

## “煤基固废资源化利用研究”专题

## 粉煤灰活化及其制备多孔催化材料的研究进展

陆 强, 吴亚昌, 徐明新, 刘子树, 张平新, 欧阳昊东

(华北电力大学 生物质发电成套设备国家工程实验室, 北京 102206)

**摘 要:**粉煤灰是煤燃烧过程产生的重要固体废弃物,产量巨大,其排放不仅占用了大量土地资源,还引发了一系列环境问题。目前,粉煤灰的资源化利用方式主要为建筑材料,附加值较低。粉煤灰中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  总量超过 80%,以粉煤灰制备多孔催化材料可实现粉煤灰的高附加值资源化利用。但由于原始粉煤灰的热稳定性高、成型性差,需要对其进行改性处理。介绍了粉煤灰的基本理化特性,包括粉煤灰的化学组成、晶相结构、粒径分布等。并对目前粉煤灰的改性方式进行分析,包括粉煤灰直接做载体和分子筛,其中酸改性、碱改性和等离子体改性是常用的粉煤灰直接做载体的改性方式;一步水热法、两步水热法、碱熔融-水热法和微波辅助法是常用的粉煤灰基分子筛合成方法。此外,对粉煤灰基催化剂的应用领域进行了概述,包括有机降解、有机合成和无机污染物脱除等,其中有机降解主要包含光催化反应和非光催化反应,有机合成主要包括缩聚反应和酯化反应,无机污染物脱除主要包括氮氧化物处理和汞催化氧化。目前粉煤灰做多孔催化材料有较大发展潜力,但常规改性方式各有利弊,技术还不够成熟,需进一步完善;不同反应体系对粉煤灰载体性质要求不一,改性方式应贴合催化反应需求。最后对目前粉煤灰制备多孔催化材料的发展做出展望,可对后续粉煤灰高值化利用以及粉煤灰基催化剂的相关研究提供支撑。

**关键词:**粉煤灰;活化;多孔催化材料;载体;改性;分子筛

中图分类号:TQ426.6

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2021)03-0001-12

## Research progress of fly ash activation and its application in the porous catalytic materials

LU Qiang, WU Yachang, XU Mingxin, LIU Zishu, ZHANG Pingxin, OUYANG Haodong

(National Engineering Laboratory for Biomass Power Generation Equipment, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Fly ash is a momentous industrial solid waste produced in the process of coal combustion, with huge output. The storage of fly ash not only occupies the pile lands, but also causes a series of environmental problems. Currently, fly ash is mainly utilized as the construction materials in China, which has low economic value. The total amount of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in fly ash is more than 80%. The preparation of porous catalytic materials from fly ash can realize the resource utilization of high added value of fly ash. However, due to the high thermal stability and poor moldability of the original fly ash, the original fly ash needs to be modified. In this review, the fundamental physical and chemical properties of fly ash were introduced firstly, including the elemental composition, crystal phase structure and particle size distribution. Then, the current modification methods of fly ash were described in detail, including the preparation of catalyst carriers and molecular sieves. Acid modification, alkali modification and plasma modification methods are frequently used in the process of original fly ash direct modification to obtain catalyst carriers. One-step hydrothermal, two-step hydrothermal, alkali fusion-hydrothermal and microwave-assisted hydrothermal are generally used for the preparation of molecular sieves from fly ash. Besides, the application fields of fly ash-based catalysts were briefly introduced, consisting of organic degradation, organic synthesis and inorganic gaseous pollutants removal.

收稿日期:2021-02-26;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.SW21022601

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51806220;51922040);中国博士后科学基金资助项目(2019M660594);中央高校基本业务费资助项目(2020DF01)

作者简介:陆 强(1982—),男,江苏江阴人,教授,博士,研究方向为固体废弃物资源化利用。E-mail:qlu@ncepu.edu.cn。

通讯作者:徐明新,讲师,博士,研究方向为固体废弃物资源化利用。E-mail:mingxin.xu@ncepu.edu.cn

引用格式:陆强,吴亚昌,徐明新,等.粉煤灰活化及其制备多孔催化材料的研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(3):1-12.

LU Qiang, WU Yachang, XU Mingxin, et al. Research progress of fly ash activation and its application in the porous catalytic materials[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 1-12.



移动阅读

al. Organic degradation mainly includes photocatalytic and non-photocatalytic reactions, and organic synthesis mainly includes catalytic polycondensation and esterification. The inorganic gaseous pollutant removal is mainly about denitration and mercury catalytic oxidation. It is found that fly ash exhibits good developing potential as catalyst carrier materials. However, the conventional modification methods have their own advantages and disadvantages, and the technology is still not mature enough, and some further research is needed. Besides, the modification methods of fly ash need to be optimized according to the actual catalytic requirements. Finally, some suggestions for the developments of fly ash-based catalysts were presented, which could provide acknowledgment for the subsequent high-value utilization of fly ash and the related research of fly ash based catalysts.

**Key words:** coal fly ash; activation; porous catalytic material; carrier; modification; zeolite

## 0 引言

煤炭是我国一次能源主体,其清洁高效利用对促进我国能源结构转型具有重要意义。粉煤灰是煤炭燃烧后产生的主要固体废弃物,年产量高达6.86亿t<sup>[1]</sup>,若不能对其进行妥善处置,将占用大量土地资源,同时还会产生扬尘,污染环境。

目前我国粉煤灰的主要利用方式为水泥、混凝土、砂浆等建筑材料添加剂,产品附加值较低,造成资源浪费<sup>[2-3]</sup>。随着循环经济发展,粉煤灰的利用方式逐渐向高值化转变<sup>[4-5]</sup>,特别是以粉煤灰为原料,提取硅铝元素、制备微晶玻璃、合成陶瓷以及耐火材料等已成为潜在的新用途。王猛等<sup>[6]</sup>采用酸法提取粉煤灰中的氧化铝,氧化铝的浸出率达90.12%。李歌等<sup>[7]</sup>以热电厂粉煤灰的碱溶脱硅液为原料,采用碳化法制备白炭黑,实现了由粉煤灰制备白炭黑的应用。王瑞鑫等<sup>[8]</sup>采用熔融法将包钢高炉渣和粉煤灰制备成微晶玻璃,其抗折强度最高达161.76 MPa。耿欣辉等<sup>[9]</sup>以酸洗粉煤灰为原料,通过烧结法制备莫来石陶瓷,其抗折强度达137.6 MPa。李健铎等<sup>[10]</sup>以粉煤灰、煤矸石和工业氧化铝为原料,采用烧结法制备了耐火度达1450℃的材料。张建波等<sup>[11]</sup>提出了一种机械-化学协同脱硅方法,所得耐火材料性能指标均满足国标要求。同时,部分粉煤灰高值化利用技术已实现推广应用。大唐国际在内蒙古呼和浩特建成了世界首条粉煤灰年产20万t氧化铝多联产示范生产线,实现了粉煤灰提取氧化铝的工业化生产<sup>[12]</sup>;神华准能集团采用“一步酸溶法”提取粉煤灰中的氧化铝,并在准格尔矿区建立了年产量达100万t的工业示范项目<sup>[13]</sup>;山西朔州建成了年产30万t粉煤灰制备高效节能陶瓷纤维及其制品项目<sup>[14]</sup>。但上述利用方式目前消纳粉煤灰的比例仍不足10%<sup>[15]</sup>,其高值化利用途径仍需进一步拓展。

由于粉煤灰富含Si、Al元素,具备作为催化材料的潜力,使用粉煤灰合成多孔催化材料能够大幅降低催化剂制备成本,以实现粉煤灰资源化利用。

目前粉煤灰基多孔催化材料已成功应用于有机降解<sup>[16]</sup>、有机合成<sup>[17]</sup>和烟气污染物脱除<sup>[18]</sup>等领域。

由于煤粉燃烧过程的高温熔融烧结,粉煤灰颗粒表面有熔融态硅铝酸盐外壳包覆,表面光滑、结构致密、稳定性高、成型性差,难以直接用于多孔催化材料合成<sup>[19]</sup>。因此,探寻简单高效的粉煤灰基多孔催化材料制备方法已成为目前粉煤灰资源化利用领域的研究热点。

基于此,本文重点围绕粉煤灰的基本理化特性、粉煤灰基多孔催化材料制备及粉煤灰基催化剂应用,梳理了最新国内外研究现状及发展动态,并对讨论了粉煤灰高附加值利用方法,展望了粉煤灰基多孔催化材料的发展空间。

