

利用沙县钾长石矿合成 13X 沸石分子筛的研究

梁志瑜, 颜桂炆*, 郭碧云, 章惠婷

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要:以福建省沙县天然钾长石矿为原料,采用水热合成法制备了 13X 沸石分子筛,利用 X 射线粉末衍射(XRD),傅里叶变换红外光谱(FT-IR),差热分析(DTG-TG)以及静态水吸附法等手段对影响分子筛的合成工艺和产物性能等因素展开详细研究.实验结果表明, $m(\text{钾长石}) : m(\text{无水碳酸钠}) = 1.4$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧时,钾长石矿的分解最充分;其中钠硅比、水碱比是影响分子筛合成的重要工艺参数;所合成产物的吸附量达到国家化学工业产品标准.

关键词:钾长石矿;13X 沸石分子筛;高温煅烧法;工艺参数

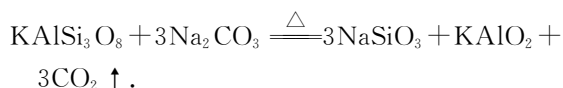
中图分类号:P 578.94;P 619.23

文献标志码:A

文章编号:0438-0479(2011)S-0028-04

沸石是硅氧四面体和铝氧四面体通过氧桥键相连而成三维网架状结构里的缩合氧化物晶体.13X 分子筛作为一种微孔材料,由于其优良的离子交换、催化和吸附性能,在许多领域中具有广泛的用途和巨大的应用潜力.目前,工业上应用的分子筛均是由高活性的含硅、含铝化合物及碱通过水热法合成的.而利用来源丰富、价格低廉的天然矿物原料合成沸石分子筛,可大幅度降低生产成本,是当前一个研究热点,它为沸石的合成开辟了一条新思路^[1-7].

钾长石粉分子式为 KAlSi_3O_8 ,与无水碳酸钠混合进行焙烧,可得到 13X 型沸石分子筛的前体.其反应方程式为:



本文利用取自沙县的钾长石矿,采用高温煅烧的方法,尝试进行合成 13X 沸石分子筛的研究,并对所得产品的理化性能进行表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 、 NaOH 均为化学纯,所用水为蒸馏水.程控高温电阻炉(上海实验电炉厂)、电热鼓风

干燥箱、不锈钢电热恒温水浴锅、磁力加热搅拌器.

1.2 实验内容

将 $m(\text{钾长石}) : m(\text{无水碳酸钠}) = 1.4$,混合研磨完全后,在 $730 \sim 810\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行多次焙烧分解,制得 13X 沸石分子筛前体^[8].加水溶解,可得凝胶状物质.

按 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) = 10 : 1 : 8 : 300$,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^[9].

将 $n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2)$ (即钠硅比) $= 1.2 \sim 1.6$, $n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{Na}_2\text{O})$ (即水碱比) $= 30 \sim 50$ 的配比混合均匀,在室温下陈化 24 h.加入晶种,在 $96 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下晶化 8~10 h,然后过滤、洗涤至 pH 值约为 10.将合成样品置于干燥箱中,在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥约 12 h,取出,即得 13X 分子筛粉体.

1.3 性能表征

1.3.1 X 射线粉末衍射(XRD)

采用 Philips X'Pert MPD 粉末衍射仪($\text{Cu K}\alpha$)进行晶相分析,管压 40 kV,管流 40 mA,铜靶 K 的 λ 为 0.154 nm,扫描范围 2θ 为 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$,扫描速率 $2 (^{\circ})/\text{min}$.

1.3.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)

KBr 压片,在 Thermo Nicolet 340 红外光谱仪上测定,扫描范围为 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$.

1.3.3 静态水吸附

利用饱和氯化钠溶液,依照 GB 6287—86 分子筛静态水吸附测定方法,测定样品的吸水率.

