

[1]郑旭帆,黄艳,徐冬,等.碱性固废CO₂矿化利用技术工程应用进展[J/OL].洁净煤技术,1-14[2024-11-19].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20240730.1432.011.html>.

碱性固废 CO₂ 矿化利用技术工程应用进展

郑旭帆¹, 黄艳², 徐冬¹, 杨亚利², 余学海¹, 王亮¹, 刘永平², 李建新², 赵瑞¹

(1.国家能源集团 新能源技术研究院有限公司, 北京 102209; 2.国能锦界能源有限责任公司, 榆林 719319)

摘要: 随着全球碳排放问题日益严重, CO₂矿化技术成为应对气候变化的有效手段之一。首先提出了碳排放和气候变化的背景, 指出CO₂矿化技术在工业体系碳排放问题中的重要性。随后, 介绍了CO₂矿化技术的基本原理, 包括控制CO₂吸收速率的三个主要步骤和分子扩散的四种主要阻力。接着, 针对矿化技术路线, 从直接法和间接法方面分别介绍技术路线目前发展现状, 优缺点及技术瓶颈, 直接法的优点是工艺路线简单, 不需加入添加剂, 缺点是矿化产品中碳酸盐和杂质分离困难, 造成产品利用困难, 技术瓶颈在于研发高效矿化反应器及打通产品规模化应用路线, 间接法的优点是可生产纯碳酸钙产品, 产品价值较高, 缺点是工艺复杂, 消耗浸出剂, 需增加额外废水、尾气处理工序, 技术瓶颈在于实现浸出剂的高效循环利用, 降低浸出剂消耗, 并实现无害化废水废气处理。然后介绍了技术路线对应的工程示范项目, 如CO₂矿化养护混凝土制砖、粉煤灰矿化、电石渣矿化等, 介绍了这些项目的工艺路线等基本情况, 概述了项目产能、投资和目前推进情况, 并对每种技术方案进行优缺点, 规模化应用前景及存在问题进行论述。最后, 提出了技术路线选择的适应性分析, 强调了技术成熟度、应用场景匹配度、矿化产品经济性和工艺的能耗与环保性四方面的重要因素, 展望了该技术推广应用的前景与挑战。对于碱性固废CO₂矿化技术的工程应用进展进行了详尽的概述, 为碱性固废CO₂矿化技术大规模应用推广提供借鉴。

关键词: 碱性固废, CO₂矿化, CO₂矿化养护, CO₂矿化充填

中图分类号: TK09

文献标志码: A

Alkaline solid waste CO₂ mineralization utilization technology engineering application progress

ZHENG Xufan¹, HUANG Yan², XU Dong¹, YANG Yali², YU Xuehai¹, WANG Liang¹, LIU Yongping², LI Jianxin², ZHAO Rui¹

(New Energy Technology Research Institute, CHN ENERGY, Beijing 102209, China; 2. Jinjie Energy Co., Ltd, CHN ENERGY, Yulin 719319)

Abstract: As global carbon emissions become increasingly severe, CO₂ mineralization technology has become one of the effective means to address climate change. Firstly, the background of carbon emissions and climate change was presented, highlighting the importance of CO₂ mineralization technology in addressing carbon emissions in industrial systems. Subsequently, the basic principles of CO₂ mineralization technology were introduced, including the three main steps to control the CO₂ absorption rate and the four main resistances of molecular diffusion. Next, regarding the mineralization technology route, the current development status, advantages and disadvantages, and technical bottlenecks of the technology route are introduced from the perspectives of direct method and indirect method. The advantage of direct method is that the process route is simple and does not require additives. The disadvantage is that it is difficult to separate carbonates and impurities in mineralized

products, resulting in difficulties in product utilization. The technical bottleneck lies in the development of efficient mineralization reactors and the integration of product scale application routes. The advantage of indirect method is that it can produce pure calcium carbonate products with high product value. The disadvantage is that the process is complex and consumes leaching agents, requiring additional wastewater and exhaust gas treatment processes. The technical bottleneck is to achieve efficient recycling of leaching agents, reduce leaching agent consumption, and achieve harmless wastewater and exhaust gas treatment. Then, the engineering demonstration projects corresponding to the technical route were introduced, such as CO₂ mineralization curing concrete brick making, fly ash mineralization, carbide slag mineralization, etc. The basic information of the process routes of these projects was introduced, and the project production capacity, investment, and current progress were summarized. The advantages and disadvantages of each technical scheme, the prospects of large-scale application, and the existing problems were discussed. Finally, adaptability analysis of the technology route selection was proposed, emphasizing four important factors: technological maturity, application scenario matching, mineralization product economy, and energy consumption and environmental protection of the process. The prospects and challenges for the promotion and application of this technology were discussed. A detailed overview of the engineering application progress of alkaline solid waste CO₂ mineralization technology was provided, providing reference for the large-scale application and promotion of alkaline solid waste CO₂ mineralization technology.

Keywords: alkaline solid waste, CO₂ mineralization, CO₂ mineralization curing, CO₂ mineralization filling

收稿日期: ; 责任编辑: DOI:

基金项目: 国家重点研发计划 CO₂矿化制备煤矿井下全固废防(灭)材料关键技术与工业示范(2022YFB4100012)

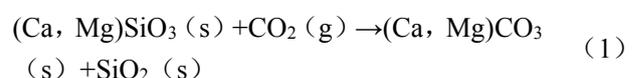
作者简介: 郑旭帆(1998-), 男, 山西运城人, 研究员, 研究方向为固废 CO₂矿化利用. Email:200820561@ceic.com. 通讯作者: 赵瑞(1984-), 女, 陕西榆林人, 教授级高工, 研究方向为 CO₂捕集利用与封存. Email:16810096@ceic.com.

0 引 言

根据国际能源署的评估, 2022 年全球碳排放量中与能源相关的超过 368 亿吨, 中国能源相关的碳排放量约为 121 亿吨^[1]。二氧化碳排放造成的温室效应及全球变暖问题正在成为全人类关注的焦点, 根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)最新发布的六次评估报告综合报告《气候变化 2023》显示, 全球温升将在 2040 年前达到 1.5℃, 且将很难控制在 2℃以内, 将会导致气候危害多发并发^[2], 综合考虑我国“富煤、缺油、少气”的资源禀赋影响以及钢铁工业、水泥工业、汽车工业、电力工业等传统工业领域的生产运行模式, CO₂捕集、利用与封存(CCUS)技术可以有效应对传统工业为主的

工业体系碳排放难题, 在碳中和情景下, 2060 年我国 CCUS 捕集利用量将达 16 亿 CO₂吨/年。IEA 预估利用 CCUS 技术, 从 2017 年到 2060 年全球可以减少 280 亿吨的 CO₂排放^[1]。

CO₂矿化(又称矿物碳酸化)是由 Seifritz 在 1990 年提出的^[3], 是 CO₂捕集、利用与封存(CCUS)技术体系中的一项重要 CO₂利用手段, 该技术被认为是遏制大气温室气体排放以缓解气候变化的有效途径之一^[4]。它是模仿硅酸盐矿物自然风化的过程, 即 CO₂与碱金属或碱土金属的氧化物(例如氧化钙(CaO)和氧化镁(MgO))反应, 通过以下反应式(1)形成碳酸盐:



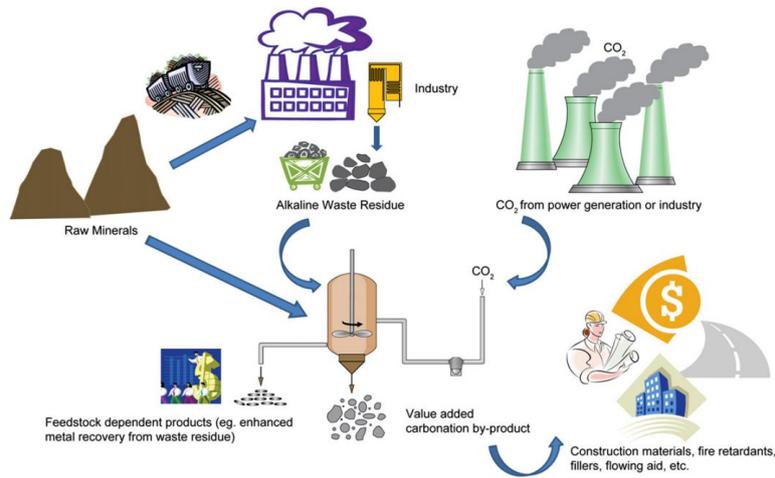


图 1 CO₂ 矿化示意图^[11]

Fig. 1 Schematic diagram of CO₂ mineralization^[11]

矿化过程中产生的碳酸盐的化学性质稳定，几乎可以永久储存 CO₂。矿化反应过程是放热的^[5]，在热力学上是可以自发进行的。矿化研究初始阶段，学者采用天然矿石如蛇纹石、橄榄石、硅灰石、玄武岩等与 CO₂ 反应生成稳定的碳酸盐^[6-9]，然而由于碳酸化转化率比较低，导致需要采用更大的反应器或苛刻的工艺来驱动碳酸化反应^[10]，因此天然矿石矿化是一项极具挑战性且成本高昂的技术^[11]，此外，天然矿石所需的研磨和活化阶段（通常在高温和高压下进行）将造成严重的环境影响，这可能折损固定 CO₂ 带来的收益^[12-15]。相比之下，碱性固体废物由于其相对较高的反应活性和固有碱度而更适合 CO₂ 矿化，且一般距离工业碳排放源较近，因此矿化原材料成本更低^[16]，也不需要像天然矿物那样高耗能和高成本的加工和预处理，使用碱性固体废物的 CO₂ 矿化在热力学上是有利的^[17]，在接近环境条件下具有更快速的反应动力学，因此工艺条件更加温和，反应能耗更低^[18]。可用于 CO₂ 矿化的典型碱性固废包括粉煤灰、电石渣、钢渣、磷石膏、

焚烧炉残留物、采矿/矿物加工尾矿等^[19-28]。

笔者综述了碱性固废 CO₂ 矿化利用的工程进展，当前碱性固废 CO₂ 矿化技术整体处于中试和工程示范阶段，研究聚焦于利用碱性固废矿化制备建材或高值碳酸盐产品，目前最大规模的示范项目处于万吨级规模，未来限制该技术发展的主要因素取决于应用场景适用性，矿化产品经济性以及工艺的能耗和环保性。

1 碱性固废矿化原理

自然状态下矿石的碳酸化过程可以通过图 2 所示的原理来解释，该机理是加拿大的 A. Gras 教授团队利用同位素法分析杜蒙镍项目矿山废物中矿物碳酸化过程所揭示出的^[29]，他们提出了控制 CO₂ 吸收速率的三个主要步骤，如图 2 所示：（1）气态 CO₂ 向多孔介质等不饱和相的扩散，（2）气态 CO₂ 在间隙水中的溶解，（3）金属碳酸盐从间隙水中的沉淀^[30]。

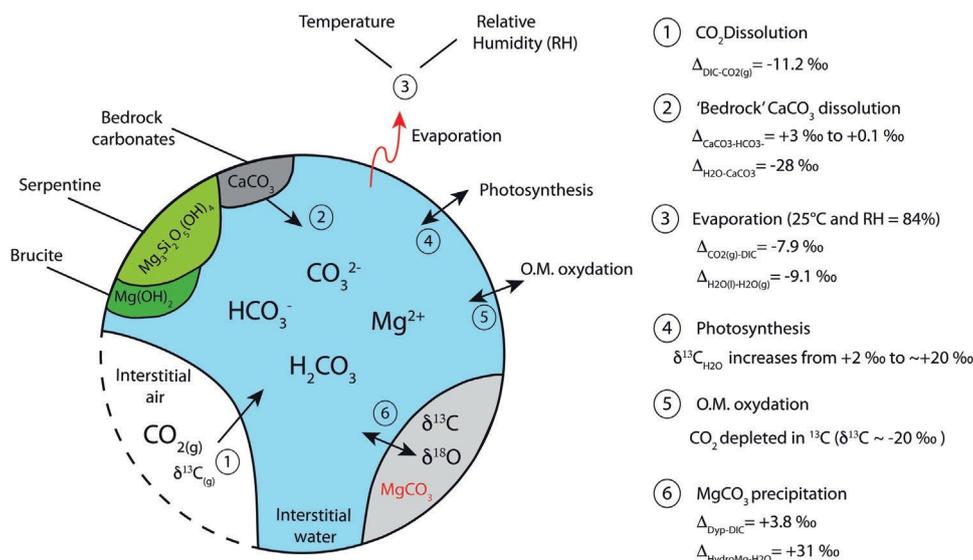


图 2 矿山废渣矿物碳酸化过程中同位素分馏的概念模型^[29]

Fig. 2 Conceptual model of isotopic fractionation during carbonation of mine waste minerals^[29]

界面水平上的分子扩散与多孔颗粒的非催化多相反应是一个复杂的系统，它涉及许多物理（如通过界面的传质和扩散）和化学反应过程，在确定反应动力学时，应考虑反应过程中颗粒的孔径分布，还需要考虑周围流体或多孔颗粒内部的热传递（如放热或吸热反应）的影响^[31]。碱性固废的液相碳酸化反应，分子扩散有四个主要阻力（图 3）：

本体扩散： CO_2 从本体流（即气相）到液膜的传质；

颗粒间扩散：与 CO_2 相关的组分通过每个颗粒之间的分子扩散在液膜内扩散；

颗粒内扩散：与 CO_2 相关的组分在颗粒的孔隙网络内扩散；

产物层扩散：在反应过程中，在颗粒表面形成一层碳酸盐产物。随后， CO_2 相关组分大量吸附在产物层上，然后通过产物层扩散到未反应的固体基质表面。

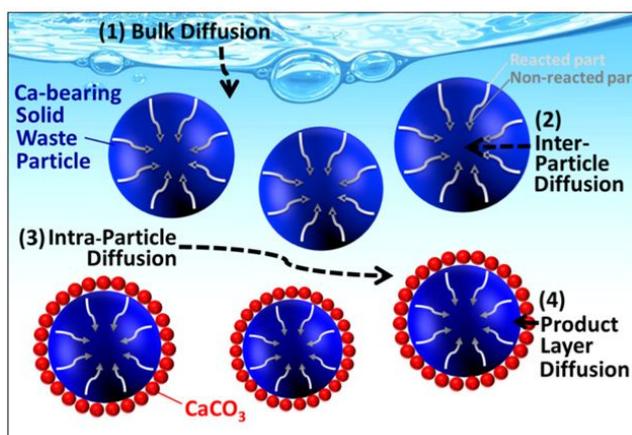


图 3 液相矿化过程中分子扩散阻力的类型^[31]

Fig. 3 Types of molecular diffusion resistance during mineralization in the liquid phase^[31]

