

由粉煤灰水热合成方钠石及其表征

姚志通¹, 李海晏², 夏枚生¹, 叶 瑛¹, 张 路¹

(1. 浙江大学 理学院, 杭州 310027;

2. 浙江大学 动物科学学院, 杭州 310029)

摘 要: 利用粉煤灰通过水热合成反应合成了单一方钠石, 并对其进行了表征。经 XRD 分析, 合成产物为单一方钠石, 理想的结构式为 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_{24}$, 晶胞参数为 $a_0=0.889\text{ nm}$, $z=1$ 。经 SEM 观察, 合成产物为规则球形, 球形颗粒表面粗糙, 紧密连接; 合成的方钠石与原料粉煤灰化学组成最明显的变化是硅含量减少, S/A(SiO_2 与 Al_2O_3 质量比)由 2.3 降低至 2.0。红外光谱和差热分析均显示了合成产物中自由水的存在。

关键词: 粉煤灰; 方钠石; 水热合成; 模板剂; 表征

中图分类号: TB 32 文献标识码: A

Hydrothermal synthesis of sodalite from coal fly ash and its property characterization

YAO Zhi-tong¹, LI Hai-yan², XIA Mei-sheng¹, YE Ying¹, ZHANG Lu¹

(1. College of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. College of Animal Science, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: Sodalite was synthesized from coal fly ash through hydrothermal reaction and was characterized. The main crystal mineral in synthesized product is sodalite by XRD and its ideal chemical structure formula is $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_{24}$. The cell parameters are $a_0=0.889\text{ nm}$, $z=1$. The results show that the crystal structure of synthesized product is spherical and rough adhered to each other. The mass ratio of SiO_2 to Al_2O_3 decreases from 2.3 to 2.0 during the synthesis process compared to chemical compositions of coal fly ash and synthesized product. The FT-IR spectrum and DTA curves indicate there is the free water in the synthesized product.

Key words: coal fly ash; sodalite; hydrothermal synthesis; template; characterization

粉煤灰是以煤为燃料的火电厂排放的固体废物, 其主要成分为非晶形玻璃微珠、石英和莫来石以及少量未燃烧炭。我国每年排放近亿吨, 粉煤灰已经成为我国累积堆贮量和占用耕地最多的工业废物之一, 既占用大量耕地, 又对土壤、水资源和空气造成污染。自 20 世纪 80 年代以来, 在国家优惠政策的鼓励下, 我国粉煤灰的利用得到了发展, 符合国标 GB 1596—91 规定的 I 级和 II 级粉煤灰已用于水泥和混凝土。此外, 一些粉煤灰在建筑材料、筑路等领域

得到利用, 但总体属于低附加值、低技术含量的粗放式利用, 粉煤灰的积存也越来越多。因此, 研究新型粉煤灰资源化绿色技术刻不容缓。

以粉煤灰或粉煤灰提铝渣合成沸石、方钠石等产物不失为粉煤灰高附加价值再利用的途径之一, 有利于固体废弃物粉煤灰的资源化利用, 具有较好的环境和社会效益。方钠石晶体为 SOD 型结构, 具有六元环孔道窗口, 可以通过水热合成法制备成吸附剂和光致变色材料^[1-2]。BIBBY 等^[3]报道了在非水体系中纯

硅方钠石的合成,其中乙二醇(EG)既作为模板剂,又作为溶剂或分散介质。KEIJSPER等^[4]又以1,3,5-三氧环己烷(TR)为模板剂,在水热体系中合成了纯硅方钠石。van de GOOR等^[5]依据乙二醇和1,3,5-三氧环己烷结构的相似性,发现1,3-二氧环己烷(DI)同样可以诱导纯硅方钠石形成。BRAUNBARLH等^[6]分别在乙醇胺(EA)和乙二胺(ED)双功能体系中合成纯硅方钠石。但关于方钠石尤其是纯硅方钠石合成的研究报道,以非水体系且使用模板剂合成较多。本文作者以粉煤灰为原料,水热合成方钠石,并从晶体形貌、物相及化学组成、红外骨架振动和热行为等方面进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 原料

