

· 环境矿物学 ·

## 粉煤灰地质聚合物水热原位转化 NaP 型沸石分子筛的研究

仇秀梅<sup>1</sup>, 刘亚东<sup>2</sup>, 严春杰<sup>3</sup>, 董学林<sup>1</sup>

(1. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034; 2. 湖北城市建设职业技术学院, 湖北 武汉 430205;  
3. 中国地质大学 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 以固体废弃物粉煤灰地质聚合物为基本骨架, 通过水热合成法将其原位转化为自支撑 NaP 型沸石分子筛型体, 并研究了水热过程中碱液浓度、碱液体积、水热温度和水热时间对 NaP 型沸石分子筛结晶程度、形貌和机械强度的影响, 得到粉煤灰地质聚合物原位转化 NaP 型沸石分子筛型体的适宜条件为水热温度 100℃、NaOH 浓度 2.0 mol/L、NaOH 体积 50 mL、水热时间 24 h。所得 NaP 型沸石分子筛型体的抗压强度为 23.21 MPa, BET 比表面积为 50.46 m<sup>2</sup>/g, 已达到工业生产 P 型沸石的水平。该法工艺简单, 环境友好, 可控成型。在此方法的基础上通过改变原料配比和反应条件, 可以合成其他类型的沸石分子筛型体。

**关键词:** 粉煤灰地质聚合物; 水热法; 原位转化; NaP 型沸石分子筛

中图分类号: P579; X75

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2018)04-0669-10

## Research on preparation of NaP zeolite from fly ash-based geopolymer via in-situ hydrothermal method

QIU Xiu-mei<sup>1</sup>, LIU Ya-dong<sup>2</sup>, YAN Chun-jie<sup>3</sup> and DONG Xue-lin<sup>1</sup>

(1. Hubei Geological Research Laboratory, Wuhan 430034, China; 2. Hubei Urban Construction Vocational and Technological College, Wuhan 430205, China; 3. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** In this study, self-supporting zeolite NaP was synthesized from fly ash-based geopolymer via in-situ hydrothermal method. The effects of various factors, such as hydrothermal temperature, crystallization time, concentration and volume of sodium hydroxide (NaOH), on the crystallinity, morphology and mechanical strength of the resulting products were investigated. Optimal conditions for the synthesis of zeolite NaP from fly ash-based geopolymer were determined to be as follows: temperature 100℃, curing time 24 h in the 50 mL of 2.0 mol/L NaOH solution. The compress strength of zeolite NaP is 23.21 MPa with specific surface area of 50.46 m<sup>2</sup>/g, which can meet the industrial manufacturing and production standards. The in-situ hydrothermal method is a facile, environment-friendly and controllable method for the preparation of self-supporting zeolite. Moreover, different types of zeolites can be synthesized by controlling the raw material compositions and reaction conditions.

**Key words:** fly ash-based geopolymer; hydrothermal method; in-situ conversion; NaP zeolite

收稿时间: 2017-08-09; 接受日期: 2017-11-13

基金项目: 湖北省地质局 2017 年科技项目(KJ2017-23)

作者简介: 仇秀梅(1987-), 女, 汉族, 博士, 材料科学与工程专业, 工程师, 从事固体废弃物综合利用研究及环境污染分析检测工作, E-mail: 303984566@qq.com。

地质聚合物 (geopolymer) 最早是由法国科学家 Davidovits (1989, 1991, 1994) 提出的, 具有以  $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{AlO}_4]$  四面体通过顶角氧原子链接而成的三维网状无定形结构, 兼具矿物和高分子材料的特性, 具有早强快干、耐化学腐蚀、耐高温和收缩性低等优势 (彭佳等, 2014), 被广泛用于建筑、水处理、固废处理等领域 (金漫彤等, 2007; 贾屹海, 2009; Al-Zboon 等, 2011)。

沸石分子筛 (zeolite) 作为一种多孔材料, 具有由  $[\text{TO}_4]$  四面体之间通过共角顶氧的形式连接成的三维骨架结构 (Diaz and Mayoral, 2011)。传统分子筛的合成是由含硅铝原料在碱性条件下形成初级凝胶, 再加入模板剂等经过水热反应得到沸石分子筛粉体 (朱龙凤, 2014)。该方法存在能耗高、效率低、环境污染、二次成型等诸多劣势 (王源慧等, 2016)。澳大利亚 Davidovits (1991) 发现地质聚合物中存在沸石类似的有序纳米晶体结构。Provis 等 (2005)、Provis 和 Deventer (2007) 在研究地质聚合物的反应机理时发现, 在高分辨率透射电镜下地质聚合物的微观结构中存在少量类沸石的晶体结构, 提出地质聚合物具有类沸石结构。之后, 一些学者们开始尝试地质聚合物转化沸石分子筛的研究, 并指出只要达到一定的条件, 地质聚合物可以转化为沸石分子筛 (Cui *et al.*, 2011; 张锦等, 2013a)。广西大学崔学民教授等观测到  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  基地质聚合物存在纳米有序结构, 并通过水热反应获得了预想的 NaA 型沸石 (Cui *et al.*, 2011)。He 等 (2012, 2013) 将  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$  地质聚合物在  $90^\circ\text{C}$  水热 6 h 得到结晶形貌完好、结构致密的 NaA 分子筛。冒进等 (2013) 将  $50^\circ\text{C}$  养护 24 h 后的偏高岭土基地质聚合物凝胶置于  $80^\circ\text{C}$  反应釜中水热 15 h 转化为自支撑八面沸石膜。此后有研究报道 (张锦等, 2013a;

Zhang *et al.*, 2014) 以合成的  $\text{Na}_2\text{O-}3\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉体基地质聚合物为载体和养分来源, 通过  $90^\circ\text{C}$  水热 15 h 将其原位转化为表面晶体致密连续、晶粒尺寸均匀的自支撑八面沸石膜, 抗压强度为 19.6 MPa, 能够有效分离醇/水体系。张锦等 (2013b) 又以化学试剂合成的  $\text{Na}_2\text{O-}4\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  地质聚合物凝胶为原料, 通过  $240^\circ\text{C}$  水热 6 h 原位转化制备了晶体尺寸在 50 ~ 1 200 nm 的方沸石晶体。近期, Tang 等 (2015) 等报道以高岭石通过悬浮固化法制备地质聚合物球体, 再经水热转化成比表面积为  $42.08\text{ m}^2/\text{g}$  的 P 型分子筛球体。纵观前述报道, 地质聚合物转化沸石分子筛的制备原料主要集中在化学试剂及优质高岭土资源。

粉煤灰是我国排放量较大的工业废弃物之一, 因长期堆积而对环境污染严重 (王伟等, 2007)。本文设计以我国某电厂固废粉煤灰制备地质聚合物凝胶体, 作为转化整体式分子筛的前驱体和基本支撑骨架, 再经原位水热方法将其转化为 NaP 型沸石分子筛型体, 考察碱液浓度、碱液体积、水热温度和水热时间等对分子筛形成的影响, 获得 NaP 型沸石分子筛型体的最佳合成工艺, 对于 NaP 型沸石分子筛成型以及其他分子筛的合成具有重要意义。

