

二氧化碳利用技术现状及煤基固废矿化工艺分析

王大勇¹, 谷小虎¹, 方梦祥², 王涛², 林雄超³

(1. 中国平煤神马集团炼焦煤资源开发及综合利用国家重点实验室, 河南神马氢化学有限责任公司, 河南 平顶山 467000; 2. 浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 3. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 碳减排和碳中和技术成为当前研究人员关注的热点, 综述了国内外二氧化碳利用技术, 介绍了二氧化碳地质封存利用技术, 阐述了二氧化碳生物应用技术, 论述了以二氧化碳为原料生产一系列高附加值产品的技术路径, 重点论述了二氧化碳与煤基固废综合利用技术。电石渣、煤矸石、气化渣、粉煤灰等通过矿化技术, 可生产优质环保型建筑材料, 以及代替蒸汽养护。借助二氧化碳矿化能够生产一系列满足强度和耐久性要求的绿色建材产品, 将煤基固废和二氧化碳结合, 实现废弃物的资源化利用, 对保障未来经济社会的可持续发展具有非常重要的意义。

关键词: 碳中和; 碳达峰; 二氧化碳利用; 煤基固废; 矿化反应

doi:10.12476/kczhly.202211100712

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0186-10

引用格式: 王大勇, 谷小虎, 方梦祥, 等. 二氧化碳利用技术现状及煤基固废矿化工艺分析[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 186-195.

WANG Dayong, GU Xiaohu, FANG Mengxiang, et al. Status of carbon dioxide utilization technology and analysis of coal-based solid waste mineralization utilization[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 186-195.

地球气候变化是未来几十年全球各个国家面临的重大挑战之一。依据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)预估, 为实现《巴黎协定》1.5℃控温目标值, 全球各国必须在2050年实现二氧化碳净零排放(又称“碳中和”), 即每年二氧化碳排放量等于其利用各种技术手段减排的抵消量^[1-3]。

碳中和是应对全球气候危机的重要手段。目前, 全球已有137个国家以政策宣示或立法等不同形式提出碳中和目标, 并且绝大部分国家或区域计划在2050年实现碳中和, 像欧盟、美国、英国、加拿大、日本、新西兰、南非等, 少部分国家, 我国提出2030年前实现碳达峰、2060年前实现碳中和^[4]。我国是唯一在2020—2021年实现经

济增长的主要经济体, 在这两年期间, 我国排放量的增加幅度大于同期世界其他地区的下降幅度, 其中2021年中国碳排放总量大于100亿t, 约占全球碳排放总量的27%, 接近美国、欧盟和日本的总和; 我国人均二氧化碳排放量8.4t, 超过了发达经济体人均8.2t的排放量。但2021年国内二氧化碳排放强度下降3.8%, 单位GDP能耗下降2.7%, 2012年以来单位GDP能耗累计降低30%, 同时能源结构有所优化, 2021年全年能源消费总量52.4亿t标准煤, 比上年增长5.2%, 煤炭消费量增长4.6%, 原油消费量增长4.1%, 天然气消费量增长12.5%, 电力消费量增长10.3%。煤炭消费量占能源消费总量的56.0%, 比2020年下降0.9个百分点; 天然气、水电、核电、风电、

收稿日期: 2022-11-10; 修回日期: 2023-02-12

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0605000)

作者简介: 王大勇(1975-), 男, 高级工程师, 主要从事炼焦煤资源综合利用及清洁能源利用方面的工作。

通信作者: 谷小虎(1984-), 男, 高级工程师, 硕士研究生, 研究方向为炼焦煤资源综合利用及清洁能源利用。

太阳能发电等清洁能源消费量占能源消费总量的25.5%，上升1.2个百分点，中国作为世界碳排放第一大国，减碳压力巨大。

从不同行业角度测算，根据WRI统计数据，中国的碳排放总量的41.6%由发电和供热行业产生，23.2%来自制造业和建筑业耗能，7.5%来自交通运输领域产生，以上3个领域碳排放占比超过全国总量的72%^[5-7]。

CCUS可提高油品的采收率、提取稀缺矿产资源、增产农作物，还可与其他物质合成一系列化工材料、化学品、绿色建材等，不仅可以实现二氧化碳的资源化利用，而且能够代替部分高毒性、高污染的传统工艺过程。因此CCUS技术对于减少温室气体排放，建设绿色低碳多元能源体系，实现碳中和目标，保障国家能源安全，推进中国可持续发展和生态文明建设具有十分重要的意义^[8-10]。

本文综述了二氧化碳地质封存利用、化工利用和生物利用的研究进展，着重介绍了二氧化碳与煤基固废矿化综合利用。

1 二氧化碳利用研究进展

1.1 二氧化碳地质利用

CCUS技术可提高常规原油的采收率，常规一次采油技术仅能抽采油藏中原始石油地质储量的5%~40%，利用水驱等技术进行的二次采油可以增产地质储量的10%~20%，通过二氧化碳气驱强化采油可以提高采出地质储量7%~23%的原油^[11-12]，2022年1月齐鲁石化、胜利油田建设的100×10⁴t二氧化碳捕集、驱油和封存技术成功投入运营；CCUS技术还能促进页岩气、煤层气、地热等非常规能源的开发，以及铀矿地质浸采和原

位矿化，见表1。CO₂强化石油开采技术在国外已将广泛商业化应用，我国在多个油田成功开展了应用，并将成为将来封存二氧化碳的主要手段，单项目规模可达百万吨级；我国研究人员开发出一种利用微生物促进ECBM埋藏CO₂甲烷化的新方法，将二氧化碳注入矿井趋采煤层气、微生物降解煤技术集成耦合，通过产甲烷菌将因驱替煤层气而吸附在煤层表面的二氧化碳转化为甲烷，从而达到提高煤层气采收率同时减排二氧化碳^[13]。CO₂铀矿地浸开采将在一定程度上弥补我国天然铀的缺乏，张青林采用补加碳酸氢铵和提高CO₂加入量相配合的工艺，浸出液中HCO₃⁻从850 mg/L提升至1 200 mg/L后，单孔铀浓度可从1.73 mg/L提高至44.33 mg/L强化浸出效果显著^[14-15]；其他地质利用技术如废弃矿井、废弃盐穴封存理论仍在不断完善中。预计2030年我国二氧化碳地质利用减排潜力可达2亿t。

