

文章编号: 1000- 6524 (2003) 02- 0167- 06

利用高铁钾长石粉合成13X沸石分子筛的实验研究

章西焕, 马鸿文, 杨 静, 肖 万

(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 对江苏丰县的富钾页岩进行预处理, 得到钾长石含量达76.4%的钾长石粉, 其 Fe_2O_3 含量高达7.52%。以此钾长石粉为原料经过焙烧处理、水热合成实验, 在铁含量较高情况下成功合成了13X沸石分子筛, 并采用正交实验法确定了优化工艺参数。对实验产物的主要性能测试表明, 合成的富铁沸石产品与13X沸石分子筛工业产品相似, 吸附量达到国家化学工业产品标准, 可用于对含重金属离子废水的吸附处理。

关键词: 高铁钾长石粉; 水热合成; 13X沸石; 性能

中图分类号: P579; P578. 974

文献标识码: A

An experimental synthesis of 13X zeolite molecular sieves from potassium feldspar powder with high concentration of Fe_2O_3

ZHANG Xi_huan, MA Hong_wen, YANG Jing and XIAO Wan

(School of Material Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The potassium feldspar powder with high concentration of Fe_2O_3 was obtained by pretreating the potassium-rich shale from Jiangsu Province and used as the main starting materials. 13X zeolites were synthesized by baking and hydrothermally synthesizing procedures. The optimal technical parameters were determined by means of quadrature experiments. The properties of the synthetic zeolite are similar to those of the industrial 13X zeolite and its absorbability meets the state standards of chemical industry of China. The synthetic zeolite can be used to treat the waste water with heavy metal cations.

Key words: Fe_2O_3 -rich potassium feldspar powder; hydrothermal synthesis; 13X zeolite; properties

沸石是硅氧四面体和铝氧四面体键合在共有氧原子的三维网架结构里的缩合氧化物结晶体, 在其空间网架结构中充满了空腔与孔道, 孔道中有可交换的碱金属和碱土金属阳离子及中性水分子, 其中水可以自由脱附而不改变沸石结构。这种结构特点使沸石具有优良的离子交换、催化和吸附性能, 因此常用作吸附剂、干燥剂、洗涤剂和催化剂(Griffiths, 1987), 广泛应用于石油化工、化学工业、农业、

环境保护等领域。利用天然矿物原料合成沸石分子筛, 其原料来源丰富、价格低廉, 可大幅度降低生产成本, 为沸石的合成开辟了一条新途径。目前, 国内外利用蒙脱石、高岭土、天然沸石、钾长石等为原料合成了性能优良的沸石产品(Drag *et al.*, 1985; Stamboliiev *et al.*, 1985; Murat *et al.*, 1992; Akolebar *et al.*, 1997; 黄彦林, 1999; 刘志城等, 2001; 马鸿文等, 1998a; 申少华等, 2001; 杨静等, 2000)。利用

收稿日期: 2002-07-22; 修订日期: 2002-09-24

基金项目: 教育部博士点基金资助项目(1999049114); 矿物材料国家专业实验室开放基金资助项目(98015)

作者简介: 章西焕(1975-), 女, 博士研究生, 岩石矿物学专业。

钾长石粉通过焙烧、水热合成工艺得到了13X沸石(马鸿文等,1998a;杨静等,2000),并将合成分子筛后的母液用于提取碳酸钾(马鸿文等,1998b;戚洪彬等,2001),达到了最大限度利用非水溶性钾矿的目的。本项研究利用该工艺,以江苏丰县含铁富钾页岩为主要原料,在铁含量较高条件下,成功合成了13X沸石分子筛,并对合成富铁沸石的实际应用进行了初步研究。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

对江苏丰县富钾页岩采取先破碎、粉磨,再重选的预处理工艺,得到120目粉末原料FXY1。经石油勘察设计院实验中心采用X射线粉末衍射法测定其物相组成为钾长石、伊利石、针铁矿(图1),化学成分(*w*_B/%)为SiO₂55.13, TiO₂0.72, Al₂O₃18.15, Fe₂O₃7.52, FeO0.12, MnO0.08, MgO0.73, CaO0.67, Na₂O0.37, K₂O14.01, P₂O₅0.30, H₂O⁺1.78, H₂O⁻0.20(由中国地质大学陈力平测定)。据原料的化学成分分析结果及物相组成计算,样品FXY1主要物相含量为:钾长石76.41%,伊利石12.61%,针铁矿7.70%,少量磷灰石、金红石、白云石等(马鸿文,1999)。化学分析结果表明, SiO₂、Al₂O₃、K₂O和Fe₂O₃为矿粉的主要组分, SiO₂、Al₂O₃为合成沸石的有效组分; K₂O为后续母液提钾奠定了物质基础(戚洪彬等,2001),并部分参与合成沸石的组成; Fe₂O₃的含量高,达7.52%,为降低实验及将来工业生产的成本,检验原料在高铁含量下合成13X

