

凹凸棒石黏土煅烧-碱浸法合成纯4A沸石的研究

蒋金龙 金叶玲 固旭 谷亚昕 葛小冬

(淮阴工学院化工系, 江苏省凹凸资源利用重点实验室, 江苏 淮安 223003)

摘要 以凹凸棒石黏土为原料,经过煅烧、酸化、碱浸处理,滤液添加铝源后水热晶化合成了高纯4A沸石。采用XRD、FT-IR和SEM对产品进行了表征。研究了煅烧、晶化时间、SiO₂:Al₂O₃摩尔比对4A沸石合成的影响,结果显示凹土经过煅烧可提高SiO₂成分的浸出率和4A沸石的产率;当合成液各组分摩尔比为3.9Na₂O:1Al₂O₃:1.8SiO₂:138H₂O时,90℃水热晶化5h以上,可合成结晶度高的4A沸石,晶化时间越长,结晶度越高;n(SiO₂):n(Al₂O₃)决定沸石合成的种类,合成液中n(SiO₂):n(Al₂O₃)为1.8~2.8时合成4A沸石,n(SiO₂):n(Al₂O₃)为3时合成4A沸石和X型沸石。

关键词 凹凸棒石黏土 4A沸石 合成 煅烧 碱浸

中图分类号: TQ649.4+5; TD97 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-8098(2009)01-0013-04

Study on Synthesis of Pure 4A-zeolite from Attapulgite Clay by Calcination and Alkali-leaching

Jiang Jinlong Jin Yeling Gu Xu Gu Yaxin Ge Xiaodong

(Department of Chemical Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Key Laboratory for Attapulgite Science and Applied Technology of Jiangsu Province, Huaian 223001)

Abstract Pure 4A-zeolite could be synthesized by calcination, acid treatment, alkali leaching and hydrothermal treatment of attapulgite clay. The products were characterized by XRD, FT-IR and SEM. The effects of calcination of attapulgite clay, crystallization time and the molar ratio of SiO₂:Al₂O₃ in the synthesis solution on the synthesis of 4A-zeolite were studied. The results showed that the calcination of attapulgite clay could improve the extraction of SiO₂ and the yield of 4A-zeolite. 4A-zeolite with high crystallinity could be synthesized in the synthesis solution with a molar composition of 3.9Na₂O:1Al₂O₃:1.8SiO₂:138H₂O prepared from attapulgite clay at 90℃ for 5h. The crystallinity of synthesized 4A-zeolite was increased with the prolongation of the crystallization time. The species of synthesized zeolite were controlled by the molar ratio of SiO₂:Al₂O₃ in the synthesis solution. 4A-zeolite was formed at the molar ratio of SiO₂:Al₂O₃ for 1.8~2.8, however 4A-zeolite and X-zeolite were obtained at the molar ratio of SiO₂:Al₂O₃ for 3.

Key words attapulgite clay 4A-zeolite synthesis calcination alkali-leaching

4A沸石是传统洗涤剂三聚磷酸钠的优良替代品,对环境保护具有重要的意义。为降低生产成本,一些无机矿物或工业废弃物如铝土矿^[1]、高岭土^[2-4]、蒙脱土^[5]、煤矸石^[6]、膨润土^[7]、粉煤灰^[8]和硅藻土^[9]等被用来合成4A沸石。这些无机原料均具有较多的SiO₂成分,通过碱处理或者煅烧-碱处理后水热合成4A沸石。凹凸棒石黏土(凹土)是一种廉价的含硅无机矿物,在我国具有丰富的储量,是沸石合成潜在的原料。以凹土为原料通过直接碱浸可制备4A沸石^[10],然而得到的沸石中杂质较多,限制了其工业应用。本实验以凹土为原料,通过煅烧、酸化、碱浸处理,其滤液添加铝源再水热晶化合成了高纯度4A沸石。

1 实验部分

1.1 主要原料 凹土购自江苏省凹土工程研究中心,浅灰色粉末,粒度为200目,主要矿物成分为凹凸棒石,含量>70%,伴生有少量石英、白云石等杂质^[11],

其化学成分见表1。NaOH、NaAlO₂和HCl为分析纯,蒸馏水自制。

表1 原料凹土和煅烧凹土的化学成分(wt%)

组分	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MnO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	烧失量
凹土	0.10	5.12	58.78	1.29	7.26	0.05	1.49	4.79	10.09	11.03
煅烧凹土	0.15	10.54	57.08	1.78	4.87	0.32	1.32	7.75	8.71	7.48

