



Research progress on synthesis methods of molecular sieves from waste-based polymer and its applications in industrial wastewater treatment

Chen ZHANG¹, Cheng YANG¹, Mingyang LI^{1,2,3*}, Xiangpeng GAO¹, Xiankun YU⁴, Xiong TONG³, Hongming LONG²

1. School of Metallurgy and Resource, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

3. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China

4. National Engineering Research Center of Huawei High Efficiency Cyclic Utilization of Metal Mineral Resources, Ma'anshan, Anhui 243000, China

Abstract: Geopolymer is an inorganic gel material with a three-dimensional network structure, which has a wide source of raw materials, simple preparation process, low energy consumption, and low pollution. It has the characteristics of excellent adsorption, high acid, and alkali corrosion resistance, and strong mechanical properties. Molecular sieve is an environmentally friendly adsorption materials with the advantages of uniform internal pore, large specific surface area, and high reaction selectivity. Molecular sieves can be formed from geopolymer under certain conditions due to the relationship of material transfer and structure inheritance with geopolymer. Industrial waste residue rich in silicon and aluminum elements can be used to prepare geopolymers and molecular sieves. Due to its own characteristics, molecular sieves are often used as adsorbent to treat industrial waste water, so as to realize the purpose of resource utilization and "waste treatment with waste". This work summarizes the geological polymer-based research progress of molecular sieve synthesis and application of industrial waste water, the introduction of molecular sieve raw material sources and material performance characteristic. The utilization of fly ash, tailings, slag geological polymer based material such as the preparation of molecular sieve synthesis method is summarized. The present situation of the application of molecular sieve material handling industrial waste water is analyzed. To explore more economical and advanced synthesis technology of molecular sieve and promote industrial application are prospected.

Key learning points:

- (1) The material sources and properties of waste-based geopolymers and molecular sieves are introduced.
- (2) The advantages and disadvantages of waste-based geopolymer based molecular sieves synthesis methods are analyzed and summarized.
- (3) The application of waste-based geopolymer based molecular sieve in industrial wastewater is introduced.
- (4) The development and application of waste-based geopolymer based molecular sieves are prospected.

Key words: geological polymer; molecular sieve; synthesis method; industrial wastewater; industrial waste

收稿: 2021-05-06, 修回: 2021-08-29, 网络发表: 2021-09-24; Received: 2021-05-06, Revised: 2021-08-29, Published online: 2021-09-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51904001); 安徽省自然科学基金青年项目(编号: 2008085QE223); 博士后科学基金(编号: 2020M673590XB); 安徽省重点研究和开发计划项目(编号: 201904a07020044; 201904a07020054); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学)开放基金(编号: JKF20-05)

作者简介: 张晨(1996-), 女, 安徽省合肥市人, 硕士研究生, 材料科学与工程专业, E-mail: 3286128250@qq.com; 通讯联系人, 李明月, E-mail: my.l@outlook.com.

引用格式: 张晨, 杨诚, 李明月, 等. 尾废地质聚合物制备分子筛的合成方法及在工业废水处理中的应用研究进展. 过程工程学报, 2022, 22(6): 720-733.

Zhang C, Yang C, Li M Y, et al. Research progress on synthesis methods of molecular sieves from waste-based polymer and its applications in industrial wastewater treatment (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2022, 22(6): 720-733, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.221151.

尾废地质聚合物制备分子筛的合成方法及在工业废水处理中的应用研究进展

张晨¹, 杨诚¹, 李明阳^{1,2,3*}, 高翔鹏¹, 于先坤⁴, 童雄³, 龙红明²

1. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 安徽工业大学冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243032

3. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

4. 华唯金属矿产资源高效循环利用国家工程研究中心有限公司, 安徽 马鞍山 243000

摘要:地质聚合物是具有三维立体网状结构的无机凝胶材料,具有原料来源广泛、制备工艺简单、耗能小、污染低、有优良的吸附性、较高耐酸碱腐蚀性和较强机械性能等特点。分子筛具有内部孔道均匀、比表面积大、反应选择性高等优点,是一种特殊高效的吸附材料。由于与地质聚合物存在物质传递和结构遗传的关系,分子筛可在一定条件下由地质聚合物转化而成。富含硅铝元素的工业废渣均可制备地质聚合物和分子筛,由于其自身特点,常被用作吸附剂处理工业废水,从而实现资源化利用和“以废治废”的目的。本工作综述了尾废地质聚合物制备分子筛合成和在工业废水处理中的应用的研究进展,介绍原料来源和材料性能特点,总结利用粉煤灰、尾矿、矿渣等材料制备地质聚合物基分子筛的合成方法,分析了分子筛材料处理工业废水的应用现状,对寻找到更加经济先进的分子筛合成工艺和推广工业化应用进行了展望。

要 点:

- (1) 介绍尾废地质聚合物和分子筛的材料来源和性能特点。
- (2) 分析和总结了尾废地质聚合物基分子筛的合成方法和优缺点。
- (3) 介绍尾废地质聚合物基分子筛在工业废水处理中的应用。
- (4) 展望尾废地质聚合物基分子筛技术发展和应用推广。

关键词:地质聚合物;分子筛;合成方法;工业废水;工业尾废

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2022)06-0720-14

1 前言

工业在快速发展的同时产生了大量的固体废弃物,处理废弃物主要通过填埋堆积方式,占用了有限的土地资源,据报道经20年的浸出和降解,还有超过93%的废弃物浸出溶液有毒害性^[1]。氨氮硫磷等物质容易造成水体富营养化,对生态造成极大破坏^[2,3],Pb, Cu, Hg, Ni, Cr, Cd, As, Zn等重金属可在环境中发生迁移、富集和转化,能够通过水和食物链被人体摄入,损伤神经中枢系统、肾脏、肝脏等,严重危害人类身体健康^[4]。

工业固废主要包括高炉渣、钢渣、赤泥、粉煤灰、煤矸石、煤渣等^[5]。随着经济建设发展,我国工业固废排放量巨大并呈现上升趋势,对大气、土壤和水环境造成污染威胁^[6]。2019年全国工业固体废物产生量为35.43亿吨,比上年增长1.68%,累计库存达到600亿吨;而同年综合利用量为19.49亿吨,综合利用率仅为55%,工业固废的综合利用亟待提升^[7]。利用工业废渣制成地质聚合物是提高工业固废综合利用的重要手段之一,据报道,

工业废渣可以作为原料制备无机绿色新型胶凝材料地质聚合物^[8],原料已由传统的煅烧高岭土等扩展至具有水硬活性的工业废渣,包括高炉水渣、钢渣、粉煤灰、废砖粉、自然煤矸石、废玻璃、城市垃圾焚烧后的炉渣等。

尾废地质聚合物分子筛是一种多孔硅铝酸盐类晶体材料,可由尾废地质聚合物转化而成。由于其具备孔隙小且孔洞大小均匀、相互连通的优点,并且有较高比表面积和微孔体积,能够选择性分离不同尺寸的分子^[8,9];另外,分子筛的化学、热和机械稳定性强,被认为是优良的吸附剂,可用于处理工业废水。环境污染是人类可持续发展所要解决的重要问题,利用工业固废制备多孔地质聚合物和分子筛并用于废水处理,是“以废治废”的典型案列,具有极大的应用前景。

2 尾废地质聚合物制备分子筛的材料来源及特点

2.1 尾废地质聚合物的性能特点

地质聚合物是由硅氧四面体和铝氧四面体聚合而成的三维网络结构凝胶体,由法国 Davidovits^[10]最早提出。富含硅铝质原料在非高温和强碱溶液中发生解聚、缩聚和网络凝胶化形成硅铝酸盐胶凝材料,具有优异的物理化学性能。碱基地质聚合物的分子表达式^[10]为

$$M_x \left[-(\text{Si}-\text{O}_2)_Z - \text{Al}-\text{O} \right]_n \cdot w\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

其中, M 为碱金属元素, x 为碱金属离子数目, Z 为聚合物结构单元中硅氧四面体的数目, 一般取 1, 2, 3, n 为地质聚合物的聚合度, w 为化学结构水的数目。

尾废基地质聚合物消耗工业固体废弃物包括赤泥、高岭土、粉煤灰、尾矿等原料, 且制备过程无需煅烧也不使用石灰石, 避免了资源消耗, 减少了碳足迹。地质聚合物是以共价键为主连接的三维网络结构, 具有出色的力学和机械性能、绿色环保、早强快硬等特点^[11,12], 可有效固化重金属离子, 还具有耐腐蚀、耐久性好、界面结合强、耐高温隔热效果好等优点, 可替代传统水泥, 减小对环境的负面影响^[13]。

2.2 尾废基地质聚合物制备分子筛的材料来源及类型

地质聚合物和分子筛的结构、化学组成相似, 利用尾废基地质聚合物制备分子筛产品极大提高其使用价值, 近年来也成为无机非金属材料研究的热门领域之一。学者研究多孔材料的生产原料时认为活性硅铝酸盐可制备地质聚合物基分子筛, 其不仅限于天然矿物如黏土、高岭土等, 还可以利用工业固体废弃物, 包括粉煤灰、炉渣、矿渣、钢渣、熔岩等。更有研究发现分子筛制备所用激活剂不仅限于碱金属、碱金属氢氧化物, 还包括氧化物、卤化物、有机基组, 因此原料选择范围巨大, 为尾废的处理提供了有效经济的资源化方式, 对缓解环境污染问题大有裨益。

