

参赛学生姓名：李子安

中学：北京师范大学附属实验中学

省份：北京市

国家/地区：中国

指导老师姓名：苏伟 孔娅静

指导老师单位：北京科技大学 北师大附属实验中学

论文题目：电石渣- CO_2 矿化反应主控因素解析与促进
机制研究

摘 要

工业生产过程伴随着多种物料与燃料的消耗,排放大量废气与固废,是全球生态环境恶化和气候变暖的主要原因之一。采用大宗碱性工业固废矿化吸收二氧化碳(CO_2),可以有效实现 CO_2 的捕集与固化,同时有利于推动废弃物的资源化循环利用。气-液-固三相化学吸收法是碱性固废矿化吸收 CO_2 的主要途径,是该领域当前研究的热点。然而,工业烟气中 CO_2 浓度较低,进入液相转变为碳酸(氢)根离子($\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$)的化学反应速率慢;碱性固废中钙离子(Ca^{2+})存在形式复杂,部分结合能较高的钙离子溶解速率慢;另外,生成的碳酸钙在碱性固废表面沉淀并形成钝化层,阻碍反应的进一步进行。上述原因导致矿化反应效率低,严重阻碍了 CO_2 矿化吸收技术发展与应用。

针对上述难题,本研究通过引入不同种类的添加剂调节电石渣(CS)- CO_2 反应环境,以提高矿化反应效率。通过大量筛选与性能评价,确认了乙醇胺(MEA)、氯化铵(NH_4Cl)与纳米二氧化硅(nano-SiO_2)三种添加剂可有效增强矿化反应,电石渣中钙利用率由 10.7%逐步提高到 56.7%,固碳量达到 143 g- CO_2 /kg-CS。通过矿化反应机理研究发现以下三点:1) MEA 额外提供了 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 的快速生成路径,以增强反应的形式加快了 CO_2 的溶解;2) NH_4Cl 具有较强的溶剂化效应及由铵根离子(NH_4^+)所带来的酸性,促进了电石渣中硅酸钙等难溶解钙离子的析出;3) nano-SiO_2 与碳酸钙具有更强的结合能,可引起碳酸钙的异位沉淀结晶,有效克服了电石渣表面沉淀的钝化效应。

进一步探索矿化产物的应用,可将其用于制备高强度建材及碳酸钙(CaCO_3)制工艺品,解决了电石渣等碱性固废直接用于制备建材存在的氧化钙(CaO)含量高、产品质量差的问题。还可将其用于盐碱土改良,测试发现掺入矿化产物的盐碱土更有利于黄瓜的生长,改善效果显著;这是因为矿化产物制成的多孔材料具有良好的通气蓄水能力,同时含有植物生长所需的微量元素,有效改善了盐碱地土壤种植条件。

综上所述,本工作针对电石渣- CO_2 矿化反应过程,提出了多种添加剂协同促进反应的策略,揭示了气-液-固三相反应过程的主控因素及促进机制,显著有效提高了碱性固废矿化 CO_2 反应效率,并拓展了矿化产物的资源化利用途径。

关键词: 电石渣, 二氧化碳, 矿化吸收, 反应机制, 资源化利用

目 录

第一章 绪论.....	4
1.1 研究背景.....	4
1.1.1 CO ₂ 减排应对气候变化	4
1.1.2 工业固废循环利用.....	5
1.2 “一石二鸟”-碱性固废矿化吸收 CO ₂	6
1.2.1 CO ₂ 矿化吸收	6
1.2.2 固废矿化吸收二氧化碳存在的问题.....	6
1.2.3 提高 CO ₂ 矿化吸收效率的研究进展	7
1.2.4 矿化产物的资源化利用	8
1.3 本项目研究整体路线.....	8
第二章 实验方法.....	10
2.1 电石渣矿化吸收 CO ₂ 性能评价	10
2.2 添加剂的筛选.....	11
2.3 表征测试与分析.....	12
2.4 理论计算与分析.....	12
2.5 矿化产物利用实验.....	13
第三章 CO ₂ 矿化反应促进机制研究	14
3.1 气液传质速率与溶解态 CO ₂ 反应速率的关系	14
3.2 促进电石渣中钙离子溶出的方法及反应机制	15
3.3 非均相碳酸钙结晶反应的调控机制	18
3.4 结果讨论.....	21
第四章 CO ₂ 矿化产物的资源化利用	23
4.1 矿化产物直接利用制备建筑材料.....	23
4.2 矿化产物用于盐碱土改良	25
第五章 结论与展望.....	27
参考文献.....	29
致 谢	31

第一章 绪论

1.1 研究背景

1.1.1 CO₂减排应对气候变化

自工业革命以来，化石燃料的大量使用导致大气中二氧化碳（CO₂）浓度逐年攀升。政府间气候变化专门委员会（IPCC）评估报告显示，2025 年大气中 CO₂ 浓度已经超过 420 ppm（图 1-1），相比于工业革命前增加了 52.5%，全球平均气温上升超过 1.2 °C，逐渐接近《巴黎协定》中设定的 1.5 °C 温升限值^[1]。CO₂ 浓度升高引起的温室效应已经在全球范围内引发一系列气候与生态变化问题，包括冰川融化、极端天气频发等^[2]。联合国秘书长古特雷斯宣称“地球已经进入沸腾时代”，呼吁各国采取措施积极应对气候变化。

工业生产过程会消耗大量的化石燃料，是 CO₂ 的主要排放源；控制工业烟气 CO₂ 的排放，是实现碳减排的重要途径^[3]。CO₂ 是一种弱酸性气体，采用碱性溶液通过酸碱反应可以实现烟气 CO₂ 的捕集。例如，采用有机胺溶液、无机氨溶液、KOH/NaOH 溶液等碱性吸收剂，在反应器内与烟气接触，通过气液传质与化学反应过程吸收烟气中 CO₂，从而降低工业生产过程碳排放量^[4]。在这个过程中，CO₂ 在溶剂中的溶解及反应速率对碳捕集效率具有决定性影响；另外，CO₂ 驱油、咸水层封存与化学转化等封存技术的经济利用性差，也制约烟气碳减排技术规模化推广^[5]。

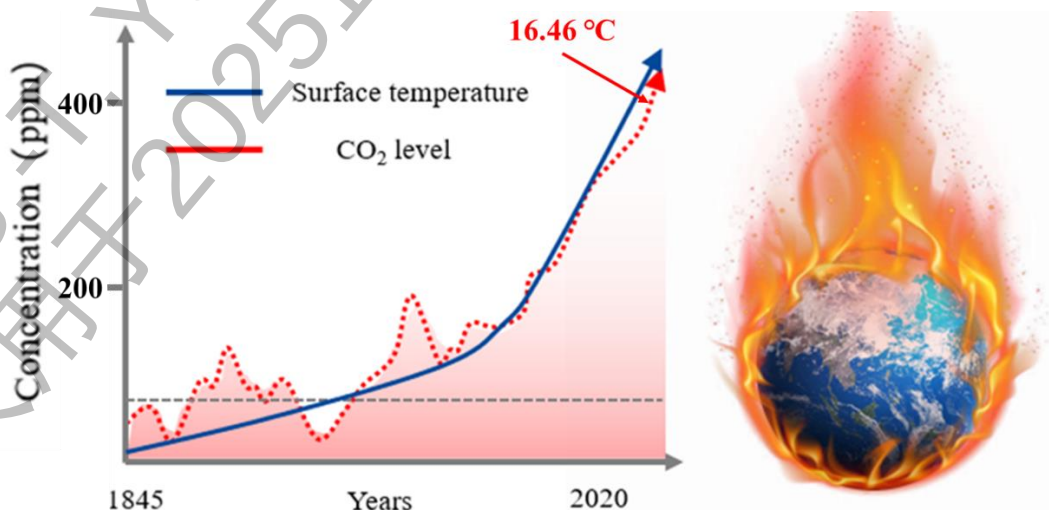


图 1-1 1980-2025 年全球大气 CO₂ 浓度变化趋势^[6]

1.1.2 工业固废循环利用

工业固废循环再利用可以起到显著的间接降碳效果。工业固废具有显著的行业特征，其中冶金、化工等过程产生的钢渣、电石渣和赤泥等大宗工业固废属于一类典型的碱性工业固废，每年产生量高达数亿吨^[7]。这些工业固废普遍具有较强的碱性，极易对周边水体、土壤和生态环境造成严重的污染和破坏，例如使土壤盐碱化、地下水 pH 值超标等^[8]。然而，正是这种碱性特性，也为其资源化利用提供了独特的方向，例如用于中和酸性废水^[9]、改良酸性土壤^[10]、作为脱硫剂、以及作为建材原料等，是实现“以废治废”和循环经济的有效方式^[11]。

然而，我国工业固体废弃物的综合利用率普遍偏低，资源化过程经济效益较差，尚未形成规模化、高值化的循环利用模式。以电石渣为例，作为电石法生产乙炔过程中产生的大宗碱性固废，其年产量高达 3000 万吨，物理性质呈高碱性、高含水率，处理难度大且环境风险突出。目前其主要利用途径仍集中于作为水泥缓凝剂、建筑材料填料等低附加值领域，产品利润微薄，市场容量有限；且电石渣中高比例的氧化钙成分导致建材产品强度与耐水性差。因此，针对电石渣等工业碱性固废的物理化学特性，开发绿色、低碳、高值化的循环利用技术，拓展其在低碳材料与环境治理等领域的应用，不仅具有重要的环境效益，也对实现工业系统物质循环和碳中和目标具有显著的实用价值与科学意义。

表 1-1 我国典型碱性固废的主要成分与产生量

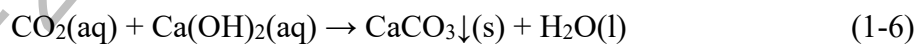
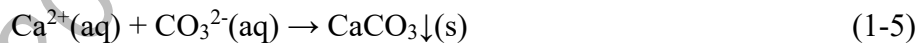
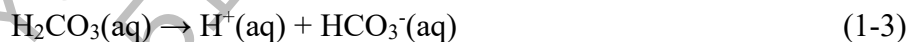
类别	来源	主要成分	年产量（万吨）
电石渣	电石水解制乙炔	CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	3400
钢渣	钢铁制造业	CaO, MgO, Fe, MnO	13700
粉煤灰	燃煤电厂	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , FeO	86500
赤泥	制铝业	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	12000
二水石膏	磷酸盐工业	CaO, MgO, SO ₂ , Al ₂ O ₃	7600
钾长石	矿山开采	K ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	373
水渣	炼铁高炉渣	SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , MgO	9601