2 碱性固废矿化技术路线

碱性固体废弃物 CO_2 矿化技术按照工艺路线可以分为直接和间接法^[32]，直接法又分为干法和湿法两种。直接矿化法的产物一般是碳酸盐和其他杂质组分的混合物，一般用于制作建材或混凝土砌块养护^[33,34]。干法直接矿化工艺最早由 Lackner 等在 1995 年提出^[35]，他采用的是蛇纹石、镁橄榄石等天

然矿石和 CO_2 在固定流化床反应器中反应生成碳酸盐，该工艺路线简单，但由于反应条件苛刻，一般需要在高温高压条件下反应，且需要对原料进行破碎、研磨等预处理，导致无法大规模工业应用^[36-40]。湿法直接矿化工艺是在水相环境中， CO_2 溶于水生成 CO_3^{2-} ，原料在水中溶解解离出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ， CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 反应生成碳酸盐沉淀。该工艺最早由 O'Connor 等提出^[41]，他采用蛇纹石、镁橄榄石在液

相环境中加入碳酸钠(NaCO₃)/碳酸氢钠(NaHCO₃)/氯化钠(NaCl)等添加剂以提高反应速率和加快反应向生成碳酸盐方向右移,该工艺路线适用于多种碱性固废矿化。纪龙^[42]采用粉煤灰在反应釜中进行液相直接矿化反应,通过优化反应条件,筛选合适的添加剂,建立了反应调控机制,并对粉煤灰CO₂矿化-有机胺吸收化学再生的一体化技术(IAM)进行了研究,筛选了常用的醇胺吸收剂,并通过循环试验验证吸收剂性能的稳定性,证明该矿化化学再生工艺能耗显著低于传统的热再生工艺。目前直接碳酸化路线包括矿化养护混凝土制砖、粉煤灰矿化、矿化制井下充填料和吸收矿化一体化技术等,干法矿化需要高温高压条件,上述技术路线中矿化养护混凝土制砖技术由于需采用养护釜对砖块进行CO₂矿化养护,可视作半干法矿化,粉煤灰矿化采用流化床反应器加注蒸汽进行反应,也属于半干法矿化,矿化制井下充填料和吸收矿化一体化技术均需在液相条件下矿化,直接法的优点是工艺路线简单,不需加入额外添加剂,矿化转化率较高,缺点是矿化产品中碳酸盐和杂质分离困难,造成产品利

用困难,技术瓶颈在于研发高效矿化反应器及打通产品规模化应用路线。

间接矿化技术是指发生一个以上步骤的矿化过程。通常,间接矿化涉及提取反应性组分(Ca²⁺、Mg²⁺),使用酸或其他溶剂从矿物中提取Ca²⁺、Mg²⁺,然后在气相或水相中将提取的成分与CO₂反应^[43],间接法包括盐酸萃取法、氯化镁熔盐法、苛性钠提取法、氨提取法和生物浸出法等^[11]。间接矿化的一个优点是,它可以产生纯碳酸盐,因为在碳酸盐沉淀之前可以去除杂质,如二氧化硅和铁^[44],间接法一般适用于生产高纯碳酸钙作为造纸、涂料等产业的原料。目前间接碳酸化路线包括磷石膏矿化、电石渣矿化和钢渣矿化技术等,均采用铵盐、氨等盐或碱试剂对碱性固废进行浸出,间接法的优点是可生产纯碳酸钙产品,产品价值较高,缺点是工艺复杂,消耗浸出剂,需增加额外废水、尾气处理工序,技术瓶颈在于实现浸出剂的高效循环利用,降低浸出剂消耗,并实现无害化废水废气处理。



图4 碱性固废矿化技术路线图^[32]

Fig. 4 Technology roadmap for alkaline solid waste mineralization^[32]

3 碱性固废CO₂矿化工程示范情况

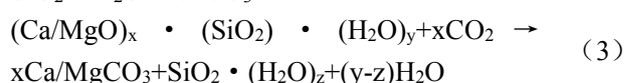
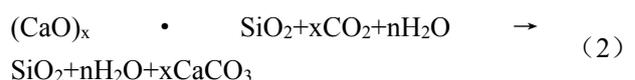
3.1 直接碳酸化路线

3.1.1 矿化养护混凝土制砖

CO₂矿化养护混凝土制砖技术是利用电厂、化工厂的碱性固废作为原料,生产出的混凝土砌块在CO₂气氛下进行养护,CO₂与混凝土中的活性钙镁发生反应实现CO₂的永久储存,同时提高混凝土砌块产品的机械强度,缩短养护时间。

工业规模的CO₂矿化养护混凝土技术是在养护

釜中进行的,釜式反应器中的加速碳化是通过中压CO₂和碱金属(Ca/Mg)在普通硅酸盐水泥基(公式2)和固体废物基(公式3)材料中的反应而发生的。与建筑材料的自然矿化不同,CO₂矿化养护技术处理的混凝土砌块具有较高的矿化深度,性能得到提高^[46]。



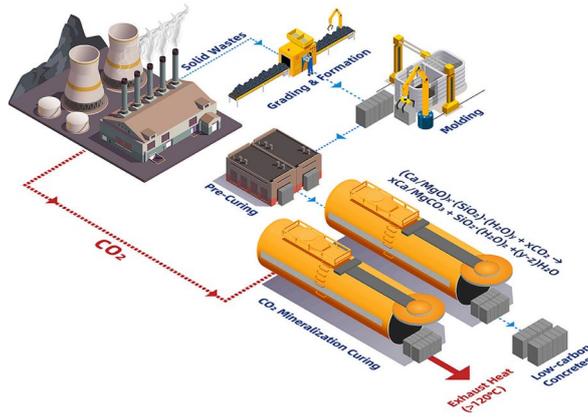


图 5 CO₂ 矿化养护混凝土制砖工艺示意图^[45]

Fig. 5 Schematic diagram of CO₂ mineralized cured concrete brick making process^[45]

2020 年，河南强耐新材料有限公司和浙江大学联合进行了 CO₂ 深度矿化养护制建材的工业中试实验，在中试实验之前，对加气混凝土的 CO₂ 养护进行了实验室小试研究，基于三种典型的工业废物（粉煤灰、高炉矿渣和赤泥），重点研究了不同固化时间、压力和液固比对 CO₂ 吸收效率和砖块抗压强度的影响^[33]。该示范项目通过对一套传统蒸汽养护系统进行改造，采用纯 CO₂ 替代传统蒸汽养护，建立了一种全新的 CO₂ 养护系统，该系统包括灌装和搅拌单元、破碎单元、制砖单元、预处理室、CO₂ 矿化单元和输送单元。在该系统 72 小时的试运行过程中，共注入 101 吨二氧化碳，残余二氧化碳排放量为 1.04 吨，二氧化碳转化率为 98.97%。与传统的蒸汽养护工艺相比，该工艺不需要高温热源，每年可利用储存 1 万吨二氧化碳，生产 1 亿块 MU15 标准轻质混凝土砖^[47,48]。该项目不仅在经济层面能获得利润，长远来看，对于减排温室气体，实现碳中和目标具有积极的意义，目前陕西省锦界镇一制砖厂也在开展相关的示范，目前已经完成系统调试。

这条技术路线能够消纳砖厂附近化工厂及火电厂等碳排放源的 CO₂，提升混凝土砌块产品性能，局限性在于依赖于砖厂原有的制砖养护生产线，因此生产线的生产量决定了二氧化碳的消纳量，且需要采用罐车运输 CO₂，但锦界项目已采用电厂捕集的 CO₂ 建设输送管道来解决这一问题，一定程度上节约了运输成本，另外由于养护后的砌块价格较低，市场饱和度低，也是制约该技术大规模推广的主要因素。

