

# 水热条件下利用微波加热从粉煤灰合成沸石研究

郭永龙<sup>1</sup>, 王焰新<sup>2</sup>, 蔡鹤生<sup>2</sup>, 杨志华<sup>2</sup>

(1. 中国矿业大学煤炭资源教育部重点实验室, 北京 100083; 2. 中国地质大学工程学院, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 着重选用 NaOH 水溶液为反应前驱物, 通过改变反应温度、NaOH 浓度与合成时间等参数, 在水热条件下利用微波加热直接对粉煤灰进行晶化, 合成得到了浊沸石、菱沸石、NaPl 沸石 3 种沸石。粉煤灰转化为沸石率约 15%~40%。研究表明: (1) 反应体系在 15 min 左右即有合成沸石产生, 30 min 左右合成沸石转化率达到最佳; (2) 为保证沸石晶核生成和晶体的生长, 反应体系的溶液/粉煤灰比不应低于 2.5; (3) 在溶液/粉煤灰比为 2.5 时, 应控制加热时间在 30 min 左右。

**关键词:** 粉煤灰; 水热反应; 微波; 合成沸石。

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 1000-2383(2003)05-0517-05

**作者简介:** 郭永龙(1963—), 男, 高级工程师, 2002 年中国地质大学(武汉)毕业, 获工学博士学位, 主要从事固体废物处置与利用方面的研究工作。E-mail: guoyonglong2002@163.com

粉煤灰是以煤为燃料火力发电厂排放的固体废物, 其处置和利用问题一直为人们所关注。自 Holler 和 Wirsching<sup>[1]</sup> 于 1985 年报道利用粉煤灰在水热条件下合成类似于火山灰物质的沸石以来, 人们通过改变不同的实验参数, 利用高压釜加热方式, 探索从粉煤灰合成沸石<sup>[2~5]</sup>, 已获得了至少 15 种以上的合成沸石, 并使合成样品结晶相中粉煤灰转化为沸石的比率提高到 60% 左右。近年来, 合成沸石已开始用于环境污染控制<sup>[6,7]</sup>。利用高压釜加热方式从粉煤灰合成沸石, 其合成温度一般为 80~200 °C, 合成时间一般为 24~48 h。基于以上研究, Querol 等<sup>[8]</sup> 发明并采用微波加热从粉煤灰合成了沸石, 使合成时间大为缩短, 30 min 即可合成沸石。本研究尝试利用微波加热从粉煤灰合成沸石, 并对其合成影响因素作深入探讨。

## 1 合成沸石实验

### 1.1 实验材料

利用粉煤灰合成沸石的原料主要有 3 种, 即粉煤灰、碱与水。本次研究选用华中某热电厂的粉煤

灰, 其化学成分分析结果见表 1。其  $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  为 1.52, 属富 Al 低  $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  比粉煤灰。 $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  是决定从粉煤灰合成沸石的品质和应用价值的一个重要参数。据 Holler 和 Wirsching<sup>[1]</sup> 研究, 利用低  $w(\text{SiO}_2)/w(\text{Al}_2\text{O}_3)$  比粉煤灰合成得到的沸石具有较大的孔隙比, 对阳离子具有较高的交换容量, 同时对极性分子也具有较高的吸附选择性。

碱对水热合成反应起着决定性的作用。Murayama 等<sup>[4]</sup> 曾分别采用 NaOH、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和 KOH 对粉煤灰进行了水热合成沸石研究。结果表明在水热合成反应体系中, NaOH 对粉煤灰的溶解能力最强, 粉煤灰转化为沸石率也最高, KOH 次之,  $\text{NaCO}_3$  最差。Fernandez-Pereira 等<sup>[5]</sup> 也用同样浓度的 NaOH、KOH 处理粉煤灰, 在 NaOH 溶液中 Si 的溶出量达到 15.6 g/L, 而在 KOH 溶液中只有 8.8 g/L。此外, 用同样浓度的 NaOH 和 KOH 处理粉煤灰, 水热反应 24 h 后, 在 NaOH 溶液中得到的沸石转化率为 40%, 在 KOH 溶液中得到沸石转化率仅为 20%。因此, 本次研究为便于与国际类似实验结果进行比较, 只选用 NaOH 一种碱(分析纯 NaOH)。实验中用水直接采用自来水。

### 1.2 实验原理

沸石结构的基本单元是  $[\text{SiO}_4]$  和  $[\text{AlO}_4]$  四面

体,其中心被 1 个 Si 或 Al 原子占据,4 个顶点被 O 原子占据.每个氧原子由 2 个四面体共用.沸石理想的化学表达式为  $M_{x/n}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot pH_2O$ ,其氧化物表达式为  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$ .其中 M 是 (Na, K, Li) 和/或 (Ca, Mg, Ba, Sr),  $n$  是阳离子电荷数;  $y/x=1\sim 6$ ,  $p/x=1\sim 4$ .

