

# 煤气化渣制备聚合氯化铝工艺研究

胡文豪<sup>1,2,3</sup>, 张建波<sup>1,2</sup>, 李少鹏<sup>1,2</sup>, 李占兵<sup>1,2</sup>, 孙志刚<sup>4</sup>, 李会泉<sup>1,2,3</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程中科院重点实验室, 北京 100190; 2. 湿法冶金清洁生产国家工程实验室, 北京 100190; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 中石化宁波技术研究院有限公司, 浙江 宁波 315103)

**摘要:**我国煤气化渣(CGR)年产量巨大,但综合利用率低,现有堆存与填埋方式具有较大的环境风险与经济压力,规模化消纳与资源化利用需求迫切。以煤气化渣酸浸液制备聚合氯化铝絮凝剂为目标,考察了铝酸钙粉用量、聚合温度、聚合时间和酸洗液循环次数对聚合氯化铝产品指标的影响。结果表明,煤气化渣酸洗液循环次数达到4次时,液相中铝离子浓度为28 g/L,氧化铝含量可达5.28%;以该富铝酸液为反应原料,反应温度80℃、反应时间120 min、铝酸钙粉用量12.50 g/50 mL时,得到的聚合氯化铝产品中氧化铝质量分数为10%~11%,盐基度为44%~50%,且产品中铅、铬、砷等重金属元素含量极低,各项性能指标均符合GB/T 22627—2014中水处理剂聚合氯化铝的制备标准。

**关键词:**煤气化渣;聚合氯化铝;循环酸浸;氧化铝

中图分类号:TQ546

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0154-06

## Study on the preparation of polyaluminium chloride from coal gasification residue

HU Wenhao<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Jianbo<sup>1,2</sup>, LI Shaopeng<sup>1,2</sup>, LI Zhanbing<sup>1,2</sup>, SUN Zhigang<sup>4</sup>, LI Huiquan<sup>1,2,3</sup>

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China; 2. National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Beijing 100190, China; 3. University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China; 4. Sinopec Ningbo Technology Research Institute Co., Ltd., Ningbo 315103, China)

**Abstract:** In China, the production of coal gasification residue (CGR) is huge while comprehensive utilization is very low. Storage and landfill are main ways to dispose CGR, which has been a threat to environment and throws burdens onto economy. The demand of large-scale treatment and resource conversion of CGR is urgent. The purpose of this paper is to use leach acid of CGR to produce polyaluminium chloride. The influence of calcium aluminate dosage, polymerization temperature, polymerization time and cycle number of acid leaching on the performance of production were highly investigated. Results suggest that, the concentration of  $Al^{3+}$  in the acid leach solution can reach 28 g/L and the content of aluminum oxide can be 5.28% when cycle number of acid leaching reaches 4. Using aluminum-rich acid solution as raw material to product polyaluminium-chloride, the optimal polymerization conditions are reaction temperature 80℃, reaction time 120 min, and 12.50 g calcium aluminate powder per 50 mL the leach acid solution. Under these conditions, as-prepared polyaluminium-chloride contains 10%~11%  $Al_2O_3$  with basicity of 44%~50% and the content of heavy metal, such as Pb, Cr, As, is very low. The final product can reach the requirement of GB/T 22627—2014 for the preparation of water treatment agent.

**Key words:** coal gasification residue; polyaluminium-chloride; cycle acid leaching; aluminum oxide

## 0 引 言

煤气化渣是煤与氧气或富氧空气在气化炉内发生不完全燃烧后产生的固体废弃物<sup>[1]</sup>。目前,我国

煤制油规模可达到3 300万 t/a<sup>[2]</sup>,年生产气化渣约2 700万 t,综合利用率低于20%,且主要以低端建材、建工<sup>[3-6]</sup>为主,受限于运输半径及我国基础设施建设速度放缓,建材化利用前景尚不明朗。近年来,

收稿日期:2018-10-23;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18102301

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51804293);国家重点研发计划资助项目(2017YFB0603103);中石化合作企业横向资助项目(317014-5);山西省煤基低碳重大专项资助项目(MC2016-05)

作者简介:胡文豪(1993—),男,山东东营人,硕士研究生,从事煤气化渣资源化利用研究。E-mail:whhu@ipe.ac.cn。通讯作者:李会泉,研究员,博士生导师。E-mail:hqli@ipe.ac.cn

引用格式:胡文豪,张建波,李少鹏,等.煤气化渣制备聚合氯化铝工艺研究[J].洁净煤技术,2019,25(1):154-159.

