



陆伟,吴明跃,吕茂云,等.基于电石渣—三乙烯四胺的多孔凝胶矿化固碳研究[J].矿业安全与环保,2022,49(4):87-94.

LU Wei, WU Mingyue, LYU Maoyun, et al. Research on the mineralization and carbon fixation of porous gel based on carbide slag-triethylenetetramine[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2022, 49(4): 87-94.

扫码阅读下载

DOI: 10.19835/j.issn.1008-4495.2022.04.011

基于电石渣—三乙烯四胺的多孔凝胶矿化固碳研究

陆伟¹, 吴明跃², 吕茂云³, 李金亮¹, 梁运涛^{4,5}, 张茜^{1,2}, 王昌祥¹, 路瑶²

- (1. 安徽理工大学 安全科学与工程学院, 安徽 淮南 232001; 2. 山东科技大学 安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590;
3. 内蒙古黄陶勒盖煤炭有限责任公司 巴彦高勒煤矿, 内蒙古 鄂尔多斯 017300;
4. 中煤科工集团沈阳研究院有限公司 煤矿安全技术国家重点实验室, 辽宁 抚顺 113122;
5. 煤炭科学研究总院, 北京 100013)

摘要:为有效矿化封存CO₂、提高煤矿防灭火效果,提出了一种通过添加催化CO₂转化物质(三乙烯四胺溶液,TETA)和增加气固接触面积(多孔凝胶)协同提升矿化反应速率的方法。通过单因素试验确定了TETA的质量分数和CO₂初始压力,借助高温高压反应釜研究了多孔凝胶对CO₂矿化效率的影响规律,利用扫描电镜和密度泛函理论研究了TETA储存和转化CO₂机理。研究结果表明:添加CaO能增大反应釜内CO₂压降值,TETA的最佳质量分数为2.5%~7.5%,CO₂初始压力为0.4~0.8 MPa;单位质量的多孔凝胶在温度20、30、40℃条件下固定CO₂的质量分别为0.070、0.077、0.110 g。

关键词:煤自燃;CO₂矿化封存;三乙烯四胺;CaO;多孔凝胶;单因素试验;储存—转化—矿化CO₂机理
中图分类号:TD752 **文献标志码:**A **文章编号:**1008-4495(2022)04-0087-08

Research on the mineralization and carbon fixation of porous gel based on carbide slag-triethylenetetramine

LU Wei¹, WU Mingyue², LYU Maoyun³, LI Jinliang¹, LIANG Yuntao^{4,5},
ZHANG Qian^{1,2}, WANG Changxiang¹, LU Yao²

- (1. School of Safety Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;
2. School of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China;
3. Bayangaole Coal Mine, Inner Mongolia Huangtaolegai Coal Co., Ltd., Ordos 017300, China;
4. State Key Laboratory of Coal Mine Safety Technology, CCTEG Shenyang Research Institute, Fushun 113122, China;
5. China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to effectively mineralize and sequester CO₂ and improve the fire-fighting effect of coal mines, a method was proposed to synergistically improve the mineralization reaction rate by adding a catalytic CO₂ conversion substance (triethylenetetramine solution, TETA) and increasing the gas-solid contact area (porous gel). The mass fraction of TETA and initial CO₂ pressure were determined by single factor tests. The effect of porous gel on CO₂ mineralization efficiency was studied by means of high temperature and pressure reactor. The mechanism of TETA storage and conversion of CO₂ was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and density functional theory. The results show that the addition of calcium oxide (CaO) can increase the pressure drop of CO₂ in the reactor, the optimum mass fraction of TETA is from 2.5% to 7.5%, and the initial pressure of CO₂ is from 0.4 MPa to 0.8 MPa; the mass of the porous gel per unit mass to fix CO₂ at different temperatures is 0.070 g (20 °C), 0.077 g (30 °C) and 0.110 g (40 °C), respectively.

Keywords: coal spontaneous combustion; CO₂ mineralization and sequestration; triethylenetetramine; CaO; porous gel; single factor test; storage-transformation-mineralized CO₂ mechanism

收稿日期:2022-07-20;2022-08-05 修订

基金项目:国家自然科学基金项目(51974178)

作者简介:陆伟(1977—),男,四川武胜人,博士,教授,主要从事煤自燃火灾防治工作。E-mail:lw7758@126.com。

造成煤炭自燃的主要原因之一是煤体具有良好的供氧条件,因此,阻断供氧或者降低氧浓度是防

治煤自燃的关键^[1-3]。目前,在井下灌注 CO₂ 进行防灭火具有较好的效果,但是 CO₂ 在井下采空区内易发生逸散,且逸出的 CO₂ 随风流进入大气中^[4-6],增加向大气中排放 CO₂ 量,不符合国家提出的“碳达峰、碳中和”的要求。如果将 CO₂ 长时间封存于采空区内,则可以达到长期防治煤自燃的目的^[7]。