Davidovits^[10]改变制备反应条件得到无定形相的三维网络凝胶体。Provis 等^[14]发现地质聚合物存在纳米晶体并认为它是一种类沸石材料。Cui 等^[15]利用透射电镜观察到 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ 地质聚合物存在纳米有序结构并发现类沸石结构, 认为其与沸石存在物质和结构遗传关系。从化学成分上来看两者类似, 因为尾废基地质聚合物主要为硅铝比在 1~3 的无机硅铝酸盐, 低硅沸石分子筛的制备原料主要为高活性硅、铝物质, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 和 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 都是基本结构单元。矿物聚合反应时, 在高碱性条件下铝硅酸盐溶解并聚合产生 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 键。Xu 等^[16]认为任何 $\text{Si}-\text{Al}$ 质氧化物都可以作为地质聚合物合成的理想材料, 与碱激发剂发生化学反应。现阶段常用原料如粉煤灰、偏高岭土、矿渣、煤矸石等都富含 SiO_2 、 Al_2O_3 成分。尾废材料同样可以用于分子筛的合成, 刘思琴等^[17]探究发现粉煤灰和煤矸石均可以合成沸石分

子筛, 但粉煤灰活性更好, 被认为是合适的原料。基于类似的化学组成和结构, 科学家相继研究将无定形地质聚合物凝胶转化为地质聚合物基分子筛的方法。王源慧等^[18]报道利用偏高岭土合成沸石分子筛时, 水热产物的种类受水热条件改变的影响。王源慧等^[18]制备 P 型分子筛采用地质聚合物块体整体转化为分子筛块体的工业化新方法, 克服了粉末状分子筛二次成型和难回收的缺点。工业固体废弃物中含有大量硅铝元素, 利用其制备地质聚合物并转化制备分子筛, 可大幅消耗工业固废和降低对环境的长期污染。

地质聚合物基分子筛分类形式多样, 根据孔径大小分为微孔分子筛(孔径 $< 2 \text{ nm}$)、介孔分子筛(孔径为 $2 \sim 50 \text{ nm}$)、等级孔分子筛(同时存在不同级别孔道)和多孔金属有机骨架(MOFs)^[19]。其中尾废基地质聚合物基分子筛按照原料成分可以分为粉煤灰基地质聚合物基分子筛、偏高岭土基地质聚合物基分子筛、复合型地质聚合物基分子筛等。废置的粉煤灰长期堆积严重危害环境和人体健康。相比以往用于水泥、混凝土掺料和回填道路, 用其制备分子筛是实现高值利用的有效途径之一^[20]。贺龙强等^[21]煅烧粉煤灰和烧碱得到的 4A 分子筛对六价铬的去除率随时间和投加量增加而增大, 最终趋于平衡, 良好的吸附性能和离子交换性能主要依靠分子筛均匀的微孔结构和官能团。pH 值为中性时铬离子与分子筛上的羟基生成氢键, 联合材料的吸附作用能去除大量六价铬。整个吸附过程符合 Freundlich 吸附等温式, 以物理吸附为主, 因此粉煤灰基分子筛的吸附效果出色。

偏高岭土是天然高岭土经高温煅烧形成的分子不规则排列的无水硅酸铝矿物掺料, 具有热力学介稳态和火山灰活性的特点, Al_2O_3 和 SiO_2 含量高, 在碱性物质作用下可以制备地质聚合物凝胶材料。张锦等^[22]将煅烧的偏高岭土混合水玻璃搅拌成地质聚合物匀浆, 利用模具和高温反应釜转化为八面沸石膜。通过渗透汽化实验和模型分析, 八面沸石膜具有优秀的膜渗透通量和分离因素, 能应用于工业化醇水分离和有机苯的分离去除, 具有巨大现实意义。王源慧等^[18]研究发现改变水热时间、碱度和水热温度可以控制偏高岭土基地质聚合物转化为不同类型的沸石分子筛。偏高岭土自然矿物不仅成分稳定, 且加工产物常表现出良好和稳定的机械力学性能。

复合型地质聚合物与前者存在明显差别, 它是碱性物质混合两种或者两种以上硅铝质原料形成的地质聚合物凝胶材料, 能保证单组分地质聚合物性能不下降的情况下综合一种及以上硅铝质固废原料, 实现大宗固废

资源的综合循环利用,因而受到广泛关注。Lei等^[23]采用偏高岭土和矿渣制备地质聚合物,通过原位热固化制备的(M/SZMs)沸石微球对 Cs^+ 和 Sr^{2+} 具有良好的吸附效果。将自然硅铝质矿物与固废(如粉煤灰、矿渣、尾矿等)混合可改善地质聚合物的性能和降低生产成本,正确设计原料配比能获得优异性能的复合型产物。各组分物质的量比、水玻璃模数、硅铝质盐与碱激发剂的物质的量比等均是影响产品性能的重要因素。因此复合型地质聚合物基分子筛具有广阔的应用前景和研究发展空间。

3 尾废基地质聚合物制备分子筛的合成方法

电力工业废弃物粉煤灰,煤炭开采过程产生的煤矸石、偏高岭土等均可作为分子筛的合成原料^[24]。分子筛的合成方法是包括地质聚合物基分子筛合成和传统分子筛合成工艺的更广泛的制备方法。相较于传统的分子筛合成工艺成本高和生成物容易造成二次污染,近年来地质聚合物基分子筛的合成工艺得到不断改进。原料由高纯度偏高岭土等扩展至工业固体废弃物,并在原有工艺基础上改进和创新,合成过程简单高效和合理化,使化学药品的使用量大幅降低,减少了制备环节对环境的污染,同时降低了成本。

与传统分子筛合成时原料不同,地质聚合物基分子筛主要利用硅铝酸盐工业废弃物和硅铝酸盐矿物,原料具有来源广、成本低和绿色环保的特点;传统合成分子筛使用的 SiO_2 和铝酸钠等化学试剂价格昂贵,不利于实际生产推广。前者主要消耗固体废弃物,并增加工业固废的附加值,符合绿色环保的科学发展观。

地质聚合物基分子筛由地质聚合物作为前驱体转化得到,其途径主要有两种,包括块状地质聚合物在适合养护条件下直接转化和放入高压反应釜中晶化成地质聚合物分子筛。在常温或低于 80°C 即可得到地质聚合物,制备较简单。相较传统分子筛直接合成原粉,粉末形态的缺陷表现在实际应用和回收方面存在较大限制,例如后期的二次成型操作烦琐复杂,而地质聚合物直接整体转换成分子筛,能简化工艺,具有造型可控的优点。

3.1 水热合成法

水热合成方法是制备分子筛常用方法之一,其过程是把活性硅铝酸盐原料(如粉煤灰、尾矿)和碱激活剂(NaOH 与水玻璃溶液)混合成浆料并置于一定水热温度的反应釜中晶化得到分子筛晶体。其原理是碱性物质打破硅铝酸盐中的 Si-O 和 Al-O 键,反应生成可溶性

硅,并破坏晶态结构的稳定性,提高活性。水热温度一般不高,但陈化和晶化时间长造成合成效率较慢是亟待解决的问题。

开发新的分子筛制备工艺和简便的合成条件有望促进固体废弃物的高效利用。反应体系中碱度、原料硅铝比、水热时间、水热温度等条件均对合成地质聚合物基分子筛有影响。张西玲等^[25]将抗压强度和钙离子交换量作为测定指标,探究不同工艺因素对粉煤灰-锰渣基分子筛合成的影响。研究发现两指标先随硅铝比和碱度增加而提高,因为硅含量提高能增加地质聚合物凝胶,从而有利于分子筛合成,但达到临界值后结晶度会降低;适当提高碱度有利原料溶解度增加而影响产率。另外也需合适的水热时间,时间过短时反应不完全,时间过长因过度水解会导致晶体结构疏松,材料抗压强度和钙离子交换量降低。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱(FT-IR)分析可知水热产物中具有纯度较高的NaP型分子筛。研究结果表明在碱浓度 3.0 mol/L ,水热温度 70°C 和水热 24 h 的条件下原位转化的NaP型分子筛抗压强度较好、对钙离子交换能力强。

水热时间和团聚会对分子筛形貌产生影响,皆昌毓等^[26]以粉煤灰为原料,经活化焙烧-酸洗-碱溶-室温陈化-水浴晶化制得分子筛,经SEM和XRD表征分析发现分子筛外观毛糙、形状不规则,推测水热时间长和反应平缓不利于分子筛形貌形成;另外,分子筛团聚现象严重可能因为水浴反应平缓、震荡分散效果不明显。