加拿大 CarbonCure 公司和 Thomas 合作实现预拌混凝土 CO₂ 矿化并进行了商业化示范，目前 CarbonCure 公司已在全球 400 多个工厂安装二氧化

碳注入预拌混凝土设备，并且已经在全球 20 个项目上进行了应用。它的原理是利用水泥水化过程中产生的胶凝相与 CO₂ 发生反应生成硅酸钙水合物与碳酸钙的混合物，从而提升混凝土的强度。CO₂ 矿化预拌混凝土能够在保证抗压强度的同时减少 5%~8% 的水泥用量，在连续运行中累计节约水泥 600t 以上，减少二氧化碳排放 550t 以上^[49]。且经过 CarbonCure 公司的技术评估发现使用 CO₂ 矿化强化的混凝土对材料的抗腐蚀性、氯离子渗透率、抗冻融等工作性能不会产生负面影响^[50]。

CO₂ 矿化预拌混凝土技术可以在不影响产品强度性能的前提下减少水泥用量，实现一定的经济和环境效益，但固碳量及固碳效率仍较低，未来生产商可以通过优化矿化反应器内流场或增添矿化反应促进剂等举措来提高矿化效率，进一步优化混凝土中胶凝材料配比，开发新型低碳胶凝材料以促进该技术发展^[51]。



图 6 CO₂ 矿化预拌混凝土技术现场装置

Fig. 6 CO₂ mineralized ready-mixed concrete technology field unit

3.1.2 粉煤灰矿化

2011 年美国 Reddy^[52]研究团队在 Jim Bridger 发电厂进行了粉煤灰直接烟气 CO₂ 矿化的中试研究，图 7 是小试研究装置示意图，图 8 为放大后的中试装置，其中飞灰层均匀地分布在流化床反应器中，使用鼓风机迫使烟道气（0.094m³/s）通过飞灰进行反应，烟气温度和湿度由加热器/加湿器控制。在 32-58 摄氏度和 115 千帕压力的条件下与粉煤灰进行接触反应。运行约 1 小时后，粉煤灰中的 CaCO₃ 含量达到约 5.7%，最大 CO₂ 转化率为约 4.8%，这个结果表明粉煤灰中的活性钙没有得到充分利用。2014 年 Reynolds^[53]研究团队在 Jim Bridger 发电厂对粉煤灰的 CO₂ 矿化进行了中试研究，研究了矿化过程中汞、铜、砷和锌等重金属的迁移模式。图 9 为矿化工艺流程，其中飞灰在流化床反应器中与 CO₂ 烟气反应。反应器在 70℃ 的温度、21 kPa 的压力、60℃ 的烟气温度、16% 的烟气含水量和 11% 至 13.5% 的 CO₂ 含量下运行。反应 2 小时后，粉煤灰中 CaCO₃ 含量从 2.88% 增加到 3.86%，SO₃ 含量从 0.48% 增加到 1.42%，且减少了 Hg、As、Cr、Cu 和 Zn 的浸出量。

该技术路线目前处于中试搁浅状态，未能继续放大示范，原因在于粉煤灰矿化活性较低，其中钙质组分多以无定型状态存在，无法参与矿化反应，且活性钙组分可能与其处于包裹镶嵌状态，采用流化床反应器无法充分活化钙质组分，因此导致固碳量和碳酸化转化率较低。

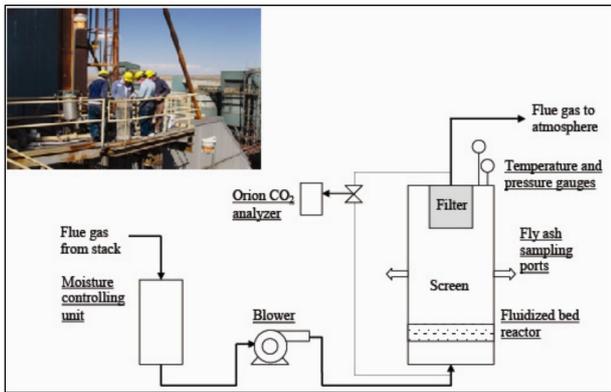


图 7 粉煤灰矿化小试装置^[52]
Fig. 7 Fly ash mineralization preliminary experiment plant^[52]



图 8 粉煤灰矿化中试装置^[52]
Fig. 8 Fly ash mineralization pilot plant^[52]

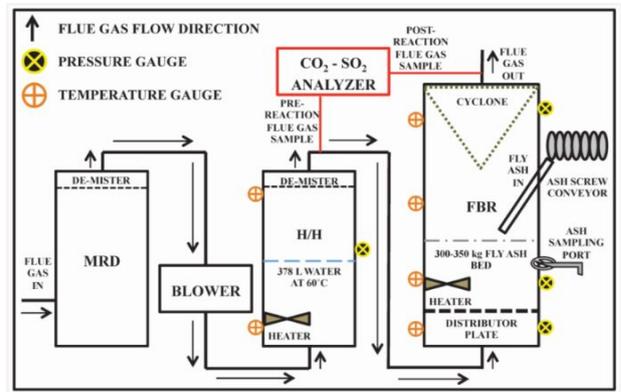


图 9 粉煤灰矿化中试工艺^[53]

Fig. 9 Pilot process of fly ash mineralization^[53]
3.1.3 矿化制井下充填料

矿化充填是利用煤基固废与 CO₂ 发生矿化反应后制成矿井充填料，注入井下采空区用于废物资源化利用，实现覆盖遗煤防（灭）火、制成胶凝材料添加骨料后替换煤柱等功能性目的。国家能源集团国源电力有限公司目前正在开展十四五国家重点研发计划项目，最终将建成万吨级 CO₂ 矿化吸收能力且联产矿井防（灭）火材料工业示范装置，项目采用电厂粉煤灰进行矿化反应，最终每年将固定 10000 吨 CO₂，矿化产物全部用于井下采空区充填，项目目前正在施工阶段，预计 2024 年建成投产。

该技术路线基于煤矿充填开采工艺，利用煤基固废（包括粉煤灰、煤矸石、炉底渣、脱硫石膏和气化渣等）与 CO₂ 发生矿化反应，有效脱除固废碱性，激发材料活性，取代传统采用水泥作为胶凝材料的技术路线，制备固碳充填胶凝材料，充填进入井下采空区实现功能型充填，实现大宗固废的规模化消纳，目前处于示范工程建设阶段，其技术可行性和环境影响性有待进一步评估。

3.1.4 吸收矿化一体化技术

近年来，有学者提出将化学吸收法和矿化技术相结合，形成吸收矿化一体化技术，该技术是将化学吸收法碳捕集工艺中的再生塔替换为矿化反应塔，吸收塔吸收后的富液进入矿化塔进行矿化反应，生成富碳酸钙产物，同时富液完成再生解析，进入吸收塔循环利用，工艺如图 10 所示，可以降低再生能耗^[54]，

目前该技术处于基础研究阶段，有学者采用电石渣、半干法脱硫灰渣对比不同胺液吸收 CO₂ 后矿化反应的差异，结果表明矿化能耗低于热解析能耗^[55,56]，但由于碱性固废含有杂质成分较多，与胺液接触后会造成污染，一些金属离子进入胺液后与 CO₂ 反应生成固体碳酸盐，在吸收塔中堵塞填料孔隙，另外矿化塔内固体杂质与胺液的高效过滤分离也应重点关注。

