



CO₂养护压力对赤泥粉煤灰基注浆材料储碳力学性能的影响

吴国威 冯国瑞 白锦文 韩艳娜 吴凡 马俊彪

引用本文：

吴国威, 冯国瑞, 白锦文, 等. CO₂养护压力对赤泥粉煤灰基注浆材料储碳力学性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 153–165.

WU Guowei, FENG Guorui, BAI Jinwen. Effect of CO₂ pressure on carbon storagemechanical properties of red mudfly ash based grouting materials[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 153–165.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2025-0334>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

粉煤灰基防渗注浆材料配比优选及其性能试验研究

Study on ratio optimization and performance test of fly ash-based impermeable grouting materials

煤炭科学技术. 2022, 50(9): 230–239 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/85097874-4e3c-434f-92df-acf35a50101a>

橡胶粉煤灰基矿井底板裂隙注浆材料性能的试验研究

Experimental study on performance of rubber–fly ash–based mine floor fissure grouting material

煤炭科学技术. 2023, 51(5): 1–10 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-1153>

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

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

煤炭科学技术. 2024, 52(6): 253–260 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0151>

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.est.2022-2117>

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>

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>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

吴国威,冯国瑞,白锦文,等. CO₂ 养护压力对赤泥-粉煤灰基注浆材料储碳-力学性能的影响[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 153–165.

WU Guowei, FENG Guorui, BAI Jinwen, et al. Effect of CO₂ pressure on carbon storage-mechanical properties of red mud-fly ash based grouting materials[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 153–165.

CO₂ 养护压力对赤泥-粉煤灰基注浆材料储碳-力学性能的影响

吴国威^{1,2}, 冯国瑞^{1,2,3,4}, 白锦文^{1,2,3}, 韩艳娜^{1,2,3}, 吴凡^{2,4}, 马俊彪^{1,2}

(1. 太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 矿山岩层控制及灾害防控山西省重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030024; 4. 山西能源学院 矿业工程系, 山西 晋中 030600)

摘要: 固体废弃物堆积与 CO₂ 排放是制约能源行业清洁高效发展的 2 大关键问题。采用制铝工业副产品拜耳法赤泥和粉煤灰制备赤泥-粉煤灰基地聚物注浆材料, 测试不同 CO₂ 养护压力下材料的碳化深度、碳化面积、CO₂ 吸收量和单轴抗压强度, 并利用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜-能量色散光谱(SEM-EDS) 和低场核磁(LF-NMR) 等微观表征技术, 揭示注浆材料储碳-力学性能演化机制。结果表明: CO₂ 养护压力从 0.2 MPa 增至 1.8 MPa, 材料的碳化深度从 2.07 mm 增加至 4.27 mm, CO₂ 吸收率从 1.10% 提升至 2.86%。碳化养护结束后, 碳酸盐对材料强度的贡献优于水化硅铝酸钠/钙(N(C)-A-S-H) 凝胶, 使得材料单轴抗压强度随 CO₂ 压力升高而增加, 当养护压力达到 1.4 MPa 时, 其强度超过未碳化养护的对照组。在继续养护至 28 d 的过程中, 由于前期碳酸化反应消耗了材料中的游离碱及生成地质聚合产物所需的 Ca²⁺、Na⁺, 导致这一阶段的地质聚合反应受限。同时材料整体处于低钙体系, 不利于碳酸钙晶体的持续生长发育, 最终造成材料孔隙率增加。与对照组相比, 28 d 强度均表现为劣化。研究可为指导采空区 CO₂ 储库构筑与井下碳封存提供理论基础。

关键词: 赤泥-粉煤灰基注浆材料; 碳酸化反应; 地质聚合反应; CO₂ 养护压力; 微观结构

中图分类号: TD353 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-2336(2025)06-0153-13

Effect of CO₂ pressure on carbon storage-mechanical properties of red mud-fly ash based grouting materials

WU Guowei^{1,2}, FENG Guorui^{1,2,3,4}, BAI Jinwen^{1,2,3}, HAN Yanna^{1,2,3}, WU Fan^{2,4}, MA Junbiao^{1,2}

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Shanxi Province for Mine Rock Strata Control and Disaster Prevention, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030024, China; 4. Department of Mining Engineering, Shanxi Institute of Energy, Jinzhong 030600, China)

Abstract: The accumulation of solid waste and CO₂ emissions are two critical issues hindering the clean and efficient development of the energy industry. The red mud-fly ash base polymer grouting material was prepared by Bayer red mud and fly ash, which are by products of aluminum industry. The carbonation depth, carbonation area, CO₂ absorption, and uniaxial compressive strength of the materials under different CO₂ curing pressures were tested. Microscopic characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope-energy dispersive spectrometry (SEM-EDS), and low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) were employed to reveal the carbon sequestration-mechanical performance evolution mechanism of the grouting materials. The results indicated that as the CO₂ curing pressure increased from 0.2 MPa to 1.8 MPa, the carbonation depth of the material increased from 2.07 mm to 4.27 mm, and the CO₂ absorption rate rose from 1.10% to 2.86%. After carbonation curing, the contribution of

收稿日期: 2025-03-14 策划编辑: 常琛 责任编辑: 陈思成 DOI: 10.12438/cst.2025-0334

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(A类延续资助)(52525401); 国家自然科学基金资助项目(52334005, 52174125)

作者简介: 吴国威(1999—), 男, 山西吕梁人, 博士研究生。E-mail: 396684931@qq.com

通讯作者: 冯国瑞(1976—), 男, 山西阳城人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: fguorui@163.com

carbonates to the material's strength was superior to that of sodium/calcium aluminosilicate hydrate ($\text{N}(\text{C})-\text{A}-\text{S}-\text{H}$) gel, leading to an increase in the uniaxial compressive strength with higher CO_2 pressure. When the curing pressure reached 1.4 MPa, the strength exceed that of the non-carbonated control group. During the continued curing process up to 28 days, the early carbonation reaction consumed free alkali as well as Ca^{2+} and Na^+ , which are essential for geopolymmer formation, thereby restricting further geopolymORIZATION. Additionally, the overall low-calcium system of the material hindered the sustained growth and development of calcium carbonate crystals. This ultimately led to an increase in material porosity, resulting in a deterioration of 28-day strength compared to the control group. This study provides a theoretical foundation for guiding the construction of CO_2 storage reservoirs in goaf areas and underground carbon sequestration.

Key words: red mud–fly ash based grouting material; carbonation reaction; geopolymORIZATION reaction; CO_2 curing pressure; micro-structure

0 引言

近年来,随着全球气候变化加剧,极端自然灾害频发,这使得减少 CO_2 排放和推进低碳可持续发展战略变得愈发重要和紧迫^[1]。 CO_2 捕集、利用与封存(CCUS)技术是降低 CO_2 排放、缓解温室效应的主要手段。中国作为全球最大的二氧化碳排放国和能源消费国,2023年中国的温室气体排放量为126亿t二氧化碳当量,约占全球碳排放总量的31%^[2-3]。中国在低碳转型方面已经做了很多工作,但是通过减少化石能源燃烧来减少 CO_2 排放还远远不够。谢和平等^[4]、王双明等^[5]、张吉雄等^[6]、冯国瑞等^[7]提出了基于固废充填的采空区 CO_2 储库构筑以及 CO_2 井下封存的学术构想,为能源行业的减碳降碳提供了新方法、新思路。

对于采空区 CO_2 封存来说,基础材料的研制是采空区 CO_2 储库构筑的关键。赤泥作为氧化铝生产过程中排放的固体废弃物,每生产1t氧化铝产生1.0~1.5t赤泥,如2022年,我国氧化铝产量约0.82亿t,排放赤泥约1.39亿t,处理成本高达696亿元^[8-9]。同时,由于赤泥中含有大量的重金属离子,其长期储存不仅需要占用大量土地资源,而且会对空气和地下水造成污染。此外,在氧化铝的生产过程中,为其供给能源的火电厂产生了大量的粉煤灰与 CO_2 。如何利用赤泥、粉煤灰构筑采空区 CO_2 储库,是实现固废-气废资源协同处置的重要手段之一。在以往的研究中,LI等^[10-11]利用赤泥制备了固废基注浆材料,研究了其工作性能和力学性能,以满足注浆需要。聂克清等研究发现赤泥与粉煤灰两种固废在 NaOH 、 Na_2SiO_3 的碱激发作用下,发生地质聚合反应产生了较高强度^[12]。以上研究为赤泥-粉煤灰基注浆材料的制备提供了依据,也为其注浆的工程实施提供了借鉴和指导。在解决了基础材料研究的基础上,考察材料本身的 CO_2 反应特征将为采空区 CO_2 储库的稳定性提供理论支持。现有对水泥基材

