

水热-碳酸钠法稳定化医疗废物焚烧炉飞灰中重金属的研究

金剑, 李晓东, 池涌, 严建华*

(浙江大學熱能工程研究所, 能源清潔利用國家重點實驗室 杭州 310027)

摘要: 研究了水热-碳酸钠法对医疗废物焚烧炉飞灰中重金属的稳定化效果及稳定化机制. 结果表明, 在水热条件下, 碳酸钠能有效地降低飞灰中重金属的渗滤毒性, 并且飞灰经水热处理后产生的废水中重金属的浓度也较低, 避免了二次污染. 原始飞灰中 7 种重金属的渗滤毒性为: Cd 1.97 mg/L, Cr 1.56 mg/L, Cu 2.56 mg/L, Mn 17.30 mg/L, Ni 1.65 mg/L, Pb 1.56 mg/L 和 Zn 189.00 mg/L. 选择最佳工况对飞灰进行水热处理后(碳酸钠/干灰投加量 5/20, 反应时间 8 h, 液固比: 10/1), 重金属渗滤毒性大为降低, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb 渗滤浓度均小于 0.02 mg/L, Zn 的渗滤浓度为 0.05 mg/L, 符合国家标准 GB 5085.3-2007. 水热反应后废水重金属浓度均低于 0.8 mg/L. 水热反应后飞灰重金属渗滤毒性和反应产生废水中重金属浓度均随着反应时间的延长而降低. 反应时间的延长有利于硅铝酸盐的结晶与老化, 使重金属在硅铝酸盐晶体中位置发生迁移, 形成重金属稳定性很强的结构. 重金属稳定化机制主要是由于硅铝酸盐胶体形成, 结晶、老化过程中对重金属离子共沉淀与吸附作用.

关键词: 水热; 碳酸钠; 医疗废物焚烧炉; 飞灰; 重金属; 稳定化

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)04-1101-07

Effect of Sodium Carbonate Assisted Hydrothermal Process on Heavy Metals Stabilization in Medical Waste Incinerator Fly Ash

JIN Jian, LI Xiao-dong, CHI Yong, YAN Jian-hua

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A sodium carbonate assisted hydrothermal process was induced to stabilize the fly ash from medical waste incinerator. The results showed that sodium carbonate assisted hydrothermal process reduced the heavy metals leachability of fly ash, and the heavy metal waste water from the process would not be a secondary pollution. The leachability of heavy metals studied in this paper were Cd 1.97 mg/L, Cr 1.56 mg/L, Cu 2.56 mg/L, Mn 17.30 mg/L, Ni 1.65 mg/L, Pb 1.56 mg/L and Zn 189.00 mg/L, and after hydrothermal process with the optimal experimental condition ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{fly ash dosage} = 5/20$, reaction time = 8 h, L/S ratio = 10/1) the leachability reduced to < 0.02 mg/L for Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and 0.05 mg/L for Zn, according to GB 5085.3-2007. Meanwhile, the concentrations of heavy metals in effluent after hydrothermal process were less than 0.8 mg/L. The heavy metals leachability and concentration in effluent reduced with prolonged reaction time. Prolonged aging can affect the leachability of metals as solids become more crystalline, and heavy metals transferred inside of crystalline. The mechanism of heavy metal stabilization can be concluded to the co precipitation and adsorption effect of aluminosilicates formation, crystallization and aging process.

Key words: hydrothermal process; sodium carbonate; medical waste incinerator; fly ash; heavy metal; stabilization

飞灰稳定化技术的研究一直以来都备受关注. 这些技术适用于成分以氧化物为主的飞灰, 例如: 水泥固化技术、玻璃化技术^[1-4]. 但是, 医疗废物焚烧炉飞灰中氯化物的含量较高, 导致现行的这些方法难以有效应用. 痕量重金属在飞灰中主要以无机化合物的形态存在. 重金属的浸出是一个长期的过程, 随着环境条件以及飞灰粒度、矿物形态的改变而变化^[5-9]. 这一形态转变影响着重金属的渗滤毒性, 随着时间的推移, 可能增加或者降低渗滤毒性. 实验研究表明, 水热条件下矿物形态的改变可以降低飞灰中重金属的渗滤毒性^[10], 特别是硅铝酸盐在碱性水热条件下形成^[11-13], 在形成过程和老化过程中, 重

