粉煤灰耦合混合胺溶液条件下 CO_2 吸收矿化反应性能研究*

张妙妍,赵舒洁,陆伟

(安徽理工大学 安全科学与工程学院, 安徽 淮南市 232001)

摘要:粉煤灰作为燃煤发电过程中产生的重要工业副产品,在 CO_2 矿化方面展现出巨大的应用潜力。为解决粉煤灰直接矿化 CO_2 效率低的问题,采用 N-甲基二乙醇胺(MDEA)/二异丙醇胺(DIPA)混合胺溶液吸收 CO_2,以提高后续 CO_2 的固定效率。系统分析了不同 MDEA/DIPA 配比、固液比、反应温度和反应时间对 CO_2 吸收和矿化效率的影响。结果表明,MDEA/DIPA 混合胺溶液的性能优于单胺溶液,当 MDEA∶DIPA 为 1∶3、固液比为 270 g/L、反应温度为 45 ℃、反应时间不少于 30 min 时,CO_2 负荷量最高,为 1.66 mol/L,矿化效率为 45.2%。FTIR、XRD 和 TG 分析结果表明,MDEA/DIPA 混合胺溶液中主要含有 CO_3^{2-}、HCO_3^-、质子化 MDEA/DIPA 和氨基甲酸酯;与原始粉煤灰样品相比,固体产物中 $CaCO_3$ 含量显著增加,且主要以方解石形式存在。MDEA/DIPA 混合胺溶液和粉煤灰将 CO_2 吸收与矿化相结合,为 CO_2 封存和粉煤灰废物处理提供了借鉴。

关键词:粉煤灰;MDEA/DIPA 混合胺溶液;CO_2 矿化;CO_2 吸收

中图分类号:TQ536.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)03-0322-09

Study on the Performance of CO_2 Absorption and Mineralization Reaction Under the Condition of Fly Ash Coupling Mixed Amine Solution

ZHANG Miaoyan, ZHAO Shujie, LU Wei

(College of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

Abstract: As an important industrial by-product produced in the process of coal-fired power generation, fly ash shows great potential in CO_2 mineralization. In order to solve the problem of low efficiency of direct mineralization of CO_2 by fly ash, N-methyldiethanolamine (MDEA)/diisopropanolamine (DIPA) mixed amine solution was used to absorb CO_2 to improve the subsequent CO_2 fixation efficiency. The effects of different MDEA/DIPA ratio, solid-liquid ratio, reaction temperature and reaction time on CO_2 absorption and mineralization efficiency were systematically analyzed. The results show that the performance of MDEA/DIPA mixed amine solution is better than that of monoamine solution. When the MDEA∶DIPA is 1∶3, the solid-liquid ratio is 270 g/L, the reaction temperature is 45 ℃, and the reaction time is not less than 30 min, the CO_2 loading is the highest, which is 1.66 mol/L, and the mineralization efficiency is 45.2%. The results of FTIR, XRD and TG analysis show that MDEA/DIPA mixed amine solution mainly contained CO_3^{2-}, HCO_3^-, protonated MDEA/DIPA and carbamate. Compared with the original fly ash sample, the content of $CaCO_3$ in the solid product increased significantly, and mainly existed in the form of calcite. MDEA/DIPA mixed amine solution and fly ash combine CO_2 absorption and mineralization, which provides a reference for CO_2 storage and fly ash waste treatment.

Key words: Fly ash, MDEA/DIPA mixed amine solution, CO_2 mineralization, CO_2 absorption

0 引言

国际社会已形成共识,气候变化对生态、经济和社会稳定构成严峻威胁,推动碳达峰与碳中和成为全球焦点。化石燃料的使用是导致大气 CO_2 浓度上升的主要原因之一,尽管清洁能源转型已启动,但短期内仍无法完全摆脱化石燃料。碳捕获、利用与封存(CCUS)技术是应对气候变化的关键策略,其

* **收稿日期**:2025-03-20

基金项目:国家重点研发计划项目(2023YFC3009100,2023YFC3009102);安徽省重点研发计划项目(2022m07020006);国家自然科学基金项目(52304196)

作者简介:张妙妍(1999—),女,河北邢台人,硕士研究生,主要从事安全工程研究。E-mail:zhangmiaoyan666@163.com

通信作者:陆伟(1977—),男,四川广安人,博士,教授,主要从事矿井热动力灾害防治、防灭火材料研发等研究。E-mail:wei.lu@aust.edu.cn

核心目标是通过捕获、利用或永久封存 CO_2,减少能源生产及工业活动过程中的 CO_2 排放,从而有效缓解气候变化带来的负面影响。其中,利用工业固体废弃物进行 CO_2 矿化,既可资源化利用废弃物,又能实现固碳减排,理论上每年可减少 12.5%的全球人为 CO_2 排放(约 4.02 Gt),是最具前景的碳减排技术之一[1-2]。此外,矿化产品还可用于高性能建材、新型凝胶材料等高附加值领域[3]。

我国能源消费结构中,煤炭等化石燃料占比高达 84.7%,其中约 80%的煤炭用于发电[4]。燃煤电厂产生的粉煤灰因其碱度和重金属含量高,若处置不当,可能会对生态环境造成严重危害[5]。粉煤灰富含钙、镁等氧化物,可与 CO_2 反应生成碳酸盐,是 CO_2 矿化的潜在理想原料[6]。然而,利用粉煤灰等固体废弃物直接进行 CO_2 矿化的过程中,反应速率较慢,CO_2 转化效率较低。现有研究虽通过加压、研磨及热活化等方法在一定程度上提升了 CO_2 矿化反应速率[7],但这些方法仍存在能耗高、CO_2 转化率有限等问题,难以满足工业化大规模应用对经济性和效率的双重要求。

