



煤基固废功能材料井下利用研究进展与展望

张吉雄 周楠 刘恒凤 谢亚辰 孙志辉 欧阳神央

引用本文:

张吉雄, 周楠, 刘恒凤, 等. 煤基固废功能材料井下利用研究进展与展望[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 1–28.

ZHANG Jixiong, ZHOU Nan, LIU Hengfeng. Research progress and prospect of underground utilization of coal-based solid waste functional materials[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 1–28.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/cst.2025-0605>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

煤电化基地大宗固废“三化”协同利用基础与技术

Foundation and technology of coordinated utilization of bulk solid waste ‘Three modernizations’ in coal power base
煤炭科学技术. 2024, 52(4): 69–82 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0129>

煤基固废矿化封存CO₂技术研究进展

Research progress of CO₂ storage technology by mineralization of coal-based solid waste
煤炭科学技术. 2024, 52(2): 309–328 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0988>

含钙镁煤基固废CO₂矿化封存及其产物性能研究进展

Research progress on CO₂ mineralization of coal-based solid waste containing calcium and magnesium and its product performance
煤炭科学技术. 2024, 52(5): 301–315 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0902>

新疆煤基固体废弃物处置与资源化利用研究

Prospect of resource utilization and disposal of coal-based solid wastes in Xinjiang
煤炭科学技术. 2021, 49(1): 319–330 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2021.01.030>

煤基灰/渣的大宗固废资源化利用现状及发展趋势

Resource utilization status and development trend of bulk solid waste of coal-based ash/slag
煤炭科学技术. 2024, 52(6): 238–252 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-1102>

岩溶裂隙发育地层帷幕注浆材料性能及适用性研究

Study on performance and applicability of curtain grouting materials in karst fractured stratum
煤炭科学技术. 2020, 48(4) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/75ec48c9-e210-447e-b999-3f51f9564063>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

“矿山固废绿色低碳利用与处置”专题



移动扫码阅读

张吉雄, 周楠, 刘恒凤, 等. 煤基固废功能材料井下利用研究进展与展望[J]. 煤炭科学技术, 2025, 53(6): 1–28.
ZHANG Jixiong, ZHOU Nan, LIU Hengfeng, *et al.* Research progress and prospect of underground utilization of coal-based solid waste functional materials[J]. Coal Science and Technology, 2025, 53(6): 1–28.

煤基固废功能材料井下利用研究进展与展望

张吉雄^{1,2}, 周楠¹, 刘恒凤^{1,2}, 谢亚辰³, 孙志辉¹, 欧阳神央¹

(1. 中国矿业大学 矿业工程学院 深部煤炭资源开采教育部重点实验室, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学 深地工程智能建造与健康运维全国重点实验室, 江苏 徐州 221116; 3. 四川大学 深地工程智能建造与健康运维全国重点实验室, 四川 成都 610065)

摘要:煤基固废功能材料井下利用是实现煤炭资源绿色开采、推动煤炭行业可持续发展的关键技术路径。论文在总结煤基固废处置与利用现状的基础上, 遵循功能导向分类方法, 将煤基固废功能材料分为矿山建设型、采热型、净水型、储能型、负碳型和承载型六大类功能材料。并系统介绍了煤基固废功能材料的分类及性能, 深入探讨了煤基固废功能材料性能调控机理及方法, 全面展望了煤基固废功能材料的发展方向。研究表明: 通过活化改性、纤维增强及级配优化可显著提升建设型功能材料的力学性能与环境适应性; 采热型功能材料的导热系数、比热容和蓄热系数分别是传统材料的 1.75、2.12 和 1.72 倍, 3 者的最主要影响因子是定型相变材料; 净水型功能材料通过物理吸附、离子交换、表面配位吸附和化学沉淀等多种反应实现对矿井水中重金属离子的有效去除; 储能型功能材料经过电学改性, 能够调节其表面电子结构和化学性质, 从而提高材料的导电性能、储能密度以及循环稳定性; 负碳型功能材料内部矿化和水化产物可强化其空隙结构, 并进一步实现 CO₂ 的长期固存; 承载型功能材料作为岩层与采空区稳定性控制的基础材料, 多采用粒径级配、复合优化与机械活化等方式增强其自稳性、力学及输送性能。综上, 目前在煤基固废功能材料组成成分、制备方法、性能调控等方面取得了较大进展, 基本构建出煤基固废功能材料理论体系, 未来将重点围绕材料性能新调控方法、新制备技术和新应用场景等方面开展研究。现有研究现状及发展趋势综合表明, 煤基固废功能材料不仅能有效提升煤基固废资源化利用效率, 还可实现煤基固废的大规模消纳与增值利用。

关键词:煤基固废; 功能材料; 材料性能; 井下利用; 绿色开采

中图分类号: TD803

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2025)06-0001-28

Research progress and prospect of underground utilization of coal-based solid waste functional materials

ZHANG Jixiong^{1,2}, ZHOU Nan¹, LIU Hengfeng^{1,2}, XIE Yachen³, SUN Zhihui¹, OUYANG Shenyang¹

(1. Key Laboratory of Deep Coal Resource Mining of Ministry of Education, School of Mines, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 2. State Key Laboratory of Intelligent Construction and Healthy Operation and Maintenance of Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China; 3. State Key Laboratory of Intelligent Construction and Healthy Operation and Maintenance of Deep Underground Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The utilization of coal-based solid waste functional materials underground is a key technological pathway to achieving green coal mining and promoting the sustainable development of the coal industry. Based on a summary of the current status of coal-based solid waste disposal and utilization, this paper follows a function-oriented classification method to divide coal-based solid waste functional ma-

收稿日期: 2025-05-04

策划编辑: 常琛

责任编辑: 钱小静

DOI: 10.12438/cst.2025-0605

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3904300); 国家资助博士后研究人员计划资助项目(GZC20233012)

作者简介: 张吉雄(1974—), 男, 宁夏中卫人, 教授, 博士生导师, 博士。E-mail: 2011@cumt.edu.cn

通讯作者: 刘恒凤(1992—), 男, 安徽涡阳人, 师资博士后, 博士。E-mail: hengfengliu@cumt.edu.cn

materials into six major categories: mine construction type, heat extraction type, water purification type, energy storage type, negative carbon type, and load-bearing type. The paper systematically introduces the classification and properties of coal-based solid waste functional materials, deeply explores the mechanisms and methods for regulating the properties of these materials, and comprehensively looks forward to the development directions of coal-based solid waste functional materials. The research findings indicate that: through activation modification, fiber reinforcement, and gradation optimization, the mechanical properties and environmental adaptability of construction-type functional materials can be significantly enhanced; the thermal conductivity, specific heat capacity, and heat storage coefficient of heat extraction-type functional materials are 1.75, 2.12, and 1.72 times that of traditional materials, respectively, with the most significant influencing factor being the shaped phase-change materials; water purification-type functional materials effectively remove heavy metal ions from mine water through multiple reactions, including physical adsorption, ion exchange, surface complexation adsorption, and chemical precipitation; after electrical modification, energy storage-type functional materials can regulate their surface electronic structure and chemical properties, thereby improving the electrical conductivity, energy storage density, and cyclic stability of the materials; the internal mineralization and hydration products of negative carbon-type functional materials can strengthen their pore structure and further achieve long-term CO₂ sequestration; load-bearing functional materials, as the fundamental materials for controlling the stability of rock layers and goaf areas, are often enhanced in terms of self-stability, mechanical properties, and conveying performance through particle size gradation, composite optimization, and mechanical activation. In summary, significant progress has been made in the composition, preparation methods, and property regulation of coal-based solid waste functional materials, and a theoretical system for coal-based solid waste functional materials has been basically established. Future research will focus on new methods for regulating material properties, new preparation technologies, and new application scenarios. The current research status and development trends comprehensively demonstrate that coal-based solid waste functional materials can not only effectively improve the resource utilization efficiency of coal-based solid waste but also achieve large-scale disposal and value-added utilization of coal-based solid waste.

Key words: coal-based solid waste; functional materials; material properties; underground utilization; green mining

0 引 言

煤炭作为我国的主体能源,在国民经济和社会发展中占据重要地位,然而在煤炭开发与利用过程中会产生大量的煤矸石、粉煤灰和煤气化渣等煤基固废^[1-2]。据统计,我国煤矸石、粉煤灰和煤气化渣的年产量分别为 8.25 亿、9 亿和 7 000 万 t^[3-4],三者的综合利用率分别为 73.6%、79.8% 和 30%^[5]。目前,煤基固废的综合利用模式主要包括生产井上、井下填料及建筑材料等。其中煤矸石最主要的利用方式为填沟造地,以煤炭产量大省山西为例,据不完全统计,山西省煤矸石填沟造地工程用量占比高达 49.50%,煤矸石中含有大量重金属等有害物质,若在填沟造地工程中未做好防渗阻隔措施,会污染地表水,且该利用方式未能充分挖掘煤矸石的资源价值;另外,粉煤灰和煤气化渣的主要利用方式为制作水泥,但粉煤灰有早期强度低以及活性差的缺陷,而煤气化渣中的残炭会抑制凝胶反应,阻碍两者大范围推广应用^[6-7]。以上利用模式虽在一定程度上实现了煤基固废的利用,然而受限于处理量有限、环境污染风险大、运输成本高昂以及功能单一等问题,难以实现市场规模化、资源化利用^[8-9]。

国家为应对以上挑战,出台了一系列相关政策扩大煤基固废资源化利用规模,其中,国家发展和改

革委员会等 8 部门于 2014 年联合发布《煤矿矸石综合利用管理办法》,强调提高矸石利用率;2016 年全国人民代表大会常务委员会通过《中华人民共和国环境保护税法》,对固废排放征税,但对符合标准的综合利用行为予以免税;国家发展改革委和工信部也提出推动煤矸石发电、建材生产等高值化利用途径^[10-11]。与此同时,大量学者也展开了煤基固废处置与利用的研究工作,取得了丰富的成果:常瑞祺等^[12]将煤基固废用于道路基层修复领域,采用化学激发技术提升煤基固废的胶凝性能,研究发现煤基固废胶凝材料可替代部分水泥降低碳排放。黄靖维等^[13]研究了粉煤灰喷浆材料的可行性,研究发现碱激发剂能有效提高粉煤灰喷浆材料的抗压强度。孙强等^[14]研究了煤基固废泡沫巷旁充填材料的性能,通过现场实测得到该巷旁充填材料可有效控制空巷群围岩变形。IKELEGBE 等^[15]研究了煤基固废复合材料的宏微观特性,得到煤基固废复合材料可在桥梁、隧道等领域应用的研究结论。SIRIWARDANE 等^[16]通过试验、现场实测等手段证实了煤基固废用于井下充填以控制地表沉降的可行性。张小艳等^[17]采用石蜡研发出蓄热/储能充填体,研究发现该充填材料比热容显著增大,蓄热能力增强。赵鹏等^[18]利用煤气化灰渣制备活性炭用于废水处理,研究发现此类活性炭可有效处理废水,处理后的水质

可达到排放标准。肖猛^[19]分析了煤矸石基功能型胶结体变形损伤中力电细观演化机理,研究发现随应力的增加,胶结体的电阻变化率呈现先减小,后增加的趋势。奚弦等^[20]将 CO₂ 与煤基固废结合制备出固碳矿用材料,研究发现该材料具有良好的固碳效果。安百富等^[21]研究了粉煤灰胶结充填材料的强度特性,建立了各因素共同影响下材料强度特性参数的综合预测模型,研究发现料浆质量浓度和粉煤灰水泥质量比值是影响材料强度特性的主要因素。

综上,目前现有研究多集中于煤基固废的简单处置和利用方面,缺乏对煤基固废功能性开发的深入探索。因此,如何将煤基固废转化为具有多种特定功能的新型材料,实现井下规模化应用,成为当前研究的难点和热点^[22-24]。但目前煤基固废功能材料分类标准尚未形成,笔者以功能导向为依据^[25],将矿山功能材料分为矿山建设型、采热型、净水型、储能型、负碳型和承载型六大类功能材料,总结出煤基固废的功能化利用的关键技术路径主要包括机械活化、化学激发、电学改性、复合优化、负碳改性等功能化工艺调控方法。并系统介绍了煤基固废功能材料的井下利用现状,分类并探讨了煤基固废功能材料的组成与性能特征,深入分析了功能材料工作性能调控机理与方法,进一步揭示了煤基固废功能材料在巷道支护、地热开发、废水处理、井下储能、碳封存及岩层控制等工程应用中的性能演化规律,并提出了通过多学科交叉创新提升材料性能、制备方法、应用场景等方面的未来发展方向。研究成果可为解决煤基固废处理难题提供新思路和新方法,从而促进煤炭绿色智能低碳高效开采。

1 煤基固废功能材料分类与性能

1.1 煤基固废功能材料分类及组分

所有类型功能材料均以煤基固废为主要原料,通过功能化工艺调控实现煤基固废资源化升级利用,从传统功能单一材料向多功能材料转变。

1.1.1 建设型功能材料

建设型功能材料是指专门用于矿井建设过程中,满足巷道支护、道路铺设、巷旁充填等功能需求的材料^[26-28]。建设型功能材料通常以煤矸石、粉煤灰为主要原料,并添加胶结材料、水、其他原材料等^[29-30],通过物理化学改性、添加辅助材料等方式制备而成,其组成与设计流程如图 1 所示。

建设型功能材料体系的外延主要包括喷浆材料、路基填料和巷旁支护材料等,通过机械活化提升煤

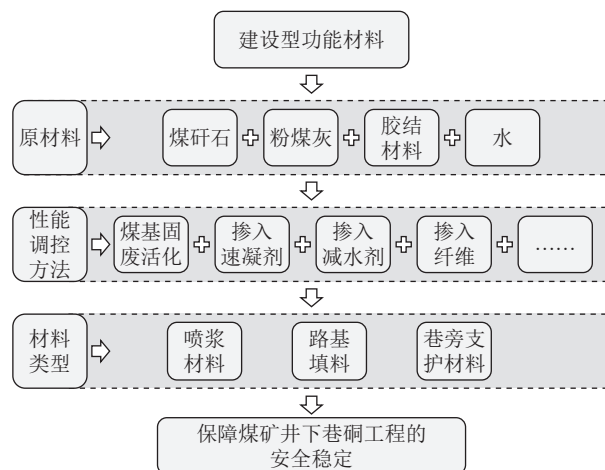


图 1 建设型功能材料组成与设计流程

Fig.1 Construction-type functional materials composition and design process

矸石活性,掺入纤维分散应力以改善微观结构,以及优化颗粒级配以增强密实度,添加地质聚合物提升界面凝结效果,最终形成高强度、高稳定性的功能材料,为井下巷道支护、路基填筑、巷旁支护等工程应用场景提供可靠解决方案。

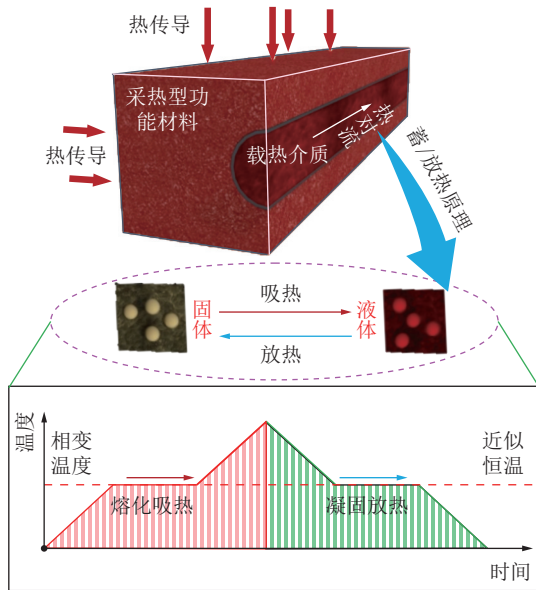
作为响应绿色开采政策的关键材料,建设型功能材料的应用可有效控制巷道变形、保障路基安全和沿空留巷稳定,同时还能够实现煤基固废的大规模消纳、增值化利用和减少环境污染等。

1.1.2 采热型功能材料

采热型功能材料是一种利用定型相变材料相态变化吸收、存储及释放大潜热,从而实现矿山地热高效开发的复合型功能材料^[31-32]。采热型功能材料工作原理如图 2 所示,其以定型相变材料(F-PCM)为核心,结合煤矸石、粉煤灰、煤气化渣等煤基固废、胶凝材料及添加剂等^[32],通过材料学和热力学优化设计。其中 F-PCM 为利用定型材料(膨胀石墨)和相变材料(石蜡)通过真空吸附法制备而成,其质量占比约为 14%。

研究发现在升温过程中 F-PCM 开始熔融温度为 33.58 ℃,熔融潜热为 148.37 J/g,在降温过程中 F-PCM 凝结温度为 58.69 ℃,凝结潜热为 149.08 J/g,即 F-PCM 潜热较大;制备的 F-PCM 仍是蠕虫状的形态,轮廓依然清晰,表面仍存在大量褶皱,说明石蜡被完全吸附在膨胀石墨的内部,吸附效果较好;同时, F-PCM 快速失重区间在 200 ~ 400 ℃,即 F-PCM 在矿山地热温度范围内具有很好的热稳定性和适应的相变温度。

矿山地热能作为地热资源的重要组成部分一直是世界各国关注的热点,但受地热开发技术和成本

图 2 采热型功能材料工作原理^[31]Fig.2 Working principle diagram of heat extraction-type functional materials^[31]

的限制, 矿山地热能无法被广泛地开发利用^[33-34], 然而采热型功能材料的高蓄热密度特性可为矿山低品位热能的高效开发提供新思路。

1.1.3 净水型功能材料

净水型功能材料是一种兼具透水特性和矿井水

污染离子去除等多重功能的复合材料^[35], 其通过物理孔隙吸附、离子交换、表面配位吸附和化学沉淀等反应净化矿井污水, 其净水机理如图 3 所示。

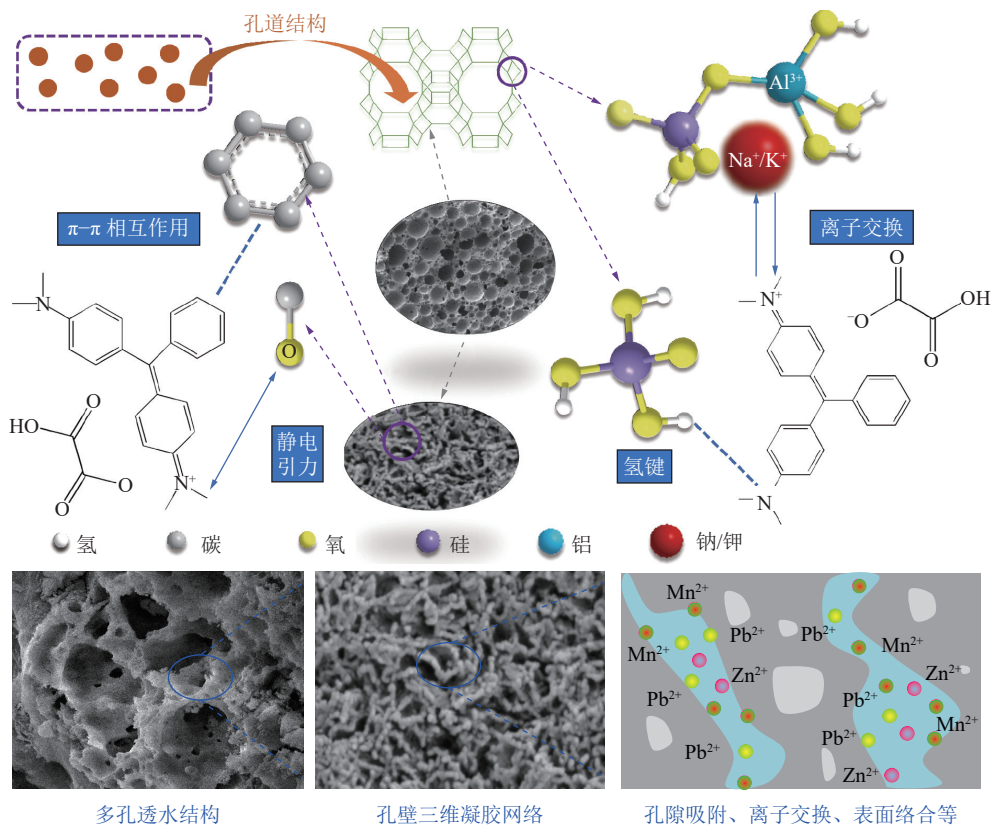
净水型功能材料主要利用煤矸石、粉煤灰等煤基固废中富含的钙硅铝酸盐矿物, 经碱激发、高温协同活化后制备富含微孔孔隙的类沸石状地聚合三维凝胶网络产物或分子筛, 利用这些凝胶物质的多孔结构 (微孔、介孔、大孔), 且表面富含 Si—O—Al、Si—OH 和 Al—OH 等活性基团的特性去除矿井水中的重金属离子, 同时掺入吸附剂进行改善材料净水性能, 从而有效去除矿井污水中重金属。

