

碱修饰-原位老化微波法合成 FAU 沸石膜 及合成机理研究

刘韬弘¹, 易杰², 施可彬², 张波², 张立峰³, 曹毅¹, 李砚硕^{1*}

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211; 2. 杭州三隆新材料有限公司, 杭州 310020;
3. 浙江汇甬新材料有限公司, 宁波 315034)

摘要: 提出一种新型碱修饰-原位老化微波法合成致密纯相 FAU 沸石膜的方法. 通过 XRD、SEM、ATR-FTIR 和渗透汽化测试研究了氢氧化钠在载体修饰方面的作用及 FAU 沸石膜生长机理. 通过对比未修饰载体, 发现氢氧化钠修饰能明显促进 FAU 晶体在载体表面的成核和生长. 本研究通过对 FAU 沸石膜生长过程表征, 发现在老化过程中体相溶胶首先在载体表面碱促进下形成 FAU 次级结构单元, 接着形成片状 FAU 晶体, 随着老化时间的延长逐渐变成块状晶体并交联生长, 最后在微波的作用下消除细微缺陷得到致密的纯相 FAU 膜. 同时本文考察碱浓度对载体的修饰作用, 通过优化发现使用质量分数为 2.95% Na₂O 溶液修饰后的载体, 可以得到具有最佳的渗透汽化性能的 FAU 膜: 在 60 °C 下对乙醇/水(质量比 90/10)混合溶液进行测试, FAU 膜的平均渗透通量为 2.19 kg/(m² · h), 渗透侧水含量 100%, 说明其具有高通量和高选择性, 展现出良好的工业化应用前景.

关键词: FAU 膜; 原位生长; 渗透汽化; 生长机理

中图分类号: TQ028.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0073-10

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.009

在共沸物分离领域, 相较于传统分离技术, 由于膜分离技术具有能耗低、污染少、操作方便等特点, 收到广泛关注^[1-9], 沸石膜是该技术核心. 其中 NaA 膜在 1999 年首次大规模应用于乙醇脱水. 由于 FAU 膜具有更大的孔径, 和较低的硅铝比, 将表现出更高效的脱水性能. 研究人员为合成致密的纯相 FAU 沸石膜付出了巨大的努力. 由于氧化铝载体上异相成核速度较低, 成核选择性较差, 利用原位生长法制备 FAU 沸石膜通常会产生缺陷和杂质,

需通过多次原位生长可以克服这一缺点. Zhu 等^[10-11]提出了一种“原位老化-微波合成”(AM)方法, 在澄清凝胶液中合成了致密纯相的 FAU 沸石膜. 合成过程包括两个步骤: 烘箱低温老化和微波高温生长. 但是需要将重复 AM 过程两次才能得到致密的 FAU 沸石膜. 然而, 多次合成也会造成原材料的浪费和水污染的增加. 通常情况下, 使用二次生长法制备沸石膜的结构受晶种结构的影响很大. Kumakiri 等^[12]报道晶种的使用对于膜的结构至关

收稿日期: 2023-11-13; 修改稿收到日期: 2023-12-15

基金项目: 浙江省“尖兵”研发攻关计划(2022C01029); 国家自然科学基金(22006076); 宁波科技创新 2025 重大专项计划项目(2018B10016); 浙江省领军创新创业团队引进计划(2019R02009)

第一作者简介: 刘韬弘(1996-), 男, 广东揭阳人, 研发工程师, 硕士研究生, 从事用于气体分离的分子筛膜的研究. * 通讯作者, E-mail: liyanshuo@nbu.edu.cn

引用本文: 刘韬弘, 易杰, 施可彬, 等. 碱修饰-原位老化微波法合成 FAU 沸石膜及合成机理研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 73-81.

Citation: Liu T H, Yi J, Shi K B, *et al.* Study on the synthesis and mechanism of FAU zeolite membrane by alkali modification in situ aging microwave method[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 73-81.

重要,在相同的凝胶和相同的合成条件下,FAU 沸石膜是由 Y 型晶种制备,而 LTA 膜是由 A 型晶种获得.据报道,FAU 沸石显示出负的 Zeta 电位,氧化铝表面在碱性条件下呈负电性,负表面电荷阻止了晶体的共生,导致 FAU 膜具有较多的缺陷^[13]. Noack 等^[14]用 $N,N,N,N',N',N'-N'-$ 六甲基亚乙基二铵二碘(HMEDA-J2 为晶体共生支持物质(ISS))中和 FAU 晶种表面负电荷,改善了 FAU 晶种表面电性,促进晶体连生,最终得到致密的沸石 FAU 沸石膜.但是,需要 400 °C 除去 ISS,又导致膜性能下降.此外,预处理载体同样能中和载体表面电荷,Huang 研究小组用 3-氨基丙基三乙氧基硅烷和聚多巴胺修饰的 Al_2O_3 载体,提高异相成核效率并减少晶体和载体之间的静电排斥,最终得到致密纯相 FAU 沸石膜^[15].但是,使用有机物会增加成本并产生有机污染物.Ma 等^[16]用异丙醇稀释的老化凝胶涂在 Al_2O_3 载体上制备 NaA 膜,但 NaA 膜的性能取决于载体中 Al_2O_3 中空纤维表面莫来石中的二氧化硅含量.另外, Ma 等^[17]利用由晶核和非结晶凝胶组成的凝胶层制备沸石 NaA 膜,但该凝胶层需要复杂的预处理过程.本课题组之前的研究提出了一种单次原位生长方法来合成致密的 FAU 沸石膜.我们将合成溶胶涂敷在 $\alpha-Al_2O_3$ 平板上,接着进行干燥和高温焙烧,在表面形成稳定的溶胶层,最后通过单次原位老化微波加热获得了具有高分离性能的 FAU 沸石膜^[18].

