

·环境矿物学·

偏高岭土地质聚合物原位水热合成 P 型沸石分子筛的研究

王源慧, 陈洁渝, 雷新荣, 吴红丹

(中国地质大学 材料科学与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 本文以偏高岭土地质聚合物($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2$)为基体, 通过水热合成法将其原位转化成 P 型沸石分子筛。研究水热温度、NaOH 浓度及水热时间对 P 型沸石分子筛的结晶程度及形貌的影响, 得到偏高岭土地质聚合物原位合成 P 型沸石分子筛的适宜条件为: 水热温度 100°C , NaOH 浓度 2.0 mol/L , 水热时间 24 h。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材料和反应条件, 可以合成其他类型的沸石分子筛。

关键词: 偏高岭土地质聚合物; P 型沸石分子筛; 原位水热合成

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2016)06-1068-07

Researches on preparation of zeolite P from metakaolin-based geopolymers via in-situ hydrothermal method

WANG Yuan-hui, CHEN Jie-yu, LEI Xin-rong and WU Hong-dan

(Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Zeolite P was synthesized via in-situ hydrothermal method with metakaolin-based geopolymer ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3.2$) as a starting material. The major factors influencing the crystallization and morphology of Zeolite P were investigated in the aspects of hydrothermal temperature, concentration of sodium hydroxide solution and hydrothermal time. The results showed that zeolite P was successfully transformed from metakaolin-based geopolymer at 100°C curing for 24 h in the sodium hydroxide solution of 2.0 mol/L . Being simple, environment-friendly and controllable, the in-situ hydrothermal method is expected to be used to synthesize other zeolites by changing the raw material compositions and reaction conditions.

Key words: metakaolin-based geopolymer; zeolite P; hydrothermal method

Fund support: National Natural Science Foundation of China (51502272); Fundamental Research Funds for the Central Universities, China University of Geosciences (Wuhan)(CUG160231); Open Funds for the Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of Ministry of Education, China University of Geosciences(Wuhan) (CUGNGM20132)

地质聚合物(Geopolymer), 简称地聚物, 最早由法国的科学家 Davidovits(1991a)提出, 是由铝氧四

面体和硅氧四面体聚合形成的非晶到准晶结构的三维网络状凝胶体。其主要优点是: 早强快硬、施工性

收稿日期: 2016-05-17; 接受日期: 2016-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(51502272); 中国地质大学(武汉)中央高校基本科研业务费(CUG160231); 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心开放基金(CUGNGM20132)

作者简介: 王源慧(1992-), 女, 硕士研究生, 材料科学与工程专业, E-mail: 645116192@qq.com; 通讯作者: 陈洁渝(1976-), 女, 讲师, 博士, 从事无机非金属材料应用研究, E-mail: chenjieyu@cug.edu.cn

好、耐有机物腐蚀性、耐高温和低收缩性等(马鸿文等, 2002), 可广泛应用于建筑材料、水处理、固体废弃物的处理与处置、重金属元素的固定及冶金等诸多领域(郑娟荣等, 2004; Duxson *et al.*, 2007; 孙道胜等, 2009), 因此, 近年来引起了国内外学者的广泛关注。

沸石分子筛(Zeolite)是一种多孔材料, 它是由 TO_4 四面体之间通过共角顶氧的形式连接成三维骨架结构(Diaz and Mayoral, 2011)。传统的沸石分子筛的制备是硅铝原料在碱性条件下形成的初级凝胶, 再加入模板剂水热合成沸石分子筛粉体。这种方法存在效率低、能耗高、环境污染、二次成型等诸多弊端(朱龙凤, 2014), 所以克服这些问题成为人们最关心的问题。而在研究地聚物的进程中, 澳大利亚学者 Davidovits(1991b)发现地质聚合物中存在沸石的有序纳晶结构; Provis 等(2005)发现硅铝酸盐无定形凝胶与沸石晶相可以互相转化, 只要给予一定的条件, 地质聚合物可以转化为沸石分子筛。因此, 一些研究者开始考虑用地聚物转化为沸石分子筛。广西大学崔学民教授利用透射电镜观测到 $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 地质聚合物存在纳米有序结构, 并利用地聚物原位水热合成了 NaA 沸石分子筛(Cui *et al.*, 2011); 冒进(2013)通过高活性的偏高岭土制备地质聚合物, 将其置于 80°C 反应釜中水热 15 h 转化为自支撑八面沸石膜; 贺艳(2013)通过溶胶-凝胶法合成了高纯度的 $\text{Al}_2\text{O}_3 - n\text{SiO}_2$ 粉体($n = 1, 2$), 并制备了 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{SiO}_2$ 地质聚合物, 使其在 90°C 水热 6 小时得到结晶形貌完好、结构致密的 NaA 分子筛; 张锦等(2013a)将地聚物置于 240°C 水热条件下 6 小时得到方沸石晶体。