矿井水洁净化处置与资源化利用是实现水资源循环利用, 缓解区域煤水矛盾的关键之一; 净水型功能材料的研发利用可支撑绿色矿山建设, 推动采煤—治水—生态协同发展, 为干旱和半干旱矿区水资源高效利用与生态修复提供技术支撑。

1.1.4 储能型功能材料

储能型功能材料是指专门针对矿井环境设计, 集煤基固废高值化处理、电化学储能技术及用能调峰等功能于一体的新型复合材料, 原理如图 4 所示。

煤基固废中蕴含的碳质微晶和过渡金属氧化物/硫化物等活性组分, 为电极材料提供了丰富的电化

图 3 净水型功能材料吸附净水原理^[36]Fig.3 Adsorption water purification mechanism of water purification-type functional materials^[36]

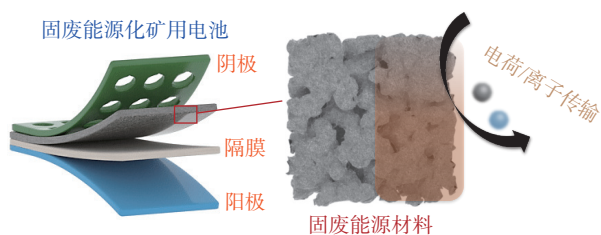


图4 储能型功能材料设计系统

Fig.4 Design system of energy storage-type functional materials

学活性位点。同时,材料表面的官能团,如羧基、羟基、胺基等,不仅增强了电极与电解质之间的相互作用,还提升了电荷传输效率。材料的多孔结构(微、介、大孔)为离子传输提供了高效的通道,并显著增加了电极材料的比表面积,进而提升了其电化学储能性能。此外,储能型功能材料的设计理念并非单一成分的简单叠加。可基于复合效应和协同作用的原则,将煤基固废与其他高活性材料组合搭配,以此实现各组分优势的相互补充与整体性能的提升。因此,这些储能型功能材料的组成决定了其在电化学储能系统中的高效能表现,为矿井环境下的能源存储与利用提供了坚实的材料基础。

该材料以煤基固废及煤炭为前驱体,其比例需根据具体的需求导向和应用场景进行个性化设计和优化。利用这些前驱体独特的物理和化学特性,该材料有望同时突破储能技术的高成本瓶颈,并有效缓解新能源周期性消纳问题。

1.1.5 负碳型功能材料

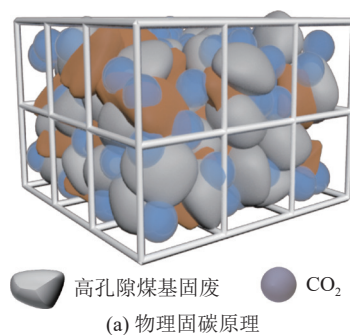
负碳型功能材料是一种通过物理吸附与化学矿化协同机制实现 CO_2 封存的功能材料,其工作原理如图5所示。该材料含有多孔隙及钙镁基活性矿物组分。其利用多孔隙以实现物理固碳能力,利用钙镁基活性矿物组分以实现化学固碳能力的提升。

负碳型功能材料主要包括负碳型机械改性煤矸石材料、负碳型复合胶结煤基固废材料及负碳型化学改性煤基固废材料。通过机械活化、复合改性及化学调控等处理技术,可激活煤基固废的固碳活性,形成具备工程适用性的负碳材料体系。

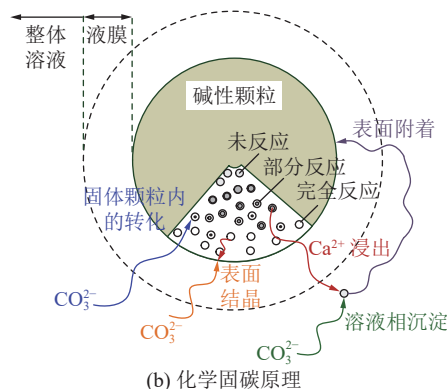
作为响应国家“双碳”战略的创新产物,负碳型功能材料在推进煤基固废资源化利用进程中同步实现碳封存,为煤炭行业“负碳开采、低碳利用”的碳封存提供支撑。

1.1.6 承载型功能材料

承载型功能材料是一种控制岩层移动变形的承载材料,其通过机械夯实主动支撑与被动结构稳定的协同作用,实现调控采场应力、控制岩层移动及地



(a) 物理固碳原理



(b) 化学固碳原理

图5 负碳型功能材料固碳原理^[37]Fig.5 Carbon negative and efficient backfill mining technology^[37]

表沉降,其工作原理如图6所示。

根据材料类型可将承载型功能材料分为散体与胶结承载型功能材料两大类:散体承载型功能材料以煤矸石为主体,通过级配优化形成自稳结构,辅以活化剂提升颗粒表面活性;胶结承载型功能材料以煤矸石、粉煤灰为基材,复合水泥、聚合物改性剂及添加剂等,通过水化反应形成“骨料-胶凝相”复合结构,拥有较好的流动性、速凝性,兼具高抗压强度与长期稳定性。

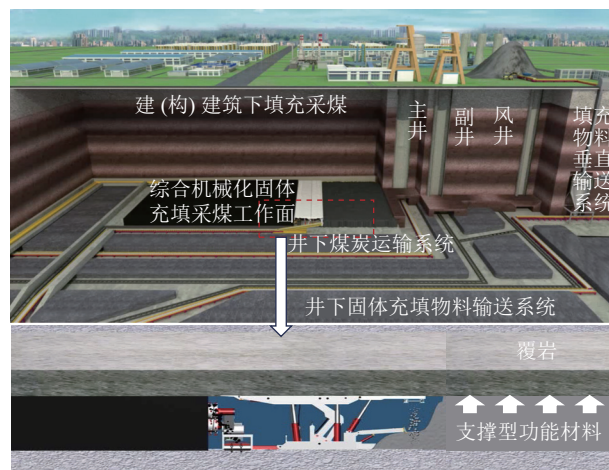


图6 承载型功能材料工作原理

Fig.6 Working principle diagram of load-bearing-type functional material

承载型功能材料通过其高承载性能可有效控制岩层移动变形,降低工作面应力集中系数,弱化矿山压力显现,实现矿山绿色安全生产。

1.2 煤基固废功能材料工作性能指标

煤基固废功能材料在实验室研发和现场工程应用时需要综合考虑其多种工作性能,即认识其工作性能对于功能材料的成功应用至关重要。

1.2.1 建设型功能材料工作性能指标

建设型功能材料作为矿山巷道支护与道路铺设的关键材料,材料的力学性能和稳定性能起到关键作用^[38-40]。因此,喷浆材料主要分析抗拉强度及耐酸碱性,路基填料主要分析抗压回弹模量,巷旁支护材料主要分析蠕变特性。

建设型功能材料的力学性能指标有抗拉强度、抗压强度、抗压回弹模量和蠕变应变,稳定性能有耐酸碱性和抗水性。其中,力学性能指标决定材料的承载能力和抵抗破坏能力,稳定性能决定材料在复杂环境中的耐久性。因此,建设型功能材料开发时需结合工程实际需求和技术经济成本,优选抗拉压强度高、稳定性优异的材料配比。另外,建设型功能材料以煤基固废为主要原材料,既能替代普通建材又可有效处理井下煤基固废,经济成本远低于普通建设材料,其工作性能指标优选范围见表 1。

表 1 建设型功能材料工作性能指标优选范围

Table 1 Optimal range of performance index of construction functional materials

材料类型	性能指标	最优范围
喷浆材料	抗压强度	$\geq 20 \text{ MPa}$ ^[41]
	抗拉强度	$\geq 1.7 \text{ MPa}$ ^[41]
	耐酸碱性	28 d强度不低于标准强度50% ^[42]
路基材料	路基回弹模量	$\geq 25 \text{ MPa}$ ^[43]
	7 d无侧限抗压强度	4.0 ~ 5.0 MPa ^[27]
巷旁支护材料	蠕变应变	≤ 0.01 ^[44]

1.2.2 采热型功能材料工作性能指标

采热型功能材料作为矿山地热能开发的执行者,其热物性能及微观结构起到关键作用。因此,本文将两者作为采热型功能材料的关键性能指标。

采热型功能材料热物性能指标有导热系数、比热容和蓄热系数。其中,导热系数可以反映材料传递或传导热量的固有能能力,比热容可以反映材料提高温度所需热量的能力,蓄热系数可以反映材料的蓄热/释放能力和表面温度变化抵抗能力。因此,采热型功能材料开发过程中相变率不得低于 50.00%,熔化和凝固潜热值不得低于 17.00 J/g,同时还需结合

矿井实际地质情况和技术经济成本,选择高热物性能且采热量提升不得低于 25.00% 的功能材料。

1.2.3 净水型功能材料工作性能指标

净水型功能材料主要去除矿井水中的重金属污染离子,材料的透水性能以及重金属去除性能起到关键作用。因此,本文主要分析净水型功能材料的透水性能以及重金属去除性能。

净水型功能材料的透水系数保障矿井水在充填体内部的畅通性,并且与材料具有良好的接触率,其受控于材料连通空隙率。去除效率和吸附容量是评估材料净水性能的关键指标,去除效率主要是指净水型功能材料对矿井水中污染离子的吸附效率,也即矿井水处置前后污染离子浓度差的百分比;吸附容量则是指单位质量净水型功能材料去除矿井水污染离子的质量,该指标与材料吸附点位数量密切相关。建议实际应用过程中应根据矿区地质条件和矿井水类型等选择透水系数不低于 5 mm/s,去除效率不低于 90%,且吸附容量较高的材料。

1.2.4 储能型功能材料工作性能指标

储能型功能材料的能量密度、循环寿命和倍率性能是其性能评价的关键考核参数。因此,本文主要针对以上 3 种性能进行分析。

能量密度是指储能型功能材料单位体积或质量所释放出的电能,能量密度通常以瓦时每升或瓦时每千克来表示。循环寿命是指储能型功能材料在反复充放电过程中能够保持其性能不低于某一特定阈值的次数,主要包括库仑效率和往返效率,往返效率由放电时释放的能量与充电过程中所需能量的比值决定,代表储能电池的能量利用效率;库仑效率为完全充放电循环中充、放电容量的比值,表示经历一个循环后的容量损失。倍率性能是储能型功能材料在快速充放电条件下的能力。依据目前所有领域固废材料储能化应用的理论研究成果,建议储能型功能材料的体积能量密度应不低于 400 Wh/L,质量能量密度应不低于 200 Wh/kg;循环次数应不低于 500 次,同时库仑效率应不低于 99%,往返效率应不低于 90%;储能型功能材料在 1C 充电/放电容量保持率应不低于 80%,在高倍率(如 5C 或 10C)充电/放电容量保持率应不低于 60%。

1.2.5 负碳型功能材料工作性能指标

负碳型功能材料的孔隙结构特性及固碳效能是决定其固碳能力的基础参数^[45-47],因此,本文将孔隙结构特性及固碳效能作为其关键性能指标。

负碳型功能材料的孔隙结构特性是决定其固碳能力的基础参数,孔隙率与孔径分布的协同控制决

定了 CO_2 的扩散路径和反应活性位点的分布,其中微孔通过提升比表面积和局域浓度效应增强 CO_2 吸附能力并加速初期反应动力学进程,介孔及更大孔径可承担气体运移功能。负碳型功能材料的固碳效能可通过矿化反应速率和碳封存量双重指标表征。矿化反应速率反映了 CO_2 向碳酸盐转化的效率,其受控于材料表面活性位点的密度及反应路径的能垒。碳封存量则量化了单位质量材料对 CO_2 的固定能力,这对材料组分中 Ca/Mg 等碱性金属氧化物的有效含量提出了要求。鉴于该类材料固废占比比较高,结合现有研究成果^[37,48-49],建议单位固碳量 $\geq 50 \text{ g/kg}$ 作为基准负碳功能材料阈值,其在井下应用时的参数阈值,需根据实际工程需求动态调整。

1.2.6 承载型功能材料工作性能指标

承载型功能材料作为岩层控制的基础材料,其力学性能及输送性能至关重要。因此,本文将这 2

种性能作为承载型功能材料的关键性能指标,并对其调控机理与方法现状进行归纳分析。

散体承载型功能材料主要应用于综合机械化固体充填采煤技术中,其工作性能指标包括力学性能及自稳性;胶结承载型功能材料主要应用于嗣后注浆、连采连充及综合机械化胶结充填采煤技术中,其需具备优秀的输送性能及力学强度。在实际应用过程中散体承载型功能材料选择粒径级配在 $0 \sim 30 \text{ mm}$,压实度大于 0.95,自然安息角大于 35° ,压缩模量不小于 50 MPa 的材料配比;胶结承载型功能材料坍塌度要求在 $200 \sim 250 \text{ mm}$ 、泌水率应小于 5%,抗压强度需根据煤层实际赋存情况进行计算。

1.3 煤基固废功能材料制备方法

煤基固废功能材料的制备过程主要包括功能设计、功能化工艺调控、原料准备及配比优选四大步骤,如图 7 所示。

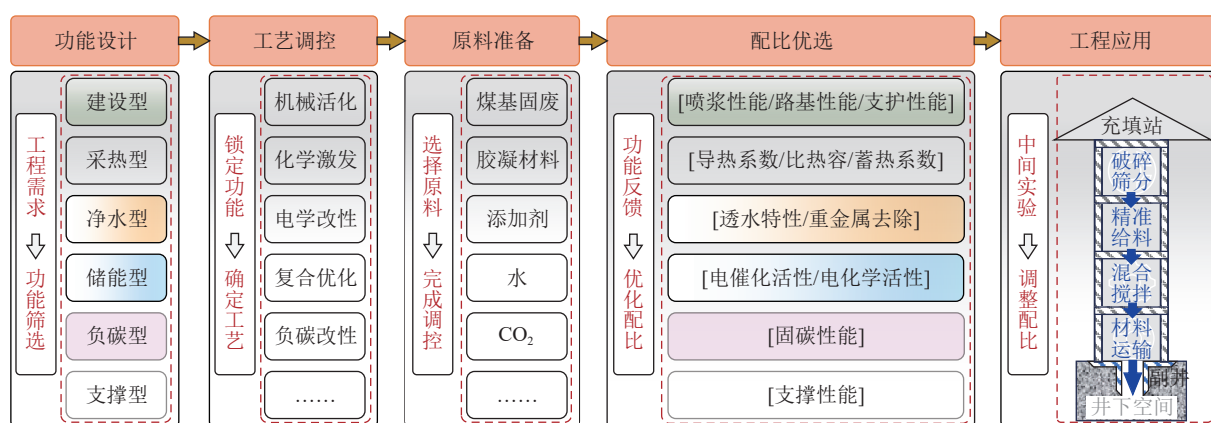


图 7 煤基固废功能材料工程制备流程

Fig.7 Engineering preparation process of coal-based solid waste functional materials

首先,功能设计阶段需根据矿山工程需求确定功能材料类型,从而选择工艺调控方法;其次,根据功能设计进行原料准备工作,包括活化煤基固废、选择胶结材料和添加剂种类等;然后,根据实验室测试等方法完成配比优选,并将材料进行现场中间实验进而调整配比;最后,进行现场工程应用。本文主要介绍功能化工艺调控流程,六大类功能材料的功能化工艺调控方法如下:

1) 建设型功能材料功能化工艺调控方法。建设型功能材料是一种多材料混合后经过一系列水化反应而形成的,其功能化工艺调控多采用机械活化、化学激发、复合优化的方法进行制备。其作为一种复合型材料,需分析每个原料的单独及相互作用关系,常采用正交法去分析组成材料之间的相互作用关系,从而完成配比优选工作^[50]。建设型功能材料功能化

工艺调控过程中需要研究粒径级配、机械活化工艺参数、添加剂种类及含量、纤维种类及含量等参数对材料性能的影响规律,从而确定材料最优配比及性能调控参数。

2) 采热型功能材料功能化工艺调控方法。采热型功能材料是采用 F-PCM 进行复合优化功能调控,同时也可根据经济成本选择性的采用机械活化、化学激发等方法进行进一步调控。因此,关键步骤是 F-PCM 的选择和制备,其能防止固-液相变材料吸热熔化后发生泄露。目前定型材料多采用膨胀石墨或陶粒等多孔材料,相变材料可以选择石蜡、月桂酸和肉豆蔻酸等相变材料。相变材料和定型材料选择完成后,采用真空吸附法制备 F-PCM,具体制备流程为:首先将定型材料在 100°C 的烘箱中加热至恒重,以去除水分,并按照 6%:94%(定型材料:相变材料)的

比例进行混合,加入过程中边搅拌边加入熔化的相变材料,当两者完全融和后继续搅拌 15 min,并将混合物置于真空干燥箱内,在-0.09 MPa 和 90 ℃ 的条件下抽真空 12 h。

3) 净水型功能材料功能化工艺调控方法。净水型功能材料主要通过化学激发的功能化工艺调控方法进行制备,以碱激发的形式活化煤矸石、粉煤灰等煤基固废中的硅铝酸盐矿物,促使硅氧键和铝氧键断裂、解聚-重组,形成三维交联地聚物凝胶。制备前可根据原料活性适当采用高温或碱熔等方法提前活化预处理,破坏硅氧键和铝氧键的稳定性,将其转化为活性硅铝酸盐;制备过程中需通过优化煤基固废硅铝比、碱当量、温度等活化条件或掺入壳聚糖、蒙脱石、凹凸棒等吸附剂协同调控材料净水性能。针对透水系数优化设计方面可通过骨料配比优化调整透水系数,或采用发泡形式提高材料的比表面积和孔隙率。

