

DOI: 10.19666/j.rlfed.202501031

准东高钙粉煤灰的常压直接湿法碳酸化 工艺研究

马晓春¹, 梁芳¹, 邓向瑞^{1,2}

(1.新疆维吾尔自治区计量测试研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011;

2.中国计量科学研究院, 北京 100029)

[摘要] 新疆准东煤储量丰富且碱土金属元素含量较高, 其燃烧产生的高钙粉煤灰是优良的 CO₂ 封存原料。采用常压直接湿法碳酸化法, 针对烟气流量、温度、固液比等关键参数, 对高钙粉煤灰碳酸化展开研究与寻优分析; 构建碳酸化动力学模型, 确定关键因素与控制步骤, 同时评估该工艺脱氯及去除重金属的性能。研究发现: 增大烟气流量、降低固液比能有效提升单位质量粉煤灰的碳酸化度; 在快速碳酸化阶段 (0~20 min), 低温虽利于提升碳酸化度, 但效果不显著; 快速碳酸化区粉煤灰反应主要受固膜扩散控制, 相关系数为 0.917 37, 活化能为 10.36 kJ/mol; 经响应曲面法优化最佳工况参数为温度 57.1 °C、烟气流量 2.86 L/min、液固比 200.0 g/L, 此时实际碳酸化度平均值达 30.2%; 按此参数处理后的粉煤灰氯含量符合 JC/T 409—2016 标准中配筋制品要求, 对砷、铜等典型重金属脱除率分别达 88.4%、55.6% 等, 表明该工艺具备一定脱毒能力。因此, 准东高钙粉煤灰的常压湿法碳酸化具有一定的应用潜力。

[关键词] 粉煤灰; 湿法碳酸化; 动力学; 工艺寻优; 重金属

[引用本文格式] 马晓春, 梁芳, 邓向瑞. 准东高钙粉煤灰的常压直接湿法碳酸化工艺研究[J]. 热力发电, 2025, 54(6): 38-47.
MA Xiaochun, LIANG Fang, DENG Xiangrui. Research on atmospheric pressure direct wet carbonation process of Zhundong high calcium fly ash[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(6): 38-47.

Research on atmospheric pressure direct wet carbonation process of Zhundong high calcium fly ash

MA Xiaochun¹, LIANG Fang¹, DENG Xiangrui^{1,2}

(1. Research Institute of Measurement and Testing of Xinjiang Uygur Autonomous Region, Urumqi 830011, China;

2. National Institute of Metrology, Beijing 100029, China)

Abstract: Xinjiang Zhundong coal has abundant reserves and contains a relatively high content of alkaline earth metal elements. The high-calcium fly ash generated from its combustion serves as an excellent raw material for CO₂ sequestration. By adopting the atmospheric pressure direct wet carbonation process, research and optimization analysis were carried out on the carbonation of high-calcium fly ash, focusing on key parameters such as flue gas flow rate, temperature, and solid-liquid ratio. A kinetic model was constructed to determine the key factors and rate-controlling steps. Meanwhile, the performance of this process in chlorine removal and heavy metal removal was evaluated. It was found that, increasing the flue gas flow rate and reducing the solid-liquid ratio can effectively enhance the degree of carbonation per unit mass of fly ash. During the rapid carbonation stage (0~20 min), low temperature is beneficial for increasing the degree of carbonation, but the effect is not significant. In the rapid carbonation zone, the reaction of fly ash is mainly controlled by solid-film diffusion, with a correlation coefficient of 0.917 37 and an activation energy of 10.36 kJ/mol. After optimization by the response

收稿日期: 2025-01-16

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目 (202203003)

Supported by: Natural Science Program Project of Xinjiang Uygur Autonomous Region (202203003)

第一作者简介: 马晓春 (1980), 男, 正高级工程师, 主要研究方向为电厂烟气污染物控制, 987684121@qq.com。

通信作者简介: 邓向瑞 (1978), 男, 研究员, 主要研究方向为精确计量, dengxr@nim.ac.cn。

surface method, the optimal operating condition parameters are as follows: temperature of 57.1 °C, flue gas flow rate of 2.86 L/min, and solid-liquid ratio of 200.0 g/L. Under these conditions, the average actual degree of carbonation reaches 30.2%. The chlorine content of the fly ash processed according to these parameters meets the requirements for reinforced products in the JC/T 409—2016 standard. For typical heavy metals such as arsenic and copper, the removal rates reach 88.4% and 55.6% respectively, indicating that this process has a certain detoxification ability. Therefore, the atmospheric wet carbonation of high calcium fly ash in Zhundong has great potential for application.

Key words: fly ash; wet carbonation; kinetics; process optimization; heavy metals

随着全球工业化进程不断推进,化石能源的广泛应用排放大量温室气体 CO₂、CH₄ 等^[1]。中国气象局 2023 年 11 月的观测数据显示,过去 10 年,CO₂ 对辐射强迫增幅的贡献达 79%。与此同时,大气中 CO₂ 的年平均量从工业化前(约 1750 年)的 278.3 μL/L 增长至 2022 年的 417.9 μL/L^[2]。

在我国能源体系中,煤电将长期扮演“压舱石”的重要角色^[3],其能够有效缓解可再生能源供电过程中的间歇性与波动性问题。为实现“双碳”目标,研发适配我国能源格局的经济高效捕集、利用与封存(CCUS)技术成为关键^[4]。

新疆准东煤田储量丰富,达 3 900 亿吨,约占新疆和全国煤炭储量的 17.8% 和 7.2%^[5]。准东煤具有低灰、低硫、高挥发分的特性,使其成为动力用煤和化工原料的优质选择。然而,由于准东煤碱金属和碱土金属含量较高,在直燃时极易引发锅炉换热面沾污结渣问题^[6]。当前,电厂主要通过混煤掺烧、添加添加剂以及合理布置吹灰器等方式,实现准东高碱煤的稳定直燃^[7]。值得注意的是,燃烧准东高碱煤所产生的粉煤灰富含钙元素,这种碱性固废可作为 CCUS 技术中 CO₂ 碳酸化的重要原料,替代天然矿石用于 CO₂ 的捕集与封存,为 CCUS 技术的应用提供重要的资源途径^[8]。

在碱性固废矿化封存领域,可根据反应介质分为干法和湿法 2 类^[9]。干法碳酸化受多种因素综合影响:高温提升反应速率,高压利于分子碰撞与平衡移动,CO₂ 浓度决定传质效率,这些因素相互作用,影响反应进程;湿法碳酸化是在碱性固废浆体或溶液中与 CO₂ 反应的体系,其效率同样与工艺参数直接相关,但相比于干法,湿法的液相分散性、流动性优势可增大接触面积,加快溶解速度,显著提升 CO₂ 吸收量^[10]。

