

综述与专论

粉煤灰改性及其在废水处理中的应用现状研究

王占华¹, 周兵², 孙雪景¹, 彭举威¹

(1. 吉林建筑大学松辽流域水环境教育部重点实验室, 长春 130118; 2. 吉林省中实环境技术开发有限公司, 长春 130000)

摘要:粉煤灰是煤高温燃烧后的产物,在形成过程中形成了一定的多孔结构和较大的比表面积,具有一定的吸附能力,可以作为水处理材料。但由于原性粉煤灰吸附性能有限,对水中污染物的去除率较低,不能满足水处理的实际要求。因此,研究热点集中在对粉煤灰进行改性处理,增加粉煤灰中的活性组分,增大粉煤灰的比表面积,提高其性能,从而增强其对废水处理的效果。粉煤灰在废水处理领域的应用,增加了粉煤灰的综合利用途径,同时以废治废,符合节能环保政策。笔者对粉煤灰的改性方法及其在废水处理中的应用现状进行了总结,以期对粉煤灰的在废水处理中的综合利用提供参考。

关键词:粉煤灰;改性;废水

中图分类号:X703

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)04-0001-05

MODIFICATION OF FLY ASH AND ITS APPLICATION RESEARCH IN WASTEWATER TREATMENT

WANG Zhan-hua¹, ZHOU Bing², SUN Xue-jing¹, PENG Ju-wei¹

(1. Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment, Ministry of Education, Jilin Jianzhu University ChangChun, 130118; 2. Jilin Province Zhongshi Environmental Technology Development Company Limited, Changchun, 130000)

Abstract: Fly ash is a high temperature coal combustion products, the formation of a porous structure and large specific surface area, has certain adsorption capacity, can be used as material for water treatment. But because of raw fly ash adsorption properties limited, the water pollutant removal rate is low, can not meet the practical requirements of water treatment. Therefore, research focus on the fly ash modified fly ash, increases in the active components of fly ash, increases the specific surface area; improve its performance, thereby enhancing the effect of wastewater treatment. The fly ash modified method and its application in wastewater treatment are summarized, with a view of fly ash in waste water treatment by using reference.

Key Words: Fly ash, Modification; Wastewater

粉煤灰是煤粉经高温燃烧后形成的一中类似火山灰质的混合材料,是冶炼、化工、燃煤电厂等企业排出的固体废物^[1]。粉煤灰主要成分为 SiO₂、

Al₂O₃, 其中存在大量 Al、Si 等等活性点,能与吸附质通过化学键结合;同时粉煤灰的结构多孔,比表面积较大,因而具有一定的吸附性能,有时甚至可代替活性炭、硅胶等作为专用吸附剂^[2,3]。基于此,国内外许多学者利用粉煤灰作为水污染治理中的材料,在水处理中应用的主要作用机理为吸附,其中也包括接触絮凝、中和沉淀与过滤截留等协同

收稿日期:2013-08-14

基金项目:吉林省教育厅科技项目基金(吉教科合字[2013]第234号);吉林建筑工程学院青年科技发展基金(J20111024)

第一作者简介:王占华(1978-),讲师,博士,环境污染治理技术。

作用,但在利用过程中发现直接利用粉煤灰作基材处理废水中污染物时,存在粉煤灰吸附容量小,处理效率低等问题,于是近几年来对粉煤灰改性逐渐成为研究热点,不同的改性方法可使传统粉煤灰诸多物理化学性质发生不同程度的改变,应用其处理废水效果也都大幅提高。同时将改性的粉煤灰与其他水处理技术相结合,又获得了明显的废水处理效果,同时使得废水处理的方法得到了丰富。

1 粉煤灰的改性方法

粉煤灰在形成过程中,由于部分气体逸出而具有开放性孔穴,表面呈蜂窝状;部分气体未逸出被裹在颗粒内形成封闭性孔穴,内部也呈蜂窝状。前者由于孔穴暴露在表面,具有吸附性能;后者的吸附性能则很小,需用物理或化学方法打开封闭的孔穴,以提高其孔隙率及比表面积。使其处理废水的效果也将大幅提高。