## 1 实验

### 1.1 实验原料及试剂

实验以我国某电厂固体废弃物粉煤灰为原料, 粒度小于 200 目,  $105^\circ\text{C}$  干燥后备用, 其化学组成见表 1。氢氧化钠试剂为分析纯, 购自天津市凯通化学试剂有限责任公司; 水玻璃为工业级, 购自广东佛山中发水玻璃厂, 模数 3.1 ~ 3.5,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量 8.2%,  $\text{SiO}_2$  含量 26.0 %。

表 1 粉煤灰的化学组成

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of fly ash by XRF analysis

化学组成	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	MnO	$\text{TiO}_2$	烧失量
含量	38.22	52.21	1.93	1.01	0.21	1.10	0.06	0.41	0.21	2.20	3.29

### 1.2 实验过程

按照 NaP 型分子筛理论分子式 ( $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 中的 Si/Al 值确定粉煤灰基地质聚合物的配方。以工业级水玻璃和氢氧化钠配制碱性激发剂, 陈化 24 h。将粉煤灰逐渐加入到碱性激发剂溶

液中并不断搅拌, 滴加少量去离子水形成均匀的浆料, 搅拌约 15 min 后将其浇筑在  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$  模具中, 密封放入  $60^\circ\text{C}$  养护箱中养护 24 h, 脱模得到粉煤灰基地聚物, 即分子筛基本支撑骨架。将其放入 150 mL 水热反应釜中, 加入一定体积的去

离子水或不同浓度的氢氧化钠溶液,密封并在预设温度下水热晶化。将水热产物反复洗涤至滤液 pH 值接近 8.0, 105℃ 烘干即得到 NaP 型分子筛型体。为确定 NaP 型分子筛的合成工艺,采用单因素实验法,考察合成过程中碱液浓度、碱液体积、水热温度、水热时间对水热产物结构、形貌以及抗压强度的影响。

### 1.3 测试仪器

采用德国布鲁克公司的 D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪测定样品的物相, Cu 靶,  $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.15418 \text{ nm}$ , 管电压/电流 30 kV/30 mA, LynxEye192 位阵列探测器, 步进扫描方式, 扫描范围  $5^\circ \sim 50^\circ 2\theta$ , 扫描步长  $0.01^\circ 2\theta$ , 扫描速度每步 0.1 s, 配有 EVA 物相分析软件进行图像处理 and 物相鉴别, 并参照张伟鹏(2008)以相对结晶强度表示分子筛的结晶度。采用日立 SU8010 型场发射扫描电子显微镜对材料进行微区形貌观察, 样品表面镀金, 工作电压 10 kV, 工作电流 10 mA。采用 WAW-1000D 型微机控制万能试验机测试样品的抗压强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉煤灰地质聚合物的表征

实验按照 NaP 型分子筛的化学组成以 1.1 模数激发剂制备粉煤灰地质聚合物。图 1 是粉煤灰及粉煤灰地质聚合物的 XRD 图。从图中可知原料粉煤灰中含有少量莫来石相和锐钛矿相, 主体为非晶态, 经过地聚合反应后所得粉煤灰地质聚合物为无定形态, 弥散峰位于  $20^\circ \sim 35^\circ 2\theta$  范围, 与文献(He *et al.*, 2012)报道一致。

SEM 图(图 2a)显示粉煤灰颗粒聚集成较大粒团, 经碱激发反应后形成的地聚物块体表面为非常致密的无定形凝胶态(图 2b), 为转化结构致密的 NaP 型分子筛块体奠定基础, 其断面图(图 2c)显示块体内部有孔洞和裂隙。地质聚合物这种“表面致密、内部疏松”的结构有利于 NaP 型分子筛材料结晶度和强度的发展(贺艳, 2013)。

### 2.2 碱液浓度对地聚物转化 NaP 型分子筛的影响

碱液浓度是影响分子筛形成的重要因素, 碱液浓度过高会形成其他晶型, 碱液浓度较低则不能使分子筛晶化。实验将地聚物块体放入 50 mL 不同碱浓度溶液的水热反应釜, 95℃ 条件下水热 24 h, 此时块体被液体完全覆盖。

图 3 为不同碱液浓度溶液中地聚物水热产物的 XRD 图。地质聚合物经过 95℃ 水热反应后, 水热产物的特征峰与 NaP 型分子筛的标准卡片(PDF 71-0962)一致。当反应溶液为去离子水时, 水热产物中

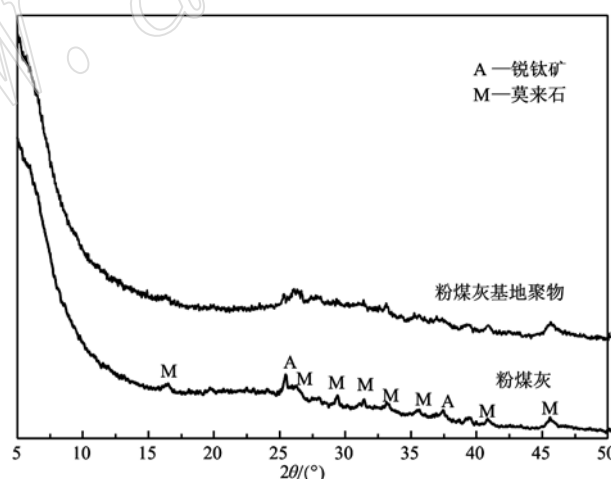


图 1 粉煤灰及粉煤灰地质聚合物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of fly ash and fly ash-based geopolymer

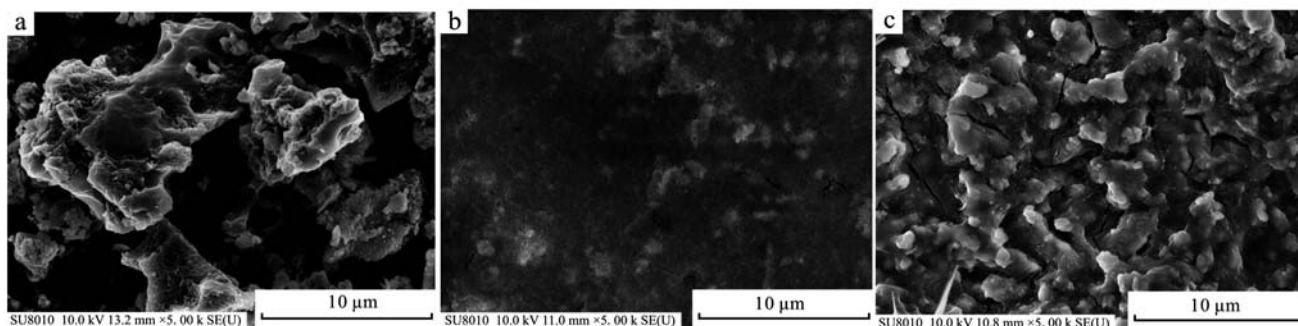


图 2 粉煤灰(a)、粉煤灰地质聚合物表面(b)和粉煤灰地质聚合物断面(c)的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of fly ash (a), the surface (b) and the cross-section (c) of fly ash-based geopolymer

