

煤矿采动影响体微生物采残煤与CO₂-粉煤灰协同充填关键技术

苏现波^{1,2,3,4}, 赵伟仲¹, 王 乾^{1,2}, 周艺璇¹, 汪露飞¹

(1. 河南理工大学 资源环境学院, 河南 焦作 454000; 2. 河南理工大学 非常规天然气研究院, 河南 焦作 454000; 3. 中国地质大学 资源学院, 湖北 武汉 430074; 4. 中原经济区煤层(页岩)气协同创新中心, 河南 焦作 454000)

摘 要:煤矿采空区是我国实现“双碳”目标的重要突破口, 煤炭开采形成的、能够富集煤层气、为后期微生物活动和矿化充填提供底物和空间的地质体定义为采动影响体。以采动影响体为研究对象, 提出了采动影响体微生物采残煤与CO₂-粉煤灰协同矿化充填关键技术, 并从必要性和可行性2个方面阐述了该技术在采动影响体资源二次开发、CO₂安全封存以及燃煤电厂粉煤灰固废高效处置等的广阔前景。其总体思路是将采动影响体作为一个厌氧发酵“工厂”, 高产高效产甲烷菌群作为“劳动者”对“工厂”已有的原材料——残煤、薄煤层和分散有机质以及注入的CO₂进行加工, 其“产品”是甲烷, 进而实现微生物采残煤和CO₂资源化。同时, CO₂与碱性的粉煤灰结合, 在实现了CO₂矿化封存的同时, 也实现了采动影响体的充填。该技术涉及的关键科学问题包括采动影响体类型划分与有机质特征、采动影响体原位条件下厌氧发酵产甲烷机制、微生物-CO₂-粉煤灰协同矿化/固化机制以及微生物采残煤与充填关键技术示范工程建设。实验室物理模拟采动影响体原位条件实验表明其中残煤和富含有机质的泥页岩能够在微生物作用下生成生物甲烷, 且添加少量的粉煤灰能够进一步强化甲烷的产出。物理模拟地下水补给的动态实验表明营养物质的补给对厌氧发酵系统的影响尤为重要, 补给循环周期为14 d的厌氧发酵系统恰与产甲烷菌群繁殖的周期一致, 能够保证厌氧发酵系统的持续高效运行。高钙粉煤灰-CO₂-矿井水协同胶结的试件经过28 d的养护后抗压强度为12.31 MPa, 其矿化封存潜力约为21.99 m³ CO₂/t(粉煤灰), 说明粉煤灰在实现采空区固化的同时能够实现CO₂减排。此外, 基于微生物采残煤与粉煤灰充填目的对工程试验靶区进行优选, 地下水滞留区是CO₂矿化和粉煤灰充填的最佳场所, 因采掘活动自然形成的自然圈闭和人工充填形成的圈闭是较有利的工程试验靶区之一。针对这些靶区提出了微生物采残煤与CO₂-粉煤灰协同充填关键技术, 旨在为中国碳减排和采空区生态环境治理提供一条新的技术路径。

关键词:煤矿采动影响体; 微生物采残煤; CO₂封存; 粉煤灰胶结充填; 动静态特征; 有机质特征

中图分类号: P618.11 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)01-0400-15

Key technologies of microbial mining residual coal and CO₂-fly ash co-filling in the impacted geological body of coal mining

SU Xianbo^{1,2,3,4}, ZHAO Weizhong¹, WANG Qian^{1,2}, ZHOU Yixuan¹, WANG Lufei¹

收稿日期: 2023-07-12 修回日期: 2024-01-22 责任编辑: 韩晋平 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.YH23.0854

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(42230804); 国家自然科学基金面上资助项目(42072193)

作者简介: 苏现波(1963—), 男, 河南孟津人, 教授, 博士生导师。E-mail: suxianbo@hpu.edu.cn

通讯作者: 赵伟仲(1991—), 男, 山西孝义人, 博士。E-mail: weizhao@hpu.edu.cn

引用格式: 苏现波, 赵伟仲, 王乾, 等. 煤矿采动影响体微生物采残煤与CO₂-粉煤灰协同充填关键技术[J]. 煤炭学报, 2024, 49(1): 400-414.

SU Xianbo, ZHAO Weizhong, WANG Qian, et al. Key technologies of microbial mining residual coal and CO₂-fly ash co-filling in the impacted geological body of coal mining[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(1): 400-414.



移动阅读

(1. School of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. Unconventional Gas research Institute, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 3. School of Energy Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 4. Collaborative Innovation Center of Coalbed Methane and Shale Gas for Central Plains Economic Region, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The gob of coal mine is an important area for achieving the goal of “dual carbon” in China. The geological body formed by coal mining, which can enrich coalbed methane and provide substrate and space for later microbial activities and mineralization filling is defined as the mining influence body. The proposed technologies include the residual coal extraction through mining influence body microorganisms and the co-mineralization and filling of CO₂-fly ash. The broad prospects of the technology in the secondary development of mining, from the perspectives of necessity and feasibility, are elaborated upon regarding the safe storage of CO₂ and efficient disposal of fly ash solid waste in coal-fired power plants. The overall concept is to utilize mining influence body as a anaerobic fermentation “factory” and microorganisms as “workers” to process the existing raw materials of the “factories” including residual coal, thin coal seams, dispersed organic matter, and injected CO₂. The ultimate goal is to produce methane, thereby achieving the resource utilization of microbial mining for residual coal and CO₂. The combination of CO₂ and alkaline fly ash simultaneously achieves the mineralization storage of CO₂ and the filling of mining influence body. The key scientific issues are involved in this technology encompass the classification of mining influence body and the characteristics of organic matter, elucidating the mechanism of anaerobic fermentation under in-situ conditions specific to mining influence body, investigating the cooperative mineralization mechanism of microbial-CO₂-fly ash, as well as undertaking a demonstration project for constructing the key technology of microbial residual coal mining and filling. The laboratory physical simulation of the in-situ conditions of the mining influence body demonstrates that the residual coal and organic-rich mud shale have the capability to generate biogas, with methane production further enhanced by a small quantity of fly ash. The dynamic experiment of simulated groundwater recharge demonstrates that the nutrient recharge significantly impacts the anaerobic fermentation system. Specifically, the system with a cycle period of 14 days was consistent with the cycle of methanogens, which can ensure the continuous and efficient operation of the anaerobic fermentation system. After a curing period of 28 days, the test specimen containing high calcium fly ash, CO₂, and mine water exhibited a compressive strength of 12.31 MPa. Additionally, each ton of fly ash had the potential to store approximately 21.99 m³ of CO₂ through mineralization, highlighting the dual benefits of CO₂ emission reduction and goaf solidification achieved by utilizing fly ash. The engineering test target area was optimized based on the purpose of microbial coal residue mining and fly ash filling. Also, the groundwater retention area was identified as the optimal location for CO₂ mineralization and fly ash filling. The natural trap formed by mining activities and the trap formed by artificial filling were one of the more favorable engineering test targets. The proposed technologies of microbial residual coal mining, CO₂ and fly ash co-filling are aimed at providing a novel technical approach for carbon emission reduction and goaf ecological environment management in China.

Key words: mining-influenced bodies; microbial mining residual coal; CO₂ storage; solidified filling of fly ash; dynamic and static characteristics; organic matter characteristics

“双碳”愿景目标的实现迫切需要相对低碳的能源和可以商业化运行的二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)技术,这是一次产业结构、能源结构的重大变革,迫切需要一次彻底的技术革命。煤矿开采形成的采空区是一个地下残存空间,它的形成不仅造成地表沉陷,而且残存的煤层气逸散会造成温室效应,如何开发这些残存的煤层气成为人们关注的焦点。采空区的残煤和上下裂隙带内的薄煤层、分散有机质作为一种能源,如何进行二次开发利用,也是人们探索的领域。这些残存的空间能否作为 CO₂ 和固体废弃物处置的场所,更是需要深入研究的科学与技术问题,

有一些省份已经禁止煤矸石和粉煤灰的排放。煤矿开采引起的地表沉陷也迫切需要探索新的治理技术。

煤层气生物工程 (Coalbed Gas Bioengineering, CGB) 的诞生为采空区微生物采残煤以及 CO₂ 生物甲烷化提供了理论和技术支撑^[1]。CGB 是一种特殊的厌氧发酵工程,即采用现代工程技术手段,利用微生物的某些特定功能,把煤部分转化为煤层气和与之伴生的液相有机物的一种新技术^[2-3]。其总体思路是将采动影响体作为一个厌氧发酵“工厂”,利用“工厂”已有的原材料——残煤、薄煤层和分散有机质,以及注入的 CO₂ 为厌氧发酵底物,高产高效的产甲烷菌群

为“劳动者”将这些底物“加工”成甲烷,进而实现微生物采残煤和 CO_2 甲烷化。考虑到采动影响体地下空间的利用,将 CO_2 与碱性的粉煤灰结合,在实现 CO_2 矿化的同时,也实现了采动影响体的充填;在脲酶类细菌的作用下,更可以促进 CO_2 的矿化封存。由于注入 CO_2 是带压注入的,除了溶解外,还有一部分会吸附到采动影响体有机质内,在充填后其封存更加安全可靠。 CO_2 的微生物甲烷化、矿化以及煤基大宗固体废弃物联作的采动影响体充填还为地面沉陷治理和固废利用提供了新技术,具有减碳和环境生态意义。可见把采动影响体、微生物、 CO_2 、煤基固体废弃物有机结合起来,无疑为双碳目标的实现开创了一条新路径。

笔者以采动影响体为研究对象,提出煤矿采动影响体微生物采残煤与 CO_2 -粉煤灰协同矿化充填关键技术,阐明了该技术在采空区资源二次开发、“双碳”目标建设以及生态文明建设方面的必要性,凝练出微生物采残煤与 CO_2 矿化封存过程中的关键科学和技术问题,论证了该技术实施的可行性,提出了该技术在采动影响体不同“动态”和“静态”类型中的实施技术流程,有望实现煤矿采空区残余资源绿色开发、 CO_2 地下封存、矿山固废利用、采空区减沉等多重目的。

1 采动影响体微生物采残煤- CO_2 -粉煤灰协同充填一体化技术的必要性

笔者把煤炭开采形成的、能够富集煤层气、为后期微生物活动和矿化充填提供底物和空间的地质体定义为采动影响体,是本文的研究对象,其研究的必要性主要表现在以下 5 个方面。

