

马慧,徐德福,李伯启,等.富含硅铝的工业灰渣合成沸石的研究进展[J].环境工程技术学报,2022,12(5):1660-1667.

MA H,XU D F,LI B Q,et al.Research progress on the synthesis of zeolite from industrial ash rich in silicon and aluminium[J].Journal of Environmental Engineering Technology, 2022, 12(5): 1660-1667.

富含硅铝的工业灰渣合成沸石的研究进展

马慧¹,徐德福^{1*},李伯启²,薛震³,王金光³,薛飞³,张军³,刘兆飞³

1.南京信息工程大学环境科学与工程学院

2.江苏信大瑞康环保科技有限公司

3.江苏晋煤恒盛化工股份有限公司

摘要 沸石是一系列多孔硅铝酸盐材料的统称,因其具有较高的阳离子交换能力,作为吸附材料广泛应用于污水的净化和催化合成化学品等多个领域。燃煤灰渣、煤气化灰渣、铸造灰渣等工业灰渣含有大量的 Si、Al 元素,可以作为合成沸石的主要原料,达到资源化利用这些固体废物的目的。分析了燃煤灰渣、煤气化灰渣和铸造灰渣的形成和来源,对比三者的化学成分发现,燃煤灰渣的化学成分含量表现为 $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$,煤气化灰渣的烧失量比较高,可达 36.1%,铸造灰渣的硅铝比显著高于煤气化灰渣和燃煤灰渣。目前,3 种灰渣中,燃煤灰渣的研究和利用比较多,而铸造灰渣和煤气化灰渣相对较少;铸造灰渣的 Al_2O_3 和 SiO_2 的总含量比较高,烧失量和金属氧化物含量较低,是一种合成沸石的优质原料,可合成高品质沸石;煤气化灰渣的残碳含量比较高,在考虑煤气化灰渣 Si、Al 回收和利用的同时,还应充分考虑其残碳的资源化利用。

关键词 燃煤灰渣;煤气化灰渣;铸造灰渣;沸石;资源化利用

中图分类号:X705 文章编号:1674-991X(2022)05-1660-08 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20210493

Research progress on the synthesis of zeolite from industrial ash rich in silicon and aluminium

MA Hui¹, XU Defu^{1*}, LI Boqi², XUE Zhen³, WANG Jinguang³, XUE Fei³, ZHANG Jun³, LIU Zhaoferi³

1.School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology

2.Jiangsu Xinda Ruikang Environmental Protection Technology Co., Ltd.

3.Jiangsu Jinmei Hengsheng Chemical Co., Ltd.

Abstract A series of porous silicon aluminate materials is defined as zeolite, which is widely used in sewage purification, catalytic chemical synthesis and other fields due to its higher cation exchangeability. Coal ash, gasification ash, casting ash, and other industrial ashes may be used as the main raw materials for the synthesis of zeolite because they contained a large number of Si and Al elements, to achieve the purpose of resource utilization of these solid wastes. The formation and sources of coal ash, gasification ash and casting ash were analyzed. By comparing their chemical composition contents, it was found that the chemical composition contents of coal ash followed the order of $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$. The ignition loss of gasification ash was 36.1%, which was relatively higher, and the ratio of Si to Al was significantly higher in casting ash than those in gasification ash and coal ash. At present, among the three kinds of ashes, more research and utilization work had been done for coal ash, while less had been done for casting ash and gasification ash. The total content of Al_2O_3 and SiO_2 in casting ash was relatively high, and its loss on ignition and metal oxide content was low. Casting ash was a high-quality raw material, which could be used to prepare high-quality zeolite. In addition to considering the recovery and utilization of Si and Al of gasification ash, its residual carbon should be fully utilized because the residual carbon content of gasification ash was relatively high.

Key words coal ash; gasification ash; casting ash; zeolite; resource utilization

收稿日期:2021-09-07

基金项目:江苏省自然科学基金项目(BK20141477);江苏高校“青蓝工程”项目(20161507);江苏省“六大人才高峰”项目(JNHB-057)

作者简介:马慧(1995—),女,硕士研究生,主要研究方向为工业灰渣处理与资源化利用,949457600@qq.com

* 责任作者:徐德福(1975—),男,教授,博士,主要从事固废处理与资源化利用研究,defuxu1@163.com

自工业革命开始, 化工行业的发展在提高人类生活质量的同时产生了大量灰渣, 灰渣是我国排放量最大的固体废物之一, 其资源化利用一直是全球范围内亟待解决的难题。灰渣结构致密, 性质稳定, 不同的化工行业产生的灰渣在理化性质上相差较大, 因此对其资源化利用方式和工艺也不尽相同。火力发电厂燃煤灰渣、煤化工灰渣和铸造灰渣中含有大量的 SiO_2 和 Al_2O_3 ^[1-4], 是一类富含硅铝的工业灰渣, 可以用作建筑材料、陶瓷、吸附材料等^[5-8]。沸石作为一类多孔硅铝酸盐材料, 具有较高的阳离子交换能力, 有广泛的应用前景^[9-13], 因此, 合成沸石是灰渣资源化的重要途径之一。

1 富含硅铝的工业灰渣种类和来源

1.1 火力发电厂燃煤灰渣

中国是煤炭资源丰富的国家, 2018 年我国煤炭消费总量达到 2.74×10^9 t 标准煤, 占能源消费总量的 59%^[14], 长期来看, 燃煤发电在我国电力结构的主体地位不会发生较大变化, 预计到 2030 年燃煤发电占比仍将达到 1/2^[15]。在火力发电厂燃煤生产过程中, 煤粉炉、沸腾炉以及流化床锅炉将煤中的无机矿物质灼烧形成氧化物和硅酸盐矿物组成的小颗粒残渣, 称为燃煤灰渣^[16]。粉煤灰、沸腾炉渣和固硫灰渣是 3 种比较典型的燃煤灰渣。

