

水热法合成 NaP1 型粉煤灰沸石的性能表征

Property Characterization of NaP1 Zeolite From Coal Fly Ash by Hydrothermal Synthesis

汪 飞¹, 吴德意¹, 何圣兵¹, 孔海南¹, 胡湛波¹, 叶 春²

(1 上海交通大学 环境科学与工程学院, 上海 200240;

2 中国环境科学研究院 水环境研究所, 北京 100012)

WANG Fei¹, WU De-yi¹, HE Sheng-bing¹,

KONG Hai-nan¹, HU Zhan-bo¹, YE Chun²

(1 School of Environmental Science and Engineering,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

2 Institute of Water Research, Chinese Research Academy of Environmental Science, Beijing 100012, China)

摘要: 通过碱性介质中的水热反应, 由粉煤灰合成了单一沸石矿物种的 NaP1 沸石, 并对合成产品进行了表征。经粉晶 X 射线衍射鉴定, 合成产物中主要矿物成分为 NaP1 沸石, 另有少量尚未反应的石英和莫来石。在电子显微镜下, 粉煤灰颗粒呈球形且表面光滑, 而合成产物颗粒表面粗糙。粉煤灰合成沸石含有大量的交换性 Ca^{2+} , 且与粉煤灰原料相比, SiO_2 含量明显减少, Al_2O_3 稍有增加, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值由 3.3 降至 1.8。红外光谱分析和差热分析证实了合成的粉煤灰沸石中沸石水的存在。NaP1 型粉煤灰沸石的阳离子交换容量 (CEC) 达 213 cmol/kg, 比表面积达 29 m²/g, 分别比粉煤灰高约 100 倍和 26 倍。

关键词: 粉煤灰; 沸石; 合成; 表征; NaP1

中图分类号: T B32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2005) 08-0047-04

Abstract: Coal fly ash was transformed to NaP1 zeolite through hydrothermal reaction in NaOH medium and the synthesized product was characterized. The main crystalline mineral in zeolitized coal fly ash was NaP1, with small amount of partially dissolved residual quartz and mullite as identified by XRD. SEM photographs showed that the particle of raw coal fly ash was spherical and smooth, while zeolitized one was rough. The synthesized product contained large amount of exchangeable cation (Ca^{2+} in this case). The amount of SiO_2 decreased markedly and that of Al_2O_3 increased slightly during the synthesis process, which reduced $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio from 3.3 for the raw material to 1.8 for the product. IR spectrum and DTA curves indicated the presence of zeolitic water in the synthesized product. The CEC of zeolitized coal fly ash was 213 cmol/kg, and specific surface area was 29 m²/g, 100 times and 26 times greater than those of raw coal fly ash respectively.

Key words: coal fly ash; zeolite; synthesis; characterization; NaP1

粉煤灰是煤炭中的无机成分在高温燃烧后形成的副产物, 其主要成分为铝硅酸盐非晶形玻璃状物质 (占 60% ~ 80%)、石英和高温下形成的莫来石以及少量未燃炭物质。由于煤炭是主要的能源之一, 火力发电厂等每年都产生大量的粉煤灰。目前, 世界各国均只有部分粉煤灰被再利用于水泥和混凝土等建材行业, 剩余的大量粉煤灰变成固体废弃物, 并造成大气颗粒物污染等环境问题^[1-6]。中国是煤炭的生产和使用大国, 情况更不例外。因此, 寻找新的粉煤灰再利用技术是一项刻不容缓的工作。

由粉煤灰合成沸石产品就是粉煤灰的一个可能

而且有高附加价值的再利用途径, 由此可以得到有用且廉价的新材料。粉煤灰在组成和性质上与火山灰类似, 以非晶形铝硅酸盐玻璃状物质为主要构成成分。该类物质具有反应性高的性质, 在自然条件下, 火山灰中的这些物质在地下热水的作用下可逐渐转化为天然沸石, 不过这一过程需要几十甚至上千年的时间。而在人工控制的碱性水热条件下, 转化过程可以缩短至几天甚至几小时。Holler 和 Wirsching 最先研究了不同的水热合成条件下由粉煤灰转化为沸石的过程^[8]。至今为止, 在不同合成条件下得到的沸石种类达十多种, 其中 NaP1 沸石是比较常见的一

