

矿山环境保护

多源固废基固碳矿用材料制备及多场景利用关键技术

刘浪¹, 夏磊¹, 王双明^{2,3}, 方治余¹, 朱梦博¹, 何伟¹, 高宇恒¹

(1. 西安科技大学 能源学院, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 煤炭绿色开采地质研究院, 陕西 西安 710054;

3. 西安科技大学 地质与环境学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 冶金工业生产与煤炭资源开发过程中产生了大量难以有效利用的固废, 并伴随地表沉陷、固废堆存及高碳排放等一系列问题。为实现“煤矿减损化开采-固废功能化利用-CO₂ 低碳化处置”目标, 本研究创新性地提出了 CO₂ 矿化多源固废制备固碳矿用材料及多场景利用关键技术。以改性镁-煤基固废(包括改性镁渣、粉煤灰、煤矸石)为例, 采用直接矿化法在地面将其矿化制备固碳矿用材料, 以适应矿山多场景的应用需求。系统分析了固废直接矿化的工艺及其关键影响因素, 制备了改性镁-煤基固废固碳矿用材料, 研究了不同液固比条件下改性镁-煤基固废固碳矿用材料的基础性能(流动性能、强度性能、固碳能力)及其固碳机制。结果表明: 液固比大于 0.23 时材料满足充填流动性能要求, 且 28 d 抗压强度最高可达 6.18 MPa; 直接矿化搅拌 10 min 的矿化效率达到 50.7%。针对多源固废基固碳矿用材料的多场景利用问题, 提出了包括“固碳矿用预制件、固碳膏体充填开采、固碳矿用材料用于采空区治理、固碳充填材料用于矿井降温”在内的多场景利用关键技术。基于固碳矿用预制件, 提出了高强低渗储库墙构筑技术及巷道掘进底板铺设一体化技术装备; 在矿井膏体充填开采的基础上, 创新性地提出了房柱式采煤固碳充填煤柱回收技术及冶金-煤基固废固碳充填材料的高效制备与充填应用一体化装备。此外, 在采空区治理的应用方面, 还需研究 CO₂ 在固废材料中的吸附-扩散机理、注浆材料与环境的多场耦合机制及 CO₂ 高效吸收搅拌反应装置, 建立“采空区危险源监测-固废矿化注浆材料治理-注浆效果评价”等应用体系。本研究为大宗冶金-煤基固废的合理处置和 CO₂ 的高效封存提供了有益参考, 对于推动双碳目标的实现及煤矿区由“零碳”向“负碳”的转型发展具有重要意义。

关键词: 固废处置; 二氧化碳封存; 多场景利用; 矿用预制件; 固碳充填

中图分类号: TD801 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)02-1196-19

Key technologies for preparation and multi scene utilization of multi-source solid waste based carbon fixation mining materials

LIU Lang¹, XIA Lei¹, WANG Shuangming^{2,3}, FANG Zhiyu¹, ZHU Mengbo¹, HE Wei¹, GAO Yuheng¹

(1. College of Energy Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Geological Research Institute for Coal Green Mining, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

收稿日期: 2024-09-29 策划编辑: 韩晋平 责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.1177

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52222404, 52074212); 陕西省重点研发计划-“两链”融合重点专项资助项目(2023-LL-QY-07)

作者简介: 刘浪(1985—), 男, 陕西靖边人, 教授, 博士。Tel: 029-85583143, E-mail: liulang@xust.edu.cn

通讯作者: 王双明(1955—), 男, 陕西岐山人, 中国工程院院士。Tel: 029-85587131, E-mail: sxmtwsm@163.com

引用格式: 刘浪, 夏磊, 王双明, 等. 多源固废基固碳矿用材料制备及多场景利用关键技术[J]. 煤炭学报, 2025, 50(2): 1196-1214.

LIU Lang, XIA Lei, WANG Shuangming, et al. Key technologies for preparation and multi scene utilization of multi-source solid waste based carbon fixation mining materials[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(2): 1196-1214.



移动阅读

Abstract: During the production of metallurgical industry and the development of coal resources, a large number of solid wastes that are difficult to be effectively utilized are produced, accompanied by surface subsidence, solid waste stockpiling and high carbon emissions. In order to achieve the goal of "coal mine loss reduction mining-functional utilization of solid waste-CO₂ low-carbon disposal", this study innovatively proposed the key technologies of CO₂ mineralization multi-source solid waste preparation of carbon fixation mining materials and multi scenario utilization. Taking the modified magnesium coal based solid waste (including modified magnesium slag, fly ash and coal gangue) as an example, the direct mineralization method was used to mineralize it on the ground to prepare carbon fixation mining materials, so as to meet the application requirements of multiple scenarios in the mine. In this paper, the process of direct mineralization of solid waste and its key influencing factors were systematically analyzed, and the modified magnesium coal based solid waste carbon fixation mining materials were prepared. The basic properties (flow performance, strength performance, carbon fixation ability) and carbon fixation mechanism of the modified magnesium coal based solid waste carbon fixation mining materials under different liquid-solid ratios were studied. The results show that when the liquid-solid ratio is greater than 0.23, the material meets the backfill flow performance requirements, and the maximum 28 day compressive strength can reach 6.18 MPa; The mineralization efficiency of direct mineralization mixing for 10 minutes reached 50.7%. Aiming at the problem of multi scene utilization of multi-source solid waste based carbon fixation mining materials, this paper puts forward the key technologies of multi scene utilization, including "carbon fixation mining prefabricated parts, carbon fixation paste backfill mining, carbon fixation mining materials for goaf treatment, and carbon fixation backfill materials for mine cooling". Based on the carbon fixation mine prefabricated parts, the integrated technology and equipment of high-strength and low-permeability reservoir wall construction technology and roadway excavation floor laying are proposed; On the basis of paste backfill mining in the mine, this paper innovatively puts forward the room and pillar coal mining carbon fixation backfill coal pillar recovery technology and the integrated equipment of efficient preparation and backfill application of metallurgical coal based solid waste carbon fixation backfill material. In addition, in the application of goaf treatment, it is also necessary to study the adsorption diffusion mechanism of CO₂ in solid waste materials, the multi field coupling mechanism between grouting materials and the environment, and the CO₂ efficient absorption mixing reaction device, and establish the application system of "goaf hazard monitoring-solid waste mineralization grouting material treatment-grouting effect evaluation". This study provides a useful reference for the rational disposal of bulk metallurgical coal based solid waste and the efficient storage of CO₂, and is of great significance to promote the realization of the dual carbon goal and the transformation and development of coal mining areas from "zero carbon" to "negative carbon".

Key words: solid waste disposal; carbon dioxide sequestration; multi scenario utilization; prefabricated parts for mining; carbon fixation backfill

0 引言

在冶金行业发展过程中产生了大量钢渣、高炉渣、镁渣^[1]、赤泥等冶金固废,目前冶金固废的综合利用工艺主要包括选矿工艺、火法工艺、湿法工艺、联合工艺等^[2],普遍存在工艺复杂、残渣处理困难问题。在煤炭开采、洗选、转化和利用过程中,也伴随大量的煤基固废产生^[3]及 CO₂ 排放。根据煤基固废的产生情况将其分为原性和变性煤基固废,据统计,原性煤基固废(煤矸石、煤泥等)累积堆存超 90 亿 t,并以超 10 亿 t 每年快速增长,而变性煤基固废(粉煤灰、气化渣等)累积堆存量超 43 亿 t,以每年超 9 亿 t 速度增长。同时,据预测 2030 年一次能源生产总量达 43 亿 t 标煤,CO₂ 排放量达 112 亿 t^[4]。然而,伴随大量的工业

固废堆存与 CO₂ 排放又将严重制约煤炭行业的绿色可持续发展。“煤”-“废”-“碳”之间的矛盾共同构成了现阶段煤炭发展的“不可能三角”^[5]。基于此,亟需探索煤炭绿色低碳发展新路径。破解“煤”-“废”-“碳”的“不可能三角”技术思路即利用 CO₂ 矿化工业固废制备固碳矿用材料,用于矿山充填和储库构筑等,实现“煤”-“废”-“碳”高效协同发展。

近年来,矿化作为一种有效增强和改善材料性能的高效固碳方法,成为研究热点话题^[6-8]。目前,已开展了以粉煤灰等煤基固废为原料的矿化胶凝材料制备技术^[9-10]、液固加速矿化增强再生混凝土骨料^[11]、新型矿化预制建筑材料^[12]、粉煤灰基固废路基材^[13]、固废基多孔材料封存 CO₂^[14-15]、工业副产石膏矿化制备碳酸钙^[16]、矿化全固废充填材料^[17]等系列研究。基

于上述研究,多源固废的利用方式逐渐呈现多样化,广泛应用于建材、矿业、化工等领域。因此,通过系统研究矿化工艺参数,如温度、水灰比等,并“因矿制宜”,有望实现 CO_2 直接矿化多源固废在矿区的多场景利用。

矿化可以显著提升水泥基材料的机械性能和耐久性^[18-19]。冶金-煤基固废的矿物组成与水泥基材料类似,作为矿化原料使用固碳潜力巨大。直接矿化过程分为干法矿化和湿法矿化^[20]。对于气固干法矿化,当富含钙、镁矿物的材料暴露在大气中发生自然矿化时,因大气中自然 CO_2 浓度低,矿化过程十分缓慢。相比于自然矿化,加速矿化(提高 CO_2 压力和浓度等)可在数小时内实现高度(完全)矿化^[21]。湿法矿化在干法矿化基础上引入水作为传输媒介,加速活性物质溶解,主要发生气液固三相反应,可显著提高矿化反应速率及矿化程度^[22]。

目前,关于水泥基材料液固矿化的研究^[23-25]成为研究热点。在水泥基材料浆液中利用鼓泡法将 CO_2 不断通入,气态 CO_2 溶解并快速发生矿化反应,显著提高矿化反应速率。在液固矿化过程中, CO_2 的扩散不是限制因素,水泥浆体可在几小时内迅速矿化。研究表明,再生骨料混凝土(RCA)经过 10 min 的液固矿化比 24 h 气固矿化更有效,矿化后吸水率明显降低,密度增加 2.6%^[11]。据此表明,采用鼓泡方式的液固矿化可以加速矿化反应,显著提高矿化效率。然而,反应的液固比对液固矿化影响较大,当液固比超过临界值时导致 CO_2 吸收能力下降,在液固矿化过程中寻求最佳水分含量对高效、低成本的矿化至关重要。

为了实现冶金-煤基固废多场景利用及高效碳封存,本文综述了 CO_2 直接矿化多源固废的工艺及路径,以及前期开展的镁-煤基固废矿化多途径利用探索研究,提出了固碳矿用材料制备及多场景利用关键技术。立足于冶金-煤基固废处置与 CO_2 封存,以改性镁-煤基固废为例,通过在不同液固比下制备改性镁-煤基固废固碳矿用材料,并对其基础性能(流动性能、强度性能和固碳能力)展开了研究。提出了不同液固比条件下改性镁-煤基固废固碳矿用材料的矿山应用模式,为矿化多源冶金-煤基固废固碳材料的矿山多场景利用提供理论依据。

1 固碳矿用材料多场景利用技术框架

1.1 矿山多场景利用技术架构

固碳矿用材料的矿山多场景利用技术应围绕固碳矿用材料研发、矿山特定场景下的模块化应用展开,其核心应包括技术研发层、应用层、示范与推广层。

技术研发层包括多源固废基固碳矿用材料的研发、固碳反应机理研究等,应用层主要是多源固废的资源化利用,示范与推广层注重矿山固碳矿用材料的示范、展示固碳材料制备技术的应用效果及效益,最终为推动煤炭行业的绿色低碳转型和可持续发展助力。

基于目前工业固废的主要利用方式及直接矿化技术,利用冶金固废(钢渣、高炉渣、镁渣、赤泥、矿渣等)和煤基固废(粉煤灰、煤矸石、脱硫石膏、炉渣等)协同制备固碳矿用材料,在矿山不同场景下进行多途径应用,实现多源冶金-煤基固废与 CO_2 的综合利用。冶金固废、煤基固废中含有大量的硅酸三钙、硅酸二钙、氧化钙、氧化镁等活性物质,矿化活性较高,在与 CO_2 接触后可快速发生矿化反应。因此,利用工业固废协同烟气 CO_2 制备固碳矿用材料。依据固碳矿用材料的性质,结合矿山生产现状,将固碳矿用材料的矿山应用场景分为地表和地下两种应用类别。在矿山地表主要是将其用于矿区铺路工程、工业场地建设以及人造矿化轻质骨料,在地下利用固碳矿用材料进行膏体充填开采及采空区注浆、防灭火治理等。未来可对固碳矿用材料的矿山应用场景进行扩充和推广,实现固碳矿用材料的规模化生产及工程应用。多源固废基固碳矿用材料的矿山多场景利用路径如图 1 所示。

1.2 固碳矿用材料制备技术

固碳矿用材料制备的原材料主要包括冶金固废、煤基固废和工业烟气 CO_2 ,工业固废产生于煤矿开采、火电厂发电及煤化工,采用破碎工艺、筛分工艺等对固废矿化原材料进行预处理。工业烟气 CO_2 主要来源于火电厂和煤化工,通过捕集工艺、脱硫脱硝处理、压缩运输等步骤实现工业 CO_2 捕集输送。