(1) 碳排放量与粉煤灰产量的空前巨大。工业革命以来全球进入了以化石燃料为主要能源的时代,大气的 CO_2 体积分数从工业革命前的 285×10^{-6} 升高到目前的 415×10^{-6} ,诱发了严重的温室效应,导致全球地表平均温度上升约 1.2°C ,如果再不加以控制,引发的灾害将是毁灭性的^[4]。为此,联合国气候变化框架公约 (UNFCCC) 提出了与前工业化时期相比将全球变暖控制在 2°C 以内,并争取把温度升幅限制在 1.5°C 的目标^[5]。到 2030 年,全球人为的 CO_2 净排放量要比 2010 年下降约 45%,在 21 世纪中叶达到净零排放。我国提出了 2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和的“双碳”目标,与发达国家相比这一目标的实现时间短、任务重。目前 CO_2 排放量还在逐年增加,2022 年全球 CO_2 排放量已增大至 368 亿 t,创造历史新高^[2],其中中国的 CO_2 排放量在 100 亿 t 左右,自然碳汇只能吸收一半左右,要实现碳中和,就必须把余

下的一半处置掉;即使到了 2060 年实现碳中和时,中国还有近 20 亿 t 的 CO_2 不能被自然碳汇吸收,还需要通过 CCUS 处置^[6-7]。可见 CCUS 技术是人们关注的焦点,迫切需要探索可以商业化运行的技术路径。另外,中国作为煤炭消费大国,粉煤灰作为煤炭燃烧时产生的主要固体废弃物,其累计产量日益增长。目前,中国粉煤灰的年产量达到了 6 亿 t,尽管综合利用率约为 70%,但每年仍有 1.8 亿 t 作为固体废弃物堆积^[8],不仅占用土地资源,如果是山区,还存在溃坝危险,加大这部分粉煤灰的利用,具有重要的环境意义。

(2) 采动影响体资源多。随着我国煤炭行业供给侧结构性改革持续推进,废弃矿井、采空区数量日益增多。由于中国煤炭赋存地质条件的复杂性,90% 以上的煤矿均采用井工开采,且实际采出率较低,仅 30%~60%^[9]。预计到 2030 年我国关闭/废弃煤矿数量将达到 15 000 处,剩余煤炭资源量达 420 亿 t 以上^[9];预测采动影响体赋存的煤层气达 5 000 亿 m^3 ,这些煤炭和煤层气资源的二次开发逐渐引起人们的重视。

(3) 采动影响体空间难以直接利用。稳定的密闭空间通常是实现 CO_2 封存的前提条件,然而,由于采动影响,采空区采掘应力环境、煤岩介质属性、围岩结构形式等均发生了显著改变,导致采空区空间并非密闭,急需探索这种条件下的储碳技术^[10]。如何在遭受采掘扰动的煤矿采空区中重构开发出密闭稳定的储碳空间、进一步加大储碳量、最大规模地开发利用采空区空间资源和最大限度地减轻碳排放对生态环境的影响,是当前亟需解决的技术和科学难题。

(4) 采空区沉陷对生态环境的破坏。煤矿采空区形成过程中,直接顶岩层在自重应力和上覆岩层载荷的共同作用下,产生向下的移动和弯曲,当其内部应力超过岩层的力学强度时,直接顶板首先断裂、破碎,相继垮落,而基本顶岩层则以梁、板的形式向采空区方向弯曲,进而产生断裂、离层^[11]。随着工作面向前推进,受到采动影响的岩层范围不断扩大。当开采范围足够大时,岩层移动发展到地表,在地表形成一个比采空区范围大的沉陷区。随着煤矿开采规模和开采速率增大,地表沉陷面积快速增加,在我国 20 多个省市、150 余县区均有沉陷区分布^[12],这种沉陷在西部生态脆弱区,会引起荒漠化;在东部平原区,会引起湖沼化;在山区会引起滑坡、泥石流等地质灾害,产生了极为不利的社会和生态影响。研发高效、环保的煤矿采空区充填固化技术,一方面可以减缓煤矿采空区地表沉陷的不利影响;另一方面可以解放以“三下”为

代表的区域内优质煤炭资源,减少资源浪费。

(5) 相关政策的鼓励。“双碳”目标提出后,中国出台了实现“双碳”目标的“1+N”政策体系^[13]:以中共中央、国务院印发的《关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》为政策体系中的“1”,以各有关行业和企业根据《方案》部署制定的能源、工业、城乡建设、交通运输、农业农村等领域以及具体行业的碳达峰实施方案、各地区按照《方案》要求制定的本地区碳达峰行动方案和科技支撑、碳汇能力、统计核算、督察考核等支撑措施和财政、金融、价格等保障政策为“N”。该体系强调了要“加快煤炭减量步伐、推进页岩气、煤层气、致密油气等非常规油气资源规模化开发”;同时,“推进规模化碳捕集利用与封存技术研发、示范和产业化应用”。中国发布的《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》在“扎实推进黄河流域生态保护和高质量发展”一节中强调,要“合理控制煤炭开发强度,推进能源资源一体化开发利用,加强矿山生态修复”。国家能源局于2020年下发的《关于推进关闭煤矿瓦斯综合治理与利用的指导意见(征求意见稿)》中,将对关闭矿井瓦斯综合治理与利用工作提上日程,强调要“建立起较为完善的关闭煤矿瓦斯治理与利用技术标准体系和政策保障机制,力争实现关闭煤矿瓦斯抽采利用初步规模化,具备条件的关闭煤矿能抽尽抽”。另外,国家发展改革委等十部委联合印发《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》中强调了利用粉煤灰等固体废弃物充填采空区、治理地表塌陷等问题的重要性。对采动影响体中残煤进行二次开发和固化采空区与我国的政策高度契合。

2 采动影响体-微生物采残煤和 CO₂-粉煤灰协同充填一体化技术的科学内涵

2.1 总体框架

采动影响体微生物采残煤和粉煤灰协同充填一体化技术是以煤矿采动影响体为研究对象,首先分析垮落带与裂隙带空间展布特征以及各类有机质特征,查明采动影响体地下水动力条件、封闭性与含气性,建立基于地下水动力条件和采掘工程的采动影响体及其有机质类型分类评价技术;其次,系统开展采动影响体原位条件下的厌氧发酵实验,物理模拟垮落带、裂隙带内不同类型有机质的生物甲烷生成潜力,建立采动影响体有机质(聚集和分散)和 CO₂ 原位微生物甲烷化技术。另外,开展采动影响体 CO₂ 与粉煤灰协同充填实验研究,分析 CO₂ 与粉煤灰协同胶结固化机

制,并评价其固化效果,提出 CO₂ 与粉煤灰协同充填技术;在此基础上,探讨各项技术的时空组合方式,并优选出最佳的采动影响体作为工程靶区,通过工程实施,建立采动影响体微生物采残煤与 CO₂-粉煤灰协同充填关键技术体系,旨在为煤矿采空区生态环境综合治理提供新的思路,更为碳减排和固废处置探索一条新的途径(图1)。

2.2 关键科学与技术问题

要实现微生物采残煤和 CO₂-粉煤灰协同作用充填,有一系列的关键科学与技术问题需要解决。

2.2.1 采动影响体类型划分

采动影响体作为一个多孔裂隙的、人工扰动过的地质体,如果有地下水的补给,将是一个良好的含水层。不同的地下水动力条件下采动影响体气体赋存条件、物质交换强度与生化反应系统稳定性等均存在较大差异,以采动影响体资源利用与固化为目的,如何划分基于地下水动力条件和采掘工程的采动影响体类型?这些问题的解决有望为采动影响体微生物采残煤提供精准的位置,为粉煤灰和 CO₂ 矿化充填提供安全稳定的空间。

2.2.2 微生物-CO₂-粉煤灰协同作用充填机制

粉煤灰是一种常用的采空区充填材料,但其胶结充填体普遍具有强度低、贫化率高的特征,CO₂ 的加入能够显著提升其性能。在采动影响体原位条件下,CO₂-粉煤灰协同作用胶结充填效果受哪些因素影响?如何确定 CO₂ 的最佳注入量?在微生物介导下矿化效果是否能够进一步提升?仍待深入研究。

2.2.3 高效菌群培育与强化生物甲烷产出的技术探索

煤矿采动影响体含有丰富的有机质,通过微生物代谢的手段将其转化为可开发的甲烷是采空区资源二次开发的关键。厌氧发酵产甲烷过程受环境影响,在采动影响体原位条件下产甲烷效果如何?受哪些条件影响?通过什么样的手段能够强化得到原位条件下高效产甲烷菌群?如何确立采动影响体原位条件下厌氧发酵产甲烷技术?这些问题的解决是微生物采残煤的实验和理论支撑。

2.2.4 采空区地表减沉与预测评价技术

煤矿采动影响体粉煤灰充填后的减沉效果与粉煤灰和 CO₂ 的注入参数密切相关,2者影响充填体的力学特性、承载能力与时效稳定性。此时,如何合理设计采动影响体内粉煤灰与 CO₂ 的注入参数以及充填后的效果评价与预测技术成为重要的关键技术问题。在掌握注入量的基础上,对充填体进行长期的监测分析,为采动影响体粉煤灰与 CO₂ 矿化充填后的减

