第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200340

Ti 掺杂 NaP 分子筛的合成及其吸附性能

张亚男[1,2]，韩洪晶[1,2]，张 梅[1,2]，翟昌休[3]，王海英[1,2]，陈彦广[1,2]，孙 杰[1,2]，杨秀琪[1,2]，王 皓[1,2]

(1. 东北石油大学化学化工学院，黑龙江 大庆 163318；
2. 黑龙江省石油与天然气化工重点实验室，黑龙江 大庆 163318；3. 中国石油大庆化工研究中心，黑龙江 大庆 163714)

摘 要：以粉煤灰分级提取的硅酸钠与偏铝酸钠为原料，提出了水热合成与络合法协同制备 Ti 掺杂 NaP 分子筛(Ti-NaP)的方法。采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱和固体硅铝核磁(MAS NMR)对 Ti 掺杂 NaP 分子筛前后产物进行了晶相、形貌和元素赋存状态研究，并对 Ti-NaP 吸附性能进行评价。结果表明，当 $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)摩尔比为 6:1 时，Ti-NaP 结晶度可达 98.2%，且 Ti 在 NaP 分子筛中有两种主要的赋存状态：即与骨架硅原子同晶取代和平衡骨架负电荷。与未掺杂 Ti 的 NaP 分子筛相比，Ti-NaP 比表面积约增大 3.6 倍(从 27 m^2/g 增大至 123 m^2/g)。Zn(II)吸附测试表明，Ti-NaP 对 Zn(II)吸附去除率可达 97.71%，经再生循环使用 5 次，仍具有良好的吸附稳定性。

关键词：粉煤灰；NaP 分子筛；钛掺杂；络合；吸附性能
中图分类号：TQ170.6　　文献标志码：A　　文章编号：0454–5648(2020)11–1966–10
网络出版时间：2020–10–13

Synthesis of NaP Zeolite Doped with Titanium and Its Adsorption Performance

ZHANG Yanan[1,2], *HAN Hongjing*[1,2], *ZHANG Mei*[1,2], *ZHAI Changxiu*[3], *WANG Haiying*[1,2], *CHEN Yanguang*[1,2], *SUN Jie*[1,2], *YANG Xiuqi*[1,2], *WANG Hao*[1,2]

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China;
2. Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Oil and Gas Chemical Technology, Daqing 163318, Heilongjiang, China;
3. Daqing Petrochemical Research Center, PetroChina, Daqing 163714, Heilongjiang, China)

Abstract: A NaP zeolite doped with titanium (Ti-NaP) was prepared by a hydrothermal method and a complexation method using sodium silicate and sodium meta-aluminate from coal fly ash by grading extraction as raw materials based on a scientific concept of “sewage purification by solid waste”. The crystal phase, morphology, and existed state of elements in NaP zeolites before and after doping titanium were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and solid magic angle spinning nuclear magnetic resonance of silicon and aluminum. The adsorption performance of Ti-NaP was also evaluated. The experimental results show that when $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)=6:1, the crystallinity of Ti-NaP reaches 98.2%, and the existed state of titanium in NaP zeolite mainly includes the isomorphous substitution with silicon atom in the skeleton and the balance of skeletal negative charge. The specific surface area of Ti-NaP is 123 m^2/g, which is approximately 3.6 times greater than that of NaP zeolite un-doped with titanium (27 m^2/g). The test results of Zn(II) adsorption show that the removal rate of Zn(II) of Ti-NaP is 97.71%. Moreover, Ti-NaP still remains a good adsorption stability after 5 cycles of adsorption-regeneration.

Keywords: coal fly ash; NaP zeolite; titanium-doping; complexation; adsorption performance

随着我国经济迅速发展，化石能源消耗与日俱增，煤炭在能源结构中占 60%以上，转化利用过程中产生大量污染物(SO_2、NO_x、工业污水和固体废弃物粉煤灰等)[1]。据相关部门统计，2017 年我国粉煤灰排放量已达 7.48×10^9 t，位居世界第一，且逐年递增。我国粉煤灰高附加值利用率较低，主要用

收稿日期：2020–05–15。　修订日期：2020–06–15。
基金项目：国家自然科学基金(51674089 和 21908021)；黑龙江省杰出青年基金(JC2018002)和东北石油大学研究生创新项目(JYCX_CX03_2018)。
第一作者：张亚男(1993—)，女，博士研究生。
通信作者：陈彦广(1977—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–05–15.　**Revised date:** 2020–06–15.
First author: ZHANG Yanan (1993–), female, Doctorial candidate.
E-mail: 1402037760@qq.com
Correspondent author: CHEN Yanguang (1977–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: ygchen79310@126.com

于制备建筑材料和烧结制品等，占 50%左右。由于大量粉煤灰持续堆积，不仅占用耕地，还污染环境，危害人体健康[2]。因此，如何开辟粉煤灰资源化与高值化利用新途径，成为制约我国建设循环经济社会的一项瓶颈问题。

粉煤灰主要由石英和莫来石等晶相组成，其中硅铝组分可达 50%~80%，通过化学法提取后可作为人工合成分子筛的硅源和铝源。国内外学者以粉煤灰为原料先后制备出 NaY[3]、NaX[4]、NaA[5]和 NaP[6]等分子筛。NaP 分子筛由八元环状结构组成[7]，具有 gismondite(GIS)拓扑结构，丰富的孔道结构和良好的吸附性能使其广泛应用于气体净化、金属离子交换和吸附等领域，有望成为 4A 分子筛[8]最有潜力的替代品。因此，如何在 NaP 分子筛合成过程中，调控结构，进而提高吸附性能，拓展应用领域，成为该领域研究的热点。

杂原子分子筛在污水处理与气体分离等领域具有更好的优势和应用前景[9]，其合成主要包括原位合成法和后处理法。后处理法主要有浸渍和离子交换两种方法，操作相对简单，但产物易转晶，结晶效果较差；而原位合成法通过水热合成将金属直接引入，易产生金属沉淀，不利于其掺杂至分子筛骨架中。因此，控制金属沉淀产生，是金属原子掺杂成功与否的关键。含钛有机化合物在水中易水解，调控其水解成为 Ti 能否掺杂至 NaP 分子筛骨架的问题所在。

本工作选取钛酸丁酯为钛源，以粉煤灰分级处理得到的硅酸钠与铝酸钠为原料，采用水热合成与络合法协同合成 Ti 掺杂的 NaP 分子筛，通过水溶液中 Zn(II)的吸附对其性能评价，为固体废弃物粉煤灰资源化利用提供理论基础。

1　实验

1.1　原料

粉煤灰(大庆龙凤热电厂，以质量分数为计，51.44% SiO_2，30.91% Al_2O_3，6.76% Fe_2O_3，3.54% CaO，1.00% MgO，0.80% K_2O，0.54% Na_2O，0.16% MnO_2，0.22% P_2O_5，4.10%烧失量)，氢氧化钠(NaOH)，无水碳酸钠(Na_2CO_3)，盐酸(HCl，质量分数为 37%)，钛酸丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$，TBOT)，环己醇($C_6H_{12}O$，CyOH)，以上均为分析纯，购于天津大茂化学试剂厂。

