

粉煤灰改性制备多金属复合材料及其对磷的去除研究

于生慧*, 胡小敏, 何嘉宁, 郭军康, 张 蕾

(陕西科技大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021)

摘要:以粉煤灰(FA)为原料,通过 NaOH 熔融改性制备具有大比表面积和介孔结构的多金属复合材料。考察了溶液 pH、吸附剂用量、接触时间、磷初始浓度等因素对复合材料吸附水体中磷的影响。结果表明,基于粉煤灰制备的复合材料在酸性条件下对磷酸盐有着良好的吸附效果,接触 30 min 内即可达到吸附平衡,最大吸附容量高达 51.61 mg/g,比原粉煤灰的吸附容量提升约 16 倍。复合材料对磷的吸附主要通过静电吸引作用,吸附过程符合准二级动力学模型,热力学符合 Langmuir 模型。

关键词:粉煤灰;改性;复合材料;吸附;磷

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0141-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.028

Preparation of polymetallic composites through modifying fly ash and its removal ability to phosphorus

YU Sheng-hui*, HU Xiao-min, HE Jia-ning, GUO Jun-kang, ZHANG Lei

(School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Polymetallic composites with high surface area and mesopores structure are prepared through roasting fly ash with NaOH. Moreover, the effects of solution pH, adsorbent dosage, contact time and initial concentration of phosphorus on the adsorption of the polymetallic composites to phosphorus in water are investigated systematically. It is indicated by the results that the prepared composites exhibit high adsorption efficiency for phosphates in acidic conditions, the adsorption equilibrium can be reached within 30 minutes of contact time and the maximum adsorption capacity of the composites is 51.61 mg·g⁻¹, which is 16 times that of raw fly ash. The composites mainly adsorb phosphate ions via electrostatic attraction, and the adsorption process perfectly follows the pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm.

Key words: fly ash; modification; composites; adsorption; phosphorus

磷是生物体所需的基本元素,在农作物生长和粮食生产中起着举足轻重的作用^[1]。然而,过量的磷的排放会导致湖泊、河流等水体发生富营养化,严重影响水体水质和观赏价值^[2-3]。因此,如何高效去除水体中的磷来缓解水体富营养化具有重要的意义。目前,常见的除磷方法主要有吸附法、化学除磷法、生物除磷法、生物与化学方法协同除磷法,其中,吸附法由于其效率高、操作简便、成本低廉、二次污染少等特点已成为国内外众多学者的研究热点^[4-6]。目前常用的吸附剂材料有膨润土、海泡石、沸石、活性炭、钢渣、粉煤灰、纳米材料等^[7-10]。然而,部分吸附剂因其成本高昂或吸附率低等问题而限制了其在实际污水处理中的应用推广,寻找更为经济、高效、生态的除磷吸附剂仍然是一个挑战。

粉煤灰(FA)是煤在高温燃烧后产生的一种银灰色或灰色的大宗固体废物,其形貌结构呈粉末状颗粒物,主要由 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO 等氧化物组成,并含有少量未燃炭残渣^[11-12]。据统计,我国每年一半以上的煤炭资源用于燃煤发电,2020 年底粉煤灰的年产量达到 9 亿 t,累积堆积量已达 30 亿 t^[13]。粉煤灰的长期堆积不仅使大量的土地资源被占用,其中的有害元素还会对周围水资源和土壤环境造成恶劣的影响。然而,粉煤灰中含有硅、铝、钙等元素的氧化物以及活性炭、沸石等具有交换特性的微粒,对水体中的污染物具有一定的物理、化学吸附能力。粉煤灰已被用于废水中燃料、有机物、重金属等污染物的去除。Mohan 等^[14]研究发现粉煤灰可以取代成本高昂的吸附剂去除废水中染料;Bhaskar 等^[15]

收稿日期:2023-03-14;修回日期:2023-06-19

基金项目:国家自然科学基金(41702038);陕西省自然科学基金(2019JM-375);陕西省科技创新团队项目(2022TD-09);陕西省重点产业链项目(2022ZDLNY02-02)

作者简介:于生慧(1989-),男,博士,讲师,研究方向为环境矿物学,通讯联系人,yu2008hefei@163.com。

采用粉煤灰通过间歇反应器去除水体中的甲酚,发现其吸附性能优于市售的活性炭; Ricou - Hoeffler 等^[16]证明粉煤灰对溶液中的 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 等重金属离子也有着良好的去除效果。然而,粉煤灰本身虽然具备一定的吸附性能,但是其自身的吸附容量相对较低,需要通过适当的方法处理后才能使其吸附性能得到极大的改善^[17-19]。目前常用的粉煤灰改性方法有热改性、酸改性、碱改性、盐改性和混合改性。刘鹏等^[20]采用硫酸改性的粉煤灰,在其投加质量浓度为 3 g/L(溶液)、废水的初始铅质量浓度为 100 mg/L、pH 为 8 的实验条件下,对铅的去除率可达 86.3%。Kobayashi 等^[21]采用氢氧化钠溶液水热改性的粉煤灰处理初始质量浓度为 10 mg/L 的铅和汞废水,在 pH 为 3、粉煤灰投加质量为 0.2 g/L 的条件下,对废水中汞和铅的吸附量分别达到 7.5 mg/g 和 25.5 mg/g,比原粉煤灰的吸附量分别高出约 7 倍和 10 倍。余荣台等^[22]使用盐酸和硫酸混合改性的粉煤灰,在投加质量浓度为 15 g/L(溶液)、磷初始质量浓度为 30 mg/L、pH 为 7 的条件下,废水中磷的去除率可提升到 96%。然而,目前通过改性粉煤灰处理废水中磷的研究相对较少。

