

二乙醇胺捕碳吸收液对水泥早期水化与强度发展的影响

刘 辉¹, 辛鹏浩², 原 超¹, 周斌杰³, 刘子涵¹, 王剑锋¹, 崔素萍¹, 王少江⁴

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124; 2. 雅江清洁能源科学技术研究(北京)有限公司, 北京 100038; 3. 丰乐宝化学材料(北京)有限公司, 北京 101111; 4. 中国水利水电科学研究院, 水利部水工程材料重点实验室, 北京 100038)

摘 要: 研究了一种胺法捕捉 CO₂ 的中间产物-二乙醇胺捕碳吸收液(DEAC)对水泥早期水化过程与水泥砂浆力学性能的影响, 通过水化热、X 射线衍射、热重和压汞测试分析了 DEAC 作用下水泥的水化与碳酸化协同机制。结果表明: 通过 DEAC 引入 0.1%DEA 和 0.02%CO₂(D0.1%C0.02%)有利于提高水泥砂浆 1、3 d 和 7 d 的抗折、抗压强度, 但引入 1.0%DEA 和 0.22%CO₂(D1.0%C0.22%), 水泥砂浆的 1 d 强度受到显著抑制。D0.1%C0.02%与水泥矿物溶出的 Ca²⁺反应生成 CaCO₃, 促进水泥水化, 细化水泥硬化浆体的孔隙, 实现水泥的水化与碳酸化协同增强。D1.0%C0.22%延缓 1 d 内水泥水化, 表现为抑制硅相水化、延长诱导期, 是降低早期强度的主要原因。研究结果为 CO₂ 的低能耗捕集与高效利用提供新思路。

关键词: 水泥; 碳捕集、利用与封存; 二乙醇胺捕碳吸收液; 水化; 早期强度

中图分类号: TQ172 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)04-1396-11

网络出版时间: 2026-01-21



在全球温度持续上升的背景下, 中国提出“双碳”战略目标。水泥行业作为 CO₂ 排放大户, 其 CO₂ 排放量占全国碳排放总量约 12%^[1]。因此, 水泥行业的 CO₂ 减排对中国实现“碳中和”目标意义重大。采用原料/燃料替代、能效提升以及碳捕集、利用与封存(CCUS)等技术手段降低水泥生产与应用过程中的碳排放, 已成为当前研究的重点方向。水泥企业的 CCUS 技术以化学吸收法为主, 其特征为采用单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、羟乙基乙二胺(AEEA)^[2]等有机胺作为 CO₂ 吸收剂。为实现捕集 CO₂ 的利用或封存, 富碳吸收液需经历高温解吸分离吸收剂与 CO₂。由此导致的 CO₂ 解吸过程高能耗, 约占 CO₂ 捕集总能耗的 70%, 制约该技术的大规模工业化应用^[3-4]。

在建筑材料领域, 捕集的 CO₂ 可被水泥基材料吸收固化, 包括钢渣类潜在胶凝材料的碳酸化、材料拌和过程中的原位碳酸化及硬化水泥混凝土基体

的碳酸化等方式。但上述路径尚处于基础理论研究阶段, 未能改变 CO₂ 捕集能耗高的现状。为此, 提出了胺法捕捉 CO₂ 吸收液在水泥基材料中免解吸碳酸化利用的技术路径。一方面, DEA 不仅可作为胺法捕捉 CO₂ 的吸收剂, 反应生成氨基甲酸盐和质子化碱^[5]; 而且 DEA 可作为速凝剂或助磨剂的组分^[6-7], 改变水泥的凝结硬化过程^[8]。这归因于 DEA 与 Al³⁺、Fe³⁺、Ca²⁺等金属离子的络合作用, 促进熟料矿物的溶解, 加速铝酸三钙(C₃A)和铁铝酸四钙(C₄AF)的水化进程, 并驱动钙矾石(AFt)向单硫型水化硫铝酸钙(AFm)转变^[9]。另一方面, 碳酸化为水泥基材料的性能提升提供了有利条件, 核心反应是在水泥浆体中原位形成 CaCO₃, 通过晶核效应、物理填充等作用促进材料的强度发展, 但水泥的过度碳酸化显著抑制了水泥矿物的水化^[10-13]。因此, 在二乙醇胺捕碳吸收液(DEAC)存在条件下, 水泥的水化与碳酸化是否能够协同增强有待进一步研究。

收稿日期: 2025-07-01。 修订日期: 2025-09-25。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52478230, 52202017); 北京市教育委员会科研项目(KM202310005009); 中国水利水电科学研究院水利部水工程材料重点实验室开放研究基金(EMF202509)。

第一作者: 刘 辉(1988—), 男, 博士, 副教授。

通信作者: 崔素萍(1964—), 女, 博士, 教授;

王少江(1972—), 男, 硕士, 教授级高级工程师。

Received date: 2025-07-01. Revised date: 2025-09-25.

First author: LIU Hui (1988-), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: liuhui9516@bjut.edu.cn

Correspondent author: CUI Suping (1964-), female, Ph.D., Professor.

WANG Shaojiang (1972-), male Master, Professor level Senior Engineer.

E-mail: cuisuping@bjut.edu.cn; wangsj@iwhr.com

区别于传统胺法碳捕集的高能耗工艺，本工作提出将 DEAC 直接作为水泥外加剂，实现在水泥基材料中的免解吸原位碳酸化利用。通过协同调控 DEA 的络合效应与 CO₂ 的碳酸化反应，探究水化-碳酸化协同增强机制，为水泥行业提供 CO₂ 捕集-利用一体化的低碳新路径。采用 DEA 溶液作为 CO₂ 吸收剂制备负碳 DEA 吸收液，采用水化量热、X 射线衍射(XRD)、热重(TG)和压汞(MIP)等方法研究其对水泥水化进程与早期强度发展的影响。研究结果将对胺法捕捉 CO₂ 在水泥基材料中的免解吸利用提供理论基础。

1 实验

1.1 原材料

原材料包括：P·I 42.5 硅酸盐水泥和 ISO 标准

砂。水泥的化学组成和矿物组成如表 1 所示。二乙醇胺(DEA)的纯度(质量分数)≥99%，来源于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。CO₂ 采用纯度(体积分数)≥99%的工业气体。

1.2 二乙醇胺捕碳吸收液的制备与表征

采用 CO₂ 吸收装置制备 DEAC^[10]。首先，CO₂ 经过气体流量控制装置进入盛有去离子水的洗气瓶，控制气体流速为 200 mL/min。然后，润湿气体进入保持恒温为 40 °C 的 DEA 溶液，浓度为 5 mol/L，且持续搅拌(300 r/min)。通过测试过程中的吸收液质量变化计算 DEA 溶液中 CO₂ 的负载量^[10]。DEA 溶液负载 CO₂ 量随时间的变化曲线如图 1 所示，结果表明，经过 240 min 后，DEA 溶液的质量基本趋于稳定，此时计算得到饱和负载量为 0.53 mol CO₂/mol DEA，即吸收液中捕集 CO₂ 与 DEA 的质量比为 22%。

表 1 基准水泥化学组成和矿物组成

Table 1 Chemical and mineral composition of cement

Chemical composition w/%									Mineral composition w/%			
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ Oeq	f-CaO	LOI	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
22.12	4.51	3.45	64.92	3.35	0.40	0.51	0.95	1.48	56.19	21.06	6.12	10.49

w is mass fraction; LOI is loss on ignition.

