

高铁高砂煤矸石合成 4A 沸石分子筛^①

孔德顺^② 李志 艾德春 吴红 卢香宇

(六盘水师范学院环境与化学工程系 贵州省六盘水市明湖路育才巷 19 号 553004)

摘要 以六盘水矿区的高铁高砂煤矸石为原料合成 4A 沸石分子筛, 将煤矸石低温焙烧、盐酸酸浸除铁、高温焙烧后再碱融活化获得了活性原料, 最后采用水热晶化的方法, 合成了 4A 沸石分子筛产品。本研究采用单因素实验的方法, 考察了合成条件对 4A 沸石分子筛性能的影响, 并运用 XRD 和 SEM 对产品进行了表征, 结果表明所得产品为 4A 沸石分子筛, 粒度分布均匀, 晶形完好。

关键词 煤矸石; 高铁高砂; 4A 沸石分子筛; 静态吸水率

中图分类号: T D985; O434. 13 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2011)02-0787-05

1 引言

利用煤矸石中的硅铝等成分合成 4A 沸石分子筛是较为常见的利用煤矸石的方式之一。很多研究者采用的煤矸石中的高岭石含量高, 杂质含量低^[1,2], 其中的高岭石含量有的高达 95% 以上, 用来合成 4A 沸石分子筛较为容易。六盘水矿区的煤矸石是风化型的高铁高砂劣质煤矸石, 杂质含量大, 处理工艺相对复杂。本研究以该地的煤矸石为原料, 经预处理后, 合成了纯净的 4A 沸石分子筛, 并对合成的工艺条件进行了优化。

2 实验部分

2.1 矿样

贵州省六盘水矿区某矿的煤矸石。

2.2 仪器与试剂

ARL9900XP 型 X 射线荧光光谱仪(美国热电集团); DX-2500 型 X 射线多晶衍射仪(丹东方圆仪器有限公司); KYKY-1000B 型扫描电子显微镜(中科院北京科学仪器研制中心)。

盐酸; 5-磺基水杨酸; EDTA; 氢氧化钠; 氢氧化铝等, 所用试剂均为分析纯。实验用水为蒸馏水。

2.3 实验的工艺流程

将酸浸除铁后的煤矸石进行碱融活化, 再将碱融活化后的矿粉、氢氧化钠、偏铝酸钠、水, 按照一定的比例放入烧瓶, 先在较低的水浴温度下动态老化一定时间, 再在 93℃ 的水热条件下晶化反

① 贵州省六盘水市科技计划资助项目(52020-2009-01-03); 贵州省高层次人才科研特助经费项目(TZJF-2009-05); 六盘水师范学院科研资助项目(LPSSY 201010)

② 联系人, 手机: (0) 15519898806; E-mail: kongdeshun518@163.com

作者简介: 孔德顺(1974—), 男, 山东省临沂市人, 讲师, 硕士, 主要从事矿产资源的深加工与利用研究工作。

应一定时间后,进行抽滤,洗涤、烘干,得到 4A 沸石分子筛产品。

3 结果与讨论

3.1 原矿分析与预处理

3.1.1 成分及物相分析

将原矿制样后,利用 X 射线荧光光谱仪(XRF)和 X 射线多晶衍射仪(XRD)对其进行主次量成分和物相分析,结果如表 1 和图 1 所示。

表 1 原矿的成分分析 (%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
含量	46.97	18.86	14.00	2.37	1.15	0.24	1.59	2.93

结合表 1 及图 1 进行计算可知,该煤矸石中高岭石含量约为 40%,石英砂含量约为 20%,TiO₂ 含量为 2.93%,铁含量(以 Fe₂O₃ 计)为 14.00%,其余为炭质及水分。可见,该地的煤矸石成分复杂,铁、钛及石英的含量太高,为劣质煤矸石。