料碳化响应的研究主要采用碳化养护的方式,通过控制 CO_2 浓度、 CO_2 养护压力、碳化养护时长等因素,探究材料中的钙相与 CO_2 的反应程度,进而揭示材料强度的发展规律^[13]。而 CO_2 养护压力作为提升材料碳化能力,评估采空区储碳-力学能力的关键因素,不可忽视。张瑞等^[14]研究了植生混凝土的碱度及力学性能随 CO_2 养护压力的变化规律。结果表明:增大 CO_2 养护压力可提高硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)及氢氧化钙(CH)的碳化速率,同时可快速生成碳化致密层,这有利于延缓 CH 的生成与溶出。禹凯峰等^[15]研究发现加压碳化可以显著提升普通试件表层的碳化程度并促使表层开裂,降低中部碳化反应区 CO_2 反应程度并减小 CO_2 侵入前锋的深度。兰燕等^[16]对硫铝酸盐和硅酸盐水泥浆体在不同碳化养护压力下的早期碳化过程进行研究,发现硫铝酸盐和硅酸盐水泥浆体的碳化程度和碳化深度随着碳化压力的增加而递增,碳化后浆体水化产物体积减小,样品总孔隙率增大、孔隙结构变疏松。

对 CO_2 养护压力影响的研究目前主要集中于水泥基材料,而研究赤泥-粉煤灰基注浆材料在不同 CO_2 养护压力下的碳化响应特征可为采空区 CO_2 封存提供理论依据。因此,以山西省吕梁市柳林县森泽煤铝有限责任公司所属矿山为背景,针对其采空区 CO_2 储库构筑与固废资源利用的技术难题,研究 CO_2 压力对采空区赤泥-粉煤灰基注浆材料储碳与力学性能的影响,有利于地表固废消纳、提升采空区安全性与实现地下碳封存,进而为采空区 CO_2 储库构筑提供理论依据与科学指导。通过酚酞滴定法、质量增益法、热重分析法表征材料在不同 CO_2 养护压力下的碳化特征,并测试其单轴抗压强度,通过X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜-能量色散光谱(SEM-EDS)和低场核磁(LF-NMR)等微观表征手段从材料碳化产物生成、微观孔隙结构发育等方面揭示不同 CO_2 养护条件下赤泥-粉煤灰基注浆材料储碳-力学性能的反应机理,

最终为采空区储碳奠定理论基础。

1 试验

1.1 试验材料

赤泥和粉煤灰均取自山西省吕梁市柳林县森泽煤铝有限责任公司,其主要化学成分和矿物组成见表 1 和图 1。可以看出,赤泥的 Na₂O 和 CaO 质量分数远高于粉煤灰,因此赤泥有着更大的吸收 CO₂ 的潜力。同时,赤泥和粉煤灰都含有大量的硅铝氧化物,具有发生地质聚合反应的潜力。相对于赤泥,粉

煤灰的 XRD 图谱在 $2\theta=15^\circ \sim 40^\circ$ 的范围内呈现出一个显著的宽化衍射峰,这说明粉煤灰中存在的无定型相更多,更有利于参与地质聚合反应^[17]。氧化钙由天津北辰化工有限公司生产,其纯度大于 99.7%,主要作用为加快试样的凝固速度^[12,18]。

试验所使用的水玻璃溶液模数为 3.3,质量分数为 34%,由海湾集团生产,所用 NaOH 有效成份含量超过 96%,水玻璃和 NaOH 用于复合碱激发剂的配制。萘系减水剂购自万水化工集团有限公司,用于提升新鲜浆液的流动性。试验中使用的水均为去离子水。

表 1 原材料中各氧化物质量分数
Table 1 Mass fraction of oxides in raw materials

原材料	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	SO ₃	MgO	%
赤泥	32.99	24.41	15.41	14.78	9.90	1.55	0.96	
粉煤灰	43.59	50.63	2.41	0.60	1.76	0.53	0.48	

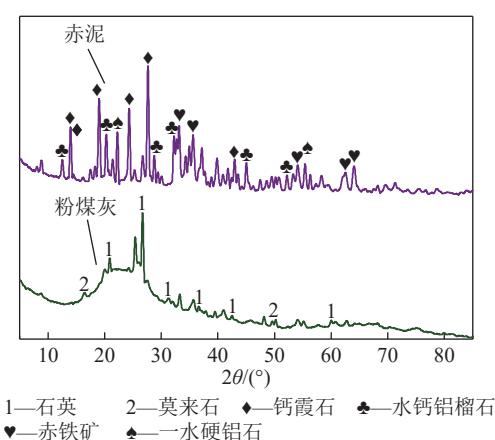


图 1 赤泥和粉煤灰的矿物组成

Fig.1 Mineral composition of red mud and fly ash

1.2 试样制备与养护

基于前期预试验,将赤泥、粉煤灰、氧化钙作为胶凝材料按照 60%、35%、5% 的比例混合。萘系减水剂按照胶凝材料总质量的 1% 添加。复合碱激发剂由 10 mol/L 的 NaOH 溶液和模数为 3.3 的水玻璃调配而成,调配之后复合碱激发剂中水玻璃模数为 1.5, Na₂O 质量分数为胶凝材料总质量的 10%。体系中的总水量包含复合碱激发剂中的水含量以及后续添加至浆液中的水,其总质量为胶凝材料总质量的 60%。

将混合均匀后的新鲜浆液倒入边长为 40 mm 的塑料三联立方体模具中,并置于温度为(20±2)℃、相对湿度为 95% 的养护箱内成型。24 h 后脱模,继续放置于温度为(20±2)℃、相对湿度为 95% 的环境中

养护至 7 d。之所以选择养护至 7 d,是因为在该养护时间下,试样具有较高的初始强度,便于后续碳化养护以及储碳性能测试等相关试验的开展,同时基于大量预试验数据可知该养护时间下碳化后试样最终强度的劣化效果不会过大。在试样达到预定养护时间后,选用课题组自主研发设计的碳化反应釜进行碳化养护。为保证釜内 CO₂ 质量浓度,在试件碳化养护前进行抽真空处理,之后设置好釜内 CO₂ 压力、养护时间与温度。碳化养护的 CO₂ 压力定为 0.2、0.6、1.0、1.4、1.8 MPa。为避免试样强度劣化过大设置碳化养护时间为 1 d,碳化养护的温度为(20±2)℃。

将不同 CO₂ 养护压力下养护结束后的试样分别命名为 C-0.2、C-0.6、C-1.0、C-1.4、C-1.8。为研究碳化养护对试样最终强度的影响,将碳化养护结束后的试样继续放入养护箱中标准养护至 28 d,并将试样分别命名为 C-0.2-28、C-0.6-28、C-1.0-28、C-1.4-28、C-1.8-28。同时设置标准养护 8 d(对应碳化养护结束)、28 d 的试样作为对照组 N-8、N-28。养护流程及试样命名见表 2。

1.3 试验测试方法

1.3.1 碳化深度与碳化面积

将碳化养护结束后的试样通过角磨机切割成两半,并将酚酞粉末溶解于无水乙醇和去离子水中制备用于酸碱滴定的酚酞溶液。其中酚酞粉末、无水乙醇、去离子水的质量分数分别为 1%、70%、29%。将配制好的酚酞溶液均匀喷洒至试样的断面处,显色后拍照,并使用 AutoCAD 软件进行处理,定量计

表2 养护流程及试样命名
Table 2 Maintenance process and sample naming

预养护阶段			碳化养护阶段				碳化后养护阶段				
时间/d	温度/℃	湿度/%	时间/d	CO ₂ 压力/MPa	温度/℃	命名	时间/d	温度/℃	湿度/%	命名	
1	7	20±2	95	1	0.2	20±2	C-0.2	20	20±2	95	C-0.2-28
2	7	20±2	95	1	0.6	20±2	C-0.6	20	20±2	95	C-0.6-28
3	7	20±2	95	1	1.0	20±2	C-1.0	20	20±2	95	C-1.0-28
4	7	20±2	95	1	1.4	20±2	C-1.4	20	20±2	95	C-1.4-28
5	7	20±2	95	1	1.8	20±2	C-1.8	20	20±2	95	C-1.8-28

算出碳化面积(酚酞未显色面积),并通过断面上12个读数的平均值计算碳化深度^[19]。

1.3.2 CO₂吸收量

使用质量增益法估算二氧化碳摄入量,通过比较碳化前样品的质量(m_1)和碳化后样品的质量(m_2)来计算地聚物注浆材料试样中的二氧化碳吸收^[19-20]。在碳化反应釜中碳化养护阶段,注浆材料试样在与CO₂的反应过程中会因产生碳酸盐(CaCO₃或Na₂CO₃)而获得增重,但由于碳化反应会生成水分这就会导致增重减少。因此,使用吸水纸收集反应釜腔室内壁上的水分(m_w),称重并添加到最终质量中。注浆材料中CO₂吸收量(Q)计算方法如式(1)^[19]所示。

$$Q = \frac{m_2 + m_w - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

同时,为定量计算赤泥-粉煤灰基地聚物注浆材料中生成碳酸钙固定的CO₂质量,对于已碳化试样的碳化层采用TG209F3热重分析仪,在氮气气氛下以10℃/min的升温速率进行热重测试,测试温度范围为50~800℃。具体计算方法如式(2)所示。

$$\omega(\text{CO}_2) = \frac{\Delta W}{W} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W 为样品在105℃时的质量分数,%; ΔW 为在600~800℃温度范围内的质量损失,%。