粉煤灰由杭州热电厂提供,化学组成如表1所列。

表1 粉煤灰及其合成产物的化学组成

Table 1 Chemical compositions of coal fly ash and synthesized product (mass fraction, %)

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	NaCO ₃	CaO	TiO ₂
Coal fly ash	50.5	35.9	-	4.6	1.5
Sodalite	18.5	15.7	22.7	5.1	0.1
Material	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	NaCl	S/A ¹⁾	
Coal fly ash	5.3	1.3	-	2.3	
Sodalite	-	-	3.8	2.0	

1) S/A is mole ratio of SiO₂ and Al₂O₃

1.2 粉煤灰的预处理

粉煤灰富含硅铝物质,为合成方钠石提供了物质基础,但粉煤灰中还含有少量炭质有机物、铁矿物组分和CaO等有害和无效杂质,影响合成产物的质量。其中,铁质是影响合成产物最主要的有害杂质,对白度影响极大,必须尽量去除。

粉煤灰预处理首先通过磁选法去除富铁杂质,然后焙烧,使粉煤灰活化。预处理的目的是去除炭质有机物和铁质,同时,尽可能地将硅铝化合物保留。焙烧是将粉煤灰中的硅铝物质在高温和碳酸钠、氯化钠助熔的条件下分解为合成方钠石所需的活性硅铝化合物,同时为后续水热合成过程提供必要的碱性环境。另外,通过焙烧可使炭质有机物烧失,提高产品白度。粉煤灰预处理的具体步骤如下:

1) 原料粉煤灰采用北京地质仪器厂WCF-2型多

用磁性分析仪进行梯度磁选,去除磁铁矿等杂质。

2) 磁选后的粉煤灰样品按粉煤灰、碳酸钠和氯化钠的质量比为1:1:0.2混合,置于坩锅中,在马弗炉中升温至850 °C,恒温1.5 h。

3) 粉煤灰焙烧产物采用1.5 mol/L的盐酸按固液比1:1酸溶2 h,在酸溶过程中加入少量低浓度EDTA和30% H₂O₂溶液并不断搅拌。加入氧化剂H₂O₂的目的是把粉煤灰中的低价态铁氧化为高价态铁,与酸反应生成可溶性盐而除去。加入螯合剂EDTA,使EDTA与铁质反应,可进一步提纯除杂。

4) 将滤渣过滤、洗涤、干燥,得到粉煤灰预处理样品。

1.3 方钠石的水热合成

方钠石水热合成的具体步骤如下:

1) 采用2 mol/L的NaOH溶液浸取粉煤灰预处理样品,同时,按粉煤灰预处理样品、氯化钠和碳酸钠的质量比为1:0.5:0.2加入氯化钠和碳酸钠。水浴加热至80 °C,恒温10 h,在碱溶过程中不断搅拌。碱溶的目的是使焙烧产物中的硅铝酸盐在碱性介质中分解,得到均匀的硅铝凝胶。

2) 碱溶后得到的硅铝酸凝胶必须经过一定的温度和时间陈化,才有利于方钠石的成核作用。碱溶结束后,将反应混合物置于不锈钢反应釜内,加热至120 °C水热晶化24 h。

3) 水热晶化结束后,经过滤、洗涤、干燥得到产物方钠石。

1.4 样品的表征

采用日本理学 D/max-II B 型 X 射线衍射仪(管电压为 40 kV,管电流为 34 mA,铜靶)鉴定样品的结晶成分。采用 KBr 压片法, Nicolet Nexus-670 型傅里叶转变红外光谱仪表征其红外吸收特征,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹。采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电镜观察样品的微观形貌,工作距离为 8.8~8.9 mm,电压为 5 kV。采用 ZRY-2P 型综合热分析仪器进行差热分析表征热行为。