固碳矿用材料制备的关键技术涉及多个方面,核心技术如下:

1) 原材料选择与预处理。冶金-煤基固废种类丰富(见表 1),物理化学性质呈现差异性,如何合理选择原材料组成、充分发挥各种材料组合利用优势至关重要。采用预处理工艺对固废进行预处理可有效提升其活性及力学性能,如煤矸石经过球磨机研磨、高温煅烧、破碎分选等处理后抗压强度显著提升,适合作为路基填筑材料。同时,粉煤灰中含有一定量的活性组分,经过陈化、改性处理后可制备高性能的矿物掺合料用于路基材料的改良剂。通过破碎、筛分等固废预处理过程可以显著提高其反应活性及比表面积,促进 CO_2 与固废的接触和反应。因此,冶金-煤基固废的合理配比选择和预处理是固碳矿用材料制备的关键步骤。

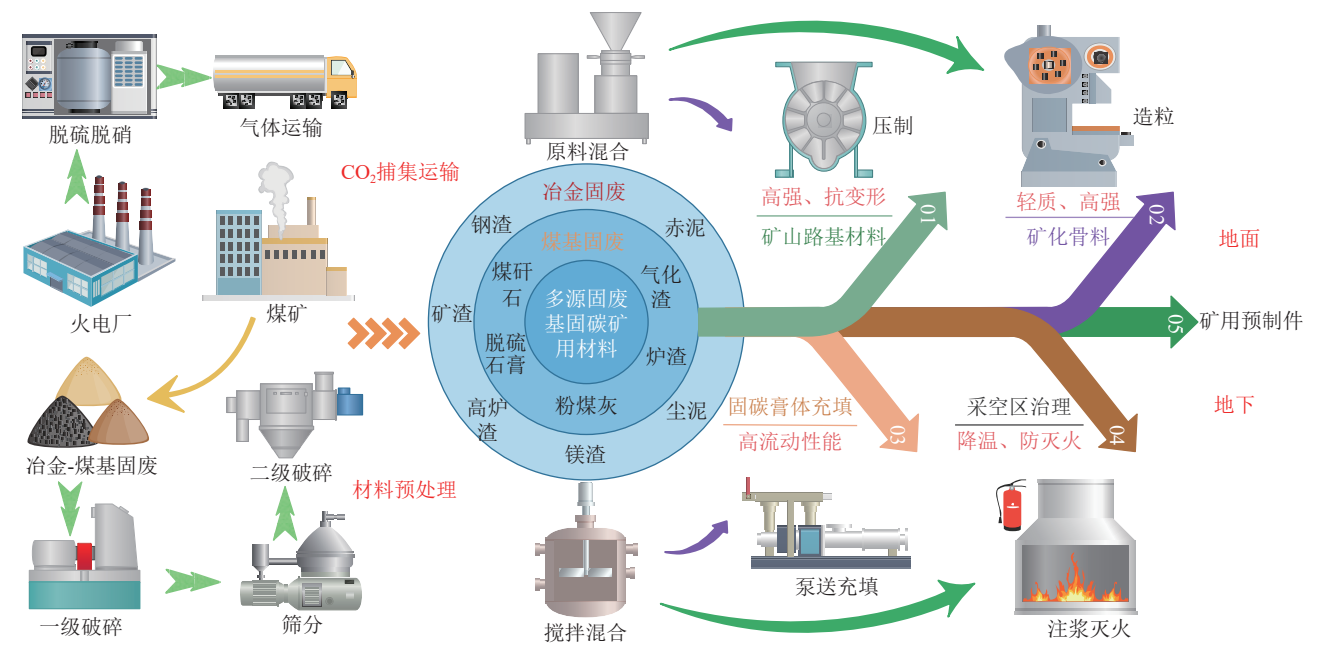


图 1 多源固废基固碳矿用材料矿山多场景利用途径

Fig.1 Multi-source solid waste base carbon fixation mining material multi-scene utilization way

表 1 冶金-煤基固废分类及组成

Table 1 Metallurgy-classification and composition of coal-based solid wastes

类别	固废大类	细分亚类	产生情况	主要组分
冶金固废	钢渣	转炉渣	超1亿t/a ^[26]	C ₃ S、C ₂ S、钙镁橄榄石、铁酸二钙
		电炉渣		
		铸余渣		
		不锈钢渣	超3亿t/a ^[27]	C ₃ S、C ₂ S、铝酸盐矿物
		气冷渣		
	高炉渣	粒化渣	超3亿t/a ^[27]	C ₃ S、C ₂ S、铝酸盐矿物
		膨胀矿渣		
		矿渣棉		
		烧结法赤泥	超7 000万t/a ^[28]	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ CaO、Fe ₂ O ₃
		拜耳法赤泥		
原性煤基固废	赤泥	联合法赤泥		
	镁渣	未细分	700万t/a ^[29]	MgO、SiO ₂ CaO、Al ₂ O ₃
	煤矸石	掘进矸石	6~8亿t/a ^[30]	碳质、Al ₂ O ₃ 、SiO ₂
		开采矸石		
		洗选矸石		
变性煤基固废	粉煤灰	未细分	约9亿t/a ^[31]	玻璃相、莫来石/ 刚玉、铁质微珠
		细渣		
	气化渣	粗渣	超5 000万t/a ^[32]	碳质大于30%、玻璃相

2) 矿化造粒工艺。通过 CO₂ 矿化冶金-煤基固废并利用造粒工艺可制备出力学性能优越的固废颗粒, 作为人造骨料使用。矿化造粒工艺技术原理是利用固废原料、水和 CO₂, 借助喷洒或滴流在一定的条件

下通过力学和化学矿化作用, 使固废原料颗粒相互黏结、连接, 制备成一定大小和特定形状的颗粒物。矿化造粒过程中, 原材料的性质、温度、湿度、黏结剂的选择以及造粒设备等均会影响造粒的性能和最终

质量。因此,在固废矿化造粒制备矿化骨料工艺步骤中应合理选择矿化工艺参数及矿化造粒设备类型,如滚筒造粒机、干法造粒机、湿法造粒机等。

3) 矿化搅拌工艺。矿化搅拌工艺是指利用 CO_2 直接干法矿化或 CO_2 直接湿法矿化工艺将冶金-煤基固废与 CO_2 进行搅拌并矿化,制备固碳矿用材料。矿化搅拌工艺的核心包括固废预处理、矿化反应器设计、 CO_2 通入与反应、矿化反应条件控制、产物回收等步骤。首先将 CO_2 气体通入固废矿化反应器中,控制反应 CO_2 气体通入速率和反应时间,控制反应温度、压力等参数以优化矿化反应速率和提高矿化产物质量。同时通过设计高效的矿化反应器,采用流化床、固定床或旋转床等不同矿化搅拌反应器类型,并根据具体工艺需求进行优化,实现 CO_2 与冶金-煤基固废的充分混合并提高矿化效率。

4) 干冰固碳充填工艺。干冰固碳充填工艺是一种利用干冰(固态 CO_2)进行固碳和充填的技术。在这个过程中,首先将气态 CO_2 压缩并冷却至极低温度,使其转化为干冰。干冰因其独特的物理性质,如低温、不易液化等,被广泛应用于多个领域。在固碳充填工艺中,干冰被用作充填材料,可以有效地固定和封存

CO_2 ,防止其排放到大气中,有助于减少温室气体排放,实现碳减排目标。同时,干冰充填还可以提供稳定的低温环境,对某些特定工艺过程起到冷却和保护作用,可以用于采场降温。此外,干冰充填材料在充填过程中易于控制和操作,可根据实际需求调整充填量和位置,提高了工艺效率和灵活性。

2 碱性固废 CO_2 直接矿化工艺路径

工业固废直接矿化在封存 CO_2 的同时有效解决了固废处置难题,实现了“以废治废”,将固废转变为高值化产品进行大规模工程应用。工业固废的直接矿化法分为干法矿化和湿法矿化,干法矿化为气固两相反应,通常需在高温高压或催化剂条件下进行,而湿法矿化包括气液两相及气液固三相矿化^[33],在常温常压条件下即可发生,固废直接矿化分类如图 2 所示。TAMILSELVI DANANJAYAN 等^[34]以粉煤灰为原料对比分析了直接干法矿化(气固)和湿法矿化(气液固),最终证实干法矿化过程十分缓慢,最大碳封存能力仅为 $26.3 \text{ g CO}_2/\text{kg}$ 粉煤灰,而湿法矿化效率大幅提升,可封存 $50.3 \text{ g CO}_2/\text{kg}$ 粉煤灰。上述研究表明湿法矿化效率更高,具有更大的碳封存潜力。

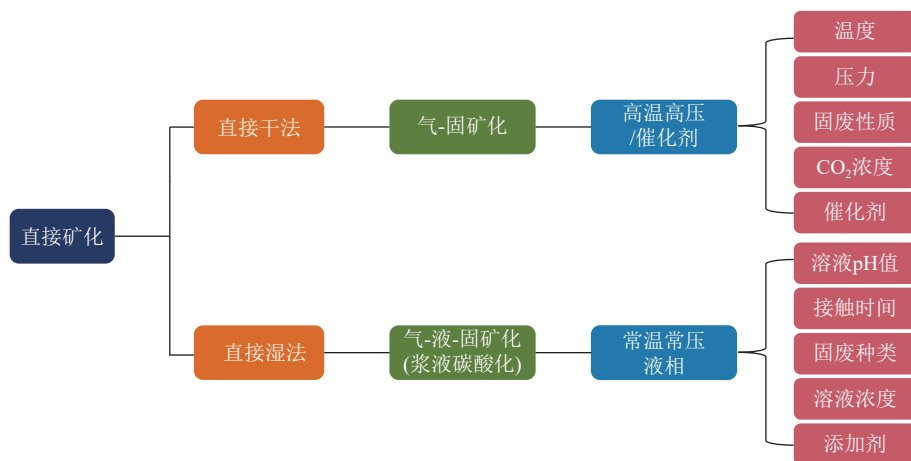


图 2 固废直接矿化路径分类

Fig.2 Direct mineralization path classification of solid waste

2.1 碱性固废直接干法矿化路径

直接干法矿化主要发生气固两相反应,具体包括标准 CO_2 养护、流动矿化及加压矿化等^[35]。固废直接干法矿化反应过程主要是气态 CO_2 扩散到碱基固废内部,并与其中的活性组分发生反应。但由于是直接气固反应, CO_2 在碱基固废中扩散困难,导致矿化效率低,因此常采用控制环境湿度或加速矿化方式提高矿化效率。

过去对固废干法矿化影响因素的研究主要集中在原材料的化学组成、温度^[36]、 CO_2 浓度和压力等。

基于原材料组成的影响,燕伟等^[37]通过多元固废粉煤灰基水泥胶砂固碳试验研究发现其 CO_2 吸收量相比硅酸盐水泥提高 10%,固碳潜力巨大。秦玲等^[38]研究了矿化养护对掺电石渣水泥石性能的影响,矿化养护后其强度及抗氯离子侵蚀性能显著提升,固碳率达 $11.19\%\sim 15.87\%$ 。此外,魏柯等^[39]综述了再生混凝土矿化的研究现状,通过矿化养护可提升再生骨料表层旧砂浆的密实性及再生混凝土的强度,但矿化过程受 CO_2 浓度和压力的影响较大。现有研究主要集中在矿化的外部影响因素,未来可重点关注多源固废的种

类及预处理方式优化、矿化机理等,提高直接干法矿化的效率。

通过将镁-煤基固废进行 CO_2 直接干法矿化在一定的成型压力下制成预制板材,可生产出兼备高强、经济、环保的新型固废基预制建材。XIE 等^[40]以冶金固废镁渣为胶凝材料,利用纸浆纤维制备纤维悬浮液,并通过将镁渣粉末、纤维和外加剂与水混合制成浆料,装入网状的不锈钢模具进行抽真空和脱水处理,在成型压力下压入纤维水泥板中。在不同的 CO_2 浓度、压力及矿化时间下养护得到 CO_2 固化纤维水泥板(CSFCB),制备流程如图3所示。通过研究表明,在CSFCB制备过程中提高矿化过程的 CO_2 浓度及延长矿化时间有利于纤维水泥板强度提升,制备得到的CSFCB的最大强度大于14 MPa,且具有很好的耐久性和抗冻融能力,环境和经济效益十分显著。

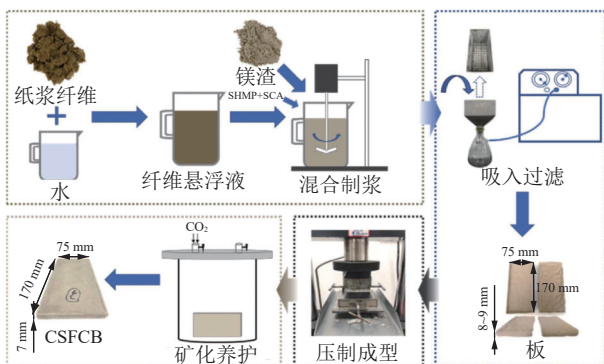


图3 镁渣矿化制备 CO_2 固化纤维水泥板^[40]

Fig.3 Preparation of CO_2 -solidified fiber cement board by magnesium slag mineralization^[40]