1.3.3 单轴抗压强度

对碳化养护结束后以及碳化养护后继续养护至28d的试样采用WDW-100液压伺服压力机按照ASTM C942-15标准进行单轴抗压强度测试。重复试验3次,取平均值作为测试结果^[10]。N-8、N-28作为对照组同步进行测试。

1.3.4 微观性能

为进一步认识碳化反应对赤泥-粉煤灰基地聚物注浆材料矿物成分和化学组成的影响,对碳化后和碳化后继续养护至28d的试样的碳化区分别取样,

进行XRD、FTIR分析。采用Rigaku MiniFlex 600 X射线衍射仪对样品的主要矿物进行分析,选择铜靶作为测试靶材,扫描角度为5°~90°,扫描速度为2(°)/min。同时,取1.0mg样品与100.0mg溴化钾混合均匀研磨、压片,采用Thermo Scientific尼科莱iS20傅里叶变换红外光谱仪对样品的化学结构进行表征。其中光谱波数范围为400~2 000 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹。

为从微观形貌角度上分析试样碳化区的碳化产物和地质聚合产物,采用捷克TESCAN MIRA LMS进行SEM-EDS试验,获取硬化注浆材料的形貌和化学成分。为了获得更高的图像质量,对样品进行喷金处理。

为进一步分析碳化试样内部的孔隙特征,采用MacroMR12-150H-I设备进行LF-NMR试验。首先对方形硬化试样进行蒸馏水饱水24h,取出后用湿纸巾擦拭。然后在恒定磁场强度为0.3T,共振频率为12.98 MHz和磁均匀性低至0.003%的条件下,采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列进行测试。此外,回波间距为0.2 ms,等待时间为3 000 ms,回波个数为8 000,扫描次数为64,测试温度为32℃。最后,试样的孔隙特征可以通过横向弛豫时间(T_2)谱的LF-NMR信号(振幅、峰面积和连续性)来描述,孔径大小可以根据式(3)^[21]进行转换。

$$\frac{1}{T_2} \approx \frac{1}{T_{2,s}} = \rho_2 \frac{S}{V} = F_s \frac{\rho_2}{r} \quad (3)$$

式中: T_2 为孔隙中水的横向弛豫时间,ms; $T_{2,s}$ 为由于表面弛豫引起的横向弛豫时间,ms; S/V 为比表面积,nm; F_s 为几何因子,对于圆柱形孔隙来说等于2.0, ρ_2 为表面弛豫率,r为孔隙半径,nm。表面弛豫率与表面层的“厚度”有关,根据其他文献,表面弛豫率定为50 μm/s^[21]。

试样制备、养护及测试流程如图2所示。

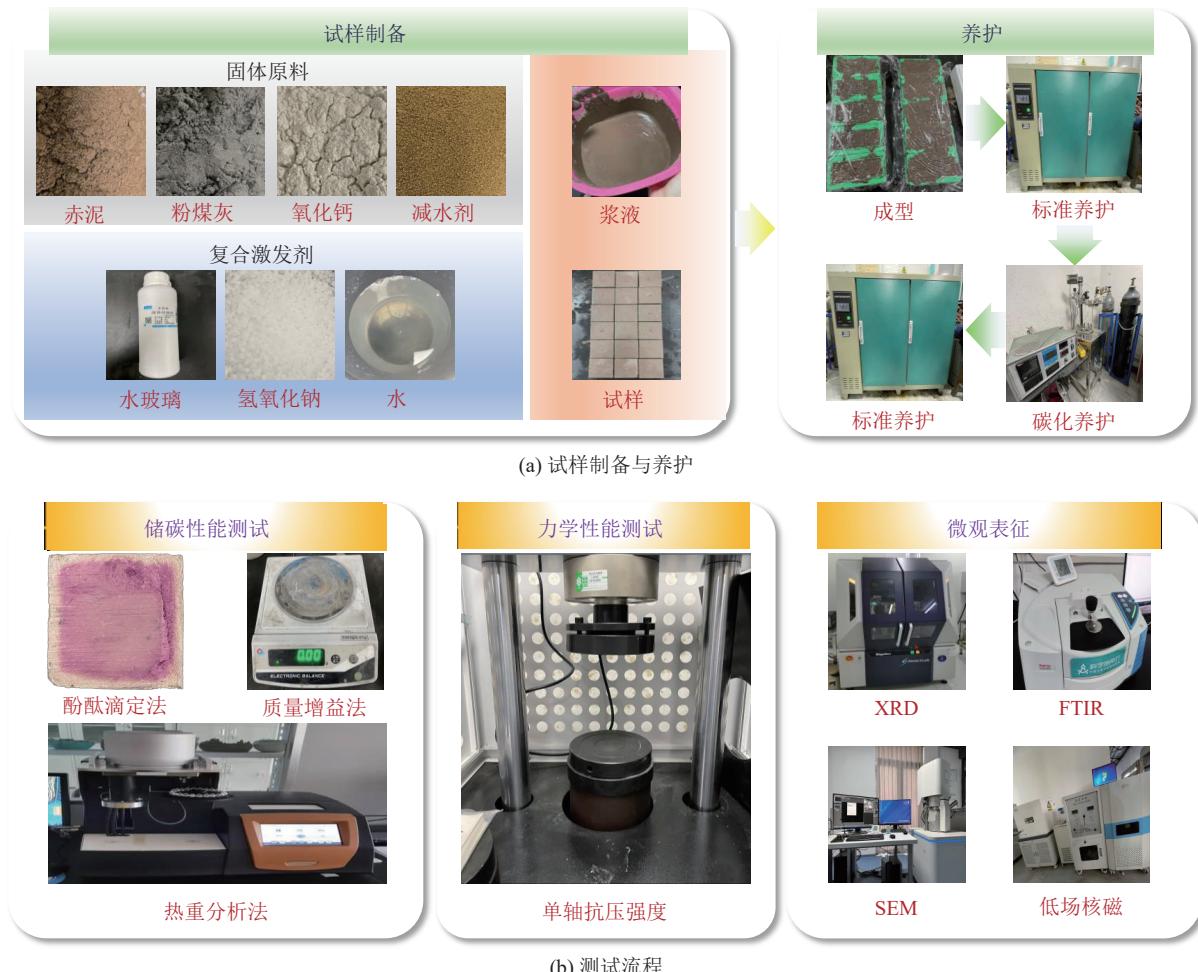


图 2 试样制备及测试流程

Fig.2 Sample preparation and testing procedure

2 结果与讨论

2.1 碳化深度、面积、CO₂吸收量

涂抹酚酞溶液后试样碳化养护前后碳化深度及碳化面积变化情况见表3, 同步绘制试样碳化深度与碳化面积占比(图3)。由表3与图3可知, 未经碳化养护试样的碳化深度与碳化面积均为0。CO₂养护压力为0.2、0.6、1.0、1.4、1.8 MPa时试样的碳化深度的平均值分别为2.07、2.31、2.88、3.55、4.27 mm, 碳化面积占比分别为20.25%、23.47%、27.94%、34.26%、38.57%。不难发现, 随着CO₂养护压力的增加试样的碳化深度与碳化面积占比近似呈现线性增长趋势, 这可能与较大的CO₂养护压力有助于打开或扩大试样孔隙有关^[22]。在最大CO₂养护压力(1.8 MPa)下, 试样的碳化深度为4.27 mm, 而混凝土材料在0.2 MPa CO₂养护压力下碳化深度就可达8.26 mm, 说明地聚物材料有着更高的抗CO₂渗透能力, 能够有效降低CO₂腐蚀造成的材料劣化效果^[19]。

使用式(1)对不同CO₂养护压力下试样CO₂吸

收率进行计算, 计算结果如图4所示。随着CO₂养护压力的增加, 试样的CO₂吸收率由1.10%增至2.86%, 但CO₂吸收率增量逐渐放缓。这是因为随着碳化反应的进行, 试样越靠近内部同等碳化距离所对应的碳化体积越小, 可供CO₂反应的物质就相对减少, 因此CO₂吸收量增量逐渐放缓。