由此,国内外众多学者对碱性固废的湿法碳酸化开展了研究。Ji 和 Jaschik 等人^[11-12]对多炉型粉煤灰原料的湿法碳酸化潜力和工况影响开展研究。Ukwattage 等人^[13]研究发现,20~40 °C 升温时,

CO₂ 矿化量大幅提升;40~60 °C 升温时,矿化量无显著变化;80 °C 时,矿化量略微减少。Wang 等人^[14]发现,温度的升高一定程度上有利于碱土金属浸出,溶液 pH 会随之升高,有利于矿化反应。Mayoral 等人^[15]发现,扰动可避免碳酸盐产物在原料表面的沉积,搅拌速度在 500~1 000 r/min 时,碳酸化度随搅拌速率的增大而显著增加。孙伟吉等^[16]探究了搅拌速度、碳化时间和液固比对镁渣碳酸化反应和固碳效率的影响。Miao 等人^[17]研究了温度、CO₂ 分压、气体扰动等参数对电石渣浆碳酸化效率的影响。

以上研究表明,在低温(<90 °C)、低压(0~1.0 MPa)温和条件下,直接湿法碳酸化作为低能耗的固碳技术,具有工业化潜力。然而,针对新疆准东高钙粉煤灰这一典型固废,其在该碳酸化技术中的反应特性及传质强化机制尚不明确。此外,工艺参数对高钙粉煤灰中碱土金属溶出效率、CO₂ 矿化固定速率与有害元素脱除的协同机制仍需深入探究。

基于此,本研究针对新疆准东高碱粉煤灰,通过双膜理论构建碳酸化度在反应核心时间窗口期的动力学模型,解析关键影响因素及控制步骤。针对常压湿法碳酸化工艺开展寻优分析,并对氯元素的脱除能力及重金属赋存形态的稳定化效果进行评价。

1 实验与方法

1.1 实验原料

实验前,为避免粉煤灰原料与空气中水分及 CO₂ 发生反应,将其置于 105 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,随后转移至干燥器中密封保存,以备后续实验及检测使用。粉煤灰的化学组成、XRD 物相分析、孔隙结构参数及粒径分布分别列于表 1、图 1、表 2 和图 2。实际燃烧过程中,虽通过掺烧一定比例低碱煤缓解高碱煤直燃导致的沾污结渣问题,但粉煤灰中 CaO+MgO 的质量分数仍高达 34.1%,属于高钙粉煤灰,表明该原料具备良好的碳酸化潜力。

表 1 粉煤灰的组成
Tab.1 Composition of fly ash

各组分 质量分数/%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O	SO ₃	Cl
	22.9	13.8	3.9	25.2	8.9	1.3	0.2	0.3	23.2	0.3
重金属 质量分数/ (mg·kg ⁻¹)	As	Cu	Ni	Mn	Hg					
	0.8	14.4	14.8	3.1	0.2					

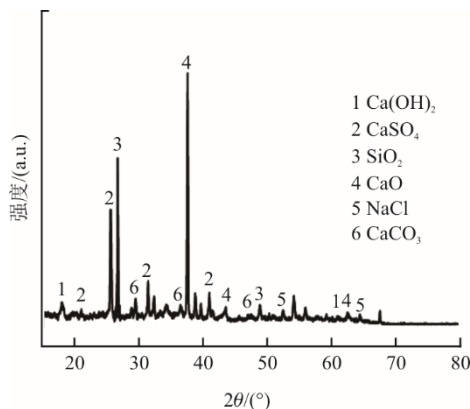


图 1 粉煤灰的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the fly ash

表 2 样品的孔隙特性
Tab.2 Pore characteristics of the samples

样品	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容积/ (×10 ⁻² cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
粉煤灰原料	9.567	1.554	63.92
粉煤灰 (60 °C-20 min)	7.086	1.026	54.81
粉煤灰 (90 °C-20 min)	2.973	0.668	94.75

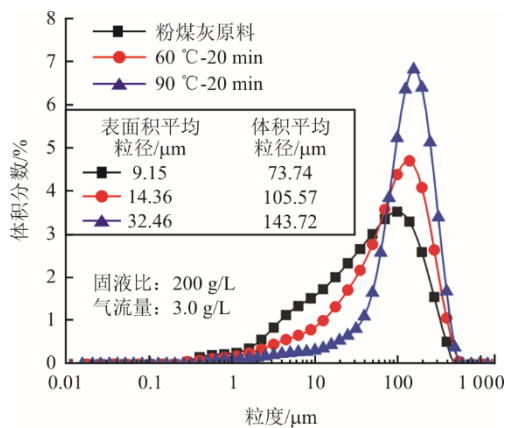


图 2 样品的粒径分布曲线
Fig.2 Particle size distribution curves of the samples

1.2 常压直接湿法碳酸化装置

粉煤灰常压直接湿法碳酸化实验装置由进气系统、鼓泡式涡流反应器和样品数据采集 3 部分组成, 具体如图 3 所示。进气系统在质量流量计 (CM-802LD, 深圳弗罗迈) 的控制下, 可配置体积分数为 85%N₂ 和 15%CO₂ 的混合气。该混合气经

湿度发生器 (STA-HG, 苏州众好) 后, 能够在目标实验温度 (30~90 °C) 获得相对湿度约为 90% 的模拟烟气, 实现燃煤电厂湿法脱硫后烟气的主要组成与温度条件。反应器为自制的涡流自扰动气-液-固三相反应器, 容积 1.5 L。模拟烟气从反应器底部通入, 在曝气头的作用下, 烟气被分散为微米气泡, 呈气泡流状态, 气泡流夹带灰浆在反应器倾角结构下实现涡流扰动。反应器外壁包裹伴热带, 实现对灰浆的反应温度控制, 反应器上层盖板预设取样器和 pH 计探头 (PHS-2F 型, E-201F 型复合电极, 上海雷磁) 开口, 便于在线监测与取样。取样器取得的灰浆经过 0.22 μm 滤膜抽滤实现固液分离, 固体样品放置在真空干燥箱中干燥后用于后续检测。实验步骤如下: 先向反应器内注入 1 L 去离子水, 开启并设置伴热带及湿度发生器温度, 待温度稳定后, 投入预设固液比的粉煤灰并开启计时。