粉煤灰是从烟气中捕集而来的煤燃烧后的细灰, 是燃煤电厂排出的主要固体废物; 沸腾炉产生的炉渣即为沸腾炉渣; 固硫灰渣是于循环流化床锅炉内燃烧产生的灰渣^[16-17]。燃煤灰渣的矿物结构主要由硅铝酸盐非晶型玻璃相物质 (SiO_2 和 Al_2O_3)、晶相物质 (石英石、莫来石、磁铁矿和赤铁矿) 及少量未燃烧的炭组成, 其主要化学成分含量为 $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{CaO}$ 。由于燃烧方式和温度的不同, 粉煤灰、沸腾炉渣和固硫灰渣的矿物结构和化学成分略有不同。粉煤灰粒子大多为玻璃相结构, 表面结

构致密, 可溶性 SiO_2 和 Al_2O_3 少^[18]; 沸腾炉渣和固硫灰渣粒子结构疏松, 吸水性非常强^[19]; 另外, 由于循环流化床在燃煤过程中添加了脱硫剂 (石灰石), 导致固硫灰渣中 CaO 含量偏高^[5]。燃煤灰渣的主要化学成分见表 1。

1.2 煤气化灰渣

煤气化是高效清洁化应用煤炭的主要途径之一, 目前工业化煤气化一般限于气流床、流化床和固定床气化工工艺, 主要以气流床煤气化工艺为主^[31]。原煤颗粒的可燃部分在高温 ($>1\,300\text{ }^\circ\text{C}$) 下与气化剂反应形成飞灰, 大部分飞灰颗粒在重力和气流作用下捕获, 向下流动至激冷室与激冷水接触, 迅速固化并破碎而形成粗渣; 少部分未被捕获的飞灰颗粒随合成气流携带出气化炉, 除尘后与激冷室的黑水结合, 经压滤机形成滤饼, 即细渣^[25,31]。普遍认为煤气化灰渣由粗渣和细渣组成^[26]。一般每 t 煤气化会产生 0.2~0.3 t 的灰渣, 我国目前每年排放煤灰渣约为 3 亿~6 亿 t, 占煤炭产量的 10%~20%。与火电厂燃煤灰渣类似, 煤气化灰渣主要由大量的非晶相物质以及少量的晶相物质组成, 主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 和 Fe_2O_3 等 (表 1)。灰渣的烧失量包括 S、Fe 和碳等物质的灰化, 但碳的贡献率可达 90% 以上, 因此可以将烧失量作为灰渣中残碳量的代表值^[32-33]。Huang 等^[34] 发现, 煤气化炉渣中的残碳来源于原煤热解的挥发分、部分气化碳或未反应的热解碳。从表 1 可以看出, 煤气化灰渣的细渣与粗渣中均含有一定的碳, 且细渣含碳量明显高于粗渣, 其烧失量可达 36.1%。

1.3 铸造灰渣

铸造行业生产不同的有色金属, 大多数铸造产品用于航空航天和汽车等行业。由于在铸造过程中需要高温, 因此耐火材料质量约占铸型材料的 90% 以上, 最常见的耐火材料是硅砂^[35]。Abichou 等^[36] 报道铸造砂主要由石英砂、4%~16% 的黏结剂 (通

表 1 中国富含硅铝的工业灰渣化学组成

Table 1 Chemical composition of industrial ashes with higher content of silica and aluminium in China											%
灰渣		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	烧失量
燃煤灰渣	粉煤灰 ^[1,20-21]	33.9~59.7	1.5~19.4	16.5~55.0	0.2~2.2	1.1~8.5	0.6~4.8	0.2~1.3	0.7~2.9	0~2.9	5.4~10.2
	沸腾炉渣 ^[1,22-23]	42.0~69.5	3.6~14.3	15.3~32.9	1.1~1.4	1.3~5.4	0.2~1.5	0.2~0.4	0.6~1.0	1.1~2.9	6.9~16.6
	固硫灰渣 ^[1,5,17]	20.2~40.3	3.2~7.1	11.8~32.8	0.4~1.0	9.2~43.9	0.5~2.7	0.2~1.3	0.5~1.1	3.5~12.7	4.3~19.7
煤气化灰渣	细渣 ^[24-26]	28.7~50.1	2.5~7.7	8.9~42.7	0.5~1.7	2.8~12.7	0.7~1.4	0.5~2.4	0.3~2.0	0.3~4.6	8.6~36.1
	粗渣 ^[24-26]	33.0~52.1	4.5~36.8	12.1~28.4	0.5~1.3	2.4~18.6	1.1~1.9	0.5~4.3	0.4~0.7	0.4~3.3	1.8~18.9
铸造灰渣	铸造废砂 ^[3,26-28]	53.4~98.8	0.1~2.6	0.3~36.8	0.1~1.1	0~1.8	0~0.8	0~0.5	0~0.4	0.2~0.8	0.5~5.6
	铸造粉尘 ^[4,29-30]	41.1~93.2	0.4~4.7	1.5~22.4	0~4.9	0.3~4.6	0.6~6.2	1.1~1.4	0.1~4.6		0.3~13.3

