

目次

河北南部城市臭氧和 VOCs 的污染特征及传输贡献	赵江伟, 聂赛赛, 于玉洁, 王帅, 崔建升, 王玮, 任晓伟, 朱烁 (4775)
基于卫星和地面监测的河西走廊 O ₃ 浓度时空分布及潜在源区分析	李锦超, 曹春, 方锋, 唐千惠, 梁朕月 (4785)
海南岛臭氧污染时空变化及敏感性特征	符传博, 丹利, 佟金鹤, 徐文帅 (4799)
华东地区对流层 O ₃ 和前体物 HCHO 及 NO ₂ 的时空特征	王晓雯, 刘昊霞, 王扬, 宋宜凯 (4809)
2006~2020 年广东省大气甲醛排放演变特征	明桂英, 朱曼妮, 沙青娥, 张雪驰, 饶思杰, 陈诚, 刘慧琳, 郑君瑜 (4819)
淄博市涂装行业 VOCs 排放水平及减排潜力	黄玥润, 杨文, 王秀艳, 王雨燕, 程颖, 王帅 (4832)
西安市城市降尘和土壤尘 PM ₁₀ 和 PM _{2.5} 中碳组分特征	沈利娟, 王红磊, 孙杰娟, 刘诗云, 刘焕武, 赵天良 (4843)
长江流域径流模拟及其对极端降雨的响应	高爽, 凌超普, 汤水荣, 王心亮, 王慧勇, 孟磊, 颜晓元 (4853)
黄河流域内蒙古段水化学同位素特征及水体转化关系	裴森森, 段利民, 苗平, 潘浩, 崔彩琪, 张波, 籍健勋, 罗艳云, 刘廷玺 (4863)
古堆泉域岩溶地下水水化学特征及成因	唐春雷, 申豪勇, 赵春红, 王志恒, 谢浩, 赵一, 梁永平 (4874)
华北平原典型城市(石家庄)地下水重金属污染源解析与健康风险评价	陈慧, 赵鑫宇, 常帅, 宋圆梦, 卢梦淇, 赵波, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 崔建升, 张璐璐 (4884)
湖南东江湖表层沉积物重金属的空间分布、形态及生态风险	张同亮, 衣丽霞, 黎常成, 袁首枢, 豆奕轩, 田胜艳, 林尚璇 (4896)
太湖水华前表层水 CDOM 的光谱特征与来源解析	王永强, 卢少勇, 黄蔚, 韩镇阳, 国晓春 (4906)
白洋淀典型水域 COD 的组成及各组分贡献	李琦, 张超, 张文强, 温胜芳, 单保庆, 季恺悦 (4915)
白洋淀典型抗生素的源解析及其特定源风险评估	宋圆梦, 赵波, 卢梦淇, 赵鑫宇, 陈慧, 陈昊达, 高赛, 王琳静, 崔建升, 张璐璐 (4927)
雅鲁藏布江中游河流生态系统健康状态对水环境因子的响应	李晓东, 杨清, 刘惠秋, 巢欣, 杨胜烟, 巴桑 (4941)
鄱阳湖典型河湖交汇区浮游植物现状分析	于新平, 陈宇炜, 刘金福, 王俊颖, 徐光锋, 邹浩月, 陈楠, 夏雨 (4954)
不同黑臭程度下城市河道浮游植物群落结构、多样性和功能群	张琪琪, 曾劼, 尹卓, 冯杰, 刘静, 修宇鑫, 刘国, 许春阳 (4965)
反硝化脱氮对太湖蓝藻水华态势的影响	李昌杰, 许海, 詹旭, 张铮惠, 朱梦圆, 邹伟, 肖曼, 倪子怡, 朱慧 (4977)
密云水库入库河流微生物群落演替对氮素形态转化的影响	辛苑, 张耀方, 李添雨, 叶芝茜, 申佩弘, 魏源送, 高超龙, 舒舒兴, 张俊亚 (4985)
城市尾水氮代谢过程中芽孢杆菌对微藻作用机制	赵志瑞, 马超, 颜嘉晨, 李书缘, 李晴, 胡紫如, 呼庆, 刘硕, 万敬敏 (4996)
高效异养硝化-好氧反硝化菌 <i>Glutamicibacter</i> sp. WS1 低温下对多种氮源的脱氮特性及氮代谢机制	魏淑惠, 罗晓, 吕鹏翼, 马文凯, 苏金卫, 李伟, 崔建升 (5006)
大环内酯类抗生素在饮用水处理过程中的污染特征及其氯化反应机制	岑霞, 程思宇, 石宗民, 谢卓鸿, 张凌菱, 杨滨, 应光国 (5017)
不同堆肥工艺处理的城市污水污泥对滨海湿地土壤中养分释放特征和潜力的影响	贾培寅, 王馨, 花玉婷, 姜志翔 (5025)
淮河流域安徽段水体和沉积物微塑料赋存特征及风险评估	张海强, 高良敏, 葛娟, 赵兴兰, 张振, 慕明, 邱宇辉 (5036)
黄河三角洲湿地表层沉积物中微塑料的分布、来源和风险评估	耿娜, 赵广明, 张大海, 袁红明, 李先国 (5046)
固原市农田土壤微塑料的分布特征及风险评估	马贵, 丁家富, 周悦, 周炎炎, 廖彩云, 海金涛, 王欢 (5055)
鄱阳湖湿地淹水与非淹水状态下微塑料表面细菌群落分布特征	赵俊凯, 陈旭, 胡婷婷, 廖轶颖, 邹龙, 简敏菲, 刘淑丽 (5063)
聚苯乙烯微塑料对铜绿假单胞菌生物膜形成和结构变化的影响	陶辉, 于多, 杨兰, 陈泽扬, 周灵沁, 罗雲鑫 (5071)
聚苯乙烯微塑料对小白菜生长、生理生化及冠层温度特性的影响	郭冰林, 丰晨晨, 陈悦, 林迪, 李岚涛 (5080)
聚乙烯与磺胺二甲嘧啶复合胁迫对大豆种子萌发及幼苗生长生理特征的影响	赵肖琼, 张恒慧, 赵润枝, 张新梅 (5092)
离子类型、强度和铁氧化物影响下微塑料的迁移行为及模型计算	张然, 于可飞, 黄磊, 陈雅丽, 马杰, 翁莉萍, 李永涛 (5102)
土地利用和气候变化对农牧交错带生态系统服务的影响	徐文彬, 饶良懿 (5114)
有机碳流失对土壤侵蚀的响应及其驱动因素: 基于 Meta 分析	刘小岚, 黄金权, 齐瑜洁, 李威闻, 刘纪根, 陈燕飞, 高绣纺 (5125)
平衡施肥与秸秆覆盖对紫色土坡耕地养分及其化学计量的影响	张高宁, 徐绮雯, 何丙辉, 李天阳, 冯梦蝶, 梁珂 (5135)
稀土-重金属共污染土壤中真菌群落结构特征及主导影响因素	罗颖, 李敬伟, 袁浩, 包智华 (5145)
周年轮作休耕对土壤 AMF 群落和团聚体稳定性的影响	鲁泽让, 夏梓泰, 芦美, 赵吉霞, 李永梅, 王自林, 范茂攀 (5154)
华北平原典型城市土壤微生物群落时空变化规律及其驱动因子	赵鑫宇, 陈慧, 常帅, 宋圆梦, 赵波, 卢梦淇, 崔建升, 张璐璐 (5164)
高量秸秆还田配施芽孢杆菌对沙化土壤细菌群落及肥力的影响	聂扬眉, 步连燕, 陈文峰, 安德荣, 韦革宏, 王红雷 (5176)
基于大田试验的铅镉复合污染土壤中甜糯玉米低积累特性	唐乐斌, 李龙, 宋波, 董心月, 韦美溜 (5186)
不同阻控措施对生菜中镉铅累积及品质的影响	周洪印, 李嘉琦, 包立, 夏运生, 王晟, 吴龙华, 张乃明 (5196)
纳米氧化铜对镉胁迫下小油菜生理生化和重金属累积的影响	王诗琪, 孙约兵, 黄青青, 徐应明, 董如苗, 孟庆尧 (5204)
不同污染区巨菌草生物炭内源污染物分布及其生物毒性	刘莉雅, 崔红标, 刘笑生, 张雪, 董婷婷, 章腾, 周静 (5214)
CuFeO ₂ 改性生物炭对四环素的吸附特性	刘国成, 张新旺, 信帅帅, 王倩文, 阎清华, 周成智, 辛言君 (5222)
基于 Meta 分析的全氟化合物对鱼类生态毒性效应	陆宏, 周锦阳, 杨帆, 王蓓莉, 程治文, 申哲民, 袁涛 (5231)
基于 PMF 模型的县域尺度土壤重金属来源分析及风险评估	郑永立, 温汉辉, 蔡立梅, 罗杰, 汤端阳, 武妙, 李慧, 李鼎 (5242)
基于 PMF-PCA/APCS 与 PERI 的菏泽油田牡丹种植区表层土壤重金属潜在来源识别及生态风险评估	赵庆令, 李清彩, 安茂国, 于林松, 万鑫, 曹付恒, 韩文撑, 陈娟, 王天鸽 (5253)
重庆市煤矸山周边农产品镉健康风险评估及土壤环境基准值推导	马杰, 余泽蕾, 王胜蓝, 邓力, 孙静, 刘萍, 徐敏 (5264)
安徽典型硫铁矿集中开采区土壤重金属污染特征及来源解析	贾晗, 刘军省, 王晓光, 鞠林雪, 何鑫, 周建伟, 张羲 (5275)
湘东北典型河源区土壤重金属分布特征、来源解析及潜在生态风险评估	杨振宇, 廖超林, 邹炎, 谢伍晋, 陈晓威, 张驭飞 (5288)
不同含量外源镉在红壤中的变化特征	周子阳, 庞瑞, 宋波 (5299)
CO ₂ 泡沫混凝土碳封存潜力分析	张源, 他旭鹏, 覃述兵, 郝佑民 (5308)
综合环境社会经济指标的优先污染物筛选方法研究: 以电子废物拆解为例	陈源, 蔡震, 李金惠 (5316)
《环境科学》征订启事(4808) 《环境科学》征稿简则(4831) 信息(4842, 5124, 5153)	