HU Wenhao, ZHANG Jianbo, LI Shaopeng, et al. Study on the preparation of polyaluminium chloride from coal gasification residue[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 154-159.



移动阅读

也有少量气化渣高值化利用相关研究报道。气化渣中铝硅含量分别高达 10%~30% 和 30%~50%, 主要以非晶态铝硅酸盐和石英相形式存在, 铁钙等杂质与铝硅酸盐嵌黏夹裹。基于气化渣中非晶态铝硅酸盐活性较高的资源特点, 将活性铝浸出制备高价值的聚合氯化铝产品将成为气化渣资源循环利用的潜在利用途径之一。

聚合氯化铝 ( $Al_2Cl_n(OH)_{6-n}$ ) 具有吸附、凝聚、沉淀等性能, 广泛应用于污水处理和饮用水处理方面<sup>[7-9]</sup>。传统工艺一般采用原生含铝矿物(铝矾土、氢氧化铝、三氧化二铝和氯化铝)通过酸溶聚合调控制备得到聚合氯化铝产品。但随着国内优质铝土矿的日益枯竭, 以及环保压力的与日俱增, 工业含铝固废(粉煤灰<sup>[10]</sup>、煤矸石等)制备聚合氯化铝的研究逐渐成为热点。焦洪军<sup>[11]</sup>、王丽华<sup>[12]</sup>、张建波<sup>[13]</sup>、杜冬云等<sup>[14]</sup>以粉煤灰为原料, 通过酸溶聚合调控制备出氧化铝含量为 27.40%、盐基度为 65%、pH (10 g/L 溶液) 为 3.7 的聚铝产品。王锐刚等<sup>[15]</sup>以煤矸石为原料, 通过酸浸的方法制备出合格聚合氯化铝产品, 并应用于污水处理, 污水中 COD 去除率达 97.50%。上述工艺虽能制备合格的聚合氯化铝产品, 但仍存在部分矿物矿相稳定, 反应活性低, 浸出条件苛刻等问题, 阻碍了工艺的工业化进程。本文针对气化渣含铝矿相活性高的资源特点, 以气化渣为单一含铝原料, 通过温和酸循环和循环溶出过程实现液相中铝的高度富集; 并以该富铝溶液为原料, 进一步考察了循环酸洗次数、聚合温度、聚合时间和碱化剂铝酸钙粉添加量对聚合氯化铝产品性能

的影响规律, 经系统工艺优化后, 得到聚合氯化铝的产品符合 GB/T 22627—2014《水处理剂聚合氯化铝》要求。在整个工艺过程中, 气化渣经酸洗后直接进入下一步进行资源化利用, 碱化剂铝酸钙粉经抽滤、干燥后可直接循环利用, 无二次污染物产生。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

试验所用气化渣来自鄂尔多斯某煤化工企业气流床气化炉, 其元素组成及主要矿相结构见表 1、图 1。由表 1 可知, 试验所用气化渣中主要元素为铝、硅、碳、钙、铁等元素。由图 1 可知, 气化渣主要晶体矿相为石英, 非晶相主要为玻璃态铝硅酸盐。试验所用气化渣形貌如图 2 所示, 大致可以分为不定型絮状碳与圆球状或不规则铝硅酸盐玻璃体。絮状碳主要来源于气化过程中不完全燃烧的碳, 而硅酸盐玻璃体主要来源于气化原料煤中所包含的矿物质, 经气化后进入气化炉下部的水冷室骤冷形成。