笔者以粉煤灰为原材料,通过熔融改性制备多金属复合材料,并系统研究所制备的复合材料对水体中磷的处理性能。

1 材料与试剂

1.1 材料

粉煤灰(FA)采集自陕西省西安市大唐热电厂。

1.2 试剂

盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;实验用水为去离子水。

2 实验方法

2.1 复合材料的制备

采用熔融法对粉煤灰进行改性,具体步骤如下:将 10 g 粉煤灰与 20 g NaOH 按照 2:4 的质量比进行充分混匀,然后将其置于铝制坩埚中,于马弗炉 400℃ 条件下煅烧 4 h,冷却后用去离子水洗涤至中性,并放入 60℃ 烘箱中干燥,备用。

2.2 复合材料对水体中磷的去除

将磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)溶解于去离子水中配置浓度为 100 mmol/L 的模拟含磷废水贮备液,后

续实验过程中所需的含磷废水均通过稀释该贮备液获得。

2.2.1 pH 对吸附磷的影响

称取质量为 50 mg 的制备材料分别置于 8 个 100 mL 的烧杯中,加入体积为 50 mL、初始浓度为 2 mmol/L 的模拟含磷废水,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液以及 0.1 mol/L 盐酸溶液将含磷废水 pH 分别调节至 2、2.5、3、3.5、4、5、6、7,在温度为 25℃、磁力搅拌器转速为 160 r/min 的条件下反应 6 h 后,用 0.22 μm 的滤头过滤上清液,并通过紫外分光光度计测定含磷废水中磷的残留浓度。

2.2.2 吸附剂投加量对吸附磷的影响

称取一定质量(10、30、50、70、90 mg)的熔融改性后粉煤灰(RFA)分别置于 5 个 100 mL 的烧杯中,加入 50 mL 浓度为 2 mmol/L 的模拟含磷废水,pH 调至 2.5,在温度为 25℃、磁力搅拌器转速为 160 r/min 的条件下反应 6 h 后,用 0.22 μm 的滤头过滤上清液,并通过紫外分光光度计测定含磷废水中磷的残留浓度。

2.2.3 接触时间对吸附磷的影响

量取 50 mL 浓度为 2 mmol/L 的模拟含磷废水,将初始 pH 调节为 2.5,称取 50 mg 材料放入溶液体系,磁力搅拌反应。分别在 0.5、1、2、4、6 h 后对液体样品进行取样,并测试残留浓度。

2.2.4 复合材料对磷的吸附容量

分别量取 50 mL 浓度为 0.1、0.2、0.5、1、1.5、2 mmol/L 和 2.5 mmol/L 的含磷废水,调节初始 pH 为 2.5。称取 50 mg 材料加入到溶液体系,磁力搅拌反应 2 h。反应结束后保留固体样品并对残留质量浓度进行测定。

2.2.5 吸附动力学拟合

对实验数据进行准一级动力学模型和准二级动力学模型拟合:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$q_t = (K_2 q_e^2 t) / (1 + K_2 q_e t) \quad (2)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附量,mg/g; q_e 为平衡吸附量,mg/g; t 为吸附时间,min; K_1 为准一级动力学吸附速率常数; K_2 为准二级动力学吸附速率常数。

2.2.6 吸附热力学拟合

采用 Langmuir 模型[式(3)]和 Freundlich 模型对吸附平衡数据进行拟合:

$$q_e = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: q_e 为单分子层吸附量,mg/g; C_e 为吸附平衡时

磷的质量浓度, mg/L; q_m 为理论最大饱和和吸附量, mg/g; K_L 为 Langmuir 平衡常数; K_F 为 Freundlich 平衡常数; n 为与吸附强度或吸附程度有关的特征常数。

2.3 分析方法

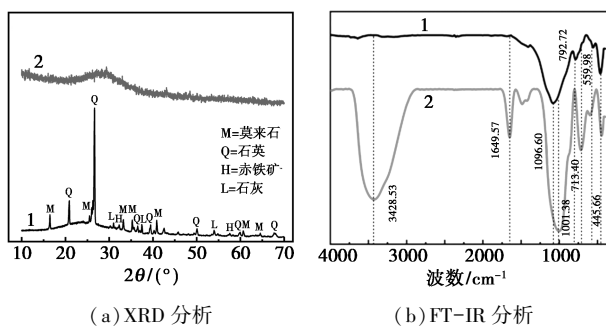
利用 X 射线衍射仪 (XRD: D/MAX 2600) 并结合 Jade 软件分析复合材料组成; 利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR: INVENIO) 对材料表面官能团进行分析; 利用光电子能谱仪 (XPS: ESCALAB 250Xi) 分析材料的元素及价态; 利用场发射扫描电子显微镜 (SEM: Zeiss Gemini 300) 观察材料的形貌特征; 利用比表面积测试仪 (BET: ASAP2460) 对其比表面积和孔径进行测定; 利用紫外分光光度计 (T2602, 上海佑科仪器仪表有限公司生产) 测定磷的浓度。