## 1 粉煤灰基本物化特性

粉煤灰的主体成分为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 等,其化学组成与原料、分布地区等密切相关。表1为全球不同国家和地区粉煤灰主要化学组成。我国粉煤灰中 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量较多,占比分别为40%~50%和18%~25%,与其他国家相比,我国粉煤灰的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量较少。

表1 粉煤灰样品化学成分分析

Table 1 Chemical composition of fly ash

| 产地 | 含量/%           |                         |                         |              |               | 来源文献    |
|----|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|---------------|---------|
|    | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{SO}_3$ |         |
| 中国 | 40~55          | 18~25                   | 4~6                     | 6~20         | 0.7~2.7       | [20]    |
| 伊朗 | 37.88          | 28.73                   | 18.07                   | 11.54        | 0.38          | [21]    |
| 印度 | 57             | 30.51                   | 5.71                    | 0.83         | 0.14          | [22]    |
| 欧洲 | 28~59          | 12~35                   | 2~21                    | 0~28         | 0~12          | [23-24] |
| 美国 | 37~58          | 19~28                   | 6~25                    | 1~22         | 0~2           | [25-26] |

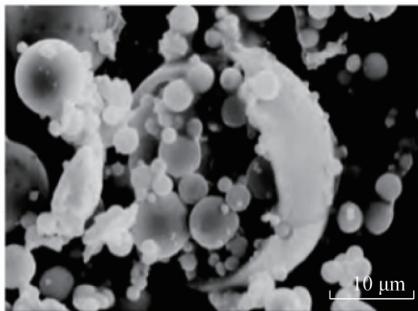
粉煤灰的物理性质主要包括密度、孔隙率、比表面积等。庆承松等<sup>[27]</sup>比较了我国典型粉煤灰的密度、孔隙结构、比表面积等,结果见表2,可以看出,粉煤灰具有较小的密度、良好的孔隙率及比表面积,并具有一定的热值,这与粉煤灰中含有未燃尽碳相关。

表 2 粉煤灰的物理性质

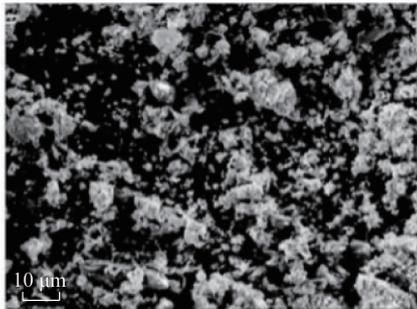
Table 2 Physical properties of fly ash

| 密度/( $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | 孔隙率/% | 热值/<br>( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) | 比表面积/<br>( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|--|-------|---|--|
| 0.5~1.0                                | 60~75 | 6 000~7 500                                 | 2 000~4 000                                    |

粉煤灰的微观形貌还与煤的燃烧方式密切相关。不同燃烧方式下粉煤灰的扫描电镜(SEM)分析结果如图1所示。可以发现,煤粉炉(PC)的灰颗粒多呈球形,表面光滑致密;流化床(CFB)的灰颗粒主要为块状不定型颗粒。二者形貌的不同主要是由于燃烧温度不同所致。煤粉炉燃烧温度较高,灰颗粒呈熔融态,在表面张力作用下,形成了细小的球形结构;流化床燃烧时,燃烧温度较低,灰颗粒熔融相对较少,表面结构粗糙。



(a) 煤粉炉灰



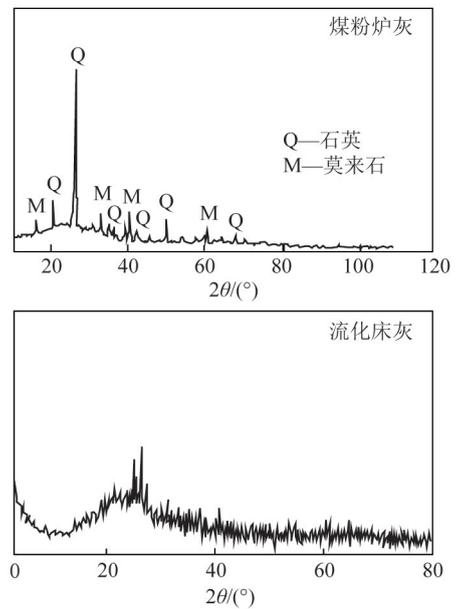
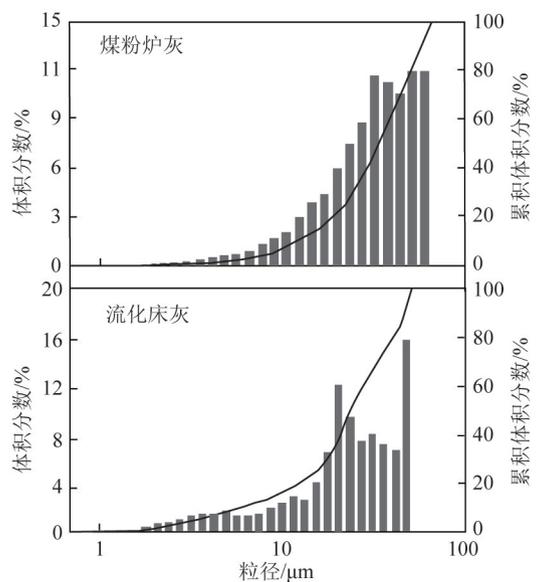
(b) 流化床灰

图1 煤灰 SEM 图<sup>[28]</sup>Fig.1 SEM images of fly ash<sup>[28]</sup>

燃烧方式不同会导致粉煤灰的矿物组成差异显著。王恩等<sup>[28]</sup>对我国典型煤粉炉及流化床灰颗粒进行了X射线衍射(XRD)分析,结果如图2所示。可以看出,煤粉炉灰中存在大量石英、莫来石等结晶类矿物;流化床灰颗粒中多为无定型结构。这是由于粉煤灰中大多数矿物结构在高温燃烧时发生熔融烧结,形成结晶所致。

不同燃烧方式对灰颗粒粒径产生一定影响,煤粉炉灰和流化床灰的粒径分布如图3所示。可以看出,由于流化床入炉煤粒径较煤粉炉大,因此,流化床灰颗粒的平均粒径较煤粉炉灰稍大<sup>[29]</sup>。

综上,粉煤灰主要由硅铝酸盐组成,其密度与比

图2 煤灰 XRD 谱图<sup>[28]</sup>Fig.2 XRD spectrum of fly ash<sup>[28]</sup>图3 煤灰粒径分布<sup>[30]</sup>Fig.3 Particle size distribution of fly ash<sup>[30]</sup>

表面积较小。不同燃烧方式下,灰颗粒的物化特征差异显著。由于燃烧温度高,煤粉炉灰颗粒以球形致密结构为主,晶相结构以莫来石、石英晶体矿物为主,平均粒径较小;流化床的燃烧温度较低,所得灰颗粒以块状结构居多,晶相结构主要以无定形态为主,平均粒径偏大。相较于循环流化床燃烧,煤粉炉燃烧技术在我国起步早、机组容量高、粉煤灰年产量大,其资源化利用需求更为迫切。

## 2 粉煤灰基多孔催化材料的制备

国内外学者对粉煤灰制备多孔催化材料的工艺路线和技术方案进行了大量深入的探索和研究,目前

主要可分为直接改性做载体以及制备分子筛2类。

## 2.1 粉煤灰直接改性制备载体

粉煤灰直接改性制备载体是采用较温和的改性手段,在不破坏粉煤灰基本组成的条件下,溶解粉煤灰颗粒表面致密包覆结构,提升比表面积和活性,拓宽孔道结构,增强粉煤灰的载体特性,其制备工艺流程如图4所示。直接合成方式可分为酸改性、碱改性和等离子体改性。

