•化学工程与材料工程•

DOI:10.12454/j.jsuese.202400166

本刊网刊

乙醇导向水热法对有色金属尾矿合成产物ZSM-5形貌的影响

喻经纬，岳煫羽，张　晗，廖万年，唐富顺*

(桂林理工大学 化学与生物工程学院，广西壮族自治区 桂林 541004)

摘　要：以广西南丹县某选矿厂有色金属综合尾矿为原料，考察了以乙醇为主要晶体生长导向剂的混合导向水热法对合成产物ZSM-5分子筛形貌的影响特征，并优化了模板剂以获得具有短b轴六方棱柱形貌和相对结晶度较高的产物品质。结果表明，以有色金属综合尾矿为原料使用乙醇混合导向法合成ZSM-5分子筛时可以使用少量有机铵类模板剂即可获得相对结晶度较高的产物（相对结晶度为99.85%），但乙醇的六方棱柱结构导向性较差，产物形貌为类球形。合成前驱液中的Fe、Ca组分均减缓或阻碍了晶体生长，从而使产物表面形貌更趋向球形。进一步在合成体系中添加第二模板剂对产物形貌影响各异，其中，添加摩尔比$n(SiO_2)/n$(Ethanediol)=0.09的乙二醇（Ethanediol）时可获得更完善的短b轴六方棱柱形貌和高结晶度产物（相对结晶度为100.77%）。此外，活化水解前驱液中钠盐会使得晶体生长的缩聚反应增多，减少成核并导致晶体易发生二次生长。当活化矿碱质量比为1.5时，在乙醇和乙二醇的晶体生长引导作用下晶体较大部分呈现表面光滑的板状六方体形貌，产品质量较佳。研究表明，以有色金属综合尾矿为原料资源化合成ZSM-5分子筛对产物的形貌具有特定的影响规律，研究结果可为有色金属尾矿的高值化利用技术开发提供参考。

关键词：有色金属尾矿；ZSM-5分子筛；乙醇；产物形貌；合成工艺

中图分类号：O611.4　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**2096-3246（2026）03-0383-12

有色金属选冶尾矿渣的成分复杂，不仅含有SiO_2、Al_2O_3、CaO、Fe_2O_3、MgO等，也因矿型各异而或多或少携带铅、汞、镉、铬、砷等危重金属污染物。有色金属尾矿库存维护及建设费用巨大，同时库存环境风险压力也较大。尽管有色金属选冶尾矿渣的资源化利用可以采用水泥窑掺烧制水泥以及矿区回填等方式处置，但受限于掺烧量有限、填埋成本较大且存在重金属浸出风险等多方面的因素，在中国仍得不到大规模的应用[1−3]。ZSM-5分子筛的特殊骨框架结构使其具有独特的形状选择性、热稳定性和耐酸性而被广泛应用于吸附催化领域[4−6]，以尾矿渣为原料制备多孔分子筛吸附催化材料近年来受到研究者们的关注，例如合成ZSM-5分子筛[7−8]。Zhang等[9]以铁矿尾矿为原料，将铁矿尾矿进行碱性高温煅烧活化并酸洗提取其中的硅源后，进行无溶剂法合成ZSM-5分子筛，并对酸洗液中的部分金属物质及活化碱源提出了回收方案，但所得产物均呈现出球形。张鹏举等[10]发展了一种混合导向法，以乙醇为主要的结构导向剂，辅以少量四丙基溴化铵（TPABr）和晶种即可将锡矿尾矿高温碱熔后的活化水解前驱液快速合成出高结晶度及纯度的ZSM-5分子筛，但ZSM-5产物的形貌主要为类球形。韦夏夏[11]和黄太铭[12−13]等也采用乙醇为主要结构导向剂的混合导向法分别以锰矿溢流尾矿、钨矿和铅锌矿尾矿为原料合成制备出ZSM-5分子筛，但其ZSM-5产物形貌也均主要为类球形。

ZSM-5分子筛除了活性位点的固有结构和骨架拓扑结构外，其形貌对其活性、选择性和稳定性等催化性能也有很大的影响[14]。Choi等[15]的研究表明，纳米片状宽a−c生长面ZSM-5分子筛在反应中表现效果良好，并能显著抑制焦炭沉积引起的催化剂失活。有色金属选冶尾矿渣以乙醇为主要结构导向剂合成制备ZSM-5分子筛，可以大大减少有机胺模板剂的用量，具有更高的工艺绿色水平，但其合成产物形貌往往趋向类球形，呈现非典型的六方棱柱八面体形

收稿日期：2024－03－12　　**修回日期：**2024－07－02　　**网络出版日期：**2024－07－05

基金项目：广西科技计划项目（桂科AB16380276）

作者简介：喻经纬（1998—），男，硕士生．研究方向：固废资源化利用．E-mail：1157842475@qq.com

* **通信作者：**唐富顺，教授，博士，E-mail：tfushun@163.com

貌。张鹏举等[16]考察了不同矿料活化方式对有色金属锡矿尾矿合成ZSM-5的影响，认为当合成前驱液中铝和其他杂质元素含量越低时，所得ZSM-5产物形貌越规整，但该研究没有系统地考察有色金属锡矿尾矿合成ZSM-5产物形貌的变化规律。影响ZSM-5形貌的因素较多，包括凝胶组成、pH值、晶化温度和金属杂质等[17−19]，相比平行于{010}晶面的十元环正弦孔道，垂直于{010}晶面的十元环直孔道可以使反应分子的扩散距离更短、速度更快、传递阻力也更小[20]，调控ZSM-5的形貌使其生长方向朝着宽{010}晶面、短b轴方面生长将会更有利于ZSM-5在吸附催化反应中的应用。因此，利用有色金属尾矿生产高质量ZSM-5仍需要进一步研究形貌的调控工艺和影响规律。

针对有色金属选冶尾矿渣合成制备ZSM-5分子筛形貌存在类球形或类板状的问题，本文为进一步提高合成产物质量，基于乙醇为主要的添加剂，以中国广西有色金属锡矿尾矿和铅锌矿尾矿形成的综合尾矿为原料，考察了添加少量第二添加剂和杂质金属Fe、Ca等对ZSM-5产物形貌的调控和影响，优化了添加少量乙二醇合成出板状六方棱形的ZSM-5产物的方法，以期对有色金属尾矿的高附加值综合利用提供参考。

1 实 验

1.1 材料

有色金属尾矿为广西南丹县某选矿厂综合尾矿；浓硝酸，西陇化工股份有限公司，质量分数65.0%～68.0%，化学纯；浓盐酸，西陇化工股份有限公司，质量分数36.0%～38.0%，化学纯；NaOH，天津市光复科技发展有限公司，化学纯；无水乙醇，广东光华科技股份有限公司，质量分数≥99.7%，分析纯；四丙基溴化铵(TPABr)，毕得医药，质量分数≥98%，分析纯；十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)，天津市光复科技发展有限公司，质量分数≥99%，AR；尿素，罗恩试剂，质量分数≥99%，分析纯；乙二醇，西陇科学有限公司，质量分数≥99%，分析纯；丙三醇，光华科技股份有限公司，质量分数≥99%，分析纯；$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$，罗恩试剂，质量分数≥99%，分析纯；$CaCl_2$，罗恩试剂，质量分数≥99%，分析纯；商品参比样HZSM-5(Seed，化学式$2.5Al_2O_3\cdot 91SiO_2\cdot 18.5H_2O$)，南开大学催化剂厂，摩尔比为$n(SiO_2)/n(Al_2O_3)=38$。

有色金属综合尾矿的主要成分(以氧化物计)和晶相结构如表1和图1所示(图1中θ为XRD衍射角度)，其主要的元素组成为硅、铝、铁、钙、镁等，组成较为复杂，铁和钙的含量较高。同时，硅质组分主要为石英，钙质组分则主要为$CaCO_3$，没有探测到铁化合物的晶相，表明铁组分以无定形化合物形式存在。

表1 有色金属综合尾矿的主要成分

Tab. 1 Main components of non-ferrous metal tailings

检测方法	质量分数/%							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3
XRF	58.87	4.40	7.78	10.88	1.05	1.22	0.19	6.40
ICP	62.76	3.11	9.24	8.95	1.04	—	—	—