P 型沸石分子筛具有 GIS 的骨架结构, 是由八元环和四元环组成, 由于其特殊的孔结构, 它可用于固液分离, 吸附重金属, 污水处理, 做洗涤剂等(满卓等, 2006; 孔德顺等, 2007; Cardoso *et al.*, 2015; 周慧云等, 2016), 传统合成 P 型分子筛合成工艺成熟且产品质量高, 但原料价格高且来源受到限制, 另外, 除用作洗涤剂外, 其它应用需二次成型。

本文设计以偏高岭土为原料制备地质聚合物, 再经原位水热转化的方法将其转变为 P 型沸石分子筛块体, 研究了水热温度、碱度与水热时间对分子筛形成的影响, 从而得到 P 型沸石分子筛的最佳合成工艺, 这对 P 型沸石分子成型以及合成其它分子筛具有重要意义。

1 实验

1.1 实验原料及试剂

实验所用高岭土为山西大同煤系高岭土, 粒度小于 $10\ \mu\text{m}$ 。将该煤系高岭土置于马弗炉中, 于 600°C 煅烧 4 h, 得到偏高岭土, 在室温下冷却待用。其化学组成见表 1。NaOH 为分析纯, 由天津市凯通化学试剂有限公司生产; 水玻璃来自广东佛山中发水玻璃厂生产的工业水玻璃, 模数为 2.6~2.8, 质量分数 45%~47%。

1.2 测试仪器

用 Bruker AXS D8-FOCUS 型 X 射线粉晶衍射仪鉴定样品的物相, Cu 靶, Ni 滤波, 扫描速率为 $0.05\ (^{\circ})/\text{s}$, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA。用日立 SU8010 型场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌, 工作电压为 10 kV, 工作电流为 10 mA。

表 1 偏高岭土化学组成

$\omega_B/\%$

Table 1 Chemical composition of metakaolin by XRF analysis

化学组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	MN	TiO_2	P_2O_5	LOI
含量	52.01	42.76	0.66	0.056	0.28	0.41	0.01	0.34	0.44	3.08

LOI: 烧矢量(1000°C)。

1.3 实验方法

P 型沸石分子筛的制备实验流程如图 1。首先将 NaOH 溶于水玻璃中, 搅拌均匀, 配成碱激发剂溶液, 冷却待用。然后称取一定量的偏高岭土分次加入碱激发剂溶液中, 边加边搅拌, 并滴加去离子水至形成均匀的凝胶。其中偏高岭土、水玻璃、NaOH 的

质量比为 6:5:1。将凝胶倒入 $20\ \text{mm} \times 20\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ 的模具成型, 在室温下固化, 脱模, 再用塑料薄膜密封, 室温下养护 24 h, 得到偏高岭土地质聚合物。

将制备的偏高岭土地质聚合物放入水热反应釜中, 加入一定浓度的 NaOH 溶液, 使其刚好没过地

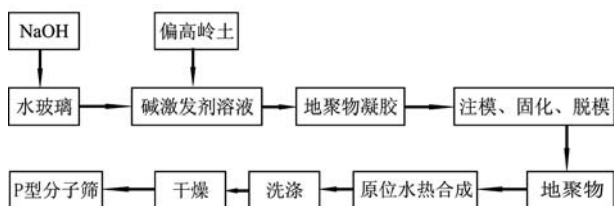


图 1 P 型沸石分子筛的制备流程

Fig. 1 The preparation process of zeolite P

聚物,密封后水热晶化得到水热产物,冷却至室温,用去离子水洗涤至 pH=10 左右,在 105℃ 下干燥 2 h,得到沸石分子筛。

2 结果与讨论

2.1 水热温度对地聚物转化 P 型分子筛的影响

水热温度是影响沸石分子筛形成的重要因素,水热温度可以控制沸石晶体的结晶与生长。本组实验中将地聚物块体放入 50 mL 的反应釜中,加入 10 mL 浓度为 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液,在 80~120℃ 下水热反应 24 h,讨论不同水热温度对 P 型分子筛物相组成及形貌的影响。