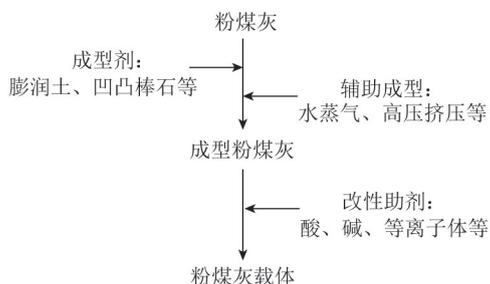


图4 粉煤灰直接改性制备载体的工艺流程

Fig.4 Process of fly ash(FA)carrier preparation by direct modification

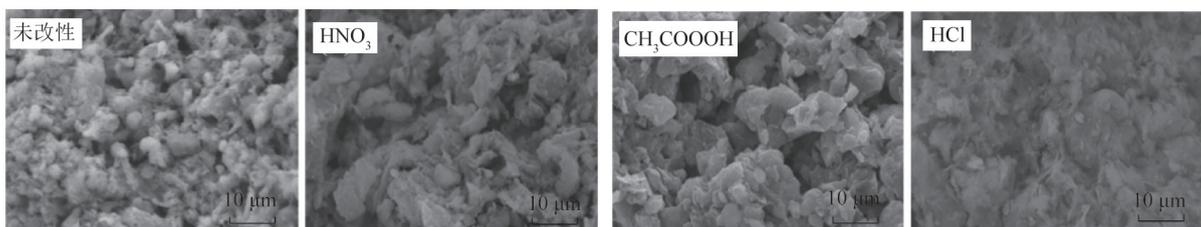


图5 不同种类酸改性后粉煤灰基催化剂 SEM 图<sup>[32]</sup>

Fig.5 SEM images of FA-based catalyst by different acid modification<sup>[32]</sup>

合载体比表面积的影响,结果表明,酸洗浓度为 1.2 mol/L 时,载体的比表面积最大;酸浓度过高时,粉煤灰与凹凸棒石混合载体中的八面体阳离子结构被溶解,孔道结构坍塌,比表面积下降。

结合微观结构表征分析可知,酸改性对于粉煤灰基载体的改性主要体现在:

1) 增加粉煤灰颗粒的表面粗糙度。Wang 等<sup>[33]</sup>采用 2 mol/L 的硫酸溶液在常温下对粉煤灰进行改性处理,改性前后粉煤灰的 SEM 结果如图 6 所示。可以看出,改性后粉煤灰表面形成了明显的孔道结构,表面粗糙度增加。这是由于粉煤灰表面的酸溶性物质被酸腐蚀、溶出所致。粉煤灰颗粒表面粗糙度的增加增大了粉煤灰的比表面积,增加了粉煤灰基催化剂与反应物的接触几率,提升了催化剂的催化活性。

2) 增大粉煤灰颗粒比表面积。胡真等<sup>[34]</sup>将粉煤灰与硫酸以固液比为 1 : 10 (g/mL) 混合,经搅拌、沉淀、过滤、水洗,制备得到改性粉煤灰,并用于催化废水氧化。结果发现,相较于原灰,改性粉煤灰

### 2.1.1 酸改性法

酸改性是将粉煤灰与酸性物质进行混合处理,腐蚀粉煤灰表面玻璃体无定形结构,促进酸溶性物质溶出,拓宽孔道结构,提高粉煤灰的比表面积及粉煤灰基催化剂的反应活性。

施云芬等<sup>[31]</sup>采用 HCl、CH<sub>3</sub>COOH、HNO<sub>3</sub>处理粉煤灰和膨润土混合制备复合载体,负载活性组分后 CH<sub>3</sub>COOH 改性的催化剂脱硝效率最高,在 180 ℃ 下达 89%。贾小彬等<sup>[32]</sup>对 HCl、CH<sub>3</sub>COOH、HNO<sub>3</sub>改性后的粉煤灰基催化剂进行 SEM 分析,结果如图 5 所示,可以看出,CH<sub>3</sub>COOH 改性后的催化剂表面孔道结构增多,但随着改性所用酸的酸性逐渐增强,催化剂表面部分孔道结构被破坏,比表面积显著降低。

Xuan 等<sup>[18]</sup>研究了酸洗温度对硝酸改性粉煤灰比表面积的影响,结果表明,最佳酸洗温度为 70 ℃,温度过高或过低时粉煤灰比表面积均呈下降趋势。贾小彬等<sup>[32]</sup>研究了醋酸浓度对粉煤灰-凹凸棒石混

的比表面积由 8.8 m<sup>2</sup>/g 增至 31.3 m<sup>2</sup>/g,化学需氧量 (COD) 去除率由 41.3% 升到 59.62%。这是由于酸与粉煤灰中的玻璃体结构发生反应,形成可溶性铝盐所致。铝盐的溶出会提高催化剂的比表面积,最终优化了成型粉煤灰的载体特性。同时,比表面积的增加更有利于活性组分在粉煤灰颗粒上的分散,提供更多的活性位点,更促进催化反应的进行。

3) 改善粉煤灰载体的晶相组成。贾艳萍等<sup>[35]</sup>将粉煤灰与 1 mol/L 混酸 (HCl 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体积比为 1 : 1) 以 1 : 50 (g/mL) 的固液比混合,并在室温下搅拌 2 h 后得到改性粉煤灰。与原灰相比,改性粉煤灰的 XRD 谱图中 SiO<sub>2</sub> 峰强度减弱,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰消失,并出现石膏晶体 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) 衍射峰,说明酸改性促进了粉煤灰内部 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的溶解,有效侵蚀了粉煤灰的玻璃体结构,增加了粉煤灰的粗糙度及比表面积,且粉煤灰颗粒表面形成的石膏晶体具有单斜晶系的板状结构,2 者协同作用大幅增加了粉煤灰颗粒的比表面积,从而优化了基于粉煤灰制备的催化剂表面活性组分分散度,从而提升催化剂

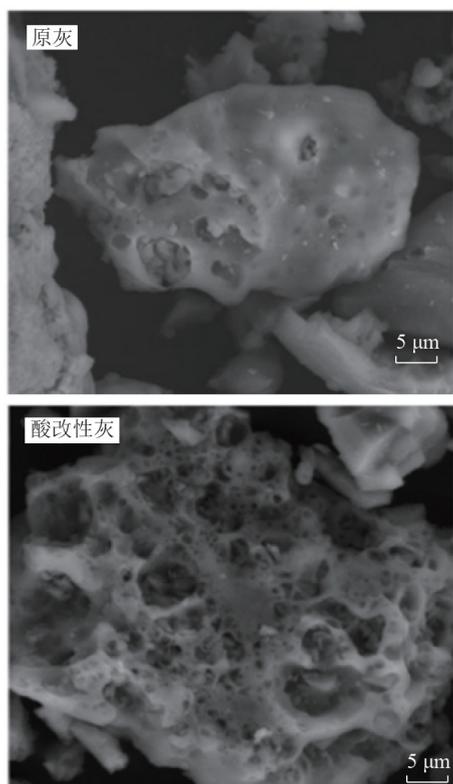
图6 酸改性前后粉煤灰 SEM 图<sup>[33]</sup>

Fig.6 SEM images of CFA before and after acid modification<sup>[33]</sup>

的催化反应活性。

### 2.1.2 碱改性法

碱改性是在一定温度下利用碱性腐蚀性物质与粉煤灰硅物种进行反应,在表面原位形成孔道结构,达到提升粉煤灰载体性质的目的。Cui 等<sup>[36]</sup>提出了碱磁改性粉煤灰的技术方案,首先通过球磨耦合碱溶方式破坏粉煤灰表面稳定结构,暴露内部活性物质;然后利用磁选得到高含铁量的粉煤灰颗粒,以此制备得到高活性  $H_2O_2$  脱硝催化剂。Jain 等<sup>[37]</sup>将高浓度 NaOH 溶液与粉煤灰混合,并在 450 °C 下进行熔融处理,结果表明,碱改性后,粉煤灰表面的羟基数量大幅提升,粉煤灰催化苯甲醛与环己酮的缩合反应转化率达 70%。Mazumder 等<sup>[38]</sup>将 KOH 与粉煤灰混合回流 10 h,制备得到固体碱催化剂,并将其用于制备对二亚苄基丙酮,结果显示,二亚苄基丙酮收率达 94%,结合能谱分析(EDS)可知,经碱改性后,粉煤灰中 Al 元素的相对含量增加,这是由于在活化过程中部分无定形态  $SiO_2$  与 NaOH 反应生成溶解度较高的  $Na_2SiO_3$  所致<sup>[39]</sup>。

碱改性对于粉煤灰基载体的改性主要体现在:

1) 增加粉煤灰表面粗糙度。孙霞等<sup>[40]</sup>将粉煤灰与 NaOH 混合,在 80 °C 下搅拌 2 h,改性前后颗粒的 SEM 表征结果如图 7 所示。可以看出,在碱性物质作用下,粉煤灰的表面粗糙度明显提升。