4) 储能型功能材料功能化工艺调控方法。储能型功能材料的研发重点在于发掘煤基固废碳、铝、铁等活性元素的潜力,以制备高性能的复合材料。材料的活化改性通常涉及复合优化和电化学改性等策略,目的是构建具有高电化学活性的铝基/碳基复合材料。此外,通过引入特定的含氧官能团或微纳多孔结构,可以显著增强材料的电催化和电化学性能。每种活化方法都有其独特的优势和适用范围,需要根据前驱体的性质和储能需求进行精心选择和优化。同时,通过对材料在储能容量、循环稳定性、充放电速率等方面的关键性能指标进行精确的测试,所获得的反馈信息对于指导进一步的调整和优化前期的调控参数至关重要。

5) 负碳型功能材料功能化工艺调控方法。负碳型功能材料的制备是基于不同的功能化改性及调控策略进行的复合优化调控过程,可选择性地采用机械调控、化学调控及快速胶凝等路径。在机械调控路径中,主要通过物理破碎与研磨手段对材料粒径

及孔隙结构进行优化,以提升 CO₂ 的吸附能力与转移效率。制备过程中一般采用破碎机与球磨机等设备,对原材料进行粒化与细化处理。化学调控则通过引入催化剂或调节反应条件以加速碳酸盐矿化过程,制备出高固碳能力的负碳型功能材料。在快速胶凝路径中,首先对原材料进行化学成分和矿物组成分析,评估其潜在胶凝活性,并采用机械激发、化学激发、热活化激发及物相重构等方式激发其胶结能力,在确定配比后完成破碎、粉磨、激发剂添加和均化等工艺,最终制备获得具备高孔隙率的矸石基快速胶结负碳材料。

6) 承载型功能材料功能化工艺调控方法。承载型功能材料是以煤基固废为主体,多组分协同作用形成的复合材料,其功能化工艺调控多采用机械活化、化学激发、复合优化及结构设计等方法实现功能定制化。针对材料多相、多尺度特性,需通过正交试验等手段解析材料交互作用机制,完成配比优选与工艺参数优化。其中,散体承载型功能材料功能化工艺调控主要侧重研究粒径级配、机械活化工序参数等参数对材料性能的影响规律,胶结承载型功能材料功能化工艺调控则侧重添加剂种类及含量、胶结流变参数等参数对材料性能的影响规律,从而确定材料最优配比及性能调控参数。

综上,目前六大类功能材料制备所涉及的设备与工艺已基本形成,不同功能材料制备技术的关联性与差异性见表 2,而且部分材料已经应用至现场,如建设型功能材料和承载型功能材料已在唐山、新巨龙、红庆河等矿井成功实施利用^[9-11]。其他 4 种功能材料的功能化工艺调控方法也比较成熟(如采热型功能材料的复合优化、净水型功能材料的高温活化和碱熔活化、储能型功能材料的电化学改性以及负碳型功能材料的机械调控、复合调控、化学调控等),且 4 种功能材料均已完成试验室测试阶段,所得材料在保持优异性能的同时,展现出良好的工艺稳定性和可重复性^[31,35,49,51-53]。

表 2 不同功能材料制备技术的关联性与差异性

Table 2 Correlation and difference of preparation techniques for different functional materials

类型	建设型	采热型	净水型	储能型	负碳型	承载型
关联性	原料均需破碎、筛分等预处理工艺;普遍采用机械活化、化学激发、复合优化的方法进行配比优化;并需遵循实验室测试到中间试验再到工程应用的研发流程					
核心工艺	机械活化 化学激发 复合优化	F-PCM制备 F-CBM制备	碱激发调控凝胶结构	电化学改性构建 复合材料	多路径复合调控 (机械/化学/矿化)	结构设计主导型 复合优化
差异性	粒径级配 纤维含量 添加剂种类	F-PCM占比 F-CBM配比	硅铝比、碱当量、温度等 以及吸附剂掺量	含氧官能团引入 微孔结构设计	钙镁源复配 矿化催化剂	散体型粒径级配 胶结型流变参数
特殊要求	多组分水化反应 协同机制	多因素对材料热物 性能的影响机制	承载-透水性能协同 调控机制	电催化活性定向 调控机制	CO ₂ 吸附与碳酸盐 转化协同机制	多尺度力学性能协同 调控机制

2 煤基固废功能材料性能调控机理与方法

煤基固废功能材料的性能调控是实现其高效利用的核心,通过系统阐述六大类功能材料的性能调控特征,揭示煤基固废功能材料性能调控机理。

2.1 建设型功能材料工作性能调控机理与方法

2.1.1 煤基固废喷浆材料力学性能和稳定性能调控

通过对煤矸石等原材料进行活化处理,使其

具备一定的水化活性,从而将其转化为胶凝材料的活性成分,提高喷浆材料抗拉强度及耐酸碱性能。目前常采用碱激发剂对煤基固废进行化学活化,其活化机制是利用碱激发剂的 OH^- 破坏煤矸石、粉煤灰硅铝酸盐键,释放活性四面体,经解聚缩聚反应形成地质聚合物凝胶填充孔隙,从而提升密实度与强度^[54],碱激发剂作用机制如图 8 所示。

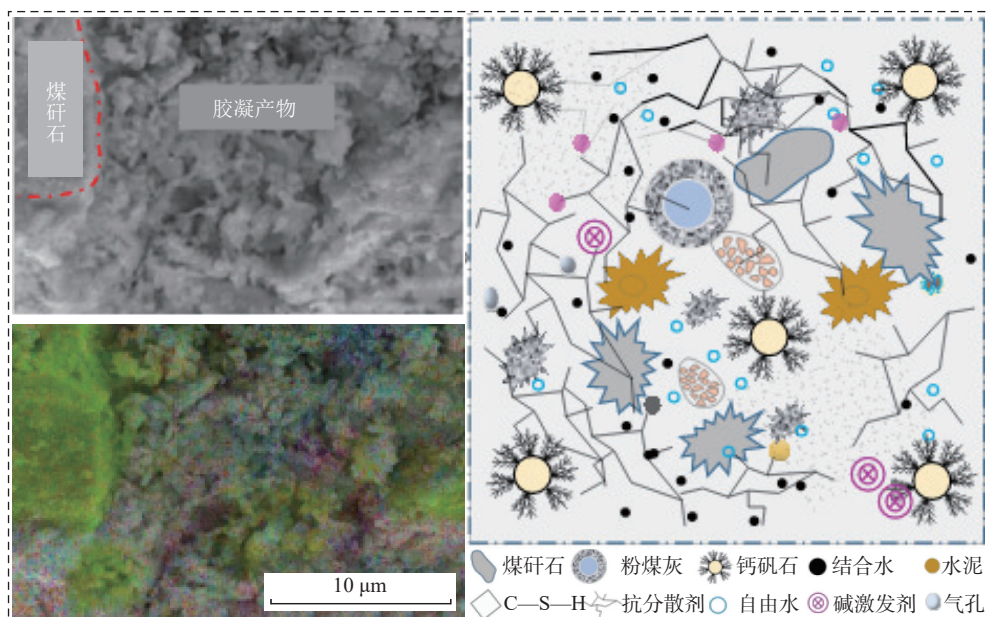


图 8 碱激发剂作用机制^[54]

Fig.8 Action mechanism of alkali activators^[54]

但由于化学活化方法工艺复杂,现场多采用物理机械活化方法,其原理包括颗粒破碎和细化、晶格畸变和缺陷、能量输入和激发和表面扩散增强等^[26]。通过对煤矸石原材料进行机械活化,得出煤矸石活化前后的物理化学性质,如图 9 所示。

研究发现机械活化后的煤矸石富含小粒径颗粒,随着研磨时间的延长,矸石粒径不断减小,但减小幅度逐渐降低;机械力作用下,矸石中的高岭石、方解石被破坏,无定型 Si-O 结构及 AlIV-O 的四面体结构增加,显著提升矸石的活性;水泥和煤矸石的主要氧化物种类相似,但含量各不相同。与水泥相比,机械活化后的矸石粒径分布均匀,颗粒间吸附情况更明显,试件的抗拉强度逐渐增加。笔者团队^[26]研究发现机械活化 5 h 后矸石基喷浆材料的抗拉强度较传统材料提高了 1.34 倍;在酸性、碱性及中性环境中,机械活化后喷浆材料的耐酸碱性能较传统材料分别提高了 1.77 和 1.11 倍。

另外,通过浸泡试验及干湿循环试验探究喷浆

材料的长期性能,研究发现:随浸泡时间的增加,抗压强度先增加后减小,在浸泡前期促进了喷浆材料内部的离子扩散和结晶生长,抗压强度提高,浸泡后期,因过度的浸泡导致喷浆材料内部发生饱和与溶解现象,抗压强度降低;干湿循环试验中,抗压强度随着干湿循环次数的增加先变大后减小,初期水分交替渗透蒸发促进喷浆材料水化反应,提升初期抗压强度,后期材料膨胀收缩产生微裂缝,结构损伤累积,导致整体抗压强度逐渐下降^[26]。

2.1.2 煤基固废路基填料回弹模量和稳定性能调控

改变材料级配及在路基填料中添加纤维可以分散应力,防止路基填料在受到外力作用时产生裂缝,改善其微观结构,从而改变路基填料的抗压回弹模量。纤维调控原理为黏结周围颗粒、改善微观结构、延缓水化反应、抑制膨胀收缩等^[27]。通过制作不同级配下的试件,研究级配对路基填料抗压回弹模量的影响如图 10 所示。

研究发现,水泥粉煤灰稳定煤矸石 (GFC) 混合

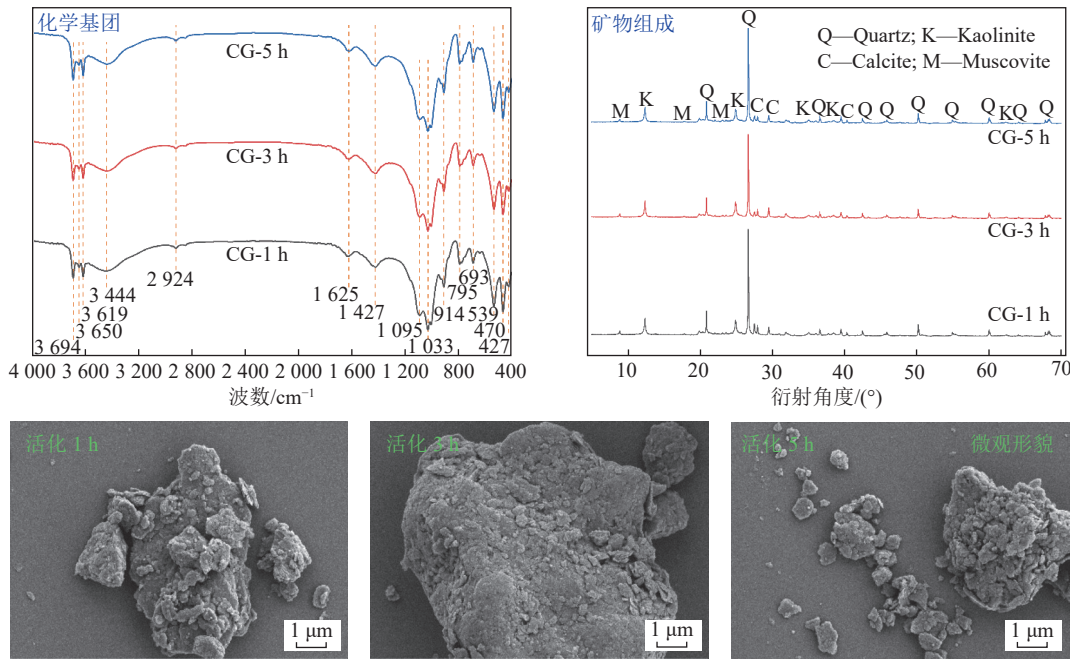


图 9 煤矸石活化前后的物理化学性质^[26]

Fig.9 Physicochemical properties of coal gangue before and after activation

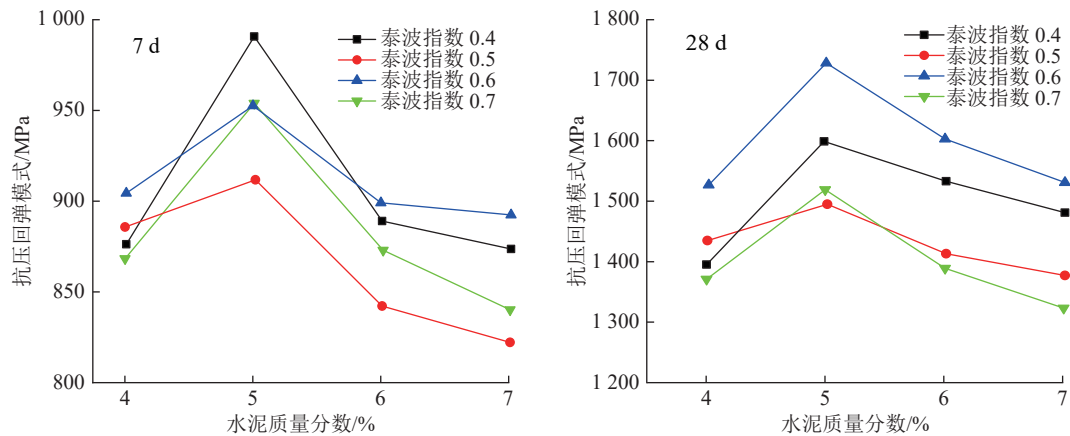


图 10 泰波级配下不同水泥质量占比试件抗压回弹模量^[27]

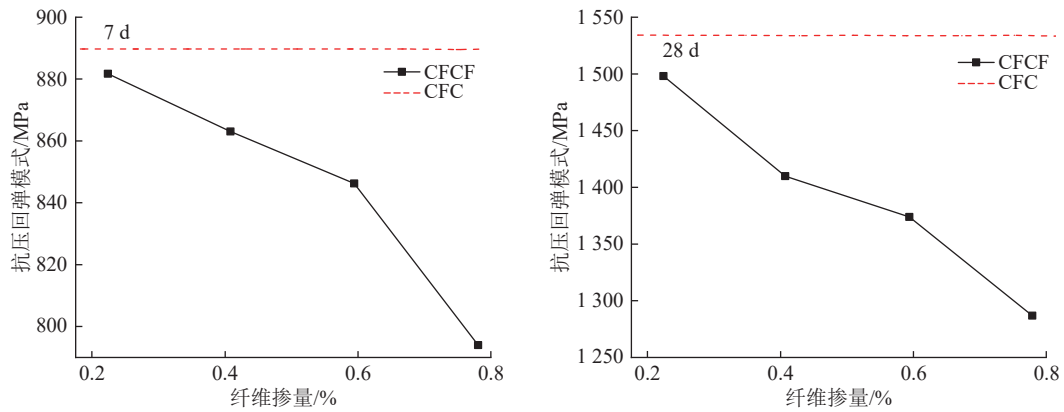
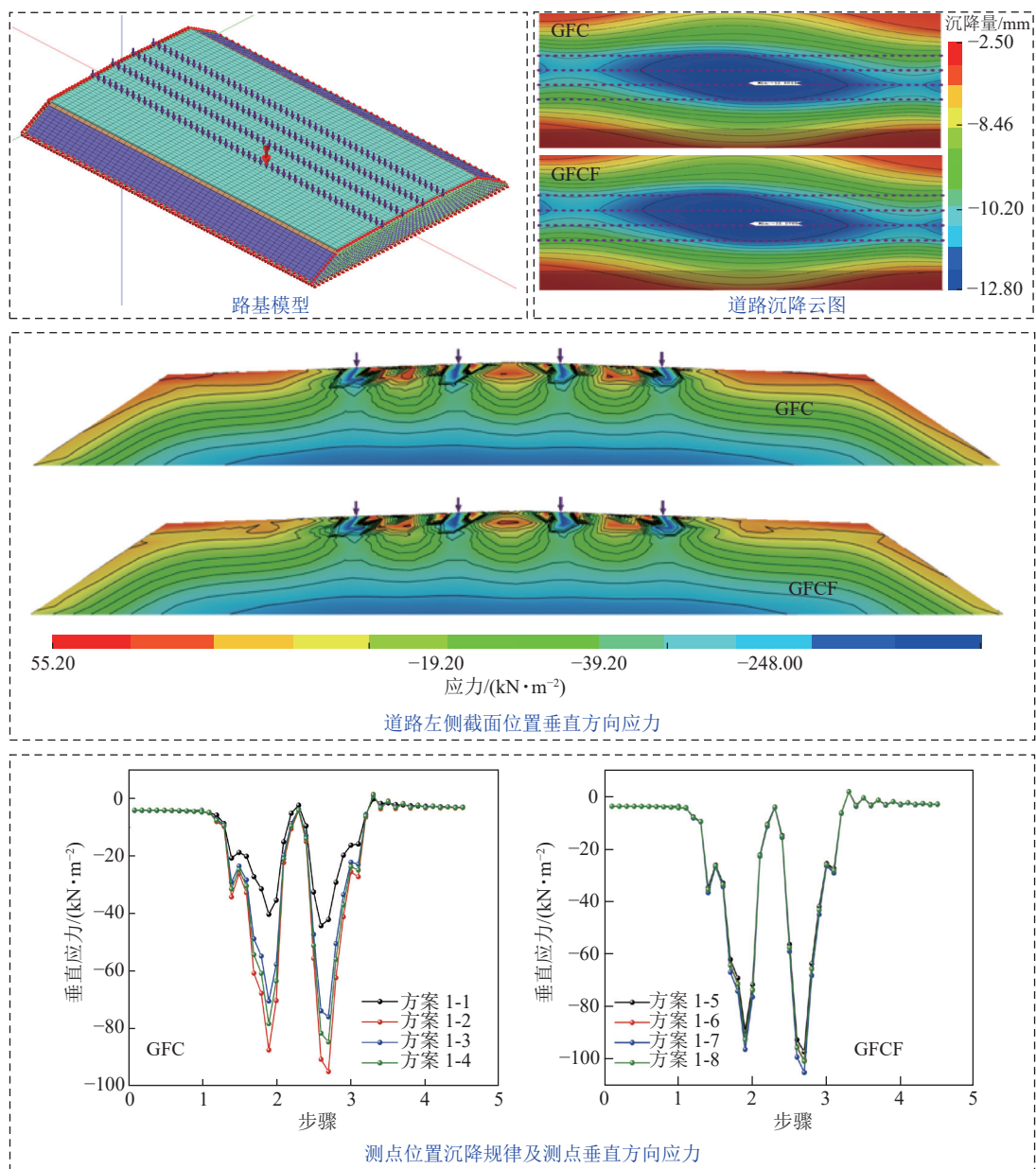
Fig.10 Compressive rebound modulus of specimens with different cement mass ratios under Talbol gradation^[27]

料的抗压回弹模量随养护时间延长而提高,泰波理论指数为 0.6 时,不同水泥质量占比混合料的抗压回弹模量增幅最大,随着水泥质量占比的增加呈先增后降趋势,养护 7 d 时,水泥质量占比为 5%、泰波理论指数为 0.4 时最大,为 992 MPa;养护龄期为 28 d 时,水泥质量占比为 5%、泰波理论指数为 0.6 时最大,为 1 727 MPa。除改变级配外,常采用外掺法添加纤维,纤维掺量对材料抗压回弹模量的影响如图 11 所示。