不同CO₂养护压力下试样的热重试验结果如图5所示。由图5可知, 试样在50~200℃温度范围内试样失重程度最大。这是由于几种水合物(包括N(C)-A-S-H、钙矾石)脱水以及自由水蒸发导致的失重峰值在30~200℃^[22], 同时NaHCO₃的分解温度为50~200℃, 可见化学方程式(4)^[23], 而本研究中碳化养护过程中过量的CO₂与试样中的NaOH会反应生成NaHCO₃, 可见化学方程式(5)、式(6)。因此造成了在50~200℃试样失重程度最大。Ca(OH)₂的羟基脱水发生在400~600℃的温度下, Ca(OH)₂来源于体系中赤泥、粉煤灰中自由态氧化钙以及添加的氧化钙的水解, 可见化学方程式(7)^[24]。在碳化反应过程中水化产物Ca(OH)₂作为碳化反应

表3 碳化养护前后碳化深度及碳化面积变化

Table 3 Changes of carbonation depth and area before and after carbonation curing

未碳化试样	CO ₂ 压力/MPa	碳化试样	投影	碳化深度/mm
	0.2			
	0.6			
	1.0			
	1.4			
	1.8			

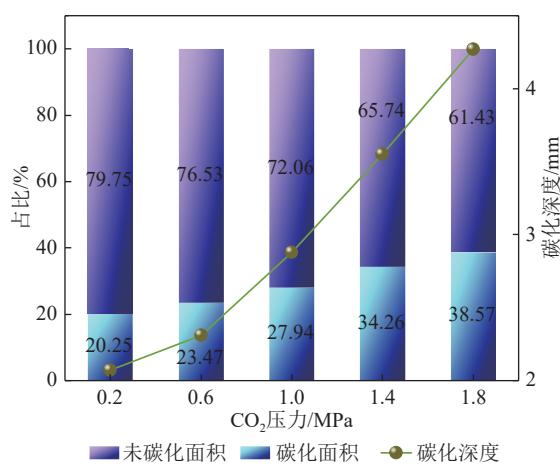
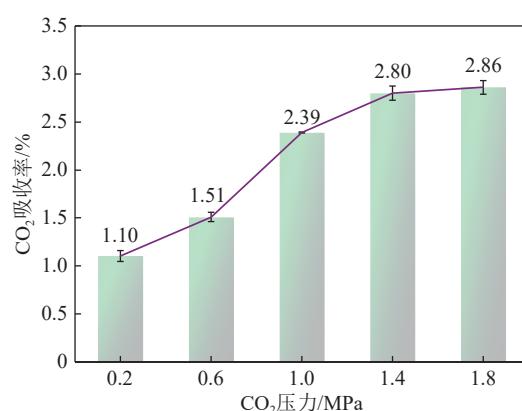
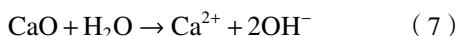
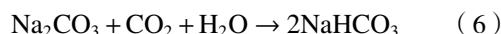


图3 试样碳化深度与碳化面积占比

Fig.3 Carbonation depth and carbonation area ratio of samples

图4 试样的CO₂吸收率Fig.4 CO₂ absorption rate of the sample

的原料可与 CO_2 反应生成 CaCO_3 , 可见化学方程式(8)。



应用式(2)计算 C-0.2、C-0.6、C-1.0、C-1.4、C-1.8 试样碳化区域 CaCO_3 生成带来的 CO_2 吸收率, 计算结果分别为 3.01%、3.37%、3.61%、3.81%、4.22%。整体来看 CO_2 养护压力与试样碳化区域 CaCO_3 的生成量成正相关关系, 但其变化趋势较缓, 这可能受限于体系中自由态 Ca 含量较低。同时根据计算结果可以知道试样通过生成 CaCO_3 带来的 CO_2 吸收率最大值为 C-1.8 的 4.22%, 相当于每吨完全碳化的赤泥-粉煤灰基地聚物注浆材料可通过生成碳酸钙的形式固定 42.2 kg CO_2 。

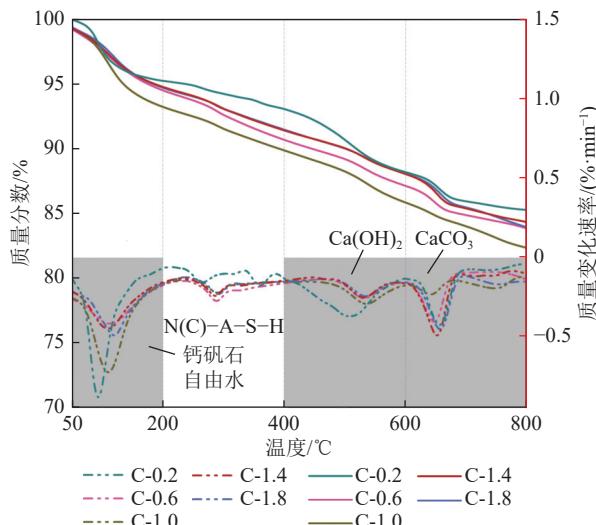


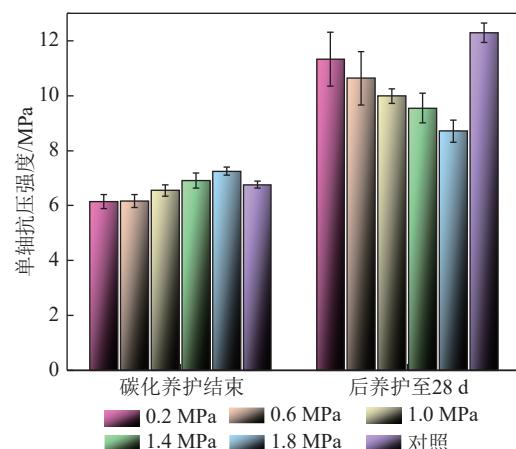
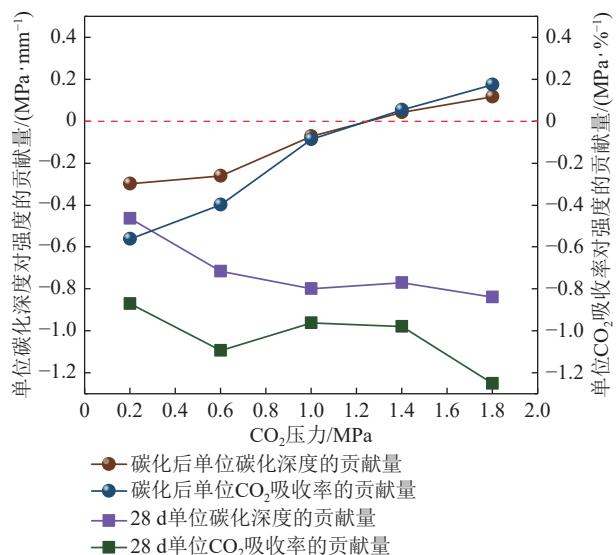
图 5 碳化试样的热重结果

Fig.5 Thermogravimetric results of carbonized samples

2.2 单轴抗压强度

图 6 为不同 CO_2 养护压力下试样单轴抗压强度演化规律。为探究碳化深度和 CO_2 吸收量对试样在碳化反应结束后及继续养护至 28 d 时单轴抗压强度的影响, 本研究采用试样在碳化反应结束后及继续养护至 28 d 的单轴抗压强度与对照组强度差值, 分别除以碳化深度和 CO_2 吸收率, 以计算单位碳化深度和单位 CO_2 吸收率对试样强度的贡献量。计算结果如图 7 所示。

由图 6 可知, 碳化养护结束后, 试样的单轴抗压

图 6 CO_2 养护压力对试样单轴抗压强度的影响Fig.6 Effect of CO_2 curing pressure on UCS of specimens图 7 单位碳化深度、单位 CO_2 吸收率下试样强度变化量Fig.7 Strength variation of sample under unit carbonation depth and unit CO_2 absorption rate

强度随着 CO_2 养护压力的增加呈现先劣化后增强的变化趋势。同时由图 7 可知, 在碳化养护结束后, 随着 CO_2 养护压力的增加, 试样单位碳化深度与 CO_2 吸收率对试样强度贡献由负面变为正面, 说明碳化深度与 CO_2 吸收率对试样强度的影响并非简单的线性关系。 CO_2 养护压力越大, 越有助于扩展试样内部的孔隙, 使得更多 CO_2 进入试样内部。 CO_2 与试样内部更加充分的接触将有利于 CaCO_3 、 Na_2CO_3 等碳酸盐的生成。同时材料是在预养护时间 7 d 时进行碳化养护的, 相对较短的预养护时间下地质聚合反应产生的 N(C)-A-S-H 较少且不够密实, 这就会造成对于试样强度的贡献效果相较碳酸盐来说相对较差^[25]。这一原因使得碳化后试样的单轴抗压强度随 CO_2 养护压力从 6.14 MPa 显著提升至 7.25 MPa, 并