金属会被固定于固相中并且难以渗出. 胡雨燕等^[14,15]在水热条件下磷酸盐和明矾稳定垃圾焚烧飞灰研究中发现水热条件下磷酸盐和明矾的添加能形成新固相例如 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8$, 降低了飞灰重金属渗滤毒性, 并且水热条件有助于减少添加剂用量. Bayuseno 等^[16]研究了在碱性水热条件下添加钙霞石和方沸石与城市垃圾焚烧炉飞灰一起合

收稿日期: 2009-07-01; 修订日期: 2009-07-31

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA061302, 2007AA06Z336)

作者简介: 金剑(1981~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为危险废物无害化资源化处理, E-mail: jacky4000@163.com

* 通讯联系人, E-mail: yanjh@zju.edu.cn

成雪硅钙石与高岭石,飞灰重金属渗滤毒性大为降低。

目前研究较为广泛的水热法飞灰重金属处理技术主要着重于将飞灰中的重金属尽可能提取出来,从而降低了重金属的渗滤毒性^[17-20]。但处理过程中产生了处理成本较高的有机螯合与无机配位重金属废水。利用水热过程中合成硅铝酸盐来稳定重金属不仅能够降低飞灰重金属渗滤毒性,而且在处理过程中产生废水重金属含量也较低。

本研究的主要目的是阐明在水热条件下碳酸钠协助合成硅铝酸盐对飞灰中重金属稳定化效果的影响,考察处理后飞灰重金属的渗滤毒性,探讨硅铝酸盐合成过程中稳定重金属的机制。

1 材料与方 法

1.1 材料与药品

实验中使用的飞灰来自于浙江省湖州市危险废弃物处置中心的回转窑焚烧炉正常运行时双布袋除尘器。水热反应中使用的碳酸钠(分析纯)购于杭州化学试剂有限公司,渗滤测试中使用的硝酸(分析纯)和硫酸(分析纯)购于华东医药有限公司,所有实验中使用的水均为去离子水。

1.2 实验步骤

采样得到的飞灰在水热反应前放置于105℃的干燥箱中烘干24 h。水热反应在一个容积为1 L具有磁力搅拌器的高压反应釜中进行(图1)。

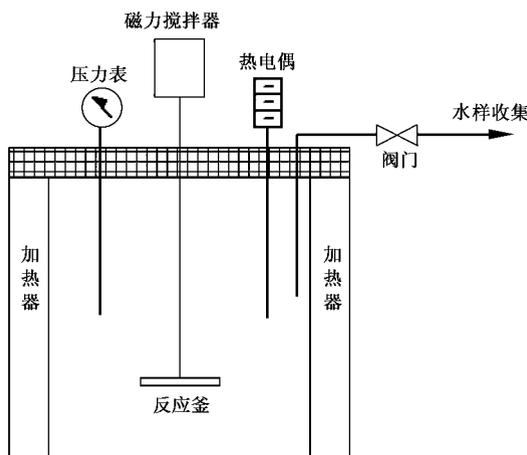


图1 反应釜装置示意

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

反应釜的加热速率为3.0℃/min,经过2 h的升温过程,温度由室温升至375℃,压力从常压升至22.2 MPa,达到了水的超临界状态($T_c > 373^\circ\text{C}$, T_p

$> 22.1 \text{ MPa}$)。当反应结束后,关闭加热器和搅拌器,自然冷却至室温后,灰浆经0.22 μm水系滤膜过滤后,酸化保存于冰箱,脱水后的飞灰放置于105℃的干燥箱中烘干24 h供后续分析。

实验中其他参数的选择:反应时间从2~40 h,水/飞灰(mL/g)比率:5/1、10/1、15/1、30/1,Na₂CO₃/飞灰质量比:4:20、5:20、10:20和15:20。

1.3 飞灰重金属渗滤毒性测试步骤

飞灰重金属渗滤毒性测试按照中华人民共和国环境保护行业标准HJ/T 299-2007、固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法实行。用硝酸/硫酸(1:2,质量比)配制pH=3.20的水溶液和飞灰按照液固比10/1装于聚四氟乙烯密封罐中,于25℃温度条件下放置于回旋式振荡器(30 r/min)中振荡18 h,取样经0.22 μm微孔滤膜过滤后保存于冰箱中供分析。

1.4 测试方法

1.4.1 X射线粉末衍射(XRD)

飞灰中的主要结晶矿物相用X射线粉末衍射仪测定,衍射条件:Cu为射线源,40 kV,250 mA。获得衍射图谱后可能的晶体物相由计算机程序MDI Jade 5(Materials Data Inc.)分析得到。低于100 mg/kg的元素成分及其对应的物相不能用XRD分析。