本课题组之前研究推测强碱表面促进异相成核,最终促使得得到致密的 FAU 膜.在本文中,我们研究氢氧化钠修饰对 FAU 膜的影响,并借助 XRD、SEM、EDX、ATR/FTIR 等技术对氢氧化钠修饰原位老化微波合成过程进行了全面表征,并且提出 FAU 沸石膜在整个单次合成过程中的合成机理.

1 实验

1.1 试剂与材料

硅溶胶(分析纯,质量分数 40%,Sigma-Aldrich);铝酸钠(分析纯,Sigma-aldrich);氢氧化钠(分析纯,国药 \geq 质量分数 96%);去离子水,实验室自制; $\alpha-Al_2O_3$ 陶瓷载体管(外径 12 mm,内径 8 mm,长 6 cm,孔隙率 31%),山东工业陶瓷研究设计院.

1.2 FAU 膜合成

将 $\alpha-Al_2O_3$ 载体管的两端用聚四氟乙烯堵头密封,采用浸渍法将其垂直浸渍到一定浓度的

NaOH 溶液中并浸渍 15 s,然后将缓慢提拉出溶液,在室温下自然晾干,拆除聚四氟乙烯堵头,然后置于马弗炉中于 400 °C 焙烧 3 h,降温后取出备用.

按 $1Al_2O_3 : 20SiO_2 : 70Na_2O : 2\ 000H_2O$ 摩尔配比将铝酸钠、氢氧化钠、硅溶胶和去离子水混合并搅拌,配制成澄清溶胶.将氢氧化钠修饰的 $\alpha-Al_2O_3$ 管的两端用聚四氟乙烯堵头密封,垂直放入微波反应釜中,缓慢倒入前述澄清溶胶,然后将其放到 70 °C 烘箱中老化一定的时间,老化结束后将反应釜放到微波炉中快速升温至 95 °C 并晶化一定的时间,合成结束后将 FAU 沸石膜取出用去离子水反复冲洗至中性,室温下干燥备用.

1.3 性能表征

采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE)分析 FAU 沸石膜的晶相结构;利用扫描电子显微镜(Nova Nano SEM 450, FEI 公司,操作电压 15 kV)观察沸石膜表面的形貌以及膜厚,利用 EDS 分析 $\alpha-Al_2O_3$ 载体表面膜的化学元素比例;ATR-FTIR(VERTEX 70, Bruker)用于表征粉末物质的官能团;利用实验室自制的渗透汽化装置对所合成的 FAU 沸石膜乙醇脱水性能进行测试,渗透汽化温度为 60 °C,原料液是乙醇质量分数为 90 % 的水溶液.用梅特勒-托利多 V10s 水分析仪对渗透液中水含量进行测试.膜的渗透通量 J 与分离系数 α 计算公式分别如式(1)和式(2)所示:

$$J=W/(At) \quad (1)$$

$$\alpha=\frac{y_{i,p}x_{j,f}}{x_{i,f}y_{j,p}} \quad (2)$$

式中: W 为渗透液质量(kg), A 为膜面积(m^2), t 为渗透汽化时间(h), $y_{i,p}$ 为渗透侧水含量, $y_{j,p}$ 为渗透侧乙醇含量(质量分数,%), $x_{j,f}$ 为原料侧乙醇含量(质量分数,%), $x_{i,f}$ 为原料侧水含量(质量分数,%).

2 结果与讨论

2.1 NaOH 修饰对 FAU 膜的影响

作者之前的研究采用了干凝胶修饰的办法制备 FAU 沸石膜,并提出了局部碱度增加利于 FAU 膜的生长.为了验证碱度对 FAU 沸石膜合成的影响,配置了 Na_2O 质量分数为 0、0.2%、2.95%、5.9%、11.8%、14.7% 5 种不同浓度的 NaOH 水溶液作为涂覆溶液,修饰氧化铝载体表面,将得到的沸石膜分别标记为 N-1、N-2、N-3、N-4、N-5. XRD 表征结果如图 1 所示. XRD 图谱中仅包含 α -氧化铝和

FAU 结构特征峰,说明通过载体表面修饰氢氧化钠均得到了纯相 FAU 沸石膜。

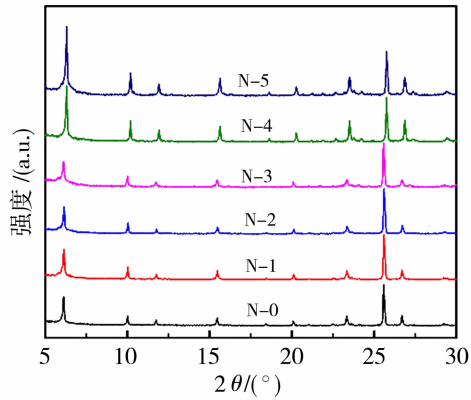


图 1 FAU 沸石膜的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD patterns of zeolite FAU membrane

本实验用 SEM 表征技术研究了碱含量对于 FAU 沸石膜形貌的影响,如图 2 所示.在不同的凝胶液碱度下都可以形成八面体型 FAU 沸石膜,这与 XRD 谱图结果相吻合.图 3 显示了沸石膜的截面图,可以看出膜厚度随着碱度的增加而增加,验证了由于表面的碱度增加,成核的速度也会随着加快.但是在 Na_2O 质量分数为 11.8% 时,在截面处出现细小的裂痕,将导致 FAU 膜分离性能下降.当 Na_2O 质量分数增至 14.7% 时,在 SEM 截面图中可以观察到载体与 FAU 膜之间出现了穹顶状的缺陷,因为强碱环境下沸石膜生长过快导致沸石膜不够致密,说明过高的表面碱度不利于形成致密的 FAU 膜.表 1 为 FAU 膜的乙醇水渗透汽化分离结果,当 Na_2O 质量分数由 0.2% 增加至 2.95% 时,渗透液