2 结果与分析

2.1 晶体形貌及化学组成

粉煤灰及其合成产物的SEM像如图1和2所示。由图1可以看出,粉煤灰的形貌为球形玻璃微珠和不规则的熔融颗粒,球形微珠表面光滑。这主要是由于粉煤灰的无机成分在1 000 °C以上的高温下燃烧,然后,

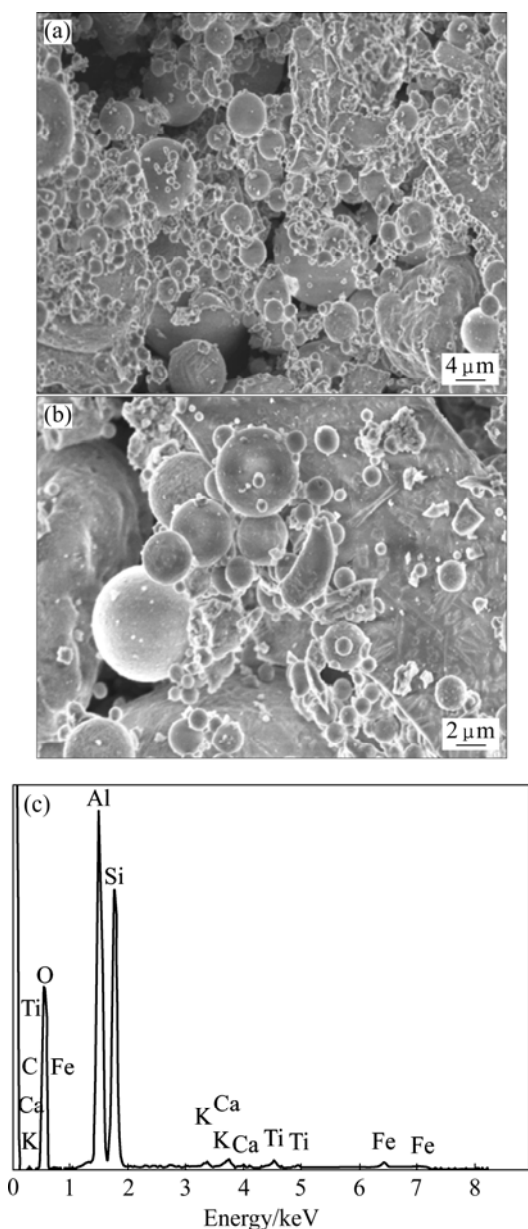


图1 粉煤灰的SEM和EDS谱

Fig.1 SEM images (a, b) and EDS (c) pattern of coal fly ash

在烟道中骤然降温，为减少表面张力而产生。MURAYAMA等^[7]的研究表明，在强碱性环境下进行水热合成过程中，粉煤灰颗粒先从表面开始溶解，硅和铝等物质被溶解到溶液中，随后，在残余颗粒表面沉积，进行结晶。由图2可见，合成产物晶型为规则的球形，结晶较为完全，球形颗粒表面粗糙，紧密连接。窦涛等^[8]报道在乙二醇体系中得到的方钠石呈立方体外形，而以乙醇胺为分散介质时合成的方钠石的晶体形貌为椭球形。冯芳霞等^[9]以乙二醇为模板，在乙二醇体系中合成的纯硅方钠石晶体形貌呈球形。邵长路等^[10]的实验结果表明，当体系中有邻苯二酚存在时得