天然沸石中的  $w(Si)/w(Al)$  范围为 1~6. 据计算,反应所用粉煤灰中  $w(Si)/w(Al)$  约为 1.29,在天然沸石  $w(Si)/w(Al)$  1~6 的范围内,符合沸石化学组分所需比例.

微波频率大约在 300 MHz~300 GHz,即波长在 100~0.1 cm 范围内的电磁波.微波加热不同于一般的常规加热方式,微波加热是材料在电磁场中由介质损耗而引起的体加热.由于微波具有对物质高效、均匀的加热作用,同时化学反应的速率与温度又有显著的关系,因此人们自然联想到将微波应用于化学反应以提高反应速率.近年来大量的实验已证实微波可以极大地提高一些化学反应的反应速率,使一些在通常条件下不易进行的反应迅速进行.基于微波体加热的特性,有可能使反应体系在较短时间内被均匀地加热,促进晶核的萌发,加速晶化速率,实现沸石的微波合成.

### 1.3 实验方案

**1.3.1 设备与仪器** 选用 WLD<sub>1</sub>S-2 型微波炉(设备)1 台,1 000 mL、50 mL 烧杯若干,30 cm(长)×20 cm(宽)×6 cm(深)塑料盘 4 个.

**1.3.2 实验参数** 共实验 4 组不同参数的基样.第 1 组容器采用 1 000 mL 烧杯,第 2 组采用 50 mL 烧杯.第 1 组每一个样的实验参数如表 2 所示;在第 1 组实验的基础上,取其中粉煤灰转化为沸石率最高者作为第 2 组的参数,第 2 组每一个样的实验参数如表 2 所示;第 3 组与第 4 组的实验参数则以第 1 组与第 2 组的实验情况确定,见后详述.本研究中加热时间的确定,除第 2 组外,其余各组均以上部水溶液蒸干为限.

**1.3.3 合成沸石样品测定方法** 采用 X 射线粉晶衍射分析.

## 2 实验结果及分析

### 2.1 实验结果

利用微波加热从粉煤灰合成沸石实验第 1 组与第 2 组的实验结果如表 2 所示.由表 2 可见,通过对利用微波加热从粉煤灰合成沸石样品进行 X 射线粉晶衍射分析,合成实验可得到浊沸石(laumontite)、菱沸石(chabazite)和 NaP1 沸石(NaP1)3 种沸石.每个样品只生成一种沸石,其转化率为 15%~40%.

### 2.2 实验结果分析

**2.2.1 关于合成参数与实验条件对合成沸石品种及转化率的综合影响** 由表 2 第 1 组实验可见,该组 4 个样的实验参数不同,但合成反应都在同一条

表 1 粉煤灰的化学组分

Table 1 Chemical composition of fly ash used in this experiment

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ti <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	烧失量
49.20	32.37	4.28	0.84	5.22	0.66	1.22	1.29	0.45	0.03	0.04	4.40

表 2 第 1 组与第 2 组的实验参数与实验结果

Table 2 Experiment parameters and results of groups 1 and 2

分组	编号	水溶液/ mL	粉煤灰/ g	液/固比	NaOH 浓度/ (mol·L <sup>-1</sup> )	合成 温度/°C	加热 时间/min	沸石名称	化学表达式	转化率/ %
第 1 组	1	1 000	400	2.5	1.5	61~95	120	浊沸石	Ca <sub>4</sub> Al <sub>8</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>48</sub> ·16H <sub>2</sub> O	40
	2	1 000	400	2.5	2.0	61~95	120	菱沸石	(Ca, Na <sub>2</sub> K <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>24</sub> ·12H <sub>2</sub> O	30
	3	1 000	500	2.0	1.0	61~95	120	—	—	0
	4	1 000	500	2.0	2.0	61~95	120	—	—	0
第 2 组	1	50	20	2.5	1.5	76~94	5	—	—	0
	2	50	20	2.5	1.5	76~94	15	NaP1 沸石	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>32</sub> )·16H <sub>2</sub> O	15
	3	50	20	2.5	1.5	76~94	30	NaP1 沸石	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>32</sub> )·16H <sub>2</sub> O	30
	4	50	20	2.5	1.5	76~94	60	NaP1 沸石	Na <sub>8</sub> (Al <sub>8</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>32</sub> )·16H <sub>2</sub> O	20

注:“—”表示没有合成沸石产生.