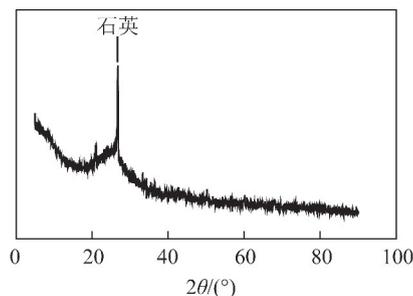


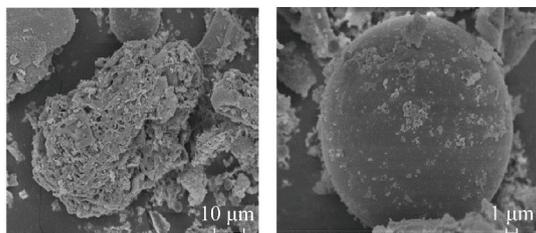
图 1 气化渣 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the CGR

表 1 气化渣与铝酸钙粉样品的组成

Table 1 Chemical composition of CGR and calcium aluminate sample

项目	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	C
气化渣	15.10	30.91	5.83	10.06	0.97	0.27	4.77	2.31	28.32
铝酸钙	53.85	7.58	1.50	31.53	1.56	0.53	0.09	0.12	0



(a) 絮状碳 (b) 铝硅酸盐玻璃体

图 2 气化渣 SEM 扫描图

Fig. 2 SEM pattern of the CGR

颗粒内部元素分布如图 3 所示。由图 3 可知, 碳颗粒与无机物颗粒相互独立, 无机物颗粒所包含

的铁铝硅元素相互嵌黏夹裹, 赋存于玻璃体中。说明气化渣与煤矸石、粉煤灰等固废相比, 铝元素赋存于活性较高的玻璃相中。

### 1.2 试验设备

气化渣制备聚合氯化铝工艺的主要仪器有: ICP-Avio 200 电感耦合等离子体发射光谱元素分析仪, X 射线荧光光谱仪, X 射线衍射仪, 矿物解离分析仪, 碳-硫分析仪, YXQM-2L 行星式球磨机, NW.SY1-P4 数显恒温水浴锅, D2010W 电动搅拌器, SHB-3A 循环水式多用真空泵, Mettler AE163 电子天平, DHG-9070A 电热鼓风干燥箱。

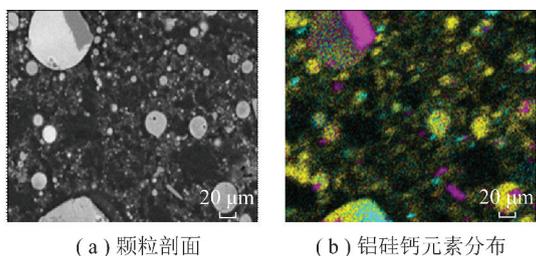


图3 气化渣 MLA 扫描图

Fig. 3 MLA pattern of the CGR

### 1.3 试验过程及方法

#### 1.3.1 聚合氯化铝的制备

聚合氯化铝制备流程如图4所示。



图4 气化渣制备聚合氯化铝的工艺流程

Fig. 4 Preparation process of PAC from CGR

#### 1.3.2 氧化铝、铁离子及盐基度测定方法

试验按照 GB/T 22627—2014 中方法测定氧化铝含量及盐基度。

#### 1.3.3 重金属元素含量分析方法

配制汞、镉、铅、铬和砷元素的标准溶液,将聚合氯化铝产品稀释定容,使用 ICP-Avio 200 测定样品中重金属元素含量,计算公式为

$$\omega = \frac{cV}{\rho V} \times 100\%$$

式中, $c$ 为测得的重金属元素质量浓度, $g/L$ ;  $V$ 为试样的体积, $L$ ;  $\rho$ 为试样密度, $g/cm^3$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酸洗浸出最优条件

聚合氯化铝是一种水溶性无机高分子聚合物,可视作介于三氯化铝和氢氧化铝之间的一种水解产物,铝的配位水发生水解生成铝的配合物,通过羟基架桥后成为多核配合物,核增加形成无机高分子聚合体<sup>[16]</sup>。

