

以煤矸石为原料水热法制备 4 Å 沸石的动力学研究

秦 华, 华春霞, 朱秀栋

黑龙江科技学院 资源与环境工程学院, 哈尔滨 150027

摘 要:以依兰矿区煤矸石为原料研究了 4 Å 型沸石的合成方法及其合成动力学模型。推导出含有速率常数的分段式动力学方程;实验分析了最佳反应条件下,不同反应时间内产品的结晶度,通过待定系数法确定出各方程速率常数,整合动力学方程,最终得到利用煤矸石制备 4 Å 沸石的动力学模型。采用模型方程对实验晶化曲线进行拟合,得到如下结论:4 Å 沸石结晶反应发生在凝胶后期;在晶化后期,凝胶的溶解速率决定了晶体生长速率和在有限晶化时间内产品的结晶度。

关 键 词:煤矸石; 4 Å 沸石; XRD; 动力学模型

中图分类号: P599 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2009)03-0264-04

Dynamics Study of Using Hydrothermal Method to Prepare 4 Å Zeolite from Coal Gangue

QIN Hua, HUA Chun-xia, ZHU Xiur-dong

Institute of Resource and Environment Engineering Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbing 150027, China

Abstract: This paper discussed synthesis methods, mechanisms and dynamics models of preparing 4 Å zeolite using coal gangue from Yilan. The authors derived a multi-stage dynamics equation contains reaction rate constants, and analyzed crystallization degrees at the different reaction times under the best reaction condition. The final dynamics equation of producing 4 Å zeolite with gangue was estimated by solving reaction rate constants through undetermined coefficients method and integrating dynamics equations of the different reaction steps. After fitting crystallization curves to the dynamics equation, we concluded that crystallization of 4 Å zeolite was happened in the late period of gel forming, and the dissolving rate of gel controlled the crystal growing rate and the crystallization degree in a limit crystallization period.

Key words: gangue; 4 Å zeolite; XRD; dynamics equation

煤矸石是煤炭开采、洗选加工过程中的废弃物,约占煤炭产量的 15%。我国是世界上最大的煤炭生产国和消费国,近年全国煤矸石排放总量达 1 亿多吨,约占全国工业废渣排放量的 1/4。目前全国煤矸石的总积存量已达 30 亿吨以上,形成矸石山 1500 余座,占地逾 6700 hm^2 ,且排放量逐年增长。利用煤矸石中的主要组分为原料,添加一定量的其他物质合成沸石的研究在国外兴起较早,尽管其制备方法和产品表征、应用方面做了很多工作^[1],但对基础性的研究还远远不够。而且煤矸石的组分也各有不同或变化,对沸石合成的实际操作也会造成影响。优化制备工艺和条件,提高产品质量和资源使用效率,获得较好的性价比,完善沸石制备理论,是

这一领域中富有挑战性的课题。

本文结合已有文献,通过 4 Å 沸石的制备过程的动力学研究,旨在建立 4 Å 沸石成核与晶体生长动力学模型,完善其制备理论,并指导工业生产,提高资源利用效率。

1 原料及实验

1.1 实验药品和仪器

氢氧化钠;盐酸; SiO_2 ; NaAlO_2 ; 不锈钢反应釜;电热恒温水浴槽(余姚市检测仪表厂);干燥箱(菏泽市石油化工学校仪器设备厂);分光光度计(上海精科);X 射线衍射仪(日本理学 D-MAX / -A 型);电子天平(上海精科天平);马弗炉(山东省龙口市先

收稿日期:2008-12-11 收到,2009-03-16 改回

基金项目:黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11511342)

第一作者简介:秦华(1967—),女,教授,硕士生导师。从事煤矸石综合利用研究及煤化工教学。E-mail: qinhua0966@163.com.

