

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018040907

鲁敏, 熊祖鸿, 房科靖, 等. 粉煤灰基催化材料的研究进展[J]. 环境化学, 2019, 38(2): 297-305.

LU Min, XIONG Zuhong, FANG Kejing, et al. Coal fly ash based catalytic materials: A review[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(2): 297-305.

粉煤灰基催化材料的研究进展*

鲁敏^{1,2,3} 熊祖鸿^{1,2,3**} 房科靖^{1,2,3} 李继青^{1,2,3} 黎涛^{1,2,3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州, 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州, 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州, 510640)

摘要 粉煤灰应用于催化材料的制备是实现其高附加值利用的重要途径, 本文详细阐述了粉煤灰的化学组成与结构特性, 综述了粉煤灰基催化剂在有机物降解、有机合成和催化制氢等领域的研究进展, 讨论了粉煤灰在不同催化反应过程中的作用原理. 粉煤灰作为一种富含 Si、Al 的复合载体, 具有单一载体不可替代的优势, 其组成与结构的改变对催化剂的性能有很大的影响, 不同的活性组分与结构对应不同的反应类型, 具有非常广泛的适应性. 影响催化剂性能的主要因素包括: 粉煤灰中 Si—O—Si 或 Al—O—Si 结构的重组, Fe、Ca、Na、K 等元素对催化剂的修饰, 活性组分与粉煤灰载体之间的相互作用等. 由此可知, 准确调控粉煤灰的化学组成与结构是提高粉煤灰基催化剂性能的重要手段, 也是未来拓展粉煤灰高附加值利用空间的理论依据.

关键词 粉煤灰, 催化材料, 高附加值利用, 复合载体.

Coal fly ash based catalytic materials: A review

LU Min^{1,2,3} XIONG Zuhong^{1,2,3**} FANG Kejing^{1,2,3} LI Jiqing^{1,2,3} LI Tao^{1,2,3}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China;
2. Chinese Academy of Sciences key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou, 510640, China;
3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou, 510640, China)

Abstract: Application of coal fly ash as catalytic materials is an important means to realize its high added-value utilization. In this paper, the chemical composition and structure characteristics of coal fly ash were described in detail. The research status of coal fly ash based catalysts applied in organic pollutant degradation, organic synthesis and catalytic hydrogen production was reviewed, and the action mechanism of coal fly ash in different catalytic reactions were discussed. Coal fly ash, as a composite carrier, is rich in Si and Al, and has some irreplaceable advantages over single carriers. The composition and structure of coal fly ash had great influence on catalytic performance, and different active components and structure corresponded to different reactions. So, it had a wide range of adaptability. The main factors influencing catalyst performance include structure reorganization of Si—O—Si or Al—O—Si in coal fly ash, catalysts modification by Fe, Ca, Na, K, the interaction between the active components and the coal fly ash carrier, etc. Therefore, regulating the chemical composition and structure of coal fly ash accurately is an important means to improve the performance of coal fly ash based catalysts and the theoretical basis for expanding the high value-added utilization of coal fly ash in the future.

Keywords: coal fly ash, catalytic materials, high value-added utilization, composite carrier.

2018年4月9日收稿(Received: April 9, 2018).

* 国家自然科学基金(21606228)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21606228).

** 通讯联系人, Tel: (020) 37222810, E-mail: xiongz@ms.giec.ac.cn

Corresponding author, Tel: (020) 37222810, E-mail: xiongz@ms.giec.ac.cn

近年来,随着粉煤灰产量的逐年增加,粉煤灰处置问题日益突出,并引起了国内外学者的广泛关注.据国家发改委发布的《中国资源综合利用年度报告(2014)》表明,2013年,我国粉煤灰产生量达5.4亿吨,综合利用率仅为69%,其中90%以上用于建材领域.2013年国家发改委等部门发布的新版《粉煤灰综合利用管理办法》指出在发展技术成熟的大掺量粉煤灰建材产品的同时,明确鼓励对粉煤灰进行高附加值利用.

在过去几十年间,国内外诸多学者在粉煤灰资源化应用方面付诸了大量努力,并取得了系列成果,其主要应用包括:土壤修复、建筑材料、陶瓷材料、吸附材料、深度分选、贵金属回收、沸石合成、催化材料等方面^[1].目前我国粉煤灰在建材领域的技术已比较成熟,但在其它高附加值利用领域的技术还比较欠缺.粉煤灰作为一种富含 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 的高温燃烧副产物,其具有非常稳定的物理化学性质,仅仅将其应用于建材是一种资源变相浪费.也正是由于粉煤灰的这种独特化学组成和稳定物化性能,越来越多的研究者将其作为催化剂或催化剂载体进行研究.目前其主要在有机降解^[2]、有机合成^[3]和制氢^[4]方面备受关注.

因此,本文拟对目前国内外粉煤灰在催化材料中的研究情况进行系统对比分析,通过不同粉煤灰预处理及活性组分负载等方法的对比来探索粉煤灰的高附加值利用价值与空间.其对节约自然资源,减轻环境负荷,提高粉煤灰的高附加值利用潜力具有非常重要的意义.

1 粉煤灰的基本特性

粉煤灰的组成和性质取决于原煤品种、煤粉细度、燃烧方式和粉煤灰收集方法等因素.一般而言,粉煤灰主要由 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 、 Na_2O 和 K_2O 等氧化物组成.与烟煤粉煤灰相比,来源于亚烟煤和褐煤的粉煤灰中 CaO 和 MgO 的含量较高, Al_2O_3 和 SiO_2 的含量反而较低^[5].表1对比了世界上19个国家粉煤灰的主要化学组成,其中 SiO_2 的含量最高,其次分别是 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 .从矿物质角度分析,粉煤灰包括晶相矿物质、非晶相矿物质和未燃碳颗粒等3类.根据相关XRD表征结果可知,粉煤灰的主要矿物组成有石英、莫来石、磁铁矿、磁铁矿、石灰、方解石、硬石膏、钙长石、钙硅石、尖晶石、钙矾石等^[7-8].我国粉煤灰的矿物组成如表2所示,主要以低铁玻璃珠、玻璃态 SiO_2 和莫来石为主,其中含铁玻璃珠则为非晶相所形成的漂珠.

