强度明显增加,石灰、波兰特的峰消失,表明反应中形成了 CaCO_3 ,初步证实了粉煤灰固碳的可行性。

同时,采用SEM对反应前后的粉煤灰形貌进行分析,扫描结果发现球形粉煤灰颗粒表面生成“方解石”型 CaCO_3 ,如图5所示,进一步证实了粉煤灰固碳降碱的可行性。

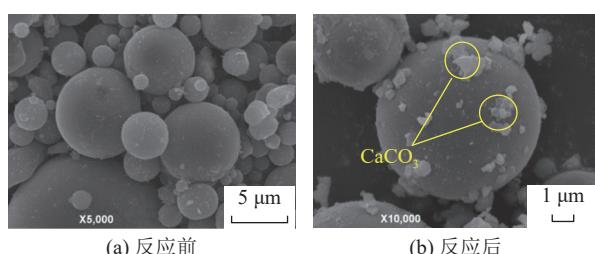


图5 反应后粉煤灰浆液SEM扫描

Fig.5 SEM scanning of fly ash slurry before and after reaction

为了分析粉煤灰的固碳能力,采用NETZSCH5热重分析仪对粉煤灰的固碳量进行测试,矿化前后粉煤灰浆液的质量分数及失重速率如图6所示。

根据热重分析结果,在550~750℃时,粉煤灰矿化反应产物 CaCO_3 进行热分解,经过计算1kg粉煤灰可矿化封存 CO_2 约29.57g。

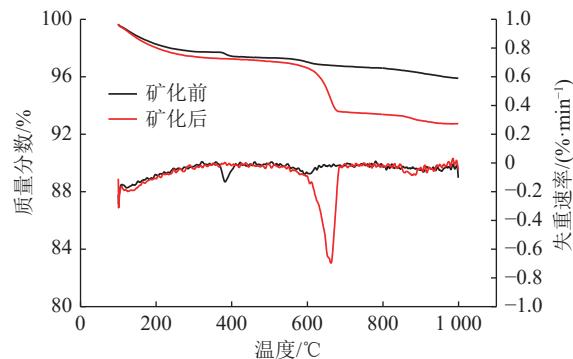


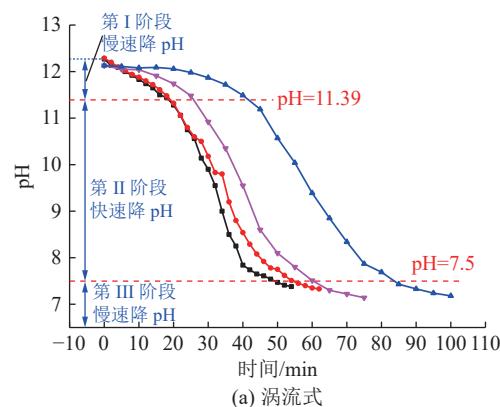
图6 矿化前后粉煤灰浆液质量分数及失重速率

Fig.6 Mass percentage and mass loss rate curve of fly ash slurry before and after reaction

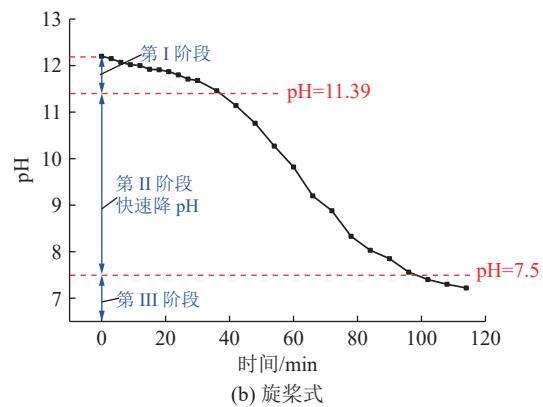
3 粉煤灰固碳降碱反应过程阶段划分

在反应过程中利用FE28型pH计测量上述5个试验方案中浆液的pH值,涡流式和旋桨式反应装置降pH过程如图7a、图7b所示。

由图7a、图7b可知,粉煤灰浆液降pH过程曲线呈“倒S”型,按降pH速率可划分为“慢-快-慢”三



(a) 涡流式



(b) 旋桨式

- 方案 1: 气量 50 m³/h, 浆液质量分数 17%
- 方案 2: 气量 134 m³/h, 浆液质量分数 25%
- 方案 3: 气量 75 m³/h, 浆液质量分数 30%
- 方案 4: 气量 125 m³/h, 浆液质量分数 30%
- 方案 5: 气量 125 m³/h, 浆液质量分数 30%

