

载银沸石的制备及其在牛皮纸上的应用研究

钟泽辉, 李 婷

(湖南工业大学, 株洲 412007)

摘要: 采用离子交换法制备了载银沸石抗菌剂,并在质量分数为 2% 的 PVA 中添加不同浓度的载银沸石抗菌剂,制备了抗菌牛皮纸,研究了不同抗菌剂添加量下抗菌牛皮纸的厚度和定量的变化及抑菌与防霉效果。结果表明:制得的载银沸石中银离子含量较高,且沸石的基本结构未被破坏;添加载银沸石使纸张的厚度和定量略有增大,且当 100 mL 质量分数为 2% 的表面施胶剂中载银沸石的添加量为 0.5 g 时,抗菌牛皮纸对大肠杆菌的抗菌率达到 99.94%,并能有效抑制黑曲霉菌的生长。

关键词: 载银沸石; 抗菌牛皮纸; 抑菌; 防霉

中图分类号: TB485.6; TB484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)01-0049-05

Research on Preparation of Silver-loaded Zeolite and Its Application on Kraft Paper

ZHONG Ze-hui, LI Ting

(Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract: silver-loaded zeolite antibacterial agent was prepared by ion-exchanging method, and different concentrations of silver-loaded zeolite were added into 2% (w/w) PVA solution to prepare antibacterial kraft paper. Thickness and quantities, antibacterial and antifungal properties of antibacterial kraft papers were studied respectively. The results showed that the content of silver in silver-loaded zeolites is high and the structure of zeolite isn't damaged; the addition of antibacterial agent has a little effect on the thickness and quantity of kraft paper; when the addition of silver-loaded zeolite in 100ml 2% (w/w) surface sizing agent is 0.5 g, antibacterial rate of the antibacterial kraft paper to E. coli is up to 99.94% and the growth of aspergillus niger can be inhibited effectively.

Key words: silver-loaded zeolite; antibacterial kraft paper; antibacterial; mould proof

载银沸石抗菌剂是利用银离子和沸石中钠、钙离子进行交换而获得的一种新型无机抗菌剂,该抗菌剂以其安全耐热、耐久且缓释性好而成为当前的研究热点之一^[1-2]。关于载银沸石的研究大多集中讨论其制备工艺、抗变色、耐高温性能,及其在塑料、织物上的应用。

目前用于制备抗菌纸的抗菌剂主要有甲壳素、ZnO 晶须复合抗菌剂、壳聚糖季铵盐、尼泊金乙酯、AEM5700、壳聚糖-铜络合物和纳米银等,关于载银沸石抗菌牛皮纸的研究还较少。其中杨飞等人^[3-4]探讨了浆内添加和表面涂布下载银沸石抗菌纸的性能

和抗菌效果,并研究了涂布抗菌纸中载银沸石对典型造纸涂料流变性能的影响,结果表明:载银量高达 5.38% 的载银沸石制备的抗菌纸,对大肠杆菌有较好抑制作用,且对造纸涂料的稠度系数和表观黏度有一定的降低作用,载银沸石抗菌涂料仍有剪切稀化特性,弹性贮存模量也有一定的降低,而黏性损耗模量与损耗角 δ 变化不大。刘秉钺等人^[5-8]研究了内部施胶和表面施胶法制备壳聚糖-铜络合物抗菌剂、浆内施胶制备 AEM5700 抗菌纸,浆内施胶和表面喷涂法制备尼泊金乙酯、AEM5700、硫酸铜抗菌纸,并探讨了浆料中抗菌剂的留着和抗菌效果最佳条件下,各

收稿日期: 2011-06-30

基金项目: 湖南省科学计划基金资助项目(2011SK3131);2010 年度湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划项目

作者简介: 钟泽辉(1970—),男,湖南株洲人,博士,湖南工业大学教授,主要研究方向为印刷图形与图像处理、包装印刷新材料。

种抗菌剂的最佳用量。张美云等人^[9]研究了季铵盐壳聚糖抗菌剂的制备并采用表面处理的方法制备抗菌纸,对季铵盐壳聚糖抗菌纸性能和抗菌性能进行了深入考察。在此基础上,笔者对载银沸石的结构进行表征,并研究不同添加量下载银沸石制备的抗菌牛皮纸的厚度和定量、抗菌性能和防霉性能。