1.2 “一石二鸟”-碱性固废矿化吸收 CO₂

1.2.1 CO₂ 矿化吸收

CO₂ 矿化是一种通过化学反应将 CO₂ 转化为稳定碳酸盐矿物的方法。在自然界中,以橄榄石与蛇纹石为代表的镁硅酸盐矿物在长期风化过程中能够缓慢矿化 CO₂,但其反应速率极低^[12]。出于效率与现实可行性的考量,研究者逐渐将关注焦点转向工业固废中的碱性物质,例如钢渣、电石渣、粉煤灰以及赤泥等。钢渣含有丰富的 CaO 和 MgO,理论上每吨钢渣可矿化 CO₂ 达 0.2-0.3 吨^[13];电石渣主要由 Ca(OH)₂ 构成,其碱性更强,矿化潜能更大^[14]。这些工业副产物不仅产量巨大,且处置难度高、环境风险大;而将其用于 CO₂ 矿化不仅有助于实现温室气体减排,同时也可促进固体废物的资源化利用,兼具环境与经济效益^[15]。

CO₂ 与碱性固废之间的矿化反应通常以气-液-固多相反应的方式进行;与气、固直接接触的反应方式相比,三相反应在反应速率、产物控制、原料适用性和经济性等多个方面优势显著^[16]。碱性固废矿化吸收 CO₂ 的本质是酸碱中和反应,即酸性 CO₂ 气体与碱反应生成碳酸盐和水;在气-液-固三相反应体系中,其化学反应过程主要包括三步:1)气相中 CO₂ 经过气液传质转变为溶液中的碳酸(氢)根,2)固相中的钙元素进入溶液转变为钙离子,3)碳酸(氢)根与钙离子反应生成碳酸钙,并依附固体表面发生非均相沉淀,其矿化吸收反应式如下所示:



1.2.2 固废矿化吸收二氧化碳存在的问题

利用碱性固废矿化吸收气相 CO₂ 是固碳的理想方式,关键是将碱性固废和 CO₂ 快速转变为溶液中的 Ca²⁺和 CO₃²⁻,进一步通过晶体生长产生 CaCO₃,从而使得固废中钙离子充分利用以增强其固碳能力,这也是矿化吸收 CO₂ 的难点和研究热点。从气-液-固三相吸收反应过程出发,其矿化反应过程 CO₂ 难以与固废

中钙元素充分反应的本质原因包括以下三个方面：

(1) CO_2 从气相进入液相转变为碳酸根离子的化学反应速率慢： CO_2 从气相进入液相时受到物理扩散速率和化学反应速率的双重影响，较低的气相 CO_2 分压与 CO_2 溶解度导致气液传质过程慢、碳酸根离子产生速率受限。

(2) 工业固废中所含的钙镁离子难以从电石渣颗粒内部有效扩散到颗粒表面：钙和镁等有效固碳成分在固废中往往以多种矿物相的形式存在，其中硅酸钙、硅酸二钙等组分中，钙离子结合能高，难以有效转变为钙离子。

(3) 碳酸盐形成后覆盖在固废颗粒表面形成钝化层阻断了矿化反应的进行：矿化反应产生的碳酸钙以固废颗粒为晶核发生非均相结晶，在固废表面形成一层致密的碳酸钙覆盖层，阻碍矿化反应的进一步发生。

1.2.3 提高 CO_2 矿化吸收效率的研究进展

自 1990 年 CO_2 矿化技术被首次提出以来，研究人员始终致力于提升其反应效率，围绕工艺路线、反应条件、反应器设计、外场强化及化学添加剂等多方面展开了系统性探索^[17]。在工艺上，直接矿化与间接矿化路径各有侧重；在反应条件方面，温度、pH、压力等参数被广泛优化；在装备层面，诸如蒸压釜反应器、旋转填充床等高效反应器被开发用于增强传质^[18]；此外，超声波、超重力、超临界 CO_2 等物理强化手段也被应用于活化反应界面。而在化学添加剂领域，研究经历了从酸性试剂到碱性试剂，再到复合体系的显著发展^[19]。早期研究聚焦于采用盐酸、柠檬酸及胺盐（如乙酸盐、硝酸盐和氯化物）等酸性或盐类添加剂处理钢渣，旨在促进钙镁离子的溶出^[20]。酸性环境虽可有效提高钙离子溶出率，却易导致碳酸钙结晶形态差、速率慢，反而抑制 CO_2 的有效固定，并带来设备腐蚀问题。

为克服酸性体系的局限，后续研究转向采用有机胺等碱性添加剂，旨在提升气相 CO_2 的吸收速率与容量。碱性环境虽可显著加速 CO_2 的溶解与水解生成碳酸根，但同时也抑制了关键阳离子（如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）从固废基质中的析出，造成溶解态 CO_2 无法及时被矿化沉淀，导致整体反应速率受限于离子析出环节。此外，碳酸钙产物在碱性固体废物表面的异相成核与包裹现象，会引发严重的表面钝化问题，阻碍反应持续进行。目前，应对这一钝化问题的主要手段仍是机械研磨以持续降低颗粒粒径，但这会急剧增加能耗与成本，缺乏经济可持续性。因此，

开发新型高效添加剂体系，同步协调 CO₂ 吸收、离子析出与结晶沉淀三个分过程的动力学速率，并从根本上抑制钝化层形成，已成为突破 CO₂ 矿化技术瓶颈、推动其走向规模化应用的关键研究方向。

1.2.4 矿化产物的资源化利用

固废矿化吸收二氧化碳是一项非常有前景的负碳技术途径，可同时实现“减污降碳”及“变废为宝”，但矿化产物面临着利用途径少的困境。首先是矿化产物自身属性的限制（矿化反应后的产物虽然稳定，但其特性往往不适合直接应用^[21]）。固废来源多样（如钢渣、电石渣、粉煤灰等），成分千差万别，无法满足下游工业应用对原材料均质性和稳定性的苛刻要求^[22]。生成的碳酸盐（如碳酸钙、碳酸镁）中混杂了大量未反应的硅酸盐、铁氧化物等其他杂质，难以应用于制造高附加值材料领域^[23]。目前最常用的利用途径是作为建筑材料，例如替代骨料或沙子用于筑路、回填，作为辅助性胶凝材料掺入水泥或混凝土，用于生产砌砖、陶粒等^[24]。整体来看，当前矿化产物的利用存在利用途径单一、经济附加值差等问题，亟需发展多元化、高值化利用技术。

1.3 本项目研究整体路线

围绕碱性固废矿化吸收 CO₂ 的重要需求与当前存在的反应速率慢、钙离子溶出受限及产物钝化等核心难题，本文通过实验测试、表征分析与理论计算等方式，探索通过多组分添加剂协同强化的新途径，以提升全过程 CO₂ 矿化效率。研究将以钙含量高、反应活性良好的电石渣为模型固废，通过在矿化反应中筛选不同添加剂以提升矿化反应速率与矿化效率，最终构建“电石渣-MEA-NH₄Cl-纳米 SiO₂”的气-液-固三相协同反应体系。首先通过引入碱性胺溶液（如一乙醇胺，MEA）强化 CO₂ 的化学吸收与传质，促进碳酸根离子（CO₃²⁻）的快速生成；继而添加含氯盐类（如 NH₄Cl）改善电石渣固液反应环境，加速钙离子（Ca²⁺）的浸出动力学过程；最后引入无机纳米二氧化硅作为成核诱导剂，降低碳酸钙结晶能垒、并引导矿化反应产物定向结晶沉淀，缓解钝化效应。

研究将综合运用矿化性能测试（如 CO₂ 吸收速率、钙离子转化率）、固体产物表征（如 XRD、SEM 和比表面分析等）以及理论计算等多种方法，深入揭示多组分添加剂在复合体系中的协同作用机制与反应动力学调控规律。在此基础上，

进一步拓展矿化产物的资源化利用路径，探索将其用于碳酸钙材料（建材、工艺品）与盐碱土改良等领域，最终构建从 CO₂ 减排、固废消纳到产物资源化利用的完整技术路径，为推进碱性固废矿化 CO₂ 技术的工业化应用提供理论与技术支撑。

主要研究内容如下：

- （1）在气-液-固三相反应过程中引入不同类型的添加剂，考察电石渣-CO₂ 矿化反应过程强化的效果，包括 CO₂ 吸收速率、钙离子利用率等；
- （2）针对不同类型添加剂，从强化 CO₂ 传质、促进 Ca²⁺ 浸出、降低碳酸钙钝化层的影响结晶钝化效应三个方面来深入进行协同反应体系对矿化反应的影响规律与反应机制的研究；
- （3）探索将矿化产物用于制备高强度建材、高附加值工艺品与改善盐碱土种植条件等资源化利用途径。



图 1-2 本项目研究整体路线图

第二章 实验方法

2.1 电石渣矿化吸收 CO₂ 性能评价

矿化反应评价装置如图 2-1 所示, 主要包括配气装置、恒温鼓泡反应器和 CO₂ 浓度分析仪。市场采购的电石渣经过烘干、筛分处理后, 得到粒径分布较为均匀的电石渣粉末, 与 1000 mL 吸收液混合后制备悬浮液, 置于恒温鼓泡反应器中, 通过改变搅拌转速与水浴温度控制反应条件。由 CO₂ 气瓶和 N₂ 气瓶配置工业模拟烟气 (CO₂ 浓度为 25%), 模拟烟气 (600 mL/min) 经过洗气瓶加湿后进入鼓泡反应器, CO₂ 经过溶液吸收后与电石渣溶解产生的钙离子发生矿化反应。矿化吸收后的模拟烟气, 经过干燥管干燥进入气体分析仪, 在线记录的 CO₂ 浓度变化。

矿化反应结束后, 通过真空抽滤机对鼓泡反应器中的固-液组分进行分离。其中, 液相产物的测试内容包括 CO₂ 载量、碳酸(氢)根浓度、钙离子浓度等; 固相成分经过烘干后, 开展元素组分与表面结构形貌分析。

