



以锡矿尾矿为原料 ZSM-5 分子筛的水热合成

张鹏举, 黄太铭, 何华杰, 韦夏夏, 赵梦梦, 阮乐, 唐富顺

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 桂林 541004)

摘要: 以有色金属锡矿尾矿为原料、通过乙醇的绿色导向法水热合成 ZSM-5 分子筛, 并以 XRD、SEM、FT-IR、XRF、ICP 等多种物理化学表征手段对晶种、体系 pH、晶化温度、晶化时间及醇添加剂等对合成产物的影响因素进行系统考察。结果表明: 以有色金属锡矿尾矿为原料, 采用绿色水热合成导向法, 可以合成出高结晶度、具有规整八面体外形及良好热稳定性能的 ZSM-5 产物; 合成体系中乙醇和晶种均可有效加速晶体晶化速率, 但乙醇不具结构导向作用; 体系 pH 对产物的生成速度及纯度具有决定性作用, 过高晶化温度及较长晶化时间容易导致产物中杂晶相的出现, 体系中乙醇和正丁醇对 ZSM-5 的相对结晶度及外貌形状影响不大。添加的晶种量为合成体系中 SiO_2 投料量的 0.62%(摩尔分数), 醇的添加量与合成体系中 SiO_2 投料量摩尔比为 0.50, 合成体系 pH 为 10.8, 170 °C 及 24 h 晶化条件下, 可获得高结晶度及收率的 ZSM-5 产物。

关键词: 锡矿尾矿; 资源化; ZSM-5; 绿色合成; 乙醇

文章编号: 1004-0609(2019)-08-1790-11

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

广西是我国 10 个重点有色金属产区之一, 素有“有色金属之乡”之称, 但同时逐年累积产生了大量的有色金属尾矿, 其或多或少都含有重金属污染物, 以及存在尾矿库溃坝和扬尘等问题极易造成环境污染^[1-2], 因此, 作为路基及制砖等建筑材料的消纳受到限制^[3-5]。近年来, 水泥窑炉协同处置有色金属尾矿得到了有益的尝试^[6], 但尾矿中矿型各异, 成分较为复杂^[7], 对水泥窑的工艺适应性要求高, 并且尾矿库分散于不同的地域, 运输成本相对水泥的价格较高, 因此, 综合利用率也受到限制^[8]。应对日益增长的尾矿堆存增量, 研究有色金属尾矿的资源化新途径和新技术, 实现规模化有效利用, 仍然需要进行不断的探索。锡矿尾矿作为有色金属尾矿的一种, 因伴生矿物多, 所含元素种类复杂且锡品位较低, 目前, 我国对锡矿尾矿的处置方式大多还是以堆存为主^[9], 同时, 也有不少研究人员将注意力转移至其中有价金属的再选, 但因为矿石品位低, 锡矿尾矿再选成本较高, 经济效益不明显^[10]。因此需要研究人员对锡矿尾矿的高效利用进行进一步研究。

由于分子筛的多孔性和良好的择形性以及热稳定性, 故其具有优异的吸附性能, 因此合成制备硅铝复

合氧化物多孔材料是近 20 年来硅铝质固体废弃物资源化的热点方向之一, 如铁尾矿合成制备 MCM-41^[11]、熔炼渣合成 A 型分子筛^[12]和 P 型分子筛^[13]、高炉渣合成 A 型分子筛^[14]、锂矿尾渣合成 X 分子筛^[15]。ZSM-5 分子筛作为“Pentasil”家族的第一个重要成员^[16], 被广泛应用于吸附、催化及离子交换等领域, 是重要的催化及吸附材料^[17-19], 亦被作为硅铝质固体废弃物的重要资源化研究目标, 如煤矸石^[20]、高炉渣^[21]、谷壳灰^[22]、燃煤飞灰^[23]等的合成制备 ZSM-5。然而, 综合现有的文献资料, 以金属尾矿为原料合成 ZSM-5 等分子筛材料的资源化尚未见报道。广西的有色金属尾矿一般由多种矿物组成, 例如锡矿尾矿主要成分有 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 MgO 、 Na_2O 及 K_2O 等, 其含量与采出的矿物组分密切相关, 尾矿中重金属分布和含量也因矿型各异, 较为复杂, 例如广西南丹锡矿尾矿含有铅、镉、砷等重金属污染物^[6]。广西的锡矿尾矿主要成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 与许多分子筛的成分相近, 应能被资源化利用合成 ZSM-5, 并以合成的分子筛对重金属离子进行吸附, 达到无害化处置。

水热合成 ZSM-5 分子筛的主要方法一般为有机

基金项目: 广西科技计划项目(AB16380276)

收稿日期: 2018-05-17; 修订日期: 2018-09-27

通信作者: 唐富顺, 副教授, 博士; 电话: 18907734789; E-mail: tfushun@163.com

模板导向法、晶种导向法及直接合成法等^[20, 24~25], 其中有机模板剂起到结构导向作用, 不仅价格昂贵, 还会造成环境污染; 直接合成法所需晶化温度较高且晶化时间较长, 能耗较大, 且产物中易出现杂晶相。价格低廉、毒性小和对环境污染小的模板剂合成工艺, 其生产工艺简单、生产成本低, 是当前以纯化工原料合成 ZSM-5 的技术趋势^[26~27]。本文以广西南丹大厂有色金属锡矿尾矿为原料, 利用酸浸法及高温碱融活化法分别对矿料进行除杂及活化, 并以所得活化矿料作为合成 ZSM-5 所需硅源及铝源, 采用廉价的乙醇代替昂贵有机胺模板剂, 结合晶种的导向作用进行 ZSM-5 分子筛绿色合成工艺的研究, 探索锡矿尾矿资源化利用新技术, 以期为有色金属锡矿尾矿高附加值利用提供参考。

1 实验

1.1 样品制备

主要原料有有色金属锡矿尾矿(广西南丹县华锡集团车河选矿厂)、HCl(36.0%~38.0%, 质量分数)、HNO₃(65.0%~68.0%, 质量分数)、NaOH(分析纯)、乙醇(≥99.7%, 质量分数)、正丁醇(分析纯)、蒸馏水(实验室自制)和商品参比样 HZSM-5(南开大学催化剂厂, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=38$, 催化剂级, 其化学式为 $2.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 91\text{SiO}_2 \cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$)。

产物的制备过程包括尾矿预处理和水热合成 2 个部分。

尾矿预处理过程: 将有色金属锡矿尾矿进行干燥处理后在研磨机内磨破, 得到粒径小于 74 μm 的固体粉末, 将此固体粉末进行干燥后与体积浓度为 5% 的盐酸溶液(液固比为 3:1, mL/g)在 60 °C 水浴条件下进行 2 h 酸浸搅拌处理, 搅拌结束, 将滤液洗涤至中性(广泛 pH 试纸测量), 并将滤饼在 120 °C 条件下进行 12 h 干燥, 再将所得干燥矿样与 NaOH 以质量比为 1:1.8 在瓷质坩埚内混合均匀后^[28], 于马弗炉内 800 °C 条件下煅烧 2 h, 得蓝绿色膨松状活化物料。

