

导向剂法转化天然资源选择性制备 NaX 沸石

王德举^{1,2}, 唐 颐¹, 刘仲能², 夏建超¹, 谢在库², 陈庆龄²

(1. 上海市分子催化和功能材料重点实验室 复旦大学化学系, 上海 200433; 2. 上海石油化工研究院, 上海 201208)

[摘要] 利用导向剂法选择性地将天然硅铝矿物高岭土和工业废弃物煤矸石转化为 NaX 沸石, 并用该方法对铝土矿制取聚合氯化铝后的废渣进行了转化。对制备的沸石产品进行了 XRD 和 SEM 表征, 并对其离子交换能力进行了评估。根据实验结果, 提出了利用富含硅铝的天然矿物联产沸石和聚合氯化铝的新工艺。该方法是一种环境友好的转化廉价的天然硅铝矿物制备沸石材料的途径, 并且所制备的沸石产品具有较高的离子交换能力, 可以用作催化剂、吸附剂和离子交换材料。

[关键词] 导向剂; 沸石; 高岭土; 煤矸石; 离子交换

[文章编号] 1000-8144(2004)02-0136-05

[中图分类号] TQ 424.25

[文献标识码] A

沸石是一种结晶的硅铝酸盐, 具有比表面积大、水热稳定性高、微孔丰富均一等性能, 被广泛用作催化剂、吸附剂、离子交换剂和新型功能材料。NaX 沸石具有较大的吸附容量和离子交换能力, 在气体吸附和分离等领域显得很重要。工业上应用的 X 型分子筛, 多以高活性的化工原料水热合成, 若以天然硅铝矿物为原料, 可以大大降低生产成本。

高岭土、煤矸石、铝土矿等富含铝硅组分的矿物, 主要成分为硅、铝的氧化物等, 常被用来提取金属铝、氧化铝和其它铝盐, 也是生产净水剂聚合氯化铝的原料^[1,2]。这些矿物生产聚合氯化铝所排废渣主要成分是无定形二氧化硅和少量的石英和高岭土成分, 以及未被浸取的氧化铝和少量的不可转化的物质, 可以作为合成沸石的资源加以利用^[3]。但是很多厂家并不进行处理, 只是简单的堆放, 造成环境污染和资源浪费。直接利用这些矿物作为原料制备有广泛用途的沸石, 具有显著的社会效益和经济效益。经过简单的处理可以从这些矿物得到 NaA 沸石^[4,5]。倪铮等^[6]则通过碱熔处理煤矸石的方法制备了 NaX 沸石, 虽然该方法可以得到纯净的 NaX 沸石, 但是碱熔的条件苛刻, 能耗高, 离实际应用还有一定的距离。

本工作利用高岭土、煤矸石、铝土矿生产聚合氯化铝剩余废渣, 经预处理并添加导向剂成功制备了 NaX 沸石, 而盐酸浸取高岭土的滤液可制备聚合氯化铝, 并由此提出了利用高岭土等矿物联产聚合氯化铝和沸石的新工艺。

1 实验部分

1.1 原料

高岭土由上海锦中分子筛厂提供, 分子式为

$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[7]; 煤矸石取自山西三元煤业有限公司, 主要成分的质量分数为 Al_2O_3 13.1%, SiO_2 25.8%, C 49.38%, H 3.10%, N 0.98%, Fe_2O_3 0.43%; 以铝土矿为原料生产聚合氯化铝后的废渣取自安徽淮北东风化工厂。

NaOH: 分析纯; NaAlO_2 : Al_2O_3 质量分数大于等于 41%; 盐酸、乙二胺四乙酸 (EDTA)、 CaCl_2 : 分析纯; 氨水、 NH_4Cl : 分析纯; 指示剂铬黑 T。

1.2 制备方法

1.2.1 导向剂的制备

将 NaOH、 NaAlO_2 和蒸馏水混合, 加入所需量的 30% 硅溶胶, 在室温下搅拌老化 1 d, 制备导向剂。所得导向剂的摩尔配比为 $10.67\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/10\text{SiO}_2/180\text{H}_2\text{O}$ ^[8]。

1.2.2 原料预处理

将高岭土在 600 °C 下焙烧活化 2 h, 与适量 20% 的盐酸混合, 在 90 °C 密闭加热 4 h, 过滤, 洗涤干燥; 煤矸石在 900 °C 下焙烧活化 4 h; 铝土矿生产聚合氯化铝的废渣在 600 °C 下焙烧活化 2 h。