1.2 合成方法 分别将5g凹土或5g 800℃下处理过的煅烧凹土在5% HCl溶液浸泡1h除杂,抽滤,水洗至中性,按25%固液比转移到5mol/L NaOH溶液中,磁力加热搅拌2h,温度为100℃,转速为200r/min,抽滤,得到含Na₂SiO₃的碱性滤液,两种滤液均添加3.12g NaAlO₂、0.1g NaOH和15g H₂O,磁力搅拌2h后形成沸石合成液,将沸石合成液转移到反应釜中,于90℃下水热晶化一段时间,得到的白色沉淀抽滤,水洗,干燥后得到4A沸石。

1.3 表征方法 使用S-3000N扫描电子显微镜观察样品的形貌;使用D8-Advance型X射线衍射仪分析

收稿日期: 2008-11-25

基金项目: 淮安市工业支撑计划项目(HAG08039)

凹土和沸石的晶型; CuK α 射线, 管电压 40kV, 管电流 30mA, 扫描速度 5°/min。采用 Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪测定 4A 沸石的红外光谱, 样品用 KBr 压片, 光谱范围为 400~4000cm⁻¹, 分辨率为 0.09cm⁻¹, 快速扫描 1.5 次/s。采用 ARL Advant'XP 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 分析煅烧凹土的成分。采用 Optima2000 等离子发射光谱 (ICP-AES) 分析煅烧凹土碱性浸出液的化学成分。

2 结果与讨论

2.1 凹土直接制备 4A 型沸石 图 1a 和 1b 分别为凹土在酸处理前后的 XRD 曲线, 可以看出在 2 θ 为 8.4°、13.7°、20° 和 27.4° 处出现了凹凸棒石晶体的特征衍射峰, 经过酸处理后, 部分伴生的杂质矿物溶解, 其 XRD 曲线在 2 θ 为 20.7°、26.6° 和 50.1° 出现了耐酸碱伴生矿物石英的特征衍射峰 (图 1b)。酸化凹土经过 NaOH 溶液浸泡后, 其滤液添加铝源后在 90°C 下水热处理 5h, 得到白色固体, 其 XRD 曲线和形貌分别如图 2a 和 2b 所示, XRD 曲线在 2 θ 为 7.2°、10.3°、12.5° 和 16.1° 处出现了明显的 4A 沸石的特征衍射峰 (图 2a), 且无其它杂晶的存在, 白色固体由立方体晶体晶粒组成 (图 2b), 说明生成的白色固体为纯的 4A 沸石。凹土经酸浸、碱处理后, 其残渣的 XRD 曲线如图 1c 所示, 可以看出凹凸棒石晶体的特征衍射峰非常微弱, 说明凹凸棒石晶体受到碱性溶液的侵蚀。上述结果表明凹土中的 SiO₂ 成分可被碱溶解, 为沸石合成提供硅源; 然而由于 Si 存在于凹凸棒石晶体结构中, 受其影响, SiO₂ 成分浸出有限, 得到的 4A 沸石的质量约为原料凹土的 25%, 凹土中 Si 的利用率较低。为提高凹土中 Si 的利用率, 对凹土进行高温煅烧以破坏其晶体结构, 提高 SiO₂ 成分在碱性溶液中的浸出率。

2.2 煅烧凹土制备 4A 沸石

2.2.1 煅烧凹土的酸化、碱处理: 图 1d 为凹土煅烧后的 XRD 谱图, 可以看出经过煅烧后凹凸棒石晶体的特征衍射峰消失, 说明高温破坏了凹凸棒石的晶体结构, 同时在 2 θ 为 38.3°、43.4° 和 44.5° 处出现了 Mg(OH)₂^[12]、Al₂O₃ 和 γ -Fe₂O₃^[13] 的特征衍射峰, 此时 SiO₂ 成分为无定形 SiO₂。煅烧凹土的化学成分采用 XRF 分析, 其结果见表 1。从表 1 可以看出, 煅烧产物含有 57.08% 的 SiO₂, 与原料凹土相比, SiO₂ 含量稍有减少, 可为沸石的合成提供硅源。煅烧凹土经过酸处理和碱浸后残渣的 XRD 图谱为图 1e, 可以看出与 Mg(OH)₂、Al₂O₃ 和 γ -Fe₂O₃ 相关的特征衍射峰均消失, 出现了伴生矿物石英的特征衍射峰, 说明经过

