



掺烧污泥型粉煤灰矿化封存二氧化碳

王琼^{1,✉}, 王林猛¹, 于峥², 张振群², 吴仪¹

1. 湖南工业大学城市与环境学院, 株洲 412007; 2. 广州珠江电力有限公司, 广州 511457

摘要 为了探索燃煤电厂掺烧市政污泥并利用该粉煤灰矿化封存 CO₂ 的处理模式, 研究掺烧污泥型粉煤灰矿化封存 CO₂ 的能力和影响因素, 并对该粉煤灰和矿化灰渣进行表征分析, 同时研究其矿化反应机理。结果表明, 掺烧污泥型粉煤灰中含有大量的反应活性较强的 Ca、Mg 元素, 矿化封存 CO₂ 能力强, 最优反应条件为碳酸钠溶液质量浓度 3%、CO₂ 流量 200 mL·min⁻¹、粉煤灰投加量 50 g·L⁻¹、温度 100 °C 和反应时间 80 min, 此时单位粉煤灰矿化封存 CO₂ 量可达到最大值 125.05 mg·g⁻¹。反应产物矿化灰渣的微观形貌发生了较大改变, 掺烧污泥型粉煤灰中钙离子大量溶出并经过碳酸化反应生成了碳酸盐沉淀。该处理模式有望大规模推动市政污泥的无害化、减量化和资源化并就近实现燃煤电厂碳减排, 进一步拓宽粉煤灰大规模综合利用领域。

关键词 粉煤灰; 二氧化碳; 矿化反应; 市政污泥; 废物处理

粉煤灰是能源工业的副产品, 被称为煤系列废弃物。“十三五”期间, 我国粉煤灰产生总量持续增长^[1]。根据国家统计局数据显示, 2021 年和 2022 年我国原煤产量分别达 41.3×10⁸ 和 45.6×10⁸ t, 同比增长分别为 5.7% 和 10.5%^[2-3], 煤炭消耗量巨大且继续呈现上升趋势。可以推测, “十四五”期间, 我国粉煤灰的产量将继续增长。我国粉煤灰现有综合利用率达 79.4%, 预计粉煤灰存量累计将超过 30×10⁸ t^[4]。粉煤灰处置不当容易造成严重的空气、土壤和地下水污染^[5]。另一方面, 我国城市污水处理产生的市政污泥的产量也在迅速增加, 据统计的资料数据, 2020 年我国脱水生活污水污泥产生量达到约 6 000×10⁴ t 左右(含水率 80%) 规模, 预期将于 2025 年达到约 9 000×10⁴ t^[6]。在发达国家, 将市政污泥掺入煤粉中共燃处理变得越来越普遍, 同时也可以从中获得高额利润^[7]。与单一的煤炭燃烧相比, 煤炭与污泥的共燃有助于减少 CO₂ 的排放和降低燃料成本^[8], 我国已有燃煤电厂尝试将市政污泥掺入煤炭进行共燃处理, 这既可以无害化、减量化处理城镇污泥, 也能利用污泥燃烧产生的热值发电, 减少燃煤消耗量, 同时还将减少新建污泥处理厂的建设成本和污泥运输成本, 是一种具有广泛应用前景的污泥处置方式^[9]。但市政污泥的掺入会使得产生的掺烧污泥型粉煤灰的元素组成和矿物质组成也将发生较大变化, 因此需要解决掺烧污泥型粉煤灰后续的综合利用问题。

粉煤灰的综合利用主要用于水泥、混凝土、结构填料、土壤稳定和农业等行业, 制备水泥、混凝土可以大规模消耗粉煤灰^[10]。在粉煤灰的成分组成中, 一般含有 CaO 和 MgO 等活性物质^[11], 这些物质会使含粉煤灰的水泥基混合物或混凝土慢慢地吸收空气中的水分, 从而降低了材料的使用寿命, 这也是一个制约粉煤灰在建筑行业广泛应用的重要原因^[12]。CO₂ 矿化封存 (CO₂ mineralization) 的概念最早由 SEIFRITZ 等^[13] 在 1990 年提出, 主要是模仿自然界中岩石风化并吸收 CO₂ 的过程, 利用矿化原料同 CO₂ 气体进行碳酸化反应, 得到稳定的固态碳酸盐的过程。若以粉煤灰作为原料对 CO₂ 进行矿化封存, 不仅可以使 CO₂ 的排放量降低, 还能够让粉煤灰更加稳定, 从而使粉煤灰能够更好地应用于建筑材料^[14]。CO₂ 矿化封存技术分为直接碳化法和间接碳化法, 直接碳化法主要包含干法固碳(气-固反应体系) 和湿法固碳(气-固-液反应体系) 2 种^[15]。其中直接湿法碳化法显示出了很大的产业化潜力, 其最早由 O'CONNOR 等提出^[16], 是指在反应溶液介质中, CO₂ 溶于水形成碳酸, 矿石在碳酸的作用下逐步溶解并生成碳酸盐沉淀的过程。粉煤灰相对于天然矿石, 具有原材料成本低、接近排放源、无需预处理、反应条件温和、反应速度快和转化率高等优势^[17]。已