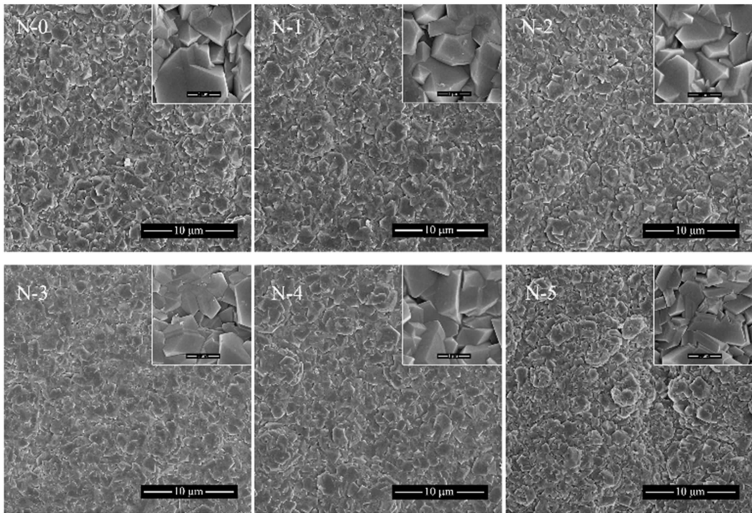


图 2 FAU 沸石膜表面的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of zeolite FAU membranes

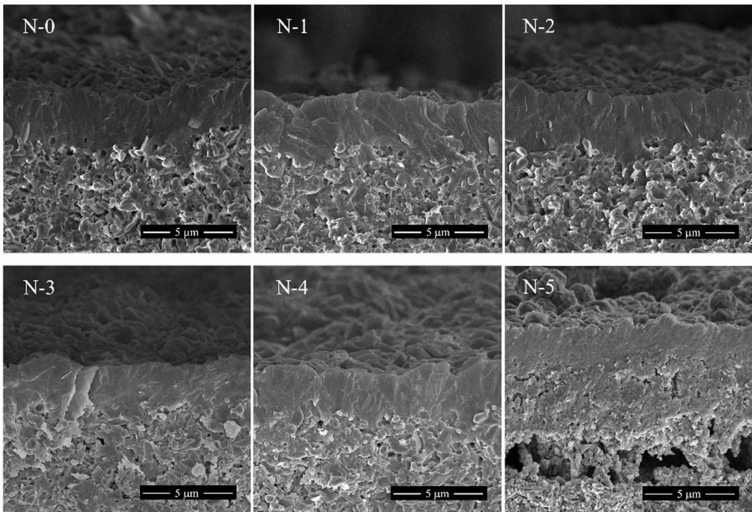


图 3 FAU 沸石膜截面的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of zeolite FAU membranes

的水含量逐渐增加,最终达到了最大值 100%。随着碱度继续增加,渗透液水含量下降,说明沸石膜选择性下降,这是因为载体与膜之间形成穹顶状的缺陷。同时,因为碱度对于膜厚的影响,通量也呈现出了同样的规律:随着碱度的增加,通量逐渐减小,但高碱度条件下产生的缺陷导致通量的提高。

表 1 在 60 ℃下膜对于水/乙醇(质量比 10/90)混合溶液的渗透汽化性能

Table 1 The pervaporation performance of the membranes for the separation of a mixture of water/ethanol (mass ratio 10/90)

at 60 ℃			
样品	Na ₂ O 质量 分数 /%	渗透测水含量 (质量分数)/%	通量/(kg · m ⁻² · h ⁻¹)
N-0	0	92.52	2.69
N-1	0.2	93.59	2.06
N-2	2.95	100	2.19
N-3	5.9	99.08	1.86
N-4	11.8	82.93	1.91
N-5	14.7	Leak	

2.2 FAU 膜生长过程

在使用微波合成 FAU 沸石膜时,原位老化这一阶段是必要的,我们在研究初期对氢氧化钠修饰后的载体直接进行了微波加热,然而,我们发现简单的微波加热不能够合成出 FAU 膜,即使将微波时间增加至 30 min,在反应釜体相内也收集不到 FAU 沸石的粉末。Li 等^[19]报道了老化-微波法合成 LTA 沸石膜的形成机理,发现老化过程将过程克服“成核瓶颈”,因此 LTA 膜的原位形成必须经过老

化过程,在本实验 FAU 膜合成中老化过程同样不可或缺。

首先研究了碱修饰对分子筛膜老化阶段生长的影响,用质量分数为 2.95% Na₂O 的氢氧化钠溶液对载体进行修饰,其原位老化阶段 XRD 谱图随着时间的变化如图 4(a)所示。在 2θ 处于 5°~30°的范围中,仅存在一个氧化铝载体特征峰(2θ = 25.5°),我们将其作为参照标准,对谱图进行了归一化。在 0~2 h 没有发现除载体以外的衍射峰,表明在此过程中并未发生成核,被看作是成核诱导期。在老化 6 h 后,可以检测到 FAU 沸石的衍射峰,表明此时载体表面已经形成了 FAU 沸石结构的物质,进入沸石膜生长期。在老化过程中成核与晶体生长两个过程同时发生,但是 6~14 h 期间的 I(111)峰强变化不大,晶体生长不明显。而在 14~22 h, I(111)发生了大幅的增长,说明 FAU 晶体进入快速生长期。本文将 FAU 沸石在(111)晶面的衍射峰强和载体衍射峰峰强分别定义为 IF 和 IS,用 IF/IS 来描述 FAU 沸石膜在老化过程晶体的生长,如图 4(b)所示。未经修饰制得的 FAU 沸石膜的 IF/IS 曲线一直处于经 NaOH 修饰制得的 FAU 沸石膜下方,说明 NaOH 修饰能有效促进老化过程中 FAU 沸石膜的生长。

使用 EDS 对 FAU 沸石膜的元素组成进行了表征,列于表 2。在老化 10 h 后,载体表面已经具有 FAU 膜的雏形,其硅铝原子比为 1.31,继续老化载体表面的硅含量几乎不变,硅铝比在 1.3 附近。

