

粉煤灰在水处理领域的应用进展

肖翠微^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 节能工程技术研究分院,北京 100013;2. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室,北京 100013;3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

摘要:为了实现燃煤电厂粉煤灰资源化再利用于废水污水治理、为粉煤灰在污水治理方面的应用研究提供参考,结合粉煤灰的物理性质、化学组成及在水处理过程中的作用原理,分析了粉煤灰在处理生活污水、印染废水、重金属离子废水、含氟废水、造纸废水以及其他废水中的应用进展,结果表明:在适当条件下,粉煤灰对于废水中各种污染物的去除率均可达到57%以上,表明其用于水处理领域是可行的。提出了未来需解决的主要问题是通过改性提高粉煤灰的活性及二次污染的处理,这对于煤炭燃烧固体废物短流程资源化技术的进一步发展具有一定的指导意义。

关键词:多孔材料;粉煤灰;废水;水处理

中图分类号:X703;O647

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2016)04-0045-07

Application of fly ash in wastewater treatment

XIAO Cuiwei^{1,2,3}

(1. Coal Science and Technology Research Institute, Beijing 100013, China; 2. National Energy Technology and Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emission Control, Beijing 100013, China; 3. State Key Laboratory of High Efficient Mining and Clean Utilization of Coal Resources, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to make full use of fly ash in coal-fired power plant to dispose wastewater, the chemical and physical properties of fly ash and working principle of wastewater treatment were introduced. The application of fly ash in the treatment of domestic wastewater, printing and dyeing wastewater, heavy metal ion wastewater, fluoride wastewater, papermaking wastewater and other wastewater were analyzed. The results showed that the removal efficiency of all kinds of pollutants in wastewater could reach more than 57% under appropriate condition, which indicated that it was feasible to treat wastewater using fly ash. The modification of fly ash and secondary pollution treatment were the focus of further research.

Key words: porous material; fly ash; wastewater; wastewater treatment

0 引言

粉煤灰是燃煤电厂煤炭燃烧产生的大宗固体废物之一。据统计,每年我国火力发电产生的粉煤灰量超过5亿t^[1]。由于粉煤灰中富含CaO、MgO等碱性氧化物及微量的重金属元素,遇水会逐渐溶解在水中造成不同程度的水资源污染^[2]。粉煤灰是具有一定活性的细小颗粒,由于具有丰富的孔结构使其具有的比表面积较大,而且表面存在不饱和化学键,因此,物理吸附和化学吸附能力较高,这些性质决定了粉煤灰能够在水

处理中起到较好的作用。国内外大量研究证明,粉煤灰能够广泛应用于各类污水和废水的处理,对水中的磷、氟、重金属离子、染料、表面活性剂、酚、油类等都可以较好的去除^[3-4]。目前,粉煤灰在废水处理中的应用包括直接利用、改性利用和联合利用3种方式。然而对于粉煤灰在污水处理过程中的具体应用情况,则主要是由粉煤灰的理化性质所决定。

1 粉煤灰的物理化学特性

粉煤灰的物理化学性质决定其活性。粉煤灰是

收稿日期:2016-05-10;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.04.011

基金项目:国家国际科技合作专项资助项目(2015DFR60630)

作者简介:肖翠微(1973—),女,黑龙江海伦人,副研究员,博士,从事煤炭洁净燃烧、烟气净化等研究工作。E-mail:xcwei_2001@163.com

引用格式:肖翠微.粉煤灰在水处理领域的应用进展[J].洁净煤技术,2016,22(4):45-51,67.

XIAO Cuiwei. Application of fly ash in wastewater treatment[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 45-51, 67.

一种高分散的固溶体,其组成中既有非晶质的玻璃体,又有经燃烧过程新生成的矿物结晶以及部分残留矿物,还有未燃烬的碳,因此,其性质和特征取决于各种化学组成及组合的关系。

1.1 粉煤灰的物理性质

从粉煤灰的生成过程可以看出,煤质条件、燃烧工况、炉膛内温度、排灰方式等对粉煤灰的物理性质

影响较大^[5]。因此,不同国家、地区产生的粉煤灰物理性质存在较大差异,其用途也存在差异。粉煤灰的活性与烧失量有关(因未燃的炭为多孔结构),烧失量越大,其活性越高。由于粉煤灰颗粒小,比表面积相对较大,可达 800 ~ 3 500 cm²/g(氮吸附法)^[6-7]。我国部分低钙粉煤灰的主要基础物理性质参数见表 1^[5]。

表 1 粉煤灰的基础物理参数

Table 1 The physical parameters of the fly ash

容重/(kg·L ⁻¹)	密度/(g·cm ⁻³)	粒度/μm	孔隙率/%	标准稠度需水量/%	灰分/%	热值/(kJ·kg ⁻¹)	28 d 抗压强度比/%
0.5 ~ 1.0	1.9 ~ 2.9	17 ~ 40	60 ~ 75	27.3 ~ 66.7	70 ~ 80	6 000 ~ 7 500	37 ~ 85

粉煤灰的物理性质参数中,粒度和孔隙率是比较重要的参数。它们直接影响着粉煤灰的其他性质。粉煤灰粒度越小,其活性也越大,粉煤灰的粒度影响早期水化反应,而化学成分影响后期的反应;粉煤灰的粒度越小、孔隙率越大,其比表面积越大,吸附性能越强,则污水处理能力越强。

1.2 粉煤灰的化学组成

粉煤灰主要由硅、铝、铁氧化物以及一定量的钙、镁、硫等氧化物组成,其中硅、铝、铁、钙、镁等元素所占比例最高,钛、钠、硫等化合物含量相对较低,还有一些利于作物生长的微量磷、钾、钼等元素以及一些痕量元素如铜、铬、铅等^[8],此外还有未燃烬的碳粒。

