

粉煤灰除氯的研究进展情况

陈彪^{1,2}, 赵滢傑³, 孙青³, 张俭³, 盛嘉伟^{1,3*}

¹浙江浙能技术研究院有限公司, 浙江 杭州

²浙江省火力发电高效节能与污染物控制技术研究重点实验室, 浙江 杭州

³浙江工业大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州

Email: 303182089@qq.com, *jw-sheng@zjut.edu.cn

收稿日期: 2020年12月18日; 录用日期: 2021年1月11日; 发布日期: 2021年1月19日

摘要

分析粉煤灰中氯的来源, 并探究氯在粉煤灰实际应用中的影响及除氯的必要性。综述了六种目前常见的除氯方法: 沉淀法、蒸发浓缩法、电吸附法、电解法、溶液萃取法、离子交换法。根据粉煤灰中氯的特质, 从理论上分析了粉煤灰除氯的可行途径和可借鉴技术, 为粉煤灰除氯的进一步研究提供参考。

关键词

粉煤灰, 除氯, 资源化

Research Progress of Fly Ash Dechlorinating

Biao Chen^{1,2}, Yingjie Zhao³, Qing Sun³, Jian Zhang³, Jiawei Sheng^{1,3*}

¹Zhejiang Energy R&D Institute, Hangzhou Zhejiang

²Zhejiang Provincial Key Laboratory of Energy Efficiency and Pollution Control Technology for Thermal Power Generation, Hangzhou Zhejiang

³School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang

Email: 303182089@qq.com, *jw-sheng@zjut.edu.cn

Received: Dec. 18th, 2020; accepted: Jan. 11th, 2021; published: Jan. 19th, 2021

Abstract

This paper analyzes the source of chlorine in fly ash, and explores the effect of chlorine in the practical application of fly ash and the necessity of dechlorinating. Six common dechlorinating methods are reviewed: precipitation method, evaporation-enrichment method, electric absorption method, electrolysis, solution extraction and ion exchange method. According to the charac-

*通讯作者。

teristics of chlorine in fly ash, the feasible way and reference technology of fly ash dechlorinating are analyzed theoretically, and the further research of fly ash dechlorinating is laid.

Keywords

Fly Ash, Dechlorinate, Recycling

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

据 BP《世界能源统计年鉴》(2018 年版)统计,截至 2017 年,在全球发电量中以煤电占到 38%;并且可预计至 2030 年煤发电量将占总发电量的 34% [1]。从该项数据可看出燃煤发电在能源总体结构中占有重要地位,未来以煤电将不会大幅减少甚至持续走高。粉煤灰是燃煤电厂排放主要固体废物中的一类,可经捕尘装置从烟气中收集而得,又称飞灰。它作为煤燃烧产生的用于发电和供热的残留物之一,在全球范围内的产量约 9~10 亿吨[2]。将粉煤灰用于水泥、混凝土等的制备既可解决大量产生的工业副产物又利于资源的回收利用,同时可在不同程度上提高水泥、混凝土等的力学性能[3] [4]。氯离子是建材行业的一大难题,粉煤灰中含有的氯将会影响它的应用。比如氯离子引起的腐蚀会导致混凝土结构的严重破坏,而美国每年用于修补混凝土桥板钢筋腐蚀的投资高达数亿美元[5]。另外,氯离子的存在将会降低水泥的抗压强度,也能腐蚀水泥中钢筋[6]。对粉煤灰进行除氯处理一方面可以增加混凝土等的寿命,一方面可以节省用于修复的资金。

目前国内外显少有针对粉煤灰除氯的研究,这与本身粉煤灰中的含氯量较少有关。但考虑到如将脱硫废水干燥后的干化废渣与粉煤灰混合使用时,废渣将引入大量的氯。因此,为考虑到掺入废渣后粉煤灰的综合利用,应考虑到粉煤灰的进一步除氯处理。本文综述了粉煤灰中氯的来源及氯对粉煤灰应用的影响,概括了目前除氯技术的研究进展,展望了粉煤灰除氯的发展方向。