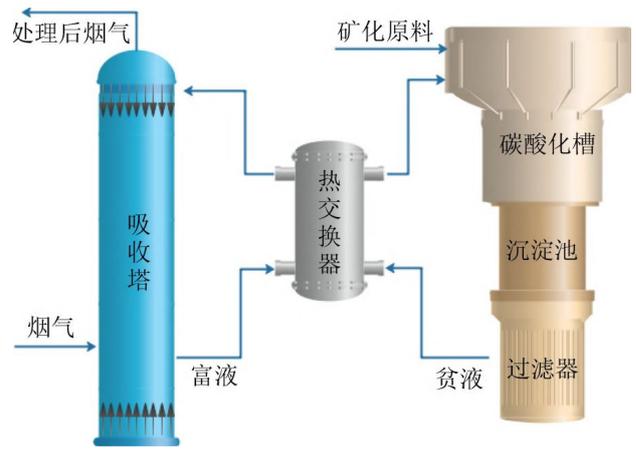


图 10 吸收矿化一体化工艺流程^[54]

Fig. 10 Integrated absorption and mineralization process flow^[54]

3.2 间接碳酸化路线

3.2.1 磷石膏矿化

中石化集团和四川大学完成了通过废气中的磷石膏 (100 Nm³h⁻¹) 直接矿化 CO₂ 的试点项目^[12]。以磷石膏为原料，烟气中的 CO₂ 直接吸收氨，吸收溶液与磷石膏反应进行矿化。该过程可表示为公式 4，该反应过程的工艺流程见图 11。

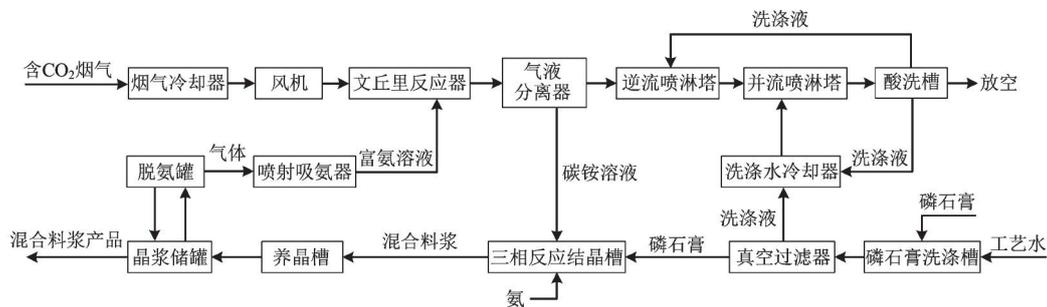
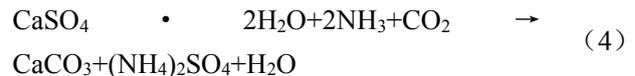


图 11 磷石膏矿化二氧化碳项目工艺流程^[57]

Fig. 11 Phosphogypsum mineralization carbon dioxide project process flow^[57]

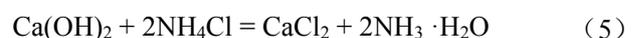
在该过程中，烟气用循环水冷却至 50℃，然后进入吸收塔。烟气中的 CO₂ 被吸收将富氨溶液转化为碳酸氢铵，净化后的烟气 CO₂ 浓度从 15% 降至 4.5%。净化后的烟气用酸性磷石膏浆液酸洗，减少气相中吸附的微量氨渣，使废气中氨的浓度控制在 1.0 × 10⁻⁷ μmol · mol⁻¹ 以下。将富 CO₂ 浆液泵入三相反应器，与新鲜磷石膏进一步反应生成 CaCO₃，过滤、洗涤、250℃ 干燥得到最终产品。溶液中的 (NH₄)₂SO₄ 结晶分离成肥料产品，最终产品为 CaCO₃ 和氮肥，转化率超过 92%，捕获率达到 75%。

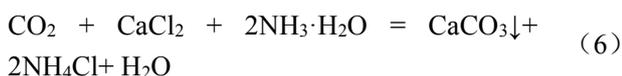
通过该矿化技术路线，1 t 磷石膏可矿化 CO₂ 0.25 t、联产硫酸铵 0.78 t 和碳酸钙 0.58 t^[57]，但该技术路线无法大规模工业化推广，原因在于项目经济

性较差，由于反应需要消耗液氨，而液氨的成本高于产品硫酸铵的售价，再综合考虑水电消耗、工人工资、设备折旧等，生产即为亏损状态^[57]。

3.2.2 电石渣矿化

电石渣是电石 (CaC₂) 生产聚氯乙烯 PVC 后的水解产物，他的主要成分是 Ca(OH)₂，通常其占比能达到 80% 以上^[58]，是一种非常理想的可用于 CO₂ 矿化制备碳酸钙的原料，通过优化反应工艺，可以制成次微米级碳酸钙^[59-61]，该技术本质是采用 NH₄Cl 作为浸出剂，实现电石渣中活性钙质组分的间接矿化，反应原理如公式 5、6 所示。





原初科技股份有限公司与清华大学合作，通过硅酸盐矿和建筑固体废物的化学循环矿化，建立了CO₂捕获利用示范项目；在该项目中，含钙硅酸盐和建筑固体废物被NH₄Cl氯化浸出，得到的氯化钙与氨水和CO₂进行碳酸化反应后生成CaCO₃，并回收生成的NH₄Cl溶液。NH₄Cl溶液在浓缩或发生分解反应生成HCl后，直接用于氯化浸出含钙硅酸盐。该项目的设计容量为每年从水泥厂排放的烟气中捕获1000吨CO₂，CO₂矿化率超过90%，CO₂净捕获率超过50%，生产轻质CaCO₃和二氧化硅^[62]。该企业近期还在山西大同建立了另一个项目，在燃煤电厂示范类似技术，该项目采用化工厂肥料电石渣和烟气发生反应，每年矿化固定1000吨CO₂，生产轻质纯CaCO₃粉末，该工艺采用氯化铵作为浸出剂，氯化铵可以循环利用，电石渣设计提取率85%，目前项目已经投产，运行状况良好。

该技术路线可以适应不同烟气浓度的矿化反

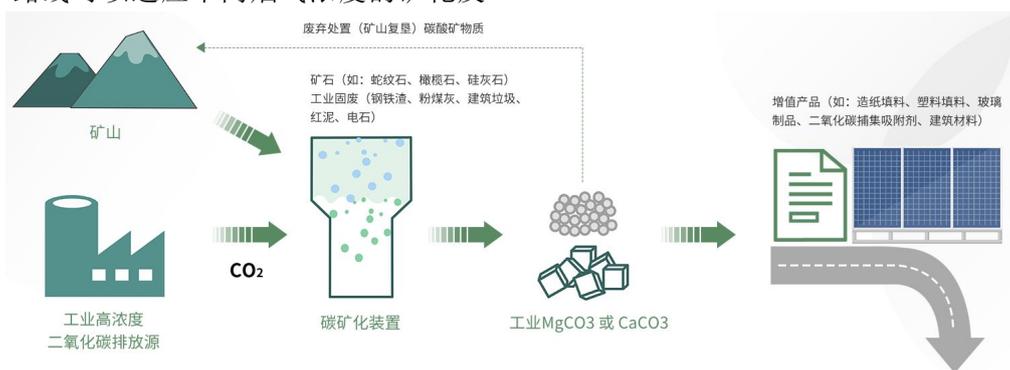


图 12 矿化工艺示意图

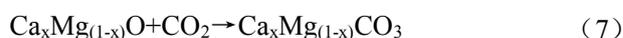
Fig. 12 Schematic diagram of the mineralization process