聚合氯化铝产品中氧化铝含量是评价其性能的重要指标,通过对气化渣进行酸浸处理可实现铝离子的高效浸出,同时铁离子也随之浸出,但铁离子浓度过高会降低产品品质,因此本文通过考察浸出过程中酸浓度、反应温度、反应时间和液固比对氧化铝、氧化铁浸出规律的影响,明确最佳浸出条件,通过循环酸浸可实现铝离子的高度富集,从而为聚合氯化铝制备提供原料。

酸浓度对氧化铁与氧化铝脱除的影响规律如图5所示。由图5可知,酸浓度为100 g/L时,氧化铝

脱除率为39.60%,随着酸浓度的升高,氧化铝的脱除率逐渐升高,当酸浓度为300 g/L时氧化铝脱除率为44.00%。反应方程式如下:

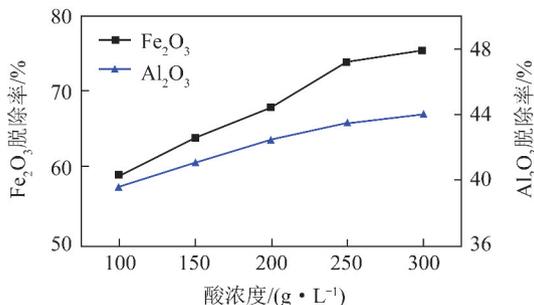


图5 酸浓度对氧化铝与氧化铁脱除的影响

Fig. 5 Effect of acid concentration on removal of aluminum oxide and ferric oxide

考虑到盐酸挥发性较强,酸浓度不宜过高,确定最佳酸浓度为300 g/L。同时,考察了反应时间、反应温度与液固比对氧化铝和氧化铁脱除的影响规律,如图6~8所示。由图6可知,反应时间为60 min时,氧化铝脱除率为35.80%,反应时间为150 min时,氧化铝脱除率为40.85%。由图7可知,随着反应温度增加,氧化铝脱硅出率先上升后下降,温度为90℃时,氧化铝脱除率最高,可达45.00%,而温度为100℃时,氧化铝脱除率为44.70%,这与酸液的挥发导致酸度下降有关。由图8可知,液固比对氧化铝脱除率的影响较小,液固比达到5后,氧化铝脱除率为42.60%,液固比继续增大,氧化铝脱除率上升至42.90%。考虑能耗和原料成本等问题,最终确定的最佳条件为120 min、90℃和液固比为5。

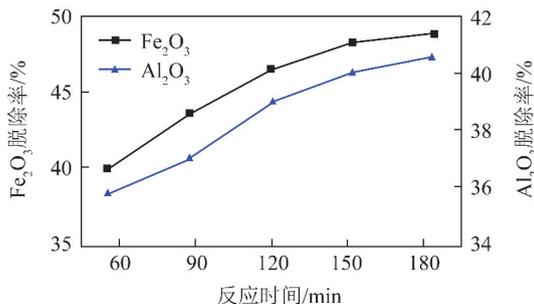


图6 反应时间对氧化铝和氧化铁脱除的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on removal of aluminum oxide and ferric oxide

### 2.2 循环酸洗次数的确定

基于上述最佳试验条件,开展循环酸浸试验。酸洗次数对铁、铝脱除的影响如图9所示。由图9可知,随着酸洗次数的增加,液相中铁、铝离子浓度

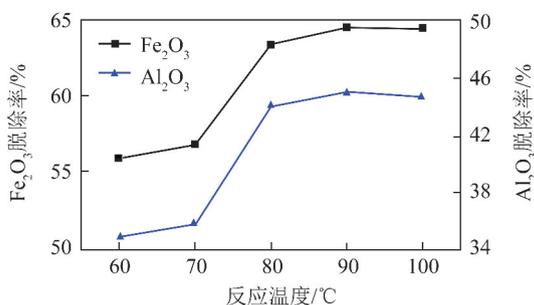


图7 反应温度对氧化铝与氧化铁脱除的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on removal of aluminum oxide and ferric oxide