粉煤灰的化学组成决定其化学性质,我国部分低钙粉煤灰主要的化学组成见表 2^[9]。

表 2 粉煤灰的主要化学组成

Table 2 The main chemical composition of the fly ash

成分	质量分数/%	成分	质量分数/(mg·kg ⁻¹)
SiO ₂	23.1 ~ 62.4	K	5 000 ~ 1 8000
Al ₂ O ₃	17 ~ 35	P	500 ~ 1 000
CaO	1.4 ~ 22	Mn	75 ~ 79.8
Fe ₂ O ₃	2.0 ~ 15	B	27 ~ 57.8
MgO	0.5 ~ 6.3	Zn	25 ~ 38.2
Na ₂ O	0.2 ~ 4	Cu	20.1 ~ 85
TiO ₂	0.1 ~ 0.2	Mo	2 ~ 8.6
SO ₃	0.1 ~ 2		
K ₂ O	0.7 ~ 2.9		

粉煤灰的化学组成与煤种、产地有关,化学组分不同直接影响粉煤灰的物理性质和晶相组成,进一步影响粉煤灰的污水处理能力。

1.3 粉煤灰的物相组成

粉煤灰中的矿物一般以非晶质玻璃体(通常是铝硅酸盐玻璃体)为主,晶质矿物含量也较高^[10],晶质矿物常见组成包括石英、莫来石、赤铁矿、方解石、磁铁矿、长石等,我国部分地区代表性低钙粉煤灰的矿物组成见表 3^[11]。

表 3 我国部分地区粉煤灰矿物组成

Table 3 The mineral compositions of the fly ash of some areas in China

矿物	质量分数/%	平均值/%
玻璃态 SiO ₂	26.3 ~ 79.0	60.4
莫来石	11.3 ~ 29.2	21.2
低温石英	0.9 ~ 18.5	6.4
磁铁矿	0.4 ~ 13.8	1.1
赤铁矿	0 ~ 4.7	1.1
玻璃态 Al ₂ O ₃	4.8 ~ 21.5	12.4
碳	1.0 ~ 23.5	8.2

由粉煤灰的晶相矿物组成可以看出,在粉煤灰晶质矿物组成中,莫来石(Al₆Si₂O₁₃)占有很大比例,玻璃态物质组成中 SiO₂ 及 Al₂O₃ 占很大比例。

粉煤灰的水处理活性(吸附活性)主要是由非晶态的玻璃体成分及其结构和性质决定的。晶态物质中钾、钠、镁和钙等的盐类多为水溶性盐,溶于水后呈碱性,可用于中和酸性废水。因此,上述元素的含量直接影响粉煤灰处理酸性废水的能力。

2 粉煤灰用于水处理过程中的作用机理

粉煤灰在水处理过程中的主要作用机理是吸附,此外还包括接触絮凝、沉淀、过滤等方面及其相互间的协同作用^[12]。

2.1 吸附

由于粉煤灰是多孔玻璃体、多孔晶质矿物、多孔炭粒的高分散混合物,具有丰富的孔结构和较大的比表面积,同时拥有较多的不饱和化学键,具有良好的物理和化学吸附活性,因此粉煤灰用于废水处理的主要作用机理是吸附。粉煤灰的吸附作用既有物理吸附又有化学吸附。物理吸附是由粉煤灰与吸附质(污染物)分子之间的引力(范德华力)产生的吸附,因此,物理吸附量主要受粉煤灰的比表面积和孔结构影响,比表面积越大,吸附量越大,未燃烬的碳粒对物理吸附量也有较大的影响。由于物理吸附不具有选择性,因此对水中各类污染物都有一定的处理能力。产生化学吸附的主要原因是由于粉煤灰中存在大量硅氧化学键、铝氧化学键,上述化学键与具有一定极性的吸附质分子相遇时,分子间将产生偶极-偶极键的作用形成化学吸附^[13]。化学吸附具有极强的选择性、且通常为不可逆吸附。

通常情况下,物理吸附和化学吸附2种作用并存,但在处理条件(如pH值、温度)发生变化时,2种作用表现出的优势会有所变化,则粉煤灰表现出来的吸附能力也有所改变。

2.2 接触絮凝

絮凝剂主要是带有正(负)电性的基团中和一些水中带有负(正)电性难于分离的一些粒子,降低其电势,使其处于不稳定状态,并利用其聚合性质使得这些颗粒集中,并通过物理或者化学方法分离出来。粉煤灰中含有 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ,可在酸性的条件下生成 Al^{3+} 和 Fe^{3+} (典型的无机盐絮凝剂),可作为絮凝剂使用。当粉煤灰与废水混合时, Al^{3+} 和 Fe^{3+} 将废水中悬浮的污染物离子絮凝产生絮凝沉淀,吸附在粉煤灰上。