图7 不同反应装置降pH过程及阶段划分

Fig.7 pH reduction process and stage divisions of different reaction devices

个阶段且粉煤灰浆液反应至 $\text{pH}=11.39$ 时迎来快速降 pH 点, 反应至 $\text{pH}=7\sim8$ 时, 降 pH 速度又变慢。为此, 从降 pH 角度出发, 将粉煤灰浆液 pH 值由初始值下降至 11.39 的矿化反应过程称为“第 I 阶段慢速降 pH ”; 将粉煤灰浆液 pH 值由 11.39 下降至 7~8 的矿化反应过程称为“第 II 阶段快速降 pH ”; 将粉煤灰浆液 pH 值 $<7\sim8$ 的矿化反应过程称为“第 III 阶段慢速降 pH ”。同时由图 7a、图 7b 可知, 第 I 阶段慢速降 pH 矿化反应过程无法消除, 在气量 125 m^3/h 条件下涡流式反应装置粉煤灰浆液 pH 值降至 7.5 所需时间在 60 min 左右, 旋桨式反应装置 pH 值降至 7.5 需 100 min 左右, 涡流式反应装置降 pH 速度快于旋桨式反应装置, 分析其原因为涡流式反应装置搅拌速度大于旋桨式反应装置, 传质效率更高, 而之所以选择 pH 值降至 7.5, 这是因为前期研究表明 pH 值降至 7.5 后, 粉煤灰浆液返碱不超过 9, 满足 I 类工业固废要求^[20]。

根据式(1)—式(7)可知, 粉煤灰固碳降碱反应实质为粉煤灰中 CaO 与水反应生成的 OH^- 与 CO_2 发生矿化反应, pH 值变化只是反应的外在表现。根据酸碱理论, 浆液中 pH 值与 H^+ 浓度、 H^+ 浓度与 OH^- 浓度满足^[21-22]:

$$\text{pH} = -\lg(c(\text{H}^+)) \quad (8)$$

$$c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-) = 10^{-14} \quad (9)$$

式中, $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 为浆液中 H^+ 、 OH^- 浓度, mol/L 。

联立式(8)、式(9)得到 pH 值与 OH^- 浓度满足:

$$\text{pH} = 14 + \lg(c(\text{OH}^-)) \quad (10)$$

由(10)式绘制 pH 值与 $c(\text{OH}^-)$ 关系如图 8 所示。

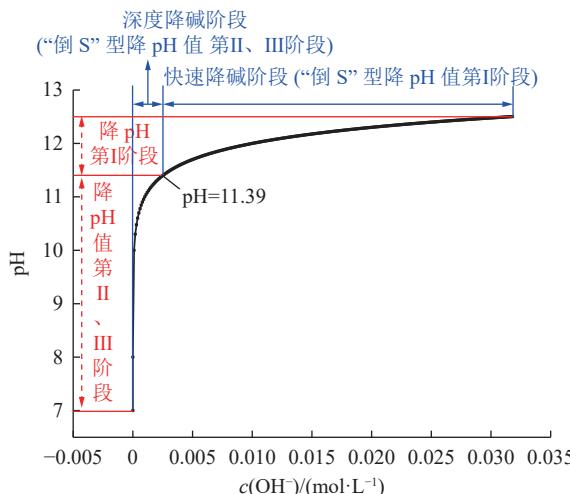


图 8 pH 值与 $c(\text{OH}^-)$ 关系及降碱过程阶段划分

Fig.8 Relationship between pH and OH^- concentration and stage divisions according to alkali reduction process