二氧化碳地质利用技术实施过程中，都需要使用钻探工具向地下储层输入二氧化碳流体，鉴于二氧化碳的特殊性质，遇水成酸，呈现腐蚀特性，一些金属仪器和设备会受到腐蚀，影响工程质量和安全性，因此监测预测封存二氧化碳地层的状态，对于降低泄露、地面变形等安全风险来说非常关键，但目前我国在此方面并未形成严格的法律法规。主要检测技术分为空中监测技术，地表监测技术，地下监测技术，呈现出小型化、大范围、高精度、高分辨率、低成本的发展趋势^[16-17]。

1.2 二氧化碳生物利用

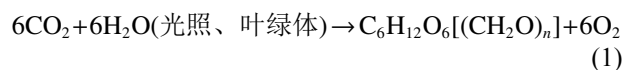
二氧化碳生物利用技术是指以光合作用为基础，利用绿色植物吸收光能的本质，将二氧化碳用于生物质的生成，实现资源化利用，促进农业

表1 CCUS技术地质能源利用
Table 1 CCUS technical geological energy utilization

技术途径	减碳容量/×10 ⁸ t			产品名称	P50产量		
	P10	P50	P90		P10	P50	P90
CO ₂ 强化石油开采	—	47.6	—	原油（亿t）	—	14.4	—
CO ₂ 驱替煤层气	65	114	148	煤层气（m ³ ）	2 880	5 080	6 590
CO ₂ 强化天然气开采	—	40.2	—	天然气（m ³ ）		647	
CO ₂ 强化页岩气开采	393	693	899	页岩气（m ³ ）	66 300	117 000	152 000
CO ₂ 强化地热开采	8.1	29	106	地热（亿J）	2.2×10 ⁷	5.8×10 ⁷	1.5×10 ⁸
CO ₂ 铀矿地浸开采	0.457	1.577	5.463	铀（万t）	6.5	7.8	9.1
CO ₂ 强化深部咸水开采	12 090	24 170	41 300	咸水（万t）	12 100	31 400	66 100

可持续发展。工业化的技术有二氧化碳微藻生物利用、二氧化碳气肥利用、微生物固定二氧化碳合成苹果酸^[18-19]。

二氧化碳微藻生物利用技术是借助微藻将二氧化碳转化为生物燃料、功能食品、饲料添加剂等化学品。雀巢和联合利华等食品企业纷纷对微藻基植物产品开展研发,目前已经工业化的有螺旋藻、小球藻、盐藻和雨生红球藻,我国西南部地区,阳光丰富,气候温暖,雨量适宜,丰富的地热资源有利于微藻养殖,也有公司进行“微藻能源,碳减排、废水综合利用、高附加值产品开发”耦合利用示范。每吨微藻干粉可固定 1.83 t 二氧化碳,预计到 2030 年减排潜力可达 $110 \times 10^4 \sim 180 \times 10^4$ t。反应方程见下:



绝大部分农作物所需二氧化碳较佳浓度为 $1\,000 \times 10^{-6} \sim 1\,600 \times 10^{-6}$, 远高于空气中的 320×10^{-6} , 二氧化碳气肥利用技术是将提纯的二氧化碳注入温室, 增加二氧化碳浓度加强光合作用, 提高农作物产量, 增强农作物的抗虫病能力, 制备和使用过程无污染。我国拥有 $250 \times 10^4 \text{ hm}^2$ 温室, 此外还有世界上面积最大的设施园艺, 但新型二氧化碳气肥利用技术目前仍处于研发阶段, 使用率不高, 预测生产 1 t 干物质, 净减排 $0.86 \text{ t}/\text{CO}_2/\text{产品}$, 到 2030 年减排潜力达到 $10 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ t/年。

培育微生物吸收二氧化碳生产的 L-苹果酸, 可广泛使用在医疗保健、美容化妆品、食品保鲜剂、化工产品、可降解塑料等产业, 我国玉米、山芋粉、纤维素、木薯等天然碳源产量丰富, 培育乳酸菌、枯草芽孢杆菌、酿酒酵母等菌株, 通过微生物发酵法, 制备 L-苹果酸有显著的经济和环保效益, 中科院天津工业生物技术研究所有已经获得了一定的技术突破。与传统的石化苯催化氧化法相比, 通过原料替代, 综合减排 $3.67 \text{ t}/\text{CO}_2/\text{产品}$, 预计到 2035 年, 减排潜力达到 $80 \times 10^4 \sim 120 \times 10^4$ t/年。反应方程见式 (2):



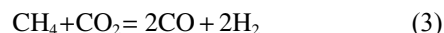
另外利用森林植物吸收二氧化碳也是有效的生物固定技术途径, 利用森林的天然储碳功能, 推广植树造林、强化森林经营管理、保护并加强恢复森林植被等活动, 吸收并固定大气中的二氧

化碳。森林生态系统每年每公顷可固定二氧化碳 $20 \sim 40 \text{ t}$, 而每公顷丰产速生林可以固定 56 t CO_2 。我国提出, 到 2030 年森林蓄积量比 2005 年增加 $45 \times 10^8 \text{ m}^3$ 左右。目前我国的森林植被总碳储量已达 $92 \times 10^8 \text{ t}$, 平均每年增加的森林碳储量都在 $2 \times 10^8 \text{ t}$ 以上。