2.3 沉淀

当粉煤灰加入污水中充分混合后,在重力的作用下,粉煤灰及吸附在粉煤灰上的污染物粒子迅速沉降,使绝大部分污染物与水分离,实现污水净化。

2.4 过滤

由于粉煤灰具有典型的多孔结构,拥有60%~75%的孔隙率,当含有悬浮物的废水通过粉煤灰时,一部分悬浮物将被粉煤灰过滤截留,实现污水净化。

上述粉煤灰在污水中产生的接触絮凝、沉淀及过滤等作用只能对吸附起到补充作用,水处理过程中起主导作用的仍是吸附^[14]。

此外,废水的处理温度、pH值和处理时间、吸附

质(污染物)性质、吸附质的初始浓度、粉煤灰的粒径和比表面积、粉煤灰的改性及活化程度、灰水比等因素也会对废水处理效果产生重要影响^[15-17]。

3 粉煤灰在污水处理中的应用

3.1 生活污水处理

生活污水处理技术的研究重点一般集于在新型污水处理剂的研究和高效处理工艺的开发,粉煤灰作为价格低廉、来源广泛的活性材料,在水处理中的应用也成为研究热点。

董树军等^[18]以火电厂贮灰场粉煤灰为吸附剂,利用2种典型处理方法(直接投入法、静态间歇吸附法)进行了用粉煤灰处理生活污水的试验研究,考察了粉煤灰对生活污水中化学耗氧物质(COD)的处理效果。研究表明,粉煤灰对生活污水中有机物的吸附作用较强。当水灰比为10时,污水中COD去除率为86.0%。低pH值、高灰水比、粗粒径粉煤灰有利于COD的去除。从经济方面考虑,以不调节pH值、直接投入法操作为宜;含碳量高、颗粒较粗的粉煤灰对COD的去除效果好;粉煤灰对COD的吸附行为符合氟兰德利希等温方程式。易剑锋^[19]对城市污泥中掺入粉煤灰处理生活污水进行了研究,考察了不同试验条件下(配比、吸附时间和pH值)生活污水中 BOD_5 (5日生化耗氧量)、 COD_{Cr} (重铬酸钾作为氧化剂测定出的化学耗氧量)和SS(固体悬浮物)的去除效果,结果表明粉煤灰与污泥以质量比3:6混合、pH值为7、反应时间为15~20min时,生活污水中 BOD_5 、COD、SS达到了比较理想的去除效果。刘安涟^[20]研究了粉煤灰对生活污水中有机物的去除能力。研究表明,粉煤灰对低浓度有机物的污水处理效果较好,最佳水灰比为15。白云起^[21]探讨了粉煤灰用于处理洗衣污水时的最佳条件:粉煤灰投料量为0.18g/mL,粉煤灰粒径为80 μm ,处理时间为75min,最佳条件下水中COD的去除率可达到95%以上。李荣喜等^[22]、周建飞等^[23]采用粉煤灰作为吸附混凝剂处理阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)废水,并对机理进行了研究。通过粉煤灰投加量、吸附时间、pH值对废水中SDS去除率影响的分析,探讨了最佳条件下废水中SDS去除率,研究了粉煤灰动力学特征。结果表明,在200mL浓度50mg/L的SDS,pH值为13,粉煤灰加入量为70g,吸附时间为20min时,SDS的去除率为83.3%。粉煤灰

对 SDS 的吸附符合 Freundlich 吸附等温式。

粉煤灰直接用于生活污水处理存在用量多、污泥量大、浪费灰中的有用元素等问题。因此,通过化学方法(酸、碱处理)或物理的方法对粉煤灰进行改性以增大比表面积以及合成沸石、提高吸附能力^[24-26]成为研究热点。罗惠莉等^[27]运用物理手段对粉煤灰进行改性,通过测定改性粉煤灰对生活污水中 COD 的去除率,分析了物理改性对粉煤灰吸附性的影响。结果表明,经过粉磨和低温加热的粉煤灰能够较好地去除生活污水中的 COD。罗惠莉^[28]测定了经酸、碱改性前后粉煤灰对生活污水 COD 的去除率,确定化学改性对粉煤灰活性的改善程度。试验结果表明,经过 1:20 硫酸处理后粉煤灰吸附性能有所提高,可去除水中 75% 左右的 COD,而采用碱改性的效果不显著,酸、碱联合对粉煤灰改性的效果较好,并有利于改善出水 pH 值。李亚强等^[29]以粉煤灰和 H_2SO_4 为原料制备一种复合混凝剂,考查了酸种类、酸浓度、酸灰比、搅拌时间等因素对生活污水混凝效果的影响。结果表明,酸灰比 5 mL/g、浓度 2 mol/L 的 H_2SO_4 溶液与粉煤灰搅拌 4 h 并静置 30 min 后制得的混凝剂,对生活污水的 COD 去除率 70.4%,SS 去除率 91.9%。以粉煤灰为原料制备的沸石对生活污水中氮磷有良好的去除作用。Chen 等^[30]以 14 种不同的粉煤灰为原料合成了沸石并将其用于污水中的去磷研究,结果表明,合成沸石的比表面积比粉煤灰提高了 26.0 ~ 89.4 倍,磷酸固定系数增加了 1.2 ~ 7.6 倍,且粉煤灰沸石中的 Ca 和 Fe 元素的含量与粉煤灰沸石的磷酸固定系数密切相关。Wu 等^[31]的研究表明,以粉煤灰制备的沸石具有较强的脱氮、除磷能力。

3.2 印染废水处理

因粉煤灰比表面积大、孔隙率高、孔径分布窄的物理特性,使其在工业废水处理上表现出很大价值。大量研究表明,粉煤灰对印染、染料废水具有较好的脱色作用,脱色率为 90% ~ 99%^[32]。

陆海燕^[33]利用粉煤灰对印染废水和洗涤废水进行脱色研究。结果表明,处理后的废水中,色度、ABS(丙烯四聚物型烷基苯磺酸盐)、COD 去除效果良好。肖羽堂等^[34]利用电厂粉煤灰采用直接投入法和滤柱法处理含染料中间体二硝基氯化苯的工业废水。通过试验确定直接投入法的最佳处理条件为:当粉煤灰用量为 8%、pH 值为 2、吸附时间为 10 min 的条件下,废水中 COD_{Cr} 去除率达 79.8% ~

