

粉煤灰基沸石分子筛现状及其水处理的应用研究



李茹珊, 徐珊*

杭州医学院医学影像学院, 浙江杭州 310059

摘要: 随着中国工业的快速发展, 煤碳的大规模燃烧导致副产物粉煤灰大量堆积、利用率低, 同时湖泊水体因含氮废水大量排入造成严重的富营养化问题。而以粉煤灰为原料合成沸石分子筛对粉煤灰大量堆积和水体富营养化的问题都有一定改善效果, 本文针对粉煤灰资源化利用与环境污染治理两个热点问题开展研究, 综述了粉煤灰的特性和利用现状, 沸石分子筛的分类、合成方法和影响因素, 并分析了沸石分子筛在废水处理中的应用和氨氮吸附效果的表征方法, 提出了本研究目前存在的问题并分析了未来的发展趋势, 以期为后续研究提供理论依据。

关键词: 粉煤灰; 沸石分子筛; 合成方法; 影响因素; 氨氮吸附

DOI: 10.57237/j.wjese.2024.01.001

Current Situation of Fly Ash Based Zeolite Molecular Sieve and Its Application in Water Treatment

Li Rushan, Xu Shan*

School of Medical Imaging, Hangzhou Medical College, Hangzhou 310059, China

Abstract: With the rapid development of China's industry, the large-scale combustion of coal carbon leads to a large amount of by-product fly ash accumulation and low utilization rate. At the same time, a large amount of nitrogen-containing wastewater is discharged into lakes, causing serious eutrophication problems. The synthesis of zeolite molecular sieve using fly ash as raw material can improve the problems of large accumulation of fly ash and eutrophication of water body to some extent. In this paper, two hot issues of resource utilization of fly ash and environmental pollution control are studied, and the characteristics and utilization status of fly ash are reviewed, as well as the classification, synthesis methods and influencing factors of zeolite molecular sieve. The application of zeolite molecular sieve in wastewater treatment and the characterization method of ammonia nitrogen adsorption effect were analyzed. The existing problems in this study were put forward and the future development trend was analyzed, in order to provide theoretical basis for the follow-up research.

Keywords: Coal Fly Ash; Zeolite Molecular Sieve; Synthesis Method; Influencing Factors; Ammonia Nitrogen Adsorption

*通信作者: 徐珊, xmuxushan@163.com

1 研究背景

煤炭是中国的主要燃料之一。随着中国经济的不断增长对于煤炭的需求量也逐渐增加。随之而来的是燃烧产生的工业固体废弃物粉煤灰堆积量与日俱增。煤炭燃烧后产生的大量粉煤灰不仅占用土地，还会污染环境。由于粉煤灰与天然沸石化学成分相似，以粉煤灰为原料，运用不同的合成方法，可以合成多种结构和功能不同的沸石分子筛[1]。沸石分子筛具有高比表面积和均匀的孔道结构，被广泛应用于废水处理领域。中国的大量含氮废水排放已导致湖泊水体富营养化加重。通过利用粉煤灰制备沸石分子筛可以有效去

除废水中的多种污染物，尤其在氨氮吸附方面表现出良好效果。此方式不仅可以降低生产成本，实现煤炭资源的充分利用，还能够一定程度上解决粉煤灰的利用处置和水体富营养化的问题。

1.1 中国煤炭消费现状

煤炭作为中国现阶段的重要能源之一，在经济建设中发挥着重要作用。煤炭的使用主要集中在沿海地区，而煤炭生产主要在晋陕蒙地区（见图1）。

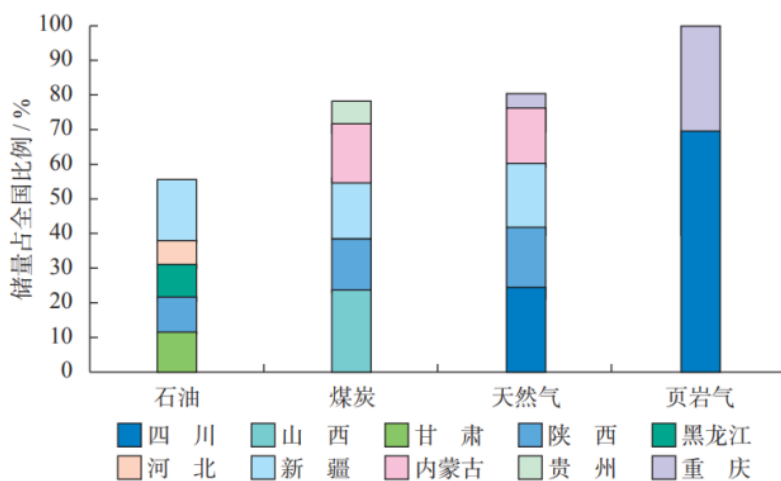


图1 中国主要能源矿产储量地区分布[2]

近年来，中国的能源消费结构有所调整，尤其因为天然气和新能源消费的增加，使得煤炭消费量占能源消费总量的比例有所下降（见图2）。但由于资源的限制和新能源开发才刚刚起步的现状，煤炭作为中国的主体能源，处于且将长期处于消耗量第一的位置。

据自然资源部《中国矿产资源报告（2022）》的数据统计显示[2]，2021年的煤炭消费量为42.3亿吨，比上年增长4.6%，同时煤炭消费占一次能源消费总量的56.0%。中国“富煤、贫油、少气”的能源特性，决定了煤炭资源在一次能源结构中将长期占据主体地位[3]。