研究发现,纤维的加入对 GFC 混合料不同力学性能影响存在差异,在养护 7 d 和 28 d 时,抗压回弹模量均较 GFC 混合料相同条件时均有所降低,最优配比下掺入纤维的混合料抗压回弹模量较传统混合料降低了 13.3%^[27],说明纤维的掺入能够提高混合料

抗破坏能力及抗变形能力,最终确定了 GFCF 的最优配比:纤维外掺量 0.6%,泰波理论指数 $n=0.4$,煤矸石:粉煤灰:水泥(质量比)=82:12:6。另外,基于 Midas 岩土有限元数值软件建立煤基固废一级公路三维模型,得出了 GFC、GFCF 路基填料道路沉降规律,如图 12 所示。

研究发现在 GFC 混合料路面基层材料添加一定量的纤维后,能够有效减缓道路的沉降。当车速和交通载荷一定时,混合料抗压强度越大,道路沉降量越小,所受垂直应力越大;在路面基层材料和交通载荷一定时,车速越大,道路沉降量越小;在路面基层材料和车速一定时,交通载荷越轻,道路沉降量越低;交通载荷对道路沉降尤为敏感,在严重交通荷载情况下道路沉降量最大。

图 11 GFCF 抗压回弹模量^[27]Fig.11 Compressive rebound modulus of GFCF^[27]图 12 煤基固废填料路基道路沉降规律^[27]Fig.12 Road settlement law of filler subgrade of CBW^[27]

另外,通过干湿循环、冻融循环试验探究了路基填料的长期性能。研究发现随冻融循环次数增加会导致回弹模量逐渐降低,前 4 次循环时,回弹模量下降较快,4 次以后,下降较慢,8 次以后基本趋于稳定^[55];而随干湿循环次数的增加,路基填料的抗压回弹模量呈现出先增加后减小的趋势,干湿循环前期,煤矸石与水发生水化反应,使材料的结构更加紧密,抗压回弹模量提高,随着干湿循环次数的增加,水化反应逐渐完成,材料内部结构开始松散,导致抗压回弹模量下降^[56]。

2.1.3 煤基固废巷旁支护材料蠕变特性调控

聚合物有更好的界面凝结作用,可以增强巷旁支护材料的整体性,进而表现出较为优异的力学特性。目前多采用分级加载的方式对不同掺量的聚合物巷旁支护材料进行蠕变特性试验,探究不同聚合物掺量对巷旁支护材料蠕变特征的影响规律。聚合物的掺量方案见表 3,并得到不同应力作用下轴向蠕变的应变-时间曲线,如图 13 所示。

表 3 聚合物质量占比方案^[28]
Table 3 Polymer mass proportion scheme^[28]

方案	质量占比/%		
	丁苯乳液	氯丁乳液	丙烯酸酯
X1	0.21	0.21	0.21
X2	0.42	0.42	0.42
X3	0.63	0.63	0.63
X4	0.83	0.83	0.83
X5	1.04	1.04	1.04
X6	1.24	1.24	1.24

研究发现随着聚合物掺量的增加,巷旁充填材料抵抗变形的能力提高,相同应力条件下,掺加聚合物的充填体应变相较于未掺加时降低了约 50%^[30]。而相同掺量聚合物的巷旁充填材料,在不同压实应力作用下试样蠕变应变变化程度有所差别,随着加载应力水平的增加巷旁充填材料的瞬时应变和蠕变应变均有不同程度的增加。此外,丁苯乳液巷旁充填材料变形模量高于氯丁乳液及丙烯酸酯,表明其抵抗变形能力更强。从变形模量参数变化计算结果可知氯丁乳液对巷旁充填材料抗变形能力提升效果较弱,丁苯乳液作用效果较强。

2.2 采热型功能材料工作性能调控机理与方法

2.2.1 采热型功能材料蓄热特性调控

根据采热型功能材料蓄热特性的影响因子敏感性分析发现导热系数、比热容和蓄热系数的最主要

影响因子均是 F-PCM 质量占比,影响因子的显著水平均为较显著。质量浓度对导热系数和蓄热系数的影响最小,水泥质量占比对比热容的影响最小。各影响因素对蓄热特性的影响规律,如图 14 所示。

研究发现导热系数随 F-PCM、水泥和白灰质量占比的增加而增大,随粉煤灰质量占比的增加而减小,而质量浓度增加后导热系数呈现阶梯式上升。比热容随质量浓度和粉煤灰质量占比的增加而降低,随 F-PCM、水泥和白灰质量占比的增加呈上升趋势。蓄热系数随质量浓度增加呈现阶梯式下降趋势,随粉煤灰质量占比的增加而减小,随 F-PCM、水泥和白灰质量占比的增加而增大,因此蓄热系数随各因子变化的规律与导热系数的变化规律更接近。目前笔者团队^[32]研制的采热型功能材料导热系数、比热容和蓄热系数分别是传统材料的 1.75、2.12 和 1.72 倍,表现出良好的蓄热特性。

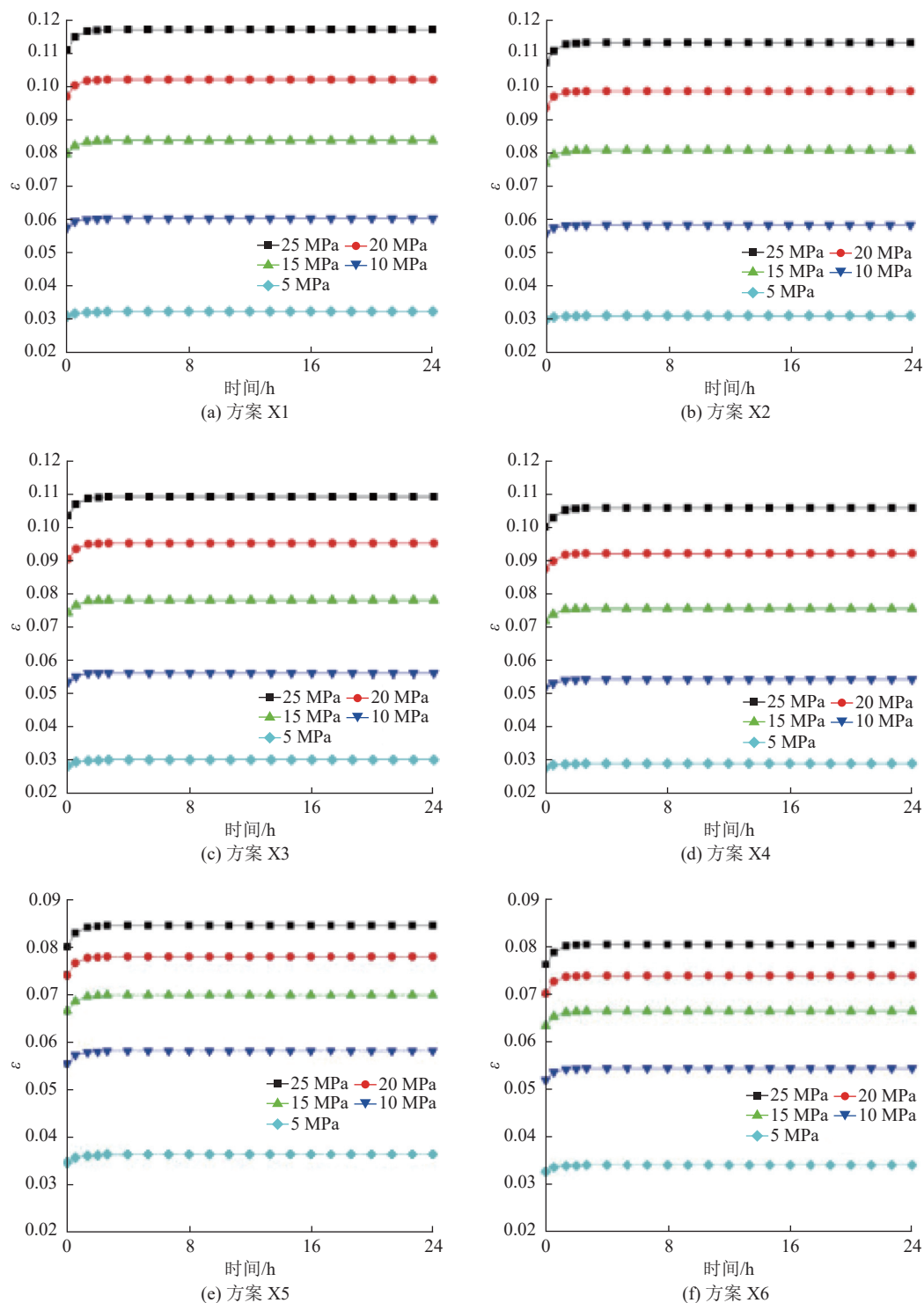
2.2.2 采热型功能材料细观特征分析

通过压汞试验获取了采热型功能材料和传统充填材料的孔径分布特征,如图 15 所示。研究发现采热型功能材料的孔隙率和平均孔径分别为 35.59% 和 44.8 nm,约为传统胶结材料孔隙率和平均孔径的 1.93 倍和 2.4 倍。根据孔径划分原理可将孔隙分为无害孔、少害孔、有害孔和多害孔^[57]。经过测试发现采热型功能材料内部孔隙在 25.17, 92.03, 810.84, 86 989.44 和 1 027 890.00 nm 处出现了 5 个峰值,有两个峰值出现在少害孔和有害孔孔径范围内,另外 3 个峰值出现在多害孔孔径内,且多害孔孔径占比较大,约为 60.64%;而传统胶结材料仅在 31.36, 87 009.91 和 1 027 770.00 nm 处出现 3 个峰值,分别位于少害孔和多害孔孔径内,且孔径在少害孔孔径内占比最大,约为 50.96%。在采热型功能材料的 1 号, 4 号和 5 号峰值位置对应着传统胶结材料的 1 号, 2 号和 3 号峰值位置,采热型功能材料增加的 2 号和 3 号峰值直径分别是 113.82 和 810.84 nm,另外 SEM 图片上采热型功能材料/传统胶结材料的孔径范围在第 4/2 个峰值附近,数值在 30.00 μm 左右,且此处采热型功能材料的孔径要大于传统充填材料的孔径,这主要是因为 F-PCM 的疏水扩孔作用,导致其孔径集中在多害孔范围内。

2.3 净水型功能材料工作性能调控机理与方法

2.3.1 净水型功能材料透水特性调控

净水型功能材料连通空隙率与透水系数作为表征透水性能的核心指标,决定了污染水在材料内部的迁移速率与接触效率。空隙结构如图 16 所示。

图 13 不同聚合物掺量及加载应力下的曲线簇^[28]Fig.13 Curves clusters of different polymer content materials under different loading stresses^[28]

研究发现,小颗粒占比的提升会增强颗粒密度,缩小颗粒间隙,促使浆液填充形成封闭孔隙;而大颗粒主导的级配体系则有利于构建开放型孔隙通道,提升材料连通空隙率。研浆比主要通过改变浆液包裹形态影响孔隙特征,当研浆比增大时,骨料表面裹覆的浆液变薄,密闭空隙随之减少,连通空隙逐渐发育,但研浆比过大则易导致浆液分布不连续,削

弱材料结构完整性。目前笔者团队^[35]研制的净水型功能材料,具有较丰富的连通透水空隙,其透水系数可达 13.26 mm/s,能够确保矿井水在材料内部的顺利流通。

2.3.2 净水型功能材料重金属去除性能

现有研究表明,材料在微观结构上呈多孔网状结构,且表面含 Si—O—Al、Si—OH 和 Al—OH 等活

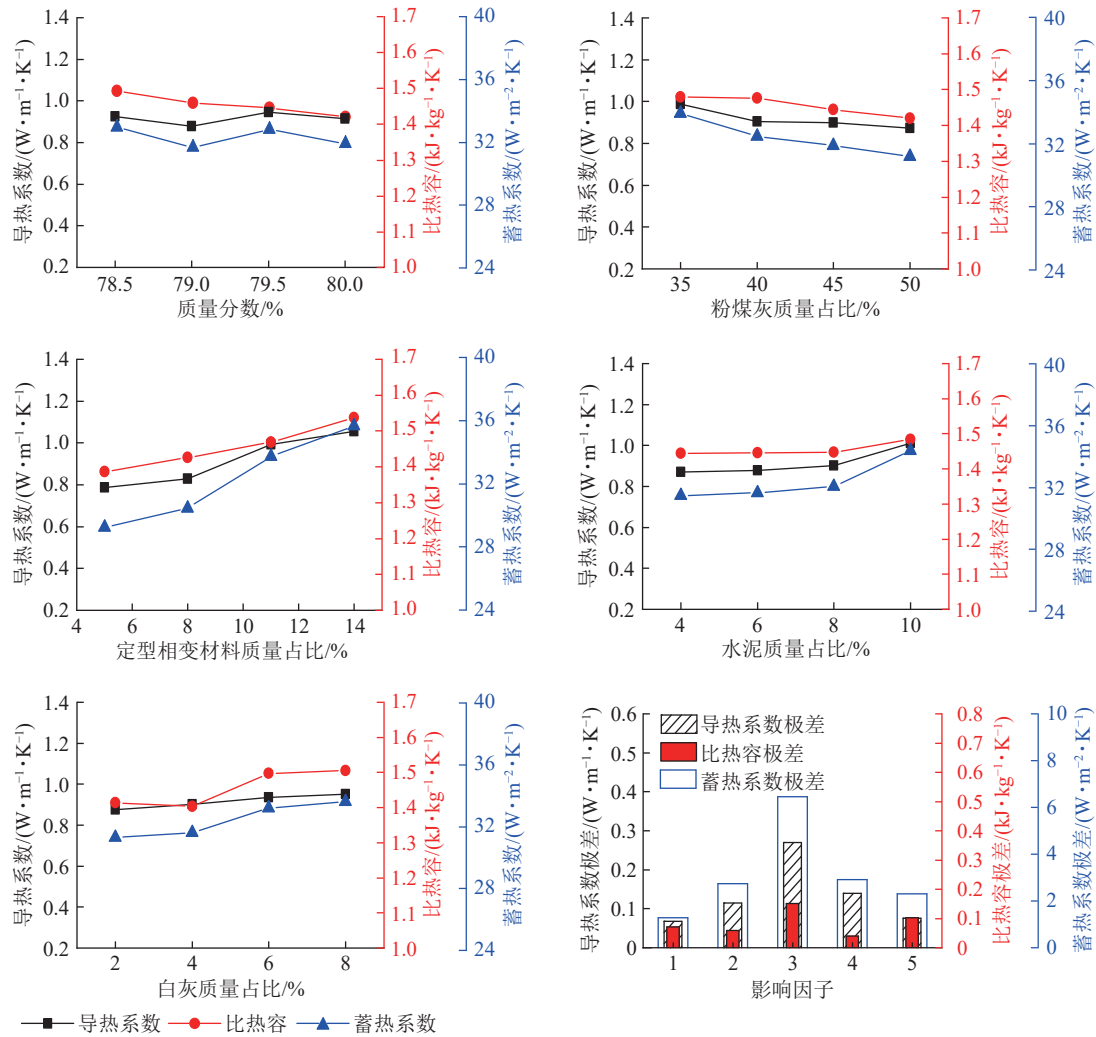


图 14 不同影响因素条件下材料蓄热性能变化规律^[31]

Fig.14 Change of heat storage properties of materials under different influencing factors^[31]

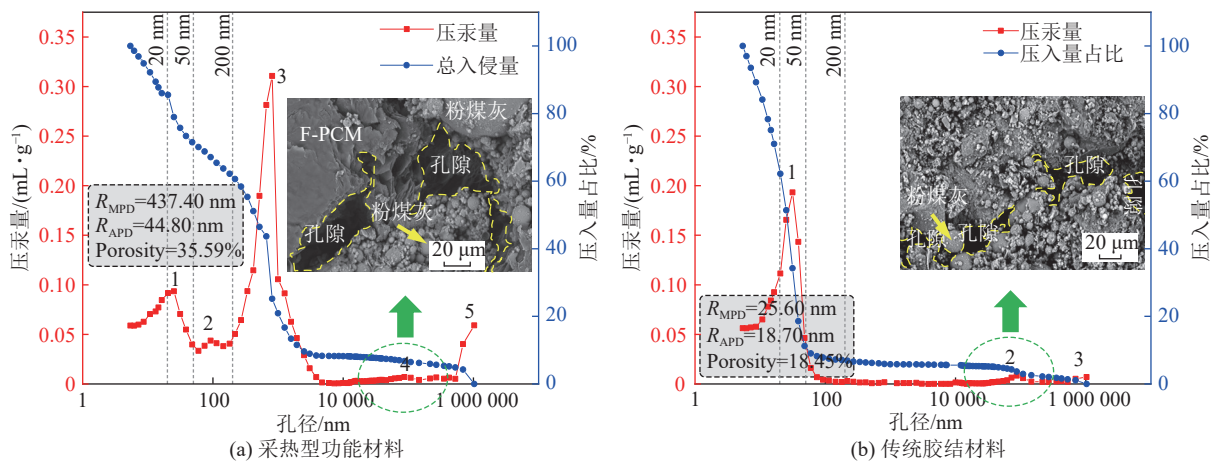
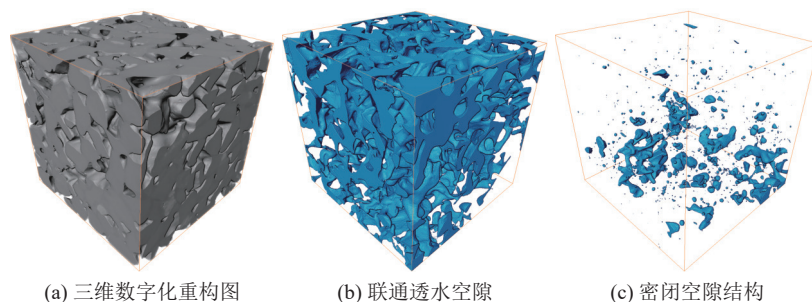


图 15 压汞测试结果^[31]

Fig.15 Mercury injection test results^[31]

性基团,能够与重金属离子发生物理吸附、离子交换、表面配位吸附和化学沉淀等反应,是净化水质的好材料^[58-59]。材料较大的比表面积能通过物理吸附作用去除矿井水中的重金属离子(如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等);

而材料中的 $\text{C(N)}-\text{A}-\text{S}-\text{H}$ 等凝胶结构稳定,当重金属离子半径与 Na^+ 和 Ca^{2+} 相近时(如 Pb^{2+} 半径 0.119 nm 、 Mn^{2+} 半径 0.083 nm 与 Ca^{2+} 半径 0.100 nm),易发生离子交换,并取代它们的位置,起到平衡电荷

图 16 净水型功能材料空隙特征^[35]Fig.16 Pore and void characteristics of functional materials for water purification-type^[35]

的作用^[60]；另一方面材料中的 Si—O—Si 和 Al—O—Si 活性基团易与金属阳离子 (如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等) 形成 Si—O—X、Al—O—X 等共价键, 实现配位吸附等^[61]；此外, 材料与水溶液接触后, 会释放碱度, 使水溶液 pH 增大, 形成碱性环境, OH^- 与重金属离子能够形成难溶性的金属氢氧化物沉淀, 进一步去除重金属离子。通常而言, 材料比表面积越大、吸附剂掺入量越多, 其物理吸附作用越明显, 重金属去除效率越高；而水灰比和碱激发剂模数过大或碱当量偏低时, 均会引起激发环境碱度不足, 导致原料解聚不充分, 三维凝胶生成量少, 表面活性基团密度低, 降低材料离子交换、配位吸附等；此外, 净水型功能材料投入量越高、重金属离子浓度越低以及反应时长越长, 重