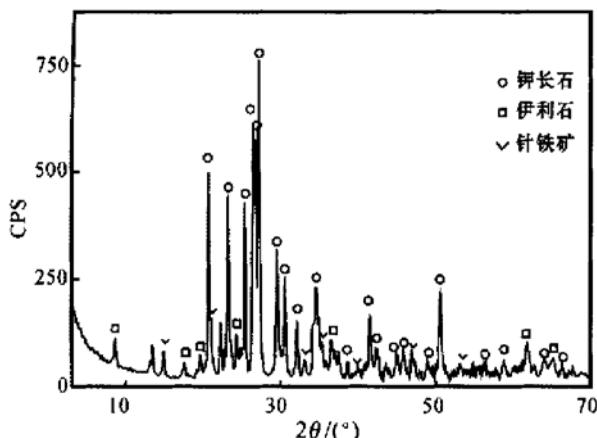


图1 原料的X射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD patterns of the raw material

沸石的可行性,对原料FXY1未做进一步除铁处理。实验中所用化学试剂碳酸钠、氢氧化钠、硅酸钠、氢氧化铝均为分析纯。

1.2 晶种的制备

按10Na₂O·Al₂O₃·8SiO₂·300H₂O(摩尔比)的化学计算配比,将水、氢氧化钠、氢氧化铝及硅酸钠在沸腾状态下混合,生成凝胶,再搅拌均匀,在室温下陈化24 h,即形成非晶态晶种。

1.3 沸石制备方法

将原料与碳酸钠按1:1.0~1:1.1(摩尔比)的比例充分混合,粉磨至200目,在820~830℃下焙烧2~2.5 h,得到熟料。将熟料、水及氢氧化钠按碱硅比1.4~1.7、水碱比35~55(摩尔比,下文同)的配比混合,搅拌均匀,得到反应混合物。在室温下陈化24 h后,加入8%~10%水体积的晶种,搅拌均匀,96~100℃下晶化8~10 h,然后过滤、洗涤、干燥,得到13X沸石分子筛粉料。

2 结果讨论

2.1 焙烧实验

在合成分子筛前对钾长石粉需进行焙烧处理,其主要作用是使钾长石转化为可溶性的铝硅酸盐。焙烧过程中主要发生如下反应:



经高温焙烧得到偏硅酸钠和偏铝酸钠(钾)。经中国地质大学(北京)物质结构室测定的焙烧熟料的X射线衍射图见图2。这两种物相具有水溶性,是合成分子筛所必需的原料。

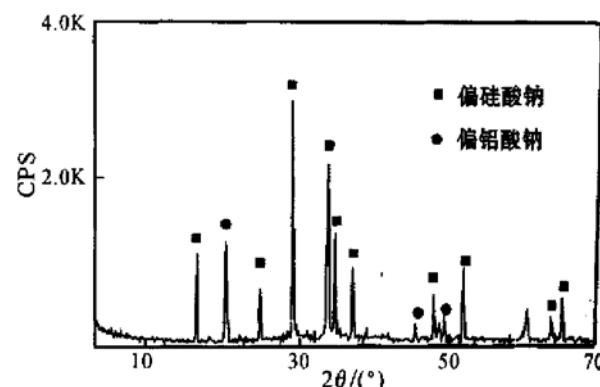


图2 焙烧熟料的X射线粉末衍射图

Fig. 2 XRD patterns of the baked material

焙烧质量以钾长石粉分解为可溶性的偏硅铝酸盐的分解率来评定。影响焙烧质量的主要因素为配料的配比(矿粉/碳酸钠)、焙烧温度和焙烧时间。采用三因素三水平正交实验,最终获得的优化工艺参数为:矿粉/碳酸钠为1:1.05(摩尔比,下同),焙烧温度820~825℃,焙烧时间2.5 h。焙烧熟料为深绿色的疏松粉体。