将 CO₂ 矿化封存是实现 CO₂ 长时间封存于采空区内的有效方法之一,即利用碱性物质吸收 CO₂,并矿化生成多孔网状结构物质,从而达到固定 CO₂、防治煤炭自燃的目的^[8]。目前,常用的碱性物质主要是含有 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 的物质,而在工业生产过程中(主要是燃煤发电和炼钢等重工业领域)会产生大量的粉煤灰、钢渣及电石渣等^[9],这些固体废弃物(简称为“固废”)通常含有大量的 Ca、Mg 元素。如果将固废和 CO₂ 输送至采空区,并在采空区内利用固废中 Ca²⁺、Mg²⁺ 对 CO₂ 进行封存、利用将是一种非常好的负碳排放技术,同时还可以防治采空区灾害的发生^[10]。

然而,对于含有碱性物质的固废而言,在常温常压下与 CO₂ 的碳酸化反应速率缓慢且单位质量矿物的封存能力小^[11]。因此,提高固废矿化反应速率和封存量成为发展煤矿采空区 CO₂ 矿化封存技术的关键。基于以上研究背景,提出利用醇胺溶液作为化学吸收剂吸收转化 CO₂,并采用钙化合物矿化固定 CO₂,然后将醇胺溶液和电石渣复配发泡,制备成一种新型的多孔凝胶。采用单因素试验研究了 TETA-H₂O 和 TETA-CaO-H₂O 体系在不同温度下对 CO₂ 的吸附能力,确定了 TETA 在混合溶液中的质量分数;然后,根据各组分最佳配比制备多孔凝胶,并研究其矿化固定 CO₂ 的能力;最后,通过分子模拟软件和扫描电镜研究了多孔凝胶吸附 CO₂ 机制。本研究不仅符合《2030 年前碳达峰行动方案》中提高大宗固废高值化利用和碳减排的要求,而且对防治煤自燃材料和技术的发展提供了一定的理论研究基础,具有一定的社会、环境和经济效益。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验材料包括 CaO(试剂级)、TETA 溶液(质量分数大于等于 98%)、胶凝剂(多糖类高分子材料)、醇胺溶液(在试验前均未经过提纯处理)、CO₂(体积分数大于等于 99%)。采用 X 射线荧光光谱分析仪对煅烧后的电石渣进行定量分析,电石渣成分见表 1。

表 1 电石渣成分及其质量分数

成分	质量分数/%
CaO	95.963
SiO ₂	1.429
Al ₂ O ₃	0.982
Na ₂ O	0.646
MgO	0.263
SO ₃	0.247
Fe ₂ O ₃	0.210
其他	0.260

1.2 TETA 溶液吸收—矿化 CO₂ 试验方法

矿化试验在实验室的高温高压反应釜中进行,测试装置包括 CO₂ 供应通道、反应器单元、加热单元、搅拌单元、监测和记录单元,如图 1 所示。

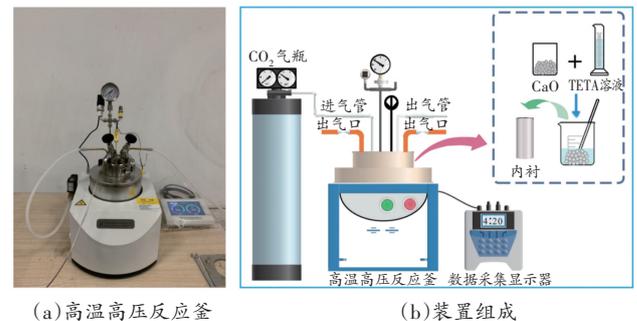


图 1 碳酸化测试装置示意图

利用反应釜内压力随时间的变化研究 4 个反应参数(TETA 溶液质量分数、CaO 质量分数、反应时间和 CO₂ 压力)对 CO₂ 吸收—矿化的影响。根据理想气体定律,当气体的温度和体积不变时,气体的压力与气体分子数量成正比。因此,CO₂ 压力的降低可以理解为封闭反应釜内 CO₂ 分子的减少。

通过单因素试验研究不同温度及不同 TETA 溶液质量分数对体系 CO₂ 压力变化的影响规律,具体方法如下:①将醇胺添加到蒸馏水中,获得一定质量分数的醇胺溶液,称取一定质量的 CaO 并将其添加到上述醇胺溶液中;②将混合物放入反应釜内并加热至一定温度,随后将一定压力的 CO₂ 充入反应釜中,并保证 CO₂ 的初始压力为 0.7 MPa;③以 (300±5) r/min 的搅拌速度使 CaO 与 TETA 溶液混合均匀;④每组试验进行 30 min,记录反应釜内 CO₂ 压力随时间的变化规律;⑤在测试结束时,使用真空过滤泵将醇胺溶液混合物中的固体成分滤出;⑥将回收的固体成分在真空烘箱中以 90 °C 干燥 24 h,以除去固体样品中残留的水分。每次取 TETA 溶液 5 mL,分别与 5 mL 质量分数为 1% 的 CaO 悬浊液混合,再将上述混合液稀释到 100 mL 后进行测

试。同时,为了消除误差,避免试验的偶然性,还分析了 TETA 溶液对 CO₂ 吸收规律的影响。

1.3 多孔凝胶的制备

首先,在烧杯中依次加入胶凝剂、电石渣、TETA

溶液、发泡剂和交联剂并混合均匀,在开启机械搅拌的同时通入一定流量和体积分数的 CO₂,待多孔凝胶发泡交联稳定后,停止通入气体和搅拌。多孔凝胶制备过程如图 2 所示。

