

复合矿化固硫剂 CFB 炉内脱硫试验研究

陈国艳,李孝梁,邓浩鑫,张安超,张保森

(河南理工大学 机械与动力工程学院,河南 焦作 454000)

摘要:为了提高炉内脱硫效率,降低电厂烟气 SO_2 排放浓度,利用电厂排出的灰渣。研制出一种复合矿化固硫剂,在原有石灰石脱硫剂的基础上,增加了 Al_2O_3 、 CaF_2 、 Fe_2O_3 等催化剂,并在 465 t/h CFB 锅炉上进行试验研究。采用炉内不添加脱硫剂、石灰石作为脱硫剂、添加复合矿化固硫剂等 3 种方案,并进行比较分析。结果表明,针对煤样 JY,添加石灰石和复合矿化固硫剂均可降低烟气中的 SO_2 含量,当钙硫比大于 2.5 时,添加复合矿化固硫剂可达到超低排放要求,而添加石灰石不能达到超低排放要求;复合矿化固硫剂添加量为 5% 时,脱硫效率达 95% 以上,并降低锅炉煤耗 5% 左右,且灰渣改性生成了水硬性胶凝材料。因此,该复合矿化固硫剂能满足电厂脱硫要求,产生的灰渣被水泥厂利用生产合格的特种水泥,达到资源综合利用的目的。

关键词:固硫剂;CFB 锅炉;脱硫;灰渣改性

中图分类号:X773

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)05-0126-06

Experimental study on desulfurization with complex mineralized sulfur-fixed agent in CFB boiler

CHEN Guoyan, LI Xiaoliang, DENG Haoxin, ZHANG Anchao, ZHANG Baosen

(School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: In order to increase the efficiency of desulfurization in the furnace, reduce the SO_2 emission and comprehensively utilize the ash discharged from power plant, a complex mineralized sulfur-fixed agent with addition of Al_2O_3 , CaF_2 , Fe_2O_3 and other catalysts to the original limestone was developed and was tested on a 465 t/h CFB boiler. Three kinds of experimental schemes, i. e., without desulfurizer, limestone desulfurization agent and complex mineralized sulfur-fixed agent, were carried out to compare their desulfurization effects. The results show that the addition of limestone and complex mineralized sulfur-fixed agent can reduce the concentration of SO_2 in the flue gas during JY coal combustion. When the Ca/S ratio is greater than 2.5, the addition of composite mineralized desulfurizer in furnace can achieve ultra-low emission requirements, while adding limestone is failed to achieve ultra-low emission standard. When the amount of complex mineralized sulfur-fixed agent is 5%, the desulfurization efficiency is over 95%, while the coal consumption of the boiler will be reduced by about 5%. The ash residue could be modified to produce hydraulic binders. Therefore, the complex mineralized sulfur-fixed agent can meet the desulfurization requirements of the power plant. The generated ash can be used by the cement plant to produce qualified special cement, which can be achieve the purpose of comprehensive utilization of resources.

Key words: fixing sulfur agent; CFB boiler; desulfurization; ash modification

0 引言

电厂 SO_2 的大量排放给我国局部地区造成了酸雨,严重危害生态环境;而且电厂粉煤灰年排放量已

超过 2 亿 t,其中仅有不足 30% 得到综合利用,飞灰的大量排放严重污染了土地和环境。目前国内外电厂 SO_2 的脱除方法主要有:湿法脱硫、半干法脱硫、干法脱硫,其中石灰石-石膏法脱硫,是目前大部分

收稿日期:2018-03-06;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18030601

基金项目:中国煤炭工业协会资助项目(MTKJ2015-259);国家自然科学基金资助项目(51306046);河南省自然科学基金资助项目(12A470003)

作者简介:陈国艳(1979—),男,河南新乡人,高级工程师,博士后,研究方向为清洁燃烧技术。E-mail:Chenguoyan06@163.com

引用格式:陈国艳,李孝梁,邓浩鑫,等.复合矿化固硫剂 CFB 炉内脱硫试验研究[J].洁净煤技术,2018,24(5):126-131.

CHEN Guoyan, LI Xiaoliang, DENG Haoxin, et al. Experimental study on desulfurization with complex mineralized sulfur-fixed agent in CFB boiler[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(5): 126-131.

