碳中和科学与工程

移动扫码阅读

高　影, 涂亚楠, 王卫东, 等. 含钙镁煤基固废 CO_2 矿化封存及其产物性能研究进展[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(5): 301−315.

GAO Ying, TU Yanan, WANG Weidong, *et al*. Research progress on CO_2 mineralization of coal-based solid waste containing calcium and magnesium and its product performance[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(5): 301−315.

含钙镁煤基固废 CO_2 矿化封存及其产物性能研究进展

高　影[1], 涂亚楠[1], 王卫东[1], 李　振[2,3], 齐永心[1], 张佳峰[1]

(1. 中国矿业大学 (北京) 化学与环境工程学院, 北京　100083; 2. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安　710054; 3. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安　710054)

摘　要: 随着化石碳资源的过度消耗，导致 CO_2 等温室气体的大量排放，全球气候变化已经成为全人类面对的重大挑战之一，同时，煤炭资源开发利用过程中会产生大量的粉煤灰、脱硫石膏等含钙镁煤基固废。如何实现 CO_2 高效捕集与封存是当下面临的极具挑战性课题，粉煤灰、煤气化灰渣等大宗重污染工业固废的大规模综合利用仍亟待突破。在“双碳”目标下，利用煤基固废矿化封存 CO_2 是一项具有巨大潜力的高效应对全球变暖的策略，利用含钙镁煤基固废进行矿物碳酸化对于二氧化碳捕集与封存(CCS)以及固废的资源化处置都具有很大前景。然而，它的工业应用瓶颈依旧无法突破。综述了以典型煤基固废粉煤灰(FA)、脱硫石膏(FGDG)以及煤气化灰渣(CGS)为原料的 CO_2 矿化技术的发展现状，旨在探讨其技术局限性的原因。首先，简要阐述了煤基固废 CO_2 矿化的途径，揭示了煤基固废 CO_2 矿化反应过程和原理。其次，重点讨论了典型煤基固废的矿化潜力和工艺，明晰 CO_2 矿化过程中工艺参数对产物性能的调控机理。最后，总结了煤基固废 CO_2 矿化产物的性能并且利用全生命周期评估(Life Cycle Assessment, LCA)阐明矿化工艺的可行性及其对环境的影响。研究将对煤基固废 CO_2 矿化的工艺技术提供优化建议，以期推动煤炭工业的低碳转型战略目标。

关键词: 煤基固废; CO_2 矿化; 粉煤灰; 脱硫石膏; 煤气化渣; 二氧化碳捕集与封存(CCS)

中图分类号: TD98　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253−2336(2024)05−0301−15

Research progress on CO_2 mineralization of coal-based solid waste containing calcium and magnesium and its product performance

GAO Ying[1], TU Yanan[1], WANG Weidong[1], LI Zhen[2,3], QI Yongxin[1], ZHANG Jiafeng[1]

(1. *China University of Mining & Technology-Beijing*, *Beijing* 100083, *China*; 2. *College of Chemistry and Chemical Engineering*, *Xi'an University of Science and Technology*, *Xi'an* 710054, *China*; 3. *Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization*, *Ministry of Natural Resources*, *Xi'an* 710054, *China*)

Abstract: With the overconsumption of fossil carbon resources, resulting in a large amount of CO_2 and other greenhouse gas emissions, caused by global climate change has become one of the major challenges facing all mankind. At the same time, the development and utilization of coal resources will produce a large amount of coal-based solid wastes containing calcium and magnesium, such as fly ash, desulfurization gypsum and other solid wastes. How to realize efficient CO_2 capture and sequestration is a very challenging issue nowadays, as well as the large-scale comprehensive utilization of fly ash, coal gasification slag, and other large-scale heavy polluting industrial solid wastes is still in need of a breakthrough. Under the goal of “double carbon”, CO_2 mineralization from coal-based solid waste is a potential strategy to effectively address global warming, and mineral carbonation of coal-based solid wastes containing calcium and magnesium has

收稿日期: 2023−06−21　　**责任编辑:** 黄小雨　　**DOI:** 10.12438/cst.2023-0902

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52274282); 国家自然科学基金−新疆联合基金资助项目(U2003133); 霍英东教育基金会高等院校青年教师基金资助项目(171102)

作者简介: 高　影(1994—), 女, 内蒙古赤峰人, 博士研究生。E-mail: ley1360006712@163.com

通讯作者: 王卫东(1978—), 男, 安徽淮北人, 博士生导师, 博士。E-mail: wwd@cumtb.edu.cn

great prospects for carbon dioxide capture and sequestration (CCS) as well as for the resource-based disposal of solid waste. However, the industrial application bottleneck of CO_2 mineralization in coal-based solid waste is still unable to break through. This paper reviews the current development of CO_2 mineralization from fly ash (FA), desulfurization gypsum (FGDG), and coal gasification slag (CGS), with the aim of exploring the reasons for their technical limitations. Firstly, this paper briefly elaborates on the pathways for CO_2 mineralization of coal based solid waste, revealing the reaction process and principles of CO_2 mineralization of coal based solid waste. Secondly, the mineralization potential and process of typical coal-based solid waste were summarized and compared to clarify the mechanism of the regulation of the process parameters on the product properties during CO_2 mineralization process. Finally, the performance of CO_2 mineralization products from coal-based solid waste was summarized, and the feasibility of the mineralization process and its environmental impact were elucidated using a Life Cycle Assessment (LCA). This paper will provide optimization suggestions on the process technology of coal-based solid waste CO_2 mineralization to promote the strategic goal of low-carbon transformation in the coal industry.

Key words: coal-based solid waste; CO_2 mineralization; fly ash; desulfurization gypsum; coal gasification slag; CCS

0 引　言

随着全球工业化的发展，化石燃料的过度使用导致了大量 CO_2 的排放，而 CO_2 是造成温室效应的主要气体，占全球温室气体的 70% 以上[1]。根据 IPCC 最新报告[2-4]，预计未来 20 a（2040 年前后）地球升温将超过 1.5 ℃ 或 1.6 ℃。CO_2 排放量的增加不仅加剧了温室效应，还导致海平面上升、冰川融化和海洋酸化等一系列问题[5-6]。另一方面，全球能源需求持续增长，预计到 2040 年将增长 28.6% 以上。因此，减少 CO_2 排放势在必行。为了实现 CO_2 减排，包括太阳能、风能和氢能在内的新能源有望取代化石能源，但短期内很难实现[7]。因此，CO_2 捕集与储存（CCS）仍然是当前 CO_2 减排的主要策略[7]。据估计，CCS 技术将广泛应用于发电以及全球其他行业，可以为实现到 2050 年将温室气体排放量减少 5% ~ 85% 的目标做出重大贡献[8-9]。为应对全球变暖问题，我国提出了 CO_2 排放 2030 年达到峰值、2060 年实现碳中和的“双碳”目标[10-12]。

目前，煤−电−化转化过程中，不可避免产生固体废弃物（占原煤质量 30% 左右的 Al、Si、Ca、Mg 等无机组分），如粉煤灰、脱硫石膏、气化渣等[13]。据统计，仅 2020 年我国典型煤基固废产量超 10 亿 t[14-15]。鉴于煤炭在未来长期内仍将是我国能源供给的主体，发展适用于煤基固废的 CO_2 捕集、利用与封存技术对实现“双碳”目标具有重大意义[16]。CO_2 矿化技术利用富含钙、镁的天然矿物或碱性固废与 CO_2 进行矿化反应，将 CO_2 以碳酸盐的稳定形式永久封存[17-18]，具有原料价格低廉、低成本、低能耗、反应可自发进行、CO_2 捕集与储存可一体化、无 CO_2 泄漏风险等特点，具有良好的应用前景[19-20]。而煤基固废中钙、镁等碱性金属含量高、反应活性高、颗粒粒径小、转化率高，因此具有较高的 CO_2 捕集和矿化潜力[4,21]。

笔者主要综述了典型煤基固废（粉煤灰、脱硫石膏以及煤气化灰渣）CO_2 矿化的途径与原理，不同工艺条件下 CO_2 矿化途径的优缺点，以及当前难以突破的技术瓶颈。此外，笔者论述了煤基固废 CO_2 矿化产物的性能，同时利用全生命周期评估（Life Cycle Assessment, LCA）阐明矿化工艺的可行性及其对环境的影响，以期为煤基固废 CO_2 矿化的实际应用提供理论指导，推动煤炭工业的低碳转型战略目标。

1 矿化封存 CO_2 的途径及原理

煤基固废中的碱性氧化物，如 CaO、MgO 等，可与 CO_2 反应生成稳定的无机碳酸盐，为永久储存 CO_2 提供了一种安全有效的方法[21]。煤基固废 CO_2 矿化的工艺流程与路线如图 1 所示。CO_2 矿化（化学学术术语中，若以封存 CO_2 的效率为研究对象，称 CO_2 矿化反应；若以重金属毒性浸出特性为研究对象，称 CO_2 碳酸化反应。）作用的途径和原理可分为 2 大类[21-22]：直接矿化和间接矿化 (即 pH 值的变化)。

干法直接（气固）矿化过程（图 1b），矿物或其浆体与气态 CO_2 发生反应。气固矿化过程中湿度通常小于 0.2。气固矿化的反应动力学慢，转化率低，反应时间长是气固反应的主要障碍[23]，通常需要提高温度和压力来提高加速反应。但是，气固碳酸化可以在不添加额外化学物质的情况下防止液体中重金属的浸出，从而最大限度地减少对环境的影响。此外，来自气固反应的热量可有效被利用。然而，碳酸化反应速率较低。溶液的存在可以加速这一过程，湿法直接矿化可通过气液固多相来加速反应物的接触，在这种情况下，部分气态 CO_2 溶解在水中形成碳酸，碳酸进一步电离成 H^+、HCO_3^- 和 CO_3^{2-}（式 (1)—式 (3)），促进矿物的溶解，有利于反应的进行，矿化效率可达到 90% 以上[21]。