1.1 无机改性剂改性粉煤灰

(1)酸改性:酸改性是将酸性物质 HCl、H₂SO₄ 等与粉煤灰混合反应。加入酸溶剂,不但能打开粉煤灰中的孔穴,还能生成大量新的微细小孔,使粉煤灰比表面积很大程度的增加,并且与 SiO₂、Al₂O₃ 作用分别生成水合硅胶和水合铝盐及硅铝凝胶等活性吸附物质。而且加酸可以破坏粉煤灰的网格结构,释放出大量的 Al³⁺、Fe³⁺和 H₂SiO₃ 等成分,Al³⁺、Fe³⁺可起絮凝沉降作用,H₂SiO₃ 可捕收悬浮颗粒,起混凝吸附架桥作用。几种作用综合使酸改性后的粉煤灰吸附能力较原始粉煤灰增强^[4]。如朱洪涛采用盐酸浸泡后的粉煤灰对模拟铬废水进行处理,实验结果表明:改性灰对铬废水的去除率(93.2%)较之原状粉煤灰(51.0%)提高了 42%,达到吸附平衡的时间也从原来的 120 min 缩短至 90 min^[5]。

(2)碱改性:用碱对粉煤灰进行改性,碱有助于含硅、铝材料的分解,使粉煤灰表面的二氧化硅发生化学解离而生成带负电荷的活性基团。此反应还导致 Si-O 和 Al-O 四面体结构的键松弛,继之反应向深度发展,使整个 Si-O 和 Al-O 四面体结构发生紊乱,活性内核暴露,粉煤灰表面粗糙度、表面能增加,吸附能力增强^[6]。通常采用两种改性方法:一是利用粉煤灰原灰与碱溶液在一定温度下混合改性;二是将粉煤灰采用煅烧、酸洗或

磁选工艺除去未燃尽炭和铁质等之后与 NaOH 溶液混合改性。woolard 等采用水热法以 NaOH 对粉煤灰进行改性,结果发现改性后的粉煤灰比表面积增加了 8 倍,阳离子交换能力也较原粉煤灰提高^[7]。Koukouzas 等采用氢氧化钠水热合成对粉煤灰进行改性,提高了粉煤灰的阳离子交换容量,对废水中的重金属有很好的去除效果^[8]。

(3)盐改性:粉煤灰盐改性主要方式有两种,一种为盐溶法,主要是添加助溶剂如 Na₂CO₃ 进行煅烧,使粉煤灰中的莫来石晶相和铝硅酸盐晶相分解,生成 NaAlSiO₄、Na₂SiO₃、NaAlO₂ 等酸性可溶物。卢俊研究发现助溶剂 Na₂CO₃ 和粉煤灰的浓度比为 1:3、煅烧温度为 800℃、煅烧时间为 1 h 时,粉煤灰 F⁻ 的吸附容量均显著提高^[9]。另一种方法是用离子交换法对活化后的粉煤灰进行改性,采用的阳离子主要有钠型、钙型、钾型、铁型等。不同阳离子改性粉煤灰的吸附性能主要是活化后的沸石晶格孔穴内 K⁺、Ca²⁺、Na⁺、Fe³⁺ 等阳离子可与溶液中的阳离子进行离子交换。张信等用 FeSO₄ 和 FeCl₃ 对粉煤灰进行离子改性,亚铁离子改性后的粉煤灰对较宽 pH 值范围的废水中磷具有良好的吸附去除效果^[10]。

(4)联合改性:几种改性方法的混合使用可以进一步提高粉煤灰对水中污染物的去除能力。如李尉卿等采用碳酸钠、硫酸及碳酸钠处理后再加硫酸等改性方法对粉煤灰进行改性,用其处理造纸废水、垃圾渗滤液和生活废水的结果表明,用 Na₂CO₃+H₂SO₄ 改性的粉煤灰的吸附性能优于其它改性剂^[11]。

1.2 有机改性剂改性粉煤灰

通常利用采用的有机改性剂多为表面活性剂,常用的有聚合物活性剂和高分子单体改性剂,如:聚丙烯酰胺、聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC)、十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)、溴化十四烷基苄基二甲基铵(BDTDA)以及丙烯酰胺等。通常可以采用干法和湿法两种方法进行粉煤灰改性,干法是将一定量的粉煤灰,放置在玻璃表面皿上,再取一定量配制好的改性剂喷洒于粉煤灰表面,充分搅拌后,烘干,即可得到粉煤灰粉体的表面改性产品;湿法是将三口烧瓶置于恒温水浴中,将恒温水浴置于磁力搅拌器上。在三口烧瓶中加入适量的蒸馏水和改性剂,搅拌均匀后,加入一定细度的粉煤灰,调节温度,反应一段时间冷却

