



煤矿充填固碳理论基础与技术构想

刘浪 方治余 王双明 高过斌 张波 赵玉娇 朱梦博 刘志超 王晶钰 周静 李艳 王美 张小艳 ZHOUSong 贾奇锋

引用本文:

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. Theoretical basis and technical conception of backfill carbon fixation in coal mine[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(2): 292–308.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1485>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

黄土高原矿区生态修复固碳机制与增汇潜力及调控

Mechanism, potential and regulation of carbon sequestration and sink enhancement in ecological restoration of mining areas in the Loess Plateau

煤炭科学技术. 2023, 51(1): 502–513 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-2250>

煤层CO₂安全封存研究进展与展望

Progress and expectation of CO₂ sequestration safety in coal seams

煤炭科学技术. 2022, 50(1): 212–219 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/0af5ac8d-260e-429b-99cf-9c4d7e6873f3>

采煤沉陷区复垦对土壤细菌群落组装及固碳功能的影响

Effects of land reclamation on soil bacterial community assembly and carbon sequestration function in coal mine subsidence area: taking Dongtan Mining Area as an example

煤炭科学技术. 2024, 52(1): 345–354 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1221>

基于内置光纤/导光管反应器的微藻固碳减排研究

Promotion of carbon fixation and emission reduction by microalgae with optical fiber/light guide tubes

煤炭科学技术. 2024, 52(2): 329–337 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0095>

燃煤烟气微藻固碳减排技术现状与展望

Current status and prospect of carbon fixation and emission reduction technology for coal-fired flue gas by microalgae

煤炭科学技术. 2020, 48(1) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/547ffcaf-2cc7-4592-a138-1c78ad338485>

双碳战略中煤气共采技术发展路径的思考

Thoughts on the development path of coal and gas co-mining technology in dual carbon strategy

煤炭科学技术. 2024, 52(1): 138–153 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1689>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

碳中和科学与工程



移动扫码阅读

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.

煤矿充填固碳理论基础与技术构想

刘浪¹,方治余¹,王双明^{2,3},高过斌⁴,张波¹,赵玉娇¹,朱梦博¹,刘志超⁵,王晶钰¹,周静¹,李艳⁶,
王美¹,张小艳¹,ZHOU Song⁷,贾奇锋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; 4. 国能锦界能源有限责任公司, 陕西 榆林 719300; 5. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430070; 6. 西安财经大学 商学院, 陕西 西安 710100; 7. CSIRO Energy, 10 Murray Dwyer Cct, Mayfield West NSW 2304)

摘要:在国家“双碳”目标背景下, 如何减少煤炭行业的碳排放、实现碳封存已成为亟待解决的难题。煤炭行业作为高碳化石能源生产者和主体碳排放源提供者, 在生产和消费过程中引发的大宗固废堆存、大型采空区形成和大量CO₂排放是制约煤炭可持续开发利用与绿色健康发展的瓶颈所在。为协同解决二氧化碳封存与矿山固废消纳问题, 将大宗固废处置、固废高值化利用、CO₂封存、采空区利用有机结合, 提出了二氧化碳充填的理念, 从碳汇能力评估角度界定了二氧化碳充填的3种类型。具体开展工作包括: ①分析了CO₂充填料浆输运过程和矿化反应过程涉及到的基础理论, 给出了各个过程的数学方程以及碳封存量计算公式, 指出了温度、湿度等因素对矿化反应机理、碳封存量和充填体强度的影响规律。②总结了现阶段CO₂矿化的工艺方法、主要碱性工业固废的CO₂封存能力和CO₂矿化强化措施。在此基础上提出了基于直接湿法矿化和间接矿化的2种CO₂充填材料制备工艺, 满足矿井充填的流动性、凝固特性和强度要求。③针对CO₂充填过程中的CO₂物理封存问题, 提出了窄条带式胶结充填和综采架后胶结充填2种技术路径, 前者通过在弱充填条带中构筑多贯通孔隙的充填体CO₂物理封存, 后者借助充填支架和链式自行充填挡板在长壁工作面采空区中间断构筑充填带, 控制顶板垮落, 形成CO₂物理化学封存空间。④为了评估CO₂充填的碳平衡效果, 依据全生命周期法界定了CO₂充填中碳足迹及碳消纳的计算边界。然后, 梳理了CO₂充填过程中的碳足迹及碳消纳, 分别考虑了CO₂的来源、用量、损耗、转化等因素。给出了包括原料运输、充填料浆制备、井下注入与充填等过程中的碳足迹及碳消纳计算方法。研究成果有望降低CO₂封存的能耗及成本, 对煤炭绿色开采及其可持续开发利用具有深远的意义。

关键词: CO₂封存; 间断充填; 充填固碳; 碳足迹; 碳消纳

中图分类号: TD801

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2024)02-0292-17

Theoretical basis and technical conception of backfill carbon fixation in coal mine

LIU Lang¹, FANG Zhiyu¹, WANG Shuangming^{2,3}, GAO Guobin⁴, ZHANG Bo¹, ZHAO Yujiao¹, ZHU Mengbo¹,
LIU Zhichao⁵, WANG Jingyu¹, ZHOU Jing¹, LI Yan⁶, WANG Mei¹, ZHANG Xiaoyan¹, ZHOU Song⁷, JIA Qifeng¹

(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; 4. Guoneng Jinjie Energy Co., Ltd., Yulin 710054, China; 5. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 6. School of Business, Xi'an University of Finance and Economics, Xi'an 710100, China; 7. CSIRO Energy, 10 Murray Dwyer Cct, Mayfield West NSW 2304, Australia)

收稿日期: 2023-12-20

责任编辑: 常琛

DOI: 10.12438/cst.2023-1485

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52074212, 51874229, 51674188)

作者简介: 刘浪(1985—), 男, 陕西靖边人, 教授, 博士生导师。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

Abstract: Under the national “dual carbon” goal, how to reduce the carbon emissions of the coal industry and achieve carbon storage has become an urgent problem to be solved. The coal industry is the producer of high carbon fossil energy and the main carbon emission source provider. In the process of production and consumption, the accumulation of bulk solid waste, the formation of large goaf and a large amount of CO₂ emissions are the bottlenecks that restrict the sustainable development and utilization and the green and healthy development of the coal industry. In order to solve the problem of carbon dioxide storage and mine waste consumption, the bulk solid waste disposal, high-value solid waste utilization, CO₂ storage and goaf utilization were organically combined, the concept of carbon dioxide backfill was put forward, and three types of dioxide backfill were defined from the perspective of carbon sink capacity assessment. ① The basic theories involved in the transportation process of CO₂ filling slurry and mineralization reaction process are analyzed. The mathematical equations for each process and calculation formulas for carbon sequestration amount are provided. The influence of factors such as temperature and humidity on the mineralization reaction mechanism, carbon sequestration amount, and strength of the backfill body are pointed out. ② The carbonation technological approaches, CO₂ sequestration capacity of major alkaline industrial solid wastes and enhancing measures of CO₂ mineralization are summarized. On this premise, two types of CO₂ backfill materials preparation technique based on direct carbonation and or indirect carbonation are presented, which can fulfill the criterion of mine backfill in fluidity, solidification characteristics and strength. ③ To solve the problem of decomposed CO₂ escaping during CO₂ backfill, two technical paths of strip roadway paste backfilling and intermittent backfilling behind packed hydraulic support have been proposed. The former sequesters decomposed CO₂ by constructing backfilling bodies with multiple through holes in the weak backfilling strip, while the latter uses packed hydraulic support and chain self-filling baffling to construct backfilling strips in longwall goaf to control roof caving and form a CO₂ physicochemical storage space. ④ In order to evaluate the carbon balance effect of CO₂ backfill, the calculation boundary of carbon footprint and carbon sequestration in CO₂ backfill was defined according to the life cycle method, including the stages of raw material mining, transportation, processing, injection, solidification, etc. Then, the carbon footprint and carbon sequestration in the CO₂ backfill process were sorted out, and factors such as the source, dosage, loss, and conversion of CO₂ were considered. Next, the calculation methods of carbon footprint and carbon sequestration in the processes of raw material transportation, filling slurry preparation, underground injection and filling were given. The research results are expected to reduce the energy consumption and cost of CO₂ storage, and have far-reaching significance for green coal mining and sustainable development and utilization.

Key words: CO₂ sequestration; intermittent backfilling; backfill carbon fixation; carbon footprint; carbon sequestration

0 引言

面对日益严峻的全球气候形势, 中国政府提出“2030 碳达峰、2060 碳中和”的双碳战略目标。在 2023 年 7 月召开的全国生态环境保护大会上, 习近平总书记强调“要积极稳妥推进碳达峰碳中和, 构建清洁低碳安全高效的能源体系”。在国家“双碳”目标背景下, 如何减少高碳行业的碳排放、实现碳封存已成为人类社会面临的最严峻问题之一。煤炭行业作为高碳化石能源生产者和主体碳排放源提供者, 在生产和消费过程中引发的大宗固废堆存、大型采空区形成和大量 CO₂ 排放均为当前关注的热点问题^[1-3], 也是制约煤炭可持续开发利用与绿色健康发展的瓶颈所在。

煤炭作为我国的基础能源物质其生产和使用过程中会产生诸如煤矸石、粉煤灰、气化灰渣等大宗固体废弃物, 据测算, 露天矿、井工矿每采万吨煤炭排放煤矸石 2.0 万 ~ 6.1 万 m³; 煤转化电每万兆瓦排放粉煤灰 500 t, 煤转化油(气) 每万吨排放气化渣等固体废弃物 0.25 万 t^[4]。目前我国煤基固废的累计堆存量已经达到数百亿吨, 而且还保持着每年 15 亿 t

的高速增长, 占工业固废产生量的半数以上, 且这个比例还有持续上涨趋势。据国际能源署 IEA 发布的《全球能源回顾: 2022 年二氧化碳排放量》, 2022 年全球与能源相关的 CO₂ 排放量增加了 0.9%, 达 368 亿 t, 其中煤炭带来的 CO₂ 排放量高达 177 亿 t。“富煤、贫油、少气”的能源资源特点决定了我国以煤炭为主的能源消费结构, 在“碳中和、碳达峰”的时代背景下, 我国以煤炭为主的能源资源禀赋短期内难以改变。煤炭开发和利用活动贡献全国碳排放总量 80% 左右, 是碳达峰前期重点降碳任务对象。

煤基固废的大量堆存和填埋不仅占用大量的土地资源, 而且严重污染水、空气和土壤, 对人类生存环境造成威胁, 是亟需治理的重大污染源。面向生态文明建设与资源保障安全供给的国家重大战略需求, 煤炭行业在转型升级与高质量发展过程中正在经历一场广泛而深刻的变革。探索煤基固废规模化处置与资源化利用、CO₂ 低成本安全封存等创新技术已迫在眉睫。根据中国工程院重大咨询项目的预测, 2020 年中国废弃矿山数达到 12 000 处, 2030 年将达到 15 000 处, 根据我国煤炭开采总量可以预计, 在 2030 年仅煤矿地下采空区将达到 234.52 亿 m³ 左

右。直接关闭这些矿井不仅造成现有资源(地下空间)巨大浪费,而且废弃矿井中采空区的遗留,很有可能诱发安全、环境以及社会问题。若能充分发挥我国已有大范围煤矿采空区的特点,以煤矿采空区作为 CO_2 封存空间,利用煤基固废等制备 CO_2 吸附封存材料,实现 CO_2 安全封存,可助力双碳远景目标的实现。同时既有效处理采空区,避免采空区大面积悬顶,造成矿震现象等安全隐患,影响当地的生态环境和安全生产;又可以规模化处置固废,实现煤炭企业绿色低碳化可持续发展。

充填采矿技术作为矿山绿色开采的重要组成部分,在采空区治理、固废综合利用、低碳减排等方面具有的独特优势^[5-9]。充填采矿技术可将地表堆积废料充填到井下,在大幅提高回采作业安全程度同时,解决地表堆积废料造成的环境污染,是固废资源化、无害化的有效手段,也是践行“二十大”提出“绿色发展”理念的必由之路^[10-11]。基于充填采矿工艺,本研究将大宗固废处置、固废高值化利用、 CO_2 封存、采空区利用有机结合,提出一种创新性“ CO_2 充填”一体化技术。相比其他 CO_2 封存方式(地质封存、海洋封存、碳化养护)^[12-14]，“ CO_2 充填”可在常温常压条件下进行,易于现场操作,可减少大型设备的使用,降低固碳封存过程中的电耗、能耗以及其他潜在风险。 CO_2 充填基础理论和关键技术的研发,是突破煤炭可持续开发利用与绿色健康发展瓶颈的重要途径。通过 CO_2 充填技术,打造零碳矿区,具有重要的理论意义与工程应用价值。