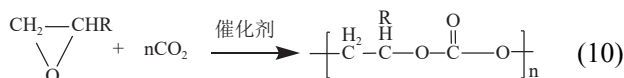
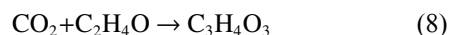
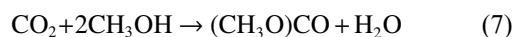
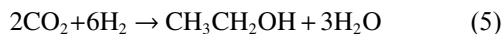
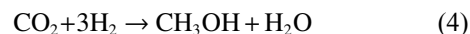
1.3 二氧化碳化学利用

二氧化碳化学利用是借助各种技术手段, 将二氧化碳作为原料生产化学产品, 拥有一定减排效果的技术。

二氧化碳重整甲烷制合成气是指以铁基和镍基为催化剂, 在 $600 \sim 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度条件下, 生成氢气和一氧化碳的过程。合成气可用来生产绝大多数高附加值化工产品, 也可作为铁矿还原剂, 近年来我国开采煤层气、页岩气、可燃冰等非常规甲烷资源的技术和装备取得了显著进展, 二氧化碳与甲烷重整实现了两种温室气体的资源化利用, 并能够灵活地调控氢碳比, 可在一定程度上替代部分煤气化产能。该技术综合减排量为 $2.0 \text{ t}/\text{CO}_2/\text{产品}$ ^[20]。预计到 2030 年减排潜力达到 $2\,000 \times 10^4 \sim 3\,000 \times 10^4$ t/年。反应方程见式 (3):



二氧化碳制取化学品, 是指以绿氢、绿氨、环氧乙烷、环氧丙烷、苯胺、甲醛、二甲胺等为原料生产甲醇、乙醇、乙酸、烯烃、异氰酸酯/聚氨酯、碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、可降解塑料、二甲基甲酰胺、三嗪醇等高附加值产品的技术。预计到 2030 年减排潜力达到 $8\,500 \times 10^4 \sim 11\,000 \times 10^4$ t/年。部分相应反应方程如下:



此外有部分学者以超临界二氧化碳为原料,

经过除杂与净化，获得高纯度二氧化碳，使用高温电解等技术手段生产碳纳米管、石墨烯等碳纳米材料，可用于制作锂离子电池导电剂和导电塑料等^[21-23]。

2 二氧化碳与煤基固废矿化利用

近年来，低碳绿色建材的概念被提出并不断完善，旨在运用“固废资源化利用”、“CO₂资源化利用”、“低碳水泥”等技术降低建材生产周期的碳足迹，以达到负碳效应。其中CO₂矿化养护技术可以将CO₂快速碳酸化固定于粉煤灰、电石渣等固废和水泥材料中并形成新型建筑材料，CO₂矿化过程中对建材内部微观结构进行调整并强化了力学、防渗、抗冻融等性能，从而达到温室气体与粉煤灰、煤矸石等固废协同处置和资源化利用的目的。CO₂矿化技术是指CO₂与钙镁等碱土金属氧化物发生反应，生成稳定的碳酸盐产物，反应深度一般超过10~15 mm，从而达到CO₂的永久封存的目的，并且矿化反应属于放热反应，封存过程能耗低，有利于规模化封存^[24]。反应方程式如下。



根据矿化反应发生的场所的不同，可以分为原位矿化和非原位矿化。原位矿化是指将二氧化碳注入富含钙、镁等碱金属矿物的岩石层，原有地质空间位置不发生位移。我国相对缺乏适宜原位矿化的地质条件，要求反应场所具有高渗透率，高孔隙率，高碱金属成分等特点，此外固碳率低，反应可控性差，原位矿化的实际应用在我国比较受限。非原位矿化是以天然矿石，或煤矸石，粉煤灰，电石渣，气化渣，钢渣，脱硫渣，废弃水泥等工业固废为原料，进行二氧化碳矿化封存^[25]，根据反应物体系，非原位矿化技术又分为固相矿化和液相矿化，见图1。

“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结构，但是在煤炭开采利用过程中会产生固体废弃物，例如在煤炭开采过程中产生的煤矸石、在煤炭燃烧利用中产生的粉煤灰、在煤炭化工转化过程中产生的气化灰渣等等，这些固体废弃物被称为煤基固废，处置方式主要以填埋堆存为主，利用率普遍较低，煤基固

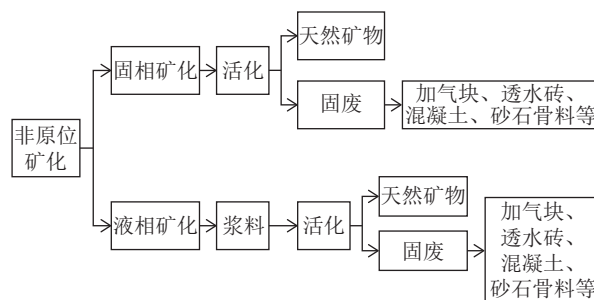


图1 二氧化碳非原位矿化工艺技术路线

Fig.1 Technological route of carbon dioxide non in situ mineralization

废的累计堆存量已经达到数百亿吨，而且还保持着每年新产生15亿t的高速增长，堆存和填埋需要占用大量的土地资源，产生扬尘影响空气质量，重金属渗透到土壤中还会造成土壤污染^[26]。

科研人员对煤基固废综合利用开展了大量的研究工作，贾敏^[27]采用煅烧方式对煤矸石进行活化，将主要物相高岭石转换为了活性较高的偏高岭石，酸浸液采用“一步酸溶法”工艺可以生产出国标冶金级氧化铝；李慧婉等^[28]以SnCl₄、ZnCl₂、煤矸石和NaOH为原料，采用沸腾回流法制备了煤矸石复合物，可用来催化降解敌敌畏、乐果、敌百虫、乙酰甲胺磷、马拉硫磷五种常见有机磷农药，改善土壤性能并保护环境。李沛伦^[29]在对粉煤灰进行酸改性法、碱改性法和盐改性对比中发现，酸改性粉煤灰对选矿废水COD有较好的去除率，改性后的粉煤灰也可用于处理含磷废水^[30]；巩睿鹏^[31]以酒钢集团某电厂低铝粉煤灰为原料，采用预脱硅+两组分烧结法，将粉煤灰转化为氢氧化铝、石膏、净水剂、硅胶等产品，且无二次废渣排放。欧彦君^[32]对粉煤灰基新型多功能土壤调理剂开展了研究，以期改善耕地质量，固化重金属，提高农作物产量。饶玲丽^[33]以贵州低钙粉煤灰为原料，从成型压力、烧成制度、骨料粒径入手，开展了透水砖的制备研究。研究人员^[34]还以粉煤灰、煤矸石、气化渣为原料合成沸石分子筛及纳孔材料开展了大量研究。