后离心分离、沉淀,用蒸馏水洗涤烘干即可得到粉煤灰的表面改性产品^[12]。PDMDAAC 是较为常用有机改性剂,其带有大量正电荷的阳离子絮凝剂,沉降性很好,粉煤灰经 PDMDAAC 改性处理后,粉煤灰表面电性由负变为正。PDMDAAC 改性粉煤灰后,粉煤灰的表面更加凹凸不平,PDMDAAC 的部分包裹在粉煤灰表面,甚至有一部分进入粉煤灰的孔隙内部,粉煤灰表面呈疏松网络结构,比表面积成倍增大,表面能增强,亲水性增强。而且粉煤灰起到了助凝剂的作用,有利于絮体的增大和沉降。处理后的废水在较短的时间内达到澄清。岳钦艳等采用 PDMDAAC 对粉煤灰进行表面改性,结果表明,改性粉煤灰对活性黄和分散红紫的模拟染料废水都有很好的处理效果,其脱色机理以吸附中和为主,此改性粉煤灰可用于印染废水的处理^[13]。

2 改性粉煤灰在废水处理中应用

近年来许多研究人员关注应用改性粉煤灰来处理各种工业和生活废水,实践证明采用改性粉煤灰处理某些特定废水,不仅处理效果好,还可以达标排放;当作为其他处理技术的预处理工艺时,可以大大改善废水水质,B/C 值明显提高而且与其他水处理工艺结合使用可大幅减少粉煤的投加量,减少处理污泥的产生。

2.1 改性粉煤灰单独处理废水

改性粉煤灰去除废水中的有害物质主要是通过吸附,吸附包括物理吸附和化学吸附,改性粉煤灰除了能够吸附去除有害物质外,其富含的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等还能与废水中的有害物质作用使其絮凝沉淀,构成吸附-絮凝沉淀协同作用模式。

2.1.1 改性粉煤灰处理无机废水

许多学者开展了改性粉煤灰处理常见的无机废水中的污染物的研究,对无机废水中的磷、重金属等均具有很好的吸附去除效果。如彭喜花等以酸改性粉煤灰为吸附剂,处理低质量浓度(1 mg/L 左右)磷酸盐溶液,结果表明经过酸改性后粉煤灰的磷去除率显著提高,而且硫酸改性粉煤灰的除磷效果更好,磷去除率最高可达 97.68%^[14]。刘文辉等利用不同种类的酸对粉煤灰进行了改性处理,并将制备的酸改性粉煤灰用于对含磷废水的处理,结果表明原粉煤灰对含磷废水均有一定的除磷效果,硫酸改性粉煤灰对含磷废水的处理效

果有明显改善^[15]。许可采用改性粉煤灰对污水处理厂一沉池含磷废水进行净化,考察了 pH 值、吸附剂用量,反应时间和反应温度对净化过程的影响^[16]。刘茹等利用酸改性粉煤灰对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附的影响研究,当 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度为 10 mg/L,反应温度 303 K,pH=1 时,吸附量最大为 0.47 mg/g,吸附过程符合 Langmuir 等温吸附,吸附过程为自发进行的放热反应,反应动力学过程表明反应符合准二级动力学反应^[17]。王春蓉等人分别用盐酸、氢氧化钠、氯化钠和碳酸钠等改性剂来改性粉煤灰,以其对废水中氨氮的吸附效果进行评价,结果表明改性效果依次为:氢氧化钠>碳酸钠>氯化钠>盐酸,氢氧化钠改性粉煤灰的去除率可达到 46.55%^[18]。周笑绿等研究发现改性粉煤灰除镍性能与废水 pH 值、吸附时间、反应温度等因素有关,当 pH 小于 7 时,吸附起主导作用,随着 pH 值的升高,沉淀逐渐起主导作用,通过动力学及热力学研究表明:改性粉煤灰对含镍废水的吸附符合班厄姆吸附动力学方程及 Langmuir 吸附等温式,即符合单分子层吸附理论,且为自发、吸热过程^[19]。