1.2　NaP 分子筛合成

粉煤灰分级处理：1)粉煤灰预处理：称取筛分后(≤200 目，筛孔直径尺寸为 74 μm)的粉煤灰，经去离子水洗涤后与活化剂 Na_2CO_3 以质量比 1:1 均匀混合，800 ℃焙烧 3 h，洗涤后以 3 mol/L HCl 溶液酸浸；2)硅铝组分提取：酸浸后混合物组分主要包括 $FeCl_3$、$AlCl_3$ 和 H_2SiO_3 沉淀，离心分离得到 H_2SiO_3，加入 5 mol/L NaOH 溶液，得到 Na_2SiO_3 溶液。调节离心分离后溶液 pH 约为 3.8，去除杂质 $FeCl_3$。向过滤后溶液中通入 CO_2，得到 $Al(OH)_3$ 沉淀，洗涤后加入 NaOH 溶液，制得 $NaAlO_2$ 溶液。该过程得到 Na_2SiO_3 溶液中硅浓度为 10.85 g/L，提取效率为 91.40%；$NaAlO_2$ 溶液中铝浓度为 1.30 g/L，提取效率为 90.20%[10]。

NaP 分子筛合成：将 Na_2SiO_3 溶液与 NaOH 混合均匀，逐滴加入经超声溶解的 $NaAlO_2$ 溶液，30 ℃于 200 r/min 下搅拌 0.5 h，在 120 ℃晶化 8 h，晶化后产物经离心分离与洗涤，在 80 ℃干燥 12 h，制取 NaP 分子筛，记为 NaP-Raw。对于 Ti 掺杂的 NaP 分子筛来说，TBOT 与络合剂 CyOH 混合均匀，使二者完全络合，加入 Na_2SiO_3 溶液，再加入 NaOH 和 $NaAlO_2$ 溶液，老化时间由 0.5 h 延长至 3 h，进行充分老化，120 ℃晶化 8 h，离心洗涤后于 80 ℃干燥 12 h，制得 Ti 掺杂的 NaP 分子筛，记为 Ti-NaP。

1.3　样品表征

采用 D8-VENTURE 型 X 射线粉末衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流 30 mA，K_α 射线，2θ=10°~50°，扫描速率 5(°)/min。采用 JSM-6510LV 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope，SEM)分析产物形貌，工作电压 20 kV。采用 ICPS-7510 型电感耦合等离子体光谱仪(Inductively coupled plasma-Atomic emission spectrometer，ICP-AES)分析产物元素含量。采用 Bruker-6200 型 Fourier 红外分光光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer，FT-IR)分析产物特征峰谱带，测试范围 400~4 000 cm^{-1}。采用 NOVA 2000e 型物理吸附仪分析产物孔结构参数，预处理条件为 200 ℃保温 2 h，吸附气体为 N_2，Brunner-Emmet-Teller (BET)模型计算比表面积，单点法计算孔容，Barrett-Joyner-Halenda(BJH)模型计算孔径分布。采用 ESCALAB-MKII 型 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy，XPS)分析产物中元素赋存价态，真空条件下，Mg 靶(1 253.6 eV)，电压 15 kV，功率 250 W，窄扫描通能 23.5 eV。采

用 AVANCE III HD 400 MHz 型固体核磁共振波谱仪分析产物中硅铝原子结构，H/X 双共振固体探头，4 mm ZrO_2 转子，转速 14 kHz，^{29}Si 检测共振频率 75.90 MHz，^{27}Al 检测共振频率 104.26 MHz。采用 Perkin Elmer-4000 型热重分析仪分析产物热稳定性(Thermogravimetric，TG 和 Differential thermal gravity，DTG)，升温速率 10 ℃/min，N_2 流量 100 mL/min，温度范围为 90~700 ℃。采用 Shimadzu-A7000 型火焰原子吸收光谱仪(Flame atomic absorption spectroscopy，FAAS)分析吸附后溶液中金属离子浓度。

1.4　NaP 分子筛吸附性能测试

分别称取 50 mg NaP-Raw 与 Ti-NaP，加至 20 mL 100 mg/L $Zn(NO_3)_2$ 溶液中，25 ℃条件下进行吸附实验，时间为 0.25、0.50、0.75、1.00、1.50、2.00、2.50 h 和 3.00 h，吸附后混合物经离心分离，得到吸附后的 NaP 分子筛与上清液。上清液中 Zn(II)浓度通过 FAAS 测定，吸附去除率和吸附量由式(1)与式(2)计算。吸附后分子筛通过 NaCl 溶液再生：25 ℃条件下，50 mg 吸附后的 NaP 分子筛加入至 20 mL 0.1 mol/L NaCl 溶液中，200 r/min 下搅拌 2 h，直至没有 Zn(II)可检测，说明吸附后 NaP 分子筛的再生已完成，再生后 NaP 分子筛可循环利用。

$$R_{Zn(II)}=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100\% \tag{1}$$

$$q_{e,}=\frac{(C_0-C_t)\times V}{m} \tag{2}$$

其中：$R_{Zn(II)}$为 NaP 分子筛吸附 Zn(II)的去除率；C_0 为 $Zn(NO_3)_2$ 溶液中 Zn(II)初始浓度(mg/L)；C_t 为不同吸附时间下溶液中剩余 Zn(II)浓度(mg/L)；q_e 为吸附平衡时 NaP 分子筛对 Zn(II)的吸附量，m 为 NaP 分子筛的质量；V 为 Zn(II)溶液的体积。

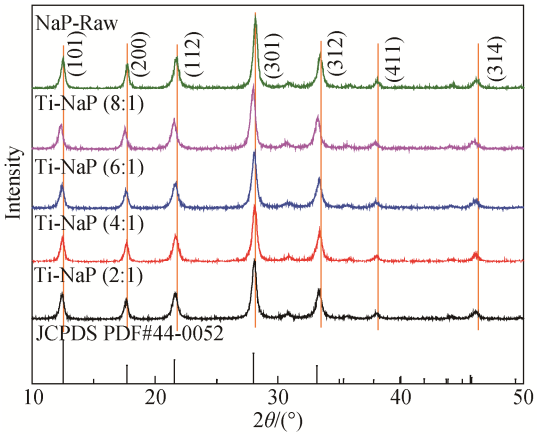
2　结果与讨论

2.1　Ti-NaP 分子筛合成

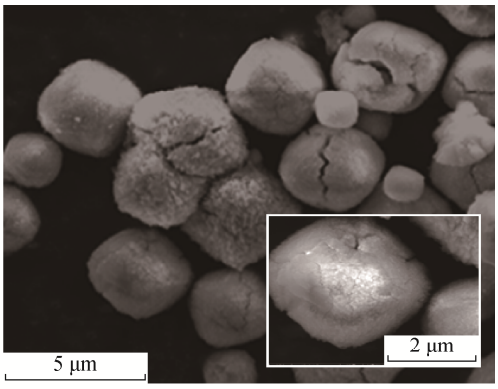
2.1.1　Ti-NaP 分子筛晶相与形貌　Ti-NaP 分子筛 XRD 谱和 SEM 照片如图 1 所示。由图 1a 可知，产物均得到与标准卡片 JCPDS PDF#44-0052 所示位置基本吻合的特征峰，在 2θ 为 12.4°，17.6°，21.5°，28.1°，33.3°，38.1°和 46.1°处[11]对应出现(101)，(200)，(112)，(301)，(312)，(411)和(314) 7 个晶面衍射峰，均为 NaP 分子筛衍射特征峰，伴有少量 NaX 分子筛衍射特征峰[12]。Ti-NaP 特征峰峰位向低角度方向偏移[13]，半峰宽变小，说明 Ti 可能进入 NaP 分子筛骨架中。无含钛化合物特征峰出现，说明 CyOH 起到较好的络合作用，未产生金属沉淀。金属钛存在较多空轨道与孤对电子，杂化后可与 CyOH 络合，利于后续反应进行。