2.2 碱性固废直接湿法矿化路径

基于直接干法矿化(气固反应)效率低等问题,又提出了直接湿法矿化工艺。直接湿法矿化发生的矿

化反应由气固两相转变为气液固多相反应。直接湿法矿化所涉及的主要过程包括:①气态 CO_2 通过气液界面的物理传质;②气态 CO_2 溶解并扩散到液相;③溶解后的 CO_2 向活性物质表面转移;④钙、镁离子在液相中的电离和吸附;⑤碳酸盐沉淀的生成过程。直接湿法矿化过程示意图如图4。

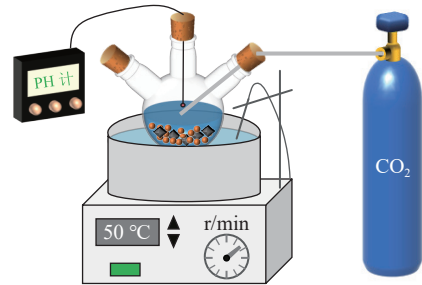


图4 直接湿法矿化过程气液固三相反应示意

Fig.4 Gas-liquid-solid three-phase reaction in direct wet mineralization process

直接湿法矿化效率的影响因素众多,秦波涛等^[41]对粉煤灰矿化烟气 CO_2 的原理及影响因素展开了分析,如图5所示,其影响因素包括 CO_2 压力、温度、水固比、搅拌方式及添加剂^[42]等。基于固废直接湿法矿化的研究,FANG 等^[43]利用快速湿矿化方法研究了矿化对细再生混凝土骨料($< 5 \text{ mm}$)性能的影响,发现10 min湿矿化能使骨料颗粒表层致密,10 nm以下的微小孔隙体积显著减小,矿化产物增加2.6~3.5%。此外,关于湿法矿化的影响因素研究,YE 等^[44]通过温度对镁渣湿矿化产物的影响研究发现随反应温度升高矿化产物类型呈明显差异化,且在40 °C达到最高矿化程度。卢豹等^[45]通过水固比对 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 矿物湿法矿化影响研究表明,纯 $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ 试样矿化增重率、抗压强度均随水固比的增加呈先上升后下降趋势。

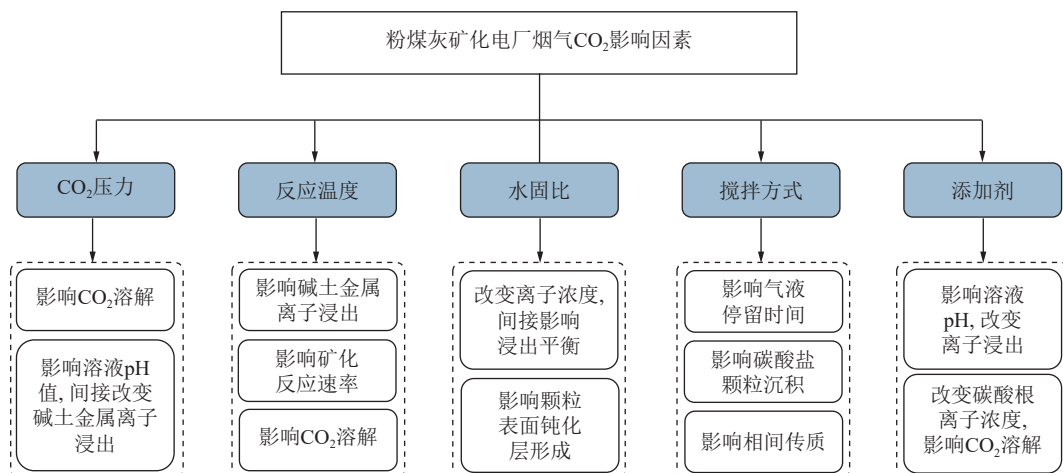


图5 粉煤灰矿化 CO_2 影响因素及作用机制^[41]

Fig.5 Influencing factors and mechanism of CO_2 mineralization in fly ash^[41]

综上,湿法矿化是一个气液固控制的复杂过程,且相较于干法矿化在常温常压条件下更易于对矿化效率进行宏观调控。

立足于固废处置、CO₂封存及采空区治理关键问题,刘浪等^[46]提出了CO₂充填理念,界定了CO₂充填基本类型,还给出了CO₂充填过程中的碳足迹和碳消耗计算方法。以冶金-煤基固废的绿色低碳处置为思路,利用直接湿法矿化将冶金-煤基固废(改性镁渣、粉煤灰、煤矸石等)协同CO₂制备的固碳充填材料可用于矿山充填,但需要满足矿山充填的流动性、力学强度等要求。采用鼓泡法搅拌在常温常压下向改性镁-煤基固废充填材料中通入CO₂制备了一种CO₂充填材料(CO₂-MCSB)^[47]。通过流动性能及流变参数测试发现新拌浆体的塌落度为125~146 mm,最大屈服应力147.08 Pa(小于200 Pa)^[48],满足充填管道输送要求,如图6所示。

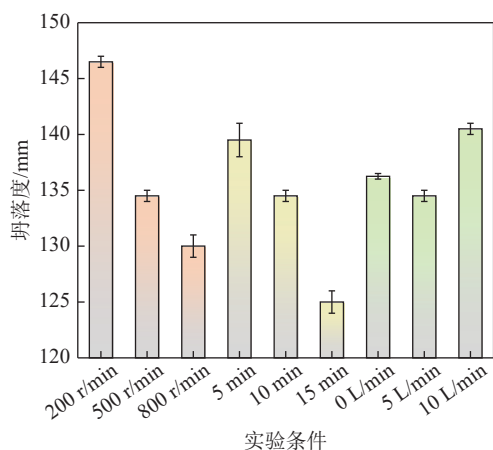


图6 新拌CO₂-MCSB浆体的塌落度^[48]

Fig.6 Collapse of the newly mixed CO₂-MCSB slurry^[48]

同时,对固化28 d后CO₂-MCSB的强度进行了测试分析,如图7所示。所有试样的28 d强度均高于对照组(0 L/min)。矿化试样强度提升效果显著,分别增长0.514~3.103 MPa。研究表明,强度增长的原因

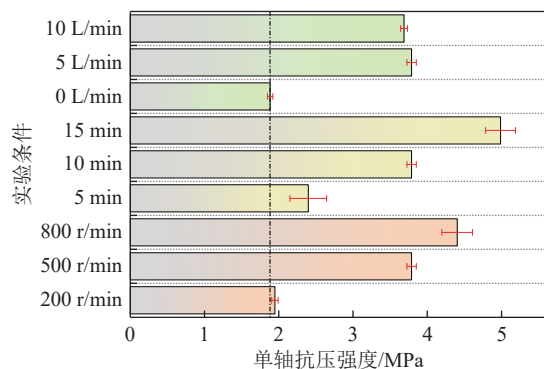


图7 CO₂-MCSB固化28 d强度^[47]

Fig.7 CO₂-MCSB curing strength for 28 d^[47]

是通入的气态CO₂溶解后与原料中的活性物质及其水化产物反应,生成微小碳酸钙晶体填充内部孔隙,使其微观结构更加致密。

此外,还对CO₂-MCSB的CO₂吸收量进行了计算分析,不同条件下CO₂-MCSB的CO₂吸收量结果如表2所示。结果表明,其CO₂吸收量介于1.3~14 mg/g CO₂-MCSB之间,且随着搅拌速率以及通气时间的增加显著提升。通过此研究表明,1 g CO₂-MCSB最多可固化14 mg CO₂,固碳能力显著。

表2 1 g CO₂-MCSB的CO₂吸收能力^[47]

Table 2 CO₂ absorption capacity of 1 g CO₂-MCSB^[47]

实验条件	1 g CO ₂ -MCSB CO ₂ 吸收能力/mg
200 r/min	5.1
500 r/min	6.9
800 r/min	14.0
5 min	2.4
10 min	6.9
15 min	10.3
0 L/min	0.0
5 L/min	6.9
10 L/min	1.3

3 固碳矿用材料制备及其性能研究

3.1 固碳矿用材料制备

3.1.1 原材料基础特性

本研究以改性镁-煤基固废为例,制备改性镁-煤基固废固碳矿用材料的原材料包括改性镁渣基胶凝材料(MC)、粉煤灰(FA)和煤矸石(CG)(产地:陕西榆林)、纯度为99.99%的CO₂气体及实验室自来水。采用PANalytical Axios型X射线荧光光谱仪(XRF)对原材料的化学组成进行分析,见表3。此外,实验所用煤矸石含水率较高,为了避免原材料自身含水率对实验结果的影响,对原材料的含水率进行了测试分析。

3.1.2 材料制备方式

通过控制不同液固比及成型方式制备改性镁-煤基固废固碳矿用材料(CO₂-MCSB),具体实验配比见表4。其中,“TH”表示矿化搅拌,“0”表示制备路基材料,“1”和“2”表示制备预制件,“3”和“4”表示制备固碳膏体充填材料,“5”和“6”表示制备注浆治理材料。CO₂-MCSB试样制备采用矿化反应釜及预制件模具进行,其结构如图8所示。设定反应釜搅拌速率200 r/min,通气速率5 L/min,通气(矿化)时间10 min。

表 3 原材料化学成分
Table 3 Chemical composition of raw materials

原料	质量分数/%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	其他
MC	29.58	6.48	47.55	5.83	3.81	0.56	5.23	0.31	0.65
FA	51.63	30.45	3.80	6.98	0.61	2.95	0.77	0.61	2.20
CG	56.65	24.60	1.34	7.34	1.51	3.75	1.89	1.12	1.80

注：改性镁渣基胶凝材料含水率0.61%，粉煤灰含水率1.37%，煤矸石含水率4.08%。

表 4 实验配比
Table 4 Experimental matching

组别	组成	液固比	矿化时间	制备方式
TH-0		0.03		搅拌混合
TH-1		0.13		压制成型
TH-2	MC(20%)	0.18		压制成型
TH-3	FA(10%)	0.23	10 min	自然成型
TH-4	CG(70%)	0.28		自然成型
TH-5		0.33		自然成型
TH-6		0.43		自然成型

根据前期开展的预实验探究结果,反应釜通气搅

拌完成后的材料按如下步骤进行:①液固比为 0.03 的对照组无胶结性,直接取样待进一步测试;②低液固比 (0.13、0.18) 的组别利用预制件压制模具制备预制件,压制成 50 mm×100 mm 的标准圆柱体试样,压制成型后在标准养护室 (湿度: 95±2%, 温度: (20±2)°C) 中养护 28 d, 制备预制件;③中液固比 (0.23、0.28) 的组别装入 50 mm×100 mm 的标准圆柱体模具中自然成型制备待测试样,脱模后放入标准养护室中养护 28 d, 制备膏体充填材料;④高液固比 (0.33、0.43) 的组别与中液固比的组别处理方式相同,但用于制备注浆治理材料。



图 8 固碳矿用材料制备反应釜及预制件实验装置

Fig.8 Experimental equipment for preparing reaction kettle and prefabricated parts with carbon fixation mineral materials

3.2 固碳矿用材料的基础性能

3.2.1 流动性能

利用微型坍落度量筒根据国家标准 GB/T 5 008 测试固碳矿用材料的流动性能。研究发现 CO₂-MC-SB 的液固比处于 0.03、0.13 及 0.18 的低水平时无流动性,为了更深入分析其流动规律,对液固比超过 0.23 的组别进行坍落度和扩展度测试,如图 9 所示。CO₂-MCSB 的坍落度值介于 60~141 mm,扩展度介于 8.1~39.5 cm 之间,且均随 L/S 的增加而增大。根据类似的膏体充填材料流动性能研究,ZHOU 等^[49]对 Mini-坍落度与流动性的相关性研究表明:坍落度值大于 71 mm 被认为具有良好的流动性,适用于工业管道泵送。因此,本研究中液固比超过 0.23 的 CO₂-MC-

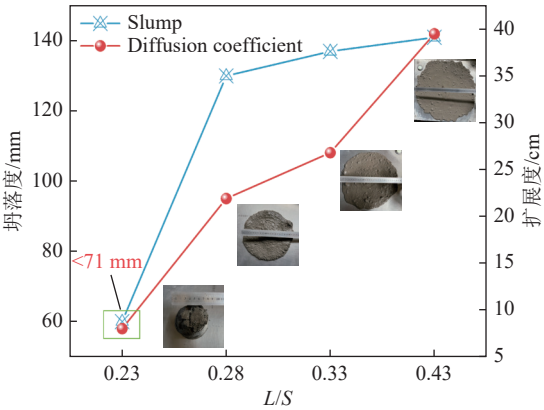


图 9 不同液固比下 CO₂-MCSB 的坍落度和扩展度

Fig.9 Slump and expansion of CO₂-MCSB under different liquid-solid ratios

SB 均满足充填管道输送要求。此外,研究发现液固比由 0.23 增加至 0.28 时,坍落度值由 60 mm 增加至 130 mm,增幅显著。但当液固比超过 0.28,坍落度随液固比增加的变化幅度明显减小。该结果为深入掌握 CO_2 -MCSB 的流动性调控机制及配比设计优化提供参考。