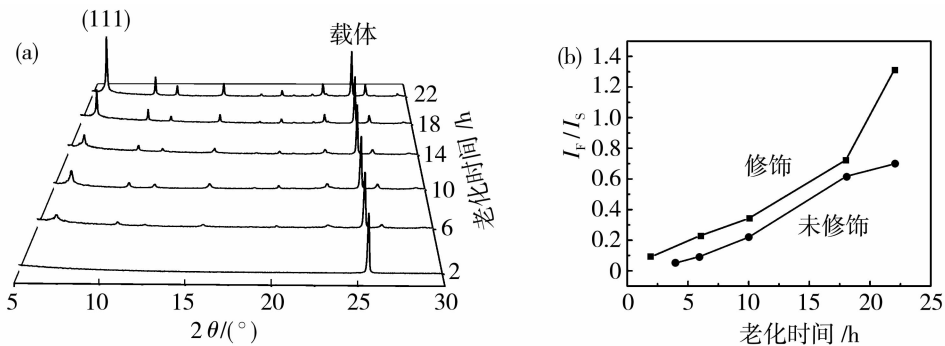


图 4 FAU 沸石膜在碱修饰载体表面老化过程生长的 XRD 图谱(a)以及 IF/IS 与老化时间关系图(b)
Fig. 4 The evolution of XRD patterns for the FAU zeolite membrane during aging process on alkaline modified carrier surface (a) and relationship between IF/IS and aging time (b)

表 2 老化时间对 FAU 膜硅铝原子比的影响
Table 2 The influence of aging time on the mole ratio of silicon to aluminum of FAU membrane

老化时间/h	10	14	18	22
Si/Al	1.31	1.33	1.3	1.13

图5描述膜ATR/FTIR谱图随老化时间的变化。老化2 h后膜管的ATR/FTIR谱图中在 978 cm^{-1} 附近出现了一个宽峰,而沸石材料中 $950\sim 1\,250\text{ cm}^{-1}$ 区域的峰通常被认为与T—O键的伸缩,该振动峰与TO四面体初级结构单元相关^[20],并且它随着老化时间的增加发生红移并不断增强,在老化18 h后该峰会红移到 986 cm^{-1} 。在老化膜管的红外光谱中出现的大约 870 cm^{-1} 的肩部被认为是Si—OH弯曲振动。在Flanigen等^[21]的研究中他们认为当整个非晶相都已转变时,进入Si—OH弯曲振动后,该能带逐渐减小,这表明通过氧桥连接的骨架原子数增加。 656 cm^{-1} 处的振动可能与FAU沸石中Al—O—Si的伸缩振动有关。 575 cm^{-1} 处小的吸收峰在老化14 h后出现,这与八面沸石D6环的外部振动有关^[22],说明此时已经在载体表面形成FAU沸石结构^[23]。

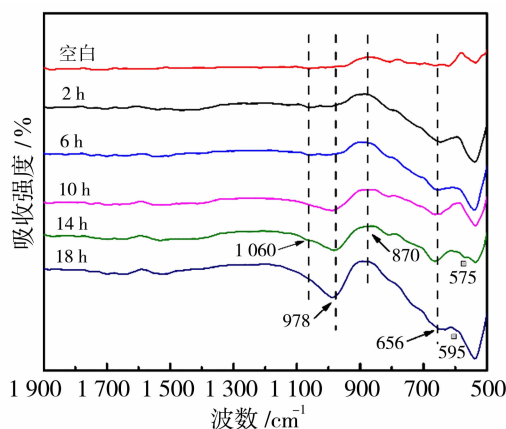


图5 原位老化过程的FAU沸石膜的红外谱图

Fig. 5 FTIR spectra of zeolite FAU membranes by in-situ aging process

图6展示了膜表面形貌随老化时间的变化图。在进行SEM表征之前,本实验将膜管充分清洗并在烘箱中 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥8 h。老化4 h后,可以发现表面仍然存在少量的干凝胶并且有纤维状物质包裹在其中,结合XRD谱图结果,可以确认该物种具有FAU结构,由此推测在2~4 h老化过程中载体表面生成了大量晶核,并且通过凝胶层与载体表面牢牢结合。在4~6 h老化过程中凝胶物质进一步转化为FAU晶体,在此过程中趋向堆积成交叉片状结构。这种片状结构将(111)晶面暴露在外面,由三或四片纳米片围绕着(111)晶面,并以此为骨架晶体进行生长,生长过程遵循液相合成机理^[24]。在6~8 h老化过程中,晶体继续沿着片状构型生长,鳞片状晶

体厚度增加,从上往下看仍然有部分载体未被晶体覆盖,裸露在表面。在老化10 h后,片状形貌消失变成了经典的八面沸石形貌,晶体横向生长充分交联,从截面角度观察已经具有膜的初始形态,厚度约为 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 。在10~12 h过程中,晶体进一步交联生长。在12~14 h老化过程中,熟化使得晶体具有更加规整的形貌,形成较为平整的FAU膜表面。在随后的加热过程中,载体表面晶体形貌没有变化。虽然在经过18 h老化后,膜厚已经增厚至 $3\text{ }\mu\text{m}$,但是仍然可以观察到晶体间存在裂缝,即使将老化时间延长至24 h也能观察到晶体间的针孔状缺陷,此时的膜厚已为 $4.1\text{ }\mu\text{m}$ 。低温下进行老化是必须的过程,但是长时间老化无法消除缺陷,因此需要进一步的微波晶化过程。