鉴于我国能源结构以煤为主的特殊性，每年都会产生大量的煤基固废，制约着煤炭的绿色高效利用，借助二氧化碳矿化技术，在消耗煤基固废高效制备绿色建材的同时，也实现了二氧化碳的资源化利用^[35]。

2.1 矿化养护动力学

矿化反应可能发生在气、固或气、液、固两

相及三相交界处,一些研究人员提出矿化反应受扩散过程影响,在反应过程初期受二氧化碳气体扩散速度影响,随着反应的不断进行,矿化产物致密层的产生,会降低整个反应体系的孔隙率,影响二氧化碳的扩散能力。

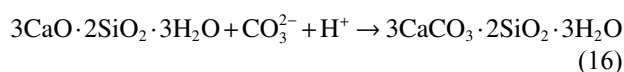
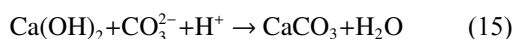
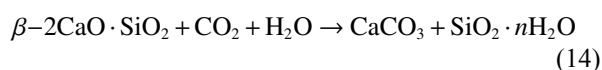
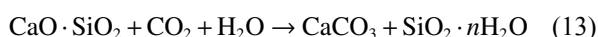
提高二氧化碳气体浓度和压力,能够显著增加在矿化反应体系中的反应和溶解速率,研究人员通过实验证明增加养护压力,可以提高二氧化碳的吸收量,这是因为二氧化碳的扩散能力随着养护压力的增加而提高;矿化反应可常温下进行,提高温度可加快二氧化碳在空隙和反应层中的扩散,但过高的温度不利于在空隙液中的溶解,如有的学者^[36]提出超过 75 °C 就不利于水泥的结构稳定性。孔隙水参与矿化反应,但产物会堵塞微孔,限制二氧化碳进一步往深层次的扩散;矿化反应在 2~4 h 内即可完成,反应速率随着养护时间的延长而降低,养护方法对比见表 2。

表 2 混凝土养护方法对比
Table 2 Comparison of concrete curing methods

养护方法	养护压力/ MPa	养护温度/ °C	时间	备注
自然养护	0.1	20~25	7~28 d	过程缓慢
蒸压养护	0.8	175	≥5 h	能耗高
矿化养护	1~1.5	40	2~4 h	二氧化碳资源化利用

2.2 矿化养护混凝土

近十年高强度轻质混凝土发展十分迅速,一般以石英砂、粉煤灰、煤矸石、矿渣、水泥、石灰、纤维等添加剂为主要原材料。利用水化成型后体系中的碱性组分,如未水化的硅酸二钙、硅酸三钙,水化的氢氧化钙,硅酸钙凝胶和二氧化碳进行碳酸化反应,取代蒸压养护,实现产品力学性能的提升。矿化后混凝土内部孔隙和界面结构处会形成碳酸盐产物,并通过界面过渡区消除效应、填充效应和产物层效应,降低混凝土的孔隙率,结构实现致密化,混凝土的强度和耐久性得到改善^[37],矿化方程式如下:



研究人员^[38-39]从不同二氧化碳压力、反应温

度和时间条件下对二氧化碳矿化养护轻质混凝土开展了研究,发现矿化反应放热迅速,主要在前十五分钟左右发生反应,与蒸汽养护相比,反应养护时间可大大缩短,从 18~24 h,降低到 2~4 h 就可达到相同的硬度,并且矿化后的混凝土预制件在长期户外使用后,干燥收缩和吸湿量小于蒸汽养护的预制件,表明矿化养护产品具有更好的结构稳定性。Duo Zhang^[40]将粉煤灰、水和水泥按照 0.25:0.5:1 的比例进行混凝土设计,经过预养护后,在 0.5 MPa 纯二氧化碳气氛下养护 12 h,最终掺混 20% 粉煤灰的砂浆产品抗压强度可达到 112 MPa。

陈铁锋^[41]通过实验发现水泥基材料经由碳化养护可有效地提高水泥净浆早期抗压强度,还能改善水泥石孔结构,降低孔隙率,将部分毛细孔转化为无害的凝胶孔,并提高水泥石表面的密实度,将易溶解的氢氧化钙转化为稳定的碳酸钙,从而有效地减少水泥石在溶蚀过程中的质量损失和强度损失。

此外传统纤维掺杂复合水泥材料经过矿化后,碱度有所下降,同时降低了前期预养护过程中硅、铝、硫等离子的扩散速度,提高了致密度,改善了纤维与胶凝材料的界面效应,有利于产品性能的长期稳定保持^[42]。

传统的蒸汽养护技术 1 t 混凝土产品消耗蒸汽 0.073 t,即蒸养混凝土吨产品碳排放量为 0.021 t。此外传统的水泥熟料吨产品碳排放量为 0.866 t,以煤基固废产品取代部分水泥熟料,可间接降低二氧化碳排放,以矿化养护技术取消蒸汽养护,将 CO₂ 直接转化为碳酸盐,预计每吨水泥砌块产品消耗二氧化碳 0.034 t,间接减排 0.021 t。我国煤基固废每年产生大约 15×10⁸ t,若采用矿化养护,每年可实现减排二氧化碳 1×10⁸ t 以上。