常为膨润土)、2%~10%的煤和2%~5%的水组成。铸造砂可被多次回收和利用,但无法再利用而丢弃的这部分砂称为铸造废砂^[35]。铸造粉尘主要是指在生产铸件过程中由砂处理工部产生的通过除尘设备收集到的粉状固体废物。铸造粉尘颗粒细小,粒径均在100 μm以下,表面能较高,具有一定的活性^[4]。铸造废砂和铸造粉尘统称为铸造灰渣。我国在每1 t合格铸件生产过程中,粉尘排放量约为50 kg,废砂排放量约为1.3~1.5 t^[27,29]。铸造废砂和铸造粉尘的主要化学组成非常相似,都含有SiO₂、Al₂O₃、CaO和Fe₂O₃等。铸造废砂和铸造粉尘的硅铝含量显著高于煤气化灰渣和燃煤灰渣(表1)。

2 富含硅铝的工业灰渣的资源化综合利用现状

2.1 火力发电厂燃煤灰渣的综合利用

粉煤灰中的SiO₂、Al₂O₃含量较高,烧失量偏低且碱金属氧化物相对较少,可以将其作为铝源或硅源对其进行多种高附加值资源化利用。沸腾炉渣和固硫灰渣由于表面多孔、粗糙的结构特性致使火山灰活性较高^[16],较适合作为建筑材料。固硫灰渣已被用于制备蒸压加气混凝土^[5]。粉煤灰可用来合成ZSM-5分子筛^[12]。Izidoro等^[37]应用粉煤灰合成的沸石材料的CEC比原料高40倍,可以作为一种高附加值产品用于离子交换剂。He等^[9]将粉煤灰通过水热反应合成Na-P1沸石,其对氨氮最大吸附容量为23.15 mg/g。

2.2 煤气化灰渣的综合利用

煤气化灰渣由于其高含碳量,在一定程度上影响其资源化利用,如工业灰渣制备混凝土时,要求工业灰渣的含碳量低^[38]。为此,如何有效去除残碳或高效利用残碳引起了研究者的广泛关注。一些研究表明,碳在高温气化过程中被水蒸气和CO₂等气体活化,形成具有高比表面积和丰富的多孔结构^[2,39]。Xu等^[7]以氢氧化钾活化煤气化渣合成多孔活性炭,其最大比表面积和总孔体积分别为2481 m²/g和1.711 cm³/g,对Pb²⁺最大吸附量为141 mg/g。Liu等^[40]以煤气化细渣为原料,合成了比表面积为500 m²/g、孔容为0.54 cm³/g的碳硅复合介孔材料。

2.3 铸造灰渣的综合利用

国内对铸造灰渣的处理方式主要有再生、填埋和资源化利用3类。铸造废砂的再生利用率一般为20%~30%^[41],大部分利用主要集中在建筑材料领域^[8,28,42]。Matosa等^[8]用铸造废砂制备混凝土,其强度最高可达20 MPa。Apithanyasai等^[42]以40:30:30

的比例将铸造废砂、粉煤灰和电弧炉炉渣与8 mol/L NaOH和98%的硅酸钠(Na₂SiO₃)混合制备的聚合物砖,抗压强度为25.76 MPa。目前国内外对铸造灰渣的精细化利用研究起步较晚,张萌根^[43]报道加工改性后的铸造粉尘可以部分或全部代替炭黑作为天然橡胶的补强剂。Ahmed等^[44]运用铸造废砂合成了Mg/Fe层状双羟基(LDHs)纳米颗粒,对水溶液中刚果红染料的去除效果显著,最大吸附容量为9 127.08 mg/g。

3 利用富含硅铝的工业灰渣合成沸石

人工沸石分子筛合成通常Na₂SiO₃、SiO₂作为硅源,Al(OH)₃、NaAlO₂作为铝源,以NaOH、KOH等作为碱源,通过水热合成法合成沸石分子筛。燃煤灰渣、煤气化灰渣和铸造粉尘的主要化学成分均为SiO₂和Al₂O₃,与天然沸石的前驱体火山灰物质相似,具有合成沸石的潜力。1985年Holler等^[45]报道了利用粉煤灰在水热条件下合成人工沸石,这为利用富含硅铝元素的工业灰渣合成人工沸石提供了借鉴^[46]。

3.1 沸石的结构和特性

沸石是一系列具有三维晶体结构的多孔硅铝酸盐材料的统称,通常被称为分子筛。沸石种类繁多但性质非常相似,化学通式为M_(x/n)[(AlO₂)_p(SiO₂)_q]·yH₂O。其中:M为碱金属元素;n为价态数;x为每个结构单位的四面体总数;p为AlO₂分子数;q为SiO₂分子数;y为水合数。沸石基本结构单元为硅氧四面体[SiO₄]和铝氧四面体[AlO₄],四面体以共角顶的方式联成硅铝氧骨架,这种三维骨架形成许多宽阔的孔穴和孔道^[47-48]。定位在空腔的孔穴上填充的水分子和阳离子可以补偿电荷差异,从而使沸石分子具有较高的阳离子交换能力^[49-50]。

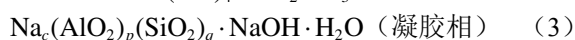
3.2 合成沸石的机理

目前利用富含硅铝的工业灰渣合成沸石分子筛的主要方法是水热合成法,其反应机理包括3步。

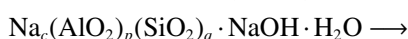
(1) Si⁴⁺和Al³⁺的溶解:



(2) 碱液中硅铝浓缩并形成硅铝凝胶:



(3) 硅铝凝胶在一定条件下结晶形成分子筛晶体:



Carlos等^[51]认为粉煤灰向沸石的转化效率受非

反应相 (主要是莫来石和石英) 或玻璃相的含量及其粒度分布的影响, 因此以碱液将非反应相的溶出是转化的关键。

3.3 合成沸石的预处理

富含硅铝的工业灰渣大多由玻璃体组成, 活性较差, 杂质含量较高^[52-54], 另外还含有较多未燃尽的碳和金属氧化物(CaO、FeO、MgO)等杂质, 干扰了沸石的合成^[55], 如高含量的钙离子可能促进硅酸钙等钙相物质的出现, 影响产物的纯度及性能^[56]。另外, 工业灰渣粒径分布不均匀, 影响沸石合作过程中的充分陈化和晶化。因此, 为获得高品质的沸石, 需对工业灰渣进行预处理。

物理预处理法包括机械研磨和磁选除铁 2 种方法。工业灰渣粒径越小, 其活性越高^[53], 可通过研磨改变颗粒表面晶体结构, 提高溶解性、增大反应比表面积、化学吸附性和反应活性。灰渣由于高温焚烧, 加上 C 和 CO 的还原作用, 其中的含铁化合物已大部分还原成磁性氧化铁和铁粉^[52], 可利用磁选法去除。

化学预处理可以分为 3 种, 分别为焙烧、酸浸和碱熔。焙烧可以去除灰渣中的残碳等挥发性物质;

酸浸可以消除灰渣中金属氧化物(CaO、FeO)等杂质。如 Zhu 等^[57]研究了煤气化细渣中非晶态的 SiO₂ 玻璃微球在酸浸过程中形成孔隙的机理, 发现金属氧化物的溶解是从玻璃微球表面开始, 然后逐渐向内部扩展, 最后形成“树枝”状介孔孔道。碱熔主要是利用 NaOH 或 Na₂CO₃ 等强碱打破 Si—O—Si 键, 取代四面体结构中的硅原子, 从而使灰渣中的石英、莫来石晶相以及玻璃体溶解, 释放出无定形的 SiO₂ 和 Al₂O₃^[52-53]。另外, 粉煤灰中还含有一些无定形碳和有机质成分, 通过高温焙烧可去除这些杂质, 同时为后续反应提供碱性环境。如黄佳佳^[58]将除铁粉煤灰和 NaOH 按 1:1.3 的比例充分混合, 于镍坩埚中在 600 ℃ 下熔融反应 1.5 h, 粉煤灰中原有的晶相成分如石英、莫来石以及大量的玻璃体等在和强碱 NaOH 反应后全部消失, 形成具有水溶性的硅铝酸钠, 作为合成分子筛的原料。

3.4 合成沸石的工艺

目前, 以水热合成法为基础, 发展了多种沸石合成工艺, 如两步水热合成法、碱熔融法、盐熔合成法、晶种合成法、有机模板剂法、超声波法、微波辅助法等, 这些合成工艺的主要优缺点如表 2 所示。

表 2 合成沸石分子筛的主要工艺及其优缺点
Table 2 Main processes of synthesizing zeolite molecular sieves and their advantages and disadvantages

方法名称	主要材料	工艺	优缺点
传统水热法 ^[10]	灰渣、碱液(NaOH、KOH、Na ₂ CO ₃)	用碱液等与灰渣按照一定的固液比进行混合, 陈化一定时间后放入反应釜中以适当温度进行晶化, 经洗涤、干燥最终获得产品	工艺简单, 成本低, 但反应时间长, 分子筛杂质多, 纯度低, 产量低
两步水热法 ^[59]	灰渣、碱液、硅铝酸盐	将原料与碱液混合一段时间后, 过滤并检测滤液中的硅铝含量, 根据所测含量添加硅铝酸盐, 晶化、洗涤、干燥获得最终产品	纯度较高, 杂质少, 但操作复杂, 成本高
碱熔融法 ^[60]	灰渣、固体碱、硅铝酸盐	采用碱熔焙烧的方法活化原料, 将碱熔产物进行研磨, 按需要添加硅铝源进行水热反应, 随后洗涤、干燥获得分子筛产品	转化率高, 分子筛纯度高, 节省用水量, 但煅烧成本高
晶种/模板剂合成法 ^[13,61]	灰渣、碱溶液、晶种、模板剂	在晶化过程中, 将晶种(天然沸石)/模板剂引入混匀的反应体系中, 较低的温度下晶化, 洗涤并干燥后得到成品	合成周期缩短, 减少杂晶的生成, 可合成特定产品, 但操作复杂, 增加成本, 有机模板剂法可能具有毒性
逐步升温法 ^[62]	灰渣、碱液	在晶化过程中先以较低温度时间下晶化一段时间, 再升温晶化一段时间来得到目标产物	晶化时间缩短, 粒径分布窄, 但相关研究较少
超声波/微波辐射法 ^[63]	灰渣、碱溶液	在晶化过程中使用微波/超声波照射合成沸目标产物	合成速率快, 粒度均一, 但缺乏大规模工业试验

3.4.1 火力发电厂燃煤灰渣合成沸石

燃煤灰渣中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的总含量在 70% 以上, 同时其硅铝比也是 3 种工业灰渣中最低的, 因此燃煤灰渣在合成沸石分子筛时有更多的选择, 比如利用粉煤灰合成低硅型的 NaA 沸石^[64-65], 高硅型的 NaP 沸石^[66]、Y 型沸石^[67]、X 型沸石^[68] 等。

3.4.2 煤气化灰渣合成沸石

由表 1 可知, 煤气化细渣中的残碳含量占其化学组成的 8.6%~36.1%, 高含碳量是提高合成沸石

结晶率的最大阻碍。通过碱熔融法和两步水热法提取煤气化灰渣中的 Si 和 Al, 可以去除残碳并提高产品纯度^[69], 但这类方法不能充分利用煤气化细渣中的碳资源, 同时碱熔融法和两步水热法具有能耗高或操作复杂等缺点。因此, 利用煤气化灰渣合成沸石的同时充分利用碳组分是目前研究的热点。姚阳阳等^[2]采用水蒸气将煤气化粗渣中的碳组分活化, 通过酸浸去除金属氧化物后, 加入 6%NaOH 溶液中搅拌混合均匀, 添加 3 mL 导向剂(乙二胺四乙酸二