收稿日期: 2023-09-11; 录用日期: 2023-11-14

基金项目: 湖南省教育厅科学研究重点项目 (22A0413); 湖南省自然科学基金项目 (2021JJ50046); 广州珠江电力有限公司 2022-2023 年产学研项目 (T-2110221090)

第一作者: 王琼 (1979—), 女, 博士, 副教授, 7570534@qq.com; ✉通信作者

有较多研究者尝试研究用 CO_2 气体直接进行粉煤灰的微量碳酸化。SOONG 等^[18] 首次尝试将粉煤灰加入盐溶液中以吸收固定 CO_2 。后来, 陆续有研究人员报道了用纯 CO_2 气体 (100%) 进行粉煤灰浆液的湿式碳酸化。UKWATTAGE 等^[19] 研究了温度对 3 种不同粉煤灰碳酸化的影响。JASCHIK 等^[20] 测定了来自一家波兰电厂煤粉锅炉的 2 种粉煤灰和另外 1 种流化床锅炉飞灰的封存潜力, 并报道了液固比、温度和压力对湿式碳酸化过程的影响。JI 等^[21] 对我国粉煤灰的碳化性能及其机理进行了测试。此外, 他们通过来自 5 种不同植物的飞灰研究碳化过程及其对粉煤灰的影响^[22]。大多数的研究表明, Ca、Mg 含量高的粉煤灰表现出优越的碳化性能^[23]。但是, 由于常规粉煤灰中的 Ca、Mg 含量通常较低, 大多数在 15% 以下^[24]。较低的 Ca、Mg 含量意味着粉煤灰矿化封存 CO_2 的能力有限, 而市政污泥恰能带来的丰富的 Ca、Mg 元素, 从而有效提高掺烧污泥型粉煤灰中碱性物质含量, 更有利于其作为矿化封存燃煤电厂 CO_2 的原料。然而, 掺烧污泥型粉煤灰用于矿化封存 CO_2 的研究、机理分析及矿化灰渣的再利用可能性的研究还存在空白。

本研究重点研究了电力燃煤和城市污水厂污泥混合共燃后产生的掺烧污泥型粉煤灰用于矿化封存 CO_2 的能力和影响因素, 并结合其矿化前后物理化学性质的变化进一步研究了矿化反应机理, 旨在为燃煤电厂掺烧市政污泥的处理模式、燃煤电厂碳减排以及拓宽粉煤灰的再利用途径提供理论依据和基础数据。

1 材料与方法

1.1 实验原料

掺烧污泥型粉煤灰样品采自广州市某电厂灰库, 该电厂使用神木混煤和广州市某城市污水厂产生的干污泥为燃料, 其工业分析结果如表 1 所示。将混煤和干污泥按 30:1 的质量比掺配, 经制粉系统研磨混合后送入燃煤锅炉炉膛燃烧后产生的飞灰, 经除尘器捕集后储存于灰库中。该样品采集后置于 105 °C 的烘箱内干燥 24 h, 然后放入干燥器中备用。

表 1 混煤和干污泥的成分组成

Table 1 Composition of mixed coal and dry sludge % (质量分数)

供试样品	全水分	灰分	挥发分	固定碳
混煤	11.40	18.76	27.58	42.24
干污泥	35.30	36.46	27.61	0.63

1.2 实验装置

实验室矿化反应装置主要由玻璃反应釜 (上海予华, F-1L)、电动搅拌器 (温州标诺, JJ-1)、恒温油浴锅 (上海皓庄, DF-2)、含 CO_2 的混合气体钢瓶 (长沙高科气体, 气体组成为 CO_2 为 15%、 N_2 为 85%)、气体转子流量计 (南京大华, LZB-3WB) 组成。玻璃反应釜置于恒温油浴锅中, 电动搅拌器连接搅拌杆在反应釜中搅拌, CO_2 气体经气体转子流量计控制流量后通入反应釜溶液中。

