

# 海水为溶剂合成纳米粉煤灰沸石及其性能表征

于艳卿<sup>1,2</sup>, 邹晓兰<sup>1,2</sup>, 李超峰<sup>1,2</sup>, 朱校斌<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 以海水为溶剂, 采用熔融法合成了纳米粉煤灰沸石。粉煤灰与 NaOH 的质量比为 1:1.2, 熔融温度 550℃, 熟料质量与海水固液的体积比为 1:5(g/mL), 晶化温度 100℃, 晶化时间 6h。通过仪器分析和化学方法, 对产物的结构、形貌、性能进行表征。同时, 研究了产物的矿物组成、形貌、比表面积、阳离子交换量及化学组成。结果表明: 产物为 NaX 型沸石和羟基方钠石的复合型沸石, 海水晶化粉煤灰通过碱熔融法得到沸石质量优于传统水热法。合成沸石的性能和各项应用指标表明, 所合成的沸石具有良好的实际应用价值。

**关键词:** 粉煤灰; 海水; 熔融水热法; 沸石

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)01-0049-05

粉煤灰是在燃煤发电过程中, 煤粉在煤炉中经过高温燃烧后, 由烟道气排出, 并经除尘器收集的粉尘, 是火力发电厂产生的主要固体废弃物<sup>[1]</sup>。除部分用于制砖、水泥和混凝土外, 大部分露天堆放<sup>[2-3]</sup>, 占用大量土地且污染环境, 粉煤灰的处理和再利用技术一直为人们所关注。

沸石是一种具有特殊孔道结构的架状含水硅铝酸盐, 具有独特的吸附性、离子交换性、催化性等, 是一种具有多用途的多孔材料, 在环境治理、污水处理<sup>[4-8]</sup>以及水产养殖方面<sup>[9]</sup>具有重要的实际应用价值。以往合成沸石分子筛要利用碱和铝、硅酸钠等, 原料来源少, 受到价格等因素限制。粉煤灰在组成上类似于火山灰物质(天然沸石的前体), 矿物组成以玻璃相为主, 含少量结晶矿物如石英、莫来石等<sup>[10]</sup>及未燃炭, 经过适当的处理, 大多数粉煤灰可成为廉价优质的沸石合成原料, 沸石化是实现废物资源化的有效途径。粉煤灰合成沸石分子筛的研究, 是 Höller 和 Wrisching 从 1985 年开始的<sup>[11]</sup>。粉煤灰沸石合成的方法主要有: 水热合成法, 熔融水热法, 微波辅助合成法等, 其中微波合成法比其他传统的合成方法, 大大缩短了合成反应时间<sup>[12]</sup>。前人研究了碱的种类、碱度、固液比、反应温度、反应时间等条件对合成的影响<sup>[13-15]</sup>。

海水来源丰富, 含有的钠、镁、钙等是合成沸石所需的阳离子, 采用海水利用粉煤灰合成沸石, 较传统采用化学原料合成, 具有良好的经济和环境效

益。利用工业废弃物粉煤灰及海水合成沸石符合循环经济和清洁生产的要求。此外, 一些地区的热电厂建在海边, 生产中利用海水作为冷却水, 使用温度升高的海水为水热合成节省了热源。目前以粉煤灰为原料, 海水为溶剂, 采用熔融法合成沸石的研究缺乏。本研究采用海水为溶剂, 由粉煤灰合成了沸石, 对合成沸石结构和性能进行了详细表征。

## 1 实验

### 1.1 原料

实验用粉煤灰(Coal fly ash, CFA)取自山东青岛发电厂, 肉眼观察呈灰色粉末状。其 X 射线衍射图谱见图 1。用 Axios PW4400 型 X 荧光分析仪测定其化学组成(质量分数)为: 45.46% SiO<sub>2</sub>, 26.38% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3.99% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.57% MgO, 1.86% CaO, 1.09% Na<sub>2</sub>O, 1.26%K<sub>2</sub>O, 0.08%P, 0.49%Ti, 0.02% Mn。

由分析可见, 粉煤灰的主要化学成分是 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 结晶部分为活性较差的石英和莫来石。实验用海水盐度为 42‰, 利用 ICP - AES 测定仪, 测定了海水中各种主要金属离子的含量, 结果见表 1。

收稿日期: 2010-12-25; 修回日期: 2011-04-20

基金项目: 国家十一科技支撑计划项目(2006BAB03A12); 国家 863 计划项目(2006AA06Z362); 国家自然科学基金项目(30530080)  
作者简介: 于艳卿(1982-), 女, 山东青岛人, 博士研究生, 主要从事海洋化学研究, 电话: 0532-82898710, E-mail: tiny-fish@163.com; 朱校斌, 通信作者, E-mail: xbzhu@qdio.ac.cn