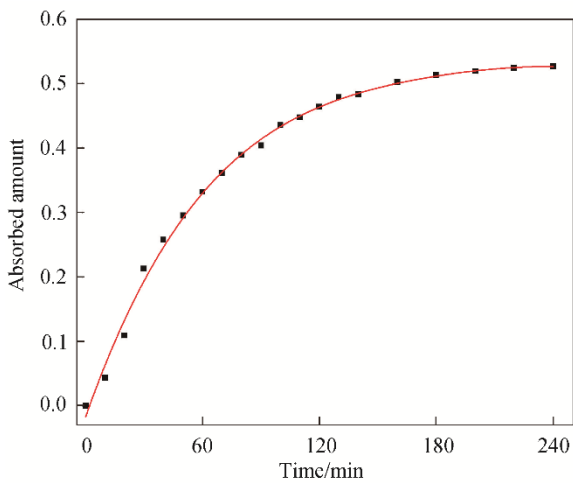


图 1 每摩尔 DEA 溶液负载 CO₂ 的物质的量曲线

Fig. 1 Curve of the absorbing CO₂ amounts (in mole) in per mole DEA solution

DEA 溶液吸收 CO₂ 前后的傅立叶红外谱如图 2 所示，其中 DEAC 代表吸收 CO₂ 后的 DEA 溶液。对比吸收 CO₂ 前后溶液的红外谱，发现 DEA 分子中的=NH 与 CO₂ 分子之间的化学反应产生了新的特征峰：1526 cm⁻¹ 和 1473 cm⁻¹ 处的特征峰归因于负碳 DEA 中形成的=N-COO-中 C=O 不对称伸缩振动和 C-O 对称伸缩振动。1410 cm⁻¹ 处的特征

峰对应=NH₂⁺，属于质子化二乙醇胺(DEAH⁺)。上述特征峰的出现证实吸收液中 DEA 与 CO₂ 的化学反应^[11-13]。此外，在 1355 cm⁻¹ 和 1634 cm⁻¹ 处出现了 CO₃²⁻ 或 HCO₃⁻ 的 C-O 伸缩振动峰。由此可见 CO₂ 被 DEA 溶液化学吸收，在后续改性水泥砂浆/净浆过程中不会出现 CO₂ 逃逸。

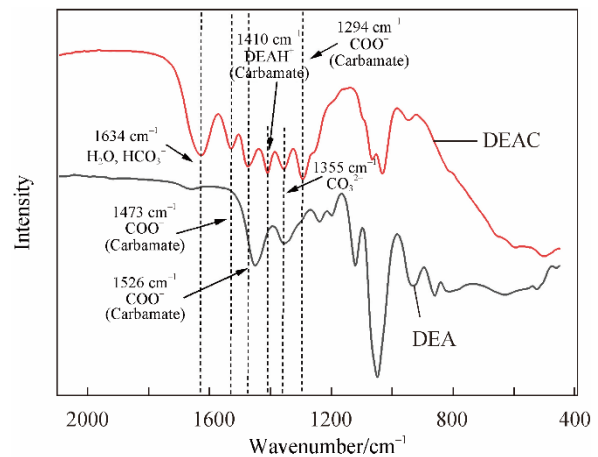


图 2 DEA 和 DEAC 溶液的傅立叶红外谱

Fig. 2 FT-IR patterns of the DEA and DEAC solutions

1.3 水泥砂浆制备与测试

水泥砂浆采用如表 2 所示的配合比，固定水胶

比为 0.50。通过掺入 DEAC 引入的 DEA 掺量为水泥质量的 0.10%和 1.0%；有效 CO₂ 掺量为 0%，0.022% 和 0.22%，由此形成 5 组水泥砂浆。参照 GB/T 17671—2021《水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)》，研究 DEAC 和 DEA 对水泥砂浆力学性能的影响。成型 40 mm×40 mm×160 mm 砂浆试件，每组龄期测试 3 条试件(抗折)及 6 个半截体(抗压)，取平均值作为抗压(抗折)强度值。

表 2 水泥砂浆配合比
Table 2 Mix design of cement mortars

Sample	m(Cement)/g	m(Sand)/g	W/C	w(DEA)/%	w(CO ₂)/%
REF	450	1350	0.50		
D0.1%C0%	450	1350	0.50	0.1	
D0.1%C0.022%	450	1350	0.50	0.1	0.022
D1.0%C0%	450	1350	0.50	1.0	
D1.0%C0.222%	450	1350	0.50	1.0	0.22

W/C is the water-to-cement ratio.

1.4 水泥净浆制备与测试

水泥净浆采用的水胶比为 0.3，DEAC 和 DEA 的掺量与砂浆一致。采用美国 Thermometric TAM AIR 八通道水化量热仪进行水泥水化热测试。测试过程中的温度保持在(25.0±0.2) °C。利用量热仪自动搅拌装置，在开始记录数据时注入水和添加剂并搅拌 30 s，以便测定水化初期的溶解热和反应热。

用于 XRD 和 TG 测试的粉末样品由水化 1、3 d 和 7 d 净浆试块经破碎、研磨后得到。首先将破碎至 3 mm 左右的净浆试块用质量比为 1 : 50 的异丙醇浸泡 48 h 终止水化，并在 24 h 时更换异丙醇；然后将终止水化的样品放入 40 °C 的真空干燥箱内烘干 48 h。最后，将干燥样品粉磨后过 200 目筛，得

到用于 XRD 和 TG 测试的粉末样品。XRD 测试的水泥净浆样品中掺入 10% α-Al₂O₃，采用德国 Bruker D8 Advance XRD 衍射仪，发生器为 Cu-K_α 辐射(λ = 0.154 nm)，在 40 kV 和 40 mA 测试条件下进行测试，设定步长为 0.017 (°)/min。TG 测试使用德国 NETZSCH 的 STA 449F3 型号热分析仪。将约 15 mg 的粉末在氮气气氛下，以 10 °C/min 的升温速率从 40 °C 连续加热至 1000 °C。通过 TG 曲线采用切线法进行定量分析，计算得到硬化水泥浆体中的结合水、Ca(OH)₂(CH)及 CaCO₃ 含量。

MIP 测试采用美国 MicroActive AutoPore V9600 型自动汞孔隙率计，测试压力范围为 0.10~61 000.00 Pa。测试样品为破碎至 5 mm 左右的水泥净浆试块，采用异丙醇终止水化 48 h，并真空干燥 48 h。

2 结果与讨论

2.1 DEAC 和 DEA 对水泥水化放热的影响

图 3a 和图 3b 分别为 DEAC 和 DEA 对水泥水化放热速率和累计放热的影响。在对照组中，水泥水化的诱导前期出现在 0.5 h 内，归因于水泥熟料矿物的早期溶解和水泥熟料中铝相水化形成 AFt 的放热^[14]。由图 5a 可见，对照组的第一放热峰峰值为 41.23 mW/g，而 D0.1%C0.022%和 D1.0%C0.222%明显提高了第一放热峰峰值，分别达到 45.59 mW/g 和 52.74 mW/g。这说明 DEAC 促进水泥的早期放热。一方面，这种促进作用来源于 DEA 加速水泥矿物的溶解和早期水化产物的形成，释放更多热量^[15]。另一方面，对比相同 DEAC 和 DEA 的放热峰发现，在 DEA 基础上引入 CO₂，第一放热峰速率进一步增加，说明早期的碳酸化过程也增加了放热速率，由此推测 DEAC 与 Ca²⁺反应生成 CaCO₃ 也发生在水泥诱导前期，反应过程如式(1)所示^[16]。由于 CaCO₃ 的

