

煤系高岭土合成 4Å 沸石试验研究

黄彦林

(国家非金属矿综合利用工程技术研究中心, 郑州 450006)

主题词 高岭土 4Å 沸石 合成 钙交换量

提 要 本试验所用原料为大同怀仁和徐州夹河煤系高岭土,这两种原料的 SiO_2 和 Al_2O_3 分子比均接近于 2,其成分能满足合成 4Å 沸石的要求。本试验首先进行了原料的焙烧活化及漂白的试验研究,解决了原料的白度问题。分析探讨了合成 4Å 沸石过程中成分、碱度、温度、时间及搅拌等对合成试验的影响,并通过对比试验获得了最佳合成条件,得到了合格的 4Å 沸石产品。

1 引 言

由于合成洗涤剂中磷酸盐助剂的使用,使江河湖泊的“富营养”化日益严重,生态平衡失调,给人类的生存环境带来极大的危害,因而越来越引起人们的重视^[1,2]。鉴于此,必须寻找磷酸盐助剂的代用品。经大量试验工作证明,4Å 沸石是最能满足要求的代用品^[3,4],国内外已大量使用。为确保 4Å 沸石的代用效果,我国轻工部 1987 年制定了 4Å 沸石的代用标准:粒度 $< 4\mu\text{m}$, $> 85\%$; 钙交换量(干)($\text{mg CaCO}_3/\text{g}$) > 290 ; 白度 $\geq 95\%$; $\text{pH} \leq 11.0$ ^[2]。

生产合成 4Å 沸石的方法有很多,本文采用煤系高岭土直接合成 4Å 沸石,原料易得,价格低廉^[5],不用补充铝和硅,操作可行,能得到合格的 4Å 沸石产品以满足合成洗涤剂助剂的要求。

2 实验部分

2.1 实验原料

实验原料为山西大同怀仁的煤系高岭土和江苏徐州夹河的煤系高岭土,均属硬质高岭土。大同高岭土中高岭石的含量大于 95%,结晶度较好,晶粒分布杂乱;杂质矿物为少量石英、水云母、菱铁矿、有机质和碳质。徐州高岭土的主要矿物高岭石的含量大于 95%,呈鳞片状他形晶体,结晶度较差;杂质矿物为金红石、磁铁矿、黄铁矿、云母和石英。原料的化学成分见表 1。由表 1 可以看出,其氧化硅和氧化铝的分子比都接近于 2,含有一定量的铁和钛。

2.2 实验设备和方法

用气流磨或雷蒙磨将原料磨至 - 325 目,焙烧试验在高温马弗炉内进行,升温速率为 $21.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$,精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。合成反应在密闭的耐热三口烧瓶内进行,电子水浴锅加热,电

第一作者简介 黄彦林,男,1966年生,硕士,主要从事非金属矿开发应用及工艺矿物学研究。

收稿日期 1999-01-27,改回日期 1999-03-19

动驱动器搅拌。本试验流程如图 1 所示。

表 1 徐州高岭土(XJ)和大同高岭土(DT)的化学分析结果(%)

Table 1 Chemical composition of Xuzhou (XJ) and Datong (DT) kaolins (%)

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	TFe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	烧失量	合计	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 分子比
XJ	45.21	38.80	0.54	0.61	0.06	0.062	0.04	0.05	13.80	99.172	1.977
DT	43.31	37.34	0.51	0.30	0.21	0.15	0.43	0.43	17.92	100.60	1.968