1.2.3 沸石的制备

分别称取上述 1 g 固体物质同 8 ml 2 mol/L 的 NaOH 溶液混合搅拌, 加入 5% 的导向剂, 然后转移到反应釜中在 100 °C 下晶化 12~48 h, 过滤、洗涤、干燥得到沸石产品。

[收稿日期] 2003-10-14; **[修改稿日期]** 2003-11-12。

[作者简介] 王德举(1975-), 男, 山东省蒙阴县人, 硕士, 电话 021-68462197-9524, 电邮 djwang@sript.com.cn。联系人: 唐颐, 电话 021-55664125, 电邮 ytang@fudan.ac.cn。

[基金项目] 国家自然科学基金(20233030, 20273016)和上海市科学技术委员会纳米专项基金(0249nm028)资助项目。

1.3 分析测定

晶相分析采用 Rigaku D/Max - IIA 型 X 射线粉末衍射仪, Cu K 射线, 管电压 40 kV, 管电流 20 mA。差热分析采用 Rigaku 热重仪。扫描电镜 (SEM) 测定采用 XL 30 Philips 型扫描电子显微镜。红外光谱测定采用 Nicolet Magna - 550 红外光谱仪。

通过测定一定浓度的 CaCl_2 溶液与产物沸石进行离子交换以后 Ca^{2+} 浓度的降低值 (c) 来计算产品的离子交换度。一般步骤为称取 0.5 g (m) 制备的干燥沸石试样, 加入 25 ml (V) 的 CaCl_2 溶液搅拌 1 h, 然后抽滤, 洗涤 5 ~ 6 次, 滤液转移到容量瓶中稀释至 250 ml, 取 25 ml 稀释液加入 5 ml $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液, 混入少许指示剂铬黑 T, 用 EDTA 溶液滴定至终点。产品 Ca^{2+} 交换度 (CEC) 用以下公式计算。

$$\text{CEC} = \frac{c \times V}{m} \times 100$$

2 结果与讨论

2.1 原料预处理

原料高岭土、煤矸石和废渣的 X 射线衍射 (XRD) 谱图对比显示, 所选用的煤矸石仅含有少量的晶相石英 (SiO_2), 主要硅铝成分还是高岭土 ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 而铝土矿生产聚合氯化铝的废渣含有少量未活化的高岭土。

在 600 °C 焙烧后, 高岭土可以转化为偏高岭土 ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), 使活性增加。从高岭土的差热分析结果 (图 1) 可以看出, 除在 40 ~ 150 °C 之间对应吸附水或者其它分子的失重区间外, 在 550 °C 左右的失重峰还出现对应高岭土失水转变为偏高岭土的过程。在高于 550 °C 而低于 950 °C 的时候, 其中的氧化铝仍能保持活性的 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[9], 而高于 950 °C 时 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 开始转变为其它形态的较惰性的 Al_2O_3 。

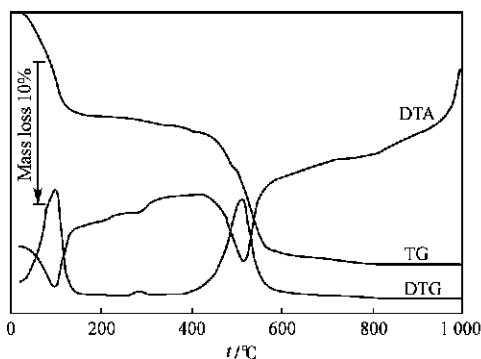


图 1 原料高岭土在空气气氛中的 TG/DTA/DTG 谱图

Fig. 1 TG/DTA/DTG curves of kaolinite in air.