水热温度和时间会直接影响分子筛晶体的生长和类型,研究发现偏高岭土原位水热合成P型分子筛时,水热时间 24 h 时获得特征峰明显、结晶度较好的球状分子筛晶体;而水热时间为 36 h 时分子筛表面变得粗糙,形状不规则,水热产物是FAU型和NaA型分子筛; 100°C 最有利于生成纯度高的P型分子筛,同时控制 NaOH 浓度 2.0 mol/L 、水热时间 24 h 时,所得到P型分子筛尺寸均匀、结晶度最好。另外,改变水热条件,产物中还会出现八面沸石、方钠石和NaA型分子筛^[18]。由此可见合理控制水热时间和温度可作为提高产品纯度的有效手段。仇秀梅^[27]将粉煤灰与改性水玻璃混合浆料浇筑在模具中获得粉煤灰基地质聚合物凝胶体,并在水热温度 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 下,加入 NaOH 晶化得到FAU型分子筛,经过表征发现水热产物结晶纯度高、形貌规则。改变原料配比和反应条件还能得到NaP型分子筛等不同类型的产物。de Rossi等^[28]利用生物质粉煤灰与偏高岭土在 60°C 固化合成P型分子筛具有较大表面积,有利于吸附重金属离子和进行离子交换,但是具体的实际废水应用和再生效

果还需要继续验证。张锦等^[22]控制水热温度 80℃ 和水热时间 9~15 h, 将煅烧高岭土与改性水玻璃混合来制备 FAU 型膜晶粒细小均匀, 分离因数和渗透通量较高。水热温度通过改变渗透扩散速率对分离性能起作用, 因此要避免温度过高导致膜内大孔效应以保证沸石膜良好的选择扩散性和分离因数; 为解决较久水热时间下晶体溶解与较高纯度需求间的矛盾, 采用延长养护时间并缩短晶化时间的方法可以提高纯度和形成产物表面致密结构从而具有较高抗压强度。

研究者一直致力于提高产品性能, 水热技术也在实际中不断发展和优化。为克服传统沸石膜较差的力学性能对应用推广的极大限制, 研究发现利用偏高岭土基地质聚合物水热合成的自支撑八面沸石膜表现出较高的稳定性, 对醇水体系的分离效果良好。这种新型沸石膜保持着出色的分离性能和高热稳定性, 同时依靠良好力学性能和重复利用性在工业分离领域有很大应用潜力^[29]。

工业生产中降低分子筛制备成本和开拓应用范围是目前研究的重点之一。邹萍^[30]提出粉煤灰焙烧活化和直接提取硅铝源两种预处理工艺。直接提取硅铝源包括酸浸提铝和残渣碱溶提硅, 能保证原料纯度、成本低、产品质量好, 但酸碱性废液的循环使用和性能应用需要系统、深入地研究。

添加导向剂在一定程度上可以提高分子筛的结晶度, 例如, 对于煤系高岭土, 水热合成过程添加导向剂可制备出纯度高、颗粒均匀、结精度高的 NaY 型分子筛, 通过 XRD 和 FT-IR 分析发现, 随导向剂老化时间延长, NaY 分子筛的衍射峰增强, 分子筛结晶度增大, 主要是因为导向剂作用下胶体变稳定, 形成较多晶核; 12 h 后分子筛结晶度随着缩聚反应进行和导向剂活性降低而减小。该工艺仅在实验室进行, 在工业废水处理的实际应用有待探索^[31]。

水热法作为地质聚合物基分子筛一种常用合成方法, 硅铝比、碱度、水热温度和时间等都是它重要的工艺因素, 水热合成法的优点包括水热产品纯度高、结晶度好、分散性大、粒度易控制, 又兼具反应久、成本高、形状不规则的不足。因此目前对于水热法合成分子筛预处理工艺的选择、工艺参数的优化和工业应用的推广还需不断地深入探索。寻找效率高、质量好和成本低的水热方法仍然是重要研究内容。

3.2 微波辅助合成法

微波辅助合成是将富含活性硅铝酸盐矿物和工业固废与碱液充分拌合, 经微波辐射再水浴晶化得到地质聚合物基分子筛的方法。水热合成方法发展最为成熟,

但是传统水热法反应效率低, 微波加热系统主要通过加快硅和铝溶解来实现缩短活化时间, 为避免晶化后期微波加速形核和抑制结晶的缺陷往往在反应后期配合水浴加热法, 这种两段式的合成方法叫作微波辅助合成法。

微波辐射能显著提高分子筛晶体成核和长大速率但不利于晶体增长。訾昌毓等^[26]将粉煤灰经焙烧活化成沸石分子筛, 研究发现微波晶化的产品量和产率均远低于水浴晶化, 因为其晶化反应太过剧烈, 会溶解刚生成的片状沉淀, 研究者试图降低温度和震荡强度, 但因难以控制而效果不显著, 最后采用前期微波晶化 20 min 和后期水浴晶化的方法获得形貌规则、结构致密的分子筛, 推断微波处理可使晶化反应更加剧烈, 有利于形成规则形状。但控制好微波辐射时间是分子筛合成工艺的关键。通过调节碱度来控制硅酸根、铝酸根聚合度可提高产物方钠石的结晶度, 通过加入晶种诱导能形成分子筛晶体和提高纯度, 溶液中碱性金属离子可改变分子筛晶体类型。金属阳离子进入分子筛骨架后的结构导向作用表现为体积小的 Na^+ 与水分子发生剧烈反应, 它将水分子原来的氢键打破形成 M^+-O , 而对体积大的阳离子影响较弱。

微波加热和传统水热合成耦合不仅缩短水热时间, 还提高晶化速度、优化性能。刘思琴等^[17]以粉煤灰为原料对比研究了水热法和微波辅助合成法制取分子筛, 研究表明微波辅助合成能够有效降低活化时间和晶化时间, 分别由 48 和 98 h 降至 130 和 30 min 以下, 生产效率大幅度提高。孟桂花等^[32]以新疆粉煤灰通过微波法制备 P 型分子筛时不但将晶化时间缩短至 10 min, 且得到晶型好、粒度均匀的产品, 其对钙离子交换能力达到 442.46 mg/g, 可应用于污水处理, 解决废水重金属离子的污染问题。

微波辅助合成法是结合微波辐射与水热晶化的新型复合技术, 相比传统水热合成法, 反应体系中微波辐射使反应物充分均匀地混合、加热, 最终得到细小均一的分子筛晶体, 但现阶段微波辅助合成法仍存在反应副产物多、纯度低等缺点, 影响合成工艺和产品效果的主要因素包括活化剂种类、陈化时间、硅铝原料等。改善现有机机械研磨技术和废液处理方法都是迫切要解决的问题。

3.3 碱熔融-水热法

碱熔融-水热法一般是在 700℃ 以上温度将碱熔产物混合硅铝质盐进行焙烧后研磨, 最后通过水热法合成分子筛。焙烧主要作用是活化硅铝成分, 以及将原料中惰性相包括石英和莫来石结构彻底破坏, 避免影响产物

品质。在对粉煤灰进行表面活化后,表面活性基团和活性位点均增加,从而改变产物晶体结构、吸附和反应性能。将混合物加入去离子水搅拌,并转移到反应釜中水热晶化可得到分子筛。

宫振宇等^[33]采用碱熔融-水热合成工艺,将电厂的粉煤灰与固体 NaOH 拌和制备 A 型分子筛,在 600℃ 碱熔融温度下水热时间 24 h 得到晶粒大小均一、分散度好、形状规则的分子筛晶体。但该实验只考虑单因素变量对分子筛合成的影响,并未考虑多因素同时作用时实验结果的变化,因此还需进行全面系统的设计和研究。杨林等^[34]以酸溶粉煤灰提取氯化铁后的残渣与固体氢氧化钠混合、焙烧,并调节硅铝比反应制备 4A 分子筛。通过 XRD 表征发现碱度 7.5 时衍射峰强度最高,推断生成的 4A 分子筛含量最高,钙离子交换能力较强。此方法能提高硅铝转化率,还可以降低成本和提高粉煤灰的综合利用率。

合理调控碱度可以获得较好表面活化效果的分子筛,晶化温度和时间在合成过程中也占据重要的影响地位。P 型分子筛可以吸附小原子气体和液体,常被用来处理污水。陈彦广等^[35]对电厂粉煤灰和活化剂焙烧、分

级提取铝、铁和粗硅酸并调节碱度,形成硅酸钠与偏铝酸钠溶液,经搅拌形成凝胶移置聚四氟乙烯的反应釜中晶化。XRD 结果表明水/硅比对分子筛种类影响较大,例如 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2)=156$ 生成 X 型分子筛,而 $n(\text{H}_2\text{O}):n(\text{SiO}_2)=116$ 为高纯度 P 型分子筛,水硅比过高时会生成混合物。改变水/硅比即改变体系的碱度变化。升高晶化温度主要通过转变晶型使 X 型分子筛八面体结构被破坏而形成 P 型分子筛,随着晶化时间延长,P 型分子筛出现峰强度增加和峰形变窄的现象,表明晶体变得规则完整;另外,阴离子主要通过降低产物结晶速度而使分子筛产率下降。