1 实验

1.1 材料与设备

材料:人造沸石(20—40 目,AR),国药集团化学试剂有限公司;硝酸银,国药集团化学试剂有限公司;PVA:17-99,深圳市宏鑫源化工有限公司;牛皮纸,东莞市新沙港九龙造纸厂;大肠杆菌和黑曲霉菌,湖南农业大学;营养琼脂和营养肉汤,广东环凯微生物科技有限公司;琼脂;葡萄糖;新鲜马铃薯;磷酸二氢钾、磷酸氢二钠和吐温-80(AR),广东汕头市西陇化工厂;浓硝酸,质量分数 65%~68%(AR),衡阳市凯信化工试剂有限公司。

仪器设备:ZH-4 型纸与纸板厚度测定仪;AE100 型电子分析天平;JBV-Ⅲ 变频调速搅拌器;国华企业 ZD-85 恒温振荡器;GZX-9246MBE 电热恒温鼓风干燥箱;HDL 洁净工作台;YXQ-SG46-280S 不锈钢手提式压力蒸汽灭菌锅;404-1 红外线干燥箱;DHP-9082 电热恒温培养箱;ZC-10 智能型超级恒温水槽;BX51 生物显微镜;超低温冰箱;Nicolet-380 型傅里叶红外光谱仪;S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司;TAS-990 F 型原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 载银沸石的制备

取 10 g 过 200 目筛沸石粉末加入到 100 mL 0.1 mol/L 硝酸银溶液中,用稀 HNO₃ 溶液调节其 pH 至 6~8,再在 70 ℃ 下避光搅拌 3 h,减压抽滤,并用蒸馏水洗涤滤渣至滤液清透。最后将滤饼放在 105 ℃ 下干燥 3 h,收集载银沸石并避光储存。

1.2.2 载银沸石的表征

1) 傅里叶红外光谱表征。通过傅里叶红外光谱检测沸石和载银沸石内部结构。

2) 扫描电镜和能谱表征。运用扫描电镜和能谱分析检测沸石和载银沸石的外形结构和元素组成。

3) 原子吸收光谱表征。分别往装有 50 mL 浓硝

酸的棕色试剂瓶中加入 0.25 g 沸石和载银沸石,并在 200 r/min 振荡器中振荡 24 h。取一定体积的浸泡液用蒸馏水进行稀释,并将稀释液用 AAS 检测^[10],其参数设置见表 1。

表 1 原子吸收光谱参数设置

Tab. 1 Parameters of AAS

波长 /nm	燃气	灯电流 /mA	预热灯电 流/mA	狭缝宽 度/nm	负高 压/V	燃气流量 (mL·min ⁻¹)	燃烧高 度/mm
328.1	乙炔	2.0	2.0	0.4	300	1 000	6.0

取银标准溶液分别稀释成 0.5,1.0,3.0 和 5.0 mg/L,用原子吸收分光光度计检测各浓度下的吸收值,银标准曲线见图 1。

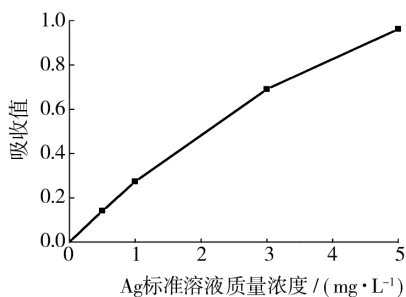


图 1 银标准溶液的标准曲线

Fig. 1 Standard curve of silver standard solution

1.2.3 表面施胶法制载银沸石抗菌纸

将 2 g PVA 添加到 20 ℃ 98 mL 温水中,继续加热搅拌至 90 ℃ 左右使 PVA 全溶,得到质量分数为 2% 的 PVA 溶胶。往 100 mL 质量分数为 2% 的 PVA 溶胶中分别添加 0,0.1,0.3,0.5,0.7,0.9,1.0,1.5,2.0,2.5 和 3.0 g 载银沸石并混匀,配成不同浓度的抗菌胶粘剂。先将牛皮纸的一面分别涂布不同浓度载银沸石胶粘剂,待其干燥后对另一面进行涂布,待纸张表面胶粘剂完全干燥后,将未处理的牛皮纸和不同浓度的抗菌牛皮纸放入 23 ℃,相对湿度 50% 下处理 24 h 待用。