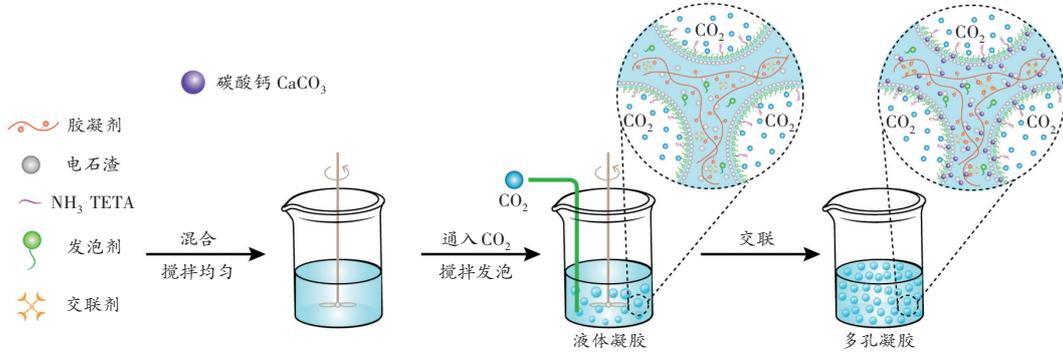
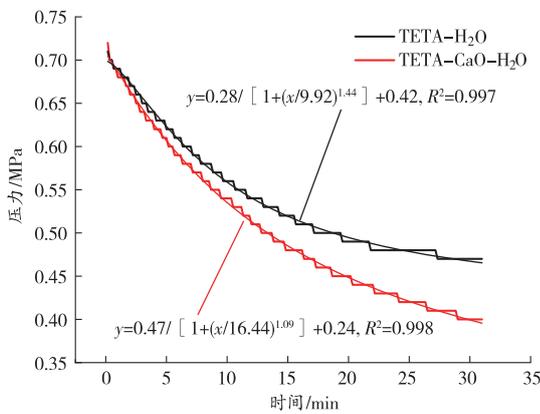


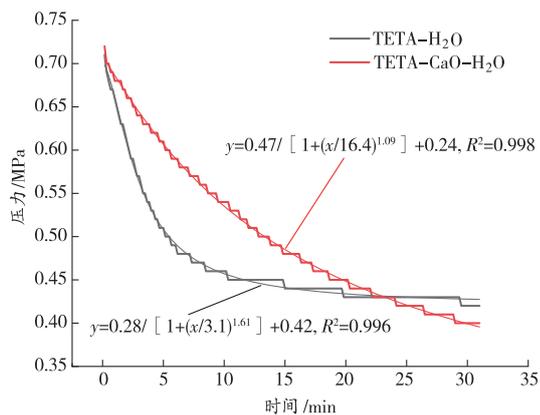
图 2 多孔凝胶制备流程示意图

2 TETA-H₂O 和 TETA-CaO-H₂O 体系对 CO₂ 吸附的影响规律

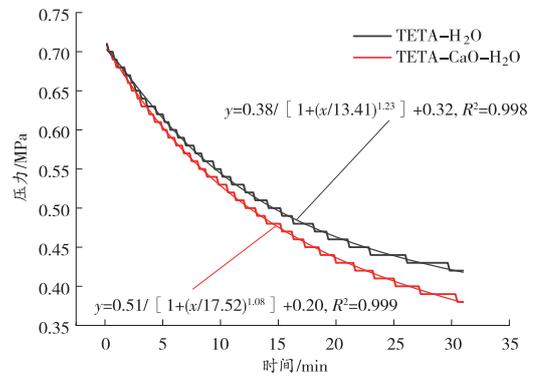
在不同温度下,反应釜内 TETA 吸收 CO₂ 后其压力与时间的关系如图 3 所示。其中横坐标为反应时间,纵坐标为反应釜中 CO₂ 的压力,曲线斜率表示 CO₂ 压力的降低速率。



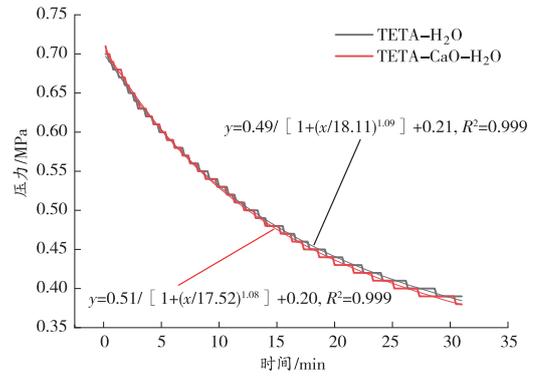
(a) 288 K



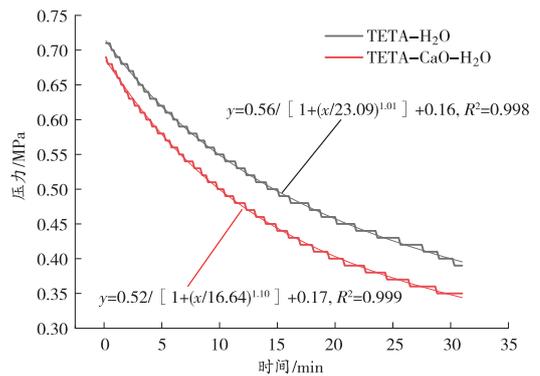
(b) 293 K



(c) 298 K



(d) 303 K



(e) 308 K

图 3 不同温度下 TETA 溶液对 CO₂ 的吸收情况

图 3 每个分图中的 2 条曲线分别表示 2 种不同的吸收剂,即 TETA-H₂O 二元和 TETA-CaO-H₂O 三元体系。为了更加清晰地表述曲线走势,对反应时间内的数据进行拟合,发现 TETA-H₂O 二元体系和