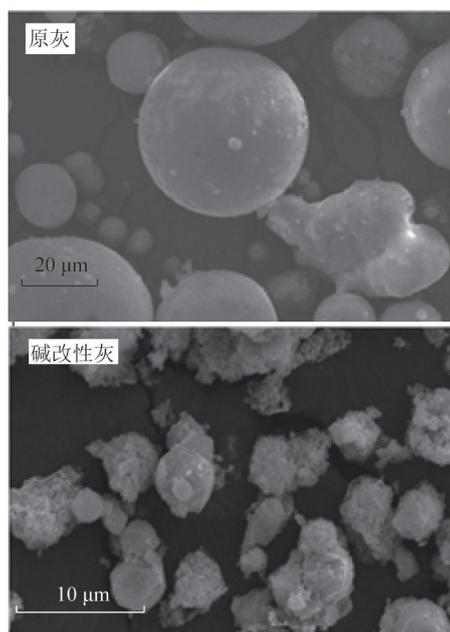
图7 碱改性前后粉煤灰 SEM 图<sup>[40]</sup>

Fig.7 SEM images of a raw fly ash and alkali modified fly ash<sup>[40]</sup>

2) 增大粉煤灰颗粒比表面积。杨秉川等<sup>[41]</sup>研究了碱-磁改性前后成型粉煤灰的比表面积变化,碱改性后,粉煤灰的比表面积由  $0.7494 \text{ m}^2/\text{g}$  增至  $5.1645 \text{ m}^2/\text{g}$ ,由此表明,碱改性可以有效增加粉煤灰的比表面积。

3) 改善粉煤灰载体晶相组成。赵亚娟等<sup>[42]</sup>采用 NaOH 熔融对粉煤灰进行改性处理,测试结果显示,改性后粉煤灰颗粒中的莫来石相、石英相及无定形物质基本消失,硅酸钠和硅铝酸钠等高活性物质含量增多。但碱改性效果与改性温度密切相关,程楚等<sup>[43]</sup>分别在 650、750 和 850 °C 下碱熔融处理粉煤灰,结果表明,相较于 650、750 °C,850 °C 时粉煤灰中的石英和莫来石物质已完全分解,此时活性物质含量最高。

### 2.1.3 等离子体改性法

等离子体改性是指利用等离子体的活性粒子在粉煤灰颗粒周围产生强电场,激发出更多高能电子和自由活性粒子。沙响玲等<sup>[44]</sup>采用等离子体反应釜改性粉煤灰与膨润土的混合载体,研究结果表明,通过控制通入等离子体反应釜的气体种类,可定向调控粉煤灰表面含氧官能团的种类和含量,使其产生更多的活性位点。Sun 等<sup>[45]</sup>采用等离子体对粉煤灰进行改性,结果发现,等离子体处理显著增加了粉煤灰颗粒表面的活性位点, $Hg^0$  去除率由 20% 升至 90%,但对粉煤灰样品的孔结构、表面形态和晶体结构影响很小。

综上,等离子体改性主要依靠等离子活性粒子

对粉煤灰颗粒表面活性位点进行改性,以提高活性位点分散度及含量,且通过改变等离子体种类,可实现粉煤灰颗粒表面活性位点的定向调控,具有良好的应用潜力。

#### 2.1.4 改性方式对比

酸改性、碱改性、等离子体改性的工艺流程、优缺点见表3。可知,酸改性与碱改性的工艺流程基

表3 不同改性方式对比

Table 3 Comparison of different modification methods

| 改性方式   | 工艺流程   | 优点        | 缺点           |
|--------|--|-----------|--------------|
| 酸改性    | 将粉煤灰与 $H_2SO_4$ 、 $HCl$ 、 $HNO_3$ 等在 $60\sim 90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴 $1\sim 4\text{ h}$ | 流程简单,条件温和 | 产生废液、残渣      |
| 碱改性    | 将粉煤灰与 $NaOH$ 、 $Ca(OH)_2$ 等在 $60\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 回流 $4\sim 24\text{ h}$       | 流程简单      | 产生废液、残渣,能耗较高 |
| 等离子体改性 | 将粉煤灰置于反应釜中,通入 $H_2S$ 、 $O_2$ 等   | 可实现定向功能化  | 工艺复杂,能耗较高    |

与酸改性和碱改性相比,等离子体改性的效果更优,但能耗较高,且改性工艺繁琐,不利于大规模的工业应用。酸改性法和碱改性法的优势在于改性方法简单,改性条件温和,安全性高,但改性过程会产生废液、残渣,需要进行后续处理。

## 2.2 粉煤灰基分子筛的制备

分子筛是常见的多孔催化材料,粉煤灰富含硅铝物质,是优良的分子筛合成原材料。相较于传统的分子筛制备工艺,粉煤灰的高热稳定性及低反应活性决定了其在合成分子筛过程中需进行活化预处理<sup>[46-48]</sup>,其制备工艺流程如图8所示。目前粉煤灰合成分子筛方法包括一步水热法、两步水热法、碱熔融-水热法和微波辅助法。

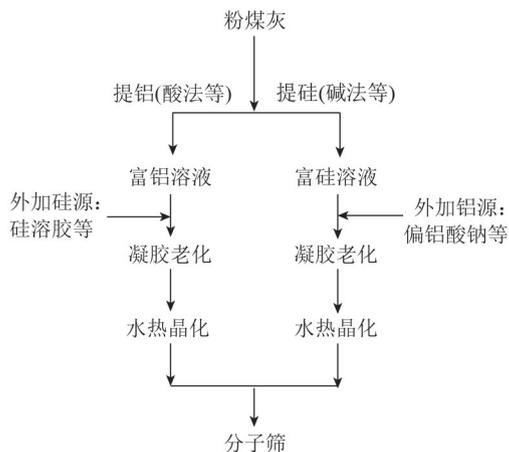


图8 粉煤灰制备分子筛的工艺流程

Fig.8 Process of molecular sieve synthesis from fly ash

#### 2.2.1 一步水热法

一步水热法是将粉煤灰与  $NaOH$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $KOH$  等碱性溶液混合进行碱活化,并在一定温度和压力下以粉煤灰自身硅铝元素作为硅源、铝源,合成分子筛产品<sup>[49]</sup>。

本类似,其机理均是通过破坏粉煤灰中的玻璃体结构,增加粉煤灰表面粗糙度及比表面积,提升活性组分在灰颗粒表面的分散度,形成更多活性位点,促进催化反应进行;等离子体改性是根据反应需求的不同对粉煤灰颗粒进行定向功能化修饰,增加催化剂表面活性位点数量,增强催化剂吸附活化反应物的能力,与反应的契合度较高。

Murayama 等<sup>[50]</sup>认为,一步合成法制备粉煤灰基分子筛过程包含3个步骤:粉煤灰中硅铝物质的溶出、液相中凝胶的形成以及分子筛生长。研究发现,液相中  $Na^+$  含量决定了粉煤灰分子筛合成的总反应速率,且当  $Na^+$  和  $K^+$  共存于水热反应的碱溶液中时,结晶速率随着  $K^+$  浓度的增加而降低。

碱浓度、晶化温度、液固比与反应时间对粉煤灰基分子筛产品种类和性质起决定性作用。Lin 等<sup>[51]</sup>采用煤粉炉灰在不同温度和  $NaOH$  浓度下制备出4种分子筛:P分子筛( $70\sim 130\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\sim 4\text{ mol/L}$ )、方沸石( $130\sim 170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ mol/L}$ )、羟基方钠石( $90\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4\sim 10\text{ mol/L}$ )以及钙霞石( $>200\text{ }^\circ\text{C}$ ),且在  $90\text{ }^\circ\text{C}$  和  $3.5\text{ mol/L}$  下合成的P型分子筛比表面积最大,达  $94\text{ m}^2/\text{g}$ 。陈晓燕等<sup>[52]</sup>考察了液固比与反应时间对煤粉炉灰一步水热法合成分子筛的影响,发现粉煤灰在碱液中的溶解率随固液比的增加而增加,且随着反应时间延长,粉煤灰表面首先产生亚稳定态的P分子筛结构,随后向羟基方钠石和钙霞石转变。

一步水热法合成粉煤灰分子筛具有制备方法简单、工艺流程短、合成成本低等优点,但该过程实际上是多种分子筛同时生长,难以得到单一分子筛种类,且大量未活化的粉煤灰残渣会在分子筛产品内部富集,导致合成的分子筛晶相不纯,品质不高。