2. 粉煤灰中的氯的来源

粉煤灰作为燃煤电厂的工业副产物,氯主要来自原料煤。以煤中含氯量的高低可依次分为特低氯煤($\leq 0.050\%$)、低氯煤($0.050\% \sim 0.150\%$)、中氯煤($0.15\% \sim 0.3\%$)、高氯煤($> 0.3\%$) [7]。如表 1 [8]所示,不管煤的种类如何,原产地是哪里,煤中都不可避免含有一定量的氯。当煤中氯含量大于 0.25%时,在燃烧过程中将会腐蚀设备致使设备寿命加速缩短。除此之外,高氯煤在燃烧过程中会产生大量的 HCl 和含氯有机物(如多氯二苯并二噁英(PCDDs)、多氯二苯并呋喃(PCDFs)等) [8]。因此在采用煤作为原料进行燃煤发电时对于煤的选择有所限制,而煤中氯含量越高则最终得到的粉煤灰含氯量越高。

煤中的氯可分为三类:有机形态的氯、无机形态的氯(如 NaCl、KCl、CaCl₂ 等)及游离氯离子[9]。温度对煤中氯的释放影响较大,煤中有机形态的氯低于 500℃ 时以 HCl 的形式释放,无机形态的氯大于 500℃ 时以 HCl、Cl₂、NaCl、KCl,氯原子等形式释放[10] [11] [12]。且煤中 40%~60%的氯是以 HCl 形式析出,这个比例与煤中氯含量无关[13]。煤在 300℃~600℃ 内析出的氯随温度上升而上升,600℃ 时氯析出率高达 90%。此后随燃烧时间的延长氯的析出率加大,当燃烧时间超过 30 min 后,燃烧时间对氯析出量影响不大[14]。分析煤中氯析出的三个阶段:第一阶段是游离氯离子的脱出;第二阶段脱出地是在较高温度下以键的形式与煤中有机结构相连的氯,即有机形态的氯;第三阶段是煤的无机氯化物的脱出[14]。

Table 1. Table of distribution of chlorine content in coal around the world [8]**表 1.** 世界各地煤中氯含量分布情况表[8]

| 国家 | 等级 | 均值 | 典型煤 | |
|------|-------------|--------|---------------------------|---------------------------|
| | | | w(Cl _a) < 0.3 | w(Cl _a) > 0.3 |
| 中国 | 0.005~0.050 | 0.022 | Datong 0.021 | SEHc 1.138 |
| 美国 | 0.005~0.876 | 0.061 | Montana 0.019 | Herrin 60.520 |
| 印度 | 0.320~0.550 | / | / | / |
| 澳大利亚 | 0.010~1.100 | 0.015 | Moura 0.071 | Victoria 8.949 |
| 南非 | 0.001~0.034 | <0.030 | Ermelo 0.026 | / |
| 英国 | 0.010~1.110 | 0.440 | / | 33501 0.890 |
| 德国 | 0.140~0.250 | / | STD-5 0.237 | / |

煤经过物理和化学迁移在燃烧后主要转化为烟气和固体灰分，固体灰在循环后包括三部分：一是从旋风分离器中逸出的粉煤灰，二是从提升管底部排出的底灰，三是在炉中不断循环的循环灰。这三类灰分中粉煤灰的氯含量远高于其他两类[15] [16]。NaCl、KCl 沸点高，性质稳定，可以认为 NaCl、KCl 类的无机形态的氯在低温热解过程中基本不迁移或发生物理迁移[17] [18]。在燃煤电厂中煤经燃烧和烟气污染控制装置后，检测各成分中的氯含量如下：底灰中氯含量 0.35%~3.01%，6.46%~15.00%的氯转移到粉煤灰中，通过脱硫废水排放的氯含量为 68.88%~77.31%，9.19%~15.95%的氯转移到脱硫石膏中，其余 2.21%~5.54%的氯排入大气[19]。

3. 粉煤灰的主要成分及除氯的必要性

粉煤灰作为燃煤电厂的副产物，可资源化利用再应用于多个领域。其主要成分如表 2 [20]所示。它的主要应用可概括分为以下三种途径：第一，用于建筑工业领域，主要是水泥和混凝土的制备；第二，农业领域，粉煤灰独特的孔洞和网格状结构可加入土壤中增加土壤的孔隙率，使其具有良好的通气性；第三，高附加值利用领域，主要是提取粉煤灰中的 SiO₂、Al₂O₃ 作为功能填料使用。粉煤灰中的化学成分 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 可发生火山灰反应，生成类似水泥水化的 C-S-H 凝胶，使混凝土胶结具备良好的力学性能[21] [22] [23]。同时，粉煤灰还可以提高混凝土结构的强度、耐久性及抗冻性[24] [25] [26] [27]。添加粉煤灰可提高水泥的抗冲击性，且冲击韧性随龄期的增长而增强[28]。