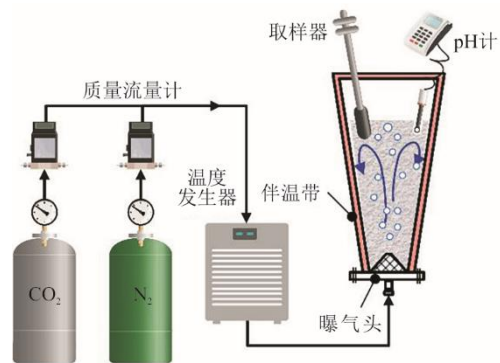


图 3 实验装置与系统
Fig.3 Experimental setup and system

1.3 重金属元素浸出实验方法

粉煤灰重金属浸出遵照《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300—2007)。具体方法如下: 固液比 1:20, 将浸洗液与粉煤灰置于翻转式振荡器, 以 0.5 r/s 振荡 18 h 并离心。上清液滴加硝酸酸化, 而后通过电感耦合等离子体-质谱法 (ICP-MS) 检测。另外, 重金属的赋存形态分析采用改进的 BCR 法测定粉煤灰中重金属的弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态^[18]。

1.4 分析方法

借助德国 BRUKER Inc. 公司生产的 M4 TORNADO 型微聚焦 X 射线荧光光谱仪 (X-Ray Fluorescence Spectrometry, u-XRF) 检测粉煤灰组成。使用荷兰帕纳科公司 (PANalytical B.V.) 生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 检测粉煤灰物相。条件为: Cu-Kα 射线

($\lambda=0.154\ 2\ \text{nm}$), 速率为 $4^\circ/\text{min}$, 扫描 2θ 范围为 $15^\circ\sim 80^\circ$ 。借助美国 Quantachrome 公司生产的 Autosorb iQ 型比表面积及孔径分析仪, 采用氮气吸附/脱附法对样品 $1\sim 100\ \text{nm}$ 范围内的孔隙结构进行检测。通过英国马尔文公司生产的 Mastersize 2000 分析仪检测样品粒径分布。

采用热失重法测算粉煤灰中碱土金属氧化物的碳酸化度, 全文以 Ca 表示。为降低取样带来的误差, 选取 $(3.0\pm 0.1)\ \text{g}$ 真空干燥后的固体样品, 借助同步热分析仪 (STA 449 F3 型, 德国 Netzsch), 在 $20\ \text{mL}/\text{min}$ 的氩气气氛下进行热解实验。实验温度为 $30\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

在此过程中, 失重曲线的失重率即为碳酸盐分解量 C , 如式(1)所示:

$$C = \frac{\Delta m_{500\sim 950\ ^\circ\text{C}}}{m_{105\ ^\circ\text{C}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\Delta m_{500\sim 950\ ^\circ\text{C}}$ 为样品在 $500\sim 950\ ^\circ\text{C}$ 的质量差; $m_{105\ ^\circ\text{C}}$ 为样品在 $105\ ^\circ\text{C}$ 下的质量。

样品的碳酸化度 δ 通过式(2)计算得到:

$$\delta = \frac{C}{100 - C} \times \frac{M(\text{Ca})}{M(\text{CO}_2) \times w(\text{Ca})} \quad (2)$$

式中: $M(\text{Ca})$ 和 $M(\text{CO}_2)$ 分别为 Ca 和 CO_2 的摩尔质量, g/mol ; $w(\text{Ca})$ 为粉煤灰原样中的 Ca 的质量分数, g/g 。

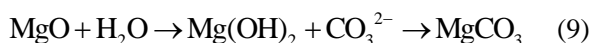
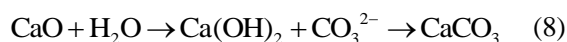
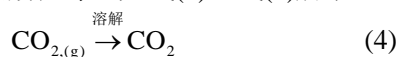
使用 PerkinElmer 生产的 ELAN DRC-e 型 ICP-MS 对粉煤灰样品的消解液进行检测。计算氯及重金属的脱除率 R , 如式(3)所示:

$$R = \frac{F_{\text{Carbonation}}}{F_{\text{Raw}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $F_{\text{Carbonation}}$ 和 F_{Raw} 分别为碳酸化后粉煤灰和原样经微波消解成液体后测得的目标元素总量, mg/kg 。

2 结果与讨论

在粉煤灰的常压直接湿法碳酸化中涉及气-液-固三相的化学反应。存在 CO_2 溶解、碳酸电离、氢氧化物生成、碳酸化等, 如式(4)一式(9)所示。



在碳酸化过程中, 除了化学反应本身, 常需借

助强化传质等操作增大固-液相、气-液相之间的传质推动力, 进而提升碳酸化度与碳酸化效率^[19]。基于此原理, 本研究针对碳酸化工艺里气流量、固液比和温度等关键参数展开深入探究。

2.1 关键工艺参数的影响

2.1.1 气流量

气流量是影响鼓泡式涡流反应器内扰动情况的重要参数。在 $30\ ^\circ\text{C}$ 、固液比 $200\ \text{g}/\text{L}$ 下开展研究, 结果如图 4 所示。

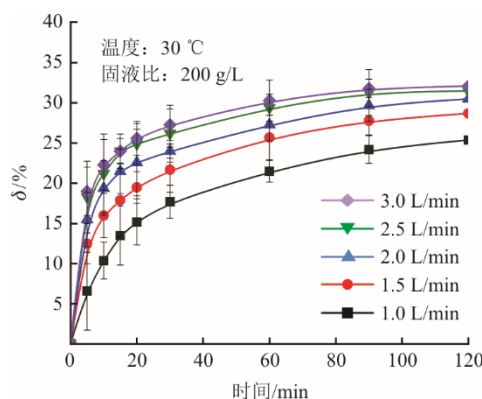


图 4 气流量对碳酸化度的影响
Fig.4 Effect of gas flow rate on carbonation degree

从图 4 可知, 实验全程气流量与碳酸化度 δ 呈正相关。当气流量为 $1.0\ \text{L}/\text{min}$ 时, $30\ \text{min}$ 的碳酸化度仅为 17.6% , 而 $3.0\ \text{L}/\text{min}$ 的碳酸化度为 27.2% , 提升约 54.5% 。此外, 在相同气流量下, 碳酸化度还与时间呈现出先快速升高而后趋于稳定的趋势。因粉煤灰碳酸化反应起始于颗粒表面, 随着溶液不断浸润, 反应逐渐深入孔隙内部, 直至产物堵塞孔隙, 反应终止。大流量烟气产生的气泡流除了可以增强固-液相扰动外, 还具有为碳酸化反应提供 CO_3^{2-} 的能力, 促进化学反应正向移动^[20]。然而, 由于低烟气流量的 CO_3^{2-} 能力较弱, 延缓了碳酸盐对粉煤灰孔隙的阻塞, 所以在反应后期 ($60\sim 120\ \text{min}$), $1.0\ \text{L}/\text{min}$ 下的碳酸化度仍可提升 3.9% , 而 $3.0\ \text{L}/\text{min}$ 仅为 1.8% 。考虑强化传质和提升碳酸化度等因素, 选择气流量为 $3.0\ \text{L}/\text{min}$ 开展后续研究。

