www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

煅烧温度及气氛对浮选尾煤的火山灰活性及固碳性能的影响

袁美娟[1],樊盼盼[2,3],鲍卫仁[2,3],常丽萍[2,3],冯国瑞[1,4],韩艳娜[1],廖俊杰[2,3],郭 军[1,5]

(1. 太原理工大学 矿业工程学院,山西 太原 030024;2. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西 太原 030024;3. 太原理工大学 煤科学与技术教育部重点实验室,山西 太原 030024;4. 山西能源学院,山西 太原 030024;5. 山西焦煤集团有限责任公司,山西 太原 030024)

摘 要:经热活化后的浮选尾煤是制备胶凝材料的理想原料,但热活化引起的碳排放极大地限制了其绿色资源化利用。在提高火山灰活性的同时有效减少因热活化产生的碳排放是尾煤大规模工业化利用的前提。利用纯 CO_2 气氛代替烟气中的 CO_2,初步探索了尾煤在烟气中活化同时对 CO_2 捕集的可行性。通过对比空气及 CO_2 气氛煅烧后尾煤的物化性质,分析了活化协同固碳与传统尾煤煅烧的火山灰活性差异以及尾煤的固碳性能。利用 XRD、N_2 吸附及 TG 分析了 2 种气氛活化固碳后尾煤的物化结构及固碳性能,利用尾煤与水泥混合后结石体的抗压强度为指标对活化固碳后尾煤的火山灰活性进行了评价,以活化固碳后尾煤中增加的 $CaCO_3$ 质量为指标评价尾煤的固碳性能。通过研究不同龄期结石体的物化结构,揭示了固碳对尾煤水泥水化过程影响的机理。结果表明:空气气氛煅烧尾煤的火山灰活性高于 CO_2 气氛煅烧尾煤。空气及 CO_2 气氛下尾煤最佳活化温度为 700 ℃,火山灰活性贡献率分别为 29.98%、15.51%,标准养护至 28 d 后空气及 CO_2 气氛煅烧后尾煤-水泥结石体的抗压强度较原尾煤-水泥结石体分别增长了 29.1%及 6.9%;同时,CO_2 气氛下尾煤在 700 ℃实现最佳固碳效果,固碳率为 0.93%。CO_2 气氛煅烧尾煤参与水泥水化反应,水化后期煅烧尾煤中的活性物质与矿化产物 $CaCO_3$ 对熟料水化及胶凝体系中钙钒石(AFt)的产生起正向促进作用,水化后期结石体比表面积增加、孔隙填充,提高了孔隙密实程度,结石体后期抗压强度显著升高。

关键词:尾煤;火山灰;热活化;固碳;胶凝材料;物化结构

中图分类号:TQ536 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-9993(2023)S1-0314-11

Effect of calcination temperature and atmosphere on pozzolanic activity and carbon fixation of flotation tailings

YUAN Meijuan[1], FAN Panpan[2,3], BAO Weiren[2,3], CHANG Liping[2,3], FENG Guorui[1,4], HAN Yanna[1], LIAO Junjie[2,3], GUO Jun[1,5]

(1. *College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *China*; 2. *State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *China*; 3. *Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan* 030024, *China*; 4. *Shanxi Energy Institute, Taiyuan* 030024, *China*; 5. *Shanxi Coking Coal Group Co., Ltd., Taiyuan* 030024, *China*)

收稿日期:2022-08-19 **修回日期**:2022-10-18 **责任编辑**:张晓宁 **DOI**:10.13225/j.cnki.jccs.2022.1221

基金项目:山西省自然科学研究面上资助项目(202203021211137);山西浙大新材料与化工研究院研发资助项目(2022SX-TD010);中国博士后科学基金面上资助项目(2021M702049)

作者简介:袁美娟(1995—),女,陕西咸阳人,硕士研究生。E-mail:yuanmeijuan0304@163.com

通讯作者:韩艳娜(1985—),女,内蒙古呼伦贝尔人,副教授,博士。E-mail:hanyanna0504@163.com

引用格式:袁美娟,樊盼盼,鲍卫仁,等. 煅烧温度及气氛对浮选尾煤的火山灰活性及固碳性能的影响[J].煤炭学报,2023,48(S1):314-324.

YUAN Meijuan, FAN Panpan, BAO Weiren, et al. Effect of calcination temperature and atmosphere on pozzolanic activity and carbon fixation of flotation tailings[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(S1): 314-324.

移动阅读

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

Abstract: The thermal activated flotation tailings are an ideal raw materials for the preparation of cementitious materials, but the carbon emission caused by thermal activation greatly limits their green resource utilization. The prerequisite of large-scale industrialization of tailings are to effective reduction of carbon emissions due to the thermal activation while increasing pozzolanic activity is a prerequisite for large-scale industrialization of tailings. It used pure CO_2 atmosphere instead of the component of CO_2 in flue gas. The feasibility of the tailings activated in flue gas meantime the CO_2 fixation was discussed. Through the comparison of tailings activated at Air atmosphere with that of CO_2 atmosphere, the effect of activation and carbon fixation on the pozzolanic activity and capacity of carbon fixation of activated tailings was analyzed. XRD, N_2 adsorption and TG were used to analyze the physicochemical structure and carbon fixation performance of the tailings after two kinds of atmospheres activation and carbon fixation. The pozzolanic activity of the activated carbon fixation tailings were evaluated using the compressive strength of the stone after mixing the tailing with cement as an index. By studying the physicochemical structure of stones at different curing ages, the mechanism of the influence of carbon fixation on the hydration process of tailings-cement were revealed. The results show that the pozzolanic activity of the coal calcined in Air atmosphere is higher than that of the coal calcined in CO_2 atmosphere. The optimal activation temperature of tailings under Air and CO_2 atmosphere is 700 ℃, and the contribution of pozzolanic activity is 29.98% and 15.51%, respectively. After standard curing for 28 days, the compressive strength of tailings-cement stone calcination under Air and CO_2 atmosphere is 29.1% and 6.9% higher than that of raw coal-cement stone. At the same time, the tailings achieves the best carbon fixation effect at 700 ℃ under CO_2 atmosphere, and the carbon fixation rate is 0.93%. The tailings calcined in CO_2 atmosphere participates in cement hydration reaction, and the active substances and mineralization product $CaCO_3$ positively promote the hydration of clinker and production of ettringite (AFt). In the late hydration stage, the specific surface area of the hardened pastes increased and the pores filled, which improved the porosity density, and the compressive strength of the hardened pastes increased significantly.

Key words: flotation tailings; pozzolanic; thermal activation; carbon fixation; cementitious material; physicochemical structure

浮选尾煤是细粒煤在浮选过程中回收精煤后的固体废弃物,是选煤厂产生的煤矸石。浮选尾煤的堆积量逐年上升,大量堆积的尾煤占用了相当大的土地空间,且经过多次分选后会携带大量的化学药剂,对土壤、空气、水资源等危害很大[1]。浮选尾煤的矿物成分主要是石英、高岭石、蒙脱石、白云母等,经活化后具有较高的火山灰活性,可作为胶凝材料利用[2],既能解决该类固废引起的环境及社会等问题,又能带来良好的经济效益,是浮选尾煤综合利用的一个重要方向[3]。浮选尾煤的粒度较细,<0.2 mm 粒级的产率为 70%~90%,相对于掘进矸石和自然矸石,更适合替代部分水泥应用于注浆材料[4],也可用于复垦采煤塌陷区、回填矿井采空区[5]。