碱熔融-水热法为一种复合型合成方法。水热法的工艺参数容易控制,但石英、莫来石等物质难活化,且转化效率低;其次碱熔法晶化时间长、温度高,致使工艺成本较高。这种情况下,如果能将水热法和碱熔法结合,使原料活化效果增强和时间缩短,可以有效提高生产速率和产品质量。碱熔融-水热法是制备高纯度、稳定的分子筛的方法,但该方法步骤烦琐且需要高温焙烧,能耗大、成本高。实际应用中寻找环保友好的方式处理碱性废液是今后要解决的重点问题。

表 1 尾废地质聚合物制备分子筛的合成方法
Table 1 Synthesis methods of waste-based geopolymers molecular sieves

Synthetic method	Raw material	Molecular sieve type	Advantage	Disadvantage
Sol-gel synthesis method	Metakaolin ^[39]	ZSM-20 type	High homogeneity of products, low synthesis temperature	Expensive raw materials, long reaction time, more microporous gel
Hydro-thermal synthesis method	Metakaolin ^[40] , fly ash ^[41] , kaolin ^[42] , attapulgite ^[43] , perlite ^[44] , illite ^[45]	FAU, NaP, P, FAU, NaA and NaY type	Complete development of powder grains, small particle size, uniform size, good crystallinity	Expensive raw materials, long post forming reaction time
Microwave-assisted synthesis method	Fly ash ^[46]	P and sodalite type	Low consumption and high rate	More by-products, low pure phase
Alkali fusion-hydrothermal method	Bentonite ^[47] , fly ash ^[48]	A, 4A, NaP, P and X type	High conversion rate and good product quality	Long crystallization time, high consumption

3.4 溶胶-凝胶合成法

溶胶-凝胶法通过碱激发剂溶解高活性铝硅酸盐变成的单体经过重组扩散形成低聚体,再缩聚变成凝胶固化转变成分子筛。地质聚合物转化为分子筛反应过程包括解聚、缩聚和水热晶化。解聚过程可用溶胶-凝胶法合成的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 粉体与碱性水玻璃混合,形成硅铝酸盐中间体缩聚反应生成初级凝胶,在一定晶化温度下地质聚合物转化为分子筛晶体并且具有紧密结构和较高强度。

罗之清^[36]采用溶胶-凝胶法合成 MCM-41 分子筛,其内部孔隙结构均匀、比表面积较大,可以吸附处理废水;实验通过添加正硅酸乙酯、氨水等改善分子筛的结

晶度,高温下煅烧去除模板剂得到较纯的产品,今后还要继续提高分子筛产品的稳定性和耐腐蚀性能,并考虑产品循环利用时的回收分离技术,以加强产品质量及其在工业上应用的可行性。贺艳^[37]采用高纯度的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}n\text{SiO}_2$ ($n=1, 2$) 粉体与水玻璃利用溶胶-凝胶法合成 NaA 型分子筛,得到的产品形貌良好、晶体结构致密,对重金属离子 Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 有良好的吸附性能,该分子筛膜还对海水中的离子具有较高选择透过性,被认为是处理海水淡化的新型有效的分离膜材料;该方法为海水处理和膜分离的研究提供参考,但局限于只在实验室进行,实际工业应用的研究还不够深入。陈潇涵等^[38]向 Al_2O_3 溶胶中加入活性炭进行改性,并与铝酸钠、硅酸钠

溶液混合制备X型分子筛-活性炭复合材料。结果表明,涂覆 Al_2O_3 溶胶有利于活性炭活性生长点和成核中心增多进而提高产品性能;晶化温度对晶体成长影响巨大,晶化温度 100°C 时生成分子筛晶体多,XRD特征峰强度强,但较低温度和较高温度特征峰均不明显,因为较低温度晶体不能产生,较高温度下硅铝酸根聚合加快易导致晶体成长快和形状不规则;但试验采用化学合成需要较高的原料成本,有待寻找低廉的硅铝酸盐原料。王艺频^[39]利用偏高岭土和水玻璃制备ZSM-20沸石分子筛,结果发现养护三天时出现的ZSM-20分子筛特征衍射峰最强,这是由于养护时间过短生成八面沸石来不及转化为ZSM-20分子筛,时间过长产物中会出现方钠石,P型分子筛纯度降低,因此保持合理的养护时间有助于改善提高产品纯度和力学性能。

溶胶-凝胶法能够获得尺寸均匀的分子筛,且合成温度低,反应容易进行;由于体系中组分的扩散在纳米范围内,选择合适的条件可以制备各种新型的材料。但溶胶-凝胶法所用原料价格昂贵,有机物原料造成环境污染,另外反应时间久、材料杂存微孔、干燥易收缩等缺点不容忽视。为分析比较用不同硅铝酸盐矿物和工业固废作原料的地质聚合物基分子筛的合成效果,表1总结了常见的四种合成方法得到的产品的优缺点,现阶段地质聚合物基分子筛的制备方法以水热合成方法为主,研究和改进制备工艺主要目的是能够高效利用和处理工业固废,如何实现合成过程简单、高效化是其核心问题。

4 尾废基地质聚合物制备分子筛在工业废水中的应用

工业废水处理的主要方法有化学沉淀法^[49]、电化学还原法^[50]、离子交换法^[51]、吸附法^[52-54]、微生物去除方法等。化学沉淀法的产物易造成二次污染;电化学还原法易造成电极钝化,且电能消耗较大、成本较高;吸附法具有成本低、效率高和环保的特点;离子交换法处理重金属离子具有选择性好、回收率高的优点,能够提高浸出率和省去固液分离,达到简化工序的目的。

地质聚合物基分子筛中具有大量微孔,可显著增大比表面积,另外其骨架上的平衡阳离子因与骨架结合不紧密而容易与水中的阳离子发生交换作用,由于地质聚合物基分子筛兼具良好的吸附和催化性能,在工业废水处理方面具有广阔的应用前景。但目前其处理废水仍存在众多不足,解决这些问题刻不容缓。例如产品表现的强碱性容易使废液中重金属离子形成沉淀,对吸附效果有不利影响。有学者通过研磨、浸泡和多次洗涤获得

中性吸附材料,这也是强碱性问题常用的解决方法。另外地质聚合物基分子筛中含有的有毒金属离子溶出问题可能造成环境污染^[55-57]。但是现阶段我国缺乏对其有害物质长期性浸出的研究,加强研究长期性浸出危害对产品开发和安全应用具有明显的现实意义。学者发现材料的形态不同对废水处理效果也有不同影响^[58],粉末形态尽管回收和连续处理效果略差,但材料与溶液充分接触,兼具低成本和可再生性仍有可观的应用潜力;膜型材料对除污染物具有选择性;多孔材料形状可控性强,因而更适于工业化生产^[59],未来研究应关注地质聚合物基分子筛的合成技术和制备工艺优化,解决废水处理材料二次污染的问题。

4.1 去除废水中的氨氮

氨氮是水体系统主要污染物之一,分子筛去除废水中的氨氮主要有离子交换和吸附两种方式:一方面分子筛骨架中平衡阳离子与晶格结合弱而容易与 NH_4^+ 发生离子交换;另一方面分子筛的孔径大容易将 NH_4^+ 离子吸附到孔中。一般情况下,分子筛表面带负电荷,易与极性的氨氮结合,因此分子筛对废水中的氨氮有较大的吸附性能和饱和吸附容量^[60]。分子筛对氨氮的吸附容量主要受氨氮初始浓度和pH影响较大,最适pH为7~8,增加分子筛的投加量能够提高氨氮去除率;随着时间延长,分子筛对氨氮的去除速率由快变慢,逐渐达到吸附平衡^[61]。另外,有学者通过在原有分子筛的基础上改性来提高其对氨氮的去除率^[62]。Wei等^[63]成功在多孔氧化铝管表面合成ZIF-21膜,该膜具有较高的氨透性和中等的分离选择性,氨氮透过率达到1727 GPU。张璐等^[64]探索沸石改性方法和再生能力,研究发现NaOH改性的分子筛效果明显,能提高氨氮去除率20%,在碱性环境下,分子筛表面的负电性增强因而提高对 NH_4^+ 静电引力;但 Na^+ 不宜过多,因其会占据离子交换位点降低吸附效果;采用HCl溶液解吸饱和的改性沸石使其恢复吸附氨氮的能力,再生效率达到69%,对降低分子筛的应用成本和工业应用的适应性具有很大潜力。任根宽等^[65]利用4A型分子筛处理垃圾渗滤液,晶化温度对分子筛离子交换效果影响显著,实验发现随温度升高,钙离子交换能力先升高后降低,升高温度增加反应活化能而加快分子筛合成速率,但溶液黏度降低使扩散阻力下降、反应速度提高,更高温度下分子筛发生转化而使离子交换能力减弱。分子筛吸附垃圾渗滤液效果明显,当pH为8,吸附时间为40 min时,其对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和COD的去除率分别为88%和74.2%,此研究不仅可以减轻粉煤灰对于环境的污染,还可以增加粉煤灰的合理资源化利用,达到以废治废的目的。