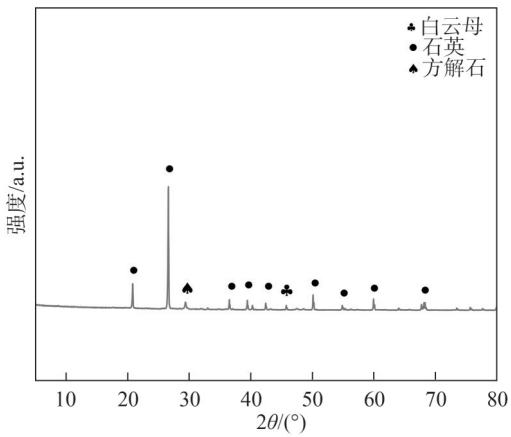


图1 综合尾矿的XRD光谱

Fig. 1 XRD spectra of comprehensive tailings

1.2 尾矿的活化预处理

综合尾矿经充分研磨得到粒径为48～80 μm的研磨后的矿料，再经盐酸浸洗后高温碱熔活化，或直接高温碱熔活化处理。

1)酸浸高温碱熔活化：浸洗液为稀盐酸(36%的浓盐酸与水的体积比为1∶9)，尾矿与稀盐酸的固液比(质量比)为1∶6，于60 ℃恒温水浴2 h后抽滤分离。固相分离物于120 ℃干燥6 h后与一定量NaOH混合均匀，并置于800 ℃空气气氛下进行2 h碱熔活化，得到酸浸活化矿料。

2)直接高温碱熔活化：将磨破矿料与一定量的NaOH混合，在800 ℃的空气气氛下进行2 h的碱熔活化，得到直接活化矿料。

1.3 ZSM-5分子筛水热合成

5.0 g活化矿料中加入30 mL蒸馏水并在45 ℃水浴条件下水解1 h，接着以6 000 r/min离心转速分离水解液20 min得到蓝绿色的离心上清液。以水解上清液为合成母液，加入乙醇(EtOH)、TPABr、Seed、第二添加剂(TA)，其合成体系物料摩尔配比为$n(SiO_2)$:n(EtOH):n(TPABr):n(TA):n(Seed):$n(H_2O)$=1:y:x:z:0.000 19:105，搅拌30 min后使用浓HNO_3调整合成体系pH至10.8。继续搅拌1 h后，将物料转移至100 mL内衬聚四氟乙烯的自生压力反应釜内，并在45 ℃水浴条件下老化12 h，待陈化完毕于170 ℃下进行24 h水热晶化反应。反应结束后将反应釜冷却，并将釜内反应固体产物抽

滤，洗涤至中性，于120 ℃条件下干燥24 h并在550 ℃空气氛围下煅烧4 h，即可得到脱出模板剂的Na-ZSM-5分子筛。尾矿活化处理及ZSM-5合成工艺方案如图2所示。

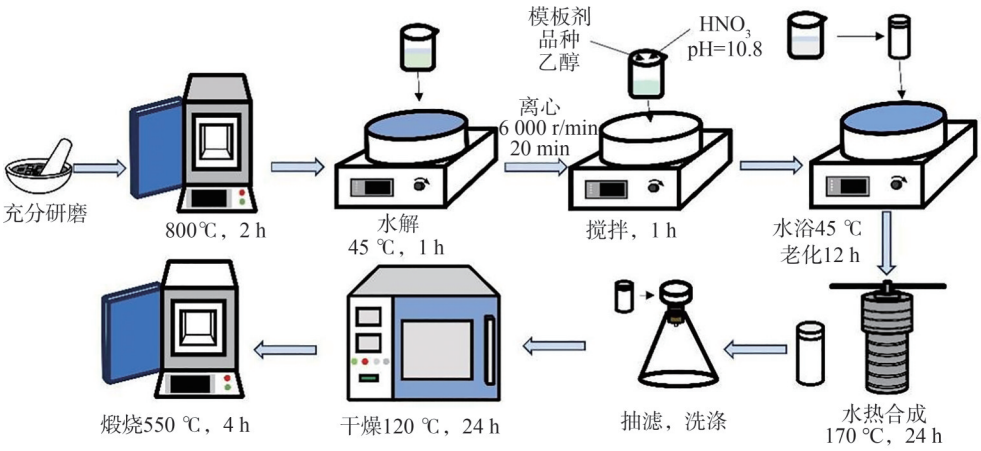


图2　尾矿活化处理及ZSM-5合成工艺示意图

Fig. 2　Schematic diagram of the tailings activation treatment and ZSM-5 synthesis

1.4　表征

合成前物料及前驱液的元素定量分析以美国热电IACP6300（20110405）型电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP）进行；有色金属锡矿尾矿主要元素的半定量分析以美国热电ARL9800XP+型X射线荧光光谱仪（XRF）进行；合成样品的微观形貌以日立高新SU5000场发射扫描电镜进行表征；样品晶相结构的分析测试以荷兰帕纳科X射线衍射仪（X'Pert3 Powder）进行，Cu靶，X射线波长λ=1.540 6 Å，样品的相对结晶度以2θ=22.5°～25.0°的衍射峰强度与商品参比样（SP）之比来表示，计算公式为：

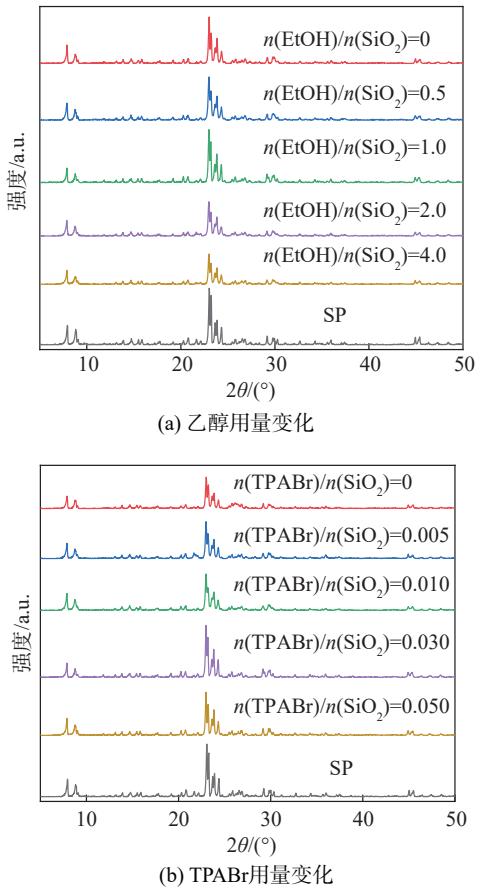
$$X_1=\frac{A_1\times X_0}{A_2} \tag{1}$$

式中：A_1为样品在22.5°～25.0°的特征衍射峰峰面积；A_2为商品参比样在22.5°～25.0°的特征衍射峰峰面积；X_1为样品的相对结晶度；X_0为商品参比样的相对结晶度，本文定义为100%。用相对结晶度来表示产物相对于商品参比样品的结晶化程度。

2　结果与讨论

2.1　乙醇混合导向法对产物形貌的影响

乙醇和TPABr用量不同时合成产物的晶相结构、相对结晶度和表面形貌分别见图3、4和表2。乙醇混合导向法的产物XRD图谱均在2θ=7.9°、8.8°、23.2°、23.9°和24.4°可见典型的MFI结构的特征衍射峰[21]，表明产物均为ZSM-5分子筛。当n(TPABr)/n(SiO_2)=0.03时，随乙醇用量的增加，产物相对结晶度呈现先增加随后下降的趋势，且在n(EtOH)/n(SiO_2)=1.0时产物相对结晶度最大（99.85%）。当n(EtOH)/n(SiO_2)=1.0时，产物结晶度随着TPABr的用量增加呈现上升趋势，且在n(TPABr)/n(SiO_2)=0.03时呈现峰值，继续增加TPABr的用量产物结晶度稍有下降。这表明，以乙醇为主要添加剂时，适量的乙醇和TPABr均可促进晶体生长，但过多时，晶体的结晶度下降。