2.3 粉煤灰和煤矸石矿化养护制砖

国家发展改革委、国土资源部等部门发布的《关于印发进一步做好禁止使用实心粘土砖工作的意见的通知》明令规定禁用粘土多孔砖、空心砖等其他粘土制品,这为煤基固废砖的应用和发展提供了机遇。此外为防止城市内涝,具有优良的透水性能和透气性能、良好的吸声降噪性能的透水砖发展前景也十分广阔。传统粉煤灰制砖以粉煤灰、煤矸石为基材,掺混石灰、水泥、石膏后,再经坯料制备、压制成型,最后通过高压或

常压蒸汽养护。

但蒸汽养护存在着能耗高和成本高等缺点,研究人员通过对固废进行碳酸化养护处理,开发出免烧砖技术。宋佳奕等^[43-45]以钢渣、粉煤灰、电石渣、炉渣、水泥为原料,研究出轻质实心混凝土砖技术,保证水泥比例不低于10%的前提下,钢渣、粉煤灰、炉底渣的含量可达60%~70%,经过预养护、矿化养护和水化养护后,制得混凝土实心砖产品满足MU15的标准。席向峰^[46]开发了一种以粉煤灰掺混生石灰、石膏、发泡剂、稳定剂为原料的制砖工艺,以醇胺类溶液吸收二氧化碳,与粒径为20~100 μm原粉进行预混合,在均化和养护过程中持续通入二氧化碳,保证体积浓度≥10%,养护压力≥0.1 MPa,保证质量的同时养护时间远小于蒸汽养护。

一些研究人员^[47]开发了无水泥的高钙和低钙粉煤灰砖产品,并进行了对比,发现高钙粉煤灰更容易生成致密的胶凝材料,在75℃下进行矿化反应7 d后,胶结固体强度达到了35 MPa,低钙粉煤灰固碳率和产品强度较差,这是由于碱金属含量低,矿化强度不高导致的,还发现产品砖的抗压强度和固碳量之间符合线性关系。

2.4 其他

云砬石具有保温蓄热、防渗抗冻、耐火抗震、吸音隔音等多种优异性能,是一种新型高强度轻质的骨料,可广泛应用在装配式建筑板材、预拌混凝土和预拌砂浆、道路桥领域、铁路领域、装饰混凝土、透水路面、景观铺设等领域,在性能上可以完全取代天然砂石。面对天然砂石开采受限的局面,可将煤矸石、粉煤灰、电石渣粉碎,成球,在1 MPa二氧化碳气氛下进行矿化免烧制备得到。还可将电石渣与铵盐浸取,通入二氧化碳制取碳酸钙微粉,产品可广泛应用于塑料、橡胶、涂料、胶黏剂、卷烟纸、油墨等领域。

2.5 商业化示范案例

冰岛 CarbFix 公司建成一套4 000 t二氧化碳封存的碳捕捉及封存(CCS)项目,将二氧化碳溶于水,注入1 000 m地下的玄武岩与钙、镁、铁发生反应生成碳酸盐,自2014年来共有 8.5×10^4 t二氧化碳被注入地下。内蒙古包融环保新材料有限公司以钢渣等固废和二氧化碳进行矿化,最终形成高纯碳酸钙及含铁料等产品,项目已获批建设;中盐安徽红四方新型建材科技有限公司利用

气化渣、电石渣、粉煤灰等大宗固废,在不借助外部热源,不使用任何水泥的条件下制备出高强度、固碳率15%、负碳排放的墙体材料、再生骨料、市政道路材料、生态护坡挡墙等系列产品,该项目试运行成功,目前正在进行设备改造尤其是二氧化碳气路管道。由于二氧化碳遇水呈弱酸性,因此矿化反应器和相关管路需要进行防腐处理,此外需要考虑大量低活性固废(粉煤灰、气化渣、铸造砂、建筑垃圾等)的协同处置。

3 结 论

(1)为支撑经济发展,到2035年我国基本实现社会主义现代化,能源消费总量和二氧化碳排放总量仍将继续增加,在碳中和大趋势下,中国能源结构、产业结构、消费结构将会发生重大区域性结构转变。在这种情况下,到2030年,中国承诺单位国内生产总值二氧化碳排放将比2005年下降65%以上,非化石能源占一次能源消费比重将达到25%左右,森林蓄积量将比2005年增加 60×10^8 m³,风电、太阳能发电总装机容量将达到 12×10^4 kW以上。

(2)从CCUS技术全产业链分析,捕集成本最高,占总成本的60%~70%,火电行业是我国二氧化碳最大的排放源,对现有燃煤电厂来说,根据技术成熟度和应用场景约束条件,燃烧后捕集最容易推广,加快捕集技术的更新迭代十分迫切。对煤化工和石油化工行业,二氧化碳的浓度较高,捕集成本相对较低,可有序开展CCUS全流程技术示范工程。

(3)CCUS术是我国实现“碳中和,碳达峰”的关键技术。二氧化碳地质封存利用技术,像封存强化采油、驱替煤层气、强化天然气和页岩气开采、强化深部咸水开采、强化地热开采、铀矿地浸开采等,至2030年地质封存利用减碳潜力可达 2×10^8 t/年;二氧化碳生物利用技术,像微藻合成生物燃料、功能营养品、饲料添加剂等化学品、二氧化碳气肥利用、微生物吸收二氧化碳合成苹果酸,至2030年生物利用减碳规模可达 300×10^4 t/年;二氧化碳制化学品技术,采用天然气重整、环氧乙烷或环氧丙烷共聚、绿氢与绿氨合成、光催化电解等技术手段可以获得甲醇、油品燃料、PC及锂离子电池电解液、DMF、PPC、碳纳米管等一系列高附加值产品,到2030年化工

