

城市固体废弃物焚烧飞灰碳酸化研究进展

郑旭帆¹, 杜艺^{1,2}, 苗恩东¹, 熊卓¹, 赵永椿¹, 张军营¹

(1. 华中科技大学 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2. 西北大学 地质学系, 陕西 西安 710069)

摘要:城市固体废弃物焚烧 (Municipal Solid Waste Incineration, 简称 MSWI) 飞灰作为一种危险废弃物, 通过合理手段进行资源化处理一直是研究热点, 近年来用城市固体废弃物焚烧飞灰进行碳酸化反应封存 CO₂ 受到广泛关注, 系统分析了城市固体废弃物焚烧飞灰碳酸化处理研究现状。首先简述了固体废弃物焚烧飞灰成分及处理方式, 其主要成分包括 CaO、SiO₂、Al₂O₃ 和可溶性 Na、K 盐以及重金属等, 目前主要通过水泥固化法、熔融固化法和化学药剂处理法等方法处理。阐述了碳酸化反应机理, 从飞灰组分对固碳率的影响方面对固体废弃物焚烧飞灰隔离 CO₂ 潜力进行了介绍; 然后分析了固体废弃物焚烧飞灰碳酸化反应的影响因素, 包括反应温度、液固比、反应气氛、CO₂ 体积分数、反应压力、粒度、反应时间以及工艺条件等, 结果表明, 不同反应条件对温度和 CO₂ 体积分数要求差异较大, 液固比在 0.3 左右为最优, 反应气氛中 SO₂ 的存在会阻碍反应正向进行, 反应压力不影响碳酸化平衡, 但是其在整个动力学过程中起重要作用, 粒度过大或过小均不利于反应, 碳酸化反应速率会随反应时间增加逐渐降低, 液相反应优于气固直接碳酸化反应。介绍了固体废弃物焚烧飞灰碳酸化反应过程模型, 包括浸出—沉淀模型、缩核模型和表面覆盖模型, 分析了碳酸化反应动力学模拟结果, 结果表明水量的多少决定了相界面反应与扩散作用的相对强度。最后分析了固体废弃物焚烧飞灰碳酸化反应对重金属和可溶性盐浸出行为的影响, 展望了碳酸化处理城市固体废弃物焚烧飞灰潜在应用前景与挑战, 为固体废弃物焚烧飞灰碳酸化处理提供借鉴。

关键词: 固体废弃物焚烧飞灰; 碳酸化; CO₂ 封存; 固碳量; 重金属浸出

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2022)01-0187-11

Research progress on carbonation of municipal solid waste incineration fly ash

ZHENG Xufan¹, DU Yi^{1,2}, MIAO Endong¹, XIONG Zhuo¹, ZHAO Yongchun¹, ZHANG Junying¹

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. Department of Geology, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: Municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, as a kind of hazardous waste, has been a research hotspot for resource treatment by reasonable means. The carbonation of MSWI fly ash for CO₂ storage has been widely concerned in recent years. In this paper, the status of carbonation treatment of MSWI fly ash was systematically analyzed. Firstly, the composition and treatment methods of MSWI fly ash were briefly described. The main components include CaO, SiO₂, Al₂O₃, soluble Na/K salts and heavy metals, etc. At present, they are mainly treated by cement solidification, melting solidification and chemical treatment. The carbonation reaction mechanism was described. The potential of CO₂ isolation from fly ash was introduced from the aspect of the influence of fly ash components on carbon fixation rate. Then, the influencing factors of the carbonation reaction of MSWI fly ash were analyzed, including reaction temperature, liquid-solid ratio, reaction atmosphere, CO₂ volume fraction, reaction pressure, particle size, reaction time and process conditions, etc. It is concluded that: different reaction conditions have different requirements for temperature and CO₂ volume fraction, the liquid-solid ratio is generally about 0.3, the existence of SO₂ in the reaction atmosphere hinders the reaction forward. The reaction pressure doesn't affect the carbonation equilibrium, but it plays an important role in the whole process kinetics. Too large or too small particles are unfavorable to the re-

收稿日期: 2021-04-24; 责任编辑: 常明然 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.21042401

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2019YFC1907000)

作者简介: 郑旭帆 (1998—), 男, 山西运城人, 硕士研究生。E-mail: 1043965661@qq.com。通讯作者: 张军营 (1965—), 男, 山西运城人, 教授, 博士。E-mail: jy Zhang@hust.edu.cn

引用格式: 郑旭帆, 杜艺, 苗恩东, 等. 城市固体废弃物焚烧飞灰碳酸化研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 187-197.

ZHENG Xufan, DU Yi, MIAO Endong, et al. Research progress on carbonation of municipal solid waste incineration fly ash [J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 187-197.



移动阅读

action. The carbonation rate decreases with time, and the liquid-phase reaction is better than the gas-solid direct carbonation. The carbonation process model of MSWI fly ash, including leaching-precipitation model, shrinking core model and surface covering model was introduced. The simulation results of carbonation reaction kinetics were analyzed. The results show that the relative strength of interfacial reaction and diffusion depends on the amount of water. Finally, the influence of carbonation reaction on heavy metal and soluble salt leaching behavior of MSWI fly ash was analyzed. The potential application prospect and challenge of carbonation treatment of municipal solid waste incineration fly ash were prospected, so as to provide a way for the carbonation treatment of fly ash from solid waste incineration.

Key words: MSWI fly ash; carbonation; CO₂ storage; fixed carbon content; heavy metal leaching

0 引言

随着我国工业化进程的加快,人民生活水平不断提高,城市固体废弃物产量逐年升高,《2019年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报》显示,2018年我国200个大中城市生活固体废物产量高达2.1亿t^[1]。我国城市固体废弃物的处理方法主要包括填埋、焚烧和堆肥等,其中焚烧具有明显的减量化和能源化优势,减量化可达90%,余热可用于发电供热,因此焚烧越来越广泛地应用于城市固体废物处理^[2-3]。在城市固体废物焚烧过程中,产生的飞灰一般占固体废物焚烧量的3%左右,据此计算我国全年飞灰的产量达700万t^[4],属于危险固体废物^[5],必须经过处理才可填埋,利用固体废物焚烧飞灰碳化隔离CO₂以及降低飞灰毒性是发展方向之一。

1986年Reddy最早提出利用含钙镁矿石进行碳化反应试验^[6-8]。LACKNER等^[9-10]进行了矿物碳化反应的热力学计算,得到了反应的最佳温度和压力区间,在 1×10^5 Pa压力下,当温度低于1160 K时反应能自发进行。王宗华等^[11]对不同矿物碳化反应进行了热力学分析,结果表明对于矿物碳化,硅灰石优于蛇纹石,蛇纹石优于镁橄榄石;当反应压力较高和温度低于500 K时,矿物隔离CO₂有非常好的商业应用前景。ZHAO等^[12]研究了天然水镁石在H₂O和稀HCl中的碳化作用差异,证明了碳化反应不会通过气态CO₂和固态水镁石之间的非均相反应进行。

工业生产过程中的固体废物含有大量钙镁化合物,可用作CO₂封存原料,常用的有炼钢渣、废水泥、粉煤灰、固体废物焚烧灰、矿物加工和冶炼过程中的尾矿等^[13],目前固体废物碳化方式分为直接和间接法^[14],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^[13],BAO等^[15]利用有机溶剂磷酸三丁酯和乙酸间接浸出炼钢渣中的钙离子,调整反应条件后获得了较高的浸出率。TIAN和JIANG^[16]采用不同组分