图2 中国一次能源消费结构变化[2]

1.2 粉煤灰的组成和特性

粉煤灰 (Coal fly ash, CFA) 是一种含有多种重金属元素的工业固体废弃物, 通过煤炭燃烧产生。由于粉煤灰中的重金属会对环境和人类健康产生危害, 因此对其进行利用和处理具有重要的环境意义和经济价值。

粉煤灰的主要成分是 Al_2O_3 、 SiO_2 , 同时也包括 Fe_2O_3 、 CaO 等其他氧化物 (见表 1)。在粉煤灰中存在着多种不同的矿物组成, 主要以晶体和非晶体两种

方式存在。晶体包括石英、莫来石、磁铁矿、生石灰等, 非晶体包括占有主要含量的玻璃体和少量未炭灰。

粉煤灰的矿物组成使其具有一系列特殊的功能和应用。首先, 粉煤灰具有良好的防火性能, 可以应用于建筑材料的制备, 提高建筑物的耐火性。其次, 粉煤灰具有一定的吸附性能, 可以作为吸附剂用于水处理过程中去除重金属离子等污染物。此外, 粉煤灰还具有良好的保温性能, 可应用于保温材料的制备, 提高建筑物的节能性能。

表 1 粉煤灰的化学成分

化学组成	TFe	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	C
质量分数	1.5~6.0	1.3~65.8	1.4~16.8	1.2~3.7	1.6~40.1	1.10~4.23	1.0~2.1	1.6~3.0

粉煤灰的颜色可以是白色、灰色或黑色, 具体的颜色深浅与其碳含量相关, 碳含量越高, 颜色越深。在微观上, 粉煤灰表现为表面粗糙、凹凸不平的球状颗粒和无定形粒子。粉煤灰的物理特性受煤炭种类、产地和燃煤锅炉等因素的影响, 其波动范围很大。

化学活性主要来源于 Al_2O_3 和 SiO_2 , 它们可以在碱性条件下发生化学反应, 生成具有水硬凝胶特性的物质。由于煤炭的种类、产地、质量和燃烧条件等因素的影响, 粉煤灰的均匀性和成分也存在很大差异。因此, 对粉煤灰的深入研究非常重要, 以克服其在实现大规模利用方面的限制。

1.3 粉煤灰的利用现状

粉煤灰作为一种重要的工业废弃物, 目前被广泛应用于建筑建材、农业、环保、精细化工等领域。

- (1) 建筑建材领域。粉煤灰可以用于水泥、陶粒、砂浆、混凝土和砖的生产。通过将粉煤灰作为添加剂, 可以改善建筑材料的性能, 如提高强度、耐久性和减少开裂。王军龙等[4]把粉煤灰处理成为超细粉煤灰并掺入普通硅酸盐水泥、复合硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥等水泥中, 大幅度提高了粉煤灰的活性。任强等[5]以粉煤灰和生石灰为原料, 制备了高性能粉煤灰蒸压砖, 且在最佳条件下, 其抗压强度、抗折强度及质量与强度损失率远优于行业标准。
- (2) 农业领域。由于粉煤灰的多孔性和富含微量元素, 它可以改善土壤结构, 增加土壤通气

性和保水性, 并提供植物所需的营养。粉煤灰还可以调节土壤酸碱度, 并减少土壤中重金属的毒性。吕晓立等[6]分析了粉煤灰钝化土壤重金属的作用机理、作用效果, 并进行了环境风险分析, 证明粉煤灰作为改良剂修复土壤重金属污染已经取得了较好的效果。齐山等[7]发现粉煤灰替代膨胀蛭石对番茄育苗有积极影响。

- (3) 环保领域。由于粉煤灰具有较大的比表面积、多孔性和丰富的活性基团, 它可以用作原料制备沸石分子筛。这些沸石分子筛可以应用于污水处理, 吸附氨氮化合物、酚胺化合物、有机染料等污染物, 实现水的净化和资源回收。侯芹芹等[8]以粉煤灰为吸附剂, 研究了 pH 值、浓度、温度等条件对粉煤灰吸附效率的影响, 发现其对甲基橙、酸性品红、碱性品红等染料化合物的去除率均达到 97%以上。张镱键等[9]发现粉煤灰制备的 NaX 型分子筛对 CO_2 的吸附容量在 7 次吸附-解吸循环测试后仍能保持在 97%以上。丁浩等[10]在粉煤灰的基础上制备了自支撑粉煤灰基多孔吸附材料, 并研究了它的氨氮吸附效果。
- (4) 精细化工领域。通过提取粉煤灰中的金属元素, 可以获得宝贵的工业原料。这些提取的金属元素可以广泛应用于各个行业, 如合金制备、电子材料和催化剂等。王丽萍等[11]研究了粉煤灰中稀散金属锆的富集和回收技术, 发现采用氯化蒸馏法, 锆的回收率可达