图 2 为不同水热温度下地聚物水热产物的 XRD 图谱。当水热温度为 80℃ 时,出现微弱的八面沸石 (FAU) 特征峰,大部分为非晶质的地聚物;随着温度上升到 90℃,八面沸石的特征峰强度增强,同时出现微弱的 P 型沸石衍射峰;温度继续升高至 100℃ 时,

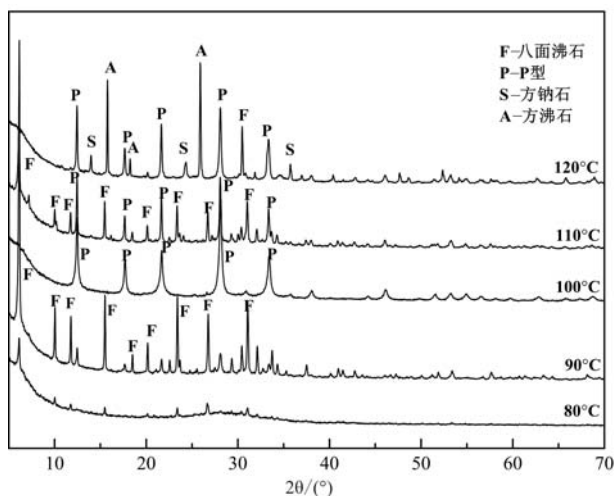


图 2 不同温度下地质聚合物水热产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of hydrothermal products synthesized at different temperatures

出现较纯的 P 型分子筛的晶相;温度至 110℃ 时,P 型分子筛的特征峰减弱,同时出现 FAU 的特征峰;当温度为 120℃ 时,P 型沸石分子筛强度增大,同时出现方沸石 (Analite) 晶相、FAU 和方钠石 (SOD) 晶相。从晶相转化看,在 90~110℃ 的水热条件及实验配料下,FAU 和 P 型沸石分子筛的结晶存在竞争,稍低温有利于 FAU 的生成,稍高温有利于 P 型沸石分子筛的生成,而 100℃ 最有利于得到纯的 P 型沸石分子筛,当晶化温度过高(高于 110℃),同时抑制了 P 型和 FAU 分子筛的生长,羟基方钠石和方沸石进而生成(姚志通等,2009;张锦等,2013a,2013b)。

图 3 为不同温度水热产物的微观形貌,在 80℃ 下水热反应 24 h 后,在地质聚合物的无定形胶体表面出现形貌不规则的团簇(图 3a),根据 XRD 分析可知为生成的少量 FAU;升高温度至 90℃,呈规整的八面体结构的 FAU 颗粒紧密堆叠,粒径约 2 μm 左右,夹杂着少量小的球形颗粒为 P 型沸石分子筛(图 3b);在 100℃ 下,图片上呈现典型的球状 P 型沸石分子筛(周慧云等,2016),粒径均匀,约 14.5 μm(图 3c);当温度升高到 110℃,在强碱环境中,P 型分子筛表面出现溶解现象(图 3d);继续升高温度至 120℃,出现毛线球状的方钠石(S)和尺度较大的方沸石(A)(张锦等,2013a,2013b),球状 P 型分子筛变得不规则(图 3e)。根据上述水热产物的 XRD 和 SEM 结果,实验配料及碱度下,地质聚合物原位转化 P 型分子筛的水热温度为 100℃。

2.2 碱度对地聚物转化 P 型分子筛的影响

碱度也是影响沸石分子筛形成的重要因素,碱度过高会形成其他晶相,碱度较低则不能使分子筛发生晶化。本组实验中将地聚物块体放入 50 mL 的反应釜中,在 100℃ 下水热反应 24 h,加入 10 mL 不同浓度的 NaOH 溶液,讨论不同水热温度对 P 型分子筛物相组成及形貌的影响。