TETA-CaO-H₂O 三元体系对 CO₂ 的吸附过程符合具有时间常数参数的两相指数衰减函数模型 ($y = ae^{(-x/m)} + be^{(-x/n)} + c$),并且拟合度均在 99% 以上,具体函数关系如表 2 所示。

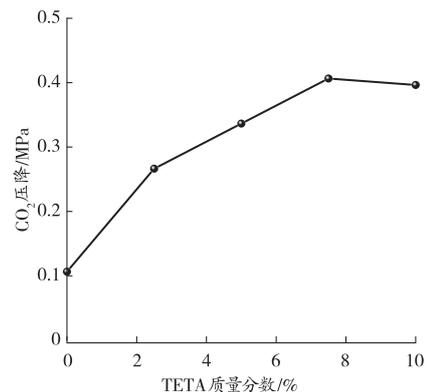
表 2 TETA-H₂O 二元体系和 TETA-CaO-H₂O 三元体系对 CO₂ 的吸附过程函数关系式

温度/K	体系	函数关系	拟合度 R ²
288	TETA-H ₂ O	$y = 0.28 / [1 + (x/9.92)^{1.44}] + 0.42$	0.997
	TETA-CaO-H ₂ O	$y = 0.47 / [1 + (x/16.44)^{1.09}] + 0.24$	0.998
293	TETA-H ₂ O	$y = 0.28 / [1 + (x/3.1)^{1.61}] + 0.42$	0.996
	TETA-CaO-H ₂ O	$y = 0.47 / [1 + (x/16.40)^{1.09}] + 0.24$	0.998
298	TETA-H ₂ O	$y = 0.38 / [1 + (x/13.41)^{1.23}] + 0.32$	0.998
	TETA-CaO-H ₂ O	$y = 0.51 / [1 + (x/17.52)^{1.08}] + 0.20$	0.999
303	TETA-H ₂ O	$y = 0.49 / [1 + (x/18.11)^{1.09}] + 0.21$	0.999
	TETA-CaO-H ₂ O	$y = 0.51 / [1 + (x/17.52)^{1.08}] + 0.20$	0.999
308	TETA-H ₂ O	$y = 0.56 / [1 + (x/23.09)^{1.01}] + 0.16$	0.998
	TETA-CaO-H ₂ O	$y = 0.52 / [1 + (x/16.64)^{1.10}] + 0.17$	0.999

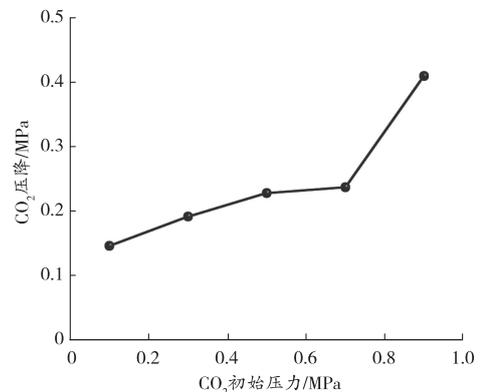
随着温度的升高,体系的压降呈现出逐渐增大的趋势(最大压降为 0.32 MPa),这说明升高温度对体系吸收 CO₂ 有一定的促进作用。在向溶液中添加 CaO 后,不同温度下体系的压降分别为 0.30 MPa(288 K)、0.32 MPa(293 K)、0.33 MPa(298 K)、0.34 MPa(303 K)、0.34 MPa(308 K),这说明添加 CaO 能够使反应釜内的 CO₂ 压降进一步增大。

在低温下体系因需要克服生长动力学能垒,导致体系反应速率较慢。当温度升高时,分子动能增大,体系碳酸化过程能够消耗更多的 CO₂,并且 Ca(OH)₂ 与 CO₂ 反应后放热,释放的热量有可能被再利用,从而不需要额外的能量输入。因此,在 TETA 溶液中添加含有金属离子(Ca²⁺)的碱性溶液能够进一步增大反应釜内 CO₂ 的压力差。从图 3 中也可以看出,TETA 质量分数对体系内 CO₂ 的压降产生了一定的影响,即随着 TETA 质量分数的增大,体系的压降呈现出先增高后降低的趋势。这主要是因为当体系中 TETA 的质量分数增大时,CO₂ 与 TETA 反应的速率会增大,气液界面与液相主体间的传质推动力增强,此时更多的 CO₂ 被转移至体系中,CO₂ 的压降迅速增大;而继续增大 TETA 的质量分数会使体系的黏度增大,这增大了气液传质阻力,从而降低了 CO₂ 的压降值。因此,在进行后续试验时选择 TETA 的质量分数为 2.5%~7.5%。