94.68%。刘大锐等[12]研究了粉煤灰中战略金属锂的回收,发现与锂矿石相比,粉煤灰中锂的活性较高,对锂的浸出十分有利的。

近年来,粉煤灰的其他高价值利用方式也正在被开发。(1)提取氧化铝。朱辉等[13]总结了从粉煤灰中提取氧化铝的工艺,并指出了发展方向。(2)合成沸石分子筛。作为重要的无机微孔材料,沸石广泛用于催化[14]、分离[15]和吸附[16]等工业领域。因为分子筛有着较为稳定的晶体结构、较大的比表面积以及密度小的特点所以粉煤灰有着良好的吸附能力。同时粉煤灰合成的部分沸石分子筛中具有良好的离子交换能力能够极大的提高水中氨氮等物质的吸收。因此特性,学者经过几十年的研究,研究出了较为成熟的以粉煤灰为原料制备沸石的工艺。(3)制备微晶玻璃。微晶玻璃是一种耐腐蚀、耐高温、抗拉抗压的新型材料,而粉煤灰中富含的金属氧化物正好是制备微晶玻璃的主要原料,因此利用粉煤灰制备微晶玻璃受到广泛关注。王瑞鑫等[17]以粉煤灰为原料,采用熔融法制备出了微晶玻璃,并讨论了性能优化方式。

2 粉煤灰基沸石分子筛

沸石分子筛是一种具有特殊孔结构的晶体材料,由无机氧化物组成,如硅氧化物、铝氧化物等。它的结构特点是具有三维的孔道网络,孔道大小可控调,常用的孔径有 4Å、5Å、10Å 等,能够通过选择合适的孔径来选择性吸附或分离分子。分子筛具有高度有序的孔道结构和表面活性,因此被广泛应用于吸附、分离、催化等领域。它在石油化工、环境治理、化学合成、生物医药等领域有着重要的应用和推广价值。

分子筛在中国外得到了广泛的关注和研究。合成技术方面,中国研究者主要致力于改进分子筛的合成方法,国外研究者主要致力于发展新的分子筛的合成方法。应用研究方面,中国研究者在吸附、分离、催化等领域对分子筛的性能进行了深入的研究,国外研究者在新催化剂的设计和合成,催化反应机理的研究以及催化性能的优化等方面开展了试验。同时,中国外研究者都对分子筛膜的制备和应用进行了深入研究,在气体分离和膜反应器方面取得了一些重要进展。

2.1 沸石分子筛的分类

利用粉煤灰合成的沸石分子筛类型较多,常见的

有:A型分子筛、P型分子筛、X型分子筛、Y型分子筛、ZSM-5分子筛(见图3)。

(1) A型分子筛为立方晶系结构。骨架结构是由中间一个较大的 α 笼,以及8个相邻 β 笼形成的方钠石结构,通过八元环窗口联结而成。其分子式为 $\text{Na}_{96}[(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96})\text{O}_{384}]\cdot 216\text{H}_2\text{O}$,孔径在0.3~0.5 nm之间。其具有立方晶格的微型孔道,具有吸附和离子交换性,尤其是其离子交换性更加突出,由此A型分子筛广泛的应用于气体的干燥吸附与水体的吸附,同时可以将A型分子筛进行改性使得其中进行离子交换,如:A型分子筛对于氨氮废水的吸附,改性中加入钠离子可以提高对于铵根离子的吸附性能以达到更好的吸附性。还有其他离子的介入可以大幅度增加分子筛的比表面积。崔家新等[18]用碱熔融水热法制备了A型分子筛,并通过SEM确定了分子筛的晶体结构、晶体缺陷及结晶度。

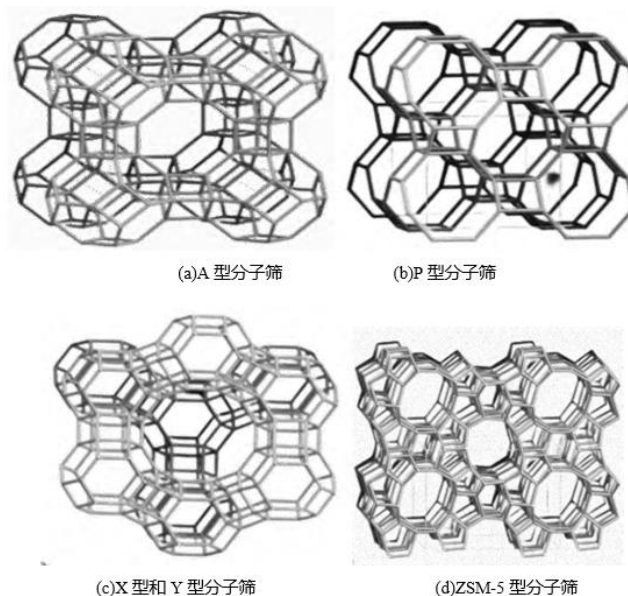


图3 常见粉煤灰基沸石分子筛的结构图[1]

(2) P型分子筛为四方晶系结构。骨架结构是由纵横交错的二维孔道结构和数个八元环构成。分子式可以表示为 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{33}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$,孔径0.25~0.5 nm之间。Liu等[19]煅烧和酸浸预处理粉煤灰,然后利用水热合成法制备了P型分子筛,测出了它的BET当量比表面积、孔体积和平均表现孔径,并发现它具有良好的热稳定性。

