

粉煤灰提取液的絮凝效应

袁玉婷 张洪刚 潘纲*

(中国科学院生态环境研究中心环境纳米材料研究室,北京 100085)

摘要 为了回收利用粉煤灰,采用盐酸浸提法制备粉煤灰提取液(CFAL)用作絮凝剂。通过单因素实验优化 CFAL 的制备条件,并在高岭土模拟体系内研究 CFAL 的絮凝效应。研究在不同 CFAL 投加量下浊度的去除率,确定最佳的投加剂量及在此剂量下絮体的大小与沉降性能。对原浊度为 100 NTU 的高岭土悬浊液,当 CFAL 为 $0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (以 Al 的含量计)时,浊度去除率达到 90% 以上。在同等剂量下,聚合氯化铝(PAC)和氯化铝(AlCl_3)的浊度去除率均低于 CFAL,分别为 78.7% 和 79.2%。CFAL 的絮体大小约为 $400 \mu\text{m}$,沉降较快,在 20 min 后,去除率达到 90% 以上;PAC 和 AlCl_3 的絮体分别为 260 和 $330 \mu\text{m}$,分别沉降 60 和 40 min 后,去除率稳定在 80% 左右。在实验剂量范围内,CFAL 絮凝后对高岭土悬浊液的 pH 不会造成明显影响,且余铝满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),CFAL 是一种廉价、高效、安全的混凝剂。

关键词 粉煤灰;除浊;絮凝;聚合氯化铝;氯化铝

中图分类号 X752 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)10-5901-06 DOI 10.12030/j.cjee.201505019

Flocculation effects of coal fly ash leachate

YUAN Yuting ZHANG Honggang PAN Gang*

(Department of Environmental Nano-Materials and Technologies, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract To investigate a method for reusing coal fly ash (CFA), hydrochloric acid was used to leach the CFA to prepare coal fly ash leachate (CFAL) as an effective flocculant. The leaching protocol was optimized via single-factor experiments. The dosage effect of CFAL on turbidity removal in a kaolin suspension was studied. When CFAL was $0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (in terms of Al concentration), the turbidity removal of kaolin was over 90%, which was higher than that of PAC and AlCl_3 at the same dosage. The flocs of CFAL were approximately $400 \mu\text{m}$ in size and larger than those created with PAC and AlCl_3 . The sedimentation of the flocs formed by CFAL was faster and achieved a removal rate of 90% in 20 min. In contrast, the removal rates of PAC and AlCl_3 reached approximately 80% in 60 and 40 min, respectively. CFAL did not significantly affect the pH before or after flocculation, and the Al residuals did not exceed the Chinese drinking water standard (GB 5749-2006). CFAL was an effective, cheap, and safe flocculant.

Key words coal fly ash; turbidity removal; flocculation; poly aluminium chloride; aluminium chloride

粉煤灰是一种煤燃烧产生的工业副产物,全世界每年排放量高达 7.5 亿 $\text{t}^{[1]}$,然而全球粉煤灰综合利用率仅为 25%,主要集中在建材、道路工程等低附加值领域^[2]。大量未利用的粉煤灰简单的堆放或进行填埋,占用许多土地资源;此外粉煤灰渗滤液和扬尘对储灰场周围土壤、地下水、大气等环境会造成严重危害^[2]。因此如何高效、经济、环保的回收利用粉煤灰具有十分重要的环境意义。

粉煤灰来源广泛,价格低廉,富含 Al_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{[3]}$,是良好的铁、铝盐混凝剂原料。铁、铝盐的水解产物能通过化学吸附、电中和脱稳、架桥吸附或卷扫等作用去除水中颗粒物^[4-7]。铝盐密度较小,生成絮体比较松散,卷扫作用显著,但沉降速度较慢;铁盐密度比铝盐大,水解速度快,生成絮体密实稳定,但粒径较小,不易分离^[8]。与单一组分铝盐或者铁盐混凝剂相比,引入 2 种金属离子(Al^{3+} 、

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41401551)