浮选尾煤的原始样品火山灰活性较低,较难直接作为胶凝材料。诸多学者通过不同方式对尾煤进行活化来提高其利用率。目前浮选尾煤/煤矸石的活化方式主要包括热活化[6-8]、机械活化[9-10]、化学活化[11-12]以及微波活化[13]等。其中,热活化是激发浮选尾煤/煤矸石火山灰活性的有效手段,温度和气氛是影响热活化后火山灰活性的主要影响因素[14]。李强等[6]发现煤矸石在空气气氛中 750 ℃煅烧 2 h 后表现出较高的火山灰活性;刘可高等[15]发现,空气气氛下煅烧温度超过 1 050 ℃时,煤矸石的火山灰活性降低。以上研究中表明,空气气氛下,煤矸石的热活化存在最佳温度。对于不同气氛下煤矸石的热活化研究[14]表明,温度低于 700 ℃时,N_2 和 CO_2 对煤矸石中高岭石的热转化历程的影响是相同的,但煅烧温度过高时,CO_2 气氛抑制了偏高岭石向惰性产物的转化,热活化温度区间范围更宽。DONG 等[16]研究了煤矸石在多种气氛中的热活化行为,发现 650 ℃时,CO_2 气氛下煤矸石的酸浸率为 84.06%,高于 N_2 气氛,说明相对于 N_2 气氛,CO_2 气氛有利于煤矸石中活性硅铝氧化物的生成。以上研究表明,CO_2 气氛下可通过热活化的方式提高尾煤的火山灰活性。烟气中 CO_2 与碱性工业固废之间的矿化是实现碳减排的重要途径[17]。含有钙或镁的固体废弃物可作为矿化固定 CO_2 的原料[18]。孙荣岳等[19]研究了造纸白泥(钙基废弃物)在碳酸化过程中对烟气中的 CO_2 捕集性能,表明当碳酸化温度为 700 ℃时,白泥循环碳酸化转化率最高;杨磊[20]进行了不同钙基吸收剂对燃煤电厂

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

烟气进行固碳的研究,煅烧温度 650 ℃时 $CaAc_2$-CaO 吸收剂的吸收容量达到 299 mg/g,说明 CaO 在烟气中实现了碳酸化。由此可见,尾煤的热活化温度与其所含钙基氧化物的矿化温度基本相同,因此笔者通过热活化方式,在烟气气氛下,提高尾煤的火山灰活性同时实现对烟气中的部分 CO_2进行捕集。经活化后的尾煤作为胶凝材料进行应用,既能解决工业废弃物的资源化利用,又能实现 CO_2的永久封存。

以浮选尾煤为研究对象,研究尾煤在空气及 CO_2 气氛下,热活化温度为 500~900 ℃后产物的火山灰活性及固碳性能,以期得到火山灰活性高,且能够捕集烟气中的部分 CO_2的胶凝材料。采用空气气氛是为了对比活化协同固碳与传统尾煤煅烧的火山灰活性的差异,基于模拟烟气气氛与纯 CO_2气氛对固废物碳酸化研究表明,CO_2体积分数不影响碳化反应后的碳化程度及产物 $CaCO_3$的纯度[21]。因此,笔者利用纯 CO_2气氛代替烟气中的 CO_2,初步探索尾煤在烟气气氛中活化协同固碳性能。利用 XRD 测试煅烧后尾煤的物相成分,以分析其热分解特性。利用 TG 对热活化后尾煤的固碳性能进行评价。将煅烧后尾煤与水泥混合后结石体的抗压强度作为评价煅烧后尾煤火山灰活性的指标,采用 N_2吸附仪对热活化后尾煤的孔隙结构进行分析。为了揭示活化协同固碳后尾煤-水泥的水化机理,对不同龄期煅烧尾煤-水泥结石体进行 XRD、FT-IR 和孔隙结构分析,探究固碳对尾煤-水泥结石体物化结构的影响,揭示固碳后尾煤-水泥的水化过程。后续研究中将探究尾煤与含钙固废复配后活化协同固碳性能,以期实现尾煤热活化过程中零碳排放的目的。

1 实 验

1.1 原料选取

实验用尾煤取自我国山西省,黑褐色,其工业分析为:M_{ad} = 1.03%,V_{ad} = 10.77%,FC_{ad} = 8.38%,A_{ad} = 79.82%,灰分较高,将尾煤用球磨机磨至 300 目(0.048 mm)以下。由图 1 可看出,该尾煤主要由高岭石、石英、方解石和赤铁矿组成。

实验用水泥为诸城市杨春水泥有限公司生产的 P.O42.5 的普通硅酸盐水泥;石膏为科密欧公司生产的二水硫酸钙。

1.2 抗压强度分析

强度评价法是将火山灰质材料与其他胶凝材料混合,以其结石体所呈现的强度作为火山灰活性的指标。试样相关力学性能水泥胶砂强度测试参照 GB/T 17671—2021[22] 进行,水泥熟料占固体物料的

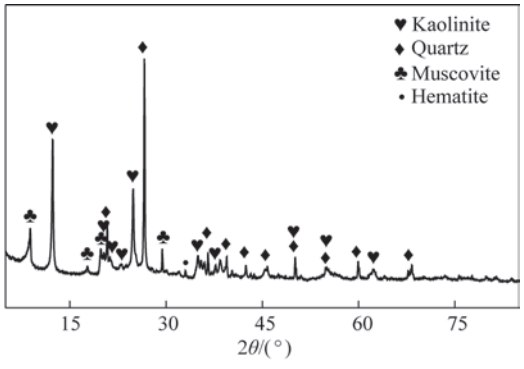


图 1 尾煤 XRD 谱图

Fig.1 XRD pattern of tailings

65%,煅烧尾煤占 30%,石膏占 5%,水灰比为 0.5,对制备好的净浆结石体进行抗压强度测试。测试仪器为济南中创的电子压力试验机(ZCW-W20KN),净浆模具尺寸为 20 mm×20 mm×20 mm 的钢制模具,对立方体在(20±2)℃,相对湿度 95% ± 1%下养护至 3,7,28 d,测试其不同龄期的抗压强度。

为了对尾煤的火山灰活性进行量化,蒲心诚[23]提出比强度法及火山灰效应贡献度的概念。本文基于尾煤-水泥体系抗压强度结果,计算火山灰效应比强度系数 E 及火山灰效应强度贡献率 K,计算公式如下:

$$R' = \frac{R}{Q} \tag{1}$$

$$E = \frac{R_1}{R_2} \tag{2}$$

$$E' = R_1 - R_2 \tag{3}$$

$$K = \frac{E'}{R_1} \tag{4}$$

式中,R' 为尾煤-水泥体系比强度;R 为水泥绝对强度,MPa;Q 为尾煤-水泥材料中的水泥占比;E 为火山灰效应比强度系数;R_1 为含活性掺合料尾煤-水泥体系的比强度;R_2 为无掺合料水泥的比强度;K 为火山灰效应强度贡献率;E' 为尾煤-水泥体系火山灰效应比强度。

1.3 浮选尾煤煅烧实验

煅烧实验在立式管式炉中进行。称取 10 g 尾煤,装入特制的石英反应器中,再将装有样品的石英反应器置于立式管式炉,反应器顶部与进气口连接、底部与出气口连接,煅烧气氛为空气和 CO_2,气体总流速为 200 mL/min。煅烧温度分别为 500,600,700,800,900 ℃,升温速度为 5 ℃/min,恒温煅烧时间为 2 h,待冷却至室温后停止通气,取出样品。煅烧后的样品依次进行物相成分、孔隙结构及抗压强度测试分析。样品命名规则为:S 表示尾煤,A 表示空气气氛,

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

C 表示 CO_2气氛,T 表示温度,数字表示温度数值。

1.4　样品分析方法

为了分析尾煤在煅烧过程中的热分解特性,利用 XRD(日本 Rigaku/MiniFlex600)对煅烧后尾煤进行分析表征。XRD 扫描速率为 4 (°)/min,步长为 0.02°,扫描范围设置为 5°~85°。采用 XRF(ASTM D6349)对煅烧后尾煤的化学组成进行分析。采用比表面积及孔径分析仪(贝士德 ASAP2460)对煅烧尾煤比表面积及孔隙结构进行分析,称取 100.0 mg 测试样品,300 ℃下真空预处理 10 h,在吸附温度为-196 ℃,N_2为吸附质的条件下进行测定,微孔、中孔和大孔体积分别指孔径<2、2~50、50~300 nm 的孔体积[24]。采用热焓仪(北京恒久)对煅烧尾煤的固碳性能进行定量分析,气氛为空气,测试温度为 35~950 ℃,升温速率为 10 ℃/min,热焓仪的分析天平测量精度为 0.1 μg。

尾煤-水泥不同龄期结石体分析方法:将养护至相应龄期(3、7、28 d)的结石体取出,敲碎,取中心部位,用无水酒精终止水化后,在 50 ℃真空烘箱中烘干、磨细后用作 XRD、FT-IR 和 N_2吸附分析。