- (3) X 型和 Y 型分子筛都属于六方晶系结构。他们的分子式分别为 $\text{Na}_{56}[\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ ，有效孔径在 0.74 nm 左右，骨架结构是用六方柱笼和相邻的 β 笼联结，其中一个 β 笼居中心，其余 4 个 β 笼位于正四面体顶点。两种分子筛的不同之处主要在于硅铝比的差异，X 型分子筛的骨架硅铝比在 1.0~1.5，而 Y 型分子筛的骨架硅铝比在 1.5~3.0 之内。采用碱熔融水热法可制备 X 型和 Y 型分子筛，竹涛等[20]采用 XRD 发现了属于 X 型分子筛的相同衍射峰，王璐等[21]采用 FT-IR 确定了 Y 型分子筛的骨架结构和羟基结构。
- (4) ZSM-5 型分子筛属于斜方晶系结构。其分子式可用氧化物的摩尔比表示成为： $0.9 \pm 0.2\text{M}_2/\text{nO}:\text{Al}_2\text{O}_3:5-100\text{SiO}_2:z\text{H}_2\text{O}$ （M 表示阳离子；n 表示阳离子的价数；z 表示 0~40 的整数），有效孔径在 0.5 nm 左右，结构单元由 8 个五元环组成，孔道是它的空腔。侯芹芹[22]采用传统水热法制备了 ZSM-5 型分子筛，并通过 SEM 确定分子筛表面形态及结构类型。

2.2 沸石分子筛的独特优势

由于沸石分子筛具有独特的孔结构和性能优势，其应用前景非常广阔，涵盖吸附、分离、催化、污水处理等多个领域。(1)孔道结构多样性：沸石分子筛有多种不同的孔道结构，可以根据不同的需求选择合适的结构类型，以实现特定的吸附、分离和催化功能。(2)高度有序的孔道结构：沸石分子筛的孔道结构有序排列，具有较大的比表面积和孔容，提供了充足的活性位点，有利于吸附分子、离子交换和催化反应等过程的发生。(3)过程的选择性：沸石分子筛的孔道大小和形状可调控，具有选择性吸附、选择性离子交换和选择性催化的特点，可以实现对不同大小和形状分子或离子的选择性吸附、分离和催化。(4)良好的化学稳定性和热稳定性：沸石分子筛具有良好的化学和热稳定性，能够在高温、酸碱等恶劣条件下保持结构的稳定性和活性，适用于各种工业反应。(5)种类及功能多样：沸石分子筛有许多种类同时沸石分子筛可以进行改性，不同的沸石分子筛有着各自的特性，例如：

NaA 型分子筛具有良好的离子交换能力，对离子的吸附去除有帮助，尤其是水中的 NH_4^+ ；CaA 型分子筛，钙离子的加入可以显著的增加沸石分子筛的比表面积以提高沸石分子筛的吸附能力。

2.3 沸石分子筛的合成方法

一步水热合成法是最原始的粉煤灰基沸石分子筛合成方法。随着对合成时间和产物纯度要求的提高，衍生出基于水热合成法的其他方法。伴随研究的深入，也产生其他新型的分子筛合成方法，其优缺点见表 2。

- (1) 一步水热法。一步水热法是目前最为常用的合成沸石的方法。将粉煤灰进行酸浸等预处理后，按照不同固液比添加碱性溶液调整硅铝比，搅拌形成凝胶后放到反应釜中进行晶化，之后进行抽滤，最终干燥研磨得到沸石。Holler 和 Wirsching [23]首次将粉煤灰作为原料，在碱液条件下进行了水热合成，成功合成出沸石材料。一步水热法操作简单，但是产物不纯，性能差。
- (2) 两步水热法。两步水热法是对一步水热法的改进。它通过在水热反应的不同阶段调节溶液中的硅铝比，从而合成纯度较高的沸石产物。Tanaka 等[24]通过两步水热法，充分利用粉煤灰中的硅铝成分，并成功合成出具有单一晶相的 NaA 型沸石。
- (3) 碱熔融法。碱熔融法是将碱熔融和水热合成两种方法相结合。先把碱性活性剂与粉煤灰混合研磨煅烧，利用高温将 Si、Al 元素以氧化物的形式大量溶出，形成均匀的硅铝酸钠，然后再经过水热合成法合成纯度较高、粒径小且大小均匀的沸石产物。这种方法能够缩短合成时间、提高合成效率。亢玉红等[25]以经碱熔融处理后的粉煤灰为原料，采用两步水热法合成了高纯度 ZSM-5 型沸石。Joseph 等[26]人将粉煤灰在 600℃ 的碱熔融条件下，对粉煤灰进行焙烧，使其大部分转化为可溶硅铝酸盐，在提高沸石转化率的同时，也提高了分子筛的结晶度和纯度。
- (4) 晶种法。在合成过程中添加晶种可以加速晶化过程，提高产物纯度，并且具有较好的经济效益。晶种颗粒可以促进分子筛的成核和晶体生长，从而影响最终产物的性质。Lv 等

- [27]先将粉煤灰进行碱改性预处理，后期放入晶种减少了晶化的时间，得到的分子筛氮氮吸附能力达到了 70%。
- (5) 转晶法。转晶法是通过使用已有的分子筛作为种子晶体来合成新型分子筛。转晶法可以控制产物的形貌和晶体结构，并且能够降低杂质含量。Wang 等[28]研究了粉煤灰转晶制备 CHA 型分子筛的过程，并探究了杂质原子的迁移规律，合成了杂质含量较低的 CHA 型分子筛。
- (6) 微波辅助法。利用微波加热的特性，可以均匀且快速地加热反应物，从而促进晶核萌发和加速晶化速率，实现沸石的微波合成。微波辅助法在沸石合成过程中具有较好的效果和应用前景。微波辅助有利有弊，在使用初期可以减少合成沸石的时间，但是在中后期会阻碍晶化[29]。由此可见，微波辅助可以加快凝胶的形成但是不利于晶核的形成。
- (7) 其他方法。超声辅助法、碱熔融临界水热法、晶种诱导水热法、逐步升温水热法、渗析水热法、固态合成法、无溶剂法、固态化学法等也以不同的形式形成了结晶度较高、吸附能力较好的分子筛。