Table 2. Table of fly ash major content [20]**表 2.** 粉煤灰主要成分表[20]

| 成分 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | Cl ⁻ |
|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------|---------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------|
| 含量/% | 47.7~51.0 | 20.0~28.6 | 5.8~8.8 | 3.6~6.2 | 2.2~4.8 | 0.2~0.7 | 0.9~1.3 | 2.2~3.5 | 0.01 |

粉煤灰应用范围广，作为固体废物可资源化利用实现可持续发展。但在实际应用中粉煤灰的氯对其应用产生一定程度的影响。将粉煤灰作为功能填料用于橡胶的填料剂使用时，出现粉煤灰中残余的 NaCl 使橡胶制品硫化时间延长的现象[29]。在建筑工业领域，由氯离子引起的钢筋腐蚀是导致钢筋混凝土损坏的主要原因。引起破坏的氯离子来源主要分为两类，一类是原料中所携带的氯即内掺氯离子；另一类是在使用过程中由外界引入的氯离子即外掺氯离子[30]。内掺氯离子在一定时间后与水化产物结合将使水泥浆体和混凝土的水化硬化，同时影响水泥和混凝土各方面的性能。如内掺氯离子的存在会使水泥材料的微观结构改变从而降低水泥的抗压强度[31] [32]。

一般氯离子在混凝土中的作用形式可以分为破坏钝化膜、形成腐蚀电池、去极化作用、导电作用这四类[33]。混凝土钢筋表面有一层在强碱性环境下($\text{pH} > 12$)氧化生成的致密钝化膜, 这层膜中含有 Si-O 键, 可起到保护钢筋表面的作用。但当氯离子侵入使环境 pH 降低, 钝化膜逐渐变得不稳定直至被完全破坏, 从而引起钢筋混凝土大面积腐蚀。通常氯离子破坏钝化膜后会形成局部腐蚀导致钢筋露出铁基体, 与尚完好的钝化膜区域形成电位差: 铁基体作为阳极而受腐蚀, 而大面积的钝化膜区域则作为阴极。这就是腐蚀电池的作用机理。

所以, 氯离子在混凝土、水泥中的迁移十分复杂但可以肯定地是氯离子对混凝土结构有负面作用。

除了氯在粉煤灰实际应用中产生的负面作用外, 氯在大气排放和设备损伤上也值得我们关注。氯在水泥熟料的煅烧中会以单元素氯、氯化物及其他复合化合物等多种形式出现, 这些物质的挥发温度和熔融温度低于 $900^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$, 易在系统中富集。因此容易对水泥熟料的生产, 设备及人体健康产生危害。水泥煅烧过程中, 其烟气含有一定量的氯和氧, 且烟气温度可达 $300^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$, 具备生成大量有毒二噁英和呋喃的条件。有毒二噁英和呋喃的释放对人体产生危害, 排放到大气中将污染环境。无机氯化物在温度较高的条件下易生成致密又难以处理的结皮。当熟料中只含氯且富集量超过 1.7% 时, 开始出现结皮趋势; 超过 3.5% 时, 将出现大量结皮[34]。另外, 氯化物还会与设备中的金属成分反应, 破坏设备[35]。

因此, 尽可能地减少粉煤灰中的含氯量十分有必要, 它不仅能提高粉煤灰的品质及扩大应用途径, 而且对于大气污染、设备寿命延长等都有其价值与实际意义。

4. 粉煤灰除氯技术分析

4.1. 沉淀法

沉淀法是通过添加处理剂与氯离子结合形成难溶化合物, 使氯离子以沉淀的形式脱出。常用的处理剂有硫酸银、石灰乳、熟石灰和铝酸钠、氯化亚铜、活性铜粉等[36] [37] [38]。沉淀法的处理效果受多种因素的影响, 如温度、 pH 值, 所添加处理剂的摩尔比, 这些因素最终都影响到氯离子的处理效果。张强等[39]考虑到实际处理效果、环境友好度及经济效益等多方位因素, 采用氧化钙和偏铝酸钠作为处理剂。在该实验中氧化钙和偏铝酸钠的最佳摩尔比分别为 9、13; 最佳处理温度为 40°C , 超过 40°C 时沉淀产物的结构将会发生变化导致氯离子浓度急剧增大; 最佳 pH 值为 10, 在酸性条件下沉淀易被溶解导致无法形成沉淀而碱性过强 OH^- 过多将会导致沉淀产物产生影响。其反应时间越长处理效果越好, 当时间达到 2 h 时达到顶峰, 随后时间再延长对除氯效果几乎没有改善。如表 3 所示, 按照张强[40]等的方法处理后氯离子的脱除率可达 90% 以上, 效果十分显著。另有彭婧婧[41]等采用共沉淀法, 使用氢氧化钙和偏铝酸钠为处理剂脱出氯离子, 氯离子去除率可达 84%。