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3(aq) \qquad (1)$$

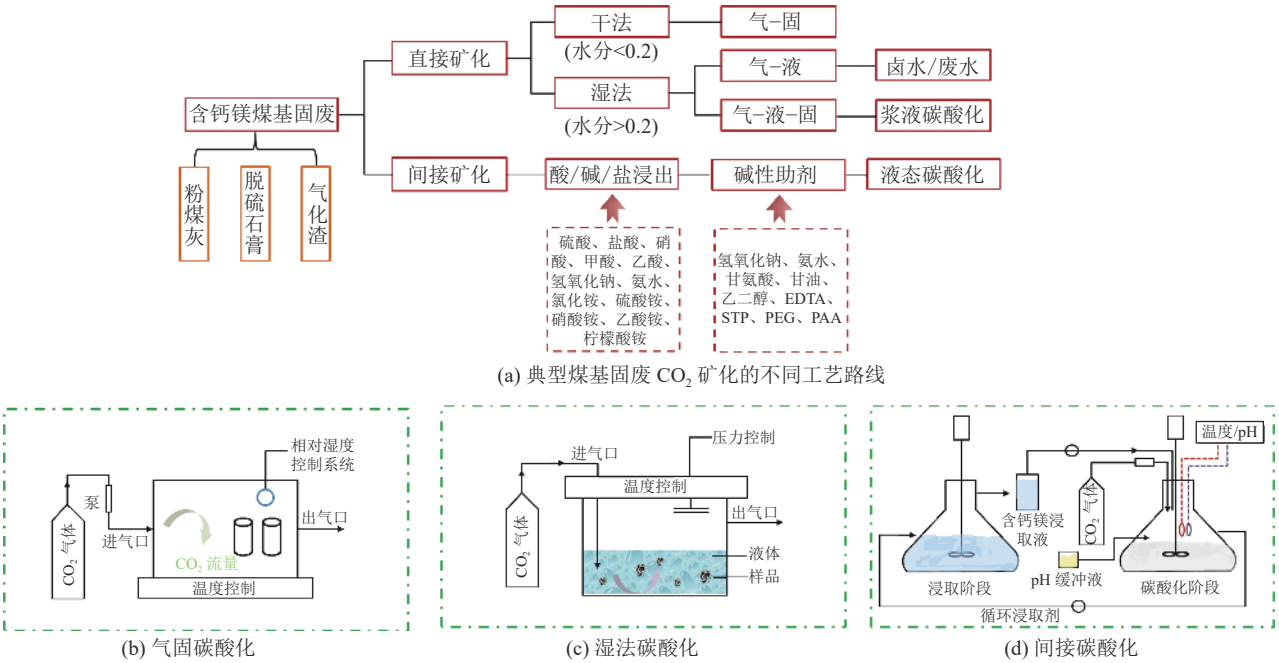


图 1　煤基固废 CO_2 矿化工艺流程及工艺路线

Fig.1　Coal-based solid waste CO_2 mineralization process flow and process roadmap

$$H_2CO_3(aq) \rightarrow H^+ + HCO_3^{2-} \quad (2)$$

$$HCO_3^{2-} \rightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad (3)$$

在直接矿化过程中，碱的种类对矿化速率、矿化效率和矿化产物有显著影响。使用 NH_4OH 和 NaOH 作为反应介质时，矿化过程和矿化产物亦不同[24]。例如：以 NH_4OH 为基本介质的脱硫石膏（FGDG）矿化主要有 4 个过程：①在碱性溶液中吸收 CO_2；②碳酸铵形成；③碳酸铵与 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 反应；④$CaCO_3$ 析出。所涉及的反应方程式见式（4）—式（13）：

$$NH_4OH(aq) \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad (4)$$

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) \quad (5)$$

$$H_2CO_3(aq) \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad (6)$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O \quad (7)$$

$$CO_3^{2-} + 2NH_4^+ \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3(aq) \quad (8)$$

$$HCO_3^- + NH_4^+ \rightleftharpoons NH_4HCO_3(ag) \quad (9)$$

$$CaSO_4 2 \cdot H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \quad (10)$$

$$SO_4^{2-} + 2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) \quad (11)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3(s) \quad (12)$$

$$2HCO_3^- + Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(l) \quad (13)$$

总反应方程式为：

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) + CO_2(g) + 2NH_4OH(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq) + CaCO_3(s) + 3H_2O \quad (14)$$

当以 NaOH 为反应介质时，所涉及反应与 NH_4OH 为反应介质时类似，因此不再列举各阶段反应方程式，总反应方程式为

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) + CO_2(g) + 2NaOH(aq) \rightarrow Na_2SO_4(aq) + CaCO_3(s) + 3H_2O(l) \quad (15)$$

与直接矿化相比，间接矿化常通过具有循环再利用特性的媒介（如氢氧化钠、乙酸、氨水等）发生 2 个连续反应：首先，在酸性条件下使用各种化学物质从矿物中提取 Ca^{2+}/Mg^{2+}，然后在碱性条件下将提取的 Ca^{2+}/Mg^{2+} 进行碳酸化。利用乙酸对碱金属离子进行浸出，然后对浸出液进行 CO_2 碳酸化反应，反应过程如式（16）—式（17）所示[25]。间接矿化因其条件温和（避免了直接矿化的高温高压操作）、矿化效率高、副产品纯度高而备受关注。但媒介的再生和循环利用能耗巨大，指示媒介损耗量及运行成本太高，因此其工业应用前景不明朗[26]。

Ca^{2+} 的浸出：

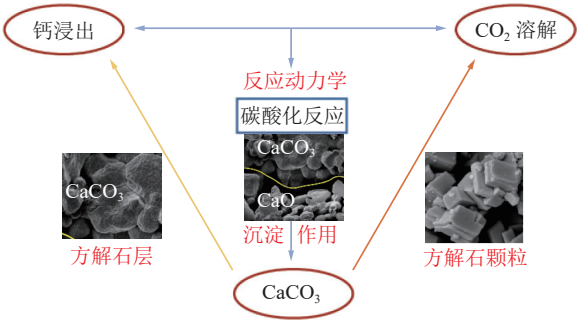
$$CaCO_3(s) + 2CH_3COOH \rightarrow Ca^{2+} 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2(g) \quad (16)$$

碳酸化反应：

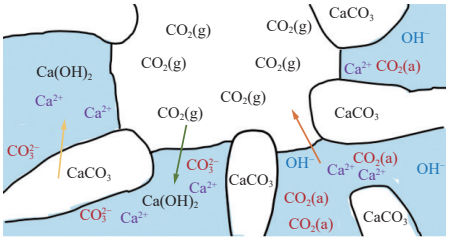
$$Ca^{2+} + 2CH_3COO^- + CO_2(g) + H_2O \rightarrow CaCO_3(s) + 2CH_3COOH \quad (17)$$

由上述可知，在化学反应阶段，煤基固废 CO_2 碳酸化反应主要由 $Ca(OH)_2$ 的形成促进，但由于 $Ca(OH)_2$ 比 CaO 具有更好的碳酸化性质，因此需要通过氧化钙与水反应形成瞬态 $Ca(OH)_2$，并且通过

$Ca(OH)_2$ 与 CO_2 反应生成碳酸钙增强碳酸化反应。然而，在扩散控制阶段，初步反应后在颗粒表面周围形成的 $CaCO_3$ 的产物层将阻碍后续反应的发生(图 2)，因此，扩散控制阶段后期传质速度慢，反应速率难以提高。由于反应速率主要由气体扩散过程控制，那么如何提高吸附剂表面扩散和内部 CO_2 分子的迁移率，使之进入颗粒内部与未反应的 CaO 进行反应是当前亟需解决的难题。



(a) 煤基固废碳酸化过程相互作用示意



(b) 气液固界面附近瞬时传质示意

图 2　影响碳酸化过程相互作用示意[22]

Fig.2　Schematic diagram of interaction affecting carbonation process[22]

2　典型煤基固废的 CO_2 矿化特性

典型煤基固废的组成特征见表 1，煤基固废的 CO_2 矿化封存能力与钙、镁元素含量成正比，随着 CaO 含量的增加，矿物的固碳能力整体呈现上升趋势。理论上，煤基固废 CO_2 矿化的程度和速率主要取决于 CO_2 的扩散率和反应性，与固体类型和工艺条件(CO_2 分压、相对湿度、温度和压力)相关[27](第 3 节中论述)，实际上，煤基固废的理化特性(例如原料的粒径和微观结构等)也是影响矿化效率的重要因素。

2.1　粉煤灰的 CO_2 矿化特性

我国煤炭燃烧发电每年产生超 6 亿 t 粉煤灰，据预测，当前我国每年产生的粉煤灰若全部使用 CO_2 矿化技术，可实现 CO_2 直接减排超 0.5 亿 t[28]。表 2 总结了近年来 FA 矿化的研究现状。由表 2 可知，粉煤灰中 CaO 的含量不同(5% ~ 50%)，矿化能力亦存在较大差异(7.66 ~ 210 kg/t)。对于极低的 CO_2 固碳能力(0.77%)，主要原因可能是样品在进行矿化实验之前，已经发生了长期的自然碳化(大部分氧化物已经通过与大气中的 CO_2 反应转化为碳酸盐)[33]。通常粉煤灰的矿化能力与钙含量成正比关系，值得注意的是，有研究表明，固定 FA 用量为 200 g/L，添加试剂级 CaO 进而增加样品中 CaO 的含量，但样品的矿化效率略有下降。当 CaO 含量从 7% 增加到 34% 时，矿化效率从 5.5% 下降到 1.7%[30]。这是由于含钙矿物，特别是 $Ca(OH)_2$，在特定条件下水中的溶解度是恒定的(如固液比恒定)[30]，因此 FA 含钙量过高并不会导致矿化能力的进一步增加[42]。此外，对于化学组成相似的粉煤灰，粒径越小，矿化的能力和效率越高[31]。这是由于粒径小的颗粒具有较大的矿化反应比表面积，并且小粒径颗粒有利于金属离子(Ca^{2+}/Mg^{2+})的释放[34, 43]。

表 1　典型煤基固废组成特征

Table 1　Composition characteristics of typical coal-based solid waste

煤基固废种类	来源	主要化学组成质量分数/%					主要物质
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	
粉煤灰	电厂/锅炉	15 ~ 60	22 ~ 65	4 ~ 40	1 ~ 40	0.7 ~ 1.9	玻璃相、莫来石/刚玉、铁质微珠
脱硫石膏	电厂脱硫	0.5 ~ 4.0	0.2 ~ 3.0	0.06 ~ 1.00	30 ~ 55	0.06 ~ 1.50	硫酸钙、氢氧化钙、碳酸钙
煤气化渣	煤气化/气化炉	15 ~ 53	8 ~ 17	7 ~ 24	7 ~ 19	0.86 ~ 2.40	玻璃相、石英、莫来石

2.2　脱硫石膏的 CO_2 矿化特性

FGDG 是燃煤电厂烟气湿法脱硫过程中产生的副产物，主要成分为 $CaSO_4{\cdot}2H_2O$，其 CaO 含量一般在 30% ~ 55%[44]。据统计，我国每年 FGDG(脱硫石膏)排放量为 7 100 万 t，并呈逐年增加态势[45-47]。近年来，FGDG 从气体脱硫再到进行 CO_2 矿化已引起广泛关注。与天然或工业材料不同，FGDG 即使在室温和常压下也能够表现出非常高的矿化反应活性(95% 以上的固碳转化率，相当于 0.24 g/kg 的固碳能力)。理论上 1 t $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ 通过碳酸化后形成 $CaCO_3$ 可以固碳 0.26 t[48]。鉴于全球气体脱硫石膏年产量超过 1.1 亿 t，采用矿化可封存 2 860 万 t CO_2，