的模拟烟气,对空气净化控制系统(APCR)的残渣进行了直接气固碳化反应,研究了其对CO₂封存的影响,得到CO₂最大封存量8.13 g/kg。HE等^[17]用铵盐溶液对粉煤灰进行间接碳化试验,碳化转化率达到90%~93%。YE等^[18-19]提出一种利用工业废渣CaCl₂热活化钾长石生产可溶性钾肥同时固定CO₂的新工艺,可获得钾的萃取率超过90%、CO₂固定率为0.12 g/g(以钾长石计)。ZHAO等^[20]利用磷石膏加氨直接碳化,可以得到具有高附加值的碳酸钙。目前许多学者在加快反应速率、提高碳化转化率、工艺路线、工业应用等方面取得了突出进展^[9-10, 21-25]。

笔者综述了城市固体废物焚烧飞灰碳化的研究进展,阐述了焚烧飞灰碳化反应机理,分析了反应中各种因素的影响,以及固体废物焚烧飞灰的固碳率与反应后重金属浸出行为的变化规律。

1 固废焚烧飞灰碳化隔离CO₂潜力

1.1 固废焚烧飞灰组成及处理方法

固体废物焚烧飞灰主要成分有SiO₂、CaO、Fe₂O₃、Al₂O₃等,可溶性盐NaCl、KCl、Na₂SO₄、K₂SO₄及Pb、Zn、Cu、As、Cr等重金属,属于CaO-SiO₂-Fe₂O₃-Al₂O₃体系^[26],我国部分城市固体废物焚烧飞灰主要成分及重金属含量如图1和2所示。

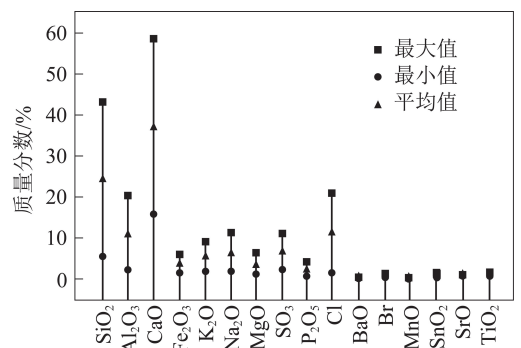
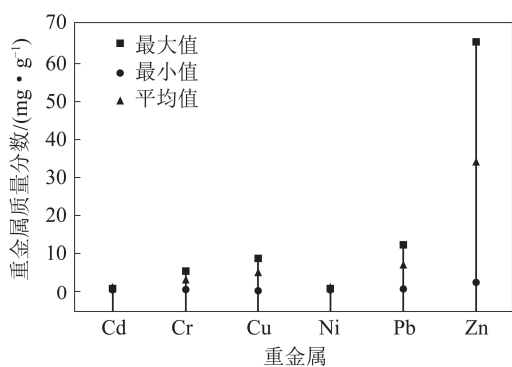


图1 我国部分城市固体废物焚烧飞灰成分^[27]

Fig.1 Composition of some MSWI fly ash in China^[27]

飞灰中二噁英和重金属含量超标,可溶性氯盐污染水体^[28]。目前常用的城市固体废物焚烧飞

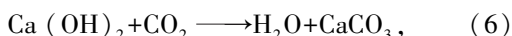
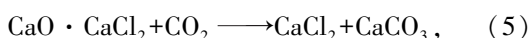
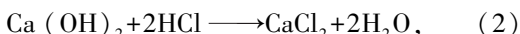
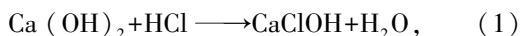
图2 飞灰中主要微量重金属质量分数^[27]Fig.2 Content of main trace heavy metals in fly ash^[27]

灰处理技术包括水泥固化法、熔融固化法和化学药剂处理法等^[27-30]。

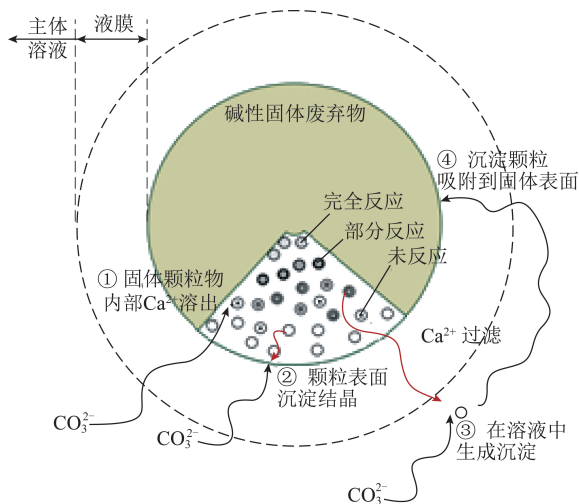
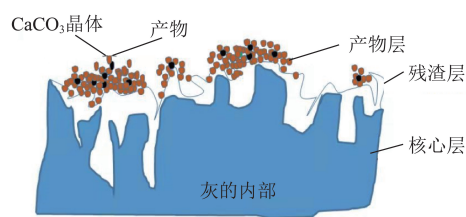
SANTOS等^[31]比较了自然堆放处理、热处理、湿法碳化、加压浆料碳化4种方式处理固体废弃物焚烧灰,发现加压浆料碳化是最有效的处理方法,不仅能降低灰中有害物质的含量,还能降低灰料的碱度与氯含量,处理后的灰料能作为建筑材料利用。近年来固体废弃物焚烧飞灰碳化处理的研究越来越多,模拟自然界自然风化过程^[13],形成稳定的碳酸盐,同时固定重金属,实现“以废治废”,应用前景广阔^[32-34]。

1.2 固废焚烧飞灰碳化反应机理

碱性固体废弃物碳化反应机理如图3所示,反应经历了4个过程:① 固体颗粒内部Ca²⁺溶出;② 在颗粒表面沉淀结晶;③ 在溶液中生成沉淀;④ 溶液中的沉淀颗粒吸附到固体表面^[35]。影响碳化反应速率的因素有:① CO₂和Ca²⁺的扩散运输机制;② 边界层效应(在颗粒上的沉淀层之间扩散);③ Ca(OH)₂在颗粒表面的溶解;④ 孔隙的堵塞;⑤ 沉淀层的阻碍^[36]。涉及到的主要化学反应有



固体废弃物焚烧飞灰在经历碳化反应时,灰中形成3层结构如图4所示:核心层、残渣层和产物层,核心层与灰内部成分一样,未参与反应;残渣层由Ca²⁺浸出后留下的残渣态物质构成,产物层主要成分是碳化反应产生的CaCO₃^[37]。

图3 碳化反应机理^[35]Fig.3 Carbonation reaction mechanism diagram^[35]图4 飞灰碳化反应结构^[37]Fig.4 Carbonation reaction structure of fly ash^[37]

固体废弃物焚烧飞灰的机理研究如图5所示,表明碳化过程是个由剧烈趋向平缓的过程,首先CO₂发生水合作用生成H₂CO₃,H₂CO₃电离出HCO₃⁻和H⁺,HCO₃⁻又进一步电离出CO₃²⁻和H⁺,灰颗粒内部的Ca²⁺、可溶性盐离子浸出,浸出的Ca²⁺在灰表层与CO₃²⁻生成CaCO₃产物层,随着反应的进行产物层不断增厚直到反应结束。