1.5　煅烧尾煤的固碳性能

通过 TG 分析空气及 CO_2气氛下煅烧尾煤中 $CaCO_3$热失重分析,马卓慧[17]采用 TGA 计算尾煤中 CaO 固定 CO_2质量,其与尾煤质量的比称为尾煤的固碳效率。本文采用 TG 方法,测试温度为 35~950 ℃,升温速率为 10 ℃/min。计算公式如下:

$$\zeta(CO_2)=\frac{m(CO_2)}{m_{rm}}\times 100\%=\frac{W_{ar,CO_2}-W_{br,CO_2}}{1-(W_{ar,CO_2}-W_{br,CO_2})}\times 100\% \quad (5)$$

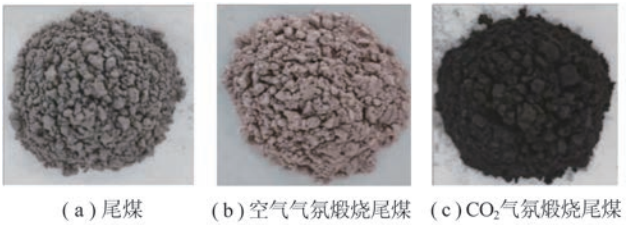
式中,$\zeta(CO_2)$为固碳效率,%;$m(CO_2)$为反应后固定 CO_2的质量,mg;m_{rm}为原料的质量,mg;W_{ar,CO_2}和 W_{br,CO_2}分别为碳化反应前后 TG 测定的 $CaCO_3$分解失重量,%。

2　结果与讨论

2.1　活化尾煤的物化结构

2.1.1　物相成分分析

图 2 为未煅烧尾煤和煅烧尾煤在空气气氛和 CO_2气氛下的照片,图 3 为空气和 CO_2气氛下未煅烧尾煤与不同煅烧温度活化尾煤的 XRD 谱图。由图 3 可知,空气和 CO_2气氛下,随着煅烧温度升高,高岭石分解,其衍射峰逐渐减弱直至消失,说明尾煤中高岭石矿物中的大量羟基自由基被分解和被释放,高岭石的结构完全破坏[25]。由图 3(a)可知,空气气氛下,600 ℃时,$2\theta=12°$、24°的高岭石衍射峰基本消失,说明尾煤中晶态的高岭石($Al_2O_3\cdot 2SiO_2\cdot 2H_2O$)转变为非晶态的偏高岭石($Al_2O_3\cdot 2SiO_2$)[26],活性 Al_2O_3和 SiO_2明显增加,偏高岭石由于其长程无序的结构特性而在 XRD 图谱中表现为“无定形化”[14]。同时,随着煅烧温度的逐渐升高,在 $2\theta=26°$处石英的衍射峰逐渐增强,700 ℃时达到峰值,表明在 700 ℃时高岭石基本完全分解,此时活性 SiO_2的量达到峰值;此外,700 ℃时,尾煤中方解石结构分解,$2\theta=29°$附近的方解石衍射峰消失;随着煅烧温度的进一步升高,活性 SiO_2含量变化不大,说明空气气氛下,700 ℃时可实现尾煤的火山灰活性激发。由图 3(b)可知,CO_2气氛下,600 ℃时,$2\theta=12°$、24°的高岭石衍射峰基本消失,与空气气氛中高岭石基本完全分解后的温度一致,说明 CO_2气氛对尾煤中高岭石的分解温度影响不大;随着煅烧温度升高,$2\theta=26°$石英的衍射峰呈先降低后升高的趋势;$2\theta=29°$附近的方解石衍射峰在 700 ℃时达到峰值,说明尾煤中的含钙物质与 CO_2发生矿化的最佳温度为 700 ℃。而 700 ℃可实现对尾煤的火山灰活性激发,初步断定该温度下可实现尾煤的活化与固碳的协同反应。另外,空气气氛下,$2\theta=33°$处赤铁矿的峰随温度的升高逐渐增强,因此活化后的尾煤呈红色(图 2(b)),这是因为赤铁矿是致色成分 Fe_2O_3的载体矿物,对煅烧产物的颜色产生影响[27]。CO_2气氛下活化尾煤为黑色,原因为:一是尾煤在 CO_2气氛下碳质未完全燃烧,尾煤中含有一定的碳;二是在 CO_2气氛下,$2\theta=33°$处赤铁矿的峰消失,$2\theta=35°$处磁铁矿(Fe_3O_4)的峰强比空气气氛下的强,由于尾煤中的部分碳与 CO_2发生了歧化反应(式(10)),产物 CO 将 Fe_2O_3还原为 Fe_3O_4[28],CO_2气氛煅烧尾煤呈黑色(图 2(c),(式(6))。



(a)尾煤　(b)空气气氛煅烧尾煤　(c)CO_2气氛煅烧尾煤

图 2　尾煤、空气气氛煅烧尾煤和 CO_2气氛煅烧尾煤照片

Fig.2　Photo of tailings, tailings calcined in air atmosphere and tailings calcined in CO_2 atmosphere

$$3Fe_2O_3+CO\longrightarrow 2Fe_3O_4+CO_2 \quad (6)$$

对比 2 种气氛下石英的衍射峰($2\theta=26°$)强度,发现空气气氛煅烧后样品的石英衍射峰更强,说明

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

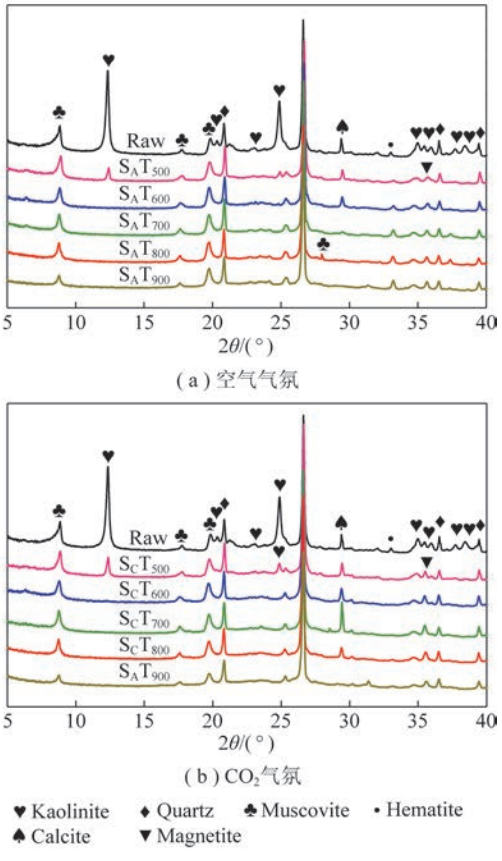


图 3 在空气、CO_2气氛下经不同温度煅烧后浮选尾煤的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of flotation tailings after calcination at different temperatures in air atmosphere and CO_2 atmosphere

CO_2气氛下尾煤热分解产生的无定型 SiO_2相对较低。煤系高岭岩在 N_2和 CO_2气氛下于 500 ℃煅烧后高岭石的分解率接近,而在空气气氛下高岭石的分解率高于 N_2和 CO_2气氛[14]。因为煤系高岭岩中的煤质在有 O_2存在的条件下燃烧放热,起到内热源作用,加速了高岭石的热分解。李梅等[29]研究了高岭石对煤燃烧的影响,认为随着高岭石含量增加,煤的着火点升高,燃烧稳定性降低,这与本文 XRD 的测试结果一致。

通过比较空气及 CO_2气氛对尾煤活化的影响,发现空气气氛下高岭石的衍射峰强度变化最明显,尾煤中碳的作用加速了高岭石分解。固定碳燃烧过程中,空气首先穿过灰层扩散到未反应的尾煤颗粒表面,空气中的氧气与煤矸石中的碳发生反应生成 CO,CO 进一步与 O_2反应生成 CO_2,CO_2扩散到颗粒表面,与碳反应生成 CO[30]。

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (7)$$

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO \quad (8)$$

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2 \quad (9)$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO \quad (10)$$