2.2 水热合成实验

影响13X沸石合成的主要因素有硅铝比、碱硅比、水碱比、晶化温度、晶化时间和晶种加入量等。在利用化学试剂合成沸石时,初始凝胶的硅铝比3~5(中国科学院大连化学物理研究所分子筛组,1978),而本实验中硅铝比为5.16,稍大,实验中通过调整碱硅比及水碱比控制合成条件,以便充分利用原料中的 Al_2O_3 。晶化温度96~100℃,采用4因素3水平的正交设计实验方案,经过3轮实验,确定了

熟料合成沸石分子筛的优化工艺条件(表1)。合成沸石分子筛的质量用静态吸水率来评定。

我国化工行业标准(HG/T2690-95)规定:13X沸石分子筛的吸水率应大于23.00%。第1轮实验结果表明,大部分合成沸石的吸水率未达到标准;碱硅比、水碱比对合成沸石分子筛质量的影响程度显著:随着碱硅比的提高、水碱比的降低,合成沸石的吸水率大幅度提高;晶化时间、晶种加入量对合成沸石分子筛质量的影响程度较小。碱硅比、水碱比均与体系的碱度密切相关,提高碱硅比,降低水碱比,可提高体系的碱度。碱度适当增高,可提高介质中水的溶解能力,促进活性粒子的溶解、混合和迁移,从而提高硅铝化合物的溶解速度,提高它们在溶液中的浓度,有利于沸石晶体的生长(胡宏杰等,1999)。因此进行第2轮实验时,提高了碱硅比,降低了水碱比。

表1 3轮水热合成13X沸石分子筛实验结果

Table 1 Results of three-round experiments for hydrothermally synthesizing procedure

实验号	碱硅比	水碱比	晶化时间/h	晶种加入量/%	吸水率/%
I-1	1.40	45.0	10.0	10.0	16.94
I-2	1.40	50.0	9.0	8.0	13.82
I-3	1.40	40.0	8.0	9.0	22.80
I-4	1.50	45.0	9.0	9.0	21.72
I-5	1.50	50.0	8.0	10.0	16.05
I-6	1.50	40.0	10.0	8.0	23.63
I-7	1.60	45.0	8.0	8.0	24.40
I-8	1.60	50.0	10.0	9.0	24.76
I-9	1.60	40.0	9.0	10.0	26.57
K(1,j)	17.85	21.02	21.78	19.85	
K(2,j)	20.47	18.21	20.70	23.09	
K(3,j)	25.24	24.33	21.08	20.62	
级差	7.39	6.12	1.08	3.24	
II-1	1.50	40.0	10.0	10.0	27.16
II-2	1.50	45.0	9.0	8.0	27.18
II-3	1.50	35.0	8.0	9.0	29.31
II-4	1.60	40.0	9.0	9.0	26.63
II-5	1.60	45.0	8.0	10.0	24.80
II-6	1.60	35.0	10.0	8.0	27.44
II-7	1.70	40.0	8.0	8.0	27.38
II-8	1.70	45.0	10.0	9.0	26.38
II-9	1.70	35.0	9.0	10.0	28.91
K(1,j)	27.88	27.06	26.99	26.96	
K(2,j)	26.29	26.12	27.57	27.33	
K(3,j)	27.56	28.55	27.16	27.44	
级差	1.59	2.43	0.58	0.48	
III-1	1.50	35.0	8.0	9.0	28.59
III-2	1.50	35.0	9.0	9.0	28.02
III-3	1.70	35.0	9.0	10.0	28.11

注:碱硅比为 $x(\text{M}_2\text{O})/x(\text{SiO}_2)$, M=K+Na;水碱比为 $x(\text{H}_2\text{O})/x(\text{M}_2\text{O})$ 。

第2轮实验结果表明,按此工艺条件合成沸石的吸水率均达到化工行业标准(HG/T2690-95),焙烧熟料在较宽的条件范围内均可合成13X沸石。各因素对合成沸石分子筛质量的影响程度依次为:水碱比、碱硅比、晶化时间、品种加入量。为检验实验结果的可靠性和稳定性,结合前两轮所得优化工艺参数,进行了重复性优化实验(表1)。

优化实验表明,实验的重现性良好,并确定了合成13X沸石的优化工艺参数:碱硅比1.5,水碱比35,晶化时间8 h,晶种加入量9%水体积。以此优化工艺条件进行了以1 kg原料合成沸石的实验,并对合成产品FXZ1进行性能分析。

