第 48 卷第 8 期
2020 年 8 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 8
August，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200002

用油页岩灰制备沸石分子筛及响应面优化

刘宝蔓，初　茉，白书霞，杨彦博，贾晨昕，吕飞勇

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院，北京 100083)

摘　要：以兰州窑街油页岩灰为原料制备沸石分子筛，基于单因素试验，采用 Box-Behnken Design (BBD)响应面法考察液固比(*A*)、晶化时间(*B*)、晶化温度(*C*)对合成沸石阳离子交换量(*Y*)的影响效应。结果表明：响应面法建立的模型对合成沸石的 *Y* 值具有良好的预测性，优化后提高了沸石 *Y* 值。各因素及其交互作用对合成沸石 *Y* 值的影响大小依次为：*A*，*C*，*B* 和 *AC*，*BC*，*AB*。制备 Na-X 型合成沸石的最优条件为：碱熔温度 650 ℃、灰碱比 1:1.7 g/g、液固比 4.5:1 mL/g、晶化时间 25.2 h、晶化温度 83 ℃，此时沸石 *Y* 值达 52.44 mg/g。

关键词：油页岩灰；沸石；响应面法；数学模型；因素分析
中图分类号：X705　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)08–1317–08
网络出版时间：2020–06–22



Zeolite Synthesized with Oil Shale Ash and Optimized by Response Surface Method

LIU Baoman, *CHU Mo*, *BAI Shuxia*, *YANG Yanbo*, *JIA Chenxin*, *LYU Feiyong*
(College of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: A zeolite molecular sieve was synthesized with oil shale ash from Yaojie, China. The effects of liquid-solid ratio (*A*), crystallization time (*B*) and crystallization temperature (*C*) on the cation exchange capacity (Y) of synthesized zeolite were investigated based on the Box-Behnken Design (BBD) of a response surface method. The results show that the model established by the response surface method has a good predictability for the Y value of zeolite, and the Y value of zeolite is improved after optimization. Each factor and their interaction have effects on the *Y* value of synthesized zeolite, and the order of the factor effect is *A*, *C*, and *B* and the order of interaction effect is *AC*, *BC*, and *AB*. The Na-X zeolite can be synthesized under optimum conditions (*i.e.*, alkali melting temperature of 650 ℃, ash-alkali ratio of 1:1.7 g/g, liquid-solid ratio of 4.5:1 mL/g, crystallization time of 25.2 h, and crystallization temperature of 83 ℃). The *Y* value of zeolite synthesized under optimum conditions is 52.44 mg/g.

Keywords: oil shale ash; zeolite; response surface methodology; mathematical model; factors analysis

随着我国非常规油气资源油页岩开发利用的逐年增加，大量固体废弃物油页岩灰(OSA)随之产生，其附加值和利用率低，占用大量土地的同时造成了环境污染[1]。因此，油页岩灰的高效资源化利用已成为亟待解决的问题。油页岩灰是优质的硅铝资源，可以用于制备沸石。沸石是具有晶体架状结构的多孔性硅铝酸盐分子筛，具有选择吸附性、离子交换性及热稳定性[2–3]。因此，利用油页岩灰制备沸石是一种经济和环境效益兼顾的技术手段。

响应面法(RSM)综合了试验设计和数学建模，采用多元二次回归方程拟合因素与响应值之间的函数关系，通过对等高线及响应曲面的分析，获得设计变量的最优组合和响应目标的最优值[4]，具有试验次数少、试验周期短、精密度高、预测性能好、能研究几种因素间交互作用等优点[5]，目前已广泛应用于试验设计与工艺优化研究。

收稿日期：2020–01–02。　修订日期：2020–02–26。
基金项目：国家重点研发专项子课题(SQ2019YFC190273)；国家自然科学基金(51974323)。
第一作者：刘宝蔓(1995—)，女，硕士研究生。
通信作者：初　茉(1966—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–01–02.　**Revised date:** 2020–02–26.
First author: LIU Baoman (1995–), female, Master candidate.
E-mail: mandy_lbm@163.com
Correspondent authors: CHU Mo (1966–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: cm@cumtb.edu.cn

近年来，国内对于以油页岩灰为原料制备沸石已有很多研究。包维维[6]采用碱熔水热法，探究了单因素试验下大庆油页岩灰制备沸石的条件。Bai[7]以桦甸和龙口油页岩灰为原料，探究了不同因素对制备沸石纯度的影响。金烈[8]在不同条件下用茂名油页岩灰制备沸石，探究了其对铬的吸附特性。目前国内研究多集中于成熟的油页岩产地，如桦甸、龙口等，且较多采用单因素试验考察制备条件对沸石的影响，对各因素之间的交互作用研究较少。但国外已有学者利用响应面法优化制备沸石，Melo 等[9]以铝土矿选矿废料为原料，采用响应面方法进行合成优化，获得 FAU 沸石。Doumit 等[10]水热合成 X 型沸石，借助响应面法得到最优制备条件为：72.5 ℃、5 mol/L NaOH、Al/Si 比为 3:5。为此，本工作以西北甘肃地区窑街油页岩灰为原料，采用 Box-Behnken Design (BBD)响应面法考察液固比(*A*)、晶化时间(*B*)和晶化温度(*C*)对合成沸石阳离子交换量(*Y*)的影响效应，并以合成沸石的 *Y* 值为评价指标建立回归模型，通过等高线和响应面分析，探讨各因素及其交互作用，优化制备沸石的条件，从而将窑街油页岩灰转化成具有高附加值的沸石吸附材料，旨在实现油页岩灰的资源化利用。