1 二氧化碳充填理念与类别

1.1 二氧化碳充填理念

二氧化碳充填是指将二氧化碳封存技术与充填开采技术进行有机结合(图1),实现二氧化碳的大规

模化充填封存利用,主要包含:①固碳充填材料制备。该技术旨在进一步拓宽碱基固废充填材料的固碳潜力,即向充填浆体中通入 CO_2 气体进行搅拌, CO_2 溶于水形成碳酸,钙镁离子从固废材料中析出, CO_2 吸收、沉淀生成碳酸盐,从而制备固碳膏体充填材料,该过程可以将普通充填材料转化为具有固碳作用的新型充填材料用于采空区充填。②构建井下功能性固碳充填空间。将未充分湿法反应的 CO_2 通过管路输送至井下 CO_2 储库,通过物理-化学协同技术实现 CO_2 封存。采取充填开采与 CO_2 封存协同进行的方式,大幅降低了 CO_2 封存的能耗及成本,对煤炭绿色开采及其可持续开发利用具有深远的意义。

1.2 二氧化碳充填类别

二氧化碳充填过程中所产生的碳可用碳足迹表示,主要包含 CO_2 运输、充填材料运输、矿化材料运输、充填材料制备与充入环节产生的碳排放;这一过程中所消纳的碳可用碳消纳表示,主要包含充填料浆制备过程消纳的 CO_2 ,固废占用土地、植被的固碳量,固废改性作为胶凝材料替代水泥的碳消纳量,充填空区物理封存的碳消纳量,矿化材料化学反应消耗的碳量。从评估二氧化碳充填技术碳汇能力的角度,可将二氧化碳充填分为3种类别:正碳充填、零碳充填和负碳充填。将二氧化碳充填全过程碳足迹和碳消纳数据比较作为判别准则,当碳足迹大于碳消纳时,为正碳充填;当碳足迹等于碳消纳时,为零碳充填;当碳足迹小于碳消纳时,为负碳充填。

2 二氧化碳充填基础理论

根据充填固碳的基本概念,该过程主要包括料浆运输、 CO_2 在充填材料内扩散、矿化反应等子过程。另外,碳封存量 and 充填体力学特性是充填固碳中需要重点关注的指标。下面从料浆运输、矿化机理、碳

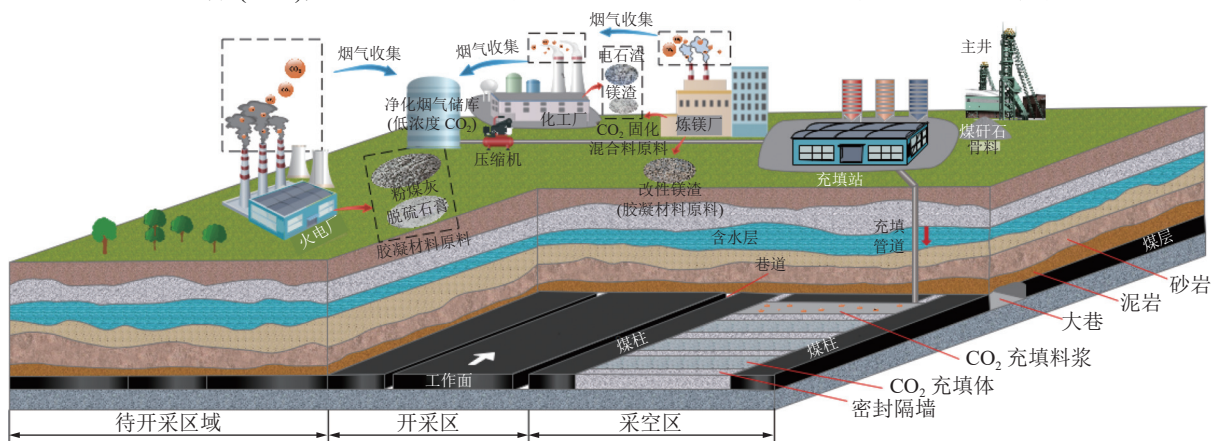


图1 煤矿二氧化碳充填示意

Fig.1 CO_2 backfill diagram of coal mine

封存量和力学特性等方面分析二氧化碳充填过程涉及的基础理论。

2.1 料浆输运

充填料浆的管道输运是充填工艺的重要环节之一。充填料浆主要由固态和液态组成,并含有少量 CO_2 和空气等气体。在黏性阻力及重力作用下,高体积浓度的充填料浆在管道的长距离输运过程中会发生沉降、分层现象。大颗粒骨料将下沉于管道底部,管径面中部主要为稳定流层,粒径较小的尾砂等将在上部悬浮^[15]。由多相态构成的充填料浆,其流变特性和在输运、灌注过程中的流动机理较为复杂。掌握功能性充填料浆在输运过程中的流动特性及基础理论,是确保充填料浆输运安全性和控制及预测输运进程的必要前提^[16]。

在计算流体力学领域,多相流的求解方法通常可分为欧拉-欧拉方法和欧拉-拉格朗日方法。欧拉-欧拉方法中又包括VOF模型、混合物模型和欧拉模型。通用模型的选择,应该以充填料浆的成分、输运或灌注场景和求解前的模型假设为依据。通常情况下,VOF模型更适用于分层的或自由表面流,其可以对灌注过程中充填料浆的分布进行描述或预测。混合物模型和欧拉模型适用于流动中的相混合和分离,或者弥散相体积分数超过10%的情形^[17]。

正如所述内容,通用模型的选择需要考虑计算情景、模型假设和料浆成分,这里将给出以上模型的通用守恒方程^[18]:

连续性方程:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \mathbf{v}_q) = \sum_{s=1}^n \dot{m}_{qs} \quad (1)$$

其中,

$$\begin{aligned} \dot{m}_{qs} &= -\dot{m}_{sq} \\ \dot{m}_{ss} &= 0 \end{aligned}$$

式中, \mathbf{v}_q 为 q 相的速度,m/s; \dot{m}_{qs} 为从 q 相到 s 相的质量传递。

动量守恒方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_q \rho_q \mathbf{v}_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \mathbf{v}_q \mathbf{v}_q) &= -\alpha_q \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_q + \\ \sum_{q=1}^n (\bar{\mathbf{R}}_{qs} + \dot{m}_{qs} \mathbf{v}_{qs}) + \alpha_q \rho_q (\bar{\mathbf{F}}_q + \bar{\mathbf{F}}_{\text{lift},q} + \bar{\mathbf{F}}_{\text{v},q}) \end{aligned} \quad (2)$$

其中,第 q 相的压力应变张量 $\boldsymbol{\tau}_q$:

$$\boldsymbol{\tau}_q = \alpha_q \mu_q (\nabla \mathbf{v}_q + \nabla \mathbf{v}_q^T) + \alpha_q \left(\lambda_q - \frac{2}{3} \mu_q \right) \nabla \cdot \mathbf{v}_q \mathbf{I}$$

式中, μ_q 和 λ_q 分别是 q 相的剪切黏度和体积黏度,Pa·s; $\bar{\mathbf{F}}$ 为外部体积力,N/m³; $\bar{\mathbf{F}}_{\text{lift},q}$ 为升力,N; $\bar{\mathbf{F}}_{\text{v},q}$ 为

虚拟质量力,m/s²; $\bar{\mathbf{R}}_{qs}$ 为相间相互作用力,N; \mathbf{v}_{qs} 为相间速度,m/s。 ∇ 为哈密顿算子; \mathbf{I} 为特征张量; \mathbf{v}_q^T 为 q 相的速度矢量的转置。

VOF模型、混合模型和欧拉模型可以用于描述充填料浆在输运和灌注过程中的相分布、速度场、流场、压力分布和界面移动等流变特性信息,据此获得充填料浆的输运特性。

2.2 矿化机理

CO_2 与碱性材料的矿化反应机理主要是 CO_2 溶解于水中生成碳酸根离子,同时充填体内的碱性成分也溶解于水中形成镁离子、钙离子等,进一步碳酸根离子和钙镁离子等发生反应,生成碳酸盐析出。此过程还包含气态 CO_2 在孔隙中的运移以及溶于水后的 CO_2 (液态 CO_2)在孔隙水中的扩散,如图2所示。该过程遵循质量守恒方程和水化/矿化反应动力学方程。各组分的质量守恒方程如下:

气态 CO_2 守恒方程:

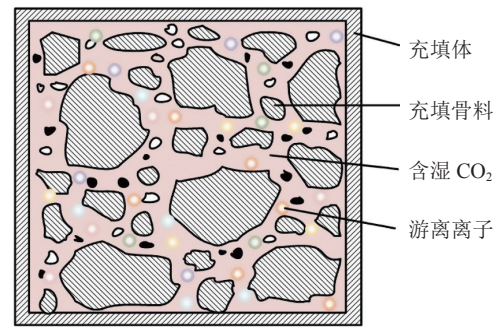
$$\frac{\partial (\varepsilon \varphi^a m_g)}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon \varphi^a m_g \mathbf{u}) = \nabla \cdot (D_g \nabla (\varepsilon \varphi^a m_g)) - S_D \quad (3)$$

液态 CO_2 守恒方程:

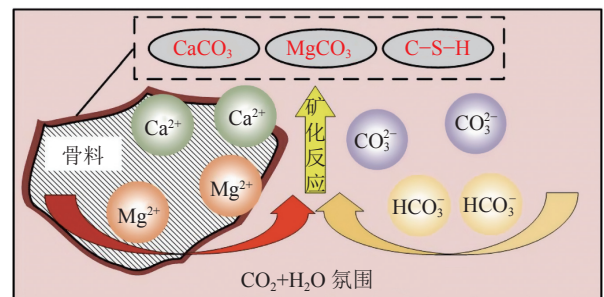
$$\frac{\partial (\varepsilon \varphi^w m_l)}{\partial t} = \nabla \cdot (D_l \nabla (\varepsilon \varphi^w m_l)) + S_D - \sum S_{C,i} \quad (4)$$

充填体内各组分质量守恒方程:

$$\frac{\partial ((1-\varepsilon) m_j)}{\partial t} = S_{H,j} + S_{C,j} \quad (5)$$



(a) 充填体缝隙游离离子示意



(b) 充填体矿化反应示意

图2 充填体内物质分布及矿化反应示意

Fig.2 Schematic of material distribution and mineralization reaction in the backfill

式中, m_g , m_l 和 m_j 分别为气态 CO_2 、液态 CO_2 和充填体内第 j 个组分的质量浓度, kg/m^3 ; \vec{u} 为 CO_2 气体在充填体内的渗流速度, m/s ; ε 、 φ^a 和 φ^w 分别为充填材料内的孔隙率, 充填材料孔隙内的含气率和充填材料孔隙内的含水率, D_g 和 D_l 分别为 CO_2 在充填体孔隙空气内的扩散速率和 CO_2 在水中的扩散速率, m/s ; S_D 、 $S_{c,i}$ 、 $S_{c,j}$ 和 $S_{H,j}$ 均为物质源项, 其含义分别为由于气态 CO_2 溶解引起的质量减少量, 由于第 i 个矿化反应所引起的液态 CO_2 减少量, 由于矿化反应引起的第 j 个充填组分的减少量和由于水化反应引起的第 j 个充填组分的减少量, kg/m^3 ; 物质源项与该过程中的反应及反应速率有关。

CO_2 充填材料或碱基固废充填材料主要由水泥、粉煤灰、钢渣、镁渣、电石渣等构成, 其所包含的主要成分为氧化钙 (CaO)、硅酸三钙 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_3S)、硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, C_2S)、铝酸三钙 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, C_3A)、铁铝酸四钙 ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, C_4AF)、石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氧化镁 (MgO) 等, 这些物质既可在水的作用下直接与 CO_2 反应, 也可以先与水发生水化反应, 生成的产物 C-S-H 凝胶 ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 和氢氧化钙/镁再与 CO_2 发生矿化反应, 主要的水化和矿化反应见表 1。