且当养护压力达到1.40 MPa时,碳化试样的单轴抗压强度开始超越未经碳化养护的对照组试样。

将碳化养护后的试样进行后续标准养护至28 d,其28 d的单轴抗压强度变化趋势与碳化养护结束后的单轴抗压强度趋势相反(图6)。随着CO₂养护压力的不断增加,试样的最终强度劣化分别为7.80%、13.45%、18.74%、22.29%和29.15%。值得注意的是,在此阶段单位碳化深度、单位CO₂吸收率对试样28 d强度的贡献作用均为负面影响,且随着养护压力的增加劣化量整体呈现增大的趋势(图7)。同时单位CO₂吸收率对试样强度的劣化作用明显大于单位碳化深度对试样强度的劣化作用。这说明CO₂吸收率是影响试样28 d强度的关键因素。一方面试样的CO₂吸收量越大,材料中本该用于地质聚合反应的游离碱以及生成N(C)-A-S-H等地质聚合产物的Ca²⁺、Na⁺与CO₂反应的量就需增多,试样地质聚合反应的程度就会减小。而N(C)-A-S-H凝胶作为赤泥-粉煤灰基地聚物注浆材料最主要强度来源,生成量减少势必会对材料强度造成劣化^[10]。另一方面,CO₂吸收率越大对应的CO₂养护压力就越大,材料的孔隙扩展程度就越高。尽管在反应早期高孔隙率为CO₂的扩散与碳酸盐的生成提供了通道和空间,但是由于整体材料处于低钙环境,后续碳酸盐的生成有限,同时N(C)-A-S-H凝胶的生长发育也受到抑制,这就导致了材料高孔隙率没法得到有效填充,造成了材料最终强度的劣化。

2.3 矿物成分和化学结构

基于酚酞滴定法确定试样的碳化区和未碳化区,在试样的碳化区取样进行XRD测试,来表征赤泥-粉煤灰基地聚物注浆材料矿物成分在不同CO₂养护压力下的演化规律,测试结果如图8所示。由于在50°~90°范围内没有发现明显的衍射峰,因此仅体现了10°~50°范围内的XRD图谱。由图8可知,所有试件均显示出相对一致的特征峰,主要有钙霞石、硬水铝石和赤铁矿等,为赤泥中固有的矿物^[26-27]。因此,赤泥在整体碳化反应或地聚物反应中参与程度不高,其主要发挥惰性充填的作用。此外,沸石类矿物出现在了试样的XRD图谱中。如图8a位于29°附近的峰为CaCO₃晶体的特征峰^[10],因此可以推断与标准养护相比,不同CO₂压力条件下试件均发生了碳化反应。进一步地,随着CO₂压力的增大,CaCO₃特征峰强度就越高,这表明CO₂压力越大越有助于拓展试样内部孔隙,CO₂与试样内部的接触更加充分,最终促进生成更多的CaCO₃晶体。对比

图8a与图8b的CaCO₃特征峰发现,相同CO₂压力条件下,养护至28 d的CaCO₃特征峰强度更高,这是由于养护后期的地聚物反应中Ca²⁺从N(C)-A-S-H、Ca(OH)₂中被置换出来,用于生产更多的CaCO₃晶体,与文献[28-29]一致。同时试样N-8、N-28中也出现CaCO₃晶体特征峰,这可能是由于在标准养护过程中试样与空气中CO₂反应所导致的。

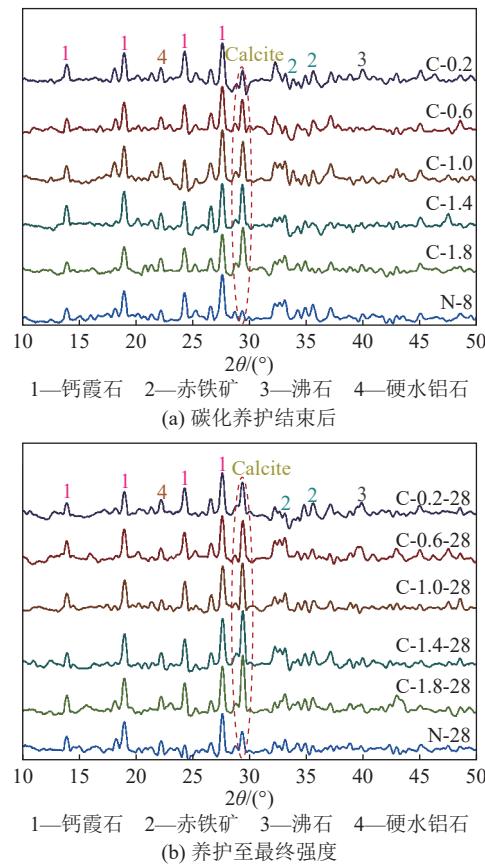


图8 碳化试样的矿物成分演化
Fig.8 Mineral composition evolution of carbonized samples

为进一步探究不同CO₂养护压力下赤泥-粉煤灰基地聚物注浆材料的矿物相变化特征,通过红外光谱分析确定了碳化试样中官能团的性质和相对含量。由于试样在2 000~4 000 cm⁻¹没有明显的吸收带,因此只对400~2 000 cm⁻¹进行系统分析,试验结果如图9所示。

由图9可知,试样在1 641 cm⁻¹处的谱带出现了水中O-H键的弯曲振动和伸缩振动的特征峰,可以推断随着地聚物反应,体系中的自由水转化为凝胶中的结合水。所有试样在995 cm⁻¹附近出现了Si-O-Si或Si-O-Al的对称伸缩振动,说明地质聚合反应具有连续性和广泛性,这与N(C)-A-S-H凝胶以及钙矾石的形成有关^[10]。430~686 cm⁻¹处的峰可能是Si-O-Si的弯曲振动和Fe-O的特征吸

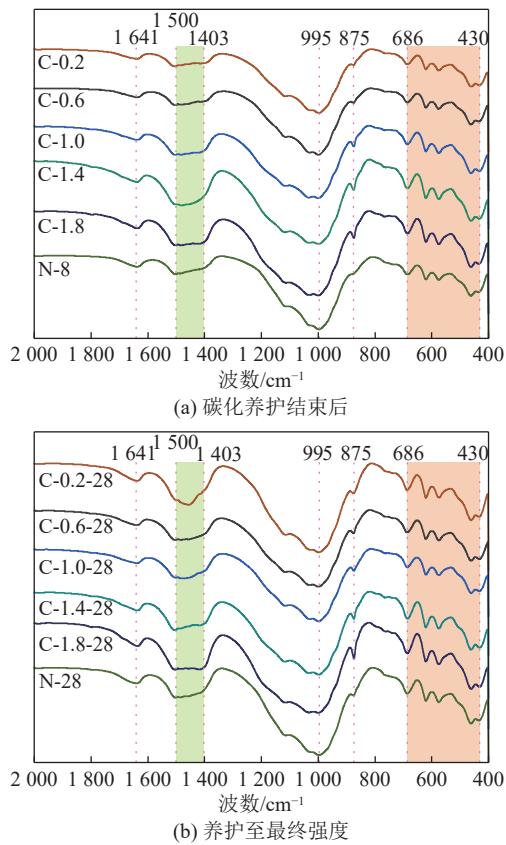


图 9 碳化试样的化学结构分析

Fig.9 Chemical structure analysis of carbonized samples

收峰,为赤泥中石英和赤铁矿的特征吸收带,进而说明赤泥在地聚物反应和碳化反应中发挥的作用都十分有限^[10,30],与XRD分析结果一致。文献[31]表明,1403~1500 cm⁻¹处的吸收带和位于875 cm⁻¹附近

的吸收峰对应于 CO_3^{2-} 的O—C—O键的不对称伸缩振动,结合图9发现随着 CO_2 压力的增大,1403~1500 cm⁻¹处的吸收带愈加宽而平缓,875 cm⁻¹附近的吸收峰愈加尖锐,说明更高的 CO_2 压力可以促进 CO_2 与材料中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Na_2O 反应生成更多的 CaCO_3 、 Na_2CO_3 。进一步地,由于碳化结束后标准养护至28 d时促进了 CaCO_3 、 Na_2CO_3 晶体的生长发育,最终导致C-1.8-28试样位于875 cm⁻¹附近的吸收峰相较试样C-1.8更显尖锐。

2.4 微观形貌与能谱

图10为碳化反应结束后,试样C-0.2、C-0.6、C-1.0、C-1.4、C-1.8碳化部分和未碳化试样N-8放大40倍的SEM图像。

从图10可知,随着 CO_2 养护压力的不断增大,试样碳化部分的孔隙越来越多,孔径也在逐渐增大。因此,越大的 CO_2 养护压力越有助于拓展试样的孔隙,打开 CO_2 进入试样内部的通道,这与前文分析一致。