大型电厂采用的脱硫方式,但该方法一次性投资成本和运营费用高,阻碍了其在中小型循环流化床上的应用。中小型循环流化床目前均采用干法脱硫技术,即炉内喷钙(石灰石、生石灰等)技术,该技术投资成本低,运营费用低,但难以满足日益严格的环保要求^[1-3]。

流化床石灰石脱硫有以下缺点^[4-6]:① 由于煤在炉膛内燃烧,其中有机硫的析出速度远快于碳酸钙的分解速度,因而氧化钙的生成速度和硫的析出速度不匹配,使烟气中的硫氧化物浓度偏高,且部分碳酸钙未分解或部分分解而排出炉外,造成浪费;② 900 ℃以上的高温,使亚硫酸钙及硫酸钙分解,致使被固定的硫分重新分解,降低了脱硫效率;③ 高温下,固硫剂易发生高温烧结,造成多孔结构堵塞,比表面积下降,影响了 CaO 与 SO₂ 的反应速度,降低了脱硫效率;④ 炉内喷钙脱硫,若不考虑固硫剂的粒度分布,固硫剂与煤的接触机会较差,与烟气反应较慢,影响脱硫效率。

石灰石固硫效率取决于其煅烧特性、孔结构及氧化钙的烧结特性。钙基脱硫是高温条件下的气固

两相反应,氧化钙的比表面积、孔径大小、比孔容积等微观结构对钙的脱硫效率影响较大。研究表明^[7-8],在石灰石中加入碱金属化合物(如碳酸钾、碳酸钠、氯化钠等),可提高脱硫效率,其主要原因是碱金属化合物与氧化钙在高温下形成低熔点的液相共熔物,导致 CaO 晶格结构改变,空隙变多,孔径变大,形成了较合适的孔径分布。国外对改变固硫剂的微观结构方面做了大量研究,如采用 Na₂CO₃、CaCl₂、FeCl₃ 溶液调制石灰石,钙利用率和脱硫率得到了大幅提高^[4-5,9]。

本文通过实验室试验及电厂现场试验,研发了一种复合矿化固硫剂,可将烟气中 SO₂ 质量浓度降低至 100 mg/Nm³ 以下,且可有效改善灰渣特性,具有较大的推广应用价值。

1 复合矿化固硫剂的制备及固硫机理

1.1 复合矿化固硫剂的制备

针对传统的石灰石脱硫的缺点,经实验室试验及电厂试验,研制出一种新型矿化固硫剂,其主要成分见表 1。

表 1 复合矿化固硫剂主要成分

Table 1 Main component of complex mineralized sulfur-fixed agent

CaO	Cu	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaF ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	%
40.0	10.0	30.0	14.0	2.5	1.5	1.5	0.5	

制备方法:将各种原料进行配比,混合均匀后,用磨机制成 <0.5 mm 颗粒,>0.5 mm 颗粒筛分后重新磨至要求粒度,其成分主要为 CaO 和 Al₂O₃,与硫反应生成硫铝酸钙;Fe₂O₃ 和 CaF₂ 可增加反应活性,提高反应速度,进而增加了复合矿化固硫剂的固硫效率。该复合矿化固硫剂组成成分来源广泛,材料选择具有多样性,原料成本较低,制备成本主要是磨细和筛分,因而该复合矿化固硫剂的成本较低,符合电厂的需要。

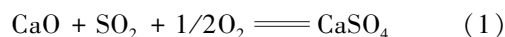
1.2 复合矿化固硫剂的反应机理

1) 煤中硫的析出与氧化

煤中的硫主要以黄铁矿、有机盐、和硫酸盐 3 种形式存在,相关研究表明,煤在加热燃烧时 SO₂ 的析出呈明显的阶段性^[10]:黄铁矿燃烧氧化后生成 SO₂;有机硫在 200 ℃分解并释放出 H₂S、硫醚、硫醇等,这些物质氧化后均生成 SO₂。

2) 硫的固化反应

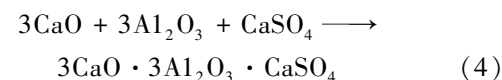
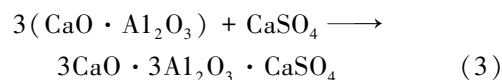
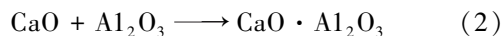
CaO 与析出的 SO₂ 反应生成硫酸盐,即