表 1 充填体内主要发生的水化/矿化反应^[10,19-22]
Table 1 The main hydration/mineralization reactions occurring in the backfill^[10,19-22]

| 项目 | 化学式 |
|------|--|
| 水化反应 | $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{H,CaO}}} \text{Ca(OH)}_2$ |
| | $2\text{C}_3\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{H,C}_3\text{S}}} \text{C-S-H} + 3\text{Ca(OH)}_2$ |
| | $2\text{C}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{H,C}_2\text{S}}} \text{C-S-H} + \text{Ca(OH)}_2$ |
| | $\text{C}_3\text{A} + 3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 26\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{H,C}_3\text{A}}} 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{C}_4\text{AF} + 2\text{Ca(OH)}_2 + 2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 18\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{H,C}_4\text{AF}}} 6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ |
| 矿化反应 | $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{H,MgO}}} \text{Mg(OH)}_2$ |
| | $\text{C}_3\text{S} + 3\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{C,C}_3\text{S}}} \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 3\text{CaCO}_3$ |
| | $\text{C}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{C,C}_2\text{S}}} \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaCO}_3$ |
| | $\text{C-S-H} + 3\text{CO}_2 \xrightarrow{r_{\text{C,CSH1}}} 3\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{C-S-H} + \text{CO}_2 \xrightarrow{r_{\text{C,CSH2}}} \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \xrightarrow{r_{\text{C,CH}}} \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ |
| | $\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{CO}_2 \xrightarrow{r_{\text{C,MH1}}} \text{Mg(HCO}_3)_2$ |
| | $\text{Mg(HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{r_{\text{C,MH2}}} \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ |
| | $5\text{Mg(HCO}_3)_2 \xrightarrow{r_{\text{C,MH3}}} 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 \uparrow$ |

根据上述控制方程和反应动力学方程, 可采用数值方法求解得到充填体内 CO_2 气液分布规律、充

填材料各组分分布规律等。联合数学模型计算结果和实验测量结果, 可获得 CO_2 运移-水化/矿化反应-碳酸盐析出的机理。

根据相关文献结果, 矿化过程受到温度、水固比、 CO_2 注入压力、浓度、速率及搅拌速率等多因素的影响。温度升高有利于钙镁离子从矿物中溶解析出, 以及 CO_2 在孔隙中的扩散, 但不利于 CO_2 在水中的溶解^[23], 因此需要找到合适的矿化温度。以往关于水泥矿化养护的研究温度大多在 $20 \sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 附近^[24], 但对于矿山 CO_2 充填, 需将地温考虑在内。此外, CO_2 在水中的溶解还受压力、水溶液 pH 的影响, 高压有助于 CO_2 的溶解和扩散, 例如对于 MgO 复合胶凝材料, 矿化呈现清晰的压力正相关性^[25]; 对于水泥基混凝土砌块, 将养护压力从 0.07 MPa 增加到 0.42 MPa , 将提高 8% (质量分数) 的 CO_2 吸收量^[24]。碱性水溶液更有利于 CO_2 的溶解, 因此使用碱性固废矿化可以促进 CO_2 的溶解, 在现场应用中可从以上几方面提高 CO_2 溶解度。水固比对上文提到的 2 种 CO_2 封存方式的影响机理有所不同。在预制 CO_2 充填材料的封存方式中, 增加水固比可减小料浆密度和流动阻力, 提高液相湍动程度及气体分散程度, 降低传质阻力, 促进矿化反应; 但过高的水固比会使单位体积内碱性物质的总含量减少, 不利于总碳封存量, 因此应在合适的范围内增大水固比^[22]。在 CO_2 地下封存方式中, 孔隙水有利于 CO_2 和钙镁离子的溶解, 但又会阻碍 CO_2 的传输通道, 故剩余水灰比对固碳量有显著影响^[26-27]。已有研究结果表明, 干/湿循环结合的方法可增强气体扩散和反应性能^[28]。因此, 针对不同的封存方式, 需选择合适的水固比。 CO_2 注入压力、浓度和速率是控制 CO_2 扩散速率的主要因素, 因此影响气固反应速率。在 CO_2 注入前, 对充填材料抽真空也可促进 CO_2 在材料中的扩散, 促进固碳量提高^[23]。浓度影响 CO_2 分压力, 因此, 关于矿化养护的已有研究大多采用 100% CO_2 气源来最大化碳化效率。对于 CO_2 充填的实际应用, 还必须考虑低浓度 CO_2 (如烟气) 对固碳量的影响。矿化过程是一个相际传质过程, CO_2 注入速率的增大将增强气液两相的湍动程度, 强化传质过程, 提高反应速率^[22]。此外, 在预制 CO_2 充填材料的方式中, 搅拌速率影响 CO_2 气泡的大小, 小气泡可强化传质过程, 而大气泡更容易逸出, 故应控制搅拌速率在合适范围内^[22]。综上可知, 在 CO_2 充填技术工业化应用之前, 需对多元固废构成的充填材料矿化机理进行详细探讨。

2.3 碳封存量

充填体内 CO_2 的实际碳封存量和单位质量充填材料内 CO_2 的实际碳封存量是衡量固碳效果的重要指标,可采用试验方法和数值求解的方法获得。在试验方法中,可通过测量样品矿化前后的质量差进行计算,具体可由热重试验等测量样品内 CaCO_3 / MgCO_3 等碳酸盐的含量。样品内碳封存量的计算方法如下:

$$m_{\text{CO}_2} = (m_{\text{CaCO}_3, f} - m_{\text{CaCO}_3, 0}) + (m_{\text{MgCO}_3, f} - m_{\text{MgCO}_3, 0}) \quad (6)$$

式中, m_{CO_2} 为某一时间内样品对 CO_2 的吸收量,即碳封存量, kg; $m_{\text{CaCO}_3, f}$ 和 $m_{\text{CaCO}_3, 0}$ 分别为采样时刻和初始时刻下样品中 CaCO_3 的含量, kg; $m_{\text{MgCO}_3, f}$ 和 $m_{\text{MgCO}_3, 0}$ 分别为采样时刻和初始时刻下样品中 MgCO_3 的含量, kg。

若采用数值方法,则所研究充填材料对 CO_2 封存量的计算公式如下:

$$m_{\text{CO}_2} = \Delta m_{\text{CaCO}_3, C} V_C \quad (7)$$

式中, $\Delta m_{\text{CaCO}_3, C}$ 为数值计算中每个网格内 CaCO_3 的质量变化量, kg/m^3 ; V_C 为网格体积, m^3 。

根据上述碳封存量,碳封存效率可采用如下公式计算:

$$\eta_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{m_{\text{solid}, 0}} \times 100\% \quad (8)$$

式中, η_{CO_2} 为碳封存效率; $m_{\text{solid}, 0}$ 为初始时刻下充填材料的质量, kg。

2.4 力学特性

矿化过程会改变充填材料的孔隙率,从而影响充填体的力学特性,一般认为矿化反应生成的碳酸盐可以填充原有孔隙,增加充填体的强度,其强化机理可从水化/矿化反应进程方面进行分析。

反应初期主要是充填体中的 C_3S (主要源于水泥)、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (主要源于改性镁渣) 以及水化产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等与 CO_2 发生矿化反应,形成 CaCO_3 、 MgCO_3 填充于充填体孔隙中,快速增强充填体强度;随着反应的进一步发生,水化反应产物 C-S-H 凝胶与 CO_2 发生反应生成无定形硅胶 $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其可充当充填体的胶凝材料, CaCO_3 、 MgCO_3 可充当充填体的再生骨料,提高充填体的密实程度和强度,有效提高充填体的力学性能和耐久性。

一般认为,矿化过程中 CO_2 吸收量越大,充填体强度也越大,因此保证高的固碳量即可。但根据 Nielsen 等的研究结果^[29],水分含量、 CO_2 浓度、矿化时间对钢渣矿化中 CO_2 吸收量和强度的影响是一致的,但温度却使二者变化不一致。当矿化温度为 60°C

时, CO_2 吸收量最高,但强度不如低温时。文章重点从孔隙结构演变对该现象进行了解释。当温度较低时,钢渣中 Ca^{2+} 的溶解制约了反应速率,反应产物多形成在钢渣表面和颗粒接触处,增强了颗粒之间的连接力;而高温时 Ca^{2+} 溶解增强,反应多发生在流体-气体交界面上,孔隙结构不够致密,强度也较低(图3)。考虑到高温是地下充填体进行 CO_2 矿化封存区别于地面常温矿化的显著特征之一,因此需要重点关注,详细研究多元充填材料矿化过程中的孔隙和强度演变问题。

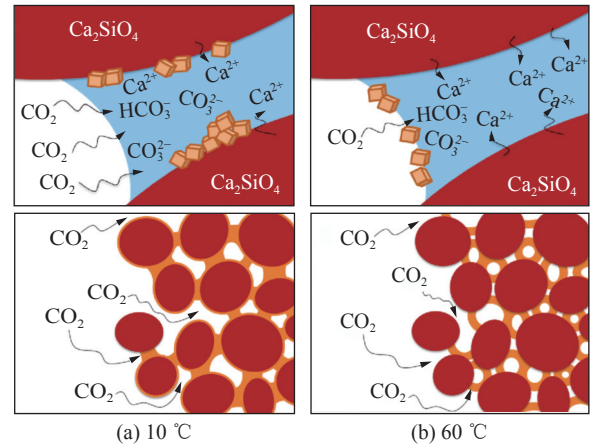


图3 钢渣溶解、反应及强度形成示意^[29]

Fig.3 Schematic of steel slag dissolution, reaction, and strength formation^[29]

3 二氧化碳充填关键技术

3.1 二氧化碳充填材料制备技术

3.1.1 CO_2 矿化工艺

CO_2 矿化技术就是基于自然界岩石风化原理,利用矿物中富含的钙镁等碱性金属氧化物与 CO_2 碳酸化反应生成热稳定性能高的碳酸盐,实现 CO_2 的永久固化^[30-31]。从热力学角度看,反应产物碳酸盐的吉布斯自由能比 CO_2 的自由能低,是碳的最终稳定态^[32]。因此,当 CO_2 气体与钙镁等硅酸盐或碱固体直接接触时即可发生碳酸化反应放出热量,即直接干法矿化^[33],但是在自然条件下干法矿化的反应非常缓慢,需要在高温高压下提高其反应速率。

为提高碳酸反应速率,综合考虑热力学和动力学因素,将碳酸化反应从气-固反应转变为气-液-固反应,先将 CO_2 溶于水形成碳酸,在碳酸的作用下碱土金属矿物逐步溶解并沉淀出碳酸盐,即直接湿法矿化^[34]。碱土金属矿物和 CO_2 在反应液中的溶解是湿法矿化持续进行的关键。随着碳酸化反应的持续进行,矿物表面会不断沉积无定形二氧化硅,阻碍钙

镁离子的溶解速率,影响碳酸反应的进行^[35]。此外,CO₂溶解度对碱土金属矿物的溶出非常重要,但在酸性环境中CO₂溶解度很低,即使通过增加压力不会有明显改善。在直接湿法矿化中,CO₂经常无法将溶液酸化到足以溶解碱性固体的程度,而且产生的碳酸盐在酸性pH值范围内也不易沉淀^[36-37]。

为解决上述问题,出现了借助媒介间接多级碳酸化的思路。首先选取一种合适的物质作为反应媒介,矿化原料中的活性成分(钙镁离子)先通过媒介溶出转化为中间产物,再与CO₂进行碳酸化反应,最终生成固体碳酸盐,即间接矿化^[34]。该方法提高了反应速率,使反应能够在常压下进行,而且所需的反应温度比直接矿化要低,因此消耗的能量更少^[37]。

3.1.2 CO₂矿化原料

富含碱性金属离子的天然岩石和工业固废、废液理论上都可作为CO₂矿化原材料^[38]。自然界中富含钙镁的硅酸盐矿石(如橄榄岩、玄武岩等)储量巨大,被认为是天然的CO₂矿化原料,但是采用人类工业生产过程产生的碱性固废是更好的选择,因为其具有容易获取,较高的反应活性,矿化能耗低,固废产生地一般靠近CO₂排放源等优势^[34,39-40]。合适的碱性工业固废需要含有足够的钙镁矿物质(pH>8),活性成分含量越高,对CO₂矿化封存效果越好,所以活性成分的含量是决定其CO₂封存效果的关键因素^[39,41]。目前具备矿化潜力的主要碱性工业固废的矿化能力见表2。

表2 主要碱性工业固废的CO₂封存能力
Table 2 CO₂ sequestration of major alkaline industrial solid wastes

| 序号 | 碱性工业固废 | 原料质量分数/% | | CO ₂ 封存量/(kg·t ⁻¹) | 文献 |
|----|--------|---------------|-------------|---|---------------------|
| | | CaO | MgO | | |
| 1 | 粉煤灰 | 5.68 ~ 31.95 | — | 4.5 ~ 230 | [41-46] |
| 2 | 钢渣 | 34.29 ~ 64.73 | 5.75 ~ 6.33 | 26 ~ 361 | [39, 42, 45, 47-48] |
| 3 | 电石渣 | 82.1 ~ 90.9 | — | 382.21 ~ 613.4 | [42, 45] |
| 4 | 镁渣 | 50.98 | 11.27 | 221.4 | [49] |
| 5 | 石膏 | 30 ~ 32.49 | — | 224 | [50] |