合成路线减碳能力可达到 1×10^8 t/年。

(4) 我国煤基固废累计堆放量远远超过一亿吨, 并且每年新增 15×10^8 t, 浪费大量的土地资源, 并严重污染环境。电石渣、煤矸石、气化渣、粉煤灰等通过矿化技术, 将固废中含有钙镁元素的化合物进行碳酸化, 可生产优质环保型建筑材料, 如混凝土预制件、透水砖、云砬石和纳米碳酸钙等, 矿化技术还能代替蒸汽养护。借助二氧化碳矿化能够生产一系列满足强度和耐久性要求的绿色建材产品, 将煤基固废和二氧化碳结合, 实现废弃物的资源化利用, 到 2030 年固碳能力可达 1×10^8 t/年, 对保障未来经济社会的可持续发展具有非常重要的意义。

参考文献:

- [1] 周天军, 陈梓明, 陈晓龙, 等. IPCC AR6 报告解读: 未来的全球气候-基于情景的预估和近期信息[J]. 气候变化研究进展, 2021, 17(6):652-663.
- ZHOU T J, CHEN Z M, CHEN X L, et al. Interpreting IPCC AR6: future global climate based on projection under scenarios and on near-term information[J]. Climate Change Research., 2021, 17(6):652-663.
- [2] 李政, 陈思源, 董文娟, 等. 现实可行且成本可负担的中国电力低碳转型路径[J]. 洁净煤技术, 2021(2):1-7.
- LI Z, CHEN S Y, DONG W J, et al. Feasible and affordable pathways to low-carbon power transition in China[J]. Clean Coal Technology, 2021(2):1-7.
- [3] 周天军, 陈晓龙. 《巴黎协定》温控目标下未来碳排放空间的准确估算问题辨析[J]. 中国科学院院刊, 2022(2):216-229.
- ZHOU T J, CHEN X L. Perspective on challenges in accurately estimating remaining carbon budget for climate targets of paris agreement[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022(2):216-229.
- [4] 苏健, 梁英波, 丁麟, 等. 碳中和目标下我国能源发展战略探讨[J]. 中国科学院院刊, 2021, 36(9):1001-1009.
- SU J, LIANG Y B, DING L, et al. Research on China's energy development strategy under carbon neutrality[J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2021, 36(9):1001-1009.
- [5] 舒印彪, 张丽英, 张运洲, 等. 我国电力碳达峰、碳中和路径研究[J]. 中国工程科学, 2021(6):1-14.
- SHU Y B, ZHANG L Y, ZHANG Y Z, et al. Carbon peak and carbon neutrality path for China's power industry[J]. Strategic Study of CAE, 2021(6):1-14.
- [6] 魏宁, 刘胜男, 李桂菊, 等. CCUS 对中国粗钢生产的碳减排潜力评估[J]. 中国环境科学, 2021(12):5866-5874.
- WEI N, LIU S N, LI G J, et al. Mitigation potential evaluation of CO₂ capture and storage in crude steel industries of China[J]. China Environmental Science, 2021(12):5866-5874.
- [7] 袁闪闪, 陈潇君, 杜艳春, 等. 中国建筑领域 CO₂ 排放达峰路径研究[J]. 环境科学研究, 2022(2):394-404.
- YUAN S S, CHEN X J, DU Y C, et al. Pathway of carbon emission peak of China's building sector[J]. Research of Environmental Sciences, 2022(2):394-404.
- [8] 何振嘉, 罗林涛, 杜宜春, 等. 碳中和背景下矿区生态修复减排增汇实现对策[J]. 矿产综合利用, 2022(2):9-14.
- HE Z J, LUO L T, DU Y C, et al. Countermeasures to realize ecological restoration and emission reduction and increase of sinks in mining areas under the background of carbon neutrality[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):9-14.
- [9] 江涛, 魏小娟, 王胜平, 等. 固体吸附剂捕集 CO₂ 的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022(1):42-57.
- JIANG T, WEI X J, WANG S P, et al. Research progress on solid sorbents for CO₂ capture[J]. Clean Coal Technology, 2022(1):42-57.
- [10] 曾荣树, 石晓闪, 肖建新, 等. 煤化工产业与二氧化碳地质封存[J]. 洁净煤技术, 2014(5):1-5, 8.
- ZENG R S, SHI X S, XIAO J X, et al. Coal chemical industry and geological storage of carbon dioxide in China[J]. Clean Coal Technology, 2014(5):1-5, 8.
- [11] 刘道杰, 史英, 轩玲玲, 等. 特高含水油藏开发后期深部调驱+二氧化碳吞吐技术[J]. 特种油气藏, 2018(2):65-69.
- LIU D J, SHI Y, XUAN L L, et al. In-depth profile control and carbon dioxide huff-puff in the late stage of ultra-high water-cut oil reservoir development[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2018(2):65-69.
- [12] 叶航, 刘琦, 彭勃. 基于二氧化碳驱油技术的碳封存潜力评估研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021(2):107-116.
- YE H, LIU Q, PENG B. Research progress in evaluation of carbon storage potential based on CO₂ flooding technology[J]. Clean Coal Technology, 2021(2):107-116.
- [13] 苏佳纯, 肖钢. 利用微生物促进煤层间 CO₂ 甲烷化的新方法[J]. 煤炭转化, 2013(4):90-93.
- SU J C, XIAO G. A proposed pathway to stimulate biogenic methane production from coal and injected carbon dioxide[J]. Coal Conversion, 2013(4):90-93.
- [14] 张青林, 周义朋, 穆志军, 等. CO₂+O₂ 地浸采铀强化浸出试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(12):48-53.
- ZHANG Q L, ZHOU Y P, MU Z J, et al. Field trial on enhanced in-situ leaching of uranium by CO₂+O₂ leaching[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(12):48-53.
- [15] 张骞, 夏戡, 伍皓, 等. 云南煤系铀资源潜力分析与典型矿床铀赋存状态研究[J]. 矿产综合利用, 2021(5):106-112.