科仪器公司)。

1.2 原料及活化试样制备

煤矸石取自黑龙江依兰煤矿煤矸石,煤矸石的化学成分(%)^[2]为 SiO₂ 48.60, Al₂O₃ 37.25, Fe₂O₃ 1.20, CaO 1.82, MgO 1.22, SO₃ 0.62。煤矸石活化试样的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.08$ 。

煤矸石原样经破碎后,于 800 ℃ 下在马弗炉中煅烧 2 h,骤然冷却至室温后磨细制得烧后活化试样,密封保存,备用。

1.3 水热法合成 4 Å 沸石

反应体系中 SiO₂ 与 Al₂O₃ 的比例是合成分子筛的种类和质量的主要影响因素之一。一般情况下, SiO₂ 与 Al₂O₃ 物质量之比在 2 左右时,对 4 Å 分子筛的形成最有利^[3],对合成 4 Å 沸石来说,反应混合物的组成是影响沸石产品及合成过程的主要因素,配比应为: $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.3 \sim 2.4$; $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2) = 0.8 \sim 3.0$; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}) = 35 \sim 200$; $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)/n(\text{H}_2\text{O}) = 3 \ 1 \ 2 \ 185$ ^[4]。经过优选,根据其结构要求和依兰煤矿煤矸石的 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2.2$,实验设计碱浓度为 3.0 ~ 4.0 mol/L,固液比为 1.5 ~ 2.5,凝胶形成温度为 55 ~ 75 ℃,晶化温度为 80 ~ 90 ℃。根据活化煤矸石中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量,将活化后的煤矸石、氢氧化钠和水混合,在 500 mL 三颈瓶中进行实验,在恒温磁力搅拌器上搅拌,混合均匀,分别在 55 ~ 75 ℃ 恒温水浴中进行静态水热老化反应 3 h,然后室温陈化一定时间,再在 80 ~ 100 ℃ 恒温水浴中晶化合成 7 h,得到的固相产物经过滤、洗涤,至 pH 为 10 ~ 11,烘干即为 4 Å 沸石产品^[4]。

工艺流程如下:预处理煤矸石样品 + 碱 + 水均化 → 陈化处理 → 晶化合成 → 过滤洗涤 → 干燥 → 4 Å 沸石。

利用煤矸石合成 4 Å 沸石机理复杂,影响因素颇多。实验设计中主要考虑了以下五个工艺参数:碱浓度、硅铝比、液固比、凝胶形成温度和晶化温度。

1.4 分析测试方法

XRD 实验分析用 D-MAX / -A 型自动衍射仪摄取 X 射线粉末衍射谱描述。条件为:Cu Kα 辐射($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$),Ni 滤波,管压 40 kV,管流 30 mA,发射狭缝宽度 0.3 mm,扫描范围 5 ~ 55 (2θ)。

2 4 Å 沸石制备的动力学研究及分析

4 Å 沸石在煅烧煤矸石-NaOH 水热反应体系中的生成属液相生成机理。液相转变机理认为,4 Å 沸

石晶体是从溶液相中生长的,活化煤矸石在 NaOH 溶液中部分溶解,同时受碱液作用迅速转变为偏高岭土,并形成硅铝酸钠凝胶。初始凝胶至少是部分溶解到溶液中,形成活性硅酸根和铝酸根离子,它们相互连接,构成沸石晶体晶核。晶核继续在液相的参与下成长为 4 Å 沸石。晶化过程中,液相组分的消耗促进凝胶固相的继续溶解,这又促使偏高岭土进一步凝胶化,这一过程持续到反应物全部转变为 4 Å 沸石^[5]为止。

根据沸石成核和结晶的集成反应动力学模型^[6],总的凝胶溶解速率方程为:

$$-(dg_3/dt) = k_3 g_3^{8/3} - k_2 g_2 g_3^{5/3}, \quad (1)$$

4 Å 沸石的生长速率方程在形式上与凝胶形成速率方程一样

$$(dg_1/dt) = k_1 g_2 g_1^{5/3}, \quad (2)$$

加上物料平衡方程式:

$$g_1 + g_2 + g_3 = 1, \quad (3)$$

由方程(1)、(2)和(3)构成方程组,描述晶体成核及生长动力学模型。

C 为结晶度, g_1 为晶体摩尔分数, g_2 为液相组分摩尔分数, g_3 为凝胶组分摩尔分数, K 为晶体表观生长速率常数, k_1 为晶体本征生长速率常数, k_2 为凝胶生长速率常数, k_3 为凝胶溶解速率常数。