#### 2.2.2 两步水热法

两步水热法可解决一步水热法合成分子筛纯度低、种类难调控的缺陷,主要步骤为:利用强腐蚀性化学试剂处理粉煤灰,将粉煤灰中的固相硅铝物质提取到液相中并过滤;过滤所得固相物质按照一步水热法继续合成分子筛,液相物质进一步添加额外的硅源或铝源,水热合成得到相应的二次合成分子筛产品。

Li 等<sup>[53]</sup>使用酸法处理煤粉炉灰提取得到铝源,并将其与硅溶胶混合,采用水热法制备得到 SAPO-34 分子筛粉末,其性能与传统产品相当,且负载活性组分 CuO 后用于脱硝反应,其 NO 转化率在 250~350 °C 下达 90% 以上。Hollman 等<sup>[54]</sup>采用 NaOH 溶液水浴浸渍煤粉炉灰,提取碱溶性物种,并外加硅铝酸盐溶液,经水热结晶处理,得到纯度达 95% 的 P 型、X 型分子筛。

两步水热法充分利用了一步水热法制备过程中产生的液相 Si、Al 元素,提高了粉煤灰向产品分子筛的转化率,且由于废液中杂质较少、硅铝比可调控,二次可合成的分子筛种类较多、纯度较高。但相比于一部水热法,二部水热法的合成过程更复杂,合成成本较高。

### 2.2.3 碱熔融-水热法

碱熔融-水热法是将粉煤灰和碱性助剂在高温下熔融,破坏其表面稳定的莫来石相和石英相,再将熔融后的粉煤灰颗粒充分洗涤过滤,并调节硅铝比、添加模板剂或晶种,最后经水热晶化合成目标分子筛。目前,基于碱熔融-水热法,已制备得到 A、X、Y、P、ZSM-5 以及 Beta 等分子筛<sup>[55-58]</sup>。

碱熔-水热法合成分子筛受碱种类、灰碱比、熔融温度、熔融时间等因素影响。Czuma 等<sup>[59]</sup>研究了灰碱比对碱熔融-水热法合成 X 型分子筛特性的影响。结果表明,当煤粉炉灰/碱比为 0.83 时所得分子筛的产率最高。李文迪等<sup>[57]</sup>采用碱熔融-水热法处理煤粉炉灰,合成了 Y、ZSM-5 及 Beta 型分子筛,并以粉煤灰基 ZSM-5 分子筛负载 8% 的 CuO,制备得到脱硝催化剂,其脱硝效率在 250 °C 时达 100%;并系统研究了碱熔融改性前后粉煤灰理化性质的转变,表明碱熔过程中,煤粉炉灰内石英和莫来石结构被大量破坏,使液相中的活性硅铝物质含量大增,粉煤灰分子筛的产率显著提升。

碱熔融-水热法有效促进了粉煤灰中低活性高结合能硅铝物质向高活性低结合能硅铝物质的转变,相较于常规碱活化方式,碱熔-水热法增加了分子筛产率,提高了产品纯度。但碱熔步骤涉及高温煅烧,能耗高,使制备成本高。

### 2.2.4 微波辅助法

为解决碱熔融处理过程的高能耗问题,一些学者提出微波辅助的粉煤灰处理方式。该工艺流程可分为 3 个阶段:① 将粉煤灰与碱溶液以一定比例混合,并于微波反应器中加热,使粉煤灰活化;② 向步骤①产物过滤得到的滤液中添加硅源、铝源,调节硅铝比,同时添加导向剂;③ 将调节好的母液采用常规水热法结晶,最终得到粉煤灰基分子筛产品。

Inada 等<sup>[60]</sup>采用微波辅助水热法合成了 Na-P1 型分子筛,并考察了微波处理对煤粉炉灰合成分子筛结构的影响,结果显示,在预处理阶段,微波加热促进了分子筛结构的形成,一方面是由于微波的热效应促进了粉煤灰中 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 向液相迁移;另一方面是由于活性水分子向粉煤灰玻璃相的强烈侵蚀,促使 Si 物种的活化。但当微波应用于成核阶段时,破坏了分子筛结构稳定性,对分子筛的合成产生不利影响,这是由于微波加热阻碍了硅酸铝凝胶中晶核的形成。因此,在采用微波辅助水热合成分子筛时,应先采用微波加热后,再采用常规加热促进粉煤灰结晶化。

针对微波在晶化合成中的弊端, Kim 等<sup>[61]</sup>将常规加热方式与微波加热相结合,利用常规加热增强分子筛合成前期中核形成,并促进合成混合物中 Si、Al 反应形成小分子 4A 晶体;再借助微波加热,促进后期小分子 4A 晶核向大分子 4A 晶体结晶转变,从而显著提升了分子筛的结晶速率,最终得到结晶度为 91% 的 4A 分子筛。

综上,微波辅助水热合成法的整体工艺绿色低能耗,成本较低,但其分子筛的产率较低,对粉煤灰中活性硅铝物质的提取不彻底,相关研究有待进一步完善。

### 2.2.5 制备工艺对比

粉煤灰合成分子筛的工艺对比见表 4,可以看出,由于粉煤灰中的 Si、Al 元素的存在形式较稳定,一步水热法无法充分提取,导致分子筛产品纯度、产率均较低。两步水热法是对一步水热法的优化调整,可进一步提高产品纯度,但仍无法克服产率低的问题。碱熔融能显著提高粉煤灰中 Si、Al 的利用率,

表 4 粉煤灰合成分子筛的主要工艺对比

Table 4 Comparison of the main processes for molecular sieve synthesis from fly ash

| 工艺     | 工艺流程                       | 优点               | 缺点         |
|--------|----------------------------|------------------|------------|
| 一步水热法  | 碱性溶液浸渍粉煤灰后,陈化,放入反应釜晶化      | 工艺简单,成本低         | 制备周期长,产率较低 |
| 两步水热法  | 回收碱性溶液浸渍粉煤灰后滤液,并经调节硅铝比后,晶化 | 硅铝比可调节,分子筛产品纯度较高 | 制备方法复杂,产率低 |
| 碱熔融水热法 | 碱熔融活化粉煤灰,外加硅源或铝源进行水热晶化     | 分子筛产品种类多,纯度较高    | 煅烧成本高,能耗大  |
| 微波辅助法  | 采用微波强化粉煤灰与碱液的反应以及辅助水热晶化    | 工艺简单,制备周期短,产品纯度高 | 缺乏实际应用     |

但高温的反应条件导致其耗能较高,成本高。微波辅助水热合成法的整体工艺绿色低能耗,成本较低,但分子筛的产率较低,且由于工艺相较于其他方法复杂,目前缺乏工业应用。此外,4种合成工艺均会产生大量废液,目前废液的处理方法主要包括电解法、离子交换法、催化氧化法、吸附法等<sup>[62]</sup>。由于废液处理成本较高,一定程度上制约了粉煤灰制备分子筛的进一步推广应用。

### 3 粉煤灰基多孔催化材料应用

粉煤灰经修饰与改性后,可形成高孔隙率、大比表面积的粉煤灰基多孔催化材料,并应用于有机降解、有机合成以及烟气污染物催化脱除等领域。

#### 3.1 有机降解

有机降解是通过微生物、紫外-可见光或强氧化物分解水、空气、土壤中的有机污染物。粉煤灰基有机降解催化剂可分为光反应催化剂和非光反应催化剂2种。

在光反应催化剂方面, Yang等<sup>[63]</sup>采用碱法改性粉煤灰得到多孔载体,随后真空负载活性组分TiO<sub>2</sub>,制备得到粉煤灰基光催化剂,其表现出良好的罗丹明B降解活性。靳琳等<sup>[64]</sup>通过碱熔融-水热法制备了MCM-41分子筛,发现TiO<sub>2</sub>负载量为60%、反应时间为120 min时,催化亚甲基蓝的降解率达95.5%,且4个周期后,降解率仍可达到新鲜催化剂的91.64%。Lu等<sup>[65]</sup>先采用酸改性将粉煤灰制备成空心球结构载体,再将Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>涂层至载体颗粒表面,制备出磁性复合材料,并通过溶胶凝胶法负载TiO<sub>2</sub>,制备得到具有较高催化活性和良好光化学稳定性的TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/粉煤灰空心微珠光催化剂。活性测试结果表明,在可见光照射下,该催化剂对盐酸恩诺沙星残留的去除率可达75.32%。

在非光反应催化剂方面,朱莹佳等<sup>[66]</sup>分别采用浸渍法和离子交换法将FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O负载到粉煤灰上,得到苯酚降解催化剂,其降解率可达97.8%。Wang等<sup>[67]</sup>采用不同酸改性粉煤灰颗粒,并测试了改性后粉煤灰对p-硝基苯的降解能力,结果表明,硝酸改性粉煤灰的降解率最高,效率达98%。