本试验将控制反应步骤,生成部分硫铝酸钙(3CaO · 3Al₂O₃ · CaSO₄),而非全部硫酸盐(CaSO₄、MgSO₄等)。

3) 硫铝酸钙的生成

高温时为了抑制 CaSO₄ 的分解,需要将其进一步矿化,生成硫铝酸钙矿相,相当于二次固硫,从而确保了固硫效果。主要化学反应^[3]为



反应中固硫剂为 CaO,促进剂为 MgO、P₂O₅、Fe₂O₃、ZnO 等,抑制剂为 SiO₂,抑制硫铝酸钙的分解^[7]。

2 试验

2.1 试验条件

选取465 t/h循环流化床锅炉HG-465/13.7-LWM17,在烟囱前、除尘器及引风机后的烟道位置进行烟气测试(磅应3102H型自动烟气测试仪),所有测试的烟气数据均为折算氧含量6%后的数据。表2为煤样及煤样与矿化固硫剂按质量比95:5混合后的工业分析(收到基)。

表2 煤样及煤样与固硫剂混合的工业分析

Table 2 Proximate analysis of coal and mixture of coal and sulfur-fixed agent

样品	$w(\text{SO}_3)/\%$	外水/ $\%$	内水/ $\%$	$A_{\text{ar}}/\%$	$V_{\text{ar}}/\%$	$FC_{\text{ar}}/\%$	发热量/($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
煤与固硫剂混合样 JH	0.51	8.2	1.21	38.14	17.77	42.88	20 448
煤样 JY	0.49	6.0	1.22	34.30	23.07	41.41	19 117

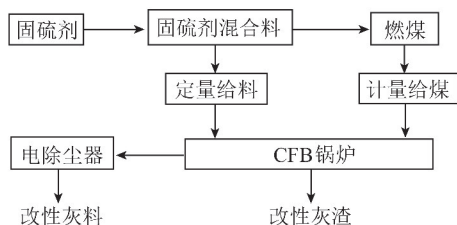


图1 脱硫与灰渣改性技术工艺流程示意

Fig. 1 Process flow diagram of desulfurization and ash modification

3 试验结果与分析

3.1 Ca/S对烟气中SO₂质量浓度的影响

烟气中SO₂排放浓度随钙硫比的变化如图2所示。由图2可知,无论是添加石灰石还是复合矿化固硫剂,随着Ca/S的增加,烟气中SO₂质量浓度均逐渐减小。Ca/S=3.0时,添加石灰石后,烟气中SO₂质量浓度达200 mg/Nm³左右;Ca/S=2.0时,添加复合矿化固硫剂后,烟气中的SO₂质量浓度低于200 mg/Nm³;Ca/S=2.5(3.0)时,炉内添加复合矿化固硫剂后,烟气中的SO₂质量浓度达30 mg/Nm³以下,可以满足国家要求的超低排放要求。Ca/S=3.0时,复合矿化固硫剂具有很好的脱硫效果,最高脱硫效率($\eta=99.2\%$)超过97.5%,这主要是由于在硫铝酸钙的生成过程中,Fe₂O₃、CaF₂、SiO₂等物质的存在,其中间产物Ca₄Al₂Fe₂O₁₀、Ca₂Al₂SiO₇、Ca₂(SiO₄)等将生成的CaSO₄包裹起来,抑制了CaSO₄的高温分解,保证了固硫效果。在一

2.2 试验方法

- 1)空白试验:不添加脱硫产品,直接燃烧原煤。
- 2)添加普通石灰石试验:直接将一定比例的石灰石粉喷入炉膛内。
- 3)添加复合矿化固硫剂试验:煤与复合矿化固硫剂在煤场充分混合后,送入炉膛燃烧,或一部分较细的矿化固硫剂通过炉膛直接喷入炉内,与较大的颗粒共同作用,达到高效脱硫的目的,脱硫与灰渣改性技术工艺流程如图1所示。