图 4 为不同碱度下地聚物水热产物的 XRD 图谱。由图 4 可见,当 NaOH 浓度为 1.0~1.5 mol/L 时,水热产物为无定形结构,碱度从 1.8 升高到 2.0 mol/L 时,只有 P 型分子筛,且其特征峰强度增加;当浓度为 2.5 mol/L 时,出现 P 型分子筛和八面沸石的混合相,同时伴有少量的方钠石(SOD),因此 1.8~2.0 mol/L 左右适合地聚物转化为 P 型分子筛。

图 5 为地聚物在不同碱度下水热产物的微观形

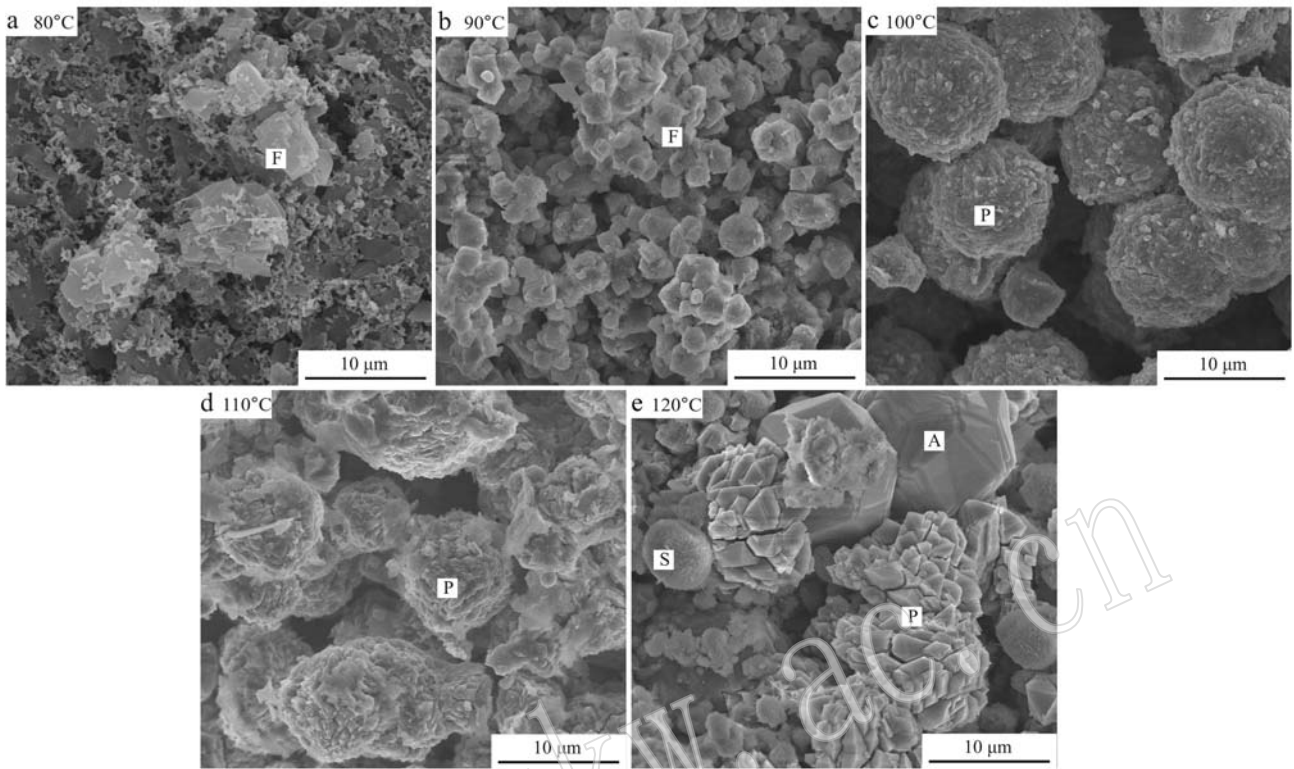


图 3 不同温度下地质聚合物水热产物的 SEM 图片

Fig. 3 SEM images of the hydrothermal products prepared at different temperatures

A—方沸石；P—P 型分子筛；S—方钠石
A—anacime；P—zeolite P1；S—SOD (sodalite)