当 CaO 和 TETA 质量分数不变时,CO₂ 初始压力对体系吸收 CO₂ 的影响规律见图 4。



(a) 不同 TETA 质量分数时 CO₂ 压降的变化



(b) 不同 CO₂ 初始压力时压降的变化

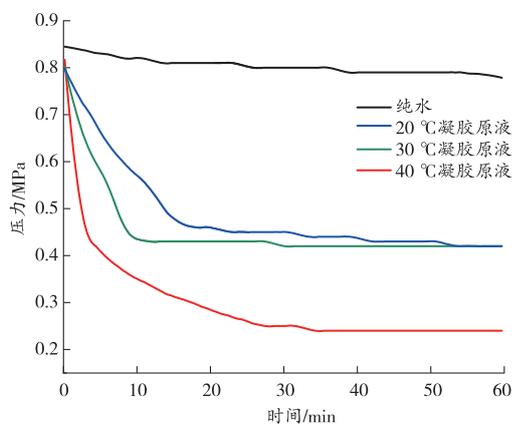
图 4 TETA 质量分数和 CO₂ 初始压力对体系 CO₂ 压降的影响

从图 4 中可以看出,CO₂ 初始压力对体系内 CO₂ 的压降产生了一定的影响,即随着 CO₂ 初始压力的增加,体系的压降逐渐增大,这是由于增加 CO₂

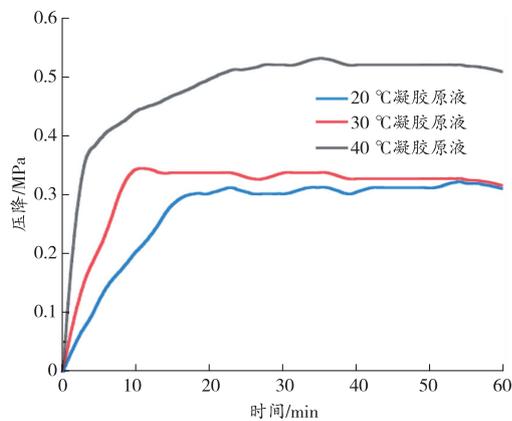
的压力可以提高溶液中碳酸的质量分数,进而增加体系中 H^+ 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的质量分数,最终确定 CO_2 的初始压力为 0.4~0.8 MPa。

3 多孔凝胶对 CO_2 矿化效率的影响

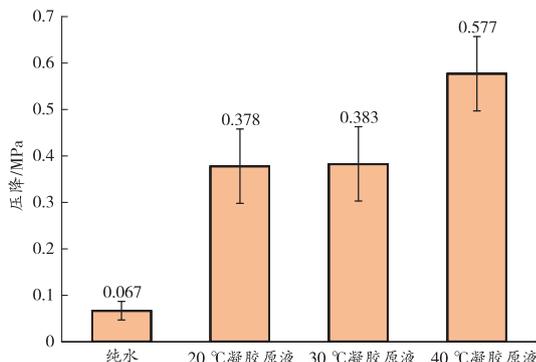
在 CO_2 初始压力相同、温度不同的条件下,利用高温高压反应釜研究多孔凝胶对 CO_2 矿化效率的影响规律,测试反应时间为 1 h。同时,设置相同的对照试验,只在反应釜内加入 100 mL 的蒸馏水,并保持测试条件与多孔凝胶碳化条件一致。不同温度下反应釜内压力随时间的变化情况如图 5 所示。



(a) 压力随时间的变化曲线



(b) 压降随时间的变化曲线



(c) 不同温度下试样的压降

图 5 反应釜内压力随时间的变化情况

图 5(a) 显示了在不同温度 (20、30、40 °C) 和 CO_2 初始压力下,反应釜内压力随时间的变化趋势。从图 5(a) 可以看出,在 4 次测试过程中,反应釜内的 CO_2 压力均随着时间的推移而逐渐降低至平稳状态;反应温度越高,体系最终的 CO_2 平衡压力就越低。凝胶原液中含有与 CO_2 反应的胺源 (来自于 TETA 分子、明胶) 及钙源 (来自于电石渣中的 CaO)。因此, CO_2 的总压降是水、TETA 分子、明胶及电石渣共同吸附的结果。随着反应温度的升高,体系最终的 CO_2 平衡压力降低,这主要是因为低温下体系需要克服生长动力学能垒,体系反应速率较慢。温度升高,分子动能增大,体系碳化过程能够消耗更多的 CO_2 。

为研究温度对材料碳化效率的影响,在温度为 20、30、40 °C 的条件下进行一系列碳化试验。利用式(1)计算得到每次测试的压降曲线,如图 5(b) 所示。

$$\Delta p_{\text{碳化}} = \Delta p_{\text{总}} - \Delta p_{\text{水}} \quad (1)$$

式中: $\Delta p_{\text{碳化}}$ 表示因胺源和钙源碳化引起的压降, MPa; $\Delta p_{\text{总}}$ 表示整个体系引起的压降, MPa; $\Delta p_{\text{水}}$ 表示纯水引起的压降, MPa。