次固硫生成CaSO₄的基础上,将其继续矿化生成高温下不易分解的硫铝酸钙,既防止了CaSO₄分解,又形成了新的矿相^[8-11]。

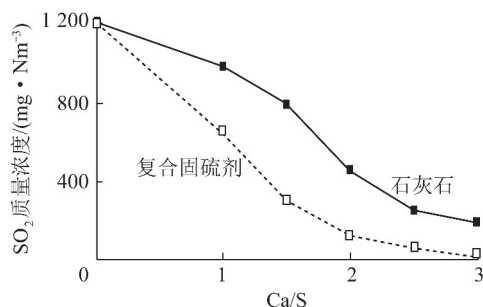


图2 烟气中SO₂排放浓度随钙硫比的变化

Fig. 2 Concentration of SO₂ in flue gas changes along with Ca/S

3.2 脱硫剂对飞灰和灰渣特性的影响

添加不同脱硫剂时飞灰和灰渣的特性如图3所示。由图3可知,在煤中添加石灰石或复合矿化固硫剂后(Ca/S=3.0),灰样的烧失量及游离钙含量发生了显著的变化。未添加脱硫剂时,飞灰的烧失量和游离钙含量分别为8.3%、1.84%,灰渣的烧失量和游离钙含量为1.92%、3.11%;添加石灰石后,飞灰及灰渣的烧失量显著增加,达16.08%和3.25%,主要是由于石灰石添加量较大,部分石灰石未反应而随烟气或底渣排出炉外;另外,由于石灰石在炉内是吸热反应,影响流化床内的温度及煤中碳反应速度,导致飞灰及灰渣中未反应的碳含量增加。同时,石灰石添加量较大造成其分解后生成大量的

CaO, 剩余的 CaO 部分随烟气或灰渣排出炉膛, 使飞灰及灰渣中游离钙含量增加, 达 4.23% 和 7.25%。

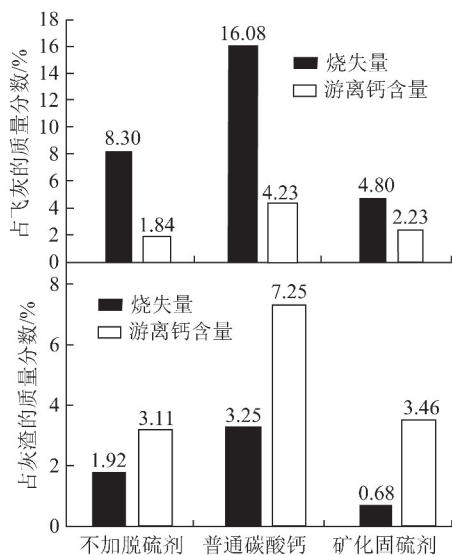


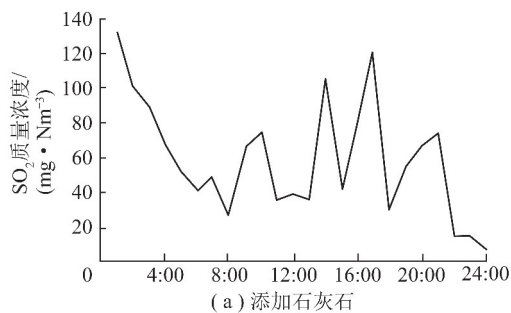
图3 添加不同脱硫剂时飞灰和灰渣的特性

Fig. 3 Characteristic of fly ash and slag under different kinds of desulfurizer

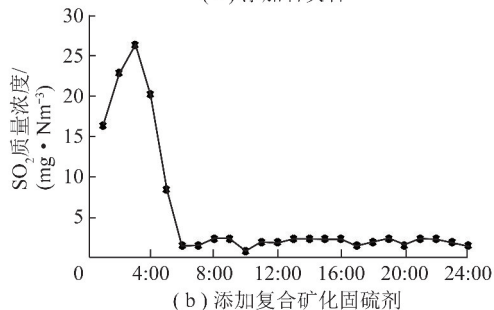
添加复合矿化固硫剂后, 飞灰及灰渣的烧失量减小为 4.8% 和 0.68%, 主要是因为复合矿化固硫剂中含多种催化剂, 可促进煤中碳颗粒参与反应; 其中的部分助融剂可降低煤的反应温度, 加快反应进行。由于复合矿化固硫剂在炉内是放热反应, 流化床内温度升高, 加快煤中碳反应的速度, 飞灰中的未反应碳含量减小。另外, 复合矿化固硫剂中 CaO 较大, 少部分 CaO 随烟气排出炉膛, 大部分的 CaO 和 SO₂ 反应生成了 CaSO₄ 和 3CaO · 3Al₂O₃ · CaSO₄ 的混合物, 因此飞灰中的游离钙含量变化不大^[11-12]。