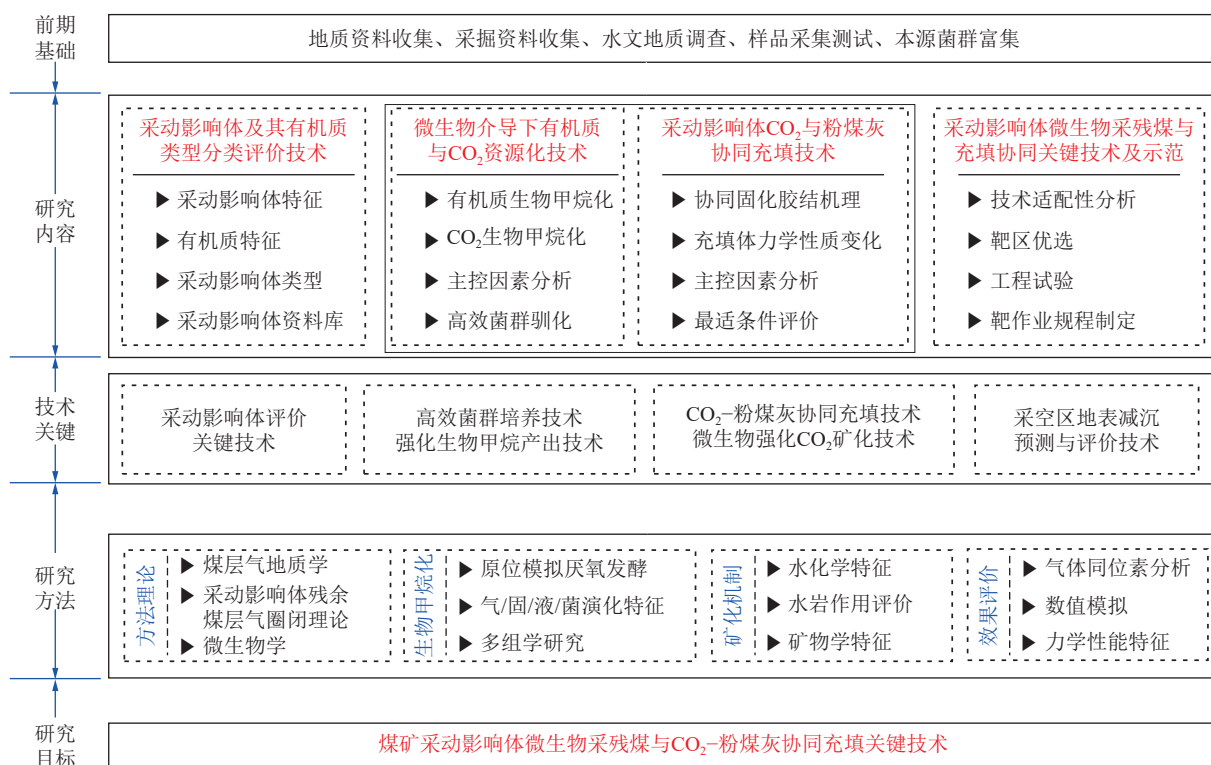


图1 技术框架体系

Fig.1 Technical framework

沉效果提供客观科学的评价方法。

3 采动影响体分类及其有机质特征

3.1 采动影响体各带划分

采动影响体垂向上包括垮落带与其上部的裂隙带,其高度与岩性、采煤高度相关,可分别通过式(1)与式(2)进行计算^[13];还包括下伏岩层裂隙带,厚度主要受煤层的赋存状态和开采深度影响,一般可由式(3)与式(4)计算得到^[14]。

$$H_k = \frac{M - W}{(K - 1)\cos \alpha} \quad (1)$$

式中, H_k 为垮落带最大高度, m; M 为采煤高度, m; W 为垮落过程中顶板下沉值, m; K 为垮落岩石碎胀系数; α 为煤层倾角, (°)。

$$\begin{cases} H_{li} = \frac{100M}{0.15M + 3.12} \pm 11.18 (\text{坚硬覆岩}) \\ H_{li} = \frac{100M}{0.23M + 6.10} \pm 10.42 (\text{中硬覆岩}) \\ H_{li} = \frac{100M}{0.31M + 8.81} \pm 8.21 (\text{软弱覆岩}) \end{cases} \quad (2)$$

式中, H_{li} 为上覆岩层裂隙带最大高度, m。

$$H_d = \frac{x_d \cos \varphi}{2\cos\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\varphi}{2}\right)} e^{\left(\frac{\pi}{4} + \frac{\varphi}{2}\right)\tan \varphi} \quad (3)$$

式中, φ 为下伏岩层内摩擦角, (°); x_d 为煤壁屈服区长度, m, 由式(4)计算得到, 即

$$x_d = \frac{M}{2\lambda \tan \varphi_0} \ln \left(\frac{k\gamma H + C_m \cot \varphi_0}{\lambda C_m \cot \varphi_0} \right) \quad (4)$$

式中, k 为应力集中系数; γ 为岩层容重, kN/m^3 ; H 为煤层埋深, m; C_m 为煤层黏聚力; φ_0 为煤层内摩擦角, (°); $\lambda = (1 + \sin \varphi) / (1 - \sin \varphi)$ 。

3.2 采动影响体“动态”分类

如果把采动影响体作为一个含水层, 根据地下水动力条件, 由浅到深可分为3种类型, 即地下水强径流带、地下水弱径流带和地下水滞留区(图2)。强径流带采动影响体主要分布在地层倾角较大、距离大气降水补给区较近的区域。此时补给较快, 微生物来不及利用营养物质进行厌氧发酵, 注入的 CO_2 和粉煤灰也来不及反应, 环境的还原性较高。相反弱径流带采动影响体主要分布在地层倾角较小、距离补给区较远的区域。如果弱径流带的地下水补给速率与微生物厌氧发酵的代谢周期相匹配时, 就可持续产气, 直到煤中可被微生物利用的物质消耗完, 产气就会终止。但这种匹配是可遇不可求的, 概率很低。地下水滞留区是大气降水补给的最终归宿, 可以视为一个巨型的厌氧发酵系统, 底物煤、分散有机质与 CO_2 为微生物提供了充足的碳源, 相对密闭的环境为厌氧微生物的生长繁殖提供了适宜的环境; 随着地下水的运移与补

给,沿途溶解了大量的、可为微生物利用的营养物质。如果进行地面排水降压抽采煤层气,则会增加新的地下水的补给,营养物质源源不断的供给。当厌氧发酵系统中产甲烷逐渐趋于停止后,可以注入大量的粉煤

灰与 CO₂, 滞留区的积水和粉煤灰以及水中的钙镁铁等金属离子在碱性的环境下将与碳酸根离子结合,生成碳酸盐类,促使粉煤灰的胶结,实现了采空区充填减沉。

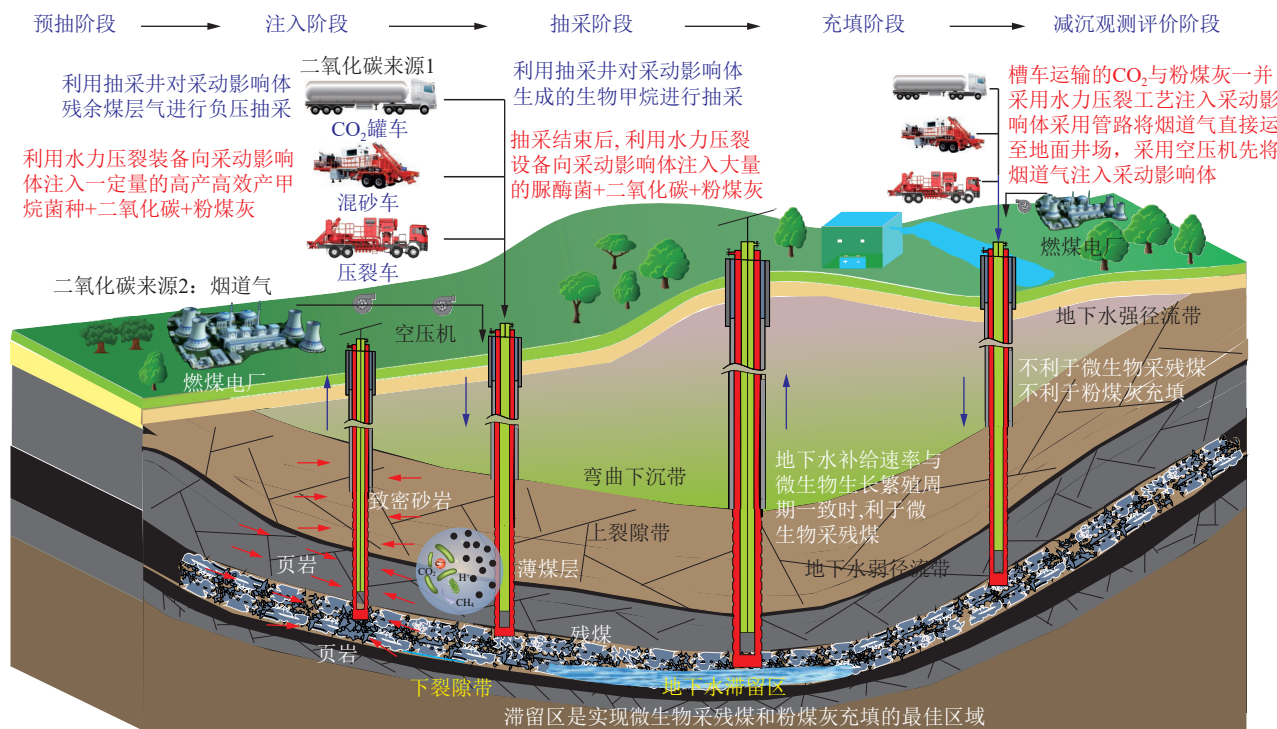


图2 采动影响体微生物采残煤和 CO₂-粉煤灰协同充填一体化技术基本原理

Fig.2 Basic principle of the integrated technology of microbial residual coal mining and CO₂-fly ash co filling in the impacted geological body of coal mine mining

3.3 采动影响体“静态”分类

由于地质条件和采掘工程的影响,往往会形成一些相对封闭的、不与外部进行物质交换的采动影响体,把这种采动影响体定义为残余煤层气圈闭。出于微生物采残煤和二氧化碳封存目的,可将这种圈闭分为2类。

(1) 采掘活动自然形成的残余煤层气圈闭。煤矿采动影响体内的裂隙是人类生产活动形成的一个可储存残余煤层气的封闭空间。为此,根据采场岩层移动规律和煤层气运移特点,提出了采动影响体残余煤层气圈闭的概念(图3),将采场完成永久密闭后形成的相对封闭的、可以为残余煤层气储存提供游离空间的场所定义为残余煤层气圈闭。随着时间推移,无论煤层气是来自煤柱和残煤,还是邻近不可采煤层和围岩,因浓度梯度而引起的扩散运动和密度差引起的升浮运动等作用都会在采空区中发生持续的运移,如能遇到阻止其运移的遮挡物,即可在采空区裂隙空间慢慢积聚,并逐步形成采空区残余煤层气藏^[15]。圈闭理论认为圈闭是由储集层、盖层和遮挡物3部分组成^[16]。