再升高温度则有惰性的莫来石 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$) 生成。选择在 900 °C 空气气氛下焙烧煤矸石, 一方面除去煤矸石中较大的碳; 另一方面完全转化其中的惰性成分。

高岭土在 600 °C 焙烧 2 h, 经 20% 的盐酸在 90 °C 浸取 4 h 后过滤洗涤, 滤液为淡黄色液体, 烘干以后固体质量损失大约为 15%, 这主要是由于其中铝组分的溶解浸出。

2.2 沸石的形成

2.2.1 转化高岭土

图 2 是以浸取铝组分以后的高岭土为原料, 添加导向剂后水热处理不同时间所制备沸石的 XRD 谱图。在经过 12 h 的水热处理之后, 没有任何沸石的晶相峰出现, 24 h 以后 NaX 沸石的晶相峰已经很明显, 并且没有其它沸石杂晶, 在 36 h 水热处理之后, NaX 沸石的结晶度达到最大, 再继续延长晶化时间, NaX 沸石的结晶度不再增长, 反而有所下降。由 SEM 照片 (图 3) 可以看出, 36 h 水热处理之后, 原料基本上都已经转化为沸石, 生成的 NaX 沸石晶体为八面体结构, 晶粒大小在 2 ~ 10 μm。

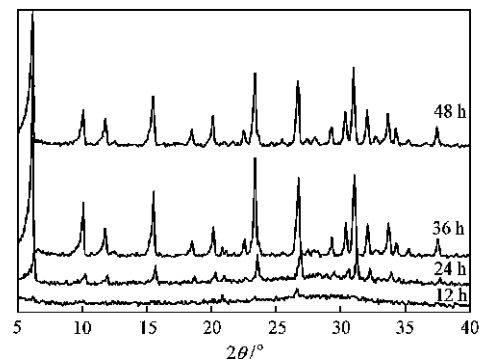


图 2 添加导向剂后水热处理浸取铝组分的高岭土产品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of products after hydrothermal treatment of HCl-dipped kaolinite.

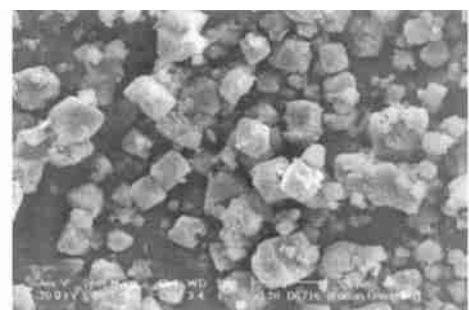


图 3 添加导向剂后水热处理浸取铝组分 36 h 以后的高岭土产品的扫描电镜照片

Fig. 3 SEM image of products after hydrothermal treatment of HCl-dipped kaolinite for 36 h.

添加导向剂后水热处理浸取铝 36 h 以后的高岭土产品的红外谱图显示,在 $900 \sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 有一个很强的特征吸收峰,这个区域的振动归属于沸石骨架特征的 $\text{T}-\text{O}$ ($\text{T}=\text{Si}$ 或者 Al) 反对称伸缩振动。而根据文献^[10]的方法,从产品的 757 cm^{-1} 振动峰可以计算得到生成的 NaX 沸石的 Si/Al 摩尔比大约为 1.2。

进一步考察了导向剂和酸浸对沸石产品的影响。在 3 种不同情况下分别处理高岭土:酸浸以后的高岭土在没有导向剂加入的情况下,水热处理 36 h 后没有沸石生成;焙烧以后未经酸浸的高岭土不加入导向剂直接进行水热处理以后产物是高结晶度的 NaA 沸石;焙烧以后未经酸浸的高岭土水热处理 32 h,即使有导向剂加入的情况下产物仍然是 NaA 沸石。表明导向剂只有在反应体系硅铝比合适的时候才能起到导向作用。用酸浸去除高岭土中部分铝组分后,反应体系硅铝比升高,在导向剂的作用下,可以生成目标产物 NaX 沸石。

2.2.2 转化煤矸石

煤矸石在 900°C 焙烧 4 h 以后,采用相同的晶化条件,加入导向剂水热处理 12 ~ 24 h。图 4 是所制备沸石的 XRD 图谱。经过 12 h 的水热处理之后,NaX 沸石的晶相峰已经很明显,并且没有其它沸石杂晶。延长晶化时间,NaX 沸石的结晶度继续增长,在水热处理 20 h 之后,NaX 沸石的结晶度最大,从 XRD 谱图上也看不到无定形的弥散峰,再继续延长晶化时间,NaX 沸石的结晶度不再增长。尽管如此,用煤矸石制备的沸石产品的结晶度比用酸浸高岭土制备的沸石产品的结晶度低得多。这可能是由于煤矸石中部分其它矿物不能转化造成的。从水热处理 24 h 试样的 SEM 照片上可以看到,除了生成的 NaX 沸石以外,还有一些粒径较小的未知物质,可能是不能转化的无定形物质(图 5A)。这部分杂质可以通过沉降分离上层悬浊液而除去,从而使制备的沸石得到纯化,漂洗以后的产品照片显示,这一部分小粒径的杂质可以除去,但是其中仍留有一些较大颗粒的杂质(图 5B)。在相同转化条件下不加入导向剂,从煤矸石得到的产物是 NaA 和 NaX 沸石的混合物。