- ZHANG Q,XIA Y,WU H,et al. Potential analysis of uranium resources in coal measures and study on uranium occurrences of typical ore deposits in Yunnan Province[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):106-112.
- [16] 樊贵县. 二氧化碳地质封存大气监测系统及监测分析研究[D]. 西安:西安科技大学, 2016.
- FAN G X. Research on atmospheric monitoring system and monitoring analysis of carbon dioxide geological storage [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2016.
- [17] 周颖,蔡博峰,曹丽斌,等. 中国碳封存项目的环境应急管理研究[J]. 环境工程, 2018(2):1-5.
- ZHOU Y, CAI B F, CAO L B. Study on environmental emergency management of China's carbon sequestration projects[J]. *Environmental Engineering*, 2018(2):1-5.
- [18] 李煦,荣峻峰,宗保宁. 微藻碳减排与生物质利用技术研究进展[J]. *石油炼制与化工*, 2021(10):62-71.
- LI X, RONG J F, ZONG B N. Research progress of carbon emission reduction by microalgae and biomass utilization[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2021(10):62-71.
- [19] 刘立明, 胡贵鹏, 陈修来,等. 一株固定 CO₂ 产苹果酸的大肠杆菌工程菌的构建及应用, CN110951660A [P]. 2020.
- LIU L M, HU G P, CHEN X L, et al. Construction and application of an engineering strain of *Escherichia coli* that immobilizes CO₂ to produce malic acid, CN110951660A [P]. 2020.
- [20] 陈倩倩,顾宇,唐志永,等. 以二氧化碳规模化利用技术为核心的碳减排方案[J]. 中国科学院院刊, 2019(4):478-487.
- CHEN Q Q, GU Y, TANG Z Y, et al. Carbon dioxide sizable utilization technology based carbon reduction solutions[J]. *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, 2019(4):478-487.
- [21] 白建伟,廖霞,李光宪. 用超临界二氧化碳技术制备硅橡胶/碳纳米管/炭黑复合导电泡沫材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2017(7):155-160+166.
- BAI J W, LIAO X, LI G X. Preparation of silicone rubber/carbon nanotubes/carbon blacks composite generated foam by supercritical carbon dioxide[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017(7):155-160+166.
- [22] 吴红军,刘悦,毛前军,等. 一种高温电解 CO₂ 制碳纳米管系统的改进方法[P]:CN105386076A, 2016-03-09.
- WU H J, LIU Y, MAO Q J, et al. An improved method for the preparation of carbon nanotubes by high temperature electrolysis of CO₂ [P]: CN105386076A, 2016-03-09.
- [23] 张文勇. 电极材质对熔盐电解制备碳纳米管的影响试验研究[J]. *当代化工*, 2020(11):2477-2481.
- ZHANG W Y. Experimental study on the effect of electrode materials on the preparation of carbon nanotubes by molten salts electrolysis[J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020(11):2477-2481.
- [24] 黄浩. 基于水化惰性胶凝材料的 CO₂ 矿化养护建材机制研究[D]. 杭州:浙江大学, 2019.
- HUANG H. Research on the mechanism of CO₂ mineralized maintenance building materials based on hydrated inert cementitious materials [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [25] 胡成涛. 固体废弃物轻质混凝土的二氧化碳矿化养护研究[D]. 杭州:浙江大学, 2019.
- HU S T. Research on carbon dioxide mineralization curing of solid waste lightweight concrete [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [26] 李杰峰. 矿区煤矸石堆对土壤重金属污染时空特征研究[J]. *矿产综合利用*, 2022(2):181-186.
- LI J F. Study on Temporal and Spatial characteristics of heavy metal pollution in coal gangue piles in mining area[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):181-186.
- [27] 贾敏,杨磊. 煤矸石煅烧活化提取氧化铝技术研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):140-144.
- JIA M, YANG L. Study on technology of alumina extraction from coal gangue activated by calcination[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):140-144.
- [28] 李慧婉,和东芹,谢娟,等. SnO₂-ZnO/煤矸石复合物光催化降解有机磷农药的性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):185-190.
- LI H W, HE D Q, XIE J, et al. Study on the photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides by SnO₂-ZnO/coal cangue composite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):185-190.
- [29] 李沛伦,胡真,王成行,等. 酸改性粉煤灰的制备及其降解选矿废水 COD 研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):103-108.
- LI P L, HU Z, WANG C X, et al. Experimental study on preparation of acid modified fly ash and its degradation of COD in mineral processing wastewater[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):103-108.
- [30] 闫玉兵. 改性粉煤灰对含磷废水的处理研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):34-44.
- YAN Y B. Research on modified fly ash treats for phosphorus wastewater[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):34-44.
- [31] 巩睿鹏. 酒钢集团某电厂低铝粉煤灰综合利用技术研究[D]. 西安:长安大学, 2018.
- GONG R P. Research on comprehensive utilization technology of low aluminum fly ash in a power plant of Jiuquan Iron and Steel Group [D]. Xi'an: Chang'an University, 2018.
- [32] 欧彦君. 粉煤灰基新型多功能土壤调理剂增产提质机理[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究

所),2021。

OUY J.Mechanism of yield increase and quality improvement of new multifunctional soil conditioner based on fly ash [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2021.

[33] 饶玲丽. 粉煤灰理化性质分析及粉煤灰透水砖的制备研究[D]. 贵阳:贵州大学,2006.

RAO L L. Analysis of physical and chemical properties of fly ash and study on preparation of fly ash permeable brick [D]. Guiyang: Guizhou University, 2006.

[34] 谢娟,夏润南,赵树春,等. ZnO/煤矸石复合光催化剂的制备与性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):126-129.

XIE J ,XIA R N,ZHAO S C,et al. Preparation and properties of ZnO/coal gangue composite photocatalysts[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):126-129.

[35] 尚丽,刘双,沈群,等. 典型二氧化碳利用技术的低碳成效综合评估[J]. *化工进展*, 2022(3):1199-120.