收稿日期:2015-05-05; 修订日期:2015-05-26

作者简介:袁玉婷(1991—),女,硕士研究生,研究方向:湖泊富营养化控制。E-mail: yyt_123456@126.com

* 通讯联系人, E-mail: gpan@ceees.ac.cn

Fe^{3+})的复合混凝剂效果更加稳定^[9,10]。

许多研究已表明粉煤灰混凝剂具有较好的水质净化效果^[9,11-17]。许士洪等利用粉煤灰盐酸提取液在60~70℃加热回流的条件下,与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶混合,制备聚氯硫酸铝铁,能有效去除高岭土模拟废水的浊度^[18],且混凝剂中引入了 Fe^{3+} 等,提高了矾花的密度,增强了絮体的沉降性能^[18]。LI等^[19]利用盐酸在NaCl助溶条件下,浸提粉煤灰与炼钢厂铁泥的混合物,制备粉煤灰混凝剂,该混凝剂对黄河水浊度的去除率可达90%。YAN等^[20]预先将粉煤灰和碳酸钠在800℃下煅烧,提高粉煤灰中Al的浸出率;并通过盐酸浸提制备混凝剂,对煤洗选废水中悬浮颗粒物能达到90%以上的去除率。虽然上述方法制备的粉煤灰混凝剂絮凝效果较好,但过程比较复杂,增加了混凝剂的成本。此外在高温、煅烧、强酸和回流等条件下,虽然提高了粉煤灰Al/Fe的浸出量,但增加了环境敏感重金属如As、Cr、Cd等的释放,存在一定环境风险。

为了降低混凝剂的成本和潜在的环境危害,本文在常温下,采用盐酸直接浸提粉煤灰,制备粉煤灰提取液(CFAL);通过单因素实验,优化了CFAL的制备条件;通过剂量效应、絮凝动力学和絮体增长实验,对比CFAL与聚合氯化铝(PAC)和氯化铝(AlCl_3)对高岭土悬浊液浊度去除效果的差异,并研究CFAL主要絮凝机理及混凝剂的安全性,为粉煤灰回收利用提供新的方法。

1 实验方法

1.1 高岭土悬浊液

化学纯高岭土,购自国药化学试剂有限公司。将2g高岭土加入1L自来水中,磁力搅拌5min后静置10min,取上层液体,稀释到浊度约为100NTU。高岭土悬浊液需新鲜配置,pH约为7.5。

1.2 粉煤灰表征

实验所用粉煤灰来自山西大同某电厂,过180目筛($<90\mu\text{m}$),去离子水清洗3遍,105℃烘干备用。粉煤灰的化学成分和矿物组成分别采用X射线荧光仪(XRF-1800,日本岛津公司)和X射线衍射仪(X'PERT PRO MPD,荷兰飞利浦公司)进行表征。

1.3 粉煤灰提取液及混凝剂的制备

1.3.1 粉煤灰提取液的制备

固定振荡速度 $180\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,浸提温度 25℃ ,

采用单因素实验,依次研究了盐酸浓度(质量分数,%),酸灰比(盐酸体积(mL):粉煤灰质量(g))和提取时间(h)对粉煤灰中Al/Fe浸出量的影响,据此确定粉煤灰提取液(CFAL)的制备条件。粉煤灰提取液中的金属离子浓度采用ICP-OES测定(Optima 8300,美国PerkinElmer公司)。

1.3.2 混凝剂的制备

浊度去除实验分别采用3种不同的混凝剂:CFAL,PAC和 AlCl_3 。CFAL使用前稀释10倍,以降低CFAL中盐酸对絮凝体系的影响,稀释后CFAL中 Al^{3+} 的浓度为 $87.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。PAC购自天津大港试剂厂,碱化度2.4, Al_2O_3 含量为30%,无水 AlCl_3 购自国药化学试剂有限公司。为保证絮凝剂 Al^{3+} 离子浓度相同,分别将PAC和 AlCl_3 配制成 Al^{3+} 离子浓度为 $87.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液备用。

1.4 絮凝实验

在500mL初始浊度为100NTU,pH约7.5的高岭土悬浊液中,加入不同剂量的CFAL,PAC和 AlCl_3 ,对照组未加入任何混凝剂,搅拌程序为: $200\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌2min, $50\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌10min(ZR3-6,深圳中润水工业技术发展有限公司)。搅拌结束后静置30min,用移液管在液面下2cm取样15mL,测定剩余浊度(2100P浊度仪,美国Hach公司),Zeta电位(Zetasizer Nano,英国马尔文公司)、余铝及重金属浓度(Optima 8300,美国PerkinElmer公司)。絮凝前后高岭土溶液的pH值均记录。