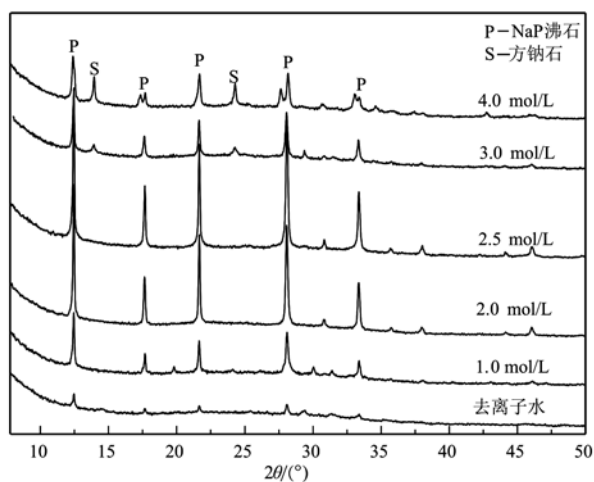


图3 不同碱液浓度水热产物的XRD图

Fig. 3 XRD patterns of hydrothermal products synthesized under different alkalinities

出现少量 NaP 沸石晶相, 结晶峰强度较弱, 此时体系中自由  $\text{Na}^+$  未达到转化 NaP 型分子筛的需求。当碱液浓度增至 2.0 ~ 2.5 mol/L, NaP 型分子筛的特征峰强度逐渐增大, 产物的纯度和结晶度显著增大。而当溶液的碱度大于 2.5 mol/L 时, 由于水热体系的碱浓度较高, 使已生成的 NaP 型分子筛溶解, 部分转化为方钠石 (sodalite)。碱度越高, 方钠石的含量越高, 这表明过高的碱浓度不利于高纯度 NaP 型分子

筛的生成。

图4为不同碱液浓度溶液中水热产物的微观形貌。当溶液为去离子水时(图4a), 产物为具有一定结晶形态、颗粒大小不一的 NaP 型分子筛。图4b显示当碱液浓度为 1.0 mol/L 时, 产物为球团形态, 球团间堆叠相连, 结构规整、棱角分明。碱液浓度增大到 2.0 mol/L (图4c), 产物由球团状转变为规则的钻石形貌, 与文献报道较一致 (Huo *et al.*, 2013), 且钻石球团之间紧密排列成结构致密、形态完整的分子筛块体表面。这是由于水热过程中地聚物受到空间位阻以及原子间相互作用力的限制, 块体表面的  $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{AlO}_4]$  受到反应空间的限制, 导致分子筛的晶面较完整、相邻晶体相嵌生长成为致密的一体, 增加了 NaP 型分子筛块体的致密度。水热后分子筛的体积效应弥补了地聚物原有孔隙, 块体的致密度优于水热前 (抗压强度升高)。图4d显示当溶液碱浓度增至 2.5 mol/L, 钻石球团晶粒继续增大, 但其表面有杂质覆盖, 说明地质聚合物中残余的未完全反应颗粒在强碱条件下继续溶解, 并在水热后期重新形成表面粗糙的 NaP 型分子筛, 样品的致密度下降。图4e和4f显示, 由于碱浓度太大, 已经生成的结晶完好的 NaP 型分子筛在强碱条件下溶解, 并且转变为毛线团状的晶体, 由 XRD 图谱判断为方钠石。这是由于高碱浓度会促使方钠石的生成 (姚志

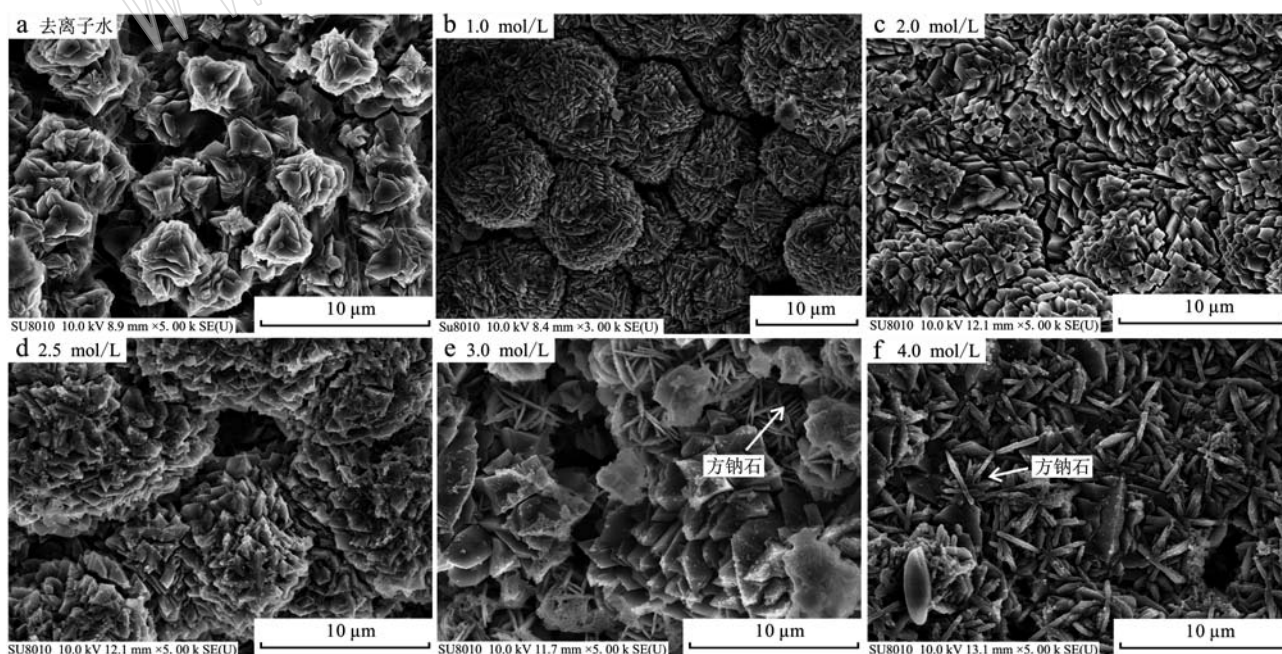


图4 不同碱液浓度水热产物的SEM图

Fig. 4 SEM images of hydrothermal products synthesized under different alkalinities



通等,2009;张锦等,2013a)。根据水热产物的 XRD 和 SEM 结果,在 2.0 mol/L NaOH 溶液中可制备表面致密、纯度高、钻石型形态规则的 NaP 沸石分子筛,高碱液浓度会导致 NaP 型分子筛溶解和转晶。