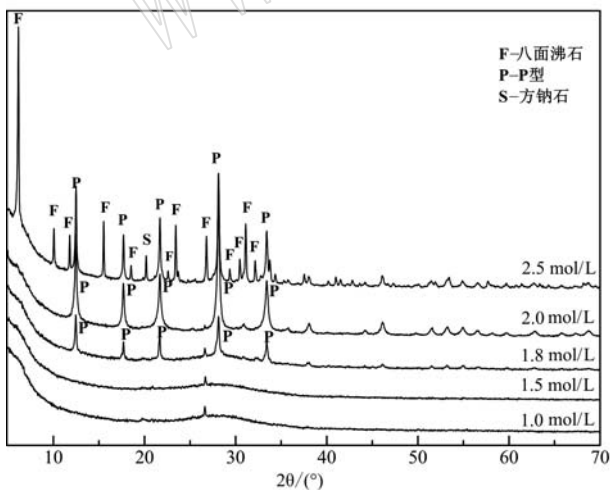


图 4 不同碱浓度水热产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the hydrothermal products synthesized at different alkalinities

貌。当水热溶液 NaOH 的浓度为 1.0~1.5 mol/L 时，水热产物为无定形结构，说明地聚物未转化为沸石分子筛，同时表面有未溶解的层状偏高岭土(图

5a, 5b)；当溶液碱浓度为 1.8 mol/L 时，开始出现 P 型沸石分子筛，结晶度不高，产物表面出现针状结构，可能合成了其他的过渡型的分子筛(图 5c)；当溶液碱浓度增加到 2.0 mol/L 时，开始出现结晶度较好，大小均一(14.5 μm)的球状 P 型沸石分子筛，其粒径较为均匀，表面形状良好(图 5d)；随着碱度增加到 2.5 mol/L，球状分子筛减少、形成八面体形状的八面沸石晶粒，还有少量的方钠石，说明 P 型分子筛在强碱条件下溶解，高碱度促进八面沸石和方钠石的生成(图 5e)(姚志通等, 2009；张锦等, 2013b)。因此不同的碱度会生成不同类型的分子筛。通过上述水热产物的 XRD 和 SEM 结果，实验配料及温度下，NaOH 的浓度为 2.0 mol/L 时适合偏高岭土地质聚合物原位转化 P 型分子筛。