82.7%,脱色率达 87% ~ 89%。滤柱法试验结果表明,废水低流速,长吸附反应时间,有利于提高 COD_{Cr} 的去除率。当废水流量控制在 30 mL/min 以下时,水中 COD_{Cr} 去除率可达 90% 以上。2 种处理方法中滤柱法处理效果优于直接投入法。阎存仙等^[35]利用粉煤灰对 9 种染料进行了脱色试验,并分析了粉煤灰用量、脱色时间、pH 值、污染物浓度等因素对试验的影响。结果表明,当粉煤灰用量为 0.04 ~ 0.08 mg/g、振荡时间为 3 h、pH 值为 2 ~ 10、污染物浓度为 10 ~ 600 mg/L 时,脱色率可达 91% ~ 99%。李晓颖^[36]用酸改性粉煤灰对印染废水进行处理,试验结果表明:粒径为 120 ~ 150 μm 的改性粉煤灰在使用量 2.4 g、pH 为 10、温度 30 $^{\circ}C$ 的条件下,印染废水的脱色率可达 89% 以上,使废水达到二级标准排放。韩晓晶等^[37]研究了粉煤灰对水中亚甲基蓝(MB)的吸附行为,研究结果表明,在 40 mL 亚甲基蓝溶液中,当 pH 值为 6.35,粉煤灰的投加量为 50 mg,温度为 35 $^{\circ}C$ 时,亚甲基蓝的去除率最大。

3.3 含重金属污水处理

污水中重金属离子可利用粉煤灰的絮凝作用有效去除,粉煤灰对重金属离子的去除率达 40% ~ 90%。薛建军等^[38-39]以粉煤灰为原料,经活化后制得的水处理剂,对含 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 废水进行处理,分析了水处理剂用量、pH 值及温度等因素对去除废水中 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 的影响。用粒径小于 150 μm 、比表面积为 10 m^2/g 的粉煤灰处理含 Cu^{2+} 污水,当污水 pH 为 4,污水中 Cu^{2+} 不超过 40.5 mg/L 时,处理后的污水达到排放标准以下;当污水中 Cr^{3+} 浓度为 63.2 mg/L、pH 值为 4.04 时,水处理剂用量为 2.5 g/L,搅拌时间为 1 h,去除率达 97.5%, Cr^{3+} 浓度降到 1.6 mg/L。可见粉煤灰对 Cr^{3+} 有良好的去除能力。朱利霞等^[40-41]以粉煤灰和铁屑作为处理剂来处理高 Cr^{6+} 含量的地下水,探讨了粉煤灰联合铁屑去除 Cr^{6+} 的反应机理。研究结果表明:粉煤灰中不完全燃烧的碳与铁屑发生原电池反应,将 Cr^{6+} 还原成 Cr^{3+} ,并在碱性条件下形成 $Cr(OH)_3$ 沉淀;铁屑加粉煤灰对 Cr^{6+} 有很好的去除效果,去除率可达 97% 以上。黄彪等^[42]以粉煤灰的浮选炭为原料制得颗粒活性炭,用其处理含有 Cr^{6+} 的污水,结果表明,以粉煤灰制得的活性炭对水中 Cr^{6+} 有较好的去除作用。Cho 等^[43]研究了粉煤灰在室温条件下对水体中 Zn、Cd、Pb、Cu 的去除能力,研究结果表明:粉煤灰在非强酸

条件下,对水中重金属离子有较好的去除能力,pH值对去除率有较大影响,pH值越大,去除率越大。

3.4 含氟废水处理

由于粉煤灰具有比表面积大、富含 Al_2O_3 、 CaO 等活性组分等优点,能与水中的氟发生络合沉降,或者生成胶体粒子通过絮凝除去,因此,粉煤灰对处理含氟废水有较好的效果。黄继国等^[44]研究了试验条件(pH、灰水比、氟浓度、振荡平衡时间)对粉煤灰处理含氟废水的影响,结果表明,最佳处理条件是pH值为2.5、灰水比大于0.05、氟浓度小于500 mg/L、振荡平衡时间大于2.5 h,水中氟的去除率可达95%以上。马艳然等^[45]以粉煤灰和粉煤灰-生石灰体系为研究对象,考察了2种处理剂处理含氟废水的效果和影响因素。结果表明,以粉煤灰为处理剂可使含氟废水中氟的去除率达50%以上;以粉煤灰-生石灰体系为处理剂可使水中含氟量降至10 mg/L以下。近年来,粉煤灰与其他水处理剂连用进行含氟废水处理也取得了较好的应用效果。周红星等^[46]采用改性海泡石-粉煤灰协同处理含氟废水,探讨了温度、处理时间、pH值等因素对含氟废水处理效果的影响。结果表明,复合体系对含氟废水处理的最佳条件为:温度20℃、处理时间25 min、pH值为5.6~5.8,该条件下水中氟的去除率可达96%,水中含氟量远低于国家标准,处理效果良好。周珊等^[47]以粉煤灰-生石灰体系为研究对象,对冶金含氟废水进行了处理,研究了粉煤灰粒径、用量、pH值、处理时间、处理温度及生石灰用量等因素对含氟废水处理效果的影响。试验结果表明,在室温(20℃)条件下,每升废水中加入60 g粒径为74 μm的粉煤灰,水中 F^- 浓度由220 mg/L降至15.4 mg/L。再向每升处理后的水样中加入5 g生石灰,则 F^- 浓度由15.4 mg/L降至2 mg/L以下,且该工艺不产生二次污染。