有机胺吸收 CO_2 技术因吸收速度快、吸收能力强而被广泛应用,但其管道输送与压缩过程能耗较高,且储存环节存在泄漏风险[8]。与之形成互补的 CO_2 矿化技术则可捕集 CO_2 并就地将粉煤灰矿化为性质稳定的碳酸盐,省去输送环节,降低能耗与泄漏风险。因此,将有机胺吸收与 CO_2 矿化技术相结合是高效、安全减排 CO_2 的创新方向。KANG 等[9]利用 MEA、EDA 和 DMEA 等有机胺溶液吸收 CO_2,并添加含钙废水(钙浓度为 2.13%)以生成碳酸盐,发现使用 30% DEA 与 100 mL 废水时,固碳性能最优。LIU 等[10]通过 MEA 与含钙固体(CaO 和 $CaSiO_3$)研究 CO_2 矿化与胺再生耦合模式,发现 CO_2 负载与释放的循环过程可加速碳酸钙的生成。因此,含钙试剂与有机胺溶液协同作用,可显著提升 CO_2 矿化过程中的 CO_2 反应速率与封存能力。然而,粉煤灰作为矿化原料与有机胺吸收耦合技术的应用研究仍较为有限。

本研究以 N-甲基二乙醇胺(MDEA)和二异丙醇胺(DIPA)混合溶液作为 CO_2 吸收剂,以粉煤灰作为矿化原料,系统研究了不同 MDEA/DIPA 比例下 CO_2 的吸收特性,同时考察了温度、反应时间及固液比对 CO_2 矿化效率的影响规律。此外,结合 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)及热重分析(TG)等表征手段,深入探究了 MDEA/DIPA-粉煤灰体系中 CO_2 吸收与矿化的反应机理。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验所用粉煤灰取自河南大唐电厂,其化学成分和物相组成分别见表 1 和图 1。试验中使用的 N-甲基二乙醇胺(MDEA)和二异丙醇胺(DIPA)的纯度均为 99%,CO_2 气体的纯度高于 99.999%。试验过程中均使用去离子水。

表 1 粉煤灰化学成分

Table 1 Chemical composition of fly ash %

SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O
35.861	26.481	21.623	6.962	2.193
Na_2O	SO_3	MgO	$CaCO_3$	其他
1.251	0.891	0.565	0.520	3.653

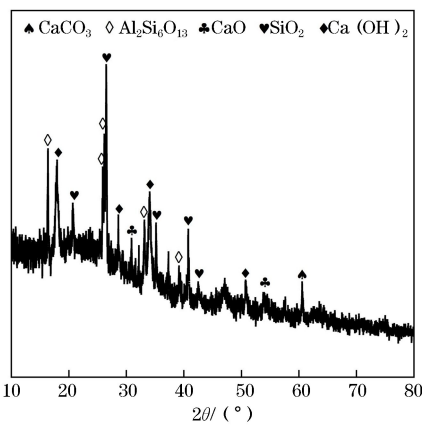
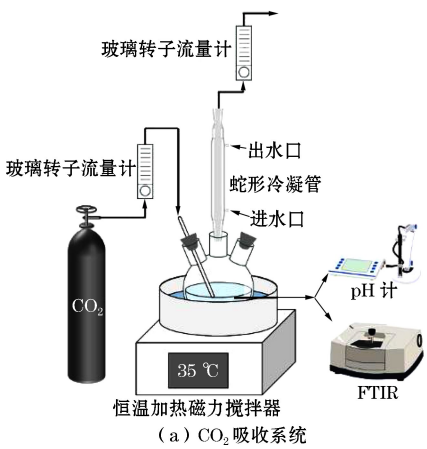


图 1 粉煤灰的 XRD 图谱

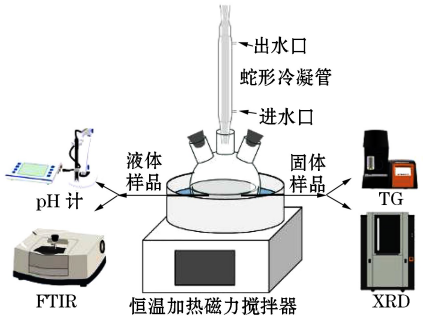
Fig.1 XRD pattern of fly ash

1.2 试验系统

试验系统主要由吸收系统与矿化系统两部分组成,其结构如图 2 所示。



(a) CO_2 吸收系统



(b) CO_2矿化系统

图 2 试验系统示意

Fig.2 Schematic of experimental system

其中,吸收系统包括气体供应单元、气液吸收反应器及流量监测装置,用于实现 CO_2 的高效吸收。矿化系统主要由液固反应装置和过滤单元构成,用于完成 CO_2 的矿化反应及产物分离。

1.3 试验方法

1.3.1 CO_2 吸收试验

配制 MDEA 与 DIPA 的质量比分别为 1∶0、3∶1、1∶1、1∶3、0∶1 的混合胺溶液 200 mL,转移至 500 mL 三颈烧瓶中(见图 2(a)),恒温磁力搅拌器的温度设为 35 ℃。溶液达到热平衡后,测量初始 pH。设定 CO_2 入口流速为 0.18 L/min,每 5 min 记录一次出口流速。当 $Q_1=Q_2$ 时,停止通气,并再次测量溶液的 pH。CO_2 吸收率和 CO_2 吸收负荷的计算见式(1)和式(2)。

$$\dot{V}=\frac{Q_1-Q_2}{V_m} \tag{1}$$

$$N=\frac{1}{V}\int_0^t \dot{V}\mathrm{d}t \tag{2}$$

式中:$\dot{V}$ 为 CO_2 吸收率,mol/min;Q_1 为 CO_2 入口流速,L/min;Q_2 为气体出口流速,L/min;V_m 为气体摩尔体积,数值为 22.4 L/mol;t 为吸收试验持续时间,min;N 为 t 时刻溶液的 CO_2 负荷量,mol/L;V 为溶液总体积,数值为 0.2 L。

