

粉煤灰为原料碱熔融-超临界水热合成沸石的研究

赵宇雄¹, 王建成^{1*}, 韩丽娜^{1,2}, 常丽萍¹, 鲍卫仁¹,

(1. 太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;
2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:以粉煤灰为原料,采用碱熔融-超临界水热法合成粉煤灰沸石。考察了碱熔融预处理过程中碱的种类、焙烧温度、碱灰比对粉煤灰活化效果的影响;研究了粉煤灰沸石合成过程中晶化温度、碱液浓度、晶化时间、液固比和硅铝摩尔比等对粉煤灰沸石生成的影响,优化合成条件。结果表明: Na_2CO_3 为活化剂,碱灰比为1.2:1,850℃下焙烧3 h对粉煤灰的活化效果最好;经碱熔融预处理的粉煤灰与水混合在超临界水热条件下可合成钙霞石,且最佳晶化条件为加蒸馏水,液固比为5:1,晶化温度为400℃,晶化时间为5 min,硅铝摩尔比为2.5:1。

关键词:粉煤灰;碱熔融;超临界水热合成;沸石

中图分类号:TQ170.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)11-0141-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.11.033

Synthesis of zeolite from fly ash by alkali fusion-supercritical hydrothermal method

ZHAO YU-xiong¹, WANG Jian-cheng^{1*}, HAN Li-na^{1,2}, CHANG Li-ping¹, BAO Wei-ren¹

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The purpose of this paper is to synthesize fly ash zeolite using alkali fusion-supercritical hydrothermal method, based on the fly ash as raw materials. The effects of the alkali species, calcination temperature, and alkali fly ash ratio on the fly ash activation effect in the alkali fusion process of fly ash were examined; The influence of synthesis conditions such as crystallization temperature, alkali concentration and crystallization time, liquid-solid ratio and silica alumina ratio on the formation of the fly ash zeolite were studied. The results indicated that fly ash activated best could be obtained when Na_2CO_3 as activator, calcination time 3 h at 850℃, alkali fly ash ratio 1.2:1 $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Cancrinite could be synthesized by supercritical hydrothermal method after alkali fusion pretreatment of fly ash and the optimal crystallization conditions is: distilled water added and liquid to solid ratio of 5:1, crystallization time is 5 min at 400℃, silicon aluminum ratio of 2.5:1.

Key words: fly ash; alkali fusion; supercritical hydrothermal synthesis; zeolite

粉煤灰是燃煤电厂等燃煤企业煤粉燃烧后被烟道收尘器收集的一种固体废弃物^[1]。目前,我国是世界上粉煤灰排放量最大的国家^[2],每年全国粉煤灰排放量超过亿吨^[3]。粉煤灰露天堆放不仅占用土地,粉煤灰含有的多种有害物质最终会通过食物链危害到人类的健康^[4]。粉煤灰的废物利用目前主要集中在农业、建筑材料、道路工程等领域,但是整体利用率仅为30%左右^[5-7],且附加值和科技含量低。因此,粉煤灰亟待高效、环保地开发再利用。

粉煤灰的主要化学成分是 SiO_2 和 Al_2O_3 ^[8],适合用作制备沸石类材料的原料^[9],兼具环保和经济效益。但是,粉煤灰中30%~40%的 SiO_2 和 Al_2O_3 存在于惰性晶体石英和莫来石中,活性较低不易被

利用,粉煤灰中残留的碳也会对合成沸石的白度造成影响。碱熔融预处理是将粉煤灰与一定量的碱(NaOH 或 Na_2CO_3)混合均匀后高温焙烧,其特点是石英和莫来石在该过程中可以被充分活化,转化为可溶性硅酸盐和铝酸盐以备沸石合成利用,克服了粉煤灰传统水热合成沸石转化率不高,有杂质的缺点,残留碳也可燃尽^[10]。超临界水热法是近年来一种新兴的材料合成方法,基于超临界水的独特性质,该方法操作简便快捷,绿色环保,已被用于制备超细金属氧化物^[11-13]、硅酸盐^[14-16]等微粒材料。