3 产品性能分析

(1)物相分析:在中国地质大学(北京)物质结构室经X射线粉末衍射(D/MAX-RC型X射线衍射仪,Cu靶K α 线,管压50 kV,管电流80 mA,扫描速度8°/min)鉴定,实验合成的产物FXZ1为13X沸石分子筛(图3),其晶胞参数 a_0 为2.5039 nm,同JCPDS卡片中X型沸石(2.4974 nm)及上海试剂五厂生产的13X沸石SHZ的晶胞参数 a_0 值(2.4923 nm)相比,FXZ1的晶胞参数增大,是由于原料中的高铁含量使其合成的沸石结构中部分Al³⁺被Fe³⁺替代,Fe³⁺半径大于Al³⁺半径(Al³⁺半径0.057 nm,Fe³⁺半径0.067 nm)所致。

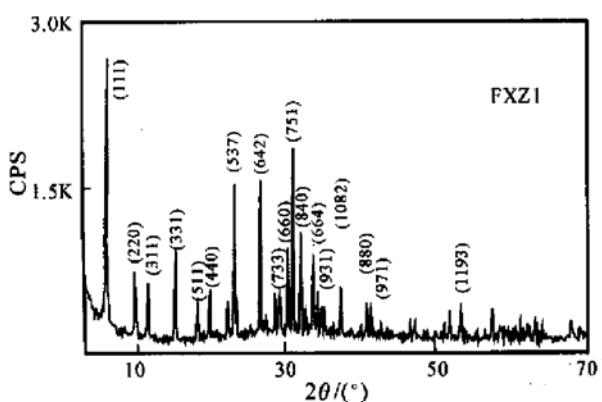


图3 合成沸石的X射线粉末衍射图

Fig. 3 XRD patterns of the synthetic zeolite

(2)显微形貌:由石油勘察设计院实验中心的LEO 435VP型扫描电镜观察,合成沸石存在聚晶现象,单个晶粒大小较均一,为1~3 μm,大部分晶形发育完好,呈八面体,颗粒表面有较多的附着物(图

4),可能为结晶较差的沸石或少量未晶化的凝胶。

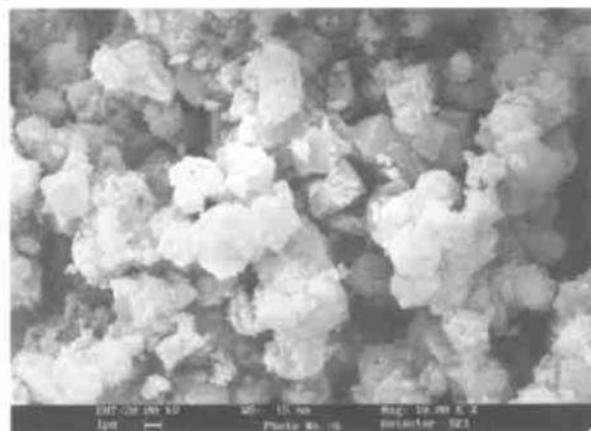


图4 沸石分子筛扫描电镜图

Fig. 4 SEM micrograph of the zeolite

(3)粒度分析:采用Masterizer 2000对合成沸石进行粒度分析,以水作分散剂并采用超声分散,测得体积平均粒径为18.602 μm,聚晶的存在以及超声分散效果较差未将晶粒充分分散开,使测量值远高于扫描电镜观测值1~3 μm。

(4)成分分析:合成的13X沸石分子筛粉料的湿化学分析结果及采用以24个氧原子为基准的氢当量法计算的阳离子系数见表2。由化学成分计算FXZ1硅铝比为2.98,以霞石正长岩为主要原料合成的沸石SX1 kg硅铝比为2.79(肖万,2002),均与理想的13X沸石(硅铝比为2~3)相符。

(5)热稳定性:由中国地质大学(北京)物质结构室采用LCP-1型差热仪对沸石样品的热稳定性进行测定,升温范围室温至1000 °C,升温速率15 °C•min⁻¹。FXZ1在208 °C有一吸热谷,为沸石水释放所产生的热效应,在437 °C有一个放热峰(图5),可能是残留在沸石中的硅胶相转变的结果。经X射线粉末衍射鉴定,经过此放热变化后仍为沸石。798 °C的放热峰是沸石晶体结构破坏、晶格能释放的结果。951 °C的放热峰是新物相钾霞石生成的结果。FXZ1放热温度比上海试剂五厂生产的13X沸石SHZ约低50 °C,可能由于合成样品含Fe所致。工业上应用沸石分子筛的温度一般在700 °C以下,因此合成样品的热稳定性符合工业要求。