3.2.2 强度性能

采用 MTS C43.50 加载机对试样进行抗压强度测试,设定加载速率为 1 mm/min。已有研究表明,水泥基材料的力学性能与其水灰比及孔隙率密切相关^[50]。参与水化反应的混合水对抗压强度的提升具有积极作用,因为水化产物会不断填充孔隙结构;相反,未参与水化反应的多余混合水则会占据空间,形成不利于抗压强度发展的孔隙^[51-52]。不同液固比下 CO_2 -MCSB 试样的单轴抗压强度和密度如图 10 所示。 CO_2 -MCSB 试样固化 28 d 的单轴抗压强度值为 1.08~6.18 MPa,密度介于 1 643~2 041 kg/m^3 。特别地, $L/S=0.13$ 的试样由于液固比较低,导致试样的水化反应程度不足,造成试样成型后内部孔隙增多、密度下降,胶结性能减弱,导致抗压强度值偏低。 $L/S > 0.18$ 的 CO_2 -MCSB 试样抗压强度值随液固比的增加而明显减小。此外, $L/S=0.18$ 的试样抗压强度值达到 6.18 MPa,这归因于在压制成型过程中减小了 CO_2 -MCSB 浆体的实际液固比,提高了其致密性。

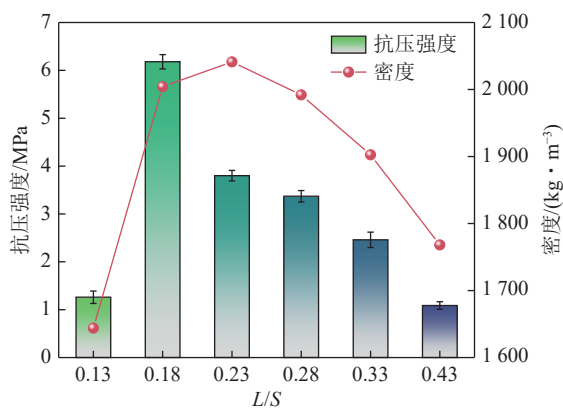


图 10 不同液固比下 CO_2 -MCSB 的抗压强度和密度

Fig.10 Compressive strength and density of CO_2 -MCSB at different liquid-solid ratios

3.2.3 固碳能力

1)TG-DTG 分析。采用日本 HITACHI STA200 型热重分析仪进行 TG/DTG 测试。不同液固比下 CO_2 -MCSB 试样的 TG/DTG 曲线如图 11 所示。图中出现了 3 个主要失重峰,其中 75~200 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重峰为水合物钙矾石 (AFt) 和水化硅酸钙 (C-S-H) 凝胶中的游离水、吸附水和弱结晶水的分解^[53-54], 420~

540 $^{\circ}\text{C}$ 之间的失重峰为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体脱羟基吸热^[55], 而 540~950 $^{\circ}\text{C}$ 对应于 CaCO_3 的脱碳阶段^[56]。随液固比增加,第一失重峰 (AFt 和 C-S-H) 明显增加,较高的液固比促进了 CO_2 -MCSB 的水化进程。同时在 $L/S=0.13$ 时 (蓝色曲线) 出现了十分明显的 CaCO_3 失重峰,表明矿化效果显著。

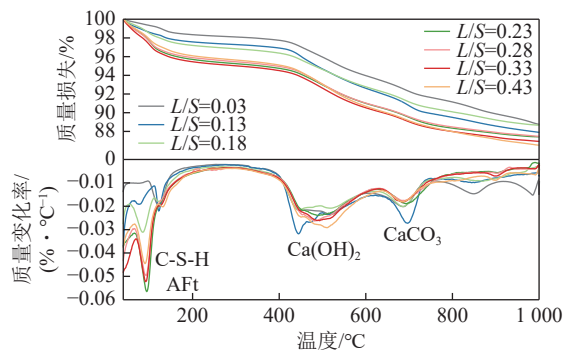


图 11 不同液固比下 CO_2 -MCSB 试样的 TG/DTG 曲线

Fig.11 TG/DTG curves of CO_2 -MCSB samples at different liquid-solid ratios

此外,在 540~950 $^{\circ}\text{C}$ 范围内出现多个失重峰,这可能与形成 CaCO_3 的结晶程度有关。其中 720~950 $^{\circ}\text{C}$ 为结晶良好的 CaCO_3 发生脱碳^[57], 540~720 $^{\circ}\text{C}$ 发生的质量损失可能形成了低结晶的 CaCO_3 ^[58]。 $L/S=0.03$ 的试样在 850 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现了较强的失重峰,这些峰证实 CO_2 -MCSB 在半干法矿化过程中形成了强结晶性的 CaCO_3 。随液固比增加 CaCO_3 失重峰出现左移,对应的温度区间减小,表明矿化产物 CaCO_3 的结晶程度降低。

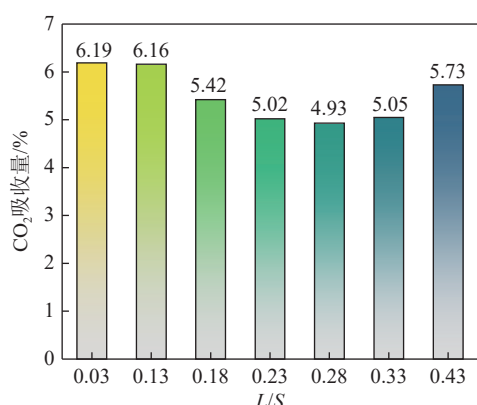
2)固碳能力分析。根据热重分析结果,在 540~950 $^{\circ}\text{C}$ 发生的质量损失归因于 CaCO_3 分解。因此,不同液固比下 CO_2 -MCSB 试样的 CO_2 吸收量依据式 (1)^[59]进行计算:

$$m(\text{CO}_2) = \frac{m_{540} - m_{950}}{m_{950}} \times 100\% \quad (1)$$

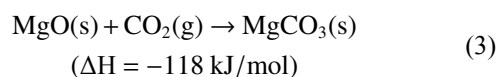
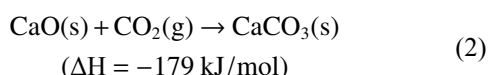
式中: $m(\text{CO}_2)$ 指 CO_2 吸收量; m_{540} 为试样在 540 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量; m_{950} 为试样在 950 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量。

通过计算得到 CO_2 -MCSB 的 CO_2 吸收量结果如图 12 所示。固碳搅拌 10 min 的 CO_2 -MCSB 最大 CO_2 吸收量为 6.19%,参考矿化效率计算方法^[60],其矿化效率达到 50.7%,其 CO_2 吸收量随液固比增加呈先减小后增加的趋势。这与文献^[61]中得出的结论类似,当 L/S 由 0.05 增加到 0.10 时 CO_2 吸收量增加, L/S 由 0.10 增加至 0.15 时 CO_2 吸收量下降。

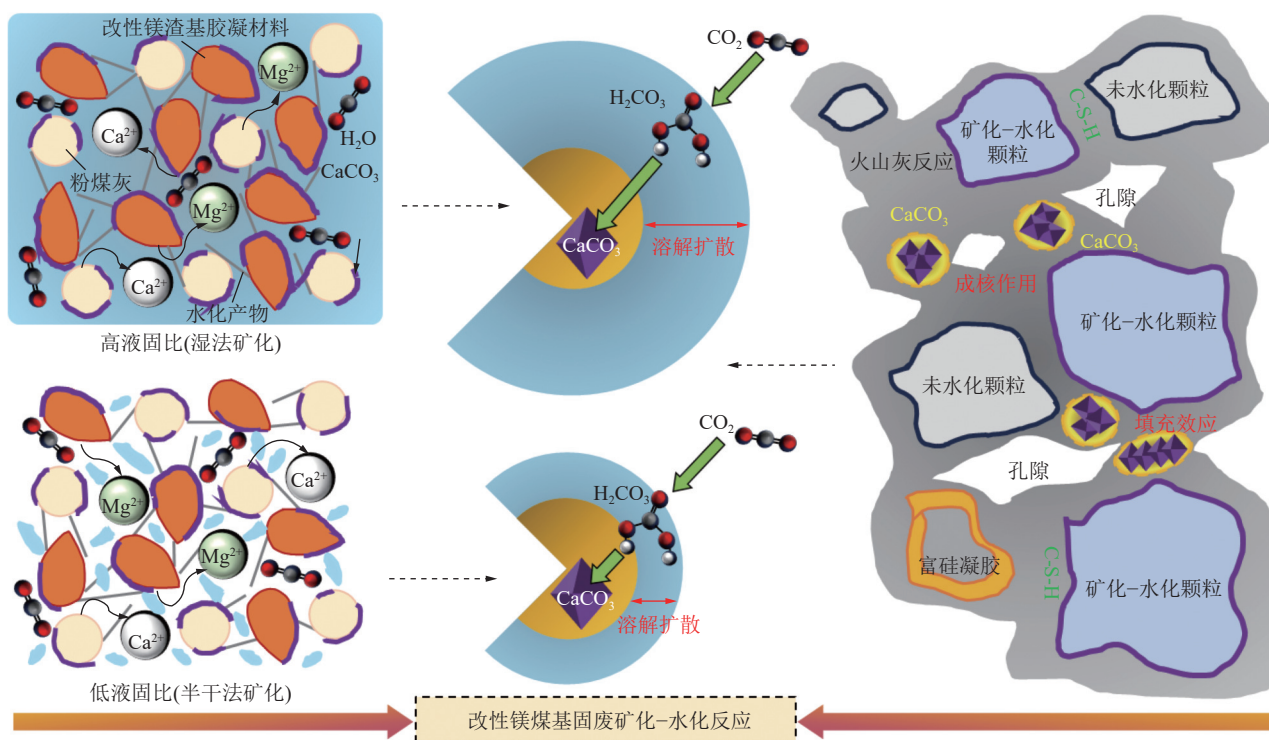
3)固碳机理分析。直接矿化包括直接干法、半干法和湿法矿化,区别在于反应的液固比 (L/S) 控制。

图12 CO₂-MCSB试样的CO₂吸收量Fig.12 CO₂ absorption of CO₂-MCSB sample

有关矿化水泥基材料的研究将 $L/S < 0.2$ 定义为干法矿化, $L/S > 5$ 为湿法矿化^[62]。在干法矿化过程中,气态 CO_2 与含钙、镁活性物质直接发生反应,生成碳酸盐(碳的最低能量状态),该反应放热,可用式(2)、式(3)表示:



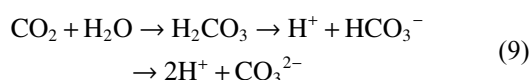
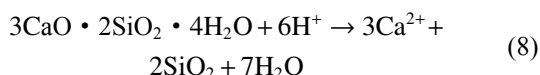
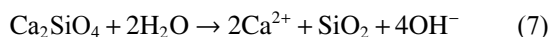
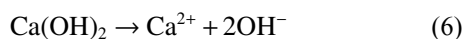
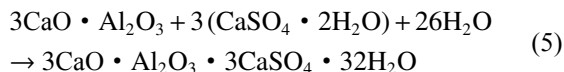
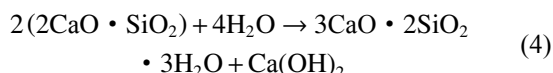
半干法和湿法矿化过程可通过精准调控液固比实现。不同液固比下 CO_2 -MCSB 的固碳机理如图13所示。因改性镁-煤基固废以含钙相为主,下面以钙离子为例进行分析。在 CO_2 -MCSB 的制备过程中会发生水化反应、火山灰反应^[63]和矿化反应。在水化反应过程中,活性物质溶解并与水反应形成 Aft、C-S-H 凝胶、氢氧化钙等水合分子及离子(式(4)、(5))^[64]。此外混合原料中含有一定量的活性二氧化硅、氧化铝等组分,再与氢氧化钙接触后发生火山灰反应也生成水化硅酸钙等。 CO_2 -MCSB 的矿化反应步骤如下:①原材料中的硅酸二钙以及水化产物氢氧化钙、水化硅酸钙中钙离子析出到液相(式(6)—式(8));②气态 CO_2 溶解、扩散到液相(式(9));③ CaCO_3 沉淀的生成^[65](式(10))。在此反应过程中,生成的 CaCO_3 可作为充填骨料使用,而产生的富硅凝胶作为胶凝材料填充内部孔隙,促使内部结构更加致密,从而提升强度。

图13 不同液固比下 CO_2 -MCSB 固碳机理模型Fig.13 Carbon sequestration mechanism model of CO_2 -MCSB under different liquid-solid ratios

固碳能力的研究结果显示,液固比对 CO_2 -MCSB 的 CO_2 吸收量具有显著影响。在液固比较高的条件下,钙离子溶解在液相中的量以及气态 CO_2 的溶解能力增强, CO_2 吸收效率提高。然而,若液固比过高,则会导致 CO_2 扩散能力有所减弱。相反,在液固比较

低的条件下,钙离子析出及 CO_2 的溶解速率明显下降,但 CO_2 扩散能力增加。因此, CO_2 -MCSB 的液固比与其固碳效率之间存在复杂的动态变化关系。不同液固比条件下 CO_2 -MCSB 的固碳机理揭示为寻求最佳的水分含量,以及最大限度提高 CO_2 -MCSB 的固碳能