2.1 4 Å 沸石晶体生长过程动力学方程的建立

假定 4 Å 沸石晶体生长过程为集成反应动力学速率控制。对于液相组分,假定 $dg_2/dt = 0$,则根据方程(1),得:

$$g_2 = k_3 g_3^{8/3} / (k_1 g_1^{5/3} + k_2 g_3^{5/3}),$$

当 $g_1 \ll g_3$ 时,即晶化前期, $k_1 g_1^{5/3} \ll k_2 g_3^{5/3}$,得:

$$dg_1/dt = k_1 k_3 / (k_2 + k_3) g_1^{5/3} = k g_1^{5/3}$$

当 $g_1 \gg g_3$,即晶化后期时得:

$$dg_1/dt = k_3 (1 - g_1)^{8/3}$$

综上所述,4 Å 沸石制备的动力学模型可整合如下:

$$\begin{cases} dg_1/dt = k g_1^{5/3} & C(\text{结晶度}) < 50\% \\ dg_1/dt = k_3 (1 - g_1)^{8/3} & C(\text{结晶度}) > 50\% \end{cases}$$

2.2 动力学实验谱图分析

不同反应时间的产品经 XRD 衍射分析得到相应谱图(图 1)。

由图 1 可知,产品有 5 条特征衍射峰(7.95°, 12.89°, 23.32°, 27.95° 和 30.59° 2θ),没有杂晶峰。利用 XRD 可以鉴定其晶型和种类,判断产品的结晶度,按 Mintova 等的方法,结晶度定义为指定 5 条最强峰的面积加和与标准样品(其结晶度为 100%)

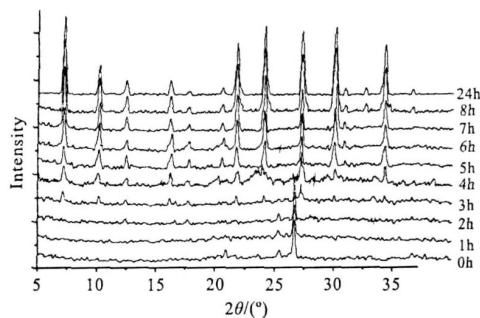
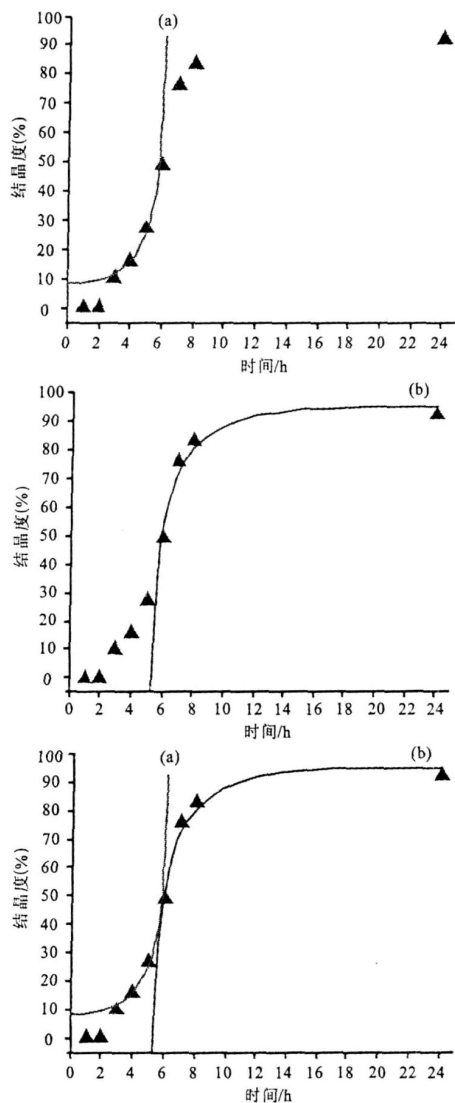