这些反应伴随着高岭石脱羟基生成的水蒸汽向外扩散。在 CO_2气氛下煤矸石中的碳优先与 CO_2反应,而不是与硅铝酸盐发生碳热还原反应[29-30]。

图 4 为空气和 CO_2气氛下,未煅烧尾煤及不同温度煅烧后的 FT-IR 谱图。由图 4(a)可知,空气气氛下,500 ℃煅烧后尾煤在 3 695、3 650、3 620 cm^{-1}处的吸收带明显降低,这是晶体高岭石($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)脱除内外羟基转变为结晶度很差的过渡相-偏高岭石($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$),层状结构转变为多孔无序的非晶结构,显示了高岭石在 500 ℃煅烧时已有部分羟基水脱出;尾煤经 500 ℃煅烧后 914、540 cm^{-1}处的吸收带大幅减弱,分别对应 Al—OH 的破坏和 Si—O—Al 的破坏;伴随 1 099、1 031、1 010 cm^{-1}处的吸收带消失,出现新的宽化吸收带,这是由煅烧过程中高岭石中硅氧四面体层发生解聚生成无定型硅而导致的;在 756、696、468 cm^{-1}处的吸收带均出现不同程度的减弱,这些现象均是高岭石结构变化形成无定型硅铝化合物的表征;空气气氛下,600 ℃煅烧尾煤在 914 cm^{-1}处吸收带的消失代表 Al—OH 断裂,540 cm^{-1}处吸收带向高波数方向移动;700 ℃煅烧尾

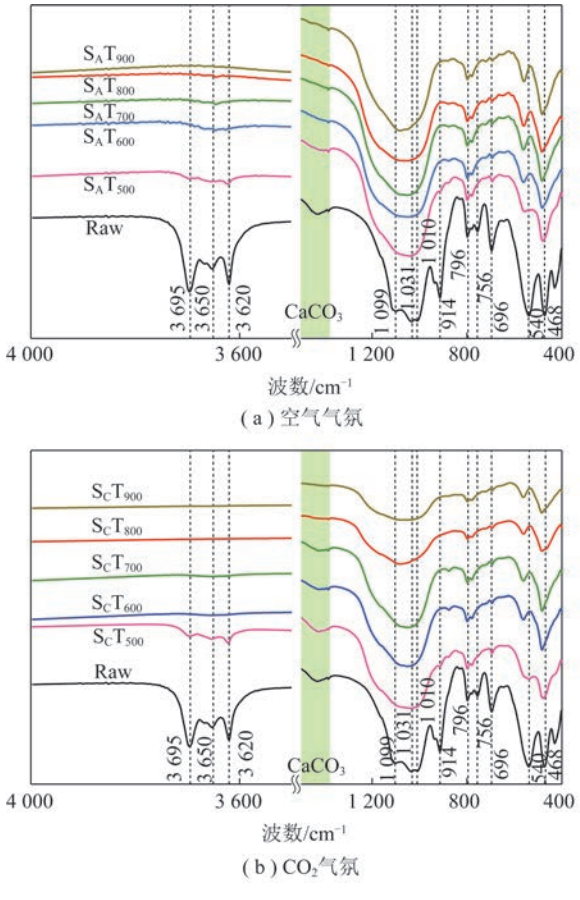


图 4 在空气气氛和 CO_2气氛下,不同温度煅烧后浮选尾煤的 FT-IR 谱图

Fig.4 FT-IR patterns of flotation tailings after calcination at different temperatures in air atmosphere and CO_2 atmosphere

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

煤硅氧四面体 Si—O 伸缩振动的强度达到峰值,此时无定型硅铝化合物大量生成,尾煤火山灰活性最高;空气气氛下,1 431 cm^{-1}处 $CaCO_3$的吸收带在 700 ℃时消失,此温度下 $CaCO_3$分解,与上文 XRD 分析一致。由图 4(b)可知,CO_2气氛下,1 431 cm^{-1}处 $CaCO_3$的吸收带在 800 ℃时消失,说明 CO_2气氛下 $CaCO_3$分解温度升高,$CaCO_3$的分解温度一般大于 600 ℃,但在 CO_2气氛下反应推迟,分解温度提高,700 ℃不会发生分解反应,与上文 XRD 分析一致。

表 1 为未煅烧尾煤及空气和 CO_2气氛下 700 ℃煅烧后尾煤的化学成分分析。由表 1 可知,空气气氛下,700 ℃煅烧尾煤中 Fe_2O_3高于未煅烧尾煤,这是空气气氛煅烧后样品颜色为红色的主要原因,与图 3(a)中赤铁矿的峰强度增加分析一致。CO_2气氛下,700 ℃煅烧尾煤中 Fe_2O_3质量分数高于空气气氛煅烧后的样品,说明 CO_2气氛更能促进铁的无定型转化。由于 XRF 测试前需要对样品进行煅烧处理,因此将 CO_2气氛煅烧中形成的 Fe_3O_4氧化为 Fe_2O_3。S_CT_{700}样品中较高的含铁氧化物的存在是导致其颜色为黑色的主要原因。

表 1　尾煤及空气和 CO_2气氛下热活化后尾煤的化学成分

Table 1　Chemical composition of tailings and after tailings thermal activation under Air and CO_2 atmosphere

样品	质量分数/%				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
Raw	57.87	29.52	5.29	2.00	0.71
S_AT_{700}	57.93	29.65	7.83	1.97	0.70
S_CT_{700}	57.91	29.62	9.67	1.95	0.70

2.1.2　孔结构分析

600、700 ℃煅烧尾煤在空气气氛和 CO_2气氛下煅烧后的样品 N_2吸脱附等温线如图 5 所示。可知,煅烧尾煤的吸脱附等温线为Ⅳ型,均有明显的 H3 滞后环,源于尾煤中大量层状结构的黏土矿物,孔形态为狭缝的中孔或大孔。在较高的 P/P_0区域,吸附质在中孔(2~50 nm)发生毛细管凝聚,等温线迅速上升;P/P_0 接近 1 时,N_2吸附量急剧增加曲线上升。

由 N_2吸脱附等温线计算出的煅烧尾煤孔隙结构参数见表 2。2 种气氛煅烧后的尾煤孔隙结构的差异主要集中在中孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm),在 1~2 nm 的微孔几乎无变化。相异于气氛的影响,尾煤煅烧温度的变化对孔隙结构的影响较大。由于尾煤含有大量的高岭石矿物,随着温度升高,高岭石的层状结构脱水,并伴随煤中大量挥发分的释放,使得孔隙结构发育,比表面积增加。在空气气氛下,温度达到 700 ℃时,高岭石转变为偏高岭石,孔隙结构发展至最大,且主要集中分布在中孔范围内。温度大于 700 ℃后,尾煤中少量碳酸盐类物质的生成和矿物的重结晶,比表面积发生改变。在 CO_2气氛下,由于 CO_2对高岭石的分解有抑制作用,并对碳酸盐类物质的生成有促进作用,所以随着温度升高,比表面积增加。在 600 ℃时碳酸盐类产物未完全生成,此时孔隙结构发达,随着温度升高,固碳量最大,中孔数量减少,综合分析 700 ℃为最佳的活化协同固碳温度。

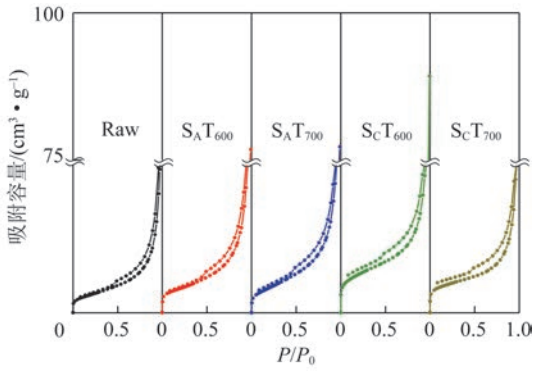


图 5　煅烧尾煤 N_2吸脱附等温线

Fig.5　N_2 adsorption and desorption isotherm of calcined tailings

表 2　煅烧尾煤的孔隙参数

Table 2　Pore parameters of calcined tailings

样品	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔隙体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		
		V_{meso}	V_{macro}	V_{total}
Raw	11.13	0.04	0.02	0.06
S_AT_{600}	14.36	0.05	0.05	0.10
S_AT_{700}	15.72	0.05	0.06	0.11
S_CT_{600}	23.43	0.04	0.08	0.12
S_CT_{700}	16.72	0.04	0.04	0.08