3.5 造纸污水处理

利用粉煤灰吸附特性处理造纸污水,COD、色度、SS等都有较高的去除率^[48]。李长春等^[49]利用粉煤灰的混凝吸附特性处理碱法造纸中段水和非制浆造纸污水。结果表明,在处理过程中,粉煤灰与造纸污水相混合,经吸附、絮凝、沉淀等一系列作用后,造纸污水可得到有效净化,污水中SS去除率可达96.7%, COD_{Cr} 去除率达71.2%~80.4%。于衍真等^[50]以经酸改性后的粉煤灰为处理剂对造纸废水进行处理,对粉煤灰颗粒尺寸、投入量、处理时间等

影响因素进行了试验研究。试验结果表明,粉煤灰的吸附能力与其粒度有关,颗粒越小,对废水中杂质吸附能力越强;粉煤灰用量越大,处理效果越好,为了减少沉淀物,粉煤灰用量宜控制在20 g/L。

3.6 其他污水处理

由于富含 CaO 、 Na_2O 、 MgO 等碱性组成,因此,粉煤灰也可用来作为中和剂处理酸性废水,用酸性废水直接冲灰^[51-52]是常采用的处理方法。粉煤灰也可用来处理含酚废水,如焦化废水中含有大量挥发酚,山西焦化厂利用粉煤灰处理焦化含酚废水,试验结果表明,水中的挥发酚、氰化物、油、COD、BOD5、氨氮、硫化物、色度的平均去除率可达57.41%,达到排放允许浓度^[53]。此外,粉煤灰还可用于处理含油污、制革以及制药废水等,用粉煤灰代替砂子和无烟煤净化采油污水。

4 结 语

粉煤灰作为一种多孔材料,对水中的磷、氟、重金属离子、染料、表面活性剂、酚、油类等都有较好的去除作用,加之粉煤灰具有来源广、价格低等优点,作为一种应用于水处理领域的新材料是可行的,可实现以废治废,前景十分广阔。但由于吸附能力的限制使其在实际应用中存在处理后产生大量的污泥、有害元素产生的二次污染等问题。粉煤灰改性的研究和利用,使粉煤灰在水处理领域中的地位有所提升,但关于提高粉煤灰吸附能力的研究仍有待深入,且由微量有害重金属离子浸出会造成的二次污染仍然存在。因此,未来关于粉煤灰的主要研究方向将集中在通过改性提高其活性以及二次污染的处理问题等方面。

参考文献(References):

- [1] 晋晓彤,鄢国平,纪娜,等.粉煤灰合成分子筛的研究进展[J].环境化学,2015,34(11):2025-2038.
Jin Xiaotong, Yan Guoping, Ji Na, et al. Synthesis of zeolite from coal fly ash[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(11): 2025-2038.
- [2] 王伟,周华强.粉煤灰对环境的危害及其综合利用[J].建材技术及应用,2007,28(5):4-6.
Wang Wei, Zhou Huaqiang. The harm of fly ash on the environment and its comprehensive utilization[J]. Research & Application of Building Materials, 2007, 28(5): 4-6.
- [3] 任倩.粉煤灰特性分析及资源化利用评价[D].成都:西南交通大学,2012.
- [4] 郭新亮.燃煤电厂粉煤灰综合利用技术研究[D].西安:长安