1.4.2 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)

水样中的重金属元素含量由ICP-MS仪(Thermo Scientific XII)测定。

1.4.3 扫描电镜能谱(SEM-EDS)

飞灰的表面形貌及其组分分析经由SEM-EDS(SIRION, FEI)检测得到。

2 结果与讨论

2.1 医疗废物焚烧炉飞灰特性

表1列出了由能谱检测得到的飞灰中各组分的含量(质量分数)。其中,Ca与Cl的含量最高,分别为22.23%和16.48%。医疗废物多为塑料橡胶制品为主,例如聚氯乙烯等,造成飞灰中Cl含量较高,双布袋除尘器前端喷洒Ca(OH)₂粉末用于烟气净化导致飞灰中Ca含量较高。另外,Na、S、K、Si、Al、Mg和Fe元素也有一定丰度,从1%~8%不等。飞灰经微波消解后用ICP-MS测定其中的重金属元素含量,Zn元素为飞灰中含量最高的重金属元素,达到了10 200 μg/g,其他重金属元素含量以干灰计从30~916 μg/g不等(Cu 916 μg/g、Pb 674 μg/g、Mn 392 μg/g、Ni 79 μg/g、Cr 63 μg/g和Cd

30 $\mu\text{g/g}$).

从飞灰的扫描电镜图(图 2)中可以看到,飞灰的表面多孔且不规则,C 含量较高使得飞灰成黑褐色.

飞灰经渗滤测试后发现(表 2),Zn、Cd、Mn 浸出浓度较高,其中,Zn 和 Cd 超出了国家标准(GB 5085.3-2007),而 Mn 的浸出浓度限值,在标准中未给出.

表 1 医疗废物焚烧炉飞灰主要元素含量/%

Table 1 Major components of medical waste incinerator fly ash/%

元素	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn
质量分数	8.34	19.03	6.75	7.28	5.21	7.56	1.99	16.48	0.70	22.23	1.20	0.23	1.39	1.62

表 2 原始灰样重金属渗滤毒性测试¹⁾/mg·L⁻¹

Table 2 Leaching test of original ash /mg·L⁻¹

元素	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
标准值	1	15	100	无	5	5	100
原始飞灰	1.97	1.56	2.56	17.30	1.65	1.56	189.00