笔者以粉煤灰为原料,以碱熔融和超临界水热合成相结合的方法合成沸石。借助XRD、ICP-MS考察了碱的种类、焙烧温度、碱灰比对粉煤灰活化效

收稿日期:2016-05-05

基金项目:国家自然科学基金(21476154);山西省自然科学基金(2014011003-3)

作者简介:赵宇雄(1991-),男,硕士研究生,主要从事环境材料制备及应用方面的研究,995356479@qq.com;王建成(1978-),男,博士,教授,主要从事环境催化材料的制备及应用,通讯联系人,wangjiancheng@tyut.edu.cn。

果的影响;研究了晶化温度、碱液浓度、晶化时间、液固比和硅铝摩尔比对粉煤灰沸石制备的影响,并优化出了最佳合成条件。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

实验用粉煤灰来自山西朔州某热电厂,采用 XRF 测得其主要化学成分(以氧化物的形式表示)如表 1 所示;实验所用试剂 NaOH、Na₂CO₃、NaSiO₃、NaAlO₂ 均为分析纯;蒸馏水为实验室自制。

表 1 粉煤灰的主要化学组成及质量分数 %

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
质量分数	53.39	36.30	4.50	1.99	0.53	0.80	0.30

实验用仪器设备:BS224S 型电子天平;SHZ-D 型循环水式真空泵;202-D 型台式干燥箱;HJ-4 型多头磁力加热搅拌器;管弹式超临界水热反应装置。

1.2 实验方案及步骤

1.2.1 实验方案

考察各因素对粉煤灰碱熔融预处理及沸石制备的影响,因素水平表如表 2 所示。

表 2 粉煤灰沸石制备实验的因素和水平

因素	水平					
	1	2	3	4	5	6
碱灰比(质量比)	0.8	1.2	1.6	2.0		
焙烧温度/℃	550	700	850			
水热反应温度/℃	380	400	420	450		
外加 NaOH 溶液浓度/(mol·L ⁻¹) 蒸馏水	0.5	2	8			
水热反应时间/min	0.5	1	2	5	8	10
液固比/(mL·g ⁻¹)	2.5:1	5:1	7:1	10:1		
n(SiO ₂)/n(Al ₂ O ₃)	2:1	2.5:1	4:1	6:1		

1.2.2 实验步骤

(1)取一定量粉煤灰于烘箱中烘干至恒重,研磨并筛分至粒径小于 0.075 0 mm 备用。

(2)按一定质量比例称取粉煤灰样品与氢氧化钠或无水碳酸钠混合均匀,装入灰皿,于马弗炉中 550~850℃ 恒温加热 3 h,冷却至室温,研磨后备用。

(3)取碱熔融产物与蒸馏水或一定浓度的氢氧化钠溶液按一定液固比混合,搅拌 12 h,得到前驱体凝胶,移至反应釜中密封,置于盐浴内,在一定超临界水热条件下反应一段时间。

(4)反应完后立即取下反应釜置于常温水浴中冷却至室温。将晶化后的产物过滤,洗涤并在

100℃ 下干燥 12 h,得到粉煤灰沸石样品。

具体工艺流程如图 1 所示。

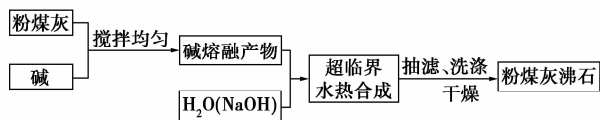


图 1 合成沸石的技术路线

1.3 分析方法

利用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS, 7700 型,美国安捷伦科技有限公司生产)测定碱熔融产物可溶性 Si⁴⁺、Al³⁺ 浓度。