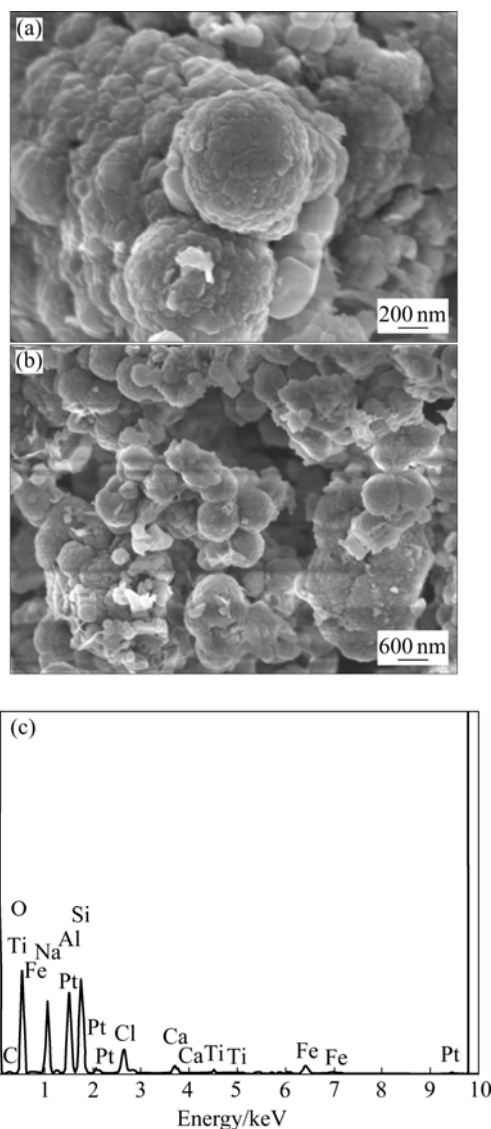


图2 合成产物的SEM和EDS谱

Fig.2 SEM images (a, b) and EDS (c) pattern of synthesized product

到的产物具有较大尺寸和完美形貌的单晶，而不加邻苯二酚时却得到尺寸很小的孪晶。方钠石晶体形貌可能与溶剂效应和所使用的模板剂有关。

粉煤灰及其合成产物的主要化学组成如表1所列。粉煤灰主要组分为氧化硅、氧化铝和氧化铁，总量占粉煤灰的85%以上。未测定的化学组分估计为硫等。合成产物与原料粉煤灰化学组成最明显的变化是硅的含量有所减少，S/A由2.3降低到2.0。此外，Ti、K和Fe含量也所减少。Fe含量的减少，一方面是由于预处理过程中采用反复磁选将富铁质除去，在酸溶过程中加入H₂O₂和EDTA，把粉煤灰中的低价态铁氧化为高价态铁，与酸反应生成可溶性盐，EDTA又与铁螯合，从而被滤去。另一方面是钠含量有所增加，这是由于

水热合成在NaOH溶液介质中, 同时还添加了NaCl和Na₂CO₃, 钠在离子交换过程中达到饱和而保留在产物中。

2.2 X射线衍射分析

粉煤灰及其预处理与合成产物的X射线衍射图谱分别见图3~5。由图3可以看出, 粉煤灰的主要晶相为莫来石和石英相, 由于粉煤灰经高温迅速冷却, 因此, 玻璃相在粉煤灰中占有很大比例。图3中在10°~25°的区域出现比较宽大的衍射峰, 标志着玻璃相的存在。由图4可以看出, 粉煤灰中莫来石的特征衍射峰已经消失, 主要物相是霞石, 夹杂有方钠石和氯化钠。由图5可以看出, 合成产物方钠石特征峰明显, 晶相单一。方钠石理想的结构式为Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂₄, 其JCPDS代码为73-1733, 属等轴晶系, 空间群为P-43 m。晶胞参数为a₀=0.889 nm, z=1。具体XRD数据如表2所列。