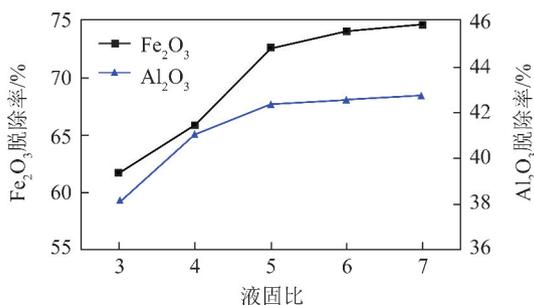


图8 液固比对氧化铝与氧化铁脱除的影响

Fig. 8 Effect of liquid-solid ratio on removal of aluminum oxide and ferric oxide

增加,但增长速度减缓。第1次酸洗液中铝离子质量浓度为8.50 g/L,随着循环次数增加,第4次酸洗液中铝离子质量浓度为28.00 g/L,这主要是由于随着循环酸洗次数增加,部分盐酸反应,同时放出热量促使盐酸挥发,导致体系酸浓度下降。

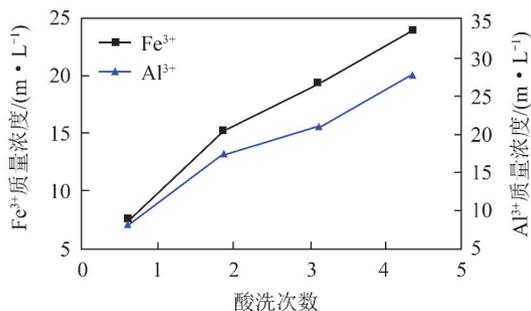


图9 酸洗次数对铁、铝离子浓度的影响

Fig. 9 Effect of cycle number of acid leaching on the ionic concentration of ferrum and aluminum

分别选取循环1~4次的酸洗液50 mL,铝酸钙粉的添加量为12.50 g,在80 °C下聚合120 min,冷却静置至室温后测定产品中氧化铝含量及盐基度。

酸洗次数对产品中氧化铝浓度及盐基度的影响规律如图10所示。由图10可知,随酸浸液中酸洗液循环次数增加,产品中氧化铝含量以及盐基度逐渐增加。酸浸液中铝离子浓度为8.50 g/L即循环次数为1时,产品中氧化铝含量为7.05%,盐基度

为36.65%。铝离子浓度进一步增加,氧化铝含量和盐基度增加;铝离子浓度为28.00 g/L即循环次数为4时,氧化铝含量可达10.30%,盐基度可达43.10%。这是由于铝酸钙粉中的氧化铝和氧化钙被酸液浸出,一方面提高了酸液中氧化铝含量,另一方面提高产品pH值以及盐基度。考虑到循环次数为4时,产品满足标准,不需要进一步循环酸浸。因此,确定的最佳循环次数为4次。

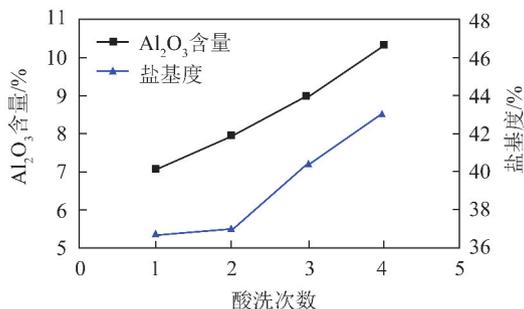


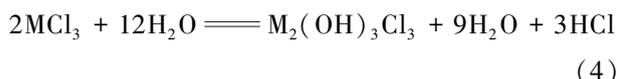
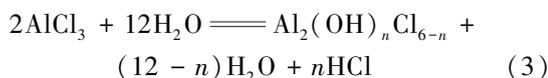
图10 酸洗次数对产品氧化铝质量浓度和盐基度的影响

Fig. 10 Effect of cycle number of acid leaching on the mass concentration of aluminum oxide and basicity for the product