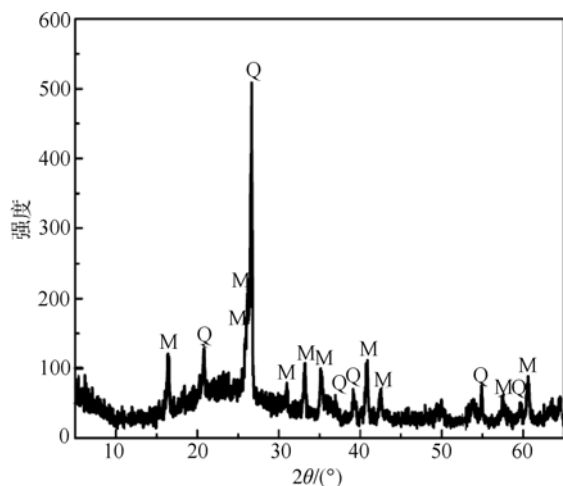


图1 粉煤灰的 XRD 图谱(M=莫来石; Q=石英)

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) pattern of the coal fly ash (M=Mullite; Q=Quartz)

表1 海水常量阳离子含量

Tab. 1 Constant cation content in seawater

元素	Na	Mg	Ca	K
含量(mg/L)	12900	1567	519.2	480.3

## 1.2 沸石的制备

采用熔融法合成沸石<sup>[16]</sup>。

将粉煤灰和 NaOH 粉末按 1:1.2 充分混合, 于马弗炉中在 550℃ 下焙烧 2h, 得到熟料。熟料中按固液比 1:5(g/mL) 加入海水, 室温下搅拌老化 24h, 制得硅铝凝胶。将制备的硅铝凝胶置于聚乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 密封后在 100℃ 的自生压力下晶化 6 h, 然后进行固液离心分离, 并用去离子水反复洗涤, 至滤液的 pH 约为中性。洗涤后的产物置于烘箱中, 80℃ 下烘 12 h 后, 研磨成粉末状。粉煤灰记为 CFA, 所得沸石记为 ZFA42。

## 1.3 产物结构、形貌、性能表征

德国 Bruker-AXS 公司的 D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析产物的矿物结晶组成, 扫描范围 5°~60°。产物的平均粒径用 Eva 软件进行分析。利用日本电子株式会社公司生产的 JEOLJSM-840 型扫描电镜观察产物形貌, 美国牛津公司的 INCA Energy-X 射线能谱仪分析产物元素和化学组成。BET 比表面积仪(3H-2000BET-A 型, 北京)在 120℃ 下采用 N<sub>2</sub> 吸附测定产物的比表面积。阳离子交换量(Cation Exchange Capacity, CEC)采用醋酸铵交换法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成沸石的结构及结晶度

图 2 为所得产物的 X 射线衍射图谱。粉煤灰经熔融水热处理后, 石英和莫来石晶相消失。由衍射峰可知, 合成产物分别具有羟基方钠石(Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>) 和 NaX 型沸石(Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2.5</sub>O<sub>9.6</sub>·2H<sub>2</sub>O)的特征峰。所合成的沸石为羟基方钠石和 NaX 型沸石组成的复合型沸石。结晶度通过 Eva 软件拟合, 合成的两种类型沸石的质量分数为羟基方钠石 94.5%, NaX 型沸石 5.5%, 两种沸石的含量大小与衍射峰的强度一致。相同的固液比条件反应下, 采用蒸馏水合成沸石, 测定所得两种沸石的质量分数为羟基方钠石 41.4%, NaX 型沸石 58.6%。

熔融法改性粉煤灰制取沸石, 主要是由外加碱源, 对粉煤灰进行活化, 其反应机理为: 通过在碱性条件下高温熔融, 粉煤灰中稳定的石英、莫来石等矿物转化为硅酸盐和铝酸盐, 硅酸根和铝酸根经过一段时间的陈化聚合成硅铝水凝胶, 最后在晶化条件下, 凝胶固相中的硅铝酸根骨架重排晶化成沸石晶体骨架。沸石合成是从制备的硅铝凝胶水热反应开始的, 在水热反应过程中, 硅铝组分发生重排和溶解形成沸石结构。通常只能在一个特定的晶化区及 SiO<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的摩尔比范围内合成单一种类的沸石。NaX 型沸石和羟基方钠石由同样的 β 特征笼构成, β 笼通过双六元环连接形成 NaX 型沸石, 通过共面联接可形成方钠石。一般认为, 凝胶体系中的 Na<sup>+</sup> 起到诱导沸石晶体成核的模板作用。使用海水合成沸石, 体系中的 Na<sup>+</sup> 含量增加, 使得 NaX 型沸石向更稳定的羟基方钠石转变<sup>[17]</sup>。