CO₂ 泡沫混凝土碳封存潜力分析

张源^{1,2,3}, 他旭鹏^{2,3}, 覃述兵², 郝佑民²

(1. 中国矿业大学新能源科学与工程研究中心, 徐州 221116; 2. 中国矿业大学矿业工程学院, 徐州 221116; 3. 中国矿业大学煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 徐州 221116)

摘要: CO₂ 捕集、利用与封存是碳中和技术体系的重要组成部分, 混凝土在大规模吸收 CO₂ 方面具有巨大的发展潜力. 为了掌握 CO₂ 泡沫混凝土的碳封存潜力, 分析了 CO₂ 泡沫混凝土的固碳机制, 建立了 CO₂ 泡沫混凝土固碳能力的数学模型, 估算了 CO₂ 泡沫混凝土的固碳和储碳能力. 结果表明, CO₂ 泡沫混凝土碳封存能力的 99% 以上是由混凝土骨架的化学碳化方式完成的, 而泡孔的储碳能力较弱; 按照 30% 碳化率估算, 我国每年生产的混凝土在全生命周期内的碳封存量平均为 2.18 亿 t, 超过大兴安岭林区森林 1 a 的碳汇; 近 5 年, 我国 CO₂ 泡沫混凝土的碳封存潜力为 5.80 亿 t·a⁻¹, 在煤电一体化矿区的固废和废气资源化利用方面具有很好的应用前景. CO₂ 泡沫混凝土在凝固前的稳定性是下一步要重点解决的技术难题.

关键词: 泡沫混凝土; 二氧化碳 (CO₂); 碳固定; 碳封存; CO₂ 矿化; 碳化

中图分类号: X24 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2023)09-5308-08 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.202210180

Analysis of Carbon Storage Potential of CO₂ Foamed Concrete

ZHANG Yuan^{1,2,3}, TA Xu-peng^{2,3}, QIN Shu-bing², HAO You-min²

(1. Research Center of New Energy Science & Technology, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China; 2. School of Mines, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China; 3. State Key Laboratory of Coal Resources & Safe Mining, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: The technology of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) is an important component of carbon neutral technology systems. To confirm the carbon storage potential of CO₂ foamed concrete (CFC), this study addressed the principle of carbon storage in CFC materials. It is apparent that carbon storage of CFC materials includes carbon fixation in concrete skeletons and carbon storage in CFC bubbles. The carbon fixation of CFC skeletons is realized by CO₂ mineralization. As the concrete skeleton in CFC is in the CO₂ atmosphere, the carbonation of CFC materials or CO₂ mineralization is more complete. Research shows that the carbonation rate of CFC materials can reach almost 30% after acidification, foaming with high CO₂ pressure and curing in the atmosphere. The carbonation rate is higher than the rate in concrete curing with CO₂. A mathematical model was established to calculate carbon fixation capacity in CFC materials, and the carbon fixation and storage capacity in CFC material were estimated. The results showed that more than 99% carbon storage of CFC was realized by the chemical carbonization of the concrete skeleton. Comparatively, the potential of carbon storage in the bubble of CFC was small. In this study, carbon storage capacity was divided into three categories, i.e., theoretical maximum capacity, relative reliable capacity, and expected capacity or potential. The carbonation rate for theoretical maximum capacity was 100%, when all the concrete was considered to be carbonated. As the carbonation rate of concrete during the whole life cycle is approximately 55% all over the world, 50% was set as the carbonation rate for relative reliable capacity calculation. If at high temperatures, CO₂ curing with high pressure or accessory ingredients applied to silicate concrete can improve carbonation rate to be over 80%, when the carbon storage capacity is considered to be expected capacity or potential. In 2017-2021, the theoretical maximum capacity of carbon storage was 3.623 × 10⁹ t CO₂ in China, with 7.25 × 10⁸ t·a⁻¹. The relative reliable capacity was 3.75 × 10⁸ t·a⁻¹, and the expected capacity was 5.80 × 10⁸ t·a⁻¹. If the carbonation rate was 30%, the carbon storage of concrete produced annually in China during the whole life cycle reached 2.18 × 10⁸ t, which was more than the carbon sink of Daxinganling forest for one year. In coal electricity integrated mining areas and large thermal, metallurgical, cement chemical, and other high-energy consuming enterprises, CFC has a good prospect of development to promote the recycling of solid waste and waste gas. Meanwhile, it is pointed out that the stability of CFC before solidification is a technical problem to be solved in the next step.

Key words: foamed concrete; carbon dioxide (CO₂); carbon fixation; carbon storage; CO₂ mineralization; carbonation

在“碳达峰、碳中和”国家战略目标背景下, 加快经济社会绿色低碳转型是当今社会共识. 混凝土作为应用最广泛的建筑材料, 其主要成分水泥在生产过程中排放的 CO₂ 占全国碳排放总量的 12% 左右, 占工业过程碳排放的 60% 以上, 是一个高耗能、高碳排放产业^[1]. 在建筑材料领域, 研发新型建筑节能材料, 开展 CO₂ 捕集、利用和封存, 是实现绿色低碳经济的重要途径之一.

CO₂ 进入混凝土孔隙中, 会与混凝土中的水泥及其水化产物发生化学反应, 形成固体碳酸盐, 从而被固定在混凝土中, 这一过程就是混凝土的碳化, 也是 CO₂ 的矿化. CO₂ 和混凝土中碱土金属化合物之

间的化学反应可以实现 CO₂ 的永久固定, 这种矿化反应可以潜在地应用到混凝土的生产中, 并实现 CO₂ 的资源化利用. 有研究表明, 全球水泥全生命周期内的碳汇约占水泥生产过程中 CO₂ 释放量的 43% (不包括化石燃料消耗), 能够抵消一部分碳排放^[2]. 混凝土建筑的碳化是一个自然过程, 而使用 CO₂ 对混凝土进行养护则是一种技术经济可行、环境友好的主动碳封存策略^[3,4]. 目前, 对水泥基材料

收稿日期: 2022-10-18; 修订日期: 2022-11-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52074266, 51674242)

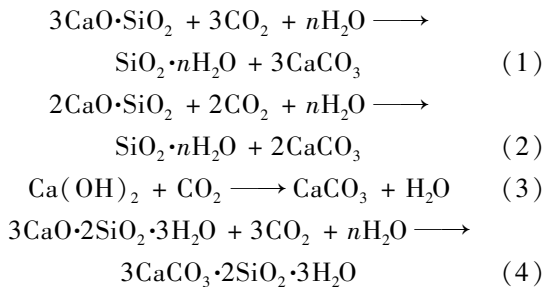
作者简介: 张源 (1985 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为 CO₂ 矿化封存与利用, E-mail: 5469@cumt.edu.cn