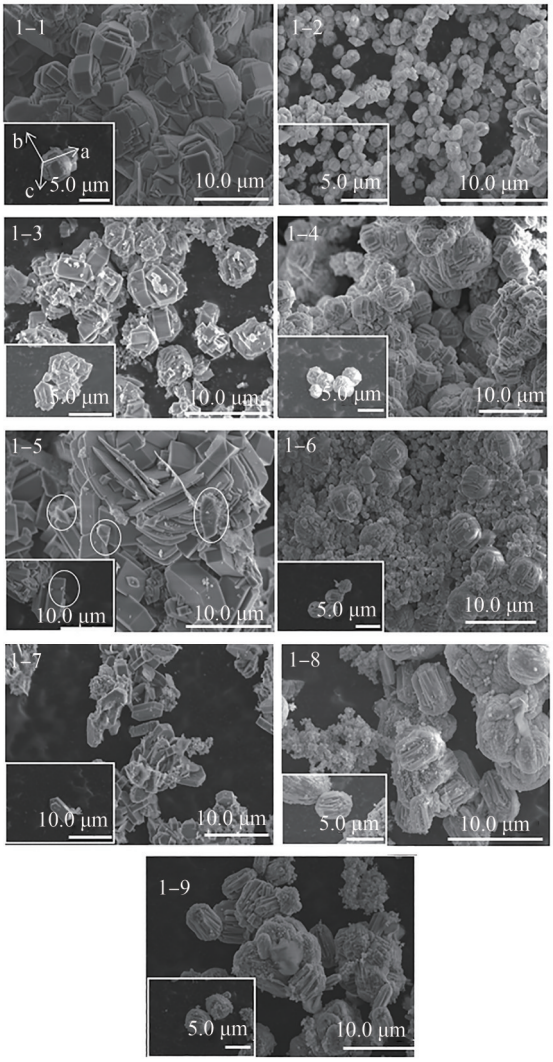


(a) 乙醇用量变化

(b) TPABr用量变化

图3　活化矿碱比为1.5时以混合导向法合成产物ZSM-5的XRD光谱

Fig. 3　XRD spectra of ZSM-5 products synthesized by the mixed-guiding method with an ore-alkali mass ratio of 1.5



注：样品 1–1、1–3、1–4、1–5 的 n(EtOH)/n(SiO_2)值分别为 0、1、2、3、4，样品 1–6、1–7、1–8、1–9 的 n(TPABr)/n(SiO_2)值分别为 0、0.005、0.010、0.050。

图 4　活化矿碱比为 1.5 时以混合导向法合成产物 ZSM-5 的 SEM 图像

Fig. 4　SEM images of ZSM-5 synthesized by the mixed-guiding method with an ore-alkali mass ratio of 1.5

由图 4 的产物形貌可见，乙醇用量为 0 时，单独使用少量的 TPABr（n(TPABr)/n(SiO_2)=0.03）和 Seed 合成的样品形貌呈现类球形，部分晶体可以在 a–c 面观察到明显的二次生长附着现象，只是产物的相对结晶度较低（约为 86.56%），这表明二次生长附着的晶体生长不完善，大颗粒晶体周围存在无定形产物，因而结晶度相对较低。样品 1–1 和 1–5 形貌呈现类球形和类板形，样品 1–5 晶体尺寸明显大于样品 1–1 且其六方棱柱形貌更趋完善，同时也可以观察到晶体团聚现象，随着 n(EtOH)/n(SiO_2)的值增大团聚现象增多。在样品 1–5 的 SEM 图中观察到大量的晶体破碎现象（图 4（1–5）中白圈处），这种现象是由于晶体的加速生长作用随着乙醇的用量增加而增强，晶体生长提前完成，部分晶体出现溶解现象[7,22]进而导致产物结晶度下降。

在 TPABr 的用量改变中，n(TPABr)/n(SiO_2)=0 的样品总晶体形貌由少量较大的类球形和大量的纳米类球形形貌组成，相比之下 n(TPABr)/n(SiO_2)=0.005 样品晶体尺寸的横截面逐渐减小，纳米级晶体逐渐减小，同时出现完整且表面光滑的板状形貌。当 n(TPABr)/n(SiO_2)=0.03 时，产物在 a–c 面又有额外的棱角生长，产物形貌呈现类板状。当 TPABr 的用量继续增加至 n(TPABr)/n(SiO_2)=0.05 时，此时产物形貌呈现纳米棒状堆叠的层状类球形形貌，这表明，TPABr 作为结构导向剂引导晶体自组装层状生长在用量较少的情况下作用较弱[23]。当用量为 n(TPABr)/n(SiO_2) > 0.01 时，其作用强于乙醇作为添加剂引导晶体生长为六方棱柱形貌的作用。

当 n(EtOH)/n(SiO_2)=0 时，产物结晶度相对较低且形貌呈现类球形，这是前驱液中存在的 TPABr 用量不足，导致 TPABr 在促进硅酸盐形成晶体成核和生长所需的基本单元的方向上作用较弱，不足以将溶胶中 SiO_4 和

表 2　活化矿碱比为 1.5 时不同物料摩尔比的混合导向法合成 ZSM-5 的结果

Tab. 2　Results of ZSM-5 synthesis by the mixed-guiding method with different raw material molar ratios under an ore-alkali mass ratio of 1.5

样品编号	n(EtOH)∶n(SiO_2)	n(TPABr)∶n(SiO_2)	n(Seed)∶n(SiO_2)	相对结晶度/%	产物形貌
1–1	0	0.030	0.000 19	86.56	类球形
1–2	0.5	0.030	0.000 19	96.93	类球形
1–3	1.0	0.030	0.000 19	99.85	类球形+类板形
1–4	2.0	0.030	0.000 19	75.13	类球形+类板形
1–5	4.0	0.030	0.000 19	71.97	类球形+类板形
1–6	1.0	0	0.000 19	67.41	类球形
1–7	1.0	0.005	0.000 19	81.10	类板形
1–8	1.0	0.010	0.000 19	87.43	层状堆叠类球形
1–9	1.0	0.050	0.000 19	89.81	层状堆叠类球形

AlO_4^-四面体连接在一起，晶体生长速率较慢，因而致使产物相对结晶度较低，同时在形貌方向呈现类球形。当一定量的乙醇加入到前驱液中，产物结晶度得到提升，但当n(TPABr)/n(SiO_2)=0时，产物形貌为少部分大颗粒类球形和大部分纳米类球形且结晶度也较低，表明乙醇结构缺乏四面体对称性，难以与Si—OH端形成氢键。乙醇作为添加剂引导晶体形貌生长为六方棱柱的模板作用相对较弱，同时也缺乏晶核生成的促进作用，但在晶核生成后可加速晶体的生长[7,24]。当n(EtOH)/n(SiO_2)=1、n(TPABr)/n(SiO_2)增加至0.03时，前驱液中用于晶体生长的基本单元较为充足，TPABr的结构导向作用增强，产物形貌更趋于完善，并在乙醇的晶体生长加速作用下，产物ZSM-5晶体尺寸变得更大。

图5为样品1–3的EDS元素分布图。由图5可见，样品中含有Fe元素组分，而在XRD图谱中却没有观察到铁组分化合物的衍射峰，这表明样品中的Fe组分高度分散，且Fe元素嵌入产物骨架中。以直接高温碱熔的方式活化，前驱液中存在一定量的Fe、Ca等金属离子会对ZSM-5的晶体生长产生影响[19,25–26]，因此有必要对前驱液中Fe、Ca等杂质金属组分对产物相对结晶度和形貌的影响进行考察。

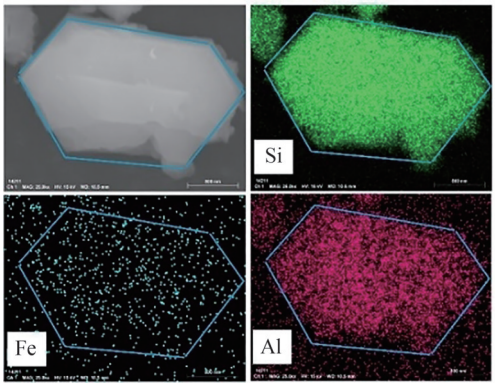


图5　样品1–3的EDS元素分布图

Fig. 5　Images of EDS element mapping of Sample 1–3

通过添加活化前酸洗工艺除去矿料中的Fe、Ca杂质金属，然后向前驱液中添加不同含量的铁源($Fe(NO_3)_3·9H_2O$)和钙源($CaCl_2$)的方式，定量考察前驱液中Fe、Ca杂质金属离子对合成的影响。前驱液中不同Fe、Ca含量的混合导向法合成ZSM-5产物的XRD谱图如图6所示，相应的合成结果见表3、4。从图6和表3、4可见，在实验范围内，合成前驱液中含有Fe、Ca杂质金属离子时合成所得产物均为纯相ZSM-5，并未观测到其他杂质晶相成分的生成。随着前驱液中Fe或Ca离子含量的增加，产物结晶度均呈现逐渐明显的下降趋势。这说明合成体系物料中Fe、Ca离子可以降低ZSM-5分子筛生成速率，对ZSM-5分子筛的结晶过程产生明显影响。

