



粉煤灰基膏体充填脱氨方法研究综述

李亚娇 鱼郑 鞠恺 任武昂 唐仁龙 金鹏康

引用本文：

李亚娇, 鱼郑, 鞠恺, 等. 粉煤灰基膏体充填脱氨方法研究综述[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 265–274.
LI Yajiao, YU Zheng, JU Kai. A review of fly ash-based paste filling deamination methods[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 265–274.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-0552>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水泥粉煤灰基矸石胶结充填体破坏特征及强度形成机制

Failure characteristics and strength formation mechanism of cement–fly ash based cemented gangue backfill
煤炭科学技术. 2024, 52(5): 36–45 <https://doi.org/10.12438/cst.2023-0794>

基于矿化反应过程三阶段划分的粉煤灰高效矿化方法研究

Study on efficient mineralization method of fly ash based on three-stage division in reaction process
煤炭科学技术. 2024, 52(6): 253–260 <https://doi.org/10.12438/cst.2024-0151>

生物柴油捕收剂强化粉煤灰浮选脱炭试验研究

Experimental study on biodiesel collector enhanced coal fly ash flotation decarbonization
煤炭科学技术. 2023, 51(S2): 336–343 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2023-0190>

深部充填开采矸石粉煤灰料浆流变特性研究

Research on rheological characteristics of gangue–fly ash slurry in deep filling mining
煤炭科学技术. 2023, 51(3): 85–93 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2021-0444>

粉煤灰基防渗注浆材料配比优选及其性能试验研究

Study on ratio optimization and performance test of fly ash–based impermeable grouting materials
煤炭科学技术. 2022, 50(9): 230–239 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/85097874-4e3c-434f-92df-acf35a50101a>

矿井粉煤灰基防灭火技术研究进展

Research progress on fly ash foundation technology to prevent and control spontaneous combustion of coal in mines
煤炭科学技术. 2023, 51(1): 329–342 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-2117>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

李亚娇, 鱼 郑, 鞠 恺, 等. 粉煤灰基膏体充填脱氨方法研究综述[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(6): 265–274.
LI Yajiao, YU Zheng, JU Kai, et al. A review of fly ash-based paste filling deamination methods[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(6): 265–274.

粉煤灰基膏体充填脱氨方法研究综述

李亚娇¹, 鱼 郑¹, 鞠 恺¹, 任武昂¹, 唐仁龙², 金鹏康³

(1. 西安科技大学 建筑与土木工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西安科技大学 能源学院, 陕西 西安 710054;

3. 西安交通大学 人居环境学院, 陕西 西安 710049)

摘要: 在论述粉煤灰基膏体充填技术现状的基础上, 进一步探讨了粉煤灰基膏体充填中氨气释放所引起的井下空气环境恶化问题。通过分析氨气产生机理, 发现由于粉煤灰中吸附的 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 易溶于水且会生成 NH_4^+ , 其在碱性环境下会转换为 NH_3 释放出来。研究表明, 现有的粉煤灰固体中吸附氨的去除方法, 如加碱法、氧化法和加热法, 都可将氨去除到合适范围, 满足粉煤灰正常使用。但由于加碱法与氧化法需添加药剂且后续要将脱氨处理的粉煤灰加热干燥, 加热法对热源有较高要求, 高昂的成本使这些方法不能在粉煤灰基膏体充填脱氨处理中广泛应用。将粉煤灰制成浆液, 并借鉴污水中物理化学脱氨的基础理论, 提出用吹脱法、折点加氯法和磷酸铵镁沉淀法去除浆液中氨的技术措施。其中, 吹脱法脱氨效果稳定且不需额外添加药剂, 折点加氯法和磷酸铵镁沉淀法理论上可将浆液中的氨完全去除, 但所需加药量大, 且对加药量难以控制, 影响氨的去除效果以及粉煤灰的性能。通过综合比较上述脱氨方法的技术特点, 结合经济评价认为用吹脱法处理粉煤灰浆液的氨氮具有较好的工程应用前景。后续研究可通过试验或模拟的方式, 优化吹脱法去除粉煤灰浆液中氨的操作条件, 以期获得更好的脱氨效果。此外, 还需持续关注脱氨后的粉煤灰浆液所配制充填膏体的性能。

关键词: 粉煤灰; 膏体充填; 氨气; 脱氨; 吹脱法

中图分类号: X506

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)06-0265-10

A review of fly ash-based paste filling deamination methods

LI Yajiao¹, YU Zheng¹, JU Kai¹, REN Wuang¹, TANG Renlong², JIN Pengkang³

(1. School of Architecture and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. College of Energy Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 3. School of Human Settlements, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: On the basis of discussing the status of fly ash-based paste filling technology, this paper further discusses the deterioration of downhole air environment caused by ammonia release in fly ash-based paste filling. By analyzing the mechanism of ammonia generation, it was found that NH_4HSO_4 and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ adsorbed in fly ash are soluble in water and generate NH_4^+ , which will be converted to NH_3 and released under alkaline environment. It is studied that the existing methods for removing ammonia adsorbed in fly ash solids, such as alkali addition, oxidation and heating methods, can remove ammonia to an appropriate range and meet the normal use of fly ash. However, since the alkali addition method and the oxidation method need to add chemicals and the fly ash after deamination treatment needs to be heated and dried, the heating method has higher requirements on the heat source, and the high cost makes these methods can not be widely used in the deamination treatment of fly ash-based paste filling. The fly ash is made into slurry, and the basic theory of physical and chemical deamination in sewage is used for reference, and the technical measures to remove ammonia in slurry by stripping method, break-point chlorination method and magnesium ammonium phosphate method are proposed. Among them, the stripping method is stable and does not require additional chemicals, while the break-point chlorination method and magnesium ammonium phosphate method can theoretically re-

收稿日期: 2022-05-08 责任编辑: 常 琛 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2022-0552

基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目(2020ZDLNY06-07); 西安科技大学博士启动金资助项目(2017QDJ062)

作者简介: 李亚娇(1978—), 女, 辽宁大石桥人, 副教授, 博士。E-mail: LIYJ@xust.edu.cn

通讯作者: 任武昂(1986—), 男, 陕西西安人, 讲师, 博士。E-mail: wuangren004479@xust.edu.cn

move ammonia from slurry completely, but the required dosage is large, and it is difficult to control the dosage, which affects the ammonia removal effect and the performance of fly ash. Through a comprehensive comparison of the technical characteristics of the above deamination methods, combined with the economic evaluation that the stripping method for treating fly ash slurry has good prospects for engineering applications. Subsequent studies can optimize the operating conditions for the removal of ammonia from fly ash slurry by the stripping method through experiments or simulations, with a view to obtaining better deamination results. In addition, the performance of the filled paste formulated from the deaminated fly ash slurry needs to be paid continuous attention.