2.2.3 转化废渣

图 6 是经预处理的废渣添加导向剂后水热处理不同时间所制备沸石的 XRD 谱图。经过 12 h 的水

热处理之后,NaX 沸石的晶相峰已经明显出现,并且有少量杂晶。延长晶化时间,NaX 沸石的结晶度继续增长,在水热处理 24 h 之后,NaX 沸石的结晶度最大,但出现了另一种晶相 P 沸石。再继续延长晶化时间,NaX 沸石的结晶度不再增长,反而有所下降,而 P 沸石结晶度则继续增长,NaX 沸石逐渐向 P 沸石转变^[11]。

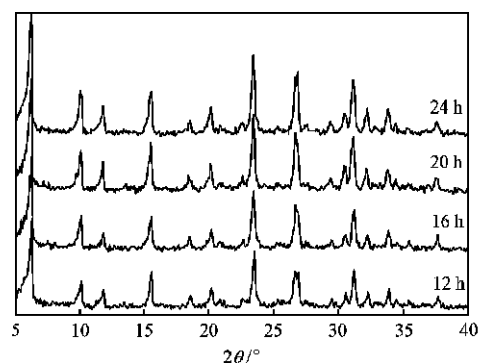


图 4 添加导向剂后水热处理焙烧煤矸石产品的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of products after hydrothermal treatment of coal gangue.

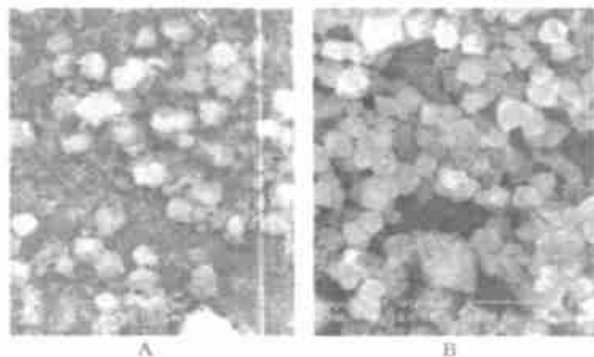


图 5 添加导向剂后水热处理焙烧 24 h 除杂质前(A)、后(B)煤矸石产品的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of products after hydrothermal treatment of coal gangue for 24 h (A) before and (B) after removal of impurities.

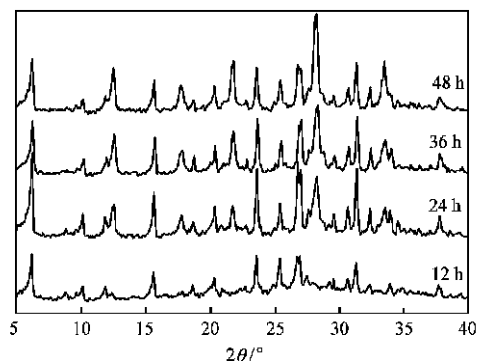


图 6 添加导向剂后水热处理焙烧废渣产品的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD patterns of products after hydrothermal treatment of residue of bauxite mineral.

2.3 制备沸石的离子交换性质

离子交换能力是沸石的重要性质之一。良好的离子交换能力使得沸石材料可用于废水处理、去除或回收重金属离子、放射性废物的处理以及软化去盐等水处理。分别对几种产品的 Ca^{2+} 交换能力进行测定,数据见表1。从表1可以看出,用酸浸高岭土制备的 NaX 沸石(A)的 Ca^{2+} 交换度可以达到 154 mmol/100 g, 低于硅铝比低的 NaA 沸石, 主要是因为 NaX 沸石具有较高的硅铝比, 离子交换位较少。而用煤矸石制备的 NaX 沸石(B)的 Ca^{2+} 交换度只有 57 mmol/100 g, 其离子交换能力较低, 可能是因为产品中含有未转化的杂质。焙烧废渣水处理 24 h(C)和 48 h(D), 其 Ca^{2+} 交换度分别为 86 mmol/100 g 和 101 mmol/100 g。虽然在水热处理 24 h 时 NaX 的结晶度达到最大, 但由于其总的沸石含量不如水处理 48 h 制备的含有 P 沸石的最终产品, 因此延长转化时间, 产品的 Ca^{2+} 交换度增加。