3.1.2 原矿的酸浸及活化处理

实验发现,将原矿粉直接酸浸除铁的效果很差,所以采用先将原矿粉 350℃ 低温焙烧后,再用 17% 盐酸、固液比为 1:8、酸浸 3h 的方法除铁。在此条件下,黄铁矿等一些含有亚铁离子的物质部分转变为 Fe₂O₃,易溶于盐酸。煤矸石中的高岭石晶体结构受到一定程度的破坏,这对活化高岭石成分是有利的(如图 1 所示)。除铁后,对其进行 XRF 分析,结果如表 2 所示。由于大部分铁被除去,硅的相对含量增高,铝的含量由 18.86% 降为 16.05%,铁含量降低至 0.78%,说明该法能有效降低煤矸石中铁的含量。

表 2 酸浸后产物的成分分析 (%)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
含量	59.69	16.05	0.78	0.328	0.028	0.14	0.71	2.90

将除铁后的矿粉 700℃ 焙烧 2h 除去炭质后,高岭石的特征峰消失,转变为非晶态的偏高岭石,石英的衍射峰依然存在(如图 1 所示)。为了活化石英,再向该焙烧粉中按照质量比 1:1.1 的比例加入 NaOH 固体,混匀后,在 400℃ 下恒温 2h,得到的产物及水洗后的滤渣,均进行 XRD 分析(如图 1 所示)。由图 1 可知,加入 NaOH 固体 400℃ 恒温 2h 后,石英的特征峰消失,石英和部分偏高岭石生成了可溶于水及碱液的硅酸盐、硅铝酸盐(如图 1 中碱融产物的 XRD 谱图所示)。由图 1 中滤渣的“弥散峰”可知,煤矸石已被完全活化。

本文主要考察 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 、老化温度、老化时间、晶化时间对合成 4A 沸石分子筛静态吸水率的影响,采用 GB 6287286 测定沸石分子筛的静态吸水率。

3.2 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的影响

确定 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 40$ 、老化温度 40℃、老化时间 2h、晶化温度 93℃、晶化时间 3h。

改变 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的值,分别设定为 1.6、1.7、1.8、1.9、2.0。得到的 5 个产品进行静态吸水率分析,结果如表 3 所示。

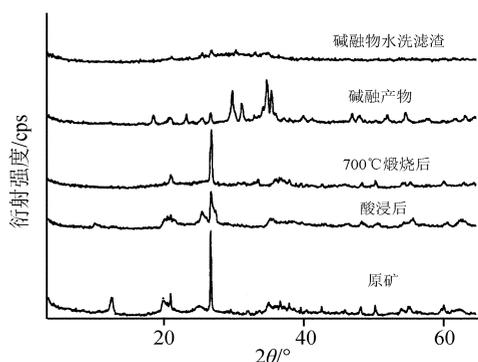


图 1 煤矸石及其不同处理条件下的 XRD 谱图

表 3 不同钠硅比对静态吸水率的影响

$n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
吸水率 (%)	15.98	20.09	14.39	12.67	10.51

在水热合成体系中, 当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比值较低时, 体系的碱度较小, 原料及硅铝凝胶的溶解速率小, 晶体生长慢, 结晶度低, 导致产品静态吸水率低。当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 比值过大, 则体系的碱度过大, 使得产物中杂晶(如羟基方钠石等)增多^[3], 使得沸石分子筛的静态吸水率降低, 因此确定 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的比值为 1.7。

3.3 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 的影响

只改变水钠比的值, 分别设定为 35、40、45、50、55, 其他条件同 3.2, 结果如表 4 所示。在 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 40$ 时, 产物的静态吸水率最大, 随着 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 比值的继续增大, 产物的静态吸水率呈下降趋势, 这是因为随着 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 比值的增大, 体系的碱度减小, 偏高岭土组分及硅铝凝胶溶解速率降低, 影响晶体的生长, 从而影响其静态吸水率, 因此确定 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 40$ 。

表 4 不同水钠比对静态吸水率的影响

$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$	35	40	45	50	55
吸水率 (%)	21.52	21.56	15.33	13.93	6.07