表1 世界各国粉煤灰的化学组成(%wt)^[6]

Table 1 Chemical composition of coal fly ash in different countries

国家 Countries	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
澳大利亚	44.5—67.0	22.2—30.7	1.1—14.4	0.9—1.9	0.4—4.2	0.3—1.6	0.2—0.9	0.4—2.9
美国	39.7—66.9	21.0—34.8	3.5—9.9	0.59—1.34	1.54—7.2	0.73—2.1	0.38—2.4	0.91—2.55
加拿大	11.1—57.8	4.9—22.2	3.1—29.3	0.2—0.9	1.54—56.2	0.74—2.5	0.4—4.2	0.8—2.3
哥伦比亚	60.6	19.9	8.1	1.0	2.66	2.36	0.64	2.66
日本	22—46	4.5—24	1.1—12	0.2—1.8	16—31	0.4—16	0—0.7	0—1.4
中国	55.6—98.5	0.05—38.5	0.55—9.9	0.04	0.75—20.4	0.06—1.5	0.01—0.6	0.02—1.4
印度	39.6—55.4	22.1—26.8	3.2—5.3	2.1—2.2	0.42—0.54	0.10—0.29	0.13—0.16	0.93—1.0
韩国	43.5—55.2	19.9—27.5	3.8—9.7	1.1—1.6	0.5—3.8	0.7—1.2	0.2—0.3	1.0—3.9
印度尼西亚	52.5	26.2	9.75	0.92	2.02	2.69	0.26	2.18
南非	44.1—47.5	31.4—34.0	1.53—4.3	1.41—1.67	8.1—10.3	1.98—2.37	0.15—0.26	0.46—0.62
尼日利亚	57.2	22.0	8.36	0.68	2.97	0.97	—	0.52
俄罗斯	47.1—53.8	20.3—23.4	10.2—10.9	0.88—1.23	3.4—4.6	2.7—3.1	0.54—0.95	2.12—2.16
土耳其	18.1—44.6	7.63—23.5	4.76—9.93	0—0.54	6.27—36.8	1.35—9.0	0.22—2.6	0.6—2.4
希腊	32.2—70.1	4.1—14.2	3.1—11.7	0.12—0.19	15.8—38.1	1.4—4.2	0.04—0.14	0.30—0.52
西班牙	43.4—58.1	22.7—25.9	6.1—19	0.9—1.1	2.9—5.3	1.2—2.0	0.1—0.9	1.2—3.2
波兰	34.2—53.8	5.2—28.6	5.4—8.3	—	2.3—22.5	1.2—4.8	0.12—0.97	0.23—2.32
英国	44—52	24—32	7—15	0.9—2.9	1.7—5.3	1.2—2.1	0.8—2.4	2.3—4.5
意大利	41.7—50.8	25.9—33.4	3.8—8.8	1.3—2.6	2.3—10	0.8—2.4	0.4—0.5	0.7—2.6
荷兰	45.2—59.6	24.8—28.9	3.3—9.0	0.9—1.8	0.5—6.8	0.6—3.7	0.1—1.2	0.6—2.9

表 2 我国粉煤灰的矿物组成^[9]Table 2 Mineral composition of coal fly ash in China^[9]

矿物名称 Mineral name	低温型石英 Low temperature quartz	莫来石 Mullite	高铁玻璃珠 High iron glass bead	低铁玻璃珠 Low iron glass bead	含碳量 Carbon content	玻璃态 SiO ₂ Glass state SiO ₂	玻璃态 Al ₂ O ₃ Glass state Al ₂ O ₃
含量范围/(wt%)	1.1—15.9	11.3—29.2	0—21.1	42.2—70.1	1.0—23.5	26.3—45.7	4.8—21.5
平均值/(wt%)	6.4	20.4	5.2	59.8	8.2	38.5	12.4

对于粉煤灰应用于催化材料而言,其比表面积和表面特性是非常重要的因素,目前粉煤灰的粒径分布区间为 0.5—100 μm ,颗粒越小意味着比表面积越大,其比表面积主要介于 1—20 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 之间.FT-IR 研究显示粉煤灰中富含对称的 Si—O—Si 和非对称的 T—O—Si (T=Si、Al) 结构^[8].由此可知,粉煤灰具有非常好的化学组成和结构基础,完全可应用于各类催化剂的制备,即粉煤灰的高附加值利用前景非常可观.

2 粉煤灰在催化材料中的研究与应用

粉煤灰中 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的含量一般在 70% 以上,其中丰富的 Si—O—Si 和 Al—O—Si 键相互交错,具有与沸石相似的结构特征,通过修饰或改性可进一步完善粉煤灰的结构与组成,形成孔隙率高、比表面积大且结构合理的粉煤灰载体.随着粉煤灰资源化程度的加深,目前成本低廉、环境友好的粉煤灰已用于有机降解、有机合成及重整制氢等催化剂的制备与研究.

2.1 有机降解催化剂

目前有机物的降解主要针对的是水、空气和土壤中的有机污染物的分解,其方法主要有生物降解、光降解和化学降解等.其中生物降解的媒介是微生物,光降解的媒介是紫外-可见光源,化学降解的媒介一般是强氧化物.