3 结果与讨论

3.1 复合材料的表征

3.1.1 XRD 及 FT-IR 分析

FA 和 RFA 的 XRD 及 FT-IR 分析结果如图 1 所示。从图 1(a) 可知, FA 中主要矿物成分是莫来石 ($Al_6Si_2O_{13}$) 和石英 (SiO_2)。莫来石的衍射峰主要出现在 2θ 为 16.25、33.87、35.35、42.09° 附近, 石英的衍射峰主要集中在 2θ 为 20.86° 和 26.74° 附近。熔融改性粉煤灰中原有的莫来石和石英等衍射峰消失, 呈现出非晶的驼峰, 说明通过 NaOH 低温焙烧后粉煤灰的晶体结构被完全破坏, 生成非晶物质^[23-24]。这是因为 FA 中 Al_2O_3 、 SiO_2 和其他的铝硅酸盐玻璃相成分与 NaOH 高温反应后 Si—O 键和 Al—O 键发生断裂, 导致 FA 中原有的主要晶体结构转化为无定形形态^[24-26]。



(a) XRD 分析

(b) FT-IR 分析

1—FA; 2—RFA

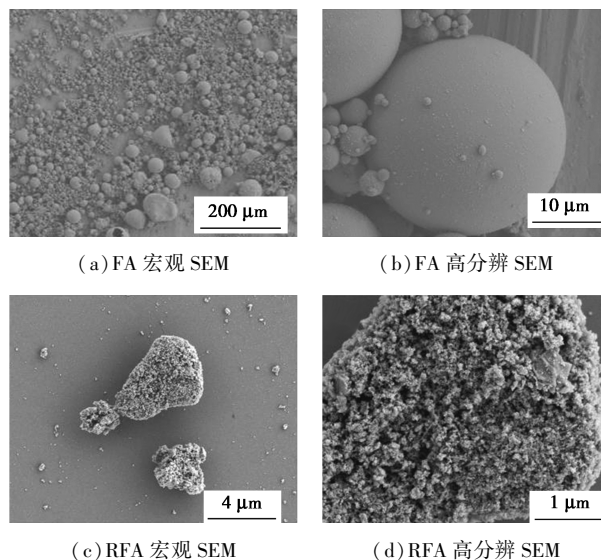
图 1 FA 和 RFA 的 XRD 及 FT-IR 分析

从图 1(b) 可知, FA 在 $1\ 096.60\ cm^{-1}$ 和 $792.72\ cm^{-1}$ 处的峰为 TO_4 (T 为 Si 或 Al) 四面体的非对称拉伸振动带和对称拉伸振动带^[27], $445.66\ cm^{-1}$

附近是 Si—O (Al—O) 的弯曲振动峰^[28]。而改性后的 RFA 在 $3\ 428.53\ cm^{-1}$ 处出现 1 个新的宽峰, 属于—OH 的拉伸振动带^[29], 这是由于 FA 与 NaOH 煅烧反应后引入—OH 基团所致。 $1\ 649.57\ cm^{-1}$ 附近的特征峰是间隙水 H—O—H 的弯曲振动带^[30], $713.40\ cm^{-1}$ 附近出现的尖峰是 TO_4 的对称拉伸^[31]。此外, 相较于 FA 的 FT-IR 图谱, RFA 中的非对称拉伸振动的峰变得更尖锐并且移到 $1\ 001.38\ cm^{-1}$ 附近, $792.72\ cm^{-1}$ 附近的振动带明显消失。这是由于 FA 表面层晶体结构中的 Al—O 键和 Si—O 键在 NaOH 焙烧反应过程中被破坏, 致使 $[SiO_4]$ 和 $[AlO_6]$ 的聚合度降低^[32]。在 $559.98\ cm^{-1}$ 和 $445.66\ cm^{-1}$ 附近的振动带也有所减弱, 这是由于 FA 中的 SiO_2 和 Al_2O_3 与 NaOH 发生反应后, 使其一部分 Si 和 Al 元素被释放所致。

3.1.2 SEM 分析

通过 SEM 电镜对粉煤灰改性前后的形貌结构进行观测, 结果如图 2 所示。由图 2(a) 和图 2(b) 可见, 粉煤灰原样表现为规则的球体, 颗粒大小不一, 表面致密光滑, 几乎未观察到孔隙结构, 观察结果与文献^[33-34]中的报道一致。从图 2(c) 和图 2(d) 中可以看出, 熔融改性后的粉煤灰表面变得十分粗糙, 有大量的不规则孔隙, 这是 FA 表面玻璃体中的 SiO_2 和 Al_2O_3 与 NaOH 反应后被破坏而溶出所致^[25]。FA 表面顽固的玻璃相结构被破坏后, 有利于其比表面积增大及吸附性能的提高^[35]。相应地, Mapping 分析图显示, 熔融粉煤灰主要元素仍是 Si、O、Al、Fe、Ca, 元素均匀分布, 表明通过熔融改性粉煤灰成功制备了含 Ca、Fe、Al 多种金属元素的复合材料。