该圈闭的盖层、储集层和遮挡屏蔽体分别为采场上覆岩层弯曲下沉带、导水裂隙带、垮落带、底板破坏裂隙带及其下伏地层和采场四周煤柱^[16]。

(2) 人工充填后形成的圈闭。人工充填后形成的圈闭,是指在采煤过程中为了降低地表沉陷,也为了未来 CO₂ 的封存而专门采取的充填措施,目的是通过人工干预形成一个相对独立的地质体。采煤过程中受采掘扰动的边界损伤破坏的煤岩体,包括但不限于:覆岩损伤破坏区、底板损伤破坏区、层间岩层损伤破坏区、隔离煤体、停采煤柱、开切眼煤体、空区(巷)、断层破碎带、陷落柱等区域的边界煤岩,通过井-地协同的方式超前进行针对性地注浆充填、胶结充填或高水/超高水材料充填等,进而重构出稳定密闭的 CO₂ 封存空间,形成人工干预的采动影响体残余煤层气圈闭,这种方式既能实现采动影响体空间周边煤岩体的改造增稳,又能重构出一定的密闭空间,能够为残余煤层气的储存和 CO₂ 地下封存创造良好的场所(图3),可以避免采动影响体空间资源的浪费;此外,这种局部充填也能够消耗部分以粉煤灰为主的碱性固体废

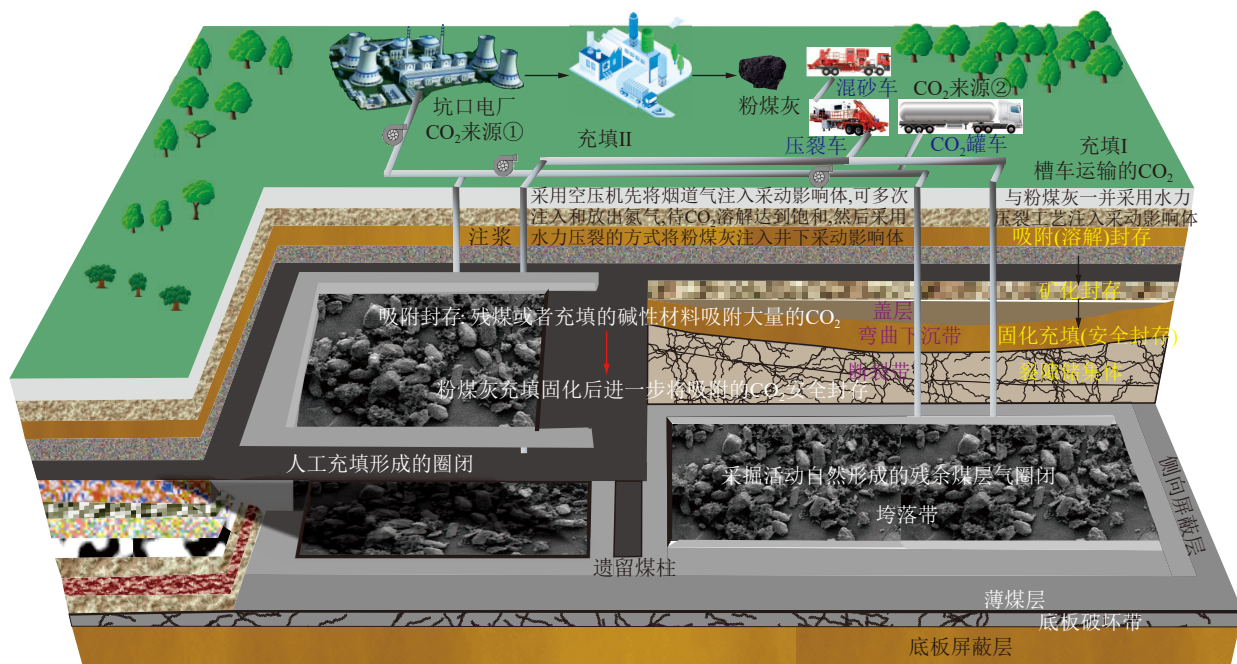


图3 开采过程中自然形成的和充填形成的采动影响体残余煤层气圈闭

Fig.3 Residual coalbed methane trap formed by natural and post-filling in the impacted geological body of coal mine mining

弃物,甚至是煤矸石。由此可见,采动影响体为 CO_2 和粉煤灰的处置提供了有利场所。

3.4 采动影响体有机质特征

采动影响体垂向上跨度较大且赋存有丰富的有机质,而根据有机质的赋存特征大体上可分为聚集型和分散型2类。

(1) 聚集型有机质。该类型有机质为煤层,主要包括采动影响体内的残煤、煤柱以及裂隙带内的薄煤层,有机质质量分数高,为残余煤层气的主要来源,也是微生物采残煤的主要对象。

(2) 分散型有机质。除煤层外的各类泥页岩与致密岩均具有一定的有机质,质量分数一般在5%以下、碳质泥岩质量分数高的可达20%以上(图4)。不同于煤这种有机质聚集体,泥页岩与致密岩中有机质分布多为分散状。这部分有机质在地质演化过程中同样具备生烃和储烃能力,这些气体同样成为了采动影响体煤层气的主要来源。

采空区垮落带与上覆、下伏岩层裂隙带在垂向上具有较高的跨度。以煤层气 SN-01 井岩性柱状为例,假设该井对埋深 1 079~1 083 m 的主力煤层进行采煤作业,根据采动影响体分类的公式计算,上裂隙带厚度可达 100 m 左右,而下伏岩层裂隙带的厚度为 50 m 左右。由此,该采动影响体垂向上既包含了开采煤层的残煤与煤柱,也包含了开采煤层顶底板具有不同岩性的储层,包括埋深 1 089~1 090 m 内的薄煤层和炭质泥岩、泥岩、泥质粉砂岩、砂质泥岩、粉砂岩(可视为页岩),以及细砂岩、中砂岩和粗砂岩等(隶属致密

岩)各类储层。这些层均发育一定量的有机质,气测和测井表明这些薄煤层和泥页岩、致密岩储层中均含有一定的煤层气,都成为残余煤层气的来源。煤系与其他沉积岩相比,最大的特征是各类岩性岩层以薄互层叠置组成,不仅页岩中含有丰富的分散有机质,致密岩(砂岩和灰岩)中或多或少也含有有机质(图4)。各类有机质和残余孔裂隙内赋存的残余煤层气为二次开发奠定了物质基础,也为微生物代谢产甲烷提供了底物。更为重要的是采动影响体为 CO_2 的资源化和封存提供了场所,这方面越来越受到人们的关注。因此,采动影响体是一个可以获取低碳能源和实现 CCUS 的有利场所。

4 采动影响体微生物采残煤和 CO_2 -粉煤灰协同充填一体化技术的可行性

4.1 采动影响体富含有机质的泥页岩微生物甲烷化

微生物是自然界最廉价的“劳动力”,它们只要有适宜的环境,就会营造一个动力工厂,就会兢兢业业的“工作”。煤矿采动影响体多数为还原环境,能够为微生物的生长代谢提供适宜的环境。为探索泥页岩 TOC(Total Organic Carbon)对生物甲烷产量的影响,将煤与泥页岩混合构建的不同 TOC 的页岩作为底物,进行厌氧发酵产甲烷实验,且有随 TOC 增加,产气量逐渐增加的趋势(图5(a))。煤系有机物在厌氧发酵生成甲烷的过程涉及到水解-酸化反应、产氢产乙酸反应和产甲烷反应(图5(b)),需要水解酸化细菌、产氢产乙酸菌和产甲烷菌之间的协同作用。煤系有机物

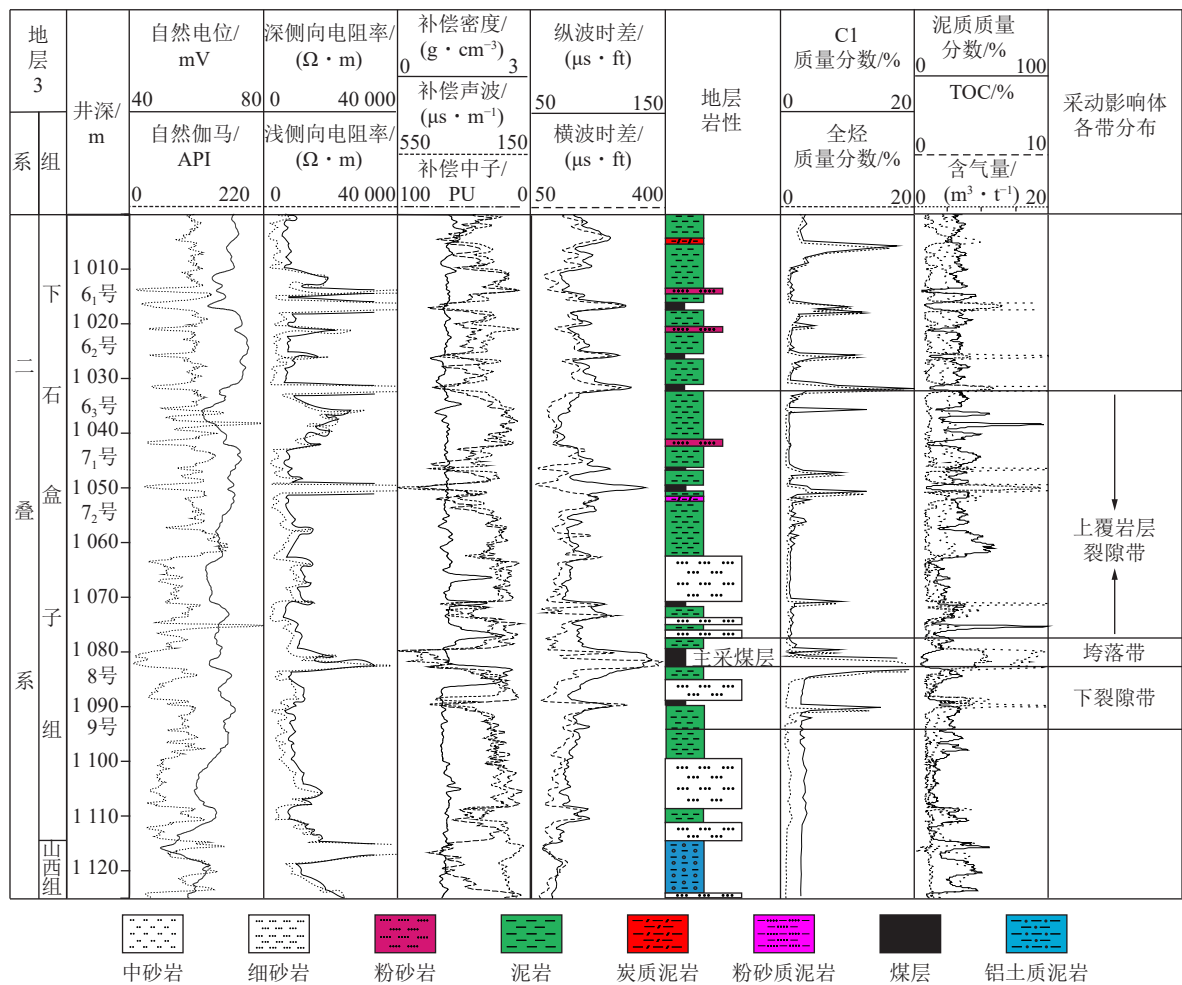


图 4 某区块 SN-01 井岩性柱状图与采动影响体分带示意

Fig.4 Lithologic column diagram and distribution of the impacted geological body of coal mine mining of SN-01 well in a block