图 1 不同反应时间沸石产品的 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD diffraction diagram of zeolite in the different



(a) 为诱导期及晶化前期动力学模型方程曲线；
(b) 为晶化后期动力学模型方程曲线
(a) Dynamics model equation curve during the inducement period and the period before crystallization; (b) Dynamics model equation curve during the late period of crystallization

图 2 动力学模型与实验晶化曲线的拟合
Fig. 2 Fitting of experiment crystallizations to the dynamics model equation

相应的五条峰的面积加和之比,计算如下: $\alpha = [\sum A_{\text{产品}} 2\theta = 5 \sim 40^\circ \text{的峰面积}] / [\sum A_{\text{标准样}} 2\theta = 5 \sim 40^\circ \text{的峰面积}]$ 。在反应的时间范围内,时间愈长,样品的结晶度愈高(图 2)。

由 XRD 谱图分析可得数据如表 1。

表 1 不同反应时间下沸石产品的结晶度
Table 1 Crystallization degree at the different reaction times

反应时间 t/h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	24
结晶度 $C(\%)$	0	0	0	10	16	27	49	76	83	92

2.3 待定系数法确定方程速率常数

对模型方程分离变量作定积分,可得如下方程:

$$\begin{cases} K(t_{jh} - t_{ih}) = \frac{3}{2} (g_{ih}^{-2/3} - g_{jh}^{-2/3}), C < 50\%, \\ K_3(t_{jh} - t_{ih}) = \frac{3}{5} [(1 - g_{jh})^{-5/3} - (1 - g_{ih})^{-5/3}], \\ C > 50\%. \end{cases}$$

式中: t_{ih}, t_{jh} ——反应时间为 $i h, j h$; g_{ih}, g_{jh} ——反应时间为 $i h, j h$ 时, 4 Å 沸石的摩尔分数。

由于, $g_{ih} = \frac{n_{ih4\text{Å}}}{n} = \frac{m_{ih4\text{Å}}}{M_{4\text{Å}} n} = \frac{m_i}{M_{4\text{Å}} n} C_{ih}$, 经实验计算得到反应 3、4、5、6、7、8 和 24 h 的 4 Å 沸石晶体摩尔分数 g_{ih} 分别为: 1. 08878、1. 7099、1. 7948、1. 8870、1. 2233、1. 1243、1. 0447。

通过待定系数法确定 K 值为 $1. 008 \text{ h}^{-1}$, K_3 值为 $4. 988 \text{ h}^{-1}$ 。

2.4 整合动力学模型

通过对 K, K_3 值的确定, 整合动力学方程, 得到利用煤矸石为原料制备 4 Å 沸石的动力学模型:

$$\begin{cases} dg_1/dt = 1. 008 g_1^{5/3}, C < 50\%, \\ dg_1/dt = 4. 988 (1 - g_1)^{8/3}, C > 50\%. \end{cases}$$

式中: g_1 为产品中 4 Å 沸石晶体的摩尔分数; C 为产品中 4 Å 沸石的结晶度。

2.5 模型方程与实验晶化曲线的拟合及结果

将整合后动力学模型与实验晶化曲线拟合(图 2), 由图可知: 1) 当反应时间在 0 ~ 2 h 时, 由于处于凝胶期, 几乎未发生结晶反应, 4 Å 沸石结晶度低到近乎为 0, 因此与模型曲线不吻合, 即表明 4 Å 沸石结晶反应发生在凝胶后期。2) 在晶化后期, 凝胶的溶解速率决定了晶体生长速率和在有限晶化时间内最终产品的结晶度。3) 从整体动力学实验数据看, 它能与模型曲线吻合较好, 说明此动力学模型能较好地描述实际晶化前期和晶化后期晶体生长规律。