此外,由于沸石晶体具有规则的晶面,在堆积融合的过程中不可避免会出现三角形的缝隙^[25]。这一点可以从FAU沸石膜的老化过程观察到,片状结构晶体总会存在一定的角度,在老化18 h后FAU沸石膜表面仍然存在缺陷(图6)。通过在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下老化18 h后,载体表面已经生长有一层厚约 $3\text{ }\mu\text{m}$ 的FAU沸石(图6),伴随老化的过程体相中产生了大量的FAU沸石晶体并且部分沉淀在反应釜底部,尺寸较小的则悬浮在溶液中。这些体相中的FAU沸石晶体与载体表面的FAU沸石生长存在着竞争关系,采用微波高温快速加热可以减少在溶液中成核,将营养物质用于沸石膜缺陷的修复。

在老化($70\text{ }^{\circ}\text{C}$)18 h后,微波加热($95\text{ }^{\circ}\text{C}$)30 min得到致密且无缺陷的FAU沸石膜,膜厚约为 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ (图7),等同于继续老化2 h所得FAU沸石膜的厚度,但是膜的缺陷得到了修复,分离选择性提高。对比仅老化($70\text{ }^{\circ}\text{C}$)18 h,若继续在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下微波加热30 min FAU沸石膜的硅铝比将从1.3(表2)增加到1.67(图8)。Weh等^[26]也报道了在合成FAU型沸石膜时,微波合成得到的产物相对于常规加热合成得到的产物具有更高的硅铝比,这其中的原因现在还不明白,可能是由于微波效应导致。

2.3 FAU膜合成机理

对于沸石膜的合成机理,其本质上与沸石的形成相似。众所周知,沸石晶体的形成有两部分组成:成核与生长。人们对于沸石的合成机理已经有了大量的研究,在经过早期研究者们的发展、总结,目前为止普遍让人接受的形成机理有3种,即固相转变机理、液相转变机理和双相转变机理。在合成过程中

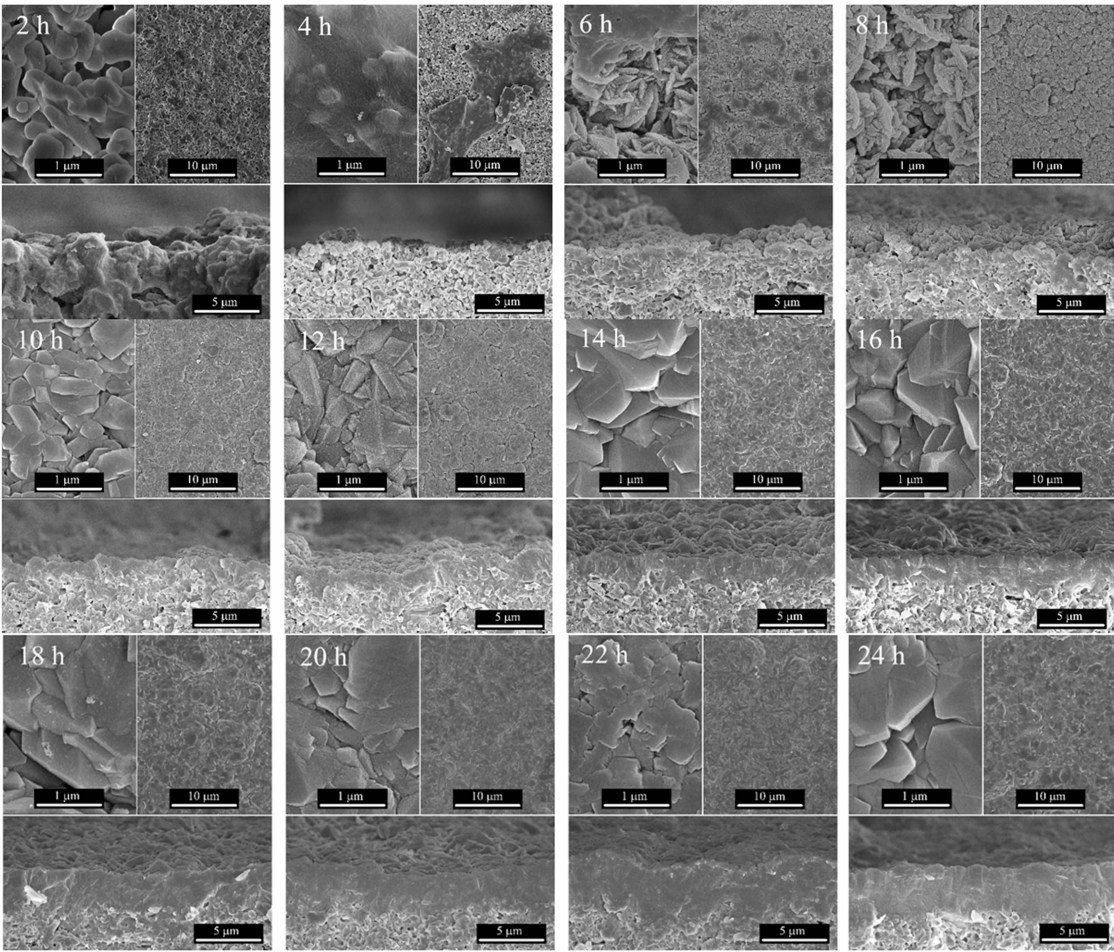


图 6 原位老化过程的 FAU 沸石膜的表面(上)和截面(下)SEM 图

Fig. 6 The surface (top) and cross-section (down)SEM images of zeolite FAU membranes by in-situ aging process