在絮凝动力学实验中,搅拌结束后沉降0、2、5、10、15、20、30、40、50、60、90和120min后取样测定剩余浊度。絮凝实验均重复3次,浊度去除率按如下公式进行计算,采用平均值 \pm 误差表示。

$$\text{浊度去除率} = \frac{\text{初始浊度} - \text{剩余浊度}}{\text{初始浊度}} \times 100\%$$

絮体粒径在搅拌过程中的动态变化采用激光粒度仪(Mastersizer 2000,英国马尔文公司)在线监测。高岭土溶液经蠕动泵(BT00-300M,保定兰格恒流泵有限公司)抽吸到激光粒度仪样品池进行絮体粒径测量,完毕后再返回到絮凝烧杯中,形成一个循环,泵流量为 $35\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,絮体粒径采用 $d_{0.5}$ 表示。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰化学及矿物组成

图1表明粉煤灰主要的矿物组成为石英(SiO_2)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)、赤铁矿(Fe_2O_3)和

刚玉(Al_2O_3)。通过 X 射线荧光分析,粉煤灰的主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 ,分别占其总成分的 59.3%、25.1% 和 8.6%。

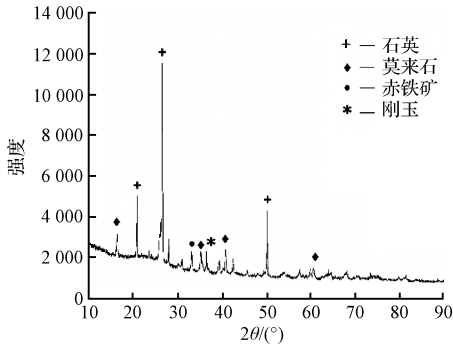


图 1 粉煤灰的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of untreated CFA

2.2 粉煤灰 Al/Fe 的浸出

当酸灰比为 10:1,提取时间为 24 h 时,粉煤灰中 Al/Fe 的浸出量随盐酸浓度的增加而增加(图 2)。当盐酸浓度从 0.0% 增加到 2.0% 时,Al 的浸出量从 0.01 增大到 $3.38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;Fe 的浸出量从 $0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $2.35 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当盐酸浓度从 2.0% 增大到 36.5%,Al 的浸出量仅从 3.38 增加到 $5.41 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$;但 Fe 的浸出量显著增加,从 2.35 增加到 $41.77 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当盐酸浓度从 0% 增大到 36.5%,粉煤灰重金属的浸出量如 As、Cr 分别从 $0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $0.02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (表 1)。提高盐酸浓度虽然提高了 Al/Fe 浸出量,但粉煤灰中环境敏感金属离子的浸出量也升高,增加了混凝剂的生态风险。此外,高浓度的盐酸也可能增加混凝剂的生产成本,因此在本实验中选择 2.0% 的盐酸浓度作为提取浓度。

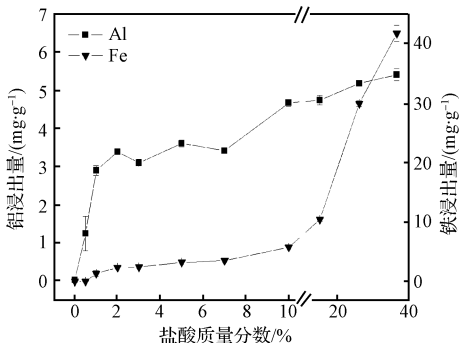


图 2 不同盐酸浓度对粉煤灰 Al/Fe 浸出量的影响

Fig. 2 Influence of HCl concentration on Al/Fe leaching in coal fly ash

表 1 不同盐酸浓度对粉煤灰重金属浸出的影响

Table 1 Influence of HCl concentration on sensitive metal leaching in coal fly ash

HCl 质量 分数%	浸出量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)				
	As	Cu	Ba	Mn	Cr
0	0	0	0	0	0
5.0	0.02	0.01	0.20	0.08	0.01
10.0	0.04	0.01	0.35	0.13	0.01
15.0	0.05	0.01	0.35	0.18	0.01
36.5	0.05	0.02	0.36	0.34	0.02

当盐酸浓度为 2.0%、提取时间为 24 h 时,Al/Fe 的浸出量与酸灰比有关(图 3)。当酸灰比从 2:1 增加到 5:1 时,Al/Fe 的浸出量显著增加;随着酸灰比进一步提高,Al/Fe 的浸出量变化趋于平缓,选择酸灰比为 5:1 作为 CFAL 的制备条件。