综上,粉煤灰经活化后可制备得到用于光催化、非光催化等有机降解场景的催化剂。但此类催化剂中粉煤灰一般采用直接改性方式活化,应用局限性较大。

#### 3.2 有机合成

有机合成是指利用化学方法将单质、简单的无机物或简单的有机物制成复杂有机物的过程。目

前,粉煤灰基多孔催化材料在催化有机合成领域的应用主要包括缩合反应和酯交换反应2种。

在催化缩合反应方面, Wang等<sup>[68-69]</sup>通过碱改性合成了镍负载的粉煤灰基催化剂,并成功应用于甲烷-CO<sub>2</sub>催化重整制备合成气过程。Jain等<sup>[70]</sup>通过3-氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS)对热活化的粉煤灰进行改性,成功制备了固体碱催化剂。粉煤灰的热活化去除了C、S和其他杂质,增加了粉煤灰表面硅烷醇官能团的相对含量,且经APTMS改性后,粉煤灰表面氨丙基含量大幅增加,显著促进了环己酮-氰基乙酸乙酯缩合反应的发生。

在酯交换反应方面, Manique等<sup>[71]</sup>采用两步水热法成功合成了粉煤灰基方钠石型分子筛,并应用于大豆酯交换反应。活性测试结果表明,在催化剂浓度为4%条件下,转化率达95.5%。Chakraborty等<sup>[72]</sup>开发了负载CaO的粉煤灰基催化剂,CaO负载量为30%时,大豆油酯交换生产生物柴油的转化率达96.97%。Babajide等<sup>[73]</sup>利用常规水热法将粉煤灰合成Na-X沸石,并通过离子交换法负载K离子制备催化剂。研究发现,该催化剂在葵花籽油与甲醇的酯交换反应中具有良好的活性,可用于生产生物柴油。

综上,采用粉煤灰直接改性做载体或活化合成分子筛,均可制备得到用于有机合成反应的碱性催化剂,且其催化活性与常规手段合成的催化剂相当。

#### 3.3 烟气污染物脱除

除有机降解和有机合成外,粉煤灰基多孔催化材料在NO<sub>x</sub>、汞等无机污染物脱除方面也有大量应用。

在脱硝反应方面, Xuan等<sup>[18]</sup>在硝酸改性后的粉煤灰表面分别负载了Fe、Cu、V、Ni等过渡金属,活性测试结果表明,负载10% CuO的脱硝催化剂活性最佳,280℃时的脱硝效率达90%以上。李文迪等<sup>[57]</sup>通过碱熔-水热反应制备得到ZSM-5分子筛,经负载10% CuO后,催化剂在200~400℃脱硝效率高于90%。Li等<sup>[53]</sup>采用酸法从粉煤灰中提取富Al溶液,并将其与硅溶胶混合,经水热晶化,制备得到了SAPO-34分子筛粉末,该载体在负载Cu后可在250~350℃获得90%以上的脱硝效率。

在催化Hg<sup>0</sup>氧化方面,王钧伟等<sup>[74]</sup>将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/粉煤灰基催化剂用于催化氧化Hg<sup>0</sup>,其氧化率达60%以上。Yang等<sup>[75]</sup>将6% CuCl<sub>2</sub>负载在粉煤灰上制备得到的催化剂,150℃时Hg<sup>0</sup>脱除率达90.6%,且具有良好的抗SO<sub>2</sub>性能。

综上,采用粉煤灰直接做载体和制备分子筛均

可用于污染物的催化脱除。相较于直接改性粉煤灰制备载体,分子筛类催化剂的活性较高、适用温度区间较宽,但其制备步骤较复杂。

#### 4 结语与展望

1)粉煤灰的化学组成、晶相结构等与原料种类、来源地区等因素相关。高温熔融烧结、富含莫来石相和石英相等致密结构、光滑球形颗粒外貌是造成粉煤灰颗粒比表面积较小和活性偏低的主要原因。

2)提高粉煤灰的载体特性主要在于增加粉煤灰的比表面积以及提高其反应活性。采用化学试剂腐蚀粉煤灰颗粒外表面,使其原位生成孔道结构,可有效提升粉煤灰的比表面积和活性,但同时也存在改性后载体活性差、废液残渣难处理等弊端;以粉煤灰为原料,通过碱熔、水热等方法制备分子筛,也是重要的粉煤灰制备多孔催化材料工艺路线,但该过程需要耗费大量活化助剂,产品纯度及收率仍需进一步提升。

3)粉煤灰基催化剂目前已成功应用于有机降解、有机合成、无机污染物脱除等领域,经活化后,粉煤灰基催化剂的反应活性可以与常规催化剂相当。

综合现有研究进展,对于未来粉煤灰基催化剂材料的发展趋势进行分析,主要提出以下展望:

1)发掘粉煤灰改性新方法,开发简便化、绿色化的粉煤灰基多孔催化剂材料制备工艺,促进残渣等副产物的二次利用,实现粉煤灰全量利用。

2)粉煤灰的预处理是降低粉煤灰基催化剂制备成本的关键步骤,且特定反应类型对粉煤灰的结构要求不同。需针对目标要求,制定合理的改性工艺,以充分发挥粉煤灰的利用价值。

3)目前粉煤灰基多孔催化材料主要作为载体应用,催化剂活性位点主要依赖外加活性组分,应充分发挥粉煤灰本身元素优势,充分利用粉煤灰中 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 等活性物质,提高粉煤灰自身催化反应活性。

#### 参考文献 (References):

[1] 张祥成,孟永彪. 浅析中国粉煤灰的综合利用现状 [J]. 无机盐工业,2020,52(2):1-5.  
ZHANG Xiangcheng, MENG Yongbiao. Brief analysis on present situation of comprehensive utilization of fly ash in China [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(2): 1-5.

[2] 戴枫,樊娇,牛东晓. 我国粉煤灰综合利用问题分析及发展对策研究 [J]. 华东电力,2014,42(10):2205-2208.  
DAI Feng, FAN Jiao, NIU Dongxiao. Comprehensive utilization of

fly ash in China and its development countermeasures [J]. East China Electric Power, 2014, 42(10): 2205-2208.

[3] 冯培峰. 电厂粉煤灰高值化利用现状与最新进展 [J]. 中国资源综合利用, 2020, 38(11): 100-104.  
FENG Peifeng. Progress and development of high value utilization for coal fly ash from power plant [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2020, 38(11): 100-104.

[4] 刘贤响,毛丽秋,尹笃林. 粉煤灰高值化应用的研究进展 [J]. 化工环保, 2009, 29(1): 43-46.  
LIU Xianxiang, MAO Liqiu, YIN Dulin. Research progresses on value-added utilization of fly ash [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2009, 29(1): 43-46.

[5] 孙红娟,曾丽,彭同江. 粉煤灰高值化利用研究现状与进展 [J]. 材料导报, 2021, 35(3): 3010-3015.  
SUN Hongjuan, ZENG Li, PENG Tongjiang. Research status and progress of high-value utilization of coal fly ash [J]. Materials Reports, 2021, 35(3): 3010-3015.

[6] 王猛. 高铝粉煤灰酸法提取氧化铝及钙铝分离的实验研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2015.  
WANG Meng. Experimental study of high-alumina fly ash for extraction and separation of calcium and aluminum [D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.

[7] 李歌,马鸿文,刘浩,等. 粉煤灰碱溶脱硅液碳化法制备白炭黑的实验与硅酸聚合机理研究 [J]. 化工学报, 2011, 62(12): 3580-3587.  
LI Ge, MA Hongwen, LIU Hao, et al. Preparation of precipitated silica from desilicated solution of high-alumina fly ash by dissolution with alkali: experiment and principle of polymerization of silicic acid [J]. CIESC Journal, 2011, 62(12): 3580-3587.

[8] 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(11): 49-54.  
WANG Ruixin, WANG Yici, CAO Pengfei, et al. Optimization of preparation of glass-ceramics nucleating agent by blast furnace slag and fly ash [J]. China Ceramics, 2020, 56(11): 49-54.

[9] 耿欣辉,卢金山,李映德. 酸洗粉煤灰烧结莫来石陶瓷及其力学性能 [J]. 材料热处理学报, 2020, 41(2): 147-152.  
GENG Xinhui, LU Jinshan, LI Yingde. Preparation of mullite ceramic by sintering of picked coal fly ash and its mechanical properties [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2020, 41(2): 147-152.