Key words: fly ash; paste filling; ammonia; deamination; stripping method

0 引言

粉煤灰基膏体充填技术作为煤矿绿色开采的重要发展方向,不仅能有效控制地面沉降,还可解决燃煤电厂粉煤灰的消纳问题,达到煤炭绿色高效开采的目标^[1-2]。但有研究发现,将粉煤灰作为主要原材料制备的充填膏体被输送至井下充填工作面后,出现了氨气释放现象,对井下通风系统的空气质量造成恶劣影响^[3]。

目前,国内外电厂广泛采用选择性催化还原法(SCR)在锅炉烟气出口进行喷氨脱硝^[4]。在实际运行中,由于电厂煤质、脱硝装置运行效率等因素的不同,喷入超过理论耗氨量的部分NH₃会吸附在粉煤灰表面^[5]。与此同时,在SCR脱硝过程中烟气内SO₃会与逃逸的NH₃发生反应生成NH₄HSO₄和(NH₄)₂SO₄留在粉煤灰中^[6-7]。故烟气脱硝后所产生的粉煤灰中必定含有NH₃、NH₄HSO₄和(NH₄)₂SO₄,通常其氨含量(以NH₃计)可达200~2 500 mg/kg^[8]。在充填膏体制备时,粉煤灰、水泥与其他配比材料混合并加水搅拌过程中,会发生一系列的放热反应,且制备好的膏体材料呈现出较强的碱性^[9]。最终,导致充填体释放NH₃,并造成井下作业面空气质量恶化,制约了粉煤灰基膏体充填的工程应用。因此,掌握NH₃在充填过程中释放机理,并采取针对性措施抑制充填膏体NH₃释放对井下空气环境的危害,是粉煤灰基膏体充填开采工艺亟待解决的关键环境问题。

现阶段,对粉煤灰基充填膏体的研究多集中在粉煤灰对膏体流动特性和力学性能的影响^[10-11],且有研究关注到粉煤灰作为膏体掺料时出现氨气释放现象^[3]。但对解决粉煤灰基充填体的氨释放问题缺乏行之有效的处理措施。针对上述问题,在分析粉煤灰基膏体充填技术优势与发展潜力的基础上,从粉煤灰基膏体氨气释放机理出发,探讨氨气释放的途径;总结了现有的含氨粉煤灰的脱氨方法,并借鉴污水物理化学脱氨方法,提出对粉煤灰浆液进行脱氨处理的思路。进一步对比了不同脱氨方法的运行成本,以期解决粉煤灰基膏体充填开采中氨气释放

问题,为粉煤灰基膏体充填推广应用过程中的工作面空气环境污染控制提供技术支持。

1 粉煤灰基膏体充填技术优势与发展潜力

1.1 粉煤灰综合利用现状

据《全国大、中城市固体废物污染环境防治年报》显示^[12],我国重点发表调查工业企业的粉煤灰产量逐年递增,综合利用率逐年递减,如图1所示。未被利用的粉煤灰在堆放过程中给环境带来了严重的污染^[13]。

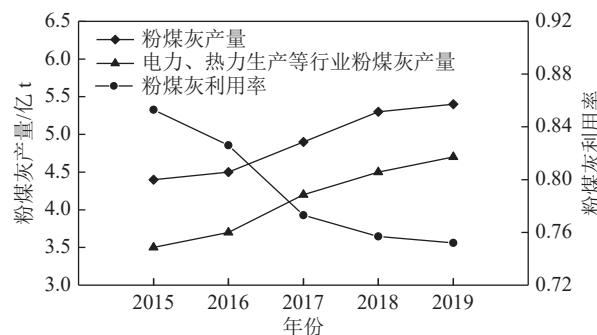


图1 2015—2019年我国粉煤灰产量与利用情况

Fig.1 Production and utilization of fly ash in China, 2015—2019

粉煤灰的利用领域主要有以下4个方面:

1) 建材领域。由于粉煤灰的化学组成与黏土相似,含有大量SiO₂和Al₂O₃,可以用粉煤灰来代替黏土生产各种水泥,降低水泥成本^[14]。研究发现粉煤灰可被用作混凝土掺料,将粉煤灰掺入到混凝土中可以降低其早期收缩和水化热,降低混凝土开裂的风险^[15]。粉煤灰在建材领域的应用发展较为成熟,目前是粉煤灰利用的主要途径^[16]。但由于粉煤灰在该领域利用方式单一,受季节影响大。且我国燃煤电厂密集分布于西北部地区,因经济发展的制约,粉煤灰的主要利用场地集中在东南部地区。根据运输经济半径计算,将粉煤灰运输到中东部地区经济性较差,导致大量粉煤灰被滞留在西北部地区无法利用。

2) 农业领域。粉煤灰中含有80%左右的微细玻璃体和细砂,以及少量的膜状铁,使得粉煤灰的结构疏松多孔,具有较好的透气性和持水性,能够保水保墒,被视为土壤的优质改良剂^[17]。粉煤灰中存在的

N、P、K等都是植物生长发育所不可或缺的元素,可将粉煤灰加工生产化肥^[18]。但由于粉煤灰中的有毒金属可能对土壤、植物造成污染。且西部地区自身耕地面积少,导致粉煤灰的利用区域主要在中东部地区,因此粉煤灰在该领域的利用量较少。

3) 环保领域。粉煤灰的主要组成成分中含有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 等活性成分以及少量的残炭,使其具有很高的物理和化学吸附性,故粉煤灰可被用来处理废水、废气^[19-20]。然而没有考虑粉煤灰的后续处置问题,易造成2次污染,且不同粉煤灰的矿物组成与含量差异较大,导致只有少部分粉煤灰可被利用。

4) 高值化领域。粉煤灰中含有大量的Si、Al、Fe、漂珠、微珠及锗(Ge)、镓(Ga)、钒(V)等贵重金属,可从粉煤灰中提取这些物质用于其他用途^[21-22]。但由于在提取过程中会产生大量废弃物,易造成2次污染,且技术尚不成熟,效率与经济性低,因此该领域对粉煤灰的消耗量并不多。

1.2 粉煤灰基膏体充填技术优势与发展潜力

“富煤、少油、短气”的能源结构决定了煤炭在现阶段仍是我国主要的一次能源^[23]。煤电一体化是煤炭利用的主要方式,促成了坑口电站的产生,就地将煤炭转化为电力资源。然而,煤炭在高效开采和利用过程中,仍面临着地表下沉所引起的生态环境破坏以及粉煤灰等固废的处理的难题^[24-25]。

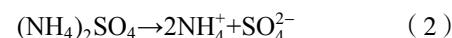
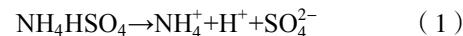
为解决上述问题,研究人员提出粉煤灰基膏体充填技术^[26-28],将燃煤电厂产生的粉煤灰作为充填主要材料,与其他材料经过一定的配比混合制成膏体,在重力或泵的作用下,通过管道输送至采空区。不仅能有效控制地面沉降、保护生态环境,还可就地消纳粉煤灰,解决燃煤电厂粉煤灰存放和其对环境的污染问题^[10,29-31]。粉煤灰基膏体充填技术把煤炭开采、环境保护和煤基固废的资源利用有机结合起来,其研发与应用是实现煤炭绿色开采的重要举措。

但在实际应用中发现:粉煤灰基膏体在充填过程中会释放大量氨气,严重污染井下空气环境,危害工人的身体健康^[3],这极大影响了该技术在实际工程中的应用体验。因此,了解粉煤灰基膏体氨气释放机理,以获得其控制措施,对粉煤灰基膏体充填技术的推广与应用具有重要意义。

2 粉煤灰基膏体氨气释放机理

在整个粉煤灰基膏体充填过程中,可将膏体生产过程分为拌合和养护2个阶段。在拌合阶段,用粉煤灰、水泥、风积砂和水混合搅拌制成膏体时,粉

煤灰中的氨盐会以铵离子(NH_4^+)的形态溶于水中,反应方程式如下^[32]:



在水中, NH_4^+ 和游离氨(NH_3)的动态平衡关系为

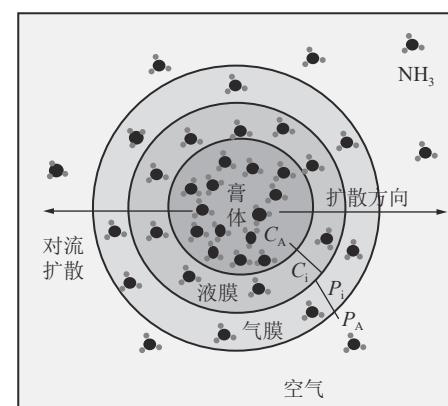


NH_3 在总氨氮中的比例主要由环境的pH决定,如式(4)所示^[33]。

$$P = 1/(1 + 10^{pK_a - pH}) \quad (4)$$

式中, P 为 NH_3 在总氨氮中的比例; pK_a 为 NH_4^+ 的电离平衡常数的负对数,当温度为25℃时, K_a 值为 5.64×10^{-10} 。

在拌合阶段,因水泥发生水化反应,使膏体内部处于碱性环境, NH_4^+ 会转化为 NH_3 。膏体中 NH_3 的释放过程可分成4个步骤^[32]: NH_3 在膏体内扩散; NH_3 从膏体扩散到液膜; NH_3 从液膜穿过相界面扩散到气膜; 最后 NH_3 穿过气膜对流传质到空气中,如图2所示。 NH_3 的释放使膏体中 NH_3 浓度降低,由式(3)可知,促进反应向右移动。因此,膏体中的 NH_3 会不断生成与释放。且在膏体搅拌过程中,不断地搅拌使液膜持续和新鲜空气接触。在浓度梯度作用下,使 NH_3 的释放量增多。随着水化反应的进行,膏体内部碱性不断增强,进一步促进了反应向右移动。早期水化热使膏体升温,造成 NH_3 的溶解度降低,促进 NH_3 由膏体向空气中扩散。



C_A—膏体中 NH_3 的浓度; C₁—气液两相界面中 NH_3 的浓度; P₁—气液两相界面中 NH_3 的分压; P_B—空气中 NH_3 的分压

图2 膏体 NH_3 释放示意

Fig.2 Schematic of paste NH_3 release

在养护阶段, NH_3 的释放发生在膏体表面的渗水与空气的界面上,对流传质在这一时期起主导作用。随着膏体表面水分的进一步蒸发和养护过程中水化硅酸钙对膏体内部孔隙的填充, NH_3 从膏体内

部向表面扩散的阻力增大, NH_3 留存在了膏体内, 导致 NH_3 的释放量减少^[34]。

因此, 在粉煤灰基膏体的配制和充填养护阶段都会有氨气释放出来, 严重影响井下空气环境。通过分析发现, 煤灰中含有的铵盐 (NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 是膏体氨气产生的源头, 故如何经济有效地去除粉煤灰中的氨, 保证用粉煤灰作主要原材料制备的膏体可以被正常使用, 成为研究人员亟待解

决的问题^[3]。

3 粉煤灰脱氨方法

综上所述, 去除粉煤灰中吸附的 NH_4HSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 是解决粉煤灰基膏体氨气释放问题的关键所在。根据脱氨方式的不同, 可将粉煤灰脱氨方法分为粉煤灰固体干法/半干法脱氨和粉煤灰浆液湿法脱氨, 如图 3 所示。

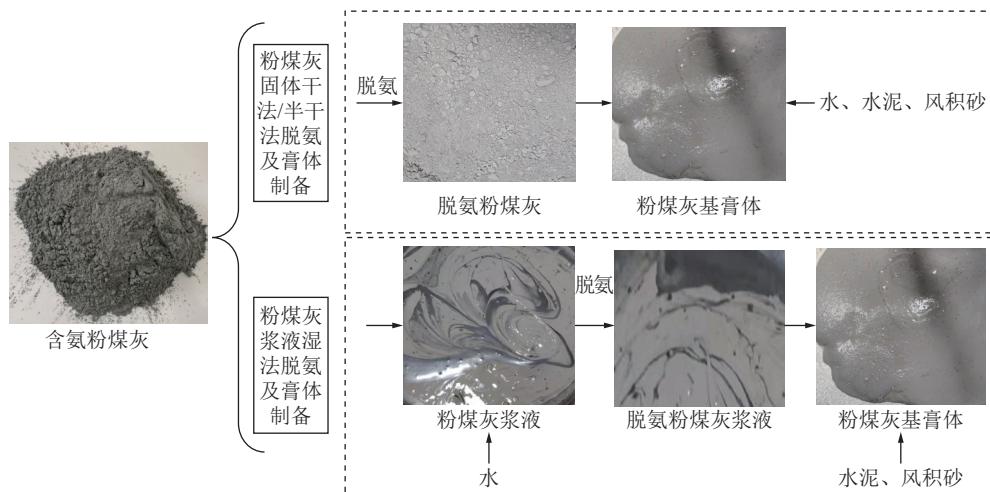


图 3 含氨粉煤灰脱氨及膏体制备流程

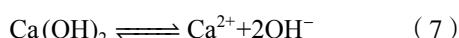
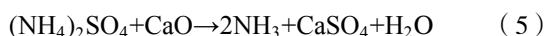
Fig.3 Ammonia-containing fly ash deamination and paste preparation process

3.1 粉煤灰固体干法/半干法脱氨

目前国内外对含氨粉煤灰的脱氨方法有加碱法、氧化法和加热法等。

3.1.1 加碱法

在加碱法中, 向粉煤灰中添加少量的水和碱性化合物, 然后在吸湿器中经过催化还原使粉煤灰中的氨释放出来^[35-36]。该方法的原理是用碱性更强的离子 (Ca^{2+}) 置换铵盐中的弱碱 (NH_4^+), 反应按式 (5) 进行。化学反应发生在粉煤灰粒周围水相的一层薄膜中, 首先 CaO 发生水化反应生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 如式 (6) 所示。随后, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 会解离使混合物的 pH 升高, 并同时生成 CaSO_4 沉淀 (式 (7)、式 (8))。由于粉煤灰中氨盐溶于水后以离子形式存在 (式 (1), 式 (2)), 混合物 pH 升高很容易使 NH_4^+ 和 OH^- 反应生成氨气释放到空气中^[37]。



GASIOROWSKI 等^[35] 研究发现: 使用等量的

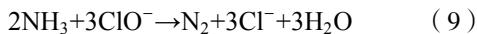
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 代替 CaO 可以通过消除反应式 (6) 来改善反应时间。但在另一方面, 反应式 (6) 为强放热反应, 可以提供热量, 影响反应速度并使水蒸发。唐潇等^[8] 将钙基碱和水加到粉煤灰中, 以研究加碱法对粉煤灰脱氨的影响。发现在常温下, 将少量水加入到碱性粉煤灰中并搅拌会有部分氨气释放出来。当向粉煤灰中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_2O 的质量分数为 1% 和 2%, 搅拌时间为 5 min, 粉煤灰中 95% 以上氨可被去除。并发现在相同条件下, CaO 对粉煤灰中氨的脱除效果略差于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。GAO 等^[38] 研究发现即使在粉煤灰中加入非常少量的水, 仍然会在粉煤灰粒表面形成水膜, 并在其中发生化学反应。当粉煤灰中碱性成分溶解或加入可溶性的碱性添加剂, 使水膜中 pH 较高时, NH_3 可以从粉煤灰表面、细孔和灰粒间隙区域的微观水膜中快速释放到空气中。