件下完成。结果表明,不同的实验参数和相同的实验条件下,微波水热合成沸石的品种及转化率不同。例如,在第1组第1个样中,当溶液/粉煤灰比(L/S)为2.5,NaOH浓度为1.5 mol/L时,微波水热合成得到的是浊沸石,粉煤灰转化为沸石率约40%;第2个样,当L/S为2.5不变,将NaOH浓度改为2.0 mol/L时,微波水热反应得到的是菱沸石,粉煤灰转化为沸石率约30%。这也同时说明NaOH浓度大小对合成沸石的品种及转化率有影响。第3,4个样的L/S分别为2.0,NaOH浓度分别为1.0,2.0 mol/L,微波水热反应没有合成沸石产生。

由表2第2组实验可见,该组4个样的实验参数和实验条件一致,只是合成时间不同,结果表明,相同的实验参数和相同的实验条件,不论合成时间多长,微波水热合成的沸石只是转化率不一样,但其合成沸石品种完全相同。当时间由15,30到60 min变化时,其转化率分别约为15%,30%,20%,而沸石品种却只有NaP1沸石一种。

由表2第1组第1个样和第2组4个样的实验可见,其实验参数都一样,L/S和NaOH浓度分别为2.5,1.5 mol/L,但反应条件不一样,前者反应容器为1000 mL烧杯,合成温度为61~95℃;后者反应容器为50 mL烧杯,合成温度为76~94℃。结果表明,相同的实验参数与不同的实验条件,微波水热合成的沸石品种及转化率也不同。前者微波水热合成得到的是浊沸石,粉煤灰转化为沸石率约40%;后者微波水热反应得到的是NaP1沸石,粉煤灰转化为沸石率为15%~30%。

**2.2.2 关于溶液/粉煤灰(L/S)比对合成沸石晶核生成的影响** 由表2可见,第1组的第1个和第2个试样的溶液/粉煤灰比为2.5,第3个和第4个样的溶

液/粉煤灰比为2.0,显然,容器中上部水的深度前者要大于后者,所以前者合成时间充分,不仅有沸石生成,而且粉煤灰转化为沸石率达30%~40%。而后者几乎没有合成沸石产生。为了进一步探讨这个问题,我们将第1组4个样的溶液/粉煤灰比由2.5改为2.0,并分别采用一30 cm(长)×20 cm(宽)×6 cm(深)的塑料盘盛装基样,作为第3组实验。此外,将第2组4个样的溶液/粉煤灰比也由2.5改为2.0,仍用50 mL烧杯盛装基样,作为第4组实验,显然,静置后的水深均要比第1组与第2组原来烧杯中的水深要浅。同时,将两组每4个样的NaOH浓度依次调整为0.5,1.0,1.5,2.0 mol/L。实验结束后取样经X射线粉晶衍射分析,两组实验每个样品中的矿物相皆为莫来石,而未见任何沸石。第3组和第4组的实验参数和实验结果分别如表3所示。综上所述,用微波炉加热从粉煤灰合成沸石,其溶液/粉煤灰(L/S)比和在盛装基样的容器内保持一定的水深是一个重要的参数和条件。它不仅直接关系到在一定时间内保证水热合成反应正常进行并促使合成沸石晶核形成、晶体生长充分完成,而且还直接关系到合成沸石的转化率及合成沸石的稳定性(合成沸石晶体离溶)。

**2.2.3 关于合成时间(t)对合成沸石转化率的影响**

从表2第2组结果看,水热合成得到的沸石其合成时间长短与粉煤灰转化为沸石的效率并不呈对应关系,体系中随着合成时间的增长,粉煤灰转化为沸石率由30 min时的约30%下降到60 min时的约20%,即合成时间愈长,粉煤灰转化为沸石率反而降低。导致这种结果的原因可能与反应体系L/S变化有关。

在第2组实验过程中,笔者观察到一个现象,随着微波加热的开始,温度在约5 min的短时间内突然上升,然后稳定,约30 min后则突然下降,直至实

表3 第3组与第4组的实验参数与实验结果

Table 3 Experiment parameters and results of groups 3 and 4

分组	编号	水溶液/mL	粉煤灰/g	液/固比	NaOH 浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	合成温度/℃	加热时间/min	合成沸石相	沸石转化率/%
第3组	1	1000	500	2.0	0.5	53~97	80	—	0
	2	1000	500	2.0	1.0	53~97	80	—	0
	3	1000	500	2.0	1.5	53~97	80	—	0
	4	1000	500	2.0	2.0	53~97	80	—	0
第4组	1	50	25	2.0	0.5	63~89	50	—	0
	2	50	25	2.0	1.0	63~89	50	—	0
	3	50	25	2.0	1.5	63~89	50	—	0
	4	50	25	2.0	2.0	63~89	50	—	0