1.2.4 抗菌牛皮纸的抑菌和防霉性能^[11]

1.2.4.1 抗菌牛皮纸的抑菌性能

当 100 mL 表面施胶剂中载银沸石的添加量大于 2.0 时,纸张表面载银沸石固含量较大且存在明显粉末,故只采用 100 mL 表面施胶剂中载银沸石加入量分别为 0,0.5,1.0,1.5,2.0 g 的抗菌牛皮纸进行实验。将上述各浓度的 50 mm×50 mm 正方形抗菌牛皮纸分别放入洁净三角瓶中灭菌,冷却后分别往三角瓶中抗菌纸上滴加 1 mL $5\times 10^5\sim 5\times 10^6$ cfu/mL

的新鲜菌悬液,待三角瓶放入 $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、相对湿度85%的恒温恒湿培养箱中培养24 h后,无菌操作在每个样品三角瓶中加入5 mL生理盐水,并在200 r/min下振荡15 min,用活菌计数法测其活菌数,并计算抑菌率 X_0 :

$$X_0 = (A - B) / A \times 100\%$$

其中: A 为对照样品平均菌落数; B 为被试样品平均菌落数。

1.2.4.2 抗菌牛皮纸的防霉性能检测

取表面施胶剂中载银沸石的加入量分别为0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 g 抗菌牛皮纸的50 mm×50 mm 方形抗菌牛皮纸片,将其贴在不菌马铃薯葡萄糖琼脂培养基(PDA, Potato Dextrose Agar)中。将黑曲霉菌制成每毫升105个孢子的悬浮液,装入喷雾器内。再往马铃薯葡萄糖琼脂培养基中均匀喷洒孢子菌悬液,使孢子菌悬液在平板上分布均匀而不呈水滴状,然后将平板置于 $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下培养28 d,观察黑曲霉的生长情况^[12]。根据纸及其制品的不同用途,参考GB/T 4768—2008 评定长霉等级^[13]。

2 结果与讨论

2.1 载银沸石的表征

2.1.1 傅里叶红外光谱表征

有研究表明沸石中阳离子2个波长处的振动有比较显著的影响:其一是 $440 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$ 波段,即T—O弯曲振动(T=Si或Al,包括T—O键的伸缩振动和O—T—O, Si—O—T的弯曲振动);另一波段是 $540 \sim 590 \text{ cm}^{-1}$,即O—T—O双环振动。由于 Ag^+ 的电负性大于 Na^+ 而引起的键力常数改变,且 Ag^+ 半径较大导致的空间立体障碍,都会使得T—O弯曲振动和O—T—O双环振动频率增加^[14]。由图2和图3可知,在