1 实验

1.1 原料

油页岩灰取自甘肃省兰州市窑街煤电集团，表 1 为油页岩灰的 X 射线荧光(XRF)分析。由表 1 可知，油页岩灰的主要成分是硅、铝和铁，SiO_2/Al_2O_3 比约为 2.49 (质量比)，窑街油页岩灰的硅铝比相对较低[7–8,11]。油页岩灰的 X 射线衍射(XRD)测试结果如图 1 所示，窑街油页岩灰中的 SiO_2 主要以石英形式存在，此外还有少量存在于云母和长石中。

表 1 油页岩灰的主要化学组成

Table 1 Chemical composition of oil shale ash *w*/%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	MgO	TiO_2
56.41	22.60	11.14	1.93	2.64	1.64	1.17

w is mass fraction.

1.2 方法

1.2.1 单因素试验 采用碱熔水热法制备沸石，首先将油页岩灰和 NaOH 混合均匀并在高温条件下进行碱熔活化，然后按某一液固比将碱熔产物在反应釜中进行晶化，最后洗涤烘干得到沸石产品。分别探究碱熔温度、灰碱比、液固比、晶化时间和晶化温度对合成沸石的影响。

1.2.2 响应面优化试验 前期单因素试验中，各因素下合成沸石 *Y* 值的极差值见表 2。由表 2 可知，液固比、晶化时间、晶化温度对合成沸石 *Y* 值的影响更显著。在单因素试验的基础上，采用 BBD 响应面法对液固比、晶化时间、晶化温度 3 个主要因素进行合成沸石的优化试验，BBD 试验因素编码和水平设计见表 3，试验设计方案及结果见表 4。

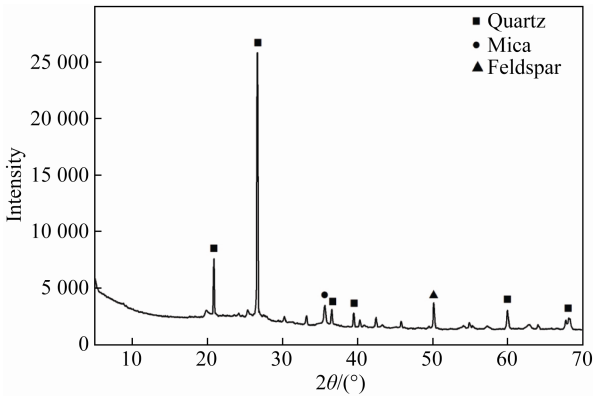


图 1 油页岩灰的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of oil shale ash

表 2 各因素合成沸石阳离子交换量的极差值

Table 2 Range of CEC (Δ*Y*) of synthetic zeolite under each factor $\Delta Y/(mg\cdot g^{-1})$

Ash-alkali ratio	Liquid-solid ratio	Crystallization time	Crystallization temperature
7.81	16.32	9.07	13.99

Y is cation exchange capacity (CEC) of zeolite.

表 3 BBD 试验设计因素编码和水平

Table 3 Factor code and level of Box-Behnken Design (BBD)

Level	Liquid-solid ratio(*A*)/(mL·g^{-1})	Crystallization time(*B*)/h	Crystallization temperature(*C*)/℃
–1	3	18	70
0	4	24	80
1	5	30	90

1.3 表征方法

使用 SmartLab-2500PC 型 X 射线衍射仪测定合成沸石的晶相。使用 UV-1100 型紫外–可见分光光度计，并参照国标 HJ525—2009 测定合成沸石的吸氨值，即合成沸石 *Y* 值。使用 EVO18 型扫描电镜测定合成沸石的表面形貌。

表 4　试验设计方案及结果

Table 4　Test design and results

Test No.	A/(mL·g^{-1})	B/h	C/℃	Y/(mg·g^{-1})
1	3	30	80	39.02
2	4	30	90	43.12
3	3	24	90	35.69
4	4	24	80	50.30
5	4	30	70	37.99
6	5	18	80	42.10
7	5	24	90	48.76
8	3	24	70	41.07
9	5	24	70	35.94
10	5	30	80	46.97
11	3	18	80	40.05
12	4	24	80	51.58
13	4	18	70	40.56
14	4	24	80	51.33
15	4	24	80	50.82
16	4	24	80	51.07
17	4	18	90	39.28

A is liquid-solid ratio, B is crystallization time, C is crystallization temperature. Alkali melting temperature is 650 ℃, ash-alkali ratio is 1:1.7 g/g.