表 2 粉煤灰基沸石分子筛的合成方法[1]

	合成方法	合成沸石分子筛类型	优点	缺点
水热法	一步水热法	A、P、X、Y、ZSM-5	合成所需要的周期短	产率较低，副产物多
	两步水热法	A、P、X、Y、ZSM-5	合成分子筛纯度高	反应条件难控制，操作繁琐
	碱熔融水热法	A、P、X、Y、ZSM-5	合成分子筛纯度高，结晶率高	操作复杂，成本较高
	晶种诱导水热法	X、A	纯度高，晶化时间短	操作复杂
	碱熔融超临界水热法	钙霞石	结晶度高，纯度高	工艺流程复杂
	逐步升温水热法	A	晶化时间短，纯度较高	反应仅限于上清液，合成率低
	渗析水热法	A、X	纯度高	合成周期长，产生大量废液
其他方法	固相合成法	A	对设备要求低，节约水资源	产物纯度低
	微波晶化法	A、P	能耗低，反应时间短	副产物多，产品纯度低
	超声辅助法	X、A、Y	纯度高	成本高
	无溶剂法	X、Y	避免了碱污染，缩短了制备工艺流程，结晶度好	难控制，温度较高时无法转化为分子筛
	固态化学法	碱性分子筛	产生高度晶化产物	温度不同，产物不同，极不稳定

2.4 沸石分子筛合成的影响因素

利用粉煤灰合成分子筛的方法较多，但主要的影响因素类似，有：碱浓度、硅铝比、晶化时间、晶化温度、固液比、杂质等。

- (1) 碱浓度。反应体系的碱度会影响粉煤灰中玻璃体的溶解速率、莫来石和石英的晶相结构，进而影响其产生的无定型 SiO₂ 和 Al₂O₃ 数量。碱度也会调控体系凝胶中聚合物的聚合态和分布，进而影响沸石的类型和性能。Jiang 等[31]发现，碱浓度对铝溶出率影响不大，最高仅达到 9.23%。而硅溶出率在一定范围内与碱浓度成正比，直到碱浓度达到 6 mol/L，此时硅溶出率为 38.79%，随后变化不大。吕江江等[32]在制备 HZSM-5 分子筛时发现了碱处理可以清除部分分子筛表面以及孔道内沉积的小颗粒物。
- (2) 硅铝比。制备沸石分子筛时，硅铝含量不同，沸石分子筛性能也不同。沸石骨架主要由硅氧四面体和铝氧四面体构成，硅铝比影响沸石的阳离子交换性能、吸附性能以及表面性质等[33]。邓慧等[34]研究了硅铝比对合成沸石种类的影响，结果表明，硅铝比在不同范围下会合成不同种类的沸石分子筛，比如硅铝比小于 1 时有助于合成 NaA 型沸石分子筛。齐静等[35]发现随着硅铝比的增加，纳米 ZSM-5 分子筛的结晶度和结构规整度升高，且粒径分布更均匀。
- (3) 晶化时间。又叫陈化时间。晶化时间过短会导致沸石结晶度较低，而过长则可能引起沸石的晶型转化。因此，选择适当的晶化时间对于合成高质量的沸石具有重要的影响[36]。陈彦广等[37]研究发现，随着晶化时间的增加，ZSM-5 沸石产量增加，产物结晶度更高，晶粒尺寸逐渐增大，直到 5 h 后变化趋近平稳。贺框[38]在研究粉煤灰生成 NaA 型分子

筛的实验中发现,当晶化时间在 24 h 内时,晶体的晶化不充分,当晶化时间过长时,则会发生转晶或混有杂质。

- (4) 晶化温度。一般地,提高晶化温度可以使诱导期和晶化期的时间均有所减短由此加快沸石的合成。而温度过高时,可能会出现杂晶影响沸石分子筛的生成与纯度,并增加合成成本;温度较低时,会使沸石分子筛的合成速度减慢。因此,要把合成温度控制在一个合理的范围内。制备不同类型的沸石分子筛时,晶化温度的范围不同。
- (5) 固液比。固液比为粉煤灰的质量与碱溶液体积之比。制备分子筛时可选用的强碱溶剂一般为 NaOH、KOH、 Na_2O_3 等,其中 NaOH 溶液的溶解能力强,且合成出沸石的转化率高于其他碱液,所以一般多选用 NaOH 溶液。利用粉煤灰合成沸石分子筛时,固液比多为 (1:1)~(1:6)。当固液比较低时,NaOH 溶液的体积增大,OH⁻离子不断增多,原料中非晶型 SiO_2 、 Al_2O_3 在溶液中溶解增多,在相同时间、温度下,硅氧四面体和铝氧四面体结合较快,晶体转化率随之增大。但是,当固液比在(1:6)~(1:10)范围时,固液比的大幅降低对沸石的合成量基本无变化[39]。另一项研究表明[40, 41],在晶化温度与反应时间一定的条件下,用酸洗法或碱熔法对粉煤灰进行预处理,采用水热法合成沸石的实验结果表明,不同的固液比会形成不同类型的分子筛。
- (6) 杂质。杂质的存在会影响分子筛的结晶度和晶型选择。在合成过程中,杂质元素可能替代或插入分子筛晶格,导致晶格失序、结构杂乱,从而降低分子筛的结晶度。其次,杂质还会对分子筛的纯度和孔道结构产生影响。杂质元素的存在会引起催化剂表面的缺陷和活性中心的改变,从而影响分子筛的催化性能。杂质元素的存在还可能导致分子筛晶体的疏松性和孔道堵塞,进一步降低其吸附和分离效果。此外,杂质还会对分子筛的热稳定性和耐酸性产生影响。某些杂质元素可能降低分子筛的热稳定性,从而限制其在高温条件下的应用。

