DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2015.11.2015043002
晋晓彤, 鄢国平, 纪娜,等.粉煤灰合成分子筛的研究进展[J].环境化学,2015,34(11):2025-2038
JIN Xiaotong, YAN Guoping, JI Na, et al. Synthesis of zeolite from coal fly ash[J].Environmental Chemistry,2015,34(11):2025-2038

粉煤灰合成分子筛的研究进展*

晋晓彤[1,2,3] 鄢国平[1] 纪 娜[2,3] 刘庆岭[2,3]**

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉, 430074; 2. 天津大学环境科学与工程学院,室内空气环境质量控制控制天津市重点实验室, 天津, 300072; 3. 天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津, 300072)

摘 要 粉煤灰是煤燃烧后的固体废弃物,其高附加值利用是国内外关注的一个方向.目前粉煤灰合成分子筛研究热点主要集中在改进实验合成方法和降低合成成本.此文综述了由粉煤灰合成分子筛的国内外进展,阐述并比较了目前由粉煤灰合成方法的优缺点并指明了未来的研究方向.同时探讨了粉煤灰分子筛在土壤治理、废水处理、空气净化等方面的应用前景.因此利用粉煤灰合成具有高附加值分子筛产品是粉煤灰综合利用的一个发展趋势.

关键词 粉煤灰, 分子筛, 合成方法, 应用.

Synthesis of zeolite from coal fly ash

JIN Xiaotong[1,2,3] *YAN Guoping*[1] *JI Na*[2,3] *LIU Qingling*[2,3]**

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology Wuhan, 430074, China; 2. Tianjin Key Laboratory of Indoor Air Environmental Quality Control, School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300072, China; 3. State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin, 300072, China)

Abstract: Coal fly ash is solid waste of coal post-combustion. To produce high value-added products from coal fly ash is an important research direction. Currently, the research on the synthesis of zeolites from fly ash focuses on the improvement of synthesis methods and reduction of cost. This paper reviewed the development of zeolties synthesis from fly ash with various methods and compared the advantages and disadvantages of those synthetic methods. Besides, the applications of fly ash zeolite in soil treatment, wastewater treatment and air purification are discussed. Thus, the utilization of fly ash in the synthesis of high value-added zeolite products is a trend of fly ash utilization.

Keywords: fly ash, zeolite, synthetic methods, applications.

随着工业化和城市化的不断发展,我国对电力的需求也越来越高,煤炭作为主要能源用于电厂发电,因此伴随产生了大量的粉煤灰废弃物.就我国而言,每年粉煤灰的产出近 500 Mt[1].大量的粉煤灰堆积,不但对自然生态环境造成破坏,还会引发部分社会问题.粉煤灰粉尘颗粒较小易被风带走,由于其包含 Cr、Hg、As 和 Pb 等重金属离子,对空气、水源、土壤等都造成了污染,进而威胁人类的生存环境,因此对粉煤灰的处理与综合利用有重要的科学和民生意义.

对粉煤灰废弃物进行适当处理便可变废为宝,达到节约资源、改善环境、提高经济效益和可持续发展等目的,因此粉煤灰的再利用技术研究必须实现废物“零排放”和“资源化”[2].目前对粉煤灰的利用方法主要集中在建材制造与回填处理等方面.研究发现粉煤灰的主要成分与分子筛的主要成分相近,为了更好地利用粉煤灰,人们逐渐展开了粉煤灰合成分子筛的研究.分子筛是一类多孔无机材料,可以广

2015 年 4 月 30 日收稿.

* 国家自然科学基金(21406165); 武汉工程大学第六届研究生教育创新基金(CX2014058)资助.

** 通讯联系人, E-mail: liuql@tju.edu.cn

泛应用于吸附、催化等领域.目前粉煤灰合成分子筛的方法主要有:传统水热法、碱熔融法、微波辅助合成法、晶种法等.本文综述了由粉煤灰合成分子筛的国内外进展,阐述并比较了各类合成方法的优缺点.

1 粉煤灰合成分子筛的研究进展

1.1 水热法

水热合成法是指将定量的粉煤灰均匀分散在适当浓度碱溶液中,在一定温度下老化一段时间,然后在适当的温度范围内进行晶化,最后过滤、洗涤、干燥最终得到分子筛产品[3].

Norihiro 等[4]提出粉煤灰水热合成 P 型和菱形分子筛需要三步:(1)粉煤灰中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 的溶解;(2)形成硅铝凝胶;(3)晶化形成分子筛晶体.基于 Norihiro 的方法,Tomasz 等[5]研究了不同固液比对粉煤灰水热合成分子筛的影响.研究发现在低固液比时粉煤灰的溶解度可以达到 85%,当固液比为 4 $g \cdot dm^{-3}$,NaOH 浓度为 2 $mol \cdot L^{-1}$,溶解温度 104 ℃,晶化温度 80 ℃时可得到结晶度为 80%的 NaP1 型分子筛.合成分子筛前后成分变化以及产品形貌如图 1 所示.

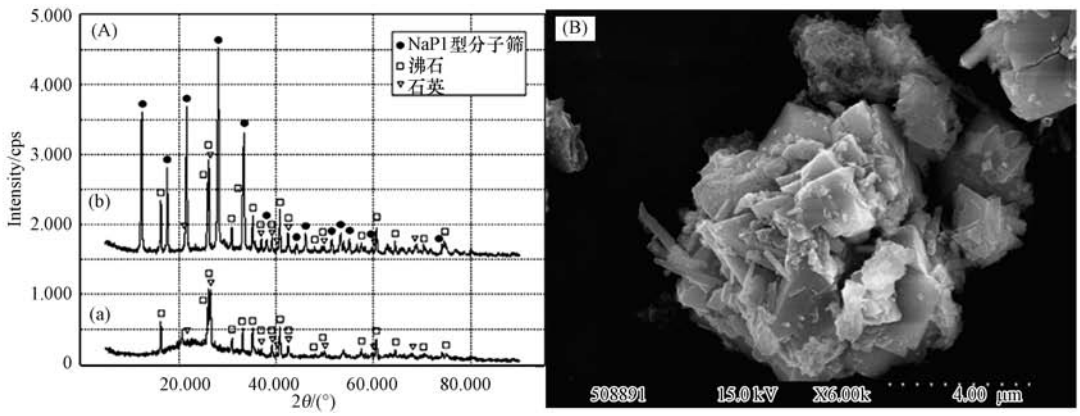

图 1 (A) 粉煤灰(a) 和产品(b) 的 XRD 图谱;(B) NaP1 分子筛的 SEM 图[5]

Fig.1 (A) XRD patterns of FA(coal fly ash)(a), product (b);(B) SEM image of the zeolite material[5]

Claudia 等[6]以粉煤灰为原料水热合成分子筛,分别以去离子水和海水作为溶剂,对粉煤灰进行碱化处理后在 35—60 ℃之间合成了 X 型和 ZK-5 型分子筛.实验结果如图 2 所示,在≤60 ℃区间,合成 X 型分子筛时以海水为溶剂的产率更高.该法可利用热海水合成分子筛达到了降低电厂能耗的目的.我国淡水资源紧缺,若直接大量利用海水合成分子筛可行,将起到节约水源的作用.

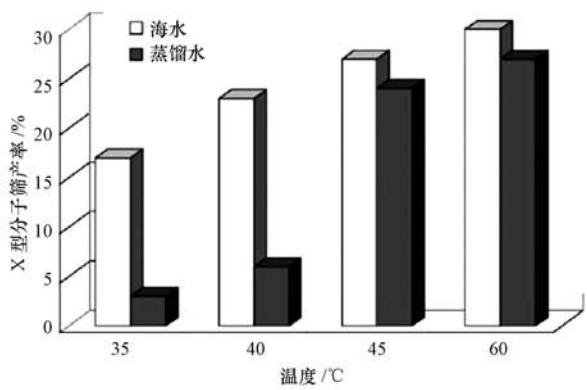

图 2 在 35—60 ℃下不同溶剂中粉煤灰合成 X 型分子筛产量的比较[6]

Fig.2 Graphical representation of the amount of zeolites synthesized using seawater and distilled water at different temperatures[6]

Nicholas 等[7]以煤矿开采过程中产生的矿水代替纯水,以粉煤灰为原料合成分子筛.实验中分别采用了纯水、中性矿井水、酸性矿井水作为溶剂.纯水中合成了 NaP1 型分子筛,矿井水中合成了 X 型分子筛,酸性矿井水中生成方钠石并伴有少量的 X 型分子筛(图 3).以纯水为溶剂合成的分子筛结晶效果较好,虽然在矿井水中合成的分子筛结晶性能还需改善,但粉煤灰与矿井水可以起到彼此改善的作用,可

以考虑应用于结晶性能要求不高的领域.另外纯水中比酸性矿井水中合成的分子筛结晶性更好,可能是因为酸性矿井水中存在某些离子,这些离子会影响所合成分子筛的结晶性.可以考虑对酸性矿井水进行简单预处理后使用,进而提高产品结晶度,拓宽应用范围.