酸性溶液处理后, Mg(OH)₂、Al₂O₃ 和 γ -Fe₂O₃ 溶解; 而 SiO₂ 在碱处理后形成 Na₂SiO₃ 而进入到液相中为后续 4A 沸石合成提供硅源。此时碱性浸出液经 ICP-AES 分析, 溶液中 Na₂O-SiO₂-H₂O 摩尔比为 1.6 : 1 : 35.9。

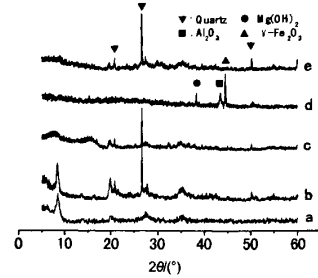


图 1 凹土及改性产品的 XRD 图谱
a-凹土; b-酸化凹土; c-凹土酸化和碱浸后的残渣; d-煅烧凹土; e-煅烧凹土酸化和碱浸后的残渣

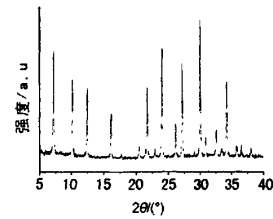


图 2 凹土酸化、碱浸后制备的产品的 XRD 曲线

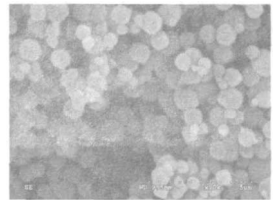


图 3 凹土酸化、碱浸后制备的产品 SEM 照片

2.2.2 晶化时间对煅烧凹土制备 4A 沸石的影响: 在 5g 煅烧凹土的碱性浸出液中添加 3.12g NaAlO₂、0.1g NaOH 和 15g H₂O, 使沸石合成液各组分摩尔比为 3.9Na₂O : 1.0Al₂O₃ : 1.8SiO₂ : 138H₂O, 考察 90 °C 下晶化时间对 4A 沸石形成的影响。图 4 为合成液在 90°C 下分别晶化 1h、2.5h、5h、8h、12h 和 24h 得到的白色固体的 XRD 图谱, 可以看出水热晶化 1h 时没有出现 4A 沸石的特征衍射峰, 此时的白色固体为无定形的硅铝酸钠凝胶; 当晶化时间延长到 2.5h 时, 在 2 θ 为 7.2°、10.3°、12.5° 和 16.1° 处出现了极微弱的 4A 沸石的特征衍射峰, 说明此时无定形的硅铝酸钠凝胶正在形成少量的 4A 沸石晶核^[14]。晶化时间延长至 5h, 白色固体的 XRD 图谱上出现了明显的 4A 沸石的特征衍射峰, 说明此时形成了结晶度较好的纯 4A 沸石。

随着晶化时间的延长,相应的4A沸石的特征衍射峰强度增大,结晶度也相应增加,说明合成液在晶化5h以后即可合成结晶度较高的4A沸石。

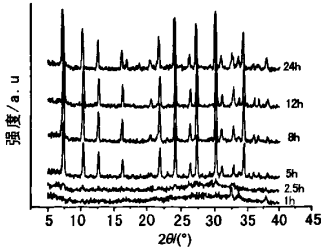


图4 煅烧凹土制备的沸石合成液水热晶化1~24h得到的产品的XRD图谱

图5为沸石合成液不同时间下晶化得到的白色固体的SEM照片,可以看出,晶化2.5h后的白色固体粒子呈球形,粒径在100nm以下,其4A沸石衍射峰很微弱,说明纳米晶粒结晶还不够完整。延长晶化时间为5h,沸石晶核生长为规整立方体形貌的沸石晶粒,粒径约为500nm~1μm,此时合成4A沸石的质量为原料质量的50%~60%,说明凹土经过煅烧处理,其SiO₂成分的利用率大幅提高。晶化时间延长到12h(图5c)和24h(图5d),沸石晶粒形貌和粒径变化不大,说明最佳晶化时间为5h。