吸收 CO₂ 能力的预测主要基于碳化深度. Pade 等^[5]给出了混凝土碳化深度、碳化体积和 CO₂ 吸收量的计算公式,预测了北欧国家未来 100 年内混凝土的碳化比例和 CO₂ 吸收总量. Steinour^[6]推导了水泥基材料对 CO₂ 最大吸收能力的计算公式,估算 1 t 水泥基材料理论上最大 CO₂ 吸收量约为 0.5 t. 预计到 2050 年,混凝土碳捕获和利用量将达到 1~14 亿 t CO₂,对全球温室气体减排将产生积极影响^[7]. 泡沫混凝土是一种含有大量气孔的轻质混凝土,除材料骨架可固碳外,气孔也具备储存 CO₂ 的功能. 泡沫混凝土的发泡气体通常是空气,具有良好的隔热性能,在节能建筑领域应用广泛. 采用 CO₂ 作为发泡气体的泡沫混凝土,称为 CO₂ 泡沫混凝土. CO₂ 的导热系数比空气小,理论上,CO₂ 泡沫混凝土的隔热性能要优于空气泡沫混凝土. 相对于混凝土的 CO₂ 氛围养护,CO₂ 泡沫混凝土骨架内外均处于 CO₂ 环境中,碳化更充分,硬化及强度发展明显加快,材料的早强和抗渗性能提高,经济和环保优势突出. 因此,CO₂ 泡沫混凝土不仅具有良好的隔热性能,还具有巨大的 CO₂ 吸收潜力,有可能实现混凝土产业的“负碳”,是名副其实的节能环保建材,具有开发应用前景.

本文主要通过分析 CO₂ 泡沫混凝土的固碳机制,估算 CO₂ 泡沫混凝土的碳封存潜力,对材料的应用前景进行展望,指出 CO₂ 泡沫混凝土发展的瓶颈问题,以期为 CO₂ 泡沫混凝土的碳化封存应用提供理论依据.

1 CO₂ 泡沫混凝土固碳机制

CO₂ 泡沫混凝土的碳封存作用主要体现在两个方面,一是混凝土骨架的碳化固碳,另一个是泡沫混凝土气泡孔的储碳. 混凝土骨架的固碳过程是通过 CO₂ 的矿化来实现的. 混凝土胶凝材料水泥中的碱性成分,包括硅酸二钙、硅酸三钙及其水化产物氢氧化钙和水化硅酸钙凝胶,在一定条件下会与 CO₂ 发生矿化反应,反应方程见式(1)~(4).



CO₂ 泡沫混凝土的碳化是一个非常复杂的物理化学过程. 目前,有 4 类模型来描述这一碳化过程,分别是基于扩散理论的碳化模型、基于碳化试验的

经验模型、基于扩散理论与碳化试验的半理论半经验模型和碳化深度预测随机模型^[8]. Steffens 等^[9]基于扩散理论开发了用于预测混凝土结构碳化的数学模型. Li 等^[10]和 Kumazaki 等^[11]在考虑碳化效应的基础上,建立了混凝土中 CO₂ 扩散运移的数学模型. Zhang^[12]建立了描述多孔混凝土材料碳化过程的数学模型. 目前,对混凝土碳化或 CO₂ 矿化过程的理解仍然停留在一维状态,即基于矿化深度、扩散深度的理论或试验预测和验证. 混凝土碳化是一个受 CO₂ 扩散控制的过程,矿化产物会填充胶凝物质颗粒微孔及覆盖颗粒表面,阻碍 CO₂ 进一步扩散,导致矿化速度减缓,使 CO₂ 矿化率无法达到理论最大值. 因此,目前 CO₂ 养护混凝土的矿化率还不够高,4 h 以内普遍不超过 20%^[13,14]. 高温、高压和助剂可以提高 CO₂ 的矿化率,比如史才军等^[15]通过预先 5 h 空气自然养护和 3 h 的 0.2 MPa CO₂ 氛围养护,使 CO₂ 在 PI 52.5 硅酸盐水泥中的矿化率达到 31.04%~36.4%. 对于 CO₂ 泡沫混凝土,泡孔内外同时发生碳化,混凝土骨架处于立体的 CO₂ 矿化反应环境,如图 1 所示. 相较于 CO₂ 养护混凝土时的由外向内扩散,CO₂ 发泡混凝土可以由内向外地碳化混凝土,材料的固碳能力有望大幅度提高. 表

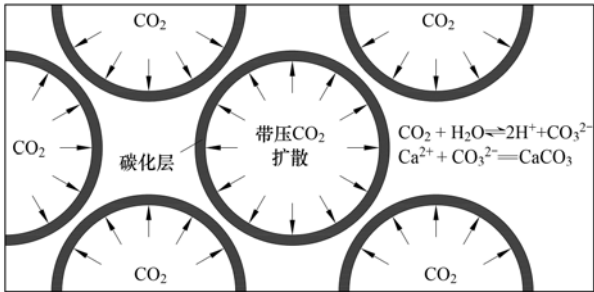


图 1 CO₂ 泡沫混凝土碳化模型示意

Fig. 1 Diagram of carbonation model of CO₂ foamed concrete

表 1 CO₂ 泡沫混凝土性能¹⁾

Table 1 Properties of CO₂ foamed concrete

编号	干密度 /kg·m ⁻³	28 d 强度 /MPa	吸收 CO ₂ 相对 质量/kg·t ⁻¹	固碳率 /%
CFC-0-4	881	2.51	57.0	19.83
CFC-60-4	918	3.92	61.0	21.23
CFC-60-6	751	2.81	68.6	23.87
CFC-60-8	648	1.59	80.1	27.87
CFC-90-4	766	3.24	67.0	23.31
CFC-90-6	669	2.40	70.9	24.68
CFC-90-8	621	1.95	80.8	28.11
CFC-120-4	760	2.95	67.8	23.60
CFC-120-6	639	2.32	75.8	26.37
CFC-120-8	597	1.75	85.7	29.82

1) 所有编号对应的试验方案中,水泥浆均为 500 g, 水灰比均为 0.5; 编号规则: CFC 表示 CO₂ 泡沫混凝土,中间数值为酸化时间(min),最后一个数字为 CO₂ 泡沫添加量(L)

所示是混凝土先经 CO_2 酸化,再经 0.1 ~ 0.3 MPa 高压 CO_2 发泡,然后在温度 20℃、湿度 80% 的空气中养护 28 d 后,形成的 CO_2 泡沫混凝土的相关性能. 经热重分析, CO_2 泡沫混凝土的固碳率为 19.83% ~ 29.82%, 高于目前 CO_2 养护混凝土.

相较于混凝土骨架的化学碳化固碳,气泡孔的物理空间也能发挥储碳作用,但是常压下的储存潜力不如化学固碳明显.

2 CO_2 泡沫混凝土碳封存能力估算

2.1 混凝土骨架的固碳能力

混凝土吸收 CO_2 的最大量根本上取决于混凝土的成分,尤其是游离 CaO 含量^[16]. Pade 等^[5] 给出了一个仅考虑 CaO 含量的 CO_2 最大吸收量估算公式:

$$\text{CO}_2(\text{uptake}) = 0.75 \times C \times \text{CaO} \times M_{\text{CO}_2} / M_{\text{CaO}} \quad (5)$$

式中, $\text{CO}_2(\text{uptake})$ 为 1 m^3 水泥吸收 CO_2 的质量 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); C 为每立方米水泥中熟料的质量 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); CaO 为水泥熟料中 CaO 的质量分数; M_{CO_2} 为 CO_2 的摩尔质量 ($44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$); M_{CaO} 为 CaO 的摩尔质量 ($56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

同时, Pade 等^[5] 估算了丹麦、冰岛、挪威和瑞典这 4 个北欧国家的混凝土建筑在 100 a 使用期内吸收空气中 CO_2 的质量,结果见表 2. 从中可以看出,水泥生产过程中排放的 CO_2 有 30% ~ 60% 又通过矿化作用返回到混凝土中.

表 2 北欧国家混凝土建筑碳排放平衡^[5]

Table 2 Balance sheet of carbon emission of concrete buildings in Northern Europe

国家	2003 年水泥煅烧产生的 CO_2 /万 t	混凝土建筑全生命周期内吸收 CO_2 /万 t	碳排放抵消比例/%
丹麦	60.0	34.0	56.7
挪威	67.5	22.0	32.6
冰岛	5.8	2.1	36.2
瑞典	73.0	24.0	32.9

水泥中除 CaO 外,其他碱性金属氧化物,如 MgO 、 Na_2O 和 K_2O ,也会与 CO_2 配合形成碳酸盐. Steinour^[6] 给出了考虑其他 CO_2 消耗成分时混凝土吸收 CO_2 的最大质量分数 [$\text{CO}_2(\%, \text{max})$] 的计算公式:

$$\text{CO}_2(\%, \text{max}) = 0.785(\text{CaO} - 0.7\text{SO}_3) + 1.091 \text{MgO} + 1.420 \text{Na}_2\text{O} + 0.935 \text{K}_2\text{O} \quad (6)$$

式中, CaO 、 SO_3 、 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 为混凝土胶凝材料中各对应氧化物的质量分数. 事实上,如果不考虑 MgO 、 Na_2O 和 K_2O 对 CO_2 的消耗,以及 SO_3 对

CaO 的影响,式(5)和式(6)是一致的.