2.1.2 固液比

基于气流量的实验结果, 在气流量 $3.0\ \text{L}/\text{min}$ 、 $30\ ^\circ\text{C}$ 的条件下开展固液比的研究, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 相同时间下, 碳酸化度除了在固液比 $100\ \text{g}/\text{L}$ 和 $200\ \text{g}/\text{L}$ 间的差距不明显外, 其他固液比间的差值均较大。如 $60\ \text{min}$ 时, 碳酸化度从 $100\ \text{g}/\text{L}$ 的 31.3% 分别降低至 300 、 400 、 $500\ \text{g}/\text{L}$ 的

26.1%、21.3%、15.5%。另外，固液比为 500 g/L 时，需要 120 min 才能使碳酸化度达到 20.7%；而 300、400 g/L 分别仅需 30、60 min 即可达到 22.2%、21.3%。以上都说明高固液比还会显著降低碳酸化效率。因此，选用固液比 200 g/L 开展后续研究。

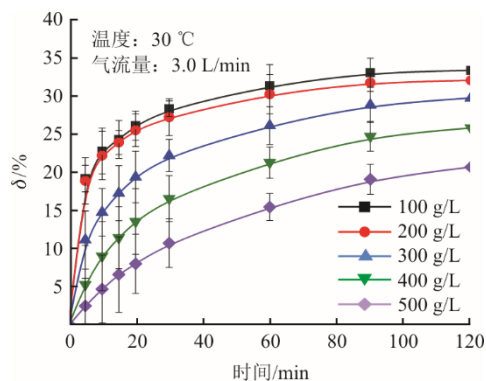


图 5 固液比对碳酸化度的影响

Fig.5 Effect of solid-liquid ratio on carbonation degree

2.1.3 温度

鉴于燃煤电厂烟气经过除尘、脱硫工段后，其出口温度主要集中在 55~90 °C，同时考虑到烟气消白、浸洗液和粉煤灰的加热、季节等因素，将反应温度的研究范围扩大至 30~90 °C。在气流量设定为 3.0 L/min、固液比 200 g/L 的条件下开展实验，结果如图 6 所示。

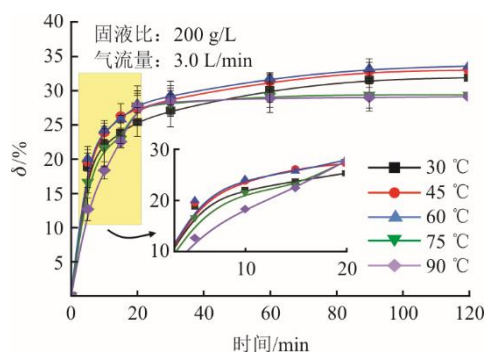


图 6 温度对碳酸化度的影响

Fig.6 Effect of temperature on carbonation degree

从图 6 可知，不同温度下，碳酸化度在实验全程的变化趋势较为接近，都是快速上升而后趋于平缓。具体可分为 0~20 min 的快速碳酸化区、20~120 min 的缓慢提升区 2 个主要阶段。

值得注意的是，在这 2 个区间内，相同时间下，粉煤灰的碳酸化度与温度并非线性关系，而是存在峰值。如快速碳酸化区的 10 min 时，30、45、60 °C 的碳酸化度分别为 22.3%、23.9%、24.3%，呈正相关；但温度继续升高至 75、90 °C 后，碳酸化度分

别降低至 21.7%、18.4%，呈负相关。另外，在缓慢提升区也存在相似的规律。

造成上述现象的原因主要有以下几个方面：在传质方面，温度升高会抑制 CO_2 在水中的溶解度，但会提升碱土金属的浸出效率；在化学反应方面，温度升高对碳酸根电离的影响较弱，但由于碱土金属碳酸化反应放热而表现为抑制作用。由此可知，温度对粉煤灰碳酸化度的影响复杂，很难从单一层面阐述该工艺参数对碳酸化度的影响机制。因此，有必要借助宏观动力学开展深入研究。

2.2 粉煤灰碳酸化的宏观动力学分析

粉煤灰的常压湿法碳酸化涉及复杂的传质和化学反应，存在制约关系，这使得关键工艺参数与碳酸化度之间并非呈现简单的线性关系。

未反应收缩核模型常用于描述矿物在酸性体系中的浸出行为。可通过此模型确定该过程的最慢控制步骤，从机理层面优化工艺参数。控制步骤分为液膜扩散、界面化学反应、固膜扩散^[21]。相关动力学方程和表观活化能如式(10)~式(13)所示：

$$\delta = k_f \cdot t \quad (10)$$

$$1 - (1 - \delta)^{1/3} = k_r \cdot t \quad (11)$$

$$1 - 2\delta/3 - (1 - \delta)^{2/3} = k_e \cdot t \quad (12)$$

$$\ln k = -E/RT + C_s \quad (13)$$

式中： t 为浸洗时间，min； k_f 、 k_r 和 k_e 分别为液膜扩散、界面化学反应、固膜扩散的表观速率常数， $1/\text{min}$ ； T 为实验温度，K； R 为理想气体常数，取 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； E 为活化能， kJ/mol ； C_s 为温度无关的积分常数。

2.2.1 碳酸化 pH 值监测

由前文关键工艺参数的影响研究可知，碳酸化度的快速提升主要集中在 60 min 前。出于实际工业化需求，有必要关注碳酸化效率，碳酸化效率体现在碳酸化反应的核心时间窗口期上。因此，对实验全程的 pH 值变化开展监测，具体如图 7 所示。

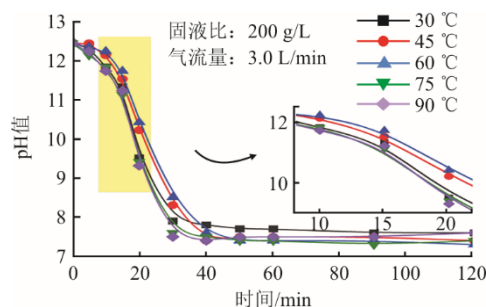


图 7 碳酸化全程 pH 值监测

Fig.7 pH value monitoring throughout the carbonation

从图7可知:在30、75、90 °C条件下,pH值在快速碳酸化区(0~20 min)迅速降低,并在30 min时趋于平稳;45、60 °C时,pH值下降过程与30、75、90 °C类似,但略微滞后,pH值变化的拐点集中在40 min前。