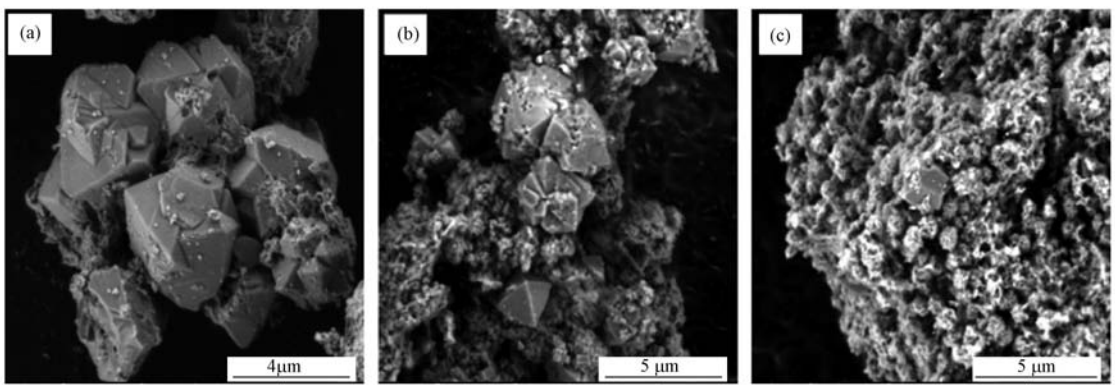

图 3　在纯水(a)、矿井水(b)和酸性矿井水(c)中分子筛产品的 SEM 图[7]

Fig.3　SEM images of zeolite X and hydroxysodalite synthesized from the fused fly ash using (a) pure water (b) circumneutral mine water and (c) acid mine drainage water[7]

Juliana 等[8]以 5 种不同的粉煤灰为原料通过水热法合成分子筛.当 SiO_2 和 Al_2O_3 质量分数超过 70% 时,水热处理后生成的方钠石、X、NaP1 型分子筛可用作离子交换剂的替代品.初步试验表明 Charqueadas 电厂粉煤灰合成的分子筛对 Zn^{2+} 和 Cd^{2+} 有较强的吸附作用,文中针对不同来源的粉煤灰进行水热处理,并对其前后成分、形貌以及吸附性能进行分析,提出水热合成可以提升分子筛的比表面积以及吸附能力.该研究说明粉煤灰内部元素组成是合成分子筛的重要影响因素之一.

传统水热一步法合成的分子筛,未能溶解粉煤灰中的石英和莫来石,使其以杂质的形式存在分子筛当中,降低了分子筛的离子交换率.基于一步合成法缺点的考虑,Jha 等[9]提出了利用三步水热法合成法合成 NaP1 型分子筛,并对每步产生的滤液都进行了重复利用,工艺更环保.合成的分子筛离子交换率增长了 14%,比表面积增长了 33.42%.低比重和残渣中硅铝比的降低会改善分子筛的孔道结构并提高分子筛的硅含量.建立的逐步净化合成分子筛模型(图 4)可以更直观地了解粉煤灰形成分子筛过程中内部结构的变化.该工艺环保、节能,但工艺繁琐,大规模工业应用存在难度,需要进一步优化.

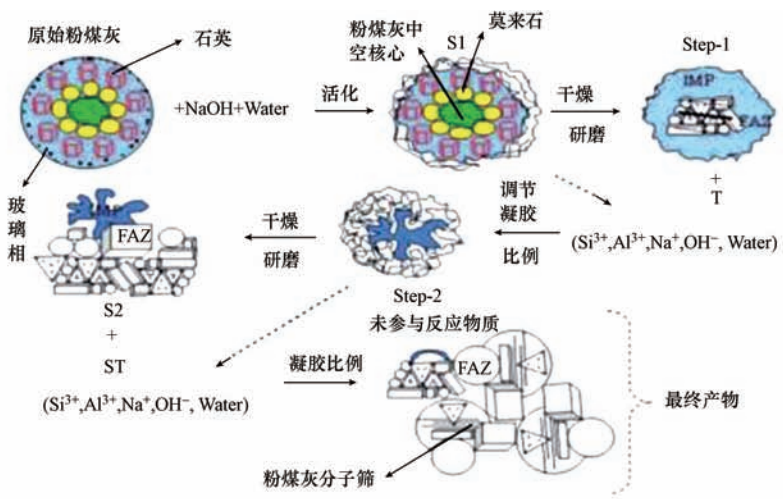

图 4　粉煤灰合成沸石的逐步净化模型

黑点、六边形、椭圆形、中心圆、房子形分别代表玻璃相、石英、莫来石、中空的粉煤灰颗粒核心和粉煤灰沸石[9]

Fig.4　A conceptual model of the process to explain stepwise purification of the FAZ, where black dots, hexagons, oval, innermost circle and white shapes represent glass, Quartz, Mullite, hollow core of the fly ash particle and fly ash zeolites, respectively[9]

魏志恒[10]以粉煤灰为原料通过水热法合成 4A 分子筛,并通过正交实验方案确定了 4A 分子筛的最

优合成条件.在添加阴离子与阳离子表面活性剂的情况下可以提高晶化速率,结晶度分别提高了 17.3%与 22.9%,且离子交换率也得到了一定的提高.添加阴阳离子表面活性剂是一种比较新颖的方法,有利于提高晶化速率且与添加晶种和模板剂相比,成本较低.

孙霞等[11]以粉煤灰为原料采用两步合成法,在 100 ℃晶化温度下分别合成了无杂晶的 NaA 型和 X 型分子筛.并测试其对溶液中 Cu^{2+} 的吸附与去除能力,其中 NaA 型分子筛对 Cu^{2+} 的最大吸附容量为 82.37 mg·g^{-1},去除率可达 95.3%.

Hu 等[12]以天然原料油页岩灰为原料,水热合成了微孔分子筛方钠石 SOD-1,研究确定了合成方钠石的最佳工艺路线和合成条件,绘制了方钠石合成的二元结晶相图.研究发现高碱度、较大的油页岩灰加入量、相对较高的合成温度均有利于方钠石晶体的生成.这是一种由页岩灰直接合成方钠石的新工艺,有助于油页岩灰的综合利用,也为进一步合成主客体复合材料的提供了基体材料.页岩灰与粉煤灰主要成分类似,为粉煤灰合成分子筛也提供了一定的理论依据.

Yao 等[13]以水热法合成了 ABW 型分子筛,合成过程中以 LiOH·H_2O 作为促进剂和活化剂促进莫来石和石英溶解,使粉煤灰的利用更充分.但若采用非传统的 LiOH 为碱源,成本较高,不适合工业化生产.

Zhou 等[14]首先对粉煤灰进行酸洗,再通过水热法合成分子筛.实验结果表明在碱溶液浓度为 8 mol·L^{-1}时合成了 NaP1 型分子筛,在其他浓度下合成了方钠石/NaP1 分子筛,合成的 NaP1 分子筛对苯蒸汽的吸附率可达到 69.2%,与商业吸附苯蒸汽的分子筛接近,可广泛用于挥发性有机物(VOCs)的去除等领域(图 5).另外,值得注意的是 VOCs 包含很多低沸点有机挥发物,分子筛对其吸附或催化时很可能堵塞或者损坏分子筛,应结合 VOCs 的特点改性分子筛并延长其使用寿命.