(a) FA 宏观 SEM

(b) FA 高分辨 SEM

(c) RFA 宏观 SEM

(d) RFA 高分辨 SEM

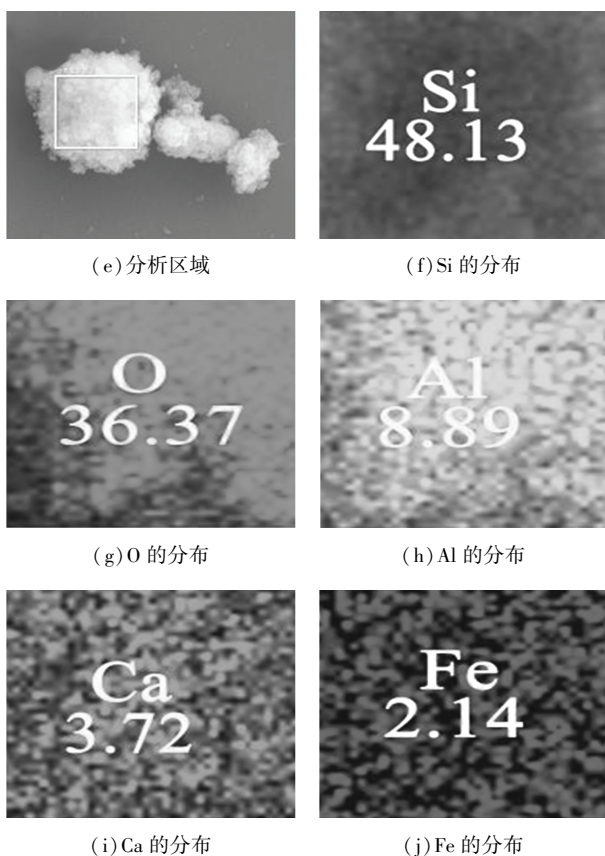


图 2 FA 和 RFA 的 SEM 图及 RFA 的 Mapping 分析图

3.1.3 N₂ 吸附-解吸等温线及其孔径分布

熔融改性粉煤灰所制备的复合材料的 N₂ 吸附-解吸等温线及其孔径分布如图 3 所示。从图 3 中可以看出,复合材料的 N₂ 吸附解吸曲线属于 IV 型吸附等温线,磁滞线的形状接近 H₃ 型,且孔径在 2~110 nm 之间,说明 RFA 具有介孔结构特性^[36]。复合材料的 BET 比表面积为 83.5 m²/g,相比于原粉煤灰的 1.9 m²/g,RFA 比表面积增加近 44 倍,说明粉煤灰的改性改变了原有的孔隙结构,极大地提升了其吸附性能。

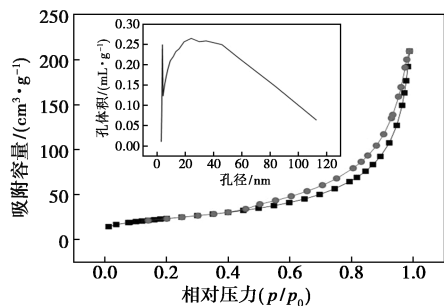
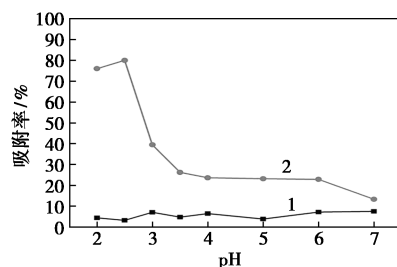


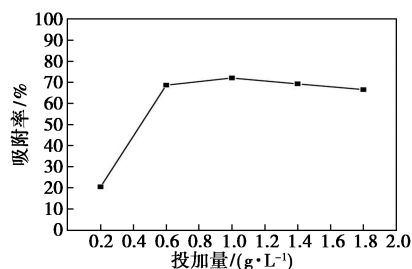
图 3 复合材料的 N₂ 吸附-解吸等温线及其孔径分布

3.2 复合材料对磷的吸附研究

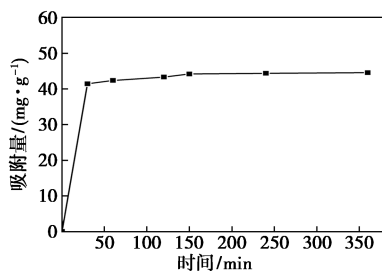
不同参数对 RFA 除磷效果的影响如图 4 所示。



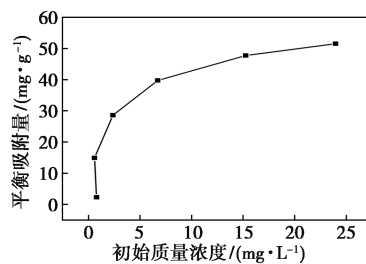
1—FA;2—RFA
(a) 初始 pH



(b) 不同 RFA 投加量



(c) 反应时间



(d) 初始质量浓度

图 4 不同参数对 RFA 除磷效果的影响

从图 4(a)中可以看出,在 pH 为 2.5 时,粉煤灰改性复合材料对磷的去除效果最佳,去除率达到 80.03%;在 pH 为 2.5~3.5 之间,去除率迅速下降,3.5~6.0 之间变得平缓,pH 在 6.0~7.0 之间,去除率进一步降低。磷酸根离子(H₃PO₄、H₂PO₄⁻、HPO₄²⁻和 PO₄³⁻)在水中的形态取决于溶液的 pH,H₃PO₄的 pK_{a1}、pK_{a2}和 pK_{a3}分别为 2.2、7.2 和 12.4^[37]。因此,在 pH 2.5~7.0 范围内,H₂PO₄⁻和 HPO₄²⁻是磷酸盐主要的存在形式。同时,在较低 pH 下,H⁺含量较

高,使得 RFA 表面的正电荷增加,对带负电荷的磷酸根具有静电吸引作用,去除率较高。此外,在较强的酸性环境下,RFA 内部层的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等金属氧化物会发生溶解,解离出的金属离子与磷酸根产生絮凝沉淀,使得磷的去除量增加^[38-39];当 $\text{pH}<2.5$ 时,含磷溶液中的 H^+ 浓度过大,RFA 内部层的金属氧化物会过度溶解,导致 RFA 的骨架结构被破坏,影响了复合材料的吸附点位;并且磷酸根主要以 H_3PO_4 的形式存在,静电吸引力较弱,从而复合材料对磷的去除率低于在 pH 为 2.5 时的效果。随着 pH 增大,溶液中 H^+ 含量逐渐减少, OH^- 逐渐增多,会与磷酸根离子竞争吸附位点,从而 RFA 对磷的去除率降低,尤其在 pH 为 7 时,去除率仅有 13.36%。未改性粉煤灰由于比表面积小、结构稳定,在 pH 2.5~7.0 范围内对磷去除率低于 5.0%。 pH 影响实验结果表明,通过熔融改性,粉煤灰对磷的去除效率大幅提升。