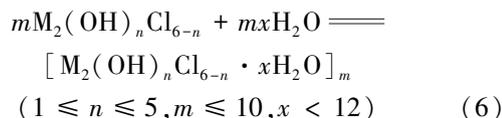
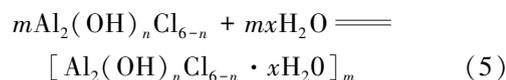
## 2.3 聚合条件的影响

### 2.3.1 铝酸钙粉加入量对聚合的影响

在铝酸钙调控产品盐基度和体系pH过程中,会发生铝离子的水解与聚合反应,对该过程的控制,直接影响到产品的最终性能,反应机理为水解:



聚合:



选取循环4次的酸浸液50 mL,分别按照钙粉与酸液液固比4、5、6、7 mg/L,在80 °C下聚合120 min,冷却静置至室温后测定产品中氧化铝含量和盐基度。

铝酸钙添加量对聚合氯化铝产品中氧化铝含量及盐基度的影响如图11所示。由图11可知,液固比为4时,产品中氧化铝含量为10.74%,盐基度为45.76%。随着液固比降低,氧化铝含量和盐基度进一步降低,液固比小于6时,产品中的氧化铝含量和盐基度均低于30%。主要原因是液固比越大,铝酸

钙粉添加量越少,氧化铝和氧化钙浸出量减少,导致氧化铝含量和盐基度偏低;液固比过小时,酸液过浓不利于过滤和铝酸钙中元素浸出,因此,确定最佳液固比为4,料浆过滤后得到铝酸钙渣,经干燥处理后可直接循环利用。

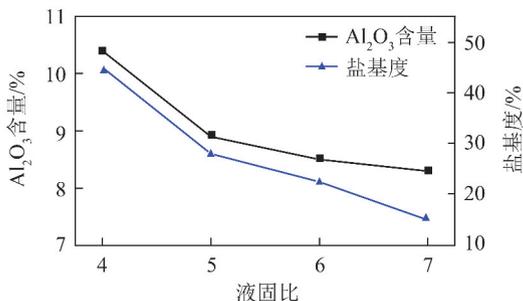


图11 铝酸钙粉添加量对产品氧化铝质量浓度和盐基度的影响

Fig. 11 Effect of addition of calcium aluminate on the mass concentration of aluminum oxide and basicity for the product

### 2.3.2 聚合温度的影响

选取酸浸液 50 mL, 铝酸钙粉 12.50 g, 分别在 40、60、80、100 °C 下聚合 120 min, 冷却至室温后测定产品中氧化铝含量和盐基度。

聚合温度对聚合氯化铝产品中氧化铝含量和盐基度的影响如图 12 所示。可知, 随反应温度升高, 聚合氯化铝产品中氧化铝含量逐渐升高。聚合温度为 40 °C 时, 聚合氯化铝产品中氧化铝含量为 9.27%, 盐基度为 28.03%; 聚合温度升至 100 °C, 产品中氧化铝含量和盐基度小幅上升, 氧化铝含量为 10.50%, 盐基度为 49.60%。氧化铝含量变化不明显, 这是由于反应温度过高, 反应体系盐酸挥发过快, 实际参与铝酸钙中铝钙元素浸出的质子酸减少, 不利于氧化铝和盐基度的提升; 而温度过低则导致反应速率变慢, 相同时间下浸出效果较差。从节约能源、降低成本的角度考虑, 最佳聚合温度为 80 °C。

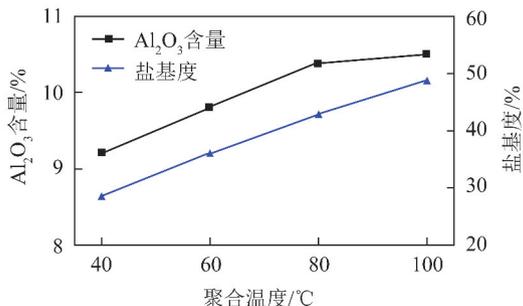


图12 聚合温度对产品氧化铝质量浓度和盐基度的影响

Fig. 12 Effects of polymerization temperature on the mass concentration of aluminum oxide and basicity for the product

