

综 述

利用粉煤灰合成沸石的研究进展

王德举¹ 王政国² 唐 颐¹

(1. 复旦大学化学系分子催化和功能材料重点实验室 上海, 200433;

2. 海军装备部驻天津地区军事代表局 天津, 300061)

摘 要: 综述了以粉煤灰为原料制备沸石的方法、产品性能表征检测、应用以及产品形貌控制。**关键词:** 粉煤灰, 沸石, 粉煤灰空心微珠, 吸附, 离子交换**中图分类号:** X773 **文献标识码:** C **文章编号:** 1005 - 8249(2002)06 - 0032 - 03

沸石是一种结晶硅铝酸盐, 具有比表面积大、水热稳定性高、微孔丰富均一性能, 已被广泛用作催化剂、吸附剂、离子交换剂和新型功能材料。利用粉煤灰中的主要成分硅铝酸盐作原料添加一定量的其它物质进行处理可以合成沸石。合成沸石的研究在国外兴起较早, 在我国却鲜有报道。本文结合文献和我们的研究, 对粉煤灰合成沸石的方法、产品表征及应用、产品形貌控制作一综述。

1 沸石与粉煤灰组成比较

沸石是硅铝酸盐晶体, 包括天然沸石和人工合成沸石两类, 一般具有较高的热稳定性和水热稳定性, 丰富均一可调的微孔, 较高的比表面积, 在催化、吸附、分离和离子交换等领域具有重要用途。其化学式可以表示为: $M_{2/n}Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, 式中 M 为金属离子, 人工合成时通常为 Na 和 K; n 为金属离子的化合价; x 为 SiO_2 的分子数, 也可称为 SiO_2/Al_2O_3 的摩尔比, 即硅铝比; y 为 H_2O 分子数。各种沸石的差别表现在化学组成和结构方面, 其中最主要的是硅铝比不同。粉煤灰的主要组成是铝硅酸玻璃体, 其含量一般在 70% 以上, 它们是粉煤灰中的主要活性成分, 可在较温和的条件下转化为沸石; 粉煤灰中的石英和莫来石等少量结晶矿物属惰性物质, 需在较苛刻的条件下才能转化成沸石。

粉煤灰和沸石在组成上的相似, 为粉煤灰转化成

沸石提供了可能。

2 粉煤灰合成沸石的方法

水热晶化法通常是沸石合成普遍采用的方法, 其基本过程是: 将硅源和铝源在碱液中溶解, 然后混合形成水凝胶, 老化一定时间后, 置于高压釜中在适当温度下自升压力晶化而成, 再经洗涤焙烧, 即得到沸石。粉煤灰合成沸石, 就是利用这些方法将粉煤灰中的大部分硅铝酸玻璃体转化成为沸石, 在适当的条件下把惰性物质莫来石、石英活化, 也可加以利用。

2.1 水热合成

(1) 一步法: 用 NaOH 或 KOH 作活化剂, 配成适当浓度的水溶液, 将一定体积的溶液和一定质量的粉煤灰混合, 老化一段时间, 在适当温度范围内进行晶化。合成过程中, 活化剂的种类及浓度、碱液与粉煤灰的体积质量比以及反应温度都对产物有较大影响。Querol X^[1] 等用不同浓度的 NaOH 和 KOH 溶液活化粉煤灰, 在 150~200 晶化 8~100 小时, 于不同碱液浓度下考察了不同种类粉煤灰合成的沸石。通过比较, 认为用 NaOH 比用 KOH 的活性要大。用 NaOH 作活性剂的试验结果表明: 较低温度和较短的活化时间, 主要活化的是粉煤灰中的硅铝酸盐无定形玻璃体, 它们可以直接晶化为 P 沸石; 较高温度和较长的活化时间, 不但粉煤灰中的硅铝酸盐无定形玻璃体可以活化, 还可以使其中的石英和莫来石活化, 其晶化结果是产生一些致密相沸石: 如 ANA、GME、NED 以及 P 沸石的衍生物(ANA, GME, NED 以及后面提

收稿日期: 2002 - 07 - 23

综 述

到的 FAU 和 LTA 是国际沸石协会使用的具有特定晶型的沸石的三字母代码)。

(2) 两步法^[2]: 先将粉煤灰分散于 NaOH、KOH 溶液中, 让灰中的可溶性硅铝溶解, 然后过滤。对滤液的成分进行测定, 根据合成沸石的组成配比不同, 相应地添加所需硅铝源, 然后进行水热晶化。晶化完毕后, 进行过滤, 再将滤液添加到上一步所得的过滤粉煤灰残渣中, 进行晶化。这种方法的前一步所得沸石纯度较高, 可以合成 P 沸石、A 沸石及八面沸石等; 而第二步所得产物中主要是 P 沸石, 含量较低, 只有 40% 左右。一些研究只进行到第一步完成为止, 称为抽提法。