不同掺杂量的 Ti 对 NaP 分子筛影响不同。当掺杂比例 $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)=2:1、4:1、6:1 与 8:1 时，采用 Jade 5.0 软件拟合计算，如表 1 所示，随着 $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)增加，Ti-NaP 结晶度呈现出升高趋势，当 $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)=6:1 时，结晶度最高，为 98.2%，与 NaP-Raw 结晶度(99.0%)基本相同，继续增加，产物结晶度略有降低。Ti-NaP 晶胞体积与 NaP-Raw 相比均有所增加。在 NaP 分子筛中掺杂 Ti，反应过程比较复杂，当 Ti 进入骨架时，可能取代硅原子、取代铝原子、平衡骨架电荷或多种方式协同作用。

图 1b 中 SEM 照片为不同倍数下，$n(Al_2O_3)$:n(TBOT)=6:1 的 Ti-NaP 分子筛的形貌。Ti-NaP 晶粒



(a) XRD patterns of Ti-NaP with different $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)



(b) Low and high magnification SEM photographs

图 1　不同 $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)合成 Ti-NaP 分子筛 XRD 谱和 $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)为 6:1 的 SEM 照片

Fig. 1　XRD patterns of Ti-NaP zeolites with different $n(Al_2O_3)$:n(TBOT) and SEM photographs with $n(Al_2O_3)$:n(TBOT) of 6:1

形状较规则，形貌较完整，尺寸较均一，约为 3.26 μm，略大于 NaP-Raw 晶粒尺寸(2.78 μm)。晶粒表面有少许裂纹，可能是在掺杂过程中，Ti 在 NaP 分子筛结构单元中不对称分布，导致其形状变化而造成的。同时，Ti-NaP 晶粒分散性较好，也说明具有环状结构的 CyOH 在晶体生长过程中起到一定的空间位阻作用[14]。

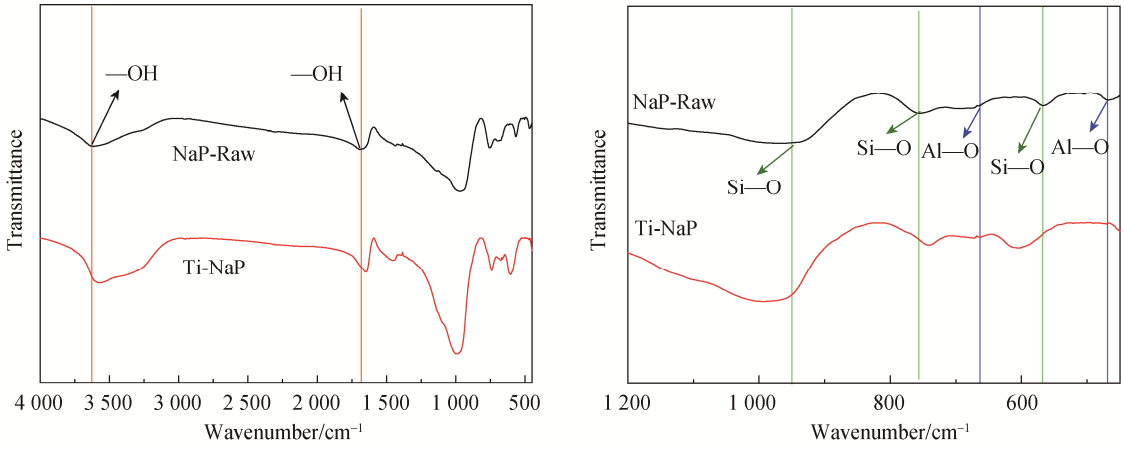
表 1　不同 $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)合成 Ti-NaP 分子筛结晶度与晶胞体积

Table 1　Crystallinity and unit cell volume of Ti-NaP zeolites with different $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)

Ratio	Crystallinity/%	V/nm^3
2:1	89.0	1.008 9
4:1	90.1	1.009 9
6:1	98.2	1.009 6
8:1	95.9	1.008 7
Without	99.0	1.005 9

n—Mole.

2.1.2　Ti-NaP 分子筛 FT-IR　　Ti 掺杂前后 NaP 分子筛红外光谱如图 2 所示。掺杂 Ti 后，未发现新的吸收峰，说明没有含钛化合物产生。在 463 cm^{-1} 和 692 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 Al—O 面外弯曲振动吸收峰和对称拉伸振动吸收峰[15]，在 561、751 cm^{-1} 和 991 cm^{-1} 处出现的吸收峰属于外部连接 Si—O 面外弯曲振动吸收峰、不对称 Si—O 拉伸振动吸收峰和 Si—O 面内弯曲振动吸收峰[16]，在 500~1 000 cm^{-1} 内的吸收峰为 NaP 分子筛骨架的特征振动谱带。1 647 cm^{-1} 和 3 595 cm^{-1} 处的吸收峰分别为—OH 弯曲振动吸收峰和拉伸振动吸收峰[17]。对于 Ti-NaP 来说，Si—O 吸收峰位置有所偏移。Ti—O 键长(0.179 nm)略大于 Si—O 键长(0.164 nm)，稳定性相对较弱，金属钛电负性较小，导致键力常数改变，峰位偏移。Ti 呈+4 价，与硅原子配位环境类似[18]，易同晶取代，使 Ti-NaP 晶胞参数变大，与上述 XRD 和 SEM 分析结果相一致，表明 Ti 成功掺杂至 NaP 分子筛中。在 1 647 cm^{-1} 和 3 595 cm^{-1} 处—OH 略有偏移，可能是由于 Ti 的水合和破坏作用所致[19]。



(a) Whole FT-IR spectra of NaP-Raw and Ti-NaP　　(b) Local enlarged spectra NaP-Raw and Ti-NaP

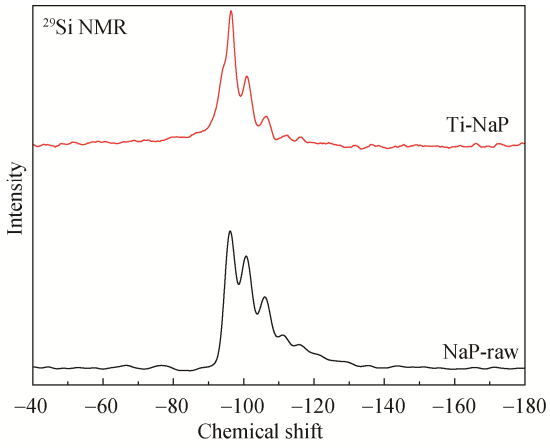
图 2　Ti 掺杂前后 NaP 分子筛 FT-IR 整体谱图和局部放大谱

Fig. 2　Whole FT-IR spectra and local enlarged spectra of NaP zeolites before and after Ti-doping