实验制备的粉煤灰地质聚合物样品的抗压强度为 20.33 MPa,经不同碱液浓度水热反应后产物的抗压强度变化如图 5a 所示。去离子水中产物的抗压强度基本保持不变,为 20.5 MPa,块体中过量的自由  $\text{Na}^+$  扩散到水热溶液中,剩余的  $\text{Na}^+$  平衡负电荷,但不足以诱导生成结晶完好的 NaP 型分子筛,块体以无机凝胶结构为主,强度变化不大。浓度为 1.0 mol/L 的碱液中产物的抗压强度提高至 21.3 MPa,而经 2.0 mol/L 碱溶液制备的 NaP 型分子筛的抗压强度提高至 23.65 MPa,水热晶化反应小幅度提高了块体的抗压强度。增大碱液浓度至 2.5 mol/L 以上,产物的抗压强度开始降低,此时体系中大量  $\text{Na}^+$  和  $\text{OH}^-$  沿着孔隙向块体的内部扩散,使已经结晶完好的 NaP 型分子筛晶体溶解,不仅降低分子筛的结晶度,而且破坏分子筛的形貌规整性,最终导致产物抗压强度的显著降低。结果表明,50 mL 浓度 2.0

mol/L 的碱溶液所制备的 NaP 型分子筛块体具有一定的结晶纯度和自支撑强度。

### 2.3 碱液体积对转化 NaP 型分子筛的影响

除碱液浓度外,不同溶液体积也会显著影响水热产物的纯度和结晶度。水热反应过程中,当聚四氟乙烯内胆的体积一定时,内部剩余空间与所装有溶液的体积有关,进而形成不同大小的蒸汽压,对水热产物产生影响。实验用 150 mL 聚四氟乙烯水热反应釜,装入 35 ~ 100 mL 浓度 2.0 mol/L NaOH 液体浸没地质聚合物样品,并于 95 °C 水热 24 h 得到产物。不同碱溶液体积对水热产物的物相组成影响如图 6 所示。结果表明,碱溶液体积对水热产物的物相组成影响较小,均为 NaP 型分子筛纯相,没有其他杂质,只是衍射峰强度的变化。计算得到 35、50、75 和 100 mL 碱液水热反应所得产物的相对结晶强度分别为 51.5%、100%、98.7% 和 97.6%。通过观察发现,水热釜中 NaOH 溶液体积为 50 mL 时,所得到 NaP 型分子筛的特征峰强度最大,结晶度最高,继续增大碱液体积,分子筛的相对结晶度基本不变,此现象与贺艳(2013b)研究报道一致。

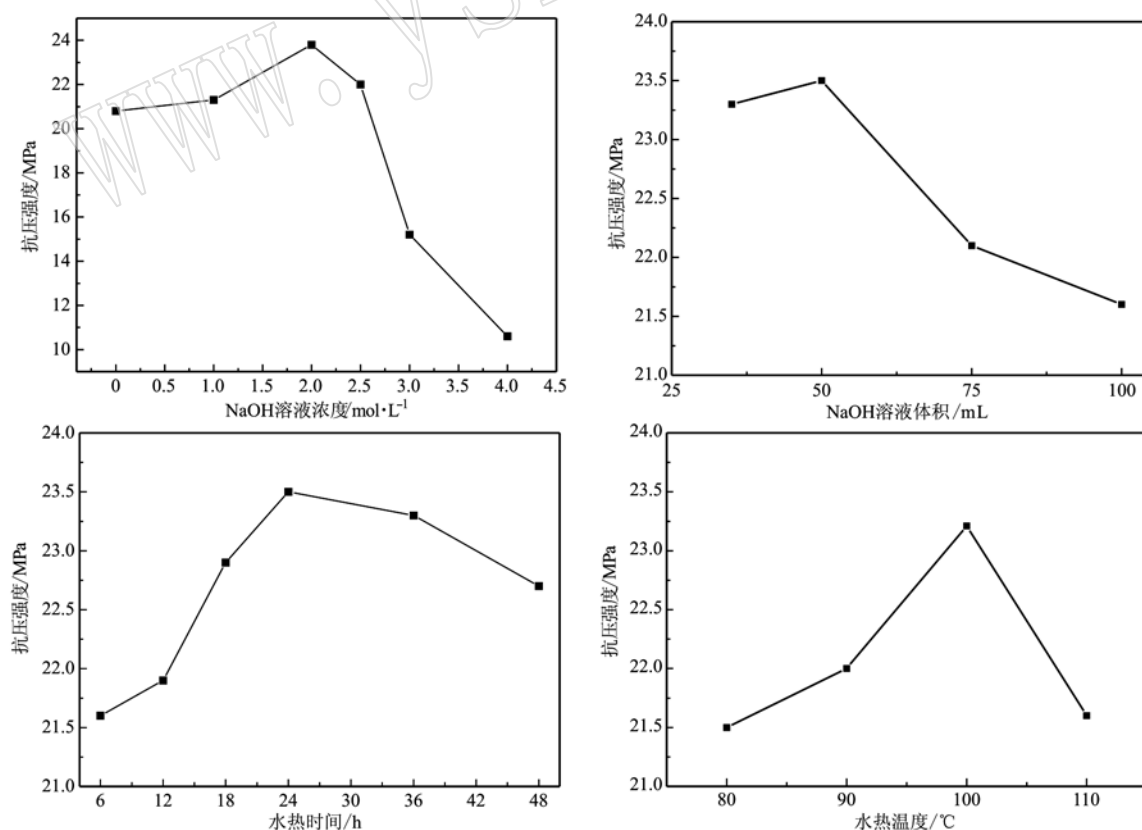


图5 不同水热条件下产物抗压强度变化

Fig. 5 Compress strength of hydrothermal products synthesized under different hydrothermal conditions

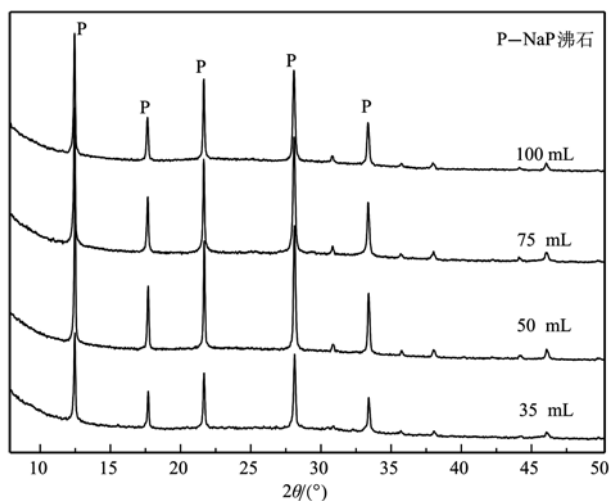


图6 不同体积 2.0 mol/L NaOH 溶液水热产物的 XRD 图  
Fig. 6 XRD patterns of hydrothermal products synthesized under different volumes of NaOH solution (2.0 mol/L)