混凝土吸收 CO_2 的最大量是根据混凝土中碱性金属氧化物(扣除已参与其他反应)与 CO_2 之间完全或部分发生化学反应来计算的. 因此,水泥固定 CO_2 的质量分数 [$\text{CO}_2(\%, \text{max})$] 可通过式(7)计算:

$$\text{CO}_2(\%, \text{max}) = \sum_{i=1}^m \left\{ \left[A_i - \sum_{j=1}^n (B_j \times M_i / M_j) \right] \times M_{\text{CO}_2} / M_i \right\} \times C_1 \times C_2 \times 100 \quad (7)$$

式中, A_i 为水泥熟料中第 i 种碱性金属氧化物的质量分数(%),如 CaO 等; B_j 为第 j 种酸性物质的质量分数(%),如 SO_3 等; M_i 为第 i 种碱性金属氧化物的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); M_j 为第 j 种酸性氧化物的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$); C_1 为水泥中熟料的质量分数(%); C_2 为熟料的碳化率(%),计算水泥吸收 CO_2 理论最大质量分数时取 100%,推算水泥吸收 CO_2 量时可取实际碳化率.

硅酸盐水泥中, MgO 、 Na_2O 、 K_2O 和 SO_3 质量分数之和一般远低于 CaO . 以徐州淮海中联水泥为例, P. O. 42.5 普通硅酸盐水泥的化学成分中, CaO 质量分数为 60.78%, SO_3 、 MgO 和 K_2O 质量分数之和为 4.97%. 水泥中熟料的比例一般都在 60% 以上,高的可以达到 90% 以上. 2020 年,我国规模以上企业水泥产量为 23.77 亿 t,熟料产量为 15.79 亿 t,假如熟料全部用于生产水泥,则水泥中熟料的质量分数大致为 66%. 水泥中具有水化活性的硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 和硅酸三钙 ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 一般占熟料的 60% 以上^[17]. 仅考虑钙盐固定的 CO_2 ,水泥中熟料占比 C_1 取 66%,熟料中 CaO 质量分数取 60%. 根据式(7),水泥固定 $\text{CO}_2(\%, \text{max})$ 的质量分数理论最大值为 31.11%,即 1 t 水泥吸收 0.3111 t CO_2 . 按 2020 年我国水泥总产量计算,水泥全生命周期内的 CO_2 最大吸收量为 7.4 亿 t. 理论最大吸收量几乎是达不到的.

实际上,水泥材料中熟料的碳化率 C_2 很难达到 100%. 文献[4]显示,丹麦混凝土建筑在全生命周期内吸收 CO_2 的量约占水泥煅烧分解释放 CO_2 量的 56.7%,即水泥的碳化率(和熟料的碳化率一致)为 56.7%. 1930 ~ 2019 年,全球水泥材料累计碳化率约 55%,个别水泥材料(如砂浆)的碳化率可达 59%^[18]. 在此,假设水泥熟料的碳化率 C_2 为 50%,根据式(7), $\text{CO}_2(\%, \text{max})$ 为 15.56%,则 2020 年我国水泥材料全生命周期内的 CO_2 吸收量为 3.7 亿 t. 由于采用了全球水泥材料的总体碳化率水平,所以此处计算的 CO_2 吸收量是相对

可靠的。

值得注意的是,目前全球水泥的总体碳化率水平是基于大气环境中的自然碳化,受 CO₂ 扩散能力限制,碳化率很难再有大幅度的提升。理论上,如果采用高温、高压 CO₂ 氛围养护和助剂等强化碳化方式,硅酸盐水泥材料的碳化率是可以提高的,尤其是通过超临界 CO₂ 减压发泡制备的 CO₂ 泡沫混凝土,其发泡前的充分酸化及发泡后的高压 CO₂ 氛围内、

外同时养护会使硅酸盐水泥的碳化率得到进一步提升。表 3 为部分硅酸盐矿物在高温、高压和助剂作用下的矿化率。假设采取加速碳化措施后,水泥熟料的碳化率 C_2 取 80%, 根据式(7), CO₂ (% , max) 为 24.89%, 2020 年我国水泥全生命周期内的 CO₂ 吸收量为 5.92 亿 t。由于目前的加速碳化技术能够使水泥的碳化率达到 80%, 因此把此碳化率对应的 CO₂ 吸收量看作期望值。

表 3 部分硅酸盐矿物矿化 CO₂ 效率^[19]

Table 3 Mineralization rate of CO ₂ in some silicate minerals			
硅酸盐矿物种类	助剂	环境条件	矿化效率/%
镁橄榄石	NaCl/NaHCO ₃	T 为 155 ~ 185℃, $p(\text{CO}_2)$ 为 11.5 ~ 18 MPa, t 为 30 min	78
硅灰石	NaHCO ₃	T 为 110℃, $p(\text{CO}_2)$ 为 8.6 MPa, t 为 360 min	90
蛇纹石	H ₂ SO ₄ 和 NaOH	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, T 为 70℃, $p(\text{CO}_2)$ 为 0.1 MPa, t 为 60 min	94
利蛇纹石	HCl 和 NH ₃	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, T 为 90℃, $p(\text{CO}_2)$ 为 0.1 MPa, t 为 120 min	80
硅灰石	CH ₃ COOH 和 TBP	$1.52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, T 为 80℃, $p(\text{CO}_2)$ 为 4 MPa, t 为 60 min	50
蛇纹石	NH ₄ HSO ₄ 和 NH ₃	$1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, T 为 100℃, $p(\text{CO}_2)$ 为 0.1 MPa, t 为 60 min	86
蛇纹石	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄ : 蛇纹石为 3:2 (质量比), T 为 400℃, t 为 60 min	78

2.2 气泡孔的储碳能力

CO₂ 泡沫混凝土气泡孔内储存 CO₂ 的量可以通过泡孔体积来计算,而泡孔体积可以通过混凝土的孔隙率进行估算。虽然这样估算并不完全准确(因为孔隙率考虑了骨架中的孔隙),但是由于 CO₂ 泡沫混凝土中泡孔的体积远大于骨架中的孔隙体积,所以骨架孔隙可以忽略。实际上,骨架孔隙中也可能赋存少量 CO₂ 气体,把孔隙率作为计算依据反而更加合适。硅酸盐泡沫混凝土的孔隙率通常为 10%~90%, 甚至超过 90%^[20~22]。同时,泡沫混凝土的膨胀倍率一般为 2~3。对国内外 94 篇相关文献进行分析,获得了密度为 150~1 500 kg·m⁻³ 范围内泡沫混凝土的孔隙率数据 274 个,统计了泡沫混凝土的孔隙率分布情况。统计结果显示,不同的孔隙率范围(0~20%、20%~40%、40%~60%、60%~80%、80%~100%)对应的占比分别为:2.56%、14.23%、35.04%、25.18%和 22.99%。以上 274 个孔隙率的平均值为 63.13%, 中位数为 58.9%。因此,在估算 CO₂ 泡沫混凝土中泡孔体积时,孔隙率取中位数 58.9%。

以 1 t 硅酸盐水泥为例,水灰比 W/C 取 0.35,

水泥的表观密度取 $3.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 则水泥浆的体积大约为 0.68 m³。制备成 CO₂ 泡沫混凝土后,孔隙体积约为 0.97 m³。假如孔隙中全部为 1 个大气压下的 CO₂ 气体,则对应 CO₂ 的质量为 1.95 kg (CO₂ 的密度取 $1.997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)。按 2020 年我国水泥产量计算,如果水泥全用于制备泡沫混凝土,则 CO₂ 泡沫混凝土泡孔中储存的 CO₂ 量为 462.58 万 t。实际上,2020 年我国泡沫混凝土总产量只有约 6 000 万 m³, 按 58.9% 的孔隙率计算,碳储量约 6.9 万 t。