图 5(b) 表示在不同温度下反应釜内 CO_2 压降随着时间推移的变化规律,可以看出,随着碳化过程消耗 CO_2 ,反应釜内压降随时间增加不断增大。几十分钟后,当所有可用的胺源和钙源消耗完时便不再进行反应,此时压降值达到一个常数。在上述各曲线中,梯度表示碳化过程中的压降速率,即 CO_2 分子向胺源和钙源方向转移的速率。LIU M 等^[12]研究了以 CaO 和硅酸钙 $CaSiO_4$ 为钙源、以乙醇胺为胺源体系的碳化过程,发现矿化率随着温度的升高呈现出先增高后降低的趋势,在 50 °C 时表现出优异的矿化效果。本研究在低温下得出的规律与 LIU M 等^[12]的研究结果相同,但随着温度的升高,体系的压降值逐渐增大,如图 5(c) 所示。根据亨利定律,当压力一定时,在低温下溶解到溶液中的气体分子数量与温度成正比。另外,当温度升高时,气体和反应物分子之间的碰撞次数增多,碳化反应速率增大,导致压降增大。

为了定量评价温度对体系碳化的影响,使用理想状态方程将压降值 (Δp) 转化为 CO_2 的摩尔分数 (n)。该方程能够评估不同温度下碱液 (多孔凝胶原液具有碱性) 在封闭系统中碳化的潜力。其

计算公式如下:

$$n = \frac{\Delta p V}{RT} \quad (2)$$

式中: Δp 为碳酸化的压降,MPa; V 为 CO_2 在反应釜内的体积,L; R 为气体常数, $8.314 \times 10^{-4} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为热力学温度,K。

图 6 显示了在 3 种试验温度(20、30、40 °C)下多孔凝胶对 CO_2 封存量(CO_2 分子数)的变化情况。

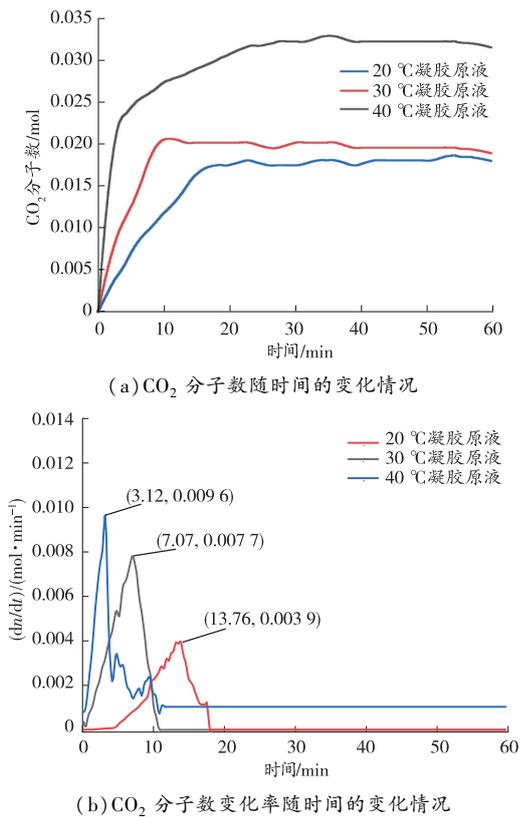


图 6 不同温度下多孔凝胶对 CO_2 的封存量

从图 6(a) 中可以看出:随着时间的延长,体系中 CO_2 分子数先迅速增加至一定值后保持平稳不变;在反应时间相同时,温度越高体系中 CO_2 分子数越多。从图 6(b) 中可以看出,在不同温度下体系达到初始平衡的时间分别为 13.76 min(293 K)、7.07 min(303 K)、3.12 min(313 K)。由于 CO_2 的相对分子质量为 44.01,由此可以计算出体系中单位质量的多孔凝胶在不同温度下的固碳质量分别为 0.070 g(20 °C)、0.077 g(30 °C)、0.110 g(40 °C)。

CO_2 分子数会随着温度的升高而呈现增加的趋势,这主要是因为温度相对较高时 CO_2 的初始转移速度更快,促使体系的碳酸化反应更快完成。但是,实际的吸附容量可能与理论上不同,这是由于物理化学吸附(胺源与 CO_2 之间的反应)、

矿物溶解、矿物沉淀,以及 CO_2 溶解的速率常数和热力学平衡常数均与温度有关,均能影响到碳酸化的反应速率。虽然升高温度有利于 CaO 中 Ca^{2+} 的溶出(增大 Ca^{2+} 的扩散速率),以及促进胺源与 CO_2 之间的反应(降低反应所需活化能),但是气态 CO_2 在水中的溶解速度随着温度的升高而降低,这个因素会在一定程度上阻碍升高温度时胺源和钙源对 CO_2 的吸收^[13-16]。

根据以上分析可以得出,温度对碳酸化效率的影响主要体现在以下 3 个方面: Ca^{2+} 的溶出;胺源与 CO_2 的反应速率; CO_2 在水中的溶解。如果能平衡上述三者之间的关系,碳酸化反应速率将会得到进一步提高。