- 大学,2009.
- [5] 庆承松,任升莲,宋传中.电厂粉煤灰的特征及其综合利用[J].合肥工业大学学报,2003,26(4):529-533.
Qing Chengsong, Ren Shenglian, Song Chuanzhong. Features and utilization of fly ash in power station[J]. Journal of Hefei University of Technology(Natural Science),2003,26(4):529-533.
- [6] 李雷,姜振泉.粉煤灰的理化特征及其综合利用[J].环境科学研究,1998,11(3):60-62.
Li Lei, Jiang Zhenquan. Physicochemical features and comprehensive utilization on fly-ash[J]. Research of Environmental Sciences,1998,11(3):60-62.
- [7] Talman R Y, Atun G. Effects of cationic and anionic surfactants on the adsorption of toluidine blue onto fly ash[J]. Colloid and Surface A,2006,281(1/2/3):15-22.
- [8] 戴江洪,曾青云.粉煤灰絮凝剂的制备及其在废水处理中的应用[J].湿法冶金,2006,25(3):120-123.
Dai Jianghong, Zeng Qingyun. Preparation of fly ash flocculants and its application in wastewater treatment[J]. Hydrometallurgy of China,2006,25(3):120-123.
- [9] 焦有.粉煤灰的特性及其农业利用[J].农业环境与发展,1998,15(1):23-24.
Jiao You. The characteristics of coal fly ash and its agricultural application[J]. Agro-environment and Development,1998:15(1):23-24.
- [10] 邵龙义,陈江峰,吕劲,等.燃煤电厂粉煤灰的矿物学研究[J].煤炭学报,2004,29(4):448-452.
Shao Longyi, Chen Jiangfeng, Lyu Jin, et al. Mineralogy study of coal ashes in the coal-fired power plant[J]. Journal of China Coal Society,2004,29(4):448-452.
- [11] 刘巽伯,沈旦申,陈以理,等.上海市粉煤灰应用技术手册[M].上海:同济大学出版社,1995.
- [12] 张建平,张振声,尹连庆,等.粉煤灰处理废水机理及应用[J].粉煤灰综合利用,1996,10(4):33-35.
Zhang Jianping, Zhang Zhensheng, Yin Lianqing, et al. A study on adsorption of wastewater by fly-ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization,1996,10(4):33-35.
- [13] 相会强,杨宏,巩有奎,等.改性粉煤灰去除磷酸盐的试验研究及机理分析[J].环境科学与技术,2005,28(5):18-20.
Xiang Huiqiang, Yang Hong, Gong Youkui, et al. Phosphate removal in wastewater treatment using property-modified fly ash[J]. Environmental Science and Technology,2005,28(5):18-20.
- [14] 李亚峰,孙凤海,牛晚扬,等.粉煤灰处理废水的机理及应用[J].矿业安全与环保,2001,28(2):30-32.
Li Yafeng, Sun Fenghai, Niu Wanyang, et al. Mechanism and application of coal ash treating waste water[J]. Mining Safety & Environmental Protection,2001,28(2):30-32.
- [15] Eren Z, Acar F N. Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials,2007,100(1/2):226-232.
- [16] Bayat B. Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I; the case of nickel (II), copper (II) and zinc (II)[J]. Journal of Hazardous Materials,2002,95(3):251-273.
- [17] 李亚峰,杨辉,赵红.粉煤灰处理废水的理论与实践[J].工业用水与废水,1999,30(3):1-3.
Li Yafeng, Yang Hui, Zhao Hong. Theory and practice of coal ash treating wastewater[J]. Industrial Water & Wastewater,1999,30(3):1-3.
- [18] 董树军,何凤鸣,尹连强,等.粉煤灰处理生活污水[J].华北电力大学学报,1997,24(2):83-87.
Dong Shujun, He Fengming, Yin Lianqing, et al. A study on removal of COD from municipal wastewater by fly ash[J]. Journal of North China Electric Power University,1997,24(2):83-87.
- [19] 易剑锋.城市污泥中掺杂粉煤灰处理生活污水的研究[J].广东化工,2009,8(3):171-172.
Yi Jianfeng. Research on domestic wastewater treatment with fly ash doping with muni sludges[J]. Guangdong Chemical Industry,2009,8(3):171-172.
- [20] 刘安涟.利用粉煤灰处理电厂生活污水的试验研究[J].湖北电力,1998,22(2):41-44.
Liu Anlian. The test and study on utilizing pulverized coal ash to deal with domestic sewage[J]. Hubei Electric Power,1998,22(2):41-44.
- [21] 白云起.粉煤灰处理生活洗衣废水的研究[J].粉煤灰综合利用,2009,22(1):23-25.
Bai Yunqi. Treatment of washing sewage by fly ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization,2009,22(1):23-25.
- [22] 李荣喜,许第发,杨春平,等.粉煤灰处理阴离子表面活性剂废水及机理研究[J].工业安全与环保,2012,38(1):6-8.
Li Rongxi, Xu Difa, Yang Chunping, et al. Study on adsorption and mechanism of anionic surfactant in wastewater by fly ash[J]. Industrial Safety and Environmental Protection,2012,38(1):6-8.
- [23] 周建飞,周年光.粉煤灰处理阴离子表面活性剂废水及机理研究[J].电力科技与环保,2011,27(2):32-34.
Zhou Jianfei, Zhou Nianguang. Adsorption and its mechanism of anionic surfactant in wastewater by fly ash[J]. Electric Power Technology and Environmental Protection,2011,27(2):32-34.
- [24] Wang S B, Boyjoo Y, Choueib A. A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods[J]. Chemosphere,2005,60(10):1401-1407.
- [25] Wang S B, Boyjoo Y, Choueib A, et al. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud[J]. Water Research,2005,39(1):129-138.
- [26] Querol X, Moreno N, Umama J C, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview[J]. International Journal of Coal Geology,2002,50(1):413-423.
- [27] 罗惠莉,林野.用物理改性粉煤灰处理生活污水的研究[J].粉煤灰综合利用,2007,20(1):25-27.
Luo Huili, Lin Ye. Study on sanitary sewage treatment by applying physically modified fly ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization,2007,20(1):25-27.