1.3.2 CO_2 矿化试验

将 CO_2 吸收试验获得的 CO_2 富液转移至 CO_2 矿化系统中(见图 2(b)),控制溶液温度(25 ℃、35 ℃、45 ℃、55 ℃、65 ℃),加入粉煤灰以达到设定的固液比(90 g/L、150 g/L、210 g/L、270 g/L、330 g/L),使用磁力搅拌器以 500 r/min 的转速搅拌,在达到反应预定时间(10 min、30 min、50 min、70 min、90 min)后,使用真空过滤装置过滤,分离出固体产物和 CO_2 贫液。

CO_2 矿化试验过程中发生的关键化学反应见表 2。由 CO_2 矿化过程分析可知,粉煤灰中的 CaO 水解生成 OH^- 离子,OH^- 离子与 CO_2 富液中的 HCO_3^- 反应生成 CO_3^{2-},再与 Ca^{2+} 结合而沉淀为 $CaCO_3$。由胺再生过程分析可知,质子化胺与 OH^- 反应释放游离胺和 H_2O,实现胺再生。

表 2 MDEA/DIPA 混合胺溶液与粉煤灰吸收矿化 CO_2 反应过程[11]

Table 2 Reaction process of CO_2 absorption and mineralization with MDEA/DIPA mixed amine solutions and fly ash[11]

	有机胺	化学反应式
CO_2 吸收过程	DIPA	$R_1R_2NH+CO_2(aq)\leftrightarrow R_1R_2NH^+COO^-$(两性离子)
		$R_1R_2NH^+COO^-+R_1R_2NH\leftrightarrow R_1R_2NCOO^-$(氨基甲酸酯)$+R_1R_2NH_2^+$(质子化胺)
		$R_1R_2NCOO^-+H_2O\leftrightarrow R_1R_2NH+HCO_3^-$
	MDEA	$H_2O+CO_2(aq)\leftrightarrow HCO_3^-+H^+$
		$R_1R_2R_3N+H^+\leftrightarrow R_1R_2R_3NH^+$(质子化胺)
CO_2 矿化过程		$(CaO,MgO)(s)+H_2O\leftrightarrow(Ca^{2+},Mg^{2+})+2OH^-$
		$(Na_2O,K_2O)(s)\leftrightarrow 2(Na^+,K^+)+2OH^-$
		$HCO_3^-+OH^-\leftrightarrow CO_3^{2-}+H_2O$
		$(Ca^{2+},Mg^{2+})+HCO_3^-\rightarrow(CaCO_3,MgCO_3)\downarrow+H^+$
		$(Ca^{2+},Mg^{2+})+CO_3^{2-}\rightarrow(CaCO_3,MgCO_3)\downarrow$
		$2(Na^+,K^+)+HCO_3^-\rightarrow(Na_2CO_3,K_2CO_3)+H^+$
		$2(Na^+,K^+)+CO_3^{2-}\rightarrow(Na_2CO_3,K_2CO_3)$
混合胺化学再生过程	DIPA	$R_1R_2NH_2^++OH^-\leftrightarrow R_1R_2NH+H_2O$
	MDEA	$R_1R_2R_3NH^++OH^-\leftrightarrow R_1R_2R_3N+H_2O$

1.4 表征分析

利用 X 射线荧光光谱仪(XRF)及酸滴定法分析粉煤灰中氧化物及碳酸钙的含量。同时,采用 X 射线衍射仪(XRD)和热重分析仪(TGA)分析矿化

产品的矿物组成和热行为,并结合式(3)和式(4)计算得到 CO_2 转化率。针对矿化反应前后的 CO_2 富液和 CO_2 贫液,利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测得其结构变化。

$$TH=\frac{44}{56}\left(m_1-\frac{56}{100}m_2-\frac{56}{80}m_3\right)+\frac{44}{40}m_4+\frac{44}{62}m_5+\frac{44}{94}m_6 \tag{3}$$

$$\eta_{CO_2}=\frac{AC_{mCO_2}}{TH_{mCO_2}}\times 100\% \tag{4}$$

式中:m_1、m_2、m_3、m_4、m_5、m_6 分别为粉煤灰中 CaO、$CaCO_3$、SO_3、MgO、Na_2O 和 K_2O 的质量百分比;TH 为理论 CO_2 储存能力(kg-CO_2/t-FA);AC 为根据 TGA 计算的实际 CO_2 承载能力(kg-CO_2/t-FA);η_{CO_2} 为 CO_2 转化率,%。