3.4 老化温度的影响

改变老化温度为 30、40、50、60、70℃ 进行实验, 其他条件同 3.2, 结果如表 5 所示。

表 5 不同老化温度对静态吸水率的影响

老化温度(℃)	30	40	50	60	70
吸水率 (%)	21.91	22.02	19.94	18.87	8.61

在老化阶段, 碱液与偏高岭土中无定形的 Al_2O_3 、 SiO_2 反应, 生成 NaAlO_2 和 Na_2SiO_3 , 这二者又与碱融时形成的硅酸盐和硅铝酸盐一起, 进一步生成硅铝凝胶, 为晶化反应提供必要的动力学条件。随着老化温度的提高, 沸石分子筛的静态吸水率降低, 这是因为, 低温晶化阶段的另一个重要作用是促进体系的成核, 老化温度低, 则体系所生成的晶核数量多, 老化温度高, 则生成的晶核数量少。老化温度过高, 该反应体系直接进入了晶化阶段, 原料没有充分溶解, 同时生成的晶核数量减少, 影响了晶体的数量和生长的速率, 进而导致产物的静态吸水率降低, 因此确定老化温度为 40℃。

3.5 老化时间的影响

只改变老化时间, 分别设定为 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5h 进行实验, 其他条件同 3.2, 结果如表 6 所示。

表 6 不同老化时间对静态吸水率影响

老化时间(h)	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
吸水率 (%)	13.55	15.45	17.54	18.22	18.37

静态吸水率随着老化时间的延长而增大, 老化时间延长, 原料能充分溶解, 形成的硅铝凝胶充足, 晶核数量增多, 使得产品的静态吸水率增高, 因此确定老化时间为 2.5h。

3.6 晶化时间的影响

只改变晶化时间, 分别设定为 2.3、4.5、6h, 其他条件同 3.2, 进行实验, 结果如表 7 所示。

表 7 不同晶化时间对静态吸水率的影响

晶化时间(h)	2	3	4	5	6
吸水率(%)	17.63	22.24	21.58	18.84	17.45

随着晶化时间的增加,沸石分子筛的吸水率先增大后减小,这是因为晶化时间短,反应不完全,影响了产品的吸水率;当晶化时间延长,则晶体生长完全,吸水率随之增加。晶化时间过长,则在高碱度的水热条件下,可能使晶体转变为致密的羟基方钠石^[4],从而影响产品的静态吸水率,因此确定晶化时间为 3h。

3.7 产品表征

对在优化条件下合成出来的产物进行 XRD 分析,图 2 为产品的 XRD 谱图;再将产物用导电胶带粘附,表面喷金,在 KYKY-1000B 型电子显微镜下进行形貌观察,图 3 为产物的 SEM 图片。

图 2 中,产物的 XRD 衍射峰的 2θ 与 d 值均与 4A 沸石分子筛标准粉末衍射数据(PDF 卡片 11-590)吻合得很好,无杂质峰,表明产物是纯净的 4A 沸石分子筛。

由图 3 可见,晶体外形呈较完整的立方体,颗粒大小较均匀,晶体尺寸小于 $2\mu\text{m}$,晶形完好。

综上所述,在 93°C 水浴晶化的条件下,得到合成 4A 沸石分子筛的适宜工艺条件为: $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 1.7$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 40$ 、老化温度为 40°C 、老化时间为 2.5h、晶化时间为 3h。