由图 8 可知, 浆液中 pH 值变化快慢的拐点位于 $\text{pH}=11.39$ 、 $c(\text{OH}^-)=0.0025 \text{ mol/L}$ 。当浆液 $\text{pH}>11.39$ 时, pH 值由初始值 12.50 降至 11.39, pH 值仅下降 1.11, 而 OH^- 浓度由 0.0318 mol/L 下降至 0.0025 mol/L; 当浆液 $\text{pH}<11.39$ 时, pH 值由 11.39 降至 7~8, pH 值下降幅度 >3 , 而 OH^- 浓度下降幅度 $<0.0025 \text{ mol/L}$ 。按照 $c(\text{OH}^-)$ 变化速率, 将粉煤灰浆液中 OH^- 浓度由 0.0318 mol/L 降至 0.0025 mol/L 的矿化反应过程称为快速降碱阶段; 将粉煤灰浆液中 OH^- 浓度 $<0.0025 \text{ mol/L}$ 的矿化反应过程称为“深度降碱阶段”, 由此从降碱角度出发, 可将粉煤灰矿化反应过程分为“快速降碱、深度降碱”两个阶段。结合图 7 分析可知, “倒 S”型降 pH 第 I 阶段虽然降 pH 速率较慢, 但消耗了浆液中的大部分 OH^- , 对应快速降碱阶段, 而“倒 S”型降 pH 第 II 阶段虽然 pH 值下降速率较快, 但是浆液中 OH^- 浓度变化却较小, “倒 S”型降 pH 第 II、III 阶段对应深度降碱阶段。这也说明降 pH 与降碱不是一个概念, 降碱指的是降溶液中的 OH^- 浓度, 决定粉煤灰固碳量的主要为“倒 S”型降 pH 第 I 阶段。

为了验证是否在“倒 S”型降 pH 第 I 阶段, 即快速降碱阶段, 粉煤灰浆液固碳量最大, 利用涡流式反应装置进行矿化反应试验, 反应条件为浆液质量分数 30%、 CO_2 体积分数 11%、气量 125 m^3/h , 反应过程中采用 Gasboard-3000plus 型 CO_2 体积分数分析仪监测反应装置进出气口 CO_2 体积分数, CO_2 体积分数分析仪装置及监测界面如图 9a、图 9b 所示。



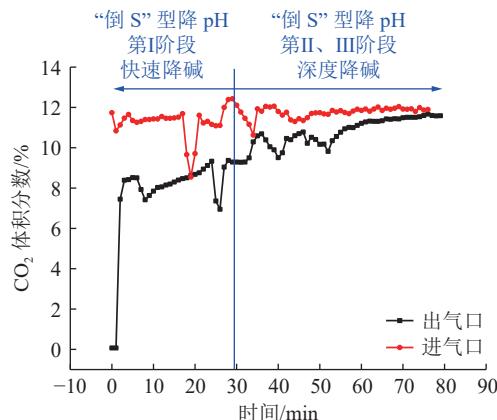
图 9 烟气分析仪装置及界面

Fig.9 Gas analyzer device and interface

矿化反应过程中反应装置进出气口 CO_2 体积分数变化规律如图 10 所示。

粉煤灰浆液固碳量与 CO_2 利用率成正比, CO_2 利用率越大, 固碳量越大, 而任一时间点 t 时刻的 CO_2 利用率计算公式为

$$\eta_t = \frac{C_{\text{in}(t)}V_{\text{in}(t)} - C_{\text{out}(t)}V_{\text{out}(t)}}{C_{\text{in}(t)}V_{\text{in}(t)}} \quad (11)$$

图 10 反应装置进出气口 CO₂ 体积分数Fig.10 CO₂ concentration at inlet and outlet of reaction unit