在微生物作用下转化形成甲烷是一个多阶段、复杂的连续性过程,初始发酵阶段的水解菌群分泌出的胞外酶,将大分子物质水解为单糖、氨基酸、脂肪酸等;产酸发酵细菌进一步将这些有机物降解为丙酸、丁酸、戊酸等挥发性脂肪酸 (VFAs) 和醇类物质,产氢产乙酸菌作为第 2 阶段消费者,主要将 VFAs 转化为甲酸、乙酸、H₂ 和 CO₂;最后产甲烷菌通过 CO₂ 还原 (CO₂+4H₂→CH₄+2H₂O)、乙酸发酵 (CH₃COOH→CH₄+CO₂) 以及甲基类化合物的发酵 3 种途径生成甲烷^[17-18]。这就为采动影响体微生物采残煤的资源化利用奠定了理论基础。

4.2 采动影响体原位条件下残煤与 CO₂ 生物甲烷化

4.2.1 静态条件下的采动影响体微生物采残煤物理模拟实验

笔者在以 0.5 MPa 和 CO₂ 氛围以及采空区积水作为发酵基液构建了模拟采空区原位厌氧发酵系统,并分别以有无粉煤灰进行了 2 组对比实验,结果表明,不添加粉煤灰的原位厌氧发酵系统中生物甲烷产量为 3.34 mL/g(煤),CO₂ 的生物转化量为 1.57 mL/g(煤);

添加少量粉煤灰的系统中生物甲烷累计产量为 4.80 mL/g(煤),CO₂ 的生物转化量为 2.60 mL/g(煤)(图 6)。由图 6 可知添加粉煤灰后累计生物甲烷产量提升 43.71%,CO₂ 的生物转化量增加 65.60%。这一方面说明在采动影响体注入高产高效菌群后微生物能够利用残煤进行生物产气,同时证实了粉煤灰能够强化生物甲烷生成和 CO₂ 的生物甲烷化。

粉煤灰含有 Fe₂O₃、TiO₂ 和 ZnO 等金属氧化物和微量元素 (表 1、2),铁和锌被认为是厌氧发酵过程中最重要的微量元素^[19-20]。铁元素既可以作为电子受体,也可以作为供体,且这种元素存在于多种酶中,例如含有铁氧还蛋白的脱氢酶,用于将 CO₂ 转化为 CH₄^[21]。锌元素作为辅酶 M 甲基转移酶的重要组成部分在厌氧发酵产甲烷过程中发挥着重要作用,因此添加少量粉煤灰能够提高厌氧发酵系统中微生物的代谢活性从而提高生物甲烷产量^[22]。另外,研究表明在厌氧发酵系统中添加导电材料,也能够促进生物甲烷产出,粉煤灰中的金属氧化物可以作为产氢产乙酸菌和产甲烷菌之间的媒介,即产氢产乙酸菌代谢过程

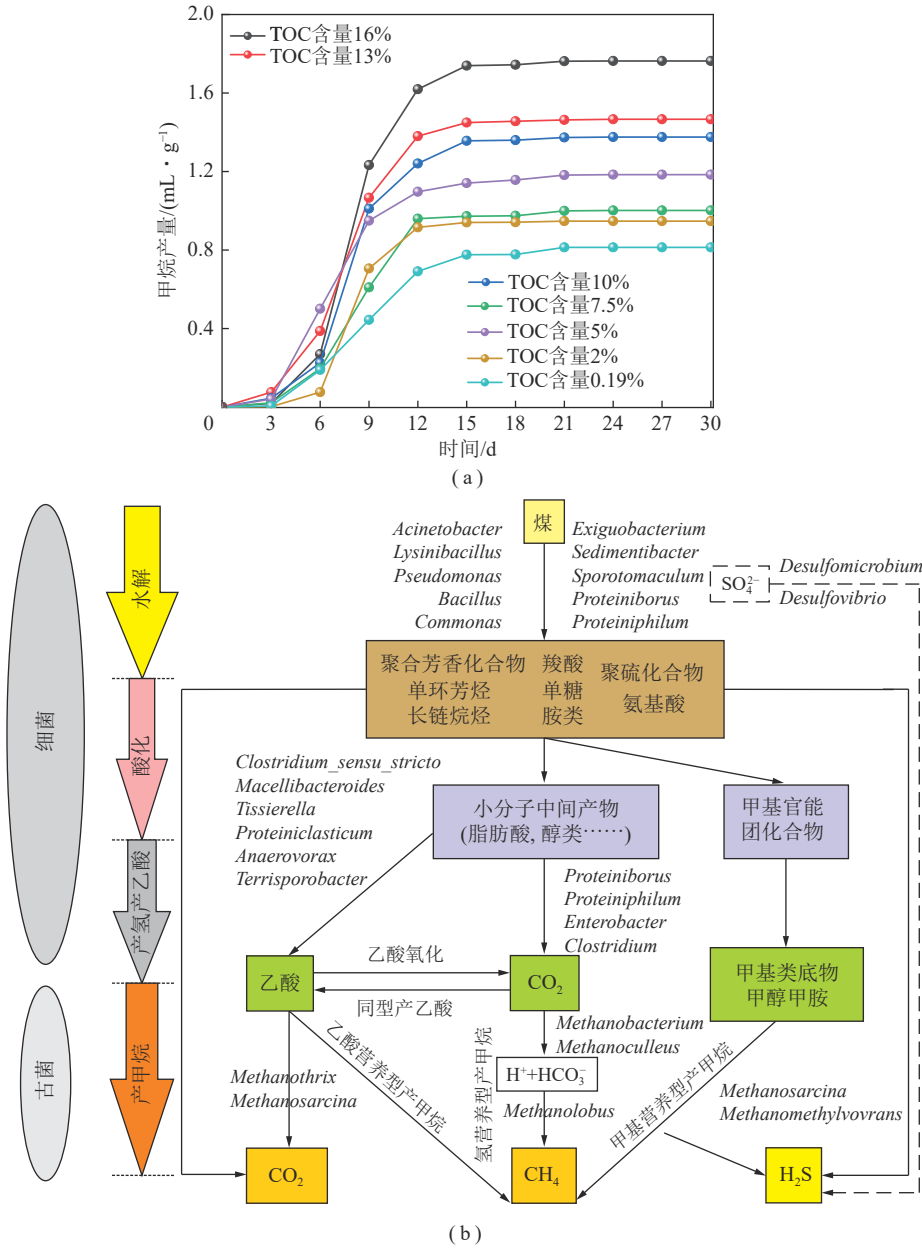


图 5 不同 TOC 质量分数页岩在厌氧发酵系统中的产甲烷潜力与厌氧发酵 4 阶段

Fig.5 Methanogenic potential of different TOC substrates in anaerobic fermentation system and four stages of anaerobic fermentation

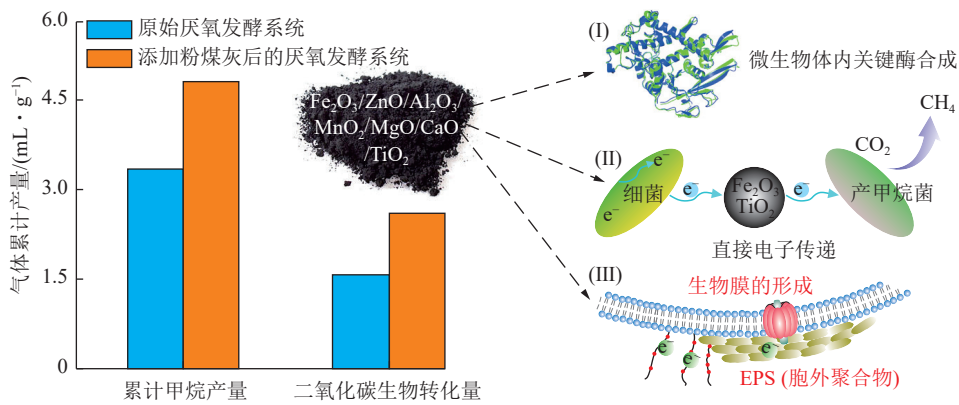


图 6 粉煤灰对采动影响体原位厌氧发酵系统中生物甲烷产出的强化机制

Fig.6 Promoting mechanism of fly ash to biomethanation of coal as substrate

表 1 厌氧发酵系统粉煤灰的元素相对含量

Table 1 Relative content of different elements in fly ash in the anaerobic fermentation system

%

元素	相对含量	元素	相对含量	元素	相对含量	元素	相对含量	元素	相对含量
Si	43.870 0	Al	26.580 0	Fe	11.390 0	Ca	9.380 0	K	2.800 0
Ti	2.800 0	S	0.874 0	Mg	0.509 0	Zr	0.324 0	Zn	0.301 0
Sr	0.223 0	Na	0.200 0	Px	0.132 0	Pb	0.096 4	Ba	0.085 2
Mn	0.071 1	V	0.052 7	Cr	0.042 0	Cu	0.039 9	Y	0.034 9
Th	0.030 9	Ni	0.030 2	Ga	0.030 1	Rb	0.028 4	Bi	0.007 2
Nb	0.024 5	Mo	0.014 3	Cl	0.012 0				

表 2 厌氧发酵系统粉煤灰的化学成分

Table 2 Chemical composition of fly ash in the anaerobic fermentation system

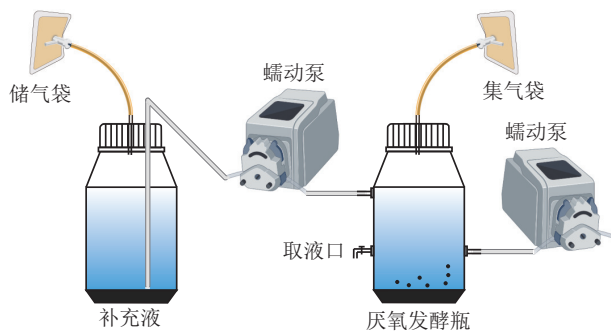
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	其他
质量分数/%	50.16	32.09	6.03	5.53	1.85	1.17	0.45	0.12	3.60