1.3.4 差热分析(DTG-TG)

在德国耐驰仪器公司 NETZSCH STA 449C 型热

收稿日期:2011-05-10

基金项目:福建省教育厅科技项目(JA09054);福建师范大学校管项目(XG-004);宁德师范学院服务海西项目(2010H103)

* 通信作者: ygyfjnu@163.com

重分析仪上进行,测试条件:空气气氛 30 mL/min,升温速度 10 °C/min,升温范围 30~1 000 °C,参比物 α - Al_2O_3 .

2 结果与讨论

2.1 钾长石粉的化学分析

实验所用钾长石粉选自于福建沙县的钾长石精粉,化学分析结果如表 1 所示.

表 1 沙县钾长石的化学组成
Tab.1 Chemical composition of potassium feldspar in Shaxian

化学成分	质量分数/%	化学成分	质量分数/%
SiO_2	71.20	MgO	0.54
Al_2O_3	15.35	K_2O	7.34
Fe_2O_3	0.46	Na_2O	2.87
TiO_2	0.16	总数	99.35
CaO	1.43		

由此可知实验原料钾长石粉的 SiO_2 和 Al_2O_3 含量较高,具备合成沸石分子筛原始组分的条件,碱金属氧化物的含量为 10.21%.

2.2 焙烧温度的确定

从图 1 可得,在 750 °C 时,钾长石开始分解,但仍存在钾长石的晶型,表明分解不充分.直至 800 °C 时钾长石吸收峰消失,这时 XRD 图中为偏铝酸钠和偏硅

酸钠的吸收峰,随着温度升高至 810 °C,晶相中偏铝酸钠和偏硅酸钠吸收峰衰退,同时出现了其他吸收峰,表明温度过高产生了副产物.所以,为了降低成本,又保证达到一定的分解率,在适当提高焙烧温度下,应选择最少的配料和焙烧时间,最佳焙烧工艺参数为 $m(\text{钾长石}):m(\text{无水碳酸钠})=1.4$,温度为 800 °C,焙烧时间为 2 h 后取出研磨,再焙烧 1.5 h.

2.3 产品表征分析

2.3.1 XRD

样品的 XRD 结果(图 2)与 JCPDS 标准卡片对比,证实合成物为 X 型沸石,达到预期的效果.由于样品中碱金属阳离子主要是 Na,可初步归属为 13X 沸石分子筛.

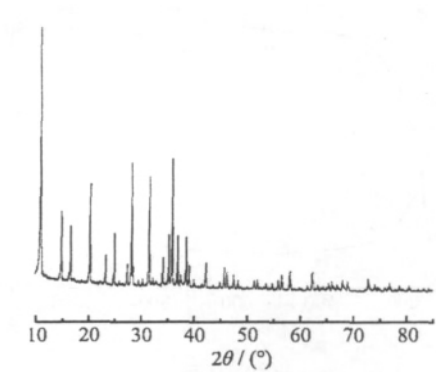


图 2 合成样品的 XRD 图
Fig.2 XRD pattern of the synthetic sample

2.3.2 FT-IR

图 3 的结果表明,合成样品的特征 FT-IR 主要表现为 Si—O—Si、O—Si—O 和 Si—O—Al 中非对称 Si—O—Si、Si—O—Al 伸缩振动或 $[\text{SiO}_4]$ 聚合多面体伸缩振动,表明由 Si—O—Si、Si—O—Al 及 $[\text{SiO}_4]$ 聚