Table 3. Results of chlorine removal experiment [20]

表 3. 除氯实验结果[20]

| 除氯次数 | 氯离子含量/(mg/L) | 去除率(%) |
|------|--------------|--------|
| 第一次 | 520.05 | 77.76 |
| 第二次 | 181.18 | 92.25 |

4.2. 蒸发浓缩法

蒸发浓缩法适合处理高浓度含氯废水, 其工作原理是根据原液中各成分沸点和蒸汽压不同的特性, 通过控制时间、温度等条件, 将氯离子从原液中脱离出来。温度是蒸发浓缩法中最重要的因素, 它对浓缩体积、浓缩倍数、时间、电耗等多方面都有影响。蒸发时间的延长将会提高时间成本, 同时时间越长

耗电越多,经济成本也将增加。史铁锤[42]等在对高盐废水的处理中研究发现当温度为 115.5℃,浓缩倍数 3.33 时处理效果最佳,最佳蒸发时间为 24 min 左右,此时消耗的电能可达到 0.80 (kW·h)/kg。姚夏研[43]等发明了一种用蒸发浓缩法除去强铜冶炼过程产生的污酸中氟、氯的装置和方法:收集经过除氟处理的冷凝液的上层清液,将磁感强度调至 0.2~0.8 T, pH 控制在 12.8~13.0 之间,加入氢氧化钙和偏铝酸钠,反应 50~70 min 完成除氯过程,其氯离子去除率在 99% 以上。

4.3. 电吸附法

电吸附法的工作原理是在废水溶液两端的两电极上加直流电压,使溶液表面形成静电场的同时,两电极表面形成双电层,吸附水中离子。它利用双电层的电容特性,进行充放电。本质上电吸附法中的离子不发生化学反应,在充电过程中吸附溶液中的离子并保存在两极,放电时释放能量和离子,从而实现双电层再生。魏鸿礼[44]使用电吸附法去除再生水中的氯离子,结果显示:原水氯离子平均量为 307 mg/L,产水平均为 91 mg/L,浓水平均 567 mg/L,氯离子平均去除率为 70.4%,去除率要高于其平均的除盐率(62%)。电吸附法不发生化学反应不会产生新的排放物,与电解法相比,它的成本更低。

4.4. 电解法

电解法[45]是指电解槽阴阳两极产生电位差时,污水流过电解槽,其中的阴离子向阳极移动发生氧化反应;阳离子向阴极移动,发生还原反应,以此达到去除污水中目标离子的目的。李长俊[45]等采用混凝絮凝-电解法处理含氯的油田污水,实现了氯离子的脱除。原污水氯离子浓度为 136,698.2 mg/L,经处理后氯离子浓度为 562.1 mg/L,氯离子去除率 60.35%。电解法去除氯离子经济成本高,因此一般用于废水预处理后使用,与其他方法结合使用效果更好。如邱媛媛[46]等使用碱浸-电解锌工艺来去除含锌废渣中的氯,实验结果表明,在碳酸钠质量浓度 4 g/L、液固比 8:1、温度 90℃、反应时间 90 min 的条件下,氯的去除率可达到 90% 以上。

4.5. 溶剂萃取法

溶液萃取法可将含氯离子的化合物用萃取剂萃取去除氯离子。其萃取过程包括三个阶段,第一阶段萃取剂传递到水相或水相内界面;第二阶段萃取剂与氯离子发生反应生成萃合物;第三阶段萃合物传递并溶解到有机相。窦传龙[47]利用溶液萃取法脱除硫酸锌溶液中的氯,相关工艺流程图如图 1 所示,其中反萃液使用地是 5%~10% 的氢氧化钠。实验结果显示在对中上层清液进行氯离子萃取时,其一级萃取去除率可达 80.78%,萃余液中氯离子含量为 0.10 g/L,远低于 0.30 g/L 的锌电解要求;二级萃取后萃余液中氯离子含量低至 0.076 g/L。雷春生[48]等人发明的由无机盐和有机酸复合得到的脱氯剂可去除 99.9% 以上的氯离子。