从图 4(b)中可以看出,在 RFA 的质量浓度为 0.2~1.8 g/L 时,去除率先迅速增大后趋于平缓。在投加质量浓度为 0.6 g/L 时,磷的去除率最大,达到了 72.05%。随着投加量持续增加到 1.8 g/L 时,复合材料对磷的去除率保持稳定。原因是 RFA 投加质量浓度在初始增加阶段,反应体系中能提供的磷吸附位点也会随之增加,溶液中的磷酸根离子可以有效利用此部分吸附点位,从而促进 RFA 对磷的吸附。当 RFA 增加到一定用量后,吸附位点出现过剩情况,吸附反应达到饱和状态,所以致使去除率不再发生明显变化,但吸附量会持续下降。此外,投加质量浓度的过度增加会导致溶液中吸附剂颗粒间的团聚效应,使得部分吸附位点堵塞,从而阻碍磷酸根离子在 RFA 中的进一步吸附,导致去除率有一定的下降趋势^[40]。

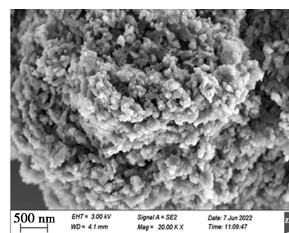
从图 4(c)中可以看出,在初始吸附时间段内 ($t<30$ min),磷的吸附容量随吸附时间的增加而快速上升,接触反应 30 min 复合材料对磷的吸附量即增加到 44.29 mg/g;当超过 30 min 后,吸附容量的上升变得平缓,并在 120 min 时达到饱和,此时吸附量为 44.67 mg/g。原因是在前期快速吸附阶段,RFA 表面的吸附位点很充足,致使磷酸根离子被快速地吸附到材料表面的空白位点上^[41];此外,在初始阶段,高浓度的磷溶液界面与 RFA 的固体界面会形成较高的浓度梯度差,从而会产生较高的吸附驱动力,使吸附质更容易吸附到吸附剂上^[42]。随着吸附时间的延长,RFA 表面的空白位点被充分占据,

使得磷酸根离子很难再吸附到吸附剂上,从而吸附量不再有明显变化,最终达到平衡状态。接触时间实验结果表明,粉煤灰改性后的复合材料对磷有着较高的吸附效率。磷初始浓度实验显示改性后粉煤灰对磷的最大吸附容量为 51.61 mg/g;相同实验条件下,粉煤灰原样对磷的吸附容量仅为 3.19 mg/g。通过熔融改性后,粉煤灰对磷的去除容量提升了约 16 倍。

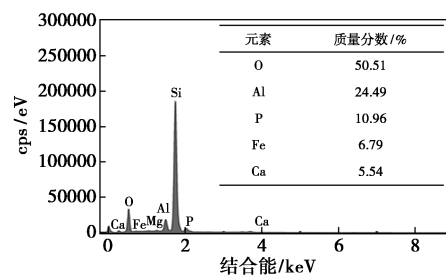
3.3 吸附机理分析

3.3.1 吸附磷后复合材料的表征

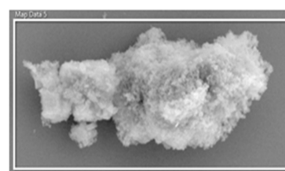
为了进一步探究复合材料对磷的吸附机理,对最佳条件下反应后的熔融粉煤灰进行扫描电镜 (SEM) 分析、EDS 及 Mapping 分析,结果如图 5 所示。由图 5(a)中可以看出,吸附磷后的复合材料表面仍保持多孔粗糙的结构,说明吸附过程没有对熔融粉煤灰的微观结构产生显著影响。由图 5(b)中可以看出,吸附磷之后的复合材料中主要以 O、Al、



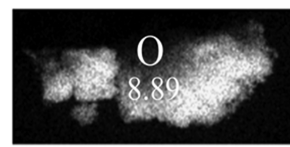
(a) SEM 图



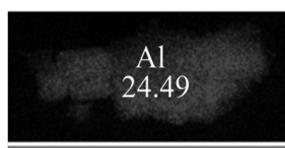
(b) EDS 图



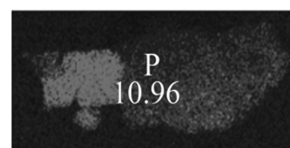
(c) Mapping 分析区域



(d) O 的分布



(e) Al 的分布



(f) P 的分布

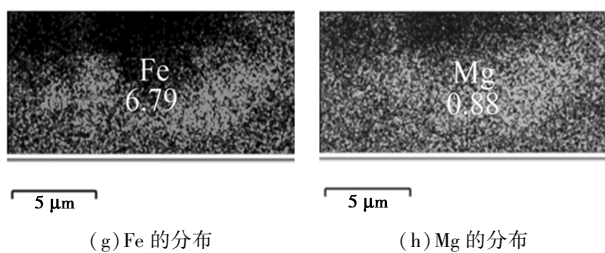
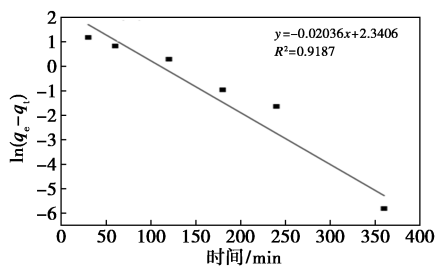