水热合成过程: 称取 5.00 g 活化矿料与 30 mL 蒸馏水于 250 mL 三口烧瓶中在 45 °C 水浴条件下电动搅拌 1 h, 相继加入一定量乙醇/正丁醇和晶种, 并用蒸馏水冲洗黏附瓶壁上的晶种于反应混合物料中, 利用 HNO₃ 溶液调节体系 pH 至一定值后(酸度计测量), 继续搅拌 1 h, 停止搅拌后, 在 45 °C 水浴条件下陈化 12 h, 将反应混合物料转移至 100 mL 内衬聚四氟乙烯的反应釜内一定温度下静置晶化一段时间, 冷却、抽滤、

洗涤至中性, 后在 120 °C 条件下干燥 12 h, 即得到 ZSM-5 分子筛。晶种和乙醇的加入量以所添加的相应物质的量与活化矿料中硅质成分(以 SiO₂ 物质的量计)的比值计算, 即 $n(\text{seed})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}$, $n(\text{alcohol})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}$ 。

1.2 样品的表征

采用 X'Pert³ Powder 型多功能 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司, Cu 靶, $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$)分析尾矿及合成产物的晶体结构, 测试扫描步长为 0.0262°, 扫描速度为 0.6565 (°)/s, 扫描范围为 5°~80°。产物相对结晶度的计算采用所合成产物 XRD 谱中 2θ 为 22.5°~25° 与参比样 XRD 谱中 2θ 为 22.5°~25° 的峰面积之比来表示, 其中定义参比样品结晶度为 100%。以相对结晶度代表产物纯度, 产物的收率(η)以式(1)计算:

$$\eta = \frac{m_1 \times c - m_2}{m_3} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为所得产物质量; c 为目标产物相对结晶度; m_2 为所添加晶种的质量; m_3 为根据投料量理论计算应所得产物质量。如, 根据活化矿料中 SiO₂ 的物质的量, 假定合成产物 ZSM-5 晶胞组成为 $\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_{89}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 且物料中硅质成分转化完全, 经计算得 $m_3=1.807 \text{ g}$; 采用日立高新热场式场发射扫描电镜 SU5000(SEM) 对产物外貌形状进行表征; 采用美国热电 ARL9800XP+型 X 射线荧光光谱仪(XRF)对有色金属锡矿原矿料进行元素种类定性及半定量分析; 采用英国热电 IACP6300(20110405)型电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)对酸浸矿料及所得产物 ZSM-5 进行硅铝含量定量分析; 采用美国 Thermo-Scientific IS10 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对合成样品进行骨架结构表征, 扫描范围为 4000~400 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 锡矿尾矿合成 ZSM-5 的可行性分析

有色金属锡矿尾矿 XRF 半定量分析结果如表 1 所示, 其中主要成分为 Si 和 Al, 同时含有少量 Fe、Mn、Cr 黑色金属及不少于 16 种有色金属等杂质组分。可见, 相对于以纯化工原料合成的 ZSM-5, 以有色金属锡矿尾矿为原料合成的 ZSM-5 体系物料组成更加复杂。原尾矿中含有高达 82.12% 的硅质成分, 其物料 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=16.08$, ZSM-5 分子筛的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 可以在 15~∞ 之间变化^[21]。因此, 若不考虑尾

表1 原矿料与酸浸矿料主要化学成分

Table 1 Main compositions of raw slags and acid-leached tailings

Chemical constitution	Mass fraction/%										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃
Raw slag ¹⁾	82.12	8.68	2.57	0.053	0.12	0.11	3.51	0.28	0.03	0.03	0.92
Leached slag ²⁾	88.88	4.76	1.26	0.0062	0.11						
Chemical constitution	Mass fraction/%										
	Rb ₂ O	NiO	Cr ₂ O ₃	Nb ₂ O ₅	ZnO	CuO	SrO	PbO	WO ₃	Bi ₂ O ₃	MoO ₃
Raw slag ¹⁾	0.09	0.002	0.006	0.010	0.01	0.04	0.001	0.010	0.081	0.020	0.004

1) Determined by XRF; 2) Determined by ICP

矿中杂质组分在 ZSM-5 转化过程与纯化工原料转化的差异性，以原尾矿为原料从理论上是可以合成 ZSM-5 的。考虑到原料成分的复杂性，首先对尾矿进行研磨及酸浸预处理，除掉原料中大部分可溶于酸的杂质组分，便于后期降低合成难度。

2.2 矿料预处理分析表征

酸浸矿料的过程也是一个均衡物料的过程。由表 1 可知，酸浸后尾矿中 SiO₂ 含量有所上升，其他金属氧化物含量均有所下降，原因是经过酸浸处理后，矿料中硅质成分未与 HCl 溶液反应，而其他成分能与 HCl 溶液反应，从而使杂质含量降低；原矿料中的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 由 16.08 上升至 31.74。图 1 所示为酸浸矿料 XRD 谱，图 2 所示为碱融活化酸浸矿料 XRD 晶相结构谱。由图 1 可知，20.59°、26.73° 和 50.21° 处最强衍射峰均为石英特征衍射峰(PDF#46-1045)，表明酸浸矿料存在大量晶相 SiO₂，这与 XRF 分析结果一致。由图 2 可知，图谱中 17.02°、25.23°、29.56°、35.05°、37.45°、48.31°、52.25° 和 65.91° 处最强衍射峰均为硅酸钠的衍射峰(PDF#16-0818)，并且在图谱中未检测到石英特征衍射峰的存在，表明在高温碱融条件下，完

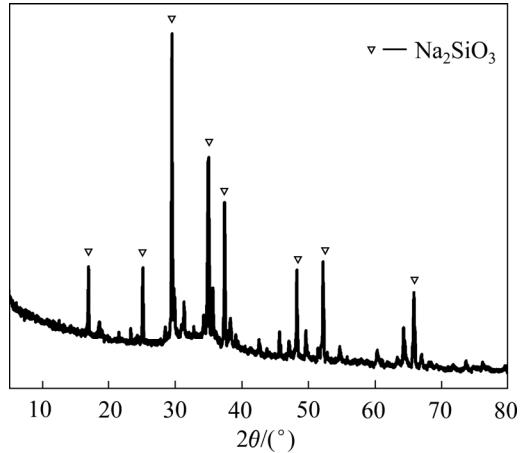


图2 碱融活化酸浸矿料 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of active acid-leached slag by alkali fusion

全破坏了矿料中稳定的架状石英结构。因此，结合酸浸物料硅铝比及高温碱融煅烧产物物相，可以用此煅烧矿样作为后期合成 ZSM-5 所需要的硅源和铝源。

2.3 乙醇和晶种对合成 ZSM-5 的影响

水热合成 ZSM-5 时，合成温度一般为 170~190 °C，晶化时间为 24 h 以上^[29]。乙醇具有价格低廉、毒性小及对环境污染小等优点，以乙醇为模板剂合成 ZSM-5 可以同时兼顾生产成本的降低及环境保护。以纯化工原料合成 ZSM-5 时，在一定范围内，合成体系中加入乙醇，能有效提高目标产物 ZSM-5 的相对结晶度，同时起到一定的模板作用^[27]，但乙醇相对于有机胺模板剂，其模板效应较差^[30]。然而，以乙醇为模板剂利用天然矿物质合成 ZSM-5 时却较难合成出 ZSM-5 分子筛产物，原因归结于所制备硅溶胶中成分的复杂性^[26]。在晶化温度 170 °C、晶化时间 24 h、体系 pH 10.8 的条件下，考察了乙醇及晶种的晶化作用及添加量，不同的晶化时间、乙醇用量和晶种用量以实验序号编代，分别为样品 1-1~1-10，其结果见表 2 和图 3~5 所示。