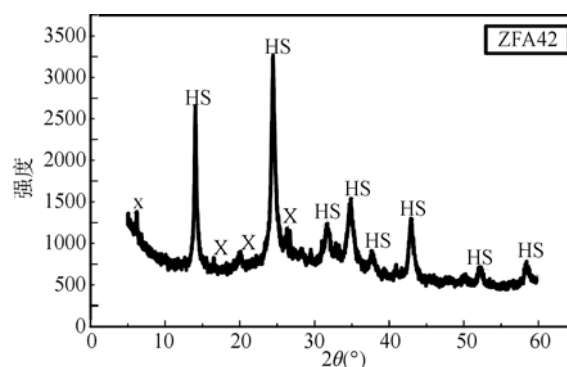


图2 合成的沸石样品的 XRD 图谱(X=NaX 型沸石; S=羟基方钠石)

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of synthesized zeolite samples (X=NaX type zeolite; S=Hydroxysodalite)

## 2.2 合成沸石的形貌分析

图 3(a)为试验用原料粉煤灰的扫描电镜图片,图 3b、c、d 为合成沸石的扫描电镜图片。图 3(a)表明,粉煤灰颗粒以结构松散的海绵状多孔玻璃质颗粒和表面光滑的球形颗粒为主,由于其表面被铝硅酸盐玻璃相所覆盖呈现光滑的表面。图 3b、c 可以看到所合成的沸石为 NaX 沸石和羟基方钠石的混合

物。NaX 沸石属于八面沸石,由图 3d 可以观察到 NaX 沸石规则的正八面体结构。

## 2.3 合成沸石比表面积及阳离子交换量

表 2 为粉煤灰与合成沸石的比表面积及阳离子交换量。比表面积和阳离子交换能力(CEC)是表征合成沸石应用性能的重要参考指标。是用来衡量产物的表面活性大小,以及工业利用价值高低的重要因素。

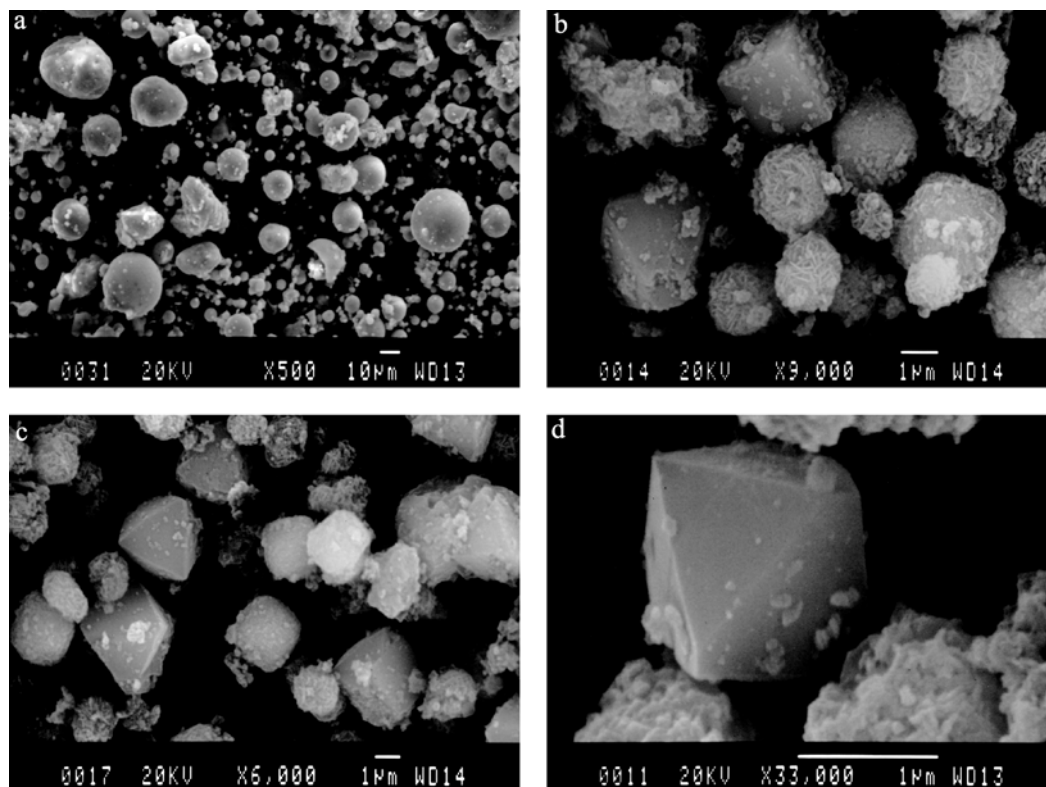


图 3 粉煤灰和合成沸石的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of the coal fly ash and synthetic zeolites