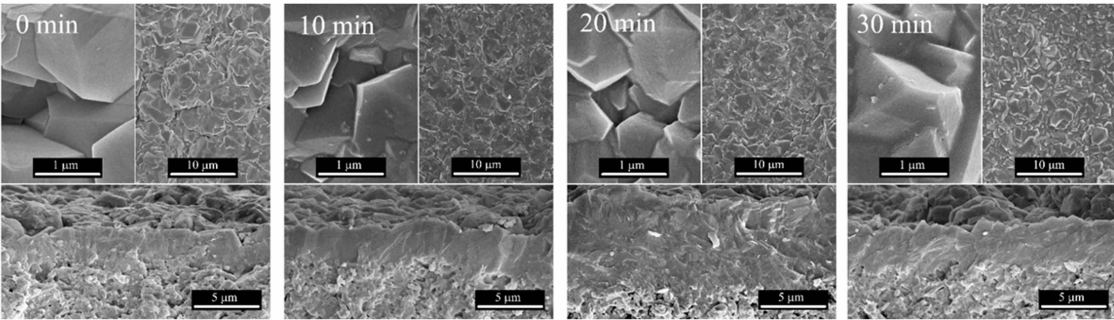


图 7 微波加热过程的 FAU 沸石膜的表面(上)和截面(下)SEM 图

Fig. 7 The surface (top) and cross-section (down) SEM images of zeolite FAU membranes by MH process

是否使用模板剂会使得沸石的形成机理有所不同,无模板剂的合成过程机理更为复杂.由于目前技术的限制,硅铝酸盐结构在成核前的形成、硅铝酸盐向沸石的转化过程和成核过程中核的大小、形状这些都是未知的.我们在此处讨论的 FAU 膜生长机理,主要是针对沸石膜成核之后

的生长过程.

目前,Valtchev 以及 Dutta 等^[27-28]对于 FAU 沸石的机理的研究已被广泛承认.同本文的研究一样,Dutta 在合成中也未使用模板剂,都是将硅源和铝源溶解在 NaOH 溶液中制备 FAU 沸石.我们在对 FAU 型沸石膜的形成过程进行全面表征的基础

上,结合了他们的研究结果,提出了本实验过程中 FAU 型沸石膜的形成过程(图 9)。

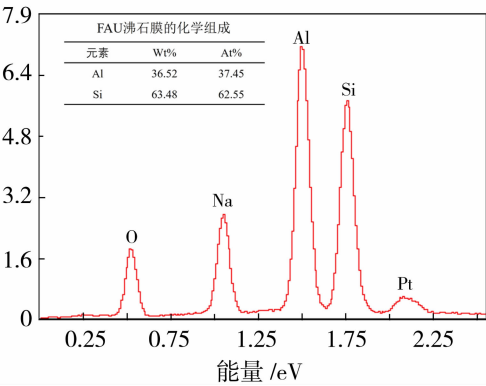


图 8 FAU 沸石膜的 EDS 图

Fig. 8 EDS diagram of FAU zeolite membrane

将表面涂有氢氧化钠的载体放置在马弗炉里 400 ℃焙烧 3 h 后,载体表面形成了一层紧密的氢氧化钠层. Koroglu 等^[29]曾报道过碱度对 FAU 晶体生长速度的影响. 在原位生长过程中,载体的毛细管作用和部分溶解将合成液固定在其表面位置,也会形成所谓的凝胶层,然后才会进行成核和生长. 其表面的碱度以及高的铝含量,加速了前期的成核过程. 在沸石膜的形成过程中,老化初期 Al 更多地进入骨架,在 Si 过量的合成溶液中,相对较高铝含量的干凝胶有利于 FAU 沸石膜的致密化. Xiong 等^[30]发现在老化时液相中 Al 会被大量消耗进入硅酸盐物质中并且最后保持恒定,而固相中的 Si 的行为与 Al 正好相反,初期变化不大后来会逐渐增多. 采用合适浓度的氢氧化钠修饰载体可以调控载体表面的碱度,因此能够制备出致密的 FAU 沸石膜. 与其他文献报道一样,在老化期间,载体表面凝胶层会发生 Si 置换为 Al 的情况,这是因为凝胶层中 Si/Al = 20(原子比)远远高于合成得到的沸石中的硅铝

原子比,在晶化后硅铝原子比降低. 合成液的硅铝原子比直接影响了最终合成的 FAU 沸石膜的硅铝原子比,但是微波快速加热后能够进一步提高沸石膜的硅铝原子比(从 1.13 变为 1.67)。

此外,由于凝胶层的连续性,这也会使得晶核分布更加均匀. 晶体的聚集发生在合成的早期阶段(0~4 h),在金属阳离子 Na⁺的辅助下,无定型凝胶层中发生 Si—O—Al 键的重排,形成了大量的孪晶或其他类型的无序排列. 并且值得注意的是,前期老化过程(成核完成后)得到的交叉片状结构晶体是从凝胶内部向外生长的,这与 FAU 沸石的生长方式完全一致. 这种在凝胶中蔓延生长的方式也可以在其他不同类型的沸石中观察到,例如 LTA^[31]. 我们猜测 LTA 沸石膜也可以采取同样的合成方式成功制备。

在老化完成后,此时已经在载体表面形成一层完美的“FAU 沸石晶种”. 但是此时 FAU 沸石晶体间存在着大量的三角形缝隙,我们使用微波加热对缺陷进行了修复,30 min 后得到了完全致密化的 FAU 沸石膜. Kumakiri^[25]研究发现晶体的相交处继续生长的晶体会产生孪生,随着孪晶边界的增长,晶粒将失去锐利的六角形小平面,并且它们将具有一定的弧度. 如果晶体保持其规则形貌,则晶体之间将残留三角形缺陷. 相反,较小的晶体和不规则的生长将减小缺陷尺寸. 这也解释了我们在对制得的 FAU 沸石膜进行 SEM 和渗透汽化表征时发现在选择性好的情况下孪晶边界处会具有一定的弧度,而不是原先规则的六角小平面对. Li 等^[32]采用原位老化—微波加热的方法进行合成,由于微波合成过程中会产生特有的球形晶体,这被认为是沸石膜致密化的关键. 因此,本文 FAU 沸石膜的生成过程如图 9 所示:氢氧化钠修饰→片状晶体生成→晶体生长→晶间生长→微波缺陷修复。