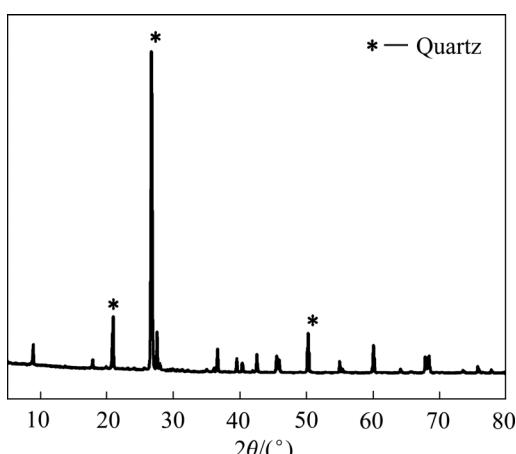


图1 酸浸矿料 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of acid-leached slag

表2 合成体系添加晶种和乙醇对锡矿尾矿合成ZSM-5的影响

Table 2 Effect of adding seed and ethanol into synthetic system on ZSM-5 synthesis from tin ore tailings

Sample No.	Crystallization time/h	Content of ethanol ¹⁾	Content of seed ^{2)/%}	Product	Mass of product ^{3)/g}	Relative crystallinity/%	Yield/%
1-1	24	0.00	0.00	Amorphous	1.51		
1-2	48	0.00	0.00	Amorphous	1.55		
1-3	24	0.50	0.00	Amorphous	1.87		
1-4	24	0.00	0.62	ZSM-5	2.69	76.64	58.75
1-5	24	0.50	0.12	ZSM-5	2.10	51.83	49.17
1-6	24	0.50	0.37	ZSM-5	2.47	81.71	78.48
1-7	24	0.50	0.62	ZSM-5	2.70	89.83	78.88
1-8	24	1.00	0.62	ZSM-5+MOR	2.90	87.18	84.57
1-9	24	2.00	0.62	ZSM-5+MOR	2.92	76.11	67.65
1-10	24	4.00	0.62	ZSM-5+MOR	2.81	72.39	57.23

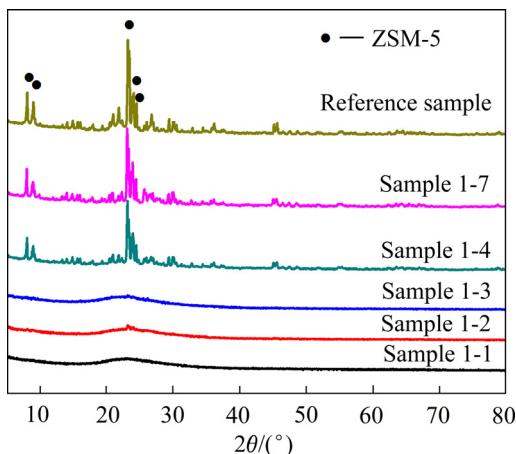
1) Calculated by $n(\text{ethanol})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}$; 2) Calculated by $n(\text{seed})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}$; 3) Containing mass of adding seed

图3 添加晶种和乙醇所得产物XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of synthesized samples by adding seeds and ethanol

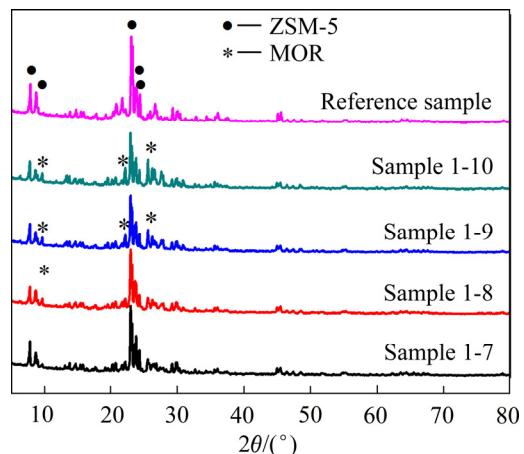


图5 不同乙醇添加量所得产物XRD谱

Fig. 5 XRD patterns of synthesized samples with different contents of ethanol

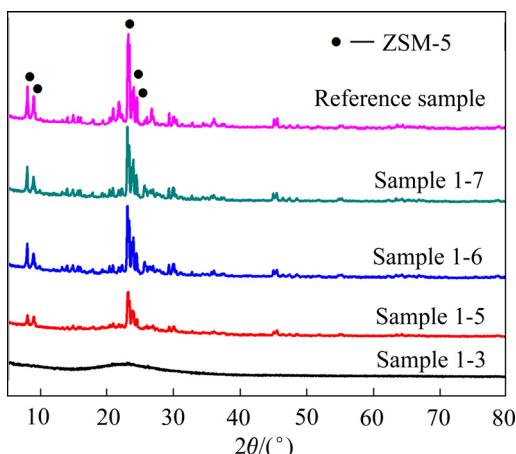


图4 不同晶种添加量所得XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of synthesized samples with different contents of seeds

从实验结果可知, 当合成体系中不添加乙醇和晶种, 晶化时间为 24 h 及 48 h 时, 均未能合成出具有 MFI 型骨架的 ZSM-5 产物, 且产物均处于无定型态; 当合成体系仅添加乙醇时, 产物亦处于无定型态, 其原因可归结于乙醇模板效应较差及煅烧活化矿样成分的复杂性。当合成体系中晶种添加量为 $n(\text{seed})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.62\%$ 时, 所得产物为 ZSM-5, 其相对结晶度为 76.64%; 晶种的加入, 使得所得目标产物结晶度迅速上升, 而且在合成体系中乙醇用量 $n(\text{乙醇})/n(\text{SiO}_2)=0.5$ 的基础上, 晶种的添加量越多, 目标产物相对结晶度及产物收率越高(样品 1-5, 1-6, 1-7)。对比实验样品 1-4 和 1-7 可知, 乙醇的加入, 使目标产物相对结晶度增加 13.19%; 当合成体系中 $n(\text{alcohol})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.50$, 晶种添加量 $n(\text{seed})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.62\%$ 时, 产物为纯相 ZSM-5; 当乙醇添加量继续增加时,

产物中相继出现丝光沸石(MOR)杂晶衍射峰^[31](2θ 为 $9.7^\circ, 22.2^\circ, 25.6^\circ$)，而且乙醇添加量越多，丝光沸石杂晶衍射峰越强，同时，目标产物相对结晶度及收率持续下降，其原因在于乙醇在此合成体系中对ZSM-5的模板效应较弱，适当含量的乙醇可以提高晶体晶化速率，过高含量的乙醇使ZSM-5在生成过程中诱导了丝光沸石的产生。陈艳艳等^[32]在以乙醇为模板剂，利用纯化工原料合成ZSM-5时发现，当 $n(\text{alcohol})/n(\text{SiO}_2)=1.00$ 时，产物为纯相ZSM-5，当继续增加乙醇添加量时，产物中会出现 $\alpha\text{-SiO}_2$ 杂晶相。高敏等^[33]也发现，乙醇在硅铝凝胶的水热合成过程中具有结构导向作用，同时在添加晶种的合成体系中具有提高晶体晶化速率的作用。由此可见，乙醇在此合成体系中并未起到具有明显结构导向作用的模板剂的作用，而是加速了晶化过程中目标产物ZSM-5的结晶过程。晶种的添加有助于ZSM-5晶体的快速成核及结晶，同时，乙醇添加量越高，越容易导致丝光沸石杂晶相的产生；晶种添加量越多，越有利于目标产物相对结晶度及收率的增加。