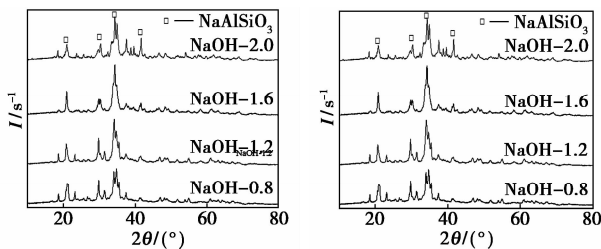
利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2500 型,日本)分析碱熔融产物和粉煤灰沸石物相,管电流为 100 mA,管电压为 40 kV,扫描速率为 10°/min,步长为 0.02°,扫描范围设置为 5~80°。通过 MDI Jade 6.5 软件结合 JCPDS 标准卡片数据库分析鉴定物相。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰碱熔融活化的影响因素

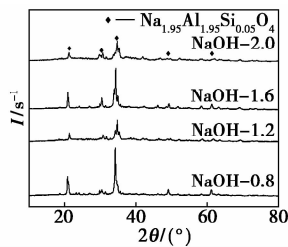
2.1.1 NaOH 对粉煤灰预处理的影响

碱能活化粉煤灰得益于 Na₂O 的网架改性作用,促使石英和莫来石中的 Si—O—Si 键断裂。NaOH 为活化剂,焙烧温度分别为 550、700、850℃ 时的粉煤灰碱熔融预处理产物的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2(a)和图 2(b)可以看出,550℃ 和 700℃



(a) 550℃

(b) 700℃



(c) 850℃

注:反应条件:焙烧时间 3 h,NaOH-X 中的 X 表示氢氧化钠与粉煤灰的质量比,为 X:1。

图 2 不同焙烧温度和碱灰比下得到的产物的 XRD 图谱

时的焙烧产物均为 NaAlSiO_3 , 但谱图的基线均不够平滑, 且有杂峰, 说明碱熔反应不够充分, 这由产物的颜色也可以看出, 550°C 和 700°C 时的焙烧产物颜色均为浅灰色, 说明仍然有粉煤灰残留。由图 2(c) 可以看出, 850°C 时的焙烧产物均为 $\text{Na}_{1.95}\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$, 其 XRD 谱图基线较为平滑, 说明此时碱熔融活化反应完全。此温度下产物的颜色呈绿色, 这是由于粉煤灰中的三价铁的氧化物发生反应生成二价亚铁盐。碱灰比为 0.8 和 1.6 的碱熔融产物谱峰的相对强度明显高于其他碱灰比, 且峰型尖锐, 说明在此条件下, 产物的结晶度较高, 粉煤灰和 NaOH 的反应更充分。

以 NaOH 为活化剂, 3 h 碱熔融反应之后固体产物中可溶性硅铝质量分数如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 随着碱灰比的增加, 各焙烧温度下的产物单位质量中可溶性硅铝质量分数的总趋势在减小, 这是因为单位质量的原混合反应物中的粉煤灰质量分数随着碱灰比的增加而减少, 可供活化的硅铝质量分数随之减少。整体来看, 碱灰比相同的情况下, 焙烧温度越高, 单位质量碱熔融产物中可溶性硅铝质量分数越大, 且碱灰比为 0.8, 焙烧温度为 850°C 时达到最大值。