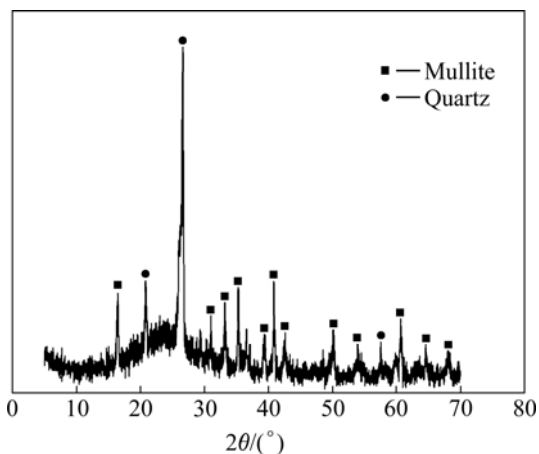


图3 粉煤灰的 XRD 谱
Fig.3 XRD pattern of coal fly ash

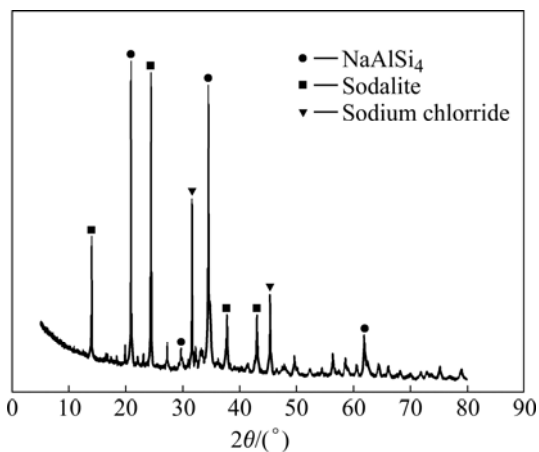


图4 粉煤灰预处理样品的 XRD 谱
Fig.4 XRD pattern of coal fly ash pre-treatment

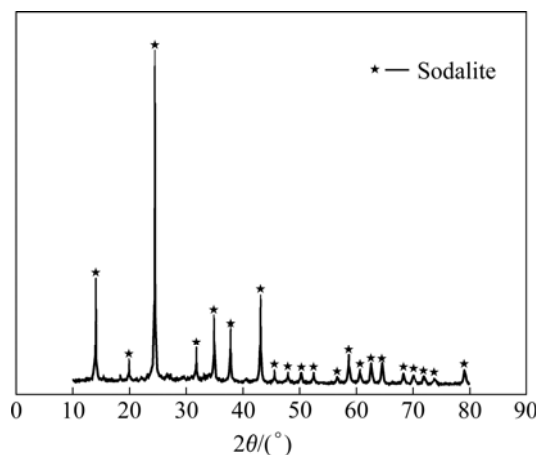


图5 合成产物方钠石的 XRD 谱
Fig.5 XRD pattern of synthesized sodalite

表2 合成产物方钠石的X射线衍射谱

Table 2 XRD pattern of synthesized sodalite

(hkl) index	d-spacing/nm	I/I ₀ ¹⁾
211	0.363 33	100
110	0.629 37	29.5
411	0.209 70	28.8
114	0.256 87	20.7
321	0.237 69	17.4
310	0.281 34	10.5
440	0.157 20	9.3
611	0.144 27	7.3
600	0.148 23	6.7

1) I is characteristic intensity from sample; I₀ is intensity from pure element.