式中, $C_{\text{in}(t)}$ 为 t 时刻反应装置进气口 CO₂ 体积分数, %; $V_{\text{in}(t)}$ 为 t 时刻反应装置进气口气体流量, m³/h; $C_{\text{out}(t)}$ 为 t 时刻反应装置出气口 CO₂ 体积分数, %; $V_{\text{out}(t)}$ 为 t 时刻反应装置出气口气体流量, m³/h。

由于通入气体中 CO₂ 成分含量较小, $V_{\text{in}(t)}$ 与 $V_{\text{out}(t)}$ 相差不大, 假设二者相等计算得到 t 时刻的 CO₂ 利用率近似为

$$\eta_t = \frac{C_{\text{in}(t)} - C_{\text{out}(t)}}{C_{\text{in}(t)}} = \frac{\Delta C_{(t)}}{C_{\text{in}(t)}} \quad (12)$$

则 $t_1 \rightarrow t_2$ 任意时间段 CO₂ 的利用率满足:

$$\eta_{t_2-t_1} = \frac{\sum_{i=t_1}^{t_2} \Delta C_{(t_i)}}{\sum_{i=t_1}^{t_2} C_{\text{in}(t_i)}} \quad (13)$$

式中, i 为 $t_1 \rightarrow t_2$ 之间的任一时刻。

根据监测数据及式(13)计算得到“倒 S”型降 pH 第 I 阶段, CO₂ 利用率为 30.78%; “倒 S”型降 pH 第 II、III 阶段, CO₂ 总利用率为 9.04%。第 I 阶段 CO₂ 利用率远大于第 II、III 阶段 CO₂ 利用率总和, 由此可见决定粉煤灰固碳量的主要为“倒 S”型降 pH 第 I 阶段, 即快速降碱阶段。

由 CO₂ 利用率计算结果可知, 即使在快速降碱阶段, $c(\text{OH}^-)$ 较高条件下, 仍有 69.22% 左右的 CO₂ 未参与反应而溢出反应装置。同时, 固碳降碱试验结果表明, 在气量 125 m³/h 条件下涡流式反应装置粉煤灰浆液 pH 值降至 7.5 所需时间在 60 min 左右, 旋桨式反应装置 pH 值降至 7.5 需 100 min 左右, 反应时间较长, 反应装置放大后, 反应时间将更长, 由此提高矿化效率将是制约粉煤灰固碳降碱工业应用的关键。

4 粉煤灰高效矿化方法

根据涡流式、旋桨式反应装置固碳降碱试验结果, 在气量 125 m³/h、CO₂ 浓度 11%、浆液浓度 30% 条件下, 涡流式和旋桨式反应装置降 pH 过程如图 11 所示。

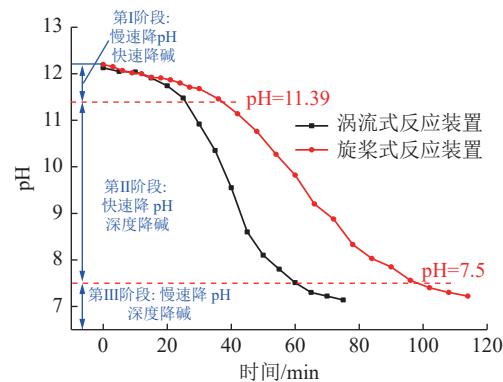


图 11 相同反应条件下不同反应装置降 pH 过程

Fig.11 pH reduction process of different reaction devices under same reaction conditions

由图 11 可知, 涡流式反应装置和旋桨式反应装置在“倒 S”型降 pH 第 I、III 阶段反应速率相差不大, 涡流式反应装置比旋桨式反应装置反应速率快主要体现在“倒 S”型降 pH 第 II 阶段。分析其原因为, 在第 I 阶段粉煤灰制成浆液后, 生成 OH⁻速率较快, 浆液中 OH⁻浓度较大, 能够提供足够的 OH⁻参与反应, 此阶段影响反应速率的主要因素为 CO₂ 气泡的细密性; 在“倒 S”型降 pH 第 II 阶段浆液中 OH⁻浓度 < 0.0025 mol/L, 无充足的 OH⁻参与反应, 由于涡流式反应装置传质效率优于旋桨式反应装置, 故而涡流式反应装置反应速率优于旋桨式反应装置; 在第 III 阶段, 浆液中 OH⁻下降至 10⁻⁷ ~ 10⁻⁶ mol/L, 在极低 OH⁻条件下, 传质速率对反应速率影响亦不大导致涡流式反应装置和旋桨式反应装置反应速率相差不大。