2.4 体系 pH 及晶化温度的影响

体系 pH 会改变合成体系中硅铝酸盐物种的聚合状态及分布，对目标产物的生成及性质产生重要影响^[34]。实验中，控制乙醇添加量 $n(\text{alcohol})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.50$ ，晶种添加量 $n(\text{seed})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.62\%$ ，晶化温度为 $170\text{ }^\circ\text{C}$ ，晶化时间为 24 h ，考察了不同体系 pH 对目标产物结晶度的影响，其中实验样品 2-1、2-2 和 2-3 分别代表体系 pH 10.4、10.8 和 11.6，其 XRD 表征结果如图 6 所示。从图 6 可见，即使在合成体系中添加一定量晶种的条件下，当体系 pH 为 10.4 时，所得目标产物相对结晶度仅为 31.80%，不利于 ZSM-5 的快速生成；当体系 pH 为 11.6 时，产物中出现大量丝光沸石特征衍射峰^[31](2θ 为 $6.5^\circ, 9.7^\circ, 19.6^\circ, 22.2^\circ, 25.6^\circ, 26.2^\circ, 27.7^\circ$)，表明此条件也不利于 ZSM-5 的生成(样品 2-3)。合成 ZSM-5 与丝光沸石需要不同的体

系 pH，并且发生了明显的由 ZSM-5 向丝光沸石的转晶现象，若想利用此活化矿料得到高纯度的丝光沸石产物，可以通过向合成体系中添加一定量的丝光沸石晶种及适当改变其他工艺条件来抑制其他杂晶的出现，从而得到高纯度的丝光沸石产物；当体系 pH 为 10.8 时，可以得到相对结晶度为 89.83% 的纯相 ZSM-5 产物(样品 2-2)。因此，合成体系 pH 是影响最终目标产物的一个关键性的因素。

在水热合成体系中，晶化温度的变化会影响物料在反应釜中的存在状态及溶剂产生的自生压力，从而影响到产物的结构和性能，且晶化温度越高，越有利于目标产物的快速结晶，但过高的晶化温度容易导致杂晶相的出现^[35]。当晶化时间 24 h 时，不同晶化温度所得 XRD 表征结果如图 7 所示，其中实验样品 2-4、2-5、2-2、2-6 和 2-7 分别代表晶化度 $150, 160, 170, 180$ 和 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 。由图 7 可知，随着晶化温度由 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 向 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 逐渐升高，目标产物 ZSM-5 的相对结晶度先增加后略有降低，且在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 时为最大值 89.83%(样品 2-4, 2-5, 2-2, 2-6, 2-7)。当晶化温度为 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 时，在 $2\theta=9.7^\circ$ 及 25.6° 处出现明显的丝光沸石衍射峰(样品 2-7)，其原因可归结于过高的晶化温度导致目标产物的快速结晶，另外，在晶化 24 h 之前，目标产物晶化

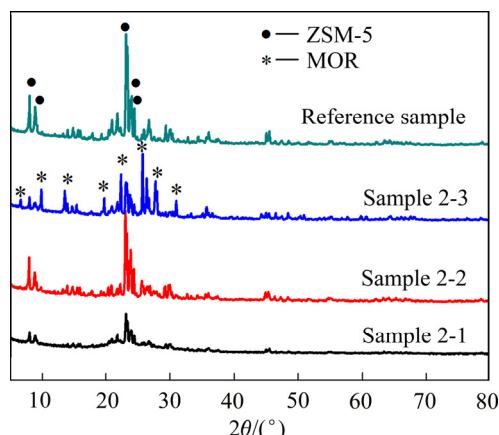


图 6 不同体系 pH 下所得产物 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of samples at different pH values

表 3 不同 pH 和晶化温度所合成的产物

Table 3 Prepared samples with different pH and crystallization temperatures

Sample No.	pH	Crystallization temperature/°C	Product	Relative crystallinity/%	Mass of product ¹⁾ /g	Yield/%
2-1	10.4	170	ZSM-5	31.80	2.57	
2-2	10.8	170	ZSM-5	89.83	2.70	78.88
2-3	11.6	170	ZSM-5+MOR		2.21	
2-4	10.8	150	ZSM-5	30.26	2.16	
2-5	10.8	160	ZSM-5	43.17	2.70	9.16
2-6	10.8	180	ZSM-5	87.66	2.77	79.04
2-7	10.8	190	ZSM-5+MOR	82.43	2.80	72.39

1) Containing mass of adding seed

已经结束, 生成的动力学稳定相 ZSM-5 逐渐向热力学稳定相丝光沸石转化^[36], 导致 ZSM-5 结晶度的降低和产物中出现丝光沸石杂晶。在此工艺条件下, 从能源以及经济方面考虑, 晶化温度为 170 °C 时较有利于得到高结晶度及纯度的 ZSM-5 产物。因此, 晶化温度是影响最终目标产物的又一个重要的工艺参数。

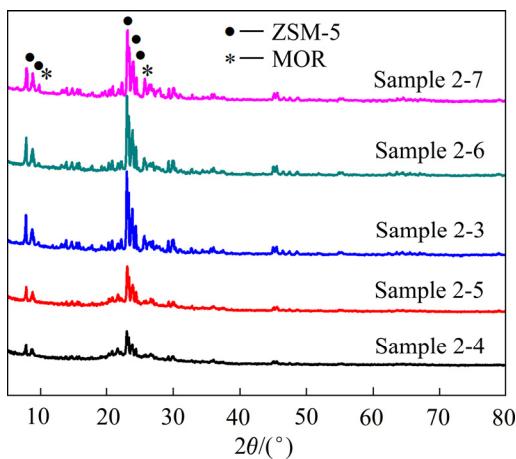


图 7 不同晶化温度下所得产物 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of samples at different crystallization temperatures

2.5 晶化时间的影响

所合成的 ZSM-5 产物在合成体系中为动力学稳定相, 只能在一定晶化时间内稳定存在, 若超出这一时间, 所得产物会向热力学稳定相转变^[25, 37]。固定合成体系 pH 为 10.8, 晶化温度为 170 °C 且其他变量不变, 仅改变晶化时间, 实验中采用 XRD 与 SEM 对不同时间点目标产物进行表征, 所得实验结果分别如表 4 及图 8 和 9 所示。