2.3 合成产物方钠石的红外光谱分析

合成产物方钠石的红外光谱如图6所示。从图6可

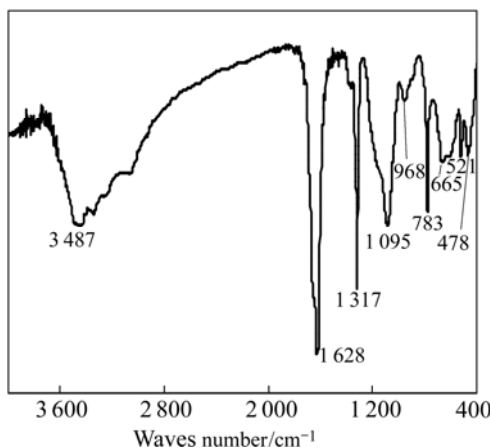


图6 合成产物方钠石的红外光谱
Fig.6 FT-IR spectrum of synthesized sodalite

可以看出,在 $3\ 487\ \text{cm}^{-1}$ 附近有一吸收带,属于水分子的伸缩振动带;在 $1\ 628\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收带为水分子的弯曲振动带,这些反映了方钠石结构中自由水的存在。另外,在 $1\ 317\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 095\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰对应方钠石反对称(Mas)Si-O-Si伸缩振动, $968\ \text{cm}^{-1}$ 、 $783\ \text{cm}^{-1}$ 和 $665\ \text{cm}^{-1}$ 对称(Ms)伸缩振动。 $521\ \text{cm}^{-1}$ 和 $478\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰则分别是由Si—O的弯曲振动和Al—O的伸缩振动引起的^[11-12]。

2.4 合成产物方钠石的差热分析

粉煤灰和合成产物方钠石的DTA曲线如图7所示。原料粉煤灰在整个过程中出现明显的吸热峰和放热峰,在 $350\ ^\circ\text{C}$ 和 $420\ ^\circ\text{C}$ 左右由于原料的脱水吸热反应产生了连续的吸热峰;在 $820\ ^\circ\text{C}$ 左右,由于粉煤灰中 CaCO_3 分解出现了显著的吸热峰。在 $700\ ^\circ\text{C}$ 左右出现明显的放热峰可归因于粉煤灰中固定碳的燃烧放热反应^[13-14]。合成产物方钠石在 $160\ ^\circ\text{C}$ 有一个明显的吸热峰,是由于方钠石的脱水吸热反应。在 $260\ ^\circ\text{C}$ 和 $440\ ^\circ\text{C}$ 处的放热峰可能是残留在方钠石中的少量硅胶相转变的结果。 $800\ ^\circ\text{C}$ 左右的放热峰是方钠石晶体结构破坏,晶格能释放的结果。

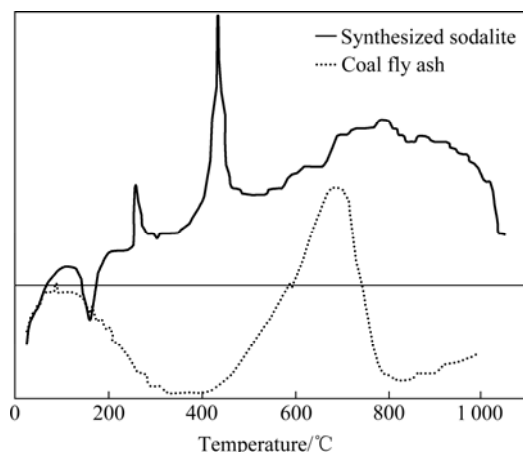


图7 粉煤灰和合成产物方钠石的DTA曲线

Fig.7 DTA curves of coal fly ash and synthesized sodalite

目前,关于方钠石合成的研究报道,大多使用模板剂在非水体系合成。模板剂在分子筛合成过程中起着模板作用、结构导向作用、空间充填作用和平衡骨架电荷作用^[15]。就模板剂与分子筛合成结果间的关联而言,一种模板剂可以合成多种结构的分子筛,它突显了合成过程中胶凝条件所起的重要作用。OH⁻浓度、凝胶老化时间、晶化温度和晶化时间等都可能成为影响合成结果的因素。同时,一种分子筛可以由多种模板剂合成。对于这种情况,模板剂主要起空间充填作