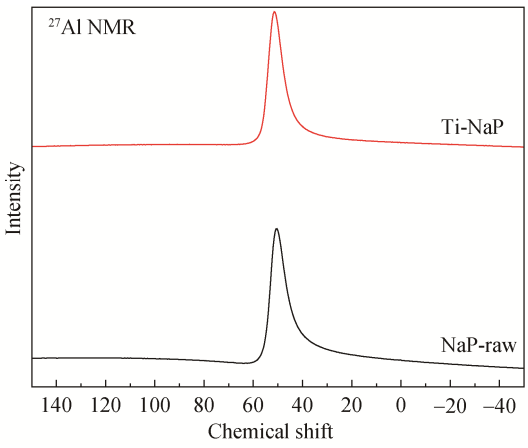
2.1.3　Ti-NaP 分子筛 ^{29}Si NMR 与 ^{27}Al NMR 分析　图 3 为 Ti 掺杂前后 NaP 分子筛的 ^{29}Si NMR 和 ^{27}Al NMR 谱图。由 ^{29}Si NMR 可知，NaP-Raw 出现 4 个明显信号峰，–96[20]和–102[21]化学位移处较强的信号峰为 Q3 结构(Si[3Si，1Al])，–107[22]化学位移处信号峰为 Q4 结构(Si[4Si，0Al])，–111[22]化学位移处较弱的信号峰为非晶态的硅物种 Q4 结构；Ti-NaP 中–102 和–107 化学位移处信号峰强度均低于 NaP-Raw，表明 NaP-Raw 中硅原子被钛原子取代。在 ^{27}Al NMR 中，51[23]化学位移处信号峰是 NaP 分子筛骨架中四面体配位 Al 的共振峰，在 0[24]化学位移处未出现信号峰，排除八面体配位的 Al 即非骨架原子存在，表明铝原子全部进入骨架中，Ti 的掺杂未对其造成影响，说明 Ti 以同晶取代硅原子方式进入 NaP 分子筛骨架。

2.1.4　Ti-NaP 分子筛 XPS　　Ti 掺杂前后 NaP 分子筛 XPS 谱如图 4 所示。由图 4a 可知，在 458.3 eV[25]处的特征峰为 Ti $2p_{3/2}$，在 464.0 eV[25]处的特征峰是 Ti $2p_{1/2}$。XPS 表征结果表明，Ti-NaP 中 Ti 化合价态没有变化，说明在合成过程中，Ti 性质未发生改变。从图 4b 各元素 XPS 光谱看出，掺杂前后 NaP 分子筛中 Al $2p$ 特征峰位置和强度基本未发生变化，而

Ti-NaP 中 Si 2*p* 特征峰强度减弱，峰位向低结合能方向移动。在 O 1*s* 的 XPS 中，由于 Ti 原子取代 Si 原子，再与 O 原子相连，导致在 530.6 eV 处晶格氧特征峰位置向低结合能方向移动[26]，而且在 Ti-NaP 分子筛 Na 1*s* 的 XPS 中，特征峰强度明显减弱，说明掺杂的 Ti 可能起到平衡骨架电荷的作用。



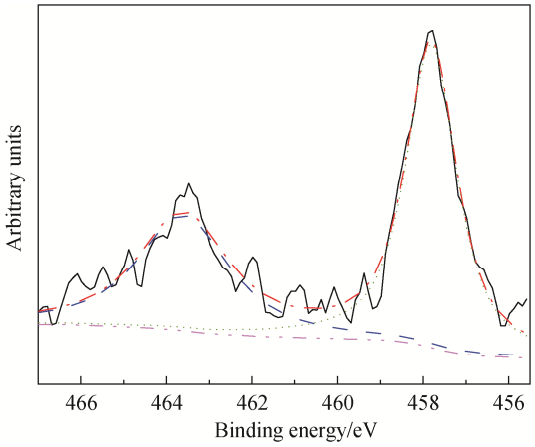
(a) ^{29}Si NMR spectra of NaP-Raw and Ti-NaP



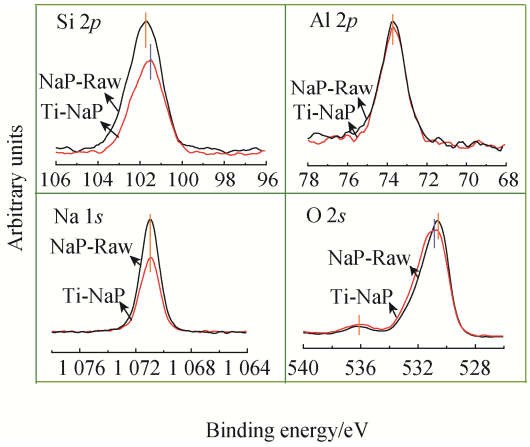
(b) ^{27}Al NMR spectra of NaP-Raw and Ti-NaP

图 3 Ti 掺杂前后 NaP 分子筛 ^{29}Si NMR 和 ^{27}Al NMR 谱

Fig. 3 ^{29}Si NMR and ^{27}Al NMR spectra of NaP zeolites before and after Ti-doping



(a) Ti 2*p* XPS spectra of Ti-NaP



(b) Si 2*p*, Al 2*p*, Na 1*s* and O 2*s* XPS spectra of NaP-Raw and Ti-NaP

图 4 Ti 掺杂前后 NaP 分子筛 XPS 谱

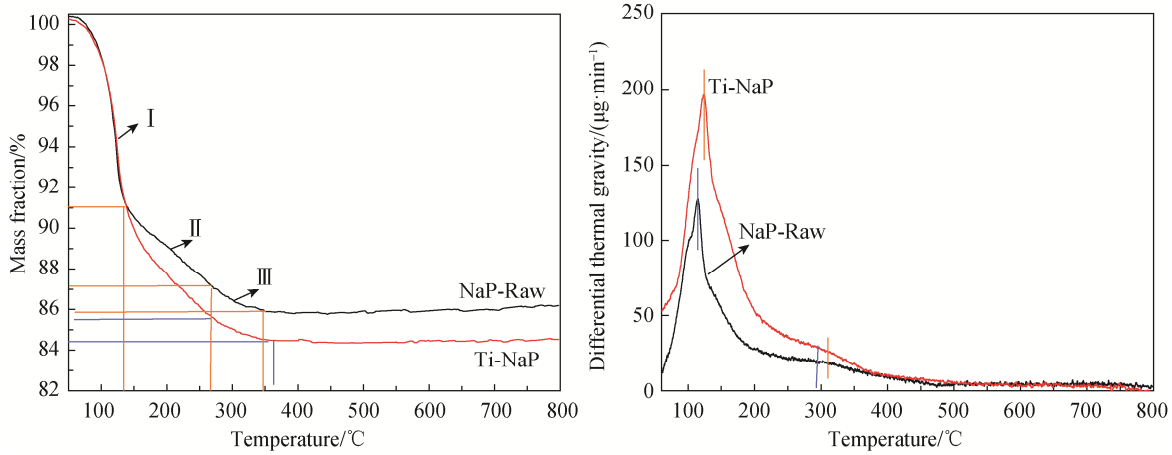
Fig. 4 XPS spectra of NaP zeolites before and after Ti-doping

2.1.5 Ti-NaP 分子筛热稳定性 Ti 掺杂前后 NaP 分子筛热稳定性如图 5 所示。从图 5a 可知，NaP-Raw 和 Ti-NaP 分解过程大致分为 3 个阶段：第 1 阶段质量损失范围为 50~137 ℃，该阶段质量损失是 NaP 分子筛吸附的自由水脱除，失重率约为 8.89%，这一阶段 NaP-Raw 和 Ti-NaP 仍保持其晶体结构，对应在图 5b 中，NaP-Raw 和 Ti-NaP 在 115 ℃和 121 ℃处分别出现 2 个质量损失峰，为自由水脱除峰；第 2 阶段为 NaP 分子筛中结合水与羟基的去除，NaP-Raw 和 Ti-NaP 质量损失区域为 137～266 ℃，质量损失率分别为 3.91%和 5.48%；第 3 阶段为 NaP 分子筛结构的坍塌[27]，NaP-Raw 和 Ti-NaP 质量损失区域分别为 266~345 ℃和 266~363 ℃，伴随 1.23%和 1.19%质量损失率，且在 DTG 曲线中，NaP-Raw 和 Ti-NaP 分别在 294 ℃和 310 ℃处出现相应的质量损失峰，为骨架脱除峰；随着温度继续升高，掺杂前后 NaP 分子筛质量损失率保持不变。Ti-NaP 骨架坍塌温度有所升高，说明掺杂 Ti 后，NaP 分子筛热稳定性有所提升。