加碱法的主要特点是加水量一般在 1% ~ 4%, 碱性化合物的添加量小于 10%。这是因为大量的水会导致整个反应系统的稀释, 从而减缓氨的释放速度, 不利于该脱氨过程的进行。同时过量的水还会增加粉煤灰的含水率, 提高了后续将水从粉煤灰中去除的难度与成本。该方法的脱氨效果较好, 可将粉煤

灰中的总氨含量降低到 100×10^{-6} 以下。但因为脱氨过程必须要使用碱, 故会产生额外的费用, 且后续需将粉煤灰加热干燥, 使得该方法处理成本较高。

3.1.2 氧化法

次氯酸钙氧化法涉及用次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 作为强氧化剂处理粉煤灰。该方法下粉煤灰中的氨被氧化为氮气, 同时有氯离子产生, 如式(9)所示。在次氯酸盐与氨物质的量比相等的条件下, 产物为 N_2 。但若次氯酸盐过量, 使次氯酸盐与氨摩尔比超过 $2:1$ 会将 NH_3 氧化成硝酸盐^[39]。根据粉煤灰中的水分不同, 粉煤灰和药剂的混合方式可分为 2 种: 第 1 种为干混(干灰), 即次氯酸钙先通过加水活化, 然后以次氯酸的形式与干粉煤灰中的氨反应; 第 2 种为湿混(湿灰), 将加水后的次氯酸钙和湿粉煤灰中的氨反应, 由于各组分混合的更均匀, 故湿混的反应速度更快。



次氯酸钙氧化法下氨的去除效率取决于粉煤灰的 pH、反应温度、时间、试剂量以及粉煤灰中的还原剂量。该方法试剂的使用量少, 投资小, 维护成本低, 脱氨效率可达 95%, 并且有两种混合工艺可供选择。但湿法会产生额外的成本, 后续需对粉煤灰进行干燥处理, 且若添加过量的次氯酸钙, 可能会对粉煤灰的性能产生影响, 难以被正常使用。

还有研究发现, 粉煤灰可作为臭氧氧化氨气的催化剂。KASTNER James R 等^[40]用粉煤灰作为催化剂, 在室温下进行了臭氧氧化氨气的研究。实验中将水以薄雾或湿气的形式加到粉煤灰中, 使粉煤灰的含水率在 $1\% \sim 5\%$, 氨含量为 1200×10^{-6} , 向粉煤灰中通入臭氧。最后发现, 臭氧在所有条件下都能降低氨含量, 当臭氧浓度为 2%(体积分数)、工艺温度为 150 ℃ 时, NH_3 的去除效果最佳可达 67% 左右。

3.1.3 加热法

加热法是将粉煤灰处在一个高温环境使氨盐得到去除。该方法的原理是粉煤灰中的铵盐对高温非常敏感, 可以被加热分解, 如式(10)—式(12)^[41]。



唐潇等^[8]单纯用加热的方法脱氨时发现, 当温度在 210 ℃ 及以下时, 氨的去除效果不明显; 温度在 360 ℃ 时, 数分钟内灰中大部分氨可被除去。Energy Research Center 提出一种脱氨方法^[42], 将粉煤灰通入以空气为流化介质的流化床反应器中, 并持续不断向反应器中通入热空气, 通过声波发生器所产生的高强度声波使结块的粉煤灰分解, 氨在 150 ℃ 时会开始释放, 其恒定的工艺温度为 343 ~ 398 ℃。还有人提出碳燃烧技术^[43], 在该技术中, 粉煤灰被送入流化床反应器, 灰中未燃烧的碳被烧尽, 氨的化合物在高温燃烧过程中被分解。该过程的反应温度约为 700 ℃, 在反应器中的停留时间为 45 min。该工艺可获得氨含量低于 5×10^{-6} 的粉煤灰。并且粉煤灰中的碳被燃烧, 降低了 TOC 含量, 使粉煤灰具有较高的火山灰活性, 使其在建筑中的使用性能得到提高。

加热法的优点是不需要为后续粉煤灰的干燥投入能源和成本, 不需要额外投加药剂, 且氨的去除率可达 90%。但该技术有一个明显的缺点是必须在反应器中配备完善的系统, 防止粉煤灰结块沉积, 并且加热所耗能源多, 对热源有较高要求。

综上, 总结粉煤灰固体干法/半干法脱氨各方法的优缺点, 见表 1。

3.2 粉煤灰浆液湿法脱氨

由于粉煤灰中吸附的氨氮物质 $(\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 易溶于水形成铵离子, 且充填膏体的制备需要加水。因此, 可考虑在粉煤灰基膏体配制过程中, 先将粉煤灰与水混合形成粉煤灰浆液, 将粉煤灰浆液中的铵离子去除后, 用脱氨后的粉煤灰浆液与其他材料混合制备充填膏体。国内外已有成熟的污水中铵离子脱除技术, 可以通过借鉴污水中的脱氨方法, 引入吹脱法、折点加氯法以及磷酸铵镁沉淀法处理粉煤灰浆液中的氨氮。

3.2.1 吹脱法

吹脱法(曝气-吹脱法)是从污水中回收氨氮的

表 1 粉煤灰固体干法/半干法脱氨
Table 1 Solid fly ash deamination methods

方法	优点	缺点
加碱法 ^[8,35-36,38]	成本低, 脱氨效过较好, 可将粉煤灰中的总氨含量降低到 100×10^{-6} 以下	使用碱会产生额外的费用, 粉煤灰需干燥处理, 成本较高
氧化法 ^[39-40]	试剂的使用量少, 投资小, 维护成本低, 脱氨效率可达 95%	粉煤灰需干燥处理, 成本较高, 若次氯酸钙过量可能会对粉煤灰性能造成影响
加热法 ^[8,42-43]	对粉煤灰特性影响较小, 不需要额外药剂, 粉煤灰不需干燥, 氨的去除率可达 90%	必须在反应器中配备完善的系统, 防止粉煤灰结块沉积, 并需要加热消耗能源, 处理成本高

常用方法^[44]。吹脱是将气体从液相转移到气相中的过程。由于在含氨氮的污水中,根据式(3)的动态平衡方程可知,氨氮以 NH_4^+ 和 NH_3 的形式存在。其中 NH_3 在总氨氮中所占比例主要取决于溶液的 pH 与温度^[33]。故在吹脱法中,为了去除水中的氨氮化合物,首先向水中加入碱性物质(如氢氧化钙、氢氧化钠、氧化钙等)以提高污水的 pH 将氨氮转换为 NH_3 ;之后通过曝气吹脱改变废水的气液边界,使得 NH_3 从废水中释放出来。

张琳等^[45]使用吹脱-硫酸吸收工艺回收尿液中的氨氮。通过试验发现:随着 pH 升高,氨氮去除率也随之升高,当 pH 为 11.5 时,氨氮去除率可达到 96.5%。周伟博等^[46]采用吹脱法去除高氨氮高盐的百草枯农药废水中的氨氮,通过小试试验发现:当反应的气液比为 4 000, pH 为 10.5、温度为 45 ℃ 左右时,95.5% 氨氮可被去除。胡筱敏等^[47]采用吹脱法处理油页岩干馏废水中的氨氮物质。通过研究发现,影响去除率的主要因素是反应时间、温度、气液比和废水的初始 pH。在吹脱时间为 90 min、温度为 70 ℃、气液比为 120 : 1、废水初始 pH 为 9 的条件下,氨氮去除率可达 86.38%。