1.3 实验方法

矿化反应实验采用直接湿法矿化法。取一定质量浓度的碳酸钠溶液 1 L 倒入玻璃反应釜中, 设置恒温油浴锅目标温度, 同时往碳酸钠溶液中按一定流量通入 CO_2 气体。待反应釜内溶液温度稳定后, 称取并加入一定质量的掺烧污泥型粉煤灰。打开电动搅拌器以 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速搅拌使固体样品与水充分混合, 同时开始计时。在整个实验过程中, 保持搅拌, 反应釜中的压力保持大气压恒定, 温度保持在设定值。反应完成后, 将烧瓶从恒温油浴锅中取出并冷却至室温。将反应后的溶液用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 取过滤后留在滤膜上的滤饼, 将滤饼在 105 °C 的烘箱内烘干得到矿化灰渣, 称取矿化灰渣的质量, 计算单位质量粉煤灰矿化封存 CO_2 量。

单位质量粉煤灰矿化封存 CO_2 量可用式 (1) 计算。

$$Q_{\text{CO}_2} = [(m_2 - m_1) \times 1000] \div m_1 \quad (1)$$

式中: Q_{CO_2} 为单位质量粉煤灰矿化封存 CO_2 量的实际值, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$; m_1 为称取粉煤灰的质量, g; m_2 为矿化灰渣的质量, g。

通过改变矿化反应条件, 找出掺烧污泥型粉煤灰矿化封存 CO_2 的最优条件, 分析研究各条件参数对矿化反应的影响, 并取最优条件下得到的矿化灰渣样品进行后续的表面分析。

1.4 实验设计

1) 反应时间的影响。控制矿化反应温度为 100 °C，碳酸钠溶液质量浓度 3%，掺烧污泥型粉煤灰投加量为 50 g·L⁻¹，含 CO₂ 的混合气体通入流量为 200 mL·min⁻¹。

2) 反应温度的影响。控制矿化反应时间为 80 min，碳酸钠溶液质量浓度 3%，掺烧污泥型粉煤灰投加量为 50 g·L⁻¹，含 CO₂ 的混合气体通入流量为 200 mL·min⁻¹。

3) 粉煤灰投加量的影响。控制矿化反应温度为 100 °C，矿化反应时间为 80 min，碳酸钠溶液质量浓度 3%，含 CO₂ 的混合气体通入流量为 200 mL·min⁻¹。

4) 碳酸钠溶液浓度的影响。控制矿化反应温度为 100 °C，矿化反应时间为 80 min，掺烧污泥型粉煤灰投加量为 50 g·L⁻¹，含 CO₂ 的混合气体通入流量为 200 mL·min⁻¹。

1.5 分析方法

取掺烧污泥型粉煤灰样品和最优条件下的矿化灰渣样品进行表征分析。采用赛默飞 Phenom Pure 型扫描电镜 (Scanning electron microscopy, SEM) 观察样品的表面形态和微观结构；采用德国布鲁克 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffractometer, XRD) 定性和定量测定样品的矿物质成分。采用荷兰帕纳科 AXIOS 型 X 射线荧光光谱仪 (X-ray fluorescence spectrometer, XRF) 测定样品的元素组成。

2 结果与讨论

2.1 反应时间的影响

反应时间对矿化反应的影响如图 1 所示。单位质量粉煤灰矿化封存 CO₂ 的量在前 80 min 不断上升并且在 80 min 时达到峰值 125.05 mg·g⁻¹，然后不断下降。这种现象的出现可能是由于，在前 80 min，随着反应时间的延长 CO₂ 吸收量不断增大，矿化反应更加充分；而在 80 min 之后，前期矿化反应形成的碳酸盐沉淀层覆盖在了粉煤灰颗粒的表面，阻碍了颗粒内反应物的扩散和反应。可以推测，由于 CO₂ 不断溶解，使得溶液持续酸化导致整个反应体系的 pH 值降低，重碳酸盐化现象出现^[25]，使得已经沉淀的碳酸镁或碳酸钙继续与 CO₂ 反应，生成溶解度较大的 Ca(HCO₃)₂ 或 Mg(HCO₃)₂，这些物质以离子的形式再次回到溶液，降低了粉煤灰矿化封存 CO₂ 的量。