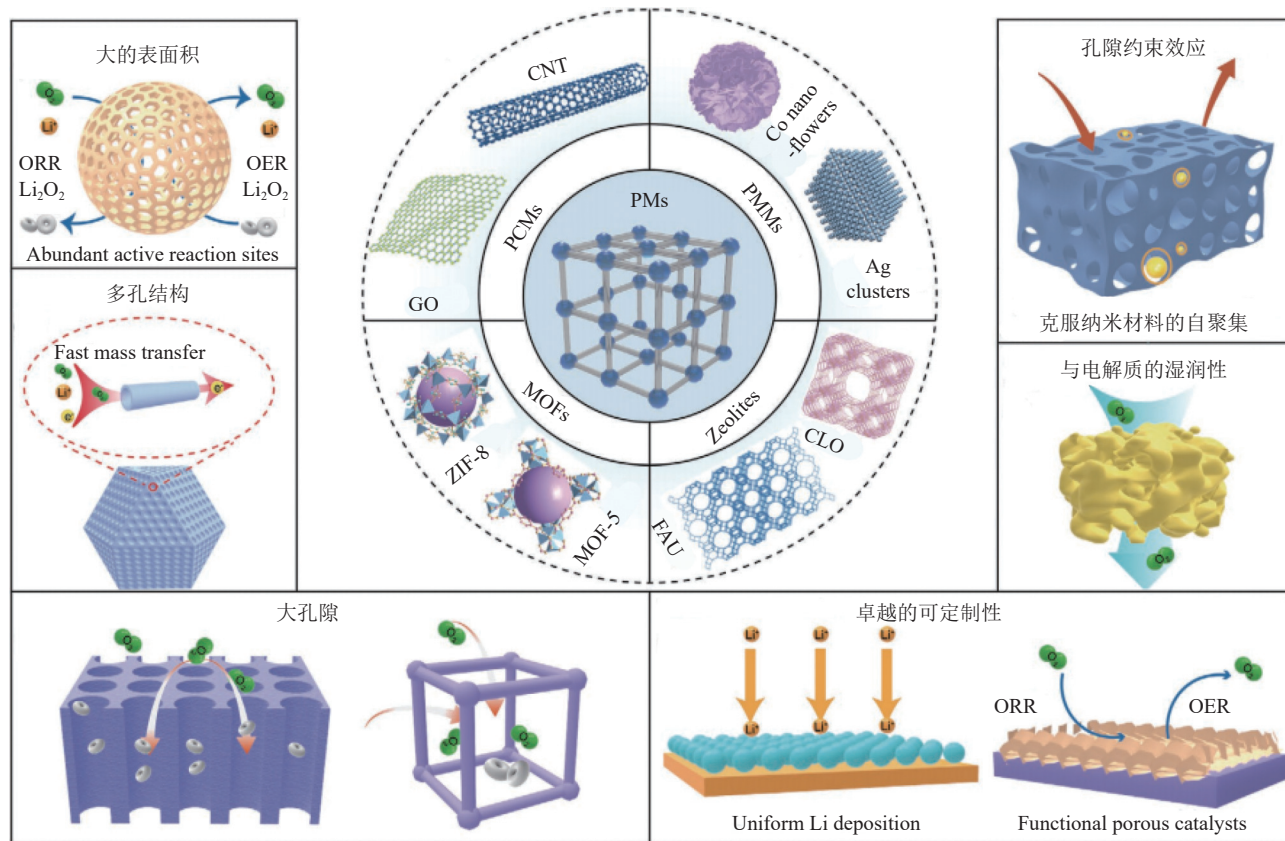
金属去除效率越高。目前笔者团队制备的净水型功能材料对低浓度 Mn^{2+} 的去除效率达 90%, 最大吸附量可达 22 mg/g；现有研究表明地聚物对污染水中 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的吸附量分别可达 55 mg/g 和 100 mg/g^[61]。

2.4 储能型功能材料工作性能调控机理与方法

2.4.1 储能型功能材料微观特征分析

储能型功能材料的微观特征包括形貌、孔径分布、组分等 (图 17), 决定了储能过程中的电荷存储、传输和转换效率, 影响了储能整体性能^[62]。

采用热化学活化策略以降低储能型功能材料的片层间距至 1 纳米以下, 且引入众多石墨微晶界, 有助于电子的散射与传输, 进而表现出 917 mAh/g 的可逆容量^[63]。同时, 通过高能球磨、酸碱蚀刻

图 17 储能型功能材料的微观结构特性^[62]Fig.17 Microscopic structural characteristics of functional materials for energy storage^[62]

等手段可有效提升材料比表面积 (由 117.17 增至 810.42 m^2/g), 并促进电子与电解质界面间的电荷转移过程, 令其首次放电比容量达 1 188.9 mAh/g ^[64]。

孔径分布是影响材料离子传输和储存性能的关键细观影响因素。廖明月等^[65]利用氧化镁和氢氧化钾制备出 3 种不同孔结构的煤基多孔碳, 研究发现在 1C 充放电倍率循环 500 圈后容量仍能保留 553.2 mAh/g , 每个循环的衰减率低至 0.069%。王从泽^[66]借助特殊气氛下的高温煅烧来合成具有较大中空结构的烟道灰基电极材料, 研究发现该材料具有 214.7 mAh/g 的首次放电比容量, 且循环 100 次后容量仍然有 131.6 mAh/g 。

在材料组分优化方面, 通过精确控制掺杂比例可有效调控储能型功能材料中硅金属的分布与状态, 实现对矸石基储能材料电子结构的精细调整, 因此显著提高其充放循环时间至 350 多小时^[67]。利用电化学氧化还原技术、化学气相沉积 (CVD) 或离子交换方法, 可精准优化金属化态, 从而影响电子配位与能带结构, 提升材料的导电性、离子传输效率及反应活性。此外, 借助溶液法或模板导向生长法可精准控制功能材料中的碳组分结构, 提供快速电子传输和充足离子吸附位点^[68]。

2.4.2 储能型功能材料电催化活性调控

储能型功能材料的掺杂、引入空位和构筑异质结等手段均可改变材料的局部电子环境, 使其在相关储能反应中展现出特异的催化性能。

掺杂是指在储能型功能材料晶格中引入特定的元素, 以此来调节其表面的电子属性, 掺杂手段主要包括金属掺杂和非金属掺杂。王国栋等^[69]通过酸化/浸渍-柠檬酸络合法实现对电石渣基复合材料的

多元金属掺杂, 优化了其电子结构, 从而对 CO_2 转化率达 89.5%。李杰等^[70]利用静电纺丝技术制备出磷掺杂煤基碳纤维, 发现引入 P 可以带来更多的缺陷活性位点, 最终表现出较大的可逆容量。

电化学反应主要发生于储能型功能材料的界面区域, 构建异质结构可通过调控界面电场有效促进电子转移, 进而提升催化活性。YANG 等^[71]发现, $\text{MoO}_2/\text{FeP}@\text{C}$ 表现出优异的 HER 活性, 在 10 mA/cm^2 下的过电位为 103 mV, 塔菲尔斜率为 48 mV/dec 。笔者团队为系统评估储能型功能材料在真实矿井环境中的适用性, 选用了煤矸石为原料, 并基于我国典型深部矿井的平均环境参数 (温度 30 $^\circ\text{C}$ 、相对湿度 93%) 开展实验。团队开发了“酸碱静置活化-溶剂热法”协同改性工艺, 成功构筑了具有非晶/晶体异质界面的煤矸石基复合储能材料体系^[72]。测试表明, 该材料展现出较好的储能特性, 其放电比容量达到 9 156 mAh/g , 较传统过渡金属氧化物电极材料提升了约 40%。为了进一步提高长期稳定性, 通过原位包覆策略构建了具有核壳结构的 $\text{MoO}_2@\text{煤矸石}$ 复合材料 (图 18), 结果表明在 100 mA/g 电流密度下表现出优异的长续航稳定性 (2 200 h), 这一性能已超越大多数报道的 Mo 基电极材料, 但与 Pt/C 等贵金属催化剂相比仍存在约 15% 的容量衰减差距, 可归因于煤矸石本征电导率和活性位点密度的限制^[67]。此外, 通过界面工程精确调控制备的煤矸石/ Ti_3C_2 MXene 异质结复合材料, 利用 MXene 的金属导电网络和煤矸石的丰富活性位点, 实现了 3 959 mAh/g 的高比容量和 175 次的稳定循环 (容量保持率 > 85%)^[73]。

2.4.3 储能型功能材料电化学活性调控

借助多种电化学手段实现外加电场的精确调控,

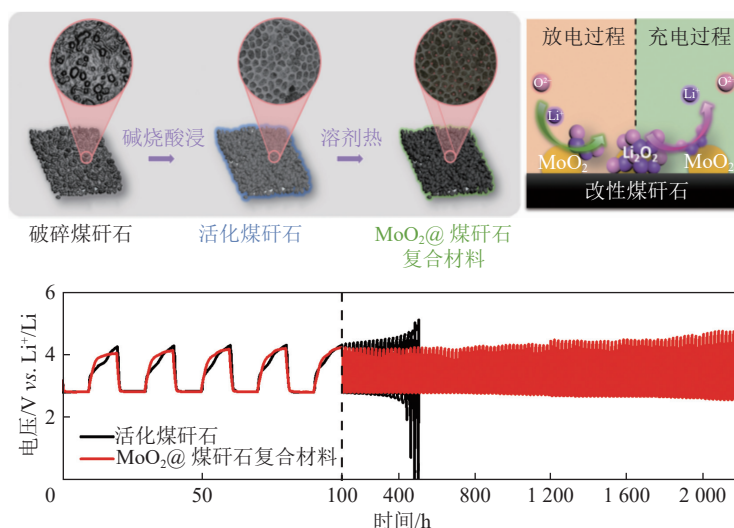


图 18 $\text{MoO}_2@\text{煤矸石}$ 复合材料制备和性能

Fig.18 Preparation and performance diagram of $\text{MoO}_2@\text{coal gangue}$

可显著影响储能型功能材料在储能反应过程中的元素价态、表面活性位点和活性组分在电极界面的电化学反应行为。

恒电位电解是电氧化反应中广泛应用的电化学技术之一,不同的反应电位可调控储能型功能材料的表面价态和电子状态,进而影响其对储能反应中间体的吸附能力和活性,导致产物分布的变化。白汝展^[74]深入研究了电解时间对煤液化残渣碳电极结构演变的影响,发现在整个恒电位电解过程中,碳氧化反应呈现交替进行的特征,且电解后的煤液化残渣具有更多的稳定性自由基,这有助于加快分解制氢的速率提升至 $13.17 \text{ mL}/(\text{h} \cdot \text{cm}^2)$,而制氢能耗低至 $2.13 \text{ kWh}/\text{Nm}^3$ 。HAN 等^[75]通过精确控制纳米 Ni 2p 电极的电位,实现了对硫醚选择性氧化反应的精细调控,显著提升了反应活性。

循环伏安法通过线性扫描电极电位,在预设电位范围内对储能器件进行反复扫描。所获得的伏安曲线直观展示了电流与电位的关系,蕴含着反应过程中的关键信息,如氧化还原反应的峰值电流、峰电位及反应可逆性等。WU 等^[76]运用循环伏安法,精确调控电子在芳香族卤化物中的注入与脱出过程。这一电子的往返嵌脱机制能够有效诱导芳基自由基形成,并通过“砖刀”过渡态策略,显著削弱 N_2 分子中的三键强度,并从偶氮自由基中间体中精确脱出电子来顺利生成重氮离子。

2.5 负碳型功能材料工作性能调控机理与方法

2.5.1 负碳型功能材料的负碳性能调控

1) 负碳性能机械调控机理与方法。对负碳型功

能材料的机械调控可改良其物理结构特性,并影响其化学固碳反应活性。该调控机理与方法主要聚焦于煤矸石,以机械力效应为核心,通过外力场诱导的晶格畸变与表面重构尝试突破以 SiO_2 、 Al_2O_3 为主要成分的煤矸石的化学惰性壁垒,实现负碳性能的定向提升。机械球磨过程中,由行星式球磨机产生的冲击剪切复合力场可使煤矸石晶体发生结构演变。球磨工艺可同时引发表面物理化学性质重构,增大煤矸石颗粒的比表面积。机械破碎中构建的孔隙体系可优化负碳过程中的 CO_2 传输路径与扩散速率。

对不同粒径煤矸石进行气体等温吸附试验,测试其干燥条件下的物理吸附能力,结果显示机械手段调控后粒径小于 120 目的材料相对更大颗粒的吸附速度显著提升,其在 100 kPa 绝对压力下绝对吸附量为 0.08 mmol/g ,即 3.52 g/kg 。笔者团队^[37]进一步对煤矸石颗粒进行湿法搅拌固碳试验(图 19),采用机械调控手段将煤矸石破碎至小于 1 mm 粒径后,得到了一定量的方解石固碳产物。试验结果显示,采用机械调控手段后,煤矸石的固碳量可达 9.57 g/kg ^[37]。但从整体上评价,鉴于煤矸石缺少 Ca/Mg 等碱性金属氧化物的有效固碳化学成分,仅通过机械方法调控煤矸石负碳性能效果欠佳。

2) 负碳性能复合调控机理与方法。负碳性能复合调控机理与方法立足于多相固废协同增效机制,通过引入高 Ca/Mg 含量辅助材料构建 $\text{CaO}/\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 多元体系以破解煤基固废化学惰性难题、调控其物理与化学固碳能力。基于该理论的调控方法是最直接有效的负碳性能调控手段。考虑到经济

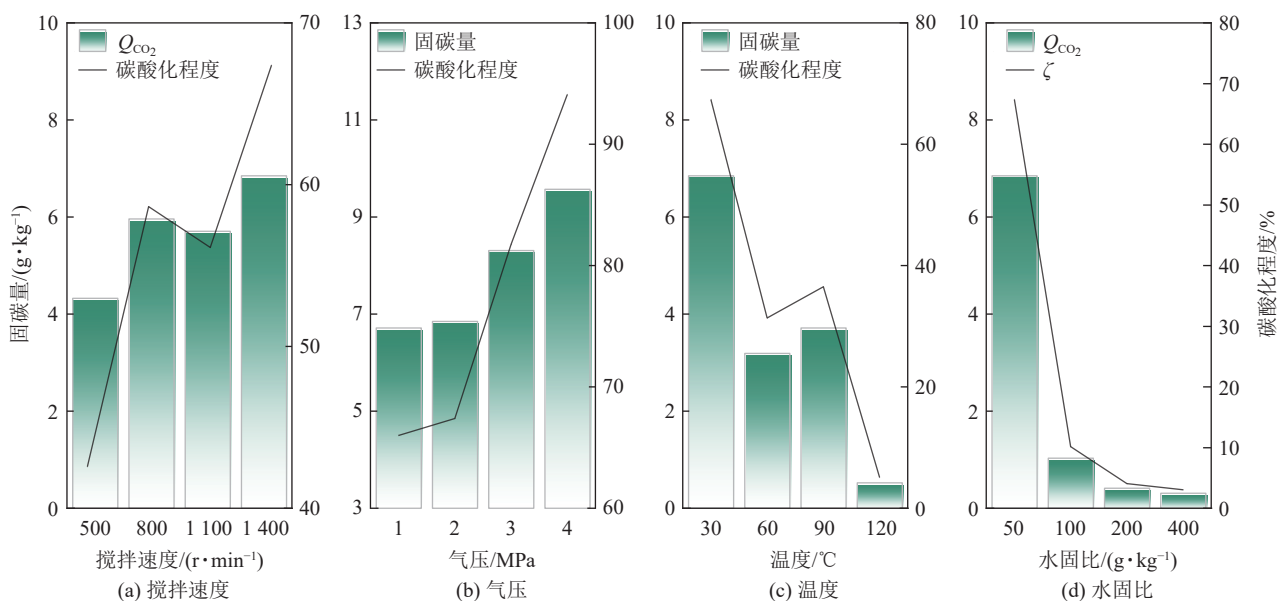


图 19 机械调控后煤矸石颗粒湿法搅拌固碳试验结果^[37]

Fig.19 Experimental results of carbon fixation by wet mixing of coal gangue particles^[37]

可行性,对复合添加辅助材料的选择应以固废为主。调研电厂、炼钢、制乙炔、炼镁等工业过程中产生的固废材料,总结其来源及作为辅助材料的潜在作用见表 4。

表 4 复合添加辅助材料来源及潜在作用
Table 4 Sources and potential functions of composite additive auxiliary materials

材料	来源	作用
煤气化渣	煤气化固废	提供钙源
粉煤灰	电厂固废	火山灰活性并提供钙源
脱硫石膏	电厂固废	提供钙源
钢渣	炼钢厂固废	提供钙源
电石渣	制乙炔废渣	提供钙源
镁渣	炼镁废弃物	提供镁源

需要注意的是,仅含有较高 Ca/Mg 含量并非一定具有显著的负碳性能增效效果。其增效效果还需进一步探究材料在不同含水量、温度等条件下的 Ca^{2+} 释放活化能以及释放速度。对复合调控效果的表征,除固碳效果等常规指标外,还应充分考虑复合材料各组元间的协同作用,构建多参数综合评价体系。例如,可通过研究复合效应对固碳效益指数以及碳酸化程度等参数的影响,来全面揭示复合调控下复杂交互调控的效应。笔者团队^[49]通过试验研究,在应用复合调控手段后得到了固碳效果显著的负碳型功能材料。由 80% 煤矸石、7.5% 粉煤灰、6.25% 电石渣与 6.25% 脱硫石膏复合而成的材料在 45 min 的湿法固碳反应后,其固碳量可达 18.96 g/kg,相比单一煤矸石的情况提升 247.65%(图 20)。此外,通过配比优化等方法,负碳性能还可进一步提高。该结论验证了复合调控方法的有效性。

3) 负碳性能化学调控机理与方法。负碳性能化学调控机理与方法是通过对分子与界面尺度的化学改性手段,优化材料表面活性、反应路径及能量传递过程,从而提升材料负碳性能、流动以及力学性能。研究表明,碱激发、表面活性剂调控等手段均可改良并提升煤基固废负碳性能。

碱激发的主要原理是碱性环境破坏煤基固废的玻璃体结构,释放活性 CaO 与 SiO_2 , 触发火山灰反应生成 C—S—H 凝胶。通过对比煤矸石 (CG)、粉煤灰 (FA)、煤气化渣 (CGS) 的碱激发性能,发现煤气化渣因 CaO 含量高 (9.17%), 生成的 C—S—H 凝胶占比达 35%, CO_2 矿化量达理论最大值的 20%; 而粉煤灰因孔隙率低,虽矿化能力最优,但需复合调控弥补力学性能短板。表面活性剂 (如十二烷基硫酸钠 SDS)