2.3 碳封存潜力分析

按照水泥全部用于制备 CO₂ 泡沫混凝土进行估算,表 4 列出了我国 2017~2021 年水泥产量及 CO₂ 泡沫混凝土的固碳和储碳理论最大值、相对可靠值和期望值。从中可以看出,CO₂ 混凝土骨架通过化学碳化方式固定 CO₂ 的量远超气泡孔的储存量,占全部 CO₂ 封存量的 99% 以上。同时,过去 5 a 我国规模以上企业生产的水泥,其理论最大碳封存量为 36.00 亿 t, 年均 7.25 亿 t; 相对可靠封存量为 18.51 亿 t, 年均 3.75 亿 t; 潜在的 CO₂ 封存量(期望值)约 28.78 亿 t, 平均每年 5.8 亿 t。

表 4 中国 2017~2021 年水泥产量及碳封存潜力

Table 4 Concrete production and carbon storage potential in China (2017-2021)						
年份	水泥产量 /亿 t	混凝土矿化 CO ₂ 量/亿 t			泡沫混凝土孔内储存 CO ₂ 量/万 t	CO ₂ 封存潜力 /亿 t
		理论最大值	相对可靠值	期望值		
2017	23.16	7.21	3.61	5.76	450.71	5.81
2018	21.77	6.78	3.89	5.42	423.66	5.46
2019	23.30	7.25	3.63	5.80	453.43	5.85
2020	23.77	7.40	3.70	5.92	462.58	5.97
2021	23.63	7.36	3.68	5.88	459.86	5.93
合计	115.63	36.00	18.51	28.78	2 250.24	29.01

实际上,混凝土的自然碳化率通常不超过 50%。由于 CO_2 与混凝土骨架接触充分, CO_2 泡沫混凝土全生命周期内的碳化率应该不低于自然碳化,且气泡孔内也可以储存一部分 CO_2 。按照 30% 矿化率计算,我国 CO_2 泡沫混凝土全生命周期内的平均碳封存潜力可以达到 2.18 亿 t,约为 13.6 万 km^2 森林 1 a 的碳汇(1 km^2 森林每年平均吸收固定 1 600 t CO_2 ^[23])。 CO_2 泡沫混凝土的碳封存作用,相当于为我国再造一个大兴安岭林区森林。

3 材料在矿山的应用前景

地下封存是大规模处理 CO_2 的最佳途径,但是储层的长期稳定性和气体泄漏问题尚未得到很好地解决,使得 CO_2 地质封存尚没有得到大规模应用^[24,25]。 CO_2 经混凝土矿化后再进行地质封存,可以避免气体泄漏这一安全问题。混凝土经 CO_2 养护后,在数小时内能达到自然养护 28 d 或蒸汽养护 1~2 d 才能达到的强度,且稳定性好,能耗低,是一种新型的混凝土养护技术^[26]。因此,把 CO_2 封存和混凝土的 CO_2 养护相结合,不仅具有环保效益,还可以提高材料的性能。

由于泡沫混凝土质量轻、防火和防水等特点,国外于 20 世纪末把泡沫混凝土应用于矿山密闭和填充。美国矿山局和内政部在琳恩湖试验了泡沫混凝土的地下空间密封和防爆效果,西弗吉尼亚废矿土地管理处也使用泡沫混凝土成功封闭了一个废弃井筒^[27,28]。英国采用泡沫混凝土填充了一个地下石灰岩矿^[29]。21 世纪初,泡沫混凝土开始在我国矿井中得到应用。鲍店煤矿曾用泡沫混凝土构筑防火防爆密闭墙^[30];东滩煤矿使用泡沫混凝土构筑了沿空留巷巷旁充填体^[31]。利用变形能力大的特点,泡沫混凝土曾用做巷道 U 型钢支架的垫层^[32];也有学者研究了泡沫混凝土在采空区充填控制地表变形、防冲等方面的适用性^[33,34]。在矿井密闭和填充工作中,用 CO_2 泡沫混凝土代替普通的空气发泡混凝土,在功能上不仅没有削弱,还能起到 CO_2 的地质封存作用。

大型煤电一体化矿区把矿井采出的煤炭直接通过输送机运往坑口电厂,同时把坑口电厂产生的废渣通过管道直接输送到井下作为填充、灌浆等功能性材料使用,兼顾了电厂固废处理与矿井安全生产需求,这一模式已在西部部分煤电一体化矿区实现。然而,燃煤电厂在产生废渣的同时也排放大量废气,主要是 CO_2 ,这一部分废气没有得到充分利用。煤电的 CO_2 排放占到我国全年碳排放总量的 40% 左右,是我国 CO_2 排放的最大单一来源^[35]。因此,在燃煤

电厂源头控制 CO_2 排放,对碳中和目标的实现具有重要意义。 CO_2 泡沫混凝土是一个沟通燃煤电厂 CO_2 处理与矿用功能性材料的桥梁。在煤电一体化矿区电厂固废处理模式基础上,开发矿用 CO_2 泡沫混凝土,把 CO_2 的处理融入到矿井安全生产中,形成煤电一体化矿区废弃物资源化综合利用模式,可以实现矿井从传统“采矿”到新型“采能”的思路转变,源头上实现煤炭的绿色开采。除了大型煤电基地,大型冶金、热力、水泥煅烧等高耗能企业也是 CO_2 泡沫混凝土潜在的应用对象^[36,37]。

4 需要进一步开展的工作

4.1 加强硅酸盐水泥基 CO_2 泡沫混凝土研究

胶凝材料是影响 CO_2 泡沫混凝土强度、隔热等性能的关键因素之一。普通硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥和硫铝酸盐水泥等均可用做 CO_2 泡沫混凝土的胶凝材料,铝酸盐水泥及早强高强类的硫铝酸盐水泥由于凝结硬化快更为常用。由于 CO_2 易与以上种类水泥的碱性浆体发生化学反应,导致浆体不起泡或泡沫破裂,因此,碱性较强的硅酸盐水泥浆通常认为不宜用 CO_2 来发泡。但是,硅酸盐水泥是土木、建筑、岩土等行业应用最广泛的混凝土胶凝材料,开发基于硅酸盐水泥的 CO_2 泡沫混凝土更具现实意义。

4.2 研发 CO_2 泡沫混凝土专用发泡外加剂

CO_2 发泡混凝土时,形成的是由胶结料、集料、水及 CO_2 气体组成的多相介质体系。由于 CO_2 本身具有较好的水溶性且 CO_2 水溶液呈酸性,所以 CO_2 泡沫不如氮气和空气泡沫稳定^[38]。在制备 CO_2 泡沫时, α -烯烃磺酸盐、三甲基铵阳离子表面活性剂和月桂基二甲基乙胺等 CO_2 可溶性表面活性剂可以提升 CO_2 的发泡性能,同时提高泡沫的稳定性^[39~41]。硬脂酸钙、硬脂酸铝和聚丙烯酰胺等可以提高 CO_2 泡沫膜的机械强度^[42,43]。 SiO_2 和 CaCO_3 等纳米粒子可以提供气泡成核位点和接触点,提高 CO_2 泡沫的稳定性,加速水泥基材料的凝固和硬化^[44~47]。在混凝土浆液中, CO_2 泡沫要抵抗料浆对其产生的压力和与之发生的化学反应,直到水泥初凝并形成稳定的混凝土骨架。然而,由于 CO_2 与水泥及水化产物间的化学反应非常迅速, CO_2 泡沫与水泥浆混合后非常不稳定,会很快消泡。因此,要保持 CO_2 泡沫混凝土在硬化前的稳定性,可以采取的方法有 3 种,一是增强混凝土浆液中 CO_2 泡沫的强度,二是降低 CO_2 的矿化速度,三是提高水泥的硬化速度。这 3 种方法均需要针对 CO_2 泡沫混凝土的专用外加剂。

4.3 改进 CO₂ 泡沫混凝土制备工艺

水灰比是影响混凝土碳化性能的关键因素,高水胶比可以促进 CO₂ 的扩散,加速混凝土碳化^[48,49]。为了防止水泥从泡沫中吸水导致泡沫破裂,水灰比一般控制在 0.35 以上。然而,通过提高水灰比来增加浆体的可扩散性,必须要有一定的限制,较高的水灰比会导致气泡太弱,产生离析,对材料强度影响较大^[50,51]。同时,CO₂ 泡沫破裂后,液膜中的水会进入混凝土浆液,碳化反应过程也会产生水,这些因素都会增加混凝土浆液的水灰比。因此,在制备 CO₂ 泡沫混凝土时,应注意混凝土水灰比的设计,并改进制备工艺。理论上,超临界 CO₂ 发泡技术既可以保证 CO₂ 在料浆中的高度扩散性,又不会过高增加水灰比,值得进一步试验验证。