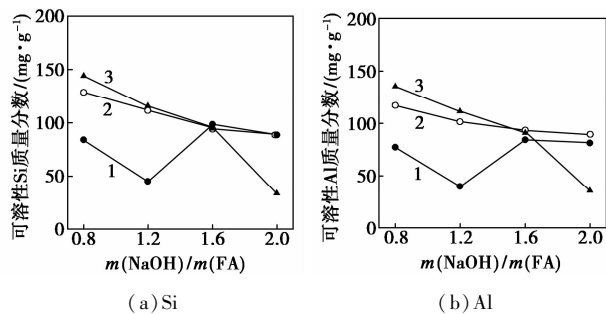


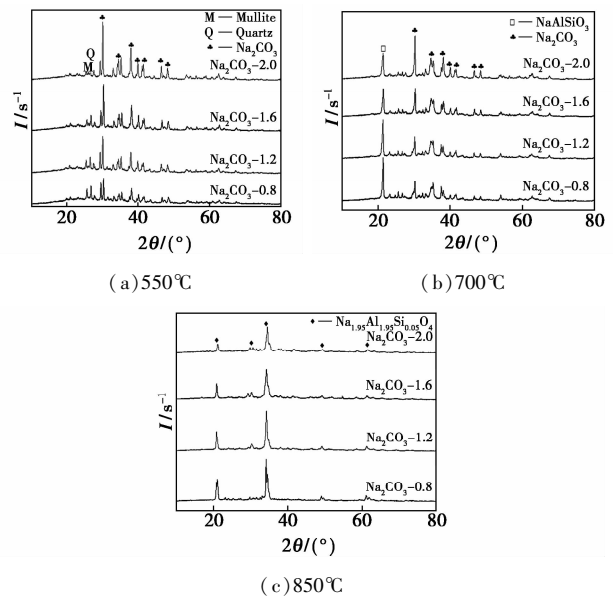
图3 NaOH 碱熔融活化粉煤灰所得产物的可溶性硅铝质量分数

结合 XRD 和 ICP-MS 的结果可以得出, 以 NaOH 为活化剂时, 粉煤灰最佳活化条件是: 焙烧温度为 850°C , 碱灰比为 0.8。但是在此条件下得到的焙烧产物结块, 质地较为坚硬, 不利于后续的研磨使用。

2.1.2 Na_2CO_3 对粉煤灰预处理的影响

以 Na_2CO_3 为活化剂, 焙烧温度分别为 550°C 、 700°C 、 850°C 时的粉煤灰碱熔融预处理产物的 XRD 谱图如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出, 不同碱灰比的焙烧产物均夹杂有粉煤灰中的石英和莫来石, 而且还有 Na_2CO_3 , 这是因为反应温度比较低, 导致活化

反应进行得不充分。由图 4(b) 可以看出, 产物中已经有 NaAlSiO_3 生成, 但是仍然有 Na_2CO_3 残留, 说明粉煤灰的活化反应程度还有待提高。由图 4(c) 可以看出, 焙烧产物均为 $\text{Na}_{1.95}\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_4$, 相比 550°C 、 700°C 时的碱熔融产物, 850°C 时产物的 XRD 谱图基线都比较平滑, 杂峰也少, 说明高温使碱熔融反应进行的更加完全, 粉煤灰中的石英和莫来石被充分活化。该温度下产物呈绿色, 说明粉煤灰反应完全。碱灰比为 0.8 和 1.2 时产物谱峰的相对强度最高, 峰型尖锐, 说明此条件下产物的结晶度较高。



注: 反应条件: 焙烧时间 3 h, Na_2CO_3 -X 中的 X 表示碳酸钠与粉煤灰的质量比, 为 X:1。

图4 不同焙烧温度和碱灰比下得到的产物的 XRD 图谱

以 Na_2CO_3 为活化剂, 3 h 碱熔融反应之后固体产物中可溶性硅铝质量分数如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 随着碱灰比的增加, 各焙烧温度下的产物单位质量中可溶性硅铝质量分数的总趋势在减小, 原因与外加 NaOH 活化粉煤灰时类似。 850°C 、碱灰比为 1.2 时, 单位质量焙烧产物中可溶性硅铝质量分数最高, 说明此时 Na_2CO_3 的活化效果较好, 惰性物质中的硅铝得到大幅度释放。而其他焙烧温度由于温度较低, 对惰性物质中硅铝释放程度有限。

结合 XRD 和 ICP-MS 的结果可以得出, 以 Na_2CO_3 为活化剂时, 要使活化粉煤灰的反应充分完全, 碱熔融条件应选择反应温度为 850°C , 碱灰比为 1.2。值得注意的是, 由于 Na_2CO_3 在反应中释放出的 CO_2 有发泡剂的作用, 得到的焙烧产物状态疏松, 便于后续的研磨使用。