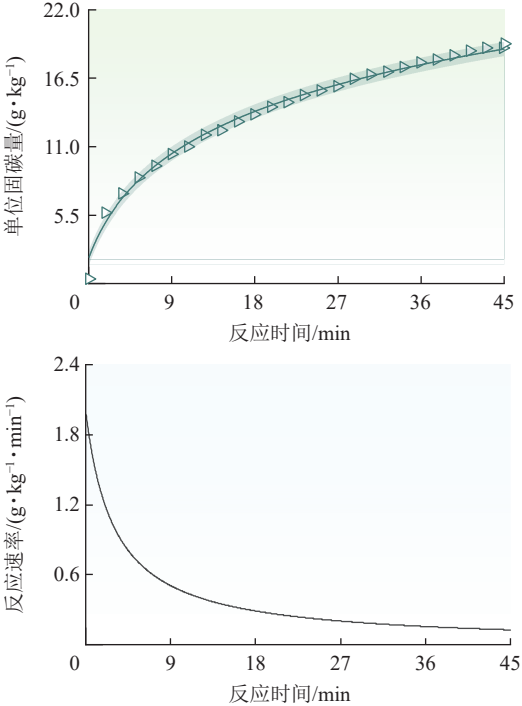


图 20 复合调控材料固碳量及反应速率^[49]
Fig.20 Carbon fixation and reaction rate of composite control materials^[49]

主要原理为通过降低溶液表面张力,诱导微气泡的稳定生成,形成 CO_2 物理储存空间与矿化成核位点。SDS 最优掺量为 2%,此时碱性煤气化渣料浆的 CO_2 封存量达 55.5 g/kg,较基准组提升 48%^[47]。其机理在于微气泡的“滚珠润滑”效应可减少颗粒间摩擦,降低料浆屈服应力与塑性黏度;同时,气泡表面吸附 Ca^{2+} 诱导方解石优先成核,减少无定型碳酸盐生成,提升矿化产物稳定性。

4) 负碳性能长期效应调控方法。负碳型功能材料在实现 CO_2 固存初期虽表现出良好活性,但其长期封存效果与稳定性仍需系统性调控。负碳性能的长期效应调控,聚焦于材料在井下复杂环境中矿化反应的持续性、矿化产物的稳定性以及孔隙结构的持久性^[1]。调控方法可从 3 个方面入手:一是构建热力学稳定的碳酸盐矿物,如方解石、白云石等,防止碳酸盐发生 2 次分解或迁移^[77];二是优化材料内部孔隙结构与连通性,提高反应物质的扩散效率,防止孔隙被反应产物堵塞而降低反应效率;三是引入长期活性矿化组分,通过持久释放 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 维持反应体系的长期活性,延长 CO_2 吸固周期。为实现负碳材料“短期活性—中期稳定—长期封存”协同调控效应,应综合采用材料设计、反应调控与环境适应性模拟等多手段,推进负碳材料从“初效封存”向“持久固碳”转变。

2.5.2 负碳型功能材料高孔隙率快速胶结调控

高孔隙率快速胶结调控机理与方法揭示了煤矸石高孔隙率快速胶结材料的固碳机制。该理论认为,材料在制备与凝固过程中,同时依赖物理吸附和化学矿化来固定 CO_2 。其中物理吸附主要由分子间作用力驱动,其吸附速率较快,且吸附能力由孔隙直径与体积决定;而化学吸附则在搅拌至凝固阶段,通过加压等方法促进 CO_2 溶解生成 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$,这些离子与材料中的 Ca^{2+} 发生矿化反应,生成碳酸钙、钙矾石以及水合硅酸钙等产物(图 21)。目前,负碳型功能材料高孔隙率快速胶结调控方面,尚处于理论构建与初步试验探索阶段,相关研究主要聚焦于多孔结构设计、凝结机制解析及材料体系优化等方向,

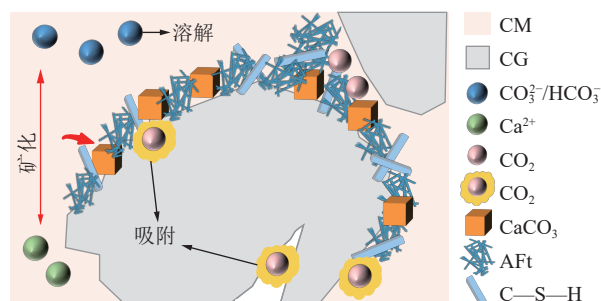


图 21 高孔隙率快速胶结调控机理与方法

Fig.21 High porosity fast cementation regulation theory

仍需通过深入的机理研究和系统试验验证,推动该类材料由理论研究走向工程化实践。

这些矿化与水化产物在材料内部形成了稳定的胶结结构,有效强化了孔隙骨架体系,不仅提升了材料整体力学性能,还有助于实现 CO_2 的长期固存。此外,材料所具备的多连通孔隙特性可在结构表面实现 CO_2 的物理吸附与滞留,通过“结构固碳”机制进一步提升封存效率,为煤矿开采过程中的全流程碳封存提供了可靠的材料基础与技术支撑。

2.6 承载型功能材料工作性能调控机理与方法

2.6.1 散体承载型功能材料力学性能及自稳性调控

对于散体承载型功能材料而言,当矸石粒径较小时,孔隙率较低,少量的破碎颗粒就能够填充孔隙,改善整体的颗粒受力情况,使得块体受力更加均匀;当矸石粒径较大时,孔隙率较高,破碎的颗粒不能完全填充孔隙,只能通过大颗粒形成骨架结构,改善整体的颗粒受力情况,受压情况下颗粒持续发生破碎、旋转,较难形成稳定结构;合理的粒径级配,试样中既存在大颗粒形成的骨架结构,各粒径的小颗粒互相配合填充填充材料的孔隙,不仅能降低本身的孔隙率,而且能够提高煤矸石的抗变形能力,降低材料的压实变形量,如图 22 所示。

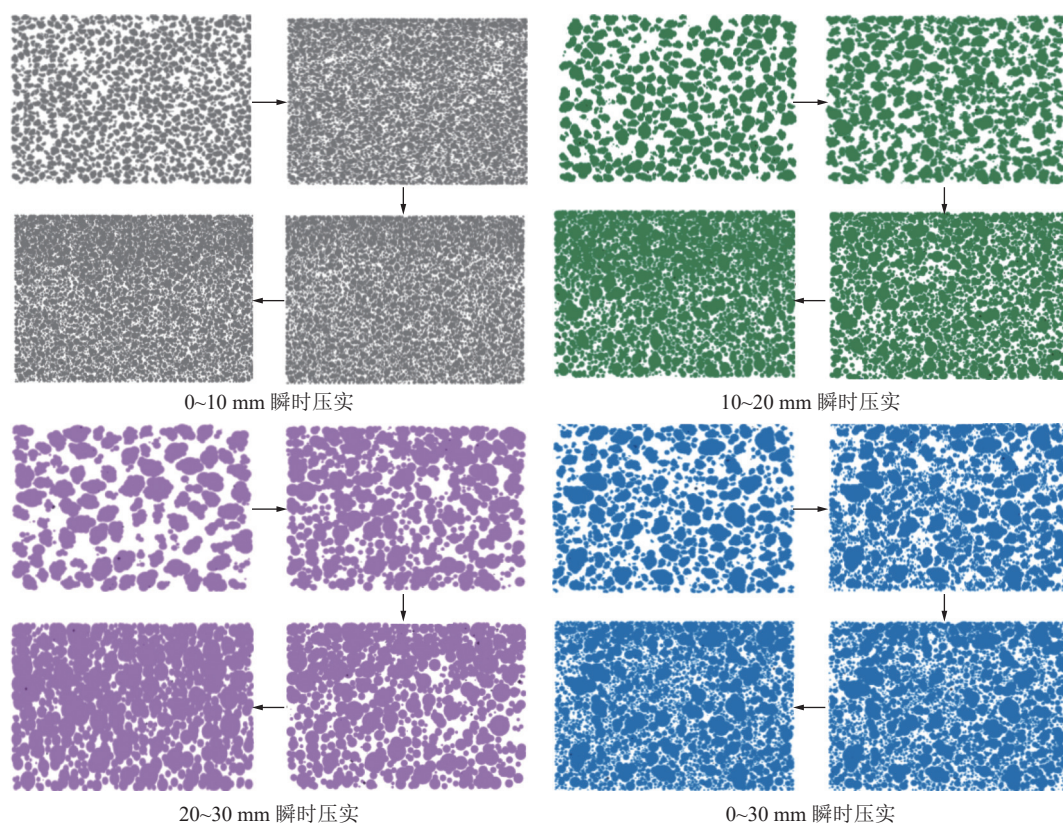


图 22 不同粒径级配的散体承载型功能材料受压特性^[78]

Fig.22 Compressive characteristics of dispersed support functional materials with different particle size gradations^[78]

由于散体承载型功能材料本身具有流动性,当其自然堆积到一定高度后,会沿堆积体坡面自动滑落,滑落的煤矸石会堆积在坡面上,引起堆体安息角变小,可通过减小煤矸石粒径,添加黏着剂与机械活化等方式增强材料自稳性。仿真模拟研究表明,

材料改性后,充填体的堆积形态明显优化^[79],笔者团队^[78]研制的散体承载型功能材料的接顶率由 93.58% 提升至 97.94%,增加了 4.6%,堆体的安息角由 37.56°提升至 42.33°,增加了 12.7%,可以有效保障充填作业的高效、安全生产,如图 23 所示。

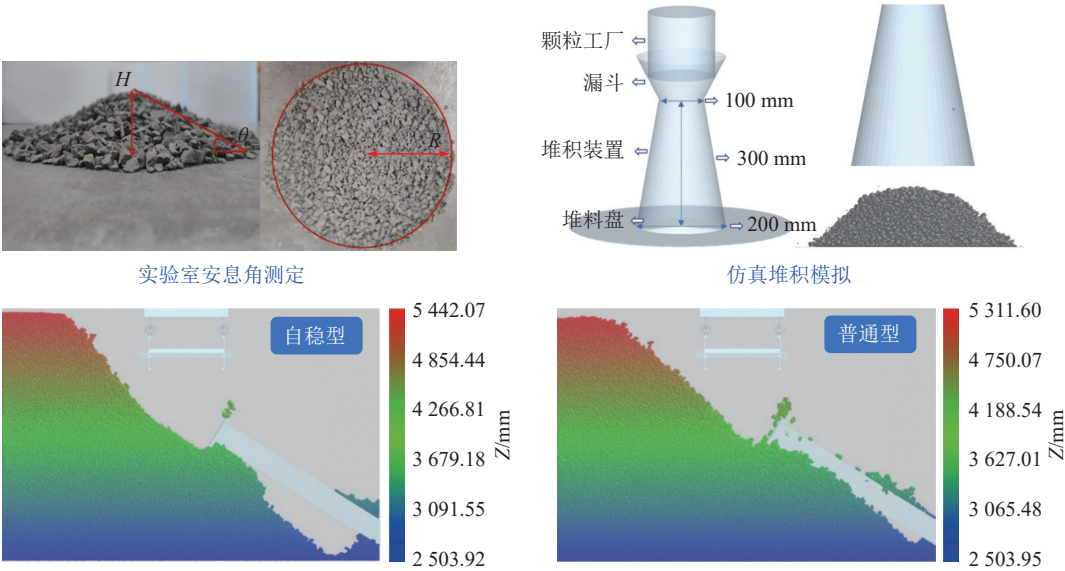


图 23 自稳型散体功能材料仿真模拟^[79]

Fig.23 Simulation of self stabilizing bulk functional materials^[79]

另外,为了分析散体承载型功能材料的长期稳定性,选取不同典型岩性的煤矸石,兼顾不同埋深的原岩应力,进行了蠕变压实试验^[79]。得到不同岩性

的散体承载型功能材料蠕变特性如图 24 所示。

研究表明,不同岩性的试样表现出明显的蠕变特性,蠕变曲线均表现出一定的非线性特征,包括瞬

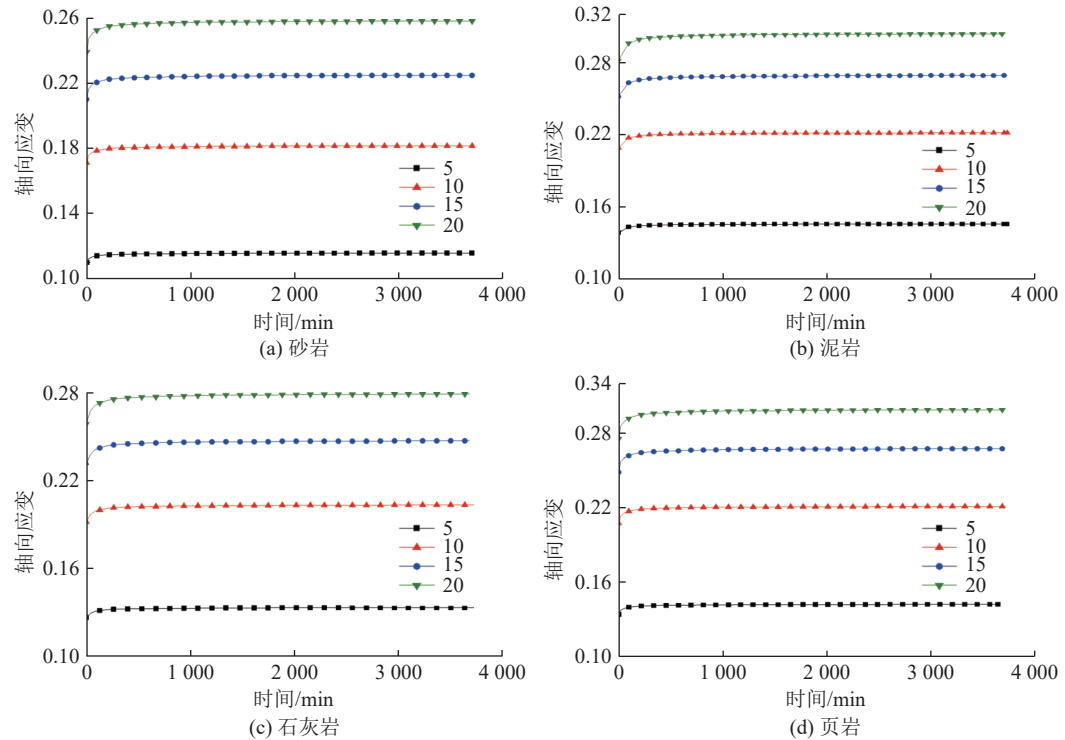


图 24 不同岩性的散体承载型功能材料蠕变特性^[79]

Fig.24 Creep characteristics of dispersed support functional materials with different rock types^[79]

时变形、衰减蠕变变形与稳定蠕变变形 3 个部分;在加载应力水平较低时,蠕变曲线在经历瞬时变形后速率开始衰减,经过一段时间后进入速率为 0 的稳定蠕变阶段,蠕变变形量不再变化;在加载应力水平较高时,蠕变曲线在经历瞬时变形后速率开始衰减,经过一段时间后进入速率不为 0 的稳定蠕变阶段,说明散体承载型功能材料在前期的压实后具有良好

的蠕变稳定性。

2.6.2 胶结承载型功能材料力学及输送性能调控

胶结承载型功能材料力学及输送性能为充填工程的配比选择、管路设计、效果控制提供重要依据。研究发现胶结承载型功能材料塌落度、泌水率及抗压强度随料浆质量浓度、粉煤灰质量占比、水泥质量占比的增加而逐渐降低、减小和增加^[80-81],如图 25 所示。

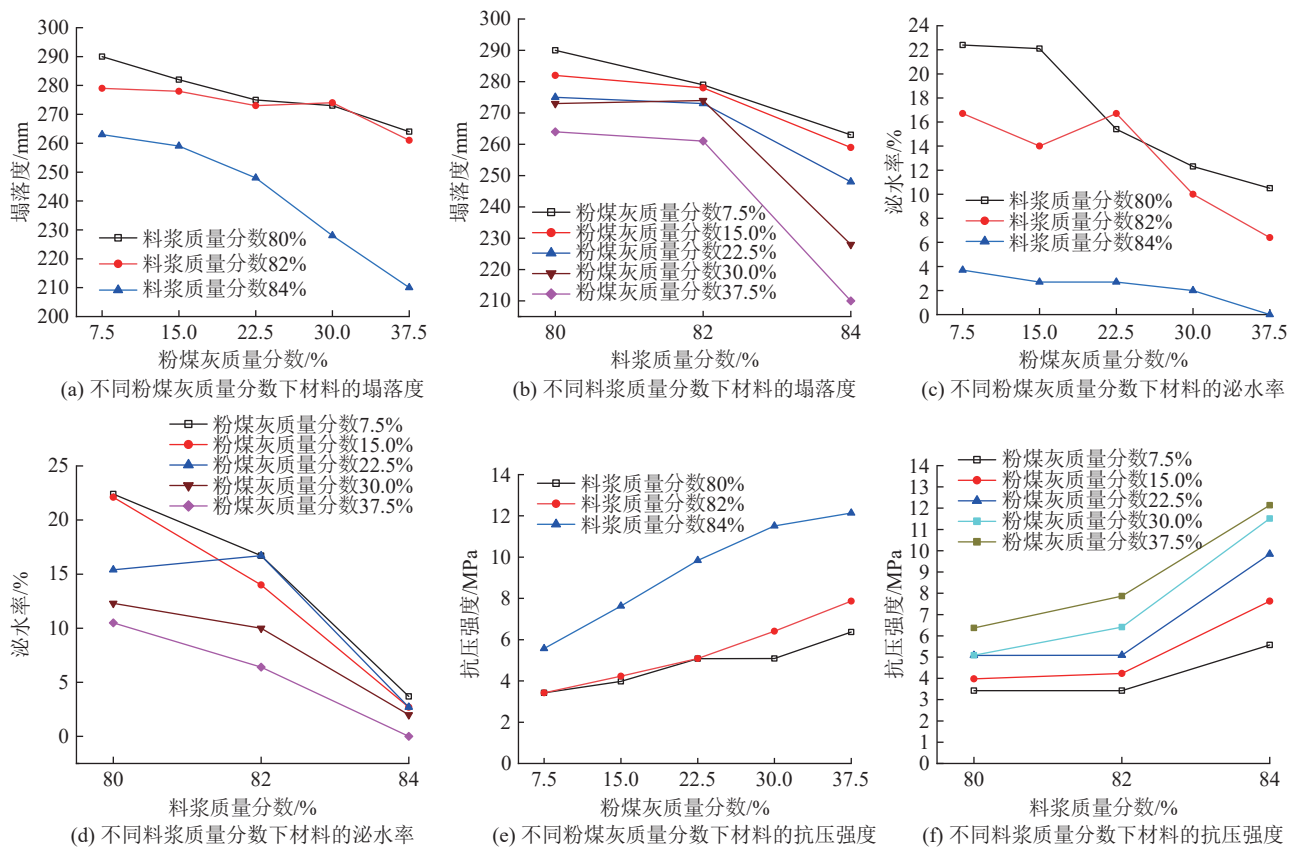


图 25 不同影响因素条件下材料力学性能变化规律^[82]