2.2　活化尾煤的火山灰活性

选取煅烧温度为 700 ℃时 2 种气氛煅烧后的尾煤与水泥混合制备结石体,测试养护 3、7、28 d 的抗压强度以判断煅烧气氛对于尾煤火山灰活性的影响,如图 6 所示(S_R为未煅烧尾煤与水泥制成的结石体)。通过计算得出 S_R、S_AT_{700}、S_CT_{700}的 28 d 抗压强度比分别为 72%、93%、77%,根据 GB/T 2847—2005《用于水泥中的火山灰质混合材料》,强度比大于 65%,则混合材具有火山灰活性,由此可知,未煅烧尾煤、空气及 CO_2气氛热分解后尾煤样品均具有一定的火山灰活性,空气气氛煅烧尾煤火山灰活性最高。

由图 6 可知,空气气氛煅烧尾煤的抗压强度在不同龄期均达到最大,S_AT_{700}、S_CT_{700}结石体的 28 d 抗压强度较 S_R分别提高了 29.1%、6.9%,即空气气氛和 CO_2气氛下煅烧尾煤取代 30%的水泥熟料能够提高

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

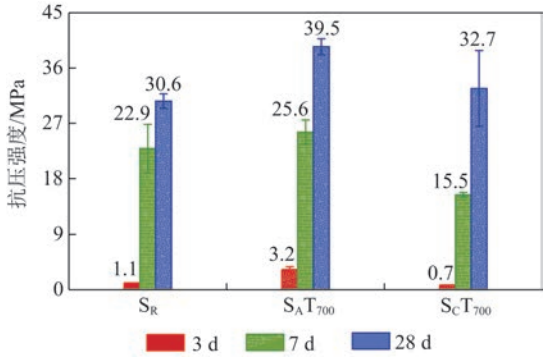


图 6 掺入不同煅烧条件尾煤与水泥结石体的抗压强度

Fig.6 Compressive strength of hardened paste of tailings and cement mixed with different calcination conditions

结石体的抗压强度。S_AT_{700}的 3、7、28 d 强度分别为 S_R的 2.91、1.11、1.29 倍,说明空气气氛煅烧尾煤对 3 d 强度的提升有效果,原因是在水泥水化产生强碱性环境下,空气气氛煅烧尾煤中的活性物质 SiO_2和 Al_2O_3在水化早期能与氢氧化钙发生二次水化反应,提高了胶凝物质的数量[5],CO_2气氛煅烧尾煤由于碳的存在和活性 Fe_2O_3 含量的减少阻碍了活性物质 SiO_2和 Al_2O_3早期二次水化反应的发生。

表 3 为不同条件处理后尾煤-水泥结石体 28 d 的比强度。本文在对不同条件处理后尾煤-水泥结石体抗压强度分析的基础上,根据比强度法计算火山灰效应比强度系数 E 及火山灰效应强度贡献率 K。由表 3 可知,根据比强度法计算所得的火山灰效应比强度系数 E>1,说明 3 种样品的火山灰活性均满足作为水泥混合材要求,火山灰效应强度贡献率 K 差异较大,空气及 CO_2气氛下尾煤的强度功能贡献率分别达到 29.98%、15.51%,表明空气气氛煅烧尾煤对胶凝体系的强度贡献率最大,这与强度评价法规律基本一致。

表 3 煅烧后尾煤样品的比强度

Table 3 Specific strength of calcined tailings samples

样品	强度/MPa	归一化数值	R_1	R_2	E	K/%
S_R	30.61	0.87	0.47	0.43	1.11	9.77
S_AT_{700}	39.48	1.00	0.61	0.43	1.43	29.98
S_CT_{700}	32.67	0.83	0.50	0.43	1.18	15.51

2.3 活化尾煤的固碳性能

图 7 为 700 ℃下空气及 CO_2气氛煅烧尾煤的 TG 和 DTG 曲线,可得到煅烧后样品中 $CaCO_3$含量,进而计算尾煤在空气及 CO_2气氛中的固碳效率。碱性固废物固定 CO_2的能力,为固定下来的 CO_2质量与碱性固废质量的比值。根据 DTG 失重峰对应的 2 个拐点,确定 TG 曲线所对应的失重量。

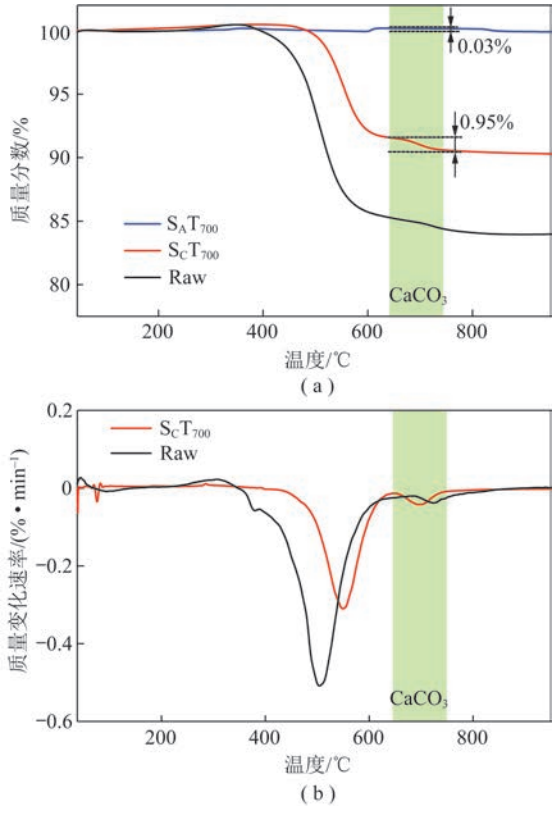


图 7 空气和 CO_2气氛煅烧产物的 TG、DTG 曲线

Fig.7 TG and DTG curves of calcined products in different atmospheres

图 7 中阴影区为 CO_2气氛煅烧尾煤中 $CaCO_3$在热焓仪中的分解区间,分解温度为 646~744 ℃,S_AT_{700}和 S_CT_{700}在此区间的失重量分别为 0.03%和 0.95%。通过式(5)计算得出,CO_2气氛下煅烧尾煤的固碳效率为0.93%。S_CT_{700}约在 422 ℃开始失重,在 422~646 ℃有 1 个明显的失重峰,失重峰温为 551 ℃,失重量为 8.91%,此阶段有机质燃烧,在 646~744 ℃有 1 个明显的失重峰,失重峰温为 704 ℃,失重量为 0.95%,对应于 $CaCO_3$热分解放出 CO_2。S_AT_{700}在 700 ℃时 $CaCO_3$分解,所以在 TG 曲线上未出现 $CaCO_3$的分解峰。未煅烧尾煤在空气气氛下约在 356 ℃开始失重,在 356~647 ℃有明显的失重峰,失重峰温分别为 514、570 ℃,失重量为15.86%,此阶段有机质燃烧,同时尾煤中高岭石($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)脱羟基转变为偏高岭石($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$);在 647~805 ℃有 1 个明显的失重峰,失重峰温为 725 ℃,失重量为 1.42%,此阶段 $CaCO_3$热分解。S_CT_{700}较 S_AT_{700}的 $CaCO_3$失重量增加了 0.92%,说明 700 ℃下 CO_2气氛尾煤固碳性能大幅增强,与 XRD 谱图中 CO_2气氛煅烧尾煤 $CaCO_3$含量变化分析结果一致。在 S_CT_{700}中没有 $Ca(OH)_2$的放热峰,说明 CO_2气氛下 $Ca(OH)_2$全部进行碳酸化反应[21]。