表 2　粉煤灰 CO_2 矿化能力与效率研究现状

Table 2　Research status of carbonization capacity and efficiency of fly ash

矿化途径	化学组成质量分数/%		矿化能力/%	矿化效率/%	操作条件	参考文献
	CaO	MgO				
气–液	5	—	2.60	82	平均粒径40 μm，温度30 ℃	[29]
气–液	7.20	1.5	0.80	—	常温常压	[30]
气–液	24.80	13	2.70	13.90	颗粒最大粒径1.18 μm，压力3.0 MPa	[31]
气–液	3.35	0.43	21.00	84	高钙FA，温度90 ℃	[32]
气–液	39.8	7.2	0.77	—	温度90 ℃，高钙FA，平均粒径0.9 mm，粉煤灰矿化之前已经过长期自然碳酸化	[33]
气–液	32.4	29.3	13.20	24	含高钙/镁矿物的粉煤灰，压力2.0 MPa和温度220 ℃	[34]
气–液	9.30	2.51	7.18	86.40	平均粒径在820 ~ 150 μm，在混合盐水中矿化	[35]
气–液	15.72	1.91	8.81	—	矿化时长240 h	[36]
气–液	30	25.8	26.4	—	粒径在2.2 ~ 10.0 μm，压力1.0 MPa	[25]
气–液–固	6.74	2.22	5.03(液–固) 2.63(气–固)	67.9(液–固) 35.5(气–固)	颗粒最大粒径 1.0 mm	[37]
气–固	28.42	1.91	6	28.74	高温 600 ℃，20% $H_2O(g)$	[38]
气–固	31.95	1.90	20.70	—	燃煤电厂中含有CO_2和SO_2的烟气用于FA矿化	[39]
气–固	31.95	18.96	18.20	74	颗粒尺寸小于 212 μm，矿化温度45 ℃	[40]
气–固	35	—	11.70	48	粒径在2 ~ 6 μm，矿化温度160 ℃	[41]

因此，FGDG 的矿化工艺在其资源化利用以及 CO_2 封存方面都具有巨大潜力。FGDG 的 CO_2 矿化研究现状见表 3，钙的转化率几乎达到 100%，由于 FGDG 的杂质含量较低，矿化产物纯度较高，矿化产物通常用来合成有价值的产品，如纯沉淀碳酸钙（PCC）[54]，均匀簇状纳米立方晶体[55] 等。根据产品的不同用途可以通过控制矿化条件进一步调控 $CaCO_3$ 产品的无水晶体结构（球霰石、方解石、文石）。然而，FGDG 中存在微量放射性核素与重金属元素，因此在矿化产品的利用中应当重点关注[56]。

表 3　脱硫石膏 CO_2 矿化的不同工艺条件及效率

Table 3　Different process conditions and efficiency of desulfurization gypsum carbonation

矿化途径	化学组成(质量分数)/%	助剂	矿化效率/%	操作条件	参考文献
直接湿法矿化	CaO（32.49）	NH_4OH	95	15%CO_2, L/S=2 ~ 200, t=10 ~ 30 min 室温，常压	[49]
直接湿法矿化	CaO（32.5）	NH_4OH	95	15%CO_2, L/S=2 ~ 200, t=10 ~ 30 min 室温、大气压	[50]
直接湿法矿化	—	NH_4OH	98	超声处理, T=25 ℃，P_{CO_2}=0.1 MPa，t=30 min 文丘里管，T=20 ℃，P_{CO_2}=0.1 MPa，L/S=13，t=120 min	[51]
直接湿法矿化	CaO（32.49）	NH_4OH	96	20 ~ 80 ℃，100 ~ 200 kPa，固液比15% ~ 50%	[52]
间接矿化	CaO（29.55）	NH_4Cl	98.54	溶解, C_{NH_4Cl}=4 mol/L、L/S=80∶1、T=50 ℃、t=60 min矿化反应, 80 mL/min CO_2, T=40 ℃, t=60 min	[53]

2.3　煤气化灰渣的 CO_2 矿化特性

CGS 具有反应活性高、响应速度快、能量投入低等优点，更适合用于 CO_2 的捕集与矿化。研究表明，CGS 中非晶相钙成分不稳定（图 3 为 CGS 的 SEM/EDS 图谱），在进行干法矿化反应时，高温环境下能与 CO_2 反应生成 $CaCO_3$；在进行湿法矿化反应时，较低的温度下不能发生矿化反应，因此，CGS 的干法矿化能力高于湿法矿化[57]。张尚军等[58] 通过气液固三相模拟煤炭地下 CGS 在咸水中对二氧化碳的固化作用。结果表明，反应温度从 50 ℃ 升至 200 ℃，固化率先增加后降低（150 ℃ 时最高）。反应压力从 1.0 MPa 升至 2.5 MPa 时，固化率从 0.93% 增至 1.65%；颗粒粒径由 75 ~ 150 μm 降至 75 μm 以下，固化率从 1.18% 增至 1.48%；反应介质由蒸馏水变为模拟咸水，固化率从 0.38%增至 1.65%。

目前大多数研究只关注工业固废的 CO_2 矿化以减少碳排放或者稳定重金属，对于 CGS 的 CO_2 矿化研究鲜少报道。由于 CGS 进行 CO_2 碳酸化的过程

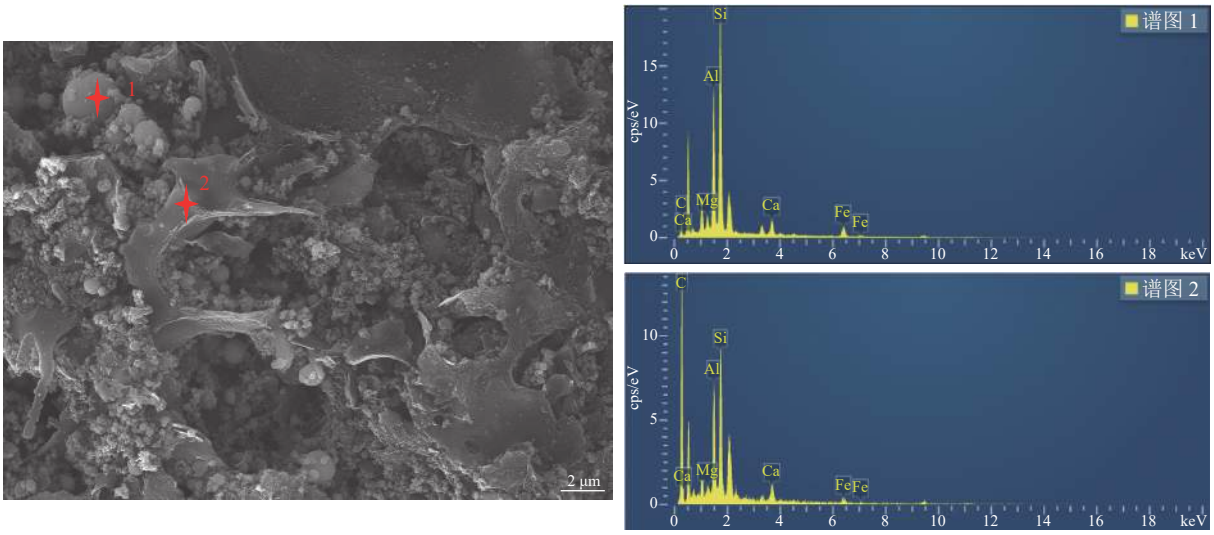


图 3　CGS 的 SEM 表观形貌

Fig.3　SEM image of CGS

中，也能够以共沉淀和物理吸附的形式使 CGS 中的重金属元素固化，生成的碳酸盐覆盖在 CGS 表面，堵塞 CGS 中的孔隙，从而阻止 CGS 中重金属的浸出，同时能够改善 CGS 的理化性能，从而有利于其后续资源化利用[17]。因此，煤气化灰渣 CO_2 矿物碳酸化是实现 CO_2 减排和有害重金属固化的有效途径。未来，CGS 矿化材料的资源化利用将成为解决煤基固废清洁高效利用的一条有效途径。

3　影响 CO_2 矿化特性的因素

3.1　温度对 CO_2 矿化的影响

温度是影响材料气固和湿法矿化的最关键参数之一。在下述讨论的所有参数中，温度的影响实际上最复杂的。金属离子（主要是 Ca^{2+}）的浸出，HCO_3^-/CO_3^{2-} 的溶解，碳酸化反应动力学，以及矿化产物（方解石）的沉淀都同时受到温度的影响。例如，温度升高有助于增加 Ca^{2+} 的浸出速率，矿化反应动力学加快，进而吸收 CO_2 的能力和速度也升高。然而，温度的升高也促进了方解石颗粒和方解石层的形成。如图 2 所示，颗粒表面新生成的方解石层又会延缓 Ca^{2+} 的浸出。同时，随着方解石晶相的持续生长，覆盖在颗粒孔道表面，进而阻碍 CO_2 的扩散和溶解。因此，温度的升高对煤基固废的矿化过程将产生两种相互对立的影响，关于温度对煤基固废 CO_2 矿化封存的影响机制，下面将作进一步解释。

3.1.1　温度对粉煤灰 CO_2 矿化的影响

矿化过程中调控温度对反应存在双重影响。例如：升高温度会同时带来利与弊，弊端在于该反应属于放热反应，高温会直接降低反应速率；高温还会降低 CO_2 在反应体系中的溶解度，此时，进入系统的 CO_2 可能出现还未溶解参与反应就被排出反应体系的情况。利端在于可以加快 FA 中钙、镁离子的浸出，从而促进碳酸盐的析出和沉淀，使得矿化效率可以达到 90% 以上[21]。

升高温度能够显著加速 FA 的湿法矿化速度，但是最终 CO_2 的吸收能力却并没有明显增加[31]。这种现象可解释为：当升高温度时（低温 20 ~ 80 ℃）提高了矿化反应的动能，进而导致 CO_2 的吸收速度较快[59]。但同时，方解石层的加速形成减缓了 Ca^{2+} 的加速浸出，因此最终 CO_2 的吸收能力仅略有增加；随着矿化温度的进一步上升（从 100 ℃ 升至 220 ℃ 左右），湿法矿化过程中 FA 的固碳速度和能力将得到显著提升[34]。这可能是由于矿物离子（Ca^{2+}/Mg^{2+}）浸出的急剧增加以及高温下矿化的动力学推翻了形成方解石层引起的延迟效应。FA 的干法矿化中存在类似的温度效应，随着温度从 300 ℃ 上升到 600 ℃，矿化速度和能力都明显增加[38]。