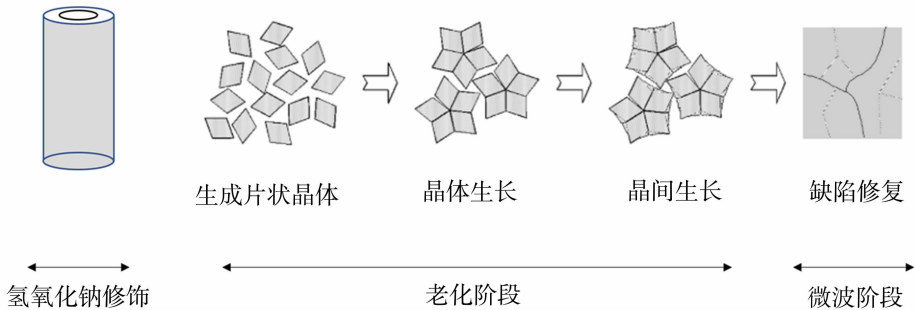


图 9 FAU 沸石膜的形成过程

Fig. 9 Zeolite FAU membrane forming process

3 结论

通过碱修饰载体,可以通过一步原位老化微波法获得致密纯相且醇水分离性能优异的 FAU 膜。用合适的碱浓度(质量分数为 2.95%)修饰载体能有效促进 FAU 晶体成核和生长,过低的碱浓度修饰载体作用不明显,过高的碱浓度修饰载体会导致 FAU 晶种过度和过快的生长不利于形成致密 FAU 膜。碱修饰原位老化微波加热法合成 FAU 沸石膜的过程为:氢氧化钠修饰→片状晶体生成→晶体生长→晶间生长→微波缺陷修复。该过程只进行单次生长,碱层的作用加强异相成核速度。虽然作用和晶种类似,但是碱层在载体上的分布会比晶种在载体上更均匀,制备更方便,因此本方法更容易进行规模放大。

参考文献:

- [1] Koros W J. Evolving beyond the thermal age of separation processes: Membranes can lead the way[J]. *AIChE J*, 2004, 50(10): 2326—2334.
- [2] Van Hoof V, Van den Abeele L, Buekenhoudt A, *et al*. Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol[J]. *Sep Purif Technol*, 2004, 37(1): 33—49.
- [3] Smitha B. Separation of organic-organic mixtures by pervaporation — A review[J]. *J Membr Sci*, 2004, 241(1): 1—21.
- [4] Sato K, Aoki K, Sugimoto K, *et al*. Dehydrating performance of commercial LTA zeolite membranes and application to fuel grade bio-ethanol production by hybrid distillation/vapor permeation process[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2008, 115(1/2): 184—188.
- [5] Sato K, Sugimoto K, Shimotsuma N, *et al*. Development of practically available up-scaled high-silica CHA-type zeolite membranes for industrial purpose in dehydration of N-methyl pyrrolidone solution[J]. *J Membr Sci*, 2012, 409: 82—95.
- [6] Zeng W, Li B, Li H, *et al*. Mass produced NaA zeolite membranes for pervaporative recycling of spent N-Methyl-2-Pyrrolidone in the manufacturing process for lithium-ion battery[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 228: 115741—115749.
- [7] Gui T, Zhang F, Li Y, *et al*. Scale-up of NaA zeolite membranes using reusable stainless steel tubes for dehydration in an industrial plant[J]. *J Membr Sci*, 2019, 583: 180—189.
- [8] 邓衍宏, 卢久灵, 汪虎, 等. 面向生物燃料乙醇生产的高填充密度板式 NaA 分子筛膜合成研究[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(1): 24—32.
- [9] 李贝贝, 曾文豪, 夏斌, 等. 继代晶种法合成 NaA 分子筛膜[J]. *膜科学与技术*, 2020, 40(1): 110—116, 138.
- [10] Zhu G Q, Li Y, Zhou H, *et al*. Microwave synthesis of high performance FAU-type zeolite membranes: Optimization, characterization and pervaporation dehydration of alcohols[J]. *J Membr Sci*, 2009, 337: 47—54.
- [11] Zhu G Q, Li Y, Zhou H, *et al*. FAU-type zeolite membranes synthesized by microwave assisted in situ crystallization[J]. *Mater Lett*, 2008, 62: 4357—4359.
- [12] Kumakiri I, Yamaguchi T, Nakao S. Preparation of zeolite A and faujasite membranes from a clear solution[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38(12): 4682—4688.
- [13] Caro J, Albrecht D, Noack M. Why is it so extremely difficult to prepare shape-selective Al-rich zeolite membranes like LTA and FAU for gas separation? [J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 66(1): 143—147.
- [14] Noack M, Schneider M, Dittmar A, *et al*. The change of the unit cell dimension of different zeolite types by heating and its influence on supported membrane layers [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2009, 117(1/2): 10—21.
- [15] Huang A, Wang N, Caro J. Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized alumina supports [J]. *J Membr Sci*, 2012, 389: 272—279.
- [16] Ma N K, Wang R, He G H, *et al*. Preparation of high-performance zeolite NaA membranes in clear solution by adding SiO₂ into Al₂O₃ hollow-fiber precursor [J]. *AIChE J*, 2018, 64(7): 2679—2688.
- [17] Ma J, Shao J, Wang Z, *et al*. Preparation of zeolite NaA membranes on macroporous alumina supports by secondary growth of gel layers [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53(14): 6121—6130.
- [18] Xia B, Wang S, Li B, *et al*. Seeding-free synthesis of FAU-type membrane with dry gel modified α -alumina support [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2021, 323: 111219.
- [19] Li Y, Liu J, Yang W. Formation mechanism of microwave synthesized LTA zeolite membranes [J]. *J Membr Sci*, 2006, 281(1/2): 646—657.
- [20] Kosanovic C, Havancsák K, Subotic B, *et al*. Study