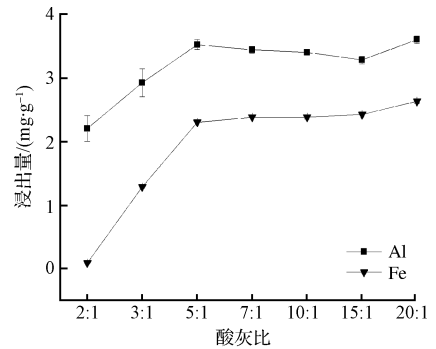


图 3 酸灰比对粉煤灰 Al/Fe 浸出量的影响

Fig. 3 Influence of solid to liquid ratio on Al/Fe leaching in coal fly ash

在盐酸浓度为 2.0%、酸灰比为 5:1 时,Al/Fe 的浸出量随提取时间的增长呈现出缓慢增加的趋势(图 4)。由此粉煤灰提取液制备条件确定为盐酸浓度 2.0%、酸灰比 5:1 和提取时间取 24 h。此时 Al/

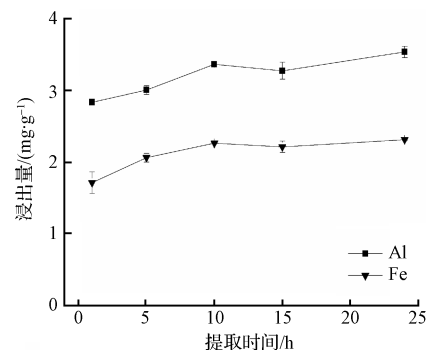


图 4 提取时间对粉煤灰 Al/Fe 浸出量的影响

Fig. 4 Influence of time on Al/Fe leaching in coal fly ash

Fe 的浸出量分别为 3.53 和 $2.31 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 制备的粉煤灰提取液中 Al/Fe 的质量浓度分别为 705.9 和 $462.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.3 混凝剂投加量对浊度去除的影响

图 5 显示了在混凝剂投加量为 $0 \sim 1.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时(以 Al 含量计), CFAL、PAC 和 AlCl_3 的剩余浊度及浊度去除率。3 种混凝剂对浊度的去除率均先增加后趋于平缓, 当剂量为 $0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CFAL、PAC 和 AlCl_3 的浊度去除率分别达到 91.5% 、 78.7% 和 79.2% ; 剩余浊度分别为 8 、 22 和 22 NTU 。随着投加量继续增加, AlCl_3 和 PAC 分别在投加量为 $0.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 达到与 CFAL 相当的去除率(92.6% 和 94.6%), 此时用量分别为 CFAL 的 1.9 和 3.2 倍时。因此, 确定 CFAL 最佳的投加剂量为 $0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 3 种混凝剂对浊度的去除能力依次为 $\text{CFAL} > \text{AlCl}_3 > \text{PAC}$ 。

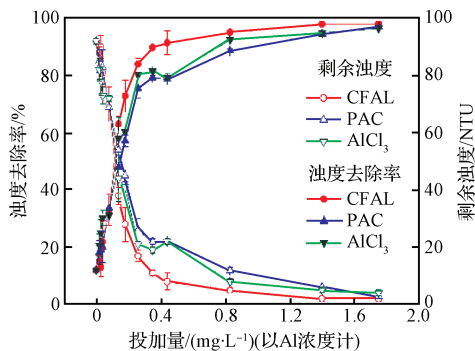


图 5 絮凝剂用量对高岭土浊度去除率及剩余浊度的影响
Fig. 5 Influence of flocculant dosage on turbidity removal rate and residual turbidity of kaolin suspension

研究表明, 高岭土的等电点在 pH 为 $3.0 \sim 4.6$ 的范围内^[21], 本实验 pH 值约为 7.5 , 高岭土表面带有一定的负电荷, Zeta 电位为 -19.2 mV (图 6)。随着混凝剂用量的增加, 高岭土絮体的 Zeta 电位呈现增大的趋势 (图 6)。混凝剂中金属离子如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 水解形成带正电的水解产物^[22], 中和了高岭土颗粒的负电荷。在同一剂量下, CFAL 所形成絮体的 zeta 电位高于 AlCl_3 和 PAC 的絮体, 表明 CFAL 对高岭土负电荷的中和能力高于 AlCl_3 和 PAC。这可能是由于 CFAL 是一种 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的复合絮凝剂, 在絮凝剂使用剂量相同时, 虽然 3 种絮凝剂中 Al^{3+} 离子用量均相同, 但 CFAL 中 Fe^{3+} 离子等的水解产物, 增强了对高岭土负电荷的中和效果 (图 6)。

Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的水解产物及带电性与溶液 pH 紧

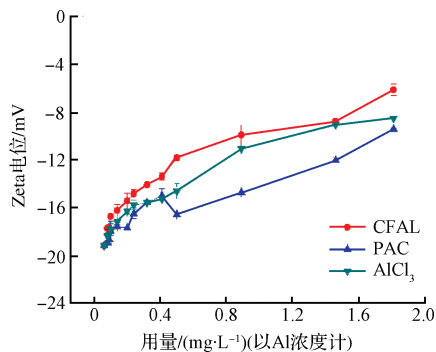


图 6 絮凝剂用量对高岭土絮体 Zeta 电位的影响
Fig. 6 Influence of flocculant dosage on the Zeta potential of kaolin flocs

密相关, 在 $\text{pH} = 7.5$ 时, 混凝剂中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的水解产物电性较弱^[22]。在最佳的投量 ($0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 下, CFAL、 AlCl_3 和 PAC 絮体的电位分别为 -11.9 、 -14.7 和 -16.6 mV , 表明高岭土表面的负电荷未被完全中和。但 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 可水解产生氢氧化物, 通过吸附卷扫等作用包覆去除水中高岭土颗粒^[19, 23]。CFAL 去除高岭土浊度的主要机理为 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 水解产物的电中和作用及氢氧化物的卷扫作用。

2.4 絮体粒径增长和沉降性

在投加量为 $0.44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 测定了搅拌过程中絮体粒径的动态变化及去除率随沉降时间的变化 (图 7 和图 8)。对照组在搅拌过程中, 高岭土絮体未增大; 絮凝效率随着沉降时间的增加缓慢增加, 在 50 min 时稳定, 去除率仅为 16.8% 。加入絮凝剂 CFAL、 AlCl_3 和 PAC 后, 絮体大小均有了显著的增加 (图 7)。CFAL 絮体增长速度最快, 在 10 min 达到了 $400 \mu\text{m}$, 絮体沉降性能较好, 沉降 20 min 后去除率可达到 90% 以上; AlCl_3 和 PAC 增长速度较慢,

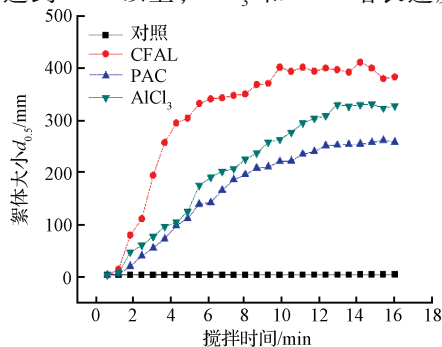


图 7 不同絮凝剂在絮凝过程中产生絮体粒径的比较
Fig. 7 Comparison of formation and size growth of flocs formed by different flocculants during a flocculation process

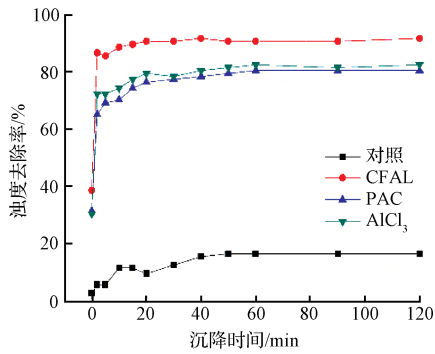


图 8 沉降时间对高岭土浊度去除率的影响
Fig. 8 Influence of sedimentation time on turbidity removal rate of kaolin

絮体大小分别达到了 $300\ \mu\text{m}$ 和 $260\ \mu\text{m}$, 分别沉降 40 min 和 60 min 后, 达到 80% 左右的去除率。相比 AlCl_3 和 PAC, CFAL 可在较短的沉降时间内达到较高的絮凝效率。研究表明, 单纯使用铝盐絮凝所形成的絮体大而松散, 沉降速度慢; 但铁盐形成的絮体小而紧实, 沉降速率快^[8]。在 CFAL 中同时包含 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 2 种有效的絮凝成分, 结合了铝盐和铁盐的优点, 所以在同一剂量下絮体较 AlCl_3 和 PAC 大, 且沉降速度快。