2 结果与分析

2.1 MDEA/DIPA 配比对 CO_2 吸收性能的影响

不同 MDEA/DIPA 配比对 CO_2 吸收性能的影响如图 3 所示。由图 3(a)可知,CO_2 吸收速率在初期降低后逐渐趋于平稳。溶液中 DIPA 的比例越高,初始 CO_2 吸收速率越快。其中,纯 DIPA 溶液的 CO_2 吸收速率最快,约 220 min 后达到饱和。由图 3(b)可知,在 220 min 时,MDEA 与 DIPA 比例为 1∶3 的溶液表现出最高的 CO_2 吸收负荷,约为 1.66 mol/L,而纯 MDEA 溶液的 CO_2 吸收负荷最低,约为 1.51 mol/L,这归因于 DIPA 与 MDEA 在 CO_2 吸收机制上的差异性[12]。DIPA 作为仲胺,其氮原子上具有活性氢原子,能够直接与 CO_2 反应生成两性离子,从而导致 CO_2 吸收速率更快[13];而 MDEA 作为叔胺,其氮原子上缺乏活性氢原子,无法直接与 CO_2 反应,而是通过与 H^+ 反应生成质子化 MDEA[14],这种反应机制使得 MDEA 反应速率相对较慢,但能够实现更高的 CO_2 吸收负荷,且所需的热脱附能量较低[15]。

图 4 为 5 种 MDEA/DIPA 配比下 CO_2 富液的 FTIR 光谱。由图 4 可知,MDEA 吸收的 CO_2 富液中主要含有 HCO_3^- 和质子化 MDEA($MDEAH^+$),这是由于 CO_2 与 H_2O 反应生成 H^+,H^+ 对 MDEA 进行质子化生成 $MDEAH^+$,同时促进 CO_2 水解生成 HCO_3^-。而 DIPA 吸收的 CO_2 富液则含有 HCO_3^-、CO_3^{2-}、氨基甲酸酯($DIPACOO^-$)和质子化 DIPA($DIPAH^+$)。DIPA 直接与 CO_2 反应生成两性离子,随后与游离 DIPA 反应生成氨基甲酸酯和质子化 DIPA[13]。随着 CO_2 吸收负荷的增加,氨基甲酸酯的稳定性因溶液 pH 降低而下降,导致其水解为 HCO_3^- 和 DIPA。CO_2 吸收试验后,MDEA/DIPA 混合溶液主要含有 HCO_3^-、CO_3^{2-}、质子化 MDEA、质子化 DIPA 和氨基甲酸酯,这些组分更有利于后续矿化反应的进行。此外,随着混合胺溶液中 DIPA 含量的增加,初始 pH 显著升高(见图 5),而 CO_2 富液的 pH 则随着 DIPA 含量的增加而降低。前者归因于 DIPA 的碱性较强,导致初始 pH 较高;后者则与 CO_2 吸收负荷及初始 pH 的变化密切相关。

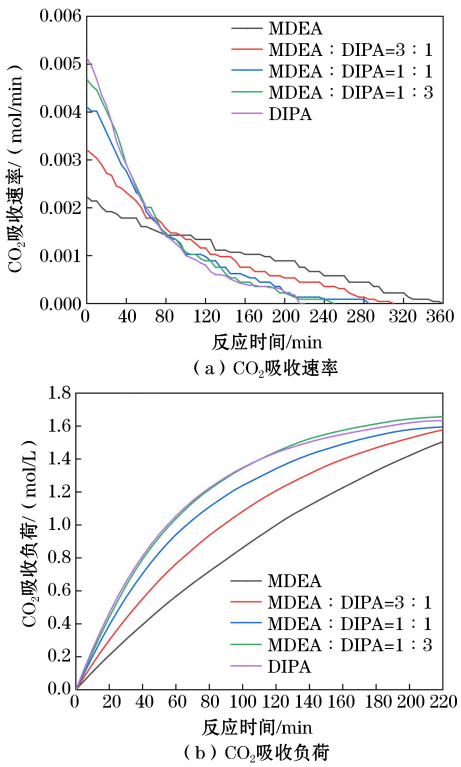


图 3 MDEA/DIPA 配比对 CO_2 吸附性能的影响

Fig.3 Effect of MDEA/DIPA ratios on CO_2 absorption performance

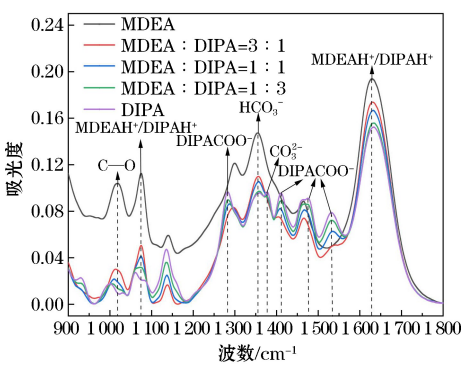


图 4 不同 MDEA/DIPA 配比下 CO_2 富液的 FTIR 光谱

Fig.4 FTIR spectra of CO_2-rich solution at different MDEA/DIPA ratios

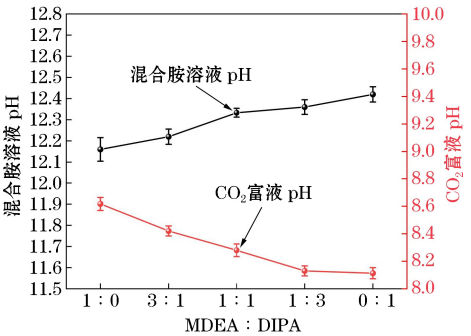


图 5 MDEA/DIPA 溶液初始 pH 和 CO_2 富液 pH

Fig.5 The initial pH of MDEA/DIPA solution and the pH of CO_2-rich solution

2.2 MDEA/DIPA 配比对 CO_2 矿化性能的影响

不同 MDEA/DIPA 配比下的 CO_2 矿化性能如图 6 所示。由图 6 可知,随着 DIPA 含量增加,矿化效率呈现先降低、后升高、再降低的变化趋势。当 MDEA∶DIPA 为 1∶3 时,矿化效率达到最高值,为 44.7%,这是因为该配比下溶液的 CO_2 负荷最大,同时 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度显著升高,从而促进了 CO_2 矿化反应的正向进行。矿化反应完成后,CO_2 贫液的 pH 略高于 CO_2 富液,这是由于粉煤灰中的 CaO、Na_2O 和 K_2O 与水反应生产大量的 OH^-。而 OH^- 未被完全消耗,导致滤液的 pH 有所升高。