由于旋桨式反应装置相比涡流式反应装置在“倒 S”型降 pH 第 I 阶段反应速率相差不大, 而旋桨式反应装置相比涡流式反应装置容积较大, 利用两种装置容积、反应速率的差异性, 提出两级耦合的粉煤灰高效矿化工艺流程, 如图 12 所示, 即大容积的旋桨式反应装置进行第 I 阶段反应, pH 值降至 11.39 后排入 2 个涡流式反应装置同时进行深度反应, 从而加快系统整体反应速率。

为了验证 pH=11.39 时, 由旋桨式反应装置排入涡流式反应装置是否能够直接迎来快速降 pH, 在实验室开展了“旋桨式、涡流式”两级联合固碳降碱试

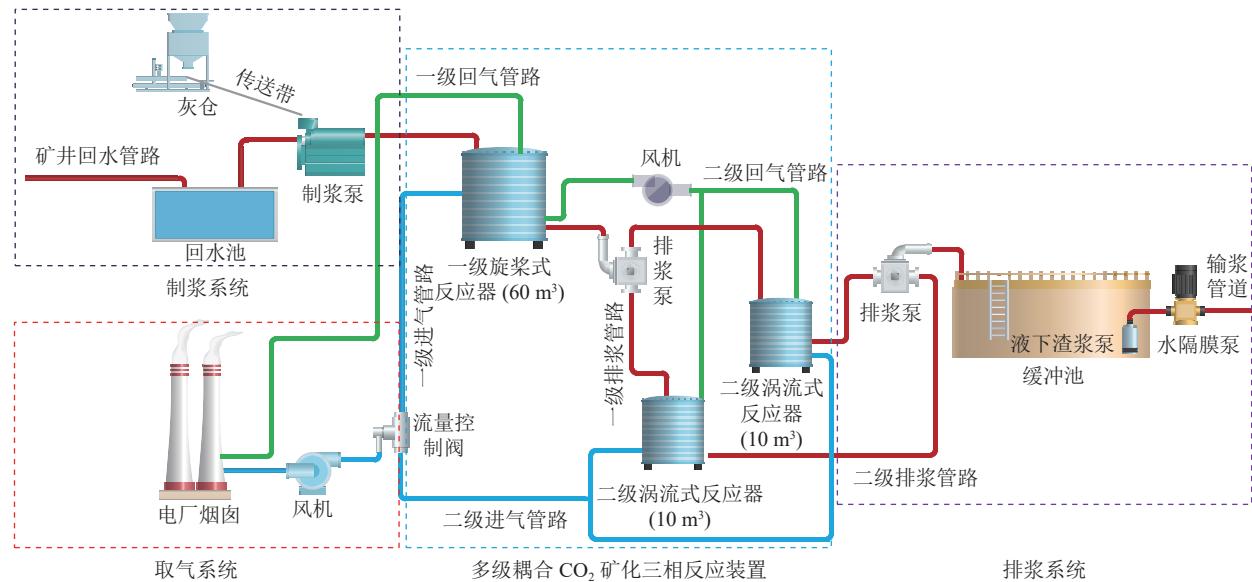


图 12 两级耦合的粉煤灰高效矿化工艺流程

Fig.12 High efficiency mineralization process of fly ash with two-stage coupling

验, 即在旋桨式反应装置内反应至 $\text{pH}=11.39$ 后排浆至涡流式反应装置继续通入同等气量 CO_2 气体发生矿化反应, 反应过程中降 pH 曲线如图 13 所示。