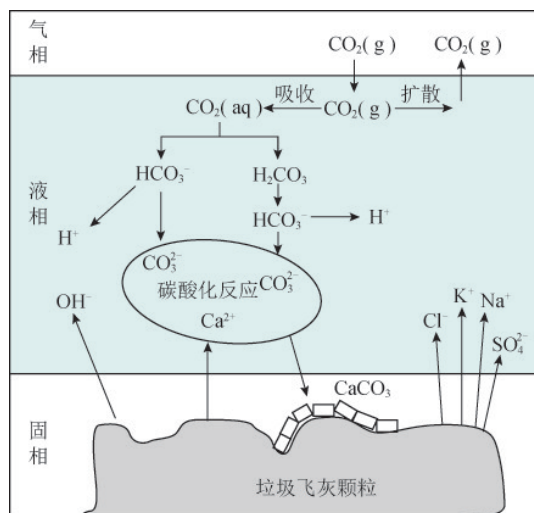


图5 飞灰碳化反应机理

Fig.5 Reaction mechanism diagram of fly ash carbonation

1.3 固废焚烧飞灰固碳率与钙含量关系

固体废弃物焚烧飞灰的CaO质量分数和固碳率关系如图6所示,固碳率和氧化钙质量分数之间存在一定线性关系。固体废弃物焚烧飞灰中CaO质量分数大部分在35%~40%,固碳率大部分在40~120 g/kg(以飞灰计)。决定固碳率的首要因素是飞灰中CaO质量分数,其次是试验参数和工艺条件。

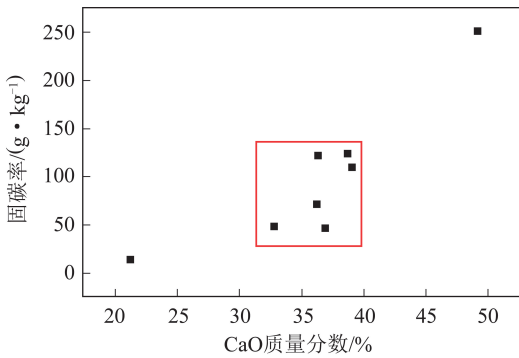


图6 不同固体废弃物焚烧飞灰的固碳率和钙含量关系

Fig.6 Relationship between carbon fixation rate and calcium content of MSWI fly ash

2 固废焚烧飞灰碳酸化的影响因素

固体废弃物焚烧飞灰碳酸化反应是一个涉及多相传质的复杂过程,受多种工况条件影响,一般为了达到更高的碳酸化转化率,学者们对温度、液固比、反应气氛、CO₂体积分数、反应压力、粒度、反应时间以及工艺条件等影响因素分别做了大量试验,结果表明,不同反应对最优温度和CO₂浓度要求差异较大,可能受到其他因素交互作用的影响,应视具体反应情况选取最优温度和CO₂体积分数;液固比过大或过小都不利于反应,在0.3左右最优;反应气氛中SO₂的存在会阻碍反应正向进行;反应压力一般不会增加碳酸化转化率,但会加快反应速率,缩短反应达到平衡的时间;粒度过大或过小都不利于反应;碳酸化反应速率会随着时间延长而逐渐降低;液相反应优于气固直接碳酸化反应,未来常压低温的流化床反应器会是固废焚烧飞灰碳酸化反应装置的发展方向之一。

2.1 反应温度

温度在固体废弃物焚烧飞灰碳酸化反应中起重要作用。SUN等^[38]在CO₂体积分数20%和液固比0.3下改变反应温度进行碳酸化反应,结果表明最佳温度在20~30℃,如图7所示。LI等^[39]在CO₂体积分数20%时也得出相似结论,最佳反应温度为21℃。

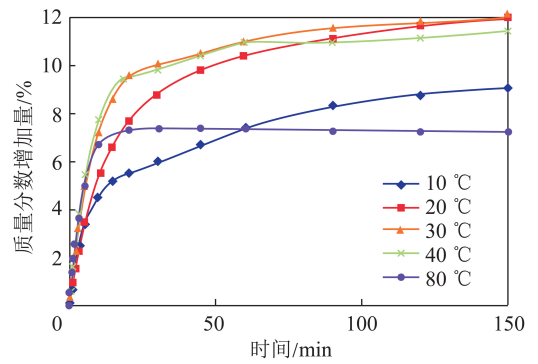


图7 不同温度下增重随时间变化^[38]

Fig.7 Variation of weight gain with time at different temperatures^[38]

雷俊^[40]研究了3个固体废弃物焚烧电厂飞灰碳酸化特性,得出最佳反应温度为80℃;倪鹏^[37]发现温度从25℃升高到100℃,碳酸化转化率从8.54%提高到15.57%,超过100℃开始下降,如图8所示。分析原因可能是温度过高使得CO₂在水中的溶解度降低,从而抑制碳酸化反应进行^[41]。不同研究者研究表明最优碳酸化温度差别较大,分析认为,碳酸化反应受到多种因素影响,还与反应压力、CO₂体积分数等有关,规模化应用前,应针对实际工业条件进行温度寻优小试试验。

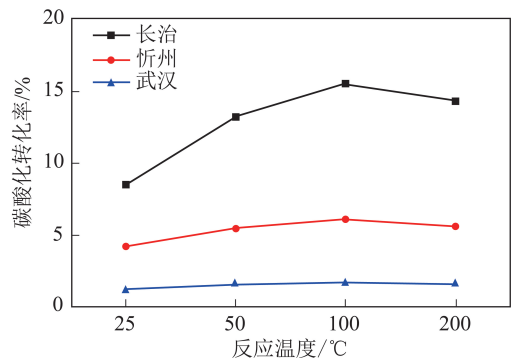


图8 不同温度下的碳酸化转化率^[37]

Fig.8 Carbonation conversion at different temperatures^[37]

2.2 液固比

液固比是固体废弃物焚烧飞灰碳酸化反应又一重要影响因素。SUN等^[38]在CO₂体积分数20%,30℃下改变反应液固比进行试验,结果如图9所示,得出最佳液固比为0.3。BERTOS等^[42]对比固体废弃物焚烧飞灰和底灰碳酸化反应差异,飞灰和底灰的最佳液固比分别为0.2~0.3、0.3~0.4;LI等^[39]选用6个不同固体废弃物焚烧灰样进行碳酸化试验,结果显示最佳液固比为0.3;LEI等^[43]研究得出最佳液固比为0.25;蒋建国等^[44-46]对固体废弃物焚烧飞灰进行静态和动态碳酸化试验,结果显示

最佳液固比为0.2。倪鹏^[37]改变3种飞灰的液固比进行试验,最终3种飞灰的碳酸化转化率都随液固比的增加先增大后减小,最佳液固比为0.3,如图10所示。分析认为,液固比为0.3左右时,添加的水分足够润湿飞灰,当液固比超过0.3时,过多的水分阻碍CO₂进入飞灰内部空隙,导致碳酸化反应无法充分完成,且浪费水资源。

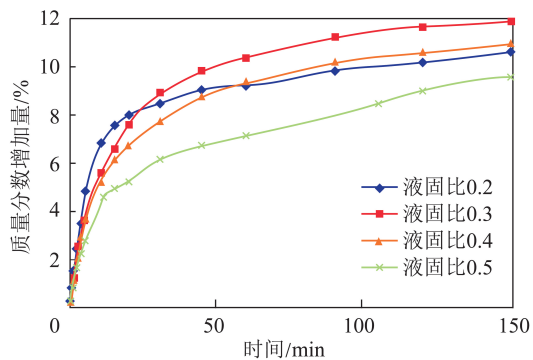


图9 不同液固比下增重随时间变化^[38]