SHANG L, LIU S, SHEN Q, et al. Comprehensive evaluation of low carbon performance of typical carbon dioxide utilization technologies[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022(3):1199-120.

[36] Zhang Duo, Ghoulhazaid, Shao Yixin. Review on carbonation curing of cement-based materials[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21:119-131.

[37] 孙一夫,李凤军,何文,等. 二氧化碳矿化养护加气混凝土试验研究[J]. *洁净煤技术*, 2021(2):237-245.

SUN Y F, LI F J, HE W, et al. Investigation on CO₂ mineralization curing of aerated concretes[J]. *Clean Coal Technology*, 2021(2):237-245.

[38] SHICJ, WUYZ. Studies on some factors affecting CO₂ curing of lightweight concrete products[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2008(8/9):1087-1092.

[39] 左骁遥,房晓红,曾凡桂. 二氧化碳在高岭石孔隙中吸附的分子模拟[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):163-167.

ZUO X Y,FANG X H,ZENG F G. Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in kaolinite pores[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):163-167.

[40] Duo Zhang, Xinhua Cai, Yixin Shao. Carbonation curing of precast fly ash concrete[J]. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2016(11):04016127

[41] 陈铁锋.水泥基材料碳化养护及其对透水混凝土的改性机理[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.

CHEN T F. Carbonization curing of cement-based materials and its modification mechanism for permeable concrete [D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2020

[42] Tonolighd, Pizzolvd, Urreag, et al. Rationalizing the impact of aging on fiber-matrix interface and stability of cement-based composites submitted to carbonation at early ages[J]. *Journal of Materials Science*, 2016(17):7929-7943.

[43] 宋佳奕. 碳酸化养护固废免烧砖配方优化研究及工业示范[D]. 杭州:浙江大学, 2021.

SONG J Y.Optimization research and industrial demonstration of carbonated curing solid waste unburned brick formula [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.

[44] 刘洋,张春霞. 钢铁渣的综合利用现状及发展趋势[J]. *矿产综合利用*, 2019(2):21-25.

LIU Y,ZHANG C X. Comprehensive utilization situation and development trend of iron and steel slag in China and abroad[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):21-25.

[45] 赵礼兵,王帅,李国峰,等. 透水砖研究现状及影响因素[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):6-8.

ZHAO L B,WANG S,LI G F,et al. Current situation and influencing factors of permeable brick[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):6-8.

[46] 席向峰,冯浩,詹敬杰. 一种矿化二氧化碳制砖工艺[P]. 四川省:CN113336514A,2021-09-03.

XI X F, FENG H, ZHAN J J. A brick making process of mineralized carbon dioxide [P]. Sichuan Province: CN113336514A, 2021-09-03.

[47] Wei Z , Wang B , Falzone G , et al. Clinkering-free cementation by fly ash carbonation[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 23:117-127.

Status of Carbon Dioxide Utilization Technology and Analysis of Coal-based Solid Waste Mineralization Utilization

WANG Dayong¹, GU Xiaohu¹, FANG Mengxiang², WANG Tao², LIN Xiongchao³

(1.Coking coal Resources Development and Utilization State Key Laboratory, China Pingmei Shenma Group, Henan Shenma Hydrogen Chemical Co., Ltd., Pingdingshan, Henan 467000, China; 2.State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China; 3.School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing),

Beijing 100083, China)

Abstract: Carbon emission reduction and carbon neutralization technology have become the focus of current researchers. This paper summarizes the utilization technology of carbon dioxide at home and abroad, introduces the geological storage and utilization technology of carbon dioxide, expounds the biological application technology of carbon dioxide, discusses the technical path of producing a series of high value-added products with carbon dioxide as raw materials, and focuses on the comprehensive utilization technology of carbon dioxide and coal-based solid waste. Through mineralization technology, carbide slag, coal gangue, gasification slags, fly ash, etc. can produce high-quality environment-friendly building materials and replace steam curing. With the help of carbon dioxide mineralization, a series of green building materials products that meet the requirements of strength and durability can be produced, and coal-based solid waste and carbon dioxide can be combined to realize the resource utilization of waste, which is of great significance to ensure the sustainable development of the future economy and society.

Keywords: carbon peak; carbon neutralization; carbon dioxide utilization; based-coal solid waste; carbon dioxide mineralization

////////////////////////////////////
(上接第185页)

- [11] FUERSTENAU M C, KUHN M C, ELGILLANI D A. The role of dioxanthogen in xanthate flotation of pyrite[J]. Transactions of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1968, 241:148-156.
- [12] 沈继财. 部分快速浮选新工艺在某硫化铜矿中的应用研

究[J]. [矿产综合利用](#), 2019(1):48-50.

SHEN J C. Study on new flowsheet of part of the fast flotation for some sulfide copper ore[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2019(1):48-50.

Flotation Test of a High-grade Secondary Copper Sulfide Ore from Serbia

YANG Yuankun^{1,2}, LIAO Yinying¹

(1.Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang, Fujian 364200, China; 2.Faculty of Mining and Geology University of Belgrade, Belgrade 11000, Serbia)

Abstract: In view of a high-grade secondary copper sulfide ore from Serbia, combined with ore properties and flotation process characteristics, a series of experiments on grinding fineness, regulator, depressant, collector species and their dosage, and regrinding fineness of rougher concentrate were carried out, and the optimum range of technological parameters was determined. The process flow of copper preferential flotation and regrinding and recleaning of rougher concentrate is adopted. Though the closed-circuit test of one roughing, two cleaning, and two scavenging, the copper concentrate is obtained with yield of 8.3%, copper grade of 25.87% and recovery of 91.37%, the gold content of copper concentrate is 5.9 g/t, and the gold recovery rate is 28.15%. The copper and gold recovery indexes of the copper concentrate are within the prediction range of the process mineralogy. The recommended process is simple and the index is excellent, which provides strong data support for the mine development.

Keywords: copper sulfide; secondary sulfide; mineral processing test; copper-pyrite separation