表1 沸石产品的离子交换度

Table 1 Ion-exchange ability of prepared zeolite products

Samples	A	B	C	D	NaA
CEC/mm $\text{mol}(100\text{ g})^{-1}$	154	57	86	101	303

2.4 联产聚合氯化铝和沸石的工艺及应用

聚合氯化铝(PAC)是一种无机高分子絮凝剂。作为净水剂, 由于其具有投料少、效率高、价格低廉等特点, 被广泛用于给水净化及废水处理。改进碱式氯化铝生产工艺流程, 降低生产成本, 对产品的生产及应用有重要意义。以含铝矿料高岭土为原料, 利用酸浸高岭土制备沸石产生的滤液可以生产净水剂聚合氯化铝, 在文献^[12,13]中有详细介绍。结合本工作的研究结果, 提出了联产 PAC 和沸石的工艺。以高岭土为例, 首先用酸浸取其中的铝组分, 然后利用滤渣选择性地制备 NaX 沸石。该工艺可以利用少量的盐酸浸取焙烧高岭土中的铝组分, 提高盐酸的利用率并同时除去其中的铁组分, 所得氯化铝浓度较高, 盐基度易调, 且其中的铁组分可以改良净水剂的特性; 然后利用生产聚合氯化铝以后的滤渣,

在导向剂的作用下水热处理生产具有较高结晶度的沸石。该工艺也可适用于其它富含硅铝的矿物如铝土矿、煤矸石等。

3 结论

在适当的合成条件下, 添加导向剂可以有效地转化硅铝矿物选择性制备 NaX 沸石, 这种方法可以转化包括高岭土、煤矸石以及工业上的一些富含硅铝成分的废渣等物质。富含硅铝矿物中提取铝组分后, 剩余废渣可以利用该方法制备沸石。并提出了利用富含硅铝的矿物如高岭土联产 PAC 和沸石的新工艺, 这对硅铝矿物或者工业废物的综合利用有一定的参考价值。

参 考 文 献

- 1 李润生. 碱式氯化铝. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
- 2 沈水法, 陈耐生, 陈桢圣. 利用高岭土制备聚合氯化铝净水剂. 无机盐工业, 1999, 31(9): 33~36
- 3 徐淑谦. 高岭土深加工的方向. 广东有色金属学报, 1994, 4(1): 24~28
- 4 徐恩霞, 杨久俊. 煤系高岭土合成 4A 沸石实验研究. 非金属矿, 1998, 21(5): 21~23
- 5 陈晶, 孙德坤, 董少春等. 微波法煅烧高岭土及合成洗涤剂 4A 沸石. 化学学报, 2000, 16(5): 769~774
- 6 倪铮, 唐颐, 华伟明. 由煤矸石制取 NaX 型沸石. 石油化工, 2000, 29(5): 336~340
- 7 Akolekar D, Chaffee A, Howe R F. The Transformation of Kaolin to Low-Silica X Zeolite. *Zeolites*, 1997, 19(5/6): 359~365
- 8 Gnter D M, Bell A T, Radke C J. Synthesis of Microporous Materials (Vol. 1). Occelli M L, Robson H E eds. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 6
- 9 Temuujin J, Okada K, MacKenzie K J D. Zeolite Formation by Hydrothermal Treatment of Waste Solution from Selectively Leached Kaolinite. *Mater Lett*, 2002, 52(1/2): 91~95
- 10 Loshe U, Pitsch I, Schreiber E, et al. Cubic and Hexagonal NaX Zeolites with Varying Si/Al Ratios I. Synthesis and Characterization. *Appl Catal, A*, 1995, 129(2): 189~202
- 11 Torres S áchez R M, Basaldella E I, Tara J C. Zeolites Surface Reactions Pointed out by Charge Parameters. *Mater Lett*, 2001, 50(2/3): 138~144
- 12 孔秀琴, 马重华, 王青宁等. 高岭土制备聚合氯化铝新工艺. 化工环保, 2002, 22(4): 235~237
- 13 张学敏. 用煤矸石生产碱式氯化铝. 煤炭加工与综合利用, 1996, (1): 17~18