3.1.2　温度对脱硫石膏 CO_2 矿化的影响

由于 FGDG 矿化过程是放热反应，从热力学角度看，温度会影响矿化的动力学，且高温下不利于矿化的进行。如图 4 所示，通过调控温度可以改变 FGDG 矿化过程中生成的 $CaCO_3$ 晶型[52]。研究表明，FGDG 在 40 ℃ 下的矿化效率几乎是室温下的 2 倍，但随着温度的持续升高，CO_2 的溶解度降低和铵盐在高温下分解，矿化效率却逐渐降低，特别是 60 ℃ 以上[52]。此外，在 400 kPa 和纯 CO_2 气体下，30 ℃ 和 80 ℃ 的 PG 转换效率曲线非常接近。然而，当压力增加到 800 kPa 时，随着温度从 30 ℃ 增加到 80 ℃，

矿化效率略有提高[60]。因此，FGDG 应在进行矿化的过程中选择适宜温度，以平衡矿化热力学与动力学，达到最佳的 CO_2 封存效率。

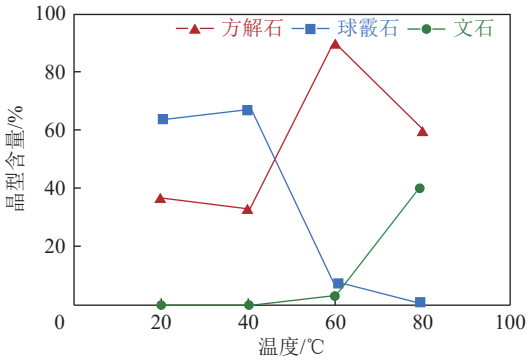


图 4　温度对不同 $CaCO_3$ 晶型含量的影响[52]

Fig.4　Effect of temperature on different $CaCO_3$ crystal form content[52]

3.1.3　温度对煤气化灰渣 CO_2 矿化的影响

温度对煤气化灰渣 CO_2 矿化过程与 FA 的 CO_2 矿化具有相似的影响，调控温度对反应存在双重效应。矿化效率难以提高的主要障碍是转化率低和反应动力学缓慢。如何调控温度促进 CGS 中碱性金属离子的浸出与反应动力学当前文献资料鲜少报道，因此，明晰调控温度对 CGS 的 CO_2 矿化机理是当前面临的挑战，也是实现开发煤基固废高效 CO_2 矿化新工艺的必由之路。

3.2　压力对 CO_2 矿化的影响

压力对加速碳酸化的影响主要是由于压力使得液体中 HCO_3^-/CO_3^{2-} 离子加速溶解。根据亨利定律[61]，在给定温度下，溶解在液体中的 CO_2 浓度与液体上方的 CO_2 分压成正比。然而，金属离子（Ca^{2+}/Mg^{2+}）的浸出和矿化反应动力学受压力变化的影响较小。这意味着增加压力可能会加快 CO_2 矿化速度，但不会显著增加材料的碳酸化能力和效率。此外，从节能的角度考虑，高温或 CO_2 浓度较高时进行 CO_2 矿化可能并不一定需要高压的反应条件。

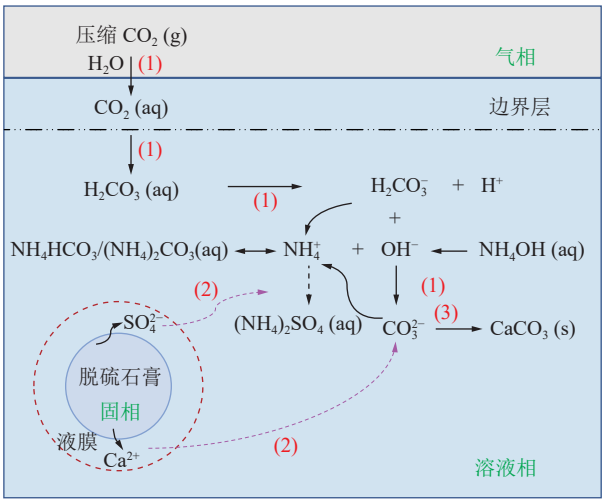
3.2.1　压力对粉煤灰 CO_2 矿化的影响

压力升高虽然可以提高 CO_2 在液体中的溶解度，加快矿化反应速率，但对 FA 最终 CO_2 吸收能力和效率的影响较小[31,33]。由于 Ca^{2+} 的扩散和矿化反应动力学几乎不受压力变化的影响，而压力变化却决定了 CO_2 的整体封存能力[36]。这也可以解释 CO_2 流动速率和浓度对 FA 矿化的影响[30,32]。

FA 的加速矿化是实现 CO_2 减排的潜在途径与研究难点，其扩散控制阶段反应缓慢是瓶颈[62]。有研究表明，由于超临界 CO_2 具有较强的扩散性和渗透性，FA 在超临界 CO_2 条件下的矿化效率普遍高于低压条件下。FA 在低压条件下的最佳固碳量为 42.3 g/kg，矿化效率为 18.65%。在超临界 8 MPa 条件下，FA 最大固碳量为 54.9 g/kg，矿化效率为 24.20%[63]。YUAN 等[62] 通过对粉末 CaO 与块状 CaO 进行超临界 CO_2 矿化实验，验证了超临界 CO_2 在干法矿化的扩散阶段可以提高矿化程度，扩散深度比非超临界扩散深度高 1.22 倍；由于超临界 CO_2 条件下可以增强 CO_2 的扩散能力，进而提高其在水中的溶解度。在压力为 8 MPa 条件下超临界矿化效率为 55.27%，比 3 MPa 条件下非超临界矿化效率 (26.39%) 高 2.09 倍。并且，在机械球磨改性试验中，矿化效率的顺序为：湿磨改性灰>干磨改性灰>生灰[63]。

3.2.2　压力对脱硫石膏 CO_2 矿化的影响

FGDG 的直接矿化在常压或高压下均可进行，因此，CO_2 的溶解度是反应进程的决定性因素之一[24]。CO_2 在高压下相较于常压可产生更多的碳酸根离子，根据式（5）和式（6）的热力学平衡条件，以 NH_4OH 为碱性介质时，CO_2 的高分压将抑制碳酸铵的分解，较高的 CO_2 压力可以适当提高 FGDG 的矿化速率。如图 5 所示，加压矿化主要分为 3 个关键步骤[60]：高压 CO_2 从气相扩散到液相中，然后 CO_2 溶解形成碳酸，最后，碳酸在碱性氨介质条件下电离形成碳酸氢根离子和碳酸根离子。



注：（1）过程指吸附与电离；（2）过程指溶解与扩散；（3）过程指沉淀与结晶。

图 5　CO_2 加压矿化反应途径[60]

Fig.5　Reaction route of CO_2 pressurized mineralization[60]

ZHAO 等[60] 采用直接湿法矿化研究了磷石膏的加压矿化反应。结果表明，CO_2 分压是加快反应速率的最大影响因素，在提高 CO_2 压力的情况下，在 5 min 内可获得高达 97% 的转化率，同时，快速矿化速率降低了 NH_4OH 的损失。由于整个反应过程主要受传

质阻力控制，因此，提高 CO_2 传质和溶液中碳酸盐离子的浓度可以显著提高反应速度。磷石膏在 100 kPa 时的矿化效率低于 5%，而在 0.7 MPaCO_2 压力下，Fe 和 Ca 的矿化效率分别提高到约 26.31% 和 41.04%[64]。在优化高压条件下，$FeCO_3$ 的矿化效率约 98%，而 $CaCO_3$ 的矿化效率却不明确[65]。研究证实在高压下确实会加快矿化速度，在未来研究中，需要考虑配套的高压设备以及工艺技术的复杂性。

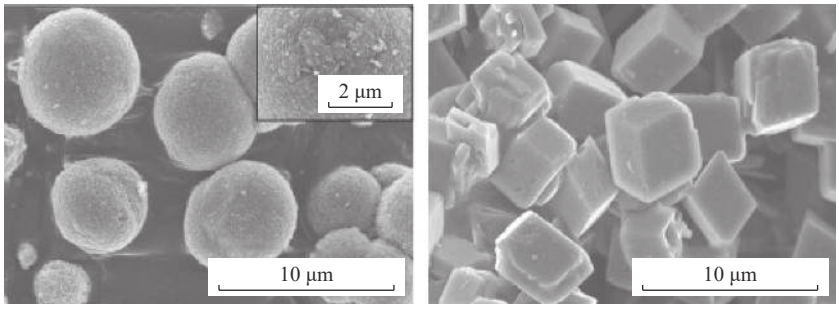
3.2.3　压力对煤气化灰渣 CO_2 矿化的影响

压力对煤气化灰渣 CO_2 矿化的影响通常与温度是相互关联的。压力对 CGS 的 CO_2 矿化效率的影响主要取决于其对 CO_2 在液体中的扩散程度和碳酸盐离子形成的影响。与此同时，压力的升高会导致温度的升高，进而导致 CO_2 在水中溶解度的增加，高浓度的 CO_2 可以加速液体中碳酸盐离子的形成。深入探究优化煤气化灰渣 CO_2 矿化工艺中的压力参数，以提高 CGS 活化后的组分与 CO_2 的矿化反应速率以及 CO_2 矿化量，有望为含钙镁煤基固废 CO_2 矿化提供热力学基础与动力学机制的理论依据和新方法。

3.3　碱浓度对 CO_2 矿化的影响

碱浓度是矿化过程中的一个决定性因素。一般采用 NH_4OH 和 NaOH 作为 FGDG 的基本介质进行矿化反应。然而，在不同的基本介质中，矿化机制是不同的[24]。FGDG 在矿化过程中需要添加大量的碱性溶液（如 NH_4OH、NaOH），如何降低碱性溶液的用量，使矿化工艺更加经济环保是当前需要深入探讨的难题之一。FGDG 的矿化效率随着 NH_4OH 浓度的增加而增加，矿化反应在 10 min 内基本完成，转化效率可达到 95%。ALTINER 等[24]研究表明，以 NH_4OH 为基本介质的矿化比 NaOH 为基本介质的矿化需要更短的反应时间。根据反应方程式（15），OH^- 与 Ca^{2+} 物质的量之比为 2。为了获得更高的转化效率，OH^- 与 Ca^{2+} 物质的量之比（2.1 ~ 2.6）应略高于化学反应的化学计量比，碱浓度应略微超标。