(3) 微波辅助合成法^[3]: 这种方法和上述一步法相似, 只是在晶化时有微波辅助, 可使反应速度提高, 合成时间大大缩短。

(4) 晶种法^[4]: 按照配比制备所要合成的沸石晶种, 再将适量的晶种和粉煤灰以及碱源混合, 在较低温度下晶化, 便得到沸石。这种方法粉煤灰中的石英和莫来石不能完全转化。晶种在粉煤灰转晶为沸石时起导向作用, 能大大减少其它沸石杂晶的生成。

2.2 碱熔法^[5]:

碱熔法是将一定比例的活化剂如 NaOH 加入到粉煤灰中, 为了合成不同的沸石, 有时还要补充适量的铝源, 混合均匀, 在较高的温度下焙烧, 这样可以使粉煤灰中的所有硅铝组分, 包括惰性晶相物质莫来石和石英得到活化。焙烧产物加入一定量的水, 搅拌老化一段时间, 然后在适当的温度下进行晶化。这种方法所得产物不含莫来石和石英, 粉煤灰中的硅铝成分大部分转化为沸石, 合成过程中通过调节硅铝比, 优化合成条件, 能得到比较实用的沸石。所加活性剂与粉煤灰的配比、碱熔温度是影响所得沸石种类的主要因素。

2.3 盐热法^[6]

将活化剂 (NaOH、KOH、NH₄F) 和某种盐 (NaNO₃、KNO₃、NH₄NO₃) 按适当比例加到粉煤灰中, 混合均匀后进行焙烧, 焙烧温度在 200 ~ 300 左右。尽管在盐热过程中不需加水但合成产物中含有大量的盐, 其后处理仍需用大量的水洗涤, 且合成过程需要大量的盐, 这给产品的后处理带来了麻烦。因此, 这种方法目前并未得到广泛应用。

2.4 混碱气相合成法

这是我们尝试的新方法。首先将一定比例的粉煤灰和碱源在水的参与下混合均匀, 然后干燥成固态前驱态物质, 再在水或水和有机胺蒸汽中晶化。我们利用该法在低于 200 下, 将粉煤灰中的大部分硅铝成分包括莫来石和石英结晶相在内的物质转化为钙霞石。

3 产物表征及应用

由于沸石是一种具有周期性排列的原子组成的晶体, 利用 XRD 衍射法可以方便地鉴定其晶型, 进而得知其种类。另外, 从 XRD 还可以判断产品的结晶度, 进而推断其中沸石的含量。一些小颗粒的沸石还可以通过 XRD 谱线宽化法计算晶粒大小。

利用扫描电镜 (SEM) 可直接观测沸石的晶体形貌并测量其颗粒大小。用 SEM 的附件 EDX 还可以测量产品的化学组成。

因为沸石中特征的硅氧和铝氧四面配位体在红外光谱 (IR) 中有特征的振动吸收峰, 其在核磁共振 (NMR) 中又有特征的振动峰, 所以二者也可用作检测沸石的手段。对于产品中的有机物含量及其吸附量和热稳定性, 热重法 (TG) 是一种很好的检测手段。

产物能否最终得到应用, 须对其性能进行检测, 其离子交换能力和吸附能力是两个重要的测试项目。

离子交换性能: 在沸石晶格中的空腔 (孔穴) 内, K、K_a、Ca 等阳离子易与其周围水溶液里的阳离子发生交换作用, 交换后的沸石晶格结构也不会破坏沸石的离子, 这种交换性能同沸石结构中的硅铝比大小、比表面积大小、阳离子位置性质及结晶结构有关。良好的离子交换能力使得沸石材料可方便地用来做离子交换剂。沸石离子交换能力的测定主要是对 NH₄⁺、K⁺、Na、Ca²⁺、重金属离子以及放射性元素 Cs²⁺、Rb⁺ 等的离子交换容量的测定。其交换能力用离子交换容量来表示。沸石的离子交换能力可以通过与某种离子的溶液进行交换得到再生。

离子吸附性能: 沸石具有大小均一的孔穴通道和很大的比表面积, 对一些物质表现出较高的吸附能力, 并且可以通过孔口修饰、改性等方法提高其对吸附物质的选择性, 已被用于许多工业吸附分离过程。沸石吸附性能的测定主要是对吸附 CO₂、SO₂、氧化氮尾气 (NO_x)、氨 (NH₃)、农药、水份等的能力的测定。不同沸石有不同的有效孔径, 能吸附的最大分子

综 述

各不相同。由于其出色的吸附性能，沸石可用于干燥剂、吸附分离剂、分子筛(对气体、液体进行分离、净化和提纯)、除臭剂等。吸附能力的计算可以用吸附物质占所用沸石的质量百分比来表示。沸石的吸附能力可以通过加热得到活化再生。