4.6. 溶剂萃取法

离子交换法是通过一定载体并利用离子交换剂与水中的离子进行交换,通常可分为离子交换树脂法和水滑石法。离子交换树脂法可用于脱硫废水中氯离子的有效脱除或柠檬酸等盐类中氯离子的脱除[49]。薛融[50]等人自制的离子交换树脂可用于碱回收炉飞灰中氯离子的有效脱出,其氯离子的去除率可达 85%。宋志红[51]发明了一种可实现氯离子转移,氯盐制备、吸附脱除氯的除氯装置,该工艺成本低不会造成其他污染且流程简单便于产业化应用。

水滑石是一类由带正电荷层和层间填充带负电荷的阴离子所构成的层状化合物,又称为层状双氢氧化物。水滑石类材料层间阴离子可与外界溶液中的阴离子进行交换,可作为阴离子污染物吸附剂使用[52]。实验结果表明,严刚[52]等制备得到的镁铝水滑石对氯离子的最大吸附量是 21.67 mg/g。雷博林[53]等制备

得到的纳米水滑石，当 $n(\text{Mg}):n(\text{Al}) = 4:1$ 时，主体层板电荷密度减小，对层间阴离子的吸附能力减弱从而导致层间距变大。因此更有利于层间阴离子的交换，镁铝水滑石对氯离子的去除率达到最大，可达 85.96%。

其他方法如热处理法[54]，在不同煅烧温度、煅温时间进行对比分析，ZHAO 等研究发现当 700℃ 下热处理 1 h，可溶性氯化物去除率可达 75.25%。除此之外，采用酸浸法[55]，研究者不同类型的酸及酸浓度对粉煤灰除氯的影响。

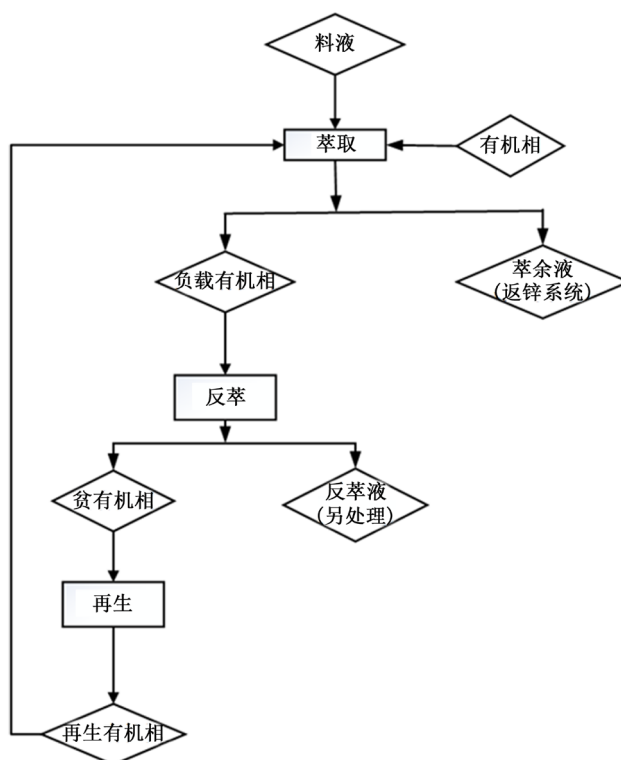


Figure 1. Process flow of dechlorine by solvent extraction [47]

图 1. 溶剂萃取法除氯工艺流程图[47]

Table 4. System resulting data of standard experiment [56] [57]

表 4. 标准试验系统结果数据[56] [57]

| 方式 | 适用条件 | 优点 | 缺点 |
|---------|-----------|------------------------|------------------------------------|
| 沉淀法 | 适用于绝大多数条件 | 操作简单；见效快；成本低 | 原料消耗大，生成的沉淀物多；反应试剂利用率低；处理后的废水具有强碱性 |
| 蒸发浓缩法 | 高氯浓度物质 | 处理工艺简单，效率高；余热资源可再利用 | 对设备要求高，成本高；高能耗；需二次处理 |
| 电吸附法 | 适用于绝大多数条件 | 低能耗；耐受性好；不发生化学反应，无二次污染 | 装置复杂，耗电量大 |
| 电解法 | 适用于绝大多数条件 | 效率高；效果稳定；不易堵塞 | 装置复杂，耗电量大；成本高；生成 Cl_2 ； |
| 溶剂萃取法 | 可溶于萃取剂的物质 | 效果稳定 | 应用于小水量处理 |
| 离子交换树脂法 | 适用于绝大多数条件 | 工艺简单；可再生；经济环保 | 交换剂容易饱和，费用高；易发生二次污染；应用于低浓度废水处理 |
| 水滑石法 | 适用于绝大多数条件 | 效果稳定 | 反应条件要求高；操作复杂；应用于低浓度废水处理 |