图 5 RFA 吸附磷后的 SEM、EDS 及 Mapping 分析图

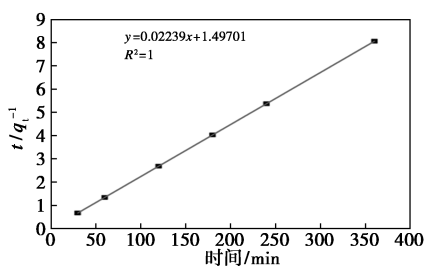
P、Fe、Ca 等元素为主。相应的 Mapping 分析进一步表明 P 元素富集于复合材料表面,说明 RFA 主要以吸附方式去除溶液中的磷酸根离子。

3.3.2 吸附动力学拟合

为了研究吸附剂与吸附质之间的吸附速率^[43],将 RFA 对磷的吸附数据利用准一级动力学和准二级动力学模型进行线性拟合,结果如图 6 所示,拟合的相关参数如表 1 所示。从图 6 和表 1 中可以看出,RFA 对磷的吸附动力学行为更符合准二级模型,表明该吸附过程以化学吸附机制为主。



(a) 准一级动力学拟合曲线



(b) 准二级动力学拟合曲线

图 6 准一级动力学拟合和准二级动力学拟合曲线

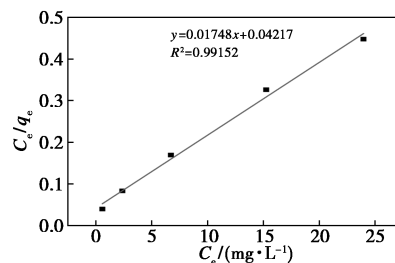
表 1 RFA 对磷去除的准一级、准二级拟合参数

pH	准一级模型			准二级模型		
	$q_{e,exp}/$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_1/$ (min^{-1})	R^2	$k_2/$ [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$]	R^2	
2.5	44.667	0.02036	0.9187	0.02239	0.9999	

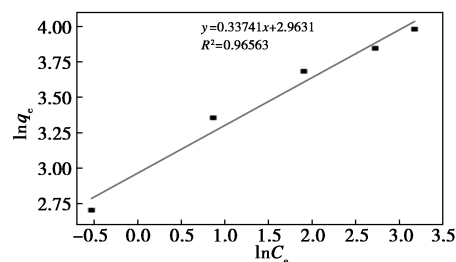
3.3.3 吸附热力学拟合

利用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对数据进

行吸附热力学线性拟合,结果如图 7 所示,拟合的相关参数如表 2 所示。从图 7、表 2 中可以看出,熔融改性粉煤灰对磷的吸附更符合 Langmuir 模型,说明该吸附过程以单分子层吸附为主。



(a) Langmuir 吸附等温模型拟合



(b) Freundlich 吸附等温模型拟合

图 7 Langmuir 及 Freundlich 吸附等温模型拟合曲线

表 2 Freundlich 和 Langmuir 拟合参数

Freundlich 模型			Langmuir 模型		
K_F	$1/n$	R^2	K_L	q_m	R^2
18.63982	0.33741	0.96563	0.12224	71.7979	0.91152