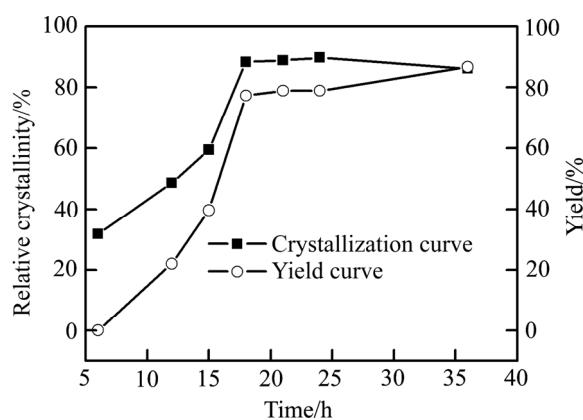


图 8 产物晶化曲线与收率曲线

Fig. 8 Crystallization curve and yield curve of product

表 4 不同晶化时间所得到的产物

Table 4 Prepared samples with different crystallization time

Sample No.	Crystallization time/h	Product	Relative crystallinity/%	Mass of product ¹⁾ /g	Yield/%
3-1	6	ZSM-5	31.90	2.92	0
3-2	12	ZSM-5	48.69	2.87	21.99
3-3	15	ZSM-5	59.48	2.89	39.79
3-4	18	ZSM-5	88.42	2.71	77.27
3-5	21	ZSM-5	88.87	2.73	78.92
3-6	24	ZSM-5	89.83	2.70	78.88
3-7	36	ZSM-5	86.17	2.98	86.77

1) Containing mass of adding seed

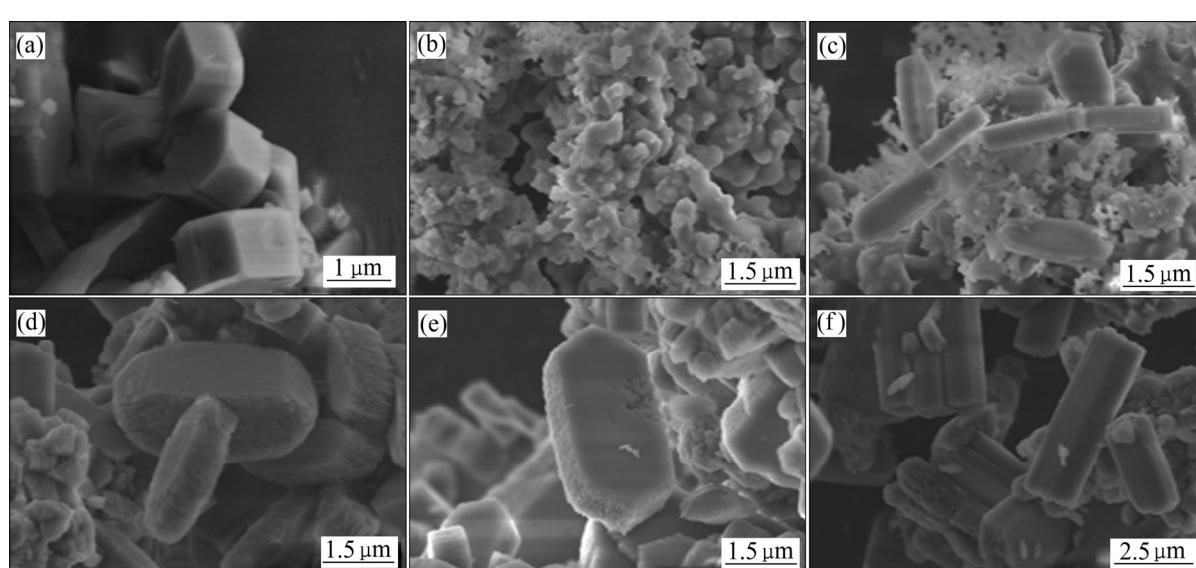


图 9 晶种及不同晶化时间所得产物 SEM 像

Fig. 9 SEM images of seed and samples at different crystallization time: (a) Seed; (b) 6 h; (c) 12 h; (d) 18 h; (e) 24 h; (f) 36 h

一般来说，晶体的增长包括晶化诱导期、晶体快速增长期以及晶体增长稳定期^[38]。从图8可知，目标产物的相对结晶度随着晶化时间的延长先增加后略有降低，而其收率亦呈现类似规律，目标产物相对结晶度在24 h呈现最大值，产物收率在21 h呈现最大值。当晶化时间为6 h时，所得目标产物相对结晶度为31.90%，其收率仅为0，并未得到以尾矿中硅质成分转化的ZSM-5产物，因此，在此合成条件下，晶化诱导期为6 h左右；从6~18 h，晶化过程为晶体快速增长期；18 h以后，晶化过程进入到晶体增长稳定期。从图9可知，当晶化时间为6 h时，其合成产物处于微粒聚合状态，未观测到形状规则的产物的出现；当晶化时间为12 h时，产物中出现少数规则形状粒径约为2.5 μm的八面体的ZSM-5，但仍然含有大量的不规则形状的微粒；当晶化时间达到18 h和24 h时，产物中观测到粒度均匀、晶粒大小为4.0~4.3 μm大量规则形状的八面体ZSM-5，以及少量的不规则形状未晶化完全的ZSM-5和少量微粒。所得产物中存在少量的非晶微粒，其原因可以归结为：1) 无定型物料转化的晶体没有结晶完全，存在晶体缺陷；2) 物料的不均匀反应。当晶化时间达到36 h时，产物中观测到大量外表光滑、晶粒为4~6 μm的类柱状晶体，且其粒度不均匀，柱状两端呈现明显的凹凸状，原因是由于随着晶化时间的延长，体系中物料的供给不足及体系pH的升高，使得已结晶好的晶体发生表面溶解现象。从形貌来看，随着晶化时间的逐步增加，产物的粒度逐渐增加，出现大量规则形状的ZSM-5晶体，但晶化时间过长，晶体表面出现溶解现象，导致结晶度有所降低，这一分析结论与XRD分析结果高度吻合。

对比图9中晶种的SEM像，其粒径为3~4 μm，但在6 h时，晶化产物中并未发现所添加规则形状晶种的存在。由此表明，晶种在常温及pH为10.8的条件下首先发生表面溶解现象；随着高温晶化条件的持续，合成体系物料以表面溶解的ZSM-5晶种为晶核，在高温高压一定的碱度条件下进行物料有序结晶，随着晶化时间的进行，从而得到完整的ZSM-5晶体产物。因此，晶化时间是影响最终目标产物的又一个重要的参数。

表5 合成体系中添加乙醇和正丁醇对比

Table 5 Comparison of alcohol and n-butyl alcohol in system

Synthetic additive	Product	Relative crystallinity/%	Mass of products ¹⁾ /g	Yield/%	$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)^2$
Ethanol+Seed	ZSM-5	89.83	2.70	78.88	25.73
n-butyl alcohol+Seed	ZSM-5	91.17	2.62	76.85	26.58

1) Containing mass of adding seed; 2) Determined by ICP

2.6 体系中添加乙醇/正丁醇和晶种对产物的影响

在上述实验基础上，将合成体系中的助剂乙醇改变为正丁醇，考察2种醇类对目标产物的影响。实验条件为晶化温度170 °C，晶化时间24 h，晶种添加量 $n(\text{seed})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.62\%$ ，体系pH为10.8，正丁醇用量为 $n(n\text{-butyl alcohol})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.50$ 。对比同样条件的乙醇与晶种合成体系所得晶化产物，实验结果如表5所示。图10所示为不同醇类与晶种所得产物XRD谱。由图10可见，合成体系中添加一定量正丁醇或乙醇所得产物相对结晶度及收率相差不大，表明正丁醇和乙醇在合成体系中所起的作用相似，均有助于晶体晶化速率的提高以及得到更完整的晶体。