为了分析碳化反应产物与地质聚合反应产物对试样强度的影响,对不同 CO_2 养护压力下反应产物的微观形貌进行捕捉。图11分别为碳化养护结束后试样C-1.8、C-0.2中捕捉到的碳酸钙晶体和N(C)-A-S-H凝胶,在“标准养护7 d+碳化养护1 d”时,碳酸钙晶体发育更为致密,N(C)-A-S-H凝胶较为疏松且发育较差,因此碳酸钙晶体可以更好地为试样提供早期强度,这一结果也可为试样碳化养护

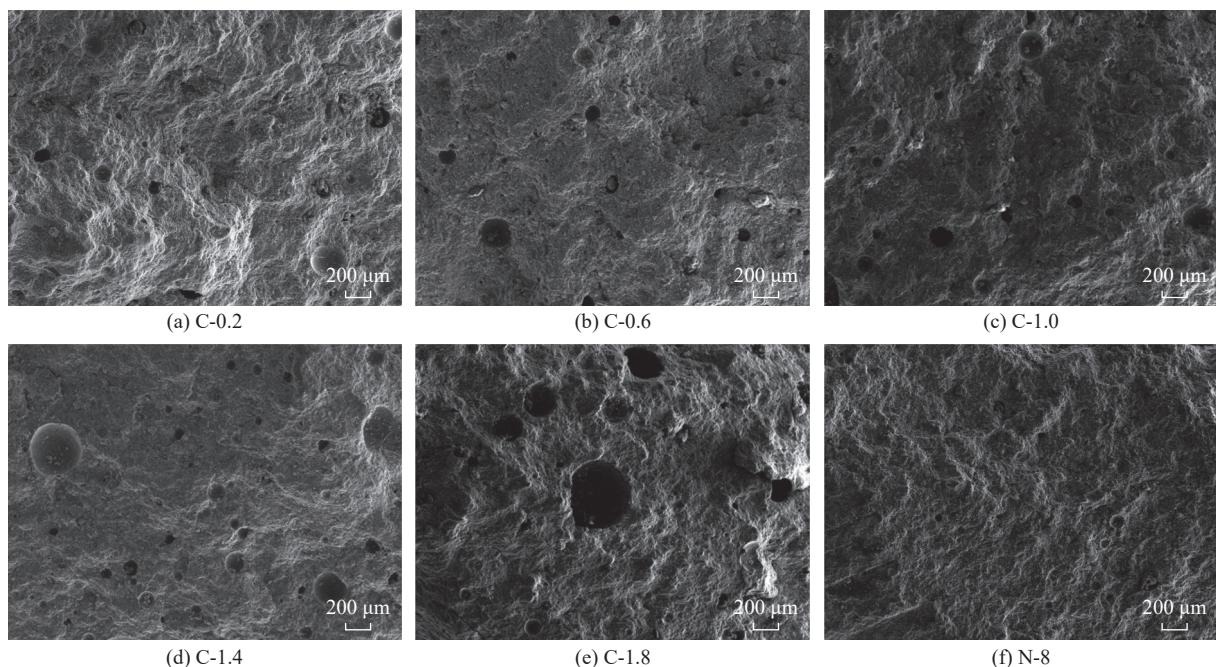


图 10 碳化试样放大40倍的SEM图像

Fig.10 SEM images of the carbonized sample is magnified 40 times

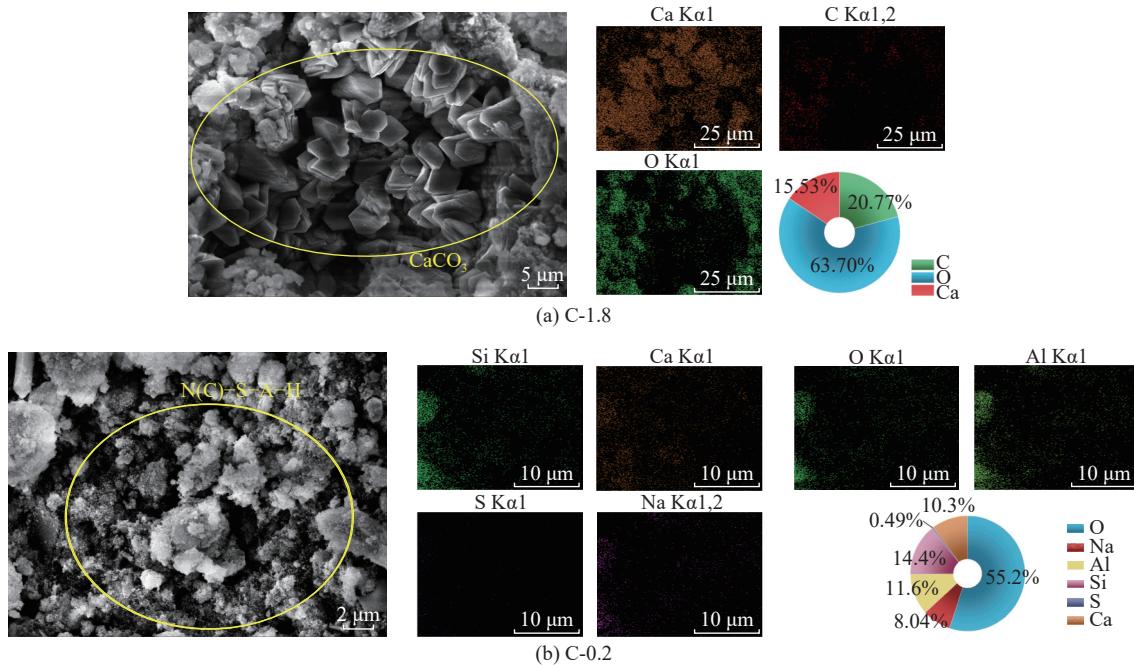


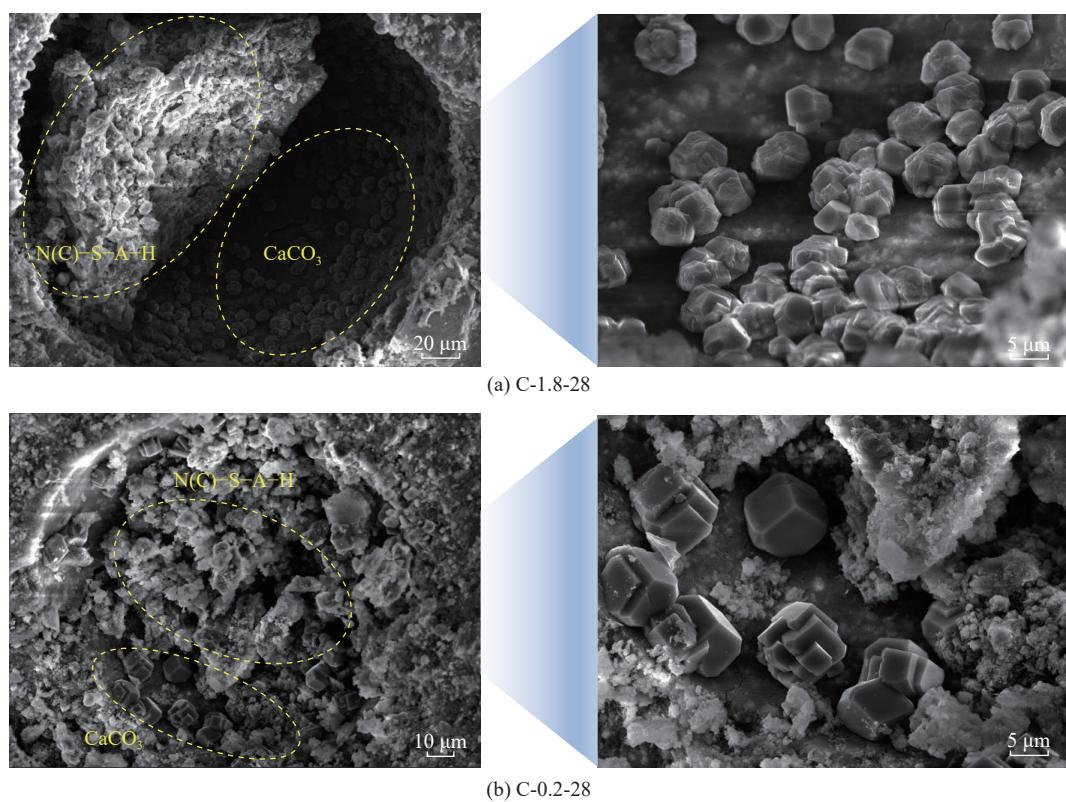
图 11 反应产物微观形貌

Fig.11 Micromorphology of reaction products

后的单轴抗压强度随着 CO_2 压力的增加呈现先劣化后增强的变化规律提供依据。

图 12 为试样 C-1.8-28、C-0.2-28 碳化部分反应产物填充孔隙的微观形貌。从图中可以明显看出 CO_2 养护压力越大, 28 d 试样孔隙填充效果越差。一