2.1.1 光反应催化剂

光催化剂的主要活性成分是 TiO₂,因其具有高光催化活性、良好的化学稳定性、廉价无毒等诸多优异性能,被广泛应用于污水处理、空气净化等领域.为克服悬浮态 TiO₂ 易失活、易凝聚和难分离等缺点,沸石^[10]、硅藻土^[11]、石墨烯^[12] 等载体早已被广大学者所研究,但为降低催化剂制备成本,诸多学者提出了以粉煤灰取代以上载体的催化剂制备方法,并对该类催化剂的性能进行了系列探索研究.

首先,Zhou 等^[13] 通过水热、溶胶-凝胶和物理混合法制备出了 3 种 TiO₂/粉煤灰光催化剂,并在紫外光条件下对其性能进行了测试,研究表明水热法制备的催化剂对亚甲蓝的降解性能最佳,因为水热法所得催化剂的孔隙率最高,且 TiO₂ 与粉煤灰中 Fe、Ca、Mg 等元素的之间相互作用可强化其光催化性能.同时也有研究制备出了一种能在可见光条件下对亚甲蓝进行降解的光催化剂 CuO-BiVO₄/粉煤灰,该催化剂由粉煤灰依次经稀硝酸预处理、BiVO₄ 改性和活性 CuO 的负载制得,5% CuO 负载量即可实现亚甲蓝的深度降解,因为粉煤灰载体能够抑制表面晶粒的生长,提高活性位的分散度,同时 CuO 与 BiVO₄ 可形成一种能够抑制电子-空穴对再结合的 p-n 型异质结,有助于催化剂性能的提高^[14].罗丹明 B 作为一种具有致癌性质的染料,该污染物的控制显得尤为重要.Yang 等^[15] 直接以碱激发后粉煤灰为多孔载体,在真空环境下与 TiO₂ 水溶胶混合制备出了系列 TiO₂/粉煤灰光催化剂,发现碱激发可高效改善粉煤灰的结构,增加其孔隙率,形成类沸石型载体,并且该催化剂对罗丹明 B 的吸附与光催化性能要明显优于未负载的 TiO₂ 和未进行碱激发的 TiO₂/粉煤灰光催化剂.为进一步提高光催化剂的催化性能,Song 等^[16] 则在 TiO₂/粉煤灰光催化剂的基础上引入 Fe 和 N 进行改性,通过溶胶-凝胶法制备出了 Fe 和 N 共掺杂的 Fe-N-TiO₂/CFA 可见光光催化剂,其中 Fe 的掺杂对 Fe-N-TiO₂/CFA 催化剂的性能影响很大,Fe_{0.71}-N-TiO₂/FAC 催化剂对罗丹明 B 的降解速率是 N-TiO₂/FAC 催化剂的 1.78 倍,这不仅是因为粉煤灰载体的引入也能够增加光催化剂的比表面积,同时该催化剂中形成的 Fe—O—Ti 键和 Ti—N 键可有效降低带隙能量,提高降解效率.而 Lu 等^[17] 则以粉煤灰为原料,依次通过 COOH—粉煤灰胞的合成、Fe₃O₄ 涂层的负载和活性组分 TiO₂ 的负载制得一种新型 TiO₂ 基光催化剂,该催化剂具有完整的球形结构

和磁性,在可见光条件反应 60 min 后,盐酸恩诺沙的降解率可达 75.32%。以上说明 Fe 对催化剂性能的影响很大,因此也早有学者以 Fe 含量高的粉煤灰为原料,通过溶解和沉淀过程合成无定型的 FeOOH 催化剂于光-芬顿系统降解水溶液中的甲基橙染料,结果表明催化剂骨架表面 FeOOH 的形成大大提高了甲基橙的降解率,甚至在 pH 值高达 9.0 的情况下,2.5 g 该催化剂即可在 80 min 内完全降解 1 L 水溶液中的 50 mg 甲基橙^[18]。一般催化剂利用前都需经过热活化处理,但是 Ozay 等^[19]则省去了煅烧这一步骤,其通过 Cu²⁺、Co²⁺和 Ni²⁺离子的吸附负载,NaBH₄溶液的还原,40℃真空干燥获得 Cu-粉煤灰、Co-粉煤灰和 Ni-粉煤灰等 3 种无需热活化的催化剂,在紫外-可见光源下对 4-硝基酚的光催化降解性能依次为 Cu>Co>Ni,其活化能依次为 26.81、32.89、34.98 kJ·mol⁻¹。

粉煤灰不仅因其良好的漂浮性能可提高各类光催化剂的分离与回收效率,而且其中部分元素的存在可有效扩展催化反应过程中的光谱响应范围,甚至可实现可见光条件下的光催化剂降解,因为部分元素(Fe、Cu 等)在一定条件下可与 TiO₂发生协同作用,大幅提高光催化剂的性能。但是目前该类催化剂反应机理的研究相对欠缺,只局限于相关表征结果与催化性能的关联,这严重限制了该类可见光条件下高性能催化剂的设计与制备,这主要是因为粉煤灰的化学组成比较复杂。若能在粉煤灰的化学组成上进行合理可控的调节,则有利于该类催化剂反应机理的研究,从而为该类催化剂的设计与制备提供理论指导,达到提高该类催化剂可见光条件下催化效率的目的,扩大该类经济且反应条件温和的催化剂的应用前景。

2.1.2 非光反应催化剂

光催化剂吸收光能形成的电子-空穴对能够直接对吸附于表面的污染物进行氧化还原,而在非光辐射条件下,有机物降解则需强氧化剂的参与,常用的氧化剂为 H₂O₂和 O₃,但通常单纯的氧化效率不高,仍需相关催化剂的介入来大幅提高有机物的降解效率,这类非光反应催化剂一直以来也备受关注,而粉煤灰作为具有多元素组成的复合物,其在非光反应催化剂中依然展现出了其独特的化学特性。