表 2 粉煤灰与合成沸石比表面积和阳离子交换量的比较  
Tab. 2 Surface area and CEC of coal fly ash and the synthetic zeolite

样品	粉煤灰	合成沸石
比表面积(m <sup>2</sup> /g)	1.18	225.84
阳离子交换量(mmol/100g)	7.96	304.46

由表 2 可见,粉煤灰的比表面积和阳离子交换容量很有限。与粉煤灰相比,合成沸石的比表面积大幅度提高,阳离子交换容量提高将近 500 倍。这是因为,沸石结构内部由于 Al<sup>3+</sup>对四面体中 Si<sup>4+</sup>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,因此其比表面积和阳离子交换量大幅提高。通常,沸石的比表面积的增大主要是因为沸石在

晶化过程中形成了空穴结构。与粉煤灰相比,合成沸石具有大的孔径和特殊的表面积,使其在离子交换反应中显示出良好的性能,因此具有较大的阳离子交换量。

## 2.4 合成沸石的平均粒径

粉煤灰及合成沸石的粒径估算结果如表 3 所示。由分析结果可见,所合成的沸石为纳米级沸石。采用 EVA 软件分析得,所合成的 NaX 型沸石的平均粒径为 28.23 nm,羟基方钠石的平均粒径为 13.23 nm,产物中羟基方钠石的粒径较 NaX 型沸石小。合成沸石的粒径较粉煤灰的粒径大大减小,使合成沸石具有独特的吸附及离子交换能力。经测定所得沸石的平均孔径为 7.15 nm。

表 3 粉煤灰及合成沸石样品的粒径

Tab. 3 The particle size of coal fly ash and the synthetic zeolite

样品	粒度校正因子	理想模型	粒径计算值(μm)
粉煤灰	2.00	球形模型直径	13.09
		立方体模型对角线	26.18
		薄片面对角线长度	73.04
		圆柱针状模型平均长度	104.70
合成沸石	2.00	球形模型直径	0.07
		立方体模型对角线	0.14
		薄片面对角线长度	0.39
		圆柱针状模型平均长度	0.55

注：“粒度校正因子”为粒度校正系数，其值与样品密度和表面粗糙相关

### 2.5 合成沸石的产率及化学组成分析

对的沸石进行定量分析，在等量初始反应物中加入同体积的蒸馏水及海水，反应后测定所得沸石的质量，参比反应前后的质量变化，计算合成产率。经计算得海水合成沸石的合成产率为 56.03%，使用蒸馏水为溶剂合成沸石的产率为 48.83%，以海水为溶剂提高了合成沸石的产率。合成沸石主要化学组成进行分析，结果如表 4 所示。由合成沸石的化学组

分分析可见，海水合成沸石的 Na 含量增加，Si、Al 减少。这主要和沸石合成的过程有关，沸石形成主要有 3 个过程，包括硅铝凝胶的形成，晶核的形成，凝胶的溶解及晶体的生长，而在溶解阶段起主要作用的是 OH<sup>-</sup>，溶液的碱度相同，溶解的速度基本相近，即熟料中的硅铝阳离子溶于溶液的速度大致相同，但是在后续沸石晶核的形成和晶体的生长阶段，海水为沸石晶体的形成提供了较多的可利用的 Na<sup>+</sup>。粉煤灰合成沸石用于环保完全符合要求。

表 4 合成沸石样品的化学组成

Tab. 4 The chemical composition of coal fly ash and the synthetic zeolite

元素	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Cu
质量分数(%)	52.91	9.66	3.08	11.19	16.95	0.50	0.21	2.03	0.48	2.29	0.69

## 3 结论

本实验在传统粉煤灰熔融法合成沸石方法的基础上尝试用海水替代蒸馏水，得到如下结论。合成的沸石为 NaX 型沸石和羟基方钠石组成的复合型纳米级沸石。羟基方钠石的粒径较 NaX 沸石小。合成沸石的比表面积提高，阳离子交换量较粉煤灰提高近 500 倍，产物的性能和各项应用指标表明，所合成的沸石具有良好的实际应用价值。