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

2.4　活化尾煤胶凝材料水化产物分析

2.4.1　物相成分分析

一般硅酸盐水泥水化过程包括水泥与水反应生成 AFt(3CaO · Al_2O_3 · 2$CaSO_4$ · 31H_2O,钙钒石)、C-S-H(3CaO · 2SiO_2 · 3H_2O,水化硅酸钙)、CH($Ca(OH)_2$,氢氧化钙)和 C-A-H(3CaO · Al_2O_3 · 6H_2O,水化铝酸钙)。图 8 为空气和 CO_2 气氛养护至 3、7、28 d 尾煤-水泥结石体的 XRD 谱图,由图 8 可知,S_R、S_AT_{700}、S_CT_{700}在 2θ=9°、23°处 AFt 的衍射峰随着水化龄期的增长而增强,不同龄期 C-S-H 在 2θ=32°处的衍射峰均为 S_AT_{700}强度最大,且随着龄期的增加逐渐增强,说明随着水化反应的进行,提供强度的主要物质 C-S-H 在 S_AT_{700}水化早期生成较多,提供早期强度,在 S_CT_{700}提供 28 d 强度。S_AT_{700}和S_CT_{700}在 2θ=18°处 CH 的衍射峰强度随着龄期的增长逐渐减小,说明水化反应消耗 CH。在 S_CT_{700}水化早期,CH 的衍射峰强度最大,说明水化反应缓慢,水泥水化产生的 CH 未被消耗,原因有:一是 CO_2 气氛煅烧尾煤中含有一定的碳,对早期水化反应起阻碍作用,掺入水泥后会对水泥基材料的性能造成影响[11];二是在 CO_2 气氛下,活性 Fe_2O_3 与 CaO 含量减少,水化反应动力学受阻,导致 S_CT_{700}早期强度低,这与强度分析一致(图 6);随着龄期增加,7 d 和 28 d 的 S_CT_{700}的 CH 衍射峰强度显著减少,表明水化反应逐渐进行,尾煤煅烧产生的活性硅铝氧化物参与反应,且碳酸化生成的 $CaCO_3$既促进了熟料的水化,又促进了胶凝体系中 AFt 的生成[31],所以 S_CT_{700}的 28 d 抗压强度显著提高。S_R中 CH 衍射峰随龄期的变化不明显,这是因为未煅烧尾煤中活性的 SiO_2及 Al_2O_3含量较少,导致 CH 没有被大量消耗[5]。通过对比 S_AT_{700}和 S_CT_{700}在 2θ=36°处 $CaCO_3$的衍射峰强度可知,S_CT_{700}在水化早期的 $CaCO_3$含量大于 S_AT_{700},这主要是由于 CO_2气氛下煅烧尾煤的高固碳性能,水化后期由于空气气氛煅烧尾煤-水泥结石体在养护过程中与空气中的 CO_2反应,后期 $CaCO_3$含量变化不明显;S_R在 2θ=12°、24°处出现高岭石的衍射峰,因为未煅烧尾煤中含有大量的高岭石,这与未煅烧尾煤的物相分析一致。

2.4.2　化学结构分析

图 9 为 S_R、S_AT_{700}、S_CT_{700}不同龄期结石体的红外谱图。由图 9 可知:S_R组未煅烧尾煤红外谱图中 3 695 cm^{-1}附近出现—OH 的伸缩振动吸收峰,主要来源于未煅烧尾煤中高岭石片层结构内的羟基[26],S_AT_{700}、S_CT_{700}的—OH 的伸缩振动吸收峰的消失是因为在煅烧过程中,尾煤发生结构脱水,使得黏土矿物片层间的羟基脱除[11],与上文活化尾煤在 2θ=12°和 24°处高岭石衍射峰变化一致;而在 3 645 cm^{-1}附近出现的—OH 峰则是随水化反应的进行,氧化钙、铝硅酸盐以及未完全分解的黏土矿物等与—OH 重新结合,使 3 645 cm^{-1}处的吸收峰重新出现;在 1 426 cm^{-1}处出现的吸收谱带是 CO_3^{2-}的特征吸收峰,表示有碳酸盐生成[32],说明结石体中不仅有尾煤固碳生成的碳酸盐,还存在养护过程中产生的碳酸盐;1 021 cm^{-1}处的吸收谱带,表征随着水化的进行,平行层的 Si(Al^{IV})—O—Si 非对称伸缩振动的特征谱带在 S_R出现锐化的趋势,在 S_AT_{700}、S_CT_{700}出现分裂的趋势[5]反映了活性硅铝物质参与水化反应,且在 S_AT_{700}早期反应更明显;799 cm^{-1}表征 Si—O—Si

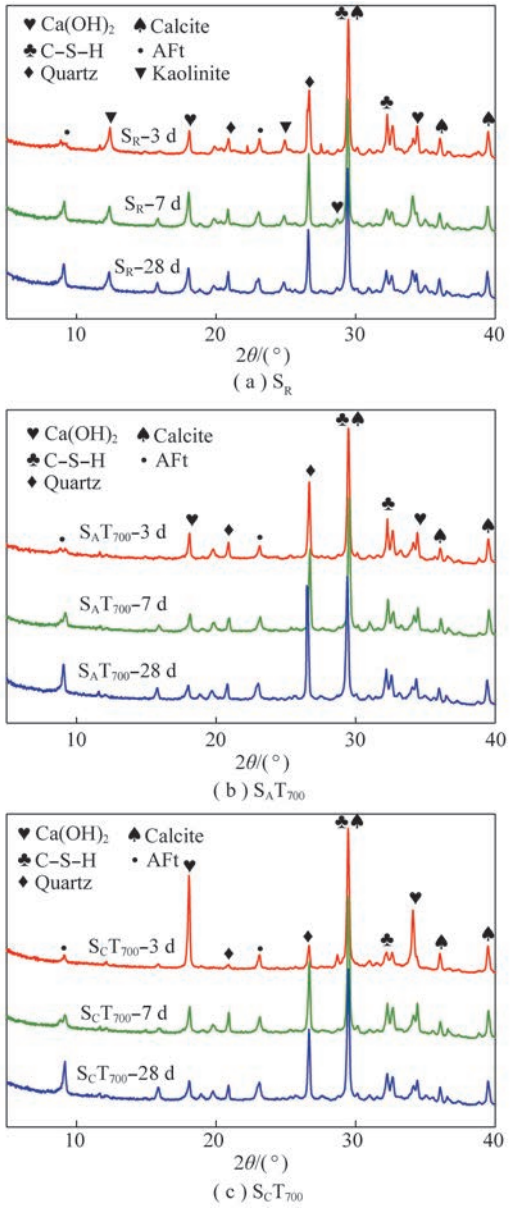


图 8　不同龄期结石体的 XRD 谱图

Fig.8　XRD patterns ofhardened paste at different ages

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

对称伸缩振动的吸收峰,该峰 S_AT_{700}、S_CT_{700}相比 S_R有所减弱,其原因是尾煤活化后活性的 SiO_2发生二次水化反应,由于空气气氛煅烧尾煤活性较高,所以 S_AT_{700}峰强高于 S_CT_{700},这与水化产物 XRD 谱图中 AFt 和 C-S-H 分析结果一致;S_R在 534 cm^{-1}附近出现的吸收谱带为 Al 替代 Si 形成的 Si—O—Al 振动谱带[32],说明 S_R活性硅铝氧化物含量较少。