为了提高矿化反应效率, 在溶液内加入不同类型的添加剂。本研究中选用的添加剂包括有机胺类吸收剂如乙醇胺 (MEA) 等; 纤维素、甘氨酸和氯化铵 (NH₄Cl); 及纳米二氧化硅 (nano-SiO₂)、金刚砂和人造沸石等。通过不同工况下 CO₂ 矿化吸收反应的测试结果, 开展矿化性能评价, 主要评价指标包括 CO₂ 吸收效率、CO₂ 总吸收量、CO₂ 单位矿化量等, 计算方法如式 2-1 至 2-3 所示。

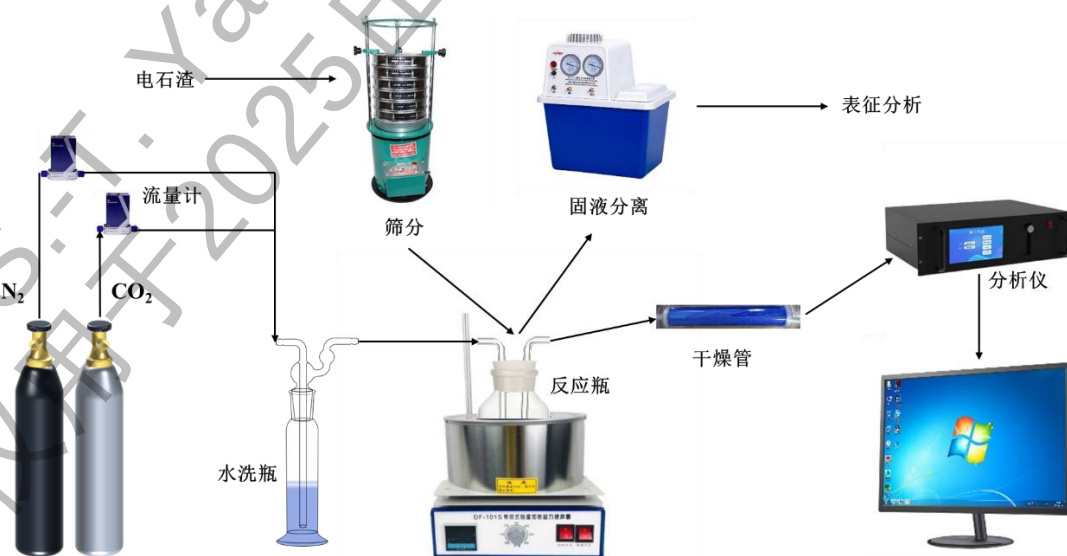


图 2-1 电石渣矿化吸收 CO₂ 实验装置

CO₂ 吸收效率 (η_{CO_2, t_i} (%)) 由以下公式计算:

$$\eta_{\text{CO}_2} (\%) = \frac{Q_{\text{CO}_2, \text{in}} \times V_{\text{in}} - \frac{Q_{\text{CO}_2, \text{out}} \times V_{\text{in}} \times (100 - Q_{\text{CO}_2, \text{in}})}{100 - Q_{\text{CO}_2, \text{out}}}}{Q_{\text{CO}_2, \text{in}} \times V_{\text{in}}} \times 100 \quad (2-1)$$

上式中, Q 为模拟烟气中 CO₂ 浓度 (%), V 为模拟烟气流量, 下标 in 与 out 分别代表进出口。

根据公式 2-1 对反应时间内的 CO₂ 吸收效率进行积分, 得到 CO₂ 的总吸收量 (n_{tot} , mol), 包括液相吸收与电石渣矿化反应量。其中, 液相吸收量可通过液相体积与液相中 CO₂ (n_{so} , mol) 载量计算获得, 剩余部分为电石渣矿化吸收的量, 即 CO₂ 单位矿化量为:

$$\xi_{\text{CO}_2} (\text{mol}) = \frac{(n_{\text{tot}} - n_{\text{so}}) \times M_{\text{CO}_2}}{m_{\text{CS}}} \quad (2-2)$$

CO₂ 载量为溶液中吸收 CO₂ 的浓度, 单位为 $(\text{mol CO}_2) \cdot (\text{mol amine})^{-1}$, 采用酸滴定装置进行测定。测试方法如下: 将矿化吸收后的液体 (体积 V_L) 置于滴定瓶中, 加入一定量的盐酸溶液使 CO₂ 充分解吸, 记录解吸导致的溶液体积变化 (ΔV)。

二氧化碳负载 (α_{CO_2}) 由以下公式进行计算:

$$\alpha_{\text{CO}_2} (t) = \frac{(\Delta V - V_{\text{HCl}}) \times P}{0.3 \times R \times T} \quad (2-3)$$

上述各式中, M 代表 CO₂ 摩尔质量 (44 g/mol)、 R 为热力学常数 (8.31 J/mol/K), T 为热力学温度 (K)。

2.2 添加剂的筛选

针对 CO₂ 吸收与矿化反应过程中, CO₂ 由气相转变为液相离子、钙离子的浸出阶段和矿化反应形成钝化层进行了相应的文献调研, 在此基础上确定了添加剂的筛选范围。测试了 6 种有机胺对于 CO₂ 吸收速率的影响, 以机理分析和吸收后废气内实时 CO₂ 浓度监测数据作为筛选依据。测试了纤维素、氯化铵和甘氨酸对电石渣中钙离子浸出的影响, 将三种添加剂单独与电石渣矿化后进行固液分离检测了液相中的钙离子浓度, 并以此钙浓度作为筛选依据。测试了人造沸石、二氧化硅、椰壳黄金炭、金刚砂及活性炭等对碳酸钙具有亲和能力的物质对电石渣矿化形成钝化层的影响, 将其单独与电石渣矿化后计算二氧化碳

的总吸收量作为筛选依据。

2.3 表征测试与分析

矿化反应前后，采用 pH 仪测试溶液 pH 值，通过化学平衡公式计算氢离子 (H^+) 与氢氧根 (OH^-) 浓度。矿化反应后，液相中钙离子、碳酸 (氢) 根离子通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP) 与离子色谱进行测试。

矿化反应后的固体经过干燥处理后，采用离子研磨制样后利用扫描电子显微镜 (SEM) 与能量色散谱仪 (EDS) 观察电石渣及其矿化产物形貌结构，使用 X 射线衍射仪 (XRD) 确定电石渣在不同条件下物相组成差异。



图 2-2 (a) X 射线衍射仪, (b) 电感耦合等离子体原子发射光谱仪, (c) 扫描电子显微镜

2.4 理论计算与分析

在实验结果分析与表征测试的基础上，采用 Materials Studio 2020 理论计算软件，对钙元素由固相转化为液相离子态的化学反应过程、碳酸钙选择吸附与结晶过程进行分析。所有计算均使用基于密度泛函理论 (DFT) 的 DMol³ 模型开展，并采用类导体筛选模型 (COSMO) 模拟溶剂化效应。通过调节溶剂中溶剂化指数，考察不同添加剂对固相中难溶硅酸钙组分化学键变化的影响、以及碳酸钙对载体吸附选择性的影响。

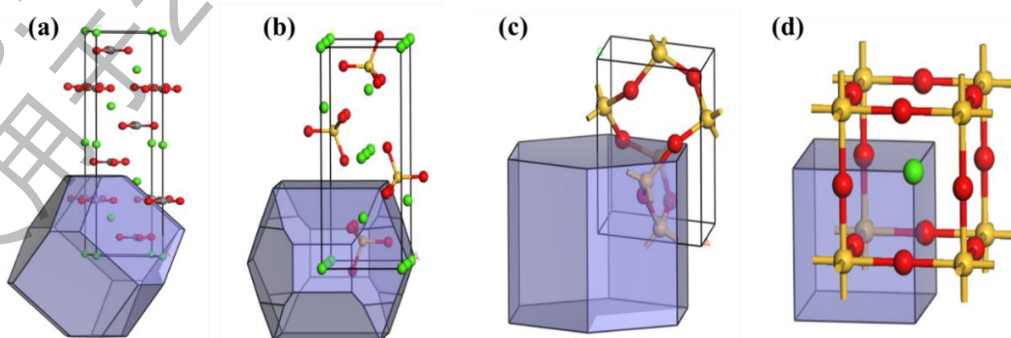


图 2-3 计算模型, (a) $CaSiO_3$, (b) Ca_2SiO_4 , (c) SiO_2 和 (d) $CaCO_3$ 的晶体结构

2.5 矿化产物利用实验

制备模块化建材与工艺品：矿化产物与减水剂、水等混合后制成均匀混合物料，放置于不同形状的成型模具内，经过压制成型后得到成型样品放入碳化箱内，进一步吸收 CO_2 。或将不同的成型样品经过压制成型后进行干燥、煅烧，得到胚块，进一步通过激光雕刻制成工艺品。