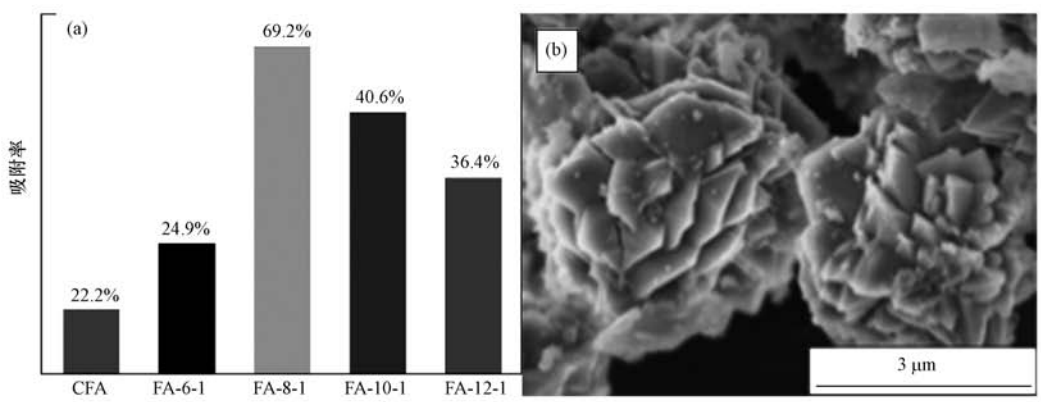

图 5 (a)不同碱浓度合成分子筛对 VOCs 的吸附比较图;(b) 为 NaP1 分子筛的 SEM 图[14]

Fig.5 (a)The adsorption rate of VOCs on CFA, FA-6-1, FA-8-1, FA-10-1 and FA-12-1; (b) SEM image of the zeolite NaP1[14]

Qiu 等[15]以粉煤灰为原料,以原位水热合成法合成了结晶相较纯的 NaP1 分子筛,其合成条件为:100 ℃, 2.0 mol·L^{-1} NaOH 溶液,加热 24 h.与 Zhou 等合成的 NaP1 XRD 谱图进行比较可以看出,Zhou 等[14]在碱浓度为 8 mol·L^{-1}与 Qiu 等[15]在碱浓度为 2—3 mol·L^{-1}之间时都合成了纯度较高的分子筛,但 Qiu 等[15]采用的碱浓度较低,相对成本较低(图 6).

Hidekazu 等[16]以粉煤灰为原料,NaOH 为碱源,通过透析法合成了 Na-A1 分子筛.实验分别以不同的硅铝比和不同的老化时间为变量考察 Na-A 分子筛的合成条件:在 Si/Al 为 2、老化时间为 48 h 时合成了单相 Na-A 沸石,如图 7 所示.实验创新性的使用了半透膜,区别于传统的反应釜内分子筛的合成,分子筛在半透膜表面结晶形成,是一种较新颖的合成工艺,另外可以考虑用其他废水代替蒸馏水做溶剂,选择合适的半透膜,达到以废治废的目的.

1.2 碱熔融法

水热法合成分子筛是发展最久也是目前最成熟的粉煤灰分子筛合成方法,但其耗时长,且不能将粉煤灰中莫来石和石英充分溶解[17],这既造成了原料的浪费,又降低了晶化纯度.通过在水热之前进行碱熔预处理来解决这一问题的方法,称之为碱熔融法.碱融熔合成法可以溶解粉煤灰中的石英和莫来石,

更好地利用粉煤灰.

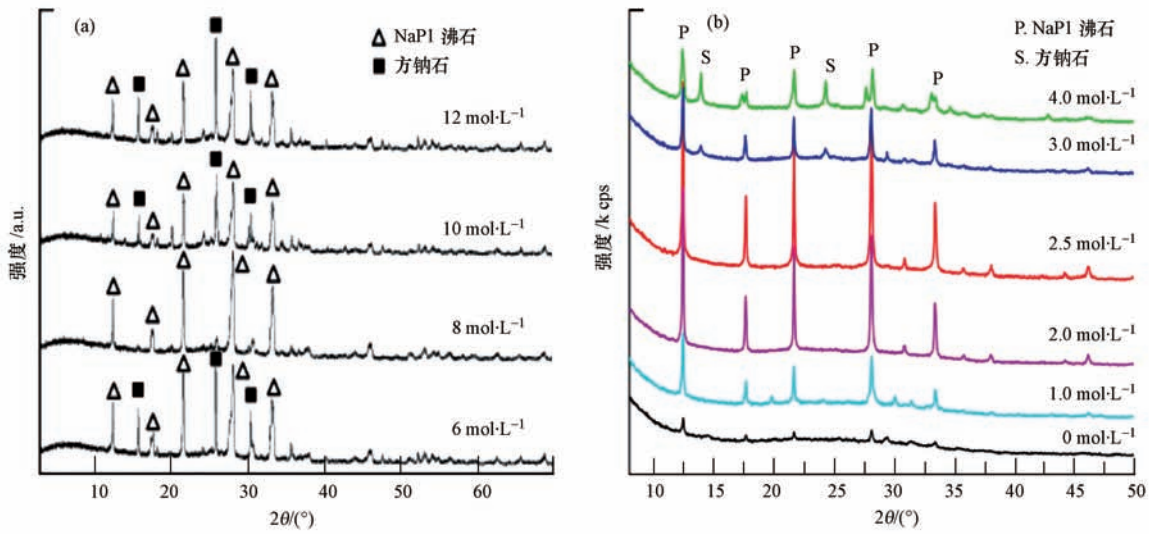

图 6　(a) Zhou 等所合成 NaP1 分子筛的 XRD 谱图[14],(b) Qiu 所合成 NaP1 分子筛的 XRD 谱图[15]

Fig.6　(a) XRD specta of NaP1 synthesized by Zhou[14], (b) XRD spectra of NaP1 synthesized by Qiu[15]

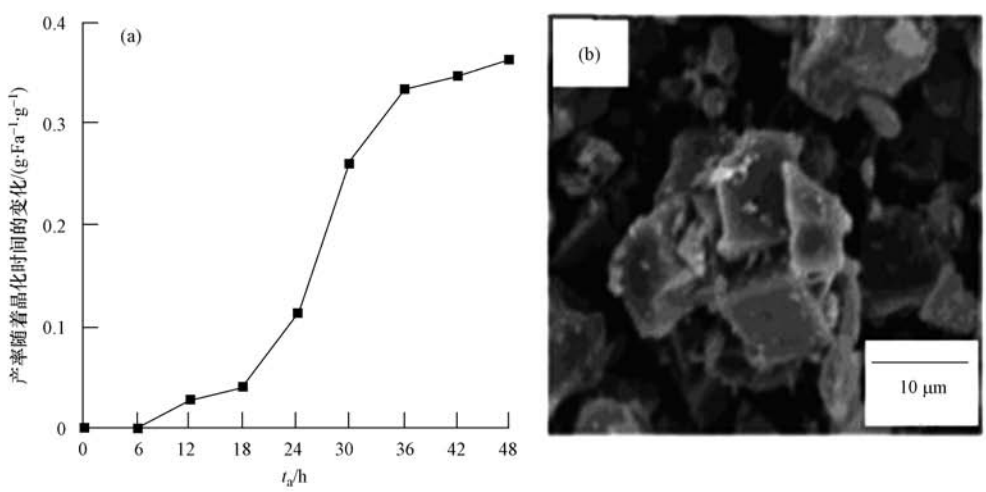

图 7　在 Si/Al 为 2,老化时间为 48 h 的 Na-A 产率图(a)以及所对应 SEM 图(b)[16]

Fig.7　(a) Plot of Na-A yield with $SiO_2/Al_2O_3 = 2.0$ and $t_a = 48$ h, (b) SEM of the zeoltie formed outside the tube[16]

Shigemoto 等[18]是较早通过碱熔融法合成分子筛的团队之一.在合成实验过程中,石英溶解且参与反应,莫来石保持不变.实验主要合成了 Na-X 型分子筛,当碱融熔温度达到 550 ℃,NaOH 与粉煤灰质量比为 1.2 时其结晶度达到了 62%(图 8).

Berkgaut 等[19]在熔融前向粉煤灰和 NaOH 混合物中添加了少量水,使莫来石也得到了充分水解,相对 Shigemoto 的方法,熔融效果更好.实验以两种不同的粉煤灰为原料,水热处理 48 h 后合成了 P 型和 X 型分子筛,合成产率分别达到了 48%和 46%.

Chang 等[20]以粉煤灰为原料通过优化反应合成 A 型和 X 型分子筛,测试对 Co^{2+} 的离子吸附率.所合成的 X 型分子筛的吸附能力达到商业 X 型分子筛的 83.1%,A 型分子筛达到商业 A 型分子筛的 67.6%.

Keka 等[21]利用 3 种不同的粉煤灰通过碱熔融法合成了 Na-X 分子筛,成本是当时市面销售的 13X 分子筛的五分之一.在碱融熔处理后,尝试了酸洗对合成分子筛的影响,发现并无明显改善,但却可以提升白度,从而可应用于其他领域.相较 Chang 的研究,合成工艺能耗较低,但合成的分子筛含杂晶.Molina 等[22]对碱熔法和水热法进行了比较,并通过实验证明了相同条件下,碱熔融法在比较短的时间内更容

易生成结晶度高的 X 型分子筛,阳离子交换能力高,且产率较高.