5 结论

(1)CO₂ 泡沫混凝土的碳封存作用主要体现在混凝土骨架的碳化固碳和气泡孔的储碳,其中,混凝土骨架的碳化固碳起主导作用;CO₂ 泡沫混凝土骨架处于立体 CO₂ 氛围环境,其固碳作用是通过 CO₂ 的矿化来实现的,经酸化、高压发泡和养护,CO₂ 泡沫混凝土的固碳率最高接近 30%,总体高于目前 CO₂ 养护混凝土。

(2)考虑水泥中熟料的质量分数、碱性金属氧化物成分及占比、碳化比例等因素,建立了硅酸盐水泥固碳量的数学模型,计算了我国 2020 年生产水泥在全生命周期内吸收 CO₂ 的理论最大值、相对可靠值和期望值,同时基于泡沫混凝土孔隙率统计数据估算了 CO₂ 泡沫混凝土泡孔的储碳潜力,初步证实了 CO₂ 泡沫混凝土具有巨大的碳封存潜力。

(3)CO₂ 泡沫混凝土与工业固废处理相结合,可以提高材料的经济附加值,尤其是热电、冶金和水泥煅烧等工业废气应该作为 CO₂ 的主要来源,煤电一体化矿区适合作为 CO₂ 泡沫混凝土的主要应用场景。硅酸盐水泥基 CO₂ 泡沫浆液的稳定性是 CO₂ 泡沫混凝土应用的最大瓶颈。

参考文献:

- [1] 贺晋瑜,何捷,王郁涛,等. 中国水泥行业二氧化碳排放达峰路径研究[J]. 环境科学研究, 2022, **35**(2): 347-355.
He J Y, He J, Wang Y T, et al. Pathway of carbon emissions peak for cement industry in China [J]. Research of Environmental Sciences, 2022, **35**(2): 347-355.
- [2] Xi F M, Davis S J, Ciais P, et al. Substantial global carbon uptake by cement carbonation[J]. Nature Geoscience, 2016, **9**(12): 880-883.
- [3] Harp D R, Oldenburg C M, Pawar R. A metric for evaluating conformance robustness during geologic CO₂ sequestration operations[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, **85**: 100-108.

- [4] Chen B L, Harp D R, Lin Y Z, et al. Geologic CO₂ sequestration monitoring design: a machine learning and uncertainty quantification based approach[J]. Applied Energy, 2018, **225**: 332-345.
- [5] Pade C, Guimaraes M. The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective[J]. Cement and Concrete Research, 2007, **37**(9): 1348-1356.
- [6] Steinour H H. Some effects of carbon dioxide on mortars and concrete-discussion [J]. Journal of the American Concrete Institute, 1959, **30**: 905-907.
- [7] Ravikumar D, Zhang D, Keoleian G, et al. Carbon dioxide utilization in concrete curing or mixing might not produce a net climate benefit[J]. Nature Communications, 2021, **12**(1), 10.1038/s41467-021-21148-w.
- [8] 韩建德,孙伟,潘钢华. 混凝土碳化反应理论模型的研究现状及展望[J]. 硅酸盐学报, 2012, **40**(8): 1143-1153.
Han J D, Sun W, Pan G H. Recent development on theoretical model of carbonation reaction of concrete [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, **40**(8): 1143-1153.
- [9] Steffens A, Dinkler D, Ahrens H. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures[J]. Cement and Concrete Research, 2002, **32**(6): 935-941.
- [10] Li D W, Li L Y, Wang X F. Mathematical modelling of concrete carbonation with moving boundary [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2020, **117**, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2020.104809.
- [11] Kumazaki K. A mathematical model of carbon dioxide transport in concrete carbonation process [J]. Discrete and Continuous Dynamical Systems-S, 2014, **7**(1): 113-125.
- [12] Zhang Q. Mathematical modeling and numerical study of carbonation in porous concrete materials [J]. Applied Mathematics and Computation, 2016, **281**: 16-27.
- [13] 邵一心, Monkman S, Tran S. 混凝土基本组分吸收二氧化碳的能力(英文)[J]. 硅酸盐学报, 2010, **38**(9): 1645-1651.
Shao Y X, Monkman S, Tran S. The ability of basic components of concrete to absorb carbon dioxide[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, **38**(9): 1645-1651.
- [14] Kashef-Haghighi S, Ghoshal S. CO₂ sequestration in concrete through accelerated carbonation curing in a flow-through reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, **49**(3): 1143-1149.
- [15] 史才军,何平平,涂贞军,等. 预养护对二氧化碳养护混凝土过程及显微结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2014, **42**(8): 996-1004.
Shi C J, He P P, Tu Z J, et al. Effect of pre-conditioning on process and microstructure of carbon dioxide cured concrete[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, **42**(8): 996-1004.
- [16] Siriwardena D P, Peethamparan S. Quantification of CO₂ sequestration capacity and carbonation rate of alkaline industrial byproducts[J]. Construction and Building Materials, 2015, **91**: 216-224.
- [17] Mehta P K, Monteiro P J M. Concrete: microstructure, properties and materials[M]. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [18] Guo R, Wang J Y, Bing L F, et al. Global CO₂ uptake by cement from 1930 to 2019 [J]. Earth System Science Data, 2021, **13**(4): 1791-1805.
- [19] 何民宇,刘维燥,刘清才,等. CO₂ 矿物封存技术研究进展[J]. 化工进展, 2022, **41**(4): 1825-1833.
He M Y, Liu W Z, Liu Q C, et al. Research progress in CO₂ mineral sequestration technology [J]. Chemical Industry and