2.3 水热时间对地聚物转化 P 型沸石分子筛的影响

水热时间影响水热产物的结构和性能，若水热时间过短，地聚物凝胶不能完全晶化甚至完全不晶化，若时间过长则出现杂晶。本组实验将地聚物块

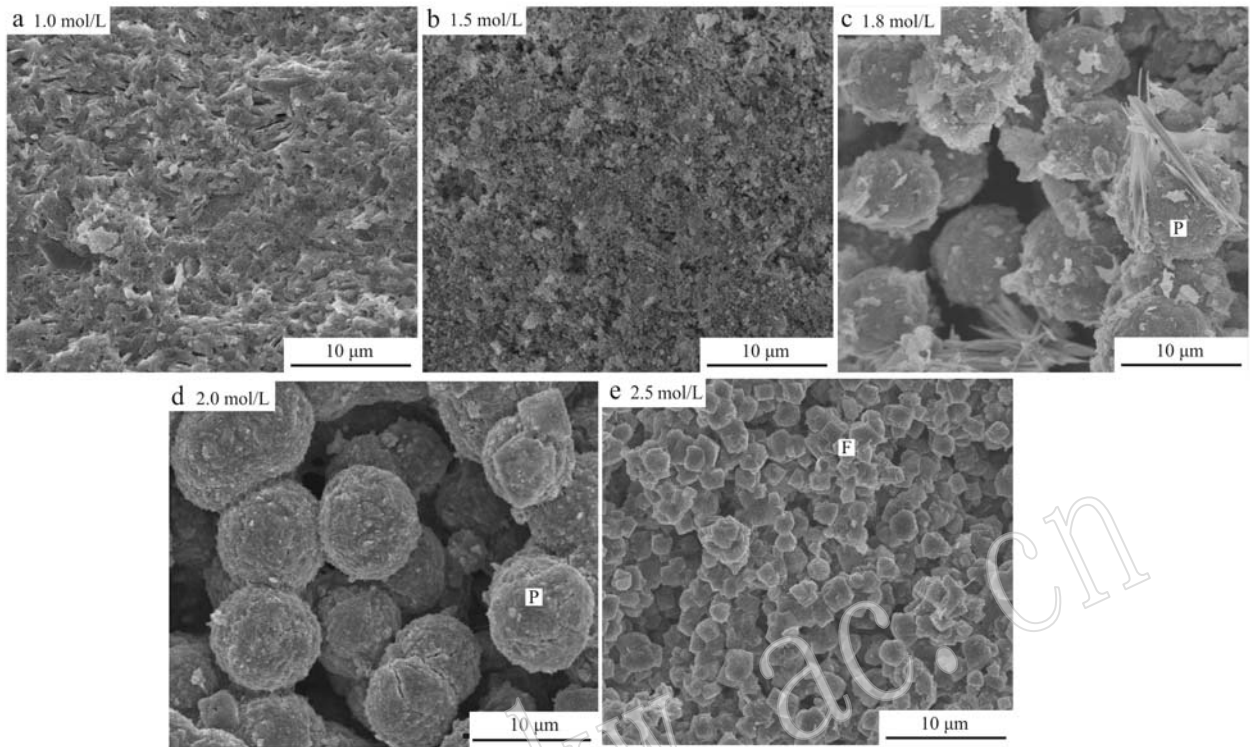


图 5 不同碱浓度水热产物的微观形貌

Fig. 5 SEM images of the hydrothermal products synthesized at different alkalinities

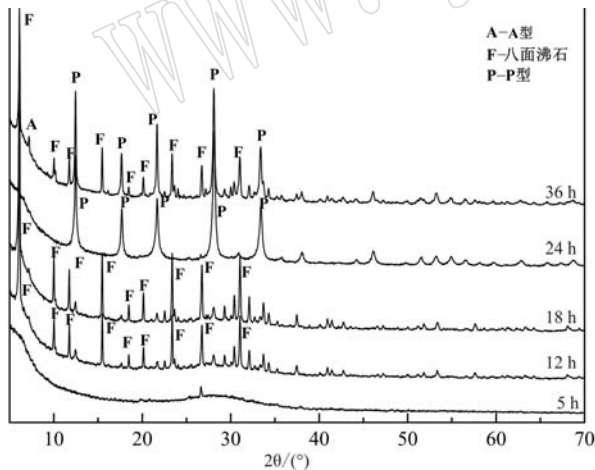


图 6 不同时间水热产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of as-products synthesized in different hydrothermal time spans

体放入 50 mL 的反应釜中,加入 10 mL 浓度为 2.0 mol/L 的 NaOH 溶液,在 100℃ 下分别水热 5 h、12 h、18 h、24 h、36 h,讨论水热时间对 P 型分子筛形成的影响。图 6 为不同水热时间下水热产物的 XRD 图谱。当水热时间为 5 h 时,水热产物为非晶态的地聚物;随

着水热时间的增加,地聚物向沸石转化,当水热时间为 12~18 h 时,主要为 FAU 的晶相,且强度随时间延长而升高;当水热时间为 24 h 时,P 型分子筛特征峰明显,结晶度好;继续增加水热时间至 36 h 时,又出现八面沸石相,同时有极少量的 NaA 型分子筛(Bohra *et al.*, 2014)。因此,合适的水热时间为 24 h。

图 7 为不同水热时间制备的产物的微观形貌。当水热时间为 5 h 时,产物为无定形状态(图 7a);增加水热时间到 12 h 时,开始出现八面体形状的八面沸石(图 7b);继续增加水热时间至 18 h,八面体形状的八面沸石棱角变得清晰,尺寸较均一(1~2 μm)(图 7c);当水热时间为 24 h 时,出现结构均一(14.5 μm)的球状 P 型分子筛(图 7d);当水热时间为 36 h 时,产物中的 P 型分子筛尺寸增大,表面变得粗糙,还伴有一些不规则形状,根据 XRD 结果,为 FAU 和 NaA 型沸石分子筛(图 7e)。