用于盐碱土改良：将矿化产物与盐碱土按一定比例混合，分别置于有机玻璃植物培养柱内，放置于室外环境中，定期滴灌，记录、分析矿化产物对盐碱土植物生产的改善作用。

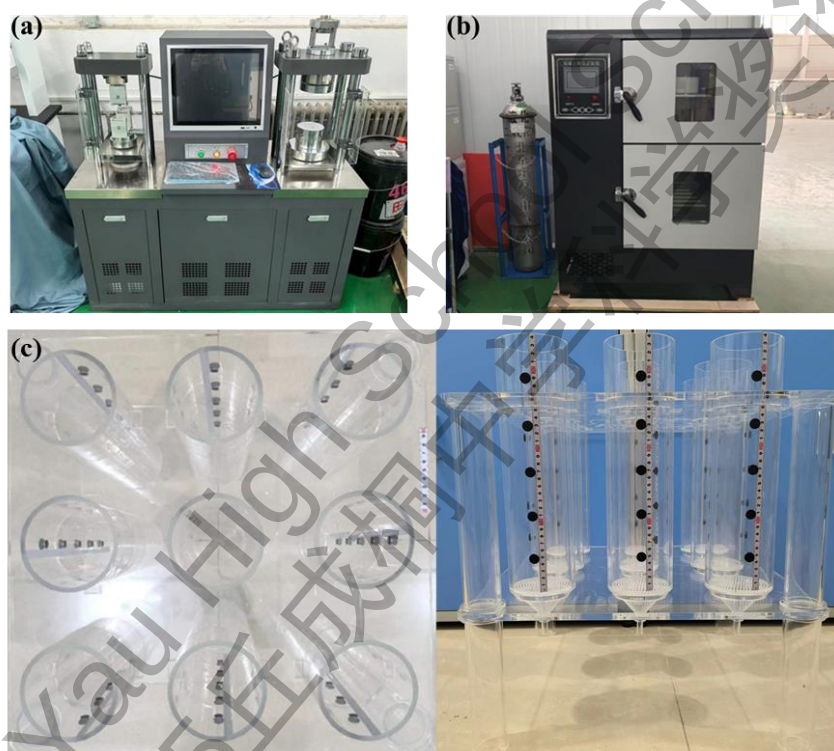


图 2-4 (a). 电脑全自动水泥抗折抗压试验机, (b). 混凝土碳化试验箱, (c). 盐碱土种植装置

第三章 CO₂ 矿化反应促进机制研究

3.1 气液传质速率与溶解态 CO₂ 反应速率的关系

为提高电石渣的 CO₂ 矿化能力，测试了本文 2.2 节中的各种添加剂。

首先对比了不同有机胺溶剂作为添加剂对 CO₂ 矿化吸收的影响。测试发现，不同种类胺溶剂的促进效果不同。如图 3-1 所示，其中不同胺的吸收量大小为乙醇胺(MEA) > 2-(2-氨基乙氧基)乙醇(EAE) > 2-氨基-2-甲基-1-丙醇(AMP) > 二乙醇胺(DEA) > N-甲基二乙醇胺(MDEA) > 三乙醇胺(TEA)，其 CO₂ 去除效率与 CO₂ 吸收量呈正相关。从不同胺的分子结构来看，伯胺(MEA)的吸收能力强于仲胺(DEA, EAE)、叔胺(TEA, MDEA)和位阻胺(AMP)，这得益于伯胺吸收 CO₂ 遵循的两性离子吸收机制。因此，我们选择 MEA 作为添加剂，在此基础上开展后续研究工作。

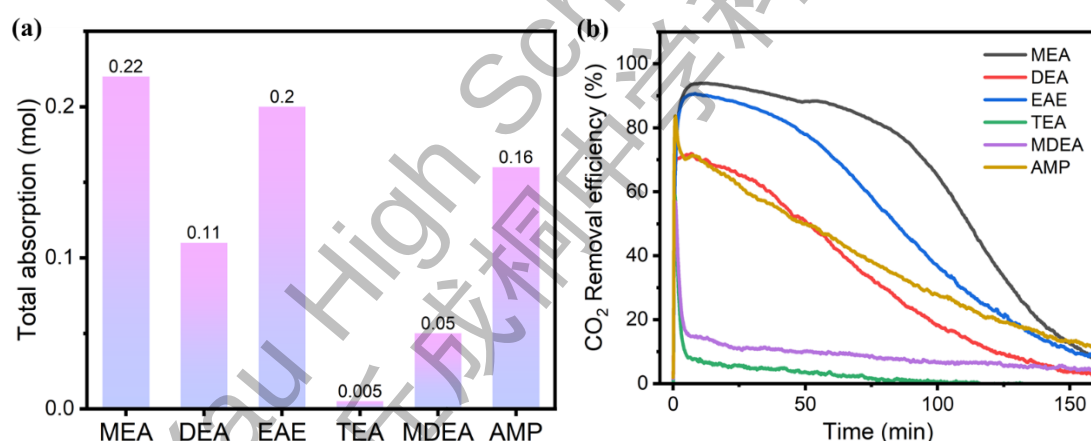


图 3-1 不同有机胺对 CO₂ 的(a)总吸收量和(b)去除效率

为进一步探究 MEA 对 CO₂ 吸收的作用，根据双模理论对气液传质过程进行分析。通过气液传质经验公式对传质速率进行计算发现，加入乙醇胺后 CO₂ 的吸收速率显著提高，即液相侧的传质过程增强 (E) 因子提高 (如图 3-2 所示)。

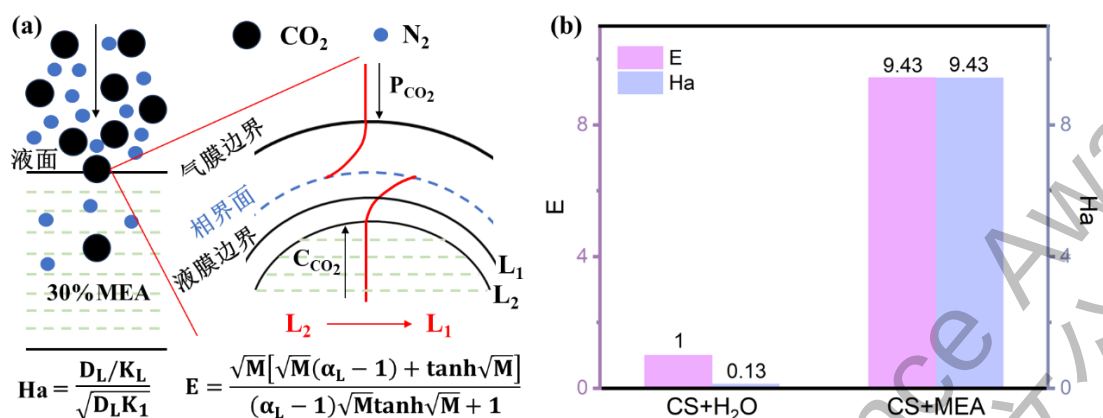
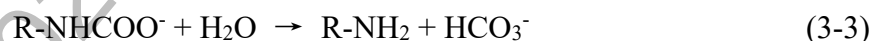


图 3-2 (a) CO₂ 气液传质过程, (b) 化学反应系数 (Ha) 和传质过程增强因子 (E) 变化值

利用电石渣水溶液吸收 CO₂ 的过程中, 其化学反应系数 Ha 为 0.13, 远小于 1, 表明该反应是发生在液膜主体中的慢速反应 (反应速率远慢于扩散速率, 反应主要发生在液相主体, 液膜内的反应可忽略不计)。同时其增强因子为 1, 表明发生的化学反应速率非常慢, 对吸收速率没有化学增强作用, 因此, CO₂ 吸收速率完全由物理传质控制。相比之下, 30%乙醇胺溶液对 CO₂ 的吸收过程中化学反应系数 Ha 为 9.43, 远大于 1, 表明乙醇胺吸收 CO₂ 的过程反应极快且发生在液膜内的一个狭窄区域, 是一个快速反应过程 (反应速率远快于扩散速率)。其化学增强因子为 9.43, 表明该过程存在的化学反应加快了吸收速率。化学反应系数 (Ha) 和传质过程增强因子 (E) 近似相等均为 9.43, 意味着这是一个快速的拟一级反应。

其反应式如下所示:



因此 MEA 溶液可强化 CO₂ 吸收过程, 其机理近似于缩短了 CO₂ 传质过程中的液膜厚度, 减小了传质阻力, 使得更多 CO₂ 可以在更短时间内更“轻松”的从气相主体进入液相主体, 从而实现高效传质。

3.2 促进电石渣中钙离子溶出的方法及反应机制

在 MEA 吸收剂 (质量分数 30%) 的基础上, 进一步测试了纤维素、氯化铵和甘氨酸对 CO₂ 矿化吸收效率的影响。如图 3-3(a)所示, 进一步加入纤维素后

CO₂ 的总吸收量为 0.47mol，加入甘氨酸后 CO₂ 的总吸收量为 0.48mol，而加入氯化铵后 CO₂ 的总吸收量为 0.55mol。因此在纤维素、氯化铵和甘氨酸三种添加剂中，氯化铵的加入更有利于 CO₂ 的矿化吸收。加入不同添加剂后通入 CO₂ 进行矿化反应，矿化实验结束后使用 ICP 测量不同反应体系下溶液中的钙离子浓度值，结果如图 3-3(b)所示。只加入 MEA 时溶液中剩余的钙离子浓度仅为 20.91mg/L，证明 MEA 的引入消耗了溶液中大量钙离子。继续加入氯化铵后溶液中的钙离子浓度为 1811.94mg/L，加入甘氨酸后溶液中的钙离子浓度为 1142.69mg/L，加入纤维素后溶液中的钙离子浓度为 432.44mg/L。因此，三种添加剂的加入使得电石渣中的钙离子更多的浸出到溶液中而导致矿化结束后溶液中钙离子浓度的上升，其中氯化铵的影响最大。

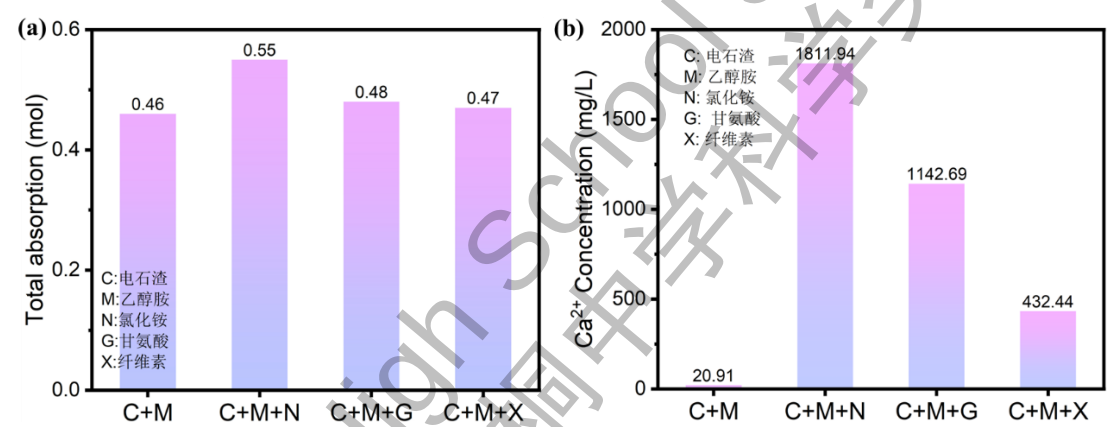


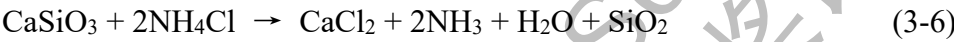
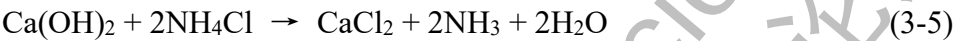
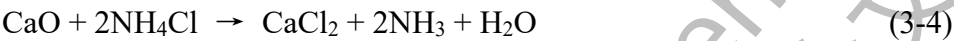
图 3-3 (a) 加入不同添加剂后的 CO₂ 总吸收量, (b) 加入不同添加剂矿化后溶液中剩余的钙离子浓度值