钠), 移入反应釜中 100 ℃ 晶化 15 h, 合成出活性炭/X 型沸石复合吸附材料, 其对亚甲基蓝的吸附量为 93.88 mg/g。Wu 等^[11] 将酸浸处理后的煤气化细渣与 45 mL 2.5 mol/L 的 NaOH 溶液混合, 在 95 ℃ 下搅拌 6 h 后洗涤并干燥, 得到 P 型沸石/碳复合材料, 其对结晶紫的吸附量高达 625.00 mg/g。采用煤气化灰渣与盐酸按固液比 1:3 酸浸, 然后与 5 mol/L 的 NaOH 溶液混合, 并加入 100 目麦饭石作为晶种诱导, 在 140 ℃ 合成了碳/沸石复合材料(图 1), 其对氨氮的吸附能力达到 5.16 mg/g。

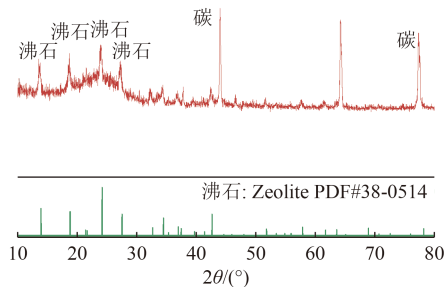


图 1 煤气化灰渣合成碳/沸石的 X 射线衍射

Fig.1 XRD patterns of carbon/zeolite synthesized by gasification ash

3.4.3 铸造灰渣合成沸石

铸造灰渣的硅铝含量是 3 种工业灰渣中最丰富的, 同时较低的烧失量和金属氧化物含量决定了铸造灰渣是合成沸石的优质原料。Mencía 等^[70] 研究表明, 富含 SiO₂ 的灰渣在水热条件下有方沸石的生成。将酸浸处理后的 10 g 铸造粉尘与 12 g NaOH 混合, 在 550 ℃ 下熔融 60 min 冷却, 加入 70 mL 去离子水, 并缓慢滴加 1.9 mol/L 的 NaAlO₂ 溶液 35 mL 以调节混合物的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 1, 室温下搅拌 12 h 后移入反应釜, 95 ℃ 恒温保持 4 h 后洗涤并干燥, 得到 NaA 沸石(图 2), 其对氨氮的吸附量为 33 mg/g。

3.5 合成沸石的主要影响因素

(1) 硅铝比。不同类型的分子筛主要的区别是骨架中的硅铝比的不同, Si/Al 对沸石吸附性能的影响比较大^[71-72]。如 He 等^[71] 报道, 当 Si/Al 为 6 时, 产品以 NaY 沸石分子筛为主; 当 Si/Al 为 4 时, 出现 NaX 沸石的 XRD 衍射峰; 当 Si/Al 为 2 时, 出现 NaA 沸石和 NaP 沸石的衍射峰。

(2) 碱度。碱度即水钠比 $[n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})]$ 影响沸石晶体的尺寸和种类。Benarmap 等^[73] 认为, 在高碱度下形成了更多的核, 有助于减小八面沸石晶体的尺寸。杨效益^[74] 认为, 合适的碱度有利于促进凝胶的溶解速度, 缩短晶化时间。

(3) 陈化。陈化是沸石成核过程中的一个重要

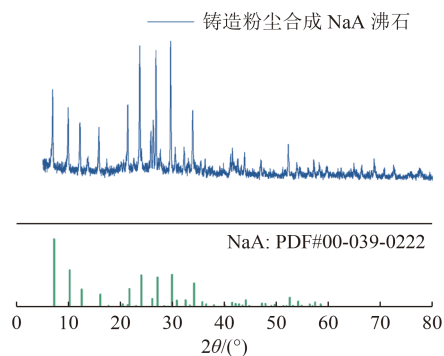


图 2 铸造粉尘合成 NaA 沸石 X 射线衍射

Fig.2 XRD diffraction of NaA synthesized by casting ash

因素, 陈化时间越长, 样品的结晶度越高。陈化过程能够控制晶体尺寸、加速结晶和减少杂质相的形成^[75-76]。Maia 等^[75] 用高岭土研究陈化步骤对 NaA 沸石合成的影响时发现, 陈化步骤可以明显缩短晶化时间。Ahmadon^[76] 在合成纯相 NaX 沸石的过程中证明, 更长的陈化时间会产生更小的颗粒尺寸。

(4) 晶化温度和时间。晶化温度和时间主要影响沸石的成核过程和结晶过程^[75,77]。沸石在结晶过程中的晶体尺寸取决于合成过程中的晶体生长和晶核成核, 而结晶过程的动力主要取决于温度; 晶体生长的活化能(约 60 kJ/mol)远大于成核活化能(约 15 kJ/mol)^[78], 温度的适当提高可以产生高的结晶度。Hui 等^[62] 应用阶跃变化温度(在 90 ℃ 水热处理 1.5 h, 随后升至 95 ℃ 合成 2.5 h)合成 NaA 沸石时发现, 温度的阶跃变化能减少总合成时间, 并提高结晶度。Yang 等^[79] 也报道在较高的水热合成温度下 NaX 沸石的结晶速率增加, 结构趋于形成致密结构的沸石(NaP 沸石)。