SONG 等[54]通过评估 CO_2 流量、NH_4OH 含量和固液比（*S*/*L*）等因素对直接水相碳化过程中纯 $CaCO_3$ 沉淀效率的影响，结果表明，在矿化条件下，得到的 $CaCO_3$ 晶型是球霰石矿物相。但是，当 NH_4OH 含量过量时，只能得到球型球霰石，而 NH_4OH 的含量与化学计量比相同时，则生成方解石矿物相[66]，如图 6 所示。此外，直接矿化过程中乙醇的含量对 $CaCO_3$ 的晶型具有显著影响。在没有乙醇的情况下，当氨过量时只得到球霰石。然而，加入 30% 或 50% 乙醇后，球霰石完全相变为文石[66]。然而，含有 70% 或 90% 乙醇的溶液没有沉淀出 $CaCO_3$，因为在 CO_2 吸附过程中，产生的 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 在乙醇溶液中是不稳定并且是可逆的[67]。传统上，合成纯文石型 $CaCO_3$ 主要有 2 种方法，并且可以利用诱导期的溶液合成纯 $CaCO_3$。第一种方法是使用醇溶液并改变溶剂性质[68]。另一种是在含有大量 Mg^{2+} 的乙醇溶剂中从无定形 $CaCO_3$ 中进行合成[69]。



(a) NH_4OH 过量　　(b) 化学计量氨条件下

图 6　NH_4OH 过量和化学计量氨条件下获得的 $CaCO_3$ 晶型 SEM 图[66]

Fig.6　SEM images of $CaCO_3$ crystal forms obtained under excess and stoichiometric amine conditions[66]

除无机碱外，FGDG 的矿化过程中还使用了三乙醇胺 (TEA) 和六亚甲基四胺 (HMT) 等有机碱[70]。以 TEA 和 HMT 为基本介质时，最终矿化效率可达 95% 以上。此外，这些有机碱克服了 NH_4OH 的损失，尤其是在高温下。其中，这些有机碱在矿化过程中具有与 NH_4OH 或 NaOH 相似的功能，但反应完成后却不需要解吸过程。即：有机碱与 CO_2 反应生成 CO_3^{2-}，然后与 FGDG 中溶解的 Ca^{2+} 反应生成 $CaCO_3$。CO_2 与金属离子的反应机理如图 7 所示[71]，首先，CO_2 与胺溶液生成氨基甲酸酯（RNHCO2・RNH_3^+），形成的氨基甲酸酯与添加的金属离子反应产生类似碳酸盐的沉淀物 (MCO_3)。反应完成后 RNH_3^+ 转化成碳酸氢盐（$RNH_3^+HCO_3^-$）并产生金属碳酸盐。反应中 pH 值随时间改变将导致 2RNH_3^+ 生成另一种金属碳

酸盐和游离胺。最终产物中的游离胺或许可以进一步与 CO_2 发生反应[71]。由此可见，有机碱在矿化过程中的反应机理与无机碱有很大的差异。

TAN 等[70] 通过对比 NH_4OH、含水 TEA 和含水 HMT 在不同温度下 FGDG 矿化效率，结果表明，在 60 ℃ 和 80 ℃ 高温下，由于 NH_4OH 的损失，FGDG 不能完全转化为 $CaCO_3$；然而，使用 TEA 和 HMT 作为基础介质时，即使在 80 ℃，转化率也在 95% 以上。因此，在 60 ℃ 以上的高温矿化过程中，虽然 NaOH 或有机碱可以有效避免在高温下的损失，但从环境角度考虑，NH_4OH 仍具有很大的潜力，然而其在高温矿化中的损失应当着重关注，未来研究中可考虑通过有效回收 NH_4OH 来解决，并且在工业应用中，NH_4OH 是一种现成的碱来源，获取较为方便。

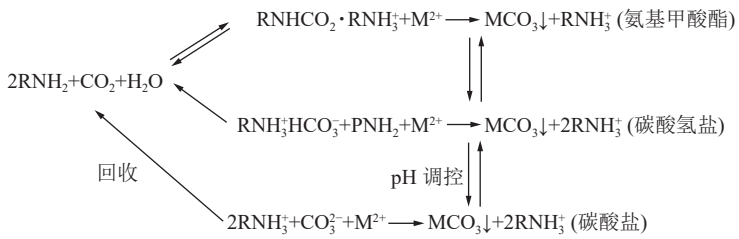


图 7　金属碳酸盐形成机制[71]

Fig.7　Mechanism of metal carbonate formation[71]

3.4　液固比对 CO_2 矿化的影响

液固比（水与 FA 之比）也会影响湿法矿化的效果[32,37,72]。原则上，在特定的温度和压力下，最佳液固比的确定应该参照 FA 的溶解度和化学成分[73]。在固定的水体积中增加 Ca^{2+}的浓度可以加速 CO_2 矿化速率，获得更高的 CO_2 吸收能力[74]。一些含盐溶液（如卤水）可以破坏碳酸产物层，增强 CO_2 的扩散[75]。蔡洁莹等[76] 探究了不同温度、液固比等条件对 FA 湿法矿化效率的影响，结果表明：FA 固定 CO_2 的量随着温度升高和固液比增加而降低；当反应温度、反应时间、初始压力、固液比和搅拌速度分别为 60 ℃，120 min，3.6 MPa，1∶2.5 和 300 r/min 时，FA 固碳效率可达 69.98%。1 t 粉煤灰可固定 43.13 kg CO_2。

研究表明，通过添加水蒸气可以显著提高 FA 矿化效率[38]。水蒸气对矿化的影响机制目前尚存在争议。可能归因于 $H_2O(g)$ 对形成 $Ca(OH)_2$ 具有积极的催化作用，而 $Ca(OH)_2$ 比 CaO 更具反应活性[77]。此外，$Ca(OH)_2$ 的浓度大于 CaO 的浓度，更容易导致核心膨胀和颗粒化学键断裂。另一个原因可能是产物层固态扩散的增强[77]。也有研究表明，亲水纳米 SiO_2 加入后，由于含有大量的自由水分子，因此进一步增强了 $Ca(OH)_2$ 对 CO_2 的快速吸附能力[78]。除此之外，通过水化处理形成的孔隙结构，使得样品的表面积和孔隙体积都随着水蒸气的存在而增加，进而能够产生较高的吸附反应性[79-80]。FA 特殊的组成结构对矿化过程具有多重影响机制，在加入水蒸气后变化将更加复杂，但引入水蒸气后反应速率显著提高。因此，深入探究在不同反应阶段和温度下，样品的物化特性与水蒸气的促进机制之间存在何种构效关系，对提高煤基固废的矿化效率至关重要。

3.5　其他因素

BACK 等[81] 通过探讨 FA 湿法矿化反应中 pH 值的变化阐明了反应机理：①CaO 与 H_2O 反应，Ca^{2+} 和 OH^-释放到溶液中，这一阶段 CaO 与 H_2O 反应速率大于矿化速率，因此溶液体系呈碱性，但是该碱性环境（pH>12）不利于 MgO 参与反应；②Ca^{2+}与 CO_2 反应生成 $CaCO_3$，OH^-被不断消耗，溶液体系中的 pH 值逐渐降低（pH<10.5）；③当 pH 值足够低时，MgO 与 H_2O 的反应开始占主导地位，溶液中的 Mg^{2+} 与 CO_2 反应生成 $Mg(HCO_3)_2$。在 FA 间接矿化的研究中，HE 等[82] 对比了乙酸铵（CH_3COONH_4）、氯化铵（NH_4Cl）、硝酸铵（NH_4NO_3）对 FA 的浸出效果，浸出效率由高到低依次为：乙酸铵>硝酸铵>氯化铵；三者的浸出效率均随温度和浸取剂浓度的升高而升高，其中，乙酸铵的提升效果最明显，Ca^{2+}的浸出率在 1 h 内最高可达 40%，矿化效率约 47%。

在矿化过程中，CO_2 流量和含量对固碳效率有显著影响。一般来说，高 CO_2 流量和含量意味着更多的 CO_2 将在单位时间内反应。因此，矿化效率随着流量和 CO_2 含量的增加而增加[49]。然而，CO_2 的封存效率并不总是随着 CO_2 流量的增加而增加。研究发现，随着 CO_2 流量的增加，CO_2 的封存效率先升高后降低[49,83]。因此，CO_2 流量的优化应综合考虑 CO_2 储存效率、碳化时间、产品质量等因素。

由于石灰和硅酸盐中的钙对 CO_2 的反应活性高

于其他含钙相(结晶或无定型),单纯升高温度并不能提高矿化效率。MAZZELLA 等[40] 通过直接矿化对 FA 进行了多循环实验。结果表明,在添加 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3(可回收助剂)并调控压力与高温条件下可以显著提高矿化效率,促进碳酸钙的沉淀。然而,碳酸化产物中并未发现镁矿物。经检测,矿化过程没有形成菱镁矿($MgCO_3$),含镁组分全部在非晶相中,因此,探究 Mg^{2+}如何参与矿化反应过程对于提高碳酸化效率意义重大。

目前,含钙镁煤基固废矿化封存 CO_2 工业化应用的主要障碍是矿化效率低和反应动力学缓慢。因此,基于样品的物化特性明确反应机制,通过调控温度、压力等参数进行变工况实验以获取最优参数,进而使煤基固废达到最高的矿化效率是当前亟需解决的难题。

4　含钙镁煤基固废 CO_2 矿化产物的性能

4.1　煤基固废 CO_2 矿物碳酸化过程中固化重金属

煤中存在微量重金属,如 Pb、Hg、As、Cd、Cr、Sb,煤炭利用过程中会使重金属元素在煤基固废中富集。由于重金属元素易在自然作用下浸出后进入环境中,进而对人类和动物健康构成威胁。因此,在煤基固废的资源化利用中,探究重金属的固化封存不仅能够辅助评估煤基固废中有害元素对自然环境和生物健康的潜在威胁,而且能够进一步推动煤基固废实现无害化、资源化利用的进程。

FA 的 CO_2 矿物碳酸化形成碳酸盐的过程中,将以共沉淀和物理吸附的形式使灰中的重金属元素凝固[84-85]。NI 等[86] 在不同的气氛下对 FA 进行碳酸化处理,发现 FA 中 Pb 的浸出浓度降低了 90% 以上,Cu、As、Zn、Hg 的浸出浓度也相应降低。碳酸化作用对 FA 中 Pb、Cr、Cd 的浸出具有明显的抑制作用,抑制效率分别达到 48.9%、96.4% 和 87.0%[87]。但是超临界 CO_2 条件下的碳酸化对于 Pb、Cr 和 Cd 浸出抑制效率却低于低压碳酸化[87]。FA 的 CO_2 矿物碳酸化稳定重金属属于化学处理的范畴,与水泥凝固相比,具有响应速度快、改善 FA 理化性能的优点[88-89]。