图11所示为不同醇类与晶种所得产物FT-IR谱。从图11来看，450 cm⁻¹附近的吸收峰可归于内部四面体T—O—T(其中T代表Si或Al)键的弯曲振动，550 cm⁻¹附近的吸收峰为双五元环外部联结所引起的结构敏感振动，800 cm⁻¹附近的吸收峰为外部四面体T—O键的对称伸缩振动，1090 cm⁻¹附近的吸收峰归于T—O—T键的反对称伸缩振动，1225 cm⁻¹附近的吸收峰归于四面体外部联结的T—O—T反对称收缩振动^[39]。550 cm⁻¹和1225 cm⁻¹的吸收峰表明产物属于Pentasil类沸石分子筛；另外，1600 cm⁻¹附近的吸收峰归属于ZSM-5分子筛吸附水的—OH的弯曲振动，而3400~3600 cm⁻¹附近的吸收峰归属于ZSM-5分子筛中的吸

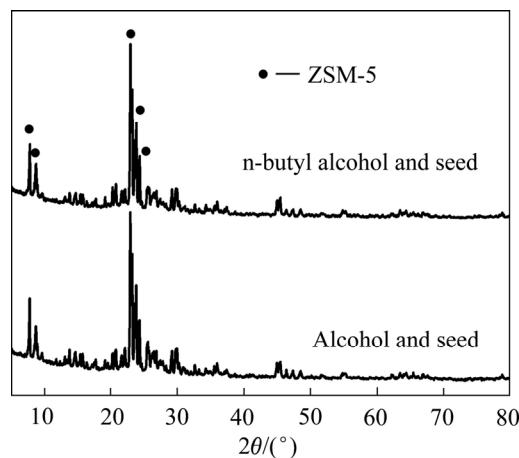


图10 不同醇类与晶种所得产物XRD谱

Fig. 10 XRD patterns of samples with different alcohols

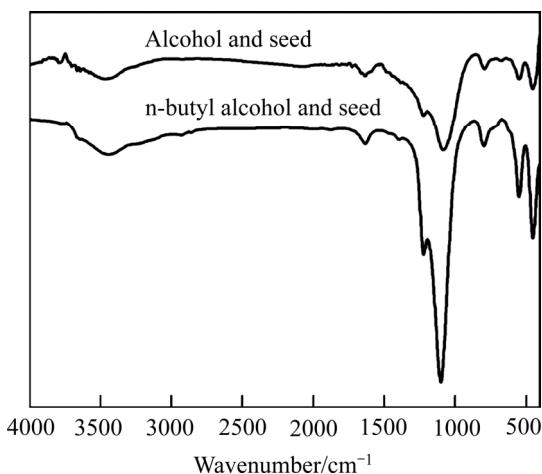


图 11 不同醇类与晶种所得产物 FT-IR 谱

Fig. 11 FT-IR patterns of samples with different alcohols and seeds

附水的—OH 的伸缩振动^[40]。因此, 从图 11 表征结果来看, 所得产物为 ZSM-5。

图 12 所示为体系中添加乙醇/正丁醇和晶种所得产物 SEM 像。图 12 表明合成出了 ZSM-5 晶体, 其呈现出大量八面体形状的晶粒, 其晶粒粒径为 4.5 μm 左右。

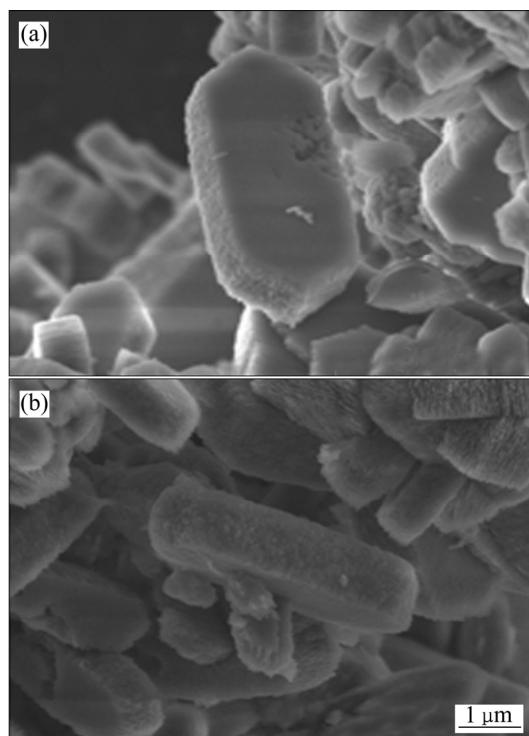


图 12 体系中添加乙醇/正丁醇和晶种所得产物 SEM 像

Fig. 12 SEM images of sample by adding ethanol/n-butyl alcohol and seed in synthetic system: (a) Ethanol and seed; (b) n-butyl alcohol and seed

右, 且无定型物料几乎观测不到, 表明晶化接近完全, 其结果与 XRD 以及 FT-IR 表征结果吻合。

进一步对上述 2 种不同醇类与晶种的共同作用所得产物进行热稳定性分析。将实验所得产物于马弗炉内分别在 600、700 和 800 ℃空气氛围下煅烧 3 h, 将不同温度下煅烧产物进行 XRD 晶相结构测试, 以煅烧产物结晶度的变化来观测所得产物晶相结构破坏程度。实验所得结果如表 6 所示。

表 6 不同温度下乙醇/正丁醇+晶种所得产物的相对结晶度

Table 6 Thermal stability of samples synthesized by alcohol/n-butyl alcohol with seed at different temperatures

Synthetic additive	Relative crystallinity/%			
	120 ℃	600 ℃	700 ℃	800 ℃
Ethanol+Seed	89.83	90.46	90.58	83.64
n-butyl alcohol+Seed	91.17	90.69	87.30	85.18
Seed	100	98.34	94.92	80.51

从表 6 可以明显看出, 相对于参比样晶种的相对结晶度随晶化温度及时间的变化情况, 所合成目标产物 ZSM-5 经过 800 ℃、3 h 煅烧后, 其相对结晶度下降约 6 个百分点, 依然能保持较高的结晶度, 而参比样经过 800 ℃、3 h 煅烧后, 相对结晶度下降约 20 个百分点, 表明合成产物的热稳定性较好。对比已报道的以非纯化工原料采用乙醇为模板剂未能合成出 ZSM-5 分子筛产物^[26], 本文以乙醇为模板剂合成 ZSM-5 时, 通过向合成体系中引入晶种的方法可以有效合成出 ZSM-5 分子筛, 为实现有色金属锡矿尾矿的资源化利用提供了新途径。

3 结论

1) 对广西南丹大厂有色金属锡矿尾矿经酸浸和高温碱融活化后, 可以作为合成 ZSM-5 所需要硅源和铝源, 以廉价醇类并结合晶种的结构导向作用, 可以合成出高结晶度和高收率的高附加值 ZSM-5 产物。