3.1.3 CO₂矿化强化措施

利用碱土金属矿物的碳酸化反应固定CO₂被认为是一种具有潜力的碳减排技术,但是反应速率慢、矿化效率低是其面临的关键技术难题^[51]。因此,国内外学者和机构在矿物和CO₂溶解、碳酸化反应催化等方面开展了研究,以改善CO₂碳酸化反应动力学特性,提升反应速率和矿化效率。

1)浸出技术。大部分矿化原料的钙镁离子在水中溶解困难是限制碳酸化反应的主要因素之一,需要在矿化原料溶解阶段加入浸出剂,提高钙镁离子的溶解速度,从而加速整个碳化过程。无论使用何种试剂作为浸出剂从矿物中提取钙镁,在过程结束时都必须易于回收。此外,由于存在无法避免的损耗,选用的浸出剂应易获取且价格便宜。目前研究较多的浸出剂主要有强酸(如HCl, H₂SO₄)、弱酸(如CH₃COOH)和铵盐(如NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄)。

①酸浸出。盐酸是最早被采用的浸出剂,用于从蛇纹石间接矿化研究中,浸出钙镁离子效果显著,但是回收盐酸需要较高能耗^[31],限制了其推广使用。为了寻找合适的浸出剂,TEIR等^[52]研究了蛇纹石在不同酸溶液的溶解性,发现室温条件下硫酸提取镁

的效率最高,其次为盐酸、硝酸、甲酸和乙酸。ALEXANDER等^[53]研究认为,室温条件下酸度是硫酸浸出蛇纹石镁离子的主要影响因素,溶液中镁离子浓度随酸浓度的增加而稳定增加。

强酸的腐蚀性可能会限制反应器材料的使用以及回收时的高能耗,促使研究者寻找弱酸浸出剂。KAKIZAWA等^[54]使用乙酸从硅酸钙中提取钙离子(250 min时浸出率约为48%),然后通过CO₂沉积碳酸钙,同时重新生成乙酸,实现回收。整个过程中每一步的吉布斯自由能变化都是负的,因此溶解和碳酸化反应都会自发进行,而不会消耗大量能量。KUSAKA等^[55]通过试验发现乙酸对钢渣的浸出效果显著,加入乙酸可以将300 min时钙的浸出率从7.2%显著提升至56.6%。采用SEM-EDX观测发现,溶解后的残渣孔隙被堵塞限制了溶解产物的传质,最终影响钢渣钙离子的快速浸出。因此,采用超声波照射促进产物的传质,试验结果显示钙的浸出速率提升显著,30 min时钙的浸出率可达到57.3%。

②铵盐浸出。为解决湿法碳化工艺过程中矿石浸出需要酸性条件而碳酸盐沉淀过程又需要碱性环境的问题,一些学者采用铵盐作为浸出剂。DING等^[50]采用乙酸铵浸出磷石膏,钙浸出率最大达到

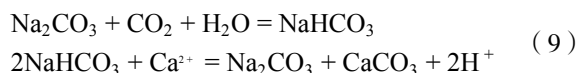
98.1%, 实现 1 t 磷石膏固碳 224 kg。MIAO 等^[56] 研究发现 NH_4^+ 能够显著促进活性钙在粉煤灰颗粒上的固液传质和溶液中游离氨的生成, 从而增强了碳酸钙产物的碳化动力学和结晶过程。加入乙酸铵将粉煤灰的炭化效率提升至 78.49%, 1 t 粉煤灰碳封存总量达到 236 kg。CHENG 等^[48] 提出了一种创新的两步浸出碳化方法, 采用 2 种 NH_4Cl 溶液对钢渣进行两次浸, 将钙浸出率提高至 26.9%, 实现 1 t 钢渣固碳 223.15 kg。

2) 研磨技术。矿化原料的粒度是决定反应速度和反应程度的重要因素, 因为多数矿物的溶解反应是受表面积控制的。通过研磨可以在矿物的晶格中形成结构缺陷, 增加矿物颗粒的外表面积, 从而大幅增加矿物的反应活性^[53]。O'Connor 等^[57] 将橄榄石颗粒从 150 μm 研磨至 37 μm , 碳化效率达到从 10.6% 急剧增加至 91.5%。YADAV 等^[18] 在钢渣的碳酸化试验中达到了相同的结论, 钢渣从 53 ~ 75 μm 减小到 25 ~ 37 μm , 碳化度从 10.5% 大幅提升至 70%。此外, 在酸性介质中研磨可以显著提高矿石的溶解速率^[58]。

3) pH 调控技术。矿化原料中的碱土金属矿物在酸性条件更容易溶解, 析出钙镁等金属离子, 但 CO_2 的水解和碳酸盐的沉淀通常在 pH 值为 7.8 或更高的碱性条件下才容易进行^[32, 36-37, 59]。因此, 为解决这一矛盾需要进行 pH 值调控。PARK 等^[58] 提出 pH 值调节工艺, 利用酸性溶剂溶解蛇纹石后, 在碳酸化反应时添加 NH_4OH 把浆液 pH 值先后调控至 8.6 和 9.5, 显著提高了碳化效率。TEIR 等^[60] 在浸出蛇纹岩获得的镁盐溶液中通入 CO_2 气体, 同时采用 NaOH 控制溶液的碱度, 发现 pH=9 为沉淀碳酸镁的最佳碱度。在此 pH 值下, 溶液中 94% 的镁离子转为碳酸盐, CO_2 固化量最高。SOOG 等^[61] 采用富含 CaO 的粉煤灰作为碱剂, 提高反应物卤水的 pH 值, 使碳酸化反应效率最大化。HEMMATI 等^[36] 研究了 pH 值对碳酸镁沉淀的影响, 确定了以最大固体纯度和产量为基础的沉淀反应器的最佳 pH 值为 9 ~ 10, 碳化效率达到 82.5%, 当 pH 增加到 10 以上时, 部分沉淀的碳酸镁会溶解回液相。

4) 碳酸化反应催化技术。 CO_2 在溶液中尤其在酸性溶液中的溶解度低限制了碳酸化反应的进行, 加入一定量易溶解的碳酸氢盐或碳酸盐能够起到一定催化作用。例如, 在粉煤灰浆液中添加碳酸钠可提高碳酸根离子浓度, 促进碳酸化反应进行, 同时碳酸钠的碱性特征会提高浆液对 CO_2 的吸收能力。整个矿化过程中碳酸钠可以再生从而实现循环利用,

其反应方程式如下^[43, 62]:



3.1.4 CO_2 充填材料制备工艺

传统充填材料通过将胶凝材料(水泥)、骨料(砾石、沙子、煤矸石等)、外加剂(减水剂、缓凝剂等)掺水混合制备, 其中胶凝材料与水反应发生硬化。骨料在制造过程中 CO_2 排放很少, 但是高温烧制而成的水泥会排放大量 CO_2 。为了减少 CO_2 的排放, 通常采用粉煤灰、矿渣等作为胶凝剂替代部分水泥。在此基础上可通过添加富含钙镁碱土金属的硅酸盐成分的矿化原料, 通过“碳酸化”吸收固化 CO_2 , 从而制备出 CO_2 充填材料, 从而实现矿井空区和 CO_2 协同充填, 缓解矿区土地沉降, 降低采矿及下游产业的 CO_2 排放。

根据目前 CO_2 矿化工艺可以采用直接湿法矿化和间接矿化制备出 CO_2 充填材料。图 4 为直接湿法矿化法制备 CO_2 充填材料工艺示意。该方法是料浆搅拌过程中直接通入 CO_2 , 在水解作用下, 碳酸根离子与钙镁离子发生反应产生碳酸盐沉淀, 但是过量通入 CO_2 会影响充填材料后期的硬化反应, 因此需要分 3 步进行。首先, 在搅拌罐中放入矿化原料, 在加水搅拌过程中持续通入 CO_2 气体。二氧化碳溶于水形成碳酸, 矿化原料中的碱土金属矿物在碳酸溶液的作用下逐步溶解并生成碳酸盐沉淀。然后, 按比例混入胶凝材料和骨料, 停止通入 CO_2 气体, 继续加水搅拌。此时残余的 CO_2 、碳酸根和碳酸氢根离子会与胶凝材料中的碱性氧化物 (MgO , CaO 等) 反应成为碳酸盐。碳酸化产生的碳酸盐微粒具有一定硬化特性, 可以充当细骨料和替代部分水泥。最后, 通过控制料浆浓度和加入外加剂, 制备出充填流动性、凝固特性和强度的 CO_2 充填材料, 输送至矿井采空区。

直接湿法矿化法制备 CO_2 充填材料具有投资少、设备和工序简单、易操作、相对于传统充填材料制备工艺改动小等优点, 但是受到矿化原料和 CO_2 水解慢和溶解度低等自身缺陷的影响, 制备的 CO_2 充填材料的碳化率较低, 特别是含非晶态钙成分的粉煤灰^[13]。因此, 将 CO_2 输送到封闭的采空区(图 4), 与 CO_2 充填材料在井下继续发生矿化反应, 提升 CO_2 的固化量。

图 5 给出了间接矿化制备出 CO_2 充填材料的基本工艺。该方法分 3 步在不同设备中进行。首先, 在浸出塔加入矿化原料和浸出剂, 加水搅拌, 促使矿化原料充分溶解出钙镁离子。然后, 将富含钙镁离子的混合浆液送至 CO_2 矿化罐, 通入 CO_2 气体同时

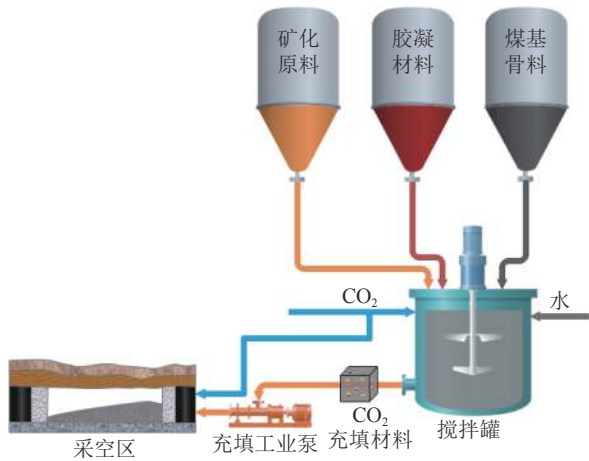


图 4 直接湿法矿化法制备 CO₂ 充填材料工艺示意

Fig.4 Process diagram of CO₂ backfill material prepared by direct aqueous carbonation method

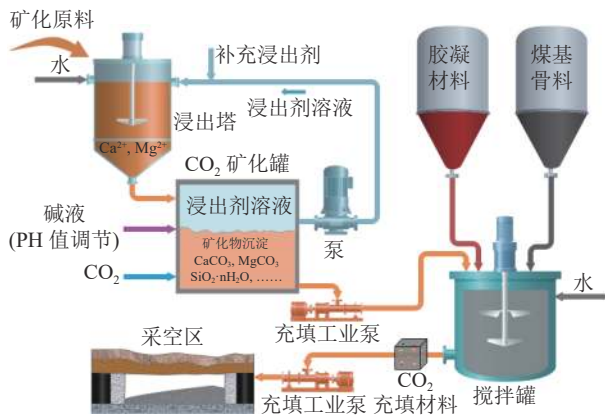


图 5 间接矿化法制备 CO₂ 充填材料工艺示意

Fig.5 Process diagram of CO₂ backfill material prepared by indirect carbonation method

加入碱液调节 pH 值, 保证 CO₂ 在混合浆液中的溶解度, 促进碳酸盐沉淀。待浆液中的钙镁与 CO₂ 充分反应后, 停止加入 CO₂ 和碱液, 静止分离出浸出溶液由泵送回到浸出塔, 矿化沉淀物通过充填工业泵送至搅拌罐作为细骨料和替代部分胶凝材料。最后, 按比例向搅拌罐混入胶凝材料、骨料以及外加剂, 加

水搅拌充分混合, 制备出满足充填流动性、凝固特性和强度的 CO₂ 充填材料, 输送至矿井采空区。

间接矿化法制备 CO₂ 充填材料具有矿化反应条件要求低、碳化率高、碳化反应时间短等优点, 但是制备工艺较直接湿法矿化复杂, 需要增加浸出罐和 CO₂ 矿化罐等设备, 增加了投资成本。此外, 需要补充损失的浸出剂, 运行成本增加, 因此 pH 值调节碱液可以采用粉煤灰或电石渣等碱性固废的浆液。

CO₂ 充填材料制备中, 无论矿化原料还是胶凝材料都应考虑充分利用当地的碱性固废, 实现矿井充填、固废消纳和 CO₂ 封存三者协同。例如, 我国陕北榆林地区, 煤炭和镁冶炼是其两大支柱产业, 每年产生大量的煤基固废和镁渣占用大量土地, 对当地的生态环境造成了严重破坏。西安科技大学矿山功能性充填技术研究中心针对榆林镁渣从镁冶炼的源头改性, 产出富含 β -C₂S 的改性镁渣, 联合粉煤灰和脱硫石膏等工业副产品制备改性镁渣基胶凝材料, 替代传统高能耗、高 CO₂ 排放的水泥; 以富含 γ -C₂S 的传统镁渣为矿化原料, 煤矸石为骨料, 制备出 CO₂ 充填材料用于煤矿充填开采。