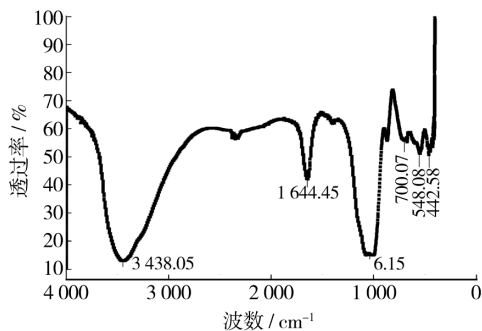


图2 沸石原料的FTIR光谱

Fig. 2 FTIR of zeolite

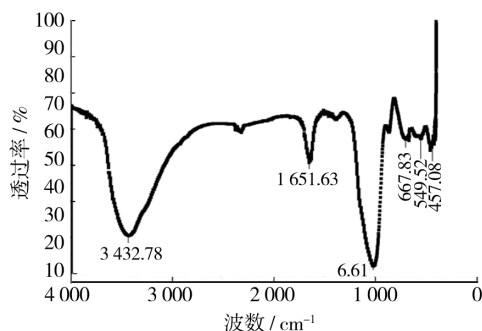


图3 载银沸石抗菌剂的FTIR光谱

Fig. 3 FTIR of silver-loaded zeolite

上述2个波段处,载银沸石的振动相对沸石都有所增加,且两者红外光谱图的振动情况基本相同,故离子交换前后沸石的基本骨架结构未被破坏。

2.1.2 扫描电镜和能谱表征

碾磨后的沸石原样(粒径为100目)的SEM见图4,载银沸石(粒径为200目)的SEM见图5。

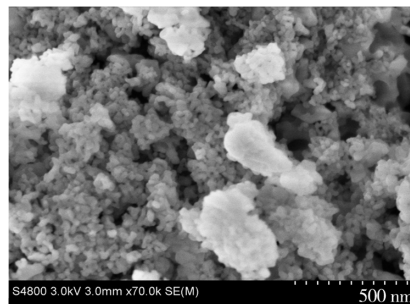


图4 沸石原样的SEM

Fig. 4 SEM of zeolite

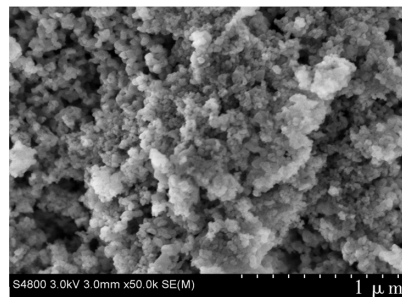


图5 载银沸石的SEM

Fig. 5 SEM of silver-loaded zeolite

从图4和5中可看出,不论是沸石还是载银沸石都存在一定的团聚现象。团聚问题是粒径较小的粉状物质,尤其是纳米材料使用中常见的一大难题。但是存在于载银沸石中的这种“软团聚”不等同于真正

意义的团聚,它在很小的外力作用下便会分散,但团聚的存在势必会对载银沸石抑菌性能造成一定影响^[15]。

由 SEM 分析可知载银沸石的外观形貌,但其元素组成与含量还需通过能谱分析才能确定。沸石原样和载银沸石的 EDS 见图 6 和 7。

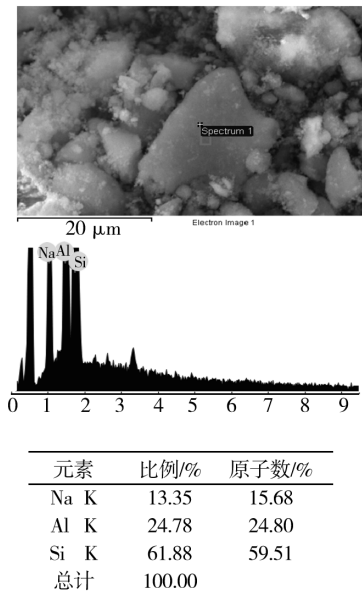


图 6 沸石原样的 EDS
Fig. 6 EDS of zeolite

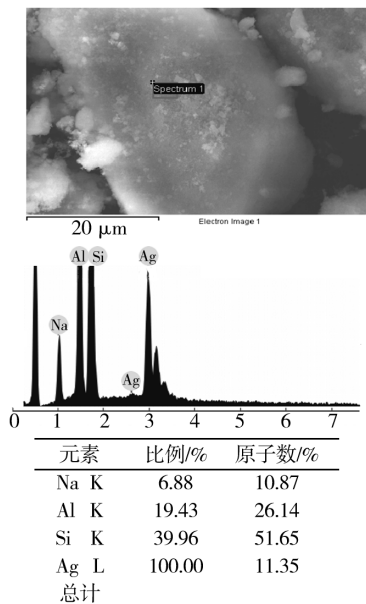


图 7 载银沸石的 EDS
Fig. 7 EDS of silver-loaded zeolite

根据图 6 可看出,沸石这种硅铝酸盐中的主要元

素有 Al, Si, Na 等,由沸石原样中硅铝比可判定所用沸石为 4A 型沸石^[16-18]。由载银沸石的 EDS 可知,沸石原样中 Na⁺ 与 AgNO₃ 溶液中 Ag⁺ 确实发生了交换,离子交换后载银沸石中 Na⁺ 含量大大减少,且 Ag⁺ 含量较高。