2.1.2 改性粉煤灰处理有机废水

在改性粉煤灰对有机废水处理的研究中发现,改性粉煤灰对有机废水中的难降解有机物和可降解有机物都有较高的去除效率,如唐海采用改性粉煤灰(MCFA)吸附糖蜜废水中的有机污染物,对吸附行为和机理进行了考察和分析。结果表明,MCFA 投加量为 30 g/L 及 pH 为 5.0 的优化条件下,COD 去除率为 88.6%;吸附平衡表明, Freundlich 等温线最符合吸附模式;MCFA 对糖蜜废水的吸附过程为可行的,自发性的吸热反应^[20]。由于利用微生物处理可降解有机物具有无可比拟的显著优点,所以改性粉煤灰对有机废水的处理主要应用在对有机废水中难降解有机物的去除研究。如伍昌年等选用碱改性的粉煤灰,研究其对模拟含酚废水中苯酚去除效果,结果表明,投加 15g/L 处理苯酚质量浓度 30.0 mg/L 的模拟含酚废水,当吸附时间为 30 min,pH 为 6~7 时,对苯酚去除率达 98%,吸附等温线拟合结果符合 Freundlich 公式^[21]。杨子立等在粉煤灰表面接枝高分子季铵盐基团,对其进行表面改性以达到扩大粉煤灰孔径的目的,以克服因生物固着生长而使滤料纳污能力降低的问题,在温度 30℃,改性粉煤灰吸附剂投加质量浓度 33 g/L,pH=10,对油的去除率在以上^[22]。贾

小宁等以聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDMDAAC) 为改性剂,制备 PDMDAAC 改性粉煤灰.采用正交实验考察了制备条件对 PDMDAAC 在粉煤灰上的负载量的影响。在吸附温度为 30 ℃、初始分散蓝质量浓度为 50 mg/L、PDMDAAC 改性粉煤灰加入量为 4 g/L 的条件下,PDMDAAC 改性粉煤灰对分散蓝的去除率可达 98 %。PDMDAAC 改性粉煤灰对分散蓝的吸附符合 Langmuir 吸附模型^[23]。王景芸考察硫酸改性粉煤灰对活性艳红染料废水的吸附脱色作用,实验表明,硫酸浓度、粉煤灰活化温度、粉煤灰的加灰量、废水 pH 值及初始浓度对吸附活性均有影响,当硫酸浓度为 7 mol/L、活化温度为 300℃、粉煤灰加入量为 10 g/L 时,pH 值为 10、浓度为 20 mg/L 的染料溶液脱色率可达 97.8%^[24]。张正红等制备了阳离子聚丙烯酰胺改性粉煤灰,用其对模拟印染废水和实际印染废水进行了混凝脱色处理。当调节 pH 为 10、改性粉煤灰投加量为 3 mL、反应时间为 5 min 左右时,200 mL 实际印染废水的脱色率大于 95 %,比原粉煤灰均有很大程度的提高^[25]。王喜全等分别用酸(硫酸+盐酸)和十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)对粉煤灰进行改性,并用改性后的粉煤灰对酸性橙模拟废水进行脱色处理,结果表明,在酸性条件下 CTMAB 改性粉煤灰对模拟废水的处理效果优于酸改性的粉煤灰。对于 50 mL 酸性橙模拟废水,在 CTMAB 改性粉煤灰的投加量为 1.2 g、pH 为 2、温度为 20 ℃~30℃、吸附时间为 30 min 时,脱色率和 COD 去除率分别达到 90.3、78.5 %^[26]。马俊等采用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)对粉煤灰(FA)进行改性,并使用改性后粉煤灰(MFA)吸附酸性大红染料废水。在最佳的吸附条件下对 50 mL 浓度为 50 mg/L 模拟染料废水脱色率最高,可达 98%,吸附规律可用 Langmuir 吸附等温式描述。对粉煤灰和改性灰的比表面积和扫描电镜等表征测定分析可知,HDTMA 的加入增大了粉煤灰的比表面积,从而提高吸附性能^[27]。郑景华选取不同改性粉煤灰处理制革废水,分析各种改性粉煤灰吸附和催化性能的优劣。结果表明:酸法改性粉煤灰的催化性能最好,可有效提高粉煤灰的吸附作用和催化性能;在最佳实验条件下,在室温下搅拌 60 min, COD_{Cr} 和色度的去除率都在 95 %以上^[28]。段海霞等利用废硫酸改性粉煤灰吸附能力较高的特点,用其处理生化后的硝基苯废水,实验考察了粉煤灰的投