2.2 反应温度的影响

反应温度对矿化反应的影响如图 2 所示。随着反应温度的升高，单位质量粉煤灰矿化封存 CO₂ 量不断增大，这是因为温度越高，分子热运动速度越快，粉煤灰活性越强，传质速率越高，粉煤灰中 Ca²⁺ 或 Mg²⁺ 的溶出速率越高，从而提高了反应速率，使粉煤灰能够矿化封存更多的 CO₂。

2.3 粉煤灰投加量的影响

粉煤灰投加量对矿化反应的影响如图 3 所示。单位质量粉煤灰矿化封存 CO₂ 量在投加量为 50 g·L⁻¹ 时达到峰值 125.05 mg·g⁻¹，此后迅速降低并趋势平缓。粉煤灰投加量的增大，使得悬浮液中所含的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 溶出量增多，从而能与更多的 CO₂ 反应，生成碳酸盐固体。但是，随着粉煤

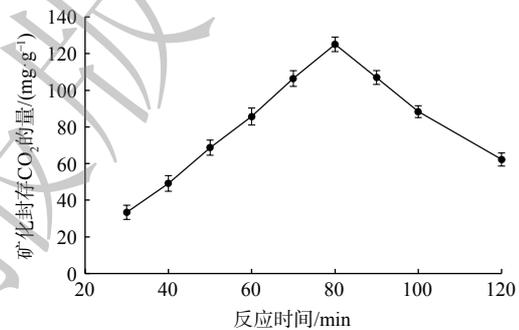


图 1 时间对矿化反应的影响

Fig. 1 Effect of time on mineralization reaction

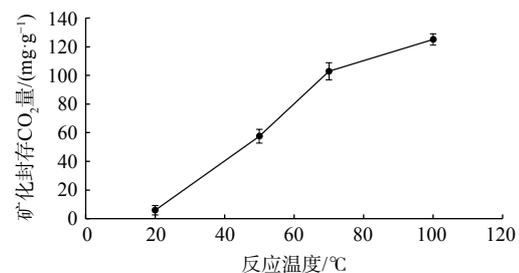


图 2 温度对矿化反应的影响

Fig. 2 Effect of temperature on mineralization reaction

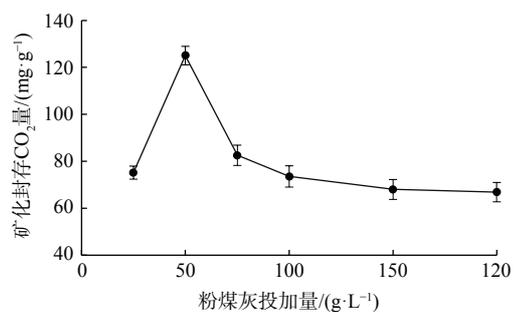


图 3 粉煤灰投加量对矿化反应的影响

Fig. 3 Effect of fly ash dose on mineralization reaction

灰投加量的持续增大, 粉煤灰在溶液中的分散度变差, 使灰中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 不能更好地溶出并扩散到溶液中, 因此, 适宜的粉煤灰投加量能够促进矿化反应更好地进行。

2.4 碳酸钠溶液浓度的影响

碳酸钠溶液浓度对矿化反应的影响如图 4 所示。当碳酸钠浓度在 0%~3% 之间时, 单位质量粉煤灰矿化封存 CO_2 量持续升高, 并在浓度为 3% 时达到峰值 $125.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是由于碳酸钠浓度越高所吸收的 CO_2 越多, 溶液中的碳酸氢根离子越多, 越能促使粉煤灰矿化封存 CO_2 反应的进行。但是, 当碳酸钠浓度超过 3% 时, 碳酸化反应速率过快导致形成的碳酸盐沉淀覆盖在粉煤灰的表面, 同时碳酸钠浓度过高也会导致溶液 pH 下降出现重碳酸盐化现象。

综合上述矿化封存 CO_2 实验中的反应条件影响可得出, 本实验最优反应条件为碳酸钠溶液质量浓度 3%、 CO_2 流量 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、粉煤灰投加量 $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 和反应时间 80 min , 此时单位粉煤灰矿化封存 CO_2 量达到最大值 $125.05 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.5 微观形貌分析