2.2 Ti-NaP 分子筛晶体生长动力学

2.2.1 Ti-NaP 晶化过程 图 6 为 120 ℃不同晶化时间 Ti-NaP 分子筛 XRD 谱和晶化曲线。从图 6a 可知，当晶化时间为 2.5 h 时，Ti-NaP 晶相逐渐开始出现，说明此时已开始进行目标产物合成。随着晶化时间继续延长，当晶化时间为 3.0、3.5 h 和 4.0 h

时，出现完整的 NaP 分子筛特征峰，但强度明显较弱，且峰位向低角度方向移动，伴有少许杂峰，说明 Ti-NaP 晶体生长还在继续。当晶化时间达到 8.0 h，此时 Ti-NaP 结晶度达到最大，继续延长晶化时间，产物结晶度基本保持不变，说明 Ti-NaP 分子筛适宜晶化时间为 8 h。

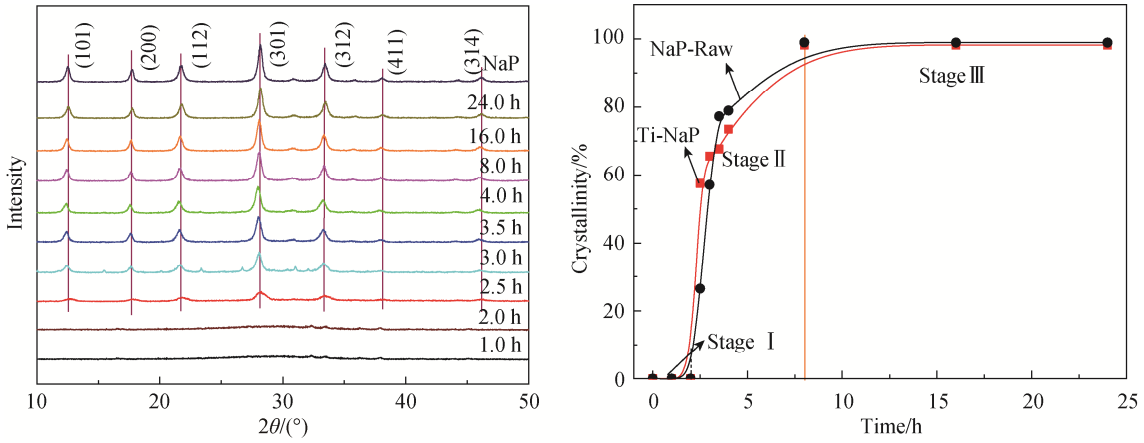


(a) TG curves of NaP-Raw and Ti-NaP　　(b) DTG curves of NaP-Raw and Ti-NaP

图 5　Ti 掺杂前后 NaP 分子筛 TG 和 DTG 曲线

Fig. 5　TG and DTG curves of NaP zeolites before and after Ti-doping

Ti-NaP 分子筛晶化曲线如图 6b 所示。Ti 掺杂导致 NaP 分子筛结构单元改变，对晶体生长起到一定促进作用。从 NaP-Raw 与 Ti-NaP 晶化曲线看出，大致均呈“*S*”型增长趋势。整个生长过程主要经历 3 个阶段[28]：I)诱导成核期、II)快速生长期和 III)生长后期。在 I)阶段“诱导成核期”，前驱体溶液中无定形硅铝酸盐在高温下转变为大量粒径极小的非晶态微粒[29]，这些粒子为 NaP 分子筛晶核，为后续晶体生长提供更多反应位点；随着时间延长，晶化反应继续进行，NaP 分子筛晶核逐渐长大，晶体生长速率逐渐变快，在 II)阶段“快速生长期”，合成出具有较大比表面积的 NaP 分子筛；在 III)阶段“生长后期”，晶体生长速率逐渐变慢，最终趋于零(即晶体不再生长)。



(a) XRD patterns of Ti-NaP　　(b) Crystallization curves of NaP-Raw and Ti-NaP

图 6　不同晶化时间下 Ti-NaP 分子筛 XRD 谱和晶化曲线

Fig. 6　XRD patterns and crystallization curves of Ti-NaP zeolites for different crystallization time

2.2.2　Ti-NaP 的晶化机理　　Ti 掺杂前后 NaP 分子筛元素含量(质量分数)如表 2 所示。与 NaP-Raw 比较，Ti-NaP 中 Al 元素含量几乎未发生改变，但 Si 元素含量有所减少，相应的 Ti 元素含量有所增加，使得硅铝比有所降低，表明当 Ti 掺杂进入 NaP 分子筛骨架时，未对骨架中 Al 元素造成影响，可能主要是以钛原子同晶取代骨架中硅原子形式存在[30]。Ti-NaP 中 Na 元素含量略有增加，促使较多环状结构单元参与晶体生长，使晶粒尺寸有所增加。结合 NaP-Raw 和 Ti-NaP 对 NH_4^+交换能力[10]，发现以离子形式存在的 Ti 占总掺杂量 50.77%，同晶取代硅原子占 49.23%。

表 2 Ti 掺杂前后 NaP 分子筛元素组成

Table 2 Elemental composition of NaP zeolites before and after Ti-doping

Sample	*w*/%				$n(SiO_2)/n(Al_2O_3)$	Isomorphous substitution[b]	Balancing skeletal charge[b]
	Na_2O[a]	SiO_2[a]	Al_2O_3[a]	TiO_2[a]			
NaP-Raw	23.05%	40.86%	20.88%		2.753		
Ti-NaP	24.05%	37.56%	20.63%	3.47%	2.560	49.23%	50.77%

w—Mass fraction; a represents the mass fraction in NaP-Raw and Ti-NaP; b represents the mole fraction in NaP-Raw and Ti-NaP.

在晶体生长过程中，Ti-NaP 分子筛晶体生长速率相对于 NaP-Raw 略有提高。由于骨架结构的差异，晶体生长传质速率有所不同。如图 7 所示，Ti-NaP 中 Ti 主要以钛原子同晶取代骨架中硅原子和平衡骨架中负电荷两种形式存在。随着晶化时间延长，Ti-NaP 结晶度保持不变，表明 Ti 掺杂未对 NaP 分子筛骨架造成破坏。采用 Jade 5.0 软件对晶化时间为 2.5 h、3.5 h 和 4.0 h 的 Ti-NaP 进行晶胞体积计算，发现比 NaP-Raw 分别增加 0.002 8 nm^3 (2.5 h)，0.003 1 nm^3(3.5 h)和 0.003 5 nm^3(4.0 h)，也表明 Ti 进入 NaP 分子筛骨架[31]。同时，晶胞参数可以展现出晶体的各向异性及晶体结构的变化[32]，通过计算 Ti 掺杂前后 NaP 分子筛的晶胞参数，结果如表 3 所示。与未掺杂的 NaP 分子筛相比，Ti 掺杂的 NaP 分子筛晶胞的轴长均有所增加，且晶胞的轴角均未发生变化。掺杂的部分金属钛原子与 NaP 分子筛骨架中的硅原子进行同晶取代，由于钛氧键的健长略大于硅氧键的键长，使得晶胞棱长略有增加，故晶胞体积增大；此外，剩余部分的金属钛原子以离子的形式平衡 NaP 分子筛骨架过剩的负电荷，使得晶胞体积增加，同时保持了 NaP 分子筛原有的晶体类型，因而晶胞棱长间的夹角不变。由于 Ti 掺杂的 NaP 分子筛中四面体的不规则性，使得其对钠离子的配合能力有所提升。

表 3 Ti 掺杂前后 NaP 分子筛的晶胞参数

Table 3 Unit cell parameters of NaP zeolites before and after Ti-doping

Sample	*a*/nm[a]	*b*/nm[b]	*c*/nm[c]	*α*[d]	*β*[e]	*γ*[f]
NaP-Raw	1.000 4	1.000 4	1.005 1	90°	90°	90°
Ti-NaP	1.000 7	1.000 7	1.008 2	90°	90°	90°

a, b, c represent the edge length of the crystal cells from NaP zeolite; d, e, f represent the axial angle of NaP zeolite crystals.