4 结论与展望

我国每年产生大量灰渣, 利用燃煤灰渣、煤气化灰渣、铸造灰渣等富含硅铝元素的工业灰渣合成沸石, 是实现这些工业固体废物的高效资源化利用的途径之一。当采用工业灰渣合作沸石时, 其品质受硅铝比、碱度和陈化时间等因素影响, 因此, 在合成沸石时应考虑上述因素。

富含硅铝的工业灰渣合成沸石的研究还有待进一步深入: 1) 铸造灰渣的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的总含量比较高, 是 3 种工业灰渣中硅铝含量最丰富的, 同时较低的烧失量和金属氧化物含量决定了铸造灰渣是合成沸石的优质原料, 但铸造灰渣的 Al₂O₃ 含量相对偏低, 如何调节硅铝比是获得高品质沸石的关键。2) 煤气化灰渣含有比较高的残碳, 常规的合成沸石之前的煅烧除碳预处理, 不但消耗了大量的能源, 同

时也产生 CO_2 , 不利于碳中和, 为此在利用 Al_2O_3 和 SiO_2 合成沸石的同时, 如何利用残碳值得深入研究。3) 沸石合成过程中具有能耗高、用水量大、合成周期长等缺点, 限制富含硅铝的工业灰渣合成沸石的工业化生产, 今后应在合成沸石的性能和经济效益之间达到平衡, 探索出高效的合成工艺。

参考文献

- [1] 宋远明, 钱觉时, 王智. 燃煤灰渣活性差异及来源研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2006, 19(6): 16-18.
SONG Y M, QIAN J S, WANG Z. Experimental study on pozzolanic activity difference among some of coal ashes[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2006, 19(6): 16-18.
- [2] 姚阳阳. 煤气化粗渣制备活性炭/沸石复合吸附材料及其性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018.
- [3] MYMRIN V, BORGO S C, ALEKSEEV K, et al. Galvanic Cr-Zn and spent foundry sand waste application as valuable components of sustainable ceramics to prevent environment pollution[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 107(3/4): 1239-1250.
- [4] 刘璇, 李如燕, 孙可伟, 等. 铸造旧砂再生粉尘和废旧易拉罐原位反应制取 Al_2O_3 颗粒增强 Al-Si 基复合材料的研究[J]. 铸造, 2014, 63(1): 81-84.
LIU X, LI R Y, SUN K W, et al. Research on *in situ* formation of Al_2O_3 particle reinforced Al-Si matrix composites with foundry used sand reclamation dust and waste cans[J]. Foundry, 2014, 63(1): 81-84.
- [5] WU R D, DAI S B, JIAN S W, et al. Utilization of the circulating fluidized bed combustion ash in autoclaved aerated concrete: effect of superplasticizer[J]. Construction and Building Materials, 2020, 237: 117644.
- [6] 赵永彬, 吴辉, 蔡晓亮, 等. 煤气化残渣的基本特性研究[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(3): 110-113.
ZHAO Y B, WU H, CAI X L, et al. Basic characteristics of coal gasification residual[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(3): 110-113.
- [7] XU Y T, CHAI X L. Characterization of coal gasification slag-based activated carbon and its potential application in lead removal[J]. Environmental Technology, 2018, 39(3): 382-391.
- [8] de MATOS P R, MARCON M F, SCHANKOSKI R A, et al. Novel applications of waste foundry sand in conventional and dry-mix concretes[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 244: 294-303.
- [9] HE H F, XU S Y, HAN R Q, et al. Nutrient sequestration from wastewater by using zeolite Na-P1 synthesized from coal fly ash[J]. Environmental Technology, 2017, 38(8): 1022-1029.
- [10] AMONI B D C, FREITAS A D L D, LOIOLA A R, et al. A method for NaA zeolite synthesis from coal fly ash and its application in warm mix asphalt[J]. Road Materials and Pavement Design, 2019, 20(Suppl 2): S558-S567.
- [11] WU Y H, XUE K, MA Q L, et al. Removal of hazardous crystal violet dye by low-cost P-type zeolite/carbon composite obtained from *in situ* conversion of coal gasification fine slag[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 312: 110742.
- [12] CHEN Y G, CONG S L, WANG Q Q, et al. Optimization of crystal growth of sub-micron ZSM-5 zeolite prepared by using $\text{Al}(\text{OH})_3$ extracted from fly ash as an aluminum source[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 349: 18-26.
- [13] ZHANG Y N, CHEN Y G, KANG W, et al. Excellent adsorption of Zn(II) using NaP zeolite adsorbent synthesized from coal fly ash via stage treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120736.
- [14] 国家统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2018.
- [15] 严博文, 叶长文, 龚锐, 等. 响应曲面分析优化改性粉煤灰漂珠对水中氟的吸附性能及机理研究[J]. 环境科学研究, 2019, 32(4): 709-717.
YAN B W, YE C W, GONG R, et al. Optimization study of adsorption parameters for removal of fluoride by fly ash cenospheres modified with calcium using response surface methodology[J]. Research of Environmental Sciences, 2019, 32(4): 709-717.
- [16] 宋远明, 钱觉时, 王智. 燃煤灰渣活性研究综述[J]. 粉煤灰, 2007, 19(1): 44-46.
SONG Y M, QIAN J S, WANG Z. Summary of study of coal slag activation[J]. Coal Ash China, 2007, 19(1): 44-46.
- [17] 郑志龙, 向丛阳, 黄凯, 等. 固硫灰渣作水泥混合材的应用研究[J]. 水泥工程, 2018(5): 64-65.
ZHENG Z L, XIANG C Y, HUANG K, et al. Application study on the sulfurous slag using as cement mixture[J]. Cement Engineering, 2018(5): 64-65.
- [18] 李国栋. 粉煤灰的结构、形态与活性特征[J]. 粉煤灰综合利用, 1998(3): 37-40.
LI G D. Characteristics of structure, shape and activity of fly ash[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 1998(3): 37-40.
- [19] 钱觉时, 王智, 张玉奇. 粉煤灰的矿物组成(下)[J]. 粉煤灰综合利用, 2001, 14(4): 24-28.
QIAN J S, WANG Z, ZHANG Y Q. Mineral composition of fly ash (the third part)[J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2001, 14(4): 24-28.
- [20] 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, 14(1): 9-14.
- [21] 郭俊温. 粉煤灰合成沸石及氨氮吸附性能的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2011.
- [22] 王朝强, 李昌文, 谭克锋. 沸腾炉渣作为新型建材原材料的研究[J]. 粉煤灰, 2015, 27(4): 16-17.
WANG C Q, LI C W, TAN K F. Study of boiling slag as new building raw material[J]. Coal Ash, 2015, 27(4): 16-17.
- [23] 李燕. 沸腾炉渣用作混凝土掺和料的试验研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2009.
- [24] 周宛谕. 灰渣资源化综合利用试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [25] 盛羽静. 气流床气化灰渣的理化特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- [26] 王成永. 铸造废砂和炉渣在道路基层中的应用研究[D]. 鞍山:

- 辽宁科技大学, 2015.
- [27] IQBAL M F, LIU Q F, AZIM I. Experimental study on the utilization of waste foundry sand as embankment and structural fill[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 474: 012042.
- [28] 谭俊华, 史熙亮, 朱开金, 等. 利用低品位铝矾土和铸造废砂制备高贝利特硫铝酸盐水泥的研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(12): 4284-4290.
- TAN J H, SHI X L, ZHU K J, et al. Preparation of high belite sulphoaluminate cement by low grade bauxite and foundry waste sand[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(12): 4284-4290.
- [29] 王敏. 铸造粉尘-粉煤灰地质聚合物材料的试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [30] 王敏, 吴勇生, 李如燕, 等. 铸造粉尘-粉煤灰地质聚合物的力学性能和微观结构分析[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(7): 1346-1351.
- WANG M, WU Y S, LI R Y, et al. Mechanical properties and microstructure analysis of casting dust-fly ash based geopolymer[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(7): 1346-1351.
- [31] LIU S Q, QI C, JIANG Z, et al. Mineralogy and geochemistry of ash and slag from coal gasification in China: a review[J]. International Geology Review, 2018, 60(5/6): 717-735.
- [32] 卢珊珊. 气流床煤气化灰渣的特性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- [33] PAN C C, LIANG Q F, GUO X L, et al. Characteristics of different sized slag particles from entrained-flow coal gasification[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(2): 1487-1495.
- [34] HUANG S, WU S Y, WU Y Q, et al. Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from updraft fixed-bed biomass gasification ash[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 136: 108-118.
- [35] SABOUR M R, AKBARI M, DEZVAREH G. Utilization of color change and image processing to evaluate the waste foundry sand reclamation level[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(1): 1025-1031.
- [36] ABICHOU T, BENSON C H, EDIL T B. Foundry green sands as hydraulic barriers: laboratory study[J]. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 2000, 126(12): 1174-1183.
- [37] IZIDORO J D C, FUNGARO D A, dos SANTOS F S, et al. Characteristics of brazilian coal fly ashes and their synthesized zeolites[J]. Fuel Processing Technology, 2012, 97: 38-44.
- [38] 胡文豪. 煤气化渣铝硅组分活化分离与资源化利用基础研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2019.
- [39] WU S Y, HUANG S, JI L Y, et al. Structure characteristics and gasification activity of residual carbon from entrained-flow coal gasification slag[J]. Fuel, 2014, 122: 67-75.
- [40] LIU S, WEI J L, CHEN X T, et al. Low-cost route for preparing carbon-silica composite mesoporous material from coal gasification slag: synthesis, characterization and application in purifying dye wastewater[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2020, 45(6): 4647-4657.
- [41] 纪昌勇. 提高旧砂回用技术 创建高效绿色铸造[J]. 金属加工(热加工), 2015(17): 5-6.
- [42] APITHANYASAI S, SUPAKATA N, PAPONG S. The potential of industrial waste: using foundry sand with fly ash and electric arc furnace slag for geopolymer brick production[J]. Heliyon, 2020, 6(3): e03697.
- [43] 张萌根. 铸造粉尘/天然橡胶复合材料的制备与性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2019.
- [44] AHMED D N, NAJI L A, FAISAL A A H, et al. Waste foundry sand/MgFe-layered double hydroxides composite material for efficient removal of Congo red dye from aqueous solution[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 2042.
- [45] HOLLER H, WIRSCHING U, PERNKLAU E. Experiments on the hydrothermal formation of zeolites from fly-ash[J]. Fortschritte Der Mineralogie, 1983, 61(1): 92-93.
- [46] LIN C F, HSI H C. Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(4): 1109-1117.
- [47] QUEROL X, MORENO N, UMAÑA J C, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview[J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50(1/2/3/4): 413-423.
- [48] 徐如人, 庞文琴. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [49] 李鑫媛, 冀晓东, 张晓, 等. 氧化铁改性沸石对Se(IV)的吸附性能及试验废物再利用研究[J]. 环境科学研究, 2021, 34(4): 945-952.
- LI X Y, JI X D, ZHANG X A, et al. Adsorption characteristics of Se(IV) on iron oxid modified zeolite and waste reuse[J]. Research of Environmental Sciences, 2021, 34(4): 945-952.
- [50] 奚道国, 张瑞斌, 周乃, 等. 铝污泥复合填料特性及在人工湿地中的应用[J]. 环境工程技术学报, 2019, 9(5): 552-558.
- XI D G, ZHANG R B, ZHOU N, et al. Characteristics of aluminum sludge composite filler and its application in constructed wetlands[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2019, 9(5): 552-558.
- [51] RÍOS R C A, WILLIAMS C D, ROBERTS C L. A comparative study of two methods for the synthesis of fly ash-based sodium and potassium type zeolites[J]. Fuel, 2009, 88(8): 1403-1416.
- [52] 吴连凤. 粉煤灰制备分子筛及性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- [53] 刘爽, 杨立荣, 郝瑞瑞, 等. 粉煤灰分子筛的制备及其研究[J]. 应用化工, 2019, 48(12): 2978-2982.
- LIU S, YANG L R, HAO R R, et al. Preparation and study of fly ash molecular sieve[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(12): 2978-2982.
- [54] 吴艳, 翟玉春, 尹振, 等. 粉煤灰酸法提取氧化铝过程的机械研磨活化研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 71-73.
- WU Y, ZHAI Y C, YIN Z, et al. Study on mechanical grinding activation fly ash and acid leaching of aluminium oxide[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(1): 71-73.