3.2 CO₂ 充填技术

将制备好的 CO₂ 充填材料安全泵送至井下采空区并最大程度地矿化封存 CO₂ 是 CO₂ 充填区别于传统充填的关键所在。采用加压搅拌直接矿化和浸出间接矿化的方式最大程度地促进气相 CO₂ 与 Ca²⁺, Mg²⁺ 并发生矿化反应, 生成 CaCO₃, MgCO₃ 以及无定型硅胶等^[10]; 除了化学封存, 还可以充分煤矿采空区及充填体中的多连通孔隙特性进行 CO₂ 物理封存, 提高整体封存量。因此, 井下 CO₂ 充填必须考虑如何变革现有充填方法及装备, 在充填的同时进行 CO₂ 物理化学协同封存, 最大程度封存 CO₂, 提高 CO₂ 充填效率。

针对以上问题, 提出了如图 6 所示的 CO₂ 充填

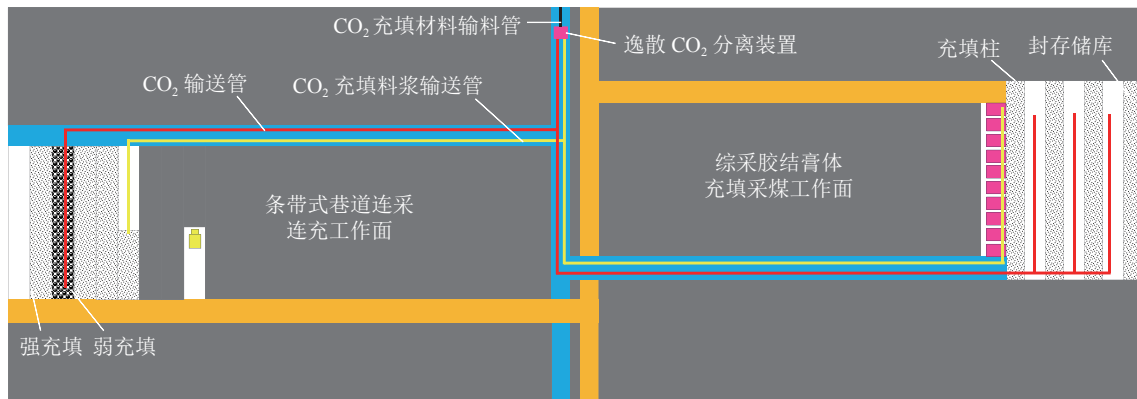


图 6 CO₂ 充填技术

Fig.6 CO₂ backfill technology

技术路径。 CO_2 充填材料经过泵送到达充填区后,进行窄条带式胶结充填和综采架后间断胶结充填,实现 CO_2 化学封存。窄条带式充填中的弱充填带富含连通孔隙,架后间断充填可以留设条带空区,当一个盘区回采完毕后,密闭相关巷道,隔绝已回采的盘区,此时以上两类空间即可用作 CO_2 物理封存空间,进行 CO_2 物理封存,而不会对井下采煤作业产生影响。下面分别论述 CO_2 条带式巷道胶结充填技术和 CO_2 综采架后胶结充填。

3.2.1 CO_2 窄条带式巷道胶结充填

1) 技术原理。如图 6 所示左侧所示, CO_2 窄条带式胶结充填的基本思路是将 CO_2 充填材料输送至强充填区域,弱充填条带用于 CO_2 物理封存。如图 7 所示,以“四阶段”采充工艺为例,将第 2 阶段条

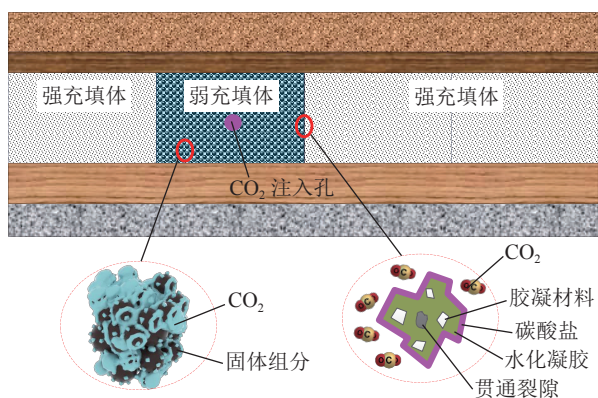


图 7 CO_2 条带式巷道胶结充填

Fig.7 CO_2 strip roadway cemented backfilling

带作为弱充填条带,注入功能性充填材料,并在充填过程中预埋 CO_2 注气筛管。功能性充填材料养护形成多连通孔隙充填体,为后续解析 CO_2 物理封存提供空间基础。在条带充填体两端面隔离墙的隔绝作用下,将 CO_2 通过筛管注入多孔隙弱充填体中, CO_2 与多孔隙弱充填体共同构成 CO_2 储集体。同时,一部分 CO_2 与弱充填体及相邻强充填体中的水化产物发生矿化反应,起到矿化养护的作用,一方面可固化封存 CO_2 , 另一方面可显著提高充填体的强度。

2) 关键科学技术难题。 CO_2 条带式巷道胶结充填技术在材料、工艺等方面均明显有别于传统条带充填技术^[63]。为此,需要解决 3 个关键科学技术难题: ① 弱充填材料水化机理与充填体孔隙结构调控机制,即如何制备高性低价的弱充填材料,研究充填体孔隙结构随活性组分水化反应的演化机理^[64],形成弱充填体孔隙结构调控技术,在有限的条带空间中最大程度地封存 CO_2 ; ② CO_2 在多孔隙充填体中的扩散运移机理,该科学问题的突破可为 CO_2 充注压力、时间、流量等参数设计提供关键依据; ③ 充填体物理-化学协同封存 CO_2 作用机理,研究充填材料中水化凝胶与 CO_2 矿化作用机理及矿化规律,明晰弱充填体对 CO_2 的物理吸附作用,揭示 CO_2 条件下功能性充填体力学强度演化规律,该科学问题的突破可为充填体强度设计及覆岩移动调控提供基础依据。

3.2.2 CO_2 综采架后胶结充填

1) 技术原理。如图 8 所示右侧所示, CO_2 综采

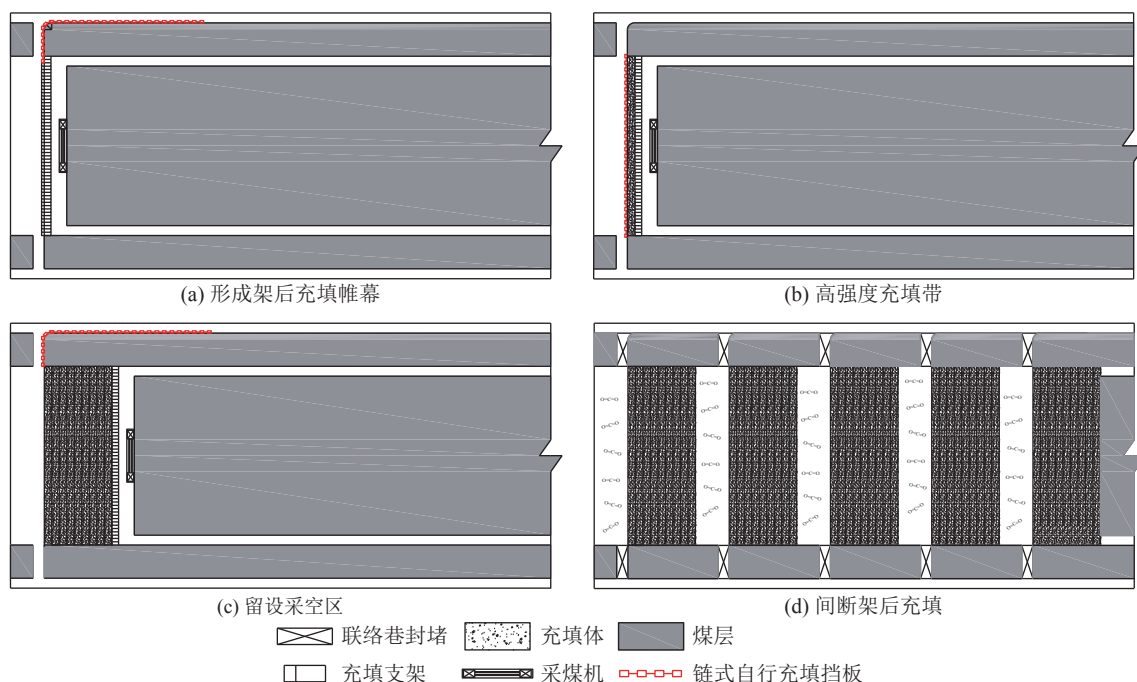


图 8 综采架后间断充填方法

Fig.8 Intermittent backfilling behind packed hydraulic support

架后胶结充填技术的基本路径是在充填支架后方用 CO_2 充填材料间断构筑充填柱,避免覆岩连片垮落,大幅降低顶板“三带”发育高度,保护覆岩盖层,相邻强充填柱、底板岩层和盖层共同构成一个 CO_2 封存库。封存库可以直接充注 CO_2 ,进行物理封存,也可以通过地面钻孔或邻位钻孔向储库中充注 CO_2 矿化材料,进行物理化学协同封存。

CO_2 综采架后胶结充填中有关间断构筑充填柱和储库构筑工艺流程如图8所示,具体流程如下:

①如图8a所示,长壁工作面推采至直接顶初次垮落之前暂缓推采,从长壁工作面两侧面间煤柱处掘进联络巷,控制链式自行充填挡板从一侧邻位巷道穿过联络巷进入采空区,在充填支架正后方形成充填帷幕;②如图8b所示,采煤机向前推进,充填支架同步前移,充填支架尾梁及底座挡板与链式自行充填挡板帷幕共同搭建起充填空间,向充填空间中注入快速硬化胶结充填材料,在充填支架后方形成高强度充填带,待充填带可以自立后链式自行充填挡板撤至邻位巷道;③如图8c所示,采煤机正常推采,按照设计充填宽度在充填支架后端进行架后快硬胶结充填,支撑顶板覆岩载荷;④如图8d所示,按照①②③步骤,回采整个工作面,并进行间断架后充填,形成类似刀柱式房柱法的采空区,封闭工作面两侧面间煤柱中的联络巷,留设采空区作为解析 CO_2 的封存空间。当采空区存在大面积悬顶隐患时,可以采用爆破或者水力压裂的方式强制放顶,垮落碎胀空间同样可以用于 CO_2 物理化学封存。

在不同空顶距、充填步距、下料口、充填材料、充填工艺下,开展数值模拟及现场试验研究,研究充填带构筑效果及其强度增长规律,以避免工作面推采过程中覆岩发生连片破坏,有效保护上覆关键层、含水层及低渗盖层,使采空区具备 CO_2 封存条件,形成综采架后间断充填方法与工艺体系。

2) 关键科学技术难题。 CO_2 综采架后胶结充填关键科学技术难题包括:①链式自行充填挡板研制。综采架后间断充填一方面可以构筑出解析 CO_2 封存空间,另一方面可以保护低渗盖层。链式自行充填挡板是综采架后间断充填的关键支撑装备,应具备在采空区中按设计轨迹自动行驶、搭建充填帷幕墙和抗充填料浆侧应力的功能,图9给出了链式自行充填挡板的概念简图。链式自行充填挡板自动行进过程中竖向液压立柱和柔性帷幕处于收缩状态,借助自身动力系统和滑轮进行移动,如图9a所示。当链式自行充填挡板行进至充填支架后方时,滑轮收缩,液压立柱支撑顶板,柔性帷幕伸展,在充填支架

尾梁后方形成帷幕墙,搭建充填空间,如图9b所示。

②间断充填下矿压显现规律及充填带承载特性。以封存空间再造为目标,研究不同推采速度、空顶距、充填步距及强度下长壁工作面间断充填下矿压显现规律及充填带力学行为,建立数值计算模型,进行数值模拟计算;研究在采空区碎胀煤岩体-煤柱-人工矿柱联合承载特性及垮落覆岩“三带”的扩展规律,确定裂隙带的影响范围和相邻工作面的安全距离。

③充填构筑封存空间物理相似模型与力学建模,为防止封存空间结构体发生失稳破坏,需要研究 CO_2 封存周期性内压加-卸载作用下封存空间结构变形与应力分布规律等长期性稳定性,明晰 CO_2 封存空间的损伤演化机理与失稳破坏机制。基于以上力学模型分析,在易发生破坏的充填体位置内部埋设应力应变传感器,监测充填体的承载应力与应变,实时获知 CO_2 封存隔离墙损伤情况。