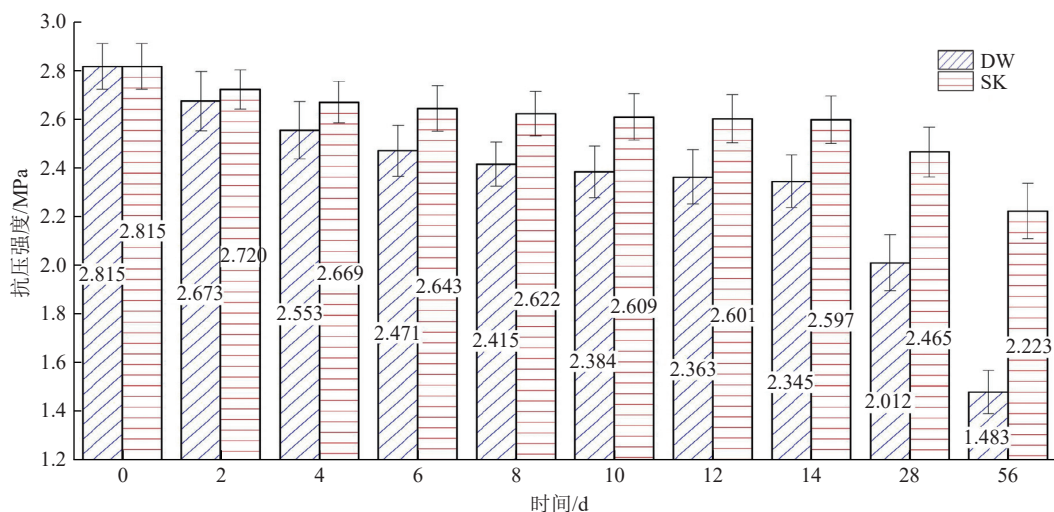
Fig.25 Changes of mechanical properties of materials under different influencing factors^[82]

另外,胶结承载型功能材料的水稳定性是保障长期充填效果的关键因素之一,为了探究胶结承载型功能材料在积水情况变化的采空区中的力学特性,设计了矿井水干湿循环试验^[83],得到了不同循环次数条件下材料强度的演化规律,如图 26 所示。

研究结果表明,矿井水的浸泡和干湿循环作用会降低胶结承载型功能材料的强度,抗压强度表现出先快速降低,然后缓慢降低的变化规律。研究表明在浸泡和干湿循环下,胶结承载型功能材料中会产生大量的膨胀腐蚀物, HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 促进了材料中水合凝胶的分解,从而生成块状方解石和短柱状石膏。随着干湿循环作用下,胶结承载型功能材料中被腐蚀物堵塞的裂纹聚结在一起,为离子的重复迁移提供了条件,进一步加速了材料的腐蚀。

3 煤基固废功能材料的发展方向

煤基固废功能材料组成成分、制备方法、工作性能调控等方面取得了较大进展,初步形成了煤基固废功能材料理论体系。同时,6 类功能材料体系存在显著的协同效应与功能复合潜力。例如,承载-负碳复合材料可通过可控孔结构设计实现力学性能与碳封存容量的协同优化;而采热-储能复合体系则能够通过相变材料与导热界面调控,构建高效的热能存储-释放系统。此外,基于煤基固废的特殊组分和结构特性,其在井下气体吸附/分离 (CH_4 、 CO 等捕获) 和环境监测传感 (如粉尘质量浓度监测、有害气体预警) 等新兴功能领域也展现出独特的应用潜力,这为煤基固废高值化利用开辟了新的技术路径。尽管煤

图 26 不同循环次数胶结承载型功能材料强度变化规律^[83]Fig.26 Strength changes of bonded support functional materials under different cycle times^[83]

基固废功能材料在协同发展与新型功能拓展等方面仍存在探索空间,但基于当前研究进展与工程实践需求,本章将聚焦矿山建设型、采热型、净水型、储能型、负碳型和承载型六大功能材料体系,探讨其性能调控机制、绿色制备工艺及井下工程应用场景的未来发展方向。

3.1 煤基固废功能材料性能调控方面

1) 建设型功能材料。通过精细化分选手段,从煤矸石中分离出高活性成分,如富含硅铝酸盐的矿物,以优化喷浆材料的组成;通过化学改性手段,如引入改性剂,调节巷旁支护材料的水化反应速率和产物结构,添加减水剂降低材料的用水量,提高其密实度和强度,添加膨胀剂补偿材料的收缩,减少裂缝的产生;利用电磁、超声等手段对巷旁支护材料的微观结构进行调控,提高材料的稳定性和耐久性、抗压强度和抗渗性能。然而,建设型功能材料在复杂环境的长期影响下会面临着强度下降、抗压回弹模量衰减等挑战,需通过复合改性剂优化水化产物结构、引入微生物诱导材料自修复机制填补强度损失;此外,在复杂环境下材料裂缝扩展问题也不容忽视,需开发自应力膨胀材料抑制裂缝扩展,增强材料长期稳定性,应对在复杂环境中的性能劣化问题。

2) 采热型功能材料。强化热物性能的动态调控能力,提升导热系数,优化 F-PCM 的占比,实现蓄热密度与热响应速率的协同提升。深化 F-PCM 疏水扩孔作用机制研究,分析 F-PCM 对材料孔隙结构的影响规律,厘清孔隙结构变化对导热/储热性能、力学强度及长期耐久性的影响机制,探究 F-PCM 疏水扩孔削弱方法。此外,需突破热-力-湿多场耦合作

用的性能稳定性控制难题,建立材料在复杂地质环境中的损伤模型,优化材料在多场耦合作用条件下的长期耐久性。未来还应结合智能算法实现性能参数的多目标优化,推动性能调控向精准化、动态化方向发展。

3) 净水型功能材料。针对矿井水污染组分复杂、污染离子多样、水温及酸碱度差异性较大等问题,需进一步开发高效、稳定的净水型功能材料;系统探讨温度、污染物类型及复合型矿井污水对材料性能的影响。通过表面活性位点设计(如羟基、羧基)、引入纳米材料、生物炭或有机-无机杂化材料对煤基固废进行针对性功能化修饰,实现选择性吸附;或通过引入 pH 或温度响应型功能基团,使材料在特定条件下释放吸附的重金属等污染物,实现污染物吸附-解吸的可逆调控。此外,井下应用过程中还需根据现场环境进一步探讨材料的堵孔/塌孔、长期力学强度与化学稳定性,明晰其在水流条件下的吸附效率以及抗冲刷能力,确定材料的循环再生性、服役寿命、吸附稳定性及铝、硅等元素的长期溶出量。

4) 储能型功能材料。注重材料的微观结构调控、电催化活性提升与电化学增效性能的协同优化,通过原子级异原子掺杂和单原子活性位点设计精准调控电子结构,结合纳米尺度界面工程与缺陷构筑以及微米级形貌优化,实现材料粒径可控减小、缺陷密度有效提升,从而增强其能量密度与循环稳定性。同时,通过精细调控材料与载流子间的界面接触特性,有效抑制极化效应,提升材料的倍率性能。然而,在井下长期服役过程中,材料仍面临活性位点钝化、界面稳定性下降等挑战,需通过构建自修复保护层、

引入梯度缓冲相等策略维持结构完整性;此外,高湿环境下电解液渗透导致的性能衰减问题也不容忽视,需开发疏水改性和选择性离子传输膜等解决方案。

5) 负碳型功能材料。重点突破矿化反应动力学迟滞与固碳产物稳定性不足的瓶颈,通过物理结构调控与化学活化技术提升材料单位质量 CO_2 固定效率。同时,系统拓展包括机械调控、化学调控以及高孔隙快速胶结调控在内的多元调控方法体系,全面提升材料固碳性能与工程适应性。同时,深入开展各调控维度下的作用机制研究,明确不同调控路径对矿化过程与产物演化的影响规律。此外,还需构建多场耦合条件下的材料性能演化预测模型,实现负碳型功能材料调控策略的动态优化与智能调控。然而,负碳型功能材料在长期服役过程中面临多重挑战,主要包括矿化产物稳定性不足、孔隙结构演化导致封存效率衰减、复杂井下环境引发材料性能劣化等问题。为应对这些挑战,应从设计生成热力学更稳定的碳酸盐矿物体系、构建稳定的孔隙结构、引入长期活性矿化组分等方面展开研究,确保材料具备长期封存与结构稳定的双重性能。

6) 承载型功能材料。散体承载型功能材料方面:探索微生物诱导矿化 (MICP) 技术,利用巴氏芽孢杆菌代谢脲酶分解尿素生成 CO_3^{2-} ,与 Ca^{2+} 结合形成方解石胶结物,调控 CaCO_3 沉积,强化材料自稳性能;胶结承载型功能材料方面:通过掺入导电材料,开发出力-电响应胶结材料,实现围岩应力、损伤位置等监测功能。随着矿井开采逐渐向深部转移,承载型功能材料将面临矿井高应力、高地温、富水等复杂环境的长期影响,需研发具有自修复、弱交互的惰性承载型功能材料保证充填区域覆岩稳定性。

3.2 煤基固废功能材料制备方法方面

1) 建设型功能材料。采用智能化配料系统和高精度混合设备,确保原材料的精确配比和均匀混合,通过实时监测和调整混合过程中的温度、湿度、搅拌速度等,实现路基填料性能的稳定性控制;开发高效的固化技术,缩短路基填料的固化时间,提高施工效率,同时优化固化工艺,确保路基填料在固化过程中形成均匀的孔隙结构,提高其承载能力;此外,结合智能监测技术,在路基填料中嵌入光纤传感器或应变片,实时监测路面的应力变化和断裂情况,预警潜在的路面断裂风险,确保道路的安全性和可靠性。

2) 采热型功能材料。优化煤基固废预处理工艺,如通过高温活化、化学改性提升煤矸石、粉煤灰、煤气化渣的吸附性,增强其与 F-PCM 的界面结合力。

另一方面,需发展新型复合材料制备方法,如采用核壳封装技术将相变材料包裹于多孔基体中,构建三维网络结构以提高材料整体稳定性,避免相变材料泄漏。此外,绿色低碳制备工艺是重点方向,减少制备过程中的碳排放;未来还需探索智能化制备技术,结合原位监测手段实现制备过程的精准控制。

3) 净水型功能材料。煤基固废硅铝矿物含量及活性差异性较大,导致固废溶解-地聚合速率也存在差异性。煤矸石中硅铝矿物多以高岭石、伊利石等矿物形式存在,结晶度较高,活性普遍较低。对于低活性煤基固废,可采用高温热活化、机械研磨破坏其晶体结构,或通过酸活化选择性溶出非晶硅以调整材料铝硅比,增强其地聚合反应活性。此外,需进一步突破煤基固废硅铝相态定向调控技术,构建多级孔结构、高比表面积及可控表面活性的功能基体,或引入特殊材料进行定向功能化修饰,实现污染物选择性吸附与材料长寿命化的协同优化,开发具有速凝型、选择性吸附和抗污染堵塞能力的复合功能型材料。

4) 储能型功能材料。注重高效、低成本、绿色的制备技术的开发,聚焦三大创新方向:一是智能制备技术,通过智能算法实时优化反应参数,实现精准调控材料性能;二是低成本绿色合成工艺,利用 CO_2 等环保介质替代传统溶剂,使生产过程实现零污染排放;三是柔性模块化制备技术,可在矿区现场快速部署,将煤基固废直接转化为高性能储能材料。随着量子点修饰、原子级组装等前沿技术的成熟应用,未来有望实现煤基固废到储能材料的快速高效转化。

5) 负碳型功能材料。尝试突破传统胶凝材料“高温煅烧-机械研磨”的高能耗工艺限制,开发基于煤基固废的低能耗绿色合成技术,实现固碳材料性能提升与成本控制的协同优化。同时,有必要统筹负碳型功能材料在制备与应用阶段的全套工艺,研发具备智能控制与集成管理功能的制备装备。另外,通过提升工序协同效率,有效缩短各环节衔接时间,进一步降低材料制备与应用过程中的能耗成本。

6) 承载型功能材料。研发散体充填智能布料系统,集成激光扫描与自适应抛射技术,实现采空区形态识别与充实率动态调控;开发基于激光诱导击穿光谱与 X 射线透射联用的煤矸石分选系统,通过高光谱成像识别石英、高岭石及黄铁矿,实现煤矸石的定向富集分选,富集 Al_2O_3 组分用于制备地质聚合物胶凝材料,富集 SiO_2 组分开发耐酸性充填材料等。

3.3 煤基固废功能材料应用场景方面

1) 建设型功能材料。利用建设型功能材料的高强度和耐久性等特点,可以用于建筑的基础、桥梁等领域,替代传统的建筑材料,铁路、公路的路基填筑和边坡防护,以及在桥梁建设中,作为桥墩和桥台的材料,增强桥梁的承载能力和耐久性;同时还可以用于水利设施的建设,如灌溉渠道、小型水坝等;利用建设型功能材料的环保性能,可用于垃圾填埋场的防渗处理,防止垃圾渗滤液对地下水的污染,充分发挥建设型功能材料的综合优势。

2) 采热型功能材料。应用场景拓展需兼顾地热开发核心需求与多领域协同利用潜力。在地热领域,需针对不同矿井地热条件开发差异化材料体系,例如高温矿井中研发耐高温的采热型功能材料。在环保领域,可依托相变化膜固化重金属的功能,将其应用于煤基固废堆场的原位封存等场景,开发“蓄热-阻污”双功能材料。在热害治理与工业节能领域,可推动材料在井下巷道群隔热调温、工业余热回收系统中的应用,通过模块化设计实现规模化部署。此外,需探索材料与太阳能、风能等可再生能源的耦合利用模式,构建多能互补的清洁能源系统。

3) 净水型功能材料。需进一步探索采空区原位净水与充填开采技术的协同应用场景,同步实现采空区地下水污染阻控与岩层稳定控制,系统评估材料在不同水文地质条件下的长期稳定性,重点关注高矿化度、酸性或低温矿井水环境中的性能衰减机制;并通过多场耦合模拟预测材料服役行为,建立基于环境风险的动态智能调控模型,给出不同承载与净水功能需求的材料性能调控阈值,实现承载性能与净水能力的协同调控,为材料工程应用提供理论支撑。

4) 储能型功能材料。储能型功能材料将在井下分布式储能、可再生能源并网及工业微电网三大核心场景中发挥关键作用。在井下环境中,进一步提高防爆耐湿性能,并可通过模块化设计构建适应巷道空间的柔性储能单元;在电网侧应用中,宽温域性能和低成本优势使其成为解决再生能源波动问题的理想选择;而针对工业用电需求,优异的循环稳定性和快速充放电特性则可实现高效的负荷调节。随着性能持续优化,这类材料将进一步拓展至氢能混合系统、极端环境电源等新兴领域。

5) 负碳型功能材料。负碳型功能材料还可以应用到采空区封存、顶底板裂隙注入、废弃巷道利用等方面,从而构建适应不同地质条件与工况的固碳路

径。同时,需建立负碳型功能材料工程应用的全生命周期评价体系,构建井下固碳效果监测网络与碳汇计量平台,强化对碳封存行为的实时感知与精准评估。在此基础上,推进典型矿区的示范工程建设,系统验证该技术路径在实际场景下的固碳效率、工程适配性与经济可行性,为其规模化推广提供决策依据。

6) 承载型功能材料。针对深部矿井高地应力环境,开发吸能、耗能型支护体系,形成“柔性耗能-刚性支撑”复合体系,提升对冲击地压能量的吸收率;建立岩层支撑材料基因组数据库,通过深度学习算法挖掘最优配比规律,降低强度预测误差值;开发多物理场耦合数字孪生平台,研究材料在“应力-渗流-化学”多场耦合作用下的长期性能演变规律,为工程应用提供全生命周期数据支持。

4 结 论

1) 煤基固废科学的储存及利用可有效解决环境污染和资源浪费等问题。通过机械活化、化学激发、电化学改性、复合优化、负碳改性等调控方法将煤基固废转化为具有特定功能的新型材料,可以有效解决煤基固废污染环境 and 资源浪费问题。即煤基固废功能材料的井下利用不仅是实现煤炭绿色智能低碳高效开采的重要途径,也是推动煤基固废资源化利用的关键措施。

2) 矿山建设型功能材料、采热型功能材料、净水型功能材料、储能型功能材料、负碳型功能材料、承载型功能材料已经基本形成体系,为煤基固废资源化利用提供了比较全面的利用方案,对应的性能调控机理与方法也已形成初步的理论框架体系,但在材料性能新调控方法、新制备技术和新应用场景等方面还需要开展系统深入的研究工作。

3) 建设型功能材料未来主要集中在提高材料的环境适应性及力学性能等方面;采热型功能材料未来将深入探究其多场耦合化膜固化重金属行为,形成热-重金属协同调控方法;净水型功能材料后续将需围绕材料选择性吸附特性设计、长期服役行为及环境适配性等方面开展深入研究工作;储能型功能材料未来将深入挖掘材料属性,开发新型煤基和固废基复合材料;负碳型功能材料未来将聚焦多学科协同优化,推动负碳型功能材料从实验室向工程应用场景转化;承载型功能材料未来将探索微生物诱导矿化技术,强化材料强度等。

参考文献(References):

- [1] 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.
- [2] LIU H F, ZHANG J X, RODRIGUEZ-DONO A, et al. Utilization of mine waste heat in phase change rechargeable battery[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 233: 121136.
- [3] 张凯, 陈梦圆, 冯少凯, 等. 煤基固体废物“分级分质”利用技术现状、问题及对策研究[J]. 环境保护, 2024, 52(14): 16–22.
ZHANG Kai, CHEN Mengyuan, FENG Shaokai, et al. Research on the current status, problems and countermeasures of classification and qualitative utilization technology for coal-based solid waste[J]. Environmental Protection, 2024, 52(14): 16–22.
- [4] 吴锦文, 邓小伟, 焦飞硕, 等. 煤基灰/渣的大宗固废资源化利用现状及发展趋势[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(6): 238–252.
WU Jinwen, DENG Xiaowei, JIAO Feishuo, et al. Resource utilization status and development trend of bulk solid waste of coal-based ash/slag[J]. *Coal Science and Technology*, 2024, 52(6): 238–252.
- [5] 樊盼盼, 樊晓婷, 杨进进, 等. 气流床煤气化细渣分级浮选及 EDLVO 理论分析[J]. 化工进展, 2024, 43(11): 6475–6482.
FAN Panpan, FAN Xiaoting, YANG Jinjin, et al. Classified flotation of entrained-flow coal gasification fine slag and theoretical analysis of EDLVO[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(11): 6475–6482.
- [6] 姜龙. 燃煤电厂粉煤灰综合利用现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2020, 26(4): 31–39.
JIANG Long. Comprehensive utilization situation of fly ash in coal-fired power plants and its development suggestions[J]. Clean Coal Technology, 2020, 26(4): 31–39.
- [7] 原野, 宋慧平, 张圆圆, 等. 煤矸石综合利用政策及生态回填技术进展[J]. 环境工程技术学报, 2025, 15(3): 788–797.
YUAN Ye, SONG Huiping, ZHANG Yuanyuan, et al. Comprehensive utilization policies for coal gangue and progress in ecological backfilling technology[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2025, 15(3): 788–797.
- [8] 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): 1203–1222.
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): 1203–1222.
- [9] 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.
- [10] 李飞, 王福宁, 金涛, 等. 大宗煤基固废利用研究现状与展望[J]. 山东化工, 2025, 54(1): 75–78.
LI Fei, WANG Funing, JIN Tao, et al. Research status and prospect on utilization of bulk coal-based solid waste[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2025, 54(1): 75–78.
- [11] 周楠, 姚依南, 宋卫剑, 等. 煤矿矸石处理技术现状与展望[J]. 采矿与安全工程学报, 2020, 37(1): 136–146.
ZHOU Nan, YAO Yinan, SONG Weijian, et al. Present situation and prospect of coal gangue treatment technology[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2020, 37(1): 136–146.
- [12] 常瑞祺, 张建波, 李会泉, 等. 煤基固废制备胶凝材料研究进展及应用[J]. 洁净煤技术, 2024, 30(2): 316–330.
CHANG Ruiqi, ZHANG Jianbo, LI Huiquan, et al. Research progress and application of cementing materials prepared from coal based solid waste[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(2): 316–330.
- [13] 黄靖维, 任万兴, 祖自银, 等. 粉煤灰喷浆材料抗压强度的实验研究[J]. 煤矿安全, 2022, 53(3): 31–35.
HUANG Jingwei, REN Wanxing, ZU Ziyin, et al. Experimental study on compressive strength of fly ash grouting material[J]. Safety in Coal Mines, 2022, 53(3): 31–35.
- [14] 孙强, 赵瑞, 周楠, 等. 煤基固废泡沫充填材料性能及空巷群围岩控制研究 [J/OL]. 煤炭科学技术, 2025: 1–14 [2025–04–25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20250425.1339.003.html>.
SUN Qiang, ZHAO Rui, ZHOU Nan, et al. Study on the performance of coal based solid waste foam filling material and the control of surrounding rock of abandoned roadways[J/OL]. Coal Science and Technology, 2025: 1–14 [2025–04–25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20250425.1339.003.html>.
- [15] ETERIGHO-IKELEGBE O, RICOHERMOSO E, HARRAR H, et al. Strong, lightweight, thermally stable, and hydrophobic sustainable structural composites produced from coal-based waste and polymer-derived SiOC ceramics[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2023, 25(9): 2865–2884.
- [16] SIRIWARDANE H J, KANNAN R S S, ZIEMKIEWICZ P F. Use of waste materials for control of acid mine drainage and subsidence[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2003, 129(10): 910–915.
- [17] 张小艳, 文德, 赵玉娇, 等. 矿山蓄热/储能充填体的热-力性能与传热过程[J]. 煤炭学报, 2021, 46(10): 3158–3171.
ZHANG Xiaoyan, WEN De, ZHAO Yujiao, et al. Thermal-mechanical properties and heat transfer process of heat storage/energy storage backfill body in mine[J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(10): 3158–3171.
- [18] 赵鹏, 王刚, 寇丽红, 等. 气化灰渣浮选精炭制备活性炭的研究[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(8): 1193–1200.
ZHAO Peng, WANG Gang, KOU Lihong, et al. Preparation of flotation refined carbon from gasification slag[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(8): 1193–1200.
- [19] 肖猛. 矸石基功能型胶结体力电磁耦合机理研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
XIAO Meng. Study on Loading-electrical-magnetically coupling law of gangue-based functionally cemented body[D]. Xuzhou:

- China University of Mining and Technology, 2022.
- [20] 奚弦, 桑树勋, 刘世奇. 煤矿区固废矿化固定封存 CO₂ 与减污降碳协同处置利用的研究进展[J]. 煤炭学报, 2024, 49(8): 3619–3634.
- XI Xian, SANG Shuxun, LIU Shiqi. Progress in research of CO₂ fixation and sequestration by coal mine solid waste mineralization and co-disposal of pollution and carbon reduction[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(8): 3619–3634.
- [21] 安百富, 王家乐, 贾磊, 等. 粉煤灰-水泥-硅酸钠型充填材料强度特性研究[J]. 地下空间与工程学报, 2024, 20(S2): 732–740.
- AN Baifu, WANG Jiale, JIA Lei, et al. Experimental study and prediction model of strength characteristics of fly ash-cement-sodium silicate cementitious filling material[J]. Chinese Journal of Underground Space and Engineering, 2024, 20(S2): 732–740.
- [22] 张吉雄, 顾晓薇, 周楠, 等. 煤气化灰渣规模化分质梯级利用与高效处置技术研究[J/OL]. 中国矿业大学学报, 2025: 1–14 [2025-04-15]. <https://link.cnki.net/doi/10.13247/j.cnki.jcmt.20240595>.
- ZHANG Jixiong, GU Xiaowei, ZHOU Nan, et al. Study on large-scale hierarchical utilization and efficient disposal technology of coal gasification ash[J/OL]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025: 1–14 [2025-04-15]. <https://link.cnki.net/doi/10.13247/j.cnki.jcmt.20240595>.
- [23] 蔡瑞春, 柳俊, 聂新辉. 我国煤炭清洁高效利用发展路径研究[J]. 煤炭经济研究, 2024, 44(12): 100–105.
- CAI Ruichun, LIU Jun, NIE Xinhui. Research on the development path of clean and efficient utilization of coal in China[J]. Coal Economic Research, 2024, 44(12): 100–105.
- [24] ZHANG X Y, LI C Q, ZHENG S L, et al. A review of the synthesis and application of zeolites from coal-based solid wastes[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29(1): 1–21.
- [25] 孙兰. 功能材料及应用[M]. 成都: 四川大学出版社, 2015.
- [26] 康世龙. 机械活化矸石基喷浆材料性能及稳定性研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2024.
- KANG Shilong. Study on properties and stability of mechanically activated gangue-based shotcrete material[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2024.
- [27] 赵成臻. 煤矸石路基填料力学性能及结构特征研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2024.
- ZHAO Chengyi. Study on the mechanical properties and structural characteristics of coal gangue as roadbed fill material[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2024.
- [28] 马永东. 不同聚合物-矸石充填材料承载特性宏观研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- MA Yongdong. Macroscopic and mesoscopic study on bearing characteristics of different polymer-gangue filling materials[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [29] LIU Y N, HAN F L, LI N, et al. Study on the synergistic preparation of functional soil from multiple coal-based solid wastes[J]. Frontiers in Environmental Science, 2025, 12: 1502552.
- [30] 郑丽辉, 周跃进, 张雷鸣, 等. 矸石聚合物充填材料承载特性试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(9): 222–229.
- ZHENG Lihui, ZHOU Yuejin, ZHANG Leiming, et al. Experimental research on load-bearing characteristics of gangue polymer backfilling material[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(9): 222–229.
- [31] 刘恒凤. 深部矿山相变蓄热功能充填采热机理及方法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- LIU Hengfeng. Study on the mechanism and method of heat extraction using phase-change heat-storage functional backfilling in deep mines[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [32] 刘恒凤, 王九红, 翟勃, 等. 矿山功能充填采热结构传热规律及其相变行为[J]. 采矿与安全工程学报, 2025, 42(1): 28–39.
- LIU Hengfeng, WANG Jiuhong, ZHAI Bo, et al. Study on the heat transfer law and phase change behavior of geothermal exploitation structure by the functional backfilling mining method[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2025, 42(1): 28–39.
- [33] LI B Y, DING L W, ZHANG J X, et al. A novel multi-level and multi-branch geothermal well system for synergetic geothermal energy exploitation and mine heat hazard prevention: Numerical investigation[J]. Geothermics, 2025, 127: 103264.
- [34] LI X Y, CHEN B M, LIU F, et al. Experimental study on the melting performance of phase change materials embedded with different material skeletons[J]. Applied Thermal Engineering, 2024, 236: 121873.
- [35] 欧阳神央. 煤基固废环境功能材料采空区充填净水机理及方法研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2024.
- OUYANG Shenyang. Study on mechanism and method of filling clean water in goaf of coal-based solid waste environmental functional materials[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2024.
- [36] 张国卿, 宋舒波, 王兴瑞, 等. 煤固废基分子筛的制备及其应用进展[J]. 化工进展, 2024, 43(5): 2311–2323.
- ZHANG Guoqing, SONG Shubo, WANG Xingrui, et al. Recent advances in the synthesis and application of zeolites from coal-based solid wastes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(5): 2311–2323.
- [37] ZHANG J X, LI B Y, XIE Y C, et al. Carbon negative backfill mining in coal mines for carbon neutralization: Chemical carbon fixation performances with mineralized gangue[J]. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2025, 186: 106016.
- [38] WANG C H, ZHANG D, CHEN H Y, et al. Preparation and properties of silicon-modified epoxy grouting material for repairing microcracks[J]. Journal of Materials in Civil Engineering, 2022, 34(3): 04021479.
- [39] 张玥, 丁会敏, 杨光, 等. 煤基固体废物制备分子筛的研究进展[J]. 化学与粘合, 2023, 45(2): 174–177.
- ZHANG Yue, DING Huimin, YANG Guang, et al. Research progress in preparation of molecular sieves from coal-based solid waste[J]. Chemistry and Adhesion, 2023, 45(2): 174–177.
- [40] LI B Y, ZHANG J X, CHENG J P, et al. An analytical solution to periodical heat transfer problems of multilayer rocks for thermal

- energy storage in underground mines[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104320.
- [41] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 岩土锚杆与喷射混凝土支护工程技术规范: GB 50086—2015[S]. 北京: 中国计划出版社, 2016.
- [42] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 混凝土结构耐久性设计标准: GB/T 50476—2019[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2019.
- [43] 中华人民共和国交通运输部. 公路路基设计规范: JTG D30—2015[S]. 北京: 人民交通出版社, 2015.
- [44] 张昭. 改性粉煤灰砌块及巷旁支护材料研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2022.
- ZHANG Zhao. Study on modified fly ash block and roadside supporting materials[D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2022.
- [45] 李开源. CO₂ 在煤矿采空区矸石充填材料中的扩散与吸附特性研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
- LI Kaiyuan. Study on diffusion and adsorption characteristics of CO₂ in gangue filling materials in coal mine goaf[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.
- [46] HUO B B, ZHANG Q, LI M, et al. Using recycled gangue to capture CO₂ and prepare alkali-activated backfill paste: Adsorption and microevolution mechanisms[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130194.
- [47] 霍彬彬, 张吉雄, 周楠, 等. 十二烷基硫酸钠对碱激发煤气化渣充填料浆封存 CO₂ 及流变性能的影响[J]. 采矿与安全工程学报, 2024, 41(6): 1279–1288.
- HUO Binbin, ZHANG Jixiong, ZHOU Nan, et al. Effect of sodium dodecyl sulfate on the CO₂ sequestration and rheological properties of alkali-activated coal gasification slag backfill pastes[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2024, 41(6): 1279–1288.
- [48] 李百宜, 张吉雄, 刘恒凤, 等. 煤矿采空区储能式充填技术及储能增效机制[J]. 采矿与安全工程学报, 2022, 39(6): 1161–1168, 1176.
- LI Baiyi, ZHANG Jixiong, LIU Hengfeng, et al. Energy-storage-based filling technology and energy-storage-enhancement mechanism in coal mine goafs[J]. *Journal of Mining and Safety Engineering*, 2022, 39(6): 1161–1168, 1176.
- [49] GUO Y M, ZHANG J X, LONG K, et al. Experimental study on CO₂ sequestration capacity and mechanical characteristics evolution of solid wastes based carbon-negative backfill materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 440: 137457.
- [50] 姚波, 王晓. 道路工程 [M]. 南京: 东南大学出版社, 2020.
- [51] DONG D, XIAO Y. Recent progress and challenges in coal-derived porous carbon for supercapacitor applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144441.
- [52] XIONG S X, YANG N N, WANG X Q, et al. Preparation of hierarchical porous activated carbons for high performance supercapacitors from coal gasification fine slag[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(18): 14722–14734.
- [53] PRIYA D S, KENNEDY L J, ANAND G T. Emerging trends in biomass-derived porous carbon materials for energy storage application: A critical review[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 21: 100320.
- [54] 郭亚超. 煤基固废分区注浆修复隔水关键层机理与方法研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2024.
- GUO Yachao. Mechanism and method of coal-based solid waste zonal grouting for repairing aquiclude key Strata[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2024.
- [55] 朱小钢. 干湿循环作用下煤矸石路基材料应用性能研究[J]. 西部交通科技, 2023(4): 36–38, 78.
- ZHU Xiaogang. Study on application performance of coal gangue subgrade material under dry-wet cycle[J]. *Western China Communications Science & Technology*, 2023(4): 36–38, 78.
- [56] 王蕾. 冻融循环对路基填料回弹模量影响的试验研究[J]. 黑龙江交通科技, 2023, 46(5): 40–42.
- WANG Lei. Experimental study on effect of freeze-thaw cycle on resilience modulus of subgrade filler[J]. *Communications Science and Technology Heilongjiang*, 2023, 46(5): 40–42.
- [57] SHEN A Q, LIN S L, GUO Y C, et al. Relationship between flexural strength and pore structure of pavement concrete under fatigue loads and Freeze-thaw interaction in seasonal frozen regions[J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 174: 684–692.
- [58] 赵昱, 刘喆, 刘佳欣, 等. 煤矸石制备环境功能材料的研究进展[J]. 化学通报, 2022, 85(9): 1090–1095.
- ZHAO Yu, LIU Zhe, LIU Jiaxin, et al. Research progress in environmental functional materials prepared from coal gangue[J]. *Chemistry*, 2022, 85(9): 1090–1095.
- [59] 梁止水, 高琦, 刘豪伟, 等. 煤矸石制备 NaX 型分子筛及其对 Cd²⁺ 的吸附性能[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2020, 50(4): 741–747.
- LIANG Zhishui, GAO Qi, LIU Haowei, et al. Synthesis of NaX zeolite from coal gangue and its adsorption capability for Cd²⁺[J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2020, 50(4): 741–747.
- [60] 李建民. 粉煤灰基多孔地质聚合物的制备及吸附性能研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2021.
- LI Jianmin. Preparation and adsorption properties of porous geopolymers based on fly ash [D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2021.
- [61] 朱颖灿, 张祖华, 刘意, 等. 地质聚合物基废水处理吸附材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(8): 2458–2467.
- ZHU Yingcan, ZHANG Zuhua, LIU Yi, et al. Geopolymer-based adsorbents for wastewater treatment: A review[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 39(8): 2458–2467.
- [62] WANG H F, WANG X X, LI M L, et al. Porous materials applied in nonaqueous Li–O₂ batteries: Status and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44): 2002559.
- [63] 曾会会, 邢宝林, 徐冰, 等. 煤基碳纳米片宏观体的结构调控及电化学性能[J]. 煤炭学报, 2021, 46(4): 1182–1193.
- ZENG Huihui, XING Baolin, XU Bing, et al. Microstructural regulation of coal-based carbon nanosheets and their electrochemical performance[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(4): 1182–1193.
- [64] LI J, CAO Y L, WANG L X, et al. Performance of coal-derived spherical porous carbon as anode materials for lithium ion battery

- ies[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(9): 909.
- [65] 廖明月, 雷智平, 贾同鑫, 等. 高硫煤基多孔碳材料的可控制备及其用于锂离子电池[J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(6): 128–141.
- LIAO Mingyue, LEI Zhiping, JIA Tongxin, et al. Fabrication of porous carbon materials derived from high sulfur coal for enhanced lithium sulfur batteries performance[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(6): 128–141.
- [66] 王从泽. 低成本锂离子电池电极新材料的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- WANG Congze. Preparation and performance study of new low-cost electrode materials for lithium-ion batteries[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2020.
- [67] SUN Z H, ZHOU N, LI M, et al. Functional control engineering of coal gangue electrocatalyst with amorphous $\text{SiC}_x/\text{SiO}_x$ active layer loading enables efficient Li-O_2 batteries[J]. *Applied Sciences*, 2023, 13(9): 5551.
- [68] ZHANG X, ZHAO R B, ZHANG N, et al. Insight to unprecedented catalytic activity of double-nitrogen defective metal-free catalyst: Key role of coal gangue[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 263: 118316.
- [69] 王国栋. 高钙固废衍生 Ni 基双功能材料 CO_2 吸附—催化实验研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2022.
- WANG Guodong. Experimental study on CO_2 adsorption and catalysis of ni-based bifunctional materials derived from high-calcium solid waste[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2022.
- [70] 李杰, 孙明福, 于继图, 等. 磷掺杂煤基碳纤维的制备及其储锂性能[J]. *洁净煤技术*, 2025, 31(1): 148–158.
- LI Jie, SUN Mingfu, YU Jitu, et al. Microstructure regulation of coal humate-based graphitized carbon and their lithium storage properties[J]. *Clean Coal Technology*, 2025, 31(1): 148–158.
- [71] YANG G C, JIAO Y Q, YAN H J, et al. Interfacial engineering of $\text{MoO}_3\text{-FeP}$ heterojunction for highly efficient hydrogen evolution coupled with biomass electrooxidation[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(17): 2000455.
- [72] SUN Z H, ZHOU N, LI M, et al. Enhanced $\text{TiO}_2/\text{SiC}_x$ active layer formed *in situ* on coal gangue/ Ti_3C_2 MXene electrocatalyst as catalytic integrated units for efficient Li-O_2 batteries[J]. *Nanomaterials*, 2024, 14(3): 278.
- [73] SUN Z H, HU Y J, ZENG K, et al. Turn “waste” into wealth: $\text{MoO}_3\text{@coal}$ gangue electrocatalyst with amorphous/crystalline heterostructure for efficient Li-O_2 batteries[J]. *Small*, 2023, 19(27): 2208145.
- [74] 白汝展. 煤液化残渣碳电极强化电解水析氢耦合制碳量子点[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2024.
- BAI Ruzhan. Coal liquefaction residue carbon electrode enhanced electrolysis of water to produce hydrogen coupling preparation of carbon dots[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2024.
- [75] HAN S Y, WANG C H, SHI Y M, et al. Membrane-free selective oxidation of thioethers with water over a nickel phosphide nanocube electrode[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2021, 2(6): 100462.
- [76] WU B J, LI J R, LUO X X, et al. A round-trip journey of electrons: Electron catalyzed direct fixation of N_2 to azos[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2025, 68: 386–393.
- [77] POWER I M, WILSON S, DIPPLE G M. Serpentine carbonation for CO_2 sequestration[J]. *Elements*, 2013, 9(2): 115–121.
- [78] 李猛. 矸石充填材料力学行为及控制岩层移动机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.
- LI Meng. Mechanical behaviour of gangue backfill material and control mechanism of strata movement[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [79] 李凤铭. 散体物料机械夯实工艺仿真及充填效果量化分析[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2024.
- LI Fengming. Simulation of mechanical compaction process of bulk materials and quantitative analysis of filling effect[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2024.
- [80] 侯玉亭, 张羽者, 张英超, 等. 煤泥基胶结充填材料性能及充填加固效果研究[J/OL]. *金属矿山*, 2024: 1–12 [2024-06-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/34.1055.td.20240624.1602.011.html>.
- HOU Yuting, ZHANG Yuzhe, ZHANG Yingchao, et al. Study on the influence of coal slime-based cemented filling material performance and the effect of filling reinforcement strength increase[J/OL]. *Metal Mine*, 2024: 1–12 [2024-06-25]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/34.1055.td.20240624.1602.011.html>.
- [81] 沈玲玲, 丁鹿玮, 张羽者, 等. 面向残煤复采的煤泥基注浆充填材料机械活化机理研究[J]. *采矿与安全工程学报*, 2023, 40(6): 1243–1252.
- SHEN Lingling, DING Luwei, ZHANG Yuzhe, et al. Research on the mechanical activation mechanism of coal slime based grouting filling materials for residual coal remining[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2023, 40(6): 1243–1252.
- [82] 赖万安. 红庆河煤矿离层区矸石流态化注浆充填弱化冲击矿压机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- LAI Wan'an. Study on mechanism of weakening rock burst by fluidized grouting filling of gangue in separation zone of hongqinghe coal mine[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023.
- [83] ZHOU N, DONG C W, ZHANG J X, et al. Influences of mine water on the properties of construction and demolition waste-based cemented paste backfill[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 313: 125492.