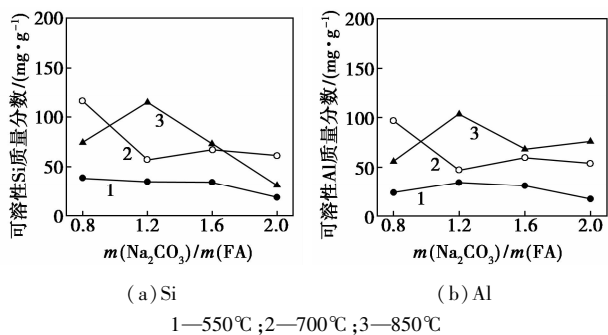


图 5 Na_2CO_3 碱熔融活化粉煤灰所得产物的可溶性硅铝质量分数

2.1.3 活化剂和焙烧温度的选择

适宜的活化条件(850℃, NaOH, 0.8, 3.0 h)和(850℃, Na_2CO_3 , 1.2, 3.0 h)下, 产物的可溶性硅铝质量分数比较结果如表 3 所示, 从表 3 可以看出, NaOH 的活化效果要稍好于 Na_2CO_3 , 但是相差并不大。考虑到后续的研磨使用方便, 在接下来的超临界水热合成沸石反应中以(850℃, Na_2CO_3 , 1.2, 3.0 h)条件下的产物为反应物。

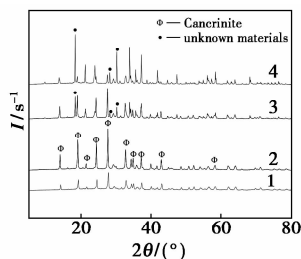
表 3 850℃时碱熔融活化粉煤灰所得产物的可溶性硅铝质量分数

活化剂	$w(\text{Si})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$w(\text{Al})/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
NaOH	144.01	135.62
Na_2CO_3	114.75	103.20

2.2 粉煤灰沸石超临界水热合成的影响因素

2.2.1 晶化温度对粉煤灰沸石合成的影响

粉煤灰凝胶分别在 380、400、420、450℃ 超临界水热晶化 5 min(硅铝摩尔比为 2.5, 液固比为 5:1), 产物的 XRD 图谱如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 钙霞石的衍射峰强度在 380~400℃ 逐渐增强, 但是当温度继续升高到 420℃ 时, 钙霞石的衍射峰强度有所减弱, 而且有未知峰产生, 这些峰在 450℃ 时更加明显。说明钙霞石发生了转化, 具体情况有待进一步查明。所以选择 400℃ 作为粉煤灰沸石的晶化温度。



1—380℃; 2—400℃; 3—420℃; 4—450℃

图 6 不同晶化温度制备粉煤灰沸石的 XRD 图谱

2.2.2 NaOH 浓度和晶化时间对粉煤灰沸石合成的影响

在考察 NaOH 溶液浓度对粉煤灰沸石合成的影响时, 除了选择外加 0.5、2、8 mol/L 的 NaOH 溶液以外, 还选择只添加蒸馏水。同时, 对每一个 NaOH 溶液浓度下粉煤灰凝胶分别晶化 0.5、1.0、2.0、5.0、8.0、10.0 min, 然后借助 XRD 分析产物物相。结果如下:

当外加蒸馏水时, 仅依靠碱熔融活化产物中残留的碱可以继续参与沸石的合成, 0.5~10.0 min 内的产物均为钙霞石[$\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 且其衍射峰强度随着晶化时间的增加先增加后在 5 min 后趋于稳定。这是由于 0.5~5.0 min 内随着晶化时间的延长, 碱熔融产物中的硅铝物质逐渐溶解出来, 液相中的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 浓度不断增大, Si—O 键和 Al—O 键快速结合生成钙霞石, 且产率逐渐增加。当反应进行 5 min 后, 溶液中的硅铝物质基本消耗完毕, 钙霞石产率达到最大值, 此后产品的衍射峰强度不再增加。