2.5 沸石分子筛的表征方法

- (1) X 射线粉末衍射仪 (XRD): XRD 不仅可以鉴别沸石分子筛的种类,还能分析判断沸石分子筛的结晶度。不同的晶体类型的点阵结构会有不同的 X 射线衍射峰出现,可利用 XRD 的特征衍射峰的峰面积,通过将样品与 PDF 库相对比,判断样品的晶体类型和结晶度。因此,通过 XRD 分析可以判断沸石分子筛的类型及结晶度,是沸石表征分析的重要方法之一。
- (2) 重量法和络合滴定法:通过重量法可以测定沸石分子筛的结晶水含量,而通过络合滴定法可以测定沸石分子筛中铝的含量。这些方法可以确定沸石分子筛的化学式,并明确可交换的阳离子的含量。
- (3) 扫描电镜 (SEM): SEM 是通过将待测样品的微观形貌放大数千倍甚至上万倍,从而直观的显示样品的外貌特征、颗粒大小以及均一程度等。通过观察样品的外观形貌,可以初步判断该分子筛的类型及结晶程度,是样品表征的重要方法。合成的质量较好的分子筛一般都具有形状规则、棱角分明、孔隙较小即分散性好等特点,若不规则块状体较多,或具有粉煤灰形貌则表明产物质量较差。
- (4) 低温氮气吸脱附分析 (BET): 首先,将样品经过加热和真空抽吸处理,去除表面吸附的杂质气体。然后,将样品置于液氮中,通过在不同压力下测量吸附氮气的量,得到吸附等温线。通过对吸附等温线的处理和分析,可以计算出样品的比表面积、孔容、平均孔径和孔径分布等参数。这种方法可以用于测定多孔材料的表面特性和孔隙结构,为研究材料的吸附性能提供参考。
- (5) X 射线能谱仪 (EDS): 各种元素具有自己的 X 射线特征波长,通过 EDS 可分析沸石分子筛的元素组成。
- (6) 透射电镜: 能够看到在光学显微镜下无法看清的小于 0.2 μm 的亚显微结构。通过透射电镜可观察沸石分子筛的微观结构。

3 沸石分子筛在水处理中的应用

粉煤灰合成分子筛可以有效地去除废水中的氨氮、磷、重金属及有机污染物等。

- (1) 处理水中的氨氮。处理水中的氨氮是一个重要的环境问题, 沸石分子筛通过离子交换作用去除水中的氨氮。沸石分子筛中的金属离子与 NH_4^+ 发生交换反应, 其反应式: $\text{R-M}^+ + \text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{R-NH}_4^+ + \text{M}^+$ 。其中, R 为沸石分子筛, M^+ 为沸石分子筛中的金属离子。同时, 粉煤灰合成的分子筛对于氨氮的能力在不断的被发掘, 如: 利用钙离子大幅度增加了比表面积, 利用钠离子对于水中的氨氮进行吸附, 利用金属离子或醇等对于分子筛进行改性等, 这些对于分子筛的改进均提高了其对于水中氨氮的吸附能力。Tang 等[42]通过超声分散和晶化等方法, 提高了粉煤灰的比表面积且除氨效率达到了 79.61%。Li 等[43]采用碱熔融水热法将粉煤灰合成沸石分子筛, 提高了阳离子的交换能力, 进而提高了氮和磷的去除率。
- (2) 处理水中的磷。沸石分子筛对于水中的磷也具有很强的吸附作用, 其孔隙结构中含有可与磷酸盐发生固化作用的重金属离子, 能够增强其脱磷效果。王思阳等[44]以碱熔-水热法合成的 X 型沸石为研究对象, 发现 X 型分子筛对于磷的去除能力较好。
- (3) 处理水中的重金属。沸石分子筛还可以去除废水中的重金属离子, 其骨架结构中平衡阳离子在孔穴中与晶格结合力较弱, 易与溶液中的重金属发生离子交换反应, 从而被用来处理水中的重金属。李昆等[45]采用碱熔水热法合成了 NaA 型分子筛, 发现在最优条件下, 1 g/L 的分子筛对 Pb^{2+} 的吸附容量可达 471.51 mg/g。
- (4) 处理水中的有机污染物。粉煤灰合成分子筛还可用于吸附废水中酚类化合物、有机染料等水体污染废弃物。Liu 等[46]将粉煤灰进行预处理后, 用碱熔融法合成了 ZSM-5 沸石分子筛, 可用于吸附酚类化合物、有机染料且去除率均达到 82% 以上, 对废弃水体的净化起到积极的作用。