1)标准值由 GB 5085.3-2007 给出

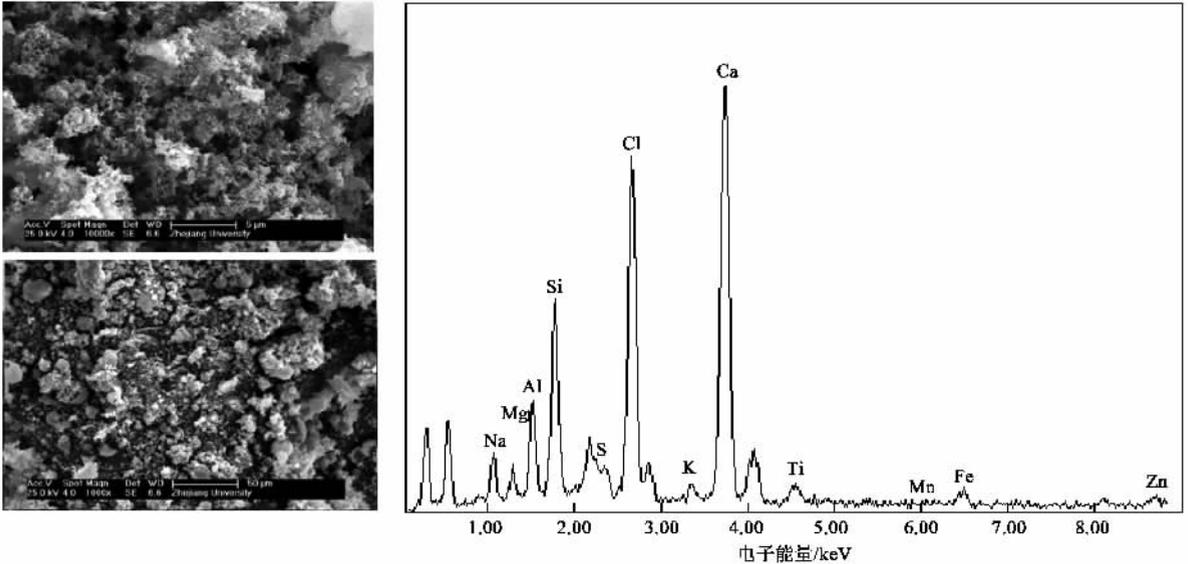


图 2 原始灰样的 SEM-EDS 图

Fig.2 SEM and EDS image of original fly ash

2.2 反应时间对飞灰重金属渗滤毒性及反应过程浸出的影响

图 3 为反应前后飞灰的物相对比.硅铝酸盐晶体,例如钙霞石[$\text{Na}_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$],金云母[$\text{K}_2\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{H}_4$]和杂水榴石[$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]在添加了碳酸钠的反应中形成,但是在未添加碳酸钠的水热反应后的飞灰和原始飞灰中却未发现.这类矿物在聚合反应过程中能够通过物理包裹和化学结合的方式将重金属固定于无定型的聚合晶相中^[21].无定型的硅铝酸盐胶体经过长时间的结晶和老化后,就会形成硅铝酸盐晶体^[22-23],这类似于 Al、Fe 无定型态的转变过程^[24-26].因此,反应时间

的长短对于重金属的稳定效果将会有很大的影响.

从表 3 中可以看到,晶相种类不随反应时间的变化而变化,这表明,在水热条件下,硅铝酸盐晶体可以在较短时间内产生.但从表 4 可以看到,飞灰中重金属的渗滤毒性是随着反应时间延长而降低的.较长的晶体老化时间可以使得更多的活性硅铝酸盐无定型胶体转变为稳定的硅铝酸盐晶体,而重金属渗滤毒性也会相应地降低.例如,Pb 的渗滤毒性在反应的初期(< 3 h)不仅没有降低反而比未经处理飞灰还要高,然而经过较长时间的反应后(> 5 h),其渗滤毒性就大大降低了,Cu 也有类似的情况发生.这是因为经过长时间的老化,金属化合物在晶相