2　结果与讨论

2.1　单因素试验

2.1.1　碱熔温度的影响　　图 2 为不同煅烧温度下碱熔产物的 XRD 谱。由图 2 可见，不同温度的谱中都新出现了许多硅酸盐和硅铝酸盐的特征峰，在 550 ℃和 600 ℃的谱中仍有微弱的石英峰存在，而在 650 ℃和 700 ℃的谱中石英特征峰已经完全消失，并且硅酸盐和硅铝酸盐的特征峰明显增强。这是由于碱熔温度较低时，油页岩灰中的石英活化不完全，升高温度使可溶性硅酸盐增多[12]。因此，确定碱熔温度为 650 ℃，此时油页岩灰中的石英已经全部转化为可溶性的硅。

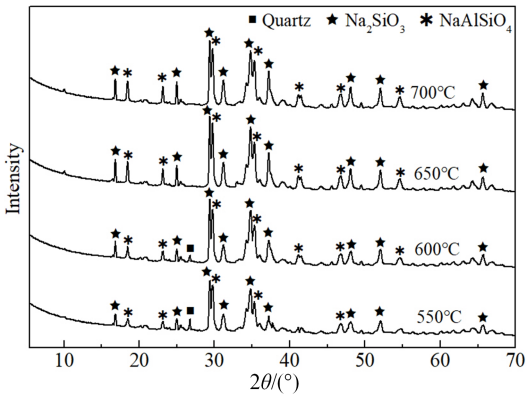


图 2　不同温度下碱熔产物的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of oil shale ash after fusion with NaOH at different temperatures

2.1.2　灰碱比的影响　　图 3 为不同灰碱比下合成沸石的阳离子交换量。由图 3 可见，随着灰碱质量比增大，沸石的 Y 值先增大后减小，灰碱比为 1:1.7 g/g 时沸石的 Y 值最大。NaOH 是油页岩灰制备沸石的活化剂[13]，它能破坏石英、云母和长石等物质的晶体结构并促进其溶解，生成无定型的 SiO_2 和 Al_2O_3。当灰碱比较高时，所用 NaOH 的量较少，导致油页岩灰中的惰性物质在碱熔时不能全部转化为可溶性硅铝酸盐，此时生成的沸石含量也较少；而当灰碱比较低时，过量的 NaOH 会导致水热过程中体系的碱度过高，已生成的沸石不能稳定存在，导致 Y 值降低。

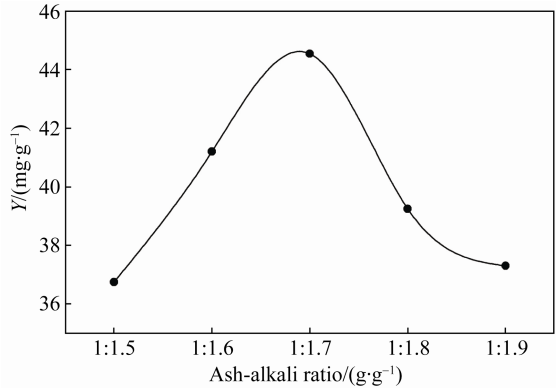


图 3　不同灰碱比沸石产物的阳离子交换量

Fig. 3　Y of synthetic zeolites with different ash-alkali ratio

2.1.3　液固比的影响　　图 4 为不同液固比下合成沸石的阳离子交换量。由图 4 可见，随着液固比的增大，沸石的 Y 值先增大后减小，液固比为 4:1 mL/g 时沸石的 Y 值最大。水热过程中，碱度会影响沸石晶体的生成速度以及体系中各组分的平衡状态[14]。碱度不仅与灰碱比有关，还与陈化时添加的去离子水的量有关。当灰碱比确定时，液固比低导致体系的碱度高，晶核不能稳定存在；液固比高导致体系的碱度低，晶核的生长速度变慢、诱导期增长，晶核不能晶化完全，沸石的结晶度和 Y 值降低。当液固比为某一合适值时，碱度刚好能使体系中各组分朝着某一目的产物转变，生成能在体系中稳定存在且结晶度较好的沸石。

2.1.4 晶化时间的影响 图 5 为不同晶化时间下合成沸石的阳离子交换量。由图 5 可见，随着晶化时间的延长，沸石的 *Y* 值先增大后减小再稍有增大，晶化时间为 24 h 时沸石的 *Y* 值最大。沸石的生成过程包括诱导期和晶化期。晶化时间过短，反应处于诱导期，体系中的硅铝酸盐凝胶还未完全生长为晶核，沸石结晶度低；晶化时间过长，已经生成的沸石转变成更稳定的晶型产生杂晶相，降低了沸石的纯度[15]。随着晶化时间的延长，已生成的沸石晶体结构变形，导致 *Y* 值减小，而当晶化时间延长到某一时刻，沸石转化为更稳定的晶型，其 *Y* 值则稍有增大。