3.3 脱硫剂对烟气中 SO₂ 质量浓度的影响

烟气中 SO₂ 质量浓度随时间的变化如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 燃烧原煤并在炉膛中喷入适量的石灰石粉 (Ca/S = 3.0), 烟气中 SO₂ 质量浓度不稳定, 主要是因为喷入石灰石的量根据进入炉膛中煤的量进行调节, 有一定的滞后性, 因此会出现较大幅度的波动, 最高超过 100 mg/Nm³。由图 4(b) 可知, 添加复合矿化固硫剂的煤 (Ca/S = 3.0) 燃烧后, 最初 SO₂ 质量浓度不稳定, 随后基本维持在较低位置 (<30 mg/Nm³), 主要是由于复合矿化固硫剂与煤混合均匀后同时进入炉膛。从图 4 还可以看出, 在相同 Ca/S 时, 复合矿化固硫剂的脱硫效率远高于石灰石。



(a) 添加石灰石



(b) 添加复合矿化固硫剂

图4 烟气中 SO₂ 浓度随时间的变化

Fig. 4 Concentration of SO₂ in flue gas changes along with time

3.4 不同脱硫剂的节煤率

将相同的样品分成 2 部分: ① 采用添加石灰石脱硫 (Ca/S = 3.0); ② 采用复合矿化固硫剂脱硫 (Ca/S = 3.0), 添加量 5%。2017-4-21T8—2017-04-22T8, 在原煤燃烧过程中喷入一定比例的石灰石粉; 2017-04-22T9—2017-04-23T11, 循环流化床锅炉中直接燃烧添加复合矿化固硫剂后的煤。不同脱硫剂的锅炉参数见表 3。

表3 不同脱硫剂的锅炉参数

Table 3 Boiler parameters of different desulfurizer

脱硫剂	总煤量/t	总汽量/t	汽煤比
石灰石粉	1 896	8 607	4.540
复合矿化固硫剂	2 131	9 935	4.662

目前, 煤的价格可根据煤的热值及硫分确定, 也可在相同硫分时, 根据汽煤比确定, 本文根据汽煤比计算添加 2 种脱硫剂时的节煤率。假设不添加复合矿化固硫剂和添加复合矿化脱硫剂后的汽煤比分别为 X_0 、 X_1 , 则 1 t 煤相当于产汽 X_0 t, 0.95 t 煤 + 0.05 t 复合矿化固硫剂相当于产汽 X_1 t, 添加 5% 复合矿化固硫剂产生的蒸汽量为 $X_1 - 0.95X_0$, 5% 复合矿化固硫剂的节煤率为 $(X_1 - 0.95X_0)/X_0$ 。根据表 3, 可计算出添加 5% 复合矿化固硫剂的节煤率为 7.7%。

因此, 添加复合矿化固硫剂后, 比添加石灰石粉

节煤高很多。主要是由于复合矿化固硫剂中含有较多催化剂,可促进反应的进行,特别是致使烟气中CO含量减少,CO₂含量增加,灰渣中的含碳量减少,复合矿化固硫剂是放热反应的缘故。因此采用复合矿化固硫剂后,可以减少煤的用量,节约成本。

3.5 粉煤灰渣改性

采用石灰石粉作为脱硫剂时,飞灰中有大量的游离钙和较高的烧失量,限制了飞灰在水泥厂的使用。本文选取复合矿化固硫剂的粉煤灰渣试样3种进行了3d抗折强度分析,结果见表4,结果表明,3d抗折强度符合国家标准。