与传统水热法合成沸石所需时间相比, 超临界水热条件下晶化 1 min 时即可形成结晶度良好的钙霞石, 这是由于碱熔融预处理使大部分惰性硅铝物质转变为可溶性物质, 这样硅铝物质在碱液中的溶解速率大幅提升, 硅铝离子在较短时间内即达到平衡, 再加上超临界水介质独有的成核率高等优点, 所以沸石合成所需时间大大缩短。

当添加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液时, 在晶化时间为 0.5~10.0 min 内的产物均为结晶度良好的钙霞石, 且其衍射峰强度在 1 min 即停止增大并趋于稳定。与不外加 NaOH 溶液时的钙霞石衍射峰强度相比略微偏小, 这说明碱浓度增大会抑制钙霞石晶体的生长。

当添加 2 mol/L 的 NaOH 溶液, 在晶化时间 0.5~2.0 min 内的产物均为结晶度一般的钙霞石, 晶化时间 5~10 min 内的产物均为钙铝榴石[$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$], 其随着晶化时间延长钙铝榴石的衍射峰强度逐渐增强。说明延长晶化时间至 5 min, 生成的钙霞石向钙铝榴石转化。这与硅和铝在碱溶液中的溶解速率不同有关, 在晶化过程中, 硅在溶液中的溶解速率先快速增长而后趋于稳定, 但铝的溶解速率是先升后降^[17]。因此在晶化反应前期, 硅铝浓度都在增大, 硅铝摩尔比相对较小, 有利于钙霞石的生成; 在晶化反应后期, 硅浓度保持恒定, 而铝浓度在减小, 此时硅铝摩尔比增加, 有利于钙铝榴石生成。

当添加 8 mol/L 的 NaOH 溶液,除晶化 0.5 min 时产物有钙霞石特征衍射峰外,其他晶化时间(1 ~ 10 min)内的产物均为结晶度良好的钙铝榴石。说明碱度过高不仅会抑制钙霞石的生长,而且还会促使钙霞石向钙铝榴石的转化。

因此,选择只加蒸馏水配置反应凝胶,同时晶化时间确定为 5 min。

2.2.3 液固比对粉煤灰沸石合成的影响

借助 XRD 分析不同液固比(晶化时间为 5 min,晶化温度为 400℃,硅铝摩尔比为 2.5)合成产物的物相。结果所示:液固比对生成沸石的类型并无影响,均为钙霞石。随着液固比的增加,产物的衍射峰在液固比为 5:1 时强度达到最高,然后逐渐降低。相比之下,液固比为 2.5:1 时产物的衍射峰强度最弱,这是因为液固比过小会导致超临界水热合成体系中碱度过高,不利于沸石晶体的生长,这与上面外加 NaOH 溶液的浓度对沸石合成影响的 XRD 结果类似。当液固比超过 5:1 时,超临界水热合成体系的碱度降低,升温慢,导致沸石的晶化速率降低,所以产物的衍射峰强度也相应降低。所以选择液固比为 5:1。

2.2.4 硅铝摩尔比对粉煤灰沸石合成的影响

在粉煤灰中加入硅酸钠和偏铝酸钠,使混合物的硅铝摩尔比 $[n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ 为 2:1 ~ 6:1。经过活化和超临界水热反应后(反应时间为 5 min,反应温度为 400℃,液固比为 5:1)合成产物,然后借助 XRD 分析产物物相。结果显示:在所设置的硅铝摩尔比范围内,所生成沸石的类型均为钙霞石;随着硅铝摩尔比的增加,钙霞石衍射峰的强度逐渐增强,在硅铝摩尔比为 2.5 时达到最大;随后强度有所减弱。所以选择硅铝摩尔比为 2.5:1。