2.1.3 原子吸收光谱表征

沸石和载银沸石的 AAS 见表 2。

表 2 沸石和载银沸石的 AAS*
Tab. 2 AAS of zeolite and silver-loaded zeolite

检测物	检测值		
	10 倍稀释质量浓度 /(mg · L ⁻¹)	RSD /%	原液质量浓度 /(mg · L ⁻¹)
沸石	—	—	—
载银沸石	7.258	0.528 8	72.58

* : “—”表示未检出。

由原子吸收检测可知,沸石中未检测出 Ag⁺,而载银沸石原液中 Ag⁺ 浓度大大超出了检测范围。经 10 倍稀释后,检测出 Ag⁺ 浓度为 7.258 mg/L。通过该检测验证了沸石中阳离子确实与 Ag⁺ 发生交换,且交换后载银沸石中 Ag⁺ 含量较高。

2.2 载银沸石对牛皮纸厚度和定量的影响

研究表面施胶剂中载银沸石添加量分别为 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 和 3.0 g 制备的抗菌牛皮纸的厚度和定量,结果见图 8 和 9。

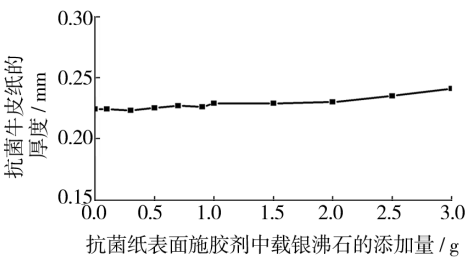


图 8 抗菌纸的厚度
Fig. 8 Thickness of the antibacterial paper

由图 8 和 9 可知,随着载银沸石抗菌剂加入量不断增加,纸张的厚度基本呈增加趋势,但抗菌胶黏剂的添加量不多,纸张厚度变化不大。当胶黏剂中的抗菌剂添加量大于 1.0 g 时,纸张的定量有明显增加。由此可知,当载银沸石添加量小于 1.0 g 时,纸张厚度变化不大。

2.3 载银沸石抗菌牛皮纸的抗菌与防霉性能

表面施胶剂中载银沸石加入量分别为 0, 0.5,

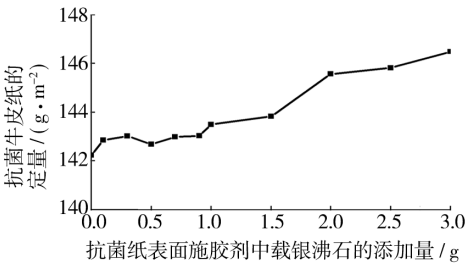


图 9 抗菌纸的定量

Fig. 9 Ration of the antibacterial paper

1.0, 1.5, 2.0 g 的抗菌牛皮纸, 对大肠杆菌和黑曲霉菌的抑制效果见表 3。

表 3 抗菌牛皮纸的抗菌与防霉性能

Tab.3 Antibacterial and antifungal properties of the antibacterial kraft paper

抗菌牛皮纸表面施胶剂中 载银沸石的添加量/g	抑菌率 /%	防霉 等级
0	0	Ⅳ级
0.5	99.94	Ⅲ级
1.0	100	Ⅱ级
1.5	100	Ⅰ级
2.0	100	Ⅰ级

由表 3 可知, 未添加抗菌剂的纸张对大肠杆菌无抑制效果; 载银沸石添加量为 0.5 g 的抗菌纸对大肠杆菌的抑菌率高达 99.94%, 且添加抗菌剂的量越高, 纸张对大肠杆菌的抑菌率越大; 当载银沸石添加量为 1.0 g 时, 无大肠杆菌生长。由防霉实验可知: 牛皮纸中未添加抗菌成分, 培养基中长满了黑曲霉, 牛皮纸完全被黑曲霉的菌丝所覆盖; 当载银沸石的添加量为 0.5 g 时, 纸张中的抗菌剂对黑曲霉有一定防霉效果, 长霉区域在 20% 左右, 且抗菌纸上无霉菌生长, 其防霉等级为Ⅲ级; 当添加量为 1.0 g 时, 培养基中只有 3% 左右的区域有霉菌生长, 其防霉等级为Ⅱ级^[13]; 当添加量大于 1.0 g 时, 无霉菌生长。