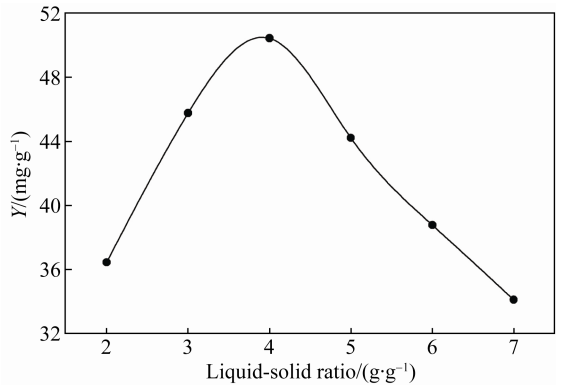


图 4 不同液固比沸石产物的阳离子交换量

Fig. 4 *Y* of synthetic zeolites with different liquid-solid ratio

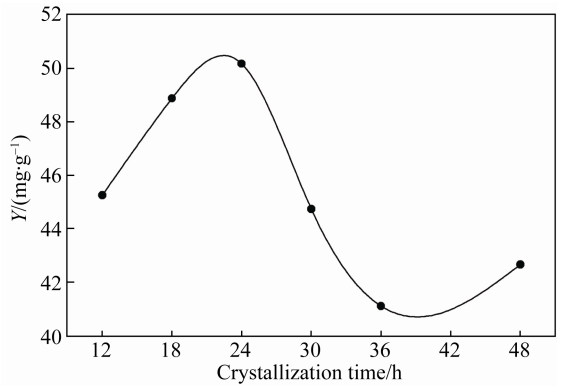


图 5 不同晶化时间沸石产物的阳离子交换量

Fig. 5 *Y* of synthetic zeolites at different crystallization time

2.1.5 晶化温度的影响 图 6 为不同晶化温度下合成沸石的阳离子交换量。由图 6 可见，随着晶化温度的升高，沸石的 *Y* 值先增大后减小，晶化温度为 80 ℃时沸石的 *Y* 值最大。沸石的结晶过程是羟基自由基对体系中硅铝酸盐组分的解聚和围绕阳离子模板剂再聚合[16]，晶化温度则会影响解聚和再聚合反应、介稳态间的相变等。晶化温度较低时，硅铝凝胶聚合速率较小，沸石晶化不完全；升温可加速晶核和晶体的生长，但温度过高会导致某种在热力学上属亚稳态体系的沸石转晶，产生杂晶使得 *Y* 值降低。

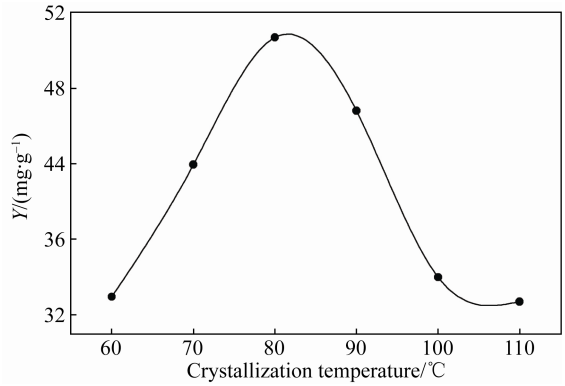


图 6 不同晶化温度沸石产物的阳离子交换量

Fig. 6 *Y* of synthetic zeolites at different crystallization temperatures

对单因素实验下最佳条件制备的合成沸石进行 XRD 分析，如表 5 和图 7 所示。通过与沸石标准 XRD 谱卡片进行比对，合成沸石的 XRD 衍射峰与 X 型沸石(JCPDS 12-0246：$Na_2Al_2Si_{2.4}O_{8.8}·6.7H_2O$)的衍射峰相符，因此合成沸石为 Na-X 型。图 8 为合成沸石的 SEM 照片。由图 8 可见，合成沸石具有典型的八面体形貌且外表平整。

表 5 合成沸石结晶度及晶胞参数

Table 5 Crystallinity and lattice parameters of synthetic zeolite

Crystallinity/%	Lattice parameter				Lattice volume/nm³
	a/nm	*b*/nm	*c*/nm	*β*/(°)	
81.37	2.496	2.496	2.496	89.988	15.550

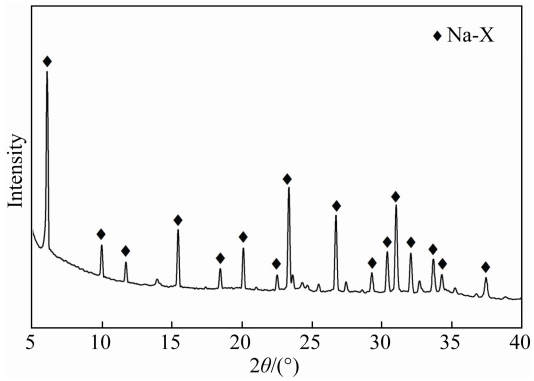


图 7 合成沸石的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of synthetic zeolite