4 多孔凝胶矿化产物特征及吸附 CO_2 机制

4.1 碳酸化后多孔凝胶矿化产物特征

矿化过程中,TETA 溶液吸收 CO_2 形成 TETA- CO_2 体系,然后在水解作用下形成 CO_3^{2-} , CO_3^{2-} 与体系中的 Ca^{2+} 发生化学键合作用生成 CaCO_3 沉淀物^[17-19]。对碳酸化后的多孔凝胶矿化产物进行 SEM 分析,结果如图 7 所示。

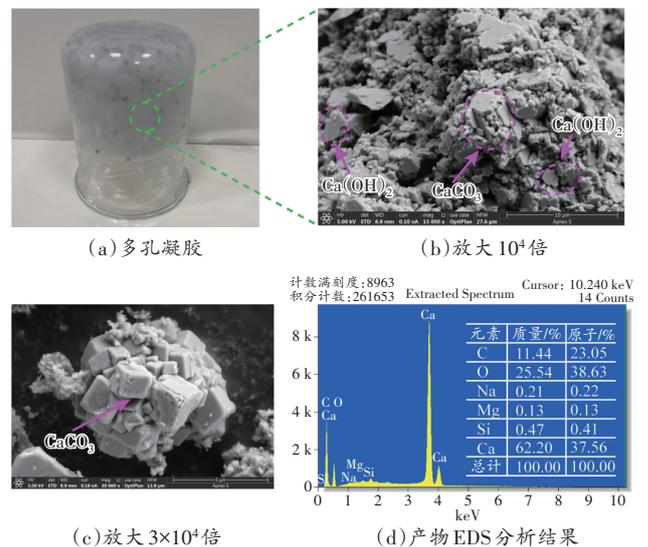


图 7 多孔凝胶样品碳酸化后产物的 SEM 图

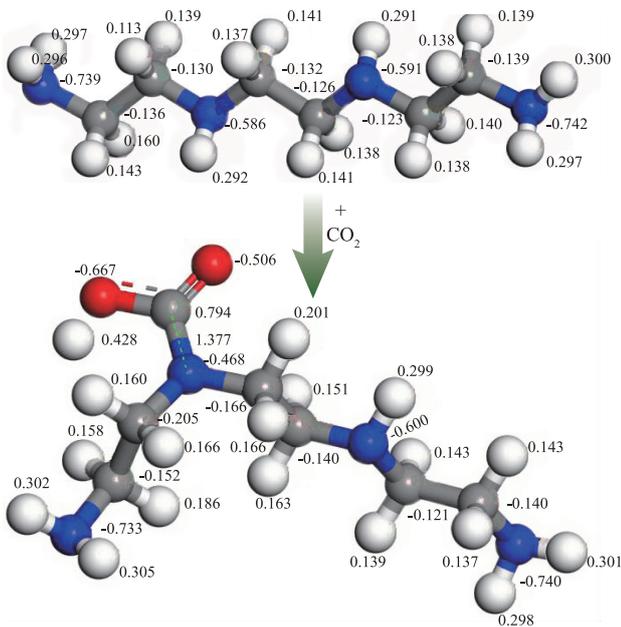
从图 7(b) 和(c) 可以看出,碳酸化后的多孔凝胶中含有片状的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和六面体形的方解石型 CaCO_3 。图 7(d) 中的 EDS 分析表明,碳酸化后的沉淀物中的组成元素主要为 Ca、C 和 O,原子质量比约为 1:1:3,符合 CaCO_3 的元素组成及比例。

4.2 多孔凝胶吸附 CO_2 机制

利用密度泛函理论,研究了 TETA 与 CO_2 反应

后的自然键轨道原子电荷(NBO)的变化。经Dmol3几何优化后,TETA分子中的N原子带有负电荷,而CO₂分子中的C原子带有部分正电荷,TETA与CO₂分子之间靠静电相互作用吸引。在含有TETA的水溶液中通入一定量的CO₂气体后,溶液的pH值降低,这说明TETA与CO₂反应生成了两性离子产物(氨基甲酸)^[20-23]。

计算了在TETA-CO₂体系中反应前后的N、O、H自然键轨道原子电荷(NBO),如图8所示。



注:红色小球是氧原子、蓝色小球是氮原子、灰色小球是碳原子、白色小球是氢原子。

图8 TETA与CO₂的相互作用示意图

由图8可见,络合物中羧酸根(-COO⁻)和氨基甲酸共享的质子氢比胺基中的质子氢带有更多的正电荷,导致羧酸根离子失活。与TETA分子电荷相比,TETA-CO₂络合物中氮原子的NBO负电荷显著减少,更多来自氮原子的负电荷集中在羧酸根中的氧原子上,分子链中其余3个胺基上的N原子电荷数没有发生变化,这表明TETA-COOH可以继续吸引CO₂分子。从以上分析可以发现:TETA可以存储并转化CO₂,反应生成CO₃²⁻,然后传递给溶液中的Ca²⁺完成TETA分子的再生。