表4 灰渣抗折强度
Table 4 Flexural strength of ash

熟料质量 分数/%	灰渣质量 分数/%	氟石膏质 量分数/%	3d抗折强 度/MPa
66	30	4	5.0
56	40	4	4.6
46	50	4	2.5

当脱硫产物仅为CaSO₄时,为了提高脱硫效率,要求钙的加入量比较多,因此粉煤灰中含有未反应完全的游离钙,影响水泥的稳定性,因而限制了粉煤灰在水泥中的使用量。当脱硫产物为硫铝酸钙时,由于反应充分,钙的加入量只需满足反应平衡的需要,且其水化后形成水化硫铝酸钙而使水泥快凝早强和体积膨胀^[12-15],因此是硫铝酸盐快硬、膨胀、自应力水泥中的主要组成之一,提高了粉煤灰的价值。

4 结 论

1) 针对含硫量低于0.5%的煤,采用复合固硫剂后,煤中硫与固硫剂反应被固化于粉煤灰中,固硫效率达95%以上,烟气中SO₂排放浓度低于100 mg/Nm³,符合国家标准。

2) 针对该电厂煤样加入复合固硫剂燃烧后,粉煤灰中残留碳含量比加入前降低,锅炉燃烧利于节煤,可为电厂节约成本,整个固硫过程属于放热反应,平均节煤率约7.7%。

3) 该电厂煤样加入复合固硫剂燃烧后的粉煤灰,烧失量和游离钙含量均得到较大的改善,可作为水泥厂生产的原料。

参考文献 (References):

[1] 张军,张涌新,郑成航,等. 复合脱硫添加剂在湿法烟气脱硫系

统中的工程应用[J]. 中国环境科学,2014,34(9):2186-2191.
ZHANG Jun,ZHANG Yongxin,ZHENG Chenghang, et al. Application and experimental investigation of compound additive enhanced wet flue gas desulfurization process[J]. China Environmental Science,2014,34(9):2186-2191.

[2] 曾爱斌,沈学优. 脱硫石膏-铝土矿-硅酸盐水泥混合基自流平材料[J]. 硅酸盐通报,2014,33(2):253-260.

ZENG Aibin, SHEN Xueyou. Self-leveling screed material prepared from FGD gypsum bauxite and portland cement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2014,33(2):253-260.

[3] 李伟,李诗媛,徐明新,等. 循环流化床富氧燃烧SO₂排放和石灰石脱硫特性研究[J]. 中国电机工程学报,2014,34(23):3932-3937.

LI Wei, LI Shiyuan, XU Mingxin, et al. Study on SO₂ emission and limestone desulfurization characteristics for oxy-fuel circulating fluidized bed combustion[J]. Proceedings of the CSEE,2014,34(23):3932-3937.

[4] CHEN Dunkui, HU Hongyun, XU Zhang, et al. Findings of proper temperatures for arsenic capture by CaO in the simulated flue gas with and without SO₂[J]. Chem. Eng. J.,2015,267:201-206.

[5] MARTIN Hagsted Rasmussen, STIG Wedel, KIM H Pedersen, et al. Initial reaction between CaO and SO₂ under carbonating and non-carbonating conditions[J]. Chem. Eng. S.,2015,134:169-177.

[6] 董宏静,谢刚,于站良. 生焦与氧化钙焙烧脱硫反应动力学研究[J]. 材料导报B:研究篇,2015,29(1):101-109.

DONG Hongjing, XIE Gang, YU Zhanliang, et al. Roasting desulfurization kinetics of coke and calcium oxide[J]. Materials Review,2015,29(1):101-109.

[7] 常可可,马志斌,杨凤玲,等. 钙基固硫剂在煤泥燃烧中的变化及固硫效果研究[J]. 洁净煤技术,2016,22(5):59-63,69.

CHANG Keke, MA Zhibin, YANG Fengling, et al. Transformation and performance of calcium-based sulfur retention agents during coal slime combustion[J]. Clean Coal Technology,2016,22(5):59-63,69.

[8] 袁鉴. 煤炭脱硫技术研究进展[J]. 洁净煤技术,2015,21(4):99-102.

YUAN Jian. Research progress of coal desulfurization[J]. Clean Coal Technology,2015,21(4):99-102.

[9] BAO J, YANG L, SUN W, et al. Removal of fine particles by heterogeneous condensation in the double-alkali desulfurization process[J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification,2011,50(8):828-835.

[10] 韩奎华,路春美,侯庆伟,等. 煤在不同O₂/CO₂气氛下燃烧硫析出特性研究[J]. 燃料化学学报,2004,32(5):517-521.