4 结论

通过 NaOH 熔融法对粉煤灰进行改性,成功获得了具有大比表面积和介孔结构的多金属氧化物复合材料,该复合材料的比表面积为 $83.5 \text{ m}^2/\text{g}$,比原粉煤灰提升了约 44 倍。对磷的吸附实验表明,在酸性条件下复合材料对阴离子磷酸根具有较好的去除效果,最大吸附容量为 51.61 mg/g ,远高于未改性粉煤灰对磷的去除能力。吸附磷后的复合材料的结构未发生明显变化,说明复合材料主要通过静电引力作用实现对磷的去除。复合材料对磷的吸附符合准二级动力学模型,在热力学方面更适用 Langmuir 吸附等温线,表明复合材料对磷的吸附以化学吸附为主。由于固体废物粉煤灰来源广泛、改性过程简捷,对磷有着较高的吸附速率和吸附容量,因此,所制备的吸附剂在废物资源化和污染物治理方面有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Zhao T L, Li H, Huang Y R, *et al.* Microbial mineralization of struvite; Salinity effect and its implication for phosphorus removal and recovery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1324–1331.
- [2] Parsons S A, Smith J A. phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters [J]. *Elements*, 2008, 4(2): 109–112.
- [3] Hoewelmann J, Putnis C V. In Situ nanoscale imaging of struvite formation during the dissolution of natural brucite; Implications for phosphorus recovery from wastewaters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(23): 13032–13041.
- [4] Eljamal O, Khalil A M E, Sugihara Y, *et al.* Phosphorus removal from aqueous solution by nanoscale zero valent iron in the presence of copper chloride [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 293: 225–231.
- [5] Donnert D, Salecker M. Elimination of phosphorus from waste water by crystallization [J]. *Environmental Technology*, 2010, 20(7): 735–742.
- [6] Wang W J, Hai P. Adsorptive removal of phosphate by magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C} @ \text{ZrO}_2$ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 469: 100–106.
- [7] 吕志江, 刘云国, 樊霆, 等. 改性粉煤灰吸附废水中 Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} 的试验研究 [J]. *非金属矿*, 2008, 31(3): 57–59.
- [8] 郝硕硕, 朱家亮, 黄慧, 吴文惠, 等. 改性沸石对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附平衡及动力学 [J]. *环境工程学报*, 2012, 6(8): 2693–2697.
- [9] 计海洋, 汪玉瑛, 吕豪豪, 等. 不同炭化温度制备的蚕丝被废弃生物炭对重金属 Cd^{2+} 的吸附性能 [J]. *应用生态学报*, 2018, 29(4): 1328–1338.
- [10] Duan J M, Su B. Removal characteristics of $\text{Cd}(\text{II})$ from acidic aqueous solution by modified steel-making slag [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 160–167.
- [11] Blissett R S, Rowson N A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash [J]. *Fuel*, 2012, 97: 1–23.
- [12] 石建稳, 陈少华, 王淑梅, 等. 粉煤灰改性及其在水处理中的应用进展 [J]. *化工进展*, 2008, 27(3): 10.
- [13] 于波, 邢鹏飞, 李雅茹, 等. 改性粉煤灰处理废水研究进展 [J]. *能源与节能*, 2020, 11: 78–79.
- [14] Mohan D, Singh K P, Singh G, *et al.* Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(15): 3688–3695.
- [15] Bhaskar, Dutta B, Jayanta B, *et al.* Removal of cresol from aqueous solution using fly ash as adsorbent; Experiments and modeling [J]. *Separation Science and Technology*, 2003, 38(6): 1345–1360.
- [16] Ricou-Hoeffler P, Lecuyer I, Cloirec P L. Experimental design methodology applied to adsorption of metallic ions onto fly ash [J]. 2001, 35(4): 970–976.
- [17] Meng R, Lv P, Yang Y, *et al.* Low-temperature alkali-modified fly ash as an effective adsorbent for removal of ammonia nitrogen, phosphorus and COD from the wastewater [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 569(1): 012026.
- [18] Xu W, Wang H, Zhu T. Mercury removal from coal combustion flue gas by modified fly ash [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25: 393–398.
- [19] Ghosh A, Saha P D. Optimization of copper adsorption by chemically modified fly ash using response surface methodology modeling [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 49(1–3): 218–226.
- [20] 刘鹏, 唐学红, 肖先举, 等. 硫酸改性粉煤灰处理含铅废水的工艺研究 [J]. *山东化工*, 2015, 44(13): 2.
- [21] Kobayashi Y, Ogata F, Nakamura T, *et al.* Synthesis of novel zeolites produced from fly ash by hydrothermal treatment in alkaline solution and its evaluation as an adsorbent for heavy metal removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(2): 103687.
- [22] 余荣台, 杨勇, 马湘, 等. 酸改性粉煤灰去除废水中磷酸盐的机理解析 [J]. *陶瓷学报*, 2017, 38(1): 82–86.
- [23] Wang J, Hao J, Liu D, *et al.* Flower stamen-like porous boron carbon nitride nanoscrolls for water cleaning [J]. *Nanoscale*, 2017, 28: 9787–9791.
- [24] Gao M, Ma Q, Lin Q, *et al.* Combined modification of fly ash with $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{FeO}_4$ and its adsorption of methyl orange [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 359: 323–330.
- [25] Huang X R, Zhao H H, Zhang G B, *et al.* Potential of removing $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ from contaminated water using a newly modified fly ash [J]. *Chemosphere*, 2020, 242: 125148.
- [26] Lin Z, Chen Y L, Zhang X H, *et al.* Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds [J]. *Materials Letters*, 2014, 119: 140–142.
- [27] Pipiška M, Florková E, Nemeček P, *et al.* Evaluation of Co and Zn competitive sorption by zeolitic material synthesized from fly ash using ^{60}Co and ^{65}Zn as radioindicators [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2019, 319: 855–867.
- [28] Wang B D, Zhou Y X, Li L, *et al.* Novel synthesis of cyano-functionalized mesoporous silica nanospheres (MSN) from coal fly ash for removal of toxic metals from wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 345: 76–86.
- [29] Jain D, Mishra M, Rani A. Synthesis and characterization of novel aminopropylated fly ash catalyst and its beneficial application in base catalyzed Knoevenagel condensation reaction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 95: 119–126.
- [30] Bhavna A Shah, Olutayo A Oluyinka, Ajay V Shah. Fly ash reuse as mesoporous Ca- and Mg-zeolitic composites for the seclusion of aniline from aqueous solution [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2019, 44: 289–304.
- [31] Huang X, Zhao H, Hu X, *et al.* Optimization of preparation technology for modified coal fly ash and its adsorption properties for Cd^{2+} [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122461.
- [32] Qiu R, Cheng F, Huang H. Removal of Cd^{2+} from aqueous solution using hydrothermally modified circulating fluidized bed fly ash resulting from coal gangue power plant [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 1918–1927.
- [33] Huang X, Zhao H, Hu X, *et al.* Optimization of preparation technology for modified coal fly ash and its adsorption properties for Cd^{2+} [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122461.