图 4 为水溶液中氨的存在形态与 pH 关系图,从中可以看出 NH_3 在总氨氮中的比例随水溶液 pH 的升高而增大,当 pH>11 时,90% 以上的氨氮都为 NH_3 。通过试验发现,将不同质量的粉煤灰与水混合形成不同质量浓度的浆液,随着质量浓度的增加,浆液的 pH 也随之变大且均显强碱性,如图 5 所示。由图 5 可知粉煤灰浆液中的氨氮大部分为氨气,完全可以用吹脱的方法去除。将该方法用于去除粉煤灰浆液中的氨氮没有副产物的生成,只需考虑吹脱过程中的成本和制备的膏体性能问题。

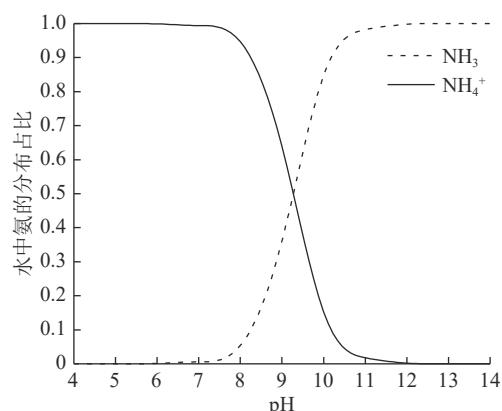


图 4 水溶液中氨存在形态与 pH 关系

Fig.4 Relationship between the form of ammonia present in aqueous solution and pH

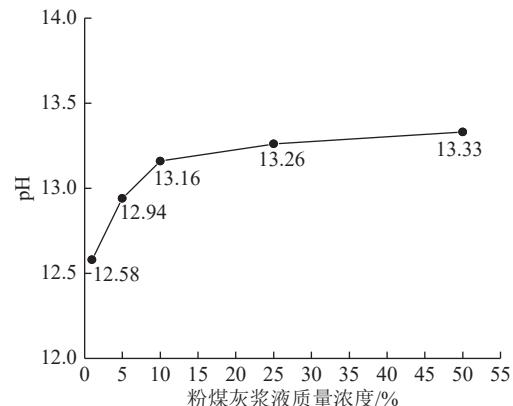


图 5 粉煤灰浆液质量浓度与 pH 关系

Fig.5 Fly ash slurry mass concentration versus pH

3.2.2 折点加氯法

折点加氯法是向水中通入氯气,将水中的氨氮转化为氮气,从而使水中的氨氮去除^[48]。当氯气通入废水中达到某一点时水中游离氯含量最低,氨氮浓度降为零,该值点被称为折点。当氯气通入量超过该点时,水中的游离氯又会增多^[49]。

岳楠等^[50]以次氯酸钠作为氧化剂,处理氨氮质量浓度为 200 mg/L 的污水。在 Cl_2 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的物质的量比为 1.7、反应时间为 30 min, pH 为 7~9、温度为 15~25 ℃ 的条件下,氨氮的去除率可达 90% 以上。胡大龙等^[51]用响应曲面法的 Box-Behnken 模型对折点加氯除氨氮工艺的操作条件进行优化,得到各因素对出水氨氮浓度的影响大小为 $n(\text{Cl})/n(\text{N})>$ 初始氨氮浓度 $>\text{pH}$ 。可以通过该模型预测出在不同初始氨氮浓度下,使出水氨氮浓度达标排放的 pH 与 $n(\text{Cl})/n(\text{N})$ 。李婵君等^[52]用折点加氯法对氨氮浓度小于 100 mg/L 的污水进行处理。通过试验发现:在 pH 为 5.5~6.5, $m(\text{Cl}_2) : m(\text{NH}_4^+)$ 为 8.0 : 1~8.2 : 1、反应时间为 30 min 的条件下,污水处理后的氨氮浓度小于 10 mg/L。

折点加氯在理论上能够将污水中的氨氮全部去除,但该方法的缺点为加氯量大,成本高,且对加氯量难以精准控制。加氯量少了会使氨氮没有完全去除,若多加了则会使余氯增多,造成进一步的污染。若将此方法用于去除粉煤灰浆液中的氨氮,首先需要考虑加氯去除氨氮的成本问题;其次由于氯的加入,将粉煤灰浆液中氨氮去除的同时,所产生的余氯和酸都遗留在了浆液中,如果用这种浆液制备充填膏体,要考虑其是否会对充填膏体的性能造成影响。

3.2.3 磷酸铵镁沉淀法

磷酸铵镁沉淀法(鸟粪石法)是一种处理高浓度

氨氮污水的有效方法,其工艺流程较简单,投加的沉淀剂能够与氨氮较快反应生成磷酸铵镁沉淀($MgNH_4PO_4$),氨氮的去除率可达80%以上^[53-54]。其主要操作方式为向污水中加入碱,调节废水的pH至10左右。并投加含有镁离子和磷酸根离子的药剂,与废水中的氨氮反应生成磷酸铵镁沉淀,从而去除废水中的 NH_4^+ ^[55]。该方法的影响因素主要有:温度、pH、投加药剂的种类和比例等^[56]。

林亲铁等^[57]将污泥浓缩液作为研究对象,通过正交实验发现,当pH为9~11时,随pH升高,氨氮的去除率升高;当 $[NH_4^+]/[PO_4^{3-}]$ 为4~8时,随着氮磷比的升高,氨氮的去除率逐渐变低。汤琪等^[58]通过实验研究发现:若反应pH太低,不利于磷酸铵镁的生成;若pH太高,溶液中的氨氮会生成氨水而损失掉,当pH为9.5时,对氨氮的去除效果最好。徐志高等^[59]用 $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ 和 $Na_2 HPO_4 \cdot 12 H_2O$ 作沉淀剂,对锆铪分离车间中的废水进行脱氨处理,在pH

为9.5, $n(Mg) : n(N) : n(P)$ 为1.2:1:0.9、温度为25℃、反应20 min后再静置30 min的工艺条件下,氨氮的去除率可达95%以上。

磷酸铵镁沉淀法的操作简单,投资成本较低,可应用于各种浓度氨氮的处理中。该方法的主要成本为投加的沉淀剂,若能找到廉价的含有镁离子和磷酸根离子的沉淀剂,可大幅降低该方法的成本。HUANG等^[60]用从化工厂废磷酸中得到的磷酸盐和煅烧菱镁矿得来的低成本氧化镁作为鸟粪石法的沉淀剂去除垃圾渗滤液中的氨氮,在 $n(Mg) : n(N) : n(P) = 3 : 1 : 1$ 的条件下,氨氮的去除率可达83%。若用磷酸铵镁沉淀法处理粉煤灰浆液中的氨氮,不仅需要考虑沉淀剂的成本问题,还需要考虑用这种含有磷酸铵镁的粉煤灰浆液制备充填膏体,是否会对膏体的性能造成影响。

综上,总结粉煤灰浆液湿法脱氨各方法的优缺点,见表2。

表2 粉煤灰浆液湿法脱氨
Table 2 Fly ash slurry deammoniation methods

方法	优点	缺点
吹脱法 ^[33,44-47]	工艺流程简单,效果稳定有效,吹脱出的氨气可被回收利用	吹脱效率与停留时间、气液比正相关,要短时间内达到较好的吹脱效果,需要承担较高的运行成本
折点加氯法 ^[48-52]	反应速度快,脱氨效果稳定,理论上可以把氨氮完全去除	加氯量大,成本高,并且对加氯量难以准确控制,产生的余氯和酸可能对粉煤灰性能造成影响
磷酸铵镁沉淀法 ^[53-55]	操作简单,受温度影响小,投资成本较低	药剂需要量较大,成本较高,产生的磷酸铵镁可能对粉煤灰性能造成影响