注:“—”表示没有合成沸石产生。

验结束,其反应体系温度变化见图 1。

金钦汉<sup>[9]</sup>研究表明,水为极性溶剂,具有过热现象。水在微波照射下,在 3 min 内温度可呈直线上升,然后稳定。在微波场中,由于能量在体系内部直接转化“供热”,而蒸发又需消耗大量的热能,此时体系的温度将不再上升,即液体物质有一固定的沸点,从而使反应体系温度在一段时间保持稳定。为了证明这一点,笔者也用 1 000 mL 的水做了微波辐射加热实验,可明显看到这一现象,5 min 内其水温基本呈直线上升,约 5 min 后,温度趋于稳定,其水温变化见图 2。这一现象也与从粉煤灰合成沸石反应体系的前期升温过程(图 1)基本一致。

金属氧化物与微波场的作用可分为 3 种基本类型<sup>[9]</sup>。在粉煤灰中主要化学组分以第 3 类物质为主,如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  等。第 3 类物质在微波场中升温很慢或基本上不升温,它们对微波是透明的。

我们知道,从粉煤灰合成沸石是以水为加热介质进行的水热合成反应。反应体系中,当粉煤灰、 $\text{NaOH}$  和水经混合搅拌成混合物并静置后,由于混合物主要为粉煤灰,比重比水大,在重力作用下,将形成分层,即:上部为  $\text{NaOH}$  水溶液,下部为含有  $\text{NaOH}$  和第 3 类金属氧化物的粉煤灰混合物。在反应

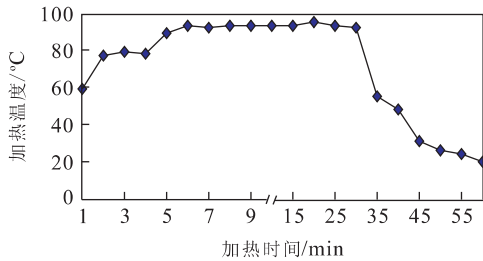


图 1 利用微波加热从粉煤灰合成沸石实验反应体系温度随时间的变化

Fig. 1 Change of reaction system temperature with heating time of synthesis of zeolites from fly ash by microwave assisted hydrothermal alkaline activation

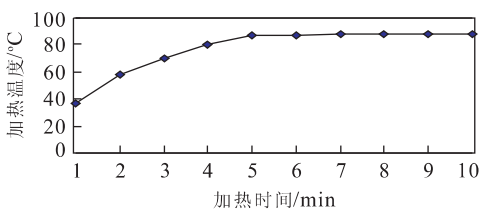


图 2 利用微波加热水温随时间的变化

Fig. 2 Change of water temperature with heating time by microwave assisted

体系中,溶液/粉煤灰(L/S)比是加热时间( $t$ )的函数,随着微波加热的继续,水不断地蒸发,因而 L/S 逐渐变小,体系上部的溶液(水)深度也就会逐渐降低。

因此,在从粉煤灰合成沸石的反应过程中,当反应开始后,体系的水作为加热介质吸收微波急剧升温,达到沸点后,又因水的过热现象而趋于稳定,随着水量蒸发、水深降低,微波直接作用于反应体系下部粉煤灰混合物,体系升温作用由极性分子水的作用而过渡到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等第 3 类物质,由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  等升温很慢或基本不升温,而微波又是材料在电磁场中由介质损耗而引起的体加热,所以体系温度即呈下降趋势。

在这一反应过程中,随着反应体系水量的减少,温度降低,不仅使水热反应的条件遭到破坏,使沸石晶体停止生长,而且对于一些正在生成或结构不稳定的沸石,由于水量的蒸干还可使已形成的沸石晶体中的“沸石水”因继续加热而逸出,使混合晶体分解(固液体离溶),从而使已合成沸石转化率随合成时间延长而降低。