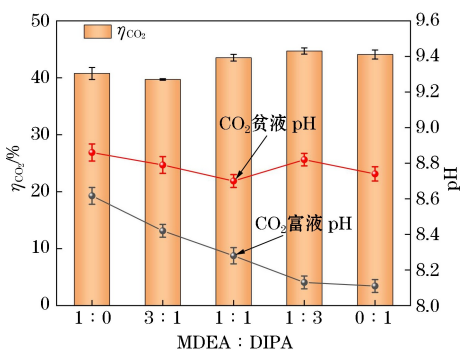


图 6 不同 MDEA/DIPA 比例下的 CO_2 矿化性能

Fig.6 CO_2 mineralization performance at different MDEA/DIPA ratios

2.3 其他关键参数对 CO_2 矿化性能的影响

基于对 CO_2 吸收速率、CO_2 吸收负荷及 CO_2 转化效率的综合分析,确定 MDEA 与 DIPA 的最佳混合比例为 1∶3,在此混合比条件下进行后续的 CO_2 矿化试验,并进一步探究固液比、温度及反应时间对 CO_2 矿化性能的影响规律。

2.3.1 固液比对 CO_2 矿化性能的影响

固液比是影响 CO_2 矿化效率的关键因素之一[16]。不同固液比(90 g/L、150 g/L、210 g/L、270 g/L 和 330 g/L)下的 CO_2 矿化性能如图 7 所示。由图 7 可知,当固液比为 270 g/L 时,CO_2 矿化效率达到最高值,且 CO_2 贫液的 pH 随固液比的增加而增大。固液比对 CO_2 矿化效率的影响主要体现在两个方面:当固液比较低时,过量的水会形成传质屏障,不仅阻碍粉煤灰表面及晶间孔隙的暴露,还会降低 CO_3^{2-} 与表面颗粒碰撞的概率,从而抑制矿化反应的进行;而当固液比过高时,浆液混合不充分会导致反应物过度积累,破坏固-液-气三相反应的平衡。此外,新形成的碳酸盐可能覆盖反应物表面并堵塞孔隙结构,减少 Ca^{2+} 的浸出与扩散,从而降低矿化效率[17]。因此,固液比过低或过高均会对 CO_2 矿化效率产生不利影响。同时,随着固液比的增加,更多的 CaO 通过水解生成 OH^-,提高了溶液中 OH^- 浓度,进而导致 CO_2 贫液的 pH 升高。

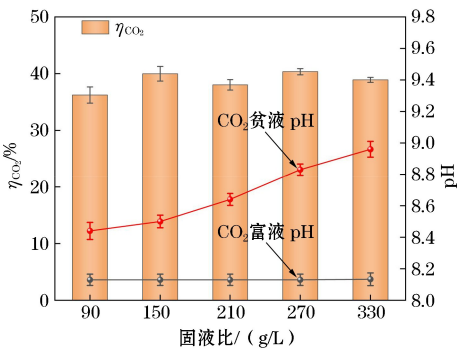


图 7 不同固液比下的 CO_2 矿化性能

Fig.7 CO_2 mineralization performance under different solid-to-liquid ratios

2.3.2 温度对 CO_2 矿化性能的影响

不同反应温度(25 ℃、35 ℃、45 ℃、55 ℃和 65 ℃)下的 CO_2 矿化性能如图 8 所示。由图 8 可知,当温度低于 45 ℃时,CO_2 矿化效率随温度升高而显著提升。反应温度的升高能够加速溶液中分子的热运动,提高 Ca^{2+} 和 CO_2 的传质速率,同时促进矿浆中矿化反应的进程,这有利于 $CaCO_3$ 的产生。然而,当温度进一步升高时,会出现两种相反的作用机制:一方面,浆液中的 HCO_3^- 受热分解,导致 CO_2 溶解度降低,进而减少浆液中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的浓度,抑制矿化反应的进行[18];另一方面,由于 CO_2 矿化为放热反应,较高的温度不利于反应正向进行。随着温度升高,CO_2 贫液 pH 呈现先降低后升高的趋势。在较低温度下,Ca^{2+} 浸出率的增加导致降碱

速度加快,pH 下降;而当温度过高时,浆液返碱现象促使 pH 回升。

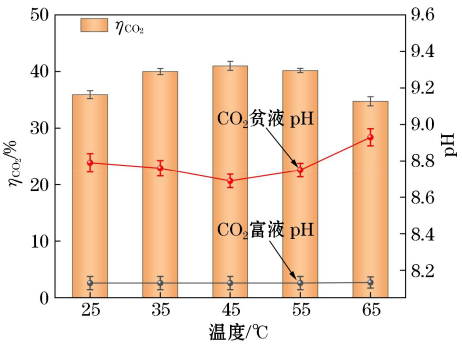


图 8 不同反应温度下的 CO_2 矿化性能

Fig.8 CO_2 mineralization performance under different reaction temperatures

2.3.3 反应时间对 CO_2 矿化性能的影响

不同反应时间(10 min、30 min、50 min、70 min 和 90 min)下的 CO_2 矿化性能如图 9 所示。由图 9 可知,随着反应时间的延长,CO_2 矿化效率呈现先升高后降低再升高的趋势。较长的反应时间有利于 Ca^{2+} 的浸出和扩散,促进 $CaCO_3$ 的生成并提升碳酸化效果。然而,在反应初期形成的沉淀物可能覆盖在粉煤灰颗粒表面,减少其活性位点,进而阻碍 Ca^{2+} 的进一步浸出与反应[19]。此外,随着 pH 的降低,部分生成的 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 沉淀物可能转化为可溶性的 $Ca(HCO_3)_2$ 和 $Mg(HCO_3)_2$,导致 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 重新释放到溶液中,从而降低整体矿化效率。