[10] 李健铎,马丽萍,刘红盼,等. 粉煤灰为基制备耐火材料的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(5): 1656-1660, 1666.  
LI Jianduo, MA Liping, LIU Hongpan, et al. Preparation of refractory material based on fly ash [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2017, 36(5): 1656-1660, 1666.

[11] 张建波. 高铝粉煤灰协同活化制备莫来石工艺基础研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.  
ZHANG Jianbo. Basic research of the preparation of mullite from high alumina fly ash by synergistic activation method [D]. Beijing: University of China Academy of Sciences, 2017.

[12] 高赛生态,张永锋,王敏建. 粉煤灰综合利用现状分析及对策 [J]. 内蒙古科技与经济, 2016(18): 87-88.  
GAOSAI Shengtai, ZHANG Yongfeng, WANG Minjian. Analysis

- and countermeasures of the current situation of comprehensive utilization of fly ash [J]. Inner Mongolia Science Technology and Economy, 2016(18): 87-88.
- [13] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究 [J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5-8.  
GUO Shaohua. Study and industrialization development of one-step acid dissolution technology for alumina extraction from fly ash [J]. Coal Engineering, 2015, 47(7): 5-8.
- [14] 姚京裕. 朔州市建设粉煤灰综合利用制备新型建材产业园的探究 [J]. 中国粉体工业, 2018(1): 32-36.  
YAO Jingyu. Study on the construction of a new type building material industrial park by comprehensive utilization of fly ash in Shuozhou [J]. China Powder Industry, 2018(1): 32-36.
- [15] 罗扬. 碱活化粉煤灰制备结构陶瓷应用基础研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2020.  
LUO Yang. Applied fundamental research on preparation of structural ceramics from coal fly ash by the alkali pre-activation method [D]. Beijing: University of China Academy of Sciences, 2020.
- [16] 石建稳, 艾慧颖, 王旭, 等.  $\text{TiO}_2$ /粉煤灰光催化降解双氯芬酸钠研究 [J]. 环境科学学报, 2014, 34(2): 370-376.  
SHI Jianwen, AI Huiying, WANG Xu, et al. Photocatalytic degradation of diclofenac sodium over the photocatalyst of  $\text{TiO}_2$ /CFA [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(2): 370-376.
- [17] 古绪鹏, 余维芹, 黄玉荣. 粉煤灰复合固体酸催化合成环己烯的应用研究 [J]. 化工进展, 2004, 23(2): 195-197.  
GU Xupeng, YU Weiqin, HUANG Yurong. Application study on synthesis of cyclohexene by composite fly ash - solid acid as catalyst [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(2): 195-197.
- [18] XUAN Xiaoping, YUE Changtao, LI Shuyuan, et al. Selective catalytic reduction of NO by ammonia with fly ash catalyst [J]. Fuel, 2003, 82(5): 575-579.
- [19] 钱觉时, 吴传明, 王智. 粉煤灰的矿物组成(上) [J]. 粉煤灰综合利用, 2001(1): 26-31.  
QIAN Jueshi, WU Chuanming, WANG Zhi. Mineral composition of fly ash(I) [J]. Fly Ash Comprehensive Utilization, 2001(1): 26-31.
- [20] 袁丽伟, 王颖. 褐煤粉煤灰综合利用前景分析 [J]. 化工管理, 2017(10): 139.  
YUAN Liwei, WANG Ying. Prospect analysis of comprehensive utilization of lignite fly ash [J]. Chemical Enterprise Management, 2017(10): 139.
- [21] JAVADIAN Hamedreza, GHORBANI Forough, TAYEBI Habiballah, et al. Study of the adsorption of Cd(II) from aqueous solution using zeolite-based geopolymer, synthesized from coal fly ash; kinetic, isotherm and thermodynamic studies [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2015, 8(6): 837-849.
- [22] SHYAM R, PURI J K, KAUR H, et al. Single and binary adsorption of heavy metals on fly ash samples from aqueous solution [J]. Journal of Molecular Liquids, 2013, 178: 31-36.
- [23] VASSILEV Stanislav V, VASSILEVA Christina G. A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour [J]. Fuel, 2007, 86(10): 1490-1512.
- [24] MORENO N, QUEROL X, ANDRÉS J M, et al. Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes [J]. Fuel, 2005, 84(11): 1351-1363.
- [25] HOWER James C, ROBERTSON J David, THOMAS Gerald A, et al. Characterization of fly ash from Kentucky power plants [J]. Fuel, 1996, 75(4): 403-411.
- [26] DIAZ E I, ALLOUCHE E N, EKLUND S. Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers [J]. Fuel, 2010, 89(5): 992-996.
- [27] 庆承松, 任升莲, 宋传中. 电厂粉煤灰的特征及其综合利用 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 2003, 26(4): 529-533.  
QING Chengsong, REN Shenglian, SONG Chuansong. Features and utilization of fly ash in power station [J]. Journal of Hefei University of Technology (Natural Science), 2003, 26(4): 529-533.
- [28] 王恩. 煤粉炉粉煤灰与循环流化床粉煤灰矿物学性质比较 [J]. 洁净煤技术, 2016, 22(4): 26-29.  
WANG En. Mineralogy properties comparison of PC fly ash and CFB fly ash [J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(4): 26-29.
- [29] 陈旭红, 苏慕珍, 殷大众, 等. 粉煤灰分类与结构及活性特点 [J]. 水泥, 2007(6): 8-12.  
CHEN Xunhong, SU Muzhen, YIN Dazhong, et al. Classification and structure of fly ash and relevant activity [J]. Cement, 2007(6): 8-12.
- [30] 王辉. 流化床粉煤灰与煤粉炉粉煤灰理化性质研究 [J]. 能源与节能, 2017(9): 72-74.  
WANG Hui. Research on the physical and chemical properties of fluidized bed fly ash and fly ash of pulverized coal boiler [J]. Energy and Conservation, 2017(9): 72-74.
- [31] 施云芬, 陈媛, 张益维, 等. 粉煤灰负载钒氧化物低温 SCR 催化剂脱硝性能研究 [J]. 东北电力大学学报(自然科学版), 2015, 35(3): 59-63.  
SHI Yunfen, CHEN Yuan, ZHANG Yiwei, et al. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over fly ash loaded vanadium oxides [J]. Journal of Northeast Dianli University (Natural Science Edition), 2015, 35(3): 59-63.
- [32] 贾小彬. 粉煤灰-凹凸棒石负载锰氧化物催化剂低温 SCR 脱硝性能研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.  
JIA Xiaobin. Low-temperature selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over fly ash - palygorskite supported manganese oxides catalysts [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2013.
- [33] WANG Nannan, ZHAO Qiang, LI Qingyuan, et al. Degradation of polyacrylamide in an ultrasonic-Fenton-like process using an acid-modified coal fly ash catalyst [J]. Powder Technology, 2020, 369: 270-278.
- [34] 胡真, 王晨亮, 李沛伦, 等. 改性粉煤灰的表征及催化 Fenton 反应性能研究 [J]. 材料研究与应用, 2017, 11(4): 245-250.  
HU Zhen, WANG Chenliang, LI Peilun, et al. Characterization of modified fly ash and its catalytic performance of Fenton reaction [J]. Materials Research and Application, 2017, 11(4):