中释放的电子不需要游离在液体中可以直接通过金属导体与产甲烷古菌建立电子通讯,使得产甲烷过程中的电子传递效率得到提升,从而促进生物甲烷产出^[23]。此外,粉煤灰作为一种厌氧发酵系统中的载体,细菌细胞可以结合并在载体颗粒上生长,形成生物膜,生物膜是微生物的集合,附着在表面并封闭在细胞外聚合物基质中。该基质提供机械稳定性,并用作扩散屏障,然后通过防止有害物质进入生物膜来提供保护^[24-25]。

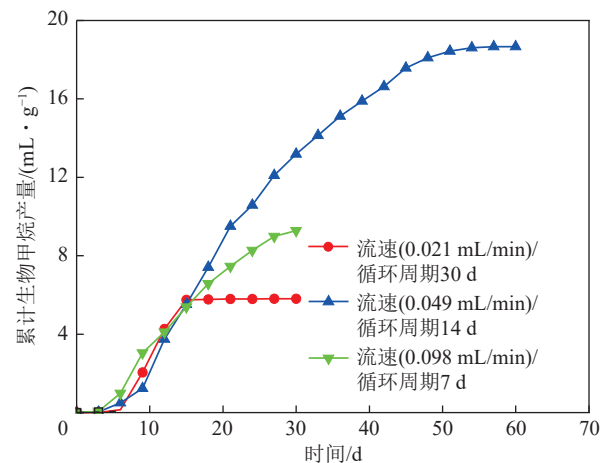
4.2.2 模拟地下水运移与补给的动态厌氧发酵实验

为研究不同地下水补给速率对微生物采残煤的影响,笔者团队通过蠕动泵控制补充与排出液体的流速,分别设置 0.098 mL/min(7 d 完成 1 次发酵液循环)、0.049 mL/min(14 d 完成 1 次发酵液循环)和 0.021 mL/min(30 d 完成 1 次发酵液循环)的流速,模拟不同地下水

补给/排泄速率下生物甲烷的生成潜力(图 7(a))。研究发现,循环周期为 14 d 的厌氧发酵系统中累计生物甲烷产量是最高的,达 18 mL/g,其次是循环周期为 7 d 的厌氧发酵系统生物甲烷累计产量为 10 mL/g。循环周期为 30 d 的厌氧发酵系统中生物甲烷产量仅 6 mL/g(图 7(b))。这说明营养物质的补给对厌氧发酵系统的影响尤为重要,循环周期为 14 d 的厌氧发酵系统恰与产甲烷菌群繁殖的周期相当,能够保证厌氧发酵系统的持续高效运行。循环周期为 7 d 的厌氧发酵系统中营养物质补给较为充足,是菌群快速繁殖利用营养物质的阶段,但是过快的补给速率也会造成菌群利用不够充分,造成甲烷产量下降。当补给速率较慢时(30 d),微生物生长繁殖所需的营养物质相比 14 d 的周期相



(a) 厌氧发酵系统



(b) 生物甲烷产量

图 7 模拟采空区地下水补给的厌氧发酵系统和不同补给速率下的累计生物甲烷产量

Fig.7 Anaerobic fermentation system simulating groundwater recharge in goaf and cumulative biomethanes production at different recharge rates

对匮乏,不能够高效进行厌氧发酵产甲烷,限制了生物甲烷的生成。

4.3 采动影响体中粉煤灰与 CO₂ 联作的固化充填

研究表明填充体所需的抗压强度取决于预期的功能,为了提供足够的地面支撑,防止采空区沉陷,填充体所需的单轴抗压强度应至少为 5 MPa^[26]。笔者团队通过自主研发的装置模拟了 CO₂ 与粉煤灰的协同胶结固化,阐明了 CO₂ 与高钙粉煤灰协同固化采动影响体的作用机制,高钙粉煤灰的成分见表 3,所用的矿井水离子成分见表 4。结果发现高钙粉煤灰-纯净水胶结试件 (FA-C1) 经过 28 d 的养护龄期后平均抗压强度为 10.29 MPa,而高钙粉煤灰-矿井水胶结试件 (FA-C2) 经过相同的养护龄期后平均抗压强度为 12.31 MPa。可见高钙粉煤灰-CO₂ 联作在固化采动影响体方面具有潜在优势。另外,针对胶结后的粉煤灰试件使用热重分析仪测量 CaCO₃ 含量,在氮气气氛下以 10 ℃/min 的升温速率从 0 升至 1 000 ℃。根据式 (5) 计算后发现其矿化封存潜力约为 21.99 m³ CO₂/t (粉煤灰) (图 8),说明粉煤灰在实现采动影响体固化的同时能够实现 CO₂ 矿化减排。

$$W(\text{CO}_2) = \frac{W_f(\text{CaCO}_3) - W_i(\text{CaCO}_3)}{100} \frac{M(\text{CO}_2)}{M(\text{CaCO}_3)} W_{\text{solid}} \tag{5}$$

式中, $W(\text{CO}_2)$ 为粉煤灰样品中 CO₂ 的固定量, g; $W_f(\text{CaCO}_3)$ 为粉煤灰样品中 CaCO₃ 的质量, g; $W_i(\text{CaCO}_3)$ 为粉煤灰样品中 CaCO₃ 的初始量, g; $M(\text{CO}_2)$ 和 $M(\text{CaCO}_3)$ 为分别为 CO₂ 和 CaCO₃ 的摩尔质量, g/mol; W_{solid} 为粉煤灰样品的质量, g。

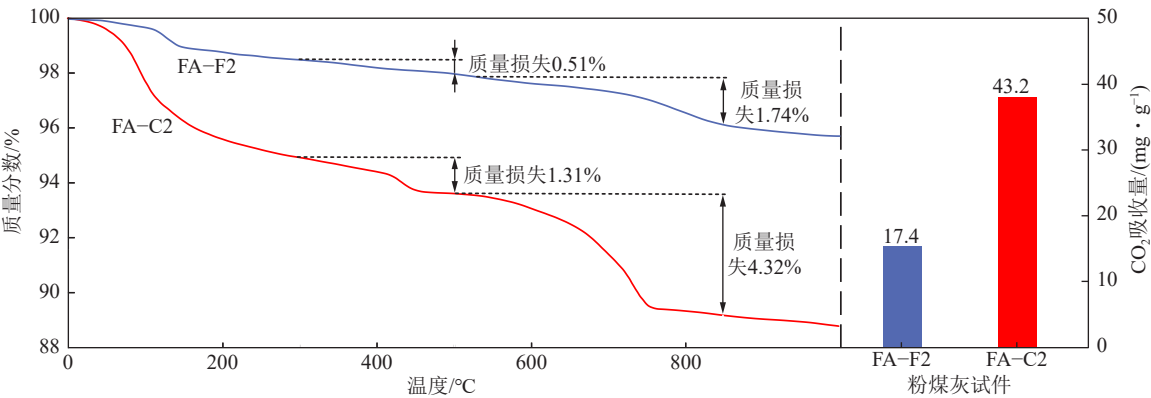
CO₂ 的微生物矿化在其封存过程中发挥着重要作用,主要包括微生物控制矿化和微生物诱导矿化,可以发生在细胞内、细胞间和细胞外^[27-28]。微生物控制矿化是通过细胞活动,直接地指导和控制矿物的成核、生长以及形成位置,矿物在特定条件下直接在细胞内某些细胞器或细胞外部的特定位置产生并发挥生物学作用^[29-30]。微生物诱导矿化则指由微生物通过各种生命活动与外部环境相互作用,如生物活动导致的 pH 增加会加速 CO₂ 溶解形成沉淀,其矿化产物往往不具有特定的生物学功能^[31-33]。自然界大多数微生物均具有生物矿化能力,微生物分泌的生物蛋白酶,特别是脲酶和碳酸酐酶,在生物矿化过程中同样可以起到非常重要的作用^[34]。在脲酶作用下,尿素被

表 3 高钙粉煤灰的化学成分
Table 3 Chemical composition of high calcium fly ash

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	其他
质量分数/%	21.09	17.80	31.57	20.64	0.51	1.17	0.45	1.29	5.48

表 4 矿井水的水质分析
Table 4 Water quality analysis of mine water

离子质量浓度/(mg · L ⁻¹)								pH	TDS/(mg · L ⁻¹)
K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻		
286.41	1 026.72	40.60	35.64	1 445.66	55.86	0.09	7 943.26	8.01	14 530



注: 胶结试件 FA-F2 为低钙粉煤灰-CO₂-矿井水混合所制, 胶结试件 FA-C2 为高钙粉煤灰-CO₂-矿井水混合所制。

图 8 不同粉煤灰胶结试件的热重分析和单位质量粉煤灰固定 CO₂ 的能力

Fig.8 Thermogravimetric analysis of different fly ash cementation specimens and the ability to fix CO₂ per unit mass of fly ash

水解形成 NH_4^+ 和 OH^- 从而提高溶液 pH, 促进 CO_3^{2-} 的生成, 最终在 Ca^{2+} 的存在下生成 CaCO_3 。碳酸酐酶是典型的以锌为活性中心的金属酶, 可以催化 CO_2 与碳酸氢根之间的可逆水合作用, 还可以将 CO_2 以碳酸根的形式储存起来, 同时可以促进碳酸盐沉淀的形成^[35]。因此, 这也为采动影响体中微生物介导下的 CO_2 生物矿化提供了可能。

为了深入探究 CO_2 与高钙粉煤灰协同作用矿化/固化机理, 通过 SEM-EDS 测试发现高钙粉煤灰试件

(FA-C1 和 FA-C2) 的漂珠与莫来石颗粒表面有很多絮状物和少量的针状晶体, 连同元素分析, 絮状结构被表征为硅铝酸钙水合物凝胶 (C-S(A)-H), 针状结构则为钙矾石 (AFt)。这些水合产物积累起来, 填充孔隙, 从而提高粉煤灰的抗压强度。点 3 的微区元素组成主要是 C、O 和 Ca, 考虑到其微晶状形态, 该点被确定为由外来 CO_2 发育形成的 CaCO_3 晶体, 新生成的 CaCO_3 沉淀在高钙粉煤灰表面并被 C-S(A)-H 凝胶覆盖 (图 9)。