对于高温反应(75、90 °C),其pH值整体低于30 °C。在40 min时,75、90 °C的pH值分别为7.4、7.6,而30 °C pH值为7.8。这是因为高温促进碱土金属溶出,使得碳酸盐快速生成并阻塞孔隙,抑制粉煤灰内部可溶碱的进一步溶出,当碳酸化反应基本结束后,溶液pH值会在烟气作用下降低。中温反应(45、60 °C)在30 min前,其pH值均高于30 °C,随着时间延长,pH值降低并跨过30 °C曲线后继续下降。这是因为温度促进碱土金属溶出的强化传质作用与碳酸盐生成的阻碍作用之间存在最优的温度区间。从图6中各温度下碳酸化度的实验结果也能得到验证:对比30 min和120 min之间的碳酸化度提升情况,90 °C时仅为0.7%,而60 °C时为4.3%。

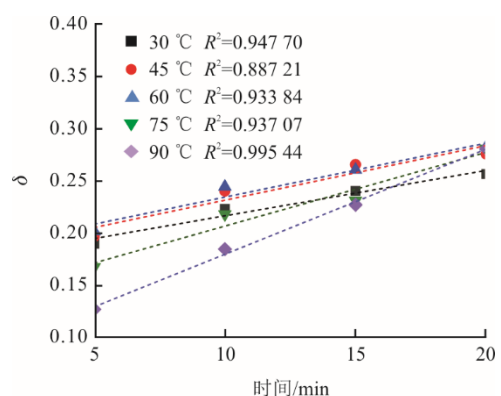
作为气-液-固多相反应体系,反应初期,粉煤灰中的碱土金属活性组分快速与CO₂进行碳酸化反应,碳酸化效率随反应时间的增加呈指数型增长^[10];然而,随着反应的进行,生成的碳酸盐产物在颗粒表面形成致密覆盖层,阻碍扩散的发生,导致反应速率骤降并逐渐趋于平衡。因此,合理调控反应时间可确保活性组分的充分转化,同时避免因过度反应引起的能耗增加及设备效率下降。进一步结合本节实验结果可知,碳酸化反应的核心时间窗口期在反应前期,即0~20 min的快速碳酸化区。因此,对此时间内的粉煤灰碳酸化机制开展宏观动力学研究最具针对性。

2.2.2 宏观动力学分析

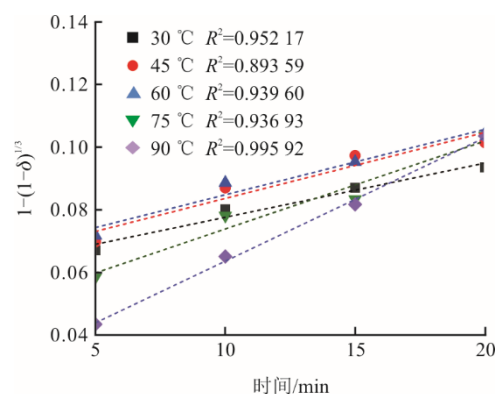
控制步骤与活化能的计算结果如图8所示。通过图8a)~图8c)可知,在3种控制步骤的相关性R²分析中,液膜扩散和界面化学反应在45 °C的数值偏低,分别仅为0.887 21和0.893 59。进一步通过Arrhenius方程积分式计算表观活化能E判定最符合的控制步骤(图8d)~图8f)。

界面化学反应的E为11.62 kJ/mol,不符合该控制的合理区间(40~200 kJ/mol)。液膜扩散和固膜扩散的E分别为11.87、10.36 kJ/mol,符合扩散作用范围(8~20 kJ/mol),但液膜扩散的R²仅为0.821 26,远低于固膜扩散的0.917 37。说明在核心