- [9] 杨宏泉,孙志刚,曲江山,等.中石化典型地区气化炉渣基础性分析研究[J].洁净煤技术,2021,27(3):101-108.
- [10] 江宏伟,樊丽华,于娜林,等.生物质与煤共萃取的研究进展[J].现代化工,2022,42(S2):39-42.
- [11] Fu B, Cheng Z Y, Wang D Z, *et al.* Investigation on the utilization of coal gasification slag in Portland cement: Reaction kinetics and microstructure [J]. Construction and Building Materials, 2022, 323: 126587.
- [12] 高鹏,李庆宏,田建平,等.煤气化炉渣路面基层材料研究与应用[J].武汉理工大学学报(交通科学与工程版),2021,45(1):155-160.
- [13] 尚颖颖,王新刚,王孝妹.甘肃华亭多原料浆气炉渣的特定研究[J].煤炭与化工,2022,45(4):135-138.
- [14] 高晓甫,马建立,张剑,等.煤气化炉渣研究现状及利用技术展望[J].环境工程技术学报,2017,7(6):712-717.
- [15] Schupsky J P, Netter T, Wu G X, *et al.* Crystal morphology data for viscosity modelling of fuel slags-supplementation of spinel phase and validation by crystallisation in entrained flow gasifiers [J]. Fuel, 2021, 303: 121114.
- [16] Wang J, Kong L X, Bai J, *et al.* Characterization of slag from anthracite gasification in moving bed slagging gasifier [J]. Fuel, 2021, 292: 120390.
- [17] 刘琪,尹洪峰,汤云,等.利用煤气化炉渣制备中空陶粒及其发泡机理研究[J].煤炭转化,2020,43(4):89-96.
- [18] 董茹,陈碧.气化炉渣吸附剂的制备及其处理洗煤废水效果的研究[J].当代化工,2019,48(6):1149-1153.
- [19] 马旭东,李辉,吴锋,等.高盐废水对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 激发煤气化炉渣基胶凝材料动力学性能的影响机理[J].材料科学与工程学报,2022,40(1):83-87.
- [20] 胡俊阳,黄阳,王维清,等.煤气化炉渣浮选精炭在染色废水中的应用[J].环境工程,2018,36(3):59-63.
- [21] Chen X Y, Hossain M F, Duan C Y, *et al.* Isotherm models for adsorption of heavy metals from water-A review [J]. Chemosphere, 2022, 307: 135545.
- [22] Chakraborty R, Asthana A, Singh A K, *et al.* Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: A review [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2022, 102(2):342-349.
- [23] 赵子科,陈春亮,柯盛,等.榴莲壳和不同炭材料对低汞溶液的吸附动力学[J].岩矿测试,2022,41(1):90-98.
- [24] Zhao W, Zhou Q, Tian Z Z, *et al.* Apply biochar to ameliorate soda saline-alkali land, improve soil function and increase corn nutrient availability in the Songnen Plain [J]. Science of the Total Environment, 2020, 722: 137428.
- [25] 谢邦廷,贺灵,江官军,等.中国南方典型富硒区土壤硒有效性调控与评价[J].岩矿测试,2017,36(3):273-281.
- [26] 赵炜,赵举,魏占民,等.气化炉渣改良风沙土对土壤水分物理性质的影响[J].水土保持研究,2022,29(2):64-69.
- [27] 尹春艳,赵举,刘虎,等.水煤浆气化炉渣对毛乌素沙地土壤改良与菊芋生长的促进效应研究[J].土壤通报,2021,52(6):1411-1417.
- [28] 宿俊杰,刘永兵,王鹤立,等.面向碱性农地镉污染土壤钝化的凹凸棒改性特征及效果研究[J].岩矿测试,2022,41(6):1029-1039.
- [29] Yudin A S M, Oumer A N, Roslan N M F, *et al.* Computational and experimental study on pressure drop in a fluidised bed with different air distributor designs [J]. International Journal of Automotive and Mechanical Engineering, 2020, 17(2):8043-8051.
- [30] 黄晶,孔亚丽,徐青山,等.盐渍土壤特征及改良措施研究进展[J].土壤,2022,54(1):18-23.
- [31] 刘蓉,邓茂,李莹莹,等.不同酸碱度土壤阳离子交换量的测定研究[J].中国环境监测,2020,36(1):125-130. ■

(上接第 147 页)

- [34] Lin Z, Chen Y L, Zhang X H, *et al.* Zeolites developed from mixed alkali modified coal fly ash for adsorption of volatile organic compounds [J]. Materials Letters, 2014, 119: 140-142.
- [35] Wang J, Hao J, Liu D, *et al.* Flower stamen-like porous boron carbon nitride nanoscrolls for water cleaning [J]. Nanoscale, 2017, 28: 9787-9791.
- [36] Amy-Louise J, Edward L, Orla W, *et al.* Understanding layered double hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4):105197.
- [37] Fu H, Yang Y, Zhu R, *et al.* Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 530: 704-713.
- [38] 宋磊,陈众,浦玉炳,等.改性粉煤灰的沉淀与吸附协同作用去除水体中磷研究[J].环境工程,2016,34(12):1-5.
- [39] Grubb D G, Guimaraes M S, Valencia R. Phosphate immobilization using an acidic type fly ash [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 76(2-3):217-236.
- [40] Chen G, Shah K J, Shi L, *et al.* Removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by synthetic mineral adsorbent: performance and mechanisms [J]. Applied Surface Science, 2017, 409: 296-305.
- [41] Alqadami A A, Naushad M, Allothman Z A, *et al.* Novel metal-organic framework (MOF) based composite material for the sequestration of U(VI) and Th(IV) metal ions from aqueous environment [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(41):36026-36037.
- [42] Motsi T, Rowson N A, Simmons M. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92(1-2):42-48.
- [43] Jiao C, Xiong J, Tao J, *et al.* Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-toughness and its heavy metal adsorption study [J]. International Journal of Biological Macromolecules: Structure, Function and Interactions, 2016, 83: 133-141. ■