#### 参考文献:

[1] Molina A, Poole C. A comparative study using two methods to produce zeolites from fly ash [J]. Miner Eng, 2004, 17(2): 167-173.  
 [2] Tanaka H, Sakai Y, Hino R. Formation of Na-A and Na-X zeolites from waste solutions in conversion of coal fly ash to zeolites [J]. Mater Res Bull, 2002, 37(11):

1873-1884.  
 [3] Querol X, Moreno, N, Umama J C, et al. Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2002, 77 (3): 292-298.  
 [4] Wu D-Y, Sui Y-M, He S-B, et al. Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash [J]. J Hazard Mater, 2008, 155 (3): 415-423.  
 [5] Alpat S K, Ozbayrak O, Alpat S, et al. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite [J]. J Hazard Mater, 2008, 151 (1): 213-220.  
 [6] Apiratikul R, Pavasant P. Sorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> using modified zeolite from coal fly ash [J]. Chem Eng J, 2008, 144 (2): 245-258.

- [7] Cama J, Ayora C, Querol X, et al. Dissolution kinetics of synthetic zeolite NaP1 and its implication to zeolite treatment of contaminated waters[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39 (13): 4871-4877.
- [8] Wang C F, Li J S, Wang L J, et al. Adsorption of Dye from Wastewater by Zeolites Synthesized from Fly Ash: Kinetic and Equilibrium Studies[J]. *Chin J Chem Eng*, 2009, 17 (3): 513-521.
- [9] 李健, 刘萍. 沸石在水产养殖中的应用概况[J]. *海洋科学*, 1996, 20(4): 39-40.
- [10] Koukouzas N K, Zeng R S, Perdikatsis V, et al. Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash [J]. *Fuel*, 2006, 85(16): 2301-2309.
- [11] Höller H, Wirsching U. Zeolite formation from fly ash [J]. *Forchr Miner*, 1985, 63: 21-43.
- [12] Inada M, Tsujimoto H, Eguchi Y, et al. Microwave-assisted zeolite synthesis from coal ash in hydrothermal process [J]. *Fuel*, 2005, 84(12-13): 1482-1486.
- [13] Murayama N, Yamamoto H, Shibata J. Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal reaction using various alkali sources [J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2002, 77(3): 280-286.
- [14] Akar G, Ipekoglu U, Ertem, M E, et al. Investigation of Various Parameters for Synthetic Zeolite Production From Turkish Fly Ashes[J]. *Asian J. Chem*, 2009, 21 (3): 2080-2090.
- [15] Hui K S, Chao C Y H. Effects of step-change of synthesis temperature on synthesis of zeolite 4A from coal fly ash [J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2006, 88 (1-3): 145-151.
- [16] Chang H L, Shih W H. A general method for the conversion of fly ash into zeolites as ion exchangers for cesium [J]. *Ind Eng. Chem. Res*, 1998, 37(1): 71-78.
- [17] 王春峰, 李健生, 韩卫清, 等. 以粉煤灰为原料两步法合成亚微米 NaA 型沸石[J]. *硅酸盐学报*, 2008, (11): 1638-1643.

## Synthesis and characterization of nano-fly ash zeolites made using seawater for crystallization

YU Yan-qing<sup>1, 2</sup>, ZOU Xiao-lan<sup>1, 2</sup>, LI Chao-feng<sup>1, 2</sup>, ZHU Xiao-bin<sup>1</sup>

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Received:** Dec., 25, 2010

**Key words:** coal fly ash; seawater; melting hydrothermal method; zeolites

**Abstract:** Nano-fly ash zeolites were synthesized using fusion method with seawater as solvent. The synthetic conditions were as follows: ash/NaOH quality ratio is 1:1.2, fusion temperature is 550°C, the mixture/seawater volume ratio is 1:5, reaction temperature is 100°C and reaction time is 6h. The structure, appearance and properties of the products were characterized and analyzed in detail with both instrumental and chemical analysis methods. In addition, the mineral composition, crystallization, surface area, capacity of the cation exchange, average particle size and chemical composition of synthesized zeolites were investigated and compared. The results showed that the product is a mixture of NaX zeolite and hydroxysodalite. This synthesized zeolite by fusion method using seawater for crystallization has higher purity and better crystallization than that by conventional hydrothermal method. The properties and characters of this synthesized zeolite show that it has good application values.

(本文编辑: 康亦兼)