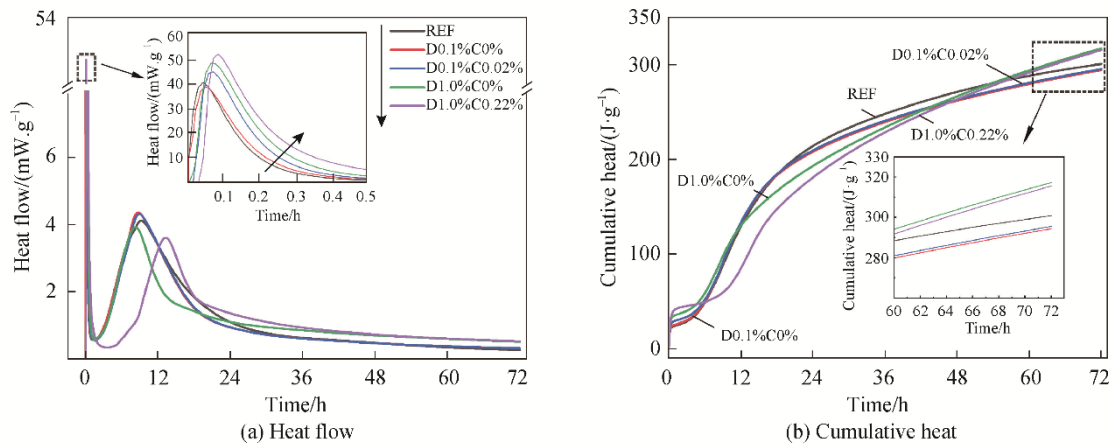
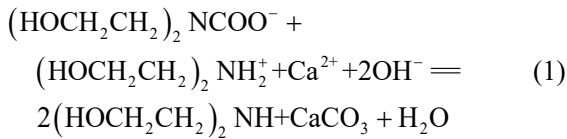


图 3 DEAC 和 DEA 对水泥水化放热的影响

Fig. 3 Effects of DEA and DEAC on hydration heat of cement

形成消耗了 Ca^{2+} ，降低了水泥浆体孔隙液中的离子浓度，进一步促进溶解过程^[17]。



D0.1%C0.02%和 D0.1%C0%能够提高第二放热峰的速率，对诱导期的长度没有影响，说明其加速硅相的水化。但 D1.0%C0%和 D1.0%C0.22%显著降低了第二放热峰速率，且 D1.0%C0.22%延长水泥的水化诱导期达 240 min，而 D1.0%C0%几乎不影响诱导期长度。这说明 D1.0%C0%和 D1.0%C0.22%虽都能阻碍硅相的水化，但两者的作用机制并不相同。当 D1.0%C0.22%存在时，DEAC 对水泥浆体的碳酸化形成 CaCO_3 可能是干扰水泥水化进程的原因^[17-18]。而 D1.0%C0%的延缓作用可能源于其对 C-S-H/CH 沉淀的抑制作用^[19]。

图 5b 为 DEAC 和 DEA 对水泥水化的累计放热量的影响。可以看出，D1.0%C0.22%和 D1.0%C0%在 24 h 时的水化放热量低于对照组，但 72 h 时放热总量高于对照组。这说明 D1.0%C0.22%和 D1.0%C0%组在 24~72 h 之间的水化程度高于对照组。而 D0.1%C0.02%和 D0.1%C0%组与对照组相比

无明显区别。

值得注意的是，D1.0%C0.22%的累计放热曲线与对照组呈现 2 次交叉现象。首次交叉源于 DEAC 中二乙醇胺和金属离子络合效应与碳酸化反应协同加速熟料矿物溶解，导致第一放热峰速率升高，延长水化诱导期，致使累计放热曲线在约 6 h 与对照组发生交叉。第 2 次交叉则归因其体系中更高的未水化硅相储量触发的补偿性水化，在 24~72 h 间放热速率反超对照组，从而在 56 h 发生交叉。

2.2 DEAC 和 DEA 对水化产物组成的影响

图 4 为水化 1、3 d 和 7 d 后硬化水泥浆体的 XRD 谱。结果表明：水化 7 d 内硬化水泥浆体中主要包含 AFt、AFm、CH、 CaCO_3 结晶产物及未水化的熟料矿物。掺入 DEAC 和 DEA 后，硬化水泥浆体的 XRD 衍射峰位置并无明显变化，但衍射峰相对强度发生改变，说明 DEAC 和 DEA 影响水泥的水化进程。掺入 0.1% DEA (D0.1%C0%) 有利于提高 CH 衍射峰强度，说明其促进硅相水化。在此基础上引入 0.022% CO_2 (D0.1%C0.02%) 促进硅相水化的作用更强，表明适当的碳酸化有利于促进水泥水化，与水化热结果相吻合。在 1.0% DEA (D1.0%C0%) 掺量下，CH 的衍射峰显著降低，说明其抑制硅相水化，与 Heren 和 Ölmez 的研究结果^[20]相符。在此基础上引

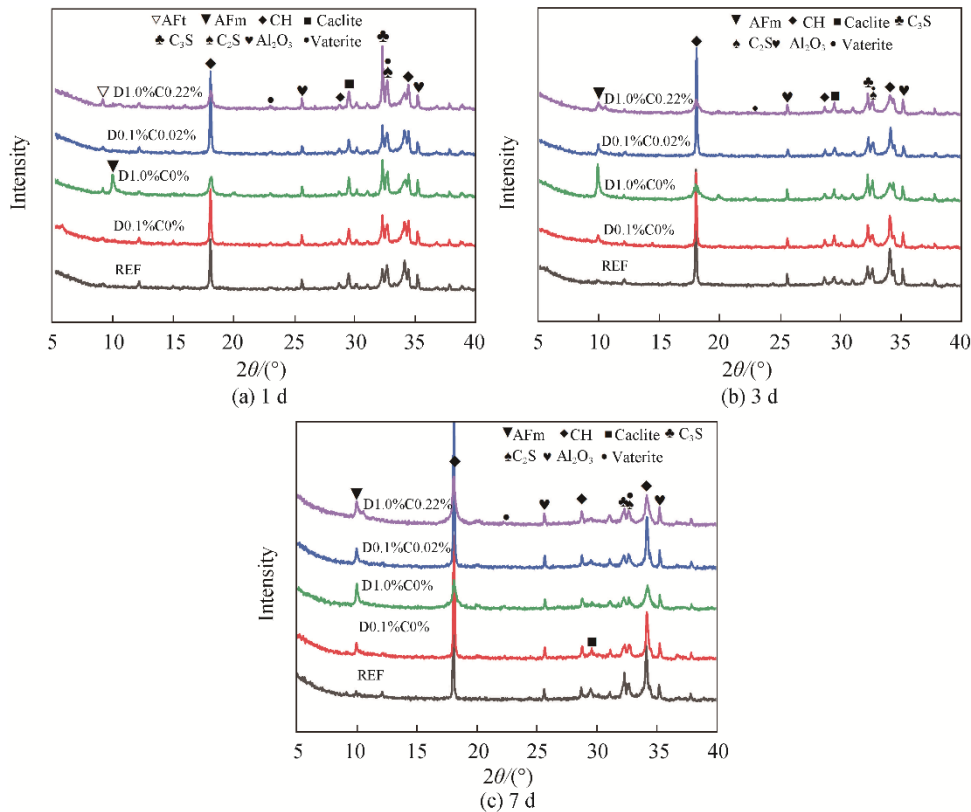


图 4 DEAC 和 DEA 对水泥水化产物的影响
Fig. 4 Effects of DEA and DEAC on the hydration products of cement pastes

入 0.22% CO₂(D1.0%C0.22%), 硅相缓慢反应并没有得到改善。由图 4 可见, DEAC 能够促进铝相水化并加速 AFt 向 AFm 转变, 归因于 DEA 与 Al³⁺、Ca²⁺ 的络合作用。但在 DEA 的基础上引入 CO₂, AFm 的形成受到抑制^[21–22], 这说明在高掺量 DEA 水泥浆体中, 碳酸化削弱了 DEA 对铝相水化的促进作用。

由图 4 可见, 5 组水泥浆体中都含有方解石型 CaCO₃, 来源于 DEAC 对水泥浆体的碳酸化或环境中 CO₂ 对水泥浆体的碳酸化。但随着水化龄期延长, DEAC 和 DEA 改性水泥浆体中 CaCO₃ 的衍射峰变弱, 说明 CaCO₃ 可能与铝相水化产物反应形成碳铝酸盐产物^[17], 由此增加 AFm 衍射峰强度。随着 DEA 掺量或 CO₂ 掺量增加, CaCO₃ 的反应程度表现出上