图7为不同体积的 2.0 mol/L NaOH 溶液水热产物的 SEM 图。由图可知当反应釜中母液体积不高于 50 mL 时,粉煤灰地聚物所转化的 NaP 型沸石分子筛的晶体颗粒小,排列非常致密,晶粒尺寸均匀。当碱液体积继续增大时,分子筛晶体颗粒尺寸迅速增大,形貌变得不规则。

水热产物的抗压强度变化(图 5b)与产物的特征峰强度变化一致,其抗压强度在 50 mL 时达到最大,此时产物中分子筛排列紧密、大小均匀,块体的致密度高,分子筛引起的体积效应刚好抵消地质聚合物中的孔隙。继续增大碱溶液体积至 75 mL 和 100 mL,水热产物的抗压强度急速下降。结合 SEM 分析,碱溶液体积较大时,NaP 型分子筛晶粒尺寸逐渐变大,晶体颗粒因空间不足而相嵌生长,地质聚合物中的孔隙不足以抵消分子筛引起的体积效应,块

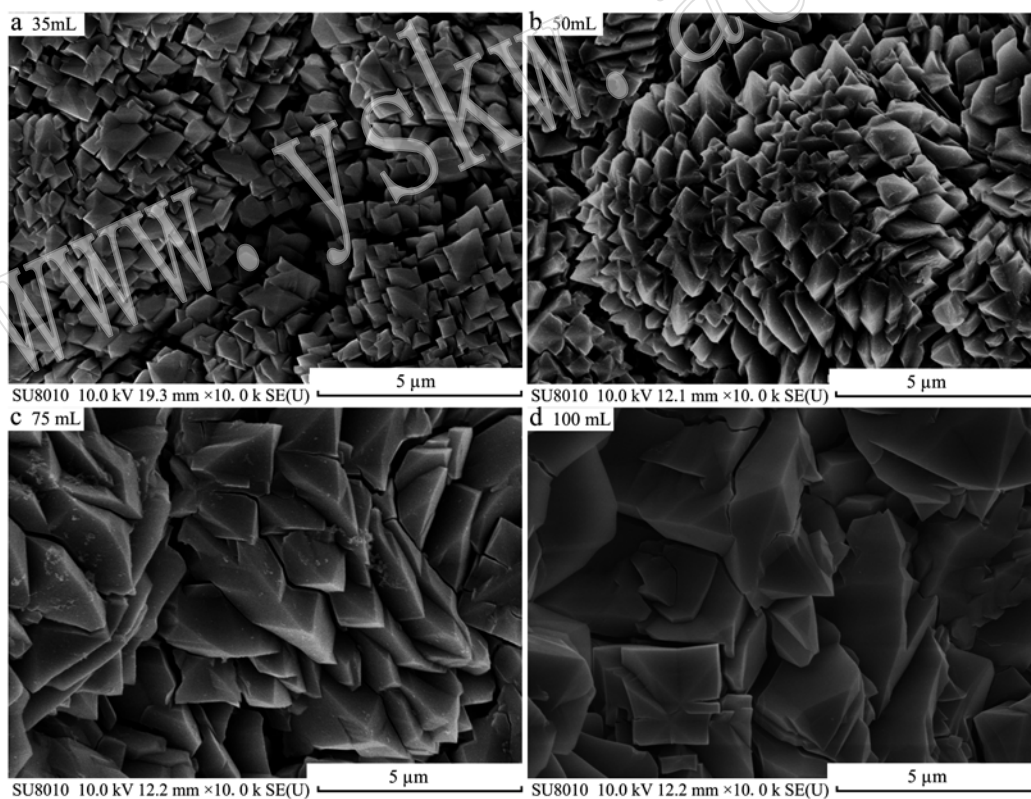


图7 不同体积 2.0 mol/L NaOH 溶液水热产物的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of hydrothermal products synthesized under different volumes of NaOH solution (2.0 mol/L)

体内部会形成微裂纹,块体的致密度降低,造成水热产物的抗压强度显著降低。综合分析,50 mL 的碱溶液体积可制得微观形貌规则、结构致密、晶粒均

匀、抗压强度优异的 NaP 型分子筛块体。

#### 2.4 水热时间对地聚物转化 NaP 型分子筛的影响

本实验中水热时间指由地质聚合物水热合成

NaP 沸石过程的全部时间。图 8 为不同水热时间所得产物的 XRD 图。由图可知,在水热 6 h 时,产物中仅有 1 个无定形弥散峰,此时产物依然为地质聚合物凝胶体。随着水热时间增至 12 h,地质聚合物开始向 NaP 沸石转化,主体保持着无定形凝胶结构。水热反应 24 h,产物中 NaP 沸石分子筛的特征峰越来越明显,峰强度逐渐增大,并在 24 h 时达到最大。当水热时间大于 36 h 时,NaP 型分子筛的特征峰强度降低,少量已成型的 NaP 沸石在强碱条件下重新被溶解,特别是在水热 48 h 时这种溶解现象比较明显。不同水热时间产物的相对结晶度如图 9 所示。

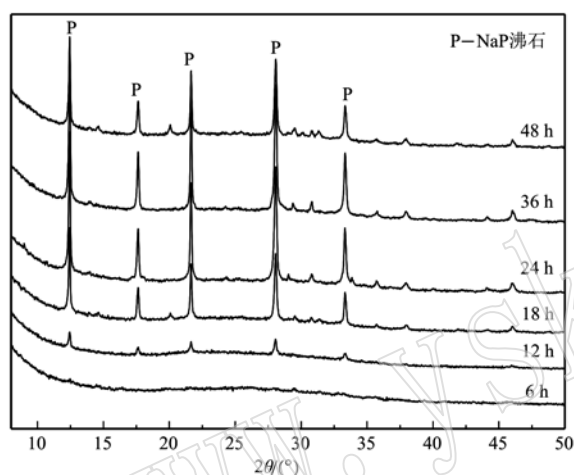


图 8 不同水热时间产物的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of hydrothermal products prepared under different hydrothermal time spans

图 10 为不同水热时间产物的微观形貌。与地聚物的凝胶体(图 2b、2c)相比,水热 6 h 时(图 10a),产物中没有明显的晶粒出现,样品表面有大量无定形球状颗粒,是地质聚合物的凝胶体在碱性环境中溶解后形成的。水热反应 12 h 时(图 10b),出现少量钻石棱角的颗粒粘结,据 XRD 分析判断为 NaP 沸石。反应时长 18 h 时(图 10c),产物已初步形成较致密钻石态镶嵌表面。水热反应增至 24 h,产物中有形貌完整、棱角规则的 NaP 沸石晶粒出现,晶粒大小一致,各晶体紧密堆积成密实的样品表面(图 10d)。地质聚合物水热 36 h 后(图 10e),产物中 NaP 沸石晶体开始长大,因在强碱中溶解而变形,失去规则的棱角。当水热时间为 48 h 时(图 10f),NaP 沸石晶体尺寸继续增大,晶体表面因强碱溶解而变得粗糙,形成不规则角状结构。在水热过程,自由  $\text{Na}^+$  中具有结构导向剂作用,无定形凝胶结构发