4 总结与展望

在中国推进“双碳”背景下, 优化能源结构、减少煤炭消费是必然的趋势。中国对于煤炭的使用仍然较多, 同时在未来的一点时间内仍处于较高的水平, 水体富营养化的问题虽然得到缓解但是问题仍然十分严重, 由此粉煤灰的合理利用尤其是将粉煤灰转化为具有氨氮吸附能力的分子筛的研究具有重要意义。

目前对于粉煤灰制备沸石分子筛的研究不断深入, 虽然取得了一定的成果, 但仍然存在以下不足之处:

- ①制备的时间、经济成本和产品性能之间难以达到一个良好的平衡。目前制备沸石分子筛的方法多种多样, 有的方法所得产物纯度较高, 但工艺繁琐, 周期过长。有的虽然周期短, 但所得沸石分子筛吸附性、催化性能不佳。
- ②不同产地粉煤灰合成分子筛的对比研究较少。不同地域的粉煤灰物理化学性质不同, 致使同样条件下合成的产物也不尽相同。
- ③制备过程的环保处理研究相对缺乏。产品的回收率较低, 同时沸石分子筛的制备中产生了大量的废液可能对环境产生影响。
- ④从原始粉煤灰中浸出的许多有害元素如 Cr, Hg, Se 和 V 等, 会对人体健康产生不良影响。
- ⑤粉煤灰制备沸石分子筛的经济性和可行性需要进一步评估, 以确定其在实际工业应用中的可行性和竞争力。

本研究将提出以下几点展望: ①在粉煤灰预处理过程中, 尽可能挖掘结晶率高、能耗小的方法并且希望通过一定的方法去除部分有害元素和重金属。②可以从沸石分子筛的成分和结构开始构想, 探究分子筛孔道尺寸、体积、比表面积等结构参数与其制备过程的关联性, 通过对合成工艺的优化, 制备出更多种类的分子筛, 拓宽分子筛结构, 最终扩展其应用。③对不同产地粉煤灰合成的沸石分子筛进行对比, 制作出他们的比对表格。得出适合制备分子筛的粉煤灰类型及相应的工艺, 为粉煤灰的高效资源化提供一个数据库。④在以后的研究中应该更加注重绿色合成, 尽量减少预处理中大量酸碱液的使用, 做到绿色环保和分子筛效能之间的平衡。⑤在今后的研究中可增加粉煤灰合成沸石分子筛膜的研究。将沸石分子筛视为一种材料, 并对其进行深入的研究和改造, 以制备出分子筛膜, 从而进一步拓宽其在水处理领域的应用市场。这将有助于提高沸石分子筛的稳定性和重复使用性能, 以更有效地处理水中的氨氮、磷、重金属和有机污染物。同时, 通过探索分子筛膜的制备方法和优化技术, 可以进一步提高其在水处理过程中的性能和效率, 为

实现水资源的可持续利用提供技术支持。⑥尝试以沸石分子筛为原材料, 引入介孔导向模板剂, 合成新型复合型分子筛, 或对其进行改性, 比如制备集合不同孔径的多孔沸石分子筛, 依次进行选择吸附, 以提高其利用效率, 拓宽其利用范围。