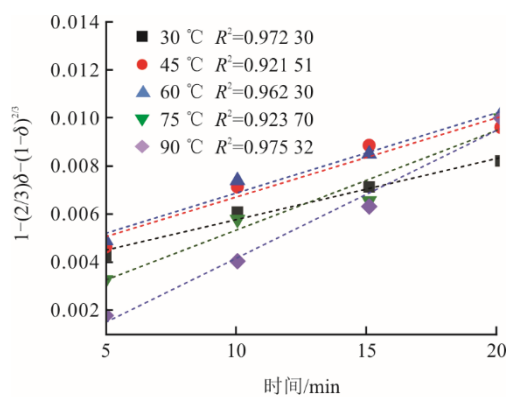
时间窗口期内,反应受固膜扩散控制。



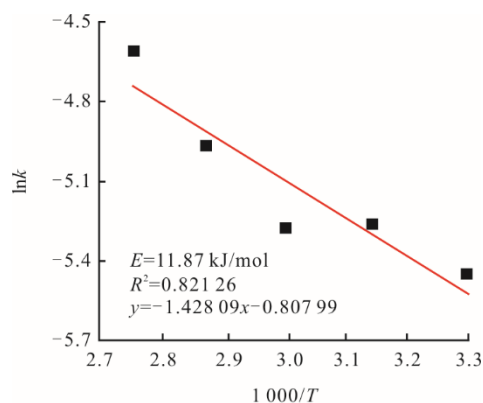
a) 液膜扩散控制步骤



b) 界面化学反应控制步骤



c) 固膜扩散控制步骤



d) 液膜扩散活化能

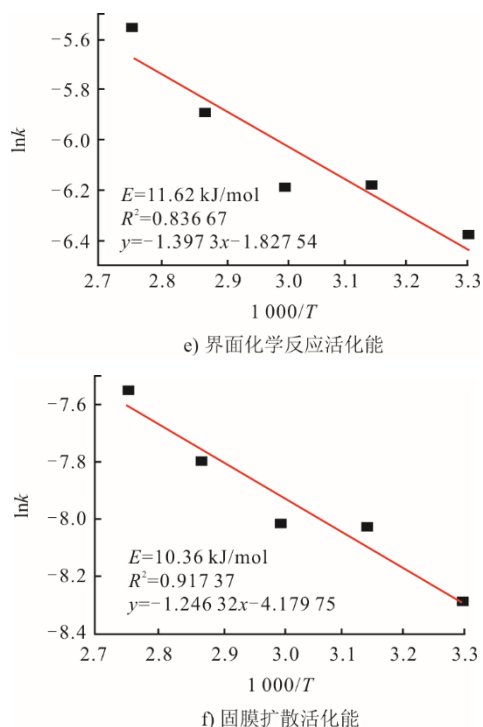


图 8 控制步骤与活化能拟合

Fig.8 Control steps and activation energy fitting

进一步,结合样品的孔隙特性(表 2)和粒径分布曲线(图 2)可知:60 °C-20 min 时,粉煤灰的比表面积从原样的 9.567 m²/g 快速降至 7.086 m²/g,孔容积由 1.554×10⁻² cm³/g 缩减至 1.026×10⁻² cm³/g,小孔隙被碳酸化产物选择性填充,导致平均孔径从 63.92 nm 降至 54.81 nm;随着温度升高,90 °C-20 min 时,粉煤灰比表面积进一步骤降至 2.973 m²/g,孔容积仅剩 0.668×10⁻² cm³/g,平均孔径反增至 94.75 nm,这说明大孔结构被保留但孔隙连通性严重受损。与此同时,粒径分布曲线随反应时间延长整体右移,说明颗粒团聚效应在核心时间窗口期内持续加剧,表面积平均粒径从 9.15 μm 增至 32.46 μm,体积平均粒径达 143.72 μm,形成厚度递增的致密碳酸盐固体膜。固体膜层与孔隙堵塞共同构成传质屏障,发生固膜扩散控制。这表明在此过程中,粉煤灰固体颗粒中碱土金属活性组分与溶液中 CO₃²⁻在颗粒内部的扩散是该反应中最慢的步骤。

2.3 碳酸化工艺寻优

基于前文的动力学和孔隙与粒径分析可知,在核心时间窗口期内粉煤灰碳酸化反应主要受固膜扩散控制。因此,强化传质是研究的重点。

工业上常用的强化传质手段主要包括原料端的二次研磨、筛分预处理以及工艺端的扰动调控、固液比优化和温度控制等。由于粉煤灰的粒径普遍

小于 1.0 mm,原料端预处理的成本显著高于烟气余热利用与气液流量调控成本,且会延长工艺流程。因此,在反应器内部通过适当提升温度增强扩散速率、利用烟气鼓泡产生的气液扰动强化传质系数,以及优化固液比以提高单位质量粉煤灰的碳酸化度,是更为经济可行的方案。基于此,建立基于强化传质与温度控制相关的关键工艺参数模型更具工业化价值。

在模型构建前,需判定强化传质的寻优区间。在 2.1.1 节和 2.1.2 节中分别研究了气流量与固液比对碳酸化度的影响,结果均显示两者与碳酸化度呈正相关关系,且随着参数值的增大,碳酸化度呈现先快速上升后增速趋缓的变化趋势。另外,在 2.1.3 节中发现高温(75、90 °C)会抑制粉煤灰碳酸化,且在图 2 中 90 °C-20 min 条件下的粉煤灰出现明显团聚,传质受阻。基于此,将气流量范围设定为 1~3 L/min;固液比范围设定为 200~500 g/L;温度范围限定为 30~60 °C 开展寻优分析。借助 Design Expert 软件中的 BBD 模块开展研究。三因素三水平的实验设计和实验组见表 3 和表 4。

表 3 三因素三水平实验设计
Tab.3 Experimental design with three factors and three levels

因素	名称	因素水平		
		-1	0	+1
A	气流量/(L·min ⁻¹)	1	2	3
B	固液比/(g·L ⁻¹)	200	350	500
C	温度/°C	30	45	60

表 4 实验组的碳酸化度
Tab.4 Carbonation degrees of the experimental group

序号	气流量/(L·min ⁻¹)	固液比/(g·L ⁻¹)	温度/°C	δ/%
1	1	350	30	15.05
2	1	200	45	22.67
3	1	350	60	15.75
4	1	500	45	7.96
5	2	350	45	21.05
6	2	350	45	21.21
7	2	500	60	14.25
8	2	350	45	21.37
9	2	200	30	27.24
10	2	200	60	28.93
11	2	350	45	21.97
12	2	350	45	22.08
13	2	500	30	12.52
14	3	350	60	24.55
15	3	350	30	23.71
16	3	200	45	31.40
17	3	500	45	16.71

使用二次方程模型拟合, 结果表明, 决定系数 R^2 大于 0.98, P 值小于 0.000 1, 说明因素影响显著。本模型中的 Adeq Precision 值为 71.008, 远大于 4.000, 说明拟合结果可靠^[22]。根据方差分析结果获得显著参数的二元回归方程。

$$\delta = 17.11 + 9.89A - 0.04B + 0.18C - 1.41A^2 \quad (14)$$

响应曲面与各因素间的交互作用如图 9 所示。通过该模型, 确定的最优反应工艺参数为: 温度 57.1 °C、气流量 2.86 L/min、液固比 200.0 g/L。此工艺参数下粉煤灰的碳酸化度预测结果为 31.4%。进行 3 次平行试验, 所得实际碳酸化度平均值为 30.2%, 与模拟值间的误差仅为 3.8%, 验证了模型预测性。