Fig.9 Variation of weight gain with time under different liquid-solid ratios^[38]

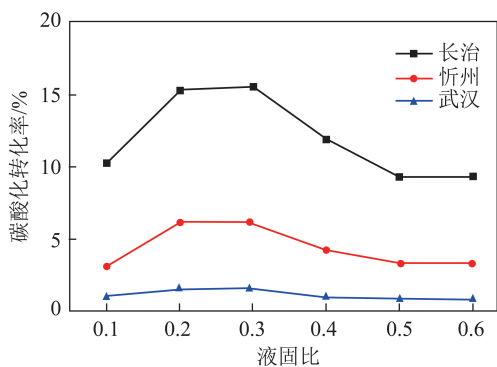


图10 不同液固比下的碳酸化转化率^[37]

Fig.10 Carbonation conversion under different liquid-solid ratios^[37]

2.3 反应气氛

反应气氛中的杂质气体对固体废物焚烧飞灰碳酸化有一定影响。倪鹏^[37]对比了模拟烟气、添加0.1% SO₂模拟烟气对飞灰碳酸化转化率影响,发现加入SO₂后碳酸化转化率从10.43%降低至8.35%。蒋建国和田思聪等^[47-48]也探究了反应气氛中SO₂对碳酸化反应的影响,结果显示SO₂会不同程度增加重金属的浸出量、降低CO₂固定量,这可能是由于SO₂溶解在水中生成SO₃²⁻,SO₃²⁻进一步氧化成SO₄²⁻,SO₄²⁻与活性钙结合生成CaSO₄,硫酸盐会堵塞反应颗粒的微孔、消耗活性钙、阻碍碳酸盐的生成。因此实际工业应用时应该先脱除烟气中的SO₂再进行碳酸化反应,以保证飞灰达到较高的碳酸化

转化率。

2.4 CO₂体积分数

CO₂体积分数对固体废物焚烧飞灰碳酸化反应的影响不尽相同,这可能与原料成分组成有关。SUN等^[38]用密闭腔室对飞灰进行碳酸化反应试验,CO₂体积分数为20%、40%、60%、80%、100%,结果表明CO₂体积分数越高,CO₂固定量越少,这可能是由于CO₂体积分数高反应快、生成较大的CaCO₃晶体,堵塞了颗粒孔隙,阻碍反应进行。CHANG等^[49]研究了不同CO₂体积分数下(10%、30%、100%)固体废物焚烧底灰的固碳量变化,结果显示CO₂体积分数越低,固碳量越高,CO₂体积分数在10%时固碳量30 min能达到0.078 kg/kg。

有学者得出了相反结论,ECKE^[50]进行固体废物焚烧飞灰碳酸化试验,结果显示随CO₂体积分数升高和反应时间延长,碳酸化反应更完全。JIANG等^[44]利用连续供气动态设备研究固体废物焚烧飞灰在100% CO₂和模拟焚烧烟气15% CO₂条件下的固碳能力,结果显示飞灰在100% CO₂气氛下的固碳量为21.4%,高于模拟烟气氛围的固碳量18.5%;倪鹏^[37]对比了100% CO₂、模拟烟气15% CO₂气氛对飞灰碳酸化转化率影响,发现模拟烟气的碳酸化转化率为10.43%,低于纯CO₂下的转化率15.57%。后续又进行了富氧燃烧烟气下的试验,结果显示富氧燃烧烟气下碳酸化转化率和100% CO₂接近,且重金属浸出量降低。探究不同CO₂下的反应差异有助于优化碳酸化反应工艺,工业应用时应根据现场烟气中CO₂浓度提前进行试验,保证在实际工况下能达到最高碳酸化转化率。

2.5 反应压力

倪鹏^[37]采用高压反应釜改变纯CO₂的压力进行试验,结果显示压力从0.1 MPa升至1 MPa时,碳酸化转化率提高,当压力超过1 MPa时碳酸化转化率基本保持不变,这是由于压力增大使得CO₂在水中的溶解度提高,溶液中CO₃²⁻含量增加,从而提高了碳酸化效率。BACIOCCHI等^[51]研究了1×10⁵、3×10⁵、10×10⁵ Pa压力下固体废物焚烧飞灰对纯CO₂吸收量的影响,发现改变压力对固碳量影响不大,这可能是由于在试验CO₂压力下,碳化反应过程在动力学上是由Ca²⁺的扩散而不是CO₂的溶解控制的。RENDEK等^[52]研究了纯CO₂的压力变化对固体废物焚烧底灰碳酸化反应的影响,发现提高反应压力虽然能缩短碳酸化反应的完成时间,但最终固定的CO₂量没有太大变化,SCUZZARELLA等^[53]

用几种不同钙含量的原料进行碳酸化反应也得出了相似结论。从热力学观点来看,CO₂压力不影响碳酸化平衡,但是其在整个过程的动力学中起重要作用,由于实际应用时考虑到成本问题,一般会采用常压反应器进行碳酸化反应。

2.6 粒度

固体废弃物焚烧飞灰的碳酸化转化受到反应物粒度的限制。BERTOS等^[42]改变固体废弃物焚烧飞灰和底灰的粒度,结果表明,当飞灰粒径在212 μm以下,底灰粒径为710 μm以下时CO₂固定量最高,粒度过大使颗粒的比表面积减小,活性钙的溶出受到限制,粒度过小导致在反应过程中相互团聚,内部颗粒无法完全反应。RENDEK等^[52]对比了4 mm筛分和未筛分的固体废弃物焚烧底灰固碳量的差异,结果表明4 mm筛分样品固碳量为24 L/kg,未筛分的样品固碳量为12.5 L/kg,这是由于筛分提高了灰中的钙含量,促进了碳酸化反应。CHANG等^[49]研究了不同粒径的固体废弃物焚烧底灰的碳酸化转化率,发现颗粒粒径越小,碳酸化转化率越高,5 min内反应基本完成。分析认为,特定粒度段的活性钙会产生富集,可以根据具体情况预先对飞灰进行筛分分选后,选择合适粒径的物料参与碳酸化反应。

2.7 反应时间

碳酸化反应在初始阶段反应速率较快,一定时间后反应速率降低。雷俊^[40]研究了固体废弃物焚烧飞灰在不同反应时间下的固碳量,结果表明0~60 min时固碳量增长很快,超过60 min后固碳量基本稳定。BERTOS等^[42]发现飞灰和底灰的CO₂消耗量随反应时间延长而升高,当反应超过2.5 h后反应速率趋于缓慢,最佳反应时间为2.5 h。分析其原因,初始状态下飞灰表层孔隙发达,活性钙的溶出和方解石的生成快速进行,产生的方解石覆盖在孔隙表面,不断沉积,阻碍活性钙的溶出,反应速度越来越慢直到停止。EI等^[43]对比不同液固比下溶液pH随时间的变化规律,发现液固比在0.25时反应所需时间最短,pH从开始迅速降低,然后变化缓慢直至反应结束。CHANG等^[49]研究了不同CO₂体积分数下固碳量随反应时间的变化,得到的近似曲线显示反应开始5 min内固碳量急速增加,5 min后固碳量几乎没有变化。应选择固碳量最大时的用时作为碳酸化反应时长,以节省反应时间,提高工艺运行效率。