参考文献

- [1] 马先赞, 聂铁苗, 陈阳, 等. 粉煤灰基沸石分子筛的合成及其结构性能研究现状 [J]. 金属矿山, 2022: 82-93.
- [2] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告 [R]. 2022.
- [3] 张建强, 宁树正, 张莉, 等. 我国煤炭行业绿色发展现状及实现途径探讨 [J]. 地质论评, 2023, 69: 233-235.
- [4] 王军龙, 陶涛, 张抖, 等. 超细粉煤灰在水泥生产中的应用途径研究 [J]. 水泥, 2022: 5-9.
- [5] 任强, 郭鹏飞, 海鸥. 高性能粉煤灰蒸压砖的研究 [J]. 中国陶瓷, 2023, 59: 56-62.
- [6] 吕晓立, 刘景涛, 刘俊建, 等. 粉煤灰修复土壤重金属污染研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2018, 46: 7-10.
- [7] 齐山, 黄梓恩, 张福明, 等. 泥炭与粉煤灰制备基质及其育苗试验 [J]. 北京农学院学报, 2023, 38: 11-17.
- [8] 侯芹芹, 张创, 马志伟, 等. 粉煤灰对有机印染废水的吸附研究 [J]. 应用化工, 2018, 47: 1907-1911.
- [9] 张镓键. 粉煤灰合成沸石分子筛及其 CO_2 吸附性能研究 [硕士学位论文] [D]., 2021.
- [10] 丁浩, 宋学锋. 自支撑粉煤灰基多孔吸附材料的制备与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 吸附效果 [J]. 材料科学与工程学报, 2022, 40: 841-847.
- [11] 王丽萍, 李超, 李世春. 粉煤灰中稀散金属锗的富集回收技术研究进展 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2022, 50: 27-32.
- [12] 刘大锐, 许立军, 李世春, 等. 粉煤灰中战略金属锂的回收研究进展 [J]. 无机盐工业, 2023, 55: 56-63.
- [13] 朱辉, 谢贤, 李博琦, 等. 从粉煤灰中提取氧化铝技术进展 [J]. 矿产保护与利用, 2020, 40: 155-161.
- [14] 章继龙. 粉煤灰沸石分子筛负载氧化铈催化剂的制备及其催化燃烧二氯甲烷性能 [J]. 化工环保, 2021, 41: 91-97.
- [15] 吕尤佳. T 型沸石分子筛膜的制备及分离性能研究[D]. 大连理工大学, 2016.
- [16] 陈杰煜, 齐鹏, 张奇, 等. 沸石分子筛吸附污水中氨氮的研究进展 [J]. 科技风, 2022: 74-76.
- [17] 王瑞鑫, 王艺慈, 曹鹏飞, 等. 高炉渣和粉煤灰制备微晶玻璃晶核剂的优化 [J]. 中国陶瓷, 2020, 56: 44-49.
- [18] 崔家新, 王连勇, 李尧, 等. 水淬渣-粉煤灰基 4A 沸石的制备及性能表征 [J]. 无机盐工业, 2022, 54: 135-140.
- [19] 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.
- [20] 竹涛, 韩一伟, 牛文凤, 等. 粉煤灰制备 13X 分子筛及 VOCs 吸附性能研究 [J]. 煤炭科学技术, 2021, 49: 216-222.
- [21] 王璐, 王国栋, 李现龙, 等. 粉煤灰水热合成 Y 型沸石及其表征 [J]. 环境工程学报, 2018, 12: 618-624.
- [22] 侯芹芹, 李长晔, 郭凡凯, 等. 粉煤灰制备 ZSM-5 分子筛及其应用 [J]. 应用化工, 2020, 49: 2270-2274.
- [23] Höller H, U W. Zeolite formation from fly ash [J]. Fortschritte der mineralogie, 1985.
- [24] TANAKA H, EGUCHI H, FUJIMOTO S, et al. Two-step process for synthesis of a single phase Na-A zeolite from coal fly ash by dialysis [J]. Fuel, 2006, 85: 1329-1334.
- [25] 亢玉红, 李健, 郝华睿, 等. 以粉煤灰为原料采用两步法制备高纯度 ZSM-5 型沸石的研究[J]. 人工晶体学报, 2017, 46: 1389-1393.
- [26] JOSEPH I V, TOSHEVA L, DOYLE A M. Simultaneous removal of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) ions from aqueous solutions via adsorption on FAU-type zeolites prepared from coal fly ash [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8: 103895.
- [27] LV N Q, ZHOU T G, LIU H, et al. Pure zeolite X synthesized from coal fly ash by pretreatment with solid alkali and using seed crystal [J]. IOP conference series. Materials Science and Engineering, 2019, 479: 12081.
- [28] WANG B, MA L, HAN L, et al. Assembly-reassembly of coal fly ash into Cu-SSZ-13 zeolite for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ of NO via interzeolite transformations [J]. Chemical Engineering Science: X, 2021, 10: 100089.
- [29] 訾昌毓, 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: 4001-4006.
- [30] 于成龙, 熊楠, 宋杰, 等. 近 20 年来中国利用粉煤灰合成分子筛研究进展[J]. 矿产综合利用, 2020: 26-35.
- [31] JIANG Z, YANG J, MA H, et al. Reaction behaviour of Al_2O_3 and SiO_2 in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 2065-2072.
- [32] 吕江江, 黄星亮, 赵蕾蕾, 等. 酸碱处理对 ZSM-5 分子筛物化性质和反应性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2016, 44: 732-737.

- [33] 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.
- [34] 邓慧, 张启凯, 白英芝. 碱性活化法合成粉煤灰沸石的研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33: 1706-1714.
- [35] 齐静, 雍晓静, 张伟, 等. 不同硅铝比纳米 ZSM-5 分子筛的合成及表征 [J]. *工业催化*, 2021, 29: 35-38.
- [36] 何茂成, 张建良, 国宏伟, 等. 高炉渣合成 NaA 沸石及影响因素 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43: 1617-1624.
- [37] 陈彦广, 康越, 杨秀琪, 等. 从粉煤灰中提取铝源制取 ZSM-5 及其动态水热晶化过程的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2019, 38: 604-608.
- [38] 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]. 华南理工大学, 2016.
- [39] 吕晨培. 粉煤灰合成沸石对废水中氨氮的吸附特性研究 [D]. 重庆大学, 2018.
- [40] SIVALINGAM S, SEN S. Optimization of synthesis parameters and characterization of coal fly ash derived microporous zeolite X [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 903-910.
- [41] ZGUREVA D, BOYCHEVA S. Experimental and model investigations of CO₂ adsorption onto fly ash zeolite surface in dynamic conditions [J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2020, 15: 100222.
- [42] TANG H, XU X, WANG B, et al. Removal of Ammonium from Swine Wastewater Using Synthesized Zeolite from Fly Ash [J]. *Sustainability*, 2020, 12: 3423.
- [43] LI Z, GU G, JI S. Performance of Nitrogen and Phosphorus Removal in Petrochemical Wastewater by Zeolited Fly Ash [J]. *IOP conference series. Earth and environmental science*, 2018, 153: 22020.
- [44] 王思阳, 王晓丽, 臧晔. 内蒙古地区煤矸石合成 X 型沸石的试验研究 [J]. *应用化工*, 2019, 48: 1071-1075.
- [45] 李昆, 李春全, 孙志明. 粉煤灰制备 NaA 型分子筛及其对铅离子的吸附性能研究 [J]. *矿业科学学报*, 2022, 7: 604-614.
- [46] Y L, H L. Synthesis of ZSM-5 zeolite from fly ash and its adsorption of phenol, quinoline and indole in aqueous solution [J]. *Materials Research Express*, 2020, 7: 55506.