力提供了依据。



4 固碳矿用材料多场景利用关键技术

基于 CO_2 直接矿化冶金-煤基固废制备固碳矿用材料关键技术,通过研究以改性镁渣、粉煤灰、煤矸石为原料制备的固碳矿用材料,针对不同液固比状态下 CO_2 -MCSB 的单轴抗压强度及 CO_2 吸收量进行综合评价,结果如图 14 所示。

低液固比下(高强度区)的 CO_2 -MCSB 试样强度值介于 4~6 MPa,中液固比下(中强度区)试样强度值介于 2~4 MPa,而高液固比下(低强度区)试样强

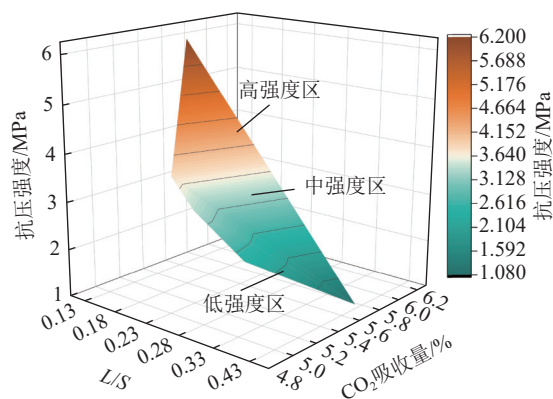


图 14 CO_2 -MCSB 的强度分布特征

Fig.14 Intensity distribution characteristics of CO_2 -MCSB

度为 1~2 MPa。因此,以强度分区特征为依据,对 CO_2 -MCSB 的适用范围进行评估,提出不同液固比下 CO_2 -MCSB 的多场景利用关键技术。

基于上述研究,以冶金-煤基固废制备的 CO_2 -MCSB 为例,依据 CO_2 -MCSB 的流动性能、强度特性和固碳能力,以控制液固比的方式对 CO_2 -MCSB 的矿山应用场景进行分类,不同液固比状态下 CO_2 -MCSB 的矿山多场景利用分类如图 15 所示。采用“1+X”应用模式将 CO_2 -MCSB 划分为 I、II、III、IV 型,分别应用于不同的矿山场景。“1”代表一种 CO_2 -MCSB 新材料,“X”代表“I、II、III、IV”等不同型材料的利用方式。其中, CO_2 -MCSB-I 型主要应用于矿山路基材,重点考虑其满足力学强度性能; CO_2 -MCSB-II 型为矿用预制件,满足强度要求的同时大幅提升矿

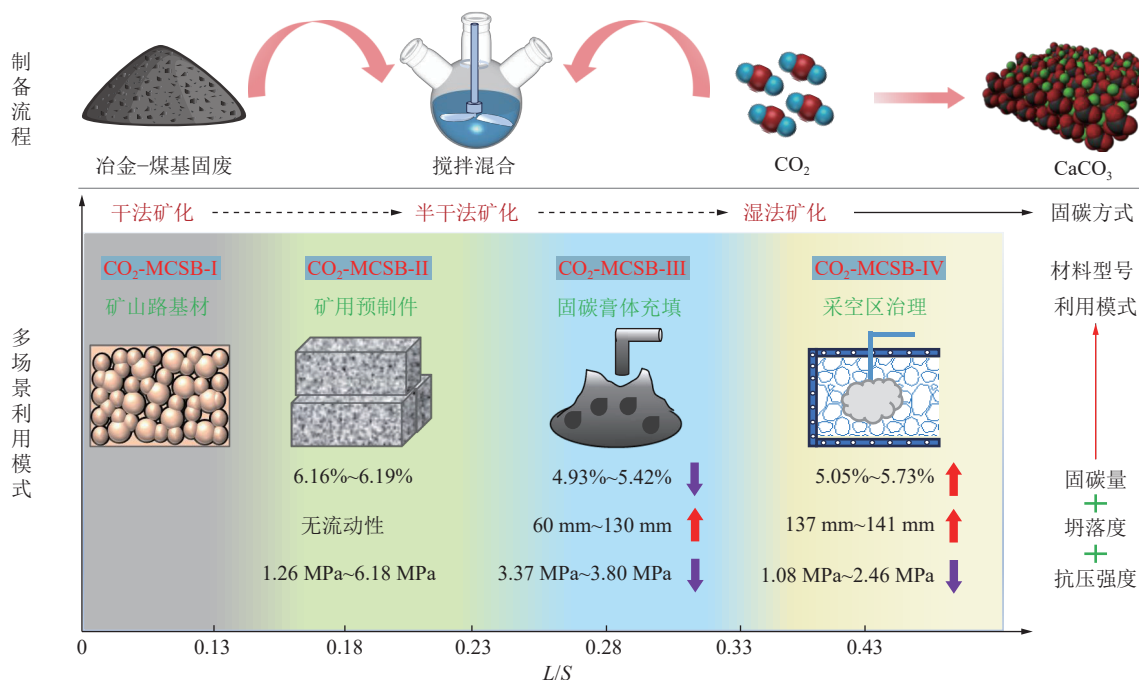


图 15 不同液固比下 CO_2 -MCSB 的多场景利用分类

Fig.15 Multi-scene utilization classification of CO_2 -MCSB under different liquid-solid ratios

井基建效率; CO_2 -MCSB-Ⅲ型作为固碳膏体充填材料, 需要兼顾充填的流动性及强度要求; CO_2 -MCSB-Ⅳ型可应用于采空区治理, 作为注浆密封加固材料使用, 可满足浆液扩散需求, 同时起加固顶板结构和隔绝氧气等作用。通过对 CO_2 -MCSB 的矿山多场景利用模式探究, 有望实现多源固废基固碳矿用材料的大规模矿山应用。

4.1 固碳矿用预制件制备关键技术

4.1.1 固碳矿用预制件制备总体思路

固碳矿用预制件制备总体思路是将碱基固废与 CO_2 化学封存相结合, 制备力学性能稳定的预制件用于矿山矸底板和挡墙构筑等。本研究以改性镁-煤基固废为例, 将改性镁-煤基固废与工业 CO_2 协同制备固碳预制件用于矿山领域, 该过程可以有效封存 CO_2 并提高预制件的强度和耐久性, 如图 16 所示。事实上, 制备矿用预制件的原材料大多以煤基固废为主, 其中 SiO_2 和 Al_2O_3 等是耐高温的来源^[66], 具有活性低、高温性能稳定的特点。此外, 原材料中含有的少量碱性物质易与 CO_2 发生反应, 增强矿用预制件的力学性能。因此制备得到的 CO_2 -MCSB-Ⅱ型矿用预制件具有力学性能好、耐高温性能优越的特点。 CO_2 -MCSB-

Ⅱ型矿用预制件的制备过程包括原材料搅拌混合、 CO_2 注入、加压压制成型、预制件养护等阶段。

此外, 胡达清等^[67]以燃煤灰渣、脱硫石膏和矿渣为基材, 研究了固废配比、矿化养护压力及温度对加气混凝土抗压强度和 CO_2 封存效率的影响, 发现保持一定的剩余水灰比对其早期强度提升和 CO_2 封存效率有益。LUO 等^[68]采用不同的成型压力 (10、15 和 20 MPa) 及 CO_2 压力 (0.1、0.25、0.5 和 1 MPa) 制备了矿化水泥压块, 发现在较高的成型压力和较低的 CO_2 压力下其矿化后水化的强度快速提升。

传统矸底板技术采用混凝土料浆浇筑, 该工艺存在料浆固化时间长、支模工艺繁琐等问题。若将 CO_2 -MCSB-Ⅱ型矿用固碳预制件用于巷道底板铺设具有显著技术优势: ①无需支模、脱模工序, 提高矸底板效率; ②节省料浆固化所浪费的时间。此外, 王双明等^[69]提出了煤炭开采扰动空间 CO_2 地下封存的技术思路。在储库封存 CO_2 时需要预先构筑封存空间, 以保证封存空间的密封性和抗渗性。因此, 可以考虑利用 CO_2 -MCSB-Ⅱ型矿用预制件作为储库挡墙构筑材料, 使其兼备高强度、低渗透功能性的同时提高储库构筑施工效率。

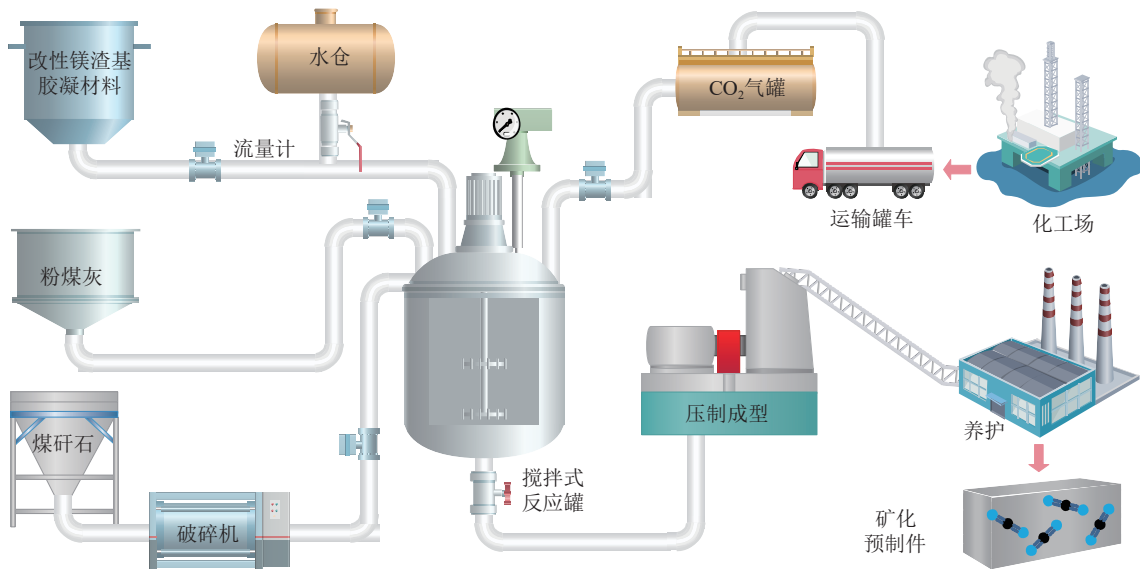


图 16 改性镁-煤基固废制备矿用固碳预制件工艺流程

Fig.16 Process flow of preparation of carbon prefabricated parts by modified magnesium-coal based solid waste

4.1.2 固碳矿用预制件制备难题及关键技术

矿用预制件应用是以“质量有保证, 运输有效率、施工更便捷”为目标, 以“预制件成型参数设计→专用运输设备改进→安全高效便捷施工”为技术思路, 采用压块固碳成型技术和专用装卸高效运输设备, 使性能稳定的预制件能够迅速应用于矸底板和挡墙构筑。其应用难题及关键技术包括以下三个方面: ①如何优

化预制件制备过程中材料组成、成型压力、尺寸设计和矿化养护时间是满足地质条件适应性的基础保障。②如何改进预制件的专用运输设备, 满足井巷狭小空间的高效运输是运输条件适应性的必然要求。③如何设计安全高效便捷的施工方案, 满足现场工艺工序的时空安排是施工条件适应性的重要举措。用于底板铺设的最大技术难题是不同矿井地质条件的适应

性,满足复杂地质条件下的应用需求,如软岩、底鼓巷道等。储库构筑矿用预制件制备的核心之一是在满足强度性能的基础上提高固碳能力,重点考虑预制件的防渗、耐久性能。成型压力、 CO_2 浓度、液固比等是矿用预制件制备的重要参数,为了实现此类矿用预制件的矿山工程应用,以添加功能性外加剂的方式研发高韧、低渗预制件。此外,通过精确的地质勘探和数值模拟分析,合理设计铺设底板结构和厚度,研发系列矿用预制件成型与自动铺设一体化成套技术装备。

4.2 固碳膏体充填开采关键技术

4.2.1 固碳膏体充填开采总体思路

固碳膏体充填总体思路是将 CO_2 封存与膏体充填技术相结合,利用碱基固废与 CO_2 发生矿化反应形

成稳定的碳酸盐结构,实现化学封存 CO_2 的同时提高膏体充填材料的力学性能。本研究利用鼓泡搅拌法在地面将改性镁-煤基固废浆体预先与 CO_2 搅拌混合,使其矿化吸收 CO_2 制成 CO_2 充填材料可直接用于充填开采,置换回收遗留煤柱资源,是实现改性镁-煤基固废固碳矿用材料的多场景利用方式之一,如图 17 所示。 CO_2 -MCSB-Ⅲ型膏体充填材料制备包含以下两种工艺路径:①路径一:在地表将矸石破碎并与固废基胶凝材料混合,采用鼓泡搅拌法同步注入 CO_2 ,制备含矸石骨料的矿化充填材料;②路径二:在地表浆体制备过程中不掺入矸石骨料,仅制备矿化固废胶凝材料,通过在井下构建充填硐室,将工作面开采过程的矸石进行破碎运输,再与矿化胶凝材料混合搅拌并泵送至待充区。