### 2.3.3 聚合时间的影响

选取酸浸液 50 mL, 铝酸钙粉 12.50 g, 在 80 °C 下分别聚合 60、80、100、120 min, 冷却静置至室温后测定产品中氧化铝含量和盐基度。

聚合时间对聚合氯化铝产品中氧化铝含量和盐基度的影响如图 13 所示。可知, 反应时间为 60 min 时, 氧化铝含量为 9.63%, 盐基度为 42.30%; 随着聚合时间增加, 氧化铝含量以及盐基度逐渐增大, 聚合时间达到 120 min 时, 氧化铝含量为 10.10%, 盐基度为 48.83%。结果表明, 聚合时间对聚合效果具有一定的促进作用, 但效果不明显。这是由于随着反应时间延长, 大部分质子酸已反应完毕, 酸度逐渐降低。从提高铝酸钙浸出效果和提高产品指标的角度考虑, 选取的最佳聚合时间为 120 min。

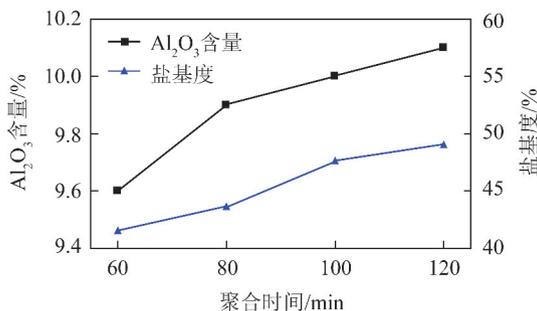


图13 聚合时间对产品氧化铝质量浓度和盐基度的影响

Fig. 13 Effect of polymerization time on the mass concentration of aluminum oxide and basicity for the product

## 2.4 产品指标分析

试验确定了以气化渣为原料、铝酸钙粉为碱化剂制备聚合氯化铝的最优条件为: 气化渣酸洗液循环次数为 4 次, 其酸液中铝离子浓度为 28 g/L, 铝酸钙粉用量为 12.50 g/50 mL, 聚合温度为 80 °C 以及聚合时间为 120 min。在上述工艺条件下进行重复试验, 得到的聚合氯化铝产品指标见表 2, 气化渣和铝酸钙粉中的重金属元素含量见表 3。由表 3 可知, 最终产品的铁含量及 pH(10 g/L) 均符合 GB/T 22627—2014 要求, 产品中铅、铬、砷等重金属元素含量均未超出标准。

表2 气化渣与铝酸钙粉样品的重金属含量

Table 2 Chemical composition of the CGR and calcium aluminate sample %

样品	HgO	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb	CdO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
气化渣	0	0.93	0.02	0.03	0.45
铝酸钙粉	0	0	0	0	0

表3 产品指标

Table 3 Product index of PAC product

项目	国家标准	重复试验 1	重复试验 2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量分数/%	6.00	10.60	10.45
盐基度/%	30.0~95.0	44.20	44.15
pH(10 g/L)	3.5~5.0	4.0	4.0
Fe 质量分数/%	≤3.50	2.80	2.75
As 质量分数/%	≤0.000 50	0.000 16	0.000 39
Pb 质量分数/%	≤0.002 00	0.000 84	0.000 92
Cd 质量分数/%	≤0.001 00	0.000 36	0.000 40
Hg 质量分数/%	≤0.000 05	未检出	未检出
Cr 质量分数/%	≤0.005 00	0.001 70	0.001 90

### 3 结 论

1) 基于气化渣中氧化铝反应活性高的资源特点,通过考察酸浸过程不同因素对氧化铝浸出率的影响规律,确定其最佳工艺条件为:酸浓度 300 g/L,反应时间 120 min,反应温度 90 ℃和液固比为 5。在该工艺条件下,氧化铝浸出率达到 44.00%,经循环 4 次后,酸液中铝离子浓度达 28.00 g/L。