升趋势。

由此可见, DEAC 对水泥水化的影响主要取决于其中 DEA 和 CO₂ 的掺量: 低掺量下, D0.1%C0.02% 能够通过微弱的碳酸化驱动水泥中硅、铝相水化; 但高掺量下, D1.0%C0.22% 显著抑制硅相早期水化。

2.3 DEAC 和 DEA 对水化产物含量的影响

图 5 为硬化水泥浆体 1、3 d 和 7 d 的 TG 和 DTG 曲线。在样品的热失重曲线中包含以下阶段: 50~120 °C 内的质量损失归因于 C-S-H、AFt 脱水; 140~190 °C 的质量损失为 AFm 的脱水, 400~500 °C 和 500~750 °C 分别为 CH 和 CaCO₃ 的失重阶段^[23–24]。硬化水泥浆体中结合水和 CH 含量是评估水泥水化程度的重要依据, 由此可判断 DEAC 和 DEA 对水

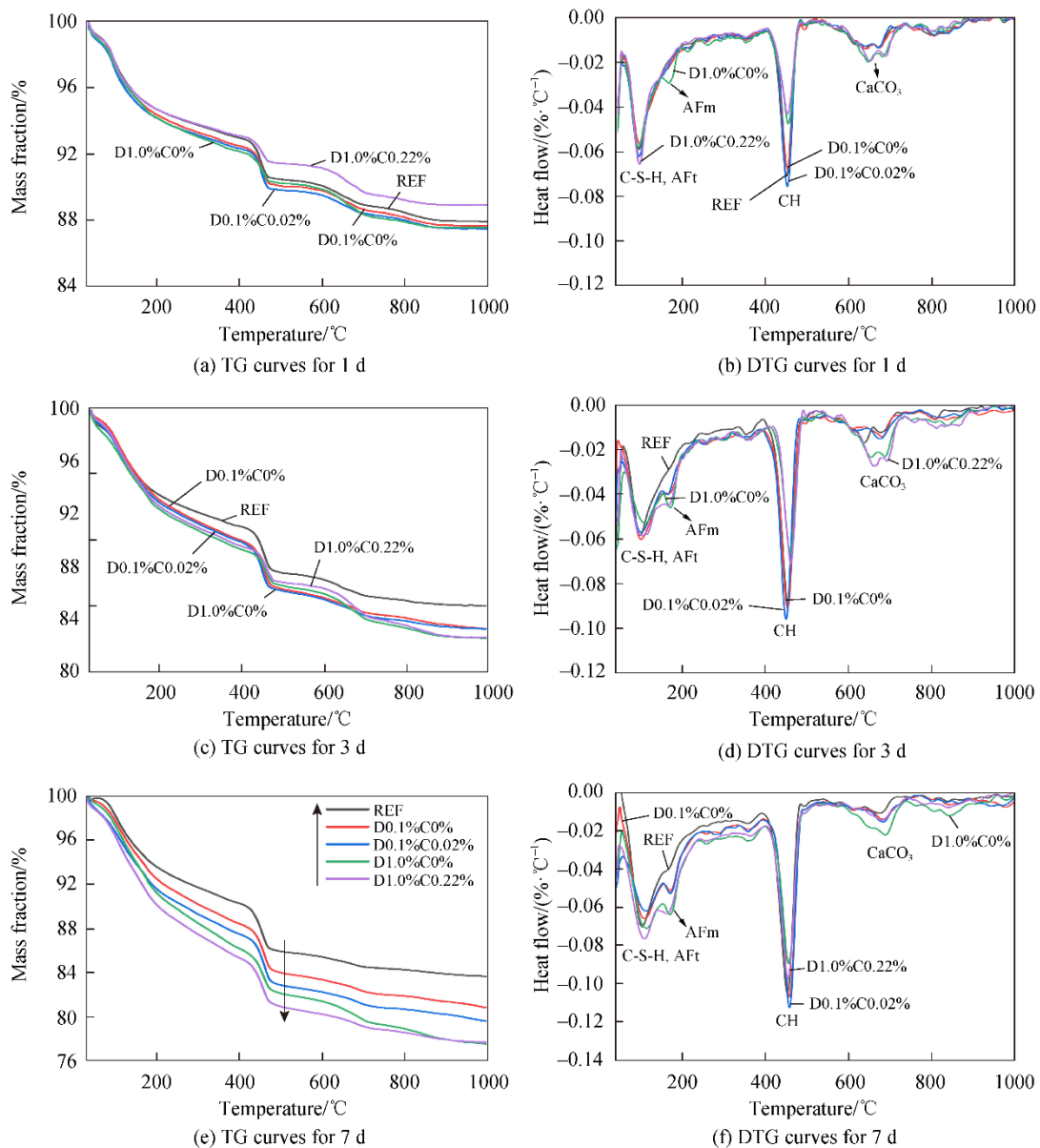


图 5 不同龄期下硬化水泥净浆的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5 TG curves of hardened cement pastes at different curing ages

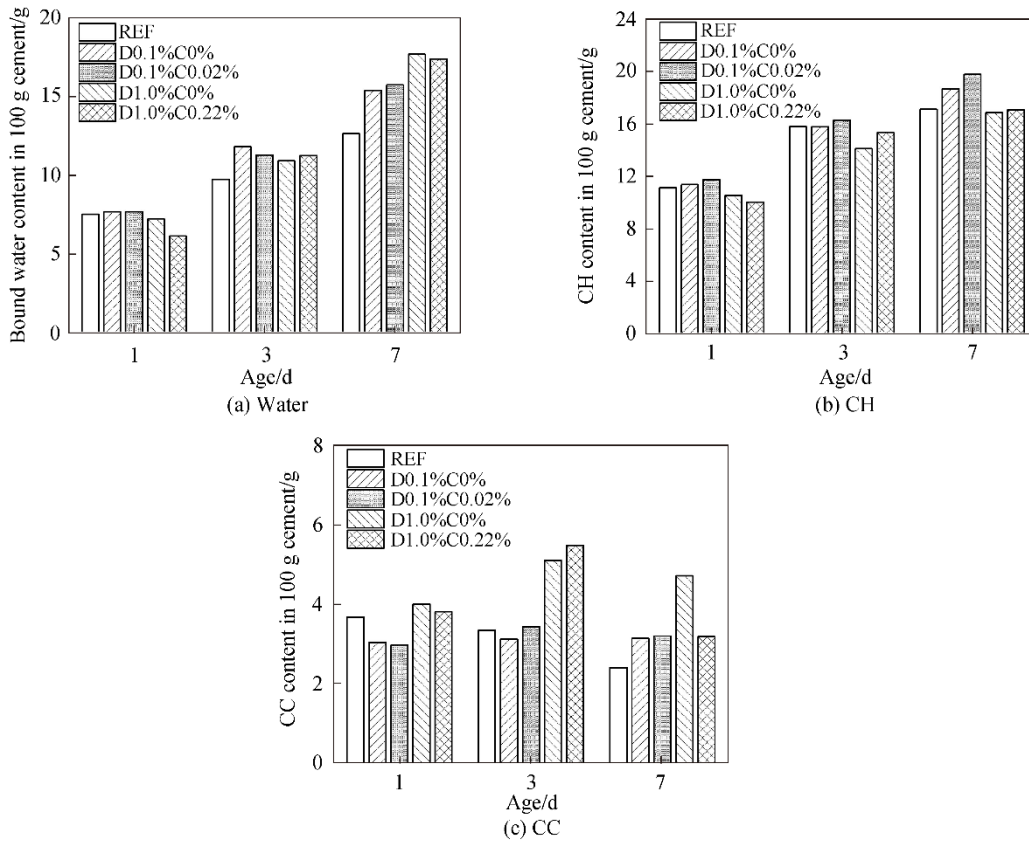


图 6 不同龄期硬化水泥浆中结合水、CH 和 CC 的含量
Fig. 6 Amount of bound water, CH and CC contents in hardened cement pastes at different curing ages