种^[1, 2, 7-9]。但多数情况下, 转化形成的产品含有两种以上的沸石。目前, 合成单一种类沸石并对其进行详细表征的报导较少。

在本研究中, 由一种国产粉煤灰合成了单一的 NaP1 型沸石, 采用 XRD、电子显微镜、IR 图谱和 CEC 多种测试手段对其进行分析, 并对产品的化学组成、比表面积、热分析等物理化学性质也进行了详细的表征。

1 实验部分

1.1 原料

使用的原料为上海吴泾第二火力发电厂提供的低钙粉煤灰, 其煤炭原料为山西大同产煤炭和内蒙古产煤炭按 6:4 比例的混合物。粉煤灰经过 80 目筛后用于沸石的合成。

1.2 合成工艺与实验方法

将 45g 粉煤灰与 270mL 2.0N NaOH 溶液(固液比为 1:6)混合成泥浆状, 在装有回流冷凝器的沸腾条件下(内部液温为 95℃)保持 48h, 然后离心进行固液分离, 并分别反复以去离子水、95%乙醇洗净, 烘干, 过 80 目筛, 得到的产品再用 1.0N CaCl₂ 饱和溶液—去离子水、95%乙醇洗净—烘干。除硅以外的化学元素分析采用 HF 酸—高氯酸分解, 残渣中加入盐酸和去离子水, 然后于电热板上加热溶解并定容后测定。硅元素的分析采用 NaOH 溶解并定容后测定, 测定仪器为 IIS advantage 1000 型 ICP 等离子发射光谱仪。使用 HITACHI S-520 型扫描电子显微镜观察形貌; 使用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(40kV, 40mA, CuK α , 2 θ = 3~38°)鉴定矿物结晶成分; 使用差热分析法(1600DTA 型, 10℃/min, 氩气氛, 室温~1000℃)表征热行为; 使用 PARAGON 1000 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片, 分辨率为 1cm⁻¹)表征其红外吸收特征; 在 5000C 下加热 1h, 测定自由吸附水及沸石水含量; 阳离子交换容量(CEC)使用醋酸铵法测定; 比表面积使用 BET 氮气吸附法(AS-AP2010 型)测定。

2 结果与讨论

2.1 形貌与化学组成

粉煤灰以及由此合成的沸石产物的电子显微镜(SEM)照片示于图 1。由图 1a 可以看出, 粉煤灰颗粒在电子显微镜下呈现球形, 而且表面光滑。这主要是由于煤炭中的无机成分在 1000℃以上的高温下燃烧, 然后在烟道中骤然降温, 为减少表面张力而产生的结果。许多研究表明, 在水热合成过程中, 粉煤灰

颗粒先从表面开始溶解, 硅、铝等物质被溶解到碱性溶液中, 随后在残余的颗粒表面沉积, 形成沸石结晶^[9, 10]。由图 1b 可见, 合成产物的颗粒已失去球状形态, 而且表面粗糙。

粉煤灰以及合成的沸石产物的主要化学组成示于表 1。未测定的粉煤灰的化学成分估计为未燃炭和硫等, 合成沸石中除此之外还含有沸石水。其中最明显的变化是与粉煤灰原料相比, 合成产物的 CaO 含量大幅增加。这主要是由于形成的沸石晶格带有永久负电荷, 为中和该负电荷在其结晶表面存在大量交换性 Ca²⁺ 的缘故。

另一明显的变化是硅的含量减少, 而铝的含量稍有增加, SiO₂/Al₂O₃ 比值由 3.3 降至 1.8。这是因为在硅、铝等物质被溶解到碱性溶液中后, 由于在该合成条件下形成低 SiO₂/Al₂O₃ 比值的沸石(NaP1 型沸石, 后述), 残余的可溶性硅在随后用去离子水和乙醇洗净的过程中被除去。此外, 在水热合成过程中 Mg, Fe, Ti 几乎没有变化, Na 有所增加, 而 K 有所减少。Na 含量的增加是由于合成时使用 2M NaOH 溶液, Na 作为中和沸石负电荷的离子残留下来, 且部分在随后的 Ca 饱和过程中未被交换掉的缘故。通过对合成后的废弃液分析及物料平衡的计算进一步证实了这些化学成分的变化。