包钢集团和瀚矿科技共同建设全球首台套钢渣及二氧化碳工业化处理示范项目，年处理10万吨钢渣和2万吨二氧化碳，已于2023年7月正式投入运营生产。该项目总投资为6亿元，远期目标是实现300万吨生产能力，建成后可全部消纳包钢产生的钢铁渣，同时每年可减少120万吨的二氧化碳的减排。一期一阶段先行建设10万吨钢渣/年，第一期投产后可以产生4万吨/年的高纯碳酸钙和7万吨/年的含铁料，可以直接固化2万吨/年的二氧化碳。目前，项目的主反应器每小时能处理12.5吨的钢渣，每吨钢渣直接加间接减碳能够达到1.25吨，项目每年处理钢渣的产能达到10万吨，二氧化碳直接矿化量达到3万吨。生产的纯CaCO₃纯度达99%，用于生产PVC管材，具有强度高，密度小，韧性大的特点^[66]。此技术对解决固体废弃物循环再利用及二氧化碳减排有着重大意义，也将

应，生产出轻质纯CaCO₃产品，但仍面临浸出剂再生困难，废气和废水处理困难，生产线电耗和水耗大等问题，阻碍其推广应用，且氨水易挥发且与空气混合后可能形成爆炸性混合物，还会对粘膜和皮肤有刺激作用，可能导致化学性灼伤，因此安全性问题也需加以重视。

3.2.3 钢渣矿化

炼钢炉渣碱性很强(pH 12)，钙含量比较高(32-52%)，使其成为CO₂矿化的优质原材料^[63]，该技术基本的化学反应过程如图12所示，其中与天然矿物相比，矿渣中的金属氧化物使矿渣在碳矿化中具有更高的反应活性^[64]。实现这种碳酸化过程涉及两个关键步骤：(1)将矿渣中的钙和镁离子以游离离子或络合离子的形式浸出到渗滤液中；(2)碳酸钙和碳酸镁的结晶和沉淀^[65]，反应原理如公式7、8所示。



为钢铁行业清洁生产和碳中和提供新的发展方向^[67-69]。

2023年8月，山东省滨州市京韵泰博新材料科技有限公司投产了万吨级CO₂直接矿化项目，利用钢渣、粉煤灰、炉渣、电石渣等大宗固废与CO₂发生反应生成高强度的负碳建材，每吨建材固定CO₂为0.3-0.5吨，项目一期投资1.5亿，年处理钢渣、粉煤灰等固废16万吨，年产固碳石建材产品400万方，年减排CO₂达6万吨以上^[70,71]。

该技术路线目前示范工程案例较少，原因在于钢渣的钙多以硅酸盐的形式存在，反应活性不高，反应条件较为苛刻，使用前需对钢渣进行粉碎和研磨，浸出剂消耗量也较大。

4 矿化技术路线适应性分析

在CO₂矿化利用技术路线选择时，主要涉及技

术成熟度、应用场景匹配度、矿化产品经济性和工艺的能耗和环保性四大部分。其中技术成熟度是选择矿化路线首先应考虑的原则，技术方案可行性对于能否实现 CO₂ 的有效矿化至关重要，在评估技术成熟度时，需要综合考虑相关研究进展情况以及已有工业示范经验；此外，应用场景匹配度主要取决于项目具体实施点的需求，不同的应用场景可能对原料来源、CO₂ 矿化产品的性质和规模有不同的要求，例如，一些技术可能更适用于工业废气的直接处理，而另一些则可能更适合用于耦合碳捕集和封存项目；矿化产品经济性决定了技术路线能否获得市场收益，在没有政策补贴的情况下良好的经济效益是技术推广极为重要的因素；最后，工艺的能耗和环保性也是需要综合考虑的因素，低能耗的运行参数以及环境可持续的副产品也影响到技术路线的可靠性。只有在全面评估了这些因素之后，才能选择出最合适的矿化路线，以实现有效的 CO₂ 减排和资源利用。

(1) 技术成熟度

目前碱性固废 CO₂ 矿化项目最大规模的是万吨级示范。CO₂ 矿化制混凝土材料技术正在燃煤电厂进行万吨级示范，该技术不需改变砖厂原有养护装置，便于耦合碳捕集装置，且 CO₂ 矿化养护后性能如强度、抗冻融性等相较蒸汽养护有所提高，还可节约制砖水泥用量，但矿化养护配方对建材市场需求还需进一步适应，大型化发展较为困难；CO₂ 矿化制碳酸钙粉末技术正在燃煤电厂和化工厂进行千吨级/万吨级示范，该技术可以制得高附加值的纯碳酸盐产品，但由于需要加入铵盐、液氨等化学品浸出碱性固废中的活性组分，因此涉及到中间产物的循环回收和废水废气的处理问题，工艺较为复杂；CO₂ 矿化制矿井充填料技术正在煤矿进行万吨级示范，该技术对于解决粉煤灰、煤矸石的堆存问题有很大帮助，但由于粉煤灰活性矿化组分含量较低，且在反应过程中 pH 难以稳定控制，因此矿化固碳量会受到影响。

表 1 不同矿化技术对比

Table 1 Comparison of different mineralization technologies

矿化技术	应用场景	优点	缺点	技术成熟度
矿化养护混凝土	距离电厂较近的砖厂	对砖厂改造简单；便于耦合碳捕集装置；代替蒸汽，节约水泥	大型化放大较为困难	万吨级工业示范
磷石膏矿化	化工厂	产品纯度高	消耗液氨，成本较高，工艺流程复杂	万吨级工业示范
电石渣矿化	距离化工园区较近的火电厂/化工厂	烟气适应性强	浸出剂再生能耗高，需引入额外废水、尾气处理工序	千吨级中试
钢渣矿化	炼钢厂	钢渣来源广泛	活性矿化组分转化困难	万吨级工业示范
矿化充填	煤电一体化基地/煤矿	粉煤灰、煤矸石处理量大	活性矿化组分含量低	万吨级工业示范

(2) 应用场景匹配度

CO₂ 矿化制混凝土材料技术路线适用于距离电厂较近的砖厂，加装 CO₂ 输送管道和减压装置后便于消纳利用捕集到的纯 CO₂，因此适用于和建有碳捕集装置的燃煤电厂形成产业链，同时消纳电厂产生的 CO₂、粉煤灰、炉底渣和脱硫石膏等废料，实现以废制废的目的；CO₂ 矿化制碳酸钙粉末技术路线适用于化工厂或距离化工园区较近的火电厂，由于化工副产品如电石渣、钢渣、磷石膏等天然含有高钙组分，便于通过间接反应制得高值微米/纳米级碳酸钙，且化工厂化学品原料及 CO₂ 易得，有助于降低成本；CO₂ 矿化制矿井充填料技术路线适用于煤电一体化基地或煤矿，煤矿采空区空间较大，可

以大量消纳粉煤灰、煤矸石等燃煤电厂废弃物，且矿化后制成的充填料兼具覆盖遗煤防火功能，或添加骨料后制成可替换煤柱的材料，强度可通过配方调节，满足不同采空区需求，为煤矿降低火灾防治成本，增加煤炭销售收益。

(3) 矿化产品经济性

对于 CO₂ 矿化制混凝土材料、CO₂ 矿化制碳酸钙粉末和 CO₂ 矿化制矿井充填料都是利用 CO₂ 矿化生产一种特定的材料，该材料的生产成本、市场需求、价格等都是影响技术经济性的指标，即出售加气混凝土砌块或碳酸钙粉末产品的收益应大于捕集 CO₂ 和输送的成本、原料灰渣的成本和运行成本，矿井充填料对于井下遗煤的覆盖或置换出的煤柱