由此可看出, 载银沸石抗菌牛皮纸对大肠杆菌和黑曲霉菌均有一定的抑制效果, 表面施胶剂中载银沸石的添加量为 0.5 g 的抗菌牛皮纸, 对大肠杆菌和黑曲霉菌的抑制效果均良好。

3 结论

通过载银沸石的制备及其在牛皮纸上的应用, 得

到了 Ag⁺ 含量较高的载银沸石。当 100 mL 表面施胶中载银沸石的添加量为 0.5 g 时, 涂布后抗菌纸的厚度和定量没有明显的变化, 且对大肠杆菌和黑曲霉菌均有较好的抑制效果。但载银沸石的团聚以及其在聚乙烯醇中的分散性、纸张上抗菌涂层厚度的精确控制和载银沸石在纸张中迁移的安全性能分析等问题, 还有待进一步深入研究。

参考文献:

[1] 李婷, 钟泽辉. 载银沸石抗菌剂的研究进展[J]. 包装工程, 2010, 31(3): 107—109.
LI Ting, ZHONG Ze-hui. Study on Development of Silver Loaded Zeolite[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3): 107—109.

[2] 傅晓云, 黄薇. 无机抗菌剂在包装材料中的应用[J]. 包装工程, 2009, 30(10): 194—196.
FU Xiao-yun, HUANG Wei. Application of Inorganic Antibacterial Agent in Packaging Materials [J]. Packaging Engineering, 2009, 30(10): 194—196.

[3] 杨飞, 陈克复, 杨仁党, 等. 载银沸石抗菌剂的性能及其对纸张性能的影响[J]. 中华纸业, 2007, 28(7): 58—60.
YANG Fei, CHEN Ke-fu, YANG Ren-dang, et al. The Antibacterial Properties of Inorganic Zeolite Carrier Antimicrobial Agent and Their Influence on the Paper Properties[J]. China Pulp and Paper Industry, 2007, 28(7): 58—60.

[4] 杨飞, 陈克复, 杨仁党, 等. 无机载银抗菌沸石对涂料流变性能的影响[J]. 中华纸业, 2010, 31(2): 32—38.
YANG Fei, CHEN Ke-fu, YANG Ren-dang, et al. Effects of Silver Zeolites on Rheological Properties of Paper Coating Colors[J]. China Pulp and Paper Industry, 2010, 31(2): 32—38.

[5] 刘秉钺, 王井, 蒋万, 等. 铜系广谱抗菌纸的研制[J]. 中国造纸, 2003, 22(11): 31—33.
LIU Bing-yue, WANG Jin, JANG Wan, et al. Copper Containing Wide-Spectrum Antibacterial Paper [J]. China Pulp and Paper, 2003, 22(11): 31—33.

[6] 刘秉钺, 王井, 姚姝妮. 壳聚糖-铜络合物在抗菌纸上的应用[J]. 中华纸业, 2004, 25(4): 43—45.
LIU Bing-yue, WANG Jing, YAO Shu-wei. The Use of Chitin-copper Complex in Antibacterial Paper [J]. China Pulp and Paper Industry, 2004, 25(4): 43—45.

[7] 刘秉钺, 姚姝妮, 刘阳. 采用表面喷涂法生产抗菌纸的研究[J]. 上海造纸, 2006, 37(6): 53—57.

(下转第 79 页)