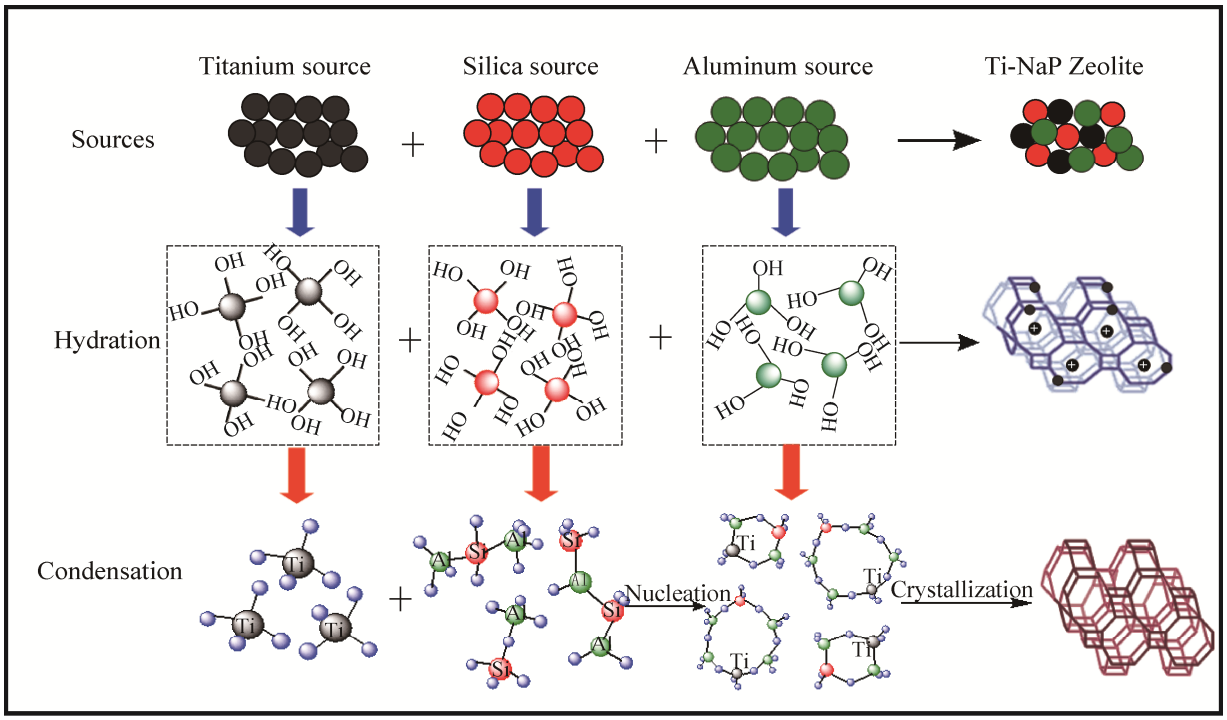


图 7 Ti-NaP 分子筛可能的晶化机理

Fig. 7 Possible crystallization mechanism diagram of Ti-NaP zeolite

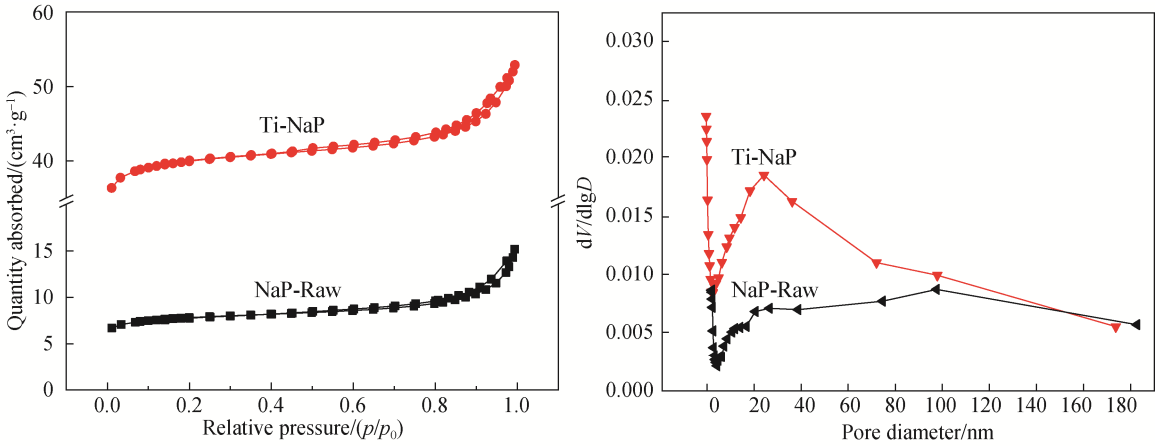
2.3 Ti-NaP 分子筛吸附性能评价

2.3.1 Ti-NaP 分子筛孔结构　Ti 掺杂前后 NaP 分子筛孔结构参数如表 4 所示。NaP-Raw 比表面积、孔容和平均孔径分别为 27 m^2/g、0.029 2 cm^3/g 和 5.48 nm[6]，而 Ti-NaP 比表面积约增大 3.6 倍(由 27 m^2/g 增大至 123 m^2/g)，孔容约增大 1.8 倍(由 0.029 2 cm^3/g 增大至 0.081 8 cm^3/g)，而平均孔径约减少 50.6%(由 5.48 nm 减小到 2.71 nm)，其原因为在 Ti-NaP 合成过程中，钛原子与骨架中硅原子同晶取代，钛原子半径较大，导致 Ti-NaP 孔径变小，比表面积有所增加。

表 4　Ti 掺杂前后 NaP 分子筛孔结构参数

Table 4　Pore textural parameters of NaP zeolites before and after Ti-doping

Sample	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	BET surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Average pore diameter/nm
NaP-Raw	0.029 2	27	5.48
Ti-NaP	0.081 8	123	2.71



(a) N_2 adsorption–desorption curves of NaP-Raw and Ti-NaP　　(b) Pore distribution curves of NaP-Raw and Ti-NaP