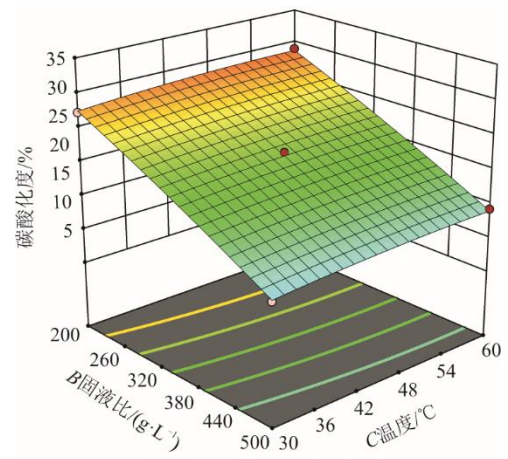
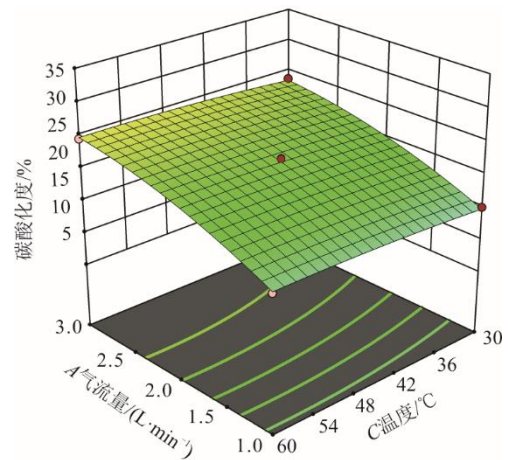
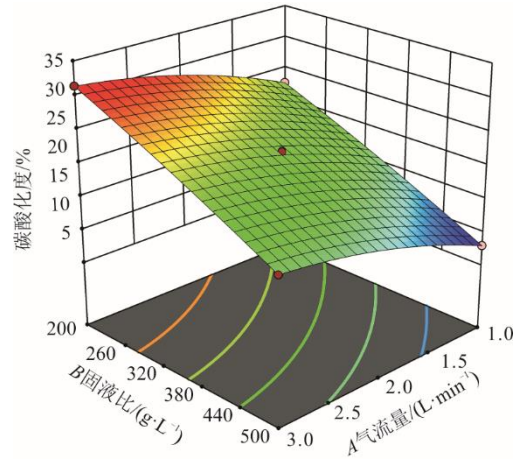
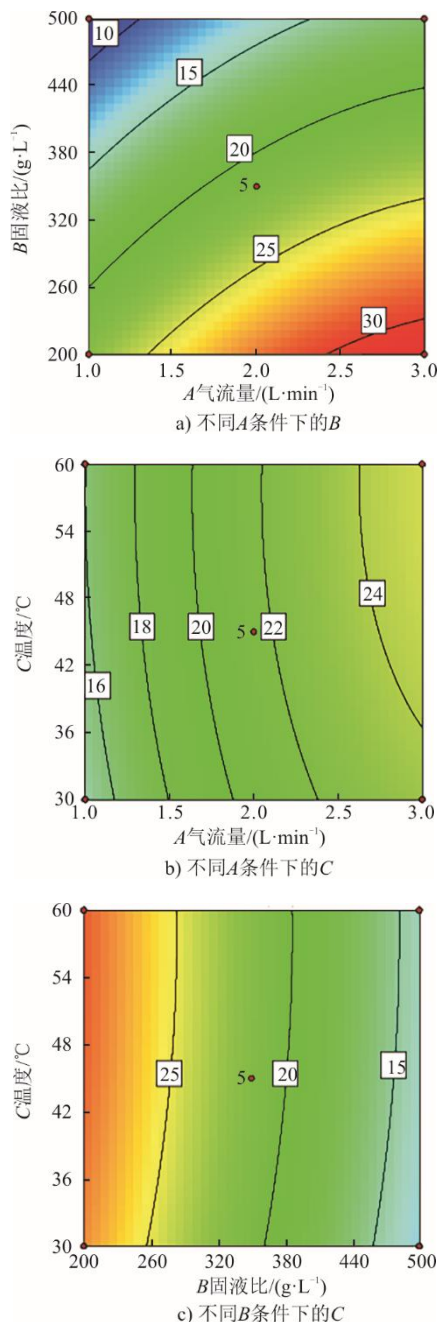


图 9 响应曲面与各因素间的交互作用
Fig.9 Response surfaces and interactions between factors

2.4 氯与典型重金属元素的脱除

基于 2.3 节的碳酸化工艺寻优方案, 在最优工况下对粉煤灰中氯与典型重金属元素脱除率及赋存形态开展研究, 结果分别如图 10、图 11 所示, 图 11 中重金属-R、重金属-CO₂, 分别代表碳酸化前后样品。粉煤灰中的氯元素主要以水溶态的氯盐 (NaCl

等)为主。从图 10 中可知,在强化传质的碳酸化最优工况下,粉煤灰中约 78.9%的氯元素被脱除,实现了氯的高效脱除。结合表 1 可知,处理后的粉煤灰中氯含量满足《硅酸盐建筑制品用粉煤灰》(JC/T 409—2016)标准中配筋制品的要求,即氯质量分数 $\leq 0.06\%$ 。

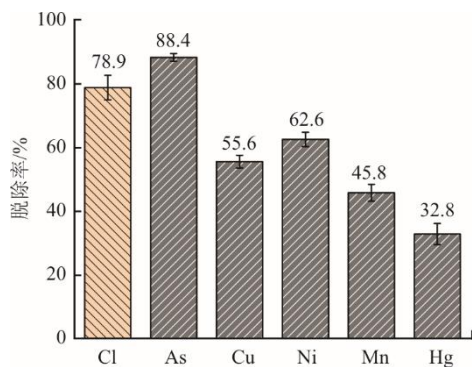


图 10 氯与典型重金属元素的脱除

Fig.10 Removal of chlorine and typical heavy metal elements

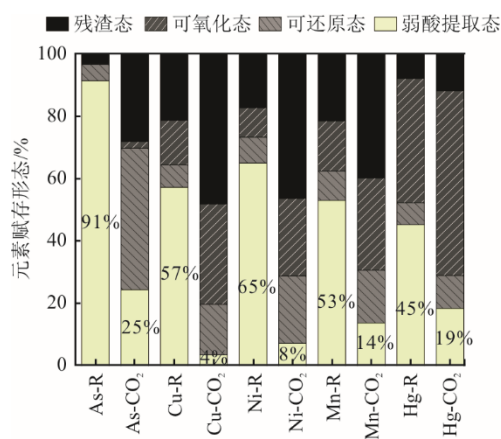


图 11 典型重金属元素赋存形态占比

Fig.11 Proportions of typical heavy metal elements occurrence

对于重金属元素,砷的脱除率高达 88.4%,这一方面归因于反应初期粉煤灰中碱性氧化物溶解形成的碱性环境促进 As(V)溶出,另一方面源于碳酸化过程对 As(III)的高效脱除作用。铜、镍、锰的脱除率介于 45%~63%,即使脱除率最低的汞,仍达到 32.8%。这主要归因于上述元素在 CO₃²⁻作用下易形成纳米级沉淀^[23],在固液分离中实现脱毒。

进一步考察重金属赋存形态可以发现,碳酸化后粉煤灰中的重金属弱酸提取态含量降低显著,可还原态、可氧化态和残渣态基本无变化。弱酸提取态和可还原态属于不稳定态,具有较高的危害性。可氧化态和残渣态稳定性强,属于稳定形态^[24]。碳

酸化后,以上几种重金属的不稳定态从 26.5%~94.4%下降至 10.1%~34.9%,反映出碳酸化过程对重金属风险形态的定向调控作用显著。

3 结 论

本文考察了关键工艺参数对准东高钙粉煤灰的常压直接湿法碳酸化度的影响。研究发现,气流量的增大和固液比的降低均有利于提升单位质量粉煤灰的碳酸化度。温度的影响较为复杂,在快速碳酸化区(0~20 min),低温更有利于碳酸化度的提升,但效果并不显著。