- [55] LIU S, CHEN X, AI W, et al. A new method to prepare mesoporous silica from coal gasification fine slag and its application in methylene blue adsorption[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 212: 1062-1071.
- [56] RÍOS C A, WILLIAMS C D. Synthesis of zeolitic materials from natural clinker: a new alternative for recycling coal combustion by-products[J]. Fuel, 2008, 87(12): 2482-2492.
- [57] ZHU D D, ZUO J, JIANG Y S, et al. Carbon-silica mesoporous composite *in situ* prepared from coal gasification fine slag by acid leaching method and its application in nitrate removing[J]. Science of the Total Environment, 2020, 707: 136102.
- [58] 黄佳佳. 粉煤灰合成NaA(X型)分子筛及其对碱性染料废水的吸附研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.
- [59] CARDOSO A M, HORN M B, FERRET L S, et al. Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 69-77.
- [60] BUKHARI S S, BEHIN J, KAZEMIAN H, et al. Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: a review[J]. Fuel, 2015, 140: 250-266.
- [61] LAROSA J L, KWAN S, GRUTZECK M W. Zeolite formation in class F fly ash blended cement pastes[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(6): 1574-1580.
- [62] HUI K S, CHAO C Y H. Pure, single phase, high crystalline, chamfered-edge zeolite 4A synthesized from coal fly ash for use as a builder in detergents[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 137(1): 401-409.
- [63] SIVALINGAM S, SEN S. An ultra-fast non-conventional waste management protocol to recycle of industrial fly ash into zeolite X[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(34): 34693-34701.
- [64] JIANG Z Q, YANG J, MA H W, et al. Synthesis of pure NaA zeolites from coal fly ashes for ammonium removal from aqueous solutions[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2016, 18(3): 629-637.
- [65] IQBAL A, SATTAR H, HAIDER R, et al. Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 219: 258-267.
- [66] WDOWIN M, FRANUS M, PANEK R, et al. The conversion technology of fly ash into zeolites[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2014, 16(6): 1217-1223.
- [67] IZQUIERDO M T, JUAN R, RUBIO B, et al. No removal in the selective catalytic reduction process over Cu and Fe exchanged type Y zeolites synthesized from coal fly ash[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016, 38(9): 1183-1188.
- [68] 陈彦广, 于丰铭. 利用粉煤灰制备X型分子筛的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3): 727-732.
- [69] 赵鹏德, 吉文欣, 张世越, 等. 宁东煤气化细渣固相碱熔制备单一相A型沸石[J]. 石油学报(石油加工), 2020, 36(5): 1031-1038.
- [70] ZHAO P D, JI W X, ZHANG S Y, et al. Preparation of single phase zeolite A by solid phase alkali fusion synthesis of fine slag from ningdong coal gasification[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2020, 36(5): 1031-1038.
- [71] de la VILLA MENCÍA R, GOITI E, OCEJO M, et al. Synthesis of zeolite type analcime from industrial wastes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 293: 109817.
- [72] HE W Y, GONG H, FANG K, et al. Revealing the effect of preparation parameters on zeolite adsorption performance for low and medium concentrations of ammonium[J]. Journal of Environmental Sciences, 2019, 85: 177-188.
- [73] 贺框. 粉煤灰制备NaA型沸石分子筛及其对重金属离子吸附的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [74] BENARMAS R B, BENGUEDDACH A, di RENZO F. Effectiveness of the tetramethylammonium size-modifier in the synthesis of faujasite nanocrystals[J]. Catalysis Today, 2014, 227: 33-36.
- [75] 杨效益. 连续晶化法合成高性能4A沸石的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [76] MAIA A Á B, DIAS R N, ANGÉLICA R S, et al. Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon Kaolin waste[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(3): 2924-2929.
- [77] AHMADON A, NAZIR L S M, YEONG Y F, et al. Formation of pure NaX zeolite: effect of ageing and hydrothermal synthesis parameters[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 458: 012002.
- [78] ZHANG X, TANG D X, ZHANG M, et al. Synthesis of NaX zeolite: influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the particulate properties of zeolite crystals[J]. Powder Technology, 2013, 235: 322-328.
- [79] SUBOTIĆ B, BRONIĆ J, ANTONIĆ T. Combining a structure envelope with chemical information to solve complex zeolite structures from powder data[C]//Proceedings of the 12th International Zeolite Conference. Baltimore, 1998: 2057-2064.
- [79] YANG S Y, VLESSIDIS A G, EVMIRIDIS N P. Influence of gel composition and crystallization conditions on the conventional synthesis of zeolites[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(5): 1622-1631. ⊕