产生的经济效益应大于矿化原料成本和生产成本。

(4) 工艺的能耗和环保性

CO₂ 矿化制材料工艺能耗主要是生产线的电耗, 电耗取决于主体转动设备的功率, 该部分电耗可通过优化设备运行方案来使系统节能提效。CO₂ 矿化制混凝土材料能同时消纳电厂的脱硫废水, 通过矿化作用将废水中的重金属固化封存, 协同电厂废水环保治理达到零排放标准; CO₂ 矿化制碳酸钙粉末工艺会产生副产品, 如电石渣间接矿化制碳酸钙产生的含氨废水、废气的处理需加以重视; CO₂ 矿化制备井下充填材料需对土壤和地下水无害, 因此需要对充填区域进行长期监测。

5 结语与展望

通过对多个工程示范项目的介绍, 文章表明碱性固废 CO₂ 矿化技术已逐步进入中试和工程示范阶段, 取得了显著进展。研究者们聚焦于利用矿化产物制备建材、矿井充填料或高值碳酸盐产品, 示范项目规模逐渐扩大, 技术逐渐向商业化发展。未来发展应从以下方面入手:

1. 碱性固废 CO₂ 矿化技术发展需要产品经济性的引导, 未来生产高价值、低成本的矿化产品将符合市场筛选机制, 如高性能加气混凝土砌块、晶型可调控的纳米级碳酸钙、强度可调节井下采空区充填料等。

2. 应用场景匹配度决定了碱性固废矿化技术发展潜能, 未来燃煤电厂与建材生产厂、化工厂的产业化集群, 碳捕集装置与利用或充填封存产业链耦合将是实现规模化 CO₂ 矿化利用的必经之路。

3. CO₂ 矿化技术未来突破应围绕 CO₂ 固化、固废资源化利用、高附加值产品、废水利用零排放四个目标, 打通 CO₂ 矿化技术产业链, 为传统能源行业绿色低碳发展提供有力支撑。

参考文献(References):

[1] 联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC). 第六次评估报告综合报告《气候变化 2023》[R/OL]. 2023-3-20. <https://ipcc-ddc.cru.uea.ac.uk/>

[2] 国际能源署(IEA). 《2022 年世界能源展望》[R/OL]. 2022-10-13. <https://www.iea.org/>

[3] REDDY K J, LINDSAY W L. Availability and Plant Uptake of Trace Elements from Recarbonated Retorted Shale[J]. Journal of Environmental Quality, 1987, 16(2):168-171.

[4] SEIFRITZ W. CO₂ disposal by means of silicates[J].

Nature, 1990, 345(6275): 486.

[5] Moazzem S,Rasul M,Khan M. Energy recovery opportunities from mineral carbonation process in coal fired power plant[J]. Applied Thermal Engineering,2013,51(1-2).

[6] Fogelholm K C J .Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂[J].International Journal of Mineral Processing, 2007, 85(1a3).

[7] Nduagu E , Fagerlund J , Zevenhoven R .Contribution of iron to the energetics of CO₂ sequestration in Mg - silicates-based rock[J].Energy Conversion & Management, 2012, 55:178-186.DOI:10.1016/j.enconman.2011.10.023.

[8] Kremer D , Wotruba H .Separation of Products from Mineral Sequestration of CO₂ with Primary and Secondary Raw Materials[J].Minerals, 2020, 10(12).

[9] ZHAO L, SANG L, CHEN J, et al. Aqueous carbonation of natural brucite: relevance to CO₂ sequestration[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1):406-11.

[10] Pan S Y, Chen Y H, Fan L S, et al. CO₂ mineralization and utilization by alkaline solid wastes for potential carbon reduction[J]. Nature Sustainability, 2020, 3(5): 399-405.

[11] Bobicki E R, Liu Q, Xu Z, et al. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38(2): 302-320.

[12] Xie H, Yue H, Zhu J, et al. Scientific and engineering progress in CO₂ mineralization using industrial waste and natural minerals[J]. Engineering, 2015, 1(1): 150-157.

[13] Kirchofer A, Brandt A, Krevor S, et al. Impact of alkalinity sources on the life-cycle energy efficiency of mineral carbonation technologies[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(9): 8631-8641.

[14] Wang L, Liu W, Hu J, et al. Indirect mineral carbonation of titanium-bearing blast furnace slag coupled with recovery of TiO₂ and Al₂O₃[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(3): 583-592.

[15] Wang P, Mao X, Chen S E. CO₂ sequestration characteristics in the cementitious material based on gangue backfilling mining method[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2019, 29(5): 721-729.

[16] Xie H, Tang L, Wang Y, et al. Feedstocks study on CO₂

- mineralization technology[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2016, 75: 1-9.
- [17] Shangguan W, Song J, Yue H, et al. An efficient milling-assisted technology for K-feldspar processing, industrial waste treatment and CO₂ mineralization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 292: 255-263.
- [18] Mac Dowell N, Fennell P S, Shah N, et al. The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change[J]. *Nature climate change*, 2017, 7(4): 243-249.
- [19] Pan S Y, Chiang P C, Chen Y H, et al. Systematic approach to determination of maximum achievable capture capacity via leaching and carbonation processes for alkaline steelmaking wastes in a rotating packed bed[J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(23): 13677-13685.
- [20] Pan S Y, Chiang P C, Chen Y H, et al. Ex Situ CO₂ capture by carbonation of steelmaking slag coupled with metalworking wastewater in a rotating packed bed[J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(7): 3308-3315.
- [21] Ukwattage N L, Ranjith P G, Yellishetty M, et al. A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2015, 103: 665-674.
- [22] Pan S Y, Hung C H, Chan Y W, et al. Integrated CO₂ fixation, waste stabilization, and product utilization via high-gravity carbonation process exemplified by circular fluidized bed fly ash[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(6): 3045-3052.
- [23] Velts O, Uibu M, Kallas J, et al. Waste oil shale ash as a novel source of calcium for precipitated calcium carbonate: Carbonation mechanism, modeling, and product characterization[J]. *Journal of hazardous materials*, 2011, 195: 139-146.
- [24] Harrison A L, Power I M, Dipple G M. Accelerated carbonation of brucite in mine tailings for carbon sequestration[J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(1): 126-134.
- [25] Yadav V S, Prasad M, Khan J, et al. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 176(1-3): 1044-1050.
- [26] Chang E E, Pan S Y, Yang L, et al. Accelerated carbonation using municipal solid waste incinerator bottom ash and cold-rolling wastewater: Performance evaluation and reaction kinetics[J]. *Waste Management*, 2015, 43: 283-292.
- [27] Ashraf W. Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities[J]. *Construction and Building Materials*, 2016, 120: 558-570.
- [28] Pérez-López R, Castillo J, Quispe D, et al. Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO₂ emissions capture with alkaline paper mill waste[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 177(1-3): 762-772.
- [29] Gras A, Beaudoin G, Molson J, et al. Isotopic evidence of passive mineral carbonation in mine wastes from the Dumont Nickel Project (Abitibi, Quebec)[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2017, 60: 10-23.
- [30] Pan S Y, Ling T C, Park A H A, et al. An overview: Reaction mechanisms and modelling of CO₂ utilization via mineralization[J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, 18(4): 829-848.
- [31] Benedetti A. Investigation of the CO₂ carbonation reaction: kinetic models, CFD simulations and thermogravimetric data analysis[D]. Università degli Studi di PADOVA(Italy),2014.
- [32] 王秋华, 吴嘉帅, 张卫风. 碱性工业固废矿化封存二氧化碳研究进展[J]. *化工进展*, 2023, 42(3): 1572-1582.
- [33] Wang T, Huang H, Hu X, et al. Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 320-329.
- [34] 黄浩, 王涛, 方梦祥. 二氧化碳矿化养护混凝土技术及新型材料研究进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(10): 4363-4373.
- HUANG hao, WANG Tao, FANG Mengxiang. Review on carbon dioxide mineral carbonation curing technology of concrete and novel material development[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(10): 4363-4373.
- [35] 吴昊泽. 固体废弃物碳酸化研究综述[J]. *粉煤灰*, 2011, 23(1): 33-35.
- WU Haoze. Summary of Study of Solid Waste Carbonation[J]. *Coal Ash*, 2011, 23 (01):33 - 35.
- [36] Goldberg P, Chen Z Y, O' Connor W, et al. CO₂ mineral sequestration studies in the US[R]. *National Energy*