氨氮主要以氮的形式存在于污水体系中,容易累积引起湖泊和海洋富营养化,分子筛具有特殊结构和反应性能,如比表面积大和阳离子交换能力强,可大量吸附氨氮,分子筛表现出优异的再生能力,材料的重复使用多用于去除低浓度氨氮,而处理高浓度氨氮污水需要与其他方法组合联用。亟待解决的问题是寻找分子筛改性方法和高效廉价的改性试剂,避免生成物造成二次污染。

4.2 去除废水中的磷

磷是植物和藻类生长所必需的元素,但磷酸盐排放

到水中容易引起水体富营养化;有机磷还会危害人类身体健康,造成中枢神经系统中毒。污水中除磷的方法有物理、化学和生物方法,包括吸附、化学沉淀法、结晶法、阴离子交换、活性污泥和微藻系统的生物去除等。吸附法不仅工艺简单、高效、低耗,并且吸附速度快,因此备受青睐。相比于天然吸附剂,地质聚合物基分子筛表现出更好的吸附效果,这主要是因为其孔隙率和表面活性更高,更容易对吸附的离子进行回收和实现分子筛再生使用。地质聚合物基分子筛是具有巨大发展潜力的绿色友好型的吸附剂材料,表 2 对地质聚合物基分子筛去除污水中有毒有害物质的效果进行了总结。

表 2 尾废地质聚合物制备分子筛去除废水中的有害物质
Table 2 Removal of harmful substances from waste water by waste-based geopolymer molecular sieves

Molecular sieve	Removed substance	pH	Removal rate/%	Reference
NaOH composite modification zeolite, NaCl composite modification zeolite	NH ₄ ⁺	7~8	20.00, 80.00~95.00	[64]
4A	NH ₃ -H COD	8	88.00 74.20	[65]
X	NH ₄ ⁺	-	70.20	[66]
Al-NN-MCM41, Fe-NN-MCM41	P	6	86.40, 91.40	[67]
Functional silicon zeolite	P	6	98.90	[68]
CHMS	PO ₄	-	99.40	[69]
CaT-Z	PO ₄ -P	7	97.60	[70]
X	Phenol wastewater	6~8	>80.00	[71]
HCl composite modification zeolite (X)	C ₆ H ₅ OH	-	-	[72]
CS-Z1	Methylphenol	12	95.00	[73]
Nano-mesoporous β-molecular sieves	Cresol	12	95	[74]
MCM-41 (P-M, P-K)	Pb ²⁺	6	95.00	[75]
Clinoptilolite	Pb ²⁺	4~8	97.00	[76]
NaY@Ce	Sb ³⁺	>2	65.00	[77]
FAU	Pb ²⁺	3	91.07	[78]
NH ₂ -SBA-15	Pb ²⁺	5	97.22	[79]
AlPO ₄ -5	Rhodamine 6G dye, Cr ⁶⁺	7, 2	89.4%, 91.0%	[80]

溶液 pH 对磷吸附量影响较大,主要通过吸附剂表面电性和羟基化程度作用。当吸附剂表面 Zeta 电位降为负值时,其与磷酸根离子电荷相斥造成吸附量减少。溶液 pH 通过产生不同存在形式的磷从而影响吸附剂结合能力并产生不同吸附效果。陈圆圆等^[68]向介孔硅分子筛中加入螯合剂制备功能化介孔硅材料,分别加入 AlCl₃、FeCl₃ 溶液搅拌得到有机/无机杂化吸附材料。吸附等温实验结果显示,其对磷的吸附属于表面单分子层吸附,去除率高达 98.9%,吸附剂符合动力学准二级方程,为化学吸附;吸附效果随着 pH 增大先增加后下降,因为 pH<3 时溶液中磷主要以 H₃PO₄ 形式与吸附剂表面 Al 和 Fe 离子结合,随着 pH 升高,H₂PO₄⁻和 HPO₄²⁻更容易与吸附剂结合,但是 pH>10 以后 PO₄³⁻与吸附剂结合能

力弱而吸附效果变差。Yuan 等^[69]研究负载氢氧化铈分子筛(CHMS)对磷酸的吸附性能发现,CHMS 具有良好的吸附能力和可再生能力,CHMS 负载率 0.4% 时对磷酸盐的去除率可以高达 99.40%,且 5 次循环后磷酸的去除率仍高达 86.94%,这主要是因为稀土元素(如 Se)在磷酸吸附过程中发挥活性位点的作用。该研究为分子筛的回收利用和废水中磷元素处理提供了参考。

Mitrogiannis 等^[70]用 Ca(OH)₂ 预处理斜发沸石(CaT-Z)进行改性,研究其对低浓度磷酸盐(0.5~10 mg/L)的去除能力。结果表明,改性 CaT-Z 在磷初始浓度为 10 mg/L 和 pH 为 7 时,对磷的去除率由 1.7% 提高到 97.6%;检测结果表明,改性 CaT-Z 对磷酸盐的吸附机制是配体交换和 Ca-P 表面沉淀,而对较高磷浓度(200 mg/L)废水,

CaT-Z 仍具有良好的吸附能力($7.57 \text{ mg}_p/\text{L}$),既能有效除去磷酸盐,又便于磷酸盐解析;该产品在实际废水中表现出较好的适应性,且再生能力高、应用成本低,具有较好的开发前景。

吸附法除磷具有污染小、去除快、可循环、容量大等优点,且分子筛改性可以使吸附速率和容量进一步提高,但pH值变化和一些特定阴离子如 SO_4^{2-} 对分子筛影响较大,同时应关注吸附剂除磷后的二次污染问题。

4.3 去除废水中的有机污染物

有机污染物对人体具有强致癌性,分子筛对有机废水的去除率远高于活性炭,是一种高效的吸附材料。利用分子筛去除有机污染物时,有机分子的大小和极性是影响去除效率的主要因素。较小尺寸的分子容易被吸附,小分子有机物如苯胺、酚类、醚类常利用分子筛去除。传统处理方法萃取、蒸汽脱酚法能耗大、成本高,分子筛吸附法因其效率较高和成本较低被优先考虑。

苯酚是废水中高毒性有机物,有学者尝试利用分子筛处理含酚废水并通过表面改性来提高处理能力,最后达到提高净化效率和降低处理成本的目的。郝培亮等^[71]利用流化床粉煤灰合成X型分子筛,研究发现 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 影响产物结晶度,改变分子筛的物相;对该产品进行盐酸改性后处理废水中的苯酚获得80%的去除效率,且去除率随盐酸浓度增加相应提高,但过高浓度

会破坏分子筛晶体结构,盐酸改性克服了因吸附剂表面亲水性强和苯酚极性弱而造成的吸附性差的缺陷,大幅提高了分子筛的疏水性能,但试验过程产生大量酸性废液直接排放会造成水质污染,对酸废液和其他反应副产物进行回收处理需纳入处理范围。

Dai等^[73]利用微孔分子筛(CS-Z1)对丙烯腈生产废水中8种不同结构的丁腈和吡啶有机物污染物进行了吸附实验,结果表明其吸附是自发的物理吸附过程,CS-Z1不仅能快速吸附小分子污染物如3-氰基吡啶,吸附效率高达99%;也能够选择性吸附一些尺寸略大于CS-Z1孔径的分子,如1,3-苯二腈、丙烯腈、反式-1,2-二氰基乙烯,进一步研究发现CS-Z1分子筛的晶体结构松弛灵活,孔口处于呼吸振动状态,因此尺寸略大于孔径的分子可以进入孔隙中。打破吸附剂对分子的种类和尺寸较单一的限制并提高物质运输速率是提高分子筛吸附效果的关键。

甲酚具有高毒性和低可生化性,处理难度较大。Yu等^[74]合成了一种作为臭氧氧化催化剂用于处理废水中酚类污染物的纳米介孔分子筛。实验结果表明该介孔分子筛具有良好的催化性能,在pH=12时甲酚的转化率高达95%。在体系中臭氧与催化剂表面的羟基反应分解出羟基自由基,并随 $\text{OH}^\cdot$ 数量增多而分解速率加快,甲酚经羟基自由基的强氧化催化成二氧化碳和水。其催化机理如图1所示。

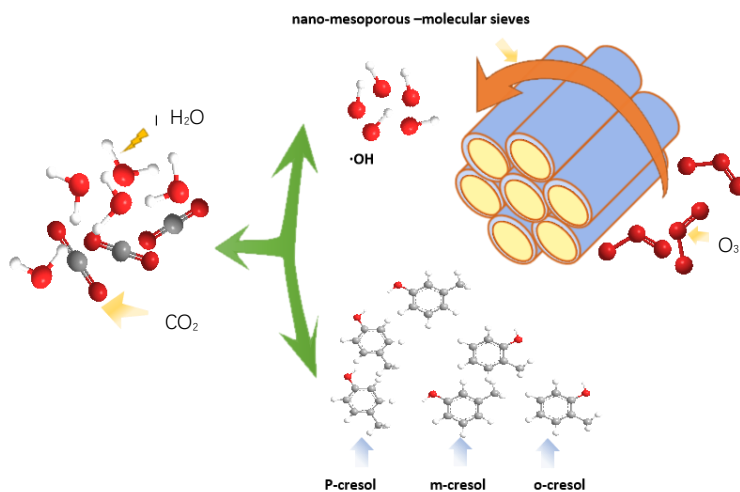


图1 催化臭氧氧化苯酚反应机理^[74]