泥水化过程的影响规律。因此通过切线法定量分析出硬化水泥浆体 1、3 d 和 7 d 的结合水和 CH 含量，结果如图 6a 和图 6b 所示。此外，通过上述方法定量了硬化水泥浆体中的 CaCO_3 含量，结果如图 6c 所示。

由图 6a 可见，D0.1%C0.02%和 D0.1%C0%促进水泥 7 d 内的水化，表现为结合水含量较空白组更高，并随着龄期增长促进作用更强。但是 D1.0%C0.22%和 D1.0%C0%降低 1 d 结合水含量，且 D1.0%C0.22%作用效果更显著。随着龄期增长，DEAC 和 DEA 改性水泥浆体中的结合水含量明显高于空白组。

由图 6b 可见，D0.1%C0.02%和 D0.1%C0%增加硬化水泥浆体 7 d 内的 CH 含量，与结合水的变化规律吻合，说明 D0.1%C0.02%和 D0.1%C0%促进硅相水化，导致结合水含量增加。其中 D0.1%C0.02%的促进作用更强，说明低掺量 DEA(0.1%)与碳酸化有利于协同驱动硅相水化。而 D1.0%C0.22%和 D1.0%C0%降低硬化水泥浆体(1 d)中 CH 含量，是降低结合水的原因。随着龄期延长，这种抑制硅相水化的作用逐步减弱，水化 7 d 后 D1.0%C0.22%和 D1.0%C0%几乎不影响 CH 含量，但此时 DEAC 和

DEA 改性水泥浆体中的结合水含量却明显高于空白组，印证了 DEAC 和 DEA 促进铝相水化，与 XRD 结果吻合。

由图 6c 可见，硬化水泥浆体 7 d 内的 CaCO_3 (CC)含量在 2.40~4.72 g/100 g 水泥范围内，并随时间而改变。从水化 1 d 到 3 d，硬化水泥浆体中的 CaCO_3 含量表现出增加趋势，其中 D1.0%C0%和 D1.0%C0.22%改性水泥浆体中的 CaCO_3 含量更高。由此说明在水泥浆体中引入 DEA 加速水泥浆体的碳酸化。从水化 3 d 到 7 d，硬化水泥浆体中的 CaCO_3 含量表现出降低趋势，其中 D1.0%C0.22%改性水泥浆体中的变化最显著，说明硬化水泥浆体中的部分 CaCO_3 参与反应形成碳铝酸盐产物。值得关注的是，在 D1.0%C0.22%存在时，水泥浆体中的理论 CaCO_3 含量为 0.5%，远低于实测值，说明硬化水泥浆体中的 CaCO_3 主要来源于碳酸化。

2.4 DEAC 和 DEA 对孔结构的影响

图 7 为水化 7 d 后硬化水泥浆体的孔径分布结果。由此计算出硬化水泥浆体的总结参数，如表 3 所示^[25]。结果表明，DEAC 和 DEA 有利于降低硬化水泥浆体的孔隙率，主要表现为降低孔径 200 nm

以上孔含量，其中 D1.0%C0%和 D1.0%C0.22%的作用效果更显著。DEAC 和 DEA 增加孔径在 50~200 nm 范围内的孔含量，由此说明：DEAC 和 DEA 有利于细化硬化水泥浆体的孔径。此外，D0.1%C0%

和 D0.1%C0.02%增加 20 nm 以下的孔含量，与其促进水泥早期水化的结果吻合；而 D1.0%C0%和 D1.0%C0.22%抑制硅相水化，导致硬化水泥浆体中 20 nm 以下的孔含量降低。

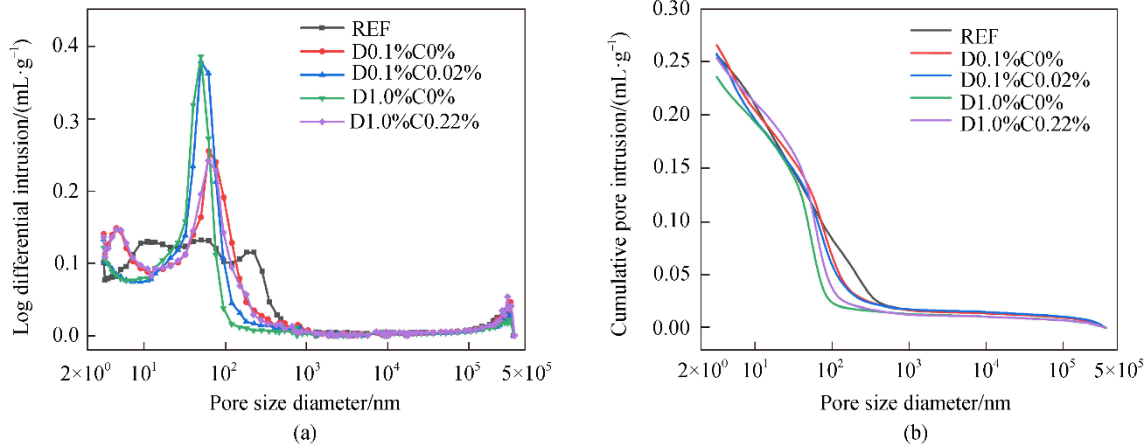


图 7 7 d 时水泥硬化浆体的孔径分布及孔隙率
Fig. 7 Pore size distribution and porosity of hardened cement pastes at 7 d

表 3 7 d 时水泥硬化浆体的孔结构
Table 3 Porosity and pore size distributions of hardened cement pastes at 7 d

Sample	Porosity/%	Pore size at 7 d / (10 ⁻² mL·g ⁻¹)			
		<20 nm	20–50 nm	50–200 nm	>200 nm
REF	37.95	7.72	3.44	6.45	4.60
D0.1%C0%	38.54	8.25	2.90	9.91	2.89
D0.1%C0.02%	37.57	8.33	4.31	7.24	2.73
D1.0%C0%	34.73	6.23	3.78	7.79	1.69
D1.0%C0.22%	35.98	6.09	3.37	10.61	1.96

2.5 DEAC 和 DEA 对砂浆抗压强度的影响

图 8 为 DEAC 和 DEA 对水泥砂浆抗压强度的影响。结果表明：与对照组相比，D0.1%C0.02%和 D0.1%C0%有利于提高水泥砂浆的 1、3 d 和 7 d 的抗压强度，其中，D0.1%C0.02%分别比对照组提高了 8.4%、10.2%和 16.8%，这主要归因于 DEAC 中 DEA 的络合作用。在微弱的碳酸化作用下，D0.1%C0.02%对 DEA 的增强作用几乎没有影响。与对照组相比，D1.0%C0.22%和 D1.0%C0%提高了水泥砂浆 3 d 和 7 d 抗压强度，其中 D1.0%C0.22%的作用更显著，说明碳酸化与水化协同作用实现增强。但 D1.0%C0.22%显著降低 1 d 抗压强度，达到 52.2%。此结果与水化放热和水化产物生成量结果一致，表明 D1.0%C0%抑制硅相水化是导致砂浆 1 d 强度降低的主要原因。在碳酸化作用下，D1.0%C0.22%的抑制作用更显著，由此得到更低的 1 d 抗压强度。

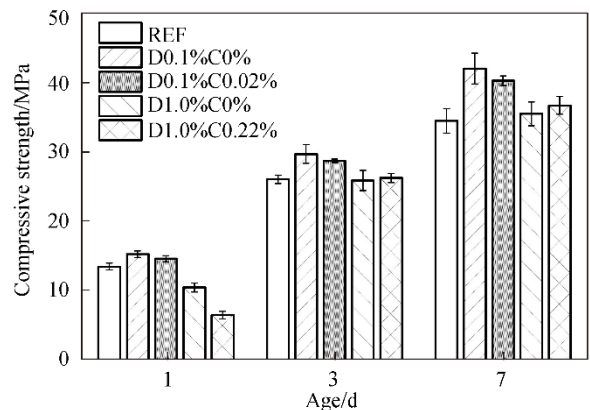


图 8 DEA 和 DEAC 对水泥砂浆力学性能的影响
Fig. 8 Influences of DEA and DEAC on mechanical strength