3.3 不同粉煤灰脱氨方法的经济成本分析

通过上述分析可知,6种粉煤灰脱氨方法都可使粉煤灰中的氨含量降低,满足粉煤灰正常使用的要求。但实际生产过程中,工程经济成本是十分重要的指标,本节对不同脱氨方法的经济成本进行分析,以期获得较为经济的脱氨方法。

由于加热法对热源有较高要求,处理成本过高;折点加氯法和磷酸铵镁沉淀法所需加药量大导致成本较高,并且对加药量难以控制,影响氨的去除效果以及粉煤灰的性能,因此这3种方法在工业生产中难以被有效应用,故本部分仅对加碱法、氧化法以及

吹脱法进行分析。

经课题组前期试验研究发现,用吹脱法处理粉煤灰浆液,当固液比和气浆比分别为1.5:1和1500:1的条件下氨吹脱效率可达80%以上。基于此,以处理1t含氨量为200 mg/kg的粉煤灰为例,计算加碱法、氧化法和吹脱法所需的运行成本,包括有药剂费、水费及电费等。考虑到实际生产时经脱氨处理的粉煤灰是要用于配制充填膏体,经吹脱处理后的粉煤灰浆液可直接用来配制膏体,不需再额外添加水,故在运行过程可不考虑水的成本。3种方法成本对比见表3。

表3 不同方法脱氨成本
Table 3 Cost of deammoniation by different methods

方法	处理条件	药剂费/(元·t ⁻¹)	电费/(元·t ⁻¹)	水费/(元·t ⁻¹)	总运行成本/(元·t ⁻¹)
加碱法	需加入10 kg氢氧化钙和20 kg水,持续搅拌后加热干燥 ^[8]	6.800	93.415	0.082	100.300
氧化法	需加入1.22 kg次氯酸钙和20 kg水,持续搅拌后加热干燥 ^[61]	4.880	91.140	0.082	96.102
吹脱法	需加入666.67 kg水,曝气量为1800 m ³ /h,持续曝气	—	10.325	—	10.325

注:氢氧化钙价格为680元/t,次氯酸钙价格为4 000元/t,工业用水价格为4.1元/t,电费为0.35元/(kW·h)。

由上表可知,在运行成本方面,加碱法和氧化法主要以药剂费和电费为主,吹脱法只需电费,且损耗的电费较低,总的运行成本吹脱法最低。因此为解决粉煤灰基膏体充填氨气释放问题,从运行成本而言吹脱法是最为经济的。

粉煤灰作为粉煤灰基膏体的主要材料,其结构与组成直接影响膏体的性能。有研究表明粉煤灰含氨会使充填膏体的强度降低、凝结时间延长,并且随着氨含量的增多,对膏体性能的影响更为严重^[3]。而吹脱法在将粉煤灰浆液中的氨氮去除的同时,不会有其他副产物留在浆液中,后续可对吹脱浆液配制的充填膏体性能进行关注。

4 结论与展望

1) 由于粉煤灰中吸附的 NH_4^+ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 易溶于水形成 NH_4^+ ,其在碱性环境下会转换为 NH_3 。导致粉煤灰基膏体制备与养护过程中有大量 NH_3 生成,并通过对流传质释放到空气中,严重污染井下工作环境,阻碍了该技术的工程应用。

2) 目前已有的粉煤灰固体脱氨方法,包括加碱法、氧化法以及加热法,均可将粉煤灰中的氨去除到合适范围,满足粉煤灰正常使用。但由于较高的处理成本,这些方法并不完全适用于解决粉煤灰基膏体充填中的氨气释放问题。

3) 通过理论分析和初步试验证实了吹脱法去除粉煤灰浆液中氨的可行性,且由经济成本分析可知,吹脱法相较于其他方法具有较好的成本优势和工程应用前景。

4) 后续针对吹脱后的粉煤灰浆液所配制膏体的性能,需要进行持续观察与相关研究,以此来验证吹脱法脱氨在粉煤灰基膏体充填技术中的工程可行性。

参考文献(References):

- [1] 刘建功,李新旺,何团.我国煤矿充填开采应用现状与发展[J].煤炭学报,2020,45(1):141-150.
LIU Jiangong, LI Xinwang, HE Tuan. Application status and prospect of backfill mining in Chinese coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 141-150.
- [2] 钱鸣高,许家林,缪协兴.煤矿绿色开采技术[J].中国矿业大学学报,2003(4):5-10.
QIAN Minggao, XU Jialin, MIAO Xiexing. Green technique in coal mining[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003(4): 5-10.
- [3] 刘音,王凯,郭皓,等.含氨粉煤灰对充填膏体性能影响试验研究[J].煤炭工程,2020,52(10):149-153.
LIU Yin, WANG Kai, GUO Hao, et al. Experimental study on the effect of ammonia in fly ash on the filling paste performance[J]. Coal Engineering, 2020, 52(10): 149-153.
- [4] 朱小文.燃煤发电厂SCR脱硝技术原理及催化剂的选择[J].环境科学与技术,2006(9): 98-99,121.
ZHU Xiaowen. Technical principle of SCR denitrification and selection of catalyst for coal-burning power plant[J]. Environmental Science & Technology, 2006(9): 98-99,121.
- [5] 姜大维,孔祥鹏,衣贺昌,等.燃煤电厂烟气脱硝氨逃逸的试验研究及应用[J].电站系统工程,2014,30(2):63-64.
JIANG Dawei, KONG Xiangpeng, YI Hechang, et al. Experimental study and application of ammonia escape in flue gas DeNO_x system[J]. Power System Engineering, 2014, 30(2): 63-64.
- [6] SCHREIFELS J J, WANG S, HAO J. Design and operational considerations for selective catalytic reduction technologies at coal-fired boilers[J]. *Frontiers in Energy*, 2012, 6(1): 98-105.
- [7] ZHOU C, ZHANG L, DENG Y, et al. Research progress on ammonium bisulfate formation and control in the process of selective catalytic reduction[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2016, 35(6): 1664-1672.
- [8] 唐潇,徐仁博,马云龙,等.钙基碱对粉煤灰中氨脱附影响的试验研究[J].洁净煤技术,2022,28(2):152-159.
TANG Xiao, XU Renbo, MA Yunlong, et al. Effect of calcium base alkali on ammonia desorption in fly ash[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(2): 152-159.
- [9] YIN B, KANG T, KANG J, et al. Investigation of the hydration kinetics and microstructure formation mechanism of fresh fly ash cemented filling materials based on hydration heat and volume resistivity characteristics[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 166: 146-158.
- [10] 张鹏,高谦,王有团,等.粉煤灰掺量对泵送膏体充填料浆的抗离析性能影响规律[J].中国有色金属学报,2022,32(1):302-312.
ZHANG Peng, GAO Qian, WANG Youtuan, et al. Effect of fly ash content on anti segregation performance of pumped paste filling slurry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 302-312.
- [11] YANG J, YANG B, YU M. Pressure study on pipe transportation associated with cemented coal gangue fly-ash backfill slurry[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(3): 512.
- [12] 环境保护部.2017年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[R].2018.
- [13] 孙敏,唐莹,郝亚婷,等.红枫湖水源地附近粉煤灰堆积场重金属存在形态及静态淋溶规律[J].环境化学,2021,40(3):678-686.
SUN Min, TANG Ying, HAO Yating, et al. Heavy metal existence and static leaching rules in fly ash accumulation field near Hongfeng Lake watersource[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(3): 678-686.
- [14] 陈爱玖,李超,段爱萍,等.磨细粉煤灰制备粉煤灰水泥的强度分析[J].混凝土,2020(1):64-68.
CHEN Aiji, LI Chao, DUAN Aiping, et al. Strength of cement containing ground fly ash[J]. *Concrete*, 2020(1): 64-68.
- [15] 杨杨,王亦聪,高凡,等.基于温度-应力试验的粉煤灰混凝土抗裂性能[J].硅酸盐学报,2019,47(8):1101-1108.
YANG Yang, WANG Yicong, GAO Fan, et al. Cracking Resistance of fly ash concrete studied with temperature-stress Tests[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2019, 47(8): 1101-1108.
- [16] YAO Z T, JI X S, SARKER P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash[J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 141.