3 水热法合成 4 Å 沸石的形貌

图 3 为水热法制备的 4 Å 沸石的 SEM 照片,从图中可见,其外观呈现球形,表面不光滑,粒径约为 100 μm。

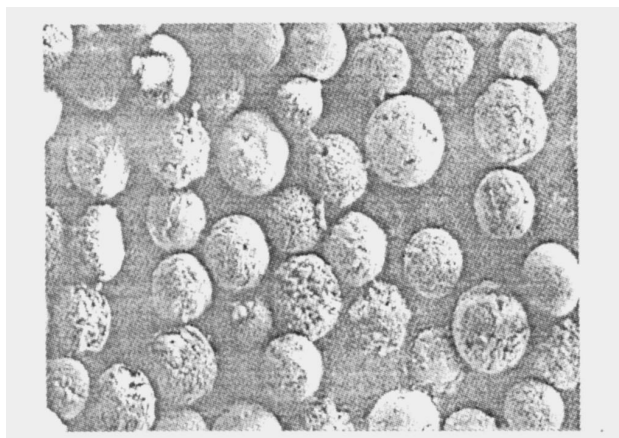


图 3 4 Å 沸石的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photos of 4 Å zeolite

4 结 论

(1) 以 4 Å 沸石成核与晶体生长理论为基础,考虑固液反应的特殊性,引入自催化因子和固相表面因子对反应的影响,推导出含有速率常数的分段式动力学方程。

(2) 通过动力学实验,得到最佳反应条件下,不同反应时间的产品结晶度的动力学数据,并以待定系数法确定各方程速率常数,最终得到利用煤矸石制备 4 Å 沸石的动力学模型。

(3) 确认 4 Å 沸石结晶反应发生在凝胶后期;指出晶化后期,凝胶溶解速率决定了晶体生长速率和在有限晶化时间内最终产品的结晶度。从整体动力学实验数据证实本文得出的动力学模型能较好的描述实际晶体生长规律。

参考文献 (References) :

[1] 黄彦林. 煤系高岭土合成 4 Å 沸石试验研究[J]. 岩石矿物学杂

志, 1999, 18(2) : 178 - 185.

Huang Yanlin. Experimental study on synthesis of 4 Å zeolite sieve from coal series kaolinite [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 1999, 18(2) : 178 - 185. (in Chinese with English abstract)

[2] 崔淑敏. 河南省煤矸石成分测定与综合利用[J]. 化学研究, 2004, 15(2) : 38 - 42.

Cui Shumin. Composition determination comprehensive utilization for henan coal gangues[J]. Chemical Research, 2004, 15(2) : 38 - 42. (in Chinese with English abstract)

[3] 李凯琦, 刘钦甫, 许红亮. 煤系高岭岩及深加工技术 [M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2001: 147 - 185.

Li Kaiqi, Liu Qingpu, Xu Hongliang. Technology processing deeply of coal measure kaolinite [M]. Beijing: China Building Material Industry Publishing House, 2001: 147 - 185. (in Chinese)

[4] 付克明, 路迈西, 朱虹. 煤矸石制备 4 Å 分子筛研究[J]. 中国煤炭, 2006, 32(5) : 52 - 53.

Fu Keming, Lu Maixi, Zhu Hong. Research for the production of 4 Å molecular sifter[J]. China Coal, 2006, 32 (5) : 52 - 53. (in Chinese with English abstract)

[5] 黄焱球, 程守田, 高广立. “偏高岭石-碱-水”体系中 4 Å 沸石晶体生长规律及其机理探讨[J]. 矿物岩石, 1997, 17 (1) : 21 - 22.

Huang Yanqiu, Cheng Choutian, Gao Guangli. Crystal growing rule and mechanism of zeolite 4 Å in the hydrpthermal treatment system of 'metakaolinite naoh '[J]. Minerals and Rocks, 1997, 17 (1) : 21 - 22. (in Chinese with English abstract)

[6] 马跃龙, 陈诵英, 彭少逸. 分子筛成核与晶体生长动力学研究 III 集成反应动力学模型[J]. 石油学报(石油加工), 1997, 13 (3) : 47 - 50.

Ma Yuelong, Chen Songying, Peng Shaoyi. Kinetic study of zeolite nucleation and crystal growth . Polymarate Reaction Kinetic Model[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum processing section), 1997, 13 (3) : 47 - 50. (in Chinese with English abstract)