3 结论

(1) 以 NaOH 为活化剂时,碱灰比为 0.8:1,850℃ 下焙烧 3 h 可得活化程度最大的预处理粉煤灰。以 Na_2CO_3 为活化剂时,碱灰比为 1.2:1,850℃ 下焙烧 3 h 可得活化程度最大的预处理粉煤灰。2 个实验条件下,石英和莫来石都被充分活化。为便于后续研磨使用,选择(850℃, Na_2CO_3 , 1.2, 3.0 h)为粉煤灰的活化条件。

(2) 超临界水热合成法可在 1 min 内制得钙霞石,而且结晶度良好。在碱熔融预处理粉煤灰中残留碱的基础上外加 NaOH 溶液会抑制钙霞石的生长,甚至当碱浓度大于等于 2 mol/L 时,延长晶化时

间可以促使钙霞石向钙铝榴石发生转化。钙霞石的最佳制备工艺条件为:加蒸馏水,液固比为 5:1,晶化温度为 400℃,晶化时间 5 min,硅铝摩尔比为 2.5:1。

参考文献

- [1] 许力,孔亚宁,谢国帅,等.我国粉煤灰综合利用现状综述[J].福建建材,2012,(03):16-18.
- [2] 徐洛屹.绿色墙体材料的特点及发展方向[J].加气混凝土,2003,(4):35-35.
- [3] 梁艳飞,孟海东,尹善武.浅述粉煤灰综合利用现状及发展前景[J].中国科技博览,2016,(3):118-118.
- [4] 张刚,康艳红,殷丽萍.煤灰的环境效应研究[J].沈阳师范大学学报:自然科学版,2015,33(1):125-128.
- [5] 石如新.我国粉煤灰综合利用技术综述[J].经营管理者,2010,(21):410.
- [6] 曾正中,李勃,南忠仁.陈化时间及灰水比对粉煤灰合成 A 型沸石的影响[J].煤炭科学技术,2009,(04):124-128.
- [7] 何玉明.粉煤灰的应用研究现状与展望[J].江西冶金,2009,29(2):40-43.
- [8] 肖敏,宫妍,胡晓钧,等.碱熔法与固相法制备 4A 型粉煤灰沸石的研究[J].硅酸盐通报,2015,34(11):3141-3147.
- [9] 郭畅,邓慧,何晓蕾.粉煤灰沸石合成转化的研究[J].粉煤灰综合利用,2012,(05):53-56.
- [10] 刘艳艳,王慧华,李雪,等.碱熔融-水热法利用粉煤灰合成沸石的研究[J].沈阳化工学院学报,2008,22(1):43-46.
- [11] Adschiri T, Kanazawa K, Arai K. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(4): 1019-1022.
- [12] Kim J R, Myeong W J, Ihm S K. Characteristics in oxygen storage capacity of ceria-zirconia mixed oxides prepared by continuous hydrothermal synthesis in supercritical water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 71(1/2): 57-63.
- [13] Cabañas A, Li J, Blood P, et al. Synthesis of nanoparticulate yttrium aluminum garnet in supercritical water-ethanol mixtures [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 40(2): 284-292.
- [14] 刘凤林,金作美,王励生.高硅硫化锌精矿氧化焙烧中硫酸锌生成反应的动力学[J].中国有色金属学报,2001,11(3):514-517.
- [15] Shibuki K, Takesue M, Aida T M, et al. Continuous synthesis of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{Mn}^{2+}$ fine particles in supercritical water at temperatures of 400-500℃ and pressures of 30-35 MPa [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2010, 54(2): 266-271.
- [16] Toyama S, Takesue M, Aida T M, et al. Easy emission-color-control of Mn-doped zinc silicate phosphor by use of pH and supercritical water conditions [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2015, 98: 65-69.
- [17] Murayama N, Yamamoto H, Shibata J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction [J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 64(1): 1-17. ■