加量、pH 值、吸附时间对硝基苯去除率的影响^[29]。

2.2 改性粉煤灰与高级氧化技术联合处理废水

改性粉煤灰通过吸附-絮凝协同作用能较好的处理废水中的污染物,近年来许多学者,将改性粉煤灰与其他高级氧化技术等结合在一起,共同处理废水中的污染物,提高了处理效果。如曹书勤等利用芬顿试剂的强氧化性和改性粉煤灰良好的吸附性,协同处理有机实验废水,以氧化钙为改性剂,将改性的粉煤灰与芬顿试剂过氧化氢、硫酸亚铁一起接触有机实验废水,当过氧化氢用量为 25 g/L、硫酸亚铁用量为 4.5 g/L、氧化钙为 30 g/L、吸附剂用量为 35 g/L、吸附温度为 35℃、pH 值为 5、振荡时间为 35 min 时,有机废水 COD_{Cr} 去除率可达 90%^[30]。白玉洁等首先表征了水洗粉煤灰(FA)及酸改性粉煤灰(M-FA)的物理化学特性,分别研究了 FA 及 M-FA 对亚甲基蓝废水的吸附特性,并对吸附平衡的粉煤灰进行了 Fenton 氧化再生和热再生性能研究^[31]。路达等人采用粉煤灰和 Fenton 试剂联合处理印染废水,在过氧化氢加入量为 1 mL/L、Fe²⁺加入量为 300 mg/L、粉煤灰加入量为 50 g/L 时,印染废水脱色率达 99 %,COD 去除率达 92.9 %^[32]。伏广龙等对粉煤灰沸石处理芬顿试剂氧化后的柠檬酸废水进行工艺条件试验,并对芬顿试剂单独处理和与粉煤灰沸石协同处理的效果进行了对比。结果表明,在温度为 20 ℃、粉煤灰沸石质量浓度为 3 g/L、吸附 30 min 时,废水中的 COD_{Cr} 去除率达到 97.26 %,在处理的效率和稳定性方面,均优于芬顿试剂单独处理^[33]。王瑛等以模拟苯酚废水为研究对象,初步研究了 Fenton 试剂-改性粉煤灰体系处理有毒有机废水时各影响因子的作用机制,研究发现同等条件下,单独使用芬顿试剂时苯酚的去除率达到 85.2%;体系投加改性粉煤灰 100 mg/L 时,苯酚的去除率可达到 99.3 %,原因是由于自由基的氧化和混凝吸附的协同促进作用^[34]。宋凤敏利用改性粉煤灰与过氧化氢(H₂O₂)联合的方法对二次处理过的皂素生产废水进行深度处理,在试验体系 pH=6、反应时间 60 min、改性粉煤灰投加量 10 g/L、H₂O₂ 投加量 4 mL/L 时,皂素生产废水脱色率可达 95.0 %,COD 去除率为 48.2 %^[35]。何文丽等利用高铁酸钾处理经过改性粉煤灰混凝后的造纸废水,在改性粉煤灰用量 35 g/100 mL,并投加 25 mg/L 高铁酸钾时,对造纸废水处理效果最优,上清液再用 10 mg/L 的高铁酸钾处理,此为最佳工艺

条件,出水水质达到造纸用水标准^[36]。陈英等将氯化铁改性粉煤灰吸附处理与高级氧化和生物处理等技术进行优化组合,用“改性粉煤灰一次吸附-湿式均相催化氧化-厌氧生物过程-改性粉煤灰二次吸附”组合工艺处理废水时,改性粉煤灰不但具有较好的预处理效果,且还有较好的后处理能力,湿式均相催化氧化的催化剂用量少($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 为 2.0 g/L)、操作条件温和(2.5 MPa, 180 °C, pH 5~7, 1 h),厌氧生物过程中不需特殊筛选的菌种,易操作控制;经该组合工艺处理后,废水 COD 从 4 600 mg/L 降至 55 mg/L, COD 去除率为 98.4 %^[37]。