### 2.3 实验参数分析

由表 2 可见,第 2 组在合成反应 30 min 时,粉煤灰转化为  $\text{NaPl}$  沸石率已达到 30% 左右,而第 1 组在微波加热 120 min 后,第 1 个样水热合成所产生的浊沸石的转化率也仅为 40% 左右,第 2 个样水热合成产生的菱沸石的转化率也仅为 30% 左右,单就转化率而言,仅比第 2 组加热反应 30 min 所产生的  $\text{NaPl}$  沸石高出约 0%~10%。因此,从经济的角度考虑,合成时间以 30 min 为宜,实际上这一点与 Querol 等<sup>[8]</sup>得到的结论基本一致。基于以上分析,笔者可以得出采用微波加热从粉煤灰合成沸石的相对最佳参数为:溶液/粉煤灰比大于 2.5,合成时间为 30 min,  $\text{NaOH}$  浓度为 1~2 mol/L,合成温度为 77~92 °C (或近似取 80~95 °C)。

## 3 结论

(1) 水热条件下利用微波加热直接对华中某热电厂粉煤灰进行晶化,合成得到了浊沸石、菱沸石、 $\text{NaPl}$  沸石 3 种沸石。粉煤灰转化为沸石率约 15%~40%; 相对最佳合成参数为溶液/粉煤灰比大于 2.5,合成时间为 30 min,  $\text{NaOH}$  浓度为 1~2 mol/L,合成温度为 80~95 °C。(2) 反应体系在约 15 min 即有合成沸石产生,约 30 min 合成沸石转化

率达到最佳;(3)溶液/粉煤灰比是一个重要参数,若欲保持体系中晶核的生成和晶体充分生长,反应体系的溶液/粉煤灰比应不低于2.5;(4)在溶液/粉煤灰比为2.5时,应控制加热时间在30 min左右,否则随着加热进行,溶液/粉煤灰比减小,水位降低,微波将穿透水层直接作用于粉煤灰中占主要组分的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2$ 等不升温或基本不升温的第3类物质而导致反应体系温度下降,从而导致反应体系水热反应遭到破坏,降低沸石转化率。

#### 参考文献:

- [1] Holler H, Wirsching U. Zeolite formation from fly ash [J]. *Fortschr Miner*, 1985, 63(1): 21—43.
- [2] Siger A, Bergaut V. Contain exchange properties of hydrothermal treated coal fly ash [J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29: 1748—1753.
- [3] Steenbruggen G, Holiman G G. The Synthesis of zeolites from fly ash and the properties of the zeolite products [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1998, 62 (1—3): 305—309.
- [4] Murayama N, Yamamoto H, Shibata J. Zeolite synthesis from coal fly ash by hydrothermal reaction using various alkali sources [A]. PROGRES workshop on novel products from combustion residues [C]. Morella, Spain: EC Thematic Network, 2001. 137—142.
- [5] Fernandez-Pereira C, Luna Galiano Y, Vale J, et al. Zeolitisation of pulverized coal fly ash: Utilization of the resulting materials as immobilizing agent of metallurgical waste [A]. PROGRES workshop on novel products from combustion residues [C]. Morella, Spain: EC Thematic Network, 2001. 181—186.
- [6] Querol X, Moreno N, Umana J C, et al. Application of zeolitic material synthesis from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77: 292—298.
- [7] Juan R, Hernandez S, Querol X, et al. Zeolitic material synthesized from fly ash: Use as cationic exchanger [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2002, 77: 299—304.
- [8] Querol X, Alastuey A, Lopez-Soler A, et al. A fast method for recycling fly ash: Microwave-assisted zeolite synthesis [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997, 31(9): 2527—2533.
- [9] 金钦汉. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 89—93, 110—117.
- JIN Q H. Microwave chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1999. 87—93, 110—117.

## Synthesis of Zeolites from Fly Ash by Microwave Assisted Hydrothermal Alkaline Activation

GUO Yong-long<sup>1</sup>, WANG Yan-xin<sup>2</sup>, CAI He-sheng<sup>2</sup>, YANG Zhi-hua<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Coal Resources, Ministry of Education, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China; 2. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** NaOH water solution is chosen as an original reactant by changing the parameters such as activation temperature, thickness of NaOH water solution and synthesis time. In addition, the fly ash can be heated up and directly crystallized, on the condition of hydrothermal alkaline activation, by using microwave. As a result, three kinds of zeolites are synthesized: laumontite, chabazite and NaP1 zeolites. The ratio of translating fly ash into zeolites is 15%—40%. The research shows the following three results: (1) zeolites can be synthesized for about 15 min, and the best ratio of translating fly ash into zeolites can be achieved for about 30 min. (2) In order to pretest the formation of crystalline nucleus and the growth of crystallize, the ratio of solution and fly ash should be more than 2.5. (3) The heating time should be controlled for about 30 min with the ratio of solution and fly ash 2.5.

**Key words:** fly ash; hydrothermal alkaline activation; microwave assisted; synthesis of zeolites.