2.8 工艺条件

固体废弃物焚烧飞灰碳酸化分为干法气-固碳

酸化法和湿法液相碳酸化法,其中干法气-固碳酸化法对反应条件如温度、压力等的要求十分苛刻,且固碳率较低,因此研究大都采用湿法液相碳酸化法。BACIOCCHI等^[54]采用改造后的马弗炉对固体废弃物焚烧飞灰进行气-固直接碳酸化反应试验,改变反应温度,发现温度在300℃以下时反应几乎停滞,温度为400℃时钙转化率达到最大,为57%,对应的固碳率最高为0.12 kg/kg,反应后除了Pb的浸出浓度仍超过限值外,其余重金属浸出量均小于填埋限值。倪鹏^[37]采用高温高压反应釜进行碳酸化试验,碳酸化转化率最高为15.57%;ECKE^[50]采用水平管式反应器进行湿法碳酸化试验,最高固碳率为40 kg/t。雷俊^[40]设计了新型冷态流化床,用以实现常压低温下的大规模飞灰碳酸化反应。UM和AHN^[55]用高温高压反应釜对比固体废弃物底灰的润湿度对碳酸化效果的影响,结果表明液固比为10时,固碳量达38.5 g/kg,高于液固比为0.3的32 g/kg,这是由于润湿度决定碳酸化反应的速率。润湿度低,反应受相界面反应控制;润湿度高,反应受产物层扩散作用控制。不同反应装置和工艺条件下反应效率不同,高温高压反应釜有可调节反应压力与温度,密闭腔室保证碳酸化反应更充分等优点,但存在大型化应用困难的问题,未来常压低温的流化床反应器将会是碳酸化反应装置的发展方向之一。

3 固废焚烧飞灰碳酸化隔离CO₂模拟

根据学者们对液相碳酸化反应动力学的研究^[56-68],碳酸化反应主要受2个步骤的控制,第1步:CO₂溶解;第2步:CO₂在溶液中解离出CO₃²⁻与活性钙反应生成CaCO₃,其中反应速率慢的一步是整体反应的关键控制步骤。CO₂在水中的溶解取决于温度、CO₂压力和体积分数等,假定该反应不影响碳酸化速率,则固液之间的碳酸化反应速率取决于第2步,采用下式对反应数据进行拟合可以用于评价碳酸化反应:

$$[1 - (1 - X_t)^{1/3}]^n = kt, \quad (9)$$

其中, X_t 为碳酸化转化率; t 为反应时间; k 为表观速率常数。当 $n=1$ 时,表示反应由相界面控制,反应的控制步骤是快速的碳酸化核反应;当 $n=2$ 时,表示反应由扩散控制,反应的控制步骤是产物层的扩散作用。

式(10)可线性化为:

$$\ln[1 - (1 - X_t)^{1/3}] = (1/n)\ln t + (1/n)\ln k. \quad (10)$$

$\ln[1-(1-X_t)^{1/3}]$ 和 $\ln t$ 存在线性关系,斜率为 $1/n$ 。UM 等^[55]用式(10)对2种固体废弃物底灰碳酸化反应方式:液固比 0.3 L/kg 的湿润(wet)碳酸化和液固比 10 L/kg 的浸没(submerged)碳酸化反应进行拟合,结果如图 11 所示。研究表明,湿润碳酸化方式在前 20 min 内速率控制步骤是由水膜与颗粒表面之间的相互作用控制的相界面反应,随着反应的进行,控制步骤切换为扩散控制反应。在浸没方式下,溶解的 Ca^{2+} 与水中注入的 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 之间的碳酸化反应在最初的 1~2 min 内迅速发生,之后, Ca^{2+} 通过浸没颗粒的产物层进行扩散控制步骤占据主导地位,成为决定碳酸化速率步骤。

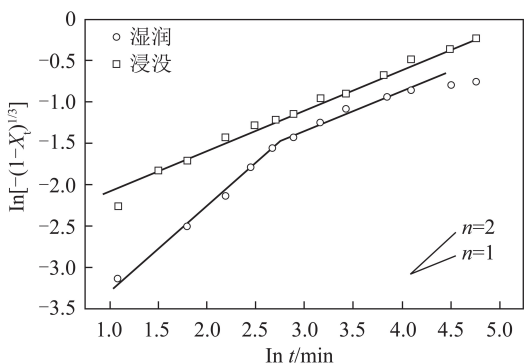


图 11 不同反应方式下 $\ln[1-(1-X_t)^{1/3}]$ 和 $\ln t$ 关系^[55]

Fig.11 Relationship between $\ln[1-(1-X_t)^{1/3}]$ and $\ln t$ under different reaction modes^[55]

SUN 等^[38]的拟合结果也验证了这一现象,在液固比 0.3 时进行固体废弃物焚烧飞灰碳酸化试验,不同 CO_2 体积分数下的拟合结果如图 12 所示。当 CO_2 体积分数为 100% 时,碳酸化反应由产物层的扩散作用控制;随着 CO_2 体积分数的降低,反应呈 2 个过程,先受相界面反应控制后转化为产物层的扩散作用控制。在相界面控制阶段,高 CO_2 体积分数有助于其通过水膜扩散到固体颗粒表面。与如图 3 所示的机理吻合,即在反应的初始阶段,在较高的 CO_2 体积分数下,反应速度快,一旦 CO_2 通过产物层扩散到颗粒内部未反应核中,孔的开放度对 CO_2 的扩散速率比 CO_2 的体积分数更为重要。因此,在第 2 阶段 CO_2 体积分数对反应速率有相反的影响,因为 CO_2 体积分数越高,固体中的孔被堵塞的速度越快。

王洪跃^[67]用生物质灰进行碳酸化反应试验,不同温度和液固比下的拟合结果如图 13 所示,也验证了液固比较大时,碳酸化反应的主导步骤是通过产物层的扩散作用,模型对试验数据的拟合度很高,升高温度或提高液固比都可以使表观速率常数增大,从而提高反应速率。

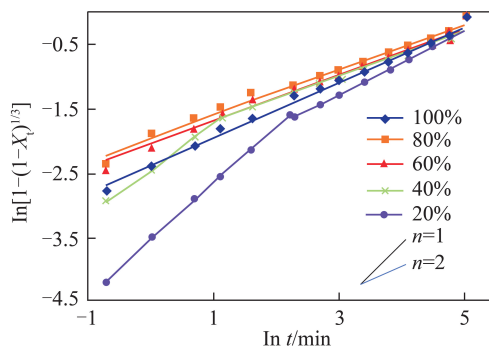
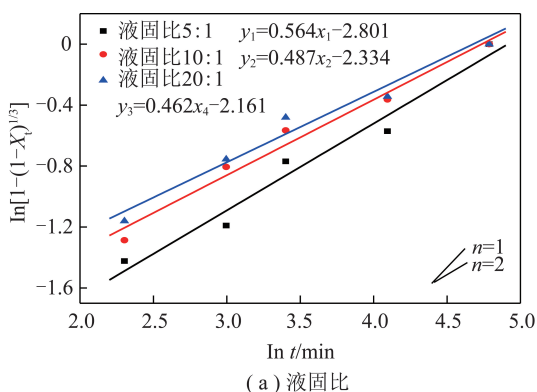
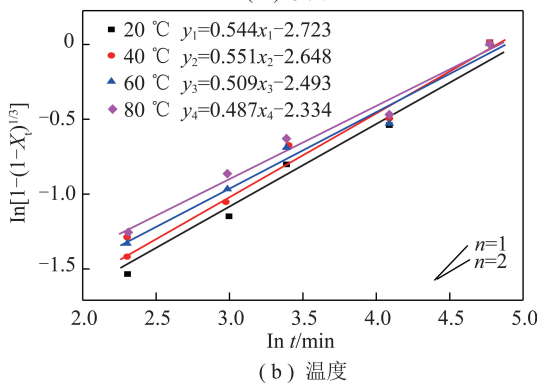