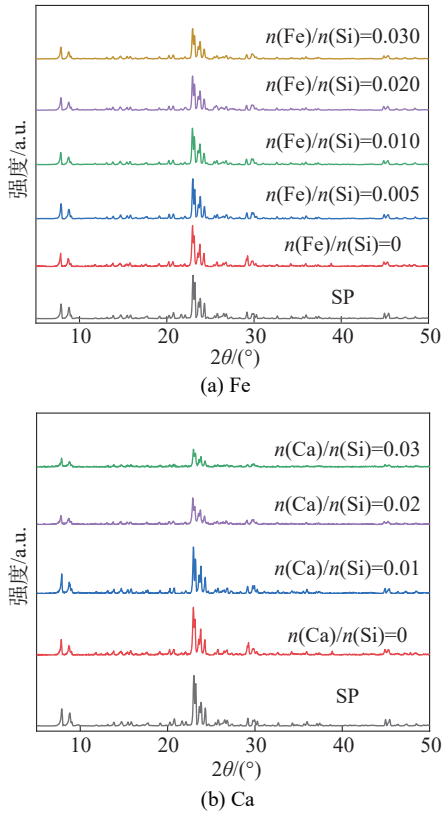


图6　前驱液中Fe、Ca含量不同时合成产物ZSM-5的XRD谱图

Fig. 6　XRD spectra of the as-synthesized ZSM-5 products with different Fe or Ca dosages in the precursor solution

表3　前驱液中Fe含量不同时合成产物ZSM-5的形貌对比

Tab. 3　Comparison of the morphology of ZSM-5 synthesized with different Fe contents in the precursor solution

样品编号	n(Fe):n(Si)	相对结晶度/%	产物形貌
1–10	0	137.76	类板状
1–11	0.005	106.62	类球形
1–12	0.010	87.30	类球形
1–13	0.020	84.12	类球形
1–14	0.030	74.56	层状堆叠类球形

注：物料摩尔配比为n(SiO_2):n(EtOH):n(TPABr):n(Seed):n(H_2O)=1:1:0.03:0.000 19:105，活化前对尾矿进行酸洗处理。

表4　前驱液中Ca含量不同时合成产物ZSM-5的形貌对比

Tab. 4　Comparison of the morphology of ZSM-5 synthesized with different Ca contents in the precursor solution

样品编号	n(Ca):n(Si)	相对结晶度/%	产物形貌
1–10	0	137.76	层状堆叠类球形
1–15	0.010	90.84	类球形
1–16	0.020	86.26	类球形
1–17	0.030	75.18	纳米类球形

注：物料摩尔配比为n(SiO_2):n(EtOH):n(TPABr):n(Seed):n(H_2O)=1:1:0.03:0.000 19:105，活化前对尾矿进行酸洗处理。

图7为前驱液中Fe、Ca含量不同时合成产物ZSM-5的SEM图像。从图7可见，产物晶体形貌呈现

类板状形貌。随着Fe元素进入前驱液中，产物形貌中的团聚现象逐渐严重，当 n(Fe)/n(Si)=0.005～0.020时，产物晶体形貌均呈现纳米板状堆叠的类球形形貌，并在 n(Fe)/n(Si)=0.030时晶体形貌呈现出纳米棒状堆叠的类棒状形貌，这种团聚显现逐渐生长为更大的晶体的趋势，这可因于部分Fe元素代替Al元素参与骨架合成[27]，而Fe—O键（0.186 nm）和Al—O键（0.175 nm）的键长长于Si—O（0.164 nm）。出于同样的原因，由于Fe—O键的键长比Al—O键更长[25]，晶体骨架构成的键不均匀，导致晶体生长趋向更大的晶体，从而晶体生长不完全，形貌逐渐呈现纳米棒状堆叠的类棒状形貌。当前驱液中添加Ca元素后，随着其含量增加无定形产物增多，其原因为Ca元素参与合成体系中，与无定形产物结合导致晶体成核缓慢[28]，进而导致无定形产物没有生长平台，因此可以观察到随着Ca元素含量增多无定形产物增多的现象。

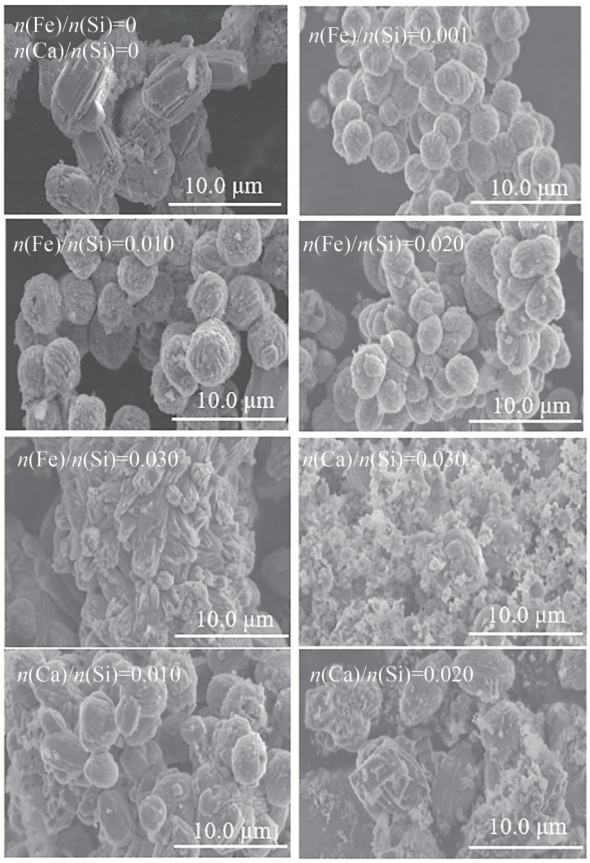


图7 前驱液中Fe、Ca含量不同时合成产物ZSM-5的SEM图像

Fig. 7 SEM images of the as-synthesized ZSM-5 products with different Fe or Ca dosages in the precursor solution

在用传统化工原料合成ZSM-5的过程中，通常需要大量有机胺类模板剂（n(TPA^+)/n(SiO_2)=0.3～0.4）来调控产物的质量[29]。然而，在以尾矿渣为原料合成ZSM-5的方法[30]中，使用大量有机胺类模板剂并没有得到高质量的产物，其原因归结于尾矿渣的成分存在多样性。尾矿渣中存在一定量的Fe和Ca等组分，在尾矿渣的预处理中发现，尾矿渣中的Fe和Ca等组分并不能被完全除去，如果采用大量酸洗的方式除去Fe和Ca等组分，在合成路线中后续的有机废水处理仍是一个问题。在绿色混合法中采用无酸洗直接碱熔活化的方式，以乙醇为主要的添加剂、辅以少量TPABr（n(TPABr)/n(SiO_2)=0.03）和晶种的混合导向法可将锡矿和铅锌矿的综合尾矿快速合成出高纯度高结晶度ZSM-5分子筛，该工艺可以大大减少有机胺模板剂的用量，具有较高的工艺绿色水平，但其合成产物形貌往往趋向类球形，非典型六方棱柱八面体形貌与化工原料生产的商业用产品形貌存在明显差距，有待进一步提高。