一般而言,粉煤灰本身就具有一定的催化性能,Wang 等^[20]对比了多种酸(HNO₃、HCl、H₂SO₄和 H₃PO₄)处理后粉煤灰对废水中 *p*-硝基酚的催化降解性能,结果表明 HNO₃处理后的粉煤灰在 H₂O₂氧化条件下对 *p*-硝基酚的降解率达 98%,明显高于其它酸处理后粉煤灰的催化性能。Fe 元素作为粉煤灰的主要化学组成,其不仅在光催化反应中具有促进作用,在非光催化降解有机物方面同样具有重要的作用。商丹红等^[21]为提高粉煤灰表面的 Fe 含量,直接浸渍负载活性 Fe³⁺获得高 Fe 粉煤灰,在 H₂O₂氧化条件下,其对活性黄染料废水的 COD 去除率和脱色率分别可达 63%和 99%,并且大幅提高了其可生化性,同时还能有效减少废水中 Fe³⁺的残留量。另外对改性后的粉煤灰负载 Fe³⁺所得催化剂同样具有高效的有机物催化降解性能,其在 PH 为 3、催化剂用量 0.4 g·L⁻¹、H₂O₂浓度 3.92 mmol·L⁻¹且反应 90 min 的条件下,对活性蓝 181 的催化降解过程表现出了优异的催化性能^[22]。也有研究采用高铝粉煤灰同时负载 Fe(II)/Fe(III)氧化物获得另类 Fe-粉煤灰催化剂,该催化剂在邻甲基苯酚(OMP)的催化臭氧氧化降解过程中表现出了卓越的催化性能,负载 15%wt 的 Fe-粉煤灰催化剂可基本实现 OMP 的完全降解^[23]。但单纯提高粉煤灰中 Fe 的含量仍有一定的局限性,不能充分展示复合载体粉煤灰的优势,为此,袁森卉等^[24]则在采用多种酸对粉煤灰进行预处理的前提下,浸渍负载 NiO、CuO、Fe₂O₃等不同的活性组分,制备出系列单组分和双组分的催化剂,其中 NiO-粉煤灰催化剂在臭氧氧化处理亚甲基蓝模拟废水体系中的性能要明显优于 Fe₂O₃-粉煤灰催化剂。同样也有学者研究证明 Mn(II)/粉煤灰、Co(II)/粉煤灰和 Ni(II)/粉煤灰催化剂中 Ni(II)/粉煤灰的催化性能最好,它们对 4-氯苯酚的催化氧化降解性能排序为: Ni(II)/粉煤灰>Co(II)/粉煤灰>Mn(II)/粉煤灰^[25]。

典型有机污染物的氧化降解过程是一个加氧脱水或脱碳的过程^[25],其中氧主要来源于氧化剂解离析出的羟基和自由基氧,而粉煤灰本身因富含 Si、Al 元素可促进反应体系中羟基的产生,为此粉煤灰本身已具有一定的催化性能,但负载 Ni 等活性组分后还可大幅提高催化剂的性能与稳定性,因为其可改善粉煤灰的结构特性,为羟基或自由基氧及有机污染物的吸附提供更多点位。

2.2 有机合成催化剂

有机合成是指利用化学方法将原料制备成新的有机物的过程,是一个极富创造性的领域。现在有机合成正朝着高选择性、原子经济性和环境保护型三大趋势发展,寻找与开发高选择性、高效且环境友好

的催化剂是目前急需解决的问题.而粉煤灰作为富含 SiO_2 和 Al_2O_3 的高稳定性的类沸石无机废物,将其应用于有机合成催化剂的制备有利于降低催化剂成本和节能资源.

2.2.1 缩合反应催化剂

针对不同的有机原料和缩合反应类型,利用粉煤灰进行催化剂制备的方法也有所不同,目前研究较多的是固体酸和固体碱催化剂.其中固体酸催化剂一般以酸性物质对粉煤灰进行预处理,以提高 SiO_2 的含量,其不仅有利于增加粉煤灰的比表面积,还可以大幅增加其表面的酸性位,可用于不同的酸性有机催化转化过程^[26].Mazumder 等^[27]用正磷酸对 F 型粉煤灰进行活化改性后获得一种固体酸催化剂,FT-IR 表征显示其富含对称与不对称的 Si—O—Si 和 Si—O—Al 结构,且表面酸性位明显增加,可让经费歇尔酯化作用生成的 4-氨基苯甲酸甲酯产率高达 98%,并且重复使用 5 次后目标产物产率仍维持 80% 以上.而 Zeng 等^[28]在 N_2 气氛下通过硫酸处理法制得一种富含两种 Brønsted 酸性位(弱酸—OH 官能团和 Si—O(H)—Al 键结构)的固体酸催化剂.该催化剂可使甲醇脱水合成二甲醚的产率在 150 h 内仍能维持在 90% 以上,具有非常好的稳定性.另外因 SiO_2 负载三氟甲基磺酸盐后所得催化剂在弗里德尔-酰基化反应中表现出了高效的催化性能^[29-30],为此也有学者将其负载于活化后的粉煤灰载体上制备出了系列固体路易斯酸催化剂.如采用浓硫酸对 F 型粉煤灰化学活化后,水热条件下负载 7% 的 $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ 获得 $\text{Ce}(\text{OTf})_3$ -粉煤灰催化剂,该催化剂在乙酸酐和藜芦醚催化合成 3,4 二甲氧基苯乙酮的过程中藜芦醚的转化率最高可达 88%^[31].另外也有学者采用类似的方法制得 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ -粉煤灰催化剂,该催化剂可促使二甲氧基萘与醋酸高效合成乙酰基-甲氧基萘,并且在 3 次以内的重复使用性能很好^[32].粉煤灰进行酸处理可使粉煤灰载体表面提供更多能与该类活性组分发生相互作用的—OH 位,同时提供大量的路易斯酸位.