用,对分子筛结构的形成并无至关重要的贡献。这几种模板剂一般具有类似的特征如尺度、形状、碱度等。但某些分子筛只为极有限的模板剂,甚至只在唯一与之相配的模板剂作用下才能成功合成^[16]。KEIJSPER等^[4]和van de GOOR等^[5]分别利用1, 3, 5-三氧环己烷(TR)、1, 3-二氧环己烷(DI)为模板合成了纯硅方钠石,这些模板剂结构具有相似性,说明方钠石合成可由多种模板剂来合成。冯芳霞等^[9]认为模板剂在纯硅方钠石合成中起着双重作用。一方面,影响方钠石的凝胶或成核过程。即在其周围将硅—氧四面体组织成具有一定几何结构的单元,这些结构单元为进一步成核和晶体生长提供了必要的物种;另一方面,在合成过程中降低了反应物的化学能。本研究未使用模板剂水热合成了单一方钠石,说明方钠石可通过多种体系合成。另外,合成产物方钠石的XRD衍射峰位置和相对强度与JCPDS代码73-1733衍射数据基本吻合;晶胞参数为 $a_0=0.889\ 0\ \text{nm}$,而冯芳霞等^[9]报道的纯硅方钠石的晶胞参数为 $0.882\ 8\ \text{nm}$ 。本研究合成的方钠石晶型为规则的球形,结晶较为完全,球形颗粒表面粗糙,紧密连接。窦涛等^[8]报道在乙二醇体系中得到的方钠石呈立方体外形,而以乙醇胺为分散介质时合成的方钠石的晶体形貌为椭球形。冯芳霞等^[9]以乙二醇为模板,在乙二醇体系中合成的纯硅方钠石晶体形貌呈球形,究其原因可能是方钠石合成中存在着溶剂效应,不同合成体系中晶体生长机制存在差异。另外,实验过程中的碱液浓度、晶化温度和晶化时间等也是影响方钠石晶体形貌的因素。

3 结论

1) 原料粉煤灰的主要晶相为莫来石和石英相。在碱性介质、水热合成过程中莫来石和石英逐渐溶解,特征峰消失。粉煤灰合成的方钠石特征峰明显,晶相单一,理想的结构式为 $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_{24}$ 。

2) 粉煤灰的形貌为球形玻璃微珠和不规则的熔融颗粒,球形微珠表面光滑。合成产物方钠石晶型为规则的球形,结晶较为完全,球形颗粒表面粗糙,紧密连接。

3) 在 $3\ 487\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 628\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰分别为水分子的伸缩和弯曲振动带。

4) 原料粉煤灰和合成产物方钠石的DTA曲线差异明显。粉煤灰在 $350\ ^\circ\text{C}$ 和 $420\ ^\circ\text{C}$ 左右由于原料的脱水吸热反应产生了连续的吸热峰;在 $820\ ^\circ\text{C}$ 左右,由于粉煤灰中 CaCO_3 分解出现了显著的吸热峰;在

700 °C左右出现明显的放热峰可归因于粉煤灰中固定碳的燃烧放热。合成产物方钠石在160 °C存在1个明显的特征吸热峰,是方钠石的脱水吸热反应所致;260 °C和440 °C的放热峰可能是残留在方钠石中的少量硅胶相转变的结果;800 °C左右的放热峰是方钠石晶体结构破坏,晶格能释放的结果。