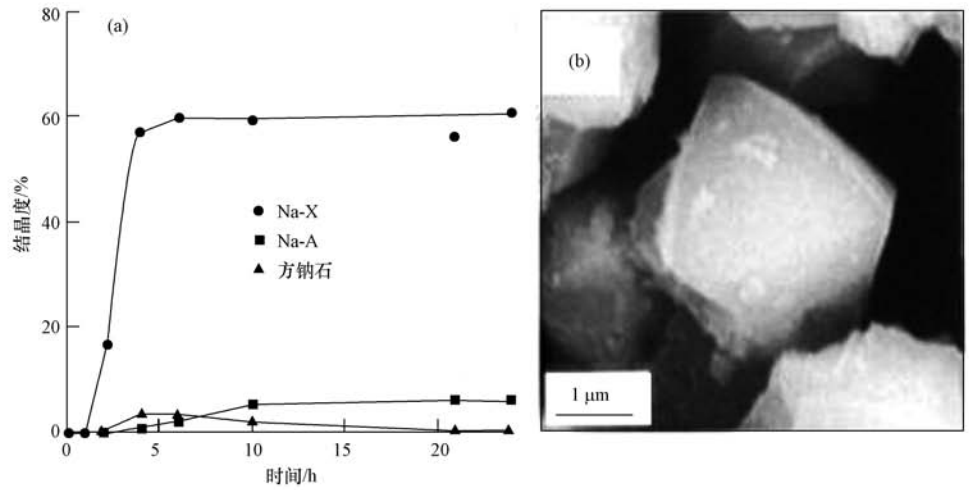

图 8 NaOH/粉煤灰 = 1.2 时结晶度以及 SEM 图[18]

Fig.8 (a) Transition of zeolite species during hydrothermal reaction with NaOH/fly ash ratio of 1.2; (b) SEM image of zeolite Na-X[18]

Arun 等[23]通过碱熔融法合成了 Y 型分子筛,另外用盐酸对粉煤灰进行预处理后,合成了伴有 Y 型杂晶的 Na-P 型分子筛.所合成的 Y 型分子筛与 Fe^{2+} 交换后可作为催化剂,可对溶液中的刚果红染料进行降解.Keka[21]与 Arun[23]等都对原料进行了酸洗预处理,说明酸洗可除去部分影响白度(Fe^{2+})的离子,并起到了活化效果.

葛元新[24]通过碱融熔法将粉煤灰合成 4A 分子筛,并通过正交实验方案确定最佳合成条件,使样品的酸溶率达到了 89.1%,粉煤灰中的大部分硅、铝有效成分可以溶出,为后续粉煤灰合成分子筛做了很好的预处理工作.而赵世永等[25]则通过加入导向剂的碱融熔法合成了 4A 分子筛,缩短了晶化时间,碱融熔法合成分子筛与传统水热法相比,合成的分子筛结晶度、纯度都相对较高.

Zhao 等[26]利用粉煤灰通过碱融熔法探索了室温下合成分子筛的可行性,粉煤灰与碱混合后在高温下焙烧,然后置于室温下,陈化几个月后检测到了方钠石,从而证明了在室温下粉煤灰转化为分子筛的可行性.但其耗时较长,工业化困难,没有实际应用价值.

碱熔融法可以提高分子筛转化率,通过调节硅铝比可得到纯度较高而且实用价值良好的分子筛,但这种方法活化时间长, 高温焙烧增加能耗.相比而言微波加热属于体加热,效率更高,因此考虑用微波加热代替传统加来提高合成效率.

1.3 微波辅助法

微波合成法是将水热合成反应过程中的传统油浴或电加热等加热方式用微波加热代替,微波加热是指微波照射到反应物后被反应物吸收转化为热能,并将热能在反应中消耗的过程.粉煤灰可以通过微波加热老化、晶化一段时间,再经过滤、洗涤、烘干后得到分子筛.

Miki 等[27]以粉煤灰为原料,用微波辅助法制备 NaPl 型分子筛,通过对分子筛合成过程的研究发现,微波早期加热阶段促进了硅铝酸盐的溶解,但由于成核迟滞,在中间阶段又明显阻碍了分子筛的形成.因此他们提出早期微波加热与后期传统加热相结合的方法来合成分子筛,并指出微波频率从高到低有利于分子筛的合成.

Jae Kwan 等[28]以粉煤灰为原料对水热、微波、水热微波 3 种方式合成的分子筛进行比较,如图 9 所示,通过传统加热与微波加热结合而合成的 4A 型分子筛晶型规整,且结晶度达到了 91%.所合成的 4A 分子筛对重金属的去除率达到了 98%,与商业 4A 分子筛非常接近.且 SEM 图也证实了 Miki 等所提出的微波加热与传统加热相结合更有利于分子筛的合成.

Hidekazu 等[29]将粉煤灰与碱混合后在微波环境下回流预处理,加速粉煤灰中硅铝成分的溶解,然后在控制 Si/Al 的前提下进行第二次传统加热,结果表明 Si/Al 在 0.4—0.8 之间时合成 Na-A1 分子筛,

Si/Al≥1 时形成方钠石和 Na-A 型分子筛,Si/Al≥4 时 Na-A 分子筛的结晶度降低.合成的 Na-A1 分子筛的离子交换率与商业所售的性能相近.

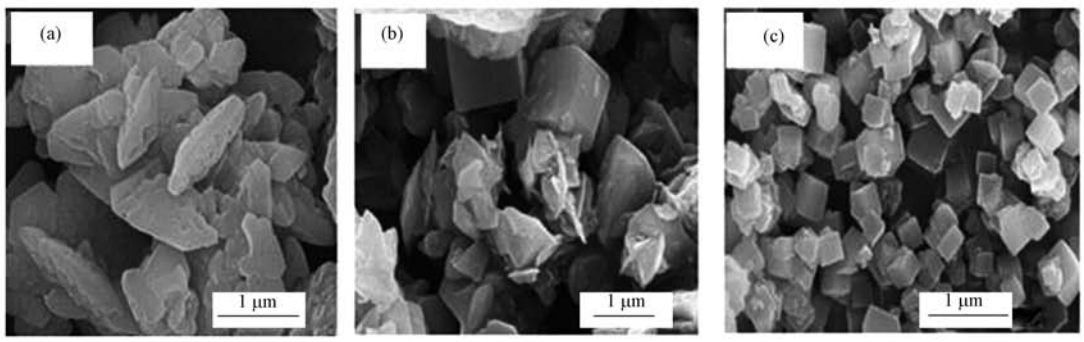

图 9　微波合成法(a)、水热合成法(b)、微波和水热交叉合成法(c)合成分子筛产品的 SEM 图[28]

Fig.9　SEM images of the products obtained at various synthesis conditions. (a) microwave synthesis, (b) microwave and hydrothermal (c) hydrothermal synthesis[28]

Behin 等[30]以粉煤灰为原料,分别以蒸馏水和工业废水为溶剂通过微波法合成了 LTA 分子筛,在工业废水中与蒸馏水中合成的分子筛结晶度接近,微波合成产率达到了 82%—84.1%(表 1).而且实验中采用的微波频率在 200—300 W 之间,它的低能耗证实了微波合成是一种可以推广的可行性技术.实验以两种固体废弃物为原料,不仅降低了合成成本,而且减轻了环境压力,适合在工业应用中大力推广.但采用该方法时应考虑工业废水的适应性,不同种类的工业废水其元素组成对分子筛的合成会产生一定的影响.

表 1　微波功率以及辐照时间对结晶度和产率的影响[30]

Table 1　Effect of microwave power and irradiation time on the crystallinity and yield of the Na-A zeolite synthesized from CFA[30]

功率/W	*t*/min	结晶度/%	产率/%
100	10	47.57	82.0
	20	50.41	84.1
	30	54.09	83.4
200	10	57.15	83.5
	20	62.30	83.7
	30	64.63	83.8
300	10	58.14	83.2
	20	66.20	84.1
	30	67.24	83.7

郭永龙等[31]以粉煤灰为原料采用微波法合成了浊分子筛、菱分子筛、NaP1 分子筛.崔红梅等[32]以粉煤灰为原料,通过微波辅助合成分子筛,并通过分析微波合成的温度、时间、液固比、碱浓度等影响因素得到了最佳的合成条件范围.合成的分子筛对水中低浓度的氨氮离子吸附能力高于天然丝光分子筛.在以上实验的基础上改良合成的洗涤方法,并通过大量实验确定了粉煤灰微波合成分子筛的最佳条件为:120 ℃、40 min、NaOH 浓度 2 mol·L^{-1}、液固比 2.5[33].

粉煤灰微波合成分子筛的优点是效率高、能耗小、分子筛晶粒小、纯度高、易工业化,能较快地解决粉煤灰堆放引起的环境污染问题.但目前现有合成工艺的产率较低,需要进一步改善工艺提高产率.上述的合成方法关于原料、试剂用量以及最佳合成时间的确定都需要大量反复试验进行确定,无法通过直观的观察反应进程来调整实验条件,而超声波粉煤灰分子筛的合成很好地解决了这一问题.