为了进一步探究 NH₄Cl 对 CO₂ 矿化效率的影响机制。利用电石渣在不同体系中进行钙离子浸出实验，通过 ICP 检测离子浓度，结果如表 3-1 所示。将电石渣在水溶液中浸泡后，所得溶液的钙离子浓度为 1082.99mg/L。将水溶液替换为 30%乙醇胺溶液后，溶液中的钙离子浓度变为 560.65mg/L，这意味着乙醇胺溶液的加入抑制了电石渣颗粒中钙离子的浸出。结合 3.1 节可知，加入乙醇胺溶液后该体系下电石渣的二氧化碳矿化能力更强，但其钙离子浓度显著下降，表明乙醇胺的加入是通过促进 CO₂ 从气相进入液相而促进矿化反应的进行。

表 3-1 不同反应体系中的钙离子浸出浓度

	CS+H ₂ O	CS+MEA	CS+MEA+NH ₄ Cl	CS+NH ₄ Cl
Ca ²⁺ 浓度	1082.99 mg/L	560.65 mg/L	3248.64 mg/L	4016.44 mg/L
RSD	0.76%	0.67%	0.92%	0.57%

在此基础上向反应体系中加入氯化铵后所得溶液的钙离子浓度提升至 3248.64 mg/L，与未加入氯化铵相比溶液中的钙离子浓度增加了 4.8 倍，故氯化铵能够显著促进电石渣中钙离子的浸出量。在电石渣水溶液中加入氯化铵后所得溶液的钙离子浓度达到 4016.44mg/L，表明氯化铵存在条件下乙醇胺对电石渣中钙离子浸出的抑制作用更为明显，但氯化铵所带来的积极作用大于乙醇胺产生的消极作用。结合图 3-3(a)实验结果可知，氯化铵的加入强化了电石渣的 CO₂ 吸收量，其促进作用源于强化了钙离子的析出。其发生的化学反应方程式为：



因此，除了较为容易浸出的氢氧化钙中的钙离子外，较难浸出的硅酸钙中的钙离子可通过氯化铵强化浸出。该反应的本质是氯化铵的酸性（水解产生 H⁺）和硅酸钙的碱性之间的反应，目标是夺取硅酸钙中的钙离子。因此能够诱导电石渣中更多的钙离子浸出到溶液中，提高了溶液中的钙离子浓度而强化了电石渣的矿化能力。理论计算结果如表 3-2 所示，其相应电荷越大，表明其在溶液中越容易析出。加入氯化铵后 CaSiO₃ 中的 Mulliken 电荷为 1.447，值大于水溶液中的 1.438；Ca₂SiO₄ 中的 Mulliken 电荷为 1.398 大于水溶液中的 1.395。因此，氯化铵的加入使得硅酸钙中的钙离子更容易浸出，从而提升了电石渣的矿化能力。

表 3-2 Ca 在硅酸盐矿物相中的 Mulliken 电荷

	CaSiO ₃ 中的 Mulliken 电荷	Ca ₂ SiO ₄ 中的 Mulliken 电荷
纯水[ε=78.54]	1.438	1.395
NH ₄ Cl 溶液 [ε=56]	1.447	1.398

如图 3-4 所示，实验所用电石渣含有氢氧化钙、硅酸钙、硅酸二钙、草酸钙及碳酸钙等多种含钙氧化物。其中氢氧化钙中钙离子易析出，硅酸钙中钙离子结合能力较强，这部分钙离子较难浸出。电石渣在水溶液中矿化后形成结晶度较高的文石状碳酸钙，同时氢氧化钙和草酸钙的峰完全消失。因此电石渣在水溶液中的矿化主要利用了氢氧化钙等组分中的钙离子，而硅酸钙等组分则难以溶解，导致了其在水溶液中矿化效率较低。在加入氯化铵后所得的矿化产物中形成的碳酸

盐物质与未加入前高度相似，但其结晶度有所差异。因此，氯化铵的加入改变了含钙组分溶解的量，对新形成的碳酸盐种类没有明显影响。

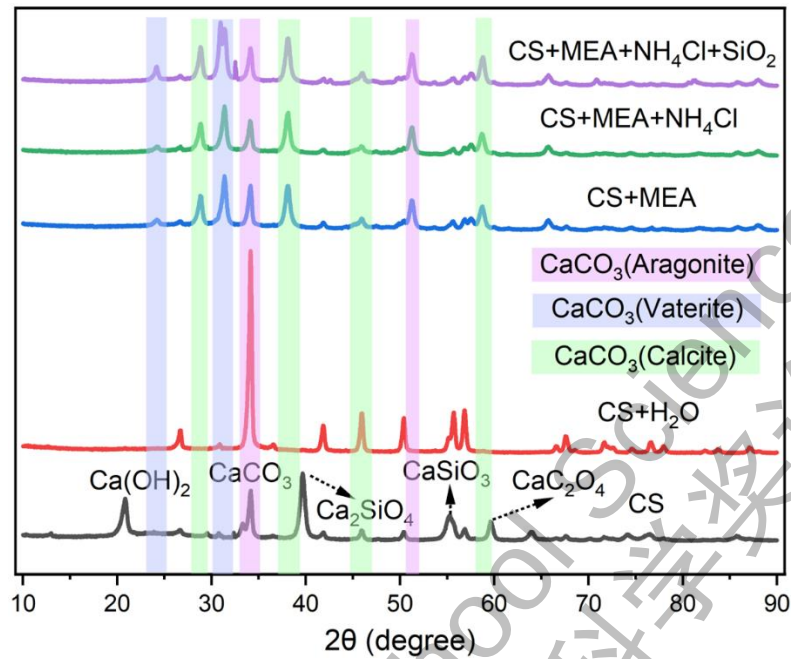


图 3-4 不同矿化反应体系下矿化产物的 XRD 分析

3.3 非均相碳酸钙结晶反应的调控机制

在 30%MEA+NH₄Cl 溶剂的基础上，进一步测试了二氧化硅、金刚砂、椰壳黄金炭、人造沸石和活性炭等添加剂对 CO₂ 矿化吸收效率的影响。如图 3-5(a)所示，加入二氧化硅后 CO₂ 的总吸收量为 0.64mol，其次是椰壳黄金炭的 0.53mol，较差的是 5mm 人造沸石，其 CO₂ 的总吸收量为 0.47mol，故二氧化硅的加入进一步强化了电石渣的 CO₂ 吸收能力。在此基础上对各反应体系矿化前后进行 ICP 测试，得到钙离子浓度后计算其钙离子利用率，结果如图 3-5(b)所示。经过三步强化后，加入的二氧化硅体系中钙离子利用率可达 56.7%，其余添加剂的钙离子利用率均在 40%左右，故二氧化硅对矿化反应产生了积极影响。

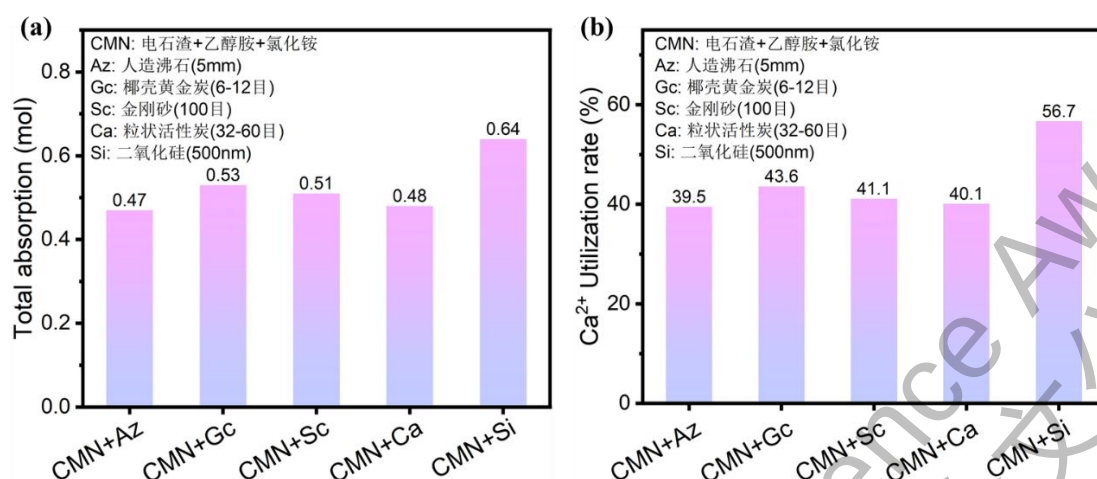


图 3-5 (a) 加入不同添加剂后的 CO₂ 总吸收量, (b) 加入不同添加剂后的钙离子利用率

如图 3-6(a)所示, 电石渣在乙醇胺溶液中矿化时加入氯化铵和纳米二氧化硅后形成的矿化产物中不稳定的球霏石状碳酸钙减少, 出现了更多的块状的方解石碳酸钙。这些块状方解石属于三方晶系, 其原子堆叠方式使得其在各个方向上生长速率不同, 最终会倾向于形成各向异性的菱形状。出现的球霏石碳酸钙 (图(b)) 很少形成单晶, 而是由无数微小的晶体自组装成球形。同时考虑到二氧化硅对碳酸钙的亲水性, 观察到的球状碳酸钙可能是由无数细小的碳酸钙颗粒团聚吸附于二氧化硅表面形成的小球。