(6)白度与比表面积:用WSD-III型白度仪对FXZ1进行测定其白度为36.56%,高铁含量使FXZ1白度偏低。用Autosorb-1型比表面积分析仪测定FXZ1的BET比表面积为421.71 m²/g, SHZ

表2 合成沸石的化学分析结果($w_{\text{B}} / \%$)及阳离子系数

Table 2 Chemical composition and cation coefficients of the synthetic zeolites

样品	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ² O ⁻
FXZ1	33.61	0.80	19.18	7.62	0.03	0.05	1.17	0.80	11.14	4.70	0.00	10.51	9.28
SX1kg	36.57	0.31	22.26	2.30	0.25	0.03	1.05	0.56	11.28	4.98	0.02	10.50	8.96
样品	Si ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺		Mn ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Na ⁺				
FXZ1	6.331	0.113	4.259	1.080		0.008	0.329	0.161	4.069				
SX1kg	6.646	0.042	4.768	0.315		0.004	0.283	0.110	3.975				

分析者: 中国地质大学(北京)化学分析室陈力平; 样品 SX1kg 数据引自肖万(2002)。

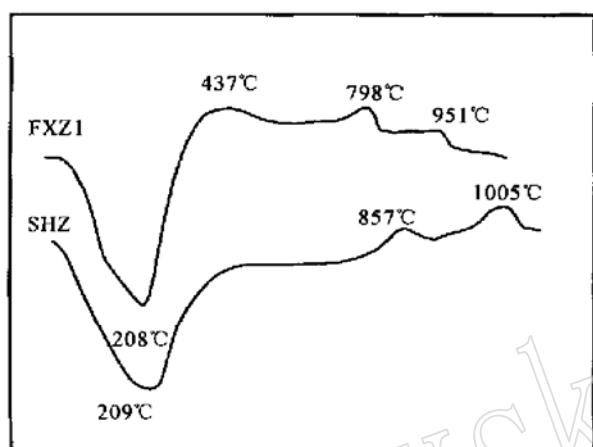


图5 合成沸石的差热分析图

Fig. 5 DTA curves of the synthetic zeolite

的BET比表面积为 $576.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 高铁含量使FXZ1比表面积降低。

(7) 吸附性能及应用: 沸石分子筛的吸附性是其重要的性能指标之一。按照分子筛静态水吸附测定方法(GB6286~6287-86)测定, FXZ1吸水率29.14%, 高于SHZ吸水率(28.01%), 吸附量达到国家化学工业产品标准(HG/T2690-95)。本文对合成沸石FXZ1进行了吸附重金属Ni²⁺的初步应用研究。取初始Ni²⁺浓度为400 mg/L的废水50 mL, 中性条件下加入沸石FXZ1 0.4 g, 于25℃下吸附15分钟, 处理效果为: 处理液Ni²⁺浓度为6.938 4 mg/L, 吸附量49.13 mg/g沸石, 吸附率98.26%。同样条件下与比表面积 $516.1 \text{ m}^2/\text{g}$ Fe含量2.55%的沸石SX1 kg进行吸附对比, 其处理效果为: 处理液Ni²⁺浓度为6.609 9 mg/L, 吸附量49.17 mg/g沸石, 吸附率98.34%。虽FXZ1 SX1kg比表面积相差较大, 两者对重金属Ni²⁺的吸附差异较小, SX1kg对净化含Ni²⁺废水取得良好效果(肖万, 2002), 因此FXZ1同样可用于对重金属离子的吸附。具体应用有待进一步研究。

4 结 论

以江苏丰县的高铁钾长石粉为主要原料, 经过焙烧处理、水热合成实验, 在铁含量较高条件下合成了13X沸石分子筛。采用正交设计法分别确定了各工艺过程的优化工艺参数。合成的富铁13X沸石的晶胞参数、形貌、硅铝比、物化性能等与13X沸石分子筛工业产品相似, 吸附量达到国家化学工业产品标准。合成的富铁沸石可用于对含重金属离子废水的吸附处理。