- [17] 殷小琳,成晨,丁国栋,等.含钙废弃物对盐碱土改良和胡枝子生长影响[J].中国水土保持科学(中英文),2020,18(6):115-122.
YIN Xiaolin, CHENG Chen, DING Guodong, *et al.* Improvement and effects of calcium-containing wastes on saline-alkali soil and growth of Lespedeza bicolor Turcz[J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2020, 18(6): 115-122.
- [18] 孙克刚,张子武,焦有,等.粉煤灰磁化肥对杂交水稻效应研究[J].土壤通报,2001(5): 225-22.
SUN Kegang, ZHANG Ziwu, JIAO You, *et al.* Effect of magnetized fly - ash compound fertilizer on rice growth[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2001(5): 225-22.
- [19] 李文清,邹萍.粉煤灰吸附废水中重金属的研究现状与进展[J/OL].工业水处理:1-15[2022-04-07].DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2021-0698
LI Wenqing, ZOU Ping. Research status and progress of fly ash adsorption of heavy metals in wastewater [J / OL] *Industrial Water Treatment*: 1-15 [2022-04-07] DOI:10.19965/j.cnki. iwt. 2021-0698.
- [20] 谢承昊,高立华,湛文龙,等.微波场下粉煤灰/电石渣负载Na₂O协同脱硫脱硝[J].环境工程,2022,40(2): 81-87.
XIE Chenghao, GAO Lihua, ZHAN Wenlong, *et al.* Experimental study on simultaneous denitrification and desulfurization by fly ash and carbide slag supported Na₂O under microwave field[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(2): 81-87.
- [21] 高志娟,王相人.煤粉炉粉煤灰提取氧化铝活化技术研究进展[J].无机盐工业,2021,53(2): 24-27.
GAO Zhijuan, WANG Xiangren. Research progress in alumina activation technology from pulverized-coal fly ash[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(2): 24-27.
- [22] 张小东,赵飞燕.粉煤灰中镓提取与净化技术的研究[J].煤炭技术,2018,37(11): 336-339.
ZHANG Xiaodong, ZHAO Feiyan. Study on extraction and purification technology of gallium in Fly Ash[J]. *Coal Technology*, 2018, 37(11): 336-339.
- [23] 谢和平,吴立新,郑德志,2025年中国能源消费及煤炭需求预测[J].煤炭学报,2019,44(7): 1949-1960.
XIE Heping, WU Lixin, ZHENG Dezhi. Prediction on the energy consumption and coal demand of China in, 2025 [J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(7): 1949-196.
- [24] 钱鸣高,许家林.煤炭工业发展面临几个问题的讨论[J].采矿与安全工程学报,2006,23(2): 127-132.
QIAN Minggao, XU Jialin. Discussion on of Several Issues Concerning the Development of Coal Industry in China[J]. *Journal of Mining & Safety Engineering*, 2006, 23(2): 127-132.
- [25] 戴华阳.岩层与地表移动变形量的时空关系及描述方法[J].煤炭学报,2018,43(S2): 450-459.
DAI Huayang. Mining subsidence variables and their time-space relationship description [J] *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(S2): 450-459.
- [26] 孙希奎.“三下”采煤膏体充填开采技术研究[J].煤炭科学技术,2021,49(1): 218-224.
SUN Xikui. Research on paste backfilling mining technology of coal mining under buildings,water bodies and railways[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 218-224.
- [27] 任昂,冯国瑞,郭育霞,等.粉煤灰对煤矿充填膏体性能的影响[J].煤炭学报,2014,39(12): 2374-2380.
REN Ang, FENG Guorui, GUO Yuxia, *et al.* Influence on performance of coal mine filling paste with fly ash[J]. *Journal of China Coal Society*, 2014, 39(12): 2374-2380.
- [28] 余伟健,万幸,刘芳芳,等.红土膏体充填材料及其物理特性试验研究[J].煤炭科学技术,2021,49(2): 61-68.
YU Weijian, WAN Xing, LIU Fangfang, *et al.* Experimental study on red clay paste backfilling material and its physical characteristics[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(2): 61-68.
- [29] 梁彦波,孔贺,王昌祥,等.粉煤灰膏体充填置换条带煤柱强度研究[J].矿业研究与开发,2019,39(7): 84-87.
LING Yanbo, KONG He, WANG Changxiang, *et al.* Study on the strength of fly ash paste filling replacing strip pillar[J]. *Mining Research and Development*, 2019, 39(7): 84-87.
- [30] 尹博,康天合,康健婷,等.粉煤灰膏体充填材料水化动力过程与水化机制[J].岩石力学与工程学报,2018,37(S2): 4384-4394.
YIN Bo, KANG Tianhe, KANG Jianting, *et al.* The research of the hydration kinetics process and hydration mechanism of fly ash paste filling materials[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2018, 37(S2): 4384-4394.
- [31] 何荣军,熊云威,陈玉涛,等.粉煤灰膏体充填主要参数对上覆岩层控制的模拟研究与比较分析[J].矿业安全与环保,2018,45(3): 16-19.
HE Rongjun, XIONG Yunwei, CHEN Yutao, *et al.* Simulation study and comparative analysis of overlying strata control by main parameters of fly ash paste filling[J]. *Mining Safety & Environmental Protection*, 2018, 45(3): 16-19.
- [32] 张思佳,吴葵,纪国晋,等.掺脱硝粉煤灰混凝土中的氨气释放规律研究[J].水利水电技术,2020,51(10): 202-208.
ZHANG Sijia, WU Kui, JI Guojin, *et al.* Study on law of ammonia releasing from concrete mixed with denitrified fly ash[J]. *Water Resources and Hydropower Engineering*, 2020, 51(10): 202-208.
- [33] 刘铁军,王光华,李文兵,等.温度对氨吹脱工艺中氨扩散传质的影响[J].武汉科技大学学报,2012,35(6): 422-426.
LIU Tiejun, WANG Guanghua, LI Wenbing, *et al.* Effect of temperature on ammonia diffusion mass transfer in air-stripping technology[J]. *Journal of Wuhan University of Science and Technology*, 2012, 35(6): 422-426.
- [34] SHOU L, HAYES J, CHENG W, *et al.* Characterization of ammonia gas release from concrete added with ammoniated fly ash[J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2014, 7(4): 505-503.
- [35] GASIOROWSKI A S, JR H J F. Method for removing ammonia from ammonia contaminated fly ash [P]. Australia: AU3497600, 2000-09-14.
- [36] GASIOROWSKI A S, JR. H J F. Method for removing ammonia from ammonia contaminated fly ash [P]. WO0050123, 2000-08-31.
- [37] BITTNER J, GASIOROWSKI S, HRACH F. Removing ammonia from fly ash[C]//Proceedings of International Ash Utilization Symposium, The University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, Lexington, USA. 2001: 15-24.
- [38] GAO Y, CHEN X, FUJISAKI G, *et al.* Dry and semi-dry methods for removal of ammonia from pulverized fuel combustion fly ash[J]. *Energy & fuels*, 2002, 16(6): 1398-1404.
- [39] MAZUR M, JANDA T, ŽUKOWSKI W. Chemical and thermal