2.2 第二添加剂对乙醇混合导向法产物形貌的影响

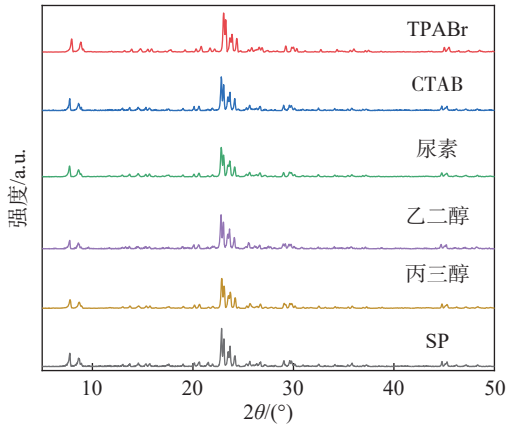
为解决乙醇混合导向法中晶体形貌的六方棱柱生长不完善问题，考察了其他添加剂来替代结构导向剂TPABr对合成产物的形貌生长方向的影响，结果如表5、图8（a）和图9所示，其中添加剂为：CTAB、尿素（Urea）、乙二醇（Ethanediol）和丙三醇（Glycerol）。由图8（a）所示，4种添加剂所合成的产物均展现出典型MFI结构特征峰，产物均为纯相ZSM-5。其中，以CTAB合成的产物相对结晶度最高（92.18%），从产物形貌来看（图9），替换为CTAB后合成产物部分呈现典型板状形貌，但仍有许多破损的或块状生长未完成的晶体形貌；替换为尿素后合成产物呈现出高a–c面、短b轴的长板形形貌，且晶体团聚现象少，但产物中有较多无定形产物；替换为乙二醇后产物团聚现象严重，晶体生长在a–c面有部分呈现不完整；相比之下，替换为丙三醇后产物沿a–c面生长大部分呈现生长不完整状态，同时存在一部分类球形形貌。

表5 “乙醇+第二添加剂”合成ZSM-5产物结果

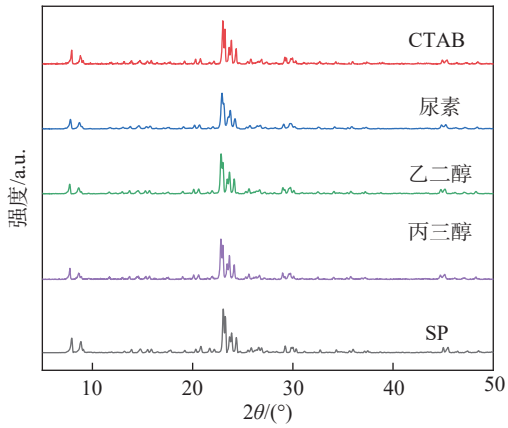
Tab. 5 Results of ZSM-5 products synthesized by ethanol and a second additive

样品编号	TA	n(TA):n(SiO_2)	相对结晶度/%	产物形貌
1–3	TPABr	0.03	99.85	类板形+类球形
2–1	CTAB	0.03	92.18	块状+类板形
2–2	尿素	0.03	81.73	类板形
2–3	乙二醇	0.09	82.06	类板形
2–4	丙三醇	0.09	83.26	类板形

注：物料配比为 n(SiO_2)：n(EtOH)：n(TA)：n(Seed)：n(H_2O)=1：1：z：0.000 19：105，z为第二添加剂（TA）用量。



(a) 乙醇+第二添加剂



(b) 乙醇+TPABr+第二添加剂

图8　不同模板剂的乙醇混合导向法合成ZSM-5产物的XRD图谱

Fig. 8　XRD spectra of the as-synthesized ZSM-5 products by mixed-guiding method with different templates

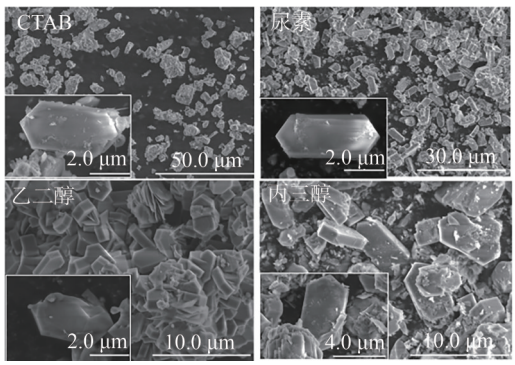


图9　“乙醇+第二添加剂”合成产物的SEM图像

Fig. 9　SEM images of ZSM-5 products synthesized by ethanol and a second additive

在混合导向法中加入第二模板剂的合成产物结果见表6、图8(b)和图10。从图8(b)可见，产物也均为纯相ZSM-5。相较于用第二添加剂代替TPABr，合成产物相对结晶度均得到了提升，但引入CTAB后产物相对结晶度提升不明显。从图10的产物表面形貌可以看出，CTAB的引入后产物大部分呈现板状形貌，少部分晶体出现孪生现象，并且引入尿素后产物形貌转变为纳米块状组成的类球形形貌。且当引入乙二醇后产物晶体a–c面得到生长，且有部分晶体较之前b轴有缩短现象，并当引入丙三醇后产物中不完整晶体形貌和无定形产物减少，产物晶体形貌均得到改善。

表6　“乙醇+TPABr+第二添加剂”合成ZSM-5产物结果

Tab. 6　Results of ZSM-5 products synthesized by “ethanol+TPABr +TA”

样品编号	TA	n(TA):n(SiO_2)	相对结晶度/%	产物形貌
1–3		0	99.85	类板形+类球形
2–5	CTAB	0.03	94.89	块状+类板形
2–6	尿素	0.03	97.42	类球形
2–7	乙二醇	0.09	100.77	类板形
2–8	丙三醇	0.09	97.83	类板形

注：物料配比为n(SiO_2)∶n(EtOH)∶n(TPABr)∶n(TA)∶n(Seed)∶n(H_2O)=1∶1∶0.03∶z∶0.000 19∶105。

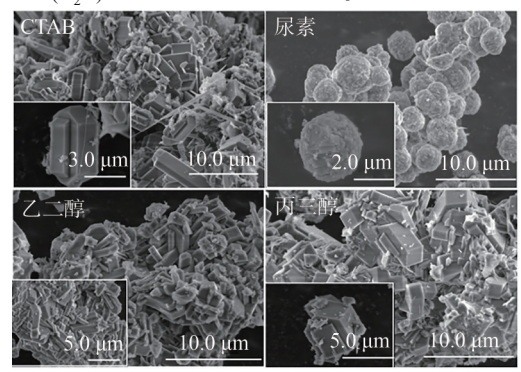


图10　“乙醇+TPABr+第二添加剂”合成ZSM-5产物SEM图像

Fig. 10　SEM images of ZSM-5 products synthesized by “ethanol+TPABr+TA”

ZSM-5分子筛的形貌与添加剂的特性密切相关[31]，传统上推测这些添加剂起到抑制特定表面生长的作用[32]，通过上述不同第二添加剂对产物形貌的影响结果，可以把上述第二添加剂的作用分为：1)尿素通过抑制初级结构单元在不同晶面生长进而影响形貌[33]；2)CTAB通过与晶核相互作用，一定量抑制晶体的二次生长(n(CTAB)/n(SiO_2)≤0.03)，而过量CTAB将会导致晶体的二次生长[34]；3)乙二醇和丙三醇通过降低初级不同晶面生长的表面能进而影响形貌。

尿素作为ZSM-5的合成添加剂时优先吸附在晶核的{010}晶面，在{100}和{010}晶面吸附相对较弱[31]。在乙醇+尿素的合成体系中，由尿素带来的抑制作用要强于乙醇对晶体生长所来带的加速作用，因此产物形貌呈现典型板状形貌，但当TPABr存在时，因其晶体生长自组装效应较强，晶体整体生长的加速作用强于尿素的抑制作用，产物结晶度得到提升但产物形貌呈现二次生长的纳米块状组合成类球形。在乙醇

+CTAB 合成体系中由于 CTAB 与晶核的相互作用抑制了晶体的二次生长，减少了部分团聚和孪生现象，故产物可获得较高的结晶度并且晶体形貌表面光滑无二次生长或孪生。当 TPABr 存在时，因其对晶体的生长具有自组装促进效果导致晶体团聚现象增强，部分晶体表面出现孪生现象。

乙二醇和丙三醇均属于 C/OH=1 的添加剂，作用机制相同，均为降低{010}和{100}表面能进而加速沿 c 轴方向生长的趋势[35]。当 TPABr 存在时，以乙二醇和丙三醇为第二添加剂的产物结晶度均提高，使晶体的六方形貌得到了完善。醇类的介电常数会对 ZSM-5 晶体的生长有不同的影响[36]。乙二醇和丙三醇的介电常数分别为 37 和 47，这种介电常数高于 18.3（异丙醇）的醇类作为第二添加剂进入合成体系，在形貌的影响上使得晶体朝着板状或者片状形貌[35]方向生长；相比之下，由于乙二醇引导晶体生长为六方棱柱形貌的相较于丙三醇更佳，乙二醇加入后产物形貌要比加入丙三醇时的更完整，SEM 图中只观察到有少数晶体生长不完整，而在丙三醇体系中可见更明显的晶体生长不完整的情况。