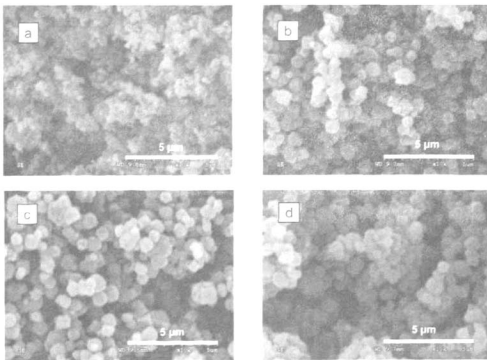


图5 煅烧凹土制备的沸石合成液不同时间下水热晶化得到的产品的SEM图

晶化时间: a-2.5h; b-5h; c-12h; d-24h

图6为煅烧凹土制备的沸石合成液水热晶化1~24h得到的固体的FT-IR光谱,可以看出晶化1h和2.5h得到的固体在985cm⁻¹处出现了吸收峰,为无定形硅铝酸盐的Si-O和Al-O键的对称伸缩振动^[15],与XRD结果显示的无定形硅铝凝胶结果一致。而晶化5h及以上的固体的FT-IR光谱上在558cm⁻¹和1002cm⁻¹处出现了吸收峰,分别为A型沸石的Si-O和Al-O键的对称伸缩振动叠加和Ti-O弯曲振动的特征吸收^[15],以上结果说明,晶化5h在合成液中得到

的沸石具有4A沸石的骨架构型。

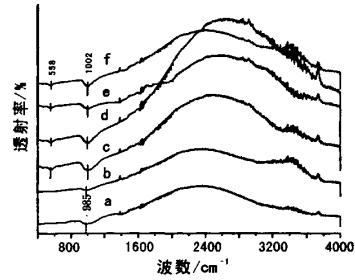


图6 煅烧凹土制备的沸石合成液不同时间下水热晶化得到的产品的IR光谱

晶化时间: a-1h; b-2.5h; c-5h; d-8h; e-12h; f-24h

2.2.3 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对煅烧凹土制备4A沸石的影响: 调整NaAlO₂、NaOH和H₂O的添加量,使沸石合成液中各组分摩尔比为3.9Na₂O : 1Al₂O₃ : 1.8~3.0SiO₂ : 138H₂O,考察合成液中 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对4A沸石合成的影响。图7为沸石合成液中 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 分别为1.8、2.2、2.8和3时在90℃下水热晶化5h得到的沸石的XRD图谱。从图7可以看出,沸石合成液中 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 在2.8及以下,均可得到纯4A沸石;当 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为2时,4A沸石的特征衍射峰强度最大,说明其结晶度最好,是合成4A沸石最佳的硅铝比。通常4A沸石合成的 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为1~2.8^[15],当合成液 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为3时,超过了单相4A沸石合成的范围,因此得到的产品为4A沸石和X型沸石的混合物(图7e)。

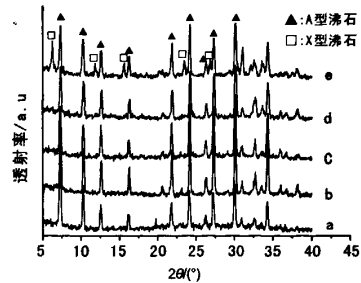


图7 合成液中不同 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 合成的沸石的XRD图谱。

a-1.8; b-2; c-2.2; d-2.8; e-3

3 结论

1. 以凹土为原料,通过煅烧、酸化、碱浸提取活性SiO₂,再添加铝源后水热晶化可合成4A沸石;凹土经过煅烧后提高了SiO₂的浸出率和4A沸石的产率。凹土煅烧-碱浸法制备的4A沸石,纯度和结晶度高,具有一定的工业价值,对合成其它沸(下转第17页)

看出,不同的磨介比对磨矿效率有一定的影响。从数据上看,1:2:3的球比制度最先达到预定试验目标,磨矿效率高。

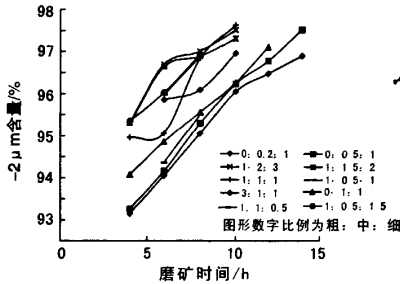


图2 磨球比对产品细度的影响

1.4.3 超细磨时间:在磨矿达到4h以后,每隔1h取样检测一次细度。磨矿时间对产品细度(-2 μm %)的影响,见图3。从图3可知,随着磨矿时间的延长,浆料的-2 μm 的含量不断增加,可看出-2 μm 含量的增加与磨矿时间的延长成正比,但其增加的幅度是越来越小,最后趋向稳定状态。试验初步确定为10h,即可达到试验目标,即-2 μm 含量大于或等于97%。在磨矿过程中,采用循环冷却水来保持浆料的温度在25 $^{\circ}\text{C}$ ~28 $^{\circ}\text{C}$ 范围内。