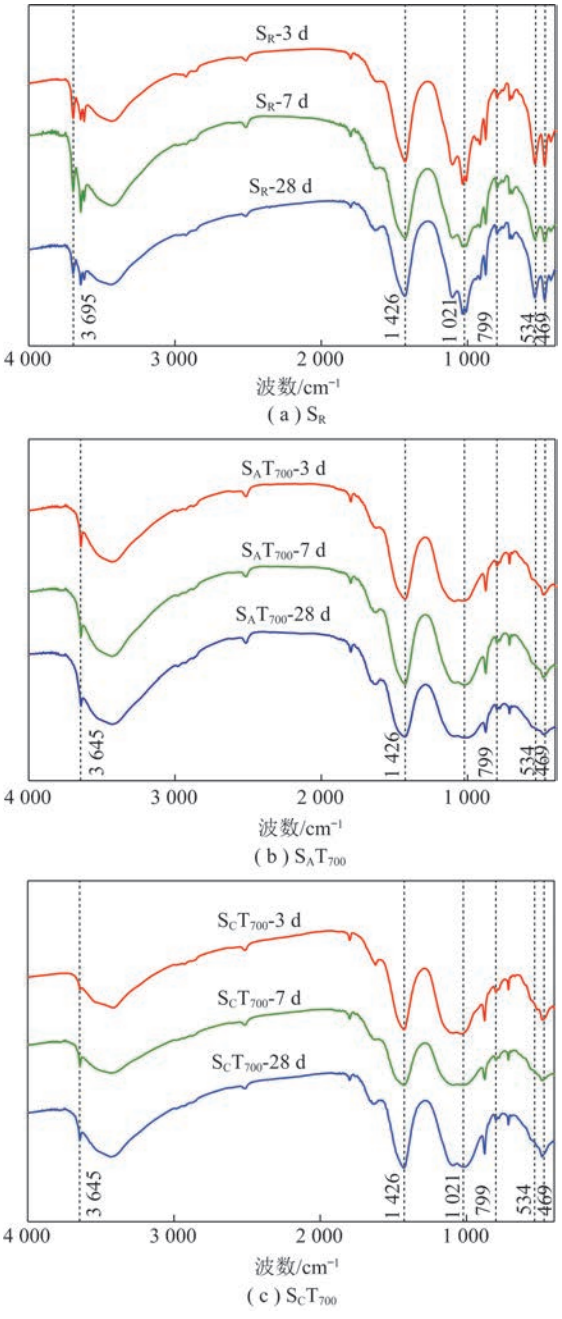


图 9 不同龄期结石体的 FT-IR 图

Fig.9 FT-IR spectra of hardened pastes at different ages

2.4.3 孔结构分析

为分析空气气氛和 CO_2气氛煅烧尾煤-水泥胶凝材料养护至 3、7、28 d 结石体的孔隙结构,采用 N_2吸附法进行表征,得到吸脱附等温线如图 10 所示。结石体的吸脱附等温线为型 IV 等温线,均有明显的滞后环,滞后环的类型为 H3 型。

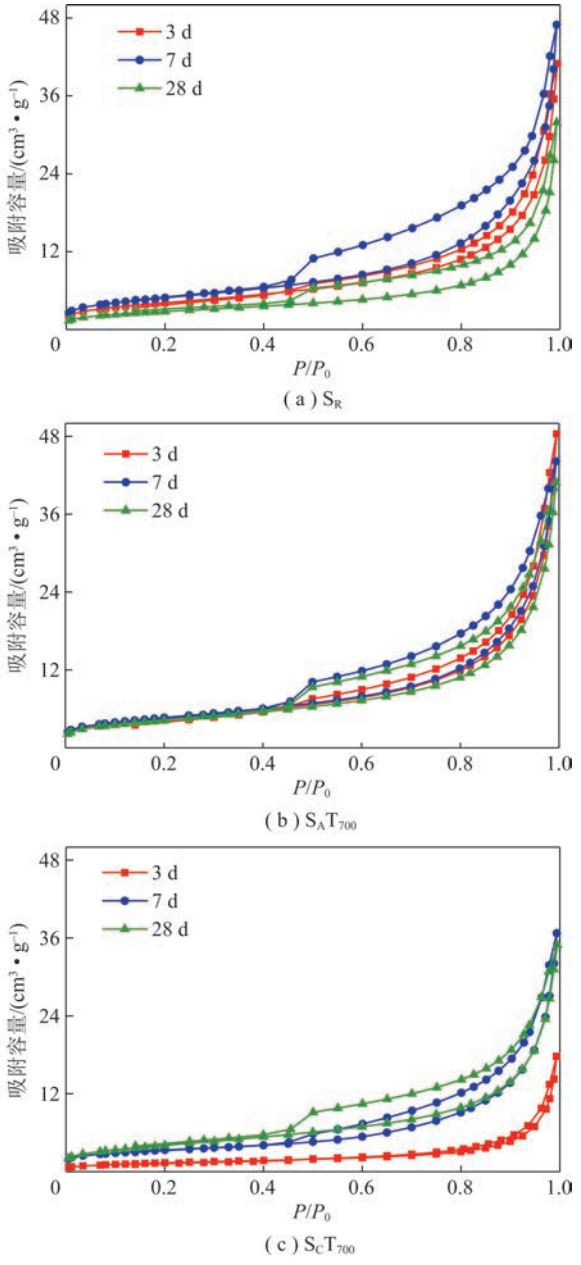


图 10 不同龄期结石体 N_2吸脱附等温线

Fig.10 Adsorption and desorption isotherms of N_2 hardened pastes at different ages

表 4 为尾煤-水泥结石体的孔隙参数。水泥体系水化反应程度随龄期的变化而不同,由于水化反应过程中 C-S-H、AFt 的生成,对孔隙进行了填充,导致结石体的比表面积发生变化,由于水化后期孔隙填充,提高了孔隙密实程度[2]。随着龄期的增加,S_R与 S_AT_{700}的比表面积均先增加后减低,而 S_CT_{700}的比表面积始终增加,且 S_CT_{700}的 28 d 比表面积低于 S_AT_{700}不同龄期及 S_R的 3、7 d,说明 28 d 的水化时间

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

内,活化固碳后尾煤的水化反应尚未进行完全,这与XRD分析结果一致。

表 4　尾煤-水泥结石体的孔隙参数

Table 4　Pore parameters of tailings-cement hardening pastes

样品	S_{BET}/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔隙体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)		
		V_{meso}	V_{macro}	V_{total}
S_R-3d	15.12	0.03	0.02	0.06
S_R-7d	17.89	0.04	0.02	0.07
S_R-28d	10.25	0.02	0.02	0.05
$S_A T_{700}$-3d	16.04	0.03	0.03	0.07
$S_A T_{700}$-7d	16.93	0.03	0.03	0.07
$S_A T_{700}$-28d	15.33	0.03	0.02	0.06
$S_C T_{700}$-3d	5.23	0.01	0.01	0.03
$S_C T_{700}$-7d	11.93	0.03	0.02	0.06
$S_C T_{700}$-28d	15.02	0.03	0.02	0.05

3　结　　论

(1)尾煤的热活化温度与其所含钙基氧化物的固碳温度区间相匹配,实现活化协同固碳的最佳煅烧温度为 700 ℃,此时高岭石分解完成,尾煤固碳产物 $CaCO_3$ 含量最高;空气及 CO_2 气氛下以 700 ℃煅烧尾煤作为水泥混合材参与水泥水化反应,28 d 抗压强度分别为 39.5、32.7 MPa,较 S_R 分别提高了 29.1%、6.9%,其火山灰活性贡献率分别为 29.98% 及 15.51%,且在 CO_2 气氛下实现尾煤的活化协同固碳性能,固碳率为 0.93%,初步得出利用烟气气氛提高尾煤火山灰活性同时可实现对烟气中部分 CO_2 捕集。

(2)CO_2 气氛下活化协同固碳后的尾煤中活性物质及矿化产物 $CaCO_3$ 对熟料水化及胶凝体系中 AFt 的产生起正向促进作用,结石体后期抗压强度较 S_R 提升 6.9%。

(3)CO_2 气氛下煅烧后尾煤实现了活化与固碳协同作用,并增强了水泥基注浆材料的力学性能,实现了 CO_2 永久封存,为煤基固体废弃物绿色资源化利用及解决烟气污染问题开拓了新途径。

参考文献(References):

[1] 李晨. 浮选尾煤性质及活性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
LI Chen. Study on properties and chemical activation of flotation tailings[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.

[2] 郭伟. 煤矸石的活性激发及活性评价方法的探讨[D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
GUO Wei. Discussion on activation and evaluation method of coal gangue[D]. Nanjing: Nanjing Technology University, 2005.

[3] 李坦夫, 王姣, 周春财,等. 淮南矿区主采煤层中矸石的资源利用研究[J]. 中国煤炭地质, 2015, 27(8): 53-56.
LI Tanfu, WANG Jiao, ZHOU Chuncai, et al. Study on utilization of gangue in main coal seam in Huainan mining area[J]. Coal Geology of China, 2015, 27(8): 53-56.

[4] GUO L, ZHOU M, WANG X, et al. Preparation of coal gangue-slag-fly ash geopolymer grouting materials[J]. Construction and Building Materials, 2022, 328:126997.

[5] 张吉秀. 活化煤矸石及其胶砂混凝土对钢筋腐蚀行为的影响研究[D]. 北京: 清华大学, 2010.
ZHANG Jixiu. Study on the influence of activated coal gangue and its cementing concrete on the corrosion behavior of steel bar[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.