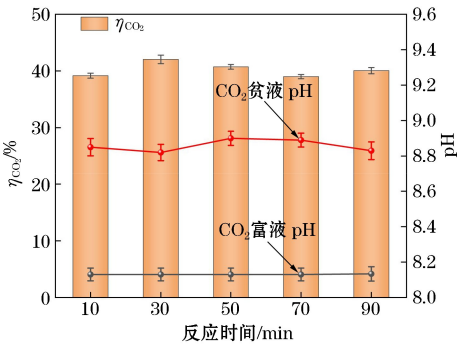
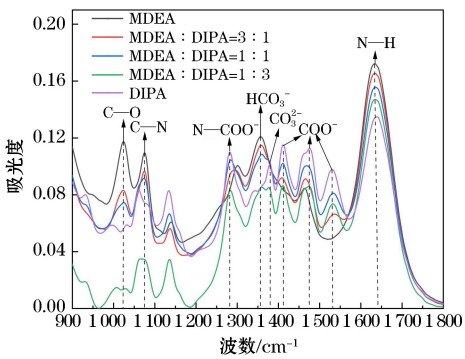


图 9 不同反应时间下的 CO_2 矿化性能

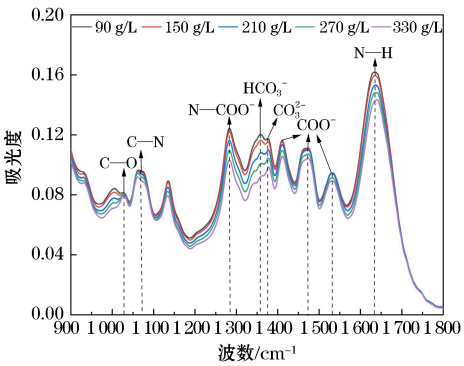
Fig.9 CO_2 mineralization performance under different reaction time

2.4 混合胺溶液与粉煤灰耦合的 CO_2 吸收矿化机理

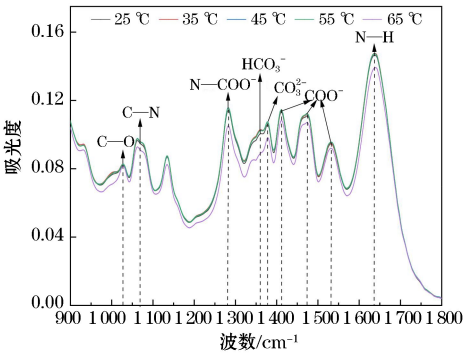
图 10(a)为不同 MDEA/DIPA 配比下 CO_2 矿化反应后 CO_2 贫液的 FTIR 光谱。由图 10(a)可知,1 024 cm^{-1} 处的吸收峰归因于 C—O 键的伸缩振动,1 282 cm^{-1} 处的特征峰对应于 N—COO^- 的伸缩振动,1 411 cm^{-1} 和 1 476 cm^{-1} 处的特征峰分别对应于 COO^- 的对称伸缩振动,1 540 cm^{-1} 处的特征峰则对应于 COO^- 的不对称振动,这些峰均与 DIPA 反应生成的氨基甲酸酯(DIPACOO^-)相关。1 076 cm^{-1} 处的 C—N 键伸缩峰和 1 640 cm^{-1} 处的 N—H 键弯曲峰表明,反应过程中生成了质子化 MDEA/DIPA(MDEAH^+/DIPAH^+)。1 380 cm^{-1} 处的特征峰是典型的 CO_3^{2-} 振动峰,而1 356 cm^{-1} 处的峰代表 HCO_3^-。综合分析可知,CO_2 贫液中主要包含 HCO_3^-、CO_3^{2-}、氨基甲酸酯和质子化 MDEA/DIPA。HCO_3^- 的生成途径包括氨基甲酸酯水解和水中 OH^- 对 CO_2 的亲核攻击。在碳酸钙生成过程中,HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 可直接参与反应,而氨基甲酸酯则通过水解生成 HCO_3^- 间接参与矿化过程。在 MDEA∶DIPA 为 1∶3 的滤液中,CO_3^{2-}、HCO_3^-、质子化 MDEA/DIPA 及氨基甲酸酯的吸收峰强度最低,表明这些离子更多地参与了反应并生成了碳酸钙。此外,随着固液比的增加,各吸收峰的强度逐渐减弱(见图 10(b))。在不同温度和不同反应时间下,MDEA/DIPA 混合胺溶液 CO_2 贫液的主要 FTIR 峰分布模式相似,各吸收峰强度变化较小(见图 10(c)和图 10(d))。