1.4　超声波法

超声波亦称做声化学,并不直接对反应起作用,超声波可以液相为媒介向四周传播,液体中微小的泡核被激活,生长形成分子筛[34].

Claudia 等[35]以 3 种不同的粉煤灰为原料通过传统水热法和水热-超声波法进行了分子筛的合成，且通过实验证明进行 1 h 超声波预处理后在 25—60 ℃低温区间形成 X 型分子筛.而传统水热合成在 40 ℃下没有新产品的出现.超声波预处理使低温合成 X 型分子筛成为可能，做到了低能耗.同时对 3 种粉煤灰用碱和声波降解法进行了预处理，与传统的水热法合成分子筛相比较(图 10)，超声波降解法不仅促进了分子筛的低温合成，而且降低了硅铝比对于超声波降解法合成温度的影响.超声波降解法可在低温条件下合成 X 型分子筛.这也说明超声波可以用来减少变量等因素.

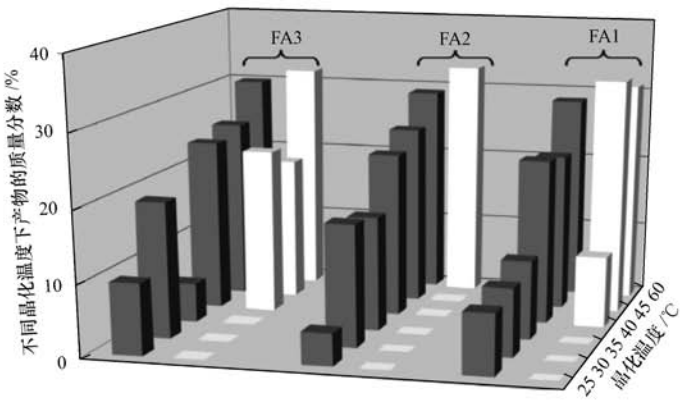

图 10 在不同温度下合成 X 型分子筛的质量分数(灰色表示经过超声预处理、白色表示未经过超声预处理)[35]

Fig.10 Weight fractions of zeolite X synthesized at different temperatures with (grey histograms) and without (white histograms) sonication pre-treatment[35]

Nicholas 等[36]通过实验证明原位超声法可以观察粉煤灰分子筛的转化过程，观察内容验证了他们提出的粉煤灰从液相和固相合成分子筛的观点.实验中发生相变转换时可以观察到峰值的出现，并通过原位超声系统提供的多个数据点，观察温度对粉煤灰超声合成 X 型分子筛的影响，得出结晶发生在较高的温度[37].超声波实验可以清晰地观察到成核和晶核生长，这是首次在合成 X 型分子筛时观察到这些过程(图 11).

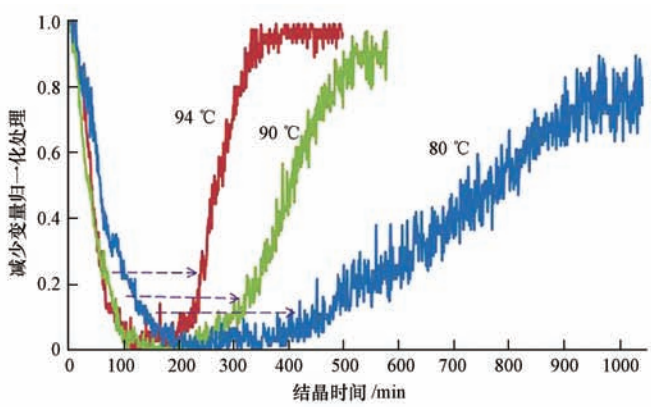

图 11 3 个不同温度下粉煤灰未老化熔融物合成 X 型分子筛的结晶度随时间的变化[37]

Fig.11 Comparative plots of normalized US attenuation vs. time of crystallization for the in situ ultrasonic monitoring of the novel morphology zeolite X starting from the unaged clear solution extract of fused fly ash when the hydrothermal synthesis was conducted at three temperatures(80, 90 and 94 ℃)[37]

钱一石等[38]采用超声波法，以粉煤灰为原料，在 75 ℃的条件下，成功合成了 4A 分子筛.合成的 4A 分子筛不仅满足所要求的晶型和吸附强度，还具有粒径细小、均匀等特点，可满足某些具有特殊要求的领域.超声波作为一种能源，不仅可以使物料分散均匀，还可以起到加热、检测等作用，可考虑与微波合成结合，可能会有更好的合成效果.

粉煤灰分子筛的超声波合成可以直观地了解一个反应的进程，除此之外还可用于分子筛的再生，减少了因分子筛不能重复利用带来的二次污染.

1.5　晶种法

晶种法是通过加入晶种缩短诱导期,提高合成效率,缩短晶化时间的方法.晶种法首先要合成所需的分子筛晶种,然后将晶种、粉煤灰、碱源等按一定比例进行混合,在一定温度、时间内进行老化、晶化,最后经过过滤、洗涤、干燥得到分子筛产品[39].

Zhao 等[40]通过晶种法以粉煤灰为原料合成了 Y 型分子筛.他们提出晶种法合成分子筛减少了成核期和诱导期,缩短了反应时间.实验合成分子筛结晶度达到了 72%,并且发现在不加入晶种的情况下 P 型分子筛作为主要杂质存在,与同期合成 Y 型分子筛的研究相比,晶种的加入一定程度上可以纯化晶相.

曾小强等[41]以粉煤灰为原料,在传统碱熔水热法的基础上,引入活化、脱硅、过滤等步骤,成功合成了产率在 31%—56%之间的分子筛.晶种法合成了纯度较高的 A 型分子筛,导向剂法合成了纯度与离子交换率都较高的 3 种 X 型分子筛.并且实验通过温室气体 CO_2来调节 pH 值降低了酸耗.晶种法和导向剂法都可以缩短成晶的诱导期,同时可避免或抑制其他晶型的生成,使合成纯度较高分子筛的合成方法有了进一步提高,也为合成更多种高纯度的晶型提供了研究方向和可能性,且研究中提到用 CO_2来降低酸耗,针对目前全球变暖的大趋势,也可作为 CO_2的一个应用方向,是一个良性的循环.

晶种法和微波合成法都在一定程度上加快了反应,晶种法缩短了成核诱导期,而微波合成容易造成成核迟滞,所以可以考虑晶种法与微波合成相结合,使分子筛的合成纯度更高也更有时效性.

1.6　其他方法

除了上述几种比较常用的方法外,粉煤灰合成分子筛还有盐热法、混碱气相法、痕量水固相体系法等合成方法[42],随着粉煤灰合成分子筛的研究不断深入,人们除了探讨合成分子筛的各个影响因素外,也对新的合成方法进行了研究,采用多种方法结合、多步升温法、渗析-水热法等不断改进分子筛的合成工艺[43].

盐热合成法与传统水热合成法的不同之处在于其合成不以水为介质.Choong Lyeal 等[44]通过盐热法利用粉煤灰合成了离子交换能力较差的方钠石和钙霞石.由于盐热法没有水的存在,不会产生废液,元素的原位重排激活造就了分子筛的形成,但其流动性差,并不适合大力推广.

固相合成法与传统水热合成法的区别在于研磨时加入了少量的水.刘永梅等[45]首次在固相转化机理的基础上提出了痕量水固相体系合成法,以粉煤灰和煤矸石为原料通过固相法合成了用作洗涤助剂的 A 型分子筛,具有较好的 Ca^{2+}离子交换能力和结晶度.由于固相法只用了少许水量,存在混合不均的现象,从而导致反应不彻底,造成原料浪费.并且他们提出固相法更适合高硅分子筛的合成.

综上所述,不同类型的分子筛,合成工艺侧重点不同,在合成过程中应抓住主要影响因素,再不断改进合成路线,利用粉煤灰合成更多种类的分子筛,使粉煤灰的高附加值利用更广泛.

2　粉煤灰合成分子筛的应用进展

粉煤灰存放方式都是空地堆积,占用大量土地的同时也造成资源浪费,因此绿色开采和绿色使用是目前亟待解决的问题[46].

目前对粉煤灰的利用主要集中在建筑材料、道路工程、矿山填充[47-48]等几个方面,高附加值利用率低.粉煤灰可以作为合成分子筛的原料,利用分子筛独特的内部孔道结构和晶体化学性质制作干燥剂、吸附分离剂、催化剂、除臭剂等[49]产品,具有广泛的应用前景.