REFERENCES

- [1] 龙英才. 光致变色材料方钠石的合成[J]. 复旦学报: 自然科学版, 1994, 33(1): 17-21.
LONG Ying-cai. Synthesis of photochromic sodalite[J]. Journal of Fudan University: Natural Science, 1994, 33(1): 17-21.
- [2] 马英冲, 徐云鹏, 王少君, 王炳春, 田志坚, 余加祐, 林励吾. 室温离子液体中合成方钠石的研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(4): 739-741.
MA Ying-chong, XU Yun-peng, WANG Shao-jun, WANG Bing-chun, TIAN Zhi-jian, YU Jia-you, LIN Li-wu. Synthesis of sodalite in room-temperature ionic liquid[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(4): 739-741.
- [3] BIBBY D M, DALE M P. Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems[J]. Nature, 1985, 317(12): 157-158.
- [4] KEIJSPER J, OUDEN C J J, POST M F M. Synthesis of high-silica sodalites from aqueous systems; a combined experimental and model-based approach[J]. Stud Surf Sci Carat, 1989, 49B: 237-247.
- [5] van de GOOR G, BEHRENS P, FELSCHE J. A new silica sodalite prepared by using 1, 3-dioxolane as a template[J]. Microporous Mater, 1994, 2: 493-500.
- [6] BRAUNBARTH C M, BEHRENS P, FELSCHE J, VAN DE GOOR G, WILDERMUTH G, ENGELHARDT G. Synthesis and characterization of two new silica sodalites containing ethanolamine or ethylenediamine as guest species: $[C_2H_7NO]_2[Si_6O_{12}]_2$ and $[C_2H_8N_2]_2[Si_6O_{12}]_2$ [J]. Zeolites, 1996, 16(2): 207-217.
- [7] MURAYAMA N, YAMAMOTO H, SHIBATA J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 64: 1-17.
- [8] 窦涛, 冯芳霞, 王晓钟, 萧墟壮, 曹景慧, 刘建宇, 钟炳. 沸石合成过程中的溶剂效应[J]. 燃料化学学报, 1996, 24(4): 372-374.
DOU Tao, FENG Fang-xia, WANG Xiao-zhong, XIAO Yong-zhuang, CAO Jing-hui, LIU Jian-yu, ZHONG Bing. Solvent effect in zeolite synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1996, 24(4): 372-374.
- [9] 冯芳霞, 窦涛, 萧墟壮. 纯硅方钠石的合成及表征[J]. 石油学报: 石油加工, 1997, 13(4): 111-115.
FENG Fang-xia, DOU Tao, XIAO Yong-zhuang. Synthesis and characterization of silica-sodalite[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 1997, 13(4): 111-115.
- [10] 邵长路, 石鑫, 陈彬, 裘式纶. 邻苯二酚在合成全硅方钠石分子筛大单晶中的螯合效应[J]. 分子科学学报, 2001, 17(2): 82-86.
SHAO Chang-lu, SHI Xin, CHEN Bin, QIU Shi-lun. The role of pyrocatechol in the synthesis of large single crystals of silica-sodalite zeolites[J]. Journal of Molecular Science, 2001, 17(2): 82-86.
- [11] 邓红梅, 曾文明, 陈念贻. 氧化铝生产中“硅渣”的组成和结构研究[J]. 金属学报, 1996, 32(12): 1248-1251.
DENG Hong-mei, ZENG Wen-ming, CHEN Nian-yi. Composition and crystal structure of Na-Al silicate slime in alumina production[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1996, 32(12): 1248-1251.
- [12] CARPENTER M, CELLAI D. Microstructures and high-temperature phase transitions in kalsilite[J]. American Mineralogist, 1996, 81: 561-584.
- [13] 林宗寿, 胡明翊. 差热法测定生料煤含量的实验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2002, 24(4): 28-31.
LIN Zong-shou, HU Ming-yi. Study on testing of coal quantity in cement raw materials by differential thermal analyzing[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2002, 24(4): 28-31.
- [14] FAN Yue-ming, YIN Su-hong, WEN Zhi-yun, ZHONG Jing-yu. Activation of fly ash and its effects on cement properties[J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29: 467-472.
- [15] 李天文, 周国成, 林朝阳, 刘明刚. 模板剂在分子筛合成中的作用[J]. 化工中间体, 2006(11): 16-19.
LI Tian-wen, ZHOU Guo-cheng, LIN Zhao-yang, LIU Ming-gang. Effect of template in molecular sieves synthesis[J]. Chemical Intermediate, 2006(11): 16-19.
- [16] 朱水平, 金庆华, 李宝会, 王利军, 王敬中, 丁大同. 模板剂在分子筛合成过程中的作用机理[J]. 无机化学学报, 1999, 15(3): 63-67.
ZHU Shui-ping, JIN Qing-hua, LI Bao-hui, WANG Li-jun, WANG Jing-zhong, DING Da-tong. Mechanism of template during the synthesis of zeolites[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 1999, 15(3): 63-67.

(编辑 李艳红)