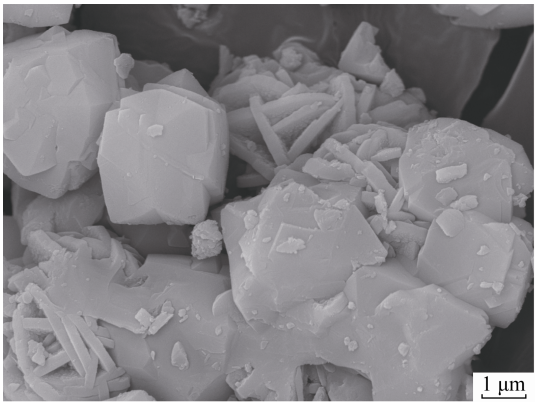


图 8　合成沸石的 SEM 照片
Fig. 8　SEM image of synthetic zeolite

2.2　BBD 法试验

2.2.1　模型的建立与显著性检验　　采用 Design-Export 10.0 软件对表 4 中的试验结果进行多元非线性回归分析，得到合成沸石阳离子交换量(Y)的拟合回归模型方程为：

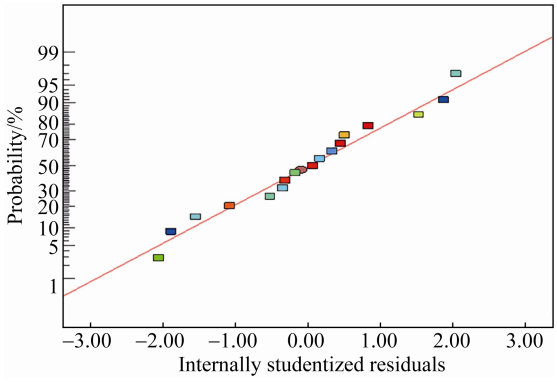
$$Y=51.02+2.24A+0.64B+1.41C+1.47AB+4.55AC+1.60BC-4.43A^2-4.56B^2-6.22C^2$$

表 6 为合成沸石 Y 值回归方程的方差分析表。由表 6 可知：该模型的 $P_r>F<0.001$ 说明选用的此模型具有高度的显著性，表明其拟合精度良好，可以利用该响应面近似模型进行后续的优化设计；失拟项不显著($P_r>F=0.104\ 9$)，表明该模型在整个被研究的回归区域内拟合较好。正决定系数 $R^2_{adj}=0.983\ 2$，表明此模型能解释 98.32%的响应值变化；相关系数 $R^2=0.992\ 7$，变异系数 $C_V=1.71\%$，表明试验可信度和精确度高[17]。此外，各因素对合成沸石 Y 值的影响从大到小排序为：A、C、B、AC、A^2、B^2、C^2 对合成沸石 Y 值的影响极显著，AB、BC 对合成沸石 Y 值的影响显著。

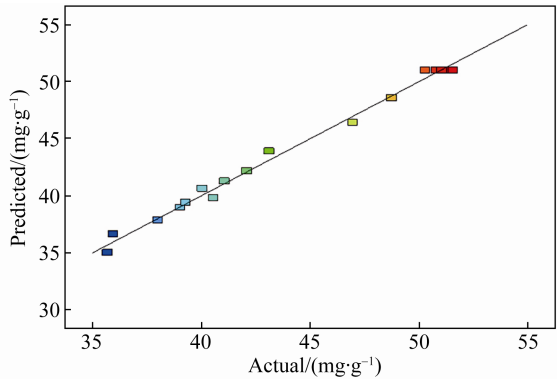
图 9a、图 9b 分别为合成沸石 Y 值的残差图和实际值与预测值。残差的正太概率分布基本在一条直线上，实际值与预测值也几乎均匀的分布在 $y=x$ 直线上，说明回归方程的拟合度高且模型适应性较好，预测合成沸石的 Y 值是有意义的。

2.2.2　等高线和响应面分析　　图 10 为液固比(A)、晶化时间(B)和晶化温度(C)对合成沸石 Y 值的影响的等高线和响应面图，由图 10 可见各因素及其交互作用对合成沸石 Y 值的影响。当等高线的形状为椭圆形时表示因素间的交互作用显著，而为圆形时则表示各因素间的交互作用不显著[18]。

图 10a 和图 10b 显示了在晶化温度为 80 ℃时，因素 A、B 对合成沸石 Y 值的交互影响效应。由图 10a 可见，等高线的形状呈椭圆形且沿着 A 方向的等高线比 B 方向更密集，表明 AB 间的交互作用显