- Technology Laboratory, Pittsburgh, PA (United States), 2001.
- [37] Tian S, Jiang J. Sequestration of flue gas CO₂ by direct gas - solid carbonation of air pollution control system residues[J]. Environmental science & technology, 2012, 46(24): 13545-13551.
- [38] Grasa G S, Abanades J C. CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(26): 8846-8851.
- [39] Gupta H, Fan L S. Carbonation- calcination cycle using high reactivity calcium oxide for carbon dioxide separation from flue gas[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2002, 41(16): 4035-4042.
- [40] Lee S C, Chae H J, Lee S J, et al. Development of regenerable MgO-based sorbent promoted with K₂CO₃ for CO₂ capture at low temperatures[J]. Environmental science & technology, 2008, 42(8): 2736-2741.
- [41] Dindi A, Quang D V, Vega L F, et al. Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2019, 29: 82-102.
- [42] 纪龙. 利用粉煤灰矿化封存二氧化碳的研究[D].中国矿业大学(北京),2018.
- [43] Eloneva S, Teir S, Salminen J, et al. Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag[J]. Energy, 2008, 33(9): 1461-1467.
- [44] 王中辉, 苏胜, 尹子骏, 等. CO₂ 矿化及吸收-矿化一体化 (IAM) 方法研究进展[J]. 化工进展, 2020, 40(4): 2318-2327.
- WANG Zhonghui, SU Sheng, YIN Zijun, et al. Research progress of CO₂ mineralization and integrated absorption-mineralization (IAM) method[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 40(4): 2318-2327.
- [45] Wang T, Yi Z, Song J, et al. An industrial demonstration study on CO₂ mineralization curing for concrete[J]. IScience, 2022, 25(5).
- [46] Guo R, Chen Q, Huang H, et al. Carbonation curing of industrial solid waste - based aerated concretes[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2019, 9(2): 433-443.
- [47] Yi Z, Wang T, Guo R. Sustainable building material from CO₂ mineralization slag: Aggregate for concretes and effect of CO₂ curing[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2020, 40: 101196.
- [48] Huang H, Guo R, Wang T, et al. Carbonation curing for wollastonite-Portland cementitious materials: CO₂ sequestration potential and feasibility assessment[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 211: 830-841.
- [49] Monkman S, Kenward P, Dipple G. Activation of cement hydration with carbon dioxide[J]. Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2018, 7(3), 160-181.
- [50] Monkman S, MacDonald M, Hooton R D. Properties and durability of concrete produced using CO₂ as an accelerating admixture[J]. Cement and Concrete Composites, 2016, 74(3): 218-224.
- [51] 吴冰, 马超, 高美金, 等. 二氧化碳矿化预拌混凝土的碳排放分析及经济性评价 [J/OL]. 洁净煤技术, 1-9[2024-04-15].
- WU Bing, MA Chao, GAO Meijin, et al. Carbon Emission Analysis and Economic Evaluation of Carbon Dioxide Mineralized Pre mixed Concrete[J/OL]. Clean Coal Technology, 1-9[2024-04-15].
- [52] Reddy K J, John S, Weber H, et al. Simultaneous capture and mineralization of coal combustion flue gas carbon dioxide (CO₂)[J]. Energy Procedia, 2011, 4(none):1574-1583.
- [53] Reynolds B, Reddy KJ, Argyle MD. Field Application of Accelerated Mineral Carbonation[J]. Minerals. 2014, 4(2):191-207.
- [54] JI L, YU H, YU B, et al. Integrated absorption-mineralization for energy-efficient CO₂ sequestration: Reaction mechanism and feasibility of using fly ash as a feedstock[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 352(3): 151-162.
- [55] 王彦, 宋磊, 马奎, 等. 半干法脱硫渣矿化 CO₂ 与解吸 AMP 溶剂反应研究[J]. 化学工业与工程, 2023,40(2):1-8.
- WANG Yan, SONG Lei, MA Kui, et al. Research on coupling the AMP solvent with semidry desulfurization slag to absorb and mineralize CO₂[J]. Chemical Industry and Engineering, 2023,40(2):1-8.
- [56] 吴嘉帅. 基于电石渣的 CO₂ 吸收富液-矿化封存一体化研究[D]. 华东交通大学, 2023.
- [57] 杨馥宁. 磷石膏矿化二氧化碳生产硫酸铵和碳酸钙试验探索[J]. 硫酸工业, 2022(04):15-17+21.

YANG Funing. Study on the production of ammonium sulfate and calcium carbonate by mineralizing carbon dioxide with phosphogypsum[J]. Sulphuric Acid Industry, 2022(04): 15-17+21.

[58] Altiner M. Use of Taguchi approach for synthesis of calcite particles from calcium carbide slag for CO₂ fixation by accelerated mineral carbonation[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2019, 12(4): 531-540.

[59] 王波, 潘子鹤, 成怀刚, 程芳琴. 含钙固废矿化制备纳米碳酸钙. 见: 中国化学会·第一届全国二氧化碳资源化利用学术会议. 天津, 中国, 2019

[60] 舒均杰. 电石渣制备轻质碳酸钙的研究[J]. 广东化工, 2012, 39(14): 60-62.

Shujunjie. Study on Preparation of Light Calcium Carbonate with Carbide Slag[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(14): 60-62.

[61] 曾蓉. 电石渣制备活性碳酸钙晶须的工艺研究[D]. 石河子大学, 2013.

[62] Meng J, Liao W, Zhang G. Emerging CO₂-mineralization technologies for co-utilization of industrial solid waste and carbon resources in China[J]. Minerals, 2021, 11(3): 274.

[63] Bonenfant D, Kharoune L, Sauve S, et al. CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2008, 47(20): 7610-7616.

[64] Huijgen W J J, Witkamp G J, Comans R N J. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation[J]. Environmental science & technology, 2005, 39(24): 9676-9682.

[65] Bao W, Li H. Synthesis of aragonite superstructure from steelmaking slag via indirect CO₂ mineral sequestration[J]. International Journal of Materials and Metallurgical Engineering, 2012, 6(5): 496-502.

[66] 张建芳, 田牧泽. 全球首台套固废与二氧化碳矿化综合利用项目在包钢实施[N]. 包头日报, 2021-08-02(001).

[67] Kodama S, Nishimoto T, Yamamoto N, et al. Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution[J]. Energy, 2008, 33(5): 776-784.

[68] Doucet F J. Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view

of industrial mineral carbonation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(3): 262-269.

[69] Eloneva S, Teir S, Salminen J, et al. Steel converter slag as a raw material for precipitation of pure calcium carbonate[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(18): 7104-7111.

[70] 全球首座万吨级二氧化碳直接利用工业实验示范工厂投产[J]. 再生资源与循环经济, 2023, 16(08): 8.

[71] 王伟. 废弃钢渣变为“捕碳者”[N]. 经济导报, 2023-10-16(008).