综合上述不同模板剂对 ZSM-5 形貌的影响结果，在乙醇和 TPABr 合成体中引入少量的乙二醇可保持产物高结晶度同时可有效改善表面形貌品质。

2.3 活化矿碱比对产物结晶度和形貌的影响

不同活化矿碱比（质量比）处理结果如图 11、12 及表 7 所示。合成产物均具有 MFI 结构特征，矿碱比≤1.5 时，随着矿碱比的增加，产物结晶度有所上升；矿碱比>1.5 后，继续增加产物结晶度有所下降。从图 12 中产物晶体形貌可见：矿碱比为 1.0 时原料活化后合成的产物形貌呈现少量类球形貌和大量纳米颗粒组成；矿碱比为 1.2 时，料活化后合成的产物形貌呈现层状堆叠的类球形；当活化矿碱比为 1.5 时，产物形貌呈现典型板状形貌；而矿碱比为 1.8 时，产物形貌再次改变成层状堆叠的类球形，c 轴长度从 5.22 μm 减小到 3.23 μm，b 轴从 0.55 μm 增加到 2.30 μm；当矿碱比为 2.0 时，产物形貌呈现典型的板状形貌，在 a–c 面有明显的凸起，晶体形貌表面光滑，但存在部分无定形产物。产物形貌呈现出随着矿碱比增多而出现类球形–类板状–类球形的交替形貌同时晶体逐步增大的现象。

矿碱比的变化主要引起前驱液中钠盐含量、n(Si)/n(Al)的值和 Fe、Ca 等杂质元素含量的变化。不同参数的影响对产物最终的形貌影响分别是：1）晶体尺寸随着 n(Si)/n(Al)的值增加而减小[37]；2）活化矿料中使用大量的 NaOH，在合成液中需要使用一定量的 HNO_3 来调整 pH，从而产生促进缩聚反应的钠盐[38]；3）Fe、Ca 等杂质元素在一定程度上对 ZSM-5 生长有抑制作用，同时使产物形貌向类球形生长。

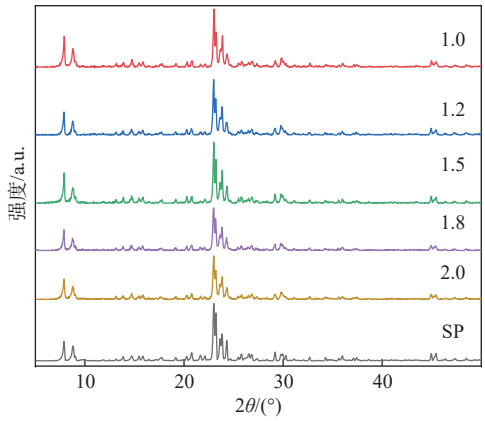


图 11 不同活化矿碱比的合成 ZSM-5 产物 XRD 图谱

Fig. 11 XRD spectra of synthesized ZSM-5 products with different activated ore-alkali mass ratios

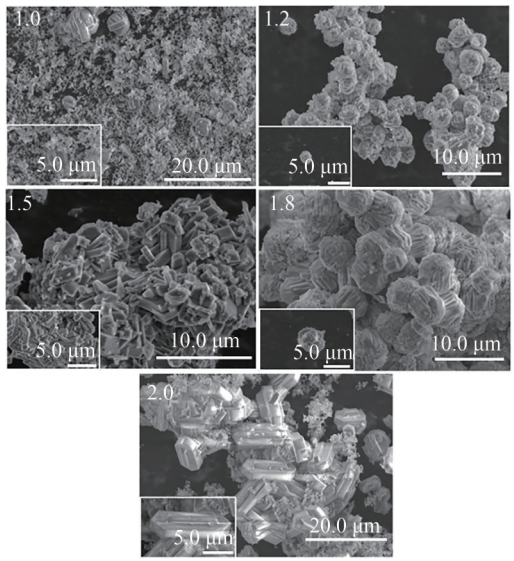


图 12 不同活化矿碱质量比的 ZSM-5 产物 SEM 图

Fig. 12 SEM images of synthesized ZSM-5 products with different activated ore-alkali mass ratios

表 7 活化矿碱比对合成产物 ZSM-5 质量的影响

Tab. 7 Effects of activated ore-alkali mass ratios on the quality of ZSM-5 products

样品编号	活化矿碱比	相对结晶度/%	产物形貌
3–5	1.0	96.22	纳米类球形
3–6	1.2	93.51	类球形
2–7	1.5	100.77	类板形
3–7	1.8	78.69	类球形
3–8	2.0	80.64	类板形

注：物料配比为 $n(SiO_2)$∶n(EtOH)∶n(TPABr)∶n(Ethanediol)∶n(Seed)∶$n(H_2O)$=1∶1∶0.03∶0.09∶0.000 19∶105。

不同活化矿碱比的前驱液中 Si、Al、Fe、Ca 元素含量如表 8 所示，随着矿碱比的增加 Al 含量增多，Fe、Ca 元素含量对应减少。在低矿碱比（活化矿碱比<1.5）的

活化原料中所含的Fe、Ca离子较高，n(Si)/n(Al)的值相对较高，产物为结晶度相对较高但尺寸较小或者纳米级的类球形。当活化矿碱比达到1.5时，前驱液中的n(Si)/n(Al)的值降低，晶体尺寸增大，在乙醇和乙二醇引导晶体生长方向作用下，晶体较大部分呈现表面光滑的完整形貌。当继续增加矿碱比达到2.0时，在较低Fe、Ca元素情况下，晶体呈现完整板状形貌但a–c面有棱角凸起，出现晶体孪生现象，此时晶体n(Si)/n(Al)的值继续降低，晶体尺寸更大，其中c轴长度达到13.3 μm。晶体生长通常包括成核期和生长期。随着活化矿碱比的提高，调整前驱液合成体系pH时会产生更多的钠盐，这些钠盐主要通过缩聚反应促进前驱液中的营养物质生长为无定形产物。在生长期，无定形产物生成较多，导致生成晶核的营养物质不足，使得晶核生成数量不足，因此出现晶体的二次生长和孪生现象增多，晶体生长较大。在完整的晶体表面，可以观察到无定形产物附着进行二次生长或孪生的现象。

表8　不同活化矿碱比下合成前驱液中部分组分含量分析（ICP法）

Tab. 8　Analysis of some components in the synthetic precursor solution with different activated ore-alkali mass ratios (ICP method)

样品编号	活化矿碱比	n(Si)：n(Al)	n(Na)：n(Si)	n(Fe)：n(Si)	n(Ca)：n(Si)
3–5	1.0	90.18	3.12	0.002 0	0.004
2–7	1.5	53.87	3.75	0.002 0	0.002
3–8	2.0	45.53	4.17	0.000 6	0.001

过低的活化矿碱比尾矿活化不充分，过高矿碱比中虽然能够生产出规整形貌，调整前驱液合成体系pH时所产生的钠盐对体系结晶度有一定的影响。综合上述调整合适的矿碱比，在以有色金属尾矿为原料合成ZSM-5中采用活化矿碱比为1.5时活化前驱液中产物Si/Al适中，且相对较杂质金属影响较小。此时能够生产出所期望的高品质形貌的ZSM-5分子筛。

3　结　论

使用有色金属尾矿作为原料合成ZSM-5分子筛中，以乙醇作为生长促进剂，添加少量的TPABr（n(TPABr)/n(SiO_2)=0.03）和晶种，可以得到相对结晶度高达99.85%的ZSM-5。这种方法与使用传统方法进行合成相比，产物具有更高的结晶度，并且减少了模板剂的用量。尽管直接高温碱熔活化尾矿更环保，但其对前驱液中的Fe、Ca组分去除不完全，会影响ZSM-5的生长。因此，需要添加少量的第二添加剂进行形貌调控。在这些添加剂中，乙二醇和丙三醇的添加可以使产物呈现短b轴六方棱柱形貌，尤其是乙二醇，可以得到结晶度高达100.77%的产品。此外，尾矿的活化矿碱比也对产物的结晶度和形貌有显著影响。当活化矿碱比达到1.5时，可以得到质量最优的产品。这种方法对于使用有色金属尾矿资源化利用合成ZSM-5分子筛的工业化生产具有指导意义，但仍需进行更多的实验来验证其普适性和扩大生产的可能性。

参考文献：

[1] Wei Lining, Jiang Wu, Zhuo Ou, et al. Characteristics, current situation and progress of resource utilization of non-ferrous metal tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013, 34(3): 18–22. [韦立宁, 蒋武, 卓欧, 等. 有色金属尾矿特性及资源化现状[J]. 矿产综合利用, 2013, 34(3): 18–22.]