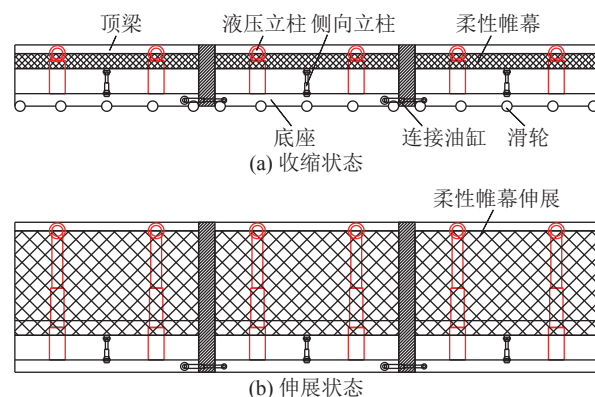


图9 链式自行充填挡板的概念简图

Fig.9 Conceptual diagram of chain self-walking backfilling baffle

4 二氧化碳充填的碳足迹及碳消纳

依据前文 CO_2 充填的相关介绍,将 CO_2 注入充填材料中形成 CO_2 充填料浆,同时在构筑的充填空间中封存 CO_2 ,实现 CO_2 的长期封存和矿山固废的高效利用,统计这一过程的碳足迹及碳消纳是判别其所属充填类别的关键。

碳足迹 (Carbon Footprint) 指企业机构、活动、产品或个人通过交通运输、食品生产和消费以及各类生产过程等引起的温室气体排放的集合^[65]。碳足迹的计算主要有“自上而下”和“自下而上”两种思路。“自上而下”是基于目标确定碳预算,再细化向下分配,主要运用投入产出理论 (Input Output, IO) 从宏观层面分析。“自下而上”是基于特定产品或服务在不同生命阶段的碳排放源核算碳排放量,再归集

产品或服务的碳足迹,通常运用生命周期评估理论(Life Cycle Assessment, LCA)从微观角度分析^[66]。碳消纳的计算方法主要有基于物质平衡的方法、基

于模型模拟的方法以及基于同位素失踪的方法^[67]。依据碳足迹及碳消纳的含义,CO₂ 充填中的碳足迹及碳消纳如图 10 所示。

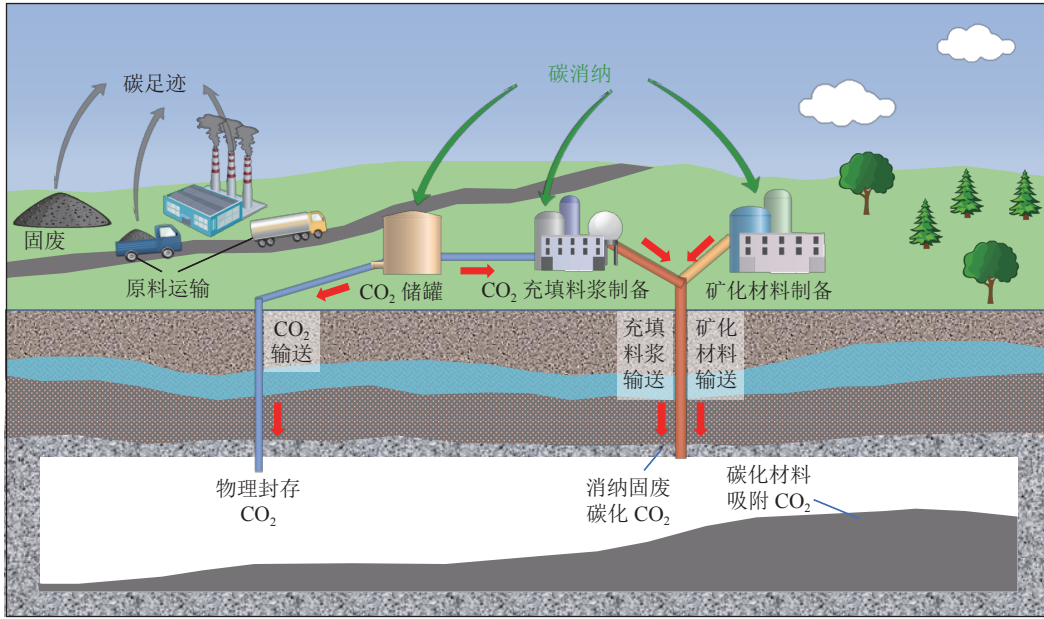


图 10 CO₂ 充填全生命周期的碳足迹及碳消纳

Fig.10 Carbon footprint and carbon absorption throughout the life cycle of CO₂ backfill

LCA 具有考虑过程完整、客观、可量化等优点,在能源、环境等领域广泛使用。用其分析 CO₂ 充填全生命周期碳足迹及碳汇量,依据全生命周期法计算流程,要明确其计算边界,如图 11 所示。计算边界从固废改性开始,到 CO₂ 充填料浆制备,矿化材料制备,最终构造 CO₂ 充填,实现 CO₂ 的物理封存以及化学封存。

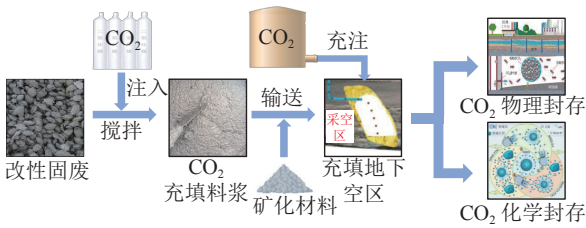


图 11 CO₂ 充填全生命周期计算边界

Fig.11 LCA calculation boundary of CO₂ backfill

4.1 CO₂ 充填全生命周期碳足迹

CO₂ 充填全生命周期碳足迹包括地面准备与制备、井下注入与充填 2 个阶段。地面准备与制备具体包括充填原料的准备和充填料浆的制备工作。充填原料的准备是将 CO₂ 从碳捕集企业运输到充填企业,将煤矸石、粉煤灰、脱硫石膏、改性固废等充填材料运输到充填企业,以及将未改性固废等矿化材料运输到充填企业的过程。在制备充填料浆的过程中需要破碎煤矸石,研磨胶凝材料,将 CO₂ 注入充填

材料,并搅拌形成二氧化碳充填料浆。井下注入与充填是将 CO₂ 经井下管道注入封存空间,将二氧化碳充填料浆充入井下。在二氧化碳充填过程中需要消耗柴油和电力等能源,产生一定的碳排放量。

4.1.1 原料运输产生的 CO₂

1) CO₂ 运输。CO₂ 运输包括地上运输和地下管道输送 2 个过程。地上运输是将压缩后的 CO₂ 从碳捕集企业运输到充填企业。考虑有罐车运输或者管道输送 2 种方案,罐车运输具有路线灵活的特点,而在碳输送量较大的情形下,管道输送可降低 CO₂ 运输成本。地下管道输送是将 CO₂ 输入到井下封存空间。这些过程主要消耗柴油及电力等能源。采用“地上罐车运输+地下管道输送”方案的碳足迹计算公式如下:

$$\begin{cases} C_{\text{Ect}} = C_{\text{Ett}} + C_{\text{Ept}} \\ C_{\text{Ett}} = D_{\text{O1}} C_{\text{T1}} V_{\text{LH1}} C_{\text{Cl}} F_{\text{O1}} \frac{44}{12} \\ C_{\text{Ept}} = E_{\text{ct}} D_{\text{T}} C_{\text{Q}} F_{\text{E}} \end{cases} \quad (10)$$

式中: C_{Ect} 为 CO₂ 运输环节的碳足迹, kg CO₂/t; C_{Ett} 为罐车运输过程的碳足迹, kg CO₂/t; C_{Ept} 为地下管道输送过程的碳足迹, kg CO₂/t; D_{O1} 为运输 CO₂ 时的单位柴油消耗, kg/(t·km); C_{T1} 为 CO₂ 的罐车输送量, kg; V_{LH1} 为燃烧柴油的平均低位热值, MJ/kg; C_{Cl} 为柴油的单位热值含碳量, kg/MJ; F_{O1} 为柴油的氧化率。 E_{ct}

为 1 kg CO₂ 通过管道运输 1 km 所耗用的电力, MWh/(kg·km); D_T 为二氧化碳运输距离, km; C_Q 为 CO₂ 的地下管道输送量, kg; F_E 为电力的 CO₂ 排放因子, kg CO₂/MWh。

采用“地上管道运输+地下管道输送”方案的碳足迹计算公式如下:

$$\begin{cases} C_{Ect} = C_{Ept1} + C_{Ept2} \\ C_{Ept1} = E_{ct1} D_{T1} C_{Q1} F_E \\ C_{Ept2} = E_{ct2} D_{T2} C_{Q2} F_E \end{cases} \quad (11)$$

式中: E_{ct1} 为 1 kg CO₂ 通过地上管道运输 1 km 所耗用的电力, MWh/(kg·km); D_{T1} 为二氧化碳地上运输距离, km; C_{Q1} 为 CO₂ 的地上管道输送量, kg; E_{ct2} 为 1 kg CO₂ 通过地下管道运输 1 km 所耗用的电力, MWh/(kg·km); D_{T2} 为二氧化碳地下运输距离, km; C_{Q2} 为 CO₂ 的地下管道输送量, kg。

2) 充填材料运输。主要的充填材料有煤矸石、粉煤灰、脱硫石膏、改性固废等, 由于体大质沉的特点, 一般就地用货车装载, 将这些充填材料运输到矿山企业。这个过程主要消耗柴油。充填材料运输环节的碳足迹核算公式如下:

$$C_{Emt} = \sum_{i=1}^n W_{Si} V_{LH1} C_{Ci} F_{O1} \frac{44}{12} \quad (12)$$

式中: C_{Emt} 为充填材料运输环节的碳足迹, tCO₂; W_{Si} 为运输第 i 种固体废弃物时的单位柴油消耗, kg/(t·km); $i=1, 2, \dots, n$, 分别代表煤矸石、粉煤灰、脱硫石膏等固体废弃物以及改性的固废。

3) 矿化材料运输。矿化材料运输是将未改性固废从产出企业运至充填企业, 矿化材料被用于井下封存空间充填。矿化材料运输主要消耗柴油燃料。其碳足迹计算公式如下:

$$C_{Emm} = M_M V_{LH1} C_{C1} F_{O1} \frac{44}{12} \quad (13)$$

式中: C_{Emm} 为矿化材料运输环节的碳足迹, kg CO₂; M_M 为运输未改性固废等矿化材料时的柴油消耗, kg/(t·km)。

4.1.2 CO₂ 充填料浆制备与充填产生的 CO₂

在二氧化碳充填料浆的准备与充入过程中, 将固废破碎、胶凝材料研磨, 将 CO₂ 注入到矿化材料, CO₂ 与矿化材料搅拌, 搅拌充填材料, 再将这两者混合一起搅拌, 最后将二氧化碳充填料浆经管道充入井下, 以上环节均需要消耗电力能源。其碳足迹计算公式如下:

$$C_{Emp} = \sum_{i=1}^n P_{Mi} T_{Qi} F_E \quad (14)$$

其中, C_{Emp} 为充填材料制备与充入过程产生的碳足迹, kg CO₂; P_{Mi} 为在制备充填材料过程中第 i 个环节所耗用的电力能源, $i=1, 2, 3, 4, \dots, n$ 。 P_{M1} 为破碎 1 t 煤矸石消耗的电力, MWh/t; P_{M2} 为研磨 1 t 胶凝材料消耗的电力, MWh/t; P_{M3} 为将单位 CO₂ 注入到充填材料耗用的电力, MWh/t; P_{M4} 为搅拌 1 t 二氧化碳矿化材料耗用的电力, MWh/t; P_{M5} 为搅拌 1 t 充填材料耗用的电力, MWh/t; P_{M6} 为搅拌 1 t 二氧化碳充填材料耗用的电力, MWh/t; P_{M7} 为 1 t 二氧化碳充填材料经管道充入井下耗用的电力, MWh/t; T_{Q1} 为煤矸石的破碎量, t; T_{Q2} 为胶凝材料的研磨量, t; T_{Q3} 为注入充填材料的 CO₂ 质量, t; T_{Q4} 为二氧化碳矿化材料的搅拌量, t; T_{Q5} 为充填材料的搅拌量, t; T_{Q6} 为二氧化碳充填材料的搅拌量, t; T_{Q7} 为二氧化碳充填材料的充填量, t。二氧化碳充填技术碳足迹评估参数见表 3。