- [28] 罗惠莉. 化学改性粉煤灰用于生活污水处理的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2008, 21(1): 29-31.
Luo Huili. Study on sanitary sewage treatment by applying the chemical characters changed fly ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2008, 21(1): 29-31.
- [29] 李亚强, 胡凯, 赵庆良, 等. 酸浸粉煤灰制备复合混凝剂及其处理生活污水的效果研究[J]. 环境科学, 2007, 28(11): 2507-2513.
Li Ya-qiang, Hu Kai, Zhao Qingliang, *et al.* Preparation of a composite coagulant from fly ash and its application in domestic wastewater treatment[J]. Environmental Science, 2007, 28(11): 2507-2513.
- [30] Chen Jiangang, Kong Hainan, Wu Deyi, *et al.* Removal of phosphate from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300(2): 491-497.
- [31] Wu Deyi, Zhang Baohua, Li Chunjie, *et al.* Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from fly ash as influenced by salt treatment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304(2): 300-306.
- [32] 黎丹, 吴俊, 王业强. 粉煤灰综合利用研究现状[J]. 绿色科技, 2013, 41(7): 197-199.
Li Dan, Wu Jun, Wang Yeqiang. Research status of comprehensive utilization of fly ash[J]. Journal of Green Science and Technology, 2013, 41(7): 197-199.
- [33] 陆海燕. 粉煤灰对工业废水净化作用的研究[J]. 天津轻工业学院学报, 1999(1): 62-65.
Lu Haiyan. The study of industrial waste water purification effect of fly ash[J]. Journal of Tianjin Institute of Light Industry, 1999(1): 62-65.
- [34] 肖羽堂, 许建华. 利用电厂粉煤灰处理染料中间废水[J]. 环境工程, 1998, 16(2): 30-33.
Xiao Yutang, Xu Jianhua. Application of coal fly ash in power plant to treating dyeing in-termediate wastewater[J]. Environmental Engineering, 1998, 16(2): 30-33.
- [35] 阎存仙, 周红, 李世雄. 粉煤灰对染料废水的脱色研究[J]. 环境污染与防治, 2000, 22(5): 3-6, 9.
Yan Cunxian, Zhou Hong, Li Shixiong. Decolorization of dye wastewater by fly ash[J]. Environmental Pollution & Control, 2000, 22(5): 3-6, 9.
- [36] 李晓颖. 改性粉煤灰处理印染废水的研究[J]. 辽宁化工, 2013, 42(2): 112-114.
Li Xiaoying. Study on treatment of printing and dyeing wastewater by modified fly ash[J]. Liaoning Chemical Industry, 2013, 42(2): 112-114.
- [37] 韩晓晶, 王中慧, 高淑娟, 等. 粉煤灰对亚甲基蓝吸附行为的研究[J]. 工业技术创新, 2015, 2(6): 644-647.
Han Xiaojing, Wang Zhonghui, Gao Shujuan, *et al.* Adsorption behavior of methyle blue by fly ash[J]. Industrial Technology Innovation, 2015, 2(6): 644-647.
- [38] 薛建军, 赵秀芳, 尤彩真. 粉煤灰在废水处理中的应用[J]. 电镀与环保, 1993, 14(2): 25-26.
Xue Jianjun, Zhao Xiufang, You Caizhen. Application of fly ash in copper-containing effluent treatment[J]. Electroplating & Pollution Control, 1993, 14(2): 25-26.
- [39] 薛建军, 王玲. 用粉煤灰处理含 Cr^{3+} 废水[J]. 电力环境保护, 1993, 9(3): 25-29.
Xue Jianjun, Wang Ling. The treatment of containing Cr^{3+} wastewater by fly ash[J]. Electric Power Environmental Protection, 1993, 9(3): 25-29.
- [40] 朱利霞, 蔡娜, 贺玉晓. 铁屑+粉煤灰在处理高 $\text{Cr}(\text{VI})$ 地下水中的应用[J]. 河南科技, 2009, 33(9): 57-58.
Zhu Lixia, Cai Na, He Yuxiao. Study of removing $\text{Cr}(\text{VI})$ by waste iron chippings—fly ash[J]. Journal of Henan Science and Technology, 2009, 33(9): 57-58.
- [41] 贺玉晓, 朱利霞, 王海邻. 铁屑+粉煤灰与 Fe^0 —粉煤灰处理地下水中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的对比试验研究[J]. 能源环境保护, 2009, 23(2): 33-36.
He Yuxiao, Zhu Lixia, Wang Hailin, *et al.* Comparative study of removing $\text{Cr}(\text{VI})$ by waste iron chippings—fly ash and Fe^0 —fly ash[J]. 能源环境保护, 2009, 23(2): 33-36.
- [42] 黄彪, 吴新华, 黄碧忠. 粉煤灰活性炭处理六价铬废水的试验研究[J]. 环境科学进展, 1998, 6(1): 77-81.
Huang Biao, Wu Xinhua, Huang Bizhong. Study on treatment of waste water of $\text{Cr}(\text{VI})$ by activated carbon made from fly coal ash carbon[J]. Advances in Environmental Science, 1998, 6(1): 77-81.
- [43] Cho H, Oh D, Kim K. A study on removal characteristics of heavy metals from aqueous solution by fly ash[J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 127(1/2/3): 187-195.
- [44] 黄继国, 张永祥, 曹玉清. 含氟废水的粉煤灰处理实验研究[J]. 水文地质工程地质, 2001, 28(4): 43-44, 48.
Huang Jiguo, Zhang Yongxiang, Cao Yuqing. Experimental study on removal of wastewater containing fluoride by fly ash[J]. Hydrogeology and Engineering Geology, 2001, 28(4): 43-44, 48.
- [45] 马艳然, 樊宝生, 张秋花, 等. 粉煤灰处理含氟废水[J]. 水处理技术, 1993, 19(6): 355-359.
Ma Yanran, Fan Baosheng, Zhang Qiuhua, *et al.* The treatment of fluoride-containing waste water using fly ash[J]. Technology of Water Treatment, 1993, 19(6): 355-359.
- [46] 周红星, 赵金秀. 改性海泡石-粉煤灰协同处理农村含氟水的效果[J]. 湖北农业科学, 2009, 48(11): 2724-2726.
Zhou Hongxing, Zhao Jinxiu. Effect of sepiolite cooperated—powder coal treated fluoride from wastewater[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2009, 48(11): 2724-2726.
- [47] 周珊, 武明丽. 粉煤灰-石灰法处理含氟废水的研究[J]. 煤炭科学技术, 2006, 34(2): 60-62.
Zhou Shan, Wu Mingli. Research on fly ash limestone method to treat waste water with fluorine content[J]. Coal Science and Technology, 2006, 34(2): 60-62.
- [48] 陈稳. 利用粉煤灰处理生活污水[D]. 唐山: 河北理工大学, 2005.