目前,煤基固废的 CO_2 矿物碳酸化过程中稳定重金属主要有以下 4 种机制:物理封存。碳酸化生成的碳酸盐覆盖在固废颗粒表面,有效防止重金属从内部浸出[90];化学反应。Pb^{2+}、Zn^{2+}和 Cu^{2+}与CO_3^{2-}反应形成碳酸盐沉淀以固化稳定重金属[86];吸附沉淀。Pb、Zn 和 Cu 属于 Ca 的同构体,可能在碳酸化过程中附着在 $CaCO_3$ 沉淀的表面[91]。或者多种聚合/螯合物通过物理吸附包裹金属元素,降低其浸出;形态转变。重金属氢氧化物和碳酸盐在酸碱平衡环境中以沉淀形式存在。溶解在水中的 CO_2 会分解 H^+,可以调节 pH 值,改变重金属的形态或降低某些金属盐类的溶解度,以实现固化[85]。然而,随着溶液中 H^+ 浓度的增加,以碳酸盐、氢氧化合物形式存在的金属将分解,从沉淀形式转变为浸出形式。目前,在煤基固废 CO_2 碳酸化过程中,这 4 种机制如何协同碳酸化以及如何调控重金属稳定固化机制仍不清楚,这也将是未来的研究重点。

4.2　煤基固废 CO_2 矿化产物的理化性能

煤基固废 CO_2 矿化产物理化性质的变化有利于水泥和混凝土的连续使用[92]。碳酸化反应后,可以消除重金属浸出和不可控膨胀的可能性[93]。矿化后,CaO、$Ca(OH)_2$ 等含量均显著降低,转化为碳酸盐[75]。新鲜 FA 的表面通常是光滑的,而 FA 矿化颗粒的表面被菱形 (即方解石) 和/或针状 (即文石) 晶体所覆盖,形成弓形和更大的表面积。矿化颗粒的表面积越大,水泥的机械强度越大。此外,细小 $CaCO_3$ 沉淀物的形成为水泥/混凝土水化产物的成核和生长提供了有利的表面,有利于掺合水泥强度的发展。

PAN 等[92] 评价了不同比例 (10%、15% 和 20%) FA 矿化混合水泥的可操作性、强度和耐久性。结果表明,与新鲜 FA 水泥相比,FA 矿化水泥具有更好的初始抗压强度和耐久性。KOU、LIMBACHIYA 等[94-95] 研究表明,FA 混凝土的矿化深度随着粗 RCA(再生混凝土)掺入的水平增加而增加。在室外暴露 10 a 后,与传统混凝土相比,FA 混凝土的矿化系数约为其 1.9 倍和 1.7 倍。SIM 等[96] 也证明了随着细 RCA 和 FA 掺入量的增加,混凝土的抗碳化能力增加。并且粗 RCA 的矿化深度亦随 FA 的增加而增加[97]。KURDA 等[98] 深入研究了 FA、细 RCA 和粗 RCA 的高掺入率对低强度和高强度混凝土矿化的综合影响。结果表明,掺入 30% 和 60% 的 FA 可使混凝土矿化深度分别增加 3 倍和 6 倍,掺入 100% 的 RCA 可使混凝土矿化深度增加 2.7 倍。含有大量 FA 和 RCA 的混凝土混合料不仅矿化率较高,而且其使用寿命也相对较高,混凝土钢筋使用期限长达 50 a。马力强等[99] 采用 80% 低钙 FA 制备 CO_2 矿化煤基固废负碳充填材料(NCFM),1 gNCFM 的最大吸附量为 1.39 mg,单轴抗压强度(UCS)测试最大可达 5.12 MPa(3 d 达到 2.70 MPa,28 d 达到 5.12 MPa)。NCFM 的研制提供了保水开采负碳充填材料(将其充填在采空区里控制岩层移动)。

5　生命周期环境效益评估

煤基固废 CO_2 矿化工艺通过减少和利用 CO_2 进而对环境产生正面影响。然而，制备过程可能会导致 CO_2 正排放，为了煤基固废 CO_2 矿化在工业中的规模化应用，必须评估环境影响和制备工艺之间的关系，因此，全生命周期评估（Life Cycle Assessment, LCA）十分必要。LCA 可以全面识别和量化评估产品体系在整个生命周期内，所有投入及产出对自然环境、人类健康和资源消耗等方面的综合环境负荷[100]。在 ISO 14040[101] 和 ISO 14044[102] 标准中，LCA 定义成评估与产品、过程相关的环境因素和潜在影响（资源的使用、释放的环境后果等）的方法或服务，常就原材料获取、生产、应用、报废处理、回收和处置的产品生命周期进行考虑。

从研发的角度来看，LCA 被用作产品设计改进和创新决策的工具。通过对碱性工艺固废进行 CO_2 封存潜力进行了 LCA 评估，发现全球碱性工业固废矿化每年可封存 4.02 Gt 二氧化碳[103]。马铭婧等[104] 运用 LCA 方法对 4 种高炉渣湿法 CO_2 矿化方案的成本进行了系统核算，发现材料成本、能源成本分别占总成本的 59% ~ 70%、10% ~ 20%。黄浩[105] 利用 LCA 全面分析了 7 类 CO_2 矿化混凝土砌块的全球变暖潜力（GWP）、酸化潜力（AP）、富营养化潜力（EP）等 11 项评价指标，结果表明 1 m^3 硅灰石配方砌块产品对应等效碳排放为 292 kg，采用矿化养护替代蒸汽养护可实现 CO_2 减排 30% 以上，并且基于环境效益评价提出了矿化养护技术的后续配方和工艺的优化方向。

全球升温潜能值（Global Warming Potential, GWP）的单位是一个无量纲系数，它表示单位质量内的温室气体在特定时间内对大气温室效应的贡献，相当于相同条件下二氧化碳的贡献量。全球升温潜能值（GWP）被用作评估生产碳酸化材料的环境影响的主要指标。通过湿法矿化 FA 封存 1.0 t CO_2 时，制备工艺耗电量约为 1 055 MJ[32]。假设电力的平均 GWP 为 0.5，而 FA 的 CO_2 矿化能力约 0.027（CO_2 当量），则 FA 矿化过程中全球升温潜能值约为 0.004。由于整个矿化过程的 GWP 低于相应的 CO_2 吸收量，因此，矿化过程是负碳的（CO_2 固存量高于 CO_2 排放量）。GHASEMI 等[106] 也报道过同样的结论。值得注意的是，由于缺乏工业矿化测试数据，所有确定的 GWP 数据主要基于实验室测量结果，并没有考虑煤基固废在运输过程中的能量消耗，因此，GWP 的近似值可能会低估实际温室气体排放量。在后期的研究中应当充分考虑。

利用 LCA 为含钙镁煤基固废 CO_2 矿化工艺及其资源化利用提供碳排放和能耗的分析评估，不仅可以为各工艺步骤做出成本贡献分析以便探究其经济可行性，而且可以通过了解 CO_2 矿化过程中所涉及的各个阶段（包括原料采集、矿化反应、产品制造和封存等），确定该技术对减少温室气体排放的贡献。最终达到优化 CO_2 矿化技术的各个环节的目的，确保其真正对环境产生积极的影响。

6　结　　语

1）我国典型煤基固废累计堆放量远超过 100 亿 t，如何进行高效、资源化处置迫在眉睫。利用含钙镁煤基固废进行 CO_2 矿化，使煤基固废和 CO_2 相结合，可以实现低成本的 CO_2 原地减排和典型煤基固废的资源化利用。不仅能够推动煤炭工业的低碳转型战略目标。而且对保障未来经济社会的可持续发展意义重大。

2）煤基固废 CO_2 矿化的工艺流程相对复杂，目前仍旧无法实现工业化应用。未来应进一步优化反应条件和工艺流程，例如：针对煤气化灰渣的 CO_2 矿化过程，调控其物化特性与碳酸化之间的构效关系，使得参与碳酸化的组分充分反应进而提高碳酸化效率；针对煤基固废 CO_2 矿化反应动力学较慢，如何提高扩散控制阶段后期的传质速率在未来值得深入探究。

3）多源煤基固废协同矿化以及 CO_2 捕集–矿化一体化技术具有潜在的应用前景，也是未来研究的热点。因此，强化典型煤基固废 CO_2 矿化技术的生命周期效益评估与产物性能指标，对实际工业化应用具有更好的指导意义。

参考文献(References):

［1］　包一翔，李井峰，郭　强，等. 二氧化碳用于地质资源开发及同步封存技术综述［J］. 煤炭科学技术，2022，50（6）：84–95.
BAO Yixiang, LI Jingfeng, GUO Qiang, *et al*. Review on technologies of geological resources exploitation by using carbon dioxide and its synchronous storage［J］. Coal Science and Technology, 2022, 50（6）: 84–95.

［2］　周天军，陈晓龙.《巴黎协定》温控目标下未来碳排放空间的准确估算问题辨析［J］. 中国科学院院刊，2022，37（2）：216–229.
ZHOU Tianjun, CHEN Xiaolong. Perspective on challenges in accurately estimating remaining carbon budget for climate targets of Paris Agreement［J］. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37（2）: 216–229.

［3］　周天军，陈梓明，陈晓龙，等. IPCC AR6 报告解读：未来的全球

气候：基于情景的预估和近期信息[J]. 气候变化研究进展，2021，17(6)：652−663.
ZHOU Tianjun, CHEN Ziming, CHEN Xiaolong, *et al*. Interpreting IPCC AR6: future global climate based on projection under scenarios and on near-term information[J]. Climate Change Research, 2021, 17(6): 652−663.

[4] MIAO Z, HAN X, GE H, *et al*. Insight into the synergism of residual carbon and slag particles in coal gasification fine slag on porous composites preparation for CO_2 capture[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 339: 126540.

[5] FU L, REN Z, SI W, *et al*. Research progress on CO_2 capture and utilization technology[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2022, 66: 102260.

[6] 刘丰盛，董　昊，王　涛，等. 金属有机骨架材料(MOFs)CO_2 捕集和转化研究进展[J]. 煤炭科学技术，2022，50(6)：117−135.
LIU Fengsheng, DONG Hao, WANG Tao, *et al*. Research progress of metal-organic frameworks(MOFs) in CO_2 capture and transformation[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(6): 117−135.

[7] 谢和平，刘　涛，吴一凡，等. CO_2 的能源化利用技术进展与展望[J]. 工程科学与技术，2022，54(1)：145−156.
XIE Heping, LIU Tao, WU Yifan, *et al*. Progress and prospect of CO_2 energy utilization technology[J]. Advanced Engineering Sciences, 2022, 54(1): 145−156.