2) 以该循环富铝酸液为聚铝原料,考察了聚合温度、聚合时间和铝酸钙粉的添加量对聚合过程氧化铝含量、盐基度的影响规律,明确其最佳工艺条件为聚合温度为 80 ℃,聚合时间为 120 min,铝酸钙粉添加量为 12.50 g/50 mL。在该工艺条件下,聚合氯化铝产品中氧化铝含量为 10%~11%,盐基度为 44%~50%,铅、铬、砷等重金属元素含量均符合工业废水处理采用的聚合氯化铝产品指标 GB/T 22627—2014。

### 参考文献(References):

[1] CHIKNAIKIN N. Coal gasification and its application[M]. 北京:科学出版社,2009.

[2] 李贺. 中国煤间接液化技术及未来前景概述[J]. 内蒙古石油化工,2014,7(8):97-154.

[3] 商晓甫,游洋洋,周金倩,等. 煤气化渣利用技术研究现状及应用趋势浅析[C]//2016 中国环境科学学会学术年会论文集. 海口:中国环境科学学会,2016:823-826.

[4] POMYKALA R. The mechanical properties of coal gasification slag as a component of concrete and binding mixtures[J]. Polish Journal of Environmental Studies,2014,23(4):1403-1406.

[5] WONGKEO W, CHAIPANICH A. Compressive strength, micro-structure and thermal analysis of autoclaved and air cured structural lightweight concrete made with coal bottom ash and silica fume[J]. Materials Science & Engineering A,2010,527(16):3676-3684.

[6] POMYKALA R. The mechanical properties of coal gasification slag as a component of concrete and binding mixtures[J]. Polish Journal of Environmental Studies,2014,23(4):1403-1406.

[7] 周梦福. 近年来聚合氯化铝生产工艺的新发展[J]. 化工管理,2017(16):196.

[8] 李玉芳. 聚合氯化铝的生产技术及应用进展[J]. 化工文摘,2009(2):25-27.

[9] 郑怀礼,高亚丽,蔡璐微,等. 聚合氯化铝混凝剂研究与发展状况[J]. 无机盐工业,2015,47(2):1-5.

ZHENG Huaili,GAO Yali,CAI Luwei,et al. Research and development status of poly aluminum chloride coagulant[J]. Inorganic Chemicals Industry,2015,47(2):1-5.

[10] 李会泉,张建波,王晨晔,等. 高铝粉煤灰伴生资源清洁循环利用技术的构建与研究进展[J]. 洁净煤技术,2018,24(2):1-8.

LI Huiquan,ZHANG Jianbo,WANG Chenye,et al. Construct and research advance in clean and cyclic utilizations of associated resources in high-alumina coal fly ash[J]. Clean Coal Technology,2018,24(2):1-8.

[11] 焦洪军. 粉煤灰制备聚合氯化铝(PAC)的研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2008.

[12] 王丽华. 利用高铝粉煤灰制备聚合氯化铝的实验研究[D]. 北京:中国地质大学,2006.

[13] 张建波. 高铝粉煤灰协同活化制备莫来石工艺基础研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所),2017.

[14] 杜冬云,李娜,林冲. 利用粉煤灰和酸性含铝废水制备聚合氯化铝[J]. 中南民族大学学报(自然科学版),2011,30(2):10-13.

DU Dongyun,LI Na,LIN Chong. Preparation of polyaluminum chloride(PAC)from fly ash and acidic wastewater containing aluminum[J]. Journal of South-Central University for Nationalities(Natural Science Edition),2011,30(2):10-13.

[15] 王锐刚,王亮梅. 煤矸石制备聚合氯化铝及其废水处理研究[J]. 水处理技术,2013,39(3):48-50.

WANG Ruigang,WANG Liangmei. Preparation of polymeric aluminum chloride from coal ganue and its application on waste water treatment[J]. Water Treatment Technology,2013,39(3):48-50.

[16] 张桂珍. 用铝灰制备聚合氯化铝工艺研究[J]. 天津化工,1998,2(1):21-24.