2) 乙醇及晶种的用量、体系 pH、晶化温度、晶化时间都对 ZSM-5 产物的纯度和收率产生影响。

3) 乙醇并未起到模板剂作用, 但加快了晶化速率, 过高的乙醇用量容易导致丝光沸石杂晶相的出现; 晶种的加入能显著改善晶体结晶效果及收率; 过低体系 pH 及晶化温度均不利于目标产物的快速结晶, 且体系 pH 及晶化温度过高, 产物中出现明显的丝光沸

石杂晶相; ZSM-5 产物相对结晶度随晶化时间呈现出先增加后降低的趋势; 将合成体系中乙醇改变为正丁醇, 所得目标产物结晶度及硅铝比与添加乙醇相差不大, 且均得到八面体 ZSM-5 分子筛产物。

4) 以有色金属锡矿尾矿为原料合成 ZSM-5 可以获得高结晶度及产物收率。

REFERENCES

- [1] 李香兰, 李 薇. 广西金属尾矿排放现状与处置途径研究[J]. 矿产与地质, 2011, 25(3): 257–260.
LI Xiang-lan, LI Heng. The state of metallic ore tailing discharging and its treatment method[J]. Mineral Resources & Geology, 2011, 25(3): 257–260.
- [2] 王 儒, 张锦瑞, 代淑娟. 我国有色金属尾矿的利用现状与发展方向[J]. 现代矿业, 2010(6): 6–9.
WANG Ru, ZHANG Jin-rui, DAI Shu-juan. Utilization situation and development direction of nonferrous metal mine tailings in China[J]. Morden Mining, 2010(6): 6–9.
- [3] 李国昌, 王 萍. 黄金尾矿透水砖的制备及性能研究[J]. 金属矿山, 2006, 39(6): 78–82.
LI Guo-chang, WANG Ping. Study on preparation of permeable bricks with gold tailings and their performances[J]. Metal Mine, 2006, 39(6): 78–82.
- [4] 段光福, 刘万超, 陈湘清, 于延芬. 江西某红土镍矿冶炼炉渣作水泥混合材[J]. 金属矿山, 2012, 41(11): 159–162.
DUAN Guang-fu, LIU Wan-chao, CHEN Xiang-qing, YU Yan-fen. The laterite nickel ore smelting slag used as cement admixture[J]. Metal Mine, 2012, 41(11): 159–162.
- [5] 邹小玲, 成 岳, 洪光照. 利用铅锌银矿尾矿研制琉璃瓦[J]. 中国陶瓷, 2015(6): 54–58.
ZOU Xiao-ling, CHENG Yue, HONG Guang-zhao. Development and research of glazed tiles with Lead Zinc and Silver Mine Tailings[J]. China Ceramics, 2015(6): 54–58.
- [6] 韦立宁, 蒋 武, 卓 欧, 李 凝, 彭楠楠. 有色金属尾矿特性及资源化现状[J]. 矿产综合利用, 2013(3): 18–22.
WEI Li-ning, JIANG Wu, ZHUO Ou, LI Ning, PENG Nan-nan. Characteristics, current situation and progress of resource utilization of non-ferrous metal tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(3): 18–22.
- [7] 王湖坤, 龚文琪, 刘友章. 有色金属矿山固体废物综合回收和利用分析[J]. 金属矿山, 2005(12): 70–72.
WANG Hu-kun, GONG Wen-qi, LIU You-zhang. Analysis of comprehensive recovery and utilization of solid waste in nonferrous metallic mines[J]. Metal Mine, 2005(12): 70–72.
- [8] 严志强, 廖赤眉, 谭艳梅. 广西有色金属工业尾矿处置模式研究[J]. 广西师范学院学报(自然科学版), 2003, 20(3): 16–20.
YAN Zhi-qiang, LIAO Chi-mei, TAN Yan-mei. Study on pattern of tailing disposition of no-ferrous metals industry in Guangxi[J]. Journal of Guangxi Teachers College Natural (Science Edition), 2003, 20(3): 16–20.
- [9] 叶国华, 童 雄, 路 璐. 从锡尾矿中回收有价金属的进展及相关建议[J]. 金属矿山, 2010, 39(6): 9–13.
YE Guo-hua, TONG Xiong, LU Lu. Progress and propositions on recovery of valuable metals from Tin tailings[J]. Metal Mine, 2010, 39(6): 9–13.
- [10] 符海桃, 莫 峰, 兰希雄. 锡尾矿综合利用研究进展[J]. 世界有色金属, 2108(6): 221–224.
FU Hai-tao, MO Feng, LAN Xi-xiong. Research progress on comprehensive utilization of Tin tailings[J]. World Nonferrous Metals, 2018(6): 221–224.
- [11] 于洪浩, 薛向欣, 贺 燕, 王余莲. 资源化利用铁尾矿制备全硅介孔分子筛 MCM-41[J]. 功能材料, 2011, 42(11): 2005–2008.
YU Hong-hao, XUE Xiang-xin, HE Yan, WANG Yu-lian. Synthesis of mesoporous molecular sieve MCM-41 by resource utilization iron ore tailings[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(11): 2005–2008.
- [12] SUNGKI L, YOUNGNAM J, INKOOK B, SOOCHUN C, KYOUNGWON R, JONGKYU K. Adsorption of toxic gases on iron-incorporated Na-A zeolites synthesized from melting slag[J]. Materials Transactions, 2009, 50(10): 2476–2483.
- [13] SANGKYU K, MINGYU L. Adsorption of lead ion by zeolites synthesized from jeju scoria[J]. Journal of Environmental Science International, 2011, 20(11): 1437–1445.
- [14] TAICHI M, YOSHIYUKI S, TAKAYUKI N, YASUTAKA I, CHIAKI O. Recovery of calcium from BF slag and synthesis of zeolite a using it's residue[J]. ISIJ International, 2011, 51(6): 901–905.
- [15] CHEN D, HU X, SHI L, WANG H, YAO H. Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag[J]. Applied Clay Science, 2012, 59/60: 148–151.
- [16] ARGAUER R J, LANDOLT G R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. US Patent, 3702[P]. 1972.
- [17] 贾保军, 张 东, 张爱丽, 周集体. 电化学多相催化工艺处理苯酚废水的研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(5): 38–41.