(a) Normal plot of residuals



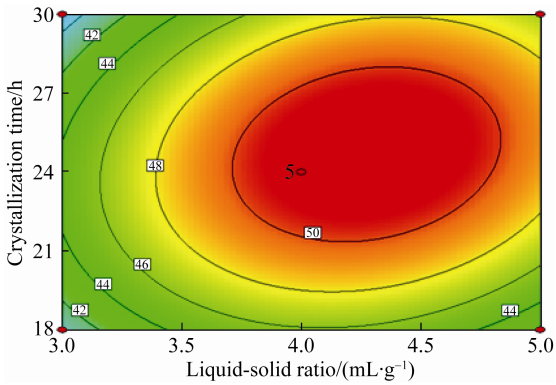
(b) Actual *vs.* predicted

图 9　合成沸石 Y 的残差图和实际值与预测值
Fig. 9　Residual plot and actual and predicted values of Y of synthetic zeolite

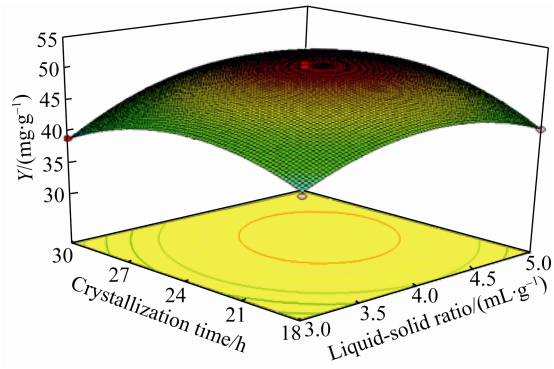
表 6　回归方程的方差分析表
Table 6　Analysis of Variance of Regression Equation

Source	S_S	D_F	M_S	F	$P_r>F$	Note
Model	532.28	9	59.14	105.30	<0.000	**
A	40.27	1	40.27	71.70	<0.000	**
B	3.29	1	3.29	5.85	0.046 1	*
C	15.91	1	15.91	28.33	0.001 1	**
AB	8.69	1	8.69	15.48	0.005 6	**
AC	82.86	1	82.86	147.52	<0.000	**
BC	10.27	1	10.27	18.29	0.003 7	**
A^2	82.61	1	82.61	147.09	<0.000	**
B^2	87.46	1	87.46	155.72	<0.000	**
C^2	163.13	1	163.13	290.44	<0.000	**
Residual	3.93	7	0.56			
Lack of fit	2.96	3	0.99	4.05	0.104 9	
Pure error	0.97	4	0.24			
Total	536.21	16				

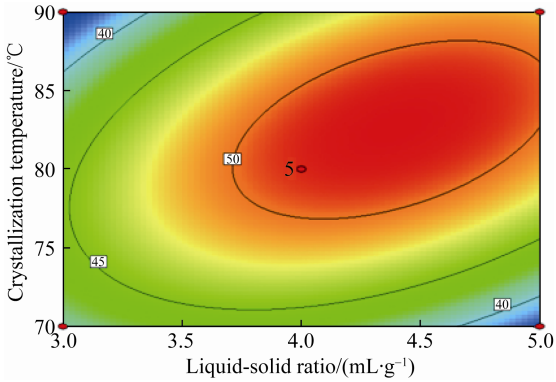
S_S is sum of squares, D_F is degrees of freedom, M_S is mean square, $P_r>F$ is Probability without significant, $P_r>F\leqslant0.01$ is extremely significant(**), $P_r>F\leqslant0.05$ is significant(*).