5. 粉煤灰除氯的发展方向的展望

目前主要的处理燃煤电厂脱硫废水的方法可划分为：半干法、干法和湿法。燃煤电厂一般不设置专门的脱氯装置，是在脱硫过程中协同脱氯。根据这三类方法脱氯情况的利弊而言，半干法脱氯是最优解，此类方法技术成熟、系统简单也环保经济。进行半干法脱氯后脱硫废水中的氯将会全部转入粉煤灰中，因此粉煤灰除氯的问题更需要推动解决。如表 4 所示，现有的各类除氯技术各有所长也有不足，在除氯过程中需要根据实际状况进行选择。

根据粉煤灰中氯的特质，其存在可能性以 NaCl、KCl 等居多。参考韦世强[58]等发明的一种有关除去稀土中氯、钠离子的方案。它是将氧化稀土溶液与草酸钙溶液混合放入反应釜中生成草酸稀土沉淀，然后对沉淀进行多次搅拌洗涤脱除氯离子，其中洗涤用水可多次循环利用对环境负担小。沉淀法具有操作简单，经济成本低等优势，在处理粉煤灰后不会增加其再利用的成本。在处理过程中可替换处理剂，如氧化钙和偏铝酸钠，这类处理剂对环境友好程度高。

6. 总结

目前有关粉煤灰除氯的研究性文章较少，大部分研究性文章都只针对于粉煤灰的资源化利用。有关研究人员的目光并未聚集到粉煤灰除氯上来，一是粉煤灰中氯含量低，但随着燃煤电厂脱氯技术的进入，粉煤灰中的氯含量将会有所提升；二是除氯技术不一而足，各有优势同时劣势也不可忽略。本文根据粉煤灰中氯的特质，认为可借鉴稀土处理氯的方式来去除粉煤灰中的氯。针对该领域的下一步研究应从实验设计出探寻能有效处理的除氯方式及合理的除氯剂，在处理效果显著的同时也要保证对环境影响降到最低。

参考文献

- [1] Rakhimova, N.R. and Rakhimov, R.Z. (2019) Toward Clean Cement Technologies: A Review on Alkali-Activated Fly-Ash Cements Incorporated with Supplementary Materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **509**, 31-41. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.025>
- [2] 李巧云, 陈文瑞, 黄修行. 浅析国内外火电厂粉煤灰的综合利用现状[J]. 红水河, 2019, 38(6): 46-50.
- [3] 周建伟, 余保英, 程宝军. 不同细度粉煤灰复掺对高强混凝土力学性能的影响[J]. 粉煤灰综合利用, 2020, 34(3): 75-78.
- [4] 贾小妮. 粉煤灰对透水混凝土性能影响研究[J]. 当代化工, 2019, 48(12): 2742-2745.
- [5] 周新刚, 周长军, 王振. 混凝土中消除氯离子的原理与应用[J]. 工业建筑, 2002, 32(2): 15-18.
- [6] 唐修义, 陈萍. 中国煤中的氯[J]. 中国煤田地质, 2002(S1): 34-37.
- [7] 蒋旭光, 徐旭, 严建华, 等. 我国煤中氯含量分布特性的试验研究[J]. 煤炭转化, 2001(2): 58-61.
- [8] 宁坚, 靳虎, 王泽安, 等. 煤中氯的赋存与释放特性研究进展[J]. 煤炭学报, 2019, 44(9): 2886-2897.
- [9] 李寒旭, 等. 煤中氯含量对煤燃烧时氯析出特征的影响[J]. 洁净煤技术, 1999(3): 27-30.
- [10] 翁青松, 王长安, 车得福, 等. 准东煤碱金属赋存形态及对燃烧特性的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2014, 20(3): 216-221.
- [11] 张晓羽. 准东煤燃烧气化过程中钠的迁移规律研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国科学院研究生院(工程热物理研究所), 2015.
- [12] 葛晖骏. 基于赤铁矿石的准东煤化学链燃烧实验研究及钠-氯迁移特性分析[D]: [博士学位论文]. 南京: 东南大学, 2017.
- [13] Herod, A.A., Hodges, N.J., Pritchard, E. and Smith, C.A. (1983) Mass Spectrometric Study of the Release of HCl and Other Volatiles from Coals during Mild Heat Treatment. *Fuel*, **62**, 1331-1336. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(83\)80019-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(83)80019-2)
- [14] 刘小杰. 氯在高炉内的反应行为研究[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2015.