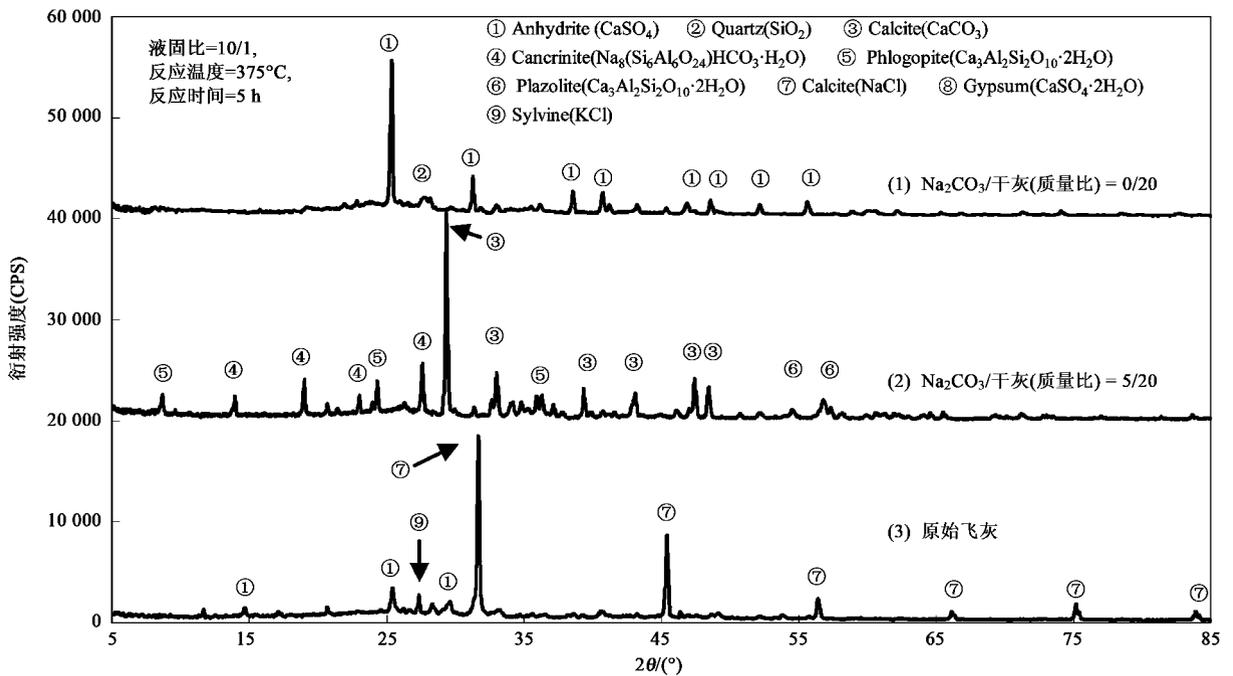


图3 水热处理后和原始灰样的 XRD 分析

Fig. 3 XRD patterns of ash after supercritical water treatment and original ash

表3 不同反应时间条件下飞灰的物相分析¹⁾/h

Table 3 Major crystal of treated sample fly ashes at different reaction time/h

固相组分	化学式	原始飞灰	反应时间/h							
			2	3	5	8	10	20	30	40
Calcite	CaCO ₃	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Cancrinite	Na ₈ (Si ₆ Al ₆ O ₂₄)HCO ₃ ·H ₂ O	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Phlogopite	K ₂ Mg ₆ Al ₂ Si ₆ O ₂₄ H ₄	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Plazolite	Ca ₃ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ ·2H ₂ O	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Halite	NaCl	×								
Anhydrite	CaSO ₄	×								
Bassanite	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	×								
Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	×								
Sylvine	KCl	×								
Quartz	SiO ₂	×								

1) 液固比 :10/1, 碳酸钠投加量 5/20; × 表示出现在固相中

表4 反应时间对飞灰重金属渗滤毒性的影响¹⁾/mg·L⁻¹Table 4 Effects of reaction time on heavy metal leachability/mg·L⁻¹

反应时间/h	渗滤浓度						
	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
2	0.02	0.02	0.25	0.12	0.02	0.45	2.75
3	<0.02	<0.02	0.16	0.10	0.02	0.45	2.50
5	<0.02	<0.02	0.25	0.12	0.02	0.05	2.25
8	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.05
10	<0.02	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.05
20	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
30	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
40	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
标准值	1.00	15.00	100.00	无	5.00	5.00	100.00
原始飞灰	1.97 ²⁾	0.07	0.15	17.30	0.29	0.27	189.00 ²⁾

1) 液固比 :10/1, 碳酸钠投加量 5/20; 2) 超出标准值

中几何位置就会发生迁移,这会造成含重金属化合物与溶液接触面积的变化.以 Cu 和 Pb 为例,在反应的早期, Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 与硅铝酸形成的非晶沉淀物附着于飞灰表面,并且 Al^{3+} 被 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 结构取代,但是由于离子半径的差别 (Cu^{2+} 0.069 nm, Pb^{2+} 0.119 nm, Al^{3+} 0.050 nm),这一结构是非常不稳定的.这种不稳定性是由于这种结构取代所带来的开放式的、大比表面积的结构,使得金属离子处在硅铝酸盐晶体的表面或者位置更加接近于水相,这就有利于解吸附作用的发生.随着反应时间的推移,含有重金属的非晶硅铝酸盐逐渐形成结晶变得有序和稳定,并且富集于飞灰表面,事实上,重金属在硅铝酸盐表面的浓度逐渐降低,更多的重金属迁移到硅铝酸盐晶体内部,使得重金属与水相接触面积降低,解吸附作用就难以发生,重金属得到了稳定.

图 4 为水热反应后废水中重金属含量随处理时间的变化情况.总体上讲,当反应时间超过 5 h 之后,水中各种重金属浓度的变化趋向于平稳.反应时间在 5 h 之前,浓度随时间的延长而降低.在水热反应过程中,水中重金属浓度是受到溶解-沉淀平衡、吸附-解吸附平衡的控制.在水热反应的初期,飞灰中重金属不断地从飞灰中溶解到溶液中,随着反应时间的推移,溶解-沉淀平衡和吸附-解吸附平衡依赖于硅铝酸盐胶体与结晶平衡的变化,当更多有序的稳定的硅铝酸盐晶体形成,飞灰中可溶性重金属含量会逐渐降低,从而溶液中的重金属含量亦会降低.