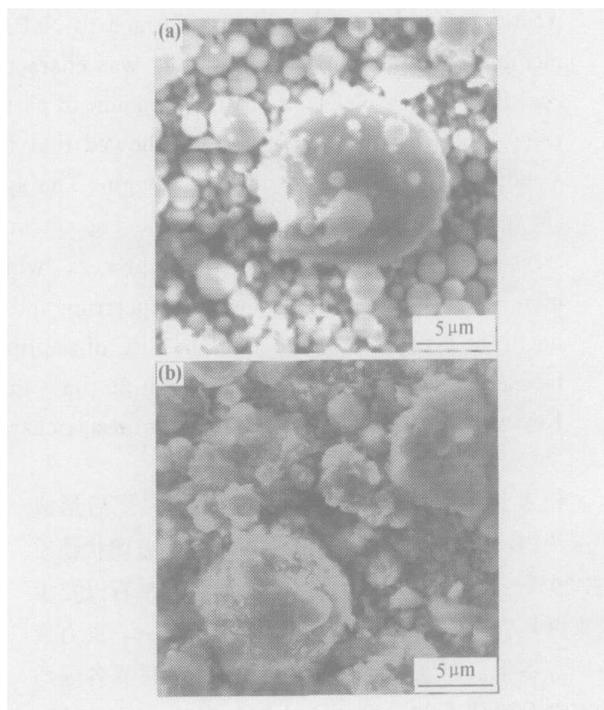


图 1 粉煤灰及合成沸石的 SEM 照片
(a) 粉煤灰; (b) 合成沸石

Fig. 1 SEM photographs of fly ash and synthesized zeolite
(a) fly ash; (b) synthesized zeolite

表 1 原料与合成沸石的化学组成 (质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of raw material and synthesized zeolite (mass fraction/%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	T _{total}	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Coal fly ash	51.10	15.70	0.60	1.20	8.30	1.00	9.40	0.80	88.10	3.3
Synthesized zeolite	34.40	18.91	3.22	0.41	14.05	0.97	9.01	0.73	81.71	1.82

2.2 粉晶 X 射线衍射分析

粉煤灰和由此合成的沸石产物的粉晶 X 射线衍射图谱示于图 2。由粉煤灰中的衍射峰的 d 值 (或 2θ) 可知, 其中的主要晶质成分是石英和莫来石。但水热合成产物中新出现了一些强度大而且峰形尖锐的衍射峰, 表明有新的晶形矿物的生成。其最强的衍射峰的基面间隔 (d 值) 为 3.17 ($2\theta = 28.10^\circ$), 为 NaP1 型沸石的特征峰。其他几个新出现的峰 [d 值分别为 7.10 ($2\theta = 12.460^\circ$), 5.01 ($2\theta = 17.680^\circ$), 4.10 ($2\theta = 21.680^\circ$), 2.68 ($2\theta = 33.360^\circ$)] 都与 NaP1 型沸石的特征峰吻合^[5,9]。此外, 石英的特征峰明显减弱, 说明该矿物在碱性介质中能慢慢溶解, 但即使 48h 后仍然残留有未溶解掉的石英。另一方面, 莫来石的特征峰则未受影响。莫来石在水热合成过程中的稳定性也有报导^[5]。

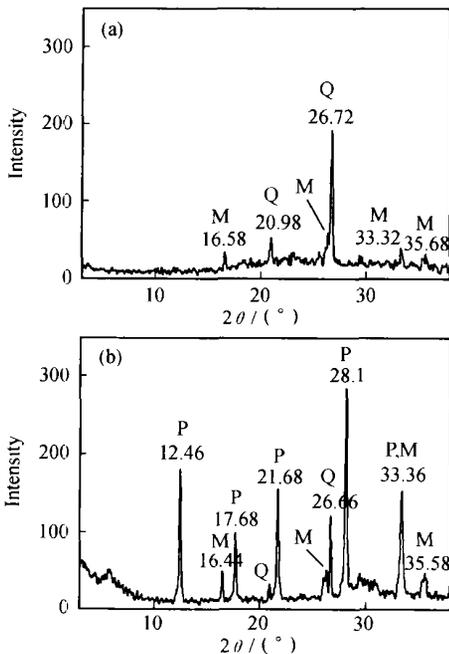


图 2 粉煤灰及合成沸石的 X 射线衍射图

(a) 粉煤灰; (b) 合成沸石

Fig. 2 XRD patterns of fly ash and synthesized zeolite

(a) fly ash; (b) synthesized zeolite

粉晶 X 射线衍射的鉴定结果表明, 在本工作的合成条件下形成了单一种类的 NaP1 型沸石矿物。另外, 尚有未反应的粉煤灰残留。

NaP1 沸石的理想结构式为 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 其 JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) 代码为 39-0219^[2]。