方面由于高 CO_2 养护压力下本该用于地质聚合反应的游离碱以及生成 $\text{N}(\text{C})\text{-A-S-H}$ 的 Ca^{2+} 、 Na^+ 会更多地与 CO_2 反应, 这降低了材料地质聚合反应的程度, 导致 $\text{N}(\text{C})\text{-A-S-H}$ 凝胶生成受限。另一方面由于整体材料处于低钙环境, 影响了碳酸钙晶体的持

图 12 反应产物填充孔隙以及 CaCO_3 的局部放大Fig.12 Reaction products fill pores and the local amplification of CaCO_3

续生长发育。这是造成材料孔隙率增加, 28 d 强度均表现为劣化的原因。

图 13 展示了试样 C1.4 和 C1.4-28 中碳酸钙晶体由小变大, 由稀疏到致密的现象, 这说明虽然整个材料体系为低钙体系, 但也存在着 Ca^{2+} 从 $\text{N}(\text{C})-\text{A}-\text{S}-\text{H}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中被置换出来, 用于 CaCO_3 晶体的进一步生长。

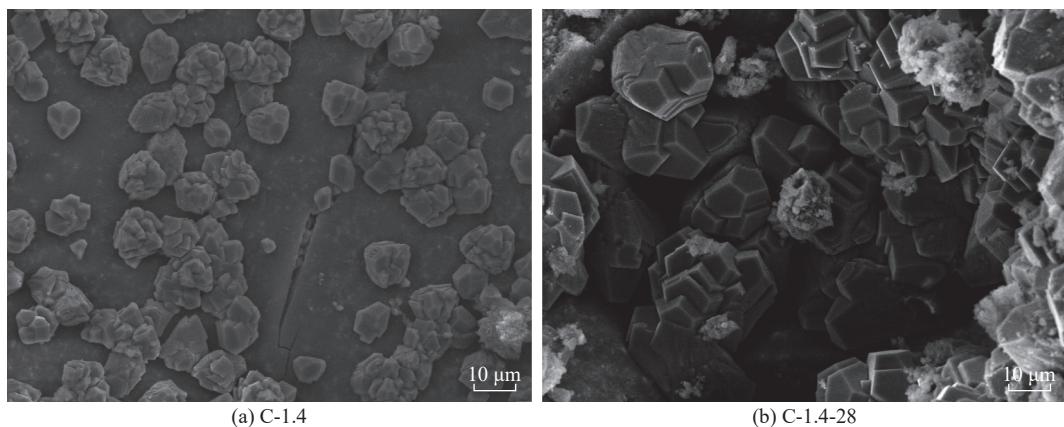


图 13 碳酸钙晶体发育
Fig.13 Development of calcium carbonate crystals

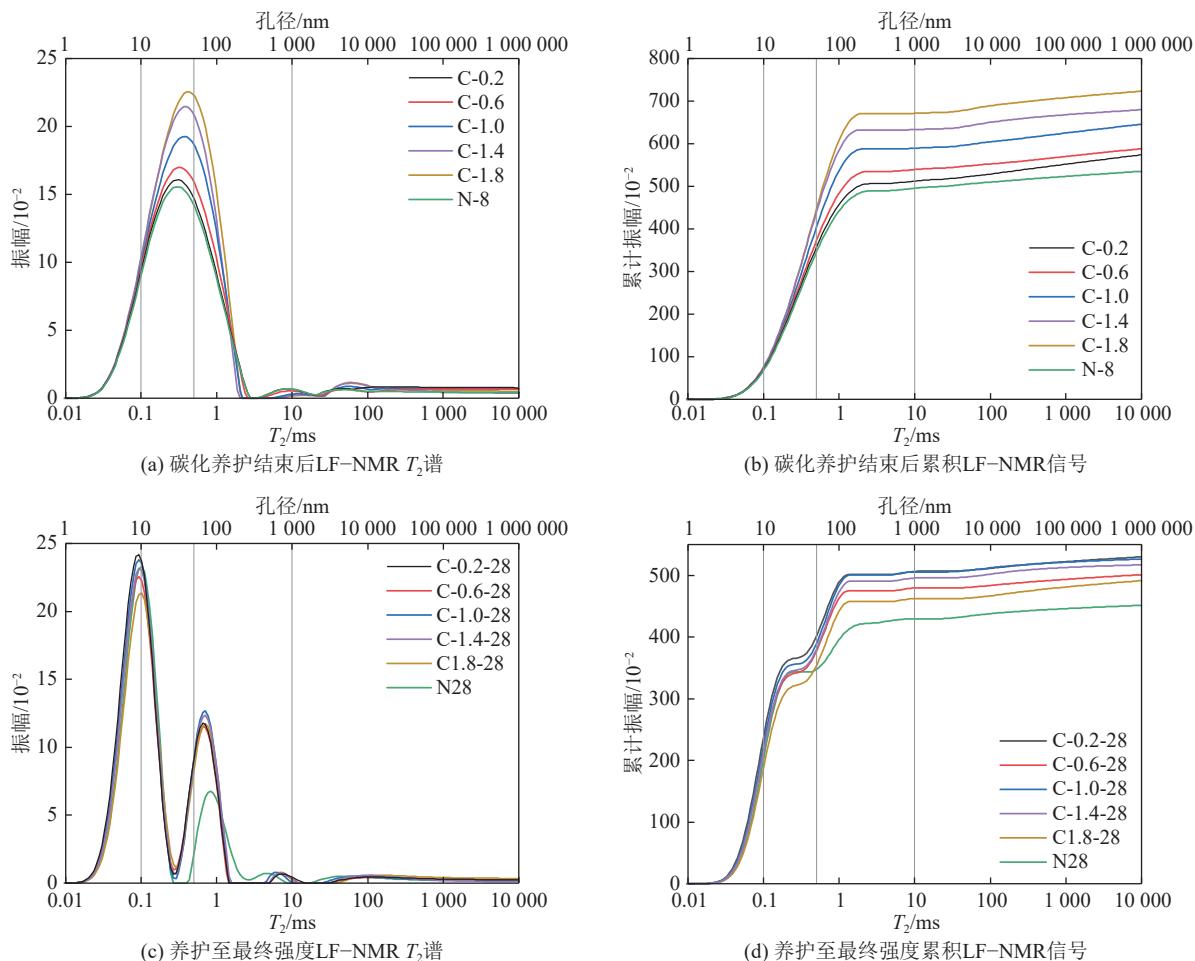


图 14 驰豫特性曲线
Fig.14 Relaxation characteristic curves

由图14可知,碳化养护结束后试样的LF-NMR T_2 谱保持了相似的形态,所有试样的低场核磁共振信号均主要分布在一个区域,包含凝胶间孔、细毛细孔和中毛细孔,且细毛细孔所占比例最大。具体地,试样C-0.2、C-0.6、C-1.0、C-1.4、C-1.8毛细孔占总孔体积的比例分别为87.59%、87.67%、88.56%、88.61%、89.56%,占比均超85%,说明试样在“标准养护7d+碳化养护1d”时,10~50 nm的孔隙占比最多。同时,随着CO₂压力的增加,毛细孔比不断增大,这是因为该阶段地质聚合作用持续时间不足、反应不充分,导致早期胶凝产物未能充分充填于试件的孔隙空间。此外,随着CO₂压力的增大, T_2 峰逐渐右移,总峰面积增大,与SEM结果分析一致。

与“标准养护7d+碳化养护1d”试件相比,养护28 d的试件的 T_2 峰均由单峰转化为多峰,且C-0.2、C-0.6、C-1.0、C-1.4、C-1.8的胶凝间孔孔隙占比由12.41%、12.33%、11.44%、11.39%、10.44%分别提升到45.54%、43.72%、43.42%、42.04%、38.94%(C-0.2-28、C-0.6-28、C-1.0-28、C-1.4-28、C-1.8-28)。可以推断后期标准养护阶段促进了N(C)-A-S-H凝胶、钙矾石和碳酸钙的持续生成与发育,使得试样的孔隙由毛细孔向凝胶间孔转变,孔隙的由大变小也佐证了试样后期强度的不断增加。此外,随着CO₂压力的增加,试样胶凝间孔所占总孔体积的比例在持续下降,说明较高的CO₂压力限制了N(C)-A-S-H凝胶等孔隙较密物质的生成,因此导致材料28 d的强度随CO₂压力增大而劣化程度增大。

3 结 论

1) 较大的CO₂养护压力有助于打开或扩大材料孔隙,增加CO₂与材料内部的接触面积,进而增大材料的碳化深度和CO₂吸收能力。在CO₂养护压力为1.8 MPa时,材料的碳化深度为4.27 mm,CO₂吸收率为2.86%,每吨完全碳化的赤泥-粉煤灰基地聚物注浆材料可通过生成碳酸钙的形式固定42.2 kg。