2 工业应用试验

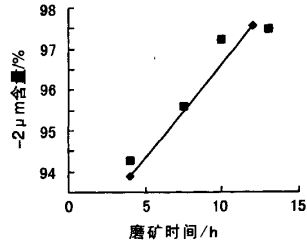


图3 磨矿时间对产品细度的影响

在小型试验工艺流程的基础上,考虑工业试验设备容量大、工作长时间、介质多等因素,采用3000L的磨矿机、球比制度(粗:中:细)为1:1:1,介质总重量3.5t,分散剂种类调整为DC分散剂,其试验结果如下:固含量73%,开机25h,共处理干粉4.33t,获得产品-2 μm 含量为96.97%。试验获得了高固含高细度产品,较好地满足了造纸工业对重质碳酸钙浆料要求。

3 结语

通过对重质碳酸钙超细磨小型试验和工业试验,基本上达到了固含量在70%~73%、产品-2 μm 含量为96%以上的试验预期目标。试验产品指标稳定,操作平稳。试验成果被列入本公司的技术开发项目。

(上接第15页)石也具有一定的参考价值。其残渣中含有较多的石英,水洗后可与粉煤灰、水泥混合生产建材,实现综合利用。

2.当沸石合成液各组分摩尔比为3.9Na₂O:1.0Al₂O₃:1.8SiO₂:138H₂O时,90 $^{\circ}\text{C}$ 下水热晶化5h以上均可合成结晶度高的纯4A沸石。晶化时间越长,结晶度越好。

3.当合成液中 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为1.8~2.8时,均可合成4A沸石, $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为2时合成的4A沸石,结晶度最高。当合成液中 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为3时,合成的沸石为4A沸石和X型沸石。

参考文献:

- [1] 田震, 酃万慈, 解丽丽, 等. 以铝土矿为原料合成4A沸石[J]. 非金属矿, 2008, 31(4): 24-26.
- [2] 高俊, 简丽, 乔淑萍, 等. 煤系高岭土合成洗涤剂用4A沸石工艺研究[J]. 现代化工, 1999, 19(4): 28-30.
- [3] 王建, 董家禄, 刘扬, 等. 偏高岭土合成4A沸石机理的研究[J]. 无机化学学报, 2000, 16(1): 31-35.
- [4] 曹吉林, 王颖, 谭朝阳, 等. 高岭土碱熔活化法制备4A型沸石研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(1): 23-25.
- [5] 刘志城, 王仰东, 董虹, 等. 蒙脱土酸处理法合成洗涤剂用4A沸石[J]. 南京大学学报(自然科学), 2001, 37(1): 97-103.
- [6] 刑敦平. 煤矸石制4A沸石工艺研究[J]. 无机盐工业, 1992(4): 6-9.
- [7] 蒋月秀, 郭尚伟, 张雪, 等. 微波辐射下用膨润土合成4A沸石[J]. 非金属矿, 2006, 29(3): 31-33.
- [8] 曾小强, 叶亚平, 王明文, 等. 粉煤灰分步溶出硅铝制备纯沸石分子筛的研究[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(1): 19-24.
- [9] B Ghosh, D C Agrawal, S Bhatia. Synthesis of zeolite A from calcined diatomaceous clay: optimization studies[J]. Ing. Eng. Chem. Res., 1994, 33(9): 2107-2110.
- [10] 周伟, 李登好. 凹凸棒黏土直接碱溶法制备4A分子筛的研究[J]. 化工矿物与加工, 2008(6): 18-20.
- [11] 金叶玲, 钱运华, 朱洪峰, 等. 超细粉碎对凹凸棒黏土晶体结构及形貌的影响[J]. 非金属矿, 2004, 27(3): 14-15.
- [12] 龙旭, 郭林, 李前树. 氢氧化镁纳米丝和纳米棒的合成及表征[J]. 北京理工大学学报, 2008, 28(1): 81-84.
- [13] K Woo, J Hong, S Choi, et al. Easy Synthesis and Magnetic Properties of Iron Oxide Nanoparticles[J]. Chem. Mater., 2004, 16: 2814-2818.
- [14] 高俊, 乔淑萍, 简丽, 等. 高岭土合成4A沸石晶化历程[J]. 应用化学, 1999, 16(6): 53-55.
- [15] H Tanaka, A Miyagawa, H Eguchi, et al. Synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash by dialysis[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2008, 47: 226-230.