固体碱催化剂则一般采用碱金属氢氧化物对粉煤灰进行处理,碱处理过程其实就是 Si—O—Si 或 Si—O—Al 结构的重组过程,可有效调节粉煤灰的功能结构^[33].Jain 等^[34]用 50% wt NaOH 对粉煤灰进行化学活化,再经热活化后可获得一种表面拥有大量羟基基团(即表面活性中心)的固体碱催化剂,可有效提高 2,6 二苯亚甲基环己酮的转化率和选择性.Mazumder 等^[35]则用氢氧化钾对 F 型粉煤灰进行活化处理同样制得一种拥有丰富的羟基活性位的固体碱催化剂,大幅提高了二亚苄基丙酮的转化率,并且具有很好的重复性.

另外,Thirunarayanan 等^[36]则单纯采用硫酸对粉煤灰进行化学活化,制得的催化剂在微波条件下催化合成查尔酮,同样表现出了优异的催化性能,查尔酮的产率高于 90%,并且可重复使用 5 次.粉煤灰中的磁珠主要成分为铁氧化物,其不仅具有较强的磁性,同时又具有特殊的多孔微珠结构,以粉煤灰中磁珠为催化剂,在 O_2 、 N_2 气氛下进行 CH_4 氧化耦合催化反应,研究表明当催化剂中 Fe_2O_3 的含量高于 80% 时,C2 的选择性急剧增加,并且与 Fe_2O_3 的含量呈线性关系,同时通过分析发现 C2 的选择性与磁珠的组分有较大关系^[37].因粉煤灰中 SiO_2 和 Al_2O_3 的含量较高,也有学者将酸处理后粉煤灰合成系列沸石类催化剂($\text{H-ZSM-5}_{\text{PL2}}$ 、 $\text{H-ZSM-5}_{\text{PL2-0A}}$ 和 $\text{H-ZSM-5}_{\text{SS24}}$),并将其应用于甲醇催化合成石蜡^[38].

2.2.2 酯交换反应催化剂

酯交换反应制生物柴油是目前新能源领域重要的研究方向之一,生物柴油的研究与发展对 CO_2 减排效率的提高具有重要的现实意义,据统计分析,与传统化石能源相比,使用纯生物柴油可使 CO_2 的减排效率提高到 78.5%^[39].为提高生物柴油产率,各类催化剂的研究层出不穷,其中粉煤灰因其廉价也逐渐在研究之列.

黄从敏等^[40]以粉煤灰作为载体,通过负载 NaOH 获得固体碱催化剂,该固体碱催化剂在大豆油与甲醇酯交换制生物柴油过程中表现出了优异的催化活性,其在一定工艺条件下可使生物柴油的产率高达 97%.因为 NaOH 能溶解粉煤灰颗粒表面非结晶玻璃相,并且在 200 °C 时可破坏莫来石的晶体结构,形成以 Na、Al 和 Si 为主体的铝硅酸盐,激发粉煤灰的活性.Chakraborty 等^[41]则充分挖掘废物的利用价值,他们以热处理后的鹅蛋壳为 Ca 源,负载于粉煤灰上制得 CaO /粉煤灰催化剂,结果表明 30% wt CaO /粉煤灰催化剂即可实现 96.97% 的生物柴油产率.以上催化剂制备工艺较简单,均有规模化应用的潜质.另外也有部分学者根据粉煤灰的类沸石组成,在水热条件下合成不同类型的沸石催化剂用于生物柴油的制备.Manique 等^[42]利用粉煤灰水热合成了富含方钠石相的沸石,该催化剂在一定条件下能实现

大豆油脂 95.5%的转化率,因为粉煤灰激活过程中 NaOH 的加入可促进 Si-O-Na 型活性中心的形成,但是反应过程中活性中心数量的减少致使该催化剂的稳定性较差.而依次采用酸浸、碱熔和水热法合成的沸石作用下的芥子油的转化率只有 84.6%,但是其具有很好的重复使用性能^[43]. Babajide 等^[44]则在传统水热法合成的 FA/Na-X 沸石催化剂基础上通过离子交换法制得了 FA/K-X 沸石催化剂,该催化剂的性能要高于 FA/Na-X 沸石催化剂,其用于催化反应 24 h 后的向日葵油的转化率虽然只有 85.51%,但其同样具有优异的稳定性能.由以上可知碱金属和碱土金属的引入可明显改善粉煤灰的组成和结构,同时增加相应催化剂的碱性度,有助于酯交换反应的进行.

目前粉煤灰基催化剂在有机合成领域主要用于酯、酮、酰胺等物质的合成,以脱水反应为主.而粉煤灰经酸、碱处理后其表面可出现大量的富含羟基的活性中心,其有利于各类有机物的吸附,并较容易实现相关共价键的断裂与重组,从而到达提高反应物的转化率和目标产物的选择性的目的.该类催化剂工艺简单,具有较好的工业化应用基础,但是其活性与寿命还有待提高.与之相应的沸石类催化剂虽然具有较好的催化性能,但是利用粉煤灰升级改造制备沸石类催化剂的工艺相对复杂,成本较高,不利于规模化应用.

2.3 制氢催化剂

氢能是一种环境友好的优质能源,其燃烧热量高达 $120 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于其它任何能源,并且具有零碳排放的优势,目前生物质热解、蒸汽重整、蒸汽气化制氢过程已备受关注^[45].其中 Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃ 催化剂已在重整制氢中广泛研究,为此,考虑到粉煤灰富含 SiO₂ 和 Al₂O₃ 且具有非常好的热化学稳定性,部分学者已开始对其在重整制氢过程的催化性能进行了一定研究.