Fig.1 Mechanism of catalytic ozonation of phenol^[74]

4.4 去除废水中的重金属离子

生态系统中的重金属对生物有极大毒害作用,且最终通过食物链影响人类健康。在纺织染色、石油精炼、采矿作业等过程都会产生大量含重金属废水,高比面积的介孔分子筛是吸附重金属离子的理想材料之一。

吸附材料孔道结构、功能性基团和比表面对吸附重金属的效果起决定性作用。新型多孔材料具有吸附能力强、再生率高的特点,但是材料制备流程复杂、价格高。

Du等^[75]利用蒙脱石和高岭土制备介孔分子筛(P-M和P-K)具有较高比表面积、显著吸附 Pb^{2+} 的效果,最大

吸附量分别达到117.0和94.70 mg/g,通过吸附等温线计算热力学参数得知其为吸热反应。探究pH影响时发现pH为1~4时,Pb(II)的去除率从50%缓慢增长到60%,当pH增加到6,Pb²⁺的去除率急剧增加为约95%,而当pH>10,去除率呈现逐渐降低趋势。研究发现Pb²⁺的吸附依赖于吸附剂的表面络合反应,吸附剂的pH_{zpc}为4.1,当pH<pH_{zpc},Pb²⁺与表面带正电荷的吸附剂存在电荷斥力而受阻,而pH>pH_{zpc},吸附剂表面带负电荷,Pb²⁺容易被吸附,但pH>10时Pb²⁺在溶液中水解,造成吸附率下降。

Mier等^[76]发现斜发沸石分子筛在pH在4~8时,对Pb²⁺的去除率高达97%,但是pH很低时高浓度的H⁺与Pb²⁺之间存在强烈的竞争吸附,导致H⁺在吸附剂表面占据更多的活性位点,因此选择pH为4~8比较合理。仇秀梅^[27]用粉煤灰合成的NaP型分子筛吸附污水中的Cu²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺,探究溶液碱浓度对吸附性能影响,同样发现pH=2时的吸附率<10%,但当pH增大到4时,

分子筛对重金属的吸附能力大幅提升。

废水中的锑(Sb)毒性大、难降解,常以Sb³⁺和Sb⁵⁺形式存在,吸附法因其简单高效被广泛用于低浓度锑废水处理中。Yan等^[77]成功制备的载氢氧化铈Y型带分子筛(NaY@Ce)对废水中锑离子吸附能力显著。据报道负载0.4% CeCl₃的Y型带分子筛,pH为7时对Sb³⁺和Sb⁵⁺的吸附量分别为24.65和7.28 mg/g,对Sb³⁺的吸附主要是范德华力作用下的物理吸附,而Sb⁵⁺由于存在静电斥力、迁移率大、溶解度大等造成其处理难度大。

Yan等^[77]探究NaY@Ce对Sb的吸附机理,吸附剂表面丰富的羟基被Sb取代形成Ce-O-Sb内球表面络合物,另外Ce⁴⁺将Sb³⁺氧化形成Sb⁵⁺。X射线光电子能谱(XPS)表征结果表明M-OH(M为碱金属元素Ce, Sb)发生反应而减少,由68.76%降低到60.83%,生成M₁-O-M₂络合物,吸附机理如图2所示。

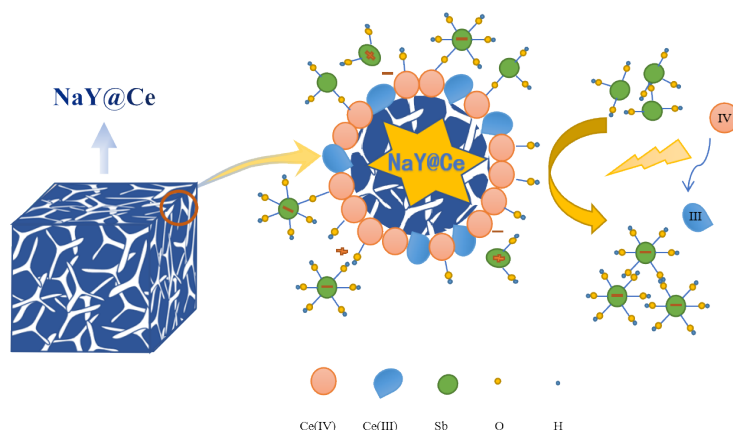


图2 NaY@Ce对锑的吸附机理^[77]

Fig.2 Mechanism of antimony adsorption by NaY@Ce^[77]

工业废水中重金属的去除和再利用是迫切需要解决的环境问题。近年来研究高效协同的重金属吸附材料成为学者的关注重点。开发效率高、寿命长、可再生和成本低的吸附材料并回收重金属在工业应用中具有重要意义^[24]。学者研究发现不同分子筛对同种金属离子的去除效果与自身孔径、比表面积、表面官能团等密切相关。因此分子筛吸附材料结构和性能的关系、重金属吸附机理有待深入研究,分子筛被修饰改性应用也具有广阔的发展前景。

5 结语与展望

分子筛用作吸附剂具有简单高效、吸附量大、无二次污染、成本低廉等优点,本工作概述了地质聚合物基分子筛的合成方法及在废水处理方面的研究进展,得到

如下结论:

(1) 工业固体废弃物产量多、危害大,以其为原料合成地质聚合物基分子筛因其特殊的孔道结构和良好性能,被应用于工业废水中有毒有害物质的吸附处理效果显著。

(2) 分子筛制备合成大多采用水热合成方法,但该方法具有能耗大、反应时间长、二次成型困难和生成物二次污染等限制,复合型合成方法如微波辅助合成可降低活化时间,碱熔融-水热法可提高转化率和调控水热产品质量,溶胶-凝胶法可提高产物均匀性和降低合成温度等优点,是未来改进的方向。

(3) 分子筛对工业废水中氨氮、磷、有机污染物和重金属离子的去除效果良好,且改性后可使其吸附容量和效率显著提高。

(4) 工业化生产的分子筛多是粉体,限制了其大规模推广,今后需继续开展地质聚合物整体转化为分子筛工艺方法的研究工作。现有的分子筛吸附剂对于分子的选择吸附比较单一,未来应加大介孔和微孔复合型分子筛的研究,打破孔径对允许进入吸附剂的分子种类的限制。