3 结语

改性粉煤灰作为一种新型水处理药剂,其原料来源广泛,价格低廉,操作简单,并具有以废治废、节约资源和经济高效等优点,具有广阔的应用前景。但目前用改性粉煤灰处理废水的研究大都局限于实验室研究阶段,许多问题需深入研究和探讨,为实现改性粉煤灰水处理工艺的工业化提供依据。如:(a) 改性粉煤灰处理废水种类的单一性和实际废水的多样性和复杂性。对同一种废水,改性方法不同,其处理效果大相径庭;而对同一种改性工艺来说,针对不同水质的废水而言,其效果也可能相差甚远;所以在实际处理工程中,对既定废水除了要及时、全面总结已取得的普遍经验和一般规律外,更要紧的是通过实验来确定最佳粉煤灰改性工艺以便进行更经济、有效的处理。(b) 改性粉煤灰是否会对所处理废水带来二次污染问题还没有学者进行研究。主要是改性物质是否会与处理水中的某些污染物结合生成新污染物、改性后的灰水分离能力等。(c) 处理过程中产生污泥的安全有效处置问题。例如不同的改性方法所产生的改性污泥的后续处理的难度、费用和改性污泥对环境的毒害作用等还需进行深入研究。

参考文献

[1] 宁平主编. 固体废物处理与处置第一版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2007年.
 [2] 丁益, 任启芳. 粉煤灰活化处理技术与应用进展[J]. 安徽建筑工业学院学报, 2009, 17(3): 72-75.
 [3] 章璟高, 于少明. 由膨润土合成介孔分子筛及其吸附性能研究[J]. 安徽建筑工业学院学报, 2009, 17(15): 12-16.
 [4] 陈潇晶. 改性粉煤灰处理氨氮废水的研究[D]. 山西大学. 2011. 第

7 页.

[5] 朱洪涛. 改性粉煤灰处理含铬废水的试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2007(1): 28-29.
 [6] 陈婉妹. 粉煤灰改性处理氨氮废水实验研究[D]. 华侨大学. 2011. 第 7 页.
 [7] Woolard C D, Strongl J, Erasmus C R.. Evaluation of the use of modified coal ash as a Potential sorbent for organic waste streams [J]. Appl. Geochem. 2002, 17, 1159-1164.
 [8] Koukouzas, N., Vasilatosb, C., Itskosa, G., et al Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials [J]. Journal of Hazardous Materials. 2010, 173, 581-588.
 [9] 卢俊. 粉煤灰改性及改性粉煤灰除氟性能研究[D]. 内蒙古工业大学, 2009. 第 10 页.
 [10] 张信, 岳钦艳, 张金智. 改性粉煤灰去除水中磷及吸附机理研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2007, 4.44-47.
 [11] 李尉卿, 马阁, 卢丽娟等. 改性粉煤灰结构与吸附性能及其在废水处理中的应用研究[J]. 现代科学仪器, 2006, 16: 76-79.
 [12] 曹银南, 阎凡飞, 王庆平. 粉煤灰表面改性研究现状及发展前景[J]. 化学工程与装备, 2009, 4: 100-101.
 [13] 岳钦艳, 曹先艳, 高宝玉. PDMDAAC 改性粉煤灰的制备及其脱色效果研究[J]. 中国给水排水, 2007, 23: 106-108.
 [14] 彭喜花, 马喜君, 刘雪梅, 等. 改性粉煤灰处理低浓度含磷废水的研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(1): 52-55.
 [15] 刘文辉, 刘恩同, 张治宏, 等. 酸改性粉煤灰对含磷污水处理的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(8): 164-168.
 [16] 许可, 邓彤, 刘军坛, 等. 改性粉煤灰净化污水处理厂含磷废水[J]. 化学工程, 2011, 39(4): 17-20.
 [17] 刘茹, 黄晓霞, 王春英. 改性粉煤灰处理含 Cr() 废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2012, 38(3): 62-67.
 [18] 王春蓉, 牛海山. 改性粉煤灰吸附废水中氨氮的试验研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2010, (5): 42-44.
 [19] 周笑绿, 卢江涛. 改性粉煤灰对含镍废水的吸附研究[J]. 洁净煤技术 2009, 16(2): 97-100.
 [20] 唐海, 刘桂中, 颜酉斌. 改性粉煤灰对糖蜜废水的吸附效果及机理[J]. 环境工程学报, 2012, 6(4): 1245-1250.
 [21] 伍昌年, 汤利华, 凌琪. 改性粉煤灰处理模拟含酚废水的实验研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(10): 57-60.
 [22] 杨子立, 刘红光, 顾锡慧, 等. 粉煤灰的改性及在含油废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2011, 31(12): 32-34.
 [23] 贾小宁, 孔秀琴, 张庆芳. 改性粉煤灰的制备及其对分散蓝的吸附[J]. 化工环保, 2012, 32(3): 273-276.
 [24] 王景芸. 硫酸改性粉煤灰对印染废水的脱色处理研究[J]. 矿冶, 2011, 20(2): 98-100.
 [25] 张正红, 陈群伟, 向天勇. 阳离子聚丙烯酰胺改性粉煤灰对印染废水的脱色性能研究[J]. 环境污染与防治, 2010, 32(9): 18-24.
 [26] 王喜全, 张秋霞, 王玲玲, 等. CTMAB 改性粉煤灰处理印染废水的实验研究[J]. 环保科技, 2012, 18(1): 9-12.
 [27] 马俊, 梁彦秋, 孙小寒. 十六烷基三甲基溴化铵改性粉煤灰吸附酸性大红染料[J]. 辽宁化工, 2011, 40(9): 901-903.