- JIA Bao-jun, ZHANG Dong, ZHANG Ai-li, ZHOU Ji-ti. Treatment of phenol waste water by electrochemical heterogeneous catalytic process[J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(5): 38–41.
- [18] DEGNAN T F, CHITNIS G K, SCHIPPER P H. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 35/36(2): 245–252.
- [19] VALLE B, ALONSO A, ATUTXA A, GAYUBO A G, BILBAO J. Effect of nichel incorporation on the acidity and stability of HZSM-5 zeolite in the MTO process[J]. Catalysis Today, 2005, 106(1/4): 115–122.
- [20] KIM W J, LEE M C, HAYHURST D T. Synthesis of ZSM-5 at low temperature and atmospheric pressure in a pilot-scale batch reactor[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 1998, 26(1/3): 133–141.
- [21] ANUWATTANA R, BALKUS K J, ASAVAPISIT S, KHUMONGKOL P. Conventional and microwave hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-5 from the cupola slag[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 111(1/3): 260–266.
- [22] REZA K, RAMIN K. Synthesis of mesoporous ZSM-5 from rice husk ash with ultrasound assisted alkali-treatment method used in catalytic cracking of light naphta[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28(8): 1888–1897.
- [23] VICHAPHUND S, AHTONG D, SRICHAROENCHAIKUL V, ATONG D. Characteristic of fly ash derived-zeolite and its catalytic performance for fast pyrolysis of Jatropha waste.[J]. Environmental Technology, 2014, 35(17/20): 2254–2261.
- [24] MAJANO G, DARWICHE A, MINTOVA S, VALTCHEY V. Seed-Induced crystallization of nanosized Na-ZSM-5 crystals[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(15): 7084–7091.
- [25] PAN F, LU X, WANG T, YAN Y. Submicron ZSM-5 synthesized by green and fast route[J]. Materials Letters, 2017, 196: 245–247.
- [26] 郎林, 王凤昌, 张超, 阴秀丽, 吴创之. 在复杂水热合成体系下制备 K-ZSM-5 沸石分子筛[J]. 石油学报(石油加工), 2012, 28(z1): 36–38.
LANG Lin, WANG Feng-chan, ZHANG Chao, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi. Preparation of K-ZSM-5 zeolite in complex hydrothermal synthesis system[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2012, 28(z1): 36–38.
- [27] 刘新辉, 管冬冬, 姜男哲. 乙醇对晶种法合成六角板状 ZSM-5 催化剂的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(4): 655–661.
- LIU Xin-hui, GUAN Dong-dong, JIANG Nan-zhe. Influence of ethanol on the synthesis of hexagonal platelet ZSM-5 by the seeded method[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2017, 33(4): 655–661.
- [28] HARJA M, CIMPEANU S M, DIRJA M, BUCUR D. Synthesis of zeolite from fly ash and their use as soil amendment[M]. Claudia Belviso, Intech Open, Zeolites-Useful Minerals, 2016: 44–59.
- [29] 谭可心, 栾国颜, 裴东寒. 纳米级 ZSM-5 分子筛的合成研究进展[J]. 应用化工, 2016, 45(12): 2354–2359.
TAN Ke-xin, LUAN Guo-yan, PEI Dong-han. Progress in synthesis of nano-ZSM-5 zeolite[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(12): 2354–2359.
- [30] SANG S, CHANG F, LIU Z, HE C, HE Y, XU L. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates[J]. Catalysis Today, 2003, 93/95: 729–734.
- [31] 邱峰. 某伊利石矿合成丝光沸石分子筛的实验研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2017.
QIU Feng. An experimental synthesis of mordenite with Illite[D]. Nanchang: Jiangxi University and Technology, 2017.
- [32] 陈艳艳, 于如军, 梁化, 刘薪蕾. 无晶种合成 ZSM-5 分子筛的研究[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2013(3): 14–17.
CHEN Yan-yan, YU Ru-jun, LIANG Hua, LIU Xin-lei. ZSM-5 zeolite synthesized in the absence of seed crystal[J]. Journal of Shandong University of Technology, 2013(3): 14–17.
- [33] 高敏, 刘春燕, 王刃, 郭洪臣. 在含乙醇的硅铝凝胶中合成 ZSM-5 沸石[J]. 化学通报, 2009, 72(12): 1097–1103.
GAO Min, LIU Chun-yan, WANG Ren, GUO Hong-chen. Synthesis of ZSM-5 zeolites from ethanol-containing aluminosilicate gels[J]. Chemistry, 2009, 72(12): 1097–1103.
- [34] 孙洪满, 王有和, 尹寒梅, 许本静, 厉阳, 阎子峰. 模板剂法水热合成高硅铝比 ZSM-5 分子筛[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(4): 1121–1126.
SUN Hong-man, WANG You-he, YIN Han-mei, XU Ben-jing, LI Yang, YAN Zi-feng. Synthesis of ZSM-5 zeolite with high molar ratio of silica to alumina by hydrothermal crystallization method with template[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2015, 34(4): 1121–1126.
- [35] CHENG Y, LIAO R H, LI J S, SUN X Y, WANG L J. Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the

- absence of organic template[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 206(1/3): 445–452.
- [36] YU Q, ZHANG Q, LIU J, LI C, CUI Q. Inductive effect of various seeds on the organic template-free synthesis of zeolite ZSM-5[J]. Crystengcomm, 2013, 38(15): 7680–7687.
- [37] 张珂, 柳云骐, 赵晋翀, 刘晨光. 硅藻土固相原位晶化合成梯级孔ZSM-5分子筛[J]. 非金属矿, 2011, 34(6): 1–5.
ZHANG Ke, LIU Yun-qi, ZHAO Jin-chong, LIU Chen-guang. Zeolitization of diatomite to prepare hierarchical porous ZSM-5 zeolite through solid phase in situ process[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(6): 1–5.
- [38] PAN F, LU X, WANG Y, CHEN S, WANG T, YAN Y. Synthesis and crystallization kinetics of ZSM-5 without organic template from coal-series kaolinite[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 184: 134–140.
- [39] MOHAMED R M, ALY H M, EL-SHAHAT M F, IBRAHIM I A. Effect of the silica sources on the crystallinity of nanosized ZSM-5 zeolite[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2005, 79(1/3): 7–12.
- [40] SARI Z G L V, YOUNESI H, KAZEMIAN H. Synthesis of nanasized ZSM-5 zeolite using extracted silica from rice husk without adding any alumina source[J]. Applied Nanoscience, 2015, 5: 737–745.

Hydrothermal synthesis of ZSM-5 using tin ore tailing as raw material

ZHANG Peng-ju, HUANG Tai-ming, HE Hua-jie, WEI Xia-xia, ZHAO Meng-meng, RUAN Le, TANG Fu-shun

(College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi,
Guilin 541004, China)

Abstract: The ZSM-5 zeolite was hydrothermally synthesized using non-ferrous metal tin ore tailings as raw material through ethanol green oriented method, and the influences of seed, synthesis pH, crystallization temperature, crystallization time and alcohol additives, etc. on synthetic product were investigated systematically by various physical and chemical methods, such as XRD, SEM, FT-IR, XRF, ICP, etc. The results show that the ZSM-5 products with high crystallinity, regular octahedron shape and good thermal stability can be hydrothermally synthesized from non-ferrous metal tin ore tailings by using ethanol green oriented method. In the synthesis system, both ethanol and crystal species can effectively accelerate the crystallization rate of crystals, but ethanol has no structural guidance. System pH plays a decisive role in the generating rate and purity of product. Higher crystallization temperature and longer crystallization time may lead to the appearance of heterocrystalline phase in the product. Ethanol and n-butyl alcohol in the system have little influence on the relative crystallinity and morphology of ZSM-5. High crystallinity and yield of ZSM-5 product can be obtained under the conditions of seed dosage $n(\text{seed})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.62\%$, $n(\text{alcohol})/n(\text{SiO}_2)_{\text{feed}}=0.50$, $\text{pH}=10.8$, crystallization temperature of 170 °C and time of 24 h, respectively.

Key words: tin ore tailings; recycling; ZSM-5; green synthesis; ethanol

Foundation item: Project(AB16380276) supported by the Guangxi Science and Technology, China

Received date: 2018-05-17; **Accepted date:** 2018-09-27

Corresponding author: TANG Fu-shun; Tel: +86-18907734789; E-mail: tfushun@163.com

(编辑 龙怀中)