掺烧污泥型粉煤灰和矿化灰渣的 SEM 图分别如图 5(a)~图 5(b) 所示。可以观察到, 掺烧污泥型粉煤灰绝大部分为形状规则、尺寸大小不一的球形颗粒, 矿化灰渣的外观则发生了较大改变, 出现大量形状不规则的小颗粒, 部分颗粒发生团聚, 大颗粒表面则变得凹凸不平, 可推测大量不规则的小颗粒和大颗粒表面凹凸不平的物质均为碳酸盐沉淀。

2.6 物相分析

掺烧污泥型粉煤灰和矿化灰渣的 XRD 图谱如图 6 所示。经分析后可得出掺烧污泥型粉煤灰及矿化灰渣的矿物组成, 如表 2 所列。由图 6 和表 2 可以看出, 掺烧污泥型粉煤灰由石英、赤铁矿、铝土矿和石灰等多种矿物质组成, 其 Al_2O_3 的含量相对于常规粉煤灰偏高 (我国电力用煤中烟煤占比最大, 其燃烧产生的粉煤灰中的 Al_2O_3 质量分数范围为 10%~40%^[26]), 这可能是由于污泥本身的成分和污泥干化处理时使用铁系处理药剂而引入。经矿化反应后, 矿化灰渣中含有大量石灰石成分。由矿物组成的变化, 可推测在矿化反应中, 掺烧污泥型粉煤灰含有的钙元素基本完全反应生成了碳酸钙, 说明掺烧污泥型粉煤灰中的 Ca^{2+} 溶出率高, Ca^{2+} 与溶液中的 CO_3^{2-} 或者 HCO_3^- 发生碳酸化反应生成 CaCO_3 沉淀。

2.7 元素分析

掺烧污泥型粉煤灰和矿化灰渣的 XRF 元素分析结果分别如表 3 所示。掺烧污泥型粉煤灰中 Ca、Mg 等元素含量很高, 尤其是 Ca 元素质量分数达 38.61% 远超过常规粉煤灰 (烟煤燃烧产生的粉煤灰中的 CaO 质

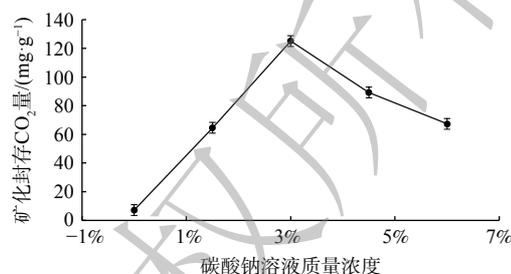
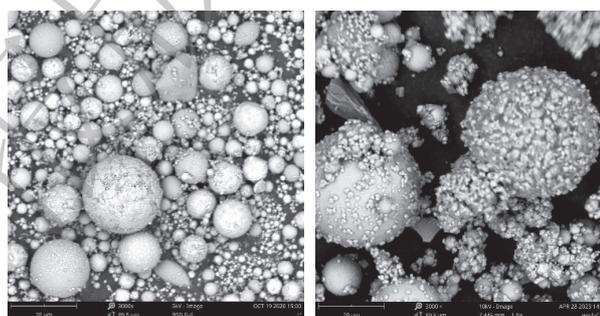


图 4 碳酸钠溶液浓度对矿化反应的影响

Fig. 4 Effect of solution concentration on mineralization reaction



(a) 掺烧污泥型粉煤灰

(b) 矿化灰渣

图 5 粉煤灰及矿化灰渣 SEM 图

Fig. 5 SEM images of fly ash & mineralized ash residue

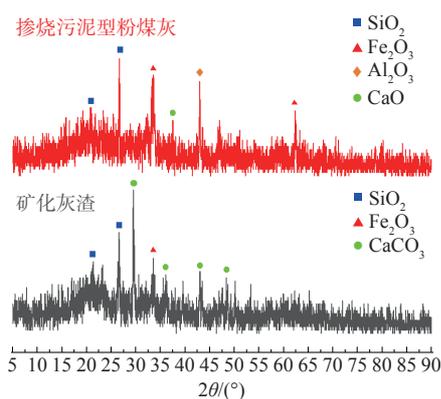


图 6 粉煤灰及矿化灰渣的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD images of fly ash & mineralized ash residue

表2 粉煤灰及矿化灰渣中存在的矿物质

Table 2 Mineral composition of fly ash and mineralized ash residue % (质量分数)