3 结论

以偏高岭土和碱性激发剂制备地质聚合物,再原位水热法合成 P 型沸石分子筛,探讨了不同水热

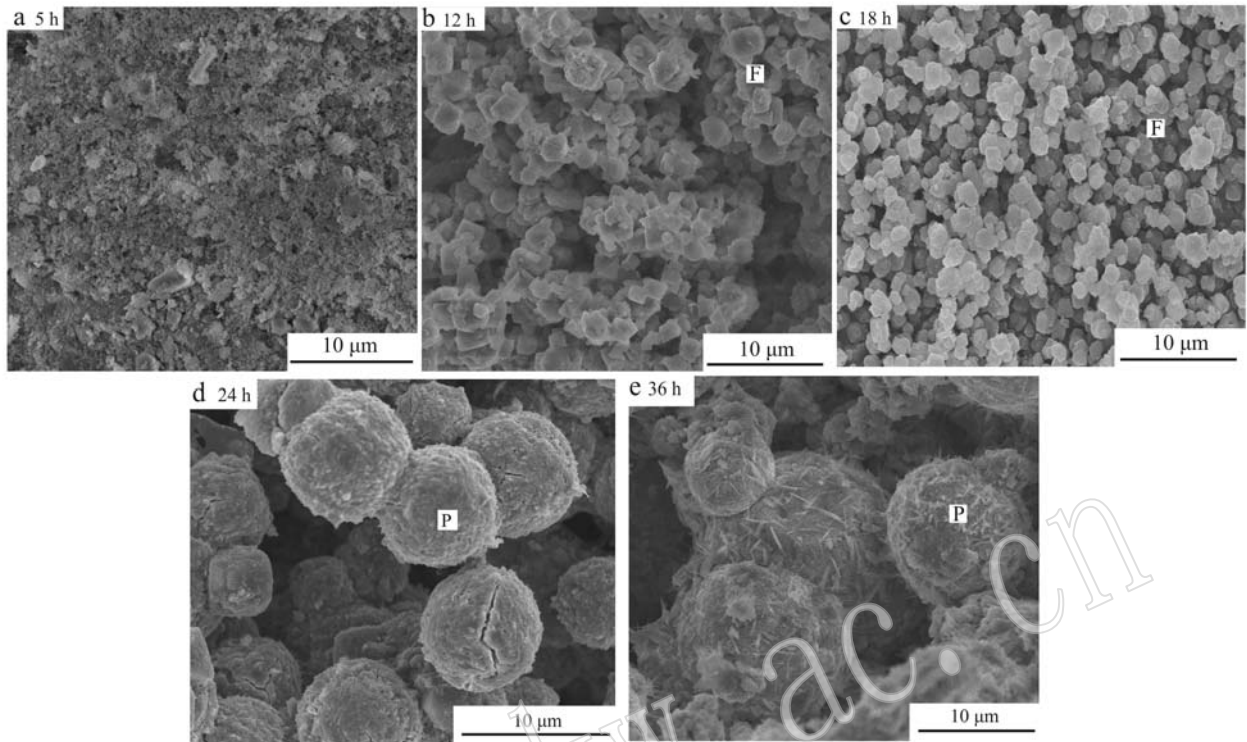


图 7 不同水热时间水热产物的微观形貌

Fig. 7 SEM images of hydrothermal products synthesized in different hydrothermal time spans

温度、碱度、水热时间对 P 型沸石分子筛的结晶程度及晶形的影响。实验结果表明,在该地质聚合物配料条件下, P 型分子筛水热法原位转化温度为 100℃、碱度为 2.0 mol/L、水热时间为 24 h。此时合成的球状 P 型分子筛尺寸均匀(约为 14.5 μm),结晶度良好。此外,在原位水热合成 P 型分子筛的同时也出现八面沸石,方钠石,和 NaA 型分子筛。因此,地质聚合物块状材料整体转化为分子筛块体的反应机理,可为沸石分子筛型体材料的工业化生产提供新的思路,简化传统工艺,避免粉末状分子筛在使用过程中造成二次污染(粉体污染,堵塞管道)或者简化二次成型工艺,提升了材料的附加值,也是材料发展的体现,同时为合成其他分子筛开辟了道路,在现有基础上改变水热条件合成其他类型的沸石分子筛。