- [15] Deng, S., Shu, Y., Li, S.G., Tian, G., Huang, J.Y. and Zhang, F. (2016) Chemical Forms of the Fluorine, Chlorine, Oxygen and Carbon in Coal Fly Ash and Their Correlations with Mercury Retention. *Journal of Hazardous Materials*, **301**, 400-406. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.032>
- [16] Qi, X.B., Song, G.L., Yang, S.B., Yang, Z. and Lyu, Q.G. (2019) Migration and Transformation of Sodium and Chlorine in High-Sodium High-Chlorine Xinjiang Lignite during Circulating Fluidized Bed Combustion. *Journal of the Energy Institute*, **92**, 673-681. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.03.005>
- [17] 刘勇. 煤热解过程中有害元素的迁移机理研究[J]. 科技信息, 2011(27): 465-839.
- [18] Poskrobko, S., Król, D. and Lach, J. (2010) Hydrogen Chloride Bonding with Calcium Hydroxide in Combustion and Two-Stage Combustion of Fuels from Waste. *Energy & Fuels*, **24**, 5851-5858.
- [19] 刘畅. 燃煤烟气半干法脱氯实现脱硫废水零排放基础研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2017.
- [20] Giergiczny, Z. (2019) Fly Ash and Slag. *Cement and Concrete Research*, **124**, Article ID: 105826. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105826>
- [21] 袁春林, 张金明, 段玖祥, 等. 我国火电厂粉煤灰的化学成分特征[J]. 电力环境保护, 1998(1): 9-14.
- [22] 张祥成, 孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 1-5.
- [23] 都志强, 李刚. 不同外加剂掺量对喷射混凝土抗渗性和耐久性的影响[J]. 当代化工, 2018, 47(9): 1853-1855.
- [24] Dong, B.Q., Gu, Z.T., Qiu, Q.W., Liu, Y.Q., Ding, W.J., Xing, F. and Hong, S.X. (2018) Electrochemical Feature for Chloride Ion Transportation in Fly Ash Blended Cementitious Materials. *Construction and Building Materials*, **161**, 577-586. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.123>
- [25] Gopalakrishnan, R., Sounthararajan, V.M., Mohan, A. and Tholkapiyan, M. (2020) The Strength and Durability of Fly Ash and Quarry Dust Light Weight Foam Concrete. *Materials Today: Proceedings*, **22**, 1117-1124. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.317>
- [26] 陈树新. 粉煤灰对混凝土抗冻临界强度的影响研究[J]. 当代化工, 2019, 48(12): 2781-2784.
- [27] 马琳. 外加剂对混凝土收缩与开裂性能影响的试验研究[J]. 当代化工, 2017, 46(2): 233-236.
- [28] 彭博, 李浩宇, 周利军, 等. 粉煤灰对水泥抗冻性能研究[J]. 黑龙江科学, 2018, 9(24): 78-79.
- [29] 匡少平, 宋峰, 李世民, 等. 固废制备的填充剂中 NaCl 对橡胶品质的影响[J]. 世界科技研究与发展, 2007(3): 10-14.
- [30] 王小刚. 氯离子在水泥基材料传输过程中的结合及微观结构研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [31] Dong, B.Q., Wu, Y.S., Teng, X.J., Zhuang, Z.T., Gu, Z.T., Zhang, J.C., Xing, F. and Hong, S.X. (2019) Investigation of the Cl⁻ Migration Behavior of Cement Materials Blended with Fly Ash or/and Slag via the Electrochemical Impedance Spectroscopy Method. *Construction and Building Materials*, **211**, 261-270. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.198>
- [32] Cheng, Y.C., Zhang, Y.W., Wu, C.L. and Jiao, Y.B. (2018) Experimental and Simulation Study on Diffusion Behavior of Chloride Ion in Cracking Concrete and Reinforcement Corrosion. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018**, Article ID: 8475384. <https://doi.org/10.1155/2018/8475384>
- [33] 张明敏. 混凝土中氯离子传输机理研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛理工大学, 2012.
- [34] 陈友德, 罗占仁, 申毅, 等. 氯对水泥熟料煅烧的影响(上) [J]. 水泥技术, 2016(1): 20-23.
- [35] 陈友德, 罗占仁, 申毅, 等. 氯对水泥熟料煅烧的影响(下) [J]. 水泥技术, 2016(2): 25-27.
- [36] 李春, 李自强, 张颖, 等. 活性铜粉从湿法炼锌中浸液中脱氯[J]. 有色金属, 2002(1): 30-32.
- [37] 黄炳行, 邓永光, 王雨红, 等. 锰电解液中氯离子的脱除研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2013(6): 11-14.
- [38] Bikul'Chus, G. (2005) Chloride Removal from Reinforced Concrete and Relevant Loss of Strength. *Protection of Metals*, **41**, 484-486.
- [39] 张强, 肖世伟, 孙永华, 等. 沉淀法去除废水中氯离子[J]. 化学工程师, 2015(2): 20-22, 29.
- [40] 张强, 张学梅, 孙永华, 等. 沉淀法去除气田废水中氯离子[J]. 油气田环境保护, 2015(5): 58-60.
- [41] 彭婧婧, 李亮, 姜杰文, 等. 共沉淀法去除废水中高浓度氯离子的研究[J]. 净水技术, 2019, 38(3): 95-101.
- [42] 史铁锤, 黄雪琴, 邵和松. 蒸发浓缩法对高盐废水的处理效果[J]. 安徽农业科学, 2017, 45(14): 46-47.
- [43] 姚夏妍, 余江鸿, 鲁兴武, 等. 一种强化铜冶炼污酸蒸发浓缩除氟和氯的装置和方法[P]. 中国专利, 108862807A. 2018-11-23.
- [44] 魏鸿礼. 电吸附工艺去除再生水中氯离子的研究及实践应用[J]. 中国科技信息, 2013(15): 33-38.