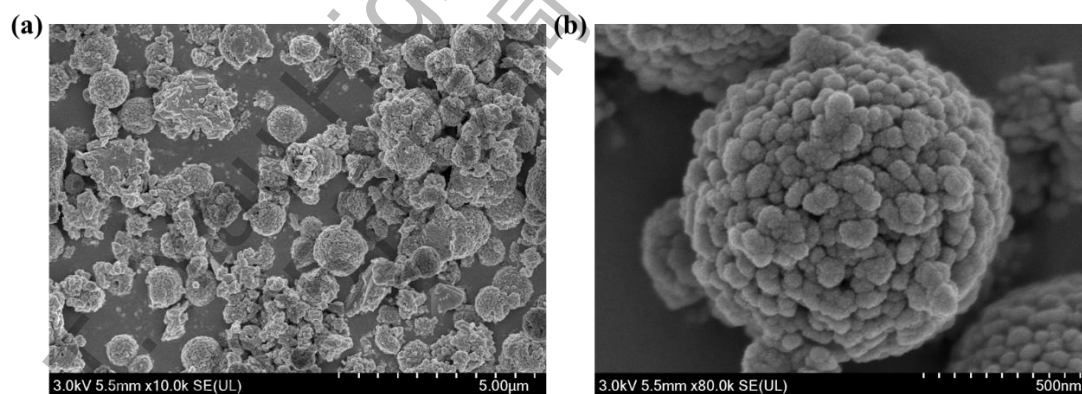


图 3-6 电石渣加入添加剂 (乙醇胺、氯化铵与二氧化硅) 矿化后的扫描电镜图

对电石渣矿化产物进行离子研磨后拍摄的扫描电镜如图 3-7 所示。在图(a)中观察到球形颗粒的层状结构, 其内核部分较为致密, 是未参与矿化反应的电石渣内部, 外部为矿化反应形成的针棒状的碳酸钙。电石渣在矿化反应开始时表面的钙离子优先结合碳酸根离子形成碳酸钙, 随着矿化反应的持续进行外部的大量碳酸钙阻断了电石渣颗粒内部钙离子的浸出而中止了矿化反应。图(b)为 SiO₂ 颗粒矿化后的横截面, 对其横截面进行了线扫的钙元素分析。结果显示 SiO₂ 颗粒的

表 3-3 CaSiO_3 、 Ca_2SiO_4 、 SiO_2 吸附 CaCO_3 的吸附能

	CaSiO_3 吸附能 (kJ/mol)	Ca_2SiO_4 吸附能 (kJ/mol)	SiO_2 吸附能 (kJ/mol)
纯水[$\epsilon=78.54$]	-455.25	-778.68	-884.65
NH_4Cl 溶液 [$\epsilon=56$]	-378.63	-775.53	-815.72

3.4 结果讨论

通过上述对比分析可知，在 CO_2 -电石渣矿化反应引入 MEA、 NH_4Cl 和纳米二氧化硅可以有效提升 CO_2 捕集效率，提高钙离子利用率。如图 3-9 所示，在水溶液中电石渣的最高 CO_2 去除效率仅为 77.6%，依次加入乙醇胺、 NH_4Cl 和纳米 SiO_2 后， CO_2 去除效率显著提高，达到 97.81%；同时，钙利用率由 10.7%逐步提高到 56.7%。

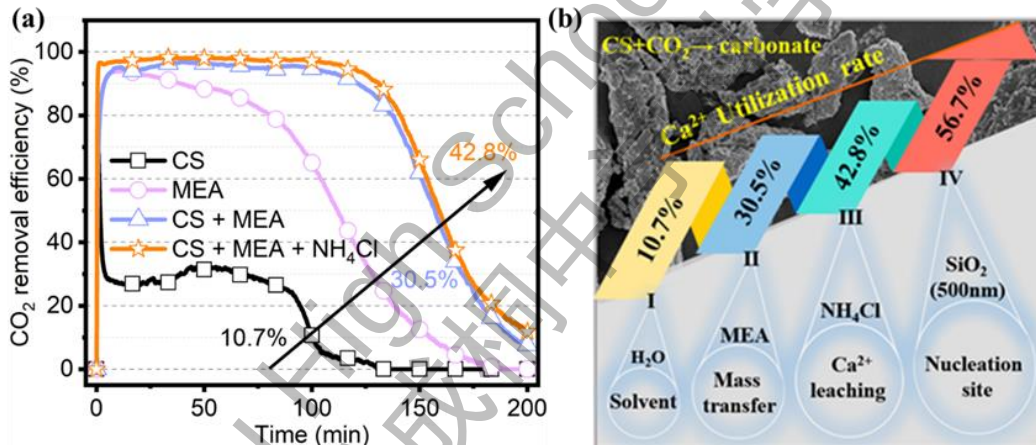


图 3-9 加入不同添加剂矿化后的 (a) CO_2 去除效率和 (b) 钙离子利用率

通过对矿化反应过程中液相组分、固体成分进行表征测试与分析，可知 MEA、 NH_4Cl 和纳米二氧化硅对矿化反应过程的促进机制不同。具体如下：

1) 电石渣在水溶液中的 CO_2 矿化受限于 CO_2 在水溶液中的低溶解度，当使用乙醇胺作为反应溶剂后，乙醇胺通过氨基与 CO_2 反应快速形成两性离子，不稳定的两性离子分解后结合氢离子实现了乙醇胺的再生，同时产生了碳酸氢根离子，最终得到碳酸根离子。因此乙醇胺的加入除了 CO_2 在水溶液中形成碳酸根离子外还额外提供了一条碳酸根离子的生成路径，该路径的反应速率远远大于在水溶液中的形成速率。故乙醇胺强化了 CO_2 的气液传质能力，通过在溶液中形成更多的碳酸根离子来增加反应物浓度，促进了碳酸钙结晶反应的进行。

2) 当碳酸根离子浓度增加时，低浓度的钙离子成了矿化反应的限制因素。

加入氯化铵后，通过氯离子与钙离子的结合作用力使得硅酸盐相中的钙离子能够更多浸出而提高了溶液中的钙离子浓度，这部分钙离子继续与碳酸钙离子反应生成更多的碳酸钙而进一步提高了电石渣的矿化能力。值得注意的是，使用氯化铵后促进浸出的钙离子浓度有限，不足以消耗大量的碳酸根离子，因此电石渣矿化能力的提升程度也受到限制。

3) 钙离子从电石渣内部浸出到表面时会迅速与溶液中的碳酸根离子结合形成碳酸钙而沉淀于电石渣颗粒表面，当碳酸钙的厚度达到一定程度后会形成致密的钝化层而阻断了矿化反应的进行。加入的二氧化硅对碳酸钙具有一定的亲和力，可使得部分碳酸钙的成核位点转移到二氧化硅表面，从而实现了碳酸钙的异位成核，削弱了钝化效应，提高了电石渣中的钙利用率而提升了电石渣的矿化能力。

综上所述，本文通过 CO_2 -电石渣矿化反应的添加剂筛选，构建了“电石渣+MEA+ NH_4Cl +nano- SiO_2 ”多相协同反应体系，通过加入乙醇胺与 CO_2 之间较强的化学结合能力提升气液传质速率、加入氯化铵调节溶液极性降低难溶解钙离子的分解能垒、引入纳米二氧化硅提供碳酸钙结晶沉淀的异位成核位点，显著提升了电石渣的 CO_2 封存能力。

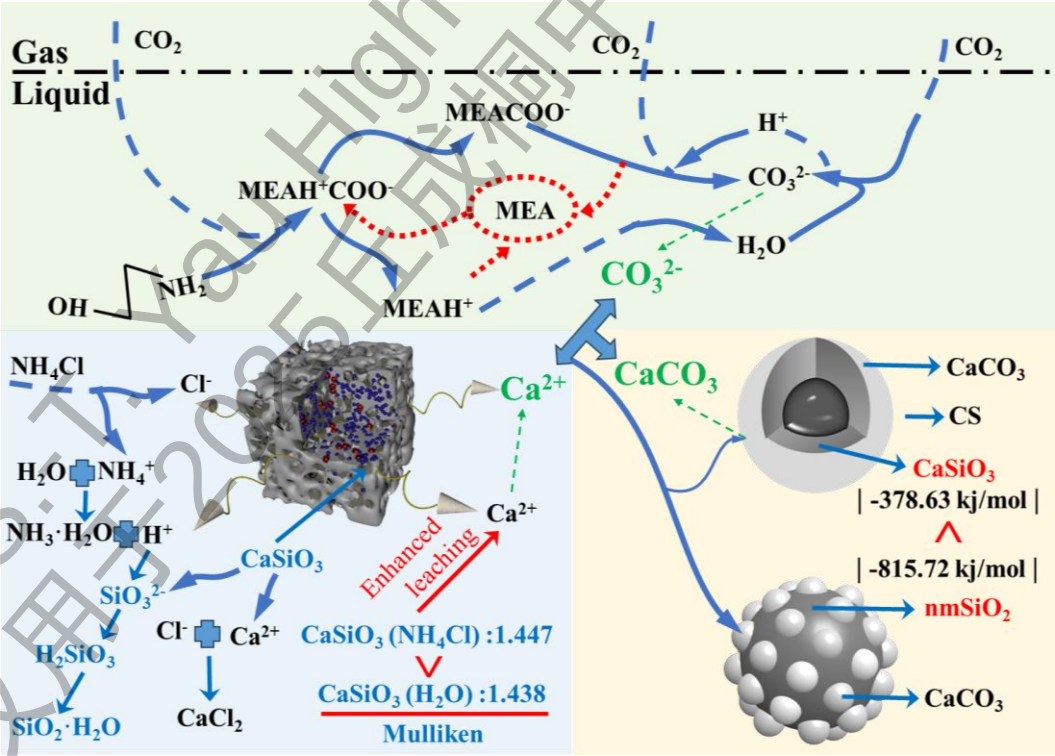


图 3-10 乙醇胺、氯化铵和二氧化硅促进电石渣矿化吸收 CO_2 的反应机制

第四章 CO₂ 矿化产物的资源化利用

进一步拓展丰富矿化产物的高附加值利用途径，可提高碱性固废矿化吸收 CO₂ 的技术经济性。结合矿化反应产物的理化特性，本文探索了电石渣矿化产物不同的利用途径，主要包括制备高强度碳酸钙材料（建材、工艺品）以及用于盐碱土种植改良。

4.1 矿化产物直接利用制备建筑材料

经过与 CO₂ 之间的矿化反应后，电石渣矿化后原本含有的不稳定化合物氧化钙含量降低，使其化学性质更稳定，同时生成的碳酸钙具有一定的硬度和强度，可以用于制备模块化建材和工艺品。

用电子天平精确称量 8g 矿化反应产物，将其均匀填入 $\phi 20\text{mm}$ 的圆柱形压制成型模具内，轻轻敲击模具侧壁，确保物料分布均匀，避免出现空隙。将装有物料的模具放置于液压压力试验机的承压平台中央。启动压力机，设定压力机参数：总载荷 2.826 kN，加载速率为 0.2 kN/s，稳压时间 30 秒，加载时间 14 秒。压制成型后，缓慢卸载压力，打开模具，将成型后的圆柱形试块取出，放置于干燥洁净的托盘中。重复上述步骤，制备 18 个成型试块样品。