[2] Ye Guohua, Tong Xiong, Lu Lu. Progress and propositions on recovery of valuable metals from tin tailings[J]. Metal Mine, 2010(6): 9–13. [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(6): 9–13.]

[3] Yan Zhiqiang, Liao Chimei, Tan Yanmei. 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. [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.]

[4] Ouayloul L, El Doukkali M, Jiao M, et al. New mechanistic insights into the role of water in the dehydration of ethanol into ethylene over ZSM-5 catalysts at low temperature [J]. Green Chemistry, 2023, 25(9): 3644–3659

[5] Hedlund J, Zhou Ming, Faisal A, et al. Controlling diffusion resistance, selectivity and deactivation of ZSM-5 catalysts by crystal thickness and defects[J]. Journal of Catalysis, 2022, 410: 320–332.

[6] Makshina E V, Canadell J, van Krieken J, et al. Potassium-modified ZSM-5 catalysts for methyl acrylate formation from methyl lactate: The impact of the intrinsic properties on their stability and selectivity[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(19): 6196–6204.

[7] Zhang Pengju, Huang Taiming, He Huajie, et al. Hydrothermal synthesis of ZSM-5 using tin ore tailing as raw material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(8): 1790–1800. [张鹏举, 黄太铭, 何华杰, 等. 以锡矿尾矿为原料ZSM-5分子筛的水热合成[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(8): 1790–1800.]

[8] Feng Hui, Li Chunyi, Shan Honghong. Effect of calcination temperature of Kaolin microspheres on the *in situ* synthesis of ZSM-5[J]. Catalysis Letters, 2009, 129(1): 71–78.

[9] Zhang Peng, Li Suqin, Guo Penghui, et al. Seed-assisted, OSDA-free, solvent-free synthesis of ZSM-5 zeolite from iron ore tailings[J]. Waste and Biomass Valorization, 2020,

11(8):4381–4391.

[10] Zhang Pengju, Yang Hongbin, Wei Xiaxia, et al. Synthesis of ZSM-5 function material from nonferrous metal tailings[J]. Mining Research and Development, 2019, 39(9): 122–127. [张鹏举,杨宏斌,韦夏夏,等. 有色金属尾矿资源化利用合成ZSM-5分子筛功能材料[J]. 矿业研究与开发,2019, 39(9):122–127.]

[11] Wei Xiaxia, Meng Caigui, Li Xiaohui, et al. Synthesis of ZSM-5 molecular sieve from overflow tailings of manganese ore[J]. Mining Research and Development, 2020, 40 (10):162–168.[韦夏夏,蒙才桂,李晓辉,等. 用锰矿溢流尾矿合成ZSM-5分子筛的研究[J]. 矿业研究与开发,2020, 40(10):162–168.]

[12] Huang Taiming, Li Shengchen, Li Xiaohui, et al. Study on resource utilization technology of nonferrous metals tungsten and lead-zinc tailings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(4): 1057–1073.[黄太铭,李圣晨,李晓辉,等. 有色金属钨矿和铅锌矿尾矿资源化利用工艺技术研究[J]. 中国有色金属学报,2021,31(4):1057–1073.]

[13] Huang Taiming, Zhai Ying, Tian Lei, et al. Effect of acid leaching impurity on ZSM-5 synthesis of tungsten tailings[J]. Mining Research and Development, 2021, 41(1): 154–161. [黄太铭,翟颖,田雷,等. 酸浸除杂工艺对钨尾矿合成ZSM-5的影响[J]. 矿业研究与开发,2021,41(1):154–161.]

[14] Wu Hongyu, Liu Min, Tan Wei, et al. Effect of ZSM-5 zeolite morphology on the catalytic performance of the alkylation of toluene with methanol[J]. Journal of Energy Chemistry, 2014, 23(4):491–497.

[15] Choi M, Na K, Kim J, et al. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts[J]. Nature, 2009, 461(7261):246–249.

[16] Zhang Pengju, Wei Xiaxia, Huang Taiming, et al. Effect of ore activation methods on synthesis of ZSM-5 from nonferrous metal tin tailings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(12):2888–2897.[张鹏举,韦夏夏,黄太铭,等. 矿料活化方式对有色金属锡矿尾矿合成ZSM-5的影响[J]. 中国有色金属学报,2019,29(12):2888–2897.]

[17] Shirazi L, Jamshidi E, Ghasemi M R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size[J]. Crystal Research and Technology, 2008, 43(12): 1300–1306.

[18] Sang Shiyun, Chang Fuxiang, Liu Zhongmin, et al. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates [J]. Catalysis Today, 2004, 93: 729–734.

[19] Ye Zhaoqi, Zhao Yang, Zhang Hongbin, et al. Mesocrystal morphology regulation by "alkali metals ion switch": Re-examining zeolite nonclassical crystallization in seed-induced process[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 608: 1366–1376.

[20] Ji Yajun, Yang Honghui, Yan Wei. Strategies to enhance the catalytic performance of ZSM-5 zeolite in hydrocarbon cracking: A review[J]. Catalysts, 2017, 7(12): 367.

[21] Hardenberg T A J, Mertens L, Mesman P, et al. A catalytic method for the quantitative evaluation of crystallinites of ZSM-5 zeolite preparations[J]. Zeolites, 1992, 12(6): 685–689.

[22] Ma Tong, Zhang Luoming, Song Yu, et al. A comparative synthesis of ZSM-5 with ethanol or TPABr template: Distinction of Brønsted/Lewis acidity ratio and its impact on *n*-hexane cracking[J]. Catalysis Science & Technology, 2018, 8(7): 1923–1935.

[23] Burkett S L, Davis M E. Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: An investigation by intermolecular 1H-^{29}Si CP MAS NMR[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(17): 4647–4653.

[24] Nazari M, Yaripour F, Shifteh S. Systematic evaluation and optimization of crystallization conditions for an ethanol-templated ZSM-5 zeolite using response surface methodology[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(12): 4621–4634.

[25] Jiang Xin, Su Xiaofang, Bai Xuefeng, et al. Conversion of methanol to light olefins over nanosized [Fe, Al] ZSM-5 zeolites: Influence of Fe incorporated into the framework on the acidity and catalytic performance[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 263: 243–250.

[26] Li Jianqing, Han Dezhi, He Tao, et al. Nanocrystal H [Fe, Al] ZSM-5 zeolites with different silica-alumina composition for conversion of dimethyl ether to gasoline[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 191: 104–110.

[27] Pérez–Ramírez J, Groen J C, Brückner A, et al. Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: Comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5[J]. Journal of Catalysis, 2005, 232(2): 318–334.

[28] Kawase R, Iida A, Kubota Y, et al. Hydrothermal synthesis of calcium and boron containing MFI-type zeolites by using organic amine as structure directing agent[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(4): 1091–1098.

[29] Soltanali S, Halladj R, Rashidi A, et al. Mixed templates application in ZSM-5 nanoparticles synthesis: Effect on the size, crystallinity, and surface area[J]. Advanced Powder Technology, 2014, 25(6): 1767–1771.

[30] Zhang Peng, Li Suqin, Guo Penghui, et al. Synthesis of ZSM-5 microspheres made of nanocrystals from iron ore tailings by the solid-phase conversion method[J]. Langmuir, 2020, 36(22): 6160–6168.

[31] Shi Jing, Du Yujue, He Wanren, et al. Insights into the effect of the adsorption preference of additives on the anisotro-

pic growth of ZSM-5 zeolite[J]. Chemistry, 2022, 28(58): e202201781.

[32] Lupulescu A I,Rimer J D.Tailoring silicalite-1 crystal morphology with molecular modifiers[J].Angewandte Chemie (International Ed in English),2012,51(14):3345–3349.