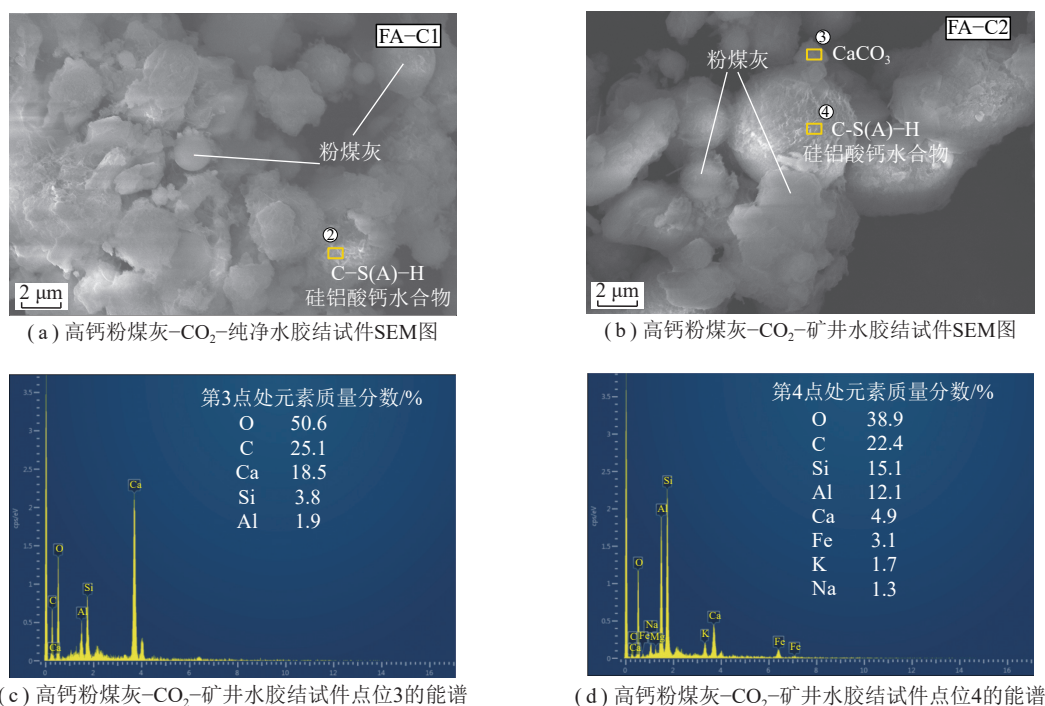
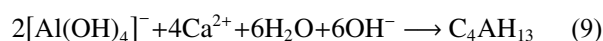
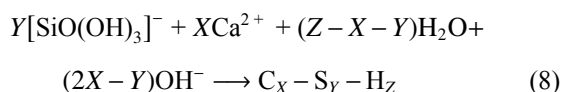
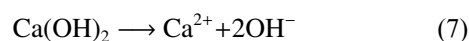


图9 高钙粉煤灰与 CO₂ 矿化胶结试件的扫描电镜图和点扫描能谱

Fig.9 SEM images and spot scanning energy spectrum of high calcium fly ash and CO₂ mineralized cement specimen

高钙粉煤灰中含有较多的活性 SiO_2 和 Al_2O_3 同时还存在大量的游离 CaO 。当 CaO 与水反应时, 会生成大量的 Ca(OH)_2 , 创造了一种高温、碱性的激发环境 (式 (6)、(7))。该条件下, 粉煤灰颗粒的表面结构逐渐解聚, 释放出 $[\text{SiO(OH)}_3]^-$ 或 $[\text{Al(OH)}_4]^-$ 离子团, 它们与 Ca(OH)_2 释放的游离 Ca^{2+} 结合, 形成大量的硅铝酸钙水合物凝胶 (C-S(A)-H) (式 (8)、(9))。C-S(A)-H 凝胶包裹在未反应的粉煤灰颗粒表面或填充孔隙, 提高了粉煤灰试件的抗压强度。此外, Ca(OH)_2 还与粉煤灰中的生石膏和活性 Al_2O_3 发生反应生成钙矾石, 产生胶凝作用, 同时形成硫酸盐激发。当外来 CO_2 参与反应时, Ca(OH)_2 还会与 CO_2 生成 CaCO_3 (式 (10)), CaCO_3 的存在促进了额外的硅铝酸钙水合物凝胶 (C-S(A)-H) 的产生^[28], 促进未反应的粉煤灰颗粒再次发生水化反应, 以产生更多的凝胶并覆盖粉煤灰颗粒。综上所述, 在采动影响体环境中, CO_2 溶解后使

得采动影响体积水呈酸性, 此时会溶解煤岩层中的一些矿物质, 如碳酸盐类。当溶解达到平衡后, 再注入大量的高钙粉煤灰, 介质会变为碱性, 采空区地下水和高钙粉煤灰中的钙镁等碱金属离子在碱性的环境下将与碳酸根离子结合, 生成碳酸盐类, 在实现 CO_2 矿化封存的同时, 也促进了高钙粉煤灰的凝胶作用和进一步胶结粉煤灰, 增加了粉煤灰胶结体的抗压强度, 实现采空区的固化充填。





5 采动影响体微生物-CO₂-粉煤灰协同充填一体化技术

5.1 技术实施的靶区优选

对于采动影响体的强径流带大气降水补给较快,微生物来不及利用营养物质进行厌氧发酵,注入的CO₂和粉煤灰也来不及反应,同时环境的厌氧条件较差,该带不利于生物产气;由于埋深较浅,封闭条件差,注入的CO₂和粉煤灰压力偏低,也不利于CO₂矿化封存和粉煤灰的充填。当进入地下水弱径流带后,环境的还原程度进一步降低,封闭条件进一步变好,当弱径流带的地下水补给速率与产甲烷菌代谢周期匹配时,由动态实验可知,该区域最有利于微生物采残煤,但溶解CO₂能力中等,CO₂的矿化和粉煤灰充填条件中等,而且这种匹配是很难遇到的。地下水滞留区封闭条件最好,是煤层气聚集的有利空间之一,同时也为厌氧微生物的生长繁殖提供了适宜的环境;随着地下水的运移与补给,沿途溶解了大量的、可为微生物利用的营养物质,如果进行地面排水降压抽采生成的生物煤层气,则会增加新的地下水的补给,达到与弱径流带一样的目的。此外,滞留区的积水中存在大量的钙镁铁等金属离子,可以在较高的压力下注入CO₂和粉煤灰的,随着注入压力的增高,CO₂的溶解量也在增高(表5),吸附和矿化封存量增加。因此,滞留区也是CO₂矿化和粉煤灰充填的最佳场所。可见,滞留区是实现微生物采残煤和粉煤灰充填的最佳区域,也是工程试验有利靶区之一。

表5 不同储层温压条件下纯水中CO₂与CH₄溶解气含量变化

Table 5 Variation of dissolved gas content of CO₂ and CH₄ in pure water under different reservoir temperature and pressure conditions

埋深/m	储层压力/MPa	储层温度/℃	溶解量/(m ³ ·m ⁻³)		含气量/(m ³ ·t ⁻¹)	
			CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
500	5	30	22.22	1.17	1.56	0.08
1 000	10	45	26.44	1.63	1.85	0.11
1 500	15	60	26.00	1.81	1.82	0.13
2 000	20	75	27.11	2.25	1.90	0.16
2 500	25	90	27.77	2.56	1.94	0.18
3 000	30	105	30.00	3.04	2.10	0.21

因采掘活动自然形成的自然圈闭和人工充填形成的圈闭最有希望成为残余煤层气的聚集空间,由于缺乏与外界环境的物质交换,没有地下水的持续补给,

不利于微生物采残煤,但是可以在相对高压下注入CO₂和粉煤灰。因此,采动影响体圈闭是CO₂吸附和矿化封存、粉煤灰充填最有利的地质体,也是首选的工程试验有利靶区之一。

5.2 技术实施的流程

对上述优选出的靶区进行微生物采残煤与CO₂-粉煤灰充填工程实施,整个工程可以分为5个阶段(图1):

首先是预抽阶段。通过地面钻井,采用二开结构施工采空区抽采井,施工到弯曲下沉带底部是固井,二开在下裂隙带以下50 m完钻,二开从弯曲下沉带到井底用衬管完井,然后通过一井多用,最终形成采动影响体微生物采残煤与充填协同作用关键技术,并制定作业规程。如果施工的地面抽采井发现采动影响体有残余的煤层气,首先进行负压抽采,抽采结束后进入第2阶段。

第2阶段是微生物采残煤阶段。将经过驯化培养的高效产甲烷菌液与CO₂、少量粉煤灰一并注入采动影响体。此阶段主要以微生物介导的残煤与CO₂的生物甲烷化为主,注入的少量粉煤灰通过刺激微生物厌氧发酵系统强化甲烷产出。此时CO₂的主要来源一是把经过捕集的纯度较高的CO₂通过罐车运输至井场,另一种是把煤矿附近电厂的烟道气通过管路直接输送到井口注入,这样可以节省二氧化碳的捕集成本。二氧化碳的注入量取决于封闭条件,以不泄露的最高压力注入。注入CO₂和少量粉煤灰后关井一段时间,一般是产甲烷菌群的1~2个代谢周期(14~30 d)。根据实验室物理模拟和采动影响体特征,建立预测产气量的方法并进行预测。

第3阶段为生物气的抽采阶段。仍然是负压抽采,直至煤中的可降解物质被微生物消耗殆尽,不再有工业气流生成,终止抽采,进入充填阶段。

二次抽采结束进入整个工程的第4阶段——采动影响体充填阶段,目的转化为CO₂和粉煤灰的处置和地面减沉。首先根据采动影响体的特征进行注入设计,确定注入的CO₂和粉煤灰量,对充填减沉进行预测,制定一系列的作业规程,特别是安全生产规程。充填分为2类:一是槽车运来经过补集提纯的CO₂与粉煤灰一并采用水力压裂工艺注入采动影响体;二是坑口电厂管路运输过来的烟道气(10%左右的二氧化碳,80%~90%氮气,还有其他多种微量气体),采用空压机先将烟道气注入采动影响体,可多次注入和放出氮气,利用CO₂溶解度高于氮气的特点,使得CO₂溶解达到饱和。然后采用水力压裂的方式将粉煤灰在水的作用下注入井下采动影响体,若此时矿化体系中

的碱度不够,需再加入一些化工厂废弃的碱性固体废物物质,进行矿化与充填,最终实现微生物采残煤与 CO₂-粉煤灰协同胶结固化充填。

最后是地面沉降观测阶段,充填结束后进入地面沉降长期观测阶段,验证减沉预测结果。

6 结 论

(1) 基于地下水动力条件和采掘工程对采动影响体及其有机质类型进行了分类评价,提出了采动影响体的“动态”和“静态”分类,建立了适用于不同类型采动影响体微生物采残煤与 CO₂-粉煤灰固化充填的技术流程。