表 3 二氧化碳充填技术碳足迹评估参数

Table 3 Carbon footprint assessment parameters of CO₂ backfill technology

| 参数 | 参数说明 | 参数值 | 文献来源 |
|-----------|----------------------------|-------------------------------|------|
| F_E | 电力碳排放因子 | 0.570 3 tCO ₂ /MWh | [68] |
| V_{LH1} | 柴油平均低位热值 | 4.265 2×10 ⁷ MJ/t | [69] |
| C_{C1} | 柴油单位热值含碳量 | 2.02×10 ⁻² tC/GJ | [69] |
| F_{O1} | 柴油氧化率 | 98% | [69] |
| E_{ct} | CO ₂ 管道运输能耗 | 1.3 kWh/(t·km) | [70] |
| C_{C1} | CO ₂ 公路运输能耗(柴油) | 0.184 8 kg/(t·km) | [71] |

综上, 二氧化碳充填的碳足迹主要包括 CO₂ 运输、充填材料运输、矿化材料运输、充填材料制备与充入环节产生的碳排放。二氧化碳充填的碳足迹综合公式如下:

$$C_E = C_{Ect} + C_{Emt} + C_{Emm} + C_{Emp} \quad (15)$$

4.2 CO₂ 充填全生命周期碳消纳

CO₂ 充填全生命周期碳消纳是指在矿山充填开采中, 将 CO₂ 注入充填材料中形成 CO₂ 充填料浆, 同时在构筑的充填空区中封存 CO₂, 实现 CO₂ 的长期封存和矿山固废的高效利用这一过程中碳消纳的总和。主要包含了 CO₂ 充填料浆制备阶段以及 CO₂ 充填阶段的碳消纳。

4.2.1 CO₂ 充填料浆制备过程中的碳消纳

CO₂ 充填所用充填材料以及矿化材料的制备均大量使用固废, 这些固废原本堆放压覆土地, 破坏土壤与植被的生存环境, 影响其生长与发育, 造成原有植被-土壤储存碳的重新释放。同时, 矿山固废成为

新的碳排放源,释放大量的 CO_2 。因此大量固废利用后,一方面减少占地,增加植被与土壤的固碳;另一方面减少自身的碳排放。另外,改性固废作为胶凝材料可替代水泥,减少水泥生产产生的碳排放。因此 CO_2 充填料浆制备过程中的碳消纳可以分为直接和间接两部分,注入充填料浆中的 CO_2 量为其直接碳消纳量,主要与充填料浆的孔隙率有关;间接碳消纳主要与充填材料制备过程中所使用的固废有关,固废使用的消纳量加上固废所占用土地而减少的碳排放量。综上, CO_2 充填料浆制备过程中的碳消纳计算公式如下:

$$\begin{cases} C_{\text{Emr}} = C_{\text{Erd}} + C_{\text{Eri}} \\ C_{\text{Erd}} = V\rho \\ C_{\text{Eri}} = \frac{44Sf_s}{12} + \frac{44 \sum_{i=1}^n S_i(f_{\text{viT}} + f_{\text{viB}})}{12} + W_c f_c \end{cases} \quad (16)$$

其中, C_{Emr} 为 CO_2 充填料浆制备过程中的碳消纳量, kg; C_{Erd} 为 CO_2 充填料浆制备过程中的直接碳消纳量,即充入充填料浆空隙中的 CO_2 量, kg; V 为充填料浆体积; ρ 为充填料浆的空隙率; C_{Eri} 为 CO_2 充填料浆制备过程中的间接碳消纳量,包含利用的固废原本占用的土壤和植被,以及胶凝材料替换掉的水泥所减少的碳排放量, kg; S 为所用固废各组分堆存占用土地面积, m^2 ; f_s 为土壤的碳密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$; f_{viT} 为第 i 中植被地上的碳密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$; f_{viB} 为第 i 中植被地下的碳密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$; W_c 为改性镁-煤渣基胶凝材料替代水泥的量, t; f_c 为水泥的碳排放系数, kg/t 。不同植被与土壤碳密度见表 4。

表 4 不同植被与土壤碳密度^[72]

Table 4 Carbon density of different vegetation and soil^[72]

| 植被类型 | 植被地上碳 密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$) | 植被地下碳 密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$) | 土壤有机碳 密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$) |
|------|---|---|---|
| 草地 | 0.093 0 | 0.783 0 | 1.404 8 |
| 湿地 | 0.308 0 | 2.484 2 | 1.626 1 |
| 灌丛 | 0.974 2 | 0.768 6 | 1.778 3 |
| 农田 | — | — | 1.434 9 |

4.2.2 CO_2 充填阶段的碳消纳量

CO_2 充填阶段的碳消纳量包含了注入地下后物理空间封存的 CO_2 量以及矿化材料反应的 CO_2 量。计算公式如下:

$$C_{\text{Ebr}} = \sum_{i=1}^2 Q_i f_i \quad (17)$$

式中: C_{Ebr} 为 CO_2 充填阶段的碳消纳量, kg; $Q_i f_i$ 为物理封存的 CO_2 量, kg; $Q_2 f_2$ 为矿化材料吸附化学反应

掉的 CO_2 量, kg。

综上, CO_2 充填全生命周期碳消纳如下式所示,主要包括充填料浆制备过程注入的 CO_2 , 固废占用土地、植被的固碳量, 固废改性作为胶凝材料替代水泥的碳消纳量, 充填区物理封存的碳消纳量, 矿化材料化学反应掉的碳量。

$$C_{\text{Emr}} = C_{\text{Erd}} + C_{\text{Eri}} + C_{\text{Ebr}} \quad (18)$$

根据相关试验数据及测算: 1 t CO_2 充填材料矿化固碳量为 50 ~ 300 kg^[73]; 1 t CO_2 充填材料充填全生命周期碳消纳 200 ~ 550 kg, 具体固碳量根据充填原材料种类、 CO_2 浓度等因素有关。

5 结 论

1) 为协同解决二氧化碳封存与矿山固废消纳问题,提出了二氧化碳充填的理念,从碳汇能力评估角度将二氧化碳充填分为正碳充填、零碳充填和负碳充填 3 种类型。

2) 在 CO_2 充填基础理论方面,充填料浆主要由气固液三相构成,其输运过程涉及到多相流动,可能会出现沉降分层等现象,可采用实验或多相流数值算法进行研究;矿化反应过程包括水化和矿化反应,反应速率是 CO_2 扩散速率、 CO_2 和钙镁离子溶解速率及矿化反应速率的综合体现,受到充填体活性成分分布、温度、湿度、 CO_2 浓度和压力等多因素的影响,后续需对多元固废充填材料内的矿化封存机理进行详细探讨;此外,给出了碳封存量的计算方法;并从反应进程和孔隙结构变化角度分析了充填体强度的形成机理。

3) 结合现有 CO_2 矿化工艺和强化措施,提出了采用直接湿法矿化和间接矿化两种制备 CO_2 充填材料的方法,制备过程采用先矿化后配浆的工艺路线。首先,矿化原料与 CO_2 发生碳酸化反应实现碳封存,生成的碳酸盐微粒充当细骨料并部分替代水泥实现碳减排。然后,通过配比确保料浆满足矿井充填要求。

4) 提出了 CO_2 窄条带式巷道胶结充填和 CO_2 综采架后胶结充填等 2 种方法,利用窄条带式充填开采多连通孔隙弱充填体和架后间断充填留设的条带采空区进行 CO_2 物理封存,前者需要研发多贯通孔隙吸附性弱充填材料,后者需要开发链式自行充填挡板,建立长壁工作面采空区间断充填下的矿压理论。

5) 界定了 CO_2 充填中碳足迹及碳消纳的计算边界,梳理了包括原料开采、运输、加工、注入、固化等

阶段 CO₂ 充填过程中的碳足迹及碳消纳,给出了包括原料运输、充填料浆制备、井下注入与充填等过程中的碳足迹及碳消纳计算方法。

参考文献(References):

- [1] 桑树勋,刘世奇,朱前林,等. CO₂ 地质封存潜力与能源资源协同的技术基础研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2700–2716.
SANHG Shuxun, LIU Shiqi, ZHU Qianlin, *et al.* Research progress on technical basis of synergy between CO₂ geological storage potential and energy resources[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2700–2716.
- [2] 谢和平,刘涛,吴一凡,等. CO₂ 的能源化利用技术进展与展望[J]. 工程科学与技术, 2022, 54(1): 145–156.
XIE Heping, LIU Tao, WU Yifan, *et al.* Progress and prospect of CO₂ energy utilization technology[J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, 54(1): 145–156.
- [3] 王双明,刘浪,赵玉娇,等. “双碳”目标下赋煤区新能源开发:未来煤矿转型升级新路径[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(1): 59–79.
WANG Shuangming, LIU Lang, ZHAO Yujiao, *et al.* New energy exploitation in coal-endowed areas under the target of “double carbon”: a new path for transformation and upgrading of coal mines in the future[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 59–79.
- [4] 李强,艾锋,王玺,等. 煤基固废协同矿山土壤生态修复的理论解析与实践探索:以陕西榆林市为例[J]. 西北地质, 2023, 56(3): 70–77.
LI Qiang, AI Feng, WANG Xi, *et al.* Theoretical analysis and practical exploration on ecological restoration of mines with multi-source solid wastes: example from Yulin City, Shaanxi Province[J]. Northwestern Geology, 2023, 56(3): 70–77.
- [5] 张吉雄,张强,周楠,等. 煤基固废充填开采技术研究进展与展望[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4167–4181.
ZHANG Jixiong, ZHANG Qiang, ZHOU Nan, *et al.* Research progress and prospect of coal based solid waste backfilling mining technology[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4167–4181.
- [6] 杨科,赵新元,何祥,等. 多源煤基固废绿色充填基础理论与技术体系[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4201–4216.
YANG Ke, ZHAO Xinyuan, HE Xiang, *et al.* Basic theory and key technology of multi-source coal based solid waste for green backfilling[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4201–4216.
- [7] 柳晓娟,侯华丽,武强,等. 绿色矿山经济效益核算理论与实证:以矿井充填开采技术为例[J]. 中国矿业, 2022, 31(9): 61–67.
LIU Xiaojuan, HOU Huali, WU Qiang, *et al.* Theory and empirical study on green mine economic benefit account taking the filling mining technology of coal mine as an example[J]. China Mining Magazine, 2022, 31(9): 61–67.
- [8] YIN Shenghua, YAN Zepeng, CHEN Xun, *et al.* Active roof-contact: The future development of cemented paste backfill[J]. Construction and Building Materials, 2023, 370: 130657.
- [9] FENG Yabin, QI Wenyue, ZHAO Qingxin, *et al.* Synthesis and characterization of cemented paste backfill: Reuse of multiple solid wastes[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 383: 135376.
- [10] 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.
- [11] 段圆圆. 煤基固废协同利用制备采空区充填膏体试验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2021.
DUAN Yuanyuan. Experimental study on preparation of goaf filling paste by synergistic utilization of coal-based solid waste[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2021.
- [12] LIU Shiqi, LIU Tong, ZHENG Sijian, *et al.* Evaluation of carbon dioxide geological sequestration potential in coal mining area[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2023, 122: 103814.
- [13] CHEN Jiangzhi, MEI Shenghua. Gas-saturated carbon dioxide hydrates above sub-seabed carbon sequestration site and the formation of self-sealing cap[J]. Gas Science and Engineering, 2023, 111: 204913.
- [14] CHEN Jing, XING Yi, WANG Yan, *et al.* Application of iron and steel slags in mitigating greenhouse gas emissions: A review[J]. Science of The Total Environment, 2022, 844: 157041.
- [15] 方治余. 高温深井下含冰粒充填料浆流动沉降规律研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2020.
FANG Zhiyu. Investigation on the flow and settlement law of ice-containing cemented paste backfill slurry in high temperature and deep well[D]. Xi'an: Xian University of Science and Technology, 2020.
- [16] 王乐. 污水处理构筑物内多相流数值模拟及机理研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
WANG Le. Numerical simulation and mechanism study of multiphase fluid dynamics in sewage treatment structures[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2018.
- [17] 刘志双. 充填料浆流变特性及其输送管道磨损研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
LIU Zhishuang. Study on rheological properties of filling slurry and wear of conveying pipeline[D]. Beijing: China University of mining and technology-Beijing, 2018.
- [18] Fluent 14.5. Theory Guide [M]. Canonsburg, PA: Ansys Inc., 2012.
- [19] 王鹏, CHEN Shen'en, 陈占清, 等. 二氧化碳在多孔水泥充填材料中的扩散与反应动力学响应[J]. 采矿与安全工程学报, 2019, 36(2): 381–387.
WANG Peng, CHEN Shen'en, CHEN Zhanqing. Dynamic response of carbon dioxide diffusion and reaction in porous cementitious back-filling material[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2019, 36(2): 381–387.
- [20] CHEN T, GAO X, QIN L. Mathematical modeling of accelerated carbonation curing of portland cement paste at early age[J]. Cement and Concrete Research, 2019, 120: 187–197.
- [21] KASHEF-HAGHIGHI S, SHAO Y, GHOSHAL S. Mathematical modeling of CO₂ uptake by concrete during accelerated carbonation curing[J]. Cement and Concrete Research, 2015, 67: 1–10.
- [22] 陈岗敏,孙玉柱,宋兴福,等. 氢氧化镁碳化过程研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2022, 48(5): 600–608.
CHEN Minmin, SUN Yuzhu, SONG Xingfu, *et al.* Carbonization process of magnesium hydroxide[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2022, 48(5): 600–608.
- [23] ASHRAF W. Carbonation of cement-based materials: challenges