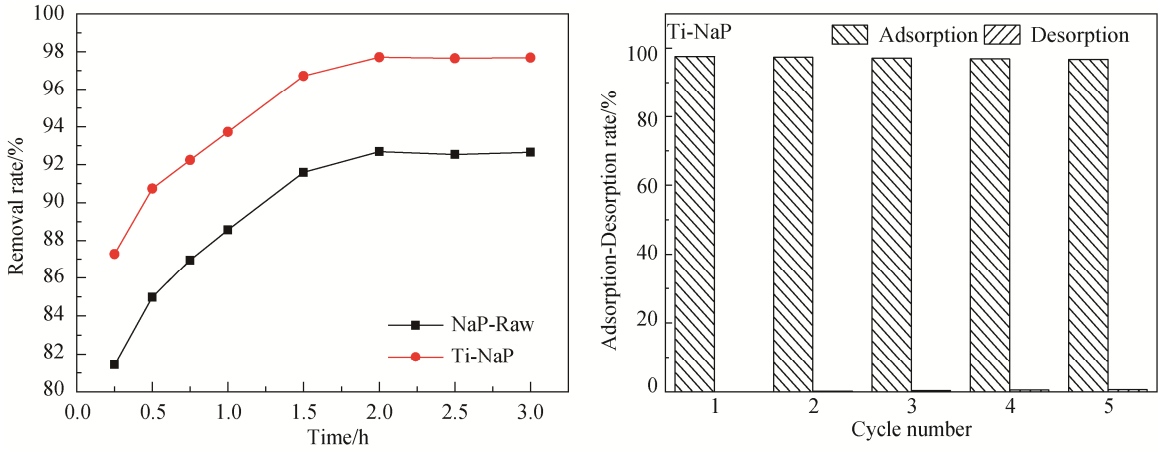
图 8　Ti 掺杂前后 NaP 分子筛 N_2 吸附–脱附曲线和孔径分布曲线

Fig. 8　N_2 adsorption–desorption and pore distribution curves of NaP zeolites before and after Ti-doping

NaP-Raw 和 Ti-NaP 分子筛 N_2 吸附–脱附曲线和孔径分布如图 8 所示。由图 8a 可见，根据国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)标准，二者 N_2 吸附–脱附曲线属于 IV 型，滞后环类型属于 H_3/H_4 型[33]。N_2 吸附–脱附曲线类型和上升趋势表明 NaP-Raw 和 Ti-NaP 中介孔存在，在较高的相对压力区域范围内没有吸附限制[34]。图 8b 为 NaP-Raw 和 Ti-NaP 孔径分布，产物中除较多微孔，还存在一定介孔，这些介孔可能是由晶粒聚集产生空隙所致，孔容体积增加也表明在 NaP 分子筛掺杂 Ti 过程中，排除金属沉淀物的存在。

2.3.2 Ti-NaP 分子筛对 Zn(II)吸附与再生性能　25 ℃条件下，Ti 掺杂前后 NaP 分子筛对 Zn(II)吸附性能如图 9a 所示。0~2.0 h 内吸附曲线大致呈线性增长趋势，对 Zn(II)吸附主要发生在此阶段。反应初期，NaP 分子筛对 Zn(II)吸附未饱和，在浓度梯度作用下，溶液中 Zn(II)继续向 NaP 分子筛孔道扩散，吸附去除率随之增加，对 Zn(II)吸附量有所提高。当吸附时间达到 2.0 h，NaP-Raw 和 Ti-NaP 对 Zn(II)吸附去除率达到最大：NaP-Raw 的 $R_{Zn(II)}$ 为 92.69%，Ti-NaP 的 $R'_{Zn(II)}$为 97.71%。Ti-NaP 具有较大比表面积，为 Zn(II)吸附提供更多吸附位点，提高对 Zn(II)吸附性能。如图 9b 所示，对吸附后 Ti-NaP 进行再生，循环使用 5 次后，$R'_{Zn(II)}$仍可达 96.73%以上。与其他分子筛对 Zn(II)吸附与再生性能相比，如表 5 所示，Ti-NaP 展示出良好的吸附与再生性能。

水合 Zn(II)半径约为 0.430 nm，大于 NaP 分子筛孔径。在吸附过程中，水合 Zn(II)需先经脱水，才能进入 NaP 分子筛孔道，通过离子交换、静电吸引、Van der Waals 力等方式吸附。对于硅铝比较低的 NaP 分子筛，为平衡整体骨架的负电荷，较多 Na(I)分布于骨架与孔道中，因而，NaP 分子筛吸附 Zn(II)方式可能主要为离子交换[38]。具有较高比表面积的 Ti-NaP 为 Zn(II)吸附提供更多吸附位点，提高了吸附性能，但 NaP 分子筛吸附过程较为复杂，不同吸附方式对 NaP 分子筛吸附金属离子的分配规律需进一步研究。



(a) Zn(II) adsorption performance of NaP-Raw and Ti-NaP (b) Regeneration performance of Ti-NaP

图 9 Ti 掺杂前后 NaP 分子筛的 Zn(II)吸附性能和 Ti-NaP 再生性能

Fig. 9 Zn(II) adsorption performance of NaP zeolites before and after Ti-doping and the regeneration performance of Ti-NaP

表 5 25 ℃不同分子筛对 **Zn(II)**吸附与再生性能对比

Table 5 Comparison of adsorption and regeneration performance for Zn(II) with different zeolites

Sample	Solid–liquid ratio/(g·L^{-1})^a	Concentration/(mg·L^{-1})^b	Time/h^c	Removal rate/%^{d}	q_e/(mg·g^{-1})^e	Recycling/%^{f}	Reference
Natural zeolite	10.0	160	5.0	40.69%	13.02	>40.00%	[35]
NaY zeolite	2.0	50	2.0	55.13%	4.41		[36]
NaX zeolite	>66.0	500	0.7	<90.00%	<13.50		[37]
Ti-NaP zeolite	2.5	100	2.0	97.71%	39.08	96.73%	This work

a represents ratio about the mass of zeolites and the volume of Zn(II) solution; b represents initial concentration of Zn(II) solution; c, d, and e represent adsorption time, removal rate, and the adsorbed amount of Zn(II) when reaching the adsorption equilibrium; f represents the adsorption removal rate after recycling for five times.

3 结论

1) 在 $n(Al_2O_3)$:n(TBOT)=6:1、晶化温度为 120 ℃、晶化时间为 8 h 条件下，Ti-NaP 比表面积约增大 3.6 倍(由 27 cm^3/g 增大至 123 cm^3/g)，孔容约增大 1.8 倍(由 0.029 2 cm^3/g 增大至 0.081 8 cm^3/g)，平均孔径约减少 50.6%(由 5.48 nm 减小到 2.71 nm)。

2) Ti-NaP 中 Ti 存在形式主要以钛原子同晶取代骨架硅原子和平衡骨架负电荷两种形式为主。

3) Ti-NaP 具有良好的金属离子吸附性能，Zn(II)最大去除率为 97.71%，经再生循环使用 5 次，仍具有良好的吸附稳定性。

参考文献:

[1] CARDOSO A M, PAPROCKI A, FERRET L S, et al. Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment[J]. Fuel, 2015, 139: 59–67.

[2] TWARDOWSKA I, SZCZEPANSKA J. Solid waste: terminological and long-term environmental risk assessment problems exemplified in a power plant fly ash study[J]. Sci Total Environ, 2002, 285(1–3): 29–51.

[3] PADHY R R, SHAW R, TIWARI S, et al. Ultrafine nano crystalline mesoporous NaY zeolites from fly ash and their suitability for eco-friendly corrosion protection[J]. J Porous Mater, 2015, 22: 1483–1494.

[4] QUEROL X, MORENO N, UMANA J, et al. Application of zeolitic material synthesized from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas[J]. J Chem Technol Biot, 2002, 77(3): 292–298.

[5] BUKHARI S S, ROHANI S, KAZEMIAN H. Effect of ultrasound energy on the zeolitization of chemical extracts from fused coal fly ash[J]. Ultrason Sono Chem, 2016, 28: 47–53.