- [2] KNITTEL D, VEDRINES M, HENRION D, et al. Robust H_{∞} Fixed Order Control Strategies for Large Scale Web Winding Systems[C]. Proceedings of IEEE Conference on Control Application, Munich, Germany: IEEE, 2009.
- [3] BENLATRECHE A, KNITTEL D, OSTERTAG E. Robust Decentralized Control Strategies for Large Scale Web Handling Systems[J]. Control Engineering Practice, 2008, 16(6): 736—750.
- [4] BENLATRECHE A, OSTERTAG E, KNITTEL D. H_{∞} -feedback Decentralized Control by BMI Optimization for Large Scale Web Handling Systems[C]. Proceedings of American Control Conference, Minneapolis, MN, USA: IEEE, 2006: 619—625.
- [5] KOC H, KNITTEL D, MATHELIN M, et al. Modeling and Robust Control of Winding Systems for Elastic Webs[J]. IEEE Trans on Control Systems Technology, 2002, 10(2): 197—208.
- [6] KNITTEL D, LAROCHE E, GIGAN D, et al. Tension Control for Winding Systems with Two Degrees of Freedom H_{∞} Controller[J]. IEEE Trans on Industry Applications, 2003, 39(1): 113—120.
- [7] LAROCHE E, KNITTEL D. An Improved Linear Fractional Model for Robustness Analysis of a Winding System[J]. Control Engineering Practice, 2005, 13(5): 659—666.
- [8] DOU X, WANG W. Robust Control of Multistage Printing Systems[J]. Control Engineering Practice, 2010, 18(3): 219—229.
- [9] GU D W, PETKOV P H, KONSTANTINOV M M. Robust Control Design with MATLAB[M]. Springer, 2005.

(上接第 53 页)

- LIU Bing-yue, YAO Shu-wei, LIU Yang. The Making of Antibacterial Paper by Surface Spraying [J]. Shanghai Pulp and Paper Industry, 2006, 37(6): 53—57.
- [8] 刘秉钺, 姚姝妮, 刘阳. 采用浆内添加方法生产抗菌纸的研究[J]. 上海造纸, 2007, 38(1): 54—58.
- LIU Bing-yue, YAO Shu-wei, LIU Yang. The Making of Antibacterial Paper by Internal Adding [J]. Shanghai Pulp and Paper Industry, 2007, 38(1): 54—58.
- [9] 张美云, 郭惠萍. 季铵盐壳聚糖的制备及其在抗菌纸中的应用[M]. 中国造纸, 2008, 27(2): 14—17.
- ZHANG Mei-yun, GUO Hui-pin. Preparation of Quaternary Ammonium Salt of Chitosan and Its Application in Antibacterial Paper[J]. China Pulp and Paper Industry, 2008, 27(2): 14—17.
- [10] 杨平平, 田新娟, 王辉, 等. 火焰原子吸收光谱法测定载银沸石中银[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(10): 40—42.
- YANG Pin-pin, TIAN Xin-juan, WANG Hui, et al. Determination of Silver in the Silver—Supporting Zeolite by Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Rare Metals Letters, 2008, 27(10): 40—42.
- [11] HARRIGAN W F. 食品微生物实验室手册[K]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004.
- HARRIGAN W F. Food Microbiology Laboratory Manual[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2004.
- [12] 朱艳静, 李爽, 李宇. 纸和纸制品防霉抗菌效果检测方法[J]. 造纸化学品, 2004(3): 57—59.
- ZHU Yan-jing, LI Shuang, LI Yu. Mould-proof on Paper Products[J]. Paper Chemicals, 2004(3): 57—59.
- [13] GB/T 4768—2008, 防霉包装[S].
- GB/T 4768—2008, Mold Packaging[S].
- [14] 杨飞. 造纸用无机载体抗菌沸石及抗菌纸的研究[D]. 广东: 华南理工大学, 2007.
- YANG Fei. Study on Inorganic Antibacterial Carrier Zeolite for Paper Substrate and Application in Antibacterial Paper[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2007.
- [15] 高向华. 银沸石复合抗菌剂的制备及性能研究[D]. 山西: 太原理工大学, 2001.
- GAO Xiang-hua. Preparation and Properties of Silver Zeolite Compound Antibacterial Agent [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2001.
- [16] 沈钟, 赵振国, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- SHEN Zhong, ZHAO Zhen-guo, WANG Guo-ting. Colloid and Surface Chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [17] 吴璧耀. 有机-无机杂化材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- WU Bi-yao. Organic-inorganic Hybrid Materials and Their Applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [18] 张术根, 申少华, 李酩. 廉价矿物原料沸石分子筛合成研究[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2003.
- ZHANG Shu-gen, SHEN Shao-hua, LI Yan. Synthesis of Cheap Mineral Raw Materials Zeolite [M]. Changsha: Central South University Press, 2003.