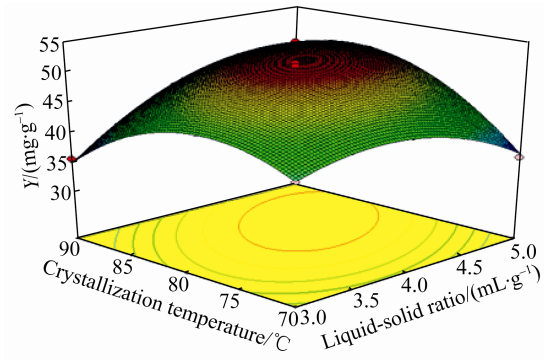
(a) Contour plot of *A* and *B*



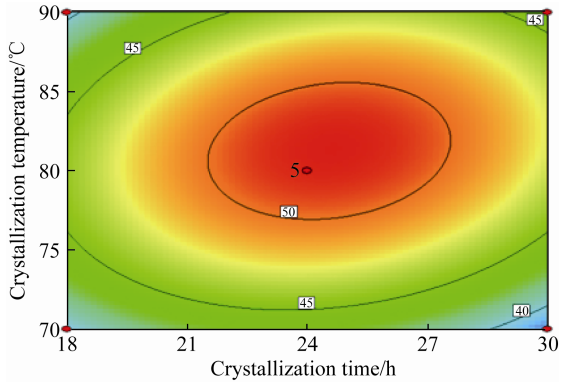
(b) Response surface of *A* and *B*



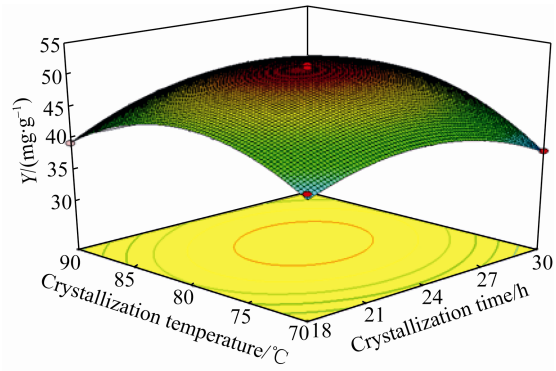
(c) Contour plot of *A* and *C*



(d) Response surface of *A* and *C*



(e) Contour plot of *B* and *C*



(f) Response surface of *B* and *C*

图 10 各因素间对合成沸石阳离子交换量的交互作用

Fig. 10 Interaction among various factors affecting cation exchange capacity of synthetic zeolite

著，且 *A* 比 *B* 对沸石 *Y* 值的影响更大，即液固比的影响更显著，这也与表 6 中的结果一致。由图 10b 可见，随着液固比的增大和晶化时间的延长，响应面整体呈现先上升后下降的趋势，表现为上凸球面。因此，在合适的液固比和晶化时间下，沸石的 *Y* 值具有极大值，该极值点出现在液固比范围 3.72~4.80、晶化时间范围 21.60~28.20 h 时。

图 10c 和图 10d 显示了在晶化时间为 24 h 时，因素 *A*、*C* 对合成沸石 *Y* 值的交互影响效应。由图 10c 和图 10d 可见，等高线的形状为椭圆形，表明 *AC* 间的交互作用显著。从响应面图可以看出，随着液固比的增大和晶化温度的升高，响应面整体呈现先上升后下降的趋势，表现为上凸球面。因此，在合适的液固比和晶化温度下，沸石的 *Y* 值具有极大值，该极值点出现在液固比范围 3.70~5.00、晶化温度范围 77.20~87.90 ℃时。

图 10e 和图 10f 显示了在液固比为 4 时，因素 *B*、*C* 对合成沸石 *Y* 值的交互影响效应。由图 10e、图

10f 可见，等高线的形状为椭圆形，表明 *BC* 间的交互作用显著。随着晶化时间的延长和晶化温度的升高，响应面整体呈现先上升后下降的趋势，表现为上凸球面。因此，在合适的晶化时间和晶化温度下，沸石的 *Y* 值具有极大值，该极值点出现在晶化时间范围 21.40~27.60 h、晶化温度范围 77.30~85.80 ℃时。

从图 10 可以看出，图 10c 的椭圆比图 10a、图 10e 中的椭圆更扁平，图 10d 中的球面坡度较大，而图 10b、图 10e 中球面坡度较为平缓，说明 *AC* 间的交互作用比 *AB*、*BC* 间的更显著。结合表 6 可知，各因素之间的交互作用对合成沸石 *Y* 值的影响从大到小排序为：*AC*、*BC*、*AB*。

2.2.3　最优制备条件及模型验证　　当碱熔温度 650 ℃、灰碱比 1:1.7 g/g 时，通过 Design Expert 10.0 软件优化分析合成沸石的制备条件，得到合成沸石的最优制备条件为：液固比 4.44:1 mL/g、晶化时间 25.17 h、晶化温度 82.99 ℃，此时沸石 CEC 的预测值为 51.79 mg/g。为了便于试验操作，将该优化条件调整为：液固比 4.5:1 mL/g、晶化时间 25.2 h、晶化温度 83 ℃。对此条件进行反复试验验证：合成沸石的 *Y* 值达到 52.44 mg/g。实际值与预测值的相对误差约为 1.3%，表明该模型能够很好的反映和预测各因素对合成沸石阳离子交换量的影响。

3　结论

1) 利用窑街油页岩灰成功制备出 Na-X 型沸石。在单因素试验探究的影响沸石品质的 5 个因素中，液固比(*A*)、晶化时间(*B*)、晶化温度(*C*)对合成沸石 CEC 的影响更显著，这 3 个因素及其交互作用的影响从大到小排序为：*A*、*C*、*B* 和 *AC*、*BC*、*AB*。

2) 对响应面优化试验结果进行分析与拟合，得到合成沸石阳离子交换量(*Y*)与各因素之间的回归模型方程为：

$$Y=51.02+2.24A+0.64B+1.41C+1.47AB+4.55AC+1.60BC-4.43A^2-4.56B^2-6.22C^2$$

该方程对合成沸石的 *Y* 值具有良好的预测性，可以预测在不同条件下制备的沸石 *Y* 值，并且优化出合成沸石的最优制备条件。

3) 当碱熔温度 650 ℃、灰碱比 1:1.7 g/g 时，通过响应面法优化得到的合成沸石最优制备条件为：液固比 4.44:1 mL/g、晶化时间 25.17 h、晶化温度 82.99 ℃。实际操作时调整为：液固比 4.5:1 mL/g、晶化时间 25.2 h、晶化温度 83 ℃，此时制得的合成沸石的 *Y* 值达到 52.44 mg/g。