- of the mechanism of formation of nano-crystalline zeolite X in heterogeneous system[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2011, 142(1): 139—146.
- [21] Flanigen E M, Khatami H, Szymanski H A. Infrared structural studies of zeolite frameworks[M]//*Molecular Sieve Zeolites-I*, American Chemical Society, 1974: 201—229.
- [22] Valtchev V, Rigolet S, Bozhilov K N. Gel evolution in a FAU-type zeolite yielding system at 90 degrees C[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2007, 101(1/2): 73—82.
- [23] Testa F, Chiappetta R, Crea F, *et al.* Catalysis by microporous materials[J]. *Stud Surf Sci Catal*, 1995, 94: 349—356.
- [24] Liu L, Wang H, Wang Z, *et al.* Evolving mechanism of organotemplate-free hierarchical FAU zeolites with house-of-card-like structures [J]. *Chem Commun*, 2018, 54(70): 9821—9824.
- [25] Kumakiri I, Sasaki Y, Shimidzu W, *et al.* Microstructure change of polycrystalline FAU zeolite membranes during a hydrothermal synthesis in a dilute solution[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2018, 272: 53—60.
- [26] Weh K, Noack M, Sieber I, *et al.* Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2002, 54(1): 27—36.
- [27] Valtchev V P, Bozhilov K N. Transmission electron microscopy study of the formation of FAU-type zeolite at room temperature[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 15587—15598.
- [28] Dutta P K, Shieh D C, Puri M. ChemInform abstract: Raman spectroscopic study of the synthesis of zeolite Y [J]. *J Phys Chem*, 1987, 91(9): 2332—2336.
- [29] Koroglu H J, Sarioglan A, Tatlier M, *et al.* Effects of low-temperature gel aging on the synthesis of zeolite Y at different alkalinities[J]. *J Cryst Growth*, 2002, 241(4): 481—488.
- [30] Xiong G, Yu Y, Feng Z C, *et al.* UV Raman spectroscopic study on the synthesis mechanism of zeolite X [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 42(2): 317—323.
- [31] Kita H, Horii K, Ohtoshi Y, *et al.* Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures[J]. *J Mater Sci Lett*, 1995, 14(3): 206—208.
- [32] Li Y, Chen H, Liu J, *et al.* Microwave synthesis of LTA zeolite membranes without seeding[J]. *J Membr Sci*, 2006, 277(1/2): 230—239.

Study on the synthesis and mechanism of FAU zeolite membrane by alkali modification in situ aging microwave method

LIU Taohong¹, YI Jie², SHI Kebin², ZHANG Bo²,
ZHANG Lifeng³, CAO Yi¹, LI Yanshuo¹

(1. School of materials science and chemical engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. HangZhou SanLong New Materials Co. Ltd., Hangzhou 310020, China;

3. Zhejiang Hymater New Materials Co. Ltd., Ningbo 315034, China)

Abstract: This study proposed a novel method for synthesizing dense and pure phase FAU zeolite membranes using in situ aging microwave method by alkali modification. The role of sodium hydroxide on carrier and the growth mechanism of FAU zeolite membranes were investigated through XRD, SEM, ATR-FTIR, and pervaporation testing. By comparing the unmodified carriers, it was found that with the modification of sodium hydroxide, the nucleation and growth of FAU crystals were significantly promoted on the carrier surface. The growth process of FAU zeolite membrane was characterized, it was found that during the aging process, the bulk gel first formed FAU secondary structural units under the promotion of alkali on the carrier surface, followed by the formation of flaky FAU crystals. With the prolongation of aging time, it gradually became block like crystals and crosslinked. Finally, under the action of

(下转第 96 页)

desalination reverse osmosis system, a nuclear power plant in Liaoning, seawater desalination system of the primary reverse osmosis water production decreased, initially determined that the primary reverse osmosis membrane fouling blockage, and the chemical cleaning effect is poor effect. To analyze the main causes of the fouling characteristics, this study selected an RO membrane module at the water production end of the primary reverse osmosis system of the nuclear power plant for autopsy and analyzed it comprehensively from the physicochemical and biological perspectives. FESEM analysis revealed that particles were embedded in the amorphous matrix fouling layer, and microorganisms and biofilm structures were visible on the surface. EDS detected that the main elements in the fouled layer were C, N, and O, in addition to a small amount of Al, Na, and Ca, and analyzed that the fouling was predominantly biological and organic, and that aluminum salts could react with scale inhibitors to form a colloidal precipitate, which was in agreement with the results of colloidal fouling observed by SEM. FTIR analysis was performed to analyze the fouling in the RO membrane module. FTIR further confirmed that the fouling layer was mainly polysaccharides, proteins, and other biological metabolites, which coincided with the biofouling results observed by SEM. Further characterization of the biofouling in combination with culturable techniques identified the dominant bacterial groups as *Bacillus* and *Pseudomonas*, both of which are associated with reverse osmosis membrane fouling. The research can provide reference for biofouling control of seawater desalination system, it is suggested that the sterilization of *Bacillus* and *Pseudomonas* be carried out, and the kinds and dosages of bactericide, flocculant and reductant be adjusted.

Key words: seawater desalination; reverse osmosis membrane fouling; bacteria; membrane autopsy

(上接第 81 页)

microwave, fine defects were eliminated to obtain a dense pure phase FAU membrane. At the same time, the effect of alkali concentration on the carrier was investigated. Through optimization, it was found that the carrier modified in a Na₂O concentration of 2.95% solution can obtain the FAU membrane with the best pervaporation performance. In a mixed ethanol/water (90/10) solution at 60 °C, the average permeation flux of the FAU membrane is 2.19 kg/(m² · h), and the water content on the permeation side is 100%. This indicates that it has high flux and selectivity, demonstrating good industrial application prospects.

Key words: FAU membrane, in-situ growth; pervaporation; growth mechanism

(上接第 88 页)

than 99.96 %. This study is of great significance to guide the formulation of hydrophobic ceramic membrane distillation operation strategy.

Key words: Hydrophobic ceramic membrane; characterization of characteristics; temperature difference; driving ability; retention rate