2.6 DEAC 在水泥基体中的作用机理

为确定水泥的水化与强度发展的关系，对比分析了硬化水泥浆体中结合水含量、CH 含量和孔隙率对砂浆抗压强度的关系，如图 9 所示。结果表明：随着结合水含量增加，砂浆的抗压强度表现出增加

的趋势，说明水泥的水化过程是决定水泥早期强度发展的关键因素。由此可见，相同配比的硬化水泥浆体中 50 nm 以下孔隙率占比与抗压强度存在正相关关系。但对照所有试验组的数据，这种规律并不明显，说明 50 nm 以下孔隙率占比并不是决定强度

发展的主要因素。值得关注的是，硬化水泥浆体中的 CH 含量与抗压强度呈线性相关，即抗压强度随 CH 含量增加而增长。上述结果表明，DEAC 和 DEA 对硬化水泥浆体中硅相水化的影响是导致抗压强度差异的主要原因。

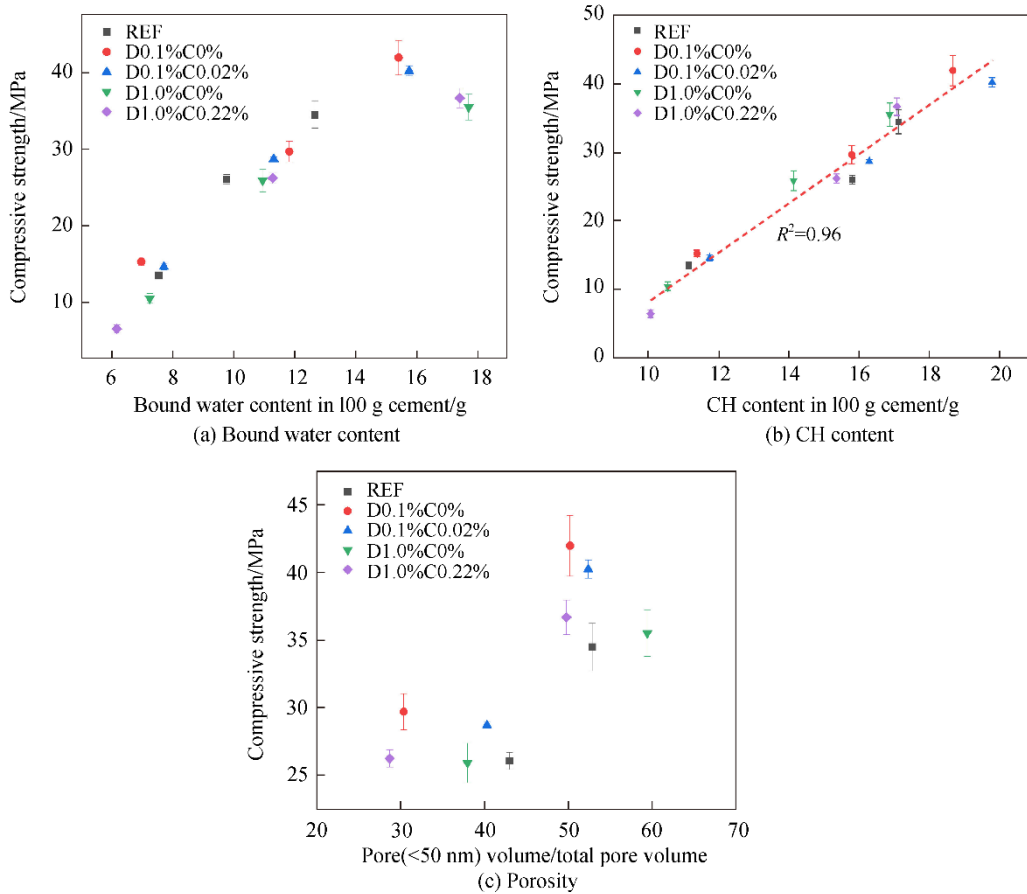


图 9 结合水含量、CH 含量和孔隙率对水泥砂浆抗压强度的影响

Fig. 9 Relationships between compressive strength of cement paste and Bound water content, CH content, and porosity

水化热、XRD 和 TG-DTG 结果表明：DEAC 和 DEA 对硅相水化的影响与其引入的 DEA 和 CO₂ 掺量相关。D0.1%C0.02%和 D0.1%C0%促进硅相早期水化，表现为增加最大放热峰速率和硬化浆体中的 CH 含量。这种促进作用一方面来源于低掺量下 DEA 的络合作用，促进熟料矿物的溶解^[26]；另一方面，碳酸化形成 CaCO₃ 的晶核作用加速 C-S-H 或 CH 的沉淀，由此实现水泥的水化与碳酸化协同增强^[27-28]。当 DEA 掺量增加，D1.0%C0.22%和 D1.0%C0%反而抑制硅相水化。推测其原因是：1.0%掺量 DEA 抑制硅相水化产物(C-S-H 或 CH)沉淀，导致水化放热峰速率和硬化水泥浆体中的 CH 含量降低^[14]。在此基础上引入 CO₂ (D1.0%C0.22%)，使水化诱导期延长，硅相的水化受到进一步抑制，由

此降低砂浆抗压强度，这归因于碳酸化过程进一步消耗液相中的 Ca²⁺，增加了达到水化产物沉淀所需过饱和度的时间。D1.0%C0.22%和 D1.0%C0%对硅相水化的抑制作用逐渐减弱，在水化 7 d 后硬化浆体中的 CH 含量几乎与对照组相同。

DEAC 和 DEA 也影响铝相的水化。由 XRD 与 TG-DTG 结果可知：DEA 促进铝相的水化及 AFm 的形成，从而增加结合水含量，且随着掺量增加其促进作用越显著，可能源于其对 Ca²⁺、Al³⁺等金属离子的络合作用^[14]，说明两种掺量下 DEA 促进铝相水化的作用机制相同。但在 DEA 的基础上引入 CO₂ 时，D0.1%C0.02%和 D1.0%C0.22%对铝相促进作用变弱，说明碳酸化削弱了 DEA 对铝相的促进作用。同时，在 D1.0%C0.22%作用下，硬化水泥浆

体中参与反应的 CaCO_3 量更多, 并形成了碳铝酸盐^[29]。但 DEAC 和 DEA 共同存在时铝相反应的变化对砂浆强度的影响有待进一步研究。

上述研究充分展示了 DEAC 存在时, 水泥水化过程和砂浆的力学性能发生明显变化。因此, 理清 DEAC 在水泥浆体中的释碳过程有利于进一步理解 DEAC 的作用本质。将 DEAC 溶液(5 mol/L, CO_2 与 DEA 的质量比为 22%)与过量的饱和氢氧化钙溶液混合, 发现溶液中迅速产生 CaCO_3 沉淀, 印证了 DEAC 能够快速碳化水泥浆体。采用 FT-IR 进一步研究了 DEAC 在饱和 CH 溶液中的释碳过程, 如图 10 所示。结果表明, DEAC 释碳之后的吸收峰并未发生显著变化, 说明 DEAC 并未完全释碳。通过溶液滴定法确定了 DEAC 与饱和 CH 溶液反应形成的碳酸钙质量, 以此计算出 DEAC 的释碳率, 为 96%, 表明仅剩余 4% CO_2 在 DEA 溶液中以氨基甲酸盐形式存在。这种含羧酸官能团的分子通常会抑制水泥水化, 被认为是延长水泥水化诱导期的原因之一^[30–32]。质子化 DEA 被认为在碱性环境中转化为 DEA^[33], 但 DEAC 脱碳之后仍然有部分残留, 推测其对水化的影响与 DEA 类似。