[8] VIEBAHN P, VALLENTIN D, HöLLER S. Prospects of carbon capture and storage (CCS) in China's power sector: an integrated assessment[J]. Applied Energy, 2015, 157: 229−244.

[9] IEA. Energy Technology Perspectives 2012: Pathways to a clean energy system[R]. Paris: International Energy Agency; 2012.

[10] 章　诚，郑玉洁，凌　红，等. 中国的“双碳”目标与实践：形成逻辑、现实挑战、社会风险及推进进路[J]. 河海大学学报(哲学社会科学版)，2022，24(6)：78−87.
ZHANG Cheng, ZHENG Yujie, LIN Hong, *et al*. China's “Dual Carbon” goals and practices: forming logic, realistic challenges, social risks and advancing route[J]. Journal of Hohai University(Philosophy and Social Sciences), 2022, 24(6): 78−87.

[11] 李沐紫，贾国伟，赵砚珑，等. 金属有机框架材料对非二氧化碳温室气体捕捉研究进展[J]. 化工学报，2023，74(1)：365−379.
LI Muzi, JIA Guowei, ZHAO Yanling, *et al*. The progress of metal-organic frameworks for non-CO_2 greenhouse gases capture[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2023, 74(1): 365−379.

[12] 刘淑琴，刘　欢，纪雨彤，等. 深部煤炭地下气化制氢碳排放核算及碳减排潜力分析[J]. 煤炭科学技术，2023，51(1)：531−541.
LIU Shuqin, LIU Huan, JI Yutong, *et al*. Carbon emission accounting and carbon reduction analysis for deep coal underground gasification to hydrogen[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 531−541.

[13] 李会泉，胡应燕，李少鹏，等. 煤基固废循环利用技术与产品链构建[J]. 资源科学，2021，43(3)：456−464.
LI Huiquan, HU Yingyan, LI Shaopeng, *et al*. Recycling and product chain of coal-based solid waste[J]. Resources Science, 2021, 43(3): 456−464.

[14] ZHANG J, YANG K, HE X, *et al*. Study on mechanical properties and damage characteristics of coal-based solid waste cemented backfill[J]. Construction and Building Materials, 2023, 368: 130373.

[15] 杨　科，赵新元，何　祥，等. 多源煤基固废绿色充填基础理论与技术体系[J]. 煤炭学报，2022，47(12)：4201−4216.
YANG Ke, ZHAO Xinyuan, HE Xiang, *et al*. Basic theory and key technology of multi-source coal-based solid waste for green backfilling[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4201−4216.

[16] 十三届全国人大四次会议. 2021 年政府工作报告 [R/OL]. [2021-03-05], http://www.gov.cn/zhuanti/2021lhzfgzbg/index.htm.

[17] LACKNER K S, WENDT C H, BUTT D P, *et al*. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals[J]. Energy, 1995, 20(11): 1153−1170.

[18] HUANG Y, ZHENG X, WEI Y, *et al*. Protonated amines mediated CO_2 mineralization of coal fly ash and polymorph selection of $CaCO_3$[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 138121.

[19] SANNA A, UIBU M, CARAMANNA G, *et al*. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO_2[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(23): 8049−8080.

[20] 谢和平，谢凌志，王昱飞，等. 全球二氧化碳减排不应是 CCS，应是 CCU[J]. 四川大学学报(工程科学版)，2012，44(4)：1−5.
XIE Heping, XIE Lingzhi, WANG Yufei, *et al*. CCU: a more feasible and economic strategy than CCS for reducing CO_2 emissions[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2012, 44(4): 1−5.

[21] LIU W, TENG L, ROHANI S, *et al*. CO_2 mineral carbonation using industrial solid wastes: a review of recent developments [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 416: 129093.

[22] LI L, WU M. An overview of utilizing CO_2 for accelerated carbonation treatment in the concrete industry[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2022, 60: 102000.

[23] WANG F, DREISINGER D, JARVIS M, *et al*. Quantifying kinetics of mineralization of carbon dioxide by olivine under moderate conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 452−463.

[24] ALTINER M. Effect of alkaline types on the production of calcium carbonate particles from gypsum waste for fixation of CO_2 by mineral carbonation[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2018, 39: 1−19.

[25] SUN Y, PARIKH V, ZHANG L. Sequestration of carbon dioxide by indirect mineralization using Victorian brown coal fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 209/210: 458−466.

[26] 刘姚君. 含钙镁废弃物 CO_2 矿化机制及其产物胶凝性能研究[D]. 北京：中国建筑材料科学研究总院，2022.
LIU Yaojun. Study on CO_2 mineralization mechanism of waste containing Ca and Mg and hardening performance of mineralized product[D]. Beijing: China Building Materials Academy,

2022.

[27] XIE W H, LI H, YANG M, *et al*. CO_2 capture and utilization with solid waste[J]. Green Chemical Engineering, 2022, 3(3): 199−209.

[28] MONTES-HERNANDEZ G, PéREZ-LóPEZ R, RENARD F, *et al*. Mineral sequestration of CO_2 by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2): 1347−1354.

[29] 尹希文, 于秋鸽, 甘志超, 等. 高钙粉煤灰固碳降碱反应特性及煤矿井下规模化利用新途径[J]. 煤炭学报, 2023, 48(7): 2717−2727.
YI Xiwen, YU Qiuge, GAN Zhichao, *et al*. Reaction characteristics of carbon fixation and alkali reduction in high calcium fly ash and new way of large-scale utilization in coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(7): 2717−2727.

[30] UKWATTAGE N L, RANJITH P G, YELLISHETTY M, *et al*. A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO_2 sequestration[J]. Journal of Cleaner Production, 2015, 103: 665−674.

[31] UKWATTAGE N L, RANJITH P G, WANG S H. Investigation of the potential of coal combustion fly ash for mineral sequestration of CO_2 by accelerated carbonation[J]. Energy, 2013, 52: 230−236.

[32] TAM V W Y, BUTERA A, LE K N, *et al*. Utilising CO_2 technologies for recycled aggregate concrete: a critical review[J]. Construction and Building Materials, 2020, 250: 118903.

[33] JO H Y, KIM J H, LEE Y J, *et al*. Evaluation of factors affecting mineral carbonation of CO_2 using coal fly ash in aqueous solutions under ambient conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 183: 77−87.

[34] JI L, YU H, ZHANG R, *et al*. Effects of fly ash properties on carbonation efficiency in CO_2 mineralisation[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 188: 79−88.

[35] POLETTINI A, POMI R, STRAMAZZO A. Carbon sequestration through accelerated carbonation of BOF slag: influence of particle size characteristics[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 298: 26−35.

[36] 李文秀, 杨宇航, 黄　艳, 等. 二氧化碳矿化高钙基固废制备微细碳酸钙研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(4): 2047−2057.
LI Wenxiu, YANG Yuhang, HUANG Yan, *et al*. Preparation of ultrafine calcium carbonate by CO_2 mineralization using high calcium-based solid waste[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(4): 2047−2057.

[37] 田巧艳, 亢福仁, 张凯煜, 等. 煤基固废生态化利用研究进展[J]. 榆林学院学报, 2021, 31(6): 57−62.
TIAN Qiaoyan, KANG Furen, ZHANG Kaiyu, *et al*. Research progress on ecological utilization of coal-based solid waste[J]. Journal of Yulin University, 2021, 31(6): 57−62.

[38] WANG J, YANG P. Potential flue gas desulfurization gypsum utilization in agriculture: a comprehensive review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 1969−1978.

[39] KORALEGEDARA N H, PINTO P X, DIONYSIOU D D, *et al*. Recent advances in flue gas desulfurization gypsum processes and applications – a review[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 251: 109572.

[40] WANG B, PAN Z, CHENG H, *et al*. A review of carbon dioxide sequestration by mineral carbonation of industrial byproduct gypsum[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 302: 126930.

[41] SONG K, JANG Y N, KIM W, *et al*. Factors affecting the precipitation of pure calcium carbonate during the direct aqueous carbonation of flue gas desulfurization gypsum[J]. Energy, 2014, 65: 527−532.

[42] EBRAHIMI A, SAFFARI M, MILANI D, *et al*. Sustainable transformation of fly ash industrial waste into a construction cement blend via CO_2 carbonation[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 156: 660−669.

[43] NYAMBURA M G, MUGERA G W, FELICIA P L, *et al*. Carbonation of brine impacted fractionated coal fly ash: Implications for CO_2 sequestration[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 655−664.

[44] ULIASZ-BOCHEŃCZYK A, MOKRZYCKI E, PIOTROWSKI Z, *et al*. Estimation of CO_2 sequestration potential via mineral carbonation in fly ash from lignite combustion in Poland[J]. Energy Procedia, 2009, 1(1): 4873−4879.

[45] TAMILSELVI DANANJAYAN R R, KANDASAMY P, ANDIMUTHU R. Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO_2 sequestration[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112: 4173−4182.

[46] LIU W, SU S, XU K, *et al*. CO_2 sequestration by direct gas–solid carbonation of fly ash with steam addition[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 178: 98−107.

[47] REDDY K J, JOHN S, WEBER H, *et al*. Simultaneous capture and mineralization of coal combustion flue gas carbon dioxide (CO_2)[J]. Energy Procedia, 2011, 4: 1574−1583.

[48] MAZZELLA A, ERRICO M, SPIGA D. CO_2 uptake capacity of coal fly ash: Influence of pressure and temperature on direct gas-solid carbonation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, 4(Part A): 4120-4128.

[49] WANG B, PAN Z, CHENG H, *et al*. CO_2 sequestration: high conversion of gypsum into $CaCO_3$ by ultrasonic carbonation[J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(4): 1369−1377.

[50] LEE M G, RYU K W, CHAE S C, *et al*. Effects of temperature on the carbonation of flue gas desulphurization gypsum using a CO_2/N_2 gas mixture[J]. Environmental Technology, 2015, 36(1): 106−114.

[51] DING W, QIAO J, ZENG L, *et al*. Desulfurization gypsum carbonation for CO_2 sequestration by using recyclable ammonium salt[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2023, 123: 103843.

[52] 张亚朋, 崔龙鹏, 刘艳芳, 等. 3 种典型工业固废的 CO_2 矿化封存性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2344−2355.
ZHANG Yapeng, CUI Longpeng, LIU Yanfang, *et al*. Comparison of three typical industrial solid wastes on the performance of CO_2 mineralization and sequestration[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2344−2355.

[53] 张尚军, 张　宇, 胡静娟, 等. 煤炭地下气化矿物碳酸化固定二

氧化碳的研究[J]. 煤炭转化, 2013, 36(3): 9−13, 38.
ZHANG Shangjun, ZHANG Yu, HU Jingjuan, *et al*. Study on the fixation of carbon dioxide mineral carbonation during underground coal gasification[J]. Coal Conversion, 2013, 36(3): 9−13, 38.