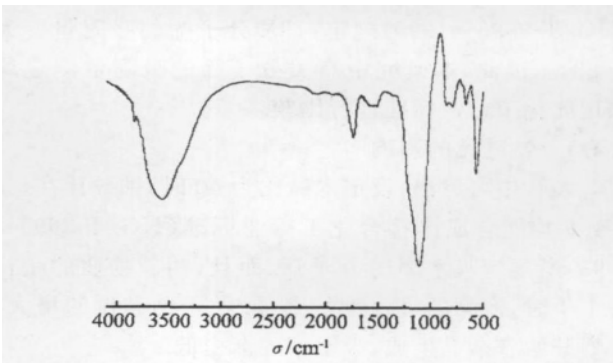


图 3 合成样品的 FT-IR 图
Fig.3 FT-IR pattern of the synthetic sample

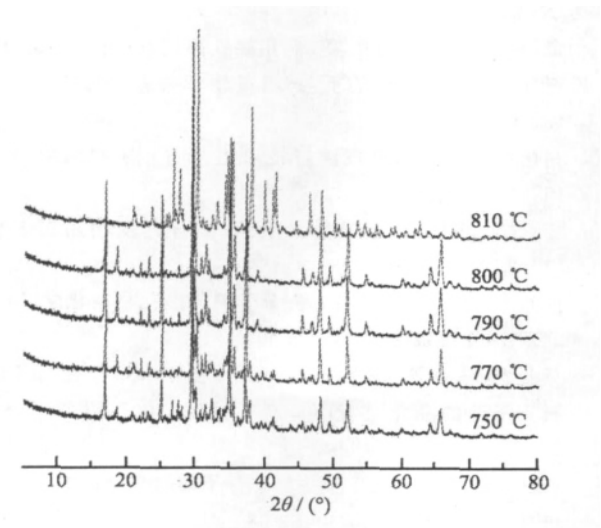


图 1 焙烧后熟料的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of baking products

合多面体聚合成的沸石骨架结构明显;3 459 与 1 651 cm^{-1} 处归属于分别为沸石水 O—H 的伸缩振动和沸石水 O—H 的弯曲振动. 458 cm^{-1} 处, 为双六元环振动和 O—Si—O 弯曲振动, 表明沸石中由环组成的孔道结构完整, 是沸石结晶完好的重要体现;561 cm^{-1} 峰为 Si—O、Al—O 聚合结构、 AlO_4 四面体和 SiO_4 四面体耦合振动.

2.3.3 DTG-TG

图 4 可看出, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一吸热峰, 归属于分子筛样品中水分脱除时吸热而产生的; 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一放热峰, 这可能是分子筛样品中的微量杂质发生分解产生的. 同时, 可看出合成的样品具有良好的热稳定性.

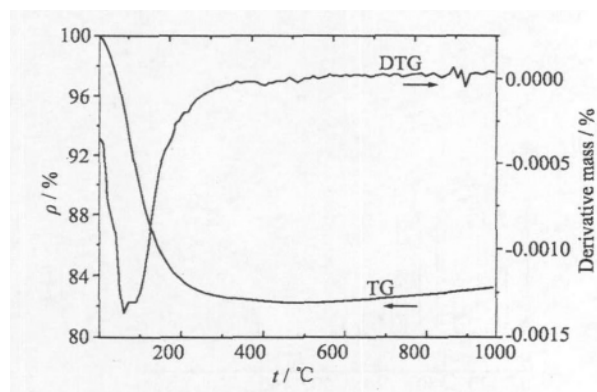


图 4 合成样品的 DTG-TG 图

Fig. 4 DTG-TG of the synthetic sample

2.4 合成条件的影响

影响制备 13X 型分子筛产品的因素比较多, 本文选取影响较大的钠硅比及水碱比两个方面作为研究对象, 以确定合成 13X 型分子筛的最佳工艺参数.

根据分子筛静态水吸附测定方法 (GB 6287—1986) 测定合成分子筛的吸附量. 我国化工行业标准 (HG/T 2690—1995) 规定: 13X 分子筛的吸附量要大于 23%, 因此, 本研究中有分子筛的吸附量测定均采用此化工行业标准进行比较.

2.4.1 钠硅比的影响

表 2 中可看出, 设定水碱比为 40 时, 钠硅比在 1.2 ~ 1.6 均能合成出符合化工行业标准 (HG/T 2690—1995) 所规定吸水率的分子筛. 而且, 钠硅物质的量比为 1.4 时, 产品的吸水性能最佳. 随着钠硅比的增大, 产物开始有杂晶生成, 吸水率逐渐变低.