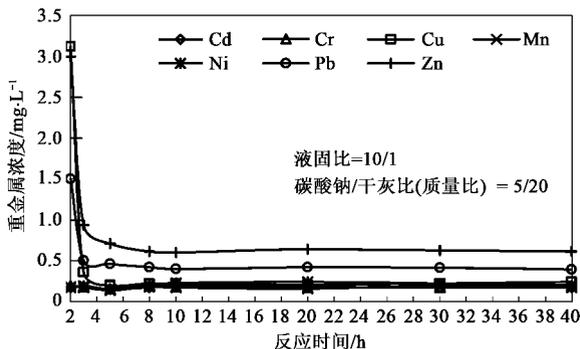


图 4 水热反应后废水中重金属含量随反应时间的变化
Fig. 4 Effect of reaction time on heavy metal release after hydrothermal process

2.3 水灰液固比对飞灰重金属稳定化效果的影响

经水热反应后溶液中的重金属含量随液固比的变化如图 5 所示.随着液固比的增加,溶液中各种重金属的浓度呈下降趋势,这是由于飞灰中可溶性

重金属的含量是有限的,而水量的增加在一定程度上起到了稀释作用.但是,液固比过大则会影响到硅铝酸盐晶体的形成,从而影响飞灰重金属的渗滤毒性.图 6 为不同液固比条件下,经水热处理后飞灰重金属的渗滤毒性.当液固比达 15/1 和 30/1 的时候,由于溶液体积的大大提高,导致在水热反应中硅铝酸盐的浓度降低,因此由于过饱和作用而析出的硅铝酸盐晶体的量就大为降低,这就直接导致重金属稳定化效果的降低.另外,过高的液固比同时也会在反应后造成大量的废水,使得废水处理成本上升.但是,当液固比为 5/1 时,水热反应后的废水中重金属总量较 10/1 时要高,这是由于相同的碳酸钠投加量下,溶液体积越小则溶液碱性越强,过强的碱性会导致重金属共沉淀物的溶解,在下一节将做具体解释.

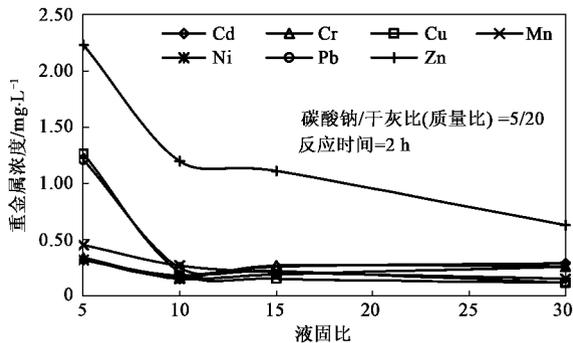


图 5 水热反应后水中重金属含量随液固比的变化
Fig. 5 Effect of L/S ratios on heavy metal release after hydrothermal process

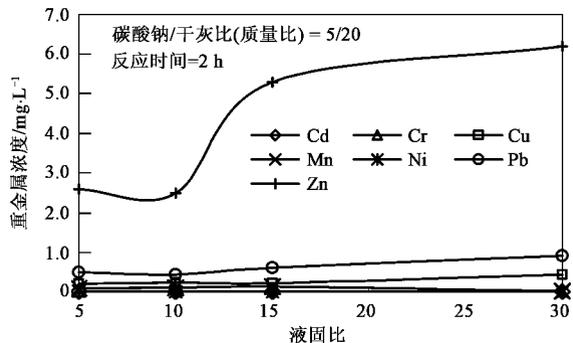


图 6 不同液固比对飞灰重金属渗滤毒性的影响
Fig. 6 Leachability of treated ash at different L/S ratios

2.4 碳酸钠投加量对重金属稳定化效果的影响

经水热反应后溶液中的重金属含量随碳酸钠投加量的变化如图 7 所示.未添加碳酸钠的水热实验中,反应后废水中重金属浓度均比添加了碳酸钠的

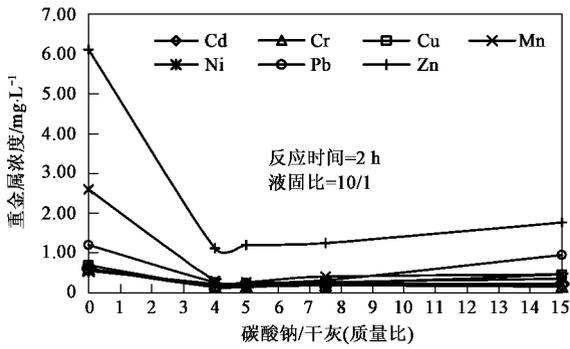
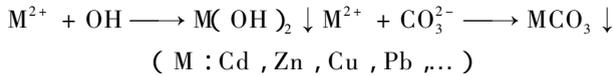