Reference

- Akolebar D, Chaffee A, Howe R F. 1997. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite[J]. Zeolite, 19(5): 359~365.
- Drag E B, Miecznikowski A, Abo-Lemon F, et al. 1985. Synthesis of A X and Y zeolite from clay minerals[A]. Drazaj B, Hocevar S, Pejovnick S. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application[C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 147~154.
- Griffiths J. 1987. Zeolites cleaning up from the laundry to Three Mile Island[J]. Industrial Minerals, 232(1): 19~33.
- Hu Hongjie, Jin Mei, Cao Yaohua, et al. 1999. Characteristics of zelite synthesis and its hydrothermal chemistry[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, (2): 14~17 (in Chinese with English abstract).
- Huang Yanlin. 1999. Laboratory study on synthesizing 4A zeolite from kaolin of coal measures[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 18(2): 178~185 (in Chinese with English abstract).
- Liu Zhiheng, Wang Yangdong, Dong Hong, et al. 2001. Synthesis of detergent-used zeolite 4A from montmorillonite[J]. Journal of Nanjing University (Natural Sciences), 37(1): 97~103 (in Chinese with English abstract).
- Ma Hongwen. 1999. Software of Thermodynamics in Crystalline Petrology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 38~47 (in Chinese).
- Ma Hongwen, Bai Zhimin, Wang Wanjin, et al. 1998 a. Synthesis of

- zeolite molecular sieve from calcined K-feldspar powder [J]. Patent Bulletin, 14(23): 33 (in Chinese).
- Ma Hongwen, Bai Zhimin, Wang Wanjin, et al. 1998 b. The technique of obtaining potassium fertilizer with potassium-rich rock[J]. Patent Bulletin, 14(23): 35 (in Chinese).
- Murat M, Amokrane A, Bastide J P, et al. 1992. Synthesis of zeolites from thermally activated kaolinite: some observations on nucleation and growth[J]. Clay Minerals, 27: 119~ 130.
- Qi Hongbin, Ma Hongwen, Liao Libing. 2001. Test of extracting potassium carbonate and white carbon black from potassium-rich rock[J]. China Mining Magazine, 10(3): 68~ 70 (in Chinese with English abstract).
- Shen Shaohua, Zhang Shugen, Wang Dawei. 2001. Experimental study on the synthesis of zeolite P from stellerite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 21(3): 493~ 496 (in Chinese with English abstract).
- Stambolić C H, Scpova N, Bergk K-H, et al. 1985. Synthesis of zeolite A and P from natural and waste materials[A]. Drazaj B, Hocevar S, Pejovnick S. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application[C]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 155 ~ 159.
- Xiao Wan. 2002. Purifying of Ni^{2+} in waste water with 13X-molecular sieve[D]. Beijing: China University of Geosciences (in Chinese with English abstract).
- Yang Jing, Ma Hongwen, Wang Yingbin, et al. 2000. Synthesizing zeolite molecular sieve and preparing potassium carbonate from nepheline syenite of western Anhui Province[J]. Geoscience, 14 (2): 153~ 157 (in Chinese with English abstract).
- Zeolite Group of Dalian Institute of Chemical Physics in Chinese Academy of Sciences. 1978. Zeolite Molecular Sieve[M]. Beijing: Scientific Publishing House, 124~ 159 (in Chinese).
- ### 附中文参考文献
- 胡宏杰, 金梅, 曹耀华, 等. 1999. 沸石的水热化学合成工艺特征[J]. 矿产保护与利用, (2): 14~ 17.
- 黄彦林. 1999. 煤系高岭土合成4A沸石试验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 18(2): 178~ 185.
- 刘志城, 王仰东, 董虹, 等. 2001. 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), 37(1): 97~ 103.
- 马鸿文. 1999. 结晶岩热力学软件[M]. 北京: 地质出版社, 38~ 47.
- 马鸿文, 白志民, 王万金, 等. 1998 a. 用钾长石制取沸石分子筛的工艺[J]. 发明专利公报, 14(23): 33.
- 马鸿文, 白志民, 王万金, 等. 1998 b. 一种用含钾岩石制取钾肥的方法[J]. 发明专利公报, 14(23): 35.
- 戚洪彬, 马鸿文, 廖立兵. 2001. 由富钾岩石合成沸石的母液提取碳酸钾和白炭黑的实验研究[J]. 中国矿业, 10(3): 68~ 70.
- 申少华, 张术根, 王大伟. 2001. 红辉沸石合成型沸石试验研究[J]. 矿物学报, 21(3): 493~ 496.
- 肖万. 2002. 13X沸石分子筛用于净化含镍废水的实验研究[D]. 北京: 中国地质大学.
- 杨静, 马鸿文, 王英滨, 等. 2000. 皖西霞石正长岩合成沸石分子筛及提钾的实验研究[J]. 现代地质, 14(2): 153~ 157.
- 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组. 1978. 沸石分子筛[M]. 北京: 科学出版社, 124~ 159.