2.3 红外光谱与差热分析

粉煤灰合成沸石的红外吸收图谱示于图 3。在 3464cm^{-1} 附近有一很强而且很宽的吸收带, 这一吸收带属于水分子的伸缩振动带; 在 1649cm^{-1} 的吸收带为水分子的弯曲振动带^[6,9]。这些反映了沸石结构的孔道中水分子 (沸石水) 的存在。988, 674cm^{-1} 处的吸收带分别为沸石矿物四面体内部 T—O (T 为 Si 或 Al) 键的不对称伸缩振动带和对称的伸缩振动带^[3]。742 cm^{-1} 为四面体外部化学键的对称伸缩振动带^[3]。

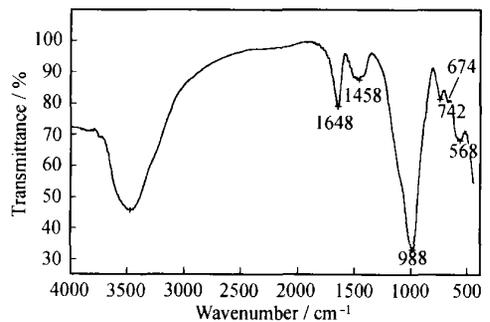


图 3 粉煤灰合成沸石的 IR 图谱

Fig. 3 Infrared spectrum of synthesized zeolite

粉煤灰和由此合成的沸石产物的 DTA 曲线见图 4。粉煤灰在整个过程中没有明显的吸热或放热峰, 但合成的粉煤灰沸石在 142 有一个明显的吸热峰。在 500 之前的吸热和质量损失可归因于沸石中自由吸

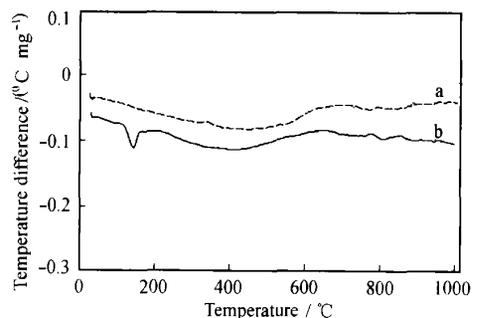


图 4 粉煤灰和合成沸石的 DTA 曲线

(a) 粉煤灰; (b) 合成沸石

Fig. 4 DTA curves of fly ash and synthesized zeolite

(a) fly ash; (b) synthesized zeolite

附水和孔道中的沸石水^[11]。

因此, IR 图谱和差热曲线证实了由粉煤灰合成的沸石产物中沸石水的存在。

2.4 物理化学性质

阳离子交换容量和比表面积是决定固体表面活性大小, 以及工业利用价值高低的重要因素。表 2 为原料与合成沸石的物理化学性质。由表 2 可见, 粉煤灰的阳离子交换容量和比表面积均很有限, 对水分子也几乎不具吸附保持能力。与此相反, 水热合成的 NaP1 型粉煤灰沸石结构内部由于 Al 对四面体中 Si 的同晶置换, 骨架结构本身带有大量的负电荷, 而且形成多孔状构造。NaP1 型沸石有两种孔径的孔道, 一种孔径为 0.3nm, 另一种孔径为 0.47nm^[2]。由于 N₂ 分子不能进入孔径为 0.3nm 的孔道, 因此用 N₂ 测定的比表面积只包括外表面积和孔径为 0.47nm 孔道的表面积。另一方面, 由于 NH₄⁺ 的离子直径为 0.28nm, 能够进入 NaP1 沸石的所有孔道, 所以醋酸铵法测定的是 NaP1 的全部阳离子交换容量。