- Engineering Progress, 2022, **41**(4): 1825-1833.
- [20] 朱明, 王方刚, 张旭龙, 等. 泡沫混凝土孔结构与导热性能的关系研究[J]. 武汉理工大学学报, 2013, **35**(3): 20-25.
Zhu M, Wang F G, Zhang X L, *et al.* Research on the relationship between pore structure and thermal conductivity of foamed concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, **35**(3): 20-25.
- [21] 庞超明, 王少华. 泡沫混凝土孔结构的表征及其对性能的影响[J]. 建筑材料学报, 2017, **20**(1): 93-98.
Pang C M, Wang S H. Void characterization and effect on properties of foam concrete[J]. Journal of Building Materials, 2017, **20**(1): 93-98.
- [22] Gencel O, Bayraktar O Y, Kaplan G, *et al.* Lightweight foam concrete containing expanded perlite and glass sand: physico-mechanical, durability, and insulation properties [J]. Construction and Building Materials, 2022, **320**, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.126187.
- [23] 于海群. 华北地区平原造林工程碳汇能力及碳汇价值研究——以北京市东郊森林公园为例[J]. 生态经济, 2022, **38**(2): 110-115.
Yu H Q. Carbon accounting for afforestation project in the plain area of Beijing: a case study of Eastern Suburb Forest Park, Beijing[J]. Ecological Economy, 2022, **38**(2): 110-115.
- [24] Lackner K S. A guide to CO₂ sequestration[J]. Science, 2003, **300**(5626): 1677-1678.
- [25] Matter J M, Stute M, Snæbjörnsdóttir S Ó, *et al.* Rapid carbon mineralization for permanent disposal of anthropogenic carbon dioxide emissions[J]. Science, 2016, **352**(6291): 1312-1314.
- [26] Goldberg P, Chen Z Y, O'Connor W, *et al.* CO₂ Mineral sequestration studies in the US [A]. Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration[C]. Washington, DC: U. S. Department of Energy, 2001.
- [27] Greninger N B, Weiss E S, Luzik S J, *et al.* Evaluation of solid-block and cementitious foam seals[R]. Pittsburgh, PA: U. S. Department of the Interior, Bureau of Mines, 1991. 1-13.
- [28] 邓洪贵, 程成. 用泡沫混凝土封闭报废的矿山井巷[J]. 世界采矿快报, 1992, (34): 18.
- [29] Propump Engineering. Case studies; combe down mine [EB/OL]. <https://www.foamedconcrete.co.uk/foamed-concrete-case-studies>, 2022-10-18.
- [30] 唐子波, 孔德顺, 李华. 泡沫混凝土防火防爆密闭墙设计及其施工技术[J]. 煤矿现代化, 2013, **22**(2): 36-38.
- [31] Luan H J, Jiang Y J, Lin H L, *et al.* Development of a new gob-side entry-retaining approach and its application [J]. Sustainability, 2018, **10**(2), doi: 10.3390/su10020470.
- [32] 郑朋强, 陈卫忠, 谭贤君, 等. 软岩大变形巷道底鼓破坏机制与支护技术研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2015, **34**(S1): 3143-3150.
Zheng P Q, Chen W Z, Tan X J, *et al.* Study of failure mechanism of floor heave and supporting technology in soft rock of large deformation roadway [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, **34**(S1): 3143-3150.
- [33] 张欣, 周海兵, 陈飞宇, 等. 煤矿采空区充填用煤矸石泡沫混凝土发泡剂的研究[J]. 安全与环境学报, 2015, **15**(5): 295-299.
Zhang X, Zhou H B, Chen F Y, *et al.* Research on foaming agent of coal gangue foam concrete for filling [J]. Journal of Safety and Environment, 2015, **15**(5): 295-299.
- [34] 孙计全, 王旭, 侯玉亭, 等. 采空区高泡充填密闭防冲技术研究应用[J]. 煤矿现代化, 2016, **25**(4): 77-79.
Sun J Q, Wang X, Hou Y T, *et al.* Study on regularity of mine pressure technology group coal seam in Nantun Coal Mine [J]. Coal Mine Modernization, 2016, **25**(4): 77-79.
- [35] 王彦哲, 周胜, 姚子麟, 等. 中国煤电生命周期二氧化碳和大气污染物排放相互影响建模分析[J]. 中国电力, 2021, **54**(8): 128-135.
Wang Y Z, Zhou S, Yao Z L, *et al.* Life cycle modeling analysis of the interaction between carbon dioxide and air pollutant emissions of coal power in China [J]. Electric Power, 2021, **54**(8): 128-135.
- [36] 徐家平, 李旭辉, 肖薇, 等. 青奥会期间基于 $\delta^{13}\text{C}$ 观测的大气 CO₂ 来源解析[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4514-4523.
Xu J P, Li X H, Xiao W, *et al.* ^{13}C -based sources partitioning of atmospheric CO₂ during Youth Olympic Games, Nanjing [J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4514-4523.
- [37] 薛英岚, 张静, 刘宇, 等. “双碳”目标下钢铁行业控煤降碳路线图[J]. 环境科学, 2022, **43**(10): 4392-4400.
Xue Y L, Zhang J, Liu Y, *et al.* Roadmap of coal control and carbon reduction in the steel industry under the carbon peak and neutralization target [J]. Environmental Science, 2022, **43**(10): 4392-4400.
- [38] 章杨, 宋鹤, 李德祥, 等. 基于非离子表面活性剂的高压 CO₂ 泡沫稳定性试验[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2013, **37**(4): 119-123, 128.
Zhang Y, Song H, Li D X, *et al.* Experiment on high pressure CO₂ foam stability of nonionic surfactants [J]. Journal of China University of Petroleum, 2013, **37**(4): 119-123, 128.
- [39] Majeed T, Kamal M S, Zhou X M, *et al.* A review on foam stabilizers for enhanced oil recovery[J]. Energy & Fuels, 2021, **35**(7): 5594-5612.
- [40] Farajzadeh R, Krastev R, Zitha P L J. Foam films stabilized with alpha olefin sulfonate (AOS) [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, **324**(1-3): 35-40.
- [41] Chen Y S, Elhag A S, Worthen A J, *et al.* High temperature CO₂-in-water foams stabilized with cationic quaternary ammonium surfactants[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, **61**(8): 2761-2770.
- [42] Zhang X H, Sun H Y, Zhao H, *et al.* Formation and stabilization of CO₂ bubbles with different sizes and the interaction with solid particles [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, **598**, doi: 10.1016/j.colsurfa.2020.124815.
- [43] Yin X, Kang W L, Song S Y, *et al.* Stabilization mechanism of CO₂ foam reinforced by regenerated cellulose [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, **555**: 754-764.
- [44] Rognmo A U, Heldal S, Fernø M A. Silica nanoparticles to stabilize CO₂-foam for improved CO₂ utilization; enhanced CO₂ storage and oil recovery from mature oil reservoirs [J]. Fuel, 2018, **216**: 621-626.
- [45] Zhang L, Kang J, Zhang Y, *et al.* Experimental investigation of amine-surfactant CO₂ foam stability enhanced by silica nanoparticles [J]. Journal of Energy Resources Technology, 2018, **140**(11), doi: 10.1115/1.4040205.
- [46] 戎志丹, 姜广, 孙伟. 纳米 SiO₂ 和 CaCO₃ 对超高性能水泥基复合材料的影响[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2015, **45**(2): 393-398.
Rong Z D, Jiang G, Sun W. Effects of nano-SiO₂ and nano-CaCO₃ on properties of ultra-high performance cementitious composites [J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2015, **45**(2): 393-398.

- [47] Lee D, Cho H, Lee J, *et al.* Fly ash nanoparticles as a CO₂ foam stabilizer[J]. Powder Technology, 2015, **283**: 77-84.
- [48] 冯庆革, 姜丽, 李浩璇, 等. 不同水胶比下粉煤灰混凝土抗氯盐及碳化腐蚀性能研究[J]. 混凝土, 2011, (9): 44-46.
Feng Q G, Jiang L, Li H X, *et al.* Research on resistivity to carbonation and chloride ion of fly ash concrete at different water-binder ratios[J]. Concrete, 2011, (9): 44-46.
- [49] 宋少民, 李红辉, 邢峰. 大掺量粉煤灰混凝土抵抗碳化和钢筋锈蚀研究[J]. 武汉理工大学学报, 2008, **30**(8): 38-42.
Song S M, Li H H, Xing F. Research on carbonation resistance and steel corrosion-resistance of high volume fly ash concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, **30**(8): 38-42.
- [50] Nambiar E K K, Ramamurthy K. Influence of filler type on the properties of foam concrete [J]. Cement and Concrete Composites, 2006, **28**(5): 475-480.
- [51] Nambiar E K K, Ramamurthy K. Models relating mixture composition to the density and strength of foam concrete using response surface methodology [J]. Cement and Concrete Composites, 2006, **28**(9): 752-760.