2.5 混凝剂的安全性

采用铝盐作为混凝剂, 絮凝后溶液中余铝浓度是混凝剂安全性的重要考核指标。图 9 表明在实验剂量范围内, 3 种混凝剂的余铝浓度均低于《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)。CFAL 是一种酸性较强的混凝剂, 不同于 PAC 和 AlCl_3 , 成分较为复杂, 含有 Al/Fe 和少量重金属元素如 Ba、Mn 等, 然而在实验所用混凝剂剂量范围内, CFAL 絮凝后对溶液的 pH 无明显影响且未在高岭土溶液中检出其它环境敏感金属元素, 因此采用 CFAL 作为混凝剂

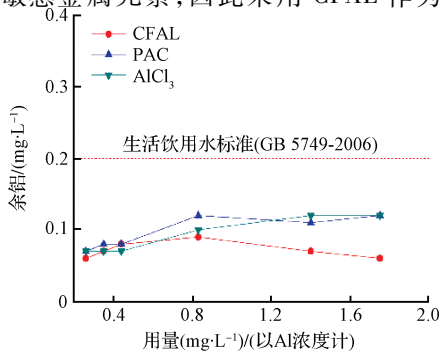


图 9 絮凝剂用量对高岭土溶液中余铝浓度的影响
Fig. 9 Influence of flocculant dosage on Al residual in kaolin suspension after flocculation

比较安全。

3 结论

1) 粉煤灰中 Al/Fe 提取量与盐酸浓度、酸灰比和提取时间正相关。粉煤灰提取液制备条件确定为盐酸浓度 2.0%、酸灰比 1:5、提取时间 24 h; 此时粉煤灰中铁、铝溶出量分别为 3.53 和 $2.31\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2) CFAL 中 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 水解形成带正电的水解产物和氢氧化物, 通过电中和与吸附卷扫作用去除水中高岭土颗粒。当投加量为 $0.44\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 沉降 30 min 后去除效率达到 91.5%, 优于 PAC 和 AlCl_3 的去除效果; 由于 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 复合絮凝作用, CFAL 所形成絮体比单独使用 PAC 和 AlCl_3 大, 沉降速率快。

3) CFAL 絮凝效果较好, 且絮凝后余铝含量满足国家标准; 对溶液的 pH、环境敏感金属离子含量未产生明显影响; 是一种高效、安全、廉价的混凝剂。

参考文献

- [1] YAO Z. T., XIA M. S., SARKER P. K., et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash, with a focus in China. *Fuel*, **2014**, 120: 74-85
- [2] BLISSETT R. S., ROWSON N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*, **2012**, 97: 1-23
- [3] AHMARUZZAMAN M. A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2010**, 36 (3): 327-363
- [4] 陈刚, 陈晔, 周赛捷, 等. 铝盐混凝剂的制备及其在水处理中的应用研究. *环境科学与技术*, **2010**, 33 (11): 156-158
CHEN Gang, CHEN Ye, ZHOU Saijie, et al. Preparation of aluminum salt coagulant and its application in wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, **2010**, 33 (11): 156-158 (in Chinese)
- [5] 周玲玲, 张永吉, 孙丽华, 等. 铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究. *环境科学*, **2008**, 29 (5): 1187-1191
ZHOU Lingling, ZHANG Yongji, SUN Lihua, et al. Characteristic of natural organic matter removal by ferric and aluminium coagulation. *Environmental Science*, **2008**, 29 (5): 1187-1191 (in Chinese)
- [6] 甘光奉, 张依华, 甘莉. 高分子铁盐混凝剂的开发与应用进展. *工业水处理*, **1997**, 17 (5): 1-2
GAN Guangfeng, ZHANG Yihua, GAN Li. The progress in the development and application of polymeric ferric salt