图 12 不同 CO_2 浓度下 $\ln[1-(1-X_t)^{1/3}]$ 和 $\ln t$ 关系^[38]

Fig.12 Relationship between $\ln[1-(1-X_t)^{1/3}]$ and $\ln t$ at different CO_2 concentration^[38]



(a) 液固比



(b) 温度

图 13 $\ln[1-(1-X_t)^{1/3}]$ 和 $\ln t$ 关系^[67]

Fig.13 Relationship between $\ln[1-(1-X_t)^{1/3}]$ and $\ln t$ ^[67]

综上所述,当液固比较小时(0.3 左右),颗粒处于润湿状态,反应速率先由相界面反应控制,后由产物层扩散作用控制;当液固比较大时(10 左右),颗粒完全被水浸没,反应速率完全由产物层扩散作用控制。这是由于水量的多少决定了相界面反应与扩散作用的相对强度,在液固比较大的反应中,溶解的 CO_2 与 Ca^{2+} 很快在液固相界面完成反应,使得产物层较快堆积,阻碍了 Ca^{2+} 的扩散作用,从而 Ca^{2+} 通过产物层的扩散与 CO_3^{2-} 结合成了反应的主导步骤。

4 重金属与可溶性盐浸出行为

表1为固体废弃物焚烧飞灰碳酸化试验条件对重金属和可溶盐浸出试验对比。对于重金属和可溶性盐的迁移率变化可以归纳出:碳酸化反应后 Cl^- 、 SO_4^{2-} 的浸出量降低;重金属Pb、Cu、Zn、Hg在多数文献中提到的碳酸化反应后浸出量都显著降低,而Cr、Cd碳酸化后的浸出量则大多提高,分析原因可能有以下几点:

1)碳酸化反应过程中 CaCO_3 生成伴随pH的降低,KOMONWEERAKET^[71]和ZHANG^[72]等研究发现pH变化对重金属的浸出影响不大。

2)部分重金属如Pb、Cu、Zn、Hg与Ca为类质同

象,在反应过程中取代了 CaCO_3 的晶格,转化为碳酸盐态以及以类质同象存在于碳酸盐中被产物层固定^[73-74];Pb、Cu、Zn可能会依附于碳酸化反应生成的 CaCO_3 表面形成共沉淀,从而不易被浸出^[75-76]。

3)Cr随着碳酸化反应可能会先生成难溶的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,但随着反应时间延长 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 又会被氧化成 Cr^{6+} ,从而易被浸出;ECKE^[50]认为Cd在反应中可能生成了易溶的 CdCl_2 ,先水洗脱除灰中的Cl再进行碳酸化反应可能会降低Cd的迁移率^[77]。

总体来说,碳酸化反应能降低固废焚烧飞灰中大部分重金属的迁移率,大幅减少后续填埋处理对土壤环境的污染,有利于资源化利用。

表1 固体废弃物焚烧飞灰碳酸化结果

Table 1 Comparison of carbonation results of MSWI fly ash

学者	CaO 质量分数/%	试验条件	固碳率/(g·kg ⁻¹)	重金属和可溶性盐迁移率
ECKE ^[50]	—	50% CO ₂ , 20 °C, 液固比 0.5	40.00	反应后 Pb 和 Zn 的迁移率降低了 100 倍, Cd 的迁移率略微提高, Cr 的迁移率先降低后增加了 10 倍
BERTOS 等 ^[42]	—	100% CO ₂ , 30 °C, 液固比 0.3	32.10	Pb 和 Zn 的浸出量显著减少, SO ₄ ²⁻ 的浸出量增加, Cl ⁻ 的浸出减少
LI 等 ^[39]	36.27	100% CO ₂ , 21 °C, 液固比 0.3	70.00	Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 的浸出量降低, Pb 的浸出量降低了 2~3 个数量级至 <6 mg/kg, Zn 的浸出量减少了 1~2 个数量级; 其中 2 个灰样反应后 Cd 浸出量增加很多
JIANG 等 ^[44]	36.68	100% CO ₂ , 室温, 液固比 0.2	214.00	Pb 的释放量从 24.48 mg/L 明显减少至 0.111 mg/L
王雷等 ^[68]	—	100% CO ₂ , 室温, 液固比 10	—	Pb, Zn, Cu, Ni 的浸出量分别减少了 99.7%、90.6%、93.9%、27.8%; Cr 增加了 29.7%
籍晓洋等 ^[69]	36.77	100% CO ₂ , 20 °C, 液固比 0.5	43.60	Pb 的浸出质量浓度为 0.2 mg/L, Cd 浸出质量浓度为 0.11 mg/L, 均达到填埋标准
许鑫等 ^[70]	—	100% CO ₂ , 室温, 液固比 0.2	—	Pb ₃ O ₄ 转化为 PbCO ₃ , Pb 的浸出浓度为 0.454 mg/L
BACIOCCHI 等 ^[51]	49.00	100% CO ₂ , 30 °C, 液固比 0.2	250.00	Pb, Zn, Cu 浸出量显著降低, Cr, Sb, Cl ⁻ 和 SO ₄ ²⁻ 浸出几乎不受影响
雷俊 ^[40]	39.01	100% CO ₂ , 80 °C, 液固比 0.2	107.94	Pb, Cr, Co, Ni, Cu, As, Hg 的浸出量都显著降低, Cd 的浸出量提高较多, Zn 的浸出量有增有减
倪鹏 ^[37]	38.60	100% CO ₂ , 100 °C, 液固比 0.3	122.30	Pb, Zn, Cu 浸出量显著降低, Cr, As, Hg 的浸出量
	32.80		47.90	几乎不变
	21.30		13.00	

5 结语与展望

目前国内外对固体废弃物焚烧飞灰碳酸化反应进行了比较系统的研究,探讨了反应温度、液固比、反应气氛等反应参数对碳酸化反应过程的影响,得出不同反应条件下的固碳率,对比分析了不同固体废弃物焚烧飞灰碳酸化反应的差异,初步建立了反

应动力学模型。但是该技术目前仍存在碳酸化转化率不高、反应微观机理不明、实用性差等问题。未来对固体废弃物焚烧飞灰碳酸化应在以下几方面进行重点研究:

1)碳酸化反应模型还有待完善,需要建立应用范围更广的碳酸化反应理论体系,用新的模型反向优化碳酸化反应条件,提高碳酸化转化率和固碳量,

为后续规模化应用提供理论依据。

2) 重金属的浸出率不仅随 pH 降低变化,还与络合物的黏附有关,另外可溶性盐的浸出也会影响其浸出率,对不同重金属微观迁移规律需要进一步深入研究。

3) 在工程应用方面,中试反应系统的建立至关重要,包括物料的添加方式、反应器的设计等,应结合反应参数,设计出专用碳酸化反应工艺系统,促进固体废弃物焚烧飞灰碳酸化技术工业化应用。

参考文献 (References):

[1] 中华人民共和国生态环境部. 2019 年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[R/OL]. (2019-12-27)[2021-04-20]. <https://www.mee.gov.cn/hjzl/sthjzk/gtfwrfz>.