参考文献

- [1] Nai C X, Tang M Q, Liu Y Q, et al. Potentially contamination and health risk to shallow groundwater caused by closed industrial solid waste landfills: site reclamation evaluation strategies [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 286(3):125402.
- [2] Tian W J, He G D, Qin L J, et al. Genome-wide analysis of the NRAMP gene family in potato (*solanum tuberosum*): identification, expression analysis and response to five heavy metals stress [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 208: 111661.
- [3] Sandhanasamy D, Mohamad S A. Effective removal of Cd^{2+} , Zn^{2+} by immobilizing the non-absorbent active catalyst by packed bed column reactor for industrial wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2021, 277: 130230.
- [4] Li Z F, Zhang J, Li S C, et al. Feasibility of preparing red mud-based cementitious materials: synergistic utilization of industrial solid waste, waste heat, and tail gas [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 285: 124896.
- [5] Yang S Z, Yao X L, Li J W, et al. Preparation and properties of ready-to-use low-density foamed concrete derived from industrial solid wastes [J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 287: 122946.
- [6] 张德江. 全国人民代表大会常务委员会执法检查组关于检查《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》实施情况的报告—2017年11月1日在第十二届全国人民代表大会常务委员会第三十次会议上 [J]. *中国人大*, 2017, (21): 11-18.
Zhang D J. Report of the law enforcement inspection group of the standing committee of the National People's Congress on the inspection of the implementation of the law of the People's Republic of China on the prevention and control of environmental pollution by solid waste—delivered at the 30th session of the standing committee of the 12th National People's Congress on November 1, 2017 [J]. *China National People's Congress*, 2017, (21): 11-18.
- [7] Zhang X M, Zhou M, Li J H, et al. Analysis of driving factors on China's industrial solid waste generation: insights from critical supply chains [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 775: 145185.
- [8] Zhang S, Li M, Li W, et al. Comparison and analysis of toluene adsorption properties of ZSM-5 molecular sieve treated by different modification methods: adsorption kinetic and mechanism studies [J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2021, 23(1): 76-87.
- [9] Wu R, Yue W Z, Li Y H, et al. Ultra-thin and high hydrogen permeable carbon molecular sieve membrane prepared by using polydopamine as carbon precursor [J]. *Materials Letters*, 2021, 295: 129863.
- [10] Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1991, 37(8): 1633-1656.
- [11] Nuaklong P, Wongs A, Boonserm K, et al. Enhancement of mechanical properties of fly ash geopolymer containing fine recycled concrete aggregate with micro carbon fiber [J]. *Journal of Building Engineering*, 2021, 41: 102403.
- [12] Zhuang X Y, Chen L, Komarneni S, et al. Fly ash-based geopolymer: clean production, properties and applications [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 125: 253-267.
- [13] Seyed A E M, Razif H, Mohd N M, et al. Stability improvement of algal-alginate beads by zeolite molecular sieves 13X [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2019, 132 (191): 592-599.
- [14] Provis J L, Lukey G C, van Deventer J S J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? a reexamination of existing results [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(12): 3075-3085.
- [15] Cui X M, He Y, Liu L P, et al. NaA zeolite synthesis from geopolymer precursor [J]. *MRS Communications*, 2011, 1(1): 49-51.
- [16] Xu H, van Deventer J S J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 59(3): 247-266.
- [17] 刘思琴, 陈政江, 槐苑楠, 等. 粉煤灰和煤矸石合成沸石分子筛的研究进展 [J]. *煤化工*, 2015, 43(4): 43-47.
Liu S Q, Chen Z J, Huai Y N, et al. Research progress on synthesis of zeolite from fly ash and coal gangue [J]. *Coal Chemical Industry*, 2015, 43(4): 43-47.
- [18] 王源慧, 陈洁渝, 雷新荣, 等. 偏高岭土地质聚合物原位水热合成P型沸石分子筛的研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 2016, 35(6): 1068-1074.
Wang Y H, Chen J Y, Lei X R, et al. Study on *in-situ* hydrothermal synthesis of p-type zeolite zeolite by metakaolin based polymer [J]. *Journal of Petrology and Mineralogy*, 2016, 35 (6): 1068-1074.
- [19] Li F P, Yang Z M, Zheng A H, et al. Properties of modified engineered geopolymer composites incorporating multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and granulated blast furnace slag (GBFS) [J]. *Ceramics International*, 2021, 2: 8.
- [20] Wang Y S, Alrefaei Y, Dai J G. Influence of coal fly ash on the early performance enhancement and formation mechanisms of silicoaluminophosphate geopolymer [J]. *Cement Concrete Research*, 2020, 127: 105932.
- [21] 贺龙强, 胡鹏, 付克明, 等. 利用粉煤灰制备分子筛及对水体中六价铬的吸附研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(10): 3493-3497, 3503.
He L Q, Hu P, Fu K M, et al. Adsorption of hexavalent chromium by zeolite synthesized of fly ash [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(10): 3493-3497, 3503.
- [22] 张锦, 冒进, 王艺频, 等. 自支撑八面沸石膜的表征及原位转化机理 [J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(6): 1313-1319.
Zhang J, Mao J, Wang Y P, et al. Characterization and *in situ* transformation mechanism of self-supported octahedral zeolite membranes [J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2013, 38(6): 1313-1319.
- [23] Lei H Y, Muhamma Y, Wang K T, et al. Facile fabrication of metakaolin/slag-based zeolite microspheres (M/SZMs) geopolymer for the efficient remediation of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous media [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 9(406): 124292.
- [24] 陈柯宇, 吴大志, 胡俊涛, 等. 基于组分的地聚合物胶凝材料反

- 应机理及其制备参数的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(7): 2033–2041.
- Chen K Y, Wu D Z, Hu J T, et al. Advances in the reaction mechanism and preparation parameters of geopolymer binder material based on components [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(7): 2033–2041.
- [25] 张西玲, 陈林, 王献忠, 等. 粉煤灰-锰渣地质聚合物原位水热法转化NaP型分子筛的工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2018, 47(10): 2170–2176.
- Zhang X L, Chen L, Wang X Z, et al. Study on conversion of NaP zeolite from fly ash to manganese slag based polymer by *in-situ* hydrothermal method [J]. Journal of Artificial Crystals, 2018, 47(10): 2170–2176.
- [26] 瞿昌毓, 李艳红, 赵文波, 等. 粉煤灰合成分子筛的研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(12): 4001–4006.
- Zi C Y, Li Y H, Zhao W B, et al. Study on synthesis of zeolite from fly ash [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(12): 4001–4006.
- [27] 仇秀梅. 粉煤灰地质聚合物固封重金属及原位转化分子筛的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2015: 57–90.
- Qiu X M. Study on the adhesion of heavy metals by fly ash based polymer and *in situ* conversion of zeolite [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2015: 57–90.
- [28] de Rossi A, Simão L, Ribeiro M J, et al. *In-situ* synthesis of zeolites by geopolymerization of biomass fly ash and metakaolin [J]. Materials Letters, 2019, 236: 644–648.
- [29] Franco Z, Karen S. The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties [J]. Cement and Concrete Research, 2021, 140: 106307.
- [30] 邹萍. 粉煤灰水热合成法制备4A型分子筛研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020, (3): 33–39.
- Zou P. Research development of 4A zeolite preparation from coal fly ash by hydrothermal synthesis method [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020, (3): 33–39.
- [31] 张金山, 周珊, 李侠, 等. 用内蒙古煤系高岭土制备NaY分子筛[J]. 金属矿山, 2016, (4): 164–168.
- Zhang J S, Zhou S, Li X, et al. Preparation of NaY molecular sieves from Inner Mongolia coal measure kaolin [J]. Metal Mine, 2016, (4): 164–168.
- [32] 孟桂花, 吴建宁, 刘志勇, 等. 粉煤灰制备p型分子筛及对Ca²⁺交换能力的研究[J]. 当代化工, 2015, 44(3): 481–483, 486.
- Meng G H, Wu J N, Liu Z Y, et al. Preparation of p-type molecular sieve from fly ash and its exchange capacity for Ca²⁺ [J]. Contemporary Chemical Industry, 2015, 44(3): 481–483, 486.
- [33] 宫振宇, 王明华, 王凤荣, 等. 用粉煤灰在不同条件下合成A型分子筛[J]. 材料与冶金学报, 2012, 11(2): 111–115, 131.
- Gong Z Y, Wang M H, Wang F L, et al. Preparation of A-type sieve via fly ash under different conditions [J]. Journal of Materials & Metallurgy, 2012, 11(2): 111–115, 131.
- [34] 杨林, 李贺军, 曹建新. 酸溶粉煤灰残渣制备4A分子筛[J]. 武汉理工大学学报, 2012, 34(9): 31–35.
- Yang L, Li H J, Cao J X. Preparation of 4A zeolite from acid soluble fly ash residue [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2012, 34(9): 31–35.
- [35] 陈彦广, 解晓浩, 韩洪晶, 等. 利用粉煤灰合成低硅铝比NaP分子筛[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(2): 229–235.
- Chen Y G, Xie C H, Han H J, et al. Synthesis of low Si–Al ratio NaP zeolite from fly ash [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(2): 229–235.
- [36] 罗之清. 溶胶凝胶法制备MCM-41复合材料及其吸附性能研究[D]. 桂林: 广西师范大学, 2017: 18–29.
- Luo Z Q. Preparation of MCM-41 composites by sol-gel method and its adsorption performance [D]. Guilin: Guangxi Normal University, 2017: 18–29.
- [37] 贺艳. 地质聚合物原位转化NaA分子筛制备机理研究与应用[D]. 南宁: 广西大学, 2013: 19–34.
- He Y. Preparation mechanism and application of geopolymer *in situ* conversion NaA zeolite [D]. Nanning: Guangxi University, 2013: 19–34.
- [38] 陈潇涵, 王璜琪, 卢畅宇, 等. 溶胶-凝胶水热法制备分子筛-活性炭复合吸附材料的研究[J]. 广东化工, 2018, 45(9): 4–6, 14.
- Chen X H, Wang H Q, Lu C Y, et al. Study on the preparation of molecular sieves and activated carbon composite adsorbent by sol-gel hydrothermal method [J]. Guangdong Chemical Industry, 2018, 45(9): 4–6, 14.
- [39] 王艺频. 偏高岭土地质聚合物凝胶转化法制备低硅铝比沸石分子筛[D]. 南宁: 广西大学, 2015: 48–59.
- Wang Y P. Preparation of zeolite with low silica–alumina ratio by geopolymer gel conversion of metakaolin [D]. Nanning: Guangxi University, 2015: 48–59.
- [40] 王进, 韩朝江, 王军霞, 等. “碱-矿渣-粉煤灰-偏高岭土”水合陶瓷产物组成和微观结构[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 512–517.
- Wang J, Han C J, Wang J X, et al. Composition and microstructure of alkali-slag-fly ash metakaolin hydrated ceramics [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(3): 512–517.
- [41] Gadore V, Ahmaruzzaman M. Tailored fly ash materials: a recent progress of their properties and applications for remediation of organic and inorganic contaminants from water [J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 41: 101910.
- [42] Aziz A, Bellil A, El Amrani E H I, et al. Geopolymers based on natural perlite and kaolinic clay from Morocco: synthesis, characterization, properties, and applications [J]. Ceramics International, 2021, 47(17): 24683–24692.
- [43] 刘海涛. 利用甘肃膨润土及凹凸棒合成4A分子筛的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2012: 37–42.
- Liu H T. Study on synthesis of 4A zeolite by using Gansu bentonite and attapulgite [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2012: 37–42.
- [44] 刘德承, 曹书勤. 珍珠岩尾砂碱溶合成4A分子筛的研究[J]. 化工矿物与加工, 2003, 4(3): 13–15.
- Liu D G, Cao S Q. Study on the synthesizing 4A molecular sieve with perlite tailing by wet process alkali dissolution [J]. Chemical Minerals and Processing, 2003, 4(3): 13–15.
- [45] 王曼曼. 伊利石合成沸石相吸附材料及其对水中锰离子的吸附机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020: 43–55.
- Wang M M. Synthesis of zeolite phase adsorbent from illite and its adsorption mechanism for manganese ions in water [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020: 43–55.
- [46] 滕菲, 张海燕, 齐立强. 微波联合碱改性粉煤灰对铬(VI)的吸附性能[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 26–31.
- Teng F, Zhang H Y, Qi L Q. Adsorption of chromium(VI) from fly ash modified by microwave combined with alkali [J]. Mineral Protection and Utilization, 2019, 39(4): 26–31.
- [47] 孔德顺, 李志, 范佳鑫, 等. 膨润土碱熔活化水热合成NaP沸石分子筛[J]. 无机盐工业, 2013, 45(3): 22–24.
- Kong D S, Li Z, Fan J X, et al. Synthesis of NaP zeolite by alkaline fusion activated by bentonite [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2013, 45(3): 22–24.