(2) 通过实验室物理模拟实验证实了采动影响体内不同类型有机质的生物甲烷生成潜力,并证实了添加粉煤灰有助于强化厌氧发酵系统生物甲烷的产出,建立了采动影响体有机质(聚集和分散)和 CO₂ 原位微生物甲烷化技术。

(3) CO₂ 与粉煤灰协同胶结固化实验表明粉煤灰中 CaO、MgO 等碱土金属氧化物遇水形成的碱性环境能够促进粉煤灰硅酸钙和铝酸钙胶凝物质(C-S(A)-H)的生成,该物质能够胶结粉煤灰,提高其填充体强度;同时这些 Ca²⁺、Mg²⁺与 CO₂ 结合生成的 CaCO₃ 既实现了 CO₂ 的矿化封存,也进一步增加了粉煤灰填充体的强度,实现了采空区固化减沉,具有显著的低负碳减排和生态环境治理意义。

(4) 基于微生物采残煤和粉煤灰的充填对工程试验靶区进行了优选,动态类型中的滞留区是实现微生物采残煤和粉煤灰充填的最佳区域,因采掘活动自然形成的自然圈闭和人工充填形成的圈闭最有希望成为残余煤层气聚集的空间,由于缺乏与外界环境的物质交换,没有地下水的持续补给,不利于微生物采残煤,但有利于 CO₂ 吸附和矿化封存,也是粉煤灰充填最有利的地质体。

(5) 指出这一系统工程可区分为地面采动影响体残余煤层气预抽阶段、高效产甲烷菌种-CO₂-粉煤灰注入产气阶段、二次生物气抽采阶段、CO₂-粉煤灰充填减沉阶段和地表沉陷观测阶段,常规的水力压裂技术为这一工程实施提供了工艺支撑。

参考文献(References):

[1] 苏现波,夏大平,赵伟仲,等. 煤层气生物工程研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(6): 1-30.
SU Xianbo, XIA Daping, ZHAO Weizhong, et al. Research advances of coalbed gas bioengineering[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(6): 1-30.

[2] 苏现波,赵伟仲,王乾坤,等. 煤层气井地联合抽采全过程低负碳减排关键技术研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(1): 335-356.
SU Xianbo, ZHAO Weizhong, WANG Qiankun, et al. Conception of key technologies for low-negative carbon emission reduction in the process of coalbed methane development from the CBM well, coal mine and goaf[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(1): 335-356.

[3] SU X, ZHAO W, XIA D, et al. Experimental study of advantages of coalbed gas bioengineering[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2022, 102: 104585.

[4] IPCC. AR6 synthesis report: Climate change 2023[R]. 2023.

[5] FRIEDLINGSTEIN P, O'SULLIVAN M, JONES M W, et al. Global carbon budget 2022[J]. Earth System Science Data Discussions, 2022, 2022: 1-159.

[6] 邹才能,陈艳鹏,熊波,等. 碳中和目标下中国新能源使命[J]. 中国科学院院刊, 2023, 38(1): 48-58.
ZOU Caineng, CHEN Yanpeng, XIONG Bo, et al. Mission of new energy under carbon neutrality goal in China[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2023, 38(1): 48-58.

[7] 胡志坚,刘如,陈志. 中国“碳中和”承诺下技术生态化发展战略思考[J]. 中国科技论坛, 2021(5): 14-20.
HU Zhijian, LIU Ru, CHEN Zhi. Strategic thinking on the ecological development of technology under china's "carbon neutrality" commitment[J]. Forum on Science and Technology in China, 2021(5): 14-20.

[8] 李博琦,谢贤,吕晋芳,等. 粉煤灰资源化综合利用研究进展及展望[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 153-160.
LI Boqi, XIE Xian, LÜ Jinfang, et al. Progress and prospect of research on comprehensive utilization of fly ash[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(5): 153-160.

[9] 王双明,申艳军,孙强,等. “双碳”目标下煤炭开采扰动 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.

[10] 冯国瑞,白锦文,曹光明,等. 残采区关键域充填储碳空间重构的科学内涵[J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(3): 432-445.
FENG Guorui, BAI Jinwen, CAO Guangming, et al. Scientific connotation on the key location backfilling for carbon storage reconstruction in the residual mining area[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(3): 432-445.

[11] 窦林名,阚吉亮,李许伟,等. 断顶爆破防治冲击矿压技术体系及效果评价研究[J]. 煤炭科学与技术, 2020, 48(1): 24-32.
DOU Linming, KAN Jiliang, LI Xuwei, et al. Study on prevention technology of rock burst by break-tip blasting and its effect estimation[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(1): 24-32.

[12] 胡炳南,郭文砚. 我国采煤沉陷区现状、综合治理模式及治理建议[J]. 煤矿开采, 2018, 23(2): 1-4.

- HU Bingnan, GUO Wenyan. Mining subsidence area status, syntheses governance model and governance recommendation[J]. *Coal Mining Technology*, 2018, 23(2): 1–4.
- [13] 李岚春, 陈伟, 岳芳, 等. 英国碳中和战略政策体系研究与启示[J]. *中国科学院院刊*, 2023, 38(3): 465–476.
- LI Lanchun, CHEN Wei, YUE Fang, et al. Enlightenment from studies on carbon neutral strategies of UK[J]. *Bulletin of Chinese Academy of Sciences*, 2023, 38(3): 465–476.
- [14] 邸志乾, 丁广骧, 左树勋, 等. 放顶煤综采空区“三带”的理论计算与观测分析[J]. *中国矿业大学学报*, 1993, 22(1): 8–16.
- DI Zhiqian, DING Guangxiang, ZUO Shuxun, et al. The theoretical calculation and observation analysis of the “three zones” in the goaf of fully mechanized face with top coal drawing[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 1993, 22(1): 8–16.
- [15] LI D, SU X, SU L. Theory of gas traps in stope and its application in ground extraction of abandoned mine gas: Part 2 – The development suitability evaluation of gas trap and its application[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208: 109286.
- [16] LI D, SU X, SU L. Theory of gas traps in stope and its application in ground extraction of abandoned mine gas: Part 1 – Gas trap in stope and resources estimation[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, 207: 109285.
- [17] GORAYA N S, RAJPOOT N, MARRIYAPPAN SIVAGNANAM B. Coal bed methane enhancement techniques: A review[J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4(12): 3585–3601.
- [18] SU X, ZHAO W, XIA D. The diversity of hydrogen-producing bacteria and methanogens within an in situ coal seam[J]. *Biotechnol Biofuels*, 2018, 11: 245.
- [19] LAUZURIQUE Y, MONTALVO S, SALAZAR R, et al. Fly ash from coal combustion as improver of anaerobic digestion: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106422.
- [20] GLASS J B, ORPHAN V J. Trace metal requirements for microbial enzymes involved in the production and consumption of methane and nitrous oxide[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 61.
- [21] BAEK G, KIM J, LEE C. A review of the effects of iron compounds on methanogenesis in anaerobic environments[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 113: 109282.
- [22] MOESTEDT J, NORDELL E, YEKTA S S, et al. Effects of trace element addition on process stability during anaerobic co-digestion of OFMSW and slaughterhouse waste[J]. *Waste Manage*, 2016, 47: 11–20.
- [23] GAHLOT P, AHMED B, TIWARI S B, et al. Conductive material engineered direct interspecies electron transfer (DIET) in anaerobic digestion: mechanism and application[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20: 101056.
- [24] SARAVANAN V, SREEKRISHNAN T. Modelling anaerobic biofilm reactors: A review[J]. *J Environ Manage*, 2006, 81(1): 1–18.
- [25] LANGER S, SCHROPP D, BENGLSDORF F R, et al. Dynamics of biofilm formation during anaerobic digestion of organic waste[J]. *Anaerobe*, 2014, 29: 44–51.
- [26] ZHAO Y, TAHERI A, KARAKUS M, et al. Effects of water content, water type and temperature on the rheological behaviour of slag-cement and fly ash-cement paste backfill[J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2020, 30(3): 271–278.
- [27] WEINER S, DOVE P M. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect[J]. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2003, 54(1): 1–29.
- [28] LOWENSTAM H, WEINER S. Mineralization by organisms and the evolution of biomineralization; proceedings of the Biomineralization and Biological Metal Accumulation[C]//Biological and Geological Perspectives Papers presented at the Fourth International Symposium on Biomineralization, Renesse, The Netherlands. Springer, 1982.
- [29] SCHÜLER D, FRANKEL R B. Bacterial magnetosomes: microbiology, biomineralization and biotechnological applications[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1999, 52: 464–473.
- [30] 林巍, 潘永信. 微生物的趋磁性与磁小体的生物矿化[J]. *地球科学*, 2018, 43(A01): 115–126.
- LIN Wei, PAN Yongxin. Magnetotaxis and magnetosome biomineralization in microorganisms[J]. *Earth Science*, 2018, 43(A01): 115–126.
- [31] HAN Z, GAO X, ZHAO H, et al. Extracellular and intracellular biomineralization induced by *Bacillus licheniformis* DB1-9 at different Mg/Ca molar ratios[J]. *Minerals*, 2018, 8(12): 585.
- [32] HAN Z, MENG R, YAN H, et al. Calcium carbonate precipitation by *Synechocystis* sp. PCC6803 at different Mg/Ca molar ratios under the laboratory condition[J]. *Carbonates and Evaporites*, 2017, 32: 561–575.
- [33] HAN Z, SUN B, ZHAO H, et al. Isolation of *Leclercia adcarboxglata* strain JLS1 from dolostone sample and characterization of its induced struvite minerals[J]. *Geomicrobiol J*, 2017, 34(6): 500–510.
- [34] 梅冥相. 从凝块石概念的演变论微生物碳酸盐岩的研究进展[J]. *地质科技情报*, 2007, 26(6): 1–9.
- MEI Mingxiang. Discussion on advances of microbial carbonates from the terminological change of thrombolites[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2007, 26(6): 1–9.
- [35] 彭艳丽, 赵华章, 杨亲正, 等. 微生物及酶固定二氧化碳的研究进展[J]. *化学与生物工程*, 2010, 27(7): 10–13.
- PENG Yangli, ZHAO Huazhang, YANG Qinzhen, et al. Progress in microbial and enzyme immobilization of carbon dioxide[J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2010, 27(7): 10–13.