从图中可以看出,随着水热时间的增加,NaP 分子筛的相对结晶度增加,在水热时间为 24 h 时,NaP 分子筛的相对结晶度达到最大,水热时间继续增加,NaP 分子筛的相对结晶度缓慢下降,与 XRD 图谱的分析结果一致。分子筛的形成通常包括成核和生长两个阶段,依据晶体的成核生长理论,水热反应的前 12 h 为 NaP 型分子筛的成核期,12 h 到 24 h 为 NaP 型分子筛的生长期。在水热时间为 24 h 时,地质聚合物向 NaP 型分子筛的转化率最大。水热时间继续增大,体系的强碱条件使 NaP 沸石晶体少量溶解,XRD 图谱显示为分子筛的特征峰强度减弱。

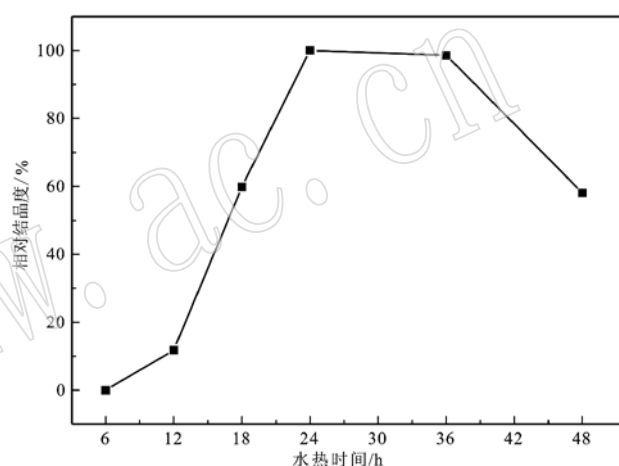


图 9 水热时间对 NaP 分子筛相对结晶度的影响

Fig. 9 Effect of hydrothermal time on the relative crystallinity of NaP zeolite

生向沸石晶体的转变。当 NaP 沸石晶体的转化率、结晶度达到最大值后(24 h),晶粒继续生长,尺寸逐渐变大变形。在强碱水热条件下已成型晶体的棱角、弱界面出现溶解的现象(48 h)。因此,24 h 为最佳水热时间。

图 5c 显示随着水热时间延长,产物的抗压强度逐渐增大,在 24 h 达到最大值,延长水热时间,块体抗压强度变化不大,但在 48 h 时明显下降。这是由于水热时间低于 24 h,随着水热时间的增长,地质聚合物中的孔隙被生长的 NaP 沸石晶体的体积膨胀填充,样品的结构逐渐密实,产物的抗压强度呈现逐渐增大的趋势。当水热时间远大于 24 h 时,已经生成的 NaP 晶粒尺寸逐渐变大,体积膨胀导致块体中产生裂纹。同时,NaP 晶粒在强碱条件下发生溶解,块体的结构变得松散。因此,48 h 所得产物的抗压强度降低。

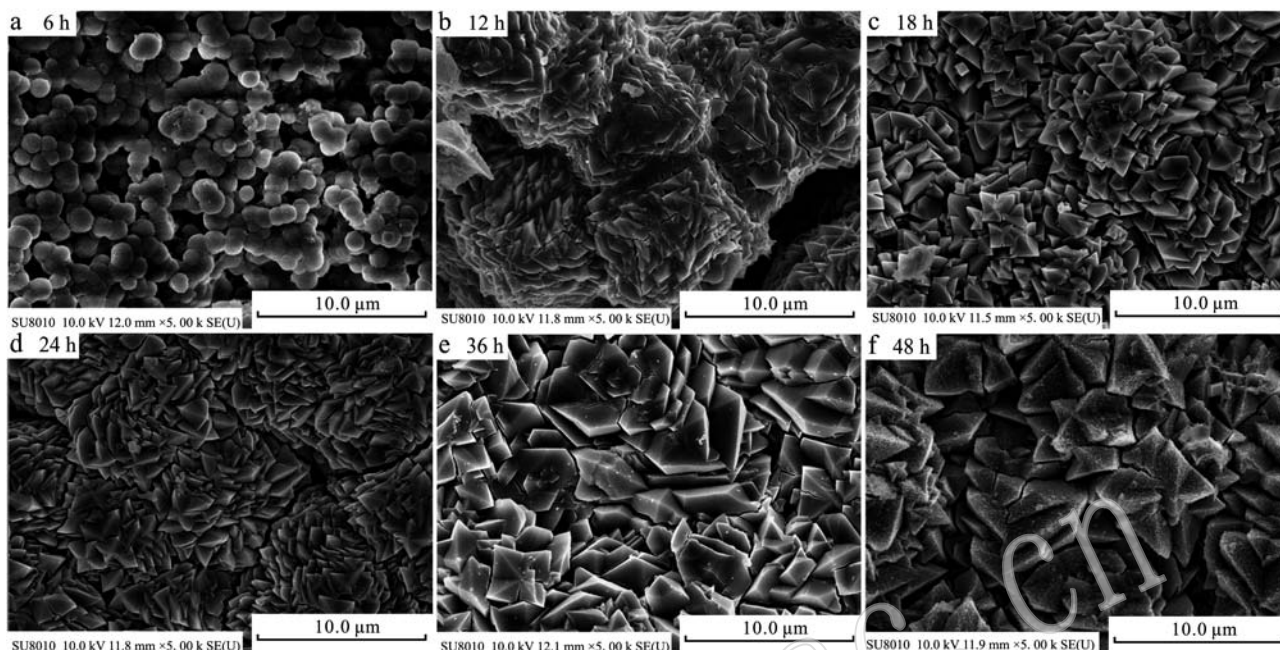


图10 不同水热时间产物的SEM图

Fig. 10 SEM images of hydrothermal products prepared under different hydrothermal time spans

## 2.5 水热温度对地聚物转化NaP型分子筛的影响

水热温度是影响分子筛结构和性能的重要因素,控制着沸石晶体的成核与生长。通常P沸石的反应温度在80~120℃。本实验将地聚物块体置于装有50 mL浓度为2.0 mol/L NaOH溶液的水热反应釜中,于80~110℃水热24 h后,观察水热温度对水热产物物相组成的影响,结果如图11所示。当水