HAN Kuihua, LU Chunmei, HOU Qingwei, et al. The characteristics of sulfur release during coal combustion in the mixed-CO₂ gas with different oxygen concentrations[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2004,32(5):517-521.

[11] 李齐吾,唐志鹏. 电晕放电与络合催化联合同时去除烟气中SO₂、NO实验研究[J]. 环境科学学报,2015,35(1):95-

- 100.
- LI Jiwu, TANG Zhipeng. Simultaneous removal of SO₂ and NO by corona discharge combined with liquid phase catalytic[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(1):95-100.
- [12] 马名杰,刘素珍,黄山秀,等.赤泥脱硫剂强度及耐水性影响因素研究[J].河南理工大学学报(自然科学版),2013,32(6):764-767.
- MA Mingjie, LIU Suzhen, HUANG Shanxiu, et al. Research on influence factors of strength and water resistance of red mud desulfurizer[J]. *Journal of Henan Polytechnic University(Natural Science)*, 2013, 32(6):764-767.
- [13] 安文超,张书武,栾兆坤.赤泥制备铁钛吸附剂及其除磷效果研究[J].河南理工大学学报(自然科学版),2013,32(1):109-113.
- AN Wenchao, ZHANG Shuwu, LUAN Zhaokun. Preparation of Fe-Ti adsorbent and its adsorption characteristics of phosphate[J]. *Journal of Henan Polytechnic university(Natural Science)*, 2013, 32(1):109-113.
- [14] 宋春燕,肖宝清.钙基脱硫剂高温固硫性能的影响因素试验分析[J].污染防治技术,2007,20(1):3-7.
- SONG Chunyan, XIAO Baoqing. Analysis of the factors influencing desulfurization of the desulfurizing agent with calcium under high temperature[J]. *Pollution Control Technology*, 2007, 20(1):3-7.
- [15] 赵改菊,路春美,田园,等.赤泥的固硫特性及其机理研究[J].燃料化学学报,2008,36(3):365-370.
- ZHAO Gaiju, LU Chunmei, TIAN Yuan, et al. Desulfurization characteristic and mechanism of red mud from alumina plant[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2008, 36(3):365-370.
- (上接第 125 页)
- [8] 朱强,卢都友.固化重金属离子地质聚合物基体的制备及其离子相容性[J].南京工业大学学报(自然科学版),2010,32(3):61-66.
- ZHU Qiang, LU Duyou. Preparation and compatibility of geopolymer matrix for stabilization/solidification of heavy metal ions[J]. *Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition)*, 2010, 32(3):61-66.
- [9] 林坤圣.地聚物多孔材料的制备工艺及性能研究[D].南宁:广西大学,2013.
- [10] 曾芳,朱洪涛,张慧敏.粉煤灰处理含铜废水的正交实验研究[J].华北电力大学学报,2003,30(6):94-96.
- [11] ZENG Fang, ZHU Hongtao, ZHANG Huimin. Experimental study on fly ash treatment of copper-bearing waste water[J]. *Journal of North China Electric Power University*, 2003, 30(6):94-96.
- [12] CHENG T W, LEE M L, KO M S, et al. The heavy metal adsorption characteristics on metakaolin-based geopolymer[J]. *Applied Clay Science*, 2012, 56(1):90-96.
- [13] 葛圆圆.偏高岭土地质聚合物基重金属离子吸附剂的制备及其性能研究[D].南宁:广西大学,2015.
- [14] 吴君.赤泥基地质聚合物多孔材料的制备及其吸附性能研究[D].南宁:广西大学,2016.
- [15] MOHAMMAD S Al-Harashsheh, KAMEL Al Zboon, LEEMA Al-Makhadmeh, et al. Fly ash based geopolymer for heavy metal removal: A case study on copper removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(3):1669-1677.
- [16] GE Yuanyuan, CUI Xuemin, KONG Yan, et al. Porous geopolymeric spheres for removal of Cu(II) from aqueous solution: Synthesis and evaluation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 283:244-251.
- [17] WANG Shaobin, LI Lin, ZHU Z H. Solid-state conversion of fly ash to effective adsorbents for Cu removal from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 139(2):254-259.