- 245-250.
- [35] 贾艳萍,姜修平,张兰河,等. HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>改性粉煤灰的制备及其吸附性能 [J]. 化工进展,2017,36(6):2331-2336.  
JIA Yanping,JIANG Xiuping,ZHANG Lanhe,et al. Fly ash modified by HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and their adsorption capacity [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2017,36(6):2331-2336.
- [36] CUI Rongji, YANG Bingchuan, LI Shicheng, et al. Heterogeneous Fenton catalysts prepared from modified-fly ash for NO<sub>x</sub> removal with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. Catalysis Communications, 2019, 119: 180-184.
- [37] JAIN Deepti, KHATRI Chitralekha, RANI Ashu. Synthesis and characterization of novel solid base catalyst from fly ash [J]. Fuel, 2011, 90(6):2083-2088.
- [38] MAZUMDER Nurul A, RANO Ruma. An efficient solid base catalyst from coal combustion fly ash for green synthesis of dibenzylideneacetone [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 29:359-365.
- [39] MURAYAMA Norihiro, TAKAHASHI Tomoya, SHUKU Kazuki, et al. Effect of reaction temperature on hydrothermal syntheses of potassium type zeolites from coal fly ash [J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 87(3):129-133.
- [40] 孙霞,吴益梅,王琪瑶. 碱溶粉煤灰对废水中六价铬的吸附试验研究 [J]. 煤炭科学技术, 2010, 38(10):124-128.  
SUN Xia, WU Yimei, WANG Qiyao. Experiment study on alkaline dissolved fly ash to adsorb hexavalent chromium in waste water [J]. Coal Science and Technology, 2010, 38(10):124-128.
- [41] 杨秉川. 碱-磁改性飞灰催化过氧化氢协同脱硫脱硝 [D]. 太原:太原理工大学, 2019.  
YANG Bingchuan. Simultaneous removal NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by alkali-magnetic modified fly ash [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [42] 赵亚娟,王晓端,韩昕,等. NaOH 高温活化粉煤灰的理论分析及实验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(11):3697-3703.  
ZHAO Yajuan, WANG Xiaorui, HAN Xin, et al. Theoretical analysis and experimental research on activation of fly ash by NaOH at high temperature [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, 35(11):3697-3703.
- [43] 程楚,张延安,吕国志,等. 高铝粉煤灰加碱煅烧活化实验研究 [J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(10):17-19.  
CHENG Chu, ZHANG Tingan, LYU Guozhi, et al. Experiment research on the calcination process of activating high-alumina fly ash with NaOH [J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2014, 32(10):17-19.
- [44] 沙响玲. 等离子体改性粉煤灰催化剂及其脱硝性能研究 [D]. 西安:西安科技大学, 2017.  
SHA Xiangling. Study on modified fly-ash catalyst by plasma for denitration performance [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2017.
- [45] SUN Ruize, ZHU Hailu, SHI Mengting, et al. Preparation of fly ash adsorbents utilizing non-thermal plasma to add S active sites for Hg<sup>0</sup> removal from flue gas [J]. Fuel, 2020, 266:116936.
- [46] QUEROL X, MORENO N, UMAA J C, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash; An overview [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50(1):413-423.
- [47] WDOWIN M, FRANUS M, PANEK R, et al. The conversion technology of fly ash into zeolites [J]. Clean Technologies & Environmental Policy, 2014, 16(6):1217-1223.
- [48] BELVISO C, CAVALCANTE F, FIORE S. Synthesis of zeolite from Italian coal fly ash; Differences in crystallization temperature using seawater instead of distilled water [J]. Waste Management, 2010, 30(5):839-847.
- [49] 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(1/3):305-309.
- [50] MURAYAMA Norihiro, YAMAMOTO Hideki, SHIBATA Junji. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction [J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 64(1):1-17.
- [51] LIN Chengfang, HSI Hsingcheng. Resource recovery of waste fly ash; Synthesis of zeolite-like materials [J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(4):1109-1117.
- [52] 陈晓燕,李江丽,王行,等. 粉煤灰合成沸石过程溶解性机理及吸附潜能研究 [J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(2):435-441.  
CHEN Xiaoyan, LI Jiangli, WANG Xing, et al. Dissolution mechanisms of zeolite formation from coal fly ash and its adsorption potential [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(2):435-441.
- [53] LI Ge, WANG Baodong, SUN Qi, et al. Novel synthesis of fly-ash-derived Cu-loaded SAPO-34 catalysts and their use in selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. Green Energy & Environment, 2019, 4(4):470-482.
- [54] HOLLMAN G G, STEENBRUGGEN G, JANSSEN-JURKOVIOVÁ M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash [J]. Fuel, 1999, 78(10):1225-1230.
- [55] AMRHEIN Christopher, HAGHIA Gholam H, KIM Tai Soon, et al. Synthesis and properties of zeolites from coal fly ash [J]. Environmental Ence & Technology, 1996, 30(3):735-742.
- [56] LI Dandan, MIN Hongyang, JIANG Xu, et al. One-pot synthesis of aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 404:42-48.
- [57] 李文迪. 粉煤灰基分子筛的制备及用于燃煤电厂的催化脱硝研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2013.  
LI Wendi. Research of selective catalytic reduction of ammonia by fly ash flyed-zeolites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [58] BELVISO C, GIANNOSSA L C, HUERTAS F J, et al. Synthesis of zeolites at low temperatures in fly ash-kaolinite mixtures [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 212:35-47.
- [59] CZUMA Natalia, ZARBSKA Katarzyna, BARAN Pawe, et al. The influence of fly ash zeolites fusion synthesis parameters on the received products [J]. E3S Web of Conferences, 2017, 14:02032.
- [60] INADA Miki, TSUJIMOTO Hidenobu, EGUCHI Yukari, et al. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process [J]. Fuel, 2005, 84(12):1482-1486.
- [61] KIM Jae Kwan, LEE Hyun Dong. 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(5): 736-742.
- [62] 姚绍翠, 酃和生. 分子筛生产过程废水排放现状及处理技术研究进展 [J]. *石化技术*, 2019, 26(6): 167-168, 144.  
YAO Shaocui, LI Hesheng. Current status of wastewater discharge in the process of molecular sieve production and research progress in treatment technology [J]. *Petrochemical Industry Technology*, 2019, 26(6): 167-168, 144.
- [63] YANG Lu, WANG Fazhou, HAKKI Amer, et al. The influence of zeolites fly ash bead/TiO<sub>2</sub> composite material surface morphologies on their adsorption and photocatalytic performance [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 687-696.
- [64] 靳琳. 由粉煤灰制备介孔分筛及其对有机废水的处理研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.  
JIN Lin. Synthesis of mesoporous molecular sieves using coal fly ash and its application in the organic wastewater treatment [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [65] LU Ziyang, ZHOU Weichao, HUO Pengwei, et al. Performance of a novel TiO<sub>2</sub> photocatalyst based on the magnetic floating fly-ash cenospheres for the purpose of treating waste by waste [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 225: 34-42.
- [66] 朱莹佳, 肖羽堂, 尹玉玲, 等. 粉煤灰负载 Fe<sup>3+</sup> 非均相光催化降解苯酚研究 [J]. *工业水处理*, 2009, 29(8): 28-31.  
ZHU Yingjia, XIAO Yutang, YIN Yuling, et al. Immobilized Fe<sup>3+</sup>-fly ash: An efficient heterogeneous photo-Fenton oxidation catalyst for the degradation of phenol [J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(8): 28-31.
- [67] WANG Nannan, ZHAO Qiang, ZHANG Aili. Catalytic oxidation of organic pollutants in wastewater: Via a Fenton-like process under the catalysis of HNO<sub>3</sub>-modified coal fly ash [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 27619-27628.
- [68] WANG S B, LU G Q, ZHU H Y. Fly ash as support for Ni catalysts in carbon dioxide reforming of methane [J]. *Chemistry Letters*, 1999, 28(5): 385-386.
- [69] WANG Shaobin, LU G Q. Effect of chemical treatment on ni/fly-ash catalysts in methane reforming with carbon dioxide [J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 2007, 167(7): 275-280.
- [70] JAIN Deepti, MISHRA Manish, RANI Ashu. Synthesis and characterization of novel aminopropylated fly ash catalyst and its beneficial application in base catalyzed Knoevenagel condensation reaction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 95: 119-126.
- [71] MANIQUE Márcia Cardoso, LACERDA Luciane Venturini, ALVES Annelise Kopp, et al. Biodiesel production using coal fly ash-derived sodalite as a heterogeneous catalyst [J]. *Fuel*, 2017, 190: 268-273.
- [72] CHAKRABORTY R, BEPARI S, BANERJEE A. Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 165(3): 798-805.
- [73] BABAJIDE Omotola, MUSYOKA Nicholas, PETRIK Leslie, et al. Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production [J]. *Catalysis Today*, 2012, 190(1): 54-60.
- [74] 王钧伟, 陈培, 刘瑞卿, 等. 粉煤灰负载 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱除气态单质汞的试验研究 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(12): 3152-3157.  
WANG Junwei, CHEN Pei, LIU Ruiqing, et al. Hg<sup>0</sup> removal by a fly ash-supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(12): 3152-3157.
- [75] YANG Jianping, ZHAO Yongchun, ZHANG Junying, et al. Removal of elemental mercury from flue gas by recyclable CuCl<sub>2</sub> modified magnetospheres catalyst from fly ash. Part I. Catalyst characterization and performance evaluation [J]. *Fuel*, 2016, 164: 419-428.