[54] ĆWIK A, CASANOVA I, RAUSIS K, *et al*. Utilization of high-calcium fly ashes through mineral carbonation: the cases for Greece, Poland and Spain[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2019, 32: 155−162.

[55] ALTINER M, TOP S, KAYMAKOĞLU B, *et al*. Production of precipitated calcium carbonate particles from gypsum waste using venturi tubes as a carbonation zone[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2019, 29: 117−125.

[56] PÉREZ-MORENO S M, GÁZQUEZ M J, BOLÍVAR J P. CO_2 sequestration by indirect carbonation of artificial gypsum generated in the manufacture of titanium dioxide pigments[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 737−746.

[57] LEE M G, JANG Y N, RYU K W, *et al*. Mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum for CO_2 sequestration[J]. Energy, 2012, 47(1): 370−377.

[58] SONG K, JANG Y N, KIM W, *et al*. Precipitation of calcium carbonate during direct aqueous carbonation of flue gas desulfurization gypsum[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 213: 251−258.

[59] POLETTINI A, POMI R, STRAMAZZO A. CO_2 sequestration through aqueous accelerated carbonation of BOF slag: A factorial study of parameters effects[J]. Journal of Environmental Management, 2016, 167: 185−195.

[60] ZHAO H, LI H, BAO W, *et al*. Experimental study of enhanced phosphogypsum carbonation with ammonia under increased CO_2 pressure[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2015, 11: 10−19.

[61] ENICK R M, KLARA S M. CO_2 solubility in water and brine under reservoir conditions[J]. Chemical Engineering Communications, 1990, 90(1): 23−33.

[62] YUAN Q, ZHANG Y, WANG T, *et al*. Mineralization characteristics of coal fly ash in the transition from non-supercritical CO_2 to supercritical CO_2[J]. Fuel, 2022, 318: 123636.

[63] YUAN Q, YANG G, ZHANG Y, *et al*. Supercritical CO_2 coupled with mechanical force to enhance carbonation of fly ash and heavy metal solidification[J]. Fuel, 2022, 315: 123154.

[64] AZDARPOUR A, ASADULLAH M, JUNIN R, *et al*. Direct carbonation of red gypsum to produce solid carbonates[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 126: 429−434.

[65] RAHMANI O. Siderite precipitation using by-product red gypsum for CO_2 sequestration[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2018, 24: 321−327.

[66] SONG K, KIM W, BANG J H, *et al*. Polymorphs of pure calcium carbonate prepared by the mineral carbonation of flue gas desulfurization gypsum[J]. Materials & Design, 2015, 83: 308−313.

[67] SEO K S, HAN C, WEE J H, *et al*. Synthesis of calcium carbonate in a pure ethanol and aqueous ethanol solution as the solvent[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 276(3): 680−687.

[68] CHEN S F, YU S H, JIANG J, *et al*. Polymorph discrimination of $CaCO_3$ mineral in an ethanol/water solution: formation of complex vaterite superstructures and aragonite rods[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(1): 115−122.

[69] ZHANG Z, XIE Y, XU X, *et al*. Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 343(1): 62−67.

[70] WENYI T, WENHUI F, HONGYI L, *et al*. Removal of Hg, As in FGD gypsum by different aqueous ammonia (amines) during CO_2 sequestration[J]. Waste Management & Research, 2017, 35(12): 1296−1301.

[71] PARK S, LEE M G, PARK J. CO_2 (carbon dioxide) fixation by applying new chemical absorption-precipitation methods[J]. Energy, 2013, 59: 737−742.

[72] WANG L, 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, 2010, 174(1): 334−343.

[73] TIWARI M K, BAJPAI S, DEWANGAN U K, *et al*. Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: a review[J]. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2015, 8(4): 523−537.

[74] ZAJAC M, SKIBSTED J, DURDZINSKI P, *et al*. Kinetics of enforced carbonation of cement paste[J]. Cement and Concrete Research, 2020, 131: 106013.

[75] JI L, YU H, WANG X, *et al*. CO_2 sequestration by direct mineralisation using fly ash from Chinese Shenfu coal[J]. Fuel Processing Technology, 2017, 156: 429−437.

[76] 蔡洁莹, 李向东, 李海红, 等. 电厂粉煤灰固定二氧化碳实验研究[J]. 煤炭转化, 2019, 42(1): 87−94.
CAI Jieying, LI Xiangdong, LI Haihong, *et al*. Experimental study on solidification of carbon dioxide by coal fly ash in power plant[J]. Coal Conversion, 2019, 42(1): 87−94.

[77] MANOVIC V, ANTHONY E J. Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(19): 9105−9110.

[78] PONTIGA F, VALVERDE J M, MORENO H, *et al*. Dry gas–solid carbonation in fluidized beds of $Ca(OH)_2$ and nano-silica/$Ca(OH)_2$ at ambient temperature and low CO_2 pressure [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222: 546−552.

[79] LI Z H, WANG Y, XU K, *et al*. Effect of steam on CaO regeneration, carbonation and hydration reactions for CO_2 capture[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 151: 101−106.

[80] CHEN H, ZHANG P, DUAN Y, *et al*. CO_2 capture of calcium based sorbents developed by sol–gel technique in the presence of steam[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295: 218−226.

[81] BACK M, KUEHN M, STANJEK H, *et al*. Reactivity of alkaline lignite fly ashes towards CO_2 in water[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(12): 4520−4526.

[82] HE L, YU D, LV W, *et al*. A novel method for CO_2 sequestration via Indirect carbonation of coal fly ash[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 15138−15145.

[83] TAN W, ZHANG Z, LI H, *et al*. Carbonation of gypsum from wet flue gas desulfurization process: experiments and

modeling[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(9): 8602−8608.

[84] SICONG T, JIANGUO J, CHANG Z. Influence of flue gas SO_2 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.

[85] CAPPAI G, CARA S, MUNTONI A, *et al*. Application of accelerated carbonation on MSW combustion APC residues for metal immobilization and CO_2 sequestration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 207/208: 159−164.

[86] 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.

[87] 杨　刚. 粉煤灰矿化封存 CO_2 协同重金属固化 [D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2021.
YANG Gang. Coal ash mineralization and storage of CO_2 synergistically with heavy metal solidification[D]. Beijing: North China Electric Power University(Beijing), 2021.

[88] ZHANG Y, MEI D, WANG T, *et al*. In-situ capture of mercury in coal-fired power plants using high surface energy fly ash[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(13): 7913−7920.

[89] 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.

[90] VAN GERVEN T, VAN KEER E, ARICKX S, *et al*. Carbonation of MSWI-bottom ash to decrease heavy metal leaching, in view of recycling[J]. Waste Management, 2005, 25(3): 291−300.

[91] ECKE H, MENAD N, LAGERKVIST A. Treatment-oriented characterization of dry scrubber residue from municipal solid waste incineration[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2002, 4(2): 117−126.

[92] PAN S Y, HUNG C H, CHAN Y W, *et al*. Integrated CO_2 fixation, waste stabilization, and product utilization via high-gravity arbonation process exemplified by circular fluidized bed fly ash[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(6): 3045−3052.

[93] GRACE M N, LESLIE P F, FRéDéRIC D J. Geochemical modeling of brine remediation using accelerated carbonation of fly ash[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(11): 4853−4863.

[94] KOU S C, POON C S. Long-term mechanical and durability properties of recycled aggregate concrete prepared with the incorporation of fly ash[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 37: 12−19.

[95] LIMBACHIYA M, MEDDAH M S, OUCHAGOUR Y. Use of recycled concrete aggregate in fly-ash concrete[J]. Construction and Building Materials, 2012, 27(1): 439−449.

[96] SIM J, PARK C. Compressive strength and resistance to chloride ion penetration and carbonation of recycled aggregate concrete with varying amount of fly ash and fine recycled aggregate[J]. Waste Management, 2011, 31(11): 2352−2360.

[97] ARREDONDO-REA S P, CORRAL-HIGUERA R, GóMEZ-SOBERóN J M, *et al*. Carbonation rate and reinforcing steel corrosion of concretes with recycled concrete aggregates and supplementary cementing materials[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(2): 1602−1610.

[98] KURDA R, DE BRITO J, SILVESTRE J D. Carbonation of concrete made with high amount of fly ash and recycled concrete aggregates for utilization of CO_2[J]. Journal of CO_2 Utilization, 2019, 29: 12−19.

[99] 马立强, 翟江涛, ICHHUY N G O. CO_2 矿化煤基固废制备保水开采负碳充填材料试验研究[J]. 煤炭学报, 2022, 47(12): 4228−4236.
MA Liqiang, ZHAI Jiangtao, ICHHUY N G O. Experimental study on preparation of negative carbon filling material forwater protection mining by CO_2 mineralization of coal-based solid waste[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(12): 4228−4236.

[100] 郭晓潞, 李寅雪, 袁淑婷. 水泥生命周期评价及其低环境负荷研究进展[J]. 建筑材料学报, 2023, 26(6): 660−669.
GUO. Xiaolu, LI Yinxue, YUAN Shuting. Life Cycle Assessment of cement and its research progress in low environmental load[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(6): 660−669.

[101] International Organization for Standardization. ISO 14040: 2006. Environmental Management - Life Cycle Assessment - Principles and Framework[S]. Switzerland: ISO, 2006.

[102] International Organization for Standardization. ISO 14044: 2016. Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines[S]. Switzerland: ISO, 2006.

[103] PAN S-Y, CHEN Y-H, FAN L-S, *et al*. CO_2 mineralization and utilization by alkaline solid wastes for potential carbon reduction[J]. Nature Sustainability, 2020, 3(5): 399−405.

[104] 马铭婧, 郗凤明, 王娇月, 等. 高炉渣 CO_2 矿化利用技术的生命周期碳排放与成本评价[J]. 生态学杂志, 2020, 39(6): 2097−2105.
MA Mingjing, XI Fengming, WANG Jiaoyue, *et al*. Life cycle carbon emissions and cost assessment of CO_2 mineralization and utilization technology by means of blast furnace slag.[J]. Chinese journal of ecology, 2020, 39(6): 2097−2105.

[105] 黄　浩. 基于水化惰性胶凝材料的 CO_2 矿化养护建材机制研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
HUANG Hao. Mechanism research on CO_2 mineral carbonation curing of building materials based on non-hydraulic cementitious materials[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.

[106] GHASEMI S, COSTA G, ZINGARETTI D, *et al*. Comparative life-cycle assessment of slurry and wet accelerated carbonation of BOF slag[J]. Energy Procedia, 2017, 114: 5393−5403.