如表 2 所示, 与粉煤灰相比, 合成沸石的阳离子交换容量提高将近 100 倍, 比表面积提高 26 倍, 并且对水具有相当的吸附保持能力。这些物化特性决定了粉煤灰合成的沸石和天然沸石一样, 在废水、废气中离子和分子的吸附净化, 和作为洗涤剂中磷酸盐的替代品等方面有重要的潜在应用价值。事实上, 粉煤灰合成沸石在性能上可能比天然沸石还要优越。例如, 浙江产缙云沸石是中国质量比较好的天然沸石, 其阳离子交换容量只有 88 cmol/kg, 还不到本研究合成的粉煤灰沸石的一半。

由于纯 NaP1 沸石的 CEC 为 430 cmol/kg^[12], 据此可计算出粉煤灰的沸石转化率为约 50%。如果进一步改善合成条件, 有可能进一步提高沸石转化率以及相应的性能。

表 2 原料与合成沸石的一些物理化学性质

Table 2 Some physical and chemical properties of raw material and synthesized zeolite

	Cation exchangeable capacity/ (cmol · kg ⁻¹)	Specific surface area/ (m ² · g ⁻¹)	Water content/ %
Coal fly ash	2.0	1.1	0.2
Synthesized zeolite	213.0	29.0	12.3

3 结论

(1) 在电子显微镜下, 粉煤灰颗粒呈球形且表面光滑, 而合成产物颗粒表面粗糙。

(2) 粉煤灰合成沸石含有大量的交换性 Ca²⁺, 且

与粉煤灰原料相比, SiO₂ 含量明显减少, Al₂O₃ 稍有增加, SiO₂/Al₂O₃ 比值由原料的 3.3 降至 1.8。

(3) 粉煤灰中主要矿物成分为石英和莫来石, 而合成产品中的主要矿物成分为 NaP1 沸石, 另有少量未反应的石英和莫来石。

(4) 红外光谱分析和差热分析证实了由粉煤灰合成的沸石产物中沸石水的存在。

(5) NaP1 型粉煤灰合成沸石的阳离子交换容量 (CEC) 达 213 cmol/kg, 比表面积达 29 m²/g, 分别比粉煤灰高约 100 倍和 26 倍, 具有良好的潜在应用价值。

参考文献

- [1] QUEROL X, PLANA F, ALASTUEY A, et al. Synthesis of Na zeolites from fly ash [J]. Fuel, 1997, 76: 793-799.
- [2] QUEROL X, MORENO N, UMA A J C, et al. Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 50: 413-423.
- [3] TANAKA H, SAKAI Y, HINO R. Formation of Na-A and -X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites [J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37: 1873-1884.
- [4] MOLINA A, POOLE C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash [J]. Mineral Engineering, 2004, 17: 167-173.
- [5] BERKGAUT V, SINGER A. High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash [J]. Applied Clay Science, 1996, 10: 369-378.
- [6] GOIS, GUERRERO A, LUXN M P, et al. Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33: 1399-1405.
- [7] 王焰新, 郭永龙, 杨志华, 等. 利用粉煤灰合成沸石及其去除水中重金属的实验研究 [J]. 中国科学 (D 辑), 2003, 33: 636-643.
- [8] HLLER H, WIRSCHING U. Zeolite formation from fly ash [J]. Forsch Mineral, 1985, 63: 21-43.
- [9] 逸见彰男. 产业废弃物 of セオライト 转换による 再资源化有效利用技术开发 [M]. 东京: ニューテクノロジーサイエンス, 1994. 53-70.
- [10] MURAYAMA N, YAMAMOTO H, SHIBATA J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction [J]. International Journal of Mineral Processes, 2002, 64: 1-17.
- [11] MAJCHRZAK-KUCEBA I, NOWAK W. Application of model-free kinetics to the study of dehydration of fly ash-based zeolite [J]. Thermochimica Acta, 2004, 413: 23-29.
- [12] HOLLMAN G G, STEENBRUGGEN G, JANSSEN -JURK -OVIOV M. A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash [J]. Fuel, 1999, 78: 1225-1230.

基金项目: 国家“863”计划资助项目 (2003AA601040-02)

收稿日期: 2004-11-08; 修订日期: 2005-02-27

作者简介: 汪飞 (1982-), 男, 硕士研究生, 主要从事无机固体废弃物的资源化研究, 联系地址: 上海交通大学环境科学与工程学院 (200240)。