- [45] 李长俊, 王兵, 李进, 等. 电解法处理高含氯离子油田污水[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2008(2): 155-157.
- [46] 邱媛媛, 赵由才, 张承龙, 等. 碱浸-电镀锌工艺中含锌废渣的除氯研究[J]. 安全与环境学报, 2008(1): 62-64.
- [47] 窦传龙. 溶剂萃取法从硫酸锌溶液中萃取脱氯的试验研究[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(4): 21-24.
- [48] 雷春生, 雷思宇, 范璐璐. 一种去除高浓度含氯废水的复合除氯剂及其应用方法[P]. 中国专利, 102464392A. 2012-05-23.
- [49] 孙凤娟, 刘万超, 闫琨, 等. 离子交换树脂法去除脱硫废水中氯离子的研究[J]. 无机盐工业, 2019, 51(6): 45-48.
- [50] 薛融, 李运涛, 欧阳春, 等. 离子交换法去除碱回收过程中氯元素的研究[J]. 中国造纸, 2012, 31(8): 28-31.
- [51] 宋志红. 一种离子交换除氯废水的脱氯方法及装置[P]. 中国专利, 104529036A. 2015-04-22.
- [52] 严刚, 张盛汉, 成双, 等. 铝镁水滑石吸附氯离子性能研究[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2011, 29(1): 20-23.
- [53] 雷博林, 张悦, 张连红. 纳米水滑石结构表征及其对氯离子吸附性能[J]. 材料导报, 2015, 29(24): 64-67.
- [54] Zhao, K., Hu, Y., Tian, Y., Chen, D.Z. and Feng, Y.H. (2020) Chlorine Removal from MSWI Fly Ash by Thermal Treatment: Effects of Iron/Aluminum Additives. *Journal of Environmental Sciences*, **88**, 112-121. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.08.006>
- [55] Wang, X., Wang, M., Zou, D., Wu, C.F., Li, T., Gao, M., Liu, S., Wang, Q.H. and Shimaoka, T. (2020) Comparative Study on Inorganic Cl Removal of Municipal Solid Waste Fly Ash Using Different Types and Concentrations of Organic Acids. *Chemosphere*, **261**, Article ID: 127754. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127754>
- [56] 刘宁, 王安其, 牟伟腾, 等. 火力发电厂湿法脱硫废水氯离子去除工艺研究[C]//2017 中国环境科学学会科学与技术年会. 北京: 中国学术期刊《光盘版》电子杂志社有限公司, 2017: 2713-2717.
- [57] 陈流通, 谢洪勇. 工业废水中氯离子去除研究发展现状[J]. 广州化工, 2019, 47(5): 28-30.
- [58] 韦世强, 娄战荒, 吴忠何, 等. 一种稀土沉淀过程有效去除氯、钠离子的方法[P]. 中国专利, 108130433A. 2018-06-08.