2.1　在去除有害气体方面的应用

随着现代化能源需求量的增加,大量煤炭燃烧增加了 CO_2温室气体排放,另外现代化工业的发展也伴随了 NO_x、VOCs 和一些气化重金属的排放,这都进一步加重了空气污染,粉煤灰基分子筛可对这些污染物进行吸附、催化,达到去除洁净空气的目的,并取得了一定的成果.

Lee 等[50]将粉煤灰基分子筛用于低浓度 CO_2的吸附,将 Na-P1 型分子筛和 Na-A 型分子筛通过钙离子浸渍后可以得到更好的 CO_2吸附效果.Liu 等[51]用粉煤灰基 A 和 A+X 分子筛去除烟道气中的 CO_2,并且以模拟吸附实验证明 A+X 型分子筛对烟道气中 CO_2的吸附高于商业 X 型分子筛.Lee 等[52]碱融熔合成粉煤灰基分子筛用于吸附 CO_2,吸附活性和吸附能力都高于商业 Wako 4A 分子筛.在粉煤灰基分子

筛吸附 CO_2可行的前提下,Mridusmita 等[53]分别用乙醇胺/二甲基乙酰胺和二乙醇胺/二甲基乙酰胺对粉煤灰分子筛进行修饰,然后对其进行 CO_2吸附性能测试,吸附量分别达到了 6.89 mmol·g^{-1}和 5.99 mmol·g^{-1}.另外与已经商业化的分子筛进行成本与吸附容量的对比,发现胺修饰过的粉煤灰基分子筛可作为廉价且性能高的 CO_2吸附剂.文中不仅对被不同胺修饰的粉煤灰基分子筛的性能进行了比较,而且从实用角度将其与现有已经商业化的分子筛性能进行比较,证明了粉煤灰基分子筛通过胺修饰后有更好的性能并可进行工业化生产.目前用于 CO_2吸附的粉煤灰基分子筛主要有 A 型和 X 型分子筛,原因在于粉煤灰合成这两种分子筛更容易,另外也有部分学者尝试用粉煤灰合成 CHA 型分子筛用于 CO_2与 CH_4的分离[54],但目前都没有合成较好的纯相 CHA,本实验室也有关于这方面的相关研究,且取得初步成效.

Wang 等[55]提出粉煤灰合成分子筛可以去除烟道气中的 NO_x和 SO_x,并且可以去除空气中汞蒸气等有害气体.Maroto-Valer 等[56]提出粉煤灰中未燃烧的炭激活后可以提高粉煤灰的吸附性能.Rubio 等[57]在 Maroto-Valer 研究的基础上对粉煤灰中未完全燃烧部分进行筛选并在高温下活化,得到的产品可通过选择性催化还原去除 NO_x.Hower 等[58]研究了不同煤对气体 Hg 的吸附影响,最后得出呈现各项异性的煤素对气体 Hg 的吸附能力最好.在目前 $PM_{2.5}$大肆破坏环境的情况下,汽车尾气作为重要的移动污染源对其进行治理引起广泛关注,但目前针对 NO_x的催化剂成本较高,若用粉煤灰基分子筛研制出较好的 NO_x催化剂,将会有很好的民生和经济效益.

2.2 在水处理方面的应用

水是生命之源,但现在化工、造纸等行业的不达标污水排放严重污染了水源,其中重金属属于难降解性污染物并且向高营养级生物迁移.而鱼作为常见的水生生物可以从水体中吸收重金属元素,被人类食用后,会对人类健康造成威胁[59],以粉煤灰为原料合成的分子筛可用于污水中污染物的去除,实现以废治废.

Michihiro 等[60]通过对粉煤灰酸处理水热法合成 A 型和 P 型分子筛用来除去 NH^{4+}.Jason 等[61]以两种粉煤灰为原料在不同的碱浓度、温度等条件下水热合成分子筛.实验证明这些分子筛在去除 Pb 方面有一定的潜力.Marisa 等[62]通过水热法合成粉煤灰基分子筛,用于去除水中 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+}等重金属离子.Vinay 等[63]以粉煤灰为原料通过碱熔-水热法合成 X 型分子筛,用于去除水中的 Ni^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}和 Pb^{2+}等重金属离子,该实验对在几种金属离子同时存在的情况下进行吸附实验,发现对 Ni^{2+}、Cu^{2+}的吸附能力要高于粉煤灰合成的 4A 和 13X 型分子筛.并通过对不同影响因素的分析,提出 P 型和 K-CHA 型分子筛的吸附能力主要由离子电荷和水合离子半径共同决定,其中 CHA 的动态离子半径介于 CO_2与 CH_4之间,可以用于气体分离与天然气纯化.

Song 等[64]以粉煤灰为原料合成 Y 型分子筛后通过离子交换生成 AgY 型吸附剂.对吸附性能进行测定,发现含氮化合物和芳香族化合物的存在会影响吸附剂对噻吩的吸附.

de Carvalho 等[65]以粉煤灰为原料,通过水热法合成 ZM 分子筛,对排放污水中的靛胭脂进行吸附去除,粉煤灰基分子筛的吸附容量达到了 1.23 mg·g^{-1},但达到吸附平衡的时间较长.Xu 等[66]在没有有机模板的情况下将粉煤灰转化成 LTA 分子筛,用于去除酸性品红,吸附量可达到 46.6 mg·g^{-1}.

Querol 等[67]利用粉煤灰分子筛做了一个实验厂规模的实验,探讨了粉煤灰分子筛在离子吸附应用领域存在的潜力.实验测得离子交换率高,但也只是商业 Na-P1 分子筛的 35%—40%.

王本红[68]利用粉煤灰合成了 Na-A 和 Na-P1 型分子筛,并对分子筛分别进行了有机和无机改性,用于造纸厂废水的处理.经过无机改性的分子筛能较好的净化造纸产生的黑液和中段水,并且均达到了工业排放污水的标准,而经过有机改性的 Na-A 型分子筛处理的污水则未达标.

Moreno 等[69]以两种不同的粉煤灰为原料合成分子筛用于除去酸性矿井水中的重金属离子.实验用粉煤灰基分子筛和 4A、NaP13 种不同的商业分子筛对不同金属离子吸附性能做了检测,结果发现大部分都会产生二次固废,所以提出将分子筛悬浮在水中进行吸附的方法,可避免固体废弃物的产生.

水源的污染源不仅涉及一些重金属离子,还有一些更难去除的有机污染源,氨基黑 10B 利用传统的商业分子筛吸附去除效率仅有 27.2%,去除成本高,在这个前提下,Abhishek 等[70]通过粉煤灰合成的 X 型分子筛去除效率可达到 75%以上,不仅使粉煤灰得到了资源化利用,降低了去除成本,而且得到了更

好的吸附效果.

2.3　在治理土壤方面的应用

我国未分类垃圾焚烧尾气中主要污染物包括重金属与二噁英,这些有害物质通过干湿沉降进而污染周边土壤[71],甚至还会引入部分持久性污染物[72].其中一些具有生物富集效应的重金属污染物可以通过食物链最终进入人体,威胁人体健康[73].Norihiro 等[74]以粉煤灰为原料,以 NaOH 和 KOH 等作为不同碱源,合成不同分子筛.测得 P(Ca-P、Na-P)和 K-CHA 具有较强的阳离子交换能力,可用于土壤污染的治理.

以粉煤灰为原料用传统水热法合成分子筛的过程伴有碱性废液的产生,这在一定程度上造成了浪费.Xie 等[75]针对这一现象通过新的一步法对合成分子筛/Al_2O_3的混合材料进行了改良.这种混合材料的比表面积、阳离子交换能力和吸附能力与传统水热法合成的分子筛相比都有一定程度的提高,而且更环保,对铵盐、磷酸盐污染物有更好的吸附效果.

Lin 等[76]利用粉煤灰基分子筛对土壤中的 Cd 进行固化处理,影响分子筛固化 Cd 稳定性的主要因素有:离子交换率、土壤 pH、土壤透水率等.实验测试结果得出粉煤灰基分子筛对 Cd 的固化效果比较良好.

García-Sánchez 等[77]通过对比实验,研究了黏土、P3 土壤、黄铁矿及粉煤灰基 Na-P1 分子筛对土壤中金属离子吸附固化的影响,以及分子筛对 Cd^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}等不同金属离子的吸附.实验证明土壤污染较严重时,分子筛对土壤的改良性能明显优于其他几种.

2.4　在其他领域的应用

Udhoji 等[78]以粉煤灰为原料合成了 A 型分子筛.实验通过与 EDTA 耦合改善分子筛亮度使其可以用于清洗剂,却并没有起到理想的效果,若用石灰进行处理,对提高亮度有积极的影响,但离子交换率和结晶度小,因此使分子筛用于清洗剂的可行性还需要进一步探索,也可以尝试两者结合,也许会起到协同效应.