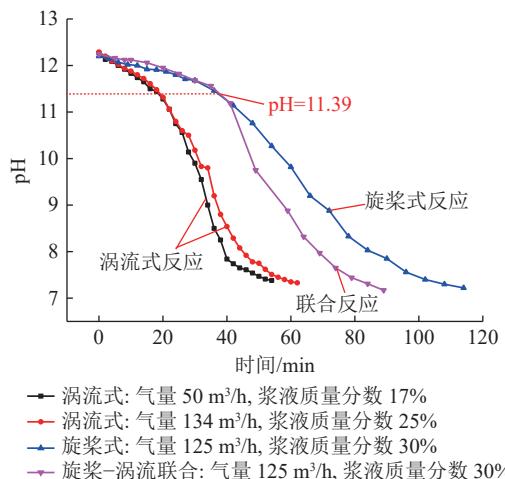
图 13 涡流式与旋桨式联合反应降 pH 过程

Fig.13 pH reduction process of vortex and paddle reaction combined

由图 13 可知, 在同等气量与浆液浓度条件下, 由旋桨式反应装置反应至 $\text{pH}=11.39$ 排入涡流式反应装置, 可以直接迎来快速降 pH 阶段, 两级联合的反应速率快于单独旋桨式反应, 慢于单独涡流式反应, 验证了结论的正确性。

5 结 论

1) 粉煤灰含 CaO 、 MgO 、 K_2O 等碱土金属氧化物, 溶于水浆液呈高碱特性, 浆液 pH 值随浆液浓度

增大而增大, 当粉煤灰浆液质量分数 $\geq 30\%$ 时, 浆液 pH 值不受浓度影响且粉煤灰碱土金属氧化物与水反应生成 OH^- 速率较快, 溶于水 20 min, OH^- 浓度饱和。

2) 粉煤灰与 CO_2 反生矿化反应生成方解石型 CaCO_3 , 每 1 kg 粉煤灰可矿化封存 CO_2 约 29.57 g, 表明粉煤灰固碳具有技术可行性。

3) 粉煤灰浆液固碳降碱过程中 pH 变化呈“倒 S”型, 按降 pH 速率分为慢速(I)、快速(II)、慢速(III)3 个阶段, 3 个阶段的 pH 值分界点分别为 11.39、7~8 且第 I 阶段无法消除。

4) 降 pH 与降碱不是同一概念, 降碱指的是降浆液中 OH^- 浓度, 降 pH 第 I 阶段对应快速降碱阶段, 降 pH 第 II、III 阶段对应深度降碱阶段。

5) 决定粉煤灰固碳量的主要为降 pH 第 I 阶段, 而非 pH 下降速率较大的第 II 阶段, 第 I 阶段 CO_2 利用率约为 30.78%, 第 II、III 阶段 CO_2 总利用率约为 9.04%。

6) 基于粉煤灰固碳降碱过程阶段划分及反应装置降碱速率、容积的差异性, 提出两级耦合的粉煤灰高效矿化方法。

参考文献(References):

- [1] 中华人民共和国国家统计局, 2022 年国民经济和社会发展统计公报 [R/OL]. (2023-02-28) [2024-01-04]. https://www.gov.cn/xinwen/2023-02/28/content_5743623.htm.
 - [2] 秦波涛, 蒋文婕, 史全林, 等. 矿井粉煤灰基防灭火技术研究进展 [J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 329~342.
- QIN Botao, JIANG Wenjie, SHI Quanlin, et al. Research progress