- [48] 李显波, 叶军建, 刘志红, 等. 粉煤灰微波碱熔辅助水热合成沸石及其对水溶液中Cd(II)的强化吸附作用(英文) [J]. 中南大学学报, 2018, 25(1): 9–20.
- Li X B, Ye J J, Liu Z H, et al. Synthesis of zeolite and its enhanced adsorption of Cd(II) from aqueous solution assisted by microwave alkali fusion of fly ash [J]. Journal of Central South University, 2018, 25(1): 9–20.
- [49] Yan J M, Wang Y H, Tu Y B, et al. Green treatment of cyanide tailings using a "filter press backwash–chemical precipitation–gaseous membrane absorption" method [J]. Applied Sciences, 2021, 11(5): 2091–2099.
- [50] Shao Y, Wang J, Engelhard M H, et al. Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(4): 743–748.
- [51] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion–exchange method [J]. Chemosphere, 2004, 56(2): 91–106.
- [52] Ishibashi M, Ota H, Akutsu N, et al. Technology for removing carbon dioxide from power plant flue gas by the physical adsorption method [J]. Energy Conversion and Management, 1996, 37(6/7/8): 929–933.
- [53] Wang Q, Ding J W, Xie H J, et al. Phosphorus removal performance of microbial–enhanced constructed wetlands that treat saline wastewater [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 288: 125119.
- [54] Shahid K, Ramasamy D L, Sillanpää M, et al. Chitosan beads as a bioanode for simultaneous recovery of nutrients and energy from municipal wastewater using a microbial nutrient recovery cell [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 298: 126756.
- [55] 余春松, 张玲玲, 郑大伟, 等. 固废地质聚合物研究及其应用进展 [J]. 中国科学: 技术科学, 2022, 52(4): 529–546.
- Yu C S, Zhang L L, Zheng D W, et al. Research and application progress of solid waste base polymer [J]. Scientia Sinica Technologica, 2022, 52(4): 529–546.
- [56] Xu J, Zhou J, Zhang Z, et al. Constraining isovector nuclear interactions with giant dipole resonance and neutron skin in ^{208}Pb from a bayesian approach [J]. Chinese Physics Letters, 2021, 38(4): 33–38.
- [57] Duan R B, Fedler C B. Adsorptive removal of Pb and Cu from stormwater by using water treatment residuals [J]. Urban Water Journal, 2021, 18(4): 237–247.
- [58] 朱颖灿, 张祖华, 刘意, 等. 地质聚合物基废水处理吸附材料研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(8): 2458–2467.
- Zhu Y C, Zhang Z H, Liu Y, et al. Progress in geopolymer based adsorption materials for wastewater treatment [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(8): 2458–2467.
- [59] 张耀君, 张叶, 韩智超, 等. 地质聚合物原位转化沸石分子筛的研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(23): 37–45.
- Zhang Y J, Zhang Y, Han Z C, et al. Progress in geopolymer *in situ* conversion of zeolite [J]. Materials Review, 2020, 34(23): 37–45.
- [60] Chen X J, Guo Y X, Cheng F Q, et al. Application of modified coal fly ash as an absorbent for ammonia–nitrogen wastewater treatment [J]. Advanced Materials Research, 2012, 518/519/520/521/522/523: 2380–2384.
- [61] Wang D, Zhu P, Hu L J. Study of POSS–Modified ZMS exchanging ammonia–nitrogen in water with quantum chemistry program based on DFT [J]. Advanced Materials Research, 2011, 183/184/185: 800–804.
- [62] Wang B H, Zhu Y, Qin Q Y, et al. Development on hydrophobic modification of aluminosilicate and titanosilicate zeolite molecular sieves [J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 611: 117952.
- [63] Wei Q, Lucero J M, Crawford J M, et al. Ammonia separation from N_2 and H_2 over LTA zeolitic imidazolate framework membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 623(80): 119078.
- [64] 张璐, 杨忆新, 罗明生, 等. 天然沸石去除煤化工废水中氨氮的研究 [J]. 工业水处理, 2018, (7): 46–49.
- Zhang L, Yang Y X, Luo M S, et al. Study on removal of ammonia nitrogen from coal chemical wastewater by natural zeolite [J]. Industrial Water Treatment, 2018, (7): 46–49.
- [65] 任根宽, 纪利春, 相亚军. 粉煤灰合成4A沸石分子筛处理垃圾渗滤液 [J]. 工业水处理, 2015, 35(2): 75–78.
- Ren G K, Ji L C, Xiang Y J. Treatment of landfill leachate with 4A zeolite synthesized from fly ash [J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(2): 75–78.
- [66] 李晓光, 赵颖, 康得军, 等. 粉煤灰基X型沸石分子筛的合成制备及其去除氨性能研究 [J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(11): 3663–3668.
- Li X G, Zhao Y, Kang D J, et al. Synthesis and preparation of X–type zeolite from fly ash and its removal performance of ammonia [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(11): 3663–3668.
- [67] Comninellis C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment [J]. Electrochemical Acta, 1994, 39(11/12): 1857–1862.
- [68] 陈圆圆, 杨骏, 王雪雷, 等. 功能化介孔硅分子筛吸附剂除磷性能的研究 [J]. 化学研究与应用, 2014, 26(4): 508–513.
- Chen Y Y, Yang J, Wang X L, et al. Study on phosphorus removal performance of functionalized mesoporous silica molecular sieve adsorbent [J]. Chemical Research and Application, 2014, 26(4): 508–513.
- [69] Yuan L, Qiu Z F, Yang J, et al. Adsorption performance and mechanism for phosphate removal by cerium hydroxide loaded on molecular sieve [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 93: 450–460.
- [70] Mitrogiannis D, Psychoyou M, Baziotis L, et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural clinoptilolite [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 510–522.
- [71] 郝培亮, 王永红, 李晓峰, 等. 粉煤灰制备分子筛及处理含酚废水的研究 [J]. 煤炭转化, 2007, 1: 68–72.
- Hao P L, Wang Y H, Li X F, et al. Preparation of molecular sieve from fly ash and treatment of phenol–containing wastewater [J]. Coal Conversion, 2007, 1: 68–72.
- [72] Fu F L, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review [J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407–418.
- [73] Dai Y R, Yin L F, Wang S Y, et al. Shape–selective adsorption mechanism of CS–Z1 microporous molecular sieve for organic pollutants [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392: 122314.
- [74] Yu L, Han P W, Jin H B, et al. Catalytic ozonation of three isomeric cresols in the presence of NaCl with nano–mesoporous β –molecular sieves [J]. Process Safety & Environmental Protection, 2019, 129: 63–73.
- [75] Du E, Yu S M, Zuo L M, et al. Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM–41 synthesized from kaolinite and montmorillonite [J]. Applied Clay Science, 2011, 51(1/2): 94–101.
- [76] Mier M V, Callejas R L, Gehr R, et al. Heavy metal removal with

- mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange [J]. Water Research, 2001, 35(2): 373–378.
- [77] Yan R Q, Qiu Z F, Bian X T, et al. Effective adsorption of antimony from aqueous solution by cerium hydroxide loaded on Y-tape molecular sieve adsorbent: performance and mechanism [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 604: 125317.
- [78] Liu Y, Yan C J, Zhang Z H, et al. A comparative study on fly ash, geopolymer and faujasite block for Pb removal from aqueous solution [J]. Fuel, 2016, 185: 181–189.
- [79] Li G, Wang B D, Sun Q, et al. Adsorption of lead ion on amino-functionalized fly-ash-based SBA-15 mesoporous molecular sieves prepared via two-step hydrothermal method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 252: 105–115.
- [80] Gollakota A R, Munagapati V S, Shadangi K P, et al. Encapsulating toxic Rhodamine 6G dye, and Cr(VI) metal ions from liquid phase using AlPO_4 -5 molecular sieves. preparation, characterization, and adsorption parameters [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 336: 116549.