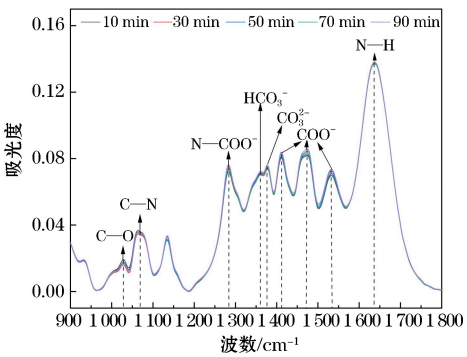
(a) 不同配比



(b) 不同固液比



(c) 不同温度



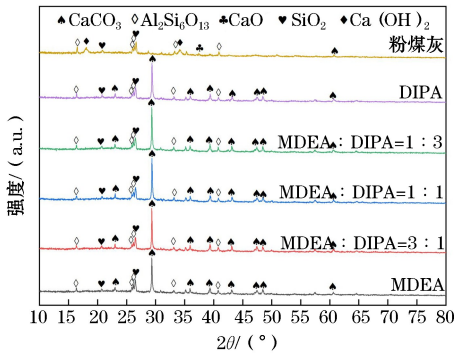
(d) 不同时间

图 10 CO_2 贫液的 FTIR 光谱

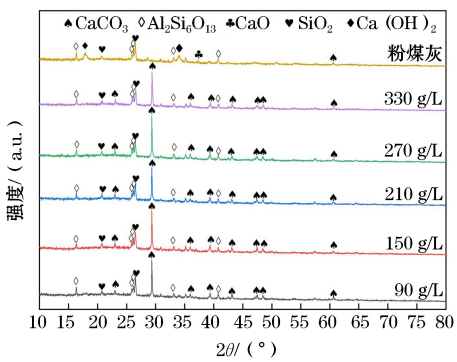
Fig.10 FTIR spectra of CO_2-lean solution

图 11 为不同反应条件下固体产物的 XRD 图谱。从图 11 可以看出,与粉煤灰相比,矿化产物中 CaO 和 $Ca(OH)_2$ 的衍射峰显著减弱,而 $CaCO_3$ 的衍射峰明显增强。$CaCO_3$ 晶体由方解石、文石和球霰石组成,其中方解石的衍射峰增强最为明显。这表明粉煤灰中的 CaO 与 CO_2 富液充分反应,导致大量方解石形成[20]。由于方解石是碳酸钙中最稳定且最易形成的晶型,矿化产物具有良好的稳定性。其他衍射峰的变化较小,且未出现新的衍射峰,表明其他组分对矿化性能的影响有限。从图 11(c)可以看出,在 55 ℃和 65 ℃时,$CaCO_3$ 的衍射峰减少甚至部分消失,表明温度对矿化性能具有显著影响,尤其是当温度高于 55 ℃时,矿化反应受到抑制。

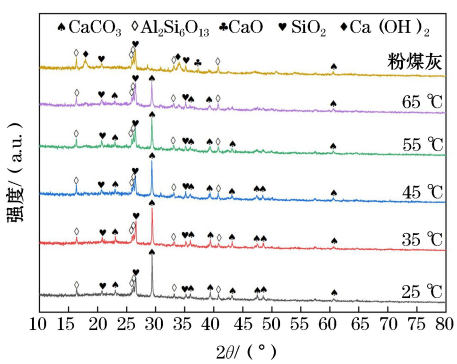
在最佳反应条件下(MDEA∶DIPA=1∶3,反应温度为 45 ℃,固液比为 270 g/L,反应时间为 90 min),对固体产物进行热重分析,结果如图 12 所示。由图 12 可知,73～200 ℃之间的失重对应于结合水的分解,而 200～577 ℃之间的失重则归因于氢氧化物的分解。最大失重(7.6%)发生在 577～766 ℃之间,这是由于 $CaCO_3$ 分解为 CaO。基于以上结果,计算得出碳酸化效率为 45.2%。根据 $CaCO_3$ 滴定试验,粉煤灰中 CaO 含量约为 0.52%,而矿化反应产物中 $CaCO_3$ 含量显著增加,这与 XRD 分析结果一致。



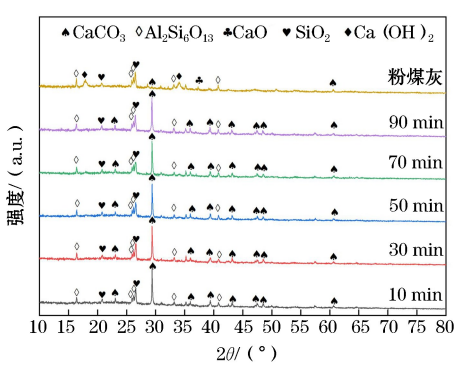
(a) 不同配比



(b) 不同固液比



(c) 不同温度



(d) 不同时间

图 11 不同反应条件下固体产物的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of solid products under various reaction conditions

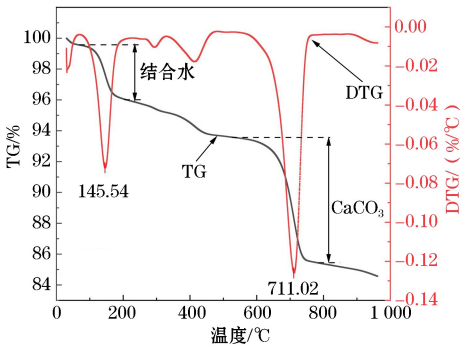


图 12 最佳反应条件下固体产物的 TG 曲线

Fig.12 TG curves of solid products under optimal reaction conditions

3 结论

本文主要探究了 MDEA/DIPA 混合胺溶液与粉煤灰耦合的 CO_2 吸收矿化过程,主要结论如下。

(1) 混合胺溶液中 CO_2 的吸收速率随着 DIPA 浓度的增加而显著提升。当 MDEA∶DIPA 为 1∶3 时,CO_2 负载量达到最大值(1.66 mol/L),同时矿化效率最高。

(2) 在 MDEA∶DIPA 为 1∶3 的混合胺溶液中进行矿化试验。结果表明,当固液比为 270 g/L、反应温度为 45 ℃、反应时间不少于 30 min 时,矿化效率达到最优(45.2%)。此外,随着温度升高,矿化效率呈现先升高后下降的趋势,且温度对矿化效率的影响随温度升高而逐渐减弱。