- on fly ash foundation technology to prevent and control spontaneous combustion of coal in mines[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 329–342.
- [3] 邢静锴, 齐德娥, 秦身钧, 等. 粉煤灰中有价元素的高值化利用研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(7): 39–43, 49.
- XING Jingkai, QI Dee, QIN Shenjun, et al. Research progress on high-value utilization of valuable elements in fly ash[J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(7): 39–43, 49.
- [4] 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.
- [5] 王建新, 李晶, 赵仕宝, 等. 中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 3833–3841.
- WANG Jianxin, LI Jing, ZHAO Shibao, et al. Research progress and prospect of resource utilization of fly ash in China[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(12): 3833–3841.
- [6] 姜龙. 燃煤电厂粉煤灰综合利用现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 31–39.
- JIANG Long. Comprehensive utilization situation of fly ash in coal-fired power plants and its development suggestions[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 31–39.
- [7] 榆林市生态环境局. 榆林市2022年度固体废物污染环境防治信息 [R/OL]. (2023-06-25) [2024-01-04]. <http://hb.yl.gov.cn/uploads/files/20231106/d33fcac9bad262a148c016a76520102c.pdf>.
- [8] 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.
- [9] 马立强, 翟江涛, NGO Ichhuy. CO_2 矿化煤基固废制备保水开采负碳充填材料试验研究[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4228–4236.
- MA Liqiang, ZHAI Jiangtao, ICHHUY N. Experimental study on preparation of negative carbon filling material for water protection mining by CO_2 mineralization of coal-based solid waste[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4228–4236.
- [10] HE L L, YU D X, LV W Z, et al. A novel method for CO_2 sequestration via indirect carbonation of coal fly ash[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(43): 15138–15145.
- [11] BACIOCCHI R, COSTA G, POLETTINI A, et al. Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 4851–4858.
- [12] 蔡洁莹, 李向东, 李海红, 等. 电厂粉煤灰固定二氧化碳实验研究[J]. 煤炭转化, 2019, 42(1): 87–94.
- CAI Jieying, LI Xiangdong, LI Haihong, et al. Experimental study on solidification of carbon dioxide by coal fly ash in power plant[J]. Coal Conversion, 2019, 42(1): 87–94.
- [13] 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, 5935.
- 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, 5935.
- [14] 尹希文, 于秋鸽, 甘志超, 等. 高钙粉煤灰固碳降碱反应特性及煤矿井下规模化利用新途径[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2717–2727.
- YIN Xiwen, YU Qiuge, GAN Zhichao, et al. Reaction characteristics of carbon fixation and alkali reduction in high calcium fly ash and new way of large-scale utilization in coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2717–2727.
- [15] 王晓钧, 陈悦, 周洪庆, 等. 粉煤灰机械研磨过程中硅氧四面体结构的变化趋向[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(4): 389–391.
- WANG Xiaojun, CHEN Yue, ZHOU Hongqing, et al. Changes of silicate tetrahedron of fly ash in mechanical grinding[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(4): 389–391.
- [16] 刘音, 刘洋, 周煜明, 等. 机械研磨时间对粗粉煤灰基充填胶凝材料性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2017, 45(6): 221–225.
- LIU Yin, LIU Yang, ZHOU Yuming, et al. Mechanical grinding time affected to performances of reject fly ash-based backfill binding material[J]. Coal Science and Technology, 2017, 45(6): 221–225.
- [17] 国家能源局. 燃煤电厂粉煤灰资源化利用分类规范: DL/T 2297—2021[S]. 北京: 中国电力出版社, 2021.
- [18] 纪龙. 利用粉煤灰矿化封存二氧化碳的研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
- JI Long. Carbon dioxide sequestration by mineralisation of coal fly ash[D]. Beijing: China University of Mining & Technology, Beijing, 2018.
- [19] HOSSEINI T, SELOMULYA C, HAQUE N, et al. Indirect carbonation of Victorian brown coal fly ash for CO_2 sequestration: multiple-cycle leaching-carbonation and magnesium leaching kinetic modeling[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(10): 6481–6493.
- [20] 中华人民共和国生态环境部, 国家市场监督管理总局. 一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准: GB 18599—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2021.
- [21] 北京师范大学无机化学教研室, 华中师范大学无机化学教研室, 南京师范大学无机化学教研室. 无机化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1981.
- [22] 翁伯琦. 酸碱理论与溶液 pH 值计算[J]. 福建农业科技, 1985(3): 51–52.
- WENG Boqi. Acid-base theory and solution pH calculation[J]. Fujian Agricultural Science and Technology, 1985(3): 51–52.