[2] 王成艳, 王雷, 李润东. 垃圾焚烧灰渣的碳酸化处理研究现状[J]. 环境工程, 2009(S1):434-437.
WANG Chengyan, WANG Lei, LI Rundong. Carbonation technology for treatment of refuse incineration residue[J]. Environmental Engineering, 2009(S1):434-437.

[3] 蒋旭光, 常威. 生活垃圾焚烧飞灰的处置及应用概况[J]. 浙江工业大学学报, 2015, 43(1):7-17.
JIANG Xuguang, CHANG Wei. Review for treatment and application of municipal solid waste incineration fly ash[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2015, 43(1):7-17.

[4] 焦建伟. 垃圾焚烧中飞灰的处理与处置研究[J]. 机电信息, 2019(35):129-130.
JIAO Jianwei. Study on treatment and disposal of MSWI fly ash[J]. Mechanical and Electrical Information, 2019, 605(35):129-130.

[5] 车宁, 孙英杰. 垃圾焚烧飞灰的处理与处置技术[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2019, 29(5):76-80.
CHE Ning, SUN Yingjie. Treatment and disposal technology of waste incineration fly ash[J]. Journal of EMCC, 2019, 29(5):76-80.

[6] 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.

[7] REDDY K J, HASFURTHER V R. Solubility and release of fluorine and molybdenum from oil shale solid wastes[J]. Water Research, 1989, 23(7):833-836.

[8] REDDY K J, LINDSAY W L, BOYLE F W, et al. Solubility relationships and mineral transformations associated with recarbonation of retorted shales[J]. Journal of Environmental Quality, 1986, 5(2):129-133.

[9] LACKNER K S. A guide to CO₂ sequestration[J]. Science, 2003, 300:1677-1678.

[10] KOJIMA T, NAGAMINE J. Absorption and fixation rate of carbon dioxide by rock weathering[J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 2010, 36(4):237-242.

[11] 王宗华, 张军营, 徐俊, 等. CO₂ 矿物碳酸化隔离的理论研究[J]. 工程热物理学报, 2008, 29(6):1063-1068.

WANG Zonghua, ZHANG Junying, XU Jun, et al. A theoretical study on mineral carbonation for CO₂ sequestration[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2008, 29(6):1063-1068.

[12] ZHAO L, SANG L, CHEN J, et al. Aqueous carbonation of natural brucite: Relevance to CO₂ sequestration[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(1):406-411.

[13] 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.

[14] 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(1):33-35.

[15] BAO W, LI H, ZHANG Y. Selective leaching of steelmaking slag for indirect CO₂ mineral sequestration[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(5):2055-2063.

[16] 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.

[17] HE L, YU D, WEI Z, et al. A novel method for CO₂ sequestration via indirect carbonation of coal fly ash[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(43):15138-15145.

[18] YE L, YUE H, WANG Y, et al. CO₂ mineralization of activated K-Feldspar + CaCl₂ slag to fix carbon and produce soluble potash salt[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(26):10557-10565.

[19] WANG C, YUE H, LI C, et al. Mineralization of CO₂ using natural K-Feldspar and industrial solid waste to produce soluble potassium[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53(19):7971-7978.

[20] ZHAO H, LI H, BAO W, et al. Experimental study of enhanced phosphogypsum carbonation with ammonia under increased CO₂ pressure[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2015, 11:10-19.

[21] YAN H, ZHANG J, ZHAO Y, et al. CO₂ sequestration from flue gas by direct aqueous mineral carbonation of wollastonite[J]. Science China: Technological Sciences, 2013, 56(9):2219-2227.

[22] 刘瑞, 王志华, 张军营, 等. 模拟烟气条件下钙长石碳酸化的实验[C]//中国矿物岩石地球化学学会会议论文集. 长春: [s.n.], 2015.

[23] 张军营, 赵永椿, 潘霞, 等. 硅灰石碳酸化隔离二氧化碳的实验研究[J]. 自然科学进展, 2008, 18(7):836-840.
ZHANG Junying, ZHAO Yongchun, PAN Xia, et al. Experimental study on carbon dioxide isolation by carbonation of wollastonite[J]. Progress in Natural Science, 2008, 18(7):836-840.

[24] 晏恒, 张军营, 王志亮, 等. 模拟烟气中硅灰石矿物碳酸化隔离 CO₂ 的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2010, 30(11):44-49.
YAN Heng, ZHANG Junying, WANG Zhiliang, et al. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation in simulated flue gas using wollastonite[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(11):44-49.

- [25] 晏恒, 张军营, 王志亮, 等. 中低压条件下蛇纹石直接矿物碳酸化隔离 CO₂ 的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(6): 748-753.
YAN Heng, ZHANG Junying, WANG Zhiliang, et al. CO₂ sequestration by direct mineral carbonation of serpentine under medium and low pressure[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(6):748-753.
- [26] 袁玲, 施惠生, 岳鹏. 垃圾焚烧飞灰胶凝活性初探[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2003, 31(12): 60-64.
YUAN Ling, SHI Huisheng, YUE Peng. Research on potential cementitious reactivity of fly ash from incinerator of municipal solid wastes[J]. Journal of Tongji University(Natural Science), 2003, 31(12):60-64.
- [27] 王成艳. 加速碳酸化对焚烧飞灰重金属浸出特性及高温迁移特性的影响[D]. 沈阳: 沈阳航空工业学院, 2010:5-9.
- [28] LUO H, CHENG Y, HE D, et al. Review of leaching behavior of municipal solid waste incineration (MSWI) ash[J]. Science of the Total Environment, 2019, 668(10):90-103.
- [29] 池冬华. 垃圾焚烧飞灰在水泥中的固化稳定化研究[D]. 上海: 东华大学, 2004:10-23.
- [30] 张海军, 于颖, 倪余文, 等. 采用巯基捕收剂稳定化处理垃圾焚烧飞灰中的重金属[J]. 环境科学, 2007, 28(8): 1899-1904.
ZHANG Haijun, YU Ying, NI Yuwen, et al. Stabilization of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash with the thiol collectors [J]. Environmental Science, 2007, 28(8): 1899-1904.
- [31] SANTOS R M, MERTENS G, SALMAN M, et al. Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 128(15): 807-821.
- [32] GERVEN T V, KEER E V, ARICKX S. Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling [J]. Waste Management, 2005, 25(3):291-300.
- [33] ECKE H, MENAD N, LAGERKVIST A. Treatment-oriented characterization of dry scrubber residue from municipal solid waste incineration[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2002, 4(2):117-126.
- [34] ECKE H, MENAD N, LAGERKVIST A. Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility [J]. Journal of Environmental Engineering, 2003, 129(5): 435-440.
- [35] PAN S Y, CHANG E E, CHIANG P C. CO₂ capture by accelerated carbonation of alkaline wastes: A review on its principles and applications[J]. Aerosol and Air Quality Research, 2016, 12(5):770-791.
- [36] HUNTZINGER D N, GIERKE J S, SUTTER L L, et al. Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 31-37.
- [37] 倪鹏. 垃圾焚烧飞灰矿化解毒一体化的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018:90-91.
- [38] SUN J, BERTOS M F, SIMONS S. Kinetic study of accelerated carbonation of municipal solid waste incinerator air pollution control residues for sequestration of flue gas CO₂ [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(3):370.
- [39] LI X, BERTOS M F, HILLS C D, et al. Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes[J]. Waste Management, 2007, 27(9):1200-1206.
- [40] 雷俊. 低压条件下垃圾焚烧飞灰碳酸化固碳脱毒实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012:26-31.
- [41] NI P, XIONG Z, TIAN C, et al. Influence of carbonation under oxy-fuel combustion flue gas on the leachability of heavy metals in MSWI fly ash[J]. Waste Management, 2017, 67:171-180.
- [42] BERTOS M F, LI X, SIMONS S, et al. Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂ [J]. Green Chemistry, 2004, 6(8):428-436.
- [43] LEI W, JIN Y, NIE Y. Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 174(1/3):334-343.
- [44] JIANG J G, DU X J, CHEN M Z, et al. Continuous CO₂ capture and MSWI fly ash stabilization, utilizing novel dynamic equipment [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(11): 2933-2938.
- [45] JIANG J, CHEN M, YAN Z, et al. Pb stabilization in fresh fly ash from municipal solid waste incinerator using accelerated carbonation technology[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2/3):1046-1051.
- [46] 蒋建国, 陈懋喆, 张妍, 等. 城市生活垃圾焚烧飞灰对 CO₂ 的固定[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2008, 48(12): 2074-2078.
JIANG Jianguo, CHEN Maozhe, ZHANG Yan, et al. CO₂ fixation by municipal solid waste incineration fly ash[J]. Journal of Tsinghua University Science and Technology, 2008, 48(12): 2074-2078.
- [47] TIAN S, JIANG J, CHANG Z. Influence of flue gas SO₂ on the toxicity of heavy metals in municipal solid waste incinerator fly ash after accelerated carbonation stabilization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(3):1609-1615.
- [48] JIANG J, TIAN S, ZHANG C. Influence of SO₂ in incineration flue gas on the sequestration of CO₂ by municipal solid waste incinerator fly ash[J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25(4):735-740.
- [49] 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(9):283-292.
- [50] ECKE H. Sequestration of metals in carbonated municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash [J]. Waste Management, 2003, 23(7):631-640.
- [51] BACIOCCHI R, COSTA G, BARTOLOMEO E D, et al. The effects of accelerated carbonation on CO₂ uptake and metal release from incineration APC residues[J]. Waste Management,