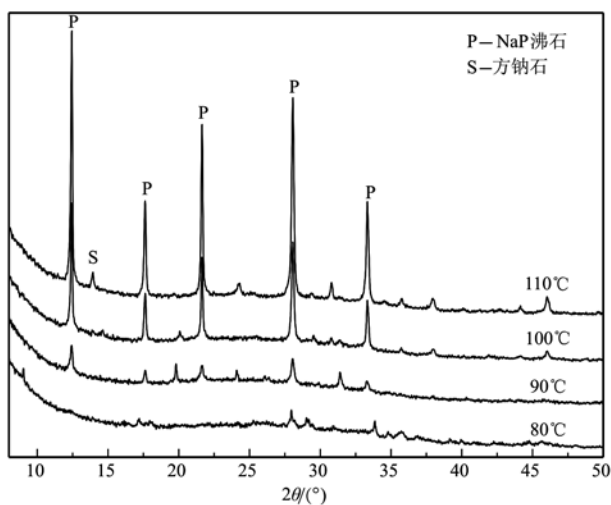


图11 不同水热温度产物的XRD图谱

Fig. 11 XRD patterns of hydrothermal products prepared at different hydrothermal temperatures

热温度较低时(80℃),产物主要为凝胶非晶态。随着水热温度的升高,NaP沸石的衍射峰强度逐渐增大,并在100℃时较强。继续提高水热温度至110℃,NaP型分子筛的特征峰强度虽然增大,但出现方钠石杂质相。根据时温等效的原理,达到相同的晶化效果时,低温水热所需时间较长,而提高水热温度会导致NaP型分子筛的晶化时间变短。由上述结果可知,水热温度为100℃、晶化时间为24 h所得产物的结晶度和纯度最大。当水热温度低于100℃,所需水热时间将大于24 h,水热时间不足导致分子筛晶体的结晶强度较低。而当水热温度高于100℃,分子筛达到最大结晶强度时所需时间将小于24 h,若继续水热会使生成的NaP型分子筛在热的强碱溶液中少量溶解,产生方钠石晶相。

图12为不同水热温度水热24 h后产物的微观形貌变化情况。图12a显示地质聚合物在80℃水热24 h时,块体表面覆盖球状无定形凝胶体。90℃水热24 h时(图12b),无定形球状颗粒生长成较大钻石球形NaP沸石颗粒,颗粒棱角变得明显。当水热温度增至100℃时(图12c),水热24 h后地质聚合物已经转换为结构致密、结晶形貌规则的钻石形NaP型分子筛块体,样品表面无晶界孔隙出现。当水热温度达110℃时(图12d),NaP型分子筛晶体尺寸变

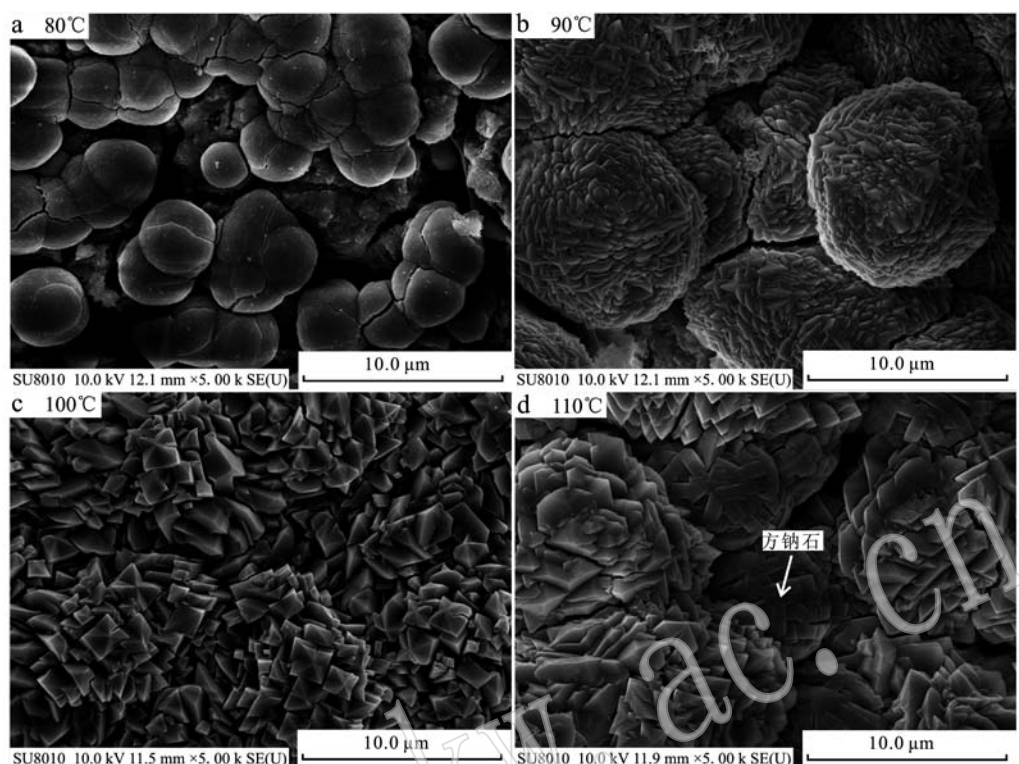


图 12—不同水热温度产物的 SEM 图

Fig. 12 SEM images of hydrothermal products prepared at different hydrothermal temperatures

大,晶粒之间夹杂毛线团状的晶体(方钠石),表明高温有利于方钠石的生成(张锦,2013b)。

图 5d 为不同水热温度对产物的抗压强度的影响。随着水热温度升高,水热产物中晶体的转化率较高,产物结构致密,块体的抗压强度增大,并在 100℃ 时达到最大值 23.21 MPa。继续提高温度,水热时间过长引起晶体增大,方钠石与沸石相嵌生长,由于晶体尺寸生长的体积效应造成内部裂隙,宏观表现为块体的抗压强度降低。综合考虑水热产物结晶纯度、形貌和抗压强度,实验选择 100℃ 作为最佳的水热温度。

综上所述,实验得到粉煤灰地质聚合物转化 NaP 沸石分子筛的最佳工艺为水热温度 100℃,NaOH 浓度 2.0 mol/L,NaOH 体积 50 mL,水热时间 24 h,实现 NaP 型沸石分子筛的自支撑,抗压强度为 23.21 MPa,总孔体积 0.092 cm<sup>3</sup>/g,BET 比表面积 50.46 m<sup>2</sup>/g,微孔表面积 7.51 m<sup>2</sup>/g。在实验过程中发现,通过改变原料配比、水热条件等,可将地聚物可控转化为 FAU 型沸石分子筛,张锦(2013a,2013b)的研究报道也证实了这一点。地聚物转化整体式分子筛

的工艺,不仅简化了分子筛先合成、再二次成型的复杂工艺,而且降低了粉末状分子筛在使用过程中对环境的二次污染,是一种环境友好的制备工艺。

### 3 结论

以粉煤灰地质聚合物为前驱体,在原位水热反应下成功转化为 NaP 沸石分子筛型体。单因素优化实验结果表明,粉煤灰地质聚合物原位转化自支撑 NaP 型沸石分子筛的 NaOH 浓度为 2.0 mol/L,体积为 50 mL,水热温度为 100℃,水热时间为 24 h,所得 NaP 分子筛型体的结晶纯度高、钻石形貌规则,抗压强度达 23.21 MPa,BET 比表面积 50.46 m<sup>2</sup>/g,满足工业用 P 型分子筛的要求。以地聚物转化沸石分子筛的反应设计,可为沸石分子筛型体材料的工业化生产提供新的思路,简化二次成型工艺、避免废液大量排放、降低粉状分子筛使用过程中的二次污染,提升材料的附加值,也可为固体废弃物粉煤灰的综合利用指明新的方向。