(3) 通过 FTIR、XRD 和 TG 表征研究分析发现,MDEA/DIPA 混合胺溶液中主要含有 CO_3^{2-}、HCO_3^-、质子化 MDEA/DIPA 和氨基甲酸酯。粉煤灰中的 CaO 和 $Ca(OH)_2$ 在混合胺溶液中生成大量的 OH^- 和 Ca^{2+},其中 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-}、HCO_3^- 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀,而 OH^- 则与质子化 MDEA/DIPA 生成游离的 MDEA/DIPA。与原始粉煤灰样品相比,固体产物中 $CaCO_3$ 含量显著增加,且主要以方解石形式存在,同时含有少量文石和球霰石。

参考文献(References):

[1] 高影,涂亚楠,王卫东,等.含钙镁煤基固废 CO_2 矿化封存及其产物性能研究进展[J].煤炭科学技术,2024,52(5):301-315.
GAO Ying, TU Ya'nan, WANG Weidong, et al. Research progress on CO_2 mineralization of coal-based solid wastecontaining calcium and magnesium and its product performance[J]. Coal Science and Technology,2024,52(5):301-315.

[2] PAN Shuyuan, CHEN Yihung, FAN Liangshih, et al. CO_2 mineralization and utilization by alkaline solid wastes for potential carbon reduction[J]. Nature Sustainability,2020,3(5):399-405.

[3] 李明,李起行,吴相儒,等.粉煤灰膏体充填材料工作性能影响因素研究[J].矿业研究与开发,2024,44:65-71.
LI Ming, LI Qihang, WU Xiangru, et al. Study on influencing factors of working performance of fly ash paste filling materials[J]. Mining Research and Development, 2024,44(6):65-71.

[4] WANG Chao, XU Guogang, GU Xinyue, et al. High value-added applications of coal fly ash in the form of porous materials: a review[J]. Ceramics International, 2021, 47(16):22302-22315.

[5] 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.

[6] 任京伟,王涛,陈雨雷,等.CO_2 矿化研究现状及应用潜力[J].地球科学,2020,45(7):2413-2425.
REN Jingwei, WANG Tao, CHEN Yulei, et al. Research status and application potential of CO_2 mineralization[J]. Earth Science,2020,45(7):2413-2425.

[7] 姜龙,何川,李金晶.粉煤灰用于碳捕集、利用及封存的研究进展[J].环境科学,2023,44(2):1139-1148.
JIANG Long, HE Chuan, LI Jinjing. Research progress on CO_2 capture, utilization, and storage of fly ash[J]. Environmental Science,2023,44(2):1139-1148.

[8] 盛依依.二氧化碳捕集技术研究及工业化进展[J].现代化工,2025,45(3):56-60+65.
SHENG Yiyi. Progress in research and industrialization of carbon dioxide capture technology[J]. Modern Chemical Industry,2025,45(3):56-60+65.

[9] KANG Dongwoo, LEE Mingu, JO Hoyong, et al. Carbon capture and utilization using industrial wastewater under ambient conditions[J]. Chemical Engineering Journal,2017, 308:1073-1080.

[10] LIU Meishen, GADIKOTA Greeshma. Integrated CO_2 capture, conversion, and storage to produce calcium carbonate using an amine looping strategy[J]. Energy & Fuels,2019,33(3):1722-1733.

[11] LU Jingwen, WANG Zhonghui, SU Sheng, et al. Single-step integrated CO_2 absorption and mineralization using fly ash coupled mixed amine solution: mineralization performance and reaction kinetics[J]. Energy,2024,286:129615.

[12] YANG Qi, PUXTY Graeme, JAMES Susan, et al. Toward intelligent CO_2 capture solvent design through experimental solvent development and amine synthesis[J]. Energy & Fuels,2016,30(9):7503-7510.

[13] EL HADRI Nabil, QUANG Dang Viet, GOETHEER Earl L V, et al. Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO_2 capture process[J]. Applied Energy,2017,185:1433-1449.

[14] NWAOHA Chikezie, SMITH David Woodruff, IDEM Raphael, et al. Process simulation and parametric sensitivity study of CO_2 capture from 115 MW coal-fired power plant using MEA-DEA blend [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control,2018,76:1-11.

[15] FANG Mengxiang, XIE Ying, SHAO Yan, et al. Development of carbon capture absorbents for top gas recycling-oxygen blast furnace in the steel industry[J]. Separation and Purification Technology,2025,355(PB):129616.

[16] REVATHY Tamilselvi Dananjayan Rushendra, RAMACHANDRAN Andimuthu, PALANIVELU Kandasamy. Carbon capture and storage using coal fly ash with flue gas[J]. Clean Technologies and Environmental Policy,2022,24(4):1053-1071.

[17] 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, NGO Ichhuy. Experimental study on preparation of negative carbon filling material forwater protection mining by CO_2 mineralization of coal-based solid waste[J]. Journal of China Coal Society,2022,47(12):4228-4236.

[18] JI Long, ZHANG Long, ZHENG Xuan, et al. Simultaneous CO_2 absorption, mineralisation and carbonate crystallisation promoted by amines in a single process[J]. Journal of CO_2 Utilization,2021,51:101653.

[19] 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.

[20] JI Long, ZHENG Xuan, ZHANG Long, et al. Feasibility and mechanism of an amine-looping process for efficient CO_2 mineralization using alkaline ashes[J]. Chemical Engineering Journal,2022,430(P4):133118.