[6] ZHANG Y N, CHEN Y G, KANG W, et al. Excellent adsorption of Zn(II) using NaP zeolite adsorbent synthesized from coal fly ash via stage treatment[J]. J Clean Prod, 2020, 258: 120736–120748.

[7] 陈彦广, 解骢浩, 韩洪晶, 等. 利用粉煤灰合成低硅铝比 NaP 分子筛[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(2): 229–235.
CHEN Yanguang, XIE Conghao, HAN Hongjing, et al. Chem Res Chin Univ (in Chinese), 2015, 36(2): 229–235.

[8] 于华芹, 贲韬, 李强, 等. Zn 杂化 NaA 分子筛的合成及其抗菌性能[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7): 908–915.
YU Huaqin, BEN Tao, LI Qiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7): 908–915.

[9] ABREU N J, Valdés H, ZARO R C A, et al. Ethylene adsorption onto natural and transition metal modified Chilean zeolite: an operando DRIFTS approach[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 274(15): 138–148.

[10] ZHANG Y N, KANG W, HAN H J, et al. *In-situ* synthesis of NaP zeolite doped with transition metals using fly ash[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(12): 7665–7677.

[11] 张椿英, 陈南春, 张小虎, 等. A, X, P 型分子筛的原位制备与结构

控制[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(10): 1332–1336.
ZHANG Chunying, CHEN Nanchun, ZHANG Xiaohu, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(10): 1332–1336.

[12] 罗河济, 周志辉, 吕振华, 等. 偏高岭土微波加热合成 NaX 分子筛及其机理探讨[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(5): 1014–1018.
LUO Heji, ZHOU Zhihui, LV Zhenhua, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2011, 30(5): 1014–1018.

[13] AZIZI S N, TILAMI S E. Cu-modified analcime as a catalyst for oxidation of benzyl alcohol: experimental and theoretical[J]. Micropor Mesopor Mater, 2013, 167: 89–93.

[14] 陈彦广, 康薇, 韩洪晶, 等. 有机空间位阻剂对 NaP 分子筛的调控作用[J]. 燃料化学学报, 2017, 45(10): 1251–1259.
CHEN Yanguang, KANG Wei, HAN Hongjing, et al. J Chin Fuel Chem Tech (in Chinese), 2017, 45(10): 1251–1259.

[15] RODRIGUES M, SOUZA A G, SANTOS I M G. Brazilian kaolin wastes: synthesis of zeolite P at low-temperature[J]. Am Chem Sci J, 2016, 12(4): 1–11.

[16] HUO Z P, XU X Y, LV Z, et al. Thermal study of NaP zeolite with different morphologies[J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 111(1): 365–369.

[17] CAO JL, LIU XW, FU R, et al. Magnetic P zeolites: synthesis, characterization and the behavior in potassium extraction from seawater[J]. Sep Purif Technol, 2008, 63: 92–100.

[18] 王东龙, 周静红, 隋志军, 等. 四配位 Ti 掺杂有机杂化介孔分子筛的直接合成与表征[J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(6): 1042–1051.
WANG Donglong, ZHOU Jinghong, SUI Zhijun, et al. Chem Res Chin Univ (in Chinese), 2015, 36(6): 1042–1051.

[19] NIKAZAR M, GHOLIVAND K, MAHANPOOR K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO_2, supported on clinoptilolite as a catalyst[J]. Desalination, 2008, 219: 293–300.

[20] WU Y J, WANG J, LIU P, et al. Framework-substituted lanthanide MCM-22 zeolite: synthesis and characterization[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132: 17989–17991.

[21] GACKOWSKI M, TARACH K, KUTERASINSKI L, et al. Spectroscopic IR and NMR studies of hierarchical zeolites obtained by desilication of zeolite Y: optimization of the desilication route[J]. Micropor Mesopor Mater, 2019, 281: 134–141.

[22] GACKOWSKI M, KUTERASINSKI L, PODOBINSKI J, et al. IR and NMR studies of hierarchical material obtained by the treatment of zeolite Y by ammonia solution[J]. Spectrochim Acta A, 2018, 193: 440–446.

[23] OTOMO R, YOKOI T. Effect of the Al content in the precursor on the crystallization of OSDA-free Beta zeolite[J]. Micropor Mesopor Mater, 2016, 224: 155–162.

[24] JANG H G, MIN H K, LEE J K, et al. SAPO-34 and ZSM-5 nanocrystals' size effects on their catalysis of methanol-to-olefin reactions[J]. Appl Catal A-Gen, 2012, 437-438: 120–130.

[25] ONG J L, LUCAS L C, RAIKAR G N, et al. Electrochemical corrosion analyses and characterization of surface-modified titanium[J]. Appl Surf Sci, 1993, 72: 7–13.

[26] OLEKSENKO L P. Characteristics of active site formation in co-containing catalysts for CO oxidation on chemically different supports[J]. Thero Exp Chem, 2004, 40: 331–336.

[27] YANG X H, LIU Y, YAN C J, et al. Solvent-free preparation of hierarchical 4A zeolite monoliths: role of experimental conditions[J]. J Cryst Growth, 2019, 528: 125286–125297.

[28] 胡娜, 张家友, 张慧智, 等. 多级孔道纳米 L 型分子筛的合成与表征[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 309–315.
HU Na, ZHANG Jiayou, ZHANG Huizhi, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 309–315.

[29] KATOM, IKEDAT, KODAIRAT, et al. Synthesis of Co-substituted zeolites in the presence of cobalt complex with EDMA[J]. Micropor Mesopor Mater, 2011, 142: 444–453.

[30] 汪凤娇, 吴秀文, 武兴. 多元素介孔分子筛在净化含 Pb(II)废水中的应用研究[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29(4): 898–903.
WANG Fengjiao, WU Xiuwen, WU Xing. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese) 2010, 29(4): 898–903.

[31] TUEL A, TAARIT Y B. Synthesis of titanium silicalite-1 using hexapropyl-1, 6-hexanediammonium ions as templating agent[J]. Zeolites, 1994, 14(7): 594–599.

[32] OLIVEIRA E F, MACHADO L D, BAUGHMAN R H, et al. Three-dimensional carbon nanotube networks from beta zeolite templates: Thermal stability and mechanical properties[J]. Comp Mater Sci, 2020, 182: 109781–109790.

[33] SING KSW. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. Pure Appl Chem, 1985, 57: 603–619.

[34] KOSHY N, SINGH D N. Textural alterations in coal fly ash due to alkali activation[J]. J Mater Civil Eng, 2016, 28: 04016126.

[35] KATSOU E, MALAMIS S, TZANOUDAKI M, et al. Regeneration of natural zeolite polluted by lead and zinc in waste water treatment systems[J]. J Hazard Mater, 2011, 189: 773–786.

[36] MEKATEL H, AMOKRANE S, BENTURKI A, et al. Treatment of polluted aqueous solutions by Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{2+}, Cd^{2+} and Co^{2+} ions by ion exchange process using faujasite zeolite[J]. Proce Eng, 2012, 33: 52–57.

[37] ISMAEL I.S. Synthesis and characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn(II)[J]. Chin J Geochem, 2010, 29: 130–136.

[38] LIN Z X, YUAN P, YUE Y Y, et al. Selective adsorption of Co(II)/Mn(II) by zeolites from purified terephthalic acid wastewater containing dissolved aromatic organic compounds and metal ions[J]. Sci Total Environ, 2020, 698: 134287–134295.