4) 窑街油页岩灰 SiO_2/Al_2O_3 相对较低，通过响应面法可充分优化所制备沸石的阳离子交换量，提高沸石对金属离子的吸附能力，可作为良好的重金属离子吸附固定剂应用于水污染、土壤污染治理中，实现油页岩灰的资源化利用。

参考文献:

[1] 张宏生. 以油页岩工业固体废物为原料制备铀吸附材料的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
ZHANG Hongsheng. Study on the conversion oil shale industial solid wastes into uranium adsorbents (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Engineering University, 2016.

[2] 杨炳飞, 林海, 董颖博. 氢氧化钠预处理和盐热复合改性对沸石氨氮吸附性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017,45(2): 303–311.
YANG Bingfei, LIN Hai, DONG Yingbo. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(2): 303–311.

[3] 胡小强, 彭同江, 孙红娟, 等. NaA 沸石的合成及热稳定性研究[J]. 非金属矿, 2015, 38(6): 1–4.
HU Xiaoqiang, PENG Tongjiang, SUN Hongjuan, et al. Non-Metallic Mines (in Chinese), 2015, 38(6):1–4.

[4] BEZERRA M A, SANTELLI R E, OLIVEIRA E P, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry [J]. Talanta, 2008, 76(5): 965–977.

[5] DANMALIKI G I, SALEH T A, SHAMSUDDEEN A A. Response surface methodology optimization of adsorptive desulfurization on nickel/activated carbon [J]. Chem Eng J, 2017, 33: 993–1003.

[6] 包维维. 吸附材料的制备及其对重金属离子和染料吸附性能研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.
BAO Weiwei. Preparation of materials for the asorption of heavy metal ions and dyes (in Chinese, dissertation). Jilin: Jilin University, 2013.

[7] BAI S X, ZHOU L M, CHANG Z B, et al. Synthesis of Na-X zeolite from Longkou oil shale ash by alkaline fusion hydrothermal method [J]. Carbon Resour Conversion, 2018, 1(3): 245–250.

[8] 金烈, 谭丽泉, 余梅, 等. 油页岩灰渣合成沸石及其对 Cr(Ⅵ)的吸附研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(5): 50–53.
JIN Lie, TAN Liquan, YU mei, et al. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2018, 50(5): 50–53.

[9] MELO C C A, MELO B L S, ANGELICA R S, et al. Gibbsite-kaolinite waste from bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite: Synthesis optimization using a factorial design of experiments and response surface methodology [J]. Appl Clay Sci, 2019(170): 125–134.

[10] DOUMIT P, CLARK M W, YEE L H, et al. Response surface statistical optimization of zeolite-X/silica by hydrothermal synthesis [J]. J Mater Sci, 2019, 54(54): 14677–14689.

[11] BAI S X, CHU M, ZHOU L M, et al. Modified oil shale ash and oil shale ash zeolite for the removal of Cd^{2+} ion from aqueous solutions [J]. Environ Technol, 2019, 40(11): 1485–1493.

[12] BELVISO, C. State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues [J]. Prog

Energy Combust Sci, 2018, 65: 109–135.

[13] REINIK J, HEINMAA I, KIRSO U, et al. Alkaline modified oil shale fly ash: Optimal synthesis conditions and preliminary tests on CO_2 adsorption [J]. J Hazard Mater, 2011, 196: 180–186.

[14] MURAYAMA N, YAMAMOTO H, SHIBATA J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction [J]. Int J Mineral Proc, 2002, 64(1): 1–17.

[15] 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(11): 1617–1624.
HE Maocheng, ZHANG Jianliang, GUO Hongwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(11): 1617–1624.

[16] FENG G D, CHENG P, Yan W F, et al. Accelerated crystallization of zeolites *via* hydroxyl free radicals [J]. Science, 2016, 351(6278): 1188–1191.

[17] 郝成亮, 郭金玉, 初茉, 等. 基于响应面法的长焰煤浮选工艺模型及因子作用分析[J]. 矿业科学学报, 2019, 4(6): 547–557.
HAO Chengliang, GUO Jinyu, CHU Mo, et al. J Mining Sci Technol (in Chinese), 2019, 4(6): 547–557.

[18] 李莉, 张赛, 何强, 等. 响应面法在试验设计与优化中的应用[J]. 实验室研究与探索, 2015, 34(8): 41–45.
LI Li, ZHANG Sai, HE Qiang, et al. Res Explor Labor (in Chinese), 2015, 34(8): 41–45.