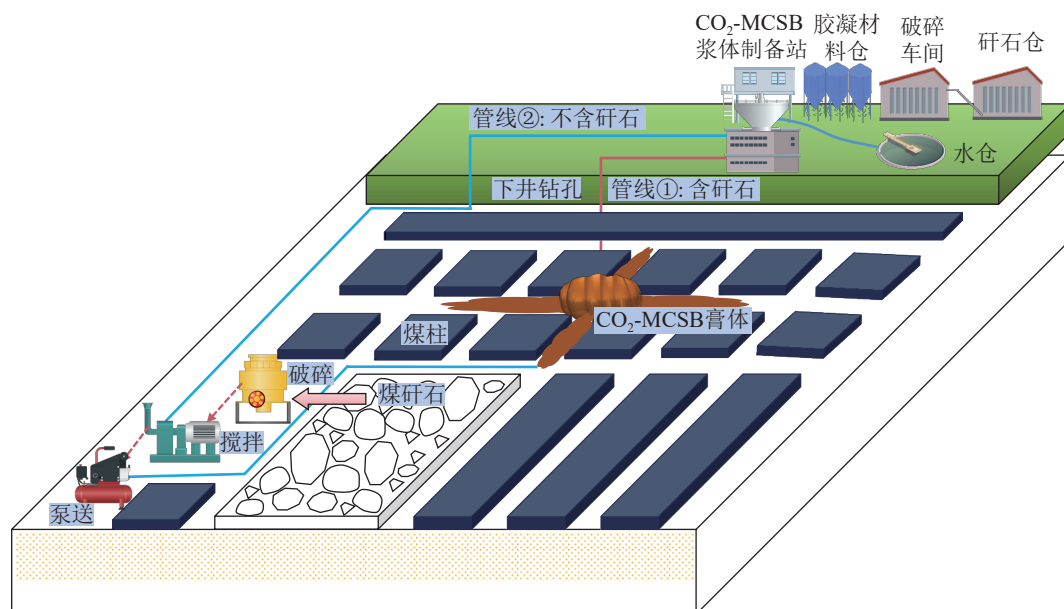


图 17 改性镁-煤基固废固碳矿用材料用于房柱式膏体充填

Fig.17 Modified magnesium-coal based solid waste carbon mineral material is used for room and pillar paste backfill

此外,周林邦等^[70]以粉煤灰质量分数为变量,对比研究了煤矸石骨料和风积砂骨料对充填材料流动度、流变性能以及抗压强度和沉缩量的影响,发现粉煤灰可改善新拌浆体的流动性,且以风积砂为骨料时导致充填体后期强度劣化。谢和平等^[71]提出了“煤矿负碳高效充填开采构想”,利用矸石胶结材料和 CO_2 快速混合,构建混合结构充填材料用于采空区充填。在传统房柱式采煤过程中遗留了大量的煤炭资源,目前条件下煤柱回收困难。通过注浆钻孔将 CO_2 -MCSB-Ⅲ型材料用于已采空区的充填,待 CO_2 -MCSB-Ⅲ型浆体固化后再将两侧遗留的煤柱资源回收,采用“充填-固化-回收”的充填开采模式,可提高煤炭资源利用率。

4.2.2 固碳膏体充填开采难题及关键技术

固碳膏体充填应用是以“高固碳、易流动、不逸气、强度优”为目标,以“ CO_2 膏体充填材料参数设计→管道输送工艺优化→末端残余 CO_2 气体捕集→充填区域气体与力学监测”为技术思路,采用固碳搅拌充填技术、残余 CO_2 收集与再吸收技术和井下气体状态实时感知与监测反馈一体化技术,为固碳膏体充填工艺能够实现全周期内安全稳定连续充填作业保驾护航。其应用难题及关键技术包括以下 3 个方面:①结合固废种类及自身物化特性,通过实验手段明晰多源固废的固碳机理,验证不同固废的固碳能力与输送性能,优化固碳膏体充填材料参数,有效提高充填材料的固碳能力和力学性能。②改进充填管路内部结

构,采用分离式双层管路与末端残余 CO_2 气体捕集相结合,揭示输送距离与 CO_2 吸收能力(与逸气量相对应)演化规律,动态调控膏体充填材料在输送过程中的 CO_2 吸收量。③根据固碳膏体充填工艺,搭建井下气体状态实时感知与监测反馈一体化系统,实时监测 CO_2 充填体区域气体浓度变化与充填体力学性能演化规律,指导充填作业的精准调控。团队早期通过固碳膏体充填材料性能实验研究发现固碳充填材料的强度与固碳能力成正比,同时吸收 CO_2 导致膏体流动性能劣化。此外,固碳膏体充填材料可能会携带微量 CO_2 气体,研究 CO_2 在膏体充填材料中的运移-扩散规律十分重要。因此将 CO_2 -MCSB-Ⅲ型材料应用于膏体充填,待解决的关键技术问题:开展强度性能优化及流动性能调控研究,鼓泡法气液固三相固碳强度强化机制研究,掌握超远距离输送流动沉降规律,开发基于固碳充填材料的超长距离防堵管、免洗管技术,搭建井下环境气体状态实时感知与监测反馈一体化系统,建立充填体稳定性评估体系。

4.3 固碳矿用材料用于采空区治理关键技术

4.3.1 固碳矿用材料用于采空区治理总体思路

固碳矿用材料用于采空区治理总体思路是将 CO_2 封存技术与采空区注浆充填技术相结合,制备具有高流动性和 CO_2 封存能力的注浆材料,实现固碳封

存与采空区的有效治理。事实上,在煤炭开采过程中会形成大面积的采空区,诱发上覆岩层导水裂隙带贯通造成地下水流失及溃水溃沙等生态环境问题^[72]。近年来,在广大学者和现场工作人员的不懈努力下形成多种有效的采空区注浆治理方式^[73],包括覆岩离层注浆、采空区防灭火注浆、采空区高位注浆充填和邻位注浆充填等。本研究制备的浓度较低的 CO_2 -MC-SB-Ⅳ型材料流动性能好,同时兼具黏结降温作用,可以用于采空区燃煤防治,达到隔绝氧气、充填封堵的作用。

此外,刘浪等^[74]利用改性镁渣和粉煤灰制备了超高流动性新型充填材料,可实现超远距离输送。尹希文等^[75]利用粉煤灰 CO_2 矿化制备煤矿固废防灭火材料,并确定了最佳矿化参数为 CO_2 体积分数 10%~15%、液固比 300 g/L、气体流量 1.0 L/min。同时,采用固废注浆修复含水层裂缝是煤矿开采保护上覆含水层的重要手段,GUO 等^[76]利用粉煤灰、煤矸石和膨润土等制备了地聚合物注浆修复材料,在修补导水裂缝后并眼最大排水量减少 87%,所用固废注浆材料满足工程渗流强度要求。综上,在不改变材料制备工艺的基础上,有望将 CO_2 -MCSB-Ⅳ型材料用于覆岩裂隙离层注浆治理,与采空区注浆防灭火管线“两线并用”,提高固碳矿用材料的利用效率,如图 18 所示。

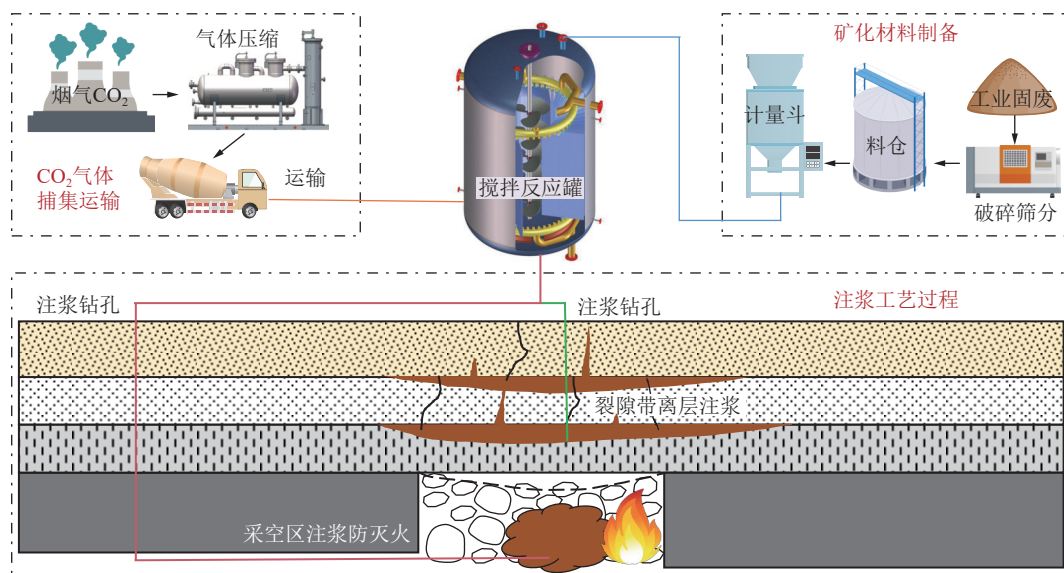


图 18 改性镁-煤基固废固碳矿用材料用于采空区治理

Fig.18 Modified magnesium-coal based solid waste carbon mineral material is used for goaf treatment

4.3.2 固碳矿用材料用于采空区治理难题及关键技术

固碳矿用材料用于采空区治理是以“低成本、易流动、防灭火”为目标,以“ CO_2 注浆治理材料参数设计→多种注浆充填工艺优化→注浆充填效果监测和

评价”为技术思路,采用高液固比的固碳注浆充填技术、无胶凝材料的全固废注浆充填料浆输送技术和注浆充填效果监测评价方案,为实现防灭火注浆充填、采空区治理降本增效提供重要指导意义。在 CO_2 -MCSB-Ⅳ型材料应用过程中,精确判识离层、裂隙的

关键位置是研究的重大难题,同时如何精准探测采空区危险源位置及可充空间精细化分析亟待研究。固碳矿用材料用于采空区治理需突破的关键技术包括:多源固废基固碳矿用材料性能优化、注浆材料-环境多场耦合机制及 CO_2 高效吸收搅拌反应装置研究,研发基于采空区危险源精准判识及可充空间精细计算的集成系统,建立“采空区危险源监测-固废注浆材料治理-注浆效果评价”体系。

4.4 固碳充填材料用于矿井降温关键技术

4.4.1 固碳充填材料用于矿井降温总体思路

基于矿山充填技术的演进历程,可划分为体积性充填、结构性充填和功能性充填^[77]。刘浪等^[78]提出了矿山功能性充填学术理念,赋予了充填体载冷、蓄热、储能、防渗及防辐射等拓展功能^[79]。前期研究发现,干冰具有高气体储存能力(1 体积干冰可凝固 170 体积的 CO_2)以及有效的相变降温能力(相变潜热为 117.04 MJ/m^3)^[80]。然而,将干冰直接输送至地下存在巨大挑战,如长距离输送困难、升华后膨胀等,需要寻求一种载体作为干冰输送媒介。 CO_2 -MCSB 材料具有高水化热,在加入干冰后不会导致浆体被冻结,故以 CO_2 -MCSB 充填材料为载体,在其制备过程中再混入一定体积的干冰,则可制备具有降温属性的干冰固碳充填材料用于矿井降温,实现干冰在矿井充填及 CO_2 封存中的应用,如图 19 所示。此外,与传统的干法-湿法矿化固碳相比,基于添加干冰的固碳充填技术操作简单,无需增加特定的矿化装备及系统,同时

减少了累计水化放热并有效利用了 CO_2 ,实现了 CO_2 高效封存。

4.4.2 固碳充填材料用于矿井降温难题及关键技术

干冰固碳充填材料在矿井降温中的应用是一种创新且有效的方法,但这一过程也伴随一些难题,并需要采用相应的关键技术来解决。现存难题:①干冰稳定性与储存。干冰在常温下易升华,这要求储存和运输过程中必须保持极低的温度。②干冰的固碳效率。干冰固碳的效率直接影响其降温效果,如何提高干冰与固废充填材料的结合效率是技术上的一个重要挑战。③固废充填材料的选择。选择合适的充填材料与干冰混合,以提高整体的热传导性能和稳定性也是需要解决的问题。此外,掺入干冰的固碳充填材料将是一个复杂的多相(气-液-固)材料,在传统煤基固废充填材料中加入干冰也导致材料的矿化-水化性能更加复杂,对于干冰与固废材料之间的物理化学相互作用关系以及多相转化稳定性亟待研究,包括最佳干冰掺量、添加顺序、适宜水灰比等,以及干冰掺量与降温效果之间的对应关系。干冰固碳充填材料用于矿井降温需突破的关键技术:①干冰高效制备与储存技术,研发高效的干冰制备工艺及先进的储存设备和技术,降低生产成本、确保干冰在储存和运输过程中的稳定性;②干冰固碳技术优化,研究如何提高干冰固碳效率,如通过改变干冰形态、增加接触面积等方法;③综合降温方案设计,结合矿井实际情况,设计综合的矿井降温方法。例如,通过将干冰固碳充填与矿井通风系统相结合,形成完整的矿井降温系统。

5 结论与展望

1) 现阶段我国冶金、煤基固废产量规模巨大,基于 CO_2 直接矿化技术思路并结合矿山开采现状,创新性地提出了旨在利用 CO_2 矿化冶金-煤基固废制备固碳矿用材料的多场景利用技术框架。该技术聚焦于多源固废基固碳矿用材料研发,并深入探索了这些材料在矿山特定场景下的模块化应用途径,其技术核心包括原材料选择与预处理、矿化造粒工艺、矿化搅拌工艺、干冰固碳充填工艺等多个方面。