[33] Shi Jing, Zhao Guoliang, Teng Jiawei, et al. Morphology control of ZSM-5 zeolites and their application in Cracking reaction of C4 olefin[J].Inorganic Chemistry Frontiers, 2018,5(11):2734–2738.

[34] Chen Hengbao, Wang Yaquan, Meng Fanjun, et al. Conversion of methanol to propylene over nano-sized ZSM-5 zeolite aggregates synthesized by a modified seed-induced method with CTAB[J].RSC Advances,2016,6(80):76642–76651.

[35] Chen Xiaoxin, Yan Wenfu, Cao Xuejing, et al. Fabrication of silicalite-1 crystals with tunable aspect ratios by microwave-assisted solvothermal synthesis[J].Microporous and Mesoporous Materials,2009,119(1/2/3):217–222.

[36] Alipour S M, Halladj R, Askari S. Effects of the different synthetic parameters on the crystallinity and crystal size of nanosized ZSM-5 zeolite[J].Reviews in Chemical Engineering,2014,30(3):289–322.

[37] Zhu Peng, Wang Jinshan, Xia Fei, et al. Alcohol-assisted synthesis of sheet-like ZSM-5 zeolites with controllable aspect ratios[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2023,26(9):e202200664.

[38] Kang N Y, Song B S, Lee C W, et al. The effect of Na_2SO_4 salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method[J].Microporous and Mesoporous Materials, 2009,118(1/2/3):361–372.

Influence of Ethanol-guided Hydrothermal Method on the Morphology of the Synthetic ZSM-5 Product From Non-ferrous Metal Tailings

YU Jingwei, *YUE Xinyu*, *ZHANG Han*, *LIAO Wannian*, *TANG Fushun*[*]

(School of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract:

Objective Comprehensive tailings of non-ferrous metals were used as raw materials in this study. By exploring the impact of various components of the precursor liquid on product quality, it was proposed to improve product quality by adding a second additive in the mixed-guiding method. This successfully prepared products with high relative crystallinity and hexagonal prism morphology. This provides a valuable method for preparing high-quality ZSM-5 molecular sieves from silica-aluminum source solid waste and offers a feasible solution for the resource utilization of non-ferrous metal tailings.

Methods The tailings were thoroughly ground to obtain a particle size between 48 μm and 80 μm. Then, the ground tailings were mixed with NaOH, and alkali fusion activation was carried out in an air atmosphere at 800 ℃ for 2 h, resulting in directly activated tailings. Next, 5.0 g of activated tailings were taken, 30 mL of distilled water was added, and hydrolysis was carried out at 45 ℃ in a water bath for 1 h. Then, the hydrolyzed solution was separated at a centrifugal speed of 6 000 rpm for 20 min, obtaining a blue-green supernatant. This supernatant was used as the synthesis mother liquor, and ethanol (EtOH), TPABr, seed, and a second additive (TA) were added. The molar ratio of the synthesis system was $n(SiO_2):n(EtOH):n(TPABr):n(TA):n(Seed):n(H_2O)=1:y:x:z:0.000\ 19:105$. After stirring for 30 minutes, the pH of the synthesis system was adjusted to 10.8 using concentrated HNO_3. After continuing to stir for 1 h, the material was transferred to a 100 mL self-pressure reaction kettle lined with polytetrafluoroethylene and aged at 45 ℃ in a water bath for 12 h. After aging was completed, a hydrothermal crystallization reaction was carried out at 170 ℃ for 24 h. After the reaction ended, the kettle was cooled, and the solid product was filtered, washed to neutrality, dried at 120 ℃ for 24 h, and calcined in an air atmosphere at 550 ℃ for 4 h, finally obtaining the Na-ZSM-5 molecular sieve with the template removed.

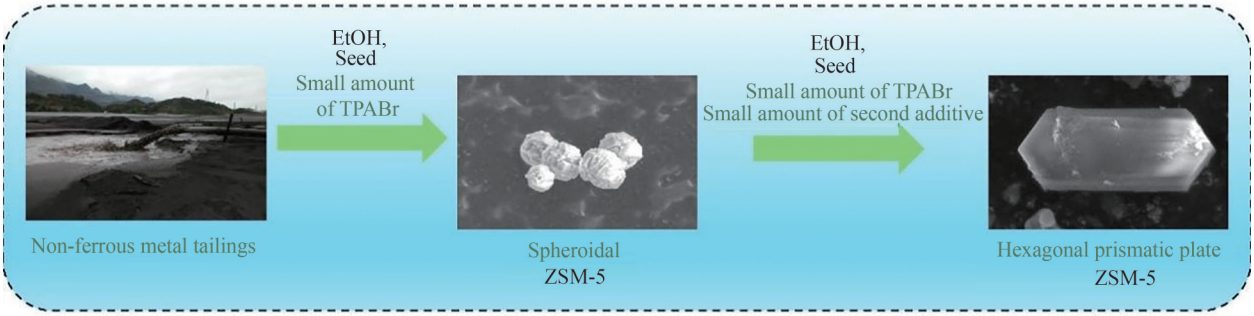
Results and Discussions Comprehensive tailings of non-ferrous metals were used as raw materials, and ethanol was used as the main crystal growth promoter to synthesize ZSM-5 molecular sieves through the hydrothermal method. In this system, a small amount of TPABr ($n(TPABr)/n(SiO_2)=0.03$) and seed were added, which enabled the synthesis of ZSM-5 products with a relative crystallinity of up to 99.85%. Compared with traditional synthesis methods, this green mixed method can obtain products with high relative crystallinity while reducing the use of organic amine templates. Although the direct high-temperature alkali fusion activation pretreatment method is more consistent with green principles, it does not completely remove Fe and Ca components in the precursor solution, which slows down or hinders the growth of ZSM-5 crystals and makes the product surface morphology more spherical. Therefore, although the process has a high level of environmental friendliness, there are still problems with product morphology. To address this issue, a green mixed system was proposed in which ethanol replaces part of TPABr, and a small amount of a second additive is added to control product morphology. In screening the second additive, it was found that adding CTAB, ethylene glycol, and glycerol had little effect on product crystallinity, while adding urea caused a downward trend in crystallinity. Among these, after adding ethylene glycol and glycerol, the product developed toward a short b-axis hexagonal prism morphology. In particular, with ethylene gly-

col, the product exhibited a more well-defined short b-axis hexagonal prism morphology and a relative crystallinity of 100.77%, indicating the best product quality. In addition, the ore-alkali mass ratio used in activation also affected product quality. If the ratio was too low, activation of the tailings might be insufficient. Conversely, if the ratio was too high, the precursor solution might contain a large amount of sodium salts, which would intensify the condensation reaction of nutrients and form amorphous products. This intensification may reduce the availability of nutrients for crystal nucleus formation, thereby decreasing the number of nuclei formed and causing secondary growth or twinning, ultimately reducing relative crystallinity. When the ore-alkali mass ratio reached 1.5, most crystals exhibited a smooth and complete morphology under the guidance of ethanol and ethylene glycol, and the product quality was optimal.

Conclusions Comprehensive tailings of non-ferrous metals were used as raw materials. A small amount of ethylene glycol, which has a morphology-directing effect, was added in the mixed-guiding method. This not only reduced the use of organic ammonium template agents but also successfully synthesized ZSM-5 molecular sieves with hexagonal prismatic morphology and a relative crystallinity of 100.77%. In this process, the precursor ratio was $n(SiO_2):n(EtOH):n(TPABr):n(Ethanediol):n(Seed):n(H_2O)$=1:1:0.03:0.09:0.000 19:105. This method provides a valuable solution for synthesizing high-quality ZSM-5 molecular sieves using silicon-aluminum solid waste as raw materials and for the resource utilization of non-ferrous metal tailings.

Key words: non-ferrous metal tailings; ZSM-5 zeolite; ethanol; product morphology; synthesis process

Graphical abstract:



（编辑　陈　雪）

引用格式: Yu Jingwei, Yue Xinyu, Zhang Han, et al. Influence of ethanol-guided hydrothermal method on the morphology of the synthetic ZSM-5 product from non-ferrous metal tailings[J]. Advanced Engineering Sciences, 2026, 58(3): 383–394. [喻经纬, 岳煜羽, 张晗, 等. 乙醇导向水热法对有色金属尾矿合成产物 ZSM-5 形貌的影响[J]. 工程科学与技术, 2026, 58(3): 383–394.]