- and opportunities[J]. *Construction & Building Materials*, 2016, 120: 558–570.
- [24] ZHANG D, GHOULEH Z, SHAO Y. Review on carbonation curing of cement-based materials[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 119–131.
- [25] MO L, ZHANG F, DENG M, *et al.* Effectiveness of using CO₂ pressure to enhance the carbonation of Portland cement-fly ash-MgO mortars[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2016, 70: 78–85.
- [26] SHI C, WU Y. Studies on some factors affecting CO₂ curing of lightweight concrete products[J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2008, 52(8/9): 1087–1092.
- [27] EL-HASSAN H, SHAO Y, GHOULEH Z. Effect of initial curing on carbonation of lightweight concrete masonry units[J]. *ACI Materials Journal*, 2013, 110(4): 441–450.
- [28] UNLUER C, AL-TABBAA A. Enhancing the carbonation of MgO cement porous blocks through improved curing conditions[J]. *Cement and Concrete Research*, 2014, 59: 55–65.
- [29] NIELSEN P, BOONE MA, HORCKMANS L, *et al.* Accelerated carbonation of steel slag monoliths at low CO₂ pressure—microstructure and strength development[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2020, 36: 124–134.
- [30] SEIFRITZ W. CO₂ disposal by means of silicates[J]. *Nature*, 1990, 345: 486.
- [31] LACKNER KS, WENDT CH, BUTT DP, *et al.* Carbon dioxide disposal in carbonate minerals[J]. *Energy*, 1995, 20(11) : 1153–1170.
- [32] 王宗华, 张军营, 徐俊, 等. CO₂ 矿物碳酸化隔离的理论研究[J]. *工程热物理学报*, 2008, 29(6): 1063–1068.
WANG Zonghua, ZHANG Junying, XU Jun, *et al.* A theoretical study on mineral carbonation for CO₂ sequestration[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2008, 29(6): 1063–1068.
- [33] RENFORTH P, Washbourne CL, TAYLDER J, *et al.* Silicate production and availability for mineral carbonation[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(6): 2035–2041.
- [34] 张兵兵, 王慧敏, 曾尚红, 等. 二氧化碳矿物封存技术现状及展望[J]. *化工进展*, 2012, 31(9): 2075–2083.
ZHANG bingbing, WANG Huimin, ZENG Shanghong, *et al.* Current status and outlook of carbon dioxide mineral carbonation technologies[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(9): 2075–2083.
- [35] DAVAL D, SISSMANN O, MENGUY N, *et al.* Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO₂[J]. *Chemical Geology*, 2011, 284(1-2): 193–209.
- [36] HEMMATI A, SHAYEGAN J, BU J, *et al.* Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 130: 20–27.
- [37] HEMMATI A, SHAYEGAN J, SHARRATT P, *et al.* Solid products characterization in a multi-step mineralization process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 210–219.
- [38] 任京伟, 王涛, 陈雨雷, 等. CO₂ 矿化研究现状及应用潜力[J]. *地球科学*, 2020, 45(7): 2413–2425.
REN Jingwei, WANG Tao, CHEN Yulei, *et al.* Research status and application potential of CO₂ mineralization[J]. *Earth Science*, 2020, 45(7): 2413–2425.
- [39] RAHMANIHANZAKI M, HEMMATI A. A review of mineral carbonation by alkaline solidwaste[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2022, 121.
- [40] 冉武平, 张永太, 艾贤臣, 等. 工业固体废弃物矿化封存 CO₂ 研究综述[J]. *科学技术与工程*, 2023, 32(16): 6718–6727.
RAN Wuping, ZHANG Yongtai, AI Xianchen, *et al.* Review of CO₂ sequestration research in industrial solid waste mineralization[J]. *Science Technology and Engineering*, 2023, 32(16) : 6718–6727.
- [41] 王秋华, 吴嘉帅, 张卫凤. 碱性工业固废矿化封存二氧化碳研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(3): 1572–1582.
WANG Qiuhua, WU Jiashuai, ZHANG Weifeng. Research progress of alkaline industrial solid wastes mineralization for carbon dioxide sequestration[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(3): 1572–1582.
- [42] 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.
- [43] 王晓龙, 刘蓉, 纪龙, 等. 利用粉煤灰与可循环碳酸盐直接捕集固定电厂烟气中二氧化碳的液相矿化法[J]. *中国电机工程学报*, 2018, 38(19): 5787–5794.
WANG Xiaolong, LIU Rong, JI Long, *et al.* A new direct aqueous mineralization process using fly ash and recyclable carbonate salts to capture and storage CO₂ from flue-gas[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2018, 38(19): 5787–5794.
- [44] 蔡洁莹, 李向东, 李海红, 等. 电厂粉煤灰固定二氧化碳实验研究[J]. *煤炭转化*, 2019, 42(1): 87–94.
CAI Jieying, LI Xiangdong, LI Haihong *et al.* Experimental study on solidification of carbon dioxide by coal fly ash in power plant[J]. *Coal Conversion*, 2019, 42(1): 87–94.
- [45] 武鸽, 刘艳芳, 崔龙鹏, 等. 典型工业固体废物碳酸化反应性能的比较[J]. *石油学报(石油加工)*, 2020, 36(1): 169–178.
WU Ge, LIU Yanfang, CUI Longpeng, *et al.* Comparison of the carbonation reaction properties of typical industrial solid wastes[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2020, 36(1): 169–178.
- [46] MAZZELLA A, ERRICO M, SPIGA D. CO₂ uptake capacity of coal fly ash: Influence of pressure and temperature on direct gas-solid carbonation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(4): 4120–4128.
- [47] YADAV S, MEHRA A. Experimental study of dissolution of minerals and CO₂ sequestration in steel slag[J]. *Waste Management*, 2017, 64: 348–357.
- [48] CHENG C, HUANG W, XU H, *et al.* CO₂ sequestration and CaCO₃ recovery with steel slag by a novel two-step leaching and carbonation method[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 891.
- [49] YE J, LIU S, ZHAO Y, *et al.* Development of ultrafine mineral admixture from magnesium slag and sequestration of CO₂[J]. *Buildings*, 2023, 13(1): 204.
- [50] DING W, CHEN Q, SUN H, *et al.* Modified mineral carbonation of phosphogypsum for CO₂ sequestration[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 507–515.
- [51] 王中辉, 苏胜, 尹子骏, 等. CO₂ 矿化及吸收-矿化一体化(IAM)方法研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(4): 2318–2327.
WANG Zhonghui, SU Sheng, YIN Zijun, *et al.* Research progress of CO₂ mineralization and integrated absorption-mineraliza-

- tion(IAM) method[J]. *Chemical Industry And Engineering Progress*, 2021, 40(4): 2318–2327.
- [52] TEIR S, REVITZER H, ELONEVA S, *et al.* Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 83(1/2): 36–46.
- [53] ALEXANDER G, Mercedes Maroto-VALER M, Gafarova-AK-SOY P. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentinite for mineral carbonation[J]. *Fuel*, 2007, 86(1/2): 273–281.
- [54] KAKIZAWA M, YAMASAKI A, YANAGISAWA Y. A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid[J]. *Energy*, 2001, 26(4): 341–354.
- [55] KUSAKA E, SUEHIRO R, IWAMIZU Y. Kinetics of calcium leaching from particulate steelmaking slag in acetic acid solution[J]. *ISIJ International*, 2022, 62(1): 263–274.
- [56] MIAO E, DU Y, ZHENG X, *et al.* CO₂ sequestration by direct mineral carbonation of municipal solid waste incinerator fly ash in ammonium salt solution: Performance evaluation and reaction kinetics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123103.
- [57] O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, *et al.* Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid[C]. Proceedings of the 25th International Technical Conference on Coal Utilization & FUEL Systems. Clearwater, Florida, UNITED States, 2000.
- [58] PARK A HA, FAN L S. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentinite and pH swing process[J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59(22/23): 5241–5247.
- [59] SOONG Y, Goodman AL, McCarthy-Jones JR, *et al.* Experimental and simulation studies on mineral trapping of CO₂ with brine[J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(11/12): 1845–1859.
- [60] TEIR S, KUUSIK R, Fogelholm C-J, *et al.* Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 85(1/3): 1–15.
- [61] SOONG Y, Fauth DL, Howard BH, *et al.* CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(13/14): 1676–1685.
- [62] 纪 龙. 利用粉煤灰矿化封存二氧化碳的研究 [D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2018.
- JI Long. Carbon dioxide sequestration by mineralisation of coal fly ash[D]. Beijing: China University of Mining & Technology–Beijing, 2018.
- [63] 朱梦博, 刘 浪, 王双明, 等. 短-长壁工作面充填无煤柱开采方法研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2022, 39(6): 1116–1124.
- ZHU Mengbo, LIU Lang, WANG Shuangming, *et al.* Short and long walls backfilling pillarless coal mining method[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2022, 39(6): 1116–1124.
- [64] ZHU Mengbo, XIE Geng, LIU Lang, *et al.* Strengthening mechanism of granulated blast-furnace slag on the uniaxial compressive strength of modified magnesium slag-based cemented backfilling material[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 174: 722–733.
- [65] ZHANG Yongnian, PAN Jinghu, ZHANG Yongjiao, *et al.* Spatial-temporal characteristics and decoupling effects of China's carbon footprint based on multi-source data[J]. *Journal of Geographical Sciences*, 2021, 31(3): 327–349.
- [66] 董 雪, 柯水发. 国内外碳足迹计算方法, 评估标准及研究进展 [C]// 绿色经济与林业发展论——第六届中国林业技术经济理论与实践论坛论文集, 2012: 1–9.
- DONG Xue, KE Shuifa. Methods, assessment standards and research progress of carbon footprint at China and abroad[C]// Green Economy And Forestry Development Forum – Proceedings of the Sixth China Forestry Technology and Economic Theory and Practice Forum, 2012: 1–9.
- [67] 杨博宇, 白中科. 碳中和背景下煤矿区土地生态系统碳源/汇研究进展及其消纳对策[J]. *中国矿业*, 2021, 30(5): 1–9.
- YANG Boyu, BAI Zhongke. Research advances and emission reduction measures in carbon source and sink of land ecosystems in coal mining area under the carbon neutrality[J]. *China Mining Magazine*, 2021, 30(5): 1–9.
- [68] 中华人民共和国生态环境部办公厅. 关于做好 2023—2025 年发电行业企业温室气体排放报告管理有关工作的通知 [EB/OL]. [2023–02–07]. https://www.mee.gov.cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202302/t20230207_1015569.html.
- [69] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴 2022[M]. 北京: 中国统计出版社, 2023.
- [70] 彭松宇, 陆诗建. CCS-EOR 项目碳净消纳量方法学模型[J]. *油气田地面工程*, 2015, 34(4): 9–11.
- PENG Songshui, LU Shijian. Methodology model for carbon net consumption of CCS-EOR project[J]. *Oil-Gas Field Surface Engineering*, 2015, 34(4): 9–11.
- [71] 顾清华, 张 媛, 卢才武, 等. 低碳限制下综合成本最小的露天矿卡车运输优化研究[J]. *金属矿山*, 2019(8): 157–161.
- GU Qinghua, ZHANG Yuan, LU Caiwu, *et al.* Truck transportation optimization research under the constraints of low carbon with the lowest comprehensive cost in open-pit mine[J]. *Metal Mine*, 2019(8): 157–161.
- [72] 徐 丽, 何念鹏, 于贵瑞. 2010s 中国陆地生态系统碳密度数据集[J]. *中国科学数据(中英文网络版)*, 2019, 4(1): 90–96.
- XU Li, HE Nianpeng, YU Guirui. A dataset of carbon density in Chinese terrestrial ecosystems (2010s) [J]. *Chinese scientific data*, 2019, 4(1): 90–96.
- [73] FANG Zhiyu, LIU Lang, ZHANG Xiaoyan, *et al.* Carbonation curing of modified magnesium-coal based solid waste backfill material for CO₂ sequestration[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.10.049>.