2.4.2 水碱比的影响

从表 2 中可知, 当采用最佳钠硅比 1.4, 水碱比从

表 2 合成分子筛的吸附量测试结果

Tab. 2 Adsorbed water of the synthetic molecular sieves

钠硅比	吸水率/%	水碱比	吸水率/%
1.2	27.14	30	28.27
1.3	27.32	35	29.53
1.4	27.52	40	27.57
1.5	26.82	45	27.66
1.6	24.85	50	24.34

30 至 60 渐变时, 水碱比对合成分子筛的吸附量有一定影响; 水碱比为 35 时, 合成的分子筛性能最佳. 这是因为碱可促进硅酸根离子的解聚及结构重排, 保证沸石分子筛晶粒的形成以及促进结晶过程的进行. 碱度越大, 晶化速度越快, 产物结晶度也随之提高. 但继续增加碱度, 会有杂晶生成, 体现在所制得的分子筛吸水率下降.

3 结 论

沙县钾长石精矿经破碎、研磨, 加入碳酸钠焙烧, 焙烧的最佳工艺参数为: $m(\text{钾长石}) : m(\text{无水碳酸钠}) = 1.4$, 在温度 800 $^{\circ}\text{C}$ 下多次焙烧, 分解效果最佳. 水热合成的最佳工艺参数为: 钠硅比为 1.4, 水碱比为 35 时, 合成出来的分子筛性能最好; 所合成分子筛的 XRD、DTG-TG、化学成分、硅铝比与商品 13X 分子筛相似, 吸附量达到了国家化学工业产品标准.

参考文献:

- [1] 章西焕, 马鸿文, 杨静, 等. 利用高铁钾长石粉合成 13X 沸石分子筛的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(2): 167-172.
- [2] 马化龙, 王立卓. 合成沸石技术工艺[J]. 矿产保护与利用, 1993(3): 30-33.
- [3] 薛彦辉, 张桂斋, 胡满霞. 钾长石综合开发利用新方法[J]. 非金属矿, 2005, 28(4): 48-50.
- [4] 徐如人, 庞文琴, 于吉红, 等. 分子筛与多孔材料化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 356-409.
- [5] 章西焕, 马鸿文, 白峰. 利用钾长石粉体水热合成 13X 沸石分子筛的晶化过程[J]. 现代地质, 2007, 21(3): 584-590.
- [6] 陶红, 马鸿文. 钾长石合成 13X 分子筛的实验研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(1): 63-68.
- [7] 李宪洲, 袁琳, 宁维坤, 等. 钾长石制备 X 型分子筛的试验研究[J]. 世界地质, 2008, 27(4): 454-458.

- [8] 白峰,马鸿文,章西焕. 利用钾长石粉水热合成 13X 沸石分子筛的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,2004,23(1):10-14.
- [9] 陶虹,马鸿文. 假白榴石响岩合成 13X 分子筛实验研究[J]. 非金属矿,2007,23(4): 13-17.

Study on Synthesis of 13X Zeolite Molecular Sieve by Potassium Feldspar Powder in Shaxian

LIANG Zhi-yu, YAN Gui-yang*, GUO Bi-yun, ZHANG Hui-ting

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: 13X molecular sieve was synthesized from potassium feldspar in Shaxian, Fujian province by hydrothermal synthesis. Analysis on factors that affect optimal process parameters and performances was conducted by XRD, FT-IR, DTG-TG and static adsorption. The results indicated that potassium feldspar was fully decomposed when molar ratios of potassium feldspar powder and soda at 1.4, temperature at 800 °C. The factors which influenced the quality of the molecular sieve mainly included the molar ratios of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. The adsorb ability of products reached the State Standards of Chemical Industry in China.

Key words: potassium feldspar; 13X zeolite molecular sieve; high temperature calcinations; process parameter