供试样品	石英	赤铁矿	铝土矿	石灰	石灰石
掺烧污泥型粉煤灰	15.3	46.9	32.7	5.1	—
矿化灰渣	18.8	33.9	—	—	47.3

表3 粉煤灰及矿化灰渣的元素组成

Table 3 Element composition of fly ash and mineralized ash residue % (质量分数)

供试样品	Ca	Fe	Si	Al	Mg	S	K	P	Ti	其他
掺烧污泥型粉煤灰	38.61	20.99	18.09	8.84	5.62	2.17	2.15	1.26	0.79	1.48
矿化灰渣	40.28	23.13	17.01	7.78	6.32	0.21	2.00	0.63	1.14	1.50

量分数范围为1%~12%^[26]),说明其作为矿化封存CO₂的原料潜力巨大。矿化灰渣的元素组成相对于掺烧污泥型粉煤灰略有差异但变化不大。2种样品的元素组成基本和矿物质组成对应。经计算,这2种灰渣的成分符合国标《用于水泥和混凝土中的粉煤灰》(GB/T1596-2017)中粉煤灰SiO₂、Al₂O₃和Fe₂O₃总质量分数≥50%的理化性能指标^[27],可以考虑继续再利用作为建材生产。

3 结论

1) 本矿化封存CO₂实验的最优反应条件为碳酸钠溶液质量浓度3%、CO₂流量200 mL·min⁻¹、粉煤灰投加量50 g·L⁻¹、温度100 °C和反应时间80 min,此时单位粉煤灰矿化封存CO₂量可达到最大值125.05 mg·g⁻¹。

2) 粉煤灰矿化反应后产生的矿化灰渣外观发生了较大改变,原本形状规则、尺寸大小不一的球形颗粒变化颗粒表面出现大量形状不规则的小颗粒,部分颗粒发生团聚,大颗粒表面则变得凹凸不平,可推测形成了碳酸盐沉淀。

3) 掺烧污泥型粉煤灰的物相分析和元素分析显示其Ca、Mg元素含量远超常规粉煤灰,2种样品的元素组成基本和矿物质组成对应。掺烧污泥型粉煤灰中含钙矿物质活性强,Ca²⁺溶出率高,经矿化反应后,钙元素基本完全反应生成了碳酸钙。

4) 掺烧污泥型粉煤灰中含有大量的反应活性较强的Ca、Mg元素,使得其在矿化封存CO₂时具有明显优势,矿化封存CO₂能力强,同时产生的矿化灰渣可以考虑继续再利用作为建材生产。市政污泥在燃煤电厂与煤粉掺烧处理,产生的碱性物质含量高的掺烧污泥型粉煤灰对烟气中的CO₂进行矿化封存,最后产生的矿化灰渣可继续再利用作为建材,该一系列的处理模式有望大规模推动市政污泥的无害化、减量化和资源化。

参考文献

- [1] 王兆龙,姚沛帆,张西华,等.典型大宗工业固体废物产生现状分析及产生量预测[J].环境工程学报,2022,16(3):746-751.
- [2] 国家统计局.中华人民共和国2022年国民经济和社会发展统计公报[EB/OL].[2023-09-10].http://www.stats.gov.cn/xxgk/sjfb/zxfb2020/202302/t20230228_1919001.html.
- [3] 国家统计局.中华人民共和国2021年国民经济和社会发展统计公报[EB/OL].[2023-09-10].http://www.stats.gov.cn/sj/zxfb/202302/t20230203_1901393.html.
- [4] 于峥,王琼,罗铮,等.粉煤灰对水中铅镉的吸附特性和机理研究[J].包装学报,2021,13(3):7-12.
- [5] LI H, XU D L. The future resources for eco-building materials: ii. fly ash and coal waste[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2009, 24(4): 667-672.
- [6] 杨朝宽,祝梦圆,孙译博,等.市政污泥建材资源化利用[J].山东化工,2023,52(3):220-222.
- [7] NIU S B, CHEN M Q, LI Y, et al. Co-combustion characteristics of municipal sewage sludge and bituminous coal[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2018, 131(2): 1821-1834.
- [8] MCILVEEN-WRIGHT D R, HUANG Y, REZVANI S, et al. A technical and environmental analysis of co-combustion of coal and biomass in fluidised bed technologies[J]. Fuel, 2007, 86(14): 2032-2042.
- [9] 马社娟,黄纯琳,李顺泉,等.燃煤电厂掺烧城市污泥性能分析[J].当代化工研究,2021(24):116-118.
- [10] JAYARANJAN M L D, VAN HULLEBUSCH E D, ANNACHHATRE A P. Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2014, 13: 467-486.
- [11] YAO Z T, JI X S, SARKER P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. Earth Science Reviews, 2015, 141: 105-121.
- [12] 纪龙.利用粉煤灰矿化封存二氧化碳的研究[D].北京:中国矿业大学,2018.
- [13] NORHASYIMA R S, MAHLIA T M I. Advances in CO₂ utilization technology: A patent landscape review[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 26: 323-335.
- [14] 王秋华,吴嘉帅,张卫凤.碱性工业固废矿化封存二氧化碳研究进展[J].化工进展,2023,42(3):1572-1582.
- [15] BOBICKI E R, LIU Q X, XU Z H, et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes[J]. Progress in Energy and Combustion science, 2012, 38(2): 302-320.