2) 在标准养护7d+碳化养护1d时,随CO₂养护压力的增加,试件强度由6.14 MPa提升至7.25 MPa,并在养护压力为1.4 MPa时强度开始超过对照组试样。在此阶段,地质聚合反应产生的N(C)-A-S-H较少且不够密实,对于试样强度正向贡献效果相较碳酸盐来说相对较差。

3) 在养护达到28 d时,试样的单轴抗压强度在碳化养护结束后继续保持增加。地质聚合产物与碳化反应产物的生长发育使得试样的孔隙由毛细孔向

凝胶间孔转变。

4) 随着CO₂压力的增大,用于地质聚合反应的游离碱、生成N(C)-A-S-H等地质聚合产物的Ca²⁺、Na⁺与CO₂发生的反应越强烈。然而,由于材料整体处于低钙环境,后续生成的碳酸盐数量有限,N(C)-A-S-H凝胶的生长发育也受到抑制,进而使材料的孔隙率增大,最终导致材料28 d强度随CO₂压力的增大而劣化程度增加。

参考文献(References):

- [1] LIU G M, GAO R C, LIU F, et al. Analysis of CO₂ storage efficiency and performance of low carbon cement binders containing carbide slag and phosphorus slag[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2025, 93: 103037.
- [2] ZHANG R, WEN L J, JIN Y, et al. Synergistic impacts of carbon emission trading policy and innovative city pilot policy on urban land green use efficiency in China[J]. *Sustainable Cities and Society*, 2025, 118: 105955.
- [3] International Energy Agency. CO₂ emissions in 2023[EB/OL]. [2024-05-20]. <https://www.iea.org/reports/CO2-emissions-in-2023>.
- [4] 谢和平,张吉雄,高峰,等.煤矿负碳高效充填开采理论与技术构想[J].煤炭学报,2024,49(1):36-46.
XIE Heping, ZHANG Jixiong, GAO Feng, et al. Theory and technical conception of carbon-negative and high-efficient backfill mining in coal mines[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(1): 36-46.
- [5] 张吉雄,张强,周楠,等.煤基固废充填开采技术研究进展与展望[J].煤炭学报,2022,47(12):4167-4181.
ZHANG Jixiong, ZHANG Qiang, ZHOU Nan, et al. Research progress and prospect of coal based solid waste backfilling mining technology[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4167-4181.
- [6] 王双明,刘浪,朱梦博,等.“双碳”目标下煤炭绿色低碳发展新思路[J].煤炭学报,2024,49(1):152-171.
WANG Shuangming, LIU Lang, ZHU Mengbo, et al. New way for green and low-carbon development of coal industry under the target of “dual-carbon” [J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(1): 152-171.
- [7] 冯国瑞,白锦文,曹光明,等.残采区关键域充填储碳空间重构的科学内涵[J].中国矿业大学学报,2023,52(3):432-445.
FENG Guorui, BAI Jinwen, CAO Guangming, et al. Scientific connotation on the key location backfilling for carbon storage space reconstruction in the residual mining area[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52(3): 432-445.
- [8] ZHANG R, ZHENG S L, MA S H, et al. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(3): 827-835.
- [9] WU P F, LIU X M, ZHANG Z Q, et al. Properties of red mud-filled and modified resin composites[J]. *Construction and Build-*

- ing Materials, 2023, 409: 133984.
- [10] LI S C, ZHANG J, LI Z F, et al. Feasibility study of red mud-blast furnace slag based geopolymeric grouting material: Effect of superplasticizers[J]. Construction and Building Materials, 2021, 267: 120910.
- [11] LI Y, LIU X M, LI Z P, et al. Preparation, characterization and application of red mud, fly ash and desulfurized gypsum based eco-friendly road base materials[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 284: 124777.
- [12] NIE Q K, HU W, HUANG B S, et al. Synergistic utilization of red mud for flue-gas desulfurization and fly ash-based geopolymer preparation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 503–511.
- [13] 郭冰冰, 储嘉, 王艳, 等. 碳化养护混凝土生命周期环境影响的评估[J]. 材料导报, 2024, 38(24): 111–120.
- GUO Bingbing, CHU Jia, WANG Yan, et al. Life cycle assessment of environmental impacts of CO₂-cured concrete[J]. Materials Reports, 2024, 38(24): 111–120.
- [14] 张瑞, 杨大伟, 吴科, 等. CO₂养护压力对植生混凝土碱度及力学性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(10): 3499–3507.
- ZHANG Rui, YANG Dawei, WU Ke, et al. Effect of CO₂ curing pressure on alkalinity and mechanical properties of vegetated concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2023, 42(10): 3499–3507.
- [15] 禹凯峰. CO₂浓度、压力对水泥基材料碳化机理及Cl⁻再分布的影响[D]. 深圳: 深圳大学, 2023.
- YU Kaifeng. Effects of CO₂ concentration and pressure on carbonation mechanism and Cl⁻ redistribution of cement-based materials[D]. Shenzhen: Shenzhen University, 2023.
- [16] 兰燕, 顾棋, 彭宇, 等. 不同CO₂养护压力下硫铝酸盐和硅酸盐水泥浆体早期微观结构[J]. 浙江大学学报(工学版), 2022, 56(12): 2454–2462.
- LAN Yan, GU Qi, PENG Yu, et al. Microstructure of early-age calcium sulphaaluminate and ordinary Portland cement paste cured under different CO₂ pressures[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2022, 56(12): 2454–2462.
- [17] HU W, NIE Q K, HUANG B S, et al. Mechanical and microstructural characterization of geopolymers derived from red mud and fly ashes[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 186: 799–806.
- [18] HOANG M D, DO Q M, LE V Q. Effect of curing regime on properties of red mud based alkali activated materials[J]. Construction and Building Materials, 2020, 259: 119779.
- [19] BELTRAME N A M, DIAS R L, WITZKE F B, et al. Effect of carbonation curing on the physical, mechanical, and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer concrete[J]. Construction and Building Materials, 2023, 406: 133403.
- [20] ZHANG D, SHAO Y X. Early age carbonation curing for precast reinforced concretes[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 134–143.
- [21] NIU X H, FENG G R, HAN Y N, et al. Influence of premixed chlorine salt on the pore characteristics of cement-based hardened grout containing a large amount of bentonite[J]. Construction and Building Materials, 2023, 378: 131183.
- [22] CHEN Q S, ZHU L M, WANG Y M, et al. The carbon uptake and mechanical property of cemented paste backfill carbonation curing for low concentration of CO₂[J]. Science of The Total Environment, 2022, 852: 158516.
- [23] NIKULSHINA V, AYESA N, GÁLVEZ M E, et al. Feasibility of Na-based thermochemical cycles for the capture of CO₂ from air: Thermodynamic and thermogravimetric analyses[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1-3): 62–70.
- [24] GAO Y H, LIU L, FANG Z Y, et al. A backfill material without cementitious material: Carbonation curing magnesium slag based full solid waste backfill material[J]. Journal of Central South University, 2024, 31(5): 1507–1525.
- [25] AHMED O, AHMAD S, ADEKUNLE S K. Carbon dioxide sequestration in cementitious materials: A review of techniques, material performance, and environmental impact[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2024, 83: 102812.
- [26] ZHANG W Z, XIE G M, HU J J, et al. Hazardous wastes used as hybrid precursors for geopolymers: Cosolidification/stabilization of MSWI fly ash and Bayer red mud[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145966.
- [27] WANG T Y, NING X W, YANG L, et al. Electromagnetic wave absorption properties of red mud-blast furnace slag based geopolymers filled with various wave-absorption materials[J]. Construction and Building Materials, 2023, 404: 133335.
- [28] KALIYAVARADHAN S K, LING T C, MO K H. CO₂ sequestration of fresh concrete slurry waste: Optimization of CO₂ uptake and feasible use as a potential cement binder[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 42: 101330.
- [29] XUAN D X, ZHAN B J, POON C S, et al. Carbon dioxide sequestration of concrete slurry waste and its valorisation in construction products[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 664–672.
- [30] 马璐璐, 张翛, 刘芳, 等. 赤泥-粉煤灰稳定煤矸石基层强度特性及机理[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(7): 762–770.
- MA Lulu, ZHANG Xiao, LIU Fang, et al. Strength characteristics and mechanism of red mud-fly ash stabilized coal gangue base[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(7): 762–770.
- [31] ABOULAYT A, SOUAYFAN F, ROZIERE E, et al. Alkali-activated grouts based on slag-fly ash mixtures: From early-age characterization to long-term phase composition[J]. Construction and Building Materials, 2020, 260: 120510.