Selective Preparation of NaX Zeolite from Natural Materials by Directing Agent Method

Wang Deju^{1,2}, Tang Yi¹, Liu Zhongneng², Xia Jianchao¹, Xie Zaiku², Chen Qingling²

(1. Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 201208, China; 2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China)

[Abstract] Zeolite NaX was selectively prepared by conversion of natural aluminosilicate - rich minerals of kaolinite and an industrial waste of coal gangue through hydrothermal treatment using directing agent. Residue of bauxite mineral for preparation of polyaluminium chloride (PAC) was also converted into zeolites by using this method. The prepared zeolites were characterized by means of XRD and SEM. Their ion - exchange ability was determined. A new process for preparing PAC coagulant and zeolite from aluminosilicate - rich mineral was therefore proposed accordingly. This is a low - cost and environmental benign method to convert natural aluminosilicate - rich minerals to zeolite materials. Products from this method have good ion - exchange ability and can be used as catalyst, adsorbents and ion - exchange materials.

[Keywords] directing agent; zeolite; kaolinite; coal gangue; ion - exchange

(编辑 安 静)

国外动态 ·

高阻隔性单层 PET 瓶

Plast Technol, 2003, 49 (9) :21

目前 BP 化学公司的 Amosorb DFC 氧清除剂正在被用于单层聚酯瓶,赋予果汁和啤酒包装材料高阻隔性能,单层 PET 和 PEN 瓶优于多层或涂层阻隔瓶——包括简化生产、降低瓶的成本以及更容易回收。BP 公司的清除剂已经由 Graham 包装材料公司用于其新的 Monosorb 系列一次性果汁瓶中,由啤酒制造者 Bowen & Bowen 公司用于多种季节性啤酒瓶。

Graham 公司将与 BP 合作定制 Amosorb DFC 配方。该清除剂等级可匹配阻氧所要求的等级。在吹塑之前树脂和清除剂立即掺混将使清除剂效能的损耗最小。据说 Monosorb 瓶像非阻隔 PET 瓶一样可回收和可重复使用。

东丽增建聚酰亚胺薄膜生产装置

化学工业时报(日), 2003, (2505) :4

日本东丽杜邦公司计划增建聚酰亚胺薄膜“カプトン”的生产装置。新装置将建在爱知县东海市现有装置旁,其生产能力为 670 t/a,预定 2005 年正式投产,总投资额约 90 亿日元。

与现有工业薄膜相比,聚酰亚胺薄膜具有更高的耐热性、耐寒性(-269~400℃),其物理、电气、化学等性能也很优良。在日本市场,它作为电路材料,主要扩大其作为 PPC 材料、IC 包装材料、IT 领域的用途。

2001 年由于受 IT 不景气的影响,对聚酰亚胺的需求有所下降。但随着 2002 年以后经济的复苏,预计今后市场对聚酰亚胺的需求将扩大。因此,公司决定增建生产装置,建成后的装置生产能力将比现在的 1.1 kt/a 扩大 60%。

一步法生产聚合物纳米复合材料

Chem Week, 2003, 165 (38) :30

Honeywell 公司开发出一种采用有机溶剂/相容剂制备聚合物 - 纳米粘土复合材料的新工艺。这样的复合材料其性能优于纯的聚合物,但是由于组分间无相容性,生产过程较困难。Honeywell 公司称,其添加剂有助于混合工艺,并可以使用传统的挤出设备一步生产出热塑性塑料复合物。

该工艺采用一种熔融复合方法,使用一种由有机基团取代的铵或膦阳离子添加剂将纳米粘土与聚合物结合在一起。Honeywell 公司已经生产出对一种特定的聚合物和粘土片晶粒子具有专门粘接特性的添加剂。这种添加剂有助于粘土的剥离,引起较少的剪切混合,这样又可以降低聚合物的分解及相对分子质量。由于较少发生分解,产生的废料也相对较少。

实际上,所有的使用热塑性塑料的产品都可以从纳米复合物中获益,包括医药、电子元器件、汽车部件、建筑材料、机器加工部件和食品包装。一个最主要的优势是与需要较高负载量的传统填料相比,它们可以在较低含量下大大地改进产品的模量。这样可以制造出具有较高刚度的轻质部件。