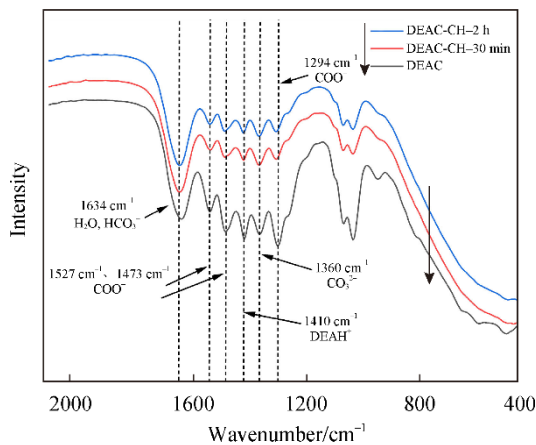


图 10 DEAC 释碳前后的 FT-IR 谱

Fig. 10 FT-IR patterns of DEAC before and after CO_2 desorption

此外, 通过 DEAC 引入的有效 CO_2 掺量低, 仅为水泥质量的 0.022%和 0.220%, 理论上形成的碳酸钙质量占比为 0.05%和 0.50%。但研究发现: 水化 1 d 后, DEAC 改性水泥浆体中 CaCO_3 含量在 3% 以上, 且与对照组中的含量接近, 如图 6c 所示。这说明硬化水泥浆体中的 CaCO_3 主要来源是大气中 CO_2 的碳化作用, 主要作用在局部且反应速率低。这种碳化可能主要发生在粉末样品的制备过程中。因此, 空气中 CO_2 对水泥浆体的碳化被认为不是

导致水泥水化过程变化和强度发展差异的主要原因。

3 结论

1) 阐明了二乙醇胺捕碳吸收液(DEAC)对水泥砂浆强度的影响规律: 通过 DEAC 引入 0.1%DEA 和 0.02% CO_2 (D0.1%C0.02%)有利于提高水泥砂浆 1、3 d 和 7 d 的抗折、抗压强度, 但引入 1.0%DEA 和 0.22% CO_2 (D1.0%C0.22%), 水泥砂浆的早期强度受到显著抑制。

2) 揭示了 DEAC 作用下水泥的水化与碳化协同增强的作用机理: D0.1%C0.02%与水泥矿物溶出的 Ca^{2+} 反应生成 CaCO_3 , 促进水泥水化, 细化水泥硬化浆体的孔隙并降低有害孔的体积, 促进水泥砂浆早期强度发展。

3) 发现了 D1.0%C0.22%延缓 1 d 内水泥水化, 表现为抑制硅相水化、延长诱导期, 是降低早期强度的主要原因; 在 DEA 作用下, 通过碳化与 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCOO}^-$ 的共同作用进一步延缓了硅相水化, 但在水化 7 d 后恢复正常。

参考文献:

- [1] 贺晋瑜, 何捷, 王郁涛, 等. 中国水泥行业二氧化碳排放达峰路径研究[J]. 环境科学研究, 2022, 35(2): 347–355.
HE Jinyu, HE Jie, WANG Yutao, et al. Res Environ Sci, 2022, 35(2): 347–355.
- [2] BERNHARDSEN I M, KNUUTILA H K. A review of potential amine solvents for CO_2 absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pKa[J]. Int J Greenh Gas Control, 2017, 61: 27–48.
- [3] GALLEGO DÁVILA J, SACCHI R, PIZZOL M. Preconditions for achieving carbon neutrality in cement production through CCUS[J]. J Clean Prod, 2023, 425: 138935.
- [4] GUO Y Y, LUO L, LIU T T, et al. A review of low-carbon technologies and projects for the global cement industry[J]. J Environ Sci, 2024, 136: 682–697.
- [5] GARCÍA-ABUÍN A, GÓMEZ-DÍAZ D, NAVAZA J M. New processes for amine regeneration[J]. Fuel, 2014, 135: 191–197.
- [6] XIE H, LIU X, ZHENG Y S, et al. Effect of complexation of alkanolamine in accelerators on the initial stage of cement hydration[J]. Constr Build Mater, 2023, 393: 132105.
- [7] REZANIA M, MORADNEZHAD H, PANAHANDEH M, et al. Effects of Diethanolamine (DEA) and Glass Fibre Reinforced polymer (GFRP) on setting time and mechanical properties of shotcrete[J]. J Build Eng, 2020, 31: 101343.
- [8] HOANG K, JUSTNES H, GEIKER M. Early age strength increase of fly ash blended cement by a ternary hardening accelerating admixture[J]. Cem Concr Res, 2016, 81: 59–69.
- [9] WANG Y F, LEI L, HU X, et al. Effect of diethanolisopropanolamine and ethyldiisopropylamine on hydration and strength development of Portland cement[J]. Cem Concr Res, 2022, 162: 106999.
- [10] XIN P H, LIU H, WANG J F, et al. Effects of CO_2 -absorbed triethanolamine solutions on strength development of cement mortars

- and the mechanism: Synergism of cement hydration and carbonation[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 413: 134708.
- [11] RICHNER G, PUXTY G. Assessing the chemical speciation during CO₂ absorption by aqueous amines using *in situ* FTIR[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(44): 14317–14324.
- [12] SUN C H, DUTTA P K. Infrared spectroscopic study of reaction of carbon dioxide with aqueous monoethanolamine solutions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55(22): 6276–6283.
- [13] JI L, YU H, YU B, et al. Integrated absorption–mineralisation for energy-efficient CO₂ sequestration: Reaction mechanism and feasibility of using fly ash as a feedstock[J]. *Chem Eng J*, 2018, 352: 151–162.
- [14] LU Z C, KONG X M, JANSEN D, et al. Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 132: 106041.
- [15] WANG J, KONG X M, YIN J H, et al. Impacts of two alkanolamines on crystallization and morphology of calcium hydroxide[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 138: 106250.
- [16] GUO B, ZHAO T X, SHA F, et al. Synthesis of vaterite CaCO₃ microspheres by carbide slag and a novel CO₂-storage material[J]. *J CO₂ Util*, 2017, 18: 23–29.
- [17] CHI L, DU T, LU S, et al. Electrochemical impedance spectroscopy monitoring of hydration behaviors of cement with Na₂CO₃ accelerator[J]. *Constr Build Mater*, 2022, 357: 129374.
- [18] MONKMAN S, LEE B E J, GRANDFIELD K, et al. The impacts of *in situ* carbonate seeding on the early hydration of tricalcium silicate[J]. *Cem Concr Res*, 2020, 136: 106179.
- [19] WANG J, KONG X M, YIN J H. Formation of synthetic C-S-H in the presence of triethanolamine and/or polycarboxylate polymers[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 424: 135881.
- [20] HEREN Z, ÖLMEZ H. The influence of ethanolamines on the hydration and mechanical properties of Portland cement[J]. *Cem Concr Res*, 1996, 26(5): 701–705.
- [21] ASAMOTO S, MURANO K, KURASHIGE I, et al. Effect of carbonate ions on delayed ettringite formation[J]. *Constr Build Mater*, 2017, 147: 221–226.
- [22] PÉRAJ, HUSSON S, GUILHOT B. Influence of finely ground limestone on cement hydration[J]. *Cem Concr Compos*, 1999, 21(2): 99–105.
- [23] MONKMAN S, SARGAM Y, NABOKA O, et al. Early age impacts of CO₂ activation on the tricalcium silicate and cement systems[J]. *J CO₂ Util*, 2022, 65: 102254.
- [24] JIANG J Y, LIU B J, SHI J Y, et al. Synergistic effect of glycine and triethanolamine on mechanical properties and permeability of cement mortar[J]. *J Build Eng*, 2022, 51: 104283.
- [25] 刘源涛, 董必钦, 邢锋, 等. NaAlO₂ 对贻贝质碳铝酸盐胶凝材料水化和性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(11): 2763–2779. LIU Yuantao, DONG Biqin, XING Feng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(11): 2763–2779.
- [26] ZHANG P Y, LI J Q, YANG R H, et al. Effect of diethanolamine after carbon dioxide absorption and desorption on mechanical strength of cement mortar and mechanism[J]. *Langmuir*, 2025, 41(11): 7559–7569.
- [27] XU Z H, ZHOU Z H, DU P, et al. Effects of nano-limestone on hydration properties of tricalcium silicate[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 129(1): 75–83.
- [28] WANG D H, SHI C J, FARZADNIA N, et al. A review on effects of limestone powder on the properties of concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 192: 153–166.
- [29] LONG C Y, XIAO J, WANG C H. Thermodynamic study on the mutual influence of CaSO₄·2H₂O and CaCO₃ in the reactions with C₃A[J]. *J Build Eng*, 2024, 86: 108641.
- [30] ZHANG Y R, KONG X M, LU Z B, et al. Effects of the charge characteristics of polycarboxylate superplasticizers on the adsorption and the retardation in cement pastes[J]. *Cem Concr Res*, 2015, 67: 184–196.
- [31] ZHANG L R, MIAO X, KONG X M, et al. Retardation effect of PCE superplasticizers with different architectures and their impacts on early strength of cement mortar[J]. *Cem Concr Compos*, 2019, 104: 103369.
- [32] SCRIVENER K L, MATSCHEI T, GEORGET F, et al. Advances in hydration and thermodynamics of cementitious systems[J]. *Cem Concr Res*, 2023, 174: 107332.
- [33] 张贺, 张辉, 刘应书, 等. 二乙醇胺溶液吸收 CO₂ 过程[J]. *过程工程学报*, 2015, 15(5): 774–780. ZHANG He, ZHANG Hui, LIU Yingshu, et al. *Chin J Process Eng*, 2015, 15(5): 774–780.