Lubomira 等[79]通过将 Cu 和 Ag 引入粉煤灰合成 FAU 分子筛,使分子筛具有一定的抗菌性能,并且通过实验检测得到 Cu 修饰的分子筛与商品化的 Cu 基分子筛性能相近.关于粉煤灰基分子筛抗菌性能的研究较少,亦可以考虑其合成分子筛膜,用于纪念币之类的具有古文价值的涂覆.

Seal 等[80]通过粉煤灰合成分子筛应用于原油泄漏补救,由于粉煤灰是亲水性物质,实验通过对分子筛表面进行修饰,使粉煤灰基分子筛得以有更广泛的应用(图 12).并且分子筛吸油以后通过燃烧将油转化为所需能源,分子筛可重复使用,避免了二次污染.

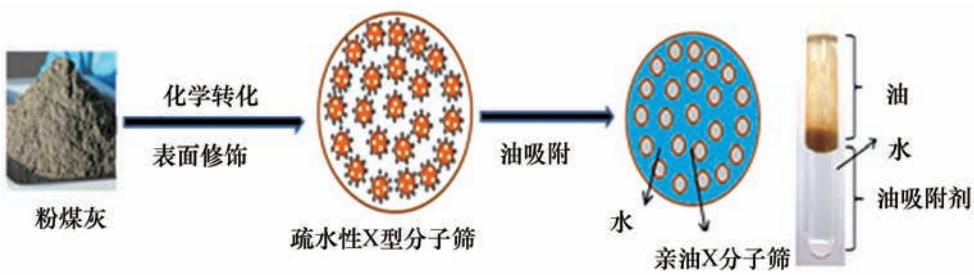

图 12　对粉煤灰合成的分子筛修饰后应用与原油泄漏补救实验流程图[81]

Fig.12　Fly ash composite molecular sieves, through modification applied to oil spill recovery[81]

分子筛属硅酸盐类,由 SiO_4和 AlO_4的四面体以共角顶的方式联成硅铝氧骨架,形成许多宽阔且均匀的孔穴和孔道.当孔穴和孔道中含有的分子筛水被去除后,空穴的内表面积增大.分子筛水可以与其它分子和离子(如 NH_3、CO_2及部分金属阳离子)进行交换.分子筛所具有的这些特性使其可以在更多领域进行应用.

3　结语

煤炭是我国的基础能源,在能源消费结构中煤炭所占的比重远远高于其它国家,这种资源状况也决

定了煤炭在能源结构中的主导地位还将持续相当长一段时间.我国电力主要源于煤炭燃烧,电厂煤炭消耗带来的粉煤灰也将越来越多,提高煤资源的利用率、减少粉煤灰污染已成为亟待解决的问题.除了文中提到的合成方法,还可以考虑探索与其它方法相结合合成分子筛,提高硅铝组分活性、降低成本,优化生产和消费结构,不断完善粉煤灰合成分子筛在相关领域的应用,做到以废治废,将其污染降低到最小程度,努力实现人与环境的可持续发展.

目前粉煤灰合成分子筛难点主要集中在如下几点:

(1)煤炭来源不一致,导致粉煤灰元素含量千差万别,对合成分子筛也有不同的影响.特定晶型的分子筛也不能确定同样的工艺参数.

(2)粉煤灰本身是亲水材料,但在水中的溶解性较差,一般的合成工艺要求密封、高压,由于粉煤灰的沉积效应,使得反应不够均匀、彻底.

(3)目前粉煤灰基分子筛的应用较少,且合成的种类较少.

今后粉煤灰分子筛的研究重点:

(1)粉煤灰预处理研究,特定的预处理方法去除 Fe^{2+} 和 Ca^{2+} 等离子,尽量使不同来源粉煤灰经过预处理后可统一使用,但褐煤与一般煤相比,预处理达到一致难度较大.

(2)目前粉煤灰的合成工艺较多,但合成的晶型较少,应多研发合成更多类型的分子筛.

(3)应用方面多集中在离子交换与吸附,应加强其在催化领域的应用研究.

参 考 文 献

[1] Tang Z H, Ma S H, Ding J, et al. Current status and prospect of fly ash utilization in China[J]. Word of Coal Ash, 2013: 22-25

[2] 吴德意,孔海南,赵统刚,等. 合成条件对粉煤灰合成沸石过程中沸石生成和品质的影响[J]. 无机材料学报, 2005, 20(9): 1153-1158

[3] Steenbruggen G, Hollman G G. The synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products[J]. Journal of Geochemical Exploration, 1998, 62(123): 305-309

[4] Norihiro M, Hidek Y, Junji S. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkal hydrothermal reaction[J]. Process, 2002, 64: 1-7

[5] Tomasz T W, Fumio S, Zhang Q W. The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash[J]. Fuel, 2008, 87: 3194-3199

[6] Claudia B, Francesco C, Antonio L, et al. Zeolite synthesised from fused coal fly ash at low temperature using seawater for crystallization[J]. Coal Combustion and Gasification Products, 2009, 1: 7-12

[7] Nicholas M M, Leslie F P, Ojo O F, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash using mine waters[J]. Minerals Engineering, 2013, 53: 9-15

[8] Juliana de C I, Denise Alves F, Fernando S D, et al. Characteristics of Brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 97: 38-44

[9] Jha B, Singh D N. A three step process for purification of fly ash zeolites by hydrothermal treatment[J]. Applied Clay Science, 2014, 90: 122-129

[10] 魏志恒. 粉煤灰合成 4A 分子筛工艺条件研究[D].沈阳:沈阳农业大学硕士学位论文, 2007

[11] 孙霞,黄丽平,钱小军,等. 粉煤灰制备单相态分子筛及对溶液中 Cu^{2+} 的吸附[J]. 化工环保, 2010, 30(6): 539-543

[12] Hu T, Qiu J S, Wang Y, et al. Synthesis of low Si/Al ratio hydroxysodalite from oil shale ash without pretreatment[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2015, 90(1): 208-212

[13] Yao Z T, Ye Y, Xia M S. Synthesis and characterization of lithium zeolites with ABW type from coal fly ash[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2013, 32(3): 790-795

[14] Zhou L, 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

[15] Qiu X M, Liu Y D, Li D, et al. Preparation of NaP zeolite block from fly ash-based geopolymer via in situ hydrothermal method[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22: 291-299

[16] Hidekazu T, Atsushi M, Hajime E, et al. Synthesis of a Single-Phase Na-A Zeolite from Coal Fly Ash by Dialysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research (ACS Publications), 2004, 43: 6090-6094

[17] 王华,张强,宋存义. 莫来石在粉煤灰碱性溶液中的反应行为[J].粉煤灰综合利用, 2001(5): 24-27

[18] Shigemoto N, Hayashi H. Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction [J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 4781-4786

[19] Berkgaut V, Singer A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash[J]. Applied Clay, 1996, 10: 369-378

[20] Chang H L, Shih W H. Synthesis of zeolites A and X from fly ashes and their ion-exchange behavior with eobaltions[J]. Industrial &