环境科学

CONTENTS

Pollution Characteristics and Transport contributions of Ambient Ozone and Volatile Organic Compounds in Southern Hebei Cities	ZHAO Jiang-wei, NIE Sai-sai, YU Yu-jie, <i>et al.</i> (4775)
Temporal and Spatial Distributions of O ₃ Concentration and Potential Source Area Analysis of Hexi Corridor Based on Satellite and Ground Monitoring	LI Jin-chao, CAO Chun, FANG Feng, <i>et al.</i> (4785)
Spatial and Temporal Variations in Ozone Pollution and Sensitivity Characteristics in Hainan Island	FU Chuan-bo, DAN Li, TONG Jin-he, <i>et al.</i> (4799)
Temporal and Spatial Characteristics of Troposphere O ₃ and Precursors HCHO and NO ₂ in East China	WANG Xiao-wen, LIU Min-xia, WANG Yang, <i>et al.</i> (4809)
Evolution Characteristics of Atmospheric Formaldehyde Emissions in Guangdong Province from 2006 to 2020	MING Gui-ying, ZHU Man-ni, SHA Qing-e, <i>et al.</i> (4819)
VOCs Emission Level and Emission Reduction Potential of Coating Industry in Zibo	HUANG Yue-run, YANG Wen, WANG Xiu-yan, <i>et al.</i> (4832)
Pollution Characteristics of Carbonaceous Components in PM ₁₀ and PM _{2.5} of Road Dust Fall and Soil Dust in Xi'an	SHEN Li-juan, WANG Hong-lei, SUN Jie-juan, <i>et al.</i> (4843)
Runoff Simulation and Its Response to Extreme Precipitation in the Yangtze River Basin	GAO Shuang, TI Chao-pu, TANG Shui-rong, <i>et al.</i> (4853)
Water Chemical Isotope Characteristics and Water Transformation Relationship in Mongolian Section of the Yellow River Basin	PEI Sen-sen, DUAN Li-min, MIAO Ping, <i>et al.</i> (4863)
Hydrochemical Characteristics and Formation Causes of Ground Karst Water Systems in Gudui Spring Catchment	TANG Chun-lei, SHEN Hao-yong, ZHAO Chun-hong, <i>et al.</i> (4874)
Source Analysis and Health Risk Assessment of Heavy Metals in the Groundwater of Shijiazhuang, a Typical City in North China Plain	CHEN Hui, ZHAO Xin-yu, CHANG Shuai, <i>et al.</i> (4884)
Spatial Distribution, Speciation, and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments of Dongjiang Lake, Hunan Province	ZHANG Tong-liang, YI Li-xia, LI Chang-cheng, <i>et al.</i> (4896)
Spectral Characteristics and Source Analysis of Chromophoric Dissolved Organic Matter in Surface Water of Taihu Lake Before Cyanobacterial Blooming	WANG Yong-qiang, LU Shao-yong, HUANG Wei, <i>et al.</i> (4906)
Chemical Oxygen Demand(COD) Composition and Contribution in Typical Waters of Baiyangdian Lake	LI Qi, ZHANG Chao, ZHANG Wen-qiang, <i>et al.</i> (4915)
Source Apportionment and Source-specific Risk of Typical Antibiotics in Baiyangdian Lake	SONG Yuan-meng, ZHAO Bo, LU Meng-qi, <i>et al.</i> (4927)
Response of River Ecosystem Health Status to Water Environmental Factors in the Middle Reaches of Yarlung Zangbo River	LI Xiao-dong, YANG Qing, LIU Hui-qi, <i>et al.</i> (4941)
Analysis on the Current Situation of Phytoplankton in the Typical River- Lake Ecotone of Lake Poyang	YU Xin-ping, CHEN Yu-wei, LIU Jin-fu, <i>et al.</i> (4954)
Phytoplankton Community Structure, Diversity, and Functional Groups in Urban River Under Different Black and Odorous Levels	ZHANG Qi-qi, ZENG Jie, YIN Zhuo, <i>et al.</i> (4965)
Influence of Denitrification on Cyanobacterial Blooms Trends in Lake Taihu, China	LI Chang-jie, XU Hai, ZHAN Xu, <i>et al.</i> (4977)
Effects of Nitrogen Speciation Transformation on Microbial Community Succession in Input Rivers of Miyun Reservoir	XIN Yuan, ZHANG Yao-fang, LI Tian-yu, <i>et al.</i> (4985)
Action Mechanism of <i>Bacillus</i> on Microalgae During Nitrogen Metabolism in Urban Tailwater	ZHAO Zhi-ni, MA Chao, YAN Jia-chen, <i>et al.</i> (4996)
Nitrogen Removal Characteristics and Metabolism Mechanism of High-Efficiency Cold-Tolerant Heterotrophic Nitrification-Aerobic Denitrification Bacterium <i>Glutamicibacter</i> sp. WSI for Various Nitrogen Sources at Low Temperature	WEI Bo-hui, LUO Xiao, LÜ Peng-yi, <i>et al.</i> (5006)
Pollution Characteristics of Macrolide Antibiotics During Drinking Water Treatment and Their Chlorination Reaction Mechanism	CEN Xia, CHENG Si-yu, SHI Zong-min, <i>et al.</i> (5017)
Effects of Different Biochar and Effective Microorganism Agent Improvement Approaches on the Nutrient Release Characteristics and Potential of Compost	JIA Pei-yin, WANG Xin, HUA Yu-ting, <i>et al.</i> (5025)
Occurrence Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Water and Sediments of Anhui Section of Huaihe River Basin	ZHANG Hai-qiang, GAO Liang-min, GE Juan, <i>et al.</i> (5036)
Distribution, Sources, and Risk Assessment of Microplastics in Surface Sediments of Yellow River Delta Wetland	GENG Na, ZHAO Guang-ming, ZHANG Da-hai, <i>et al.</i> (5046)
Distribution Characteristics and Risk Assessment of Microplastics in Farmland Soil in Guyuan	MA Gui, DING Jia-fu, ZHOU Yue, <i>et al.</i> (5055)
Distribution Characteristics of Microplastic Surface Bacterial Communities Under Flooded and Non-flooded Conditions in Nanjishan Wetland of Poyang Lake	ZHAO Jun-kai, CHEN Xu, HU Ting-ting, <i>et al.</i> (5063)
Influence of Polystyrene Microplastics on the Formation and Structural Change of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> Biofilm	TAO Hui, YU Duo, YANG Lan, <i>et al.</i> (5071)
Effects of Polystyrene Microplastics on Growth, Physiology, Biochemistry, and Canopy Temperature Characteristics of Chinese Cabbage Pakchoi (<i>Brassica chinensis</i> L.)	GUO Bing-lin, FENG Chen-chen, CHEN Yue, <i>et al.</i> (5080)
Effects of Combined Stress of Polyethylene and Sulfamethazine on Seed Germination, Seedling Growth, and Physiological Characteristics of Soybean	ZHAO Xiao-qiong, ZHANG Heng-hui, ZHAO Run-zhu, <i>et al.</i> (5092)
Transport and Model Calculation of Microplastics Under the Influence of Ionic Type, Strength, and Iron Oxide	ZHANG Ran, YU Ke-fei, HUANG Lei, <i>et al.</i> (5102)
Impacts of Land Use and Climate Change on Ecosystem Services in Agro-pastoral Ecotone	XU Wen-bin, RAO Liang-yi (5114)
Response of Organic Carbon Loss to Soil Erosion and Its Drivers: A Meta-analysis	LIU Xiao-lan, HUANG Jin-quan, QI Yu-jie, <i>et al.</i> (5125)
Effects of Balanced Fertilization and Straw Mulching on Soil Nutrients and Stoichiometry in Purple Soil Slope	ZHANG Gao-ming, XU Qi-wen, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (5135)
Characteristics and Dominant Influencing Factors of the Fungal Community Structure in Soils Co-contaminated with Rare Earth Elements and Heavy Metals	LUO Ying, LI Jing-wei, YUAN Hao, <i>et al.</i> (5145)
Effects of Annual Crop Rotation and Fallow on Soil AMF Community and Aggregate Stability	LU Ze-rang, XIA Zi-tai, LU Mei, <i>et al.</i> (5154)
Spatial-temporal Changes and Driving Factors of Soil Microbial Communities in a Typical City of North China Plain	ZHAO Xin-yu, CHEN Hui, CHANG Shuai, <i>et al.</i> (5164)
Effect of High-volume Straw Returning and Applying <i>Bacillus</i> on Bacterial Community and Fertility of Desertification Soil	NIE Yang-mei, BU Lian-yan, CHEN Wen-feng, <i>et al.</i> (5176)
Low Accumulation Characteristics of Sweet-waxy Maize in Pb and Cd Complex Contaminated Soils Based on Field Trials	TANG Le-bin, LI Long, SONG Bo, <i>et al.</i> (5186)
Effects of Different Control Measures on Cadmium and Lead Accumulation and Quality in Lettuce	ZHOU Hong-yin, LI Jia-qi, BAO Li, <i>et al.</i> (5196)
Effects of Nano-copper Oxide on Physiobiochemical Properties of <i>Brassica chinensis</i> L. and Its Heavy Metal Accumulation Under Cadmium Stress	WANG Shi-qi, SUN Yue-bing, HUANG Qing-qing, <i>et al.</i> (5204)
Distribution and Biototoxicity of Endogenous Pollutants in <i>Pennisetum</i> sp. Biochar from Different Polluted Areas	LIU Li-ya, CUI Hong-biao, LIU Xiao-sheng, <i>et al.</i> (5214)
Adsorption Characteristics of Tetracycline by CuFeO ₂ -modified Biochar	LIU Guo-cheng, ZHANG Xin-wang, XIN Shuai-shuai, <i>et al.</i> (5222)
Ecological Toxic Effect of Perfluorinated Compounds on Fish Based on Meta-analysis	LU Hong, ZHOU Jin-yang, YANG Fan, <i>et al.</i> (5231)
Source Analysis and Risk Assessment of Heavy Metals in Soil of County Scale Based on PMF Model	ZHENG Yong-li, WEN Han-hui, CAI Li-mei, <i>et al.</i> (5242)
Potential Source Identification and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Soil of Heze Oil Peony Planting Area Based on PMF-PCA/APCS and PERI	ZHAO Qing-ling, LI Qing-cai, AN Mao-guo, <i>et al.</i> (5253)
Health Risk Assessment and Environmental Benchmark of Cadmium in Farmland Soils around the Gangue Heap of Coal Mine, Chongqing	MA Jie, SHE Ze-lei, WANG Sheng-lan, <i>et al.</i> (5264)
Pollution Characteristics and Sources of Heavy Metals in Soil of a Typical Pyrite Concentrated Mining Area in Anhui Province	JIA Han, LIU Jun-xing, WANG Xiao-guang, <i>et al.</i> (5275)
Distribution Characteristics, Source Analysis and Potential Ecological Risk Assessment of Soil Heavy Metals in Typical River Source Areas of Northeastern Hunan Province	YANG Zhen-yu, LIAO Chao-lin, ZOU Yan, <i>et al.</i> (5288)
Variation Characteristics of Exogenous Cadmium with Different Contents in Red Soil	ZHOU Zi-yang, PANG Rui, SONG Bo (5299)
Analysis of Carbon Storage Potential of CO ₂ Foamed Concrete	ZHANG Yuan, TA Xu-peng, QIN Shu-bing, <i>et al.</i> (5308)
Research on the Screening Method of Priority Pollutants with Integrated Environmental Socio-economic Indicators: Example of E-waste Dismantling	CHEN Yuan, CAI Zhen, LI Jin-hui (5316)