图7 碳酸钠投加量对水热反应后水中重金属含量的影响

Fig. 7 Heavy metal release after hydrothermal process at different sodium carbonate dosage

水热实验要高,碳酸钠对飞灰中重金属的释放有一定的抑制作用.另一方面,在添加了碳酸钠的水热实验中,随着碳酸钠投加量的增加,溶液中各种重金属的含量呈上升趋势,特别是Pb和Zn的趋势最为明显.这是由于溶液的碱性随着碳酸钠的投加量的增加而增强.而强碱性条件下,重金属沉淀物会在一定程度上溶解到水中. Mizutani 等^[27]研究碱性溶液中飞灰重金属的溶解与沉淀时发现,二价金属离子在碱液中会发生沉淀反应:



当溶液碱性达到一定程度,一些两性金属例如Pb和Zn则还会形成配位离子并且溶解到水中:

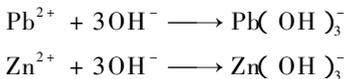


图8为经水热反应后飞灰重金属渗滤浓度随碳酸钠投加量的变化.可以看出,添加碳酸钠降低了飞灰中重金属渗滤毒性.但是,碳酸钠投加量的增加使得溶液中 CO_3^{2-} 和 OH^- 的离子强度增加,在飞灰表

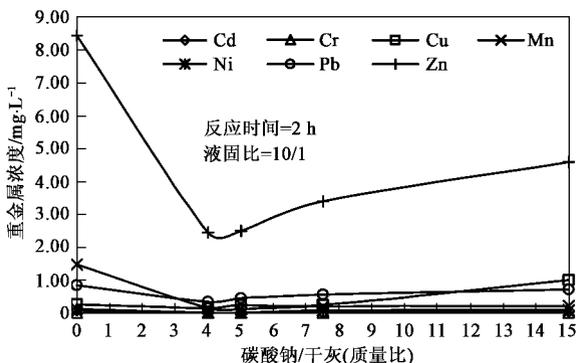


图8 碳酸钠投加量对水热反应后飞灰重金属渗滤毒性的影响

Fig. 8 Heavy metal leachability of treated ash at different sodium carbonate dosage

面重金属的存在形式主要以与这2种离子结合的沉淀物为主,而这类沉淀物在酸性条件下是不稳定的,容易再次释放到水溶液中.因此,随着水热反应中碳酸钠投加量的增加,处理后的飞灰在酸性溶液($pH = 3.20$)的长时间浸取下,重金属又重新释放到水溶液中,重金属稳定化效果就大大降低.因此,碳酸钠的投加量为(以20g干灰质量计)4~5g是比较理想的结果,是否可以用更低的碳酸钠投加量,还需要继续研究.

3 结论

(1)在水热反应中添加碳酸钠有利于硅铝酸盐晶体合成,并使飞灰中重金属稳定化效果增强.

(2)水热反应后飞灰重金属渗滤毒性和反应产生废水中重金属浓度均随着反应时间的延长而降低.反应时间的延长有利于硅铝酸盐的结晶与老化,使重金属在硅铝酸盐晶体中位置发生迁移,形成重金属稳定性很强的结构.但是反应时间过长并不能大幅度提高处理效果,反而会使处理成本增加,所以,反应时间5~8h较为合理.

(3)水热反应时液固比和碳酸钠投加量对处理效果和二次污染均有较大的影响.结果表明,液固比为10/1,碳酸钠投加量(以20g干灰质量计)为4~5g较为合理.

参考文献:

- [1] Esaki M, Kawakami I, Sumitomo M. Immobilization of fly ash with cement solidification and chemical treatment [A]. In: Japan Society of Waste Management Experts 6th Annual Conference [C]. Kyoto: JSWME, 1995. 432-434.
- [2] Romero M, Rawlings R D, Rincon J M. Development of a new glass-ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration [J]. J Eur Ceram Soc, 1999, 19: 2049-2058.
- [3] Gutman R. Recycling of municipal solid waste incinerator ash by thermal separation and vitrification [A]. In: R '95 Conf on Recovery, Recycling and Reintegrating [C]. Switzerland: EMPA, 1995. IV, 9-11.
- [4] Barbieri L, Karamanov A, Corradi A, et al. Structure, chemical durability and crystallization behavior of incinerator-based glassy systems [J]. Non-Cryst Solids, 2008, 354: 521-528.
- [5] 谭中欣, 廖华勇, 谢建军, 等. 医疗垃圾焚烧飞灰的重金属浸出特性及其稳定化处理研究 [J]. 环境科学, 2008, 29(4): 1124-1132.
- [6] 叶敬晏, 王伟, 高兴保等. 我国垃圾焚烧飞灰性质及其重金属浸出特性分析 [J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2646-2650.
- [7] Jegadeesan G, Souhail R A A, Patricio P. Influence of trace metal distribution on its leachability from coal fly ash [J]. Fuel, 2008, 87: 1887-1893.