2) 工业固废的直接矿化技术是一项集固废处理与 CO_2 封存于一体的创新策略,其中直接矿化方法包括直接干法和湿法矿化两大类。通过精确调控反应体系中的液固比,成功地在不同含水量条件下实现了冶金-煤基固废的直接矿化转化,制备出了多样化的固碳矿用材料。在矿化过程中,碳酸钙与富硅凝胶的生成扮演了重要角色,成为新的成核位点显著加速了水化反应的进程。经过计算分析,不同液固比条件下

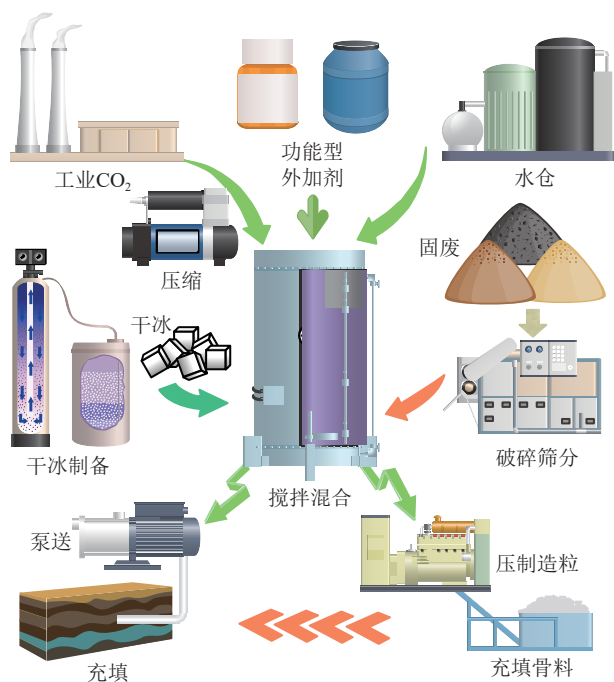


图 19 干冰固碳充填材料制备示意

Fig.19 Preparation of dry ice carbon backfill material

CO₂-MCSB 的固碳量高达 4.93%~6.19%, 10 min 矿化效率达到 50.7%, 充分验证了该技术在矿化封存 CO₂ 方面的卓越成效。

3) 本研究深入探索了在不同液固比条件下, CO₂-MCSB 在多种矿山应用场景中的适用性。具体而言, 当液固比低于 0.23 时, I、II 型 CO₂-MCSB 无流动性, 其 28 d 抗压强度最高可达 6.18 MPa, 这使得它们成为矿山路基材料及矿用预制件的理想选择。对于液固比在 0.23 至 0.33 之间的 III 型 CO₂-MCSB, 其不仅满足膏体充填材料的管输性能, 且抗压强度介于 2.46~3.80 MPa, 非常适用于矿山的固碳膏体充填作业及房柱式采煤遗留煤柱的回收。而当液固比超过 0.33 时, 尽管 IV 型 CO₂-MCSB 抗压强度相对较低, 但其卓越的流动性和降温属性为其在采空区治理方面提供了广泛应用潜力, 例如作为注浆材料用于防灭火、灌浆加固等作业中。

4) 矿化技术作为一种高效协同工业固废处置与 CO₂ 封存的策略, 通过不断探索与创新, 构建出多种基于多源固废的固碳矿用材料新型应用模式, 实现固体废弃物的价值转化与增值利用, 不仅经济效益显著, 还对推动“双碳”目标的实现及矿区绿色低碳发展具有深远意义。展望未来, 应着重聚焦于以下几个关键领域: 深入探究固废在多相多场条件下的复杂固碳机理, 明确固碳充填材料在超长距离输送过程中的沉降规律, 研发高效固废 CO₂ 矿化反应器, 以及推动固废矿化材料制备与充填应用的一体化装备体系的开发。同时, 积极开发具备新型功能特性的充填材料, 不断拓宽固碳矿用材料应用边界与功能属性, 以期在更多元化的场景中发挥其独特作用, 为矿区的可持续发展注入新的活力。

参考文献(References):

- [1] 刘浪, 阮仕山, 方治余, 等. 镁渣的改性及其在矿山充填领域的应用探索[J]. 煤炭学报, 2021, 46(12): 3833-3845.
LIU Lang, RUAN Shishan, FANG Zhiyu, et al. Modification of magnesium slag and its application in the field of mine filling[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(12): 3833-3845.
- [2] ZHANG Kuai, LI Shuai, YAN Hongyan, et al. Research Status and Prospects of Ceramic Materials Prepared from Metallurgical Solid Waste[J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources: 1-14[2023-11-20]. [检查更新文献信息]
3-11-20].
- [3] 杨科, 何淑欣, 何祥, 等. 煤电化基地大宗固废“三化”协同利用基础与技术[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(4): 69-82.
YANG Ke, HE Shuxin, HE Xiang, et al. Foundation and technology of coordinated utilization of bulk solid waste ‘Three modernizations’ in coal power base[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(4): 69-82.
- [4] 叶云云, 廖海燕, 王鹏, 等. 我国燃煤发电 CCS/CCUS 技术发展方向及发展路线图研究[J]. 中国工程科学, 2018, 20(3): 80-89.
YE Yunyun, LIAO Haiyan, WANG Peng, et al. Research on technology directions and roadmap of CCS/CCUS for coal-fired power generation in China[J]. Strategic Study of CAE, 2018, 20(3): 80-89.
- [5] 王双明, 刘浪, 朱梦博, 等. “双碳”目标下煤炭绿色低碳发展新思路[J]. 煤炭学报, 2024, 49(1): 152-171.
WANG Shuangming, LIU Lang, ZHU Mengbo, et al. New way for green and low-carbon development of coal industry under the target of “dual-carbon” [J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(1): 152-171.
- [6] ZHANG C, LIU S H, TANG P, et al. Enhancing the hardening properties and microstructure of magnesium slag blocks by carbonation-hydration sequential curing[J]. Journal of Building Engineering, 2023, 76: 107414.
- [7] XU Z H, ZHANG Z X, HUANG J S, et al. Effects of temperature, humidity and CO₂ concentration on carbonation of cement-based materials: A review[J]. Construction and Building Materials, 2022, 346: 128399.
- [8] VILLMOW S, MIELKAU A, GOETZ-NEUNHOEFFER F, et al. Wet carbonation of C₃A and pre-hydrated C₃A[J]. Cement and Concrete Research, 2023, 173: 107259.
- [9] 朱磊, 古文哲, 宋天奇, 等. 煤基固废矿化封存 CO₂ 技术研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(2): 309-328.
ZHU Lei, GU Wenzhe, SONG Tianqi, et al. Research progress of CO₂ storage technology by mineralization of coal-based solid waste[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(2): 309-328.
- [10] ZHANG Y H, CHEN H P, WANG Q. Accelerated carbonation of regenerated cementitious materials from waste concrete for CO₂ sequestration[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 55: 104701.
- [11] LIU S H, SHEN P L, XUAN D X, et al. A comparison of liquid-solid and gas-solid accelerated carbonation for enhancement of recycled concrete aggregate[J]. Cement and Concrete Composites, 2021, 118: 103988.
- [12] LUO Z T, WANG Y, YANG G J, et al. Effect of curing temperature on carbonation behavior of steel slag compacts[J]. Construction and Building Materials, 2021, 291: 123369.
- [13] ZHANG W, GU J R, ZHOU X, et al. Circulating fluidized bed fly ash based multi-solid wastes road base materials: Hydration characteristics and utilization of SO₃ and f-CaO[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 316: 128355.
- [14] 吕知文, 李宇晴, 杨晶晶, 等. 固废基多孔材料捕集封存 CO₂ 特性研究[J]. 环境工程, 2023, 41(6): 38-46.
LYU Zhiwen, LI Yuqing, YANG Jingjing, et al. Preparation of solid waste-based porous materials by physical foaming to capture and store CO₂[J]. Environmental Engineering, 2023, 41(6): 38-46.
- [15] 王宝凤, 王术高, 程芳琴. 固废基硫掺杂多孔炭材料制备及其对 CO₂ 吸附性能研究进展[J]. 化工学报, 2024, 75(2): 395-411.
WANG Baofeng, WANG Shugao, CHENG Fangqin. Progress in preparation and CO₂ adsorption properties of solid waste-based sulfur-doped porous carbon materials[J]. CIESC Journal, 2024, 75(2): 395-411.

- [16] 桂敬能, 高培伟, 耿飞, 等. 工业副产石膏碳化法制备碳酸钙的研究现状[J]. 无机盐工业, 2018, 50(8): 22–25.
GUI Jingneng, GAO Peiwei, GENG Fei, et al. Present research situation of preparation of calcium carbonate by industrial by-product gypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(8): 22–25.
- [17] GAO Y H, LIU L, FANG Z Y, et al. A backfill material without cementitious material: Carbonation curing magnesium slag based full solid waste backfill material[J]. *Journal of Central South University*, 2024, 31(5): 1507–1525.
- [18] TANG B W, FAN M, YANG Z Q, et al. A comparison study of aggregate carbonation and concrete carbonation for the enhancement of recycled aggregate pervious concrete[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 371: 130797.
- [19] LIU L X, LIU Y L, TIAN X G, et al. Superior CO₂ uptake and enhanced compressive strength for carbonation curing of cement-based materials via flue gas[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 346: 128364.
- [20] LI N, UNLUER C. A comparative study of ethylenediamine tetraacetic acid induced gas-solid and liquid-solid accelerated carbonation for enhancement of steel slag aggregates[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 400: 132539.
- [21] YE X H, CHEN T W, CHEN J K. Carbonation of cement paste under different pressures[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 370: 130511.
- [22] 徐明超, 郑克仁, 张祺庆, 等. 钢渣高效碳化及无定形二氧化硅制备[J]. *建筑材料学报*, 2024, 27(10): 955–961.
XU Mingchao, ZHENG Keren, ZHANG Zhenqing, et al. High-efficiency carbonation of steel slag and preparation of amorphous silica[J]. *Journal of Building Materials*, 2024, 27(10): 955–961.
- [23] ZHOU Y Q, WU F S, JINAG L, et al. Production of vaterite via wet carbonation of carbide residue: Enhancing cement properties and CO₂ sequestration[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2024, 150: 105549.
- [24] SHEN P L, ZHANG Y Y, JIANG Y, et al. Phase assemblance evolution during wet carbonation of recycled concrete fines[J]. *Cement and Concrete Research*, 2022, 154: 106733.
- [25] 马立强, 翟江涛, NGO Ichhuy. CO₂ 矿化煤基固废制备保水开采负碳充填材料试验研究[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(12): 4228–4236.
MA Liqiang, ZHAI Jiangtao, ICHHUY N. Experimental study on preparation of negative carbon filling material for water protection mining by CO₂ mineralization of coal-based solid waste[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(12): 4228–4236.
- [26] 马爱佳, 李鄂豪, 胡健坤. 钢渣沥青混凝土在道路工程中的应用现状研究[J]. *交通节能环保*, 2024, 20(2): 136–138.
MA Aijia, LI Ehao, HU Jiankun. Study on the Application Status of Steel Slag Asphalt Mixture in Road Engineering[J]. *Transport Energy Conservation & Environmental Protection*, 2024, 20(2): 136–138.
- [27] 孙瑞靖, 康月, 邵宸, 等. 气淬高炉渣珠强化冷却凝固过程数值仿真[J]. *中国冶金*, 2024, 34(9): 34–44.
SUN Ruijing, KANG Yue, SHAO Chen, et al. Numerical simulation of enhanced cooling and solidification process of gas quenched blast furnace slag beads[J]. *China Metallurgy*, 2024, 34(9): 34–44.
- [28] 孙涛涛, 荣嵘, 洪亚军, 等. 赤泥提铁研究进展[J]. *中国有色冶金*, 2024, 53(2): 22–33.
SUN Taotao, RONG Rong, HONG Yajun, et al. Research progress on iron recovery from red mud[J]. *China Nonferrous Metallurgy*, 2024, 53(2): 22–33.
- [29] 孙睿, 郭兆杰, 王栋民, 等. 超细镁渣微粉-水泥复合胶凝材料的性能及水化机理[J]. *材料导报*, 2023, 37(9): 98–108.
SUN Rui, GUO Zhaojie, WANG Dongmin, et al. Properties and hydration mechanism of ultrafine magnesium slag powder-cement composites cementitious materials[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(9): 98–108.
- [30] CUI Xinru, HUO Xuejie, ZHOU Bingjie, et al. Spatial Distribution Characteristics and Graded Utilization Path of Coal Gangue in China[J/OL]. *Environmental Science*: 1-14[2024-07-12]. [重新核对文献信息]
4-07-12].
- [31] 柴磊, 岳天, 严志桦, 等. 粉煤灰资源化利用研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41(2): 93–98.
CHAI Lei, YUE Tian, YAN Zhihua, et al. Research progress on resource utilization of fly ash[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2023, 41(2): 93–98.
- [32] ZHANG Jiazheng, MAO Yanpeng, WEI Guangshuo, et al. Co-processing technology for utilizing coal gasification slag as an alternative fuel in cement kilns[J/OL]. *Chemical Industry and Engineering Progress*: 1-12[2024-09-09]. [重新核对文献信息]
4-09-09].
- [33] 何民宇, 刘维燥, 刘清才, 等. CO₂ 矿物封存技术研究进展[J]. *化工进展*, 2022, 41(4): 1825–1833.
HE Minyu, LIU Weizao, LIU Qingcai, et al. Research progress in CO₂ mineral sequestration technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(4): 1825–1833.
- [34] TAMILSELVI DANANJAYAN R R, KANDASAMY P, AN-DIMUTHU R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 4173–4182.
- [35] 吴琼, 胡忠君, 王健作, 等. 再生粗骨料碳化处理及其对再生混凝土性能的影响研究进展[J]. *建筑结构*, 2023, 53(S2): 1347–1351.
WU Qiong, HU Zhongjun, WANG Jianwu, et al. Research progress of carbonization treatment of recycled coarse aggregate and its effect on properties of recycled concrete[J]. *Building Structure*, 2023, 53(S2): 1347–1351.
- [36] 元强, 张胶玲, 张苏辉, 等. CO₂ 矿化再生骨料物理性能影响因素与机理[J]. *建筑材料学报*, 2024, 27(10): 895–903.
YUAN Qiang, ZHANG Jiaoling, ZHANG Suhui, et al. Influencing factors of physical properties of CO₂ mineralized recycled aggregate and its mechanism[J]. *Journal of Building Materials*, 2024, 27(10): 895–903.
- [37] 燕伟, 李驰, 邢渊浩, 等. 循环流化床多元固废粉煤灰基水泥胶砂固碳试验研究[J/OL]. *材料导报*: 1-15[2024-05-21].
YAN Wei, LI Chi, XING Yuanhao, et al. Experimental study on carbon fixation of circulating fluidized bed multi-solid waste fly ash-based cement mortar[J/OL]. *Materials Reports*: 1-15[2024-05-21].
- [38] 秦玲, 毛星泰, 谢期劫, 等. 碳化养护对掺电石渣水泥石性能的影响