打开碳化箱，设定养护参数：温度 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $70\% \pm 2\%$ 、CO₂ 浓度 $20\% \pm 3\%$ ，待箱内环境参数稳定后，开始进行碳化养护。将每个样品的成型试块按碳化时间分组（每组 3 个试块），分别标记为“3h”“6h”…“24h”，然后将所有试块轻轻放入碳化箱内的样品架上，按照设定的时间进行碳化。

取出碳化后的样品，放置于压压力试验机的承压平台中央，调整试块位置，确保试块上下表面与承压平台完全贴合，且加载轴线与试块轴线重合。选取实验类型水泥胶砂抗压设定压力机加载速率为 0.1kN/s，启动压力机进行匀速加载，直至试块被压碎，记录压力机显示的最大抗压强度。

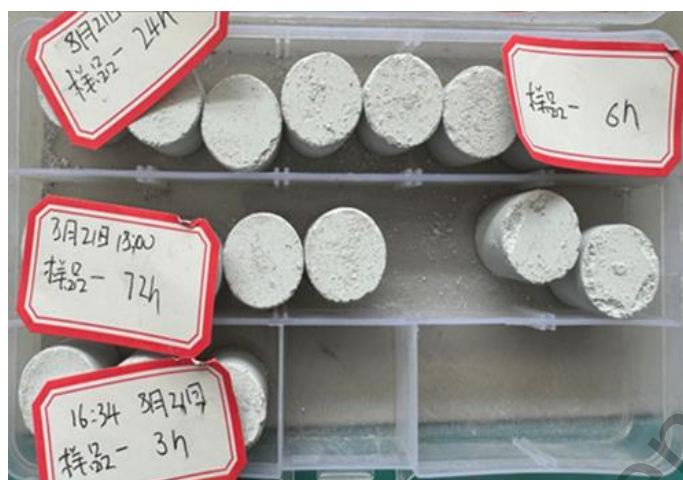


图 4-1 矿化产物压制的实验样品图

实验所得压制成型样品如图 4-1 所示，对成型样品进行抗压强度测试，测试结果如表 4-1 所示。抗压强度计算方法为：根据压力破坏时的最大压力，结合试块横截面积（ $\phi 20\text{mm}$ ，横截面积 $S=314.16\text{mm}^2$ ），按公式 $\sigma=F/S$ （ σ 为抗压强度，单位 MPa； F 为破坏压力，单位 N）计算。

表 4-1 抗压强度测试结果

碳化时间 (h)	试块 1		试块 2		试块 3	
	压力 (kN)	抗压强度 (MPa)	压力 (kN)	抗压强度 (MPa)	压力 (kN)	抗压强度 (MPa)
12	3.7	11.78	1.9	5.99	-	-
24	3.2	10.17	1.6	3.98	1.4	4.36
72	5.2	16.51	3.9	12.33	3.1	9.97

从表 4-1 的抗压强度测试结果可以看出，电石渣和水以固液比 0.175 搅拌压模碳化 12h 之后抗压强度开始增强。12h 时 3 个试块中有两个有抗压强度，强度分别为 11.78 MPa、5.99 MPa，碳化 24 小时后 3 个试块都有强度，其抗压强度分别为 10.17 MPa、3.98 MPa 和 4.36 MPa，碳化 72 小时后 3 组试块的抗压强度分别为 16.51 MPa、12.33 MPa、9.97 MPa。由测试结果可以看出，电石渣与 CO_2 矿化反应产物经过矿化反应后，进一步经过压制、碳化等操作可用于制备建材，最大强度可到 16.51 MPa。

将电石渣与 CO_2 矿化反应产物与减水剂、自来水按一定比例（液固比为 0.175-0.3）混合后制备均匀的混合物料。用电子天平精确称量一定质量的混合物料，将其均匀填入成型模具内，包括长方形模具（50mm*100mm）与圆形模具（ $\phi 80\text{mm}$ ）两种。将混合物料经过压制、碳化养护后，得到方形与圆形矿化产品，并进一步通过激光雕刻后制备工艺品，如图 4-2 所示。经测试，宣传工艺品（左）中单位固碳量约 22g，校徽工艺品（右）中单位固碳量约 18g。



图 4-2 CO_2 与固废矿化反应产物制备的工艺品

4.2 矿化产物用于盐碱土改良

电石渣矿化后得到的矿化产物比表面积和孔隙率比电石渣本身更高，有利于水分子的储存和氧气的供给，阻碍水分的流失，增加土壤透水性和保水性，减少土壤板结；同时其含有植物生长所必须的多种微量元素，可用于盐碱土种植作物改良^[26]。

将电石渣- CO_2 矿化反应后的产物经过干燥后，与盐碱土按一定比例混合后用于黄瓜植株种植。设计了如图 2-4 所示的黄瓜种植实验装置，装置由有机玻璃材料加工而成，包括 9 个独立的培养柱，培养柱低端开孔率（开孔率 50%）。在培养柱内装入盐碱土土壤后，可以种植黄瓜。实验内容主要探究电石渣矿化产物对盐碱土的改良效果（掺杂比例）。

黄瓜植株种下后观察并记录植株生长情况。在一个月內各掺杂比例下三粒黄瓜种子均发芽，种子生长率为 100%。植株在一个月内的生长数据如表 4-2 所示。其中在前半个月观察到植株生长无异常后，由于用于进行黄瓜种植的容器容量有限，为避免后期出现植株竞争导致养分供应受限，后续逐步去除了各容器柱子中生长相对较差的植株，最后留下了一株长势最优植株。因此表中第 7 天和第 14

天为三颗黄瓜植株的平均高度，第 21 天为两颗黄瓜植株的平均高度，第 28 天为一颗黄瓜植株的高度。由表中数据可知，掺杂比例在 5%-30%范围内对黄瓜植株的生长较为有利，掺杂比例达到 40%后其优势开始逐渐消失。在黄瓜植株生长至 34 天时，15%掺杂比例下的植株开花，43 天时全部植株均开花。如图 4-3 所示，在 60 天时全部黄瓜植株均结果。

表 4-2 黄瓜植株一个月内生长数据

时间	掺杂比例								
	0%	0%	5%	5%	10%	15%	20%	30%	40%
7d	5.5cm	5.7cm	6.2cm	6.6cm	4cm	5cm	4.3cm	4cm	4.2cm
14d	9.8cm	10.2cm	12cm	12.2cm	14cm	12.8cm	11.7cm	11cm	11.8cm
21d	17cm	17.3cm	20.7cm	20.8cm	27.2cm	27.5cm	19.5cm	19.5cm	18.3cm
28d	25cm	31cm	34cm	35cm	45cm	69cm	41cm	43cm	30cm
生长 速率 d/cm	0.89	1.11	1.21	1.25	1.61	2.46	1.46	1.54	1.07

在黄瓜种植实验中，添加矿化产物的实验组，发现黄瓜生长速率、开花时间、结果时间、结果质量方面均在不同程度上优于未添加矿化产物的盐碱土组，矿化产物在土壤改良方面具有较好效果。



图 4-3 第 60 天时黄瓜植株的结果对比情况

第五章 结论与展望

烟气 CO₂ 与碱性固废是工业生产过程中不可避免产生的温室气体和废弃物, 利用碱性固废的氧化钙、氢氧化钙成分吸收与固化 CO₂ 是一种有效的碳减排方式, 同时可以实现碱性固废的综合利用。本文针对电石渣矿化吸收 CO₂ 反应效率低的问题, 采用引入 MEA、NH₄Cl, 纳米 SiO₂ 三种添加剂的方法促进气-液-固三相反应过程。通过矿化性能实验评价、矿化产物表征分析与理论分析相结合的方式, 探究 MEA、NH₄Cl, 纳米 SiO₂ 三种添加剂分别对气液传质速率、钙元素断键-析出与碳酸钙结晶反应的影响机制。主要的研究结论包括以下三个方面:

(1) 为提高矿化反应效率, 研究中引入了乙醇胺作为协同吸收剂。在使用乙醇胺后电石渣的最大 CO₂ 去除效率可从 44.6% 提高到 97.81%, 故乙醇胺的加入实现了从慢反应到快反应的转变, 进而强化了气液传质。乙醇胺分子中的 -NH₂ 基团可与 CO₂ 发生可逆化学吸收, 形成氨基甲酸盐 (RNHCOO⁻) 和质子化胺 (RNH₃⁺), 其反应过程可表示为:



该反应路径不仅显著提高了 CO₂ 在液相中的溶解度, 还通过快速化学吸收过程缩短了气-液界面的传质阻力, 从而提升了整体吸收速率。同时, MEA 与 CO₂ 形成的碳酸氢盐中间体在水溶液中进一步促进了 H⁺ 与 OH⁻ 的迁移, 为 Ca²⁺ 与 CO₃²⁻ 的结合创造了更有利的环境。

(2) 本研究引入氯化铵通过氯离子与钙离子结合促进了电石渣中钙离子的浸出。氯离子通过与钙离子发生化学反应生成氯化钙使其原本存在的矿物相逐步溶解释放出钙离子, 使用氯化铵后溶液中的钙离子浓度从 560.65mg/L 提高到 3248.64mg/L, 有效提高了矿化反应体系中钙离子浓度进而提高了电石渣的矿化能力。氯化铵 (NH₄Cl) 的引入则主要通过调控离子环境促进 Ca²⁺ 的溶出与矿化反应平衡的移动。NH₄⁺ 与 Cl⁻ 在溶液中分别通过以下机制发挥作用: 1) Cl⁻ 可与 Ca²⁺ 形成弱络合物 (如 CaCl⁺), 降低溶液中游离 Ca²⁺ 的活度, 从而破坏钢渣/电石渣颗粒表面-溶液界面的平衡, 促进更多 Ca²⁺ 从固相迁移至液相; 2) NH₄⁺ 与 OH⁻ 的可逆反应可在一定程度上调节溶液 pH, 使 Ca²⁺ 在高浓度 CO₂ 下仍能稳定析出, 而不至于过早发生沉淀堵塞反应界面。

(3) 针对碳酸钙形成的钝化层问题, 本研究通过引入纳米二氧化硅颗粒以提供碳酸钙成核位点, 从而削弱钝化现象, 促进了更多碳酸钙的结晶以进一步提高电石渣矿化效率。因此, 本研究经过三步强化提高了电石渣的 CO_2 矿化封存能力, 使其从 89 提高到 $143\text{g-CO}_2/\text{kg-CS}$ 。纳米二氧化硅较高的比表面积不仅增强了 CO_2 在界面的物理吸附, 同时为 CaCO_3 的异相成核提供了额外活性位点。这一作用机理能够有效降低 CaCO_3 成核的过饱和临界条件, 使 Ca^{2+} 得以更高效地转化为稳定的碳酸盐沉淀。