作者贡献声明:

- 刘辉:** 提出研究方向、设计论文框架、撰写论文;
辛鹏浩: 实验测试、绘制图表、参与数据分析与论文撰写;
原超: 参与实验测试、参与绘制图表、参与论文撰写;
周斌杰: 完善论文框架、参与数据分析;
刘子涵: 参与实验测试与数据分析;
王剑锋: 完善论文框架;
崔素萍: 指导论文框架设计, 修订论文;
王少江: 参与数据分析, 修订论文。

Effects of CO₂ Absorbed Diethanolamine on Early Hydration and Strength Development in Cement

LIU Hui¹, XIN Penghao², YUAN Chao¹, ZHOU Binjie³, LIU Zihan¹, WANG Jianfeng¹, CUI Suping¹, WANG Shaojiang⁴

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Yajiang Clean Energy Science and Technology Research (Beijing) Co., Ltd, Beijing 100038, China; 3. Fengebao Chemical Materials (Beijing) Co. Ltd 101111, Beijing 101111, China; 4. Key Laboratory of Engineering Materials of Ministry of Water Resources, China Institute of Water Resources and Hydropower Research, Beijing 100038, China)

Extended Abstract

Introduction Cement production accounts for approximately 12% of China's total CO₂ emissions, having a significant challenge to

achieving the national "dual carbon goals". Carbon capture, utilization, and storage (CCUS) represent a pivotal innovative technology for mitigating these emissions. However, conventional amine-based CO₂ capture requires an energy-intensive high-temperature desorption, hindering its industrial implementation in cement plants. Also, the limited utilization pathways for captured CO₂ pose another challenge for cement CCUS. Diethanolamine (DEA) offers a promising solution as it functions both as a CO₂ absorber and a cement additive. This dual capability enables a potential carbonation utilization of CO₂ absorbed DEA solutions without requiring the desorption step within cementitious systems. This study was thus to investigate the effect of CO₂-absorbed diethanolamine (DEAC) on the early hydration behavior and strength development of cementitious systems. The findings could propose a novel approach for low-energy CO₂ capture coupled with efficient *in-situ* utilization within cement industry.

Methods Cement mortars with a water-to-cement ratio (W/C) of 0.50 were prepared with P·I 42.5 Portland cement (GB 8076) and ISO standard sand. The specimens were designated as REF, D0.1%C0%, D0.1%C0.02%, D1.0%C0%, and D1.0%C0.22%, respectively. DEA and its equivalent CO₂ admixture were added as percentages of cement mass. All associated cement paste mixtures were prepared at a W/C ratio of 0.3. DEAC was prepared by continuously bubbling CO₂ gas (≥99% purity) at a flow rate of 200 mL/min through a 5 mol/L DEA solution maintained at 40 °C until saturation was achieved. An eight-channel microcalorimeter recorded the hydration heat of cement paste specimens at 25 °C for 72 h. The phase composition of hardened cement pastes was determined by X-ray diffraction (XRD). The contents of bound water, CH, and CaCO₃ were analyzed by thermogravimetric analysis (TGA). The cumulative porosity and pore size distribution of hardened paste samples at 7 d were characterized by mercury intrusion porosimetry (MIP). The compressive strength was measured on mortar specimens at 1, 3 d and 7 d of curing in accordance with the standard GB/T 17671.

Results and discussion The hydration calorimetry results demonstrate that D0.1%C0.02% and D0.1%C0% both accelerate the hydration rate of silicate phases, as evidenced by an increased second exothermic peak rate, while leaving the induction period duration unaffected. Conversely, D1.0%C0% and D1.0%C0.22% significantly reduce the second exothermic peak rate. D1.0%C0.22% extends the hydration induction period to 240 min, while D1.0%C0% has a negligible effect on its duration. The XRD patterns and TG analyses reveal that the impact of DEAC on the cement hydration depends critically on its specific DEA and CO₂ dosage. At a low dosage (*i.e.*, D0.1%C0.02%), a mild carbonation promotes a concurrent hydration of silicate and aluminate phases. However, a high dosage (*i.e.*, D1.0%C0.22%) substantially inhibits early hydration of silicates. The MIP results indicate that DEAC and DEA both refine the pore structure of hardened cement paste. The pores below 20 nm are significantly reduced in D0.1%C0% and D0.1%C0.02% systems, aligning with their enhanced early hydration kinetics. This refinement also occurs in D1.0%C0% and D1.0%C0.22% systems despite inhibited silicate hydration. The results of compressive strength tests show that D0.1%C0.02% and D0.1%C0% can enhance mortar strengths at 1, 3 d, and 7 d, respectively. The strengths of D0.1%C0.02% systems can be increased by 8.4%, 10.2%, and 16.8% at these ages, respectively, primarily due to the DEA component with the weak carbonation contributing minimal additional enhancement. The 3-day and 7-day strengths of D1.0%C0.22% and D1.0%C0% systems both are increased (more significantly in the carbonated system), indicating a synergistic hydration-carbonation effect. However, the 1-day strength of D1.0%C0.22% system drastically is reduced by 52.2%, with silicates hydration inhibition by D1.0%C0% identified as a primary factor underpinning early strength reduction. According to the analysis of bound water content, calcium hydroxide (CH) content, porosity, and compressive strength relationships, a linear correlation between CH content and mortar strength is proposed. This demonstrates that silicate phase hydration kinetics can be modulated differently by DEAC and DEA formulations-fundamentally governed compressive strength development.

Conclusions The addition of 0.1%DEA with 0.02% CO₂ (D0.1%C0.02%) as DEAC enhanced the flexural and compressive strengths of cement mortar at 1, 3 d, and 7 d. In contrast, the addition of 1.0% DEA with 0.22% CO₂ (D1.0%C0.22%) significantly reduced the 1-day strength. In D0.1%C0.02% system, the CO₂ component reacted with dissolved Ca²⁺ released from cement minerals to precipitate CaCO₃. This reaction promoted cement hydration, refined the pore structure of the hardened paste by reducing the volume of harmful pores, and facilitated a synergistic enhancement of hydration and carbonation. D1.0%C0.22% addition significantly retarded cement hydration within the first 24 h, primarily by inhibiting the dissolution of silicate phases and extending the induction period, leading to the reduced early strength. Although carbonation exacerbated the retardation of silicate phase hydration *via* DEA interaction, the hydration process recovered normal kinetics after 7 d.

Keywords cement; carbon capture, utilization and storage; carbon dioxide absorbed diethanolamine; hydration; early strength