## References

- Al-Zboon K, Al-Harashsheh M S and Hani F B. 2011. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1): 414 ~ 421.
- Cui X M, He Y, Lin L P, *et al.* 2011. NaA zeolite synthesis from geopolymer precursor[J]. *MRS Communications*, 1: 49 ~ 51.
- Davidovits J. 1989. Geopolymers and geopolymeric materials[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 35(2): 429 ~ 441.
- Davidovits J. 1991. Geopolymers[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 37(8): 1 633 ~ 1 656.
- Davidovits J. 1994. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement[J]. *Journal of Materials education*, 16: 91 ~ 91.
- Diaz I and Mayoral A. 2011. TEM studies of zeolites and ordered mesoporous materials[J]. *Micron*, 42(5): 512 ~ 527.
- He Yan. 2013. Study on the Preparation Mechanism and Application of NaA Zeolite from Geopolymers in-situ Crystallization[D]. Nanning: Guangxi University(in Chinese).
- He Y, Cui X M, Liu X D, *et al.* 2013. Preparation of self-supporting NaA zeolite membranes using geopolymers[J]. *Journal of Membrane Science*, 447: 66 ~ 72.
- He Y, Cui X M, Mao J, *et al.* 2012. The hydrothermal transformation of solid geopolymers into zeolites[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 161: 187 ~ 192.
- Huo Z, Xu X, Lü Z, *et al.* 2013. Thermal study of NaP zeolite with different morphologies[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 111(1): 365 ~ 369.
- Jia Yihai. 2009. Synthesis and Characterization of Fly-Ash-Based Na-Geopolymer[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (in Chinese).
- Jin Mantong, Zhang Qiong, Lou Minxiao, *et al.* 2007. Immobilization of heavy metal ions in fly ashed-geopolymer[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 26(3): 467 ~ 471(in Chinese).
- Mao Jin, Wang Yipin, Liu Jing, *et al.* 2013. In-situ synthesis of self-supporting faujasite zeolite membrane from geopolymer and its application in pervaporation[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 14(9): 1 244 ~ 1 250 (in Chinese).
- Peng Jia and Yan Zibo. 2014. Recent research progress of geopolymer[J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, (1): 16 ~ 19(in Chinese).
- Provis J L, Lukey G C and Van Deventer J S J. 2005. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results[J]. *Chemistry of Materials*, 17: 3 075 ~ 3 085.
- Provis J L and van Deventer J S J. 2007. Geopolymerisation kinetics 2. Reaction kinetic modeling[J]. *Chemical Engineering Science*, 62: 2 318 ~ 2 329.
- Tang Q, Ge Y Y, Wang K T, *et al.* 2015. Preparation of porous P-type zeolite spheres with suspension solidification method[J]. *Materials Letters*, 161: 558 ~ 560.
- Wang Wei and Zhou Huaqiang. 2007. Harm of fly-ash to environment and its multipurpose utilization[J]. *Research & Application of Building Materials*, (5): 4 ~ 6(in Chinese).
- Wang Yuanhui, Chen Jieyu, Lei Xinrong, *et al.* 2016. Research on preparation of zeolite P from metakaolin-based geopolymers via in-situ hydrothermal method[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(6): 1 068 ~ 1 074(in Chinese).
- Yao Zhitong, Li Haiyan, Xia Meisheng, *et al.* 2009. Hydrothermal synthesis of sodalite from coal fly ash and its property characterization[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 19(2): 366 ~ 371(in Chinese).
- Zhang J, He Y, Wang L P, *et al.* 2014. Synthesis of a self-supporting faujasite zeolite membrane using geopolymer gel for separation of alcohol/water mixture[J]. *Materials Letters*, 116: 167 ~ 170.
- Zhang Jin, He Yan, Wang Yipin, *et al.* 2013b. Preparation of large size analcime crystals by geopolymer-gel- conversation method[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 42(11): 2 390 ~ 2 395(in Chinese).
- Zhang Jin, Mao Jin, Wang Yipin, *et al.* 2013a. Characterization and in situ formation mechanism of self-supporting faujasite zeolite membranes [J]. *Journal of Guangxi University: Nat. Sci. Ed.*, 38(6): 1 313 ~ 1 319(in Chinese).
- Zhang Weipeng. 2008. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 SiO<sub>2</sub> Powders by Sol-Gel Method and Study on Its Application[D]. Nanning: Guangxi University(in Chinese).
- Zhu Longfeng. 2014. Green Novel Routes for Synthesis of Zeolites[D]. Changchun: Jilin University(in Chinese).

## 附中文参考文献

- 贺艳. 2013. 地质聚合物原位转化 NaA 分子筛制备机理研究与应用[D]. 南宁: 广西大学.
- 贾屹海. 2009. Na-粉煤灰地质聚合物制备与性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学.
- 金漫彤, 张琼, 楼敏晓, 等. 2007. 粉煤灰用于土壤聚合物固化重金属离子的研究[J]. *硅酸盐通报*, 26(3): 467 ~ 471.
- 冒进, 王艺频, 刘菁, 等. 2013. 地质聚合物原位合成八面沸石膜及其渗透汽化性能[J]. *硅酸盐学报*, 14(9): 1 244 ~ 1 250.
- 彭佳, 颜子博. 2014. 地质聚合物的研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, (1): 16 ~ 19.
- 王伟, 周华强. 2007. 粉煤灰对环境的危害及其综合利用[J]. *建材技术与应用*, (5): 4 ~ 6.
- 王源慧, 陈洁渝, 雷新荣, 等. 2016. 偏高岭土基地质聚合物原位水热合成 P 型沸石分子筛的研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 35(6): 1 068 ~ 1 074.
- 姚志通, 李海晏, 夏枚生, 等. 2009. 由粉煤灰水热合成方钠石及其表征[J]. *中国有色金属学报*, 19(2): 366 ~ 371.
- 张锦, 贺艳, 王艺频, 等. 2013b. 地聚物凝胶转换法制备大尺寸方沸石晶体[J]. *人工晶体学报*, 42(11): 2 390 ~ 2 395.
- 张锦, 冒进, 王艺频, 等. 2013a. 自支撑八面沸石膜的表征及原位转化机理[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 38(6): 1 313 ~ 1 319.
- 张伟鹏. 2008. 溶胶-凝胶法合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> 粉体及其应用研究[D]. 南宁: 广西大学.
- 朱龙凤. 2014. 沸石分子筛的绿色合成新路线[D]. 长春: 吉林大学.