Engineering Chemistry Research,2000,39: 4185-4191
[21] Keka O,Narayan C,Amar N S. Zeolite from fly ash: synthesis and characterization[J]. Baterials research bulletin,2004,27(6): 555-564
[22] Molina A,Poole C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash[J]. Minerals Engineering,2004,17(2): 167-173
[23] Arun K K,Pradeep K,Tjoon T T,et al. Synthesis and characterization of Na-Y zeolite from coal fly ash and its effectiveness in removal of dye from aqueous solution by wet peroxide oxidation[J]. Archives of Environmental,2011,5: 46-54
[24] 葛元新.粉煤灰碱熔融分解制备合成 4A 型分子筛的原料[J].中国资源综合利,2003(3): 35-37
[25] 赵世永,邹展旗.粉煤灰加碱煅烧熔融水热法合成 4A 分子筛沸石[J]. 煤炭工程,2007(10): 94-96
[26] Zhao Y J,Zhao X C,Lu H F,et al. Alkali-fused fly ash translated into zeolite at room temperature[J]. Bulletin the Chinese Ceramic Society,2010,29(3):676-680
[27] Miki I,Hidenobu T,Yukari E,et al. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process[J]. Fuel,2005,84: 1482-1486
[28] Jae Kwan K,Hyun Dong L. Effects of step change of heating source on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2009,15:736-742
[29] Hidekazu T,Atsushi F,Satoshi F,et al. Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash [J]. Advanced Powder Technology[J],2008,19:83-94
[30] Behin J, Bukhari S S, Dehnavi V,et al. Using coal fly ash and wastewater for microwave synthesis of LTA zeolite[J]. Chemical Engineering Technology,2014,37(9): 1532-1540
[31] 郭永龙,王焰新,蔡鹤生,等. 水热条件下利用微波加热从粉煤灰合成分子筛研究[J]. 地球科学-中国地质大学学报,2003,28(5): 517-521
[32] 崔红梅. 以粉煤灰为原料微波法合成人造分子筛的初步研究[D].贵州:贵州大学硕士学位论文,2009
[33] 崔红梅,柯灵非,李芳,等. 微波辅助加热粉煤灰水热合成分子筛的最佳条件[J]. 硅酸盐通报,2012,31(4): 969-973
[34] 闰明涛,吴刚. 超声波合成介孔分子筛[J]. 无机化学学报,2004,20(2): 219-223
[35] Claudia B, Francesco C, Antonio L, et al. Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash [J]. Ultrasonics Sonochemistry,2011,18:661-668
[36] Nicholas M M,Leslie F P,Eric H,et al. *In situ* ultrasonic monitoring of zeolite A crystallization from coal fly ash[J]. Catalysis Today,2012, 190: 38-46
[37] Nicholas M M,Leslie F P,Eric H,et al. *In situ* ultrasonic diagnostic of zeolite X crystallization with novel(hierarchical) morphology from coal fly ash[J]. Ultrasonics,2014,54:537-543
[38] 钱一石,孙侨南,张媛媛. 粉煤灰制备 4A 分子筛研究[J]. 应用化工,2010(39): 1534-1536
[39] 李贺军,柏光山,杨林,等. 粉煤灰合成分子筛的研究进展[J]. 广州化工,2011,39(24):27-33
[40] Zhao X S,Lu G Q,Zhu H Y. Effects of ageing and seeding on the formation of zeoliteY from coal fly ash[J]. Journal Porous Material,1997, 4 (4): 245-251
[41] 曾小强,叶亚平,王明文,等. 粉煤灰分步溶出硅铝制备纯分子筛分子筛的研究[J]. 硅酸盐通报,2007,26(1):19-24
[42] 刘艳,马毅,李艳,等. 粉煤灰合成沸石的研究[J]. 煤炭转化,2007,30(2):91-95
[43] 张雪峰,郭俊温,贾晓林,等. 粉煤灰分子筛合成研究新进展[J]. 硅酸盐通报,2011,30(1):120-124
[44] Choong Lyeal C,Man P,Dong Hoon L,et al. Salt-Thermal Zeolization of Fly Ash[J]. Environmental Science & Technology,2001,35: 2812-2816
[45] 刘永梅,李德宝,王晓钟,等. 以煤基工业废料为原料固相法合成小粒径圆形 A 型分子筛分子筛[J]. 日用化学工业,2002,32(2): 53-56
[46] 杨建利,杜美利,于春侠,等. 煤矸石制备 4A 分子筛的研究[J]. 西安科技大学学报,2013,33(1):61-64
[47] 古德生,胡家国. 粉煤灰应用研究现状[J]. 采矿技术,2002,2(2): 1-4
[48] 谢晓旺. 煤矸石及其综合利用[J]. 环境科技.2009, 22(supp1):121-123
[49] 陈建刚. 粉煤灰合成分子筛固磷机制及固磷能力强化技术研究[D]. 上海:上海交通大学硕士学位论文,2007
[50] Lee K M, Jo Y M. Synthesis of zeolite from waste fly ash for adsorption of CO_2[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2010,12:212-219
[51] Liu L Y,Ranjeet S,Penny X,et al. Zeolite synthesis from waste fly ash and its application in CO_2 capture from flue gas streams[J]. Adsorption,2011,17:795-800
[52] Lee CH,Park S W,Seong S K. Breakthrough analysis of carbon dioxide adsorption on zeolite synthesized from fly ash[J]. Korean Journal of Chemical Engineering,2014,31(2):179-187
[53] Mridusmita S,Bimala P B,Puja K. A comparison between CO_2 capturing capacities of fly ash based composites of MEA/DMA and DEA/DMA[J]. Fuel Processing Technology,2013,106:490-497
[54] 汪彬.粉煤灰制备沸石 CHA 及其气体吸附性能的研究[D]. 沈阳:东北大学硕士学位论文,2014:1-78
[55] Wang S B,Wu H W. Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents[J]. Journal of Hazardous Materials B,2006,136:

482-501

[56] Maroto-Valer M M, Taulbee D N, Schobert H H, et al. Use of unburned carbon in fly ash as precursor for the development of activated carbons[C]. International ash Utilization Symposium, 1999

[57] Rubio B, Izquierdo M T, Mayoral M C, et al. Unburnt carbon from coal fly ashes as a precursor of activated carbon for nitric oxide removal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143: 561-566

[58] Hower J C, Maroto-Valer M M, Taulbee D N, et al. Mercury capture by distinct fly ash carbon forms[J]. Energy Fuel, 2000, 14: 224-226

[59] 储昭霞, 王兴明. 重金属(Cd、Cu、Zn 和 Pb)在淮南塌陷塘鲫鱼体内的分布特征及健康风险[J]. 环境化学, 2014, 33(9): 1433-1438

[60] Michihiro M, Chikashi T, Motohide M. Resource recovery of waste incineration fly ash: Synthesis of zeolites A and P[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(7): 1873-1875

[61] Jason S, Deyan G, Kornrat N, et al. Zeolite synthesis from coal fly ash for the removal of lead ions from aqueous solution[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2001, 77: 63-69

[62] Marisa N, Soares1P S M, de SouzaV P, et al. Thermodynamic study of the synthesis of zeolites from coal ash and its use as sorbents for heavy metals[J]. Ion Exchange Technologies, 2012: 283-304

[63] Vinay K J, Masahiro N, Motohide M, et al. Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolite X in multi-metal systems[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90: 2507-2514

[64] Song H, Wan X, Sun X L, et al. Preparation of AGY zeolites using microwave irradiation and study on their adsorptive desulphurisation performance[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2013, 91: 915-923

[65] de Carvalho T E M, Fungaro D A, Magdalena C P, et al. Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, 289: 617-626

[66] Xu H Y, Wu L C, Shi T N, et al. Adsorption of acid fuchsin onto LTA-type zeolite derived from fly ash[J]. Technological Sciences, 2014, 57(6): 1127-1134

[67] Querol X, UmanÄa J C, Plana F, et al. Synthesis of zeolites from fly ash at pilot plant scale. Examples of potential applications[J]. Fuel, 2001, 80: 857-865

[68] 王本红. 粉煤灰沸石处理造纸废水的研究[D]. 山东: 山东轻工业学院硕士学位论文, 2009

[69] Moreno N, Querol X, Ayora C. Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35: 3526-3534

[70] Abhishek G, Munish M, Vijaya K B, et al. Experimental investigation on adsorption of amido black 10B dye onto zeolite synthesized from fly ash[J]. Chemical Engineering Communications, 2015, 202: 123-130

[71] 冯经昆, 钟山, 孙立文, 等. 重庆某垃圾焚烧厂周边土壤重金属污染分布特征及来源解析[J]. 环境化学, 2014, 33(6): 969-975

[72] 王春辉, 吴绍华, 周生路, 等. 典型土壤持久性有机污染物空间分布特征及环境行为研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(11): 1828-1840

[73] 陈礼洪, 赵康平, 蒋柱武, 等. 土壤汞污染对油菜的氧化胁迫效应[J]. 环境化学, 2015, 34(2): 241-246

[74] Norihiro M, Mitsuaki T, Hideki Y, et al. Reaction mechanism and application of various zeolite syntheses from coal fly ash[J]. Materials Transactions, 2003, 44(12): 2475-2480

[75] Xie J, Wang Z, Wu D Y, et al. Synthesis of zeolite/aluminum oxide hydrate from coal fly ash: A new type of adsorbent for simultaneous removal of cationic and anionic pollutants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 14890-14897

[76] Lin C F, Lo S S, Lin H Y, et al. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 1998, 60: 217-226

[77] García-Sánchez A, Alastuey A, Querol X. Heavy metal adsorption by different minerals: Application to the remediation of polluted soils[J]. The Science of the Total Environment, 1999, 242: 179-188

[78] Udhoji J S, Bansiwal A K, Meshram S U, et al. Improvement in optical brightness of fly ash based zeolite-A for use as detergent builder[J]. Journal of Scientific & Industrial Research, 2005, 64: 367-371

[79] Lubomira T, Ava B, Boriana M, et al. Micron- and nanosized FAU-type zeolites from fly ash for antibacterial application[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 16897-16905

[80] Seal S, Sakthivel T, Reid D L, et al. Hydrophobic high surface area zeolites derived from fly ash for oil spill remediation[J]. Eenvironmental Science & Technology, 2013, 47: 5843-5850