- [16] WANG B, PAN Z H, CHENG H G, et al. A review of carbon dioxide sequestration by mineral carbonation of industrial by product gypsum[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 302: 126930.
- [17] 苏佳纯, 孙洋洲. 粉煤灰吸附二氧化碳在节能减排领域的应用[J]. *煤炭转化*, 2012, 35(1): 90-93.
- [18] SOONG Y, FAUTH D L, HOWARD B H, et al. CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes[J]. *Energy Convers Manage*, 2006, 47(13-14): 1676-1685.
- [19] 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.
- [20] JASCHIK J, JASCHIK M, WARMUZIŃSKI K. The utilisation of fly ash in CO₂ mineral carbonation[J]. *Chemical and Process Engineering*, 2016, 37(1): 29-39.
- [21] JI L, YU H, WANG X L, et al. CO₂ sequestration by direct mineralisation using fly ash from Chinese Shenfu coal[J]. *Fuel processing technology*, 2017, 156: 429-437.
- [22] JI L, YU H, ZHANG R J, et al. Effects of fly ash properties on carbonation efficiency in CO₂ mineralisation[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 188: 79-88.
- [23] REVATHY T D R, RAMACHANDRAN A, PALANIVELU K. Carbon capture and storage using coal fly ash with flue gas[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2022, 24: 1053-1071.
- [24] PAN S Y, CHIANG A, CHANG E E, et al. An innovative approach to integrated carbon mineralization and waste utilization: A review[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2015, 15(3): 1072-1091.
- [25] 杨刚. 粉煤灰矿化封存 CO₂ 协同重金属固化[D]. 北京: 华北电力大学. 2021.
- [26] LUO Y, WU Y H, MA S H, et al. Utilization of coal fly ash in China: a mini-review on challenges and future directions[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 18727-18740.
- [27] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 用于水泥和混凝土中的粉煤灰: GB/T 1596-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.

(责任编辑: 金曙光)

Mineralization and storage of carbon dioxide by the fly ash from co-firing of municipal sludge and coal

WANG Qiong^{1,*}, WANG Linmeng¹, YU Zheng², ZHANG Zhenqun², WU Yi¹

1. College of Urban and Environmental Sciences, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Guangzhou Zhujiang Power Generation Co., Ltd., Guangzhou 511457, China

*Corresponding author, E-mail: 7570534@qq.com

Abstract In order to explore the treatment method of co-firing municipal sludge and coal in power plants and utilizing the fly ash to mineralize CO₂, the ability and influencing factors were studied. The characterization of the fly ash and the mineralized ash were conducted, and their mineralization mechanism was studied. The results showed that the co-fired fly ash contained a large amount of Ca and Mg with high reactivity, and had a strong ability to mineralize CO₂. The optimal reaction conditions were 3% mass concentration of sodium carbonate solution, CO₂ flow rate of 200 mL·min⁻¹, fly ash dosage of 50 g·L⁻¹, temperature of 100 °C, and reaction time of 80 min. Under such conditions, the maximum amount of CO₂ mineralized and stored per unit of fly ash can reach 125.05 mg·g⁻¹. The microstructure of mineralized ash had undergone significant changes, with a large amount of calcium ions in the co-fired fly ash dissolving out and carbonate precipitation formed through carbonation. This waste treatment model was expected to promote the hazard neutralization, volume reduction, and waste utilization of municipal sludge on a large scale, and achieve reduction in carbon emissions in coal-fired power plants nearby, further expanding the field of large-scale comprehensive utilization of fly ash.

Keywords fly ash; carbon dioxide; mineralization; municipal sludge; waste treatment