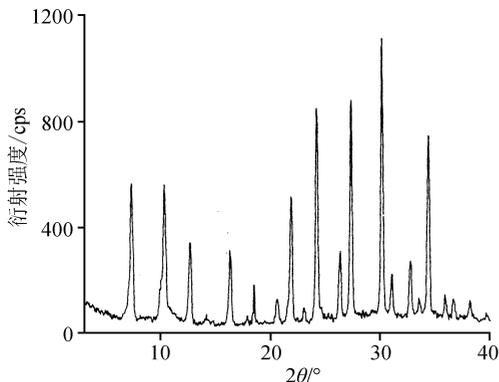


图 2 产物的 XRD 谱图

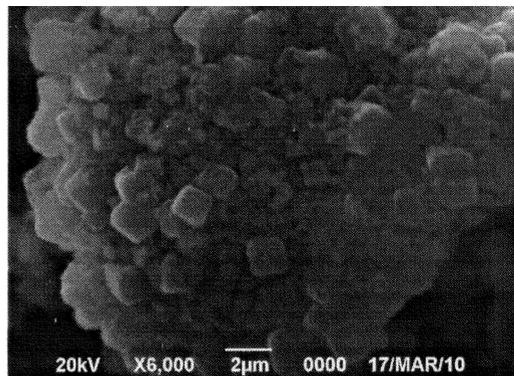


图 3 产物的 SEM 图片

4 结论

采用先低温氧化焙烧六盘水矿区的煤矸石,再酸浸除铁,能有效降低铁元素的含量。

除铁后的矿粉加入烧碱熔融,可以有效活化煤矸石中的石英。

在 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 1.7$ 、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 40$ 、老化温度为 40°C 、老化时间为 2.5h、晶化时间 3h 的条件下,可以获得具有较高静态吸水率的 4A 沸石分子筛,晶形完好、粒度均匀、粒径小于 $2\mu\text{m}$ 。

参考文献

- [1] 蒋荣立,周怀兰,吕小丽等.煤系高岭土合成吸附干燥剂 4A 分子筛的试验研究[J].中国矿业大学学报,2005,34(6):793—797.
- [2] 吴其胜,黎水平,苏莎莎.徐州地区煤系高岭土合成 4A 沸石分子筛[J].化工进展,2009,28(1):130—134.
- [3] 孙书红,王智峰,马建泰.高岭土合成沸石分子筛的研究进展[J].分子催化,2007,21(2):86—192.

- [4] Murat M, Amorkrance J P B, Montanaro L. Synthesis of Zeolites from Thermally Activated Kaolinite. Some Observation on Nucleation and Growth[J]. *Clay Minerals*, 1992, 27(2): 119—130.

Synthesis of 4A Zeolites Molecular Sieve from Coal Gangue with High Contents of Iron and Silica

KONG De-Shun LI Zhi AI De-Chun WU Hong LU Xiang-Yu

(Department of Environment and Chemical Engineering, Liupanshui Normal College, Liupanshui, Guizhou 553004, P.R. China)

Abstract The coal gangue with high iron and silica of Liupanshui was used as raw material to synthesize 4A zeolites molecular sieve. At first, the raw ore was leached by hydrochloric acid after low temperature baking, then the active material was obtained by high temperature baking and alkali-dissolving method, finally the 4A zeolites were produced by hydrothermal method. The effects of synthesis conditions on properties of 4A zeolites molecular sieve were analyzed by single factor experiment, and the products were characterized by XRD and SEM. The results indicated that the products were 4A zeolites molecular sieve with uniform size distribution and complete crystal form.

Key words Coal Gangue; High Contents of Iron and Silica; 4A Zeolite Molecular Sieve; Static Water Absorption

欢迎您投稿 “高效、保质、宽容”的中文核心期刊 《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50% - 75%)为 5—9 个月,

少数(20% - 45%)为 1—5 个月,极少数(0—7%)为 15—30 天

及时发表科技论文,是尽早实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的可靠保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以后出版时间为准的。因此,本刊把尽快发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作中有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”;而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即文字、表格、图片等齐全,并符合本刊《投稿须知》的各项要求;“清”即文字、图片打印清楚,不得有模糊不清的图片(包括上面的文字和数字);若有彩色图片及彩色曲线,请转化为清晰的黑白图片和黑色曲线,并清除图片和曲线上的背景,便于排版和复制;“定”即做到稿件内容(文字、表格、图片等)完整,无需再作增删修改。

来稿请用 Word 排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gpsys@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在 3 日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后 7 日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而产生的不良后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是交流学术,因而提倡“高效、保质、宽容”的精神,欢迎将被判为“没有发表价值”的佳作投寄本刊,而不是为了应付“评职称”、“拿文凭”等。

《光谱实验室》编辑部