- water treatment [J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(12):68-70.
- [5] Mino G, Kaizerman S. A new method for the preparation of graft copolymers: polymerization initiated by ceric ion redox systems [J]. *Journal of Polymer Science Polymer Symposia*, 1958, 31(122):242-243.
- [6] Fanta G R, Burr R C, Doane W M, *et al.* Graft copolymers from cobalt-60 preirradiated starch and mixtures of acrylamide with N,N,N-trimethylaminoethyl methacrylate methyl sulfate [J]. *Journal of Polymer Science Polymer Symposia*, 2007, 45(1):89-97.
- [7] Hofreiter B T. Amylose graft polymers made by ^{60}Co gamma-irradiation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1977, 21(3):761-772.
- [8] Hofreiter B T. Starch and amylose degradation by ^{60}Co γ -irradiation [J]. *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry*, 1974, 12(12):2755-2766.
- [9] Kolthoff I M, Miller I K. The chemistry of persulfate. I: the kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(7):3055-3059.
- [10] Sumit Mishra, Ankita Mukul, Gautam Sen, *et al.* Microwaveassisted synthesis of olyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, 48(1):106-111.
- [11] Karmakar N C, Sabtry B S. Flocculating of chromite are fines suspension using polysacchride based graft copolymers [J]. *Bull. Material Science*, 2002, 25(6):477-478.
- [12] 郑树娜, 周立武, 赵娟娟. 淀粉改性絮凝剂的研究进展 [J]. *山东化工*, 2013, 42(9):34-38.
Zheng Shuna, Zhou Liwu, Zhao Juanjuan. Research progress in modified starch flocculent [J]. *Shandong Chemical Industry*, 2013, 42(9):34-38.
- [13] 曹亚峰. 反相乳液中淀粉接枝共聚物的合成及其絮凝性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- [14] Song Hui, Wu Di, Zhang Ruiquan, *et al.* Synthesis and application of amphoteric starch graft polymer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 78(2):253-257.
- [15] 吕一波, 刘亚星, 张乃旭. 新型絮凝剂 CPSA 对高泥化煤泥水沉降特性的影响 [J]. *黑龙江科技大学学报*, 2014, 24(2):157-161.
Lyu Yibo, Liu Yaxing, Zhang Naixu. Sliming coal slime water with flocculating agent CPSA [J]. *Journal of Heilongjiang University of Science and Technology*, 2014, 24(2):157-161.
- [16] 李淑红, 俞敦义, 罗逸, 等. 淀粉改性絮凝剂的制备及其在高矿化度油田水处理中的应用 [J]. *水处理技术*, 2002, 28(4):220-223.
Li Shuhong, Yu Dunyi, Luo Yi, *et al.* Preparation of flocculant with starch modification and application for treating oilfield waste water of high mineralization [J]. *Technology of Water Treatment*, 2002, 28(4):220-223.
- [17] 柴莉娜, 张广成, 孙伟民, 等. 淀粉接枝丙烯酰胺的合成及其絮凝性能的研究 [J]. *应用化工*, 2009, 38(9):1313-1316.
Chai Lina, Zhang Guangcheng, Sun Weimin, *et al.* Study on the synthesis of starch graft acrylamide copolymer and its flocculent effect [J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(9):1313-1316.
- [18] 张明青, 刘炯天, 单爱琴, 等. 煤泥水中 Ca^{2+} 在黏土矿物表面的作用 [J]. *煤炭学报*, 2005, 30(5):637-641.
Zhang Mingqing, Liu Jiongtian, Shan Aiqin, *et al.* Calcium ions adsorption mechanism on clay particles surface in coal slurry [J]. *Journal of China Coal Society*, 2005, 30(5):637-641.
- [19] 林喆, 杨超, 沈正义, 等. 高泥化煤泥水的性质及其沉降特性 [J]. *煤炭学报*, 2010, 35(2):312-315.
Lin Zhe, Yang Chao, Shen Zhengyi, *et al.* The properties and sedimentation characteristics of extremely sliming coal slime water [J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35(2):312-315.
- [20] 刘广田. 淀粉接枝丙烯酰胺絮凝剂的制备和应用 [J]. *胶体与聚合物*, 2007, 25(1):11-12.
Liu Guangtian. Synthesis and application of the graft copolymer of starch and acrylamide flocculant [J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2007, 25(1):11-12.

(上接第 51 页)

- [49] 李长春, 蔡学军. 粉煤灰混凝沉淀法处理造纸污水 [J]. *污染防治技术*, 1998, 11(4):222-223.
Li Changchun, Cai Xuejun. Application of fly ash coagulating sedimentation to pulp wastewater treatment [J]. *Pollution Control Technology*, 1998, 11(4):222-223.
- [50] 于衍真, 尚书贤, 伊爱焦. 用粉煤灰处理造纸废水的研究 [J]. *粉煤灰综合利用*, 2000(1):24-25.
Yu Yanzhen, Shang Shuxian, Yi Aijiao. Study of papermaking wastewater treatment with fly ash [J]. *Fly Ash Comprehensive Utilization*, 2000(1):24-25.
- [51] 马志毅, 任志宏, 刘瑞强. 用粉煤灰中和酸性废水的试验研究 [J]. *太原理工大学学报*, 1997, 28(1):78-83.
Ma Zhiyi, Ren Zhihong, Liu Ruiqiang. A study on acid wastewater neutralization with fly ash [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 1997, 28(1):78-83.
- [52] 于鑫, 刘心悦, 程建光, 等. 粉煤灰对矿井水中重金属离子的吸附研究 [J]. *煤矿环境保护*, 1998, 12(4):17-20.
Yu Xin, Liu Xinyue, Cheng Jianguang, *et al.* Use of fly ash in absorption of metal ions in waste water study of the characteristic and mechanism [J]. *Coal Mine Environmental Protection*, 1998, 12(4):17-20.
- [53] 张昌鸣, 余长舜, 杨福寿, 等. 焦化废水及回流技术研究 [J]. *环境工程*, 1999, 16(1):16-19, 40.
Zhang Changming, Yu Changshun, Yang Fushou, *et al.* Research on technique of purifying and reusing wastewater from coking plant [J]. *Environmental Engineering*, 1999, 16(1):16-19, 40.