- [8] 薛军,王伟,汪群慧. 传统酸浸和微波酸浸处理飞灰重金属的效果及重金属的形态变化特征[J]. 环境科学, 2008, **29**(2): 535-539.
- [9] 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.
- [10] Martinez C E, Jacobson A, McBride M B. Thermally induced changes in metal solubility of contaminated soils Is linked to mineral recrystallization and organic matter transformations[J]. Environ Sci Technol, 2001, **35** 908-916.
- [11] Kantam M L, Rao B P C, Choudary B M, *et al.* Synthesis of nanocrystalline zeolite beta in supercritical fluids: characterization and catalytic activity[J]. J Mol Catal A-Chem, 2006, **252** 76-84.
- [12] Coleman N J, Brassington D S. Synthesis of Al-substituted 11Å tobermorite from newsprint recycling residue: a feasibility study [J]. Mater Res Bull, 2003, **38** 485-497.
- [13] Yao Z, Tamura C, Matsuda M, *et al.* Resource recovery waste incineration fly ash: synthesis of tobermorite as ion exchanger [J]. J Mater Res, 1999, **14** 4437-4442.
- [14] 胡雨燕,陈德珍. 水热条件下磷酸盐稳定垃圾焚烧飞灰的研究[J]. 建筑材料学报, 2008, **11**(1): 121-126.
- [15] 胡雨燕,陈德珍,Christensen T H. 水热条件下绿矾稳定垃圾焚烧飞灰的研究[J]. 环境污染与防治, 2006, **9**(8): 4-8.
- [16] Bayuseno A P, Schmahl W W, Müllejans T. Hydrothermal processing of MSWI Fly Ash-towards new stable minerals and fixation of heavy metals[J]. J Hazard Mater, 2009, **167**(1-3): 250-259.
- [17] Zhang F S, Itoh H. Extraction of metals from municipal solid waste incinerator fly ash by hydrothermal process [J]. J Hazard Mater, 2006, **B136** 663-670.
- [18] Kinoshita T, Yamaguchi K, Akita S, *et al.* Hydrometallurgical recovery of zinc from ashes of automobile tire wastes[J]. Chemosphere, 2005, **59** 1105-1111.
- [19] Hashimoto S, Watanabe K, Nose K, *et al.* Remediation of soil contaminated with dioxins by subcritical water extraction[J]. Chemosphere, 2004, **54** 89-96.
- [20] Kersch C, Geert F W, Geert J W. Supercritical fluid extraction of heavy metals from fly Ash[J]. Ind Eng Chem Res, 2004, **43** : 190-196.
- [21] Van J J G S, Van D J S J, Schwartzman A. The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metals: Part II Material and leaching characteristics[J]. Miner Eng, 1999, **12** (1) 75-91.
- [22] Farmer V C, McHardy W J, Palmieri F, *et al.* Synthetic allophanes formed in calcareous environments: nature, conditions of formation, and transformations[J]. Soil Sci Soc Am J, 1991, **55** 1162-1166.
- [23] Klopogge J T, Komarneni S, Amonette J E. Synthesis of smectite clay minerals: a critical review[J]. Clay Clay Miner, 1999, **47** 529-554.
- [24] Martinez C E, McBride M B. Aging of coprecipitated Cu in alumina: Changes in structural location, chemical form, and solubility[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, **64**(10): 1729-1736.
- [25] Bigham J M, Schwertmann U, Traina S J, *et al.* Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1996, **60**(12) 2111-2121.
- [26] Sorensen M A, Stackpole M M, Frenkel A I, *et al.* Aging of iron (hydr)oxides by heat treatment and effects on heavy metal binding[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34** 3991-4000.
- [27] Mizutani S, Yoshida T, Sakai S I, *et al.* Release of metals from MSWI fly ash and availability in alkali conditions[J]. Waste Manage, 1996, **16** 537-544.