与健康,2010,27(9):794-796.

[26]李和生,洪瑛颖,李道超.壳聚糖对锌离子和铜离子的吸附特性与比较研究[J].食品科技,2007,32(7):154-157.

[27]李增新,王国明,王彤,等.沸石-壳聚糖吸附剂吸附废水中的Ni²⁺[J].化工环保,2009,29(1):5-9.

[28]汪婷,谢宇,赵杰等.羟丙基壳聚糖纳米微粒的制备及其对Ni²⁺的吸附研究[J].环境污染与防治,2011,33(10):19-23.

[28]王浩,李永胜,简放陵等.不同处理剂对电镀废水重金属去除效果的研究[J].广东农业科学,2011,(2):161-168.

[29]罗道成,沈恒冠,安静.改性聚丙烯腈纤维处理电镀废水研究[J].水处理技术,2012,38(6):54-56.

[30]曾明敏,秦玉芳.一种高吸水树脂对电镀废水中铜离子的吸附研究[J].化学试剂,2012,34(5):460-462.

[31]舒文勃,杨娜娜,杜敏娟,李琛.天然植物材料处理电镀废水的研究现状[J].电镀与环保,2011,31(2):1-4.

[32]唐志华,刘军海.改性花生壳捕集废水中重金属离子研究[J].粮油加工,2009,(7):144-146.

[33]付瑞娟,薛文平,马春,等.花生壳活性炭对溶液中Cu²⁺和Ni²⁺的吸附性能[J].大连工业大学学报,2009,28(3):200-203.

[34]周隽,翟建平,吕慧峰,等.木屑和花生壳吸附去除水溶液中Cr³⁺的试验研究[J].环境污染治理技术与设备,2006,7(1):122-

125.

[35]谭婷,许秀成,杨晨等.胺基稻草纤维的制备及对电镀废水中Fe³⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺的吸附[J].现代化工,2011,31(6):45-47.

[36]骆巧琦,陈长平,梁君荣,等.利用藻类去除电镀废水中重金属的实验研究[J].厦门大学学报(自然科学版),2006,45(z1):277-280.

[37]王风贺,王国祥,王志良,等.重金属捕集剂XMT处理电镀废水中Cu²⁺的试验研究[J].水处理技术,2011,37(10):100-102.

[38]白滢,常青.高分子重金属絮凝剂PEX处理电镀废水研究[J].中国给水排水,2006,22(19):53-55.

[39]修莎,周勤,黄志勇.重金属捕集剂XL9对含铜电镀废水处理效果的研究[J].环境工程学报,2009,3(10):1812-1815.