- 响[J]. 复合材料学报, 2024, 41(2): 1001–1010.
- QIN Ling, MAO Xingtai, XIE Qijie, et al. Effect of carbonation curing on the performance of cement paste added with carbide slag[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(2): 1001–1010.
- [39] 魏柯, 孔爱散, 詹培敏. 再生骨料混凝土碳化及固碳效率的研究进展[J]. *混凝土*, 2023(11): 165–169, 180.
- WEI Ke, KONG Aisan, ZHAN Peimin. Review and prospect on carbonation and carbon sequestration efficiency of recycled aggregate concrete[J]. *Concrete*, 2023(11): 165–169, 180.
- [40] XIE D M, ZHANG Z P, LIU Z C, et al. Utilization of magnesium slag to prepare CO₂ solidified fiber cement board[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 411: 134345.
- [41] 秦波涛, 冯乐乐, 邵旭. 粉煤灰矿化电厂烟气 CO₂ 技术及关键科学问题[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(2): 1161–1173.
- QIN Botao, FENG Lele, SHAO Xu. Mineralization of CO₂ from power plant flue gas by fly ash: Technology and key scientific issues[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(2): 1161–1173.
- [42] 丁亚红, 宁威, 武军, 等. 粒径对加速碳化再生细骨料性能的影响[J]. *河南理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 42(5): 190–196.
- DING Yahong, NING Wei, WU Jun, et al. Effects of particle size on properties of fine recycled fine aggregate by accelerated carbonation[J]. *Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science)*, 2023, 42(5): 190–196.
- [43] FANG X L, XUAN D X, SHEN P L, et al. Fast enhancement of recycled fine aggregates properties by wet carbonation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 313: 127867.
- [44] YE J H, LIU S H, FANG J R, et al. Effect of temperature on wet carbonation products of magnesium slag[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 425: 135949.
- [45] 卢豹, 郜效娇, 蒋伟丽, 等. 水固比对 Ca₃Si₂O₇ 矿物碳化的影响[J]. *材料导报*, 2016, 30(2): 114–117, 122.
- LU Bao, GAO Xiaojiao, JIANG Weili, et al. The influence of water solid ratio to the carbonization of rankinite[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(2): 114–117, 122.
- [46] 刘浪, 方治余, 王双明, 等. 煤矿充填固碳理论基础与技术构想[J]. *煤炭科学技术*, 2024, 52(2): 292–308.
- LIU Lang, FANG Zhiyu, WANG Shuangming, et al. Theoretical basis and technical conception of backfill carbon fixation in coal mine[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(2): 292–308.
- [47] LIU L, XIA L, FANG Z Y, et al. Performance study of modified magnesium-coal based solid waste negative carbon backfill material: Strength characteristics and carbon fixation efficiency[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(5): 113281.
- [48] XIA L, LIU L, FANG Z Y, et al. The effect of different process parameters on the flowability of modified magnesium-coal based solid waste carbon fixation backfill slurry rich in dicalcium silicate[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2024, 83(16): 460.
- [49] ZHOU N, ZHANG J X, OUYANG S Y, et al. Feasibility study and performance optimization of sand-based cemented paste backfill materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 259: 120798.
- [50] TAI Y T, ZHOU J K, YE N J. Experimental investigation on the effect of pressure-filtration method on compressive strength and microstructure of cement paste[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 309: 125148.
- [51] SINGH S B, MUNJAL P, THAMMISHETTI N. Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar[J]. *Journal of Building Engineering*, 2015, 4: 94–100.
- [52] LI L B, ZHANG H M, GUO X Y, et al. Pore structure evolution and strength development of hardened cement paste with super low water-to-cement ratios[J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 227: 117108.
- [53] ZAJAC M, SKIBSTED J, DURDZINSKI P, et al. Kinetics of enforced carbonation of cement paste[J]. *Cement and Concrete Research*, 2020, 131: 106013.
- [54] ZHAO Z G, QU X L, LI J H. Microstructure and properties of fly ash/cement-based pastes activated with MgO and CaO under hydrothermal conditions[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2020, 114: 103739.
- [55] LI H, ZHANG S Y, WANG K, et al. Effect of CO₂ capture on the performance of CaO-activated slag pastes and their acid resistance [J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 365: 130039.
- [56] DUAN P, YAN C J, ZHOU W, et al. Fresh properties, compressive strength and microstructure of fly ash geopolymers paste blended with iron ore tailing under thermal cycle[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 118: 76–88.
- [57] SHORT N R, PURNELL P, PAGE C L. Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes[J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(1): 35–41.
- [58] ROSTAMI V, SHAO Y X, BOYD A J, et al. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing[J]. *Cement and Concrete Research*, 2012, 42(1): 186–193.
- [59] QIN L, GAO X J. Properties of coal gangue-Portland cement mixture with carbonation[J]. *Fuel*, 2019, 245: 1–12.
- [60] ANDRADE C, SANJUÁN M Á. Carbon dioxide uptake by pure Portland and blended cement pastes[J]. *Developments in the Built Environment*, 2021, 8: 100063.
- [61] YANG Q, LI C, JIANG Z W. Influence of compaction pressure and liquid to solid ratio on properties and microstructure of phosphorous slag-based CO₂ activated binder[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 372: 130856.
- [62] CHEN Z M, LI R, ZHENG X M, et al. Carbon sequestration of steel slag and carbonation for activating RO phase[J]. *Cement and Concrete Research*, 2021, 139: 106271.
- [63] 杨涛, 胡婧妍, 韩世勇, 等. 煤矿 CO₂ 矿化充填技术研究进展[J]. *华北科技学院学报*, 2023, 20(5): 30–35.
- YANG Tao, HU Jingyan, HAN Shiyong, et al. Research progress on CO₂ mineralization filling technology in coal mines[J]. *Journal of North China Institute of Science and Technology*, 2023, 20(5): 30–35.
- [64] PETER M A, MUNTEAN A, MEIER S A, et al. Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study[J]. *Cement and Concrete Research*, 2008, 38(12): 1385–1393.
- [65] 张亚朋, 崔龙鹏, 刘艳芳, 等. 3 种典型工业固废的 CO₂ 矿化封存性能[J]. *环境工程学报*, 2021, 15(7): 2344–2355.
- ZHANG Yapeng, CUI Longpeng, LIU Yanfang, et al. Comparison of three typical industrial solid wastes on the performance of CO₂

- mineralization and sequestration[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2021, 15(7): 2344–2355.
- [66] IYER R S, SCOTT J A. Power station fly ash: A review of value-added utilization outside of the construction industry[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2001, 31(3): 217–228.
- [67] 胡达清, 罗旷, 张威, 等. CO₂ 矿化燃煤灰渣基加气混凝土配方研究[J]. *洁净煤技术*, 2023, 29(4): 148–157.
HU Daqing, LUO Kuang, ZHANG Wei, et al. Study on formulation of aerated concrete by CO₂ mineralization using coal ash[J]. *Clean Coal Technology*, 2023, 29(4): 148–157.
- [68] LUO S, GUO M Z, ZHU F P, et al. Role of interaction between molding pressure and CO₂ pressure in carbonating cement block[J]. *Journal of Building Engineering*, 2023, 78: 107579.
- [69] 王双明, 申艳军, 孙强, 等. “双碳”目标下煤炭开采扰动空间 CO₂ 地下封存途径与技术难题探索[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(1): 45–60.
WANG Shuangming, SHEN Yanjun, SUN Qiang, et al. Underground CO₂ storage and technical problems in coal mining area under the “dual carbon” target[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(1): 45–60.
- [70] 周林邦, 孙星海, 刘泽, 等. 大掺量粉煤灰基矿井充填材料的制备、工作性能与微观结构的研究[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(12): 4536–4548.
ZHOU Linbang, SUN Xinghai, LIU Ze, et al. Study on preparation, working performance and microstructure of coal mine filling material with large amount of fly ash[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(12): 4536–4548.
- [71] 谢和平, 张吉雄, 高峰, 等. 煤矿负碳高效充填开采理论与技术构想[J]. *煤炭学报*, 2024, 49(1): 36–46.
XIE Heping, ZHANG Jixiong, GAO Feng, et al. Theory and technical conception of carbon-negative and high-efficient backfill mining in coal mines[J]. *Journal of China Coal Society*, 2024, 49(1): 36–46.
- [72] 康红普, 李全生, 张玉军, 等. 我国煤矿绿色开采与生态修复技术发展现状与展望[J]. *绿色矿山*, 2023(1): 1–24.
KANG Hongpu, LI Quansheng, ZHANG Yujun, et al. Development status and prospect of greenmining and ecological restoration technology of coal mines in China[J]. *Journal of Green Mine*, 2023(1): 1–24.
- [73] 王朋飞, 张明璇, 王慧娟, 等. 超细固废对超细硫铝酸盐水泥基注浆材料性能的影响[J]. *绿色矿山*, 2024(3): 258–272.
WANG Pengfei, ZHANG Mingxuan, WANG Huixian, et al. Effect of ultrafine solid waste on the properties of ultrafine sulphoaluminate cement based grouting materials and its mechanism[J]. *Journal of Green Mine*, 2024(3): 258–272.
- [74] 刘浪, 谢磊, 朱梦博, 等. 超高流动性改性镁渣基充填材料的性能[J]. *工程科学学报*, 2023, 45(8): 1324–1334.
LIU Lang, XIE Lei, ZHU Mengbo, et al. Properties of ultrahigh fluidity modified magnesium slag-based filling materials[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2023, 45(8): 1324–1334.
- [75] 尹希文, 于秋鸽, 甘志超, 等. 高钙粉煤灰固碳降碱反应特性及煤矿井下规模化利用新途径[J]. *煤炭学报*, 2023, 48(7): 2717–2727.
YIN Xiwen, YU Qiuge, GAN Zhichao, et al. Reaction characteristics of carbon fixation and alkali reduction in high calcium fly ash and new way of large-scale utilization in coal mine[J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(7): 2717–2727.
- [76] GUO Y C, HUANG Y L, LI J M, et al. Preparation of the geopolymer grouting material by coal-based solid wastes for the aquiclude key strata and its application[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 408: 133539.
- [77] 刘浪, 方治余, 张波, 等. 矿山充填技术的演进历程与基本类别[J]. *金属矿山*, 2021(3): 1–10.
LIU Lang, FANG Zhiyu, ZHANG Bo, et al. Development history and basic categories of mine backfill technology[J]. *Metal Mine*, 2021(3): 1–10.
- [78] 刘浪, 辛杰, 张波, 等. 矿山功能性充填基础理论与应用探索[J]. *煤炭学报*, 2018, 43(7): 1811–1820.
LIU Lang, XIN Jie, ZHANG Bo, et al. Basic theories and applied exploration of functional backfill in mines[J]. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(7): 1811–1820.
- [79] 刘浪, 王双明, 朱梦博, 等. 基于功能性充填的 CO₂ 储库构筑与封存方法探索[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(3): 1072–1086.
LIU Lang, WANG Shuangming, ZHU Mengbo, et al. CO₂ storage-cavern construction and storage method based on functional backfill[J]. *Journal of China Coal Society*, 2022, 47(3): 1072–1086.
- [80] GUO W, LEI J, ZHANG P Y, et al. Optimisation of freezing efficiency of hole-bottom freezing technique for gas hydrate sampling: Study on factors influencing dry ice phase transition[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 85: 103705.