[6] 李强. 煅烧温度对煤矸石活性的影响及机理研究[J]. 非金属矿, 2020, 43(3):100-102,106.
LI Qiang. Effect of calcination temperature on the activity of coal gangue and mechanism study[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(3):100-102,106.

[7] 曹永丹, 李彦鑫, 张金山, 等. 细度和煅烧温度对煤矸石火山灰活性及微观结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1153-1158.
CAO Yongdan, LI Yanxin, ZHANG Jinshan, et al. Effects of calcination temperature and particle size on pozzolanic activity and microstructure of coal gangue[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2017,45(8):1153-1158.

[8] 赵鸿胜, 张雄. 煤矸石作水泥混合材的活化方法[J]. 新世纪水泥导报, 2004(4):23-27,6.
ZHAO Hongsheng, ZHANG Xiong. Activation method of coal gangue as cement mixture[J]. Cement Guide for New Epoch, 2004(4):23-27,6.

[9] 丁莎, 陈霁溪, 关虓. 煤矸石活性激发及其胶砂力学性能试验研究[J]. 混凝土与水泥制品, 2021(12):79-83.
DING Sha, CHEN Jixi, GUAN Xiao. Experimental study on active excitation of coal gangue and mechanical properties of mortar[J]. China Concrete and Cement Products, 2021(12):79-83.

[10] 戚庭野, 郭育霞, 李振,等. 机械破碎后煤矸石在 $Ca(OH)_2$ 溶液中的活性特征[J]. 煤炭学报, 2015, 40(6):1339-1346.
QI Tingye, GUO Yuxia, LI Zhen, et al. Activity characteristic of mechanical crushed coal gangue in $Ca(OH)_2$ solution[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(6):1339-1346.

[11] 刘朋. 粒状煤矸石的活化及其在水泥基材料中的应用研究[D]. 合肥:安徽建筑大学, 2019.
LIU Peng. Activation of granular coal gangue and its application in cement-based materials[D]. Hefei: Anhui Jianzhu University, 2019.

[12] 马宏强, 易成, 陈宏宇,等. 碱激发煤矸石-矿渣胶凝材料的性能和胶结机理[J]. 材料研究学报, 2018, 32(12):898-904.
MA Hongqiang, YI Cheng, CHEN Hongyu, et al. Property and cementation mechanism of alkali-activated coal gangue-slag cementitious materials[J]. Chiese Journal of Materials Research, 2018, 32(12):898-904.

[13] ZHAO Zhiman, HAN Song, LIU Yucheng, et al. Experimental study of activation coal gangue-portland cement by microwave technology[J]. Advanced Materials Research, 2014, 838-841:

www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台 www.chinacaj.net 中国煤炭行业知识服务平台

2658-2662.

[14] SI Peng, QIAO Xiuchen, YU Jianguo. Influence of calcination atmospheres on thermal activation of kaolinite-rich rocks associated with coal measures[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2011, 37(5): 571-576.

[15] 刘可高, 朱慧, 蒋元海. 煤矸石作水泥混合材的活化方法研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2004(6):3-6.
LIU Kegao, ZHU Hui, JIANG Yuanhai. Study on the activation method of CG (coal gangue') used as cement admixture[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2004(6):3-6.

[16] DONG Ling, LIANG Xinxing, SONG Qiang, et al. Study on Al_2O_3 extraction from activated coal gangue under different calcination atmospheres[J].Journal of Thermal Science,2017,26(6):570-576.

[17] 马卓慧. 钢渣/电石渣矿化固定 CO_2 及钢渣脱除 SO_2 协同提硅研究[D]. 太原:山西大学, 2021.
MA Zhuohui. Study on CO_2 mineralization by steel slag/carbide slag and removal of SO_2 by steel slag and co-production of silica gel [D]. Taiyuan:Shanxi University, 2021.

[18] ZEVENHOVEN R, FAGERIUND J, SONGOK J K. CO_2 mineral sequestration: Developments toward large-scale application [J]. Greenhouse Gases:Science and Technology, 2011, 1(1): 48-57.

[19] 孙荣岳, 李英杰, 刘长天, 等. 白泥循环煅烧/碳酸化捕集 CO_2 的反应特性[J].煤炭学报,2013,38(4):675-680.
SUN Rongyue, LI Yingjie, LIU Changtian, et al.CO_2 capture behavior of white mud during its calcination/carbonation cycles[J]. Journal of China Coal Society, 2013, 38(4):675-680.

[20] 杨磊. 燃煤电厂烟气固碳研究[D]. 天津:南开大学, 2012.
YANG Lei. Capture carbon from flue gas for coal-fired power plants [D]. Tianjin:Nankai University, 2012.

[21] KAUSIS K, CWIK A, CASANOVA I, et al. Carbonation of high-Ca fly ashes under flue gas conditions:Implications for their valorization in the construction industry [J]. Crystals, 2021, 11(11):1314.

[22] 国家市场监督管理总局国家标准化管理委员会. GB/T 17671—2021 水泥胶砂强度检验方法(ISO 法)[S]. 北京:中国标准出版社,2021.

[23] 蒲心诚. 应用比强度指标研究活性矿物掺料在水泥与混凝土中的火山灰效应[J]. 混凝土与水泥制品, 1997(3):6-14.
PU Xincheng. The pozzolanic effect of active mineral admixtures in cement and concrete was studied by using specific strength index [J]. China Concerte and Cement Products, 1997(3):6-14.

[24] 莫琼. 干燥提质对褐煤物化结构的影响及其与表面稳定性和燃烧反应性关联的研究[D]. 太原:太原理工大学, 2021.
MO Qiong. Effects of upgrading on the physico-chemical structures of lignite and the correlations with its surface stability and combustion reactivity [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2007.

[25] 程芳琴, 崔莉, 张红, 等. 煤矸石中氧化铝溶出的实验研究[J]. 环境工程学报, 2007,1(11):99-103.
CHENG Fangqin, CUI Li, ZHANG Hong, et al. Study on aluminum oxide extracted from coal gangue[J]. Chiese Journal of Environmental Engineering,2007,1(11):99-103.

[26] 张智强, 袁润章. 高岭石脱(OH)过程及其结构变化的研究[J]. 硅酸盐通报, 1993(6):37-41.
ZHANG Zhiqiang, YUAN Runzhang. Study on dchydroxylation process of kaolinite and its structural change[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,1993(6):37-41.

[27] 侯龙超, 王哲皓, 汪灵, 等. 晋北煅烧高岭土用煤矸石的应用矿物学特征[J]. 矿物学报, 2020, 40(2):149-154.
HOU Longchao, WANG Zhehao, WANG Ling, et al. Applied mineralogical characteristics of coal gangue, for preparing the calcined kaolin, in the northern Shanxi, China[J]. Acta Mineralogica Sinica,2020, 40(2):149-154.

[28] HAYES P C, GRIEVESON P. The effects of nucleation and growth on the reduction of Fe_2O_3 to Fe_3O_4[J]. Metallurgical Transactions B, 1981, 12(2):319-326.

[29] 李梅, 张洪, 孙明, 等. 高岭石对煤炭燃烧特性影响的研究[J]. 煤炭转化, 2004,27(3):68-71,76.
LI Mei, ZHANG Hong, SUN Ming, et al. Study on the effect of kaolinite on coal combustion characteristics [J]. Coal Conversion, 2004,27(3):68-71,76.

[30] 傅维镳. 煤燃烧理论及其宏观通用规律[M]. 北京:清华大学出版社, 2003:200-201.

[31] 梁晓杰, 叶正茂, 常钧. 碳酸化钢渣和矿渣作硅酸盐水泥混合材水化性能研究[J]. 功能材料, 2012, 43(12):1540-1544.
LIANG Xiaojie, YE Zhengmao, CHANG Jun. Study on hydration characteristics of carbonated steel slag and slag as Portland cement admixtures [J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(12):1540-1544.

[32] 张文艳, 林华夏, 王帅, 等. 减缩剂对碱激发煤矸石-矿渣胶凝材料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2022, 41(2):526-535.
ZHANG Wenyan, LIN Huaxia, WANG Shuai, et al. Effect of shrinkage reducing agent on properties of alkali-activated coalgangue-slag cementitious material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2022, 41(2):526-535.