References

- Bohra, Kundu and Naskar. 2014. One-pot synthesis of NaA and NaP zeolite powders using agro-waste material and other low cost organic-free precursors[J]. *Ceramics International*, 40(1): 1 229~1 234.
- Cardoso A M, Paprocki A, Ferret L S, *et al.* 2015. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment[J]. *Fuel*, 139(1): 59~67.
- Cui Xuemin, He Yan, Li Leping, *et al.* 2011. NaA zeolite synthesis from geopolymer precursor[J]. *MRS Communications*, 1(1): 49~51.
- Davidovits J. 1991a. Geopolymers[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 37(8): 1 633~1 656.
- Davidovits J. 1991b. Geopolymers: inorganic polymeric new materials [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 37(8): 1 633~1 656.
- Diaz I and Mayoral A. 2011. TEM studies of zeolites and ordered mesoporous materials[J]. *Micron*, 42(5): 512~527.
- Duxson P A, Ferná'ndez-Jime'nez, Provis J L, *et al.* 2007. Geopolymer technology: the current state of the art[J]. *Journal of Materials Science*, 42(9): 2 917~2 933.
- He Yan. 2013. Study on the preparation mechanism and application of NaA zeolite from geopolymers in-situ crystallization[D]. Guangxi University (in Chinese).
- Kong Deshun, Jiang Rongli, Chen Wenlong, *et al.* 2007. Synthesis of P molecular sieve from coal series kaolinite by calcination twice and hydrothermal reaction[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 264

- (6): 23~25(in Chinese).
- Ma Hongwen, Yang Jing, Ren Yufeng, *et al.* 2002. Mineral polymer: current developments and Prospects[J]. *Earth Science Frontiers*, 9(4): 397~407(in Chinese).
- Man Zhuo and Meng Changgong. 2006. Synthesis of zeolite NaP diatomite as Raw materials[J]. *Non-Metallic Mines*, 29(2): 1~2(in Chinese).
- Mao Jin. 2013. In-situ synthesis of self-supporting faujasite zeolite membrane from geopolymer and its application in pervaporation[D]. Guangxi University(in Chinese).
- Provis J L, Lukey G C and Deventer J S. 2005. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results [J]. *Chemistry of Materials*, 17(12): 3 075~3 085.
- Sun Daosheng, Wang Aiguo, Hu Puhua, *et al.* 2009. Research of Geopolymer and its Applications and Development Prospects[J]. *Materials Review*, 23(7): 61~65(in Chinese).
- Yao Zhitong, Li Haiyan, Xia Meisheng, *et al.* 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 Jin, He Ya, Wang Yipin, *et al.* 2013a. Preparation of Large Size Analcime Crystals by Geopolymer-Gel-Conversion Method [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 42(11): 2 390~2 395(in Chinese).
- Zhang Jin, Mao Jin, Wang Yipin, *et al.* 2013b. 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).
- Zheng Juanrong, Tan Weizu, Zhang Tao, *et al.* 2004. The Setting and Hardening Characteristics of Alkali-Activated Metakaolin Cementitious Materials[J]. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)*, 31(4): 60~63(in Chinese).
- Zhou Huiyun, Xu Tingting, Chen Yanguang, *et al.* 2016. Preparation of pure NaP zeolite by using flying ash[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 10(1): 360~364(in Chinese).
- Zhu Longfeng. 2014. Green Novel Routes for Synthesis of Zeolites[D]. Guangxi 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]. 广西大学.
- 孔德顺, 蒋荣立, 陈文龙, 等. 2007. 煤系高岭土二次煅烧水热合成 P 型分子筛[J]. *化工矿物与加工*, 264(6): 23~25.
- 马鸿文, 杨 静, 任玉峰, 等. 2002. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景[J]. *地学前缘*, 9(4): 397~407.
- 满 卓, 孟长功. 2006. 以硅藻土为原料合成 NaP 型分子筛[J]. *非金属矿*, 29(2): 1~2.
- 冒 进. 2013. 地质聚合物原位合成自支撑八面沸石膜及其在渗透汽化中的应用[D]. 广西大学.
- 孙道胜, 王爱国, 胡普华. 2009. 地质聚合物的研究与应用发展前景[J]. *材料导报*, 23(7): 61~65.
- 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. 2013a. 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. 2013b. 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.
- 郑娟荣, 覃维祖, 张 涛. 2004. 碱-偏高岭土胶凝材料的凝结硬化性能研究[J]. *湖南大学学报(自然科学版)*, 31(4): 60~63.
- 周慧云, 徐婷婷, 陈彦广, 等. 2016. 以粉煤灰为原料制备高纯度 NaP 型分子筛[J]. *环境工程学报*, 10(1): 360~364.
- 朱龙凤. 2014. 沸石分子筛的绿色合成新路线[D]. 广西大学.