目前国内浙江大学能源清洁利用国家重点实验室已利用粉煤灰在蒸汽重整制氢方面进行了系列研究^[46-48].他们认为将高性能低成本的粉煤灰基催化剂用于蒸汽重整制氢可实现废物资源化利用和清洁能源生产的耦合.为此,他们采用浸渍法制备出了 Ni/粉煤灰催化剂,其对生物油模型化合物乙酸和苯酚的蒸汽重整效果达到商用 Ni 基催化剂的水平, H₂ 产率分别可达 85.6% 和 79.1%.同时为进一步提高该催化剂的性能,该研究团队在活性组分负载前对粉煤灰加 Fe 改性,研究发现 Fe 的添加不仅可以降低活性 Ni 的使用量,同时还能明显提高 H₂ 产率,相应乙酸的 H₂ 产率可达 89.6%.因为 Fe 的存在可改善其它组分的活性,如降低反应温度、促进反应物吸附、抑制 CH₄ 的形成、抑制金属颗粒的生长和抑制积碳等.另外,他们还以粉煤灰为保护层催化剂与 Ni/ γ -Al₂O₃ 进行联用,发现粉煤灰保护层可大幅提高生物油模型化合物的碳转化率,延长后续催化剂的使用时间,减缓其失活速率,该方法同样具有较好的应用前景.

澳大利亚科廷科技大学化学工程学院与昆士兰大学纳米材料中心合作组成的团队较早就将粉煤灰应用于催化制氢.他们通过多种化学方法制备出了一系列以粉煤灰为载体的镍基催化剂,并用于 CH₄-CO₂ 重整反应制取合成气.为改善这类催化剂的性能和稳定性,在活性组分 Ni 负载前,采用 NH₃、CaO、Ca(OH)₂ 对粉煤灰进行预处理可以产生积极效果,其中 Ni/FA-CaO 催化剂表现出了最高的转化率及稳定性,其活性与相关文献报道的 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/SiO₂ 相当^[49].印度 BEPARID 等^[50]以煅烧粉煤灰为载体,浸渍负载制备出了系列 Ni/粉煤灰重整催化剂,在一定条件下,甘油的转化率可高达 98.6% 且氢气产率为 $5.8 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ (甘油) 并且采用两种动力学模型(幂律型和 LHHW 型)对甘油蒸汽重整的活化能进行了预测,结果均可达 $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

以上研究表明虽然直接以粉煤灰为载体进行催化剂的制备即可获得传统催化剂相当的活性,但是这并没有充分发挥粉煤灰组成与结构的优势,包括其中部分微量元素的作用,为此,催化剂制备过程中若能对粉煤灰的组成和结构进行适当调控,以充分发挥某些微量元素对催化剂的修饰作用,则可在降低活性组分掺量的情况下大幅提高该类催化剂的性能.

2.4 其它催化剂

另外,粉煤灰在无机危险废物的脱除和碳纳米材料的制备方面也有相关的应用研究.如 Fe₂O₃/粉煤灰催化剂不仅可以用于有机污染物的降解,还能用于气态单质 Hg 的脱除,王钧伟等^[51]浸渍制备出的 Fe₂O₃/粉煤灰催化剂就可将燃煤烟气单质 Hg 氧化为 Hg²⁺ 的化合物并将其吸附脱除,在常规的工业烟气净化运行空速条件下,该催化剂展现了良好的脱 Hg 能力.在 NaClO 氧化条件下,粉煤灰还能够高效脱除废水中 CN⁻,脱除率最高可达 83%^[52].Hintsho 等^[53]则以未经任何处理的粉煤灰为催化剂、C₂H₂ 为碳

源、 N_2/H_2 为载气或还原气进行碳纳米材料的制备,研究结果表明在 650 °C 情况下碳纳米材料的产率最高,反应温度和载气的变化则可对碳纳米材料的种类进行调控。

3 结语与展望

粉煤灰是燃煤电厂排出的最主要的固体废物,其具有化学组成和结构复杂的典型特性.随着社会经济的发展,粉煤灰的处置问题日益突出,目前主要用于各类建材或陶瓷的制造,在高附加值利用方面仍处于起步阶段.粉煤灰作为一种富含 Si、Al 的复合物,其完全可以用于各类催化剂的制备,并且其中 Fe、Ca、Mg 等元素在一定条件下可对催化剂性能起到促进作用.但是目前针对粉煤灰基催化剂的研究还不够深入,基本只是单纯的把粉煤灰当作一种常规载体(SiO_2 、 Al_2O_3 等)的替代物,对常规载体催化剂的优势并不明显,且因化学成分复杂易致催化剂组成不可控,即在重复性上还有待考证.所以笔者认为未来粉煤灰基催化剂的研究可从以下几个方面考虑。

(1) 选择合适的粉煤灰品种,充分发挥粉煤灰的附加价值.不同地域的粉煤灰在组成与结构上具有较大的差异,若能根据不同粉煤灰的特性对其应用范围进行系统划分,建立相关数据库、方法库,形成一套独特的粉煤灰择取体系,则可实现各类粉煤灰的价值最大化。

(2) 调节粉煤灰的组成与结构,充分发挥微量元素的协同作用.粉煤灰作为一种成分复杂的固体废物,在进行资源化利用前,对其组成与结构进行调控,获得具有特定组成与结构的粉煤灰载体,并将其应用于特定的反应体系,该方法不仅可获得高性能的催化剂,还能有利于反应机理的深入研究。

(3) 控制粉煤灰基催化剂制备成本,提出可规模化生产的制备工艺.虽然粉煤灰的成本很低,但是如果粉煤灰预处理及催化剂制备过程过于复杂,同样会大幅提高催化剂的制备成本,甚至高于传统载体催化剂的成本.如能针对某一反应类型,提供一种合理可控的催化剂制备工艺,则能充分发挥粉煤灰的利用价值,实现粉煤灰的规模化、高值化利用。

粉煤灰的高附加值利用不仅可以减轻粉煤灰填埋场的压力,还能提供廉价的催化材料产品,具有非常广泛的适应性和良好的环境和经济效益.该技术的深入开发对于进一步拓展粉煤灰高附加值利用空间具有重要的现实意义。