5 结论

1)单因素试验表明,添加CaO及升高温度均能提高反应釜内CO₂的压降,延长反应时间能够使反应釜内的物质混合更均匀,最终确定了TETA的质量分数

为2.5%~7.5%,CO₂初始压力为0.4~0.8 MPa,反应时间为30~60 min。在低温下体系需要克服生长动力学能垒,导致体系反应速率较慢。当温度升高时,分子动能增大,体系碳酸化过程能够消耗更多的CO₂,并且CaO浊液与CO₂反应后放热,释放的热量有可能被再利用,从而不需要额外的能量输入。

2)单位质量的多孔凝胶在不同温度下固定CO₂的潜力分别为0.070 g(20℃)、0.077 g(30℃)和0.110 g(40℃)。碳酸化后的多孔凝胶中含有片状的Ca(OH)₂和六面体形的方解石型CaCO₃。

3)与TETA分子电荷相比,TETA-CO₂络合物中氮原子的NBO负电荷显著减少,更多来自氮原子的负电荷集中在羧酸根中的氧原子上,分子链中其余3个胺基上的N原子电荷数没有发生变化,即TETA-COOH可以继续吸引CO₂分子。

参考文献:

- [1] 徐俊. 惰性介质的防火效果研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2016.
- [2] 史全林. 防治煤炭自燃的胶体泡沫理论及特性研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2019.
- [3] 曹志刚, 师吉林, 张海洋, 等. 采空区注氮流量对氮气扩散半径的影响研究[J]. 矿业安全与环保, 2019, 46(5): 12-15.
- [4] GOODMAN A, CAMPUS L, SCHROEDER K. Direct evidence of carbon dioxide sorption on argonne premium coals using attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(2): 471-476.
- [5] 姜奎, 王怡, 任广意, 等. 姚桥煤矿8059工作面采空区注CO₂防火技术参数优化模拟与应用研究[J]. 矿业安全与环保, 2021, 48(3): 74-78.
- [6] 付伟, 胡浩, 陆伟, 等. 杂质对矿井大高差液态CO₂管道输送的影响[J]. 安全与环境工程, 2021, 28(6): 78-83.
- [7] 卓辉. 浅埋藏近距离煤层群开采裂隙漏风及煤自然发火规律研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2021.
- [8] NARAHARISSETTI P K, YEO T Y, BU J. New classification of CO₂ mineralization processes and economic evaluation[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 99(1): 220-233.
- [9] 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.
- [10] PAN S Y, CHIANG A, CHANG E E, et al. An innovative approach to integrated carbon mineralization

- and waste utilization: a review[J]. *Aerosol & Air Quality Research*, 2016, 15(3):1072–1091.
- [11] ZHONG X Z, LI L F, JIANG Y, et al. Elucidating the dominant and interaction effects of temperature, CO₂ pressure and carbonation time in carbonating steel slag blocks [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 302: 124158.
- [12] LIU M, ASGAR H, SEIFERT S, et al. Novel aqueous amine looping approach for the direct capture, conversion and storage of CO₂ to produce magnesium carbonate [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(3): 1265–1275.
- [13] LACKNER K S, WENDT C H, BUTT D P, et al. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals [J]. *Energy*, 1995, 20(11): 1153–1170.
- [14] JI L, YU H, YU B, et al. Integrated absorption – mineralisation for energy – efficient CO₂ sequestration: reaction mechanism and feasibility of using fly ash as a feedstock [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 151–162.
- [15] JI L, YU H, LI K, et al. Integrated absorption – mineralisation for low – energy CO₂ capture and sequestration [J]. *Applied Energy*, 2018, 225: 356–366.
- [16] YU B, YU H, LI K, et al. Integration of a diamine solvent based absorption and coal fly ash based mineralisation for CO₂ sequestration [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 192: 220–226.
- [17] YU B, LI K, JI L, et al. Coupling a sterically hindered amine–based absorption and coal fly ash triggered amine regeneration: a high energy – saving process for CO₂ absorption and sequestration [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 87: 58–65.
- [18] WANG F, DREISINGER D, JARVIS M, et al. Quantifying kinetics of mineralization of carbon dioxide by olivine under moderate conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 452–463.
- [19] YAN H, ZHANG J, ZHAO Y, et al. CO₂ Sequestration from flue gas by direct aqueous mineral carbonation of wollastonite [J]. *Science China Technological Sciences*, 2013, 56(9): 2219–2227.
- [20] CHU G, LI C, LIU W, et al. Facile and cost–efficient indirect carbonation of blast furnace slag with multiple high value – added products through a completely wet process [J]. *Energy*, 2019, 166: 1314–1322.
- [21] MAHOUTIAN M, CHAAALLAL O, SHAO Y. Pilot production of steel slag masonry blocks [J]. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 2018, 45(7): 537–546.
- [22] TIAN S, JIANG J, CHEN X, et al. Direct gas – solid carbonation kinetics of steel slag and the contribution to in situ sequestration of flue gas CO₂ in steel–making plants [J]. *Chem Sus Chem*, 2013, 6(12): 2348–2355.
- [23] JIANG Y, LING T C. Interdependent factors contributing towards carbonation of steel slag compact: consideration of casting pressure, water dosage and carbonation duration [J]. *Materials and Structures*, 2021, 54(4): 1–13.

(责任编辑:李 琴)