- methods for removing ammonia from fly ashes[J]. *Czasopismo Techniczne*, 2017, 10(6): 31–50.
- [40] KASTNER J R, MILLER J, KOLAR P, et al. Catalytic ozonation of ammonia using biomass char and wood fly ash[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(6): 739–744.
- [41] LIU K W, CHEN T L. Studies on the thermal decomposition of ammonium sulfate[J]. *Chemical Research and Application*, 2002, 14(6): 737–738,765.
- [42] CONN R, SARUBAC N, LEVY E. Removing ammonia from fly ash, “Lehigh energy update” [J]. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2001, 53(9): 4.
- [43] IZABELLA M, SYLWESTER K, WALDEMAR G. Ammonia desorption from fly ash[J]. *E3S Web of Conferences*, 2019, 82: 01012.
- [44] 甘怀斌, 胡兆吉, 高 涛. 吹脱法处理高浓度氨氮废水的气液传质特性[J]. 南昌大学学报(工科版), 2019, 41(3): 215–220.
GAN Huaibin, HU Zhaoji, GAO Tao. Mass transfer characteristics of high concentration ammonia nitrogen wastewater treated by air stripping[J]. *Journal of Nanchang University(Engineering & Technology)*, 2019, 41(3): 215–220.
- [45] 张 琳, 李子富, 张 扬, 等. 吹脱法回收尿液中氨氮的试验研究[J]. *环境工程*, 2014, 32(3): 38–42.
ZHANG Lin, LI Zifu, ZHANG Yang, et al. Nitrogen Recovery from Source-Separated Urine by Air Stripping[J]. *Environmental Engineering*, 2014, 32(3): 38–42.
- [46] 周伟博, 伊学农, 施 柳, 等. 吹脱联合MAP法处理高氨氮废水的研究[J]. *中国给水排水*, 2014, 30(21): 110–113.
ZHOU Weibo, YI Xuenong, SHI Liu, et al. Treatment of High-concentration Ammonia Nitrogen Paraquat[J]. *China Water & Wastewater*, 2014, 30(21): 110–113.
- [47] 胡筱敏, 鹿钦礼, 刘 龙, 等. 油页岩干馏废水吹脱脱氮的影响因素分析[J]. *环境工程*, 2019, 37(9): 103–107.
HU Xiaomin, LU Qinli, LIU Long, et al. Influencing factors of blow-off denitrification for oil shale dry distillation wastewater[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(9): 103–107.
- [48] REHAB K, MOHAMED A, NABIL A J, et al. Chlorination breakpoint with nitrite in wastewater treatment: A full factorial design experiments[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104903.
- [49] 白雁冰. 折点加氯法脱氨氮后余氯的脱除[J]. *环境科学与管理*, 2008(11): 102–108.
BAI Yanbing. Degradation chlorine after break-point coloration to degradation NH₂-N[J]. *Environmental Science and Management*, 2008(11): 102–108.
- [50] 岳 楠, 周康根, 董舒宇, 等. 次氯酸钠氧化去除废水中氨氮的研究[J]. *应用化工*, 2015, 44(4): 602–604,610.
YUE Nan, ZHOU Kanggen, DONG Shuyu, et al. Removal of ammonia-nitrogen from wastewater by sodium hypochlorite oxidation [J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44(4): 602–604,610.
- [51] 胡大龙, 王正江, 杨万荣, 等. 折点加氯对脱硫废水中氨氮去除工艺优化[J]. *工业水处理*, 2021, 41(6): 227–231.
HU Dalong, WANG Zhengjiang, YANG Wanrong, et al. Process optimization of removal of ammonia nitrogen from FGD wastewater by break-point chlorination[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(6): 227–231.
- [52] 李婵君, 贺剑明. 折点加氯法处理深度处理低氨氮废水[J]. *广东化工*, 2013, 40(20): 43–44.
LI Chanjun, HE Jianming. Break point chlorination advanced treatment of low ammonia water[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2013, 40(20): 43–44.
- [53] 薛 丹, 曹红梅, 王 璞, 等. 火电厂脱硫废水氨氮去除工艺试验研究[J]. *工业水处理*, 2018, 38(8): 28–32.
XUE Dan, CAO Hongmei, WANG Jing, et al. Experimental research on the ammonia nitrogen removing process from desulfurization wastewater in a thermal power plant[J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(8): 28–32.
- [54] RAMESH K, SANKHA C, PARIMAL P. Membrane-integrated physico-chemical treatment of coke-oven wastewater: transport modelling and economic evaluation[J]. *Environmental science and pollution research international*, 2015, 22(8): 6010–6123.
- [55] 张学会, 韩 祥, 刘 燕. 磷酸铵镁沉淀法处理高氨氮脱硫废水药剂成本分析[J]. *中氮肥*, 2020, 214(4): 55–57.
ZHANG Xuexue, HAN Xiang, LIU Yan. Reagent cost analysis of ammonium magnesium phosphate precipitation method for treating high ammonia nitrogen desulfurization wastewater[J]. *M-Sized Nitrogenous Fertilizer Progress*, 2020, 214(4): 55–57.
- [56] RAHMAN M M, SALLEH M A M, RASHID U, et al. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization: a review[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2014, 7(1): 139–155.
- [57] 林亲铁, 刘国光, 尹光彩, 等. 磷酸铵镁法回收污泥浓缩液中氮磷的影响因素研究[J]. *环境工程学报*, 2010, 4(9): 2029–2032.
LIN Qintie, LIU Guoguang, YIN Guangcui, et al. Nitrogen and phosphorus recovery via magnesium ammonium phosphate sedimentation from sludge concentrated liquor[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(9): 2029–2032.
- [58] 汤 琦, 罗固源, 季铁军, 等. 磷酸铵镁同时脱氮除磷技术研究[J]. *环境科学与技术*, 2008, 31(2): 1–5.
TANG Qi, LUO Guyuan, JI Tiejun, et al. Simultaneous removal of nitrogen and phosphorus by magnesium ammonium phosphate process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 31(2): 1–5.
- [59] 徐志高, 黄 倩, 张建东, 等. 化学沉淀法处理高浓度氨氮废水的工艺研究[J]. *工业水处理*, 2010, 30(6): 31–34.
XU Zhigao, HUANG Qian, ZHANG Jiandong, et al. Study on the treatment of wastewater with highly concentrated ammonia-nitrogen by chemical precipitation[J]. *Industrial water treatment*, 2010, 30(6): 31–34.
- [60] HUANG H, XIAO D, ZHANG Q, et al. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 145: 191–198.
- [61] 唐潇, 徐仁博, 张发捷, 等. SCR脱硝氨转化、吸附及飞灰氨脱除技术研究现状[J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(4): 75–85.
TANG Xiao, XU Renbo, ZHANG fajie, et al. Research status of ammonia conversion, adsorption during SCR reaction and its removal from fly ash[J]. *Clean Coal Technology*, 2022, 28(4): 75–85.