[40]李琛.人工湿地处理电镀废水研究进展[J].电镀与环保,2011,31(3):4-6.

[41]陈明利,张艳丽,吴晓芙,等.人工湿地植物处理含重金属生活废水的实验研究[J].环境科学与技术,2008,31(12):164-168.

[42]孙和和.人工湿地处理电镀废水的净化效果与应用研究[D].杭州:浙江师范大学,2008.

[43]李星,刘鹏,徐根娣,等.人工湿地植物对电镀废水的净化和修复效果研究[J].浙江林业科技,2008,28(4):16-21.

(上接第5页)

[28]郑景华,董慧曦,王丽华.制革废水处理中粉煤灰改性条件的实验研究[J].水资源与水工程学报,2011,22(3):144-146.

[29]段海霞,万新国,曲家惠.改性粉煤灰去除硝基苯废水的研究[J].工业安全与环保,2009,35(6):25-26.

[30]曹书琴,刘德丞,张平,等.芬顿-粉煤灰协同处理有机实验废水的实验研究[J].非金属矿,2011,34(4):59-61.

[31]白玉洁,张爱丽,周集体.粉煤灰吸附-Fenton及热再生处理亚甲基蓝废水的特性研究[J].环境科学,2012,33(7):2419-2426.

[32]路达,马艳然,李占臣.粉煤灰和芬顿试剂协同处理印染废水的实验研究[J].河北化工,2006,5:52-54.

[33]付广龙,许兴友,费银华.芬顿试剂和粉煤灰沸石协同处理柠檬酸废水的试验研究[J].中国矿业,2007,12:59-61.

[34]王铮,李凤亭,吴胜举,等.Fenton试剂-改性粉煤灰处理苯酚废水的研究[J].无机盐工业,2011,43(3):50-53.

[35]宋凤敏.改性粉煤灰与过氧化氢联合作用深度处理皂素生产废水的研究[J].环境污染与防治,2011,33(9):38-41.

[36]何文丽,桂和荣,苑志华等.改性粉煤灰联合高铁酸钾处理造纸废水的试验研究[J].环境科学与技术,2010,33(5):154-158.

[37]陈英,谢文玉,潘向君.改性粉煤灰吸附-高级氧化法处理奥里油废水[J].化工环保,2008,28(5):437-442.

(上接第14页)

[20]何宁,李寅,陈坚.蛋白聚糖类生物絮凝剂 REA-11 的发酵和絮凝条件[J].过程工程学报,2002,2(1):62-66.

[21]Zhang J,Liu Z, Wang S, et al.Characterization of a bioflocculant produced by the marine myxobacterium Nannocystis sp.NU-2 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology,2002,59(4-5):517-522.

[22]Endo T,Nakamura K , Takahashi H . Pronase susceptible floc-forming bacteria: relationship between flocculation and calciumion [J].Agricultural and Biological Chemistry,1976,40:2289-2295.

[23]Farrar SR, Unz RF. Isolation of exocellular polymer from Zoogloea M P6 and 106 form activated sludge [J]. Applied Environmental Microbiology, 1976,32:33-37.

[24]Tezuka Y.A Zoogloea bacterium with gelatinous ucopolysaccharide matrix [J].Journal of the Water Pollution Control Federation, 1973, 45:

531-536.

[25]Sakka K,Endo T,Watanabe M,et al.Deoxyribonuclease susceptible floc-forming pseudomonas sn[J]. Agricultural and Biological Chemistry, 1981,45:497-504.

[26]Takeda M , Koizumi J, Matsuoka Hs, Hikuma M . Factors affecting the activity of a protein bioflocculant produced by Nocardiaamarae[J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1992, 47: 408-409.

[27]Kakii K, Hasumi M, Shirakashi T, Kmiyama M .Involvement of Ca²⁺ in the flocculation of Kluyver cryocrescens KA-103[J].Journal of Fermentation and Bioengineering,1990,69: 224-227.

[28]王丽丽,王向东,田哲.复合型生物絮凝剂 MFHJ4 的制备及其对印染废水絮凝性能的研究[J].水处理技术,2010,36(6):100-103.

[29]韩怀芬,王锐刚,金漫彤.微生物絮凝剂产生菌的筛选和应用[J].能源环境保护,2003,17(6):28-30.