参考文献 (References)

- [1] YAO Z T, JI X S, SARKER P K, et al. A comprehensive review on the applications of coal fly ash [J]. *Earth-Science Reviews*, 2015, 141: 105-121.
- [2] FLORES Y, FLORES R, GALLEGOS A A. Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/ H_2O_2 [J]. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2008, 281 (1-2): 184-191.
- [3] 刘贤响, 杨柱, 袁治治, 等. 硫酸铵改性粉煤灰催化合成环己酮乙二醇缩酮 [J]. *化工进展*, 2009, 28(3): 499-503.
LIU X X, YANG Z, YUAN Z Y, et al. Synthesis of cyclohexanone glycol ketal with fly ash catalyst modified by ammonium sulfate [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2009, 28(3): 499-503(in Chinese).
- [4] NG P F, LI L, WANG S B, et al. Catalytic ammonia decomposition over industrial-waste-supported Ru catalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(10): 3758-3762.
- [5] MANZ O E. Coal fly ash; A retrospective and future look [J]. *Fuel*, 1999, 78 (2), 133-136.
- [6] WANG S B. Application of solid ash based catalysts in heterogeneous catalysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7055-7063.
- [7] GOODARZI F. Characteristics and composition of fly ash from Canadian coal-fired power plants [J]. *Fuel*, 2006, 85(10-11): 1418-1427.
- [8] MORENO N, QUEROL X, ANDRES J M, et al. Physicochemical characteristics of european pulverized coal combustion fly ashes [J]. *Fuel*, 2005, 84 (11), 1351-1363.
- [9] 李少辉, 赵澜, 包先成, 等. 粉煤灰的特性及其资源化综合利用 [J]. *混凝土*, 2010, 4: 76-78.
LI S H, ZHAO L, BAO X C, et al. Characteristics and comprehensive resources utilization of fly ash [J]. *Concrete*, 2010, 4: 76-78(in Chinese).
- [10] 胡小龙, 孙青, 徐春宏, 等. 纳米 TiO_2 /沸石复合材料光催化降解苯酚的性能 [J]. *化工进展*, 2016, 35(5): 1519-1523.
HU X L, SUN Q, XU C H, et al. Photocatalytic degradation of phenol with ano- TiO_2 /zeolite composite material [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(5): 1519-1523(in Chinese).
- [11] 夏悦, 李芳菲, 蒋引珊, 等. 天然硅藻土负载磷掺杂 TiO_2 及其可见光催化性能 [J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2014, 44(2): 415-420.

- XIA Y, LI F F, JIANG Y S, et al. P-doped TiO₂ immobilized diatomite and its photocatalytic performance under visible light [J]. Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition), 2014, 44(2): 415-420(in Chinese).
- [12] TAN L L, CHAI S P, MOHAMED A R. Synthesis and applications of graphene-based TiO₂ photocatalysts [J]. Chem-SusChem, 2012, 5(10): 1868-1882.
- [13] ZHOU W Y, PANG Y H, LAI S T, et al. Fabrication of TiO₂ nanoparticles loaded on coal fly ash composite with enhanced photocatalytic activity [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12(6): 4658-4663.
- [14] ZHANG J, CUI H, WANG B, et al. Preparation and characterization of fly ash cenospheres supported CuO-BiVO₄ heterojunction composite [J]. Applied Surface Science, 2014, 300: 51-57.
- [15] YANG L, WANG F Z, HAKKI A, et al. The influence of zeolites fly ash bead/TiO₂ composite material surface morphologies on their adsorption and photocatalytic performance [J]. Applied Surface Science, 2017, 392: 687-696.
- [16] SONG J K, WANG X J, BU Y J, et al. Preparation, characterization, and photocatalytic activity evaluation of Fe-N-codoped TiO₂/fly ash cenospheres floating photocatalyst [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(22): 22793-22802.
- [17] LU Z Y, ZHOU W C, HUO P W, et al. Performance of a novel TiO₂ 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.
- [18] LI Y, ZHANG F S. Catalytic oxidation of methyl orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 158(2): 148-153.
- [19] OZAY H. Comparison study of low cost fly ash supported Cu, Co and Ni metal catalyst systems for the reduction of 4-Nitrophenol [J]. Science of Advanced Materials, 2013, 5(6): 575-582.
- [20] WANG N N, ZHAO Q, ZHANG A. Catalytic oxidation of organic pollutants in wastewater via a Fenton-like process under the catalysis of HNO₃-modified coal fly ash [J]. Rsc Advances, 2017, 7(44): 27619-27628.
- [21] 商丹红, 张志生, 胡晨爽. 粉煤灰负载铁离子催化氧化活性黄染料废水 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(3): 1040-1044.
SHANG D H, ZHANG Z S, HU C S. Catalytic degradation of reactive yellow dye using ash fly supported iron ion [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(3): 1040-1044(in Chinese).
- [22] DUC D S. Degradation of reactive blue 181 dye by heterogeneous fenton technique using modified fly ash [J]. Asian Journal of Chemistry, 2013, 25(7): 4083-4086.
- [23] MENG F Q, MA W, ZONG P P, et al. Synthesis of a novel catalyst based on Fe(II)/Fe(III) oxide and high alumina coal fly ash for the degradation of o-methyl phenol [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 133: 986-993.
- [24] 袁森卉, 刘勇健. 粉煤灰基催化臭氧处理亚甲基蓝催化剂的制备 [J]. 环境科学与技术, 2012, 35(3): 104-108.
YUAN M H, LIU Y J. Preparation of fly ash supported catalysts for treatment of methylene blue [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(3): 104-108(in Chinese).
- [25] DEKA B, BHATTACHARYYA K G. Using coal fly ash as a support for Mn(II), Co(II) and Ni(II) and utilizing the materials as novel oxidation catalysts for 4-chlorophenol mineralization [J]. Journal of Environmental Management, 2015, 150: 479-488.
- [26] KHATRI C, RANI A. Synthesis of a nano-crystalline solid acid catalyst from fly ash and its catalytic performance [J]. Fuel, 2008, 87(13-14): 2886-2892.
- [27] MAZUMDER N A, RANO R, SARMAH G. A green and efficient solid acid catalyst from coal fly ash for Fischer esterification reaction [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 32: 211-217.
- [28] ZENG D L, LIU S L, GONG W J, et al. A Bronsted solid acid synthesized from fly ash for vapor phase dehydration of methanol [J]. Fuel, 2014, 119: 202-206.
- [29] CHO S Y, KANG S K, AHN J H, et al. Scandium(III) triflate-TMSCl promoted cyclization of aziridin-1-yl oximes to 5,6-dihydro-4H-[1,2,4] oxadiazines [J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47: 9029-9033.
- [30] GRONNOW M J, MACQUARRIE D J, CLARK J H, et al. A study into the use of microwaves and solid acid catalysts for Friedel-Crafts acylations [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 231(1-2): 47-51.
- [31] KHATRI C, JAIN D, RANI A. Fly ash-supported cerium triflate as an active recyclable solid acid catalyst for Friedel-Crafts acylation reaction [J]. Fuel, 2010, 89(12): 3853-3859
- [32] RANI A, KHATRI C, HADA R. Fly ash supported scandium triflate as an active recyclable solid acid catalyst for Friedel-Crafts acylation reaction [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116: 366-373.
- [33] CRIADO M, FERNANDEZ J A, PALOMO A, et al. Effect of the SiO₂/Na₂O ratio on the alkali activation of fly ash. Part II: 29Si MAS-NMR survey [J]. Microporous Mesoporous Materials, 2008, 109: 525-534.
- [34] JAIN D, KHATRI C, RANI A. Synthesis and characterization of novel solid base catalyst from fly ash [J]. Fuel, 2011, 90(6): 2083-2088.
- [35] MAZUMDER N A, RANO R. 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.
- [36] THIRUNARAYANAN G, MAYAVEL P, THIRUMURTHY K. Fly-ash; H₂SO₄ catalyzed solvent free efficient synthesis of some aryl chalcones under microwave irradiation [J]. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2012, 91: 18-22.