采用碱熔法和两步法可以制得纯度较高的沸石，这类沸石具有较好的离子交换性能和吸附性能^[7]，甚至在催化方面都表现出很好的活性^[8]。其它方法制备的纯度较低的沸石在离子交换和吸附性能方面虽然有所降低，但可用在诸如吸附有毒气体、交换重金属离子治理污染方面。

4 产物形貌控制

近年来，具有可控形貌的沸石组装体得到了很大发展，希望它们能在许多特殊领域得到应用，各种各样的沸石膜、球、纤维以及块材被制备出来。粉煤灰中含有一部分空心微珠，可用浮选方法加以分离，用于特殊途径。粉煤灰空心微珠特有的空心结构能否利用来制备具有特定形貌的沸石类材料，我们在这方面作了尝试。

利用我们提出的混碱气相合成方法，用平顶山粉煤灰研究中心提供的空心微珠(图1:A、B)制备了空心钙霞石微球(图2:A、B)。另外，通过条件优化(加入有机胺和四丙基氢氧化铵)，钙霞石晶体的形貌可以得到很好的控制(图2:C、D)。以粉煤灰空心微珠为原料，经过预先在其表面吸附晶种的方法，经过水热处理，分别制备了沸石 FAU 或 LTA/莫来石的双层球壳复合空心微球，该类空心微球包括一层致密的 FAU 或 LTA 沸石外球壳和一层疏松的莫来石内球壳(图3)。

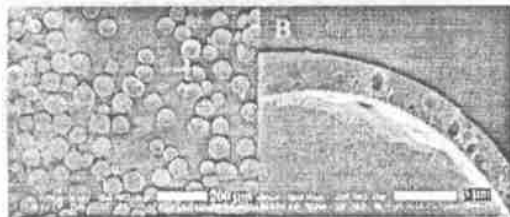


图1 粉煤灰空心微珠结构形貌

5 结 语

用粉煤灰合成沸石虽已开发出多种方法，但由

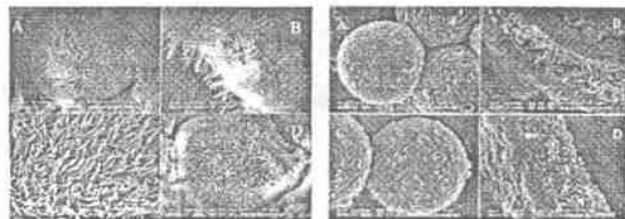


图2 A、B 钙霞石空心微球及 C、D 在空心微球表面生长完美的钙霞石晶体

图3 A、B 沸石 FAU/莫来石空心微球和 C、D 沸石 LTA/莫来石空心微球

于粉煤灰本身固有组分和成分的特点，尚不能得到纯度很高的沸石。不过，所合成的这些纯度不太高的沸石在吸附和离子交换方面还是表现出较好的性能。利用粉煤灰合成沸石，原料易得，价格便宜，具有一定的经济效益和社会效益。我们在利用粉煤灰空心微珠合成沸石方面取得的突破，期望能在吸附、离子交换领域之外的缓释胶囊或者储存材料等方面有所应用。

利用粉煤灰合成沸石已有多年历史，尽管在它的制备方法和产品表征、应用方面已经做了很多工作，但对其基础性和实用性的研究还有很多工作要做。各地粉煤灰的组分由于煤种和燃烧工况不同，组分也会不同或者有所波动，对粉煤灰合成沸石的实际操作也会造成影响。如何优化制备条件，制备出有实用价值的沸石，获得较好的性能价格比，也是这一领域中富有挑战性的课题。

参 考 文 献

- [1] X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A. LopezSoler. Fuel, 1997, 76, 793
- [2] G. G. Hollmana, G. Steenbruggena, M. JanssenJurkovicova. Feul, 1999, 78, 1225
- [3] X. Querol, A. Alastuey, A. LopezSoler, F. Plana, J. M. Andres, R. Juan, P. Ferrer, C. R. Ruiz. Environ. Sci. Technol, 1997, 31, 2527
- [4] X. S. Zhao, G. Q. Lu, H. Y. Zhu. J. Por. Mater., 1997, 4, 245
- [5] N. Shigemoto, H. Hayashi, K. Miyaura. J. Mater. Sci., 1993, 28, 4781
- [6] C. L. Choi, M. Park, D. H. Lee, J. E. Kim, B. Y. Park, J. Choi. Environ. Sci. Technol, 2001, 35, 2812
- [7] H. L. Chang, W. H. Shih. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39, 4185
- [8] P. Kumar, Y. Qumi, T. Sano, K. Yammana. J. Ceram. Soc. Jpn., 2001, 109, 968