- floculants. *Industrial Water Treatment*, **1997**, 17(5):1-2 (in Chinese)
- [7] 李暮, 钱飞跃, 李欣珏, 等. 铁盐和铝盐混凝对印染废水生化出水中溶解性有机污染物的去除特性. *环境工程学报*, **2012**, 6(11):3833-3838
- LI Mu, QIAN Feiyue, LI Xinjue, et al. Characteristic of different organic fractions removal from bio-treated effluents of textile and dyeing wastewater by ferric and aluminum coagulation. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**, 6(11):3833-3838 (in Chinese)
- [8] 孙玉君. PAFC-PDMAAC 复合混凝剂对藻类去除效果的研究. 广州:暨南大学硕士学位论文, **2014**
- SUN Yujun. Studies on the algae removal with composite flocculant PAFC-PDMAAC. Guangzhou: Master Dissertation of Jinan University, **2014** (in Chinese)
- [9] LI Ling, FAN Maohong, BROWN R. C., et al. Production of a new wastewater treatment coagulant from fly ash with concomitant flue gas scrubbing. *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 162(2/3):1430-1437
- [10] FAN Maohong, BROWN R. C., VAN LEEUWEN J., et al. The kinetics of producing sulfate-based complex coagulant from fly ash. *Chemical Engineering and Processing*, **2003**, 42(12):1019-1025
- [11] REN Genkuan, ZHU Denglei, TAN Chao. Preparation of polymeric aluminium ferric chloride flocculant with fly ash. *Light Metals*, **2012**(4):17-20 (in Chinese)
- [12] LIU Shuxian, WEI Xiaogang, WANG Wei, et al. The experimental research on purifying low temperature and low turbidity water by hydrochloric acid modified fly ash. *Non-Metallic Mines*, **2012**, 35(6):64-67 (in Chinese)
- [13] SUN Tong, SUN Chunhua, ZHU Guoli, et al. Preparation and coagulation performance of poly-ferric-aluminum-silicate-sulfate from fly ash. *Desalination*, **2011**, 268(1/2/3):270-275
- [14] ZHANG Aili, WANG Dianyu, ZHOU Jiti, et al. Utilizing fly ash to prepare polysilicon acid and compounded PFS and the study of its properties. *Environmental Science*, **2009**, 30(7):2179-2184 (in Chinese)
- [15] 李亚强, 汤凤, 胡凯, 等. 酸溶粉煤灰制备混凝剂及其处理污水效果. *哈尔滨工业大学学报*, **2008**, 40(8):1238-1241
- LI Yaqiang, TANG Feng, HU Kai, et al. Production of fly ash-based coagulant and its application in sewage treatment. *Journal of Harbin Institute of Technology*, **2008**, 40(8):1238-1241 (in Chinese)
- [16] FAN Maohong, BROWN R. C., WHEELOCK T. D., et al. Production of a complex coagulant from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, **2005**, 106(3):269-277
- [17] 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. *环境科学*, **2007**, 28(11):2507-2514
- LI Yaqiang, HU Kai, ZHAO Qingliang, et al. Preparation of a composite coagulant from fly ash and its application in domestic wastewater treatment. *Environmental Science*, **2007**, 28(11):2507-2514 (in Chinese)
- [18] 许士洪, 彭长琪, 上官文峰. 聚氯硫酸铝铁的制备及絮凝性能研究. *环境化学*, **2005**, 24(2):158-161
- XU Shihong, PENG Changqi, SHANGGUAN Wenfeng. Preparation and flocculability of polyaluminium ferric chloride from pulverized fuel ash. *Environmental Chemistry*, **2005**, 24(2):158-161 (in Chinese)
- [19] LI Yumei, CHEN Lirong, DU Mingzhan. Preparation of coagulant from fly ash and its application in Yellow River water treatment. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2013**, 7(4):1346-1350 (in Chinese)
- [20] YAN Long, WANG Yufei, MA Hongzhu, et al. Feasibility of fly ash-based composite coagulant for coal washing wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 203-204:221-228
- [21] 张金凤, 王琴, 马放, 等. 高岭土悬液絮凝形态研究. *科技情报开发与经济*, **2008**, 18(24):132-133
- ZHANG Jinfeng, WANG Qin, MA Fang, et al. Analysis on the flocculation morphology of cbf by kaolinite suspension. *Sci-Tech Information Development & Economy*, **2008**, 18(24):132-133 (in Chinese)
- [22] DUAN Jinming, GREGORY J. Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2003**, 100-102:475-502
- [23] ERSOY B., TOSUN I., GÜNAY A., et al. Turbidity removal from wastewaters of natural stone processing by coagulation/flocculation methods. *Clean: Soil, Air, Water*, **2009**, 37(3):225-232