- [37] VERESHCHAGIN S N, KONDRATENKO E V, RABCHEVSKII E V, et al. New approach to the preparation of catalysts for the oxidative coupling of methane [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2012, 53(4): 449-455.
- [38] MISSENGUE R N M, LOSCH P, SEDRES G, et al. Transformation of south african coal fly ash into ZSM-5 zeolite and its application as an MTO catalyst [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 20(1): 78-86.
- [39] LI Y, HU S L, CHENG J H, et al. Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(3): 396-406.
- [40] 黄从敏, 骆书桃, 张秋云, 等. 粉煤灰负载型固体碱催化大豆油制备生物柴油的研究 [J]. *太阳能学报*, 2015, 36(8): 1959-1964.
HUANG C M, LUO S T, ZHANG Q Y, et al. Research on synthesis of biodiesel oil from soybean oil by solid base catalysts with fly ash as carrier [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2015, 36(8): 1959-1964 (in Chinese).
- [41] 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.
- [42] MANIQUE M C, LACERDA L V, ALVES A K, et al. Biodiesel production using coal fly ash-derived sodalite as a heterogeneous catalyst [J]. *Fuel*, 2017, 190: 268-273.
- [43] VOLLI V, PURKAIT M K. Selective preparation of zeolite X and A from flyash and its use as catalyst for biodiesel production [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 101-111.
- [44] BABAJIDE O, MUSYOKA N, PETRIK L, 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.
- [45] SEADIRA T W P, SADANANDAM G, NTHO T, et al., Preparation and characterization of metals supported on nanostructured TiO₂ hollow spheres for production of hydrogen via photocatalytic reforming of glycerol [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 222: 133-145.
- [46] WANG S R, ZHANG F, CAI Q J, et al., Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen production over coal ash supported Ni catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(5): 2018-2025.
- [47] WANG S, ZHANG F, CAI Q J, et al., Steam reforming of acetic acid over coal ash supported Fe and Ni catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(35): 11406-11413.
- [48] ZHANG F, WANG S R, CHEN J H, et al., Effect of coal ash on the steam reforming of simulated bio-oil for hydrogen production over Ni/ γ -Al₂O₃ [J]. *Bioresources*, 2016, 11(3): 6808-6821.
- [49] WANG S B, LU G Q. Effect of chemical treatment on Ni/fly-ash catalysts in methane reforming with carbon dioxide [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2007, 167: 275-280.
- [50] BEPARI S, PRADHAN N C, DALAI A K. Selective production of hydrogen by steam reforming of glycerol over Ni/Fly ash catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2017, 291:36-46.
- [51] 王钧伟, 陈培, 刘瑞卿, 等. 粉煤灰负载 Fe₂O₃ 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 J W, CHEN P, LIU R Q, et al. Hg⁰ removal by a fly ash-supported Fe₂O₃ catalyst [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(12): 3152-3157 (in Chinese).
- [52] 罗道成, 易平贵, 刘俊峰, 等. 粉煤灰-NaClO 非均相催化氧化 CN⁻ 的研究 [J]. *煤炭学报*, 2003, 28(6): 646-649.
LUO D C, YI P G, LIU J F, et al. Study on fly ash-NaClO heterogeneous catalytic oxidation of CN⁻ [J]. *Journal of China Coal Society*, 2003, 28(6): 646-649 (in Chinese).
- [53] HINTSHO N, SHAIKJEE A, TRIPHATI P K, et al. Effect of nitrogen and hydrogen gases on the synthesis of carbon nanomaterials from coal waste fly ash as a catalyst [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(5): 4672-4683.