综上, 本研究构建的“电石渣 + MEA + NH_4Cl + nano- SiO_2 ”协同体系在机理上实现了: MEA $\rightarrow$ 提高 CO_2 化学吸收速率与传质效率; NH_4Cl $\rightarrow$ 促进 Ca^{2+} 溶出与调控反应平衡; 多孔材料 $\rightarrow$ 提供成核位点、加速沉淀动力学。

此外, 针对工业固体废物矿化产物利用途径匮乏的问题, 本研究提出了两种矿化产物的应用途径。首先将固废矿化产物用作建材使用, 制备的试块抗压强度达 16.51MPa , 工艺品也兼具美观性和高强度。其次将矿化产物用作盐碱土改良剂, 在黄瓜种植实验中添加矿化产物的实验组其生长速率、开花时间、结果时间、结果质量均在不同程度上优于未添加矿化产物的盐碱土组, 表明了矿化产物在土壤改良中的巨大潜力。

碱性固废矿化 CO_2 技术是一项极具潜力的“变废为宝”、“一石二鸟”的负排放技术, 对于应对气候变化和解决工业固废难题具有战略必要性。然而, 其工业化道路上的挑战也十分突出, 主要集中在反应速率、能耗成本、系统集成和环境影响等方面。未来的发展依赖于跨学科联合攻关, 包括开发新型低成本活化方法(如生物催化)、优化反应器设计、探索直接干法矿化路径、以及制定完善的政策与标准体系, 最终推动这项技术从实验室走向大规模工业应用。

参考文献

- [1] W. Leal Filho, M. Kovaleva, M.A.P. Dinis, J.M. Luetz, F. Alves, G.J. Nagy, S. Yaffa, D.Y. Ayal, J. Kalungu, Climate Change Mitigation and Adaptation in Practice, in, Springer, 2025.
- [2] A. Dumont, F. Ribeyre, R. Babin, B. Hérault, J. Kouadio, A. Koffi, K. Kouassi, I. Konan, M. Dago, L. Guéry, Associations between scale-dependent agroecosystem factors and cocoa swollen shoot virus incidence in Côte d'Ivoire, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 393 (2025) 109851.
- [3] B. Wang, Q. Liu, L. Wang, Y. Chen, J. Wang, A review of the port carbon emission sources and related emission reduction technical measures, *Environmental Pollution*, 320 (2023) 121000.
- [4] D. Fu, M.E. Davis, Carbon dioxide capture with zeotype materials, *Chemical Society Reviews*, 51 (2022) 9340-9370.
- [5] Y. Zhao, Y. Zhang, X. Lei, Y. Zhang, Y. Song, CO₂ flooding enhanced oil recovery evaluated using magnetic resonance imaging technique, *Energy*, 203 (2020) 117878.
- [6] R. Xu, F. Zhu, L. Zou, S. Wang, Y. Liu, J. Hou, C. Li, K. Song, L. Kong, L. Cui, Z. Wang, CO₂ mineralization by typical industrial solid wastes for preparing ultrafine CaCO₃: A review, *Green Energy & Environment*, 9 (2024) 1679-1697.
- [7] G. Wang, J. Xiang, G. Liang, J. Wang, S. Ma, C. He, Application of common industrial solid waste in water treatment: a review, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (2023) 111766-111801.
- [8] M.J.K. Ahmed, M. Ahmaruzzaman, A review on potential usage of industrial waste materials for binding heavy metal ions from aqueous solutions, *Journal of Water Process Engineering*, 10 (2016) 39-47.
- [9] Z. Li, J. Chen, Z. Lv, Y. Tong, J. Ran, C. Qin, Evaluation on direct aqueous carbonation of industrial/mining solid wastes for CO₂ mineralization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 122 (2023) 359-365.
- [10] D. Angin, Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions, *Bioresource technology*, 168 (2014) 259-266.
- [11] X. Gong, T. Zhang, J. Zhang, Z. Wang, J. Liu, J. Cao, C. Wang, Recycling and utilization of calcium carbide slag-current status and new opportunities, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 159 (2022) 112133.
- [12] F. Wang, D. Dreisinger, Status of CO₂ mineralization and its utilization prospects, *Minerals and Mineral Materials*, 1 (2022) N/A-N/A.
- [13] W. Liu, L. Teng, S. Rohani, Z. Qin, B. Zhao, C.C. Xu, S. Ren, Q. Liu, B. Liang, CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments, *Chemical Engineering Journal*, 416 (2021) 129093.
- [14] Y. Yuan, W. Lu, W. Cheng, G. Qi, X. Hu, H. Su, M. Wang, M. Zhang, Y. Liang, Method for rapid mineralization of CO₂ with carbide slag in the constant-pressure and continuous-feed way and its reaction heat, *Powder Technology*, 398 (2022) 117148.
- [15] Y. Luo, D. He, Research status and future challenge for CO₂ sequestration by mineral carbonation strategy using iron and steel slag, *Environmental Science and Pollution Research*, 28 (2021) 49383-49409.

- [16] Y. Zhang, Y. Ying, L. Xing, G. Zhan, Y. Deng, Z. Chen, J. Li, Carbon dioxide reduction through mineral carbonation by steel slag, *Journal of Environmental Sciences*, 152 (2025) 664-684.
- [17] W. Seifritz, CO₂ disposal by means of silicates, *Nature*, 345 (1990) 486-486.
- [18] K.S. Lackner, C.H. Wendt, D.P. Butt, E.L. Joyce Jr, D.H. Sharp, Carbon dioxide disposal in carbonate minerals, *Energy*, 20 (1995) 1153-1170.
- [19] S. Teir, R. Kuusik, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven, Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂, *International Journal of Mineral Processing*, 85 (2007) 1-15.
- [20] S. Eloneva, A. Said, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven, Preliminary assessment of a method utilizing carbon dioxide and steelmaking slags to produce precipitated calcium carbonate, *Applied Energy*, 90 (2012) 329-334.
- [21] S. Li, R. Yang, C. Wang, H. Han, S. Shen, H. Wang, CFD-PBM simulation on bubble size distribution in a gas-liquid-solid flow three-phase flow stirred tank, *ACS omega*, 7 (2022) 1934-1942.
- [22] L. Zhao, D. Wu, W. Hu, J. Li, Z. Zhang, F. Yang, Z. Wang, W. Ni, Coupling mineralization and product characteristics of steel slag and carbon dioxide, *Minerals*, 13 (2023) 795.
- [23] Z. Chen, R. Li, J. Liu, Preparation and properties of carbonated steel slag used in cement cementitious materials, *Construction and Building Materials*, 283 (2021) 122667.
- [24] Z. Chen, Z. Cang, F. Yang, J. Zhang, L. Zhang, Carbonation of steelmaking slag presents an opportunity for carbon neutral: A review, *Journal of CO₂ Utilization*, 54 (2021) 101738.
- [25] Y. Zhang, G. Zhan, Z. Huang, L. Xing, Y. Ying, Z. Chen, J. Li, Performance and mechanisms of alkaline solid waste in CO₂ mineralization and utilization, *Waste Management*, 175 (2024) 62-72.
- [26] Y. Zhang, Y. Ying, Q. Zhang, Y. Deng, L. Xing, G. Zhan, Z. Huang, Z. Chen, J. Li, Ecological Utilization of the CO₂ Mineralization Using Alkaline Solid Wastes: Synthesis of Porous Materials for Sandy Soil Restoration, *ACS ES&T Engineering*, 4 (2024) 2745-2755.

致 谢

衷心感谢指导教师苏伟教授和孔炯静老师，以及给予我无私支持和帮助的研究生导师们。尤其要感谢北京科技大学环境能源学院的苏伟教授，他不仅为我的研究提供了实验场地、化学试剂及仪器设备，还在选题方向和论文写作上给予了宝贵指导，他的耐心指导对该项目的研究成功至关重要。

我于 2024 年 8 月进入北京科技大学苏伟老师课题组研究学习，获得课题组成员的指导和帮助。该研究课题《电石渣- CO_2 矿化反应主控因素解析与促进机制研究》由我阅读课题组论文及相关文献后与苏伟教授讨论形成。苏教授提出了许多具有挑战性的问题，激发了我深入思考和动手实践。在我学会了测试固废矿化吸收 CO_2 性能后，就不断尝试如何促进矿化反应效率提高。在遇到困难的实验步骤或其他挑战时，老师们积极帮助指导，以确保实验的顺利进行。他们对实验安全非常关心，每次实验前都提醒注意安全。老师们在实验过程中回答了我的许多专业问题，与老师经常进行讨论对于改进实验步骤和设计新的实验研究起到了关键作用。

经反复实验得到的矿化产物样品，联系了清华大学分析检测中心进行扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析等表征。纳米二氧化硅促进晶化反应的实验结果，我与苏老师讨论后，请从事模拟计算的王亚博士进行了理论模拟计算，进一步证实了实验结果。此外，如何把矿化产物利用起来，我们想到了制造工艺品校徽及改良土壤并种植黄瓜。这些有趣的研究结果，实现了“减污降碳，变废为宝”的双重效益。从提出碱性固废矿化二氧化碳反应的思路出发，历经为期一年多的研究，包括实验设计、反应体系的选择、实验条件的操作、反应机制分析和 30 多篇论文的产出及修改完善。

在研究中，我积极思考并创新，善于动脑和勤于动手，并学会数据总结和深入研讨。苏伟教授在项目中为我提供了关于电石渣- CO_2 矿化反应研究的理论指导、选题指导、实验指导及论文写作指导，监督研究全程的顺利开展。孔炯静老师提供了选题指导、理论指导和论文指导。实验过程中，SEM 电镜照片、XRD 分析表征和理论计算部分得到了项目组成员和仪器分析中心老师的指导和帮助。在此感谢各位老师和课题组师兄师姐在研究过程中提供的一切帮助，使我在热爱

的化学领域发展学术探索，并能在二氧化碳减排和固废资源化两大全球气候与环境重大问题上参与研究和做出贡献。

最后，我要感谢我的家人、朋友和所有支持我研究的人。没有你们的支持和鼓励，我无法取得研究成果。感谢你们一直以来对我的支持！谢谢！

2025 S.-T. Yau High School Science Award
仅用于2025丘成桐中学科学奖论文公示