宏观动力学研究结果显示,粉煤灰在快速碳酸化区受固膜扩散控制影响,其 R^2 和 E 分别为 0.917 37 和 10.36 kJ/mol。基于响应曲面法优化得到的工况参数为:温度 57.1 °C、气流量 2.86 L/min、液固比 200.0 g/L。此条件下实际碳酸化度平均值为 30.2%。

寻优工艺参数下的粉煤灰氯含量满足 JC/T 409—2016 标准中配筋制品要求。典型重金属,如砷、铜、镍、锰、汞的脱除了也分别高达 88.4%、55.6%、62.6%、45.8%、32.8%。赋存形态分析显示重金属不稳定态从 26.5%~94.4%下降至 10.1%~34.9%,说明碳酸化过程对重金属风险形态的定向脱毒效果显著。

[参 考 文 献]

- [1] ZHANG Y, FU B. Impact of China's establishment of ecological civilization pilot zones on carbon dioxide emissions[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 325: 116652.
- [2] 郭育婷,王浩璠,李琳,等. 二氧化碳捕集与封存技术碳减排量核算方法研究[J/OL]. 环境工程, 1-18[2025-05-08]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.x.20250424.1753.006.html>. GUO Yuting, WANG Haopan, LI Lin, et al. Research on carbon emission reduction calculation method of carbon dioxide capture and storage technology[J/OL]. Environmental Engineering, 1-18[2025-05-08]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2097.x.20250424.1753.006.html>.
- [3] 王火根,汪钰婷,肖丽香. 基于 IO-SDA 法的 2020~2060 年中国行业 CO₂ 排放预测与分析[J]. 中国环境科学, 2024, 44(3): 1743-1755. WANG Huogen, WANG Yuting, XIAO Lixiang. Forecast and analysis of China's industrial CO₂ emissions from 2020 to 2060 based on the IO-SDA method[J]. China Environmental Science, 2024, 44(3): 1743-1755.
- [4] 卢晓燕. 碳中和背景下中国煤炭行业转型发展路径研究[J]. 煤炭经济研究, 2021, 41(8): 64-68. LU Xiaoyan. Research on the transformation and development path of China's coal industry under the background of carbon neutrality[J]. Coal Economic Research, 2021, 41(8): 64-68.

- [5] LU G, XUN C, SHAO Q, et al. Great promotion of development of large scale integrative energy base in Xinjiang[J]. *Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy*, 2011, 30(1): 1-7.
- [6] QI X, SONG G, SONG W, et al. Effects of wall temperature on slagging and ash deposition of Zhundong coal during circulating fluidized bed gasification[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 106: 1127-1135.
- [7] TANG C, PAN W, ZHANG J, et al. A comprehensive review on efficient utilization methods of high-alkali coals combustion in boilers[J]. *Fuel*, 2022, 316: 123269.
- [8] LIU H, LU H, HU H. CO₂ capture and mineral storage: state of the art and future challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 189: 113908.
- [9] YANG Y, XU W, WANG Y, et al. Progress of CCUS technology in the iron and steel industry and the suggestion of the integrated application schemes for China[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138438.
- [10] CHANG E, PAN S, CHEN Y, et al. CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195: 107-114.
- [11] JI L, YU H, WANG X, et al. CO₂ sequestration by direct mineralisation using fly ash from Chinese Shenfu coal[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 156: 429-437.
- [12] JASCHIK J, JASCHIK M, WARMUZIŃSKI K. The utilization of fly ash in CO₂ mineral carbonation[J]. *Chemical and Process Engineering*, 2016, 37(1): 29-39.
- [13] UKWATTAGE N L, RANJITH P G, YELLISHETTY M, et al. A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 103: 665-674.
- [14] WANG W, HU M, ZHENG Y, et al. CO₂ fixation in Ca²⁺/Mg²⁺-rich aqueous solutions through enhanced carbonate precipitation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(13): 8333-8339.
- [15] MAYORAL M C, ANDRÉS J M, GIMENO M P. Optimization of mineral carbonation process for CO₂ sequestration by lime-rich coal ashes[J]. *Fuel*, 2013, 106: 448-454.
- [16] 孙伟吉, 刘浪, 方治余, 等. 改性镁渣的湿法碳酸化实验研究 [J/OL]. *化工进展*, 1-14[2025-05-08]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0660.11.1954.TQ.20230911.1934.002>.
- SUN Jiwei, LIU Lang, FANG Zhiyu, et al. Experimental study of wet carbonation of modified magnesium slag[J/OL]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 1-14[2025-05-08]. <https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2023-0660.11.1954.TQ.20230911.1934.002>.
- [17] MIAO E, ZHENG X, XIONG Z, et al. Kinetic modeling of direct aqueous mineral carbonation using carbide slag in a stirred tank reactor[J]. *Fuel*, 2022, 315: 122837.
- [18] 慕宗宇, 杨玉飞, 王菲, 等. 飞灰哌嗪类螯合剂固化/稳定化体中重金属释放机理[J]. *环境工程技术学报*, 2024, 14(1): 174-183.
- MU Zongyu, YANG Yufei, WANG Fei, et al. Mechanism of release of heavy metals in solidified/stabilized bodies of fly ash piperazine chelating agents[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2024, 14(1): 174-183.
- [19] LU J, WANG Z, SU S, et al. Single-step integrated CO₂ absorption and mineralization using fly ash coupled mixed amine solution: mineralization performance and reaction kinetics[J]. *Energy*, 2024, 286: 129615.
- [20] DING Z, ZHANG X, CHENG T, et al. Unlocking high carbonation efficiency: direct CO₂ mineralization with fly ash and seawater[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282: 119349.
- [21] KONG D, ZHOU Z, JIANG R, et al. Extraction of aluminum and iron ions from coal gangue by acid leaching and kinetic analyses[J]. *Minerals*, 2022, 12(2): 215.
- [22] LUO Y, GUO P, GAO J, et al. Application of design-expert response surface methodology for the prediction of rejuvenated asphalt fatigue life[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 379: 134427.
- [23] LI W, SUN Y, HUANG Y, et al. Evaluation of chemical speciation and environmental risk levels of heavy metals during varied acid corrosion conditions for raw and solidified/stabilized MSWI fly ash[J]. *Waste Management*, 2019, 87: 407-416.
- [24] CHEN M, LI X, YANG Q, et al. Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(2/3): 324-329.

(责任编辑 邓玲惠)