- 2009, 29(12):2994-3003.
- [52] RENDEK E, DUCOM G, GERMAIN P. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(1):73-79.
- [53] SCUZZARELLA A, BERTOS M F, SIMONS S, et al. Sequestration of carbon dioxide in artificial aggregates: Determining the potential for fluidised-bed processing [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2005, 7(2):2327.
- [54] BACIOCCHI R, POLETTINI A, POMI R, et al. CO₂ sequestration by direct gas-solid carbonation of air pollution control (APC) residues [J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(5):1933-1940.
- [55] UM N, AHN J W. Effects of two different accelerated carbonation processes on MSWI bottom ash [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 111:560-568.
- [56] LEGENDRE D, ZEVENHOVEN R. A numerical Euler-Lagrange method for bubble tower CO₂ dissolution modeling [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 111:49-62.
- [57] LEGENDRE D, ZEVENHOVEN R. Detailed experimental study on the dissolution of CO₂ and air bubbles rising in water [J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158:552-560.
- [58] DE Windt L, CHAURAND P, ROSE J. Kinetics of steel slag leaching: Batch tests and modeling [J]. *Waste Management*, 2011, 31(2):225-235.
- [59] ISHIDA T, MAEKAWA K. Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory [J]. *Doboku Gakkai Ronbunshu*, 2000, 648:203-215.
- [60] BANO G. Investigation of the CO₂ carbonation reaction: Kinetic models, CFD simulations and thermogravimetric data analysis [D]. Italy: Università degli Studi di Padova, 2018:2-103.
- [61] AHN H, CHOI S. A comparison of the shrinking core model and the grain model for the iron ore pellet indurator simulation [J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2017, 97(2):13-26.
- [62] SHIH S M, HO C S, SONG Y S, et al. Kinetics of the reaction of Ca(OH)₂ with CO₂ at low temperature [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(4):1316-1322.
- [63] CHANG E E, PAN S Y, CHEN Y H, et al. CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 195:107-114.
- [64] CHANG E E, CHIU A C, PAN S Y, et al. Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 12(1):382-389.
- [65] HUIJGEN W J J, WITKAMP G J, COMANS R N J. Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation [J]. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39(24):9676-9682.
- [66] 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.
- [67] 王洪跃. 碱性固体废物液相直接碳酸化隔离 CO₂ 的实验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2019:29-30.
- [68] 王雷, 金宜英, 聂永丰. 生活垃圾焚烧飞灰的加速碳酸化处理 [J]. *中国环境科学*, 2009, 29(10):1111-1116.
- WANG Lei, JIN Yiyang, NIE Yongfeng. Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ash [J]. *China Environmental Science*, 2009, 29(10):1111-1116.
- [69] 籍晓洋, 吴新, 孙立, 等. 基于加速碳酸化法稳定垃圾焚烧飞灰中重金属实验研究 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2016, 46(4):794-800.
- JI Xiaoyang, WU Xin, SUN Li, et al. Experimental study on stabilization and solidification of heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash based on accelerated carbonation technology [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2016, 46(4):794-800.
- [70] 许鑫, 蒋建国, 陈懋喆, 等. 加速碳酸化技术对城市垃圾焚烧飞灰重金属稳定性影响研究 [J]. *环境科学*, 2007, 28(7):1644-1648.
- XU Xin, JIANG Jianguo, CHEN Maozhe, et al. Investigation of the sequestration of CO₂ and carbonation process for the stabilization of MSW fly ash [J]. *Environmental Science*, 2007, 28(7):1644-1648.
- [71] KOMONWEERAKET K, CETIN B, BENSON C H, et al. Leaching characteristics of toxic constituents from coal fly ash mixed soils under the influence of pH [J]. *Waste Management*, 2015, 38(1):174-184.
- [72] ZHANG Y, CETIN B, LIKOS W J, et al. Impacts of pH on leaching potential of elements from MSW incineration fly ash [J]. *Fuel*, 2016, 184:815-825.
- [73] ASSI A, FEDERICI S, BILO F, et al. Increased sustainability of carbon dioxide mineral sequestration by a technology involving fly ash stabilization [J]. *Materials*, 2019, 12(17):2714-2714.
- [74] THRIVENI T, RAMAKRISHNA C, WHAN A J. Simultaneous CO₂ sequestration of Korean municipal solid waste incineration bottom ash and encapsulation of heavy metals by accelerated carbonation [J]. *Minerals, Metals and Materials Series*, 2019, 81-89.
- [75] 曹伟男. 垃圾焚烧飞灰中重金属的浸出特性与湿法控制研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2019:33-35.
- [76] 刘兴帅. 城市垃圾焚烧飞灰制备轻质碳酸钙及重金属迁移研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019:34-37.
- [77] 魏云梅, 姚瑞轩, 陈爽, 等. 生活垃圾焚烧飞灰加速碳酸化深度除氯与水洗除氯对比研究 [J]. *中国环境科学*, 2021, 41(9):1-9.
- WEI Yunmei, YAO Ruixuan, CHEN Shuang, et al. Removal of chloride from MSWI fly ash: A comparison of accelerated carbonation and water flushing [J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(9):1-9.