测试单位：地矿部郑州矿产综合利用研究所。

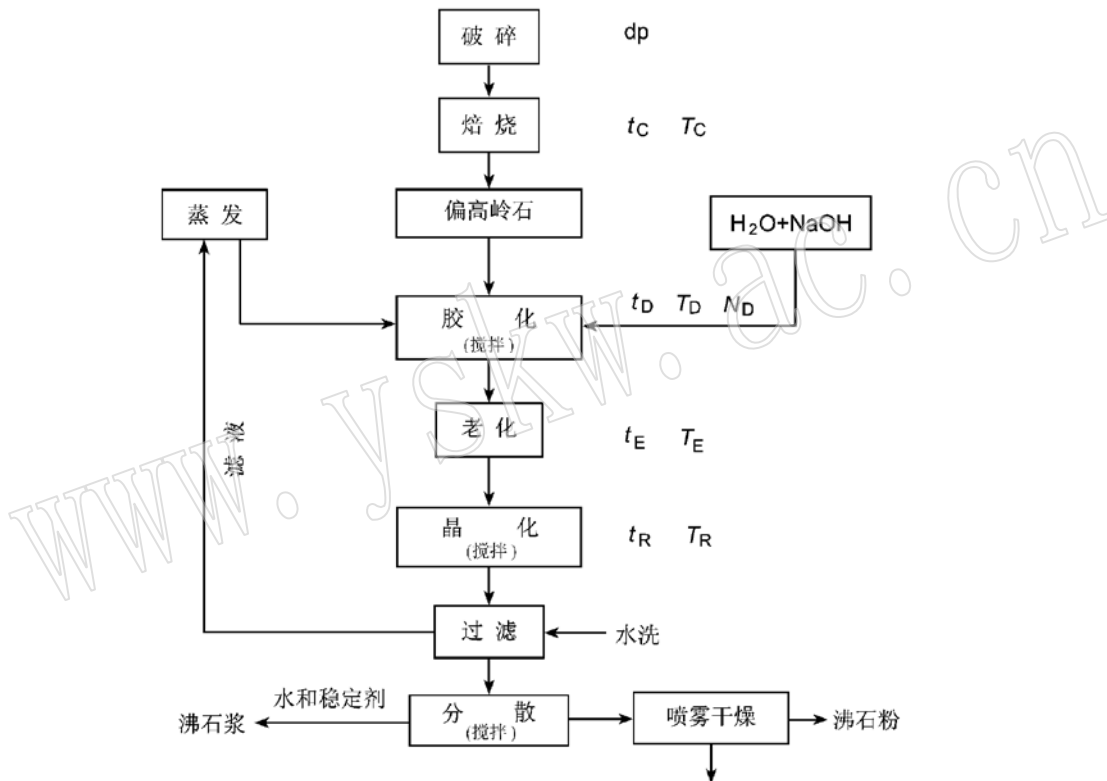


图 1 用高岭土合成 4Å 沸石的流程图

Fig. 1 Process chart of synthesizing 4Å zeolite from kaoline

dp—原料粒度； t_c, T_c —焙烧温度、时间； t_D, T_D, N_D —胶化温度、时间、搅拌速度； t_E, T_E —老化温度、时间； t_R, T_R —晶化温度、时间

2.3 活性偏高岭石的制取

制取活性偏高岭石是合成 4Å 沸石的关键。高岭石经过焙烧，结构遭破坏，形成无定形的氧化硅和氧化铝，它们的四面体和八面体已扭曲而相互渗透贯穿，具有很高的活性。如果焙烧温度过高，会形成莫来石相，将影响其用于合成 4Å 沸石。

(1) 徐州高岭土的焙烧试验

由图 2 可知，徐州高岭土在 600℃ 开始吸热脱水，950℃ 左右开始形成高温莫来石相。

因此,该原料焙烧温度应在 600~900℃ 之间选择。表 2 是利用不同焙烧温度下所得偏高岭石合成 4Å 沸石的比较试验,可以看出,焙烧时随温度升高或时间延长,烧失量增加,至 700℃ 后趋于稳定。多次试验表明,750℃ 焙烧高岭土所得的 4Å 沸石性能较好。因此,最理想的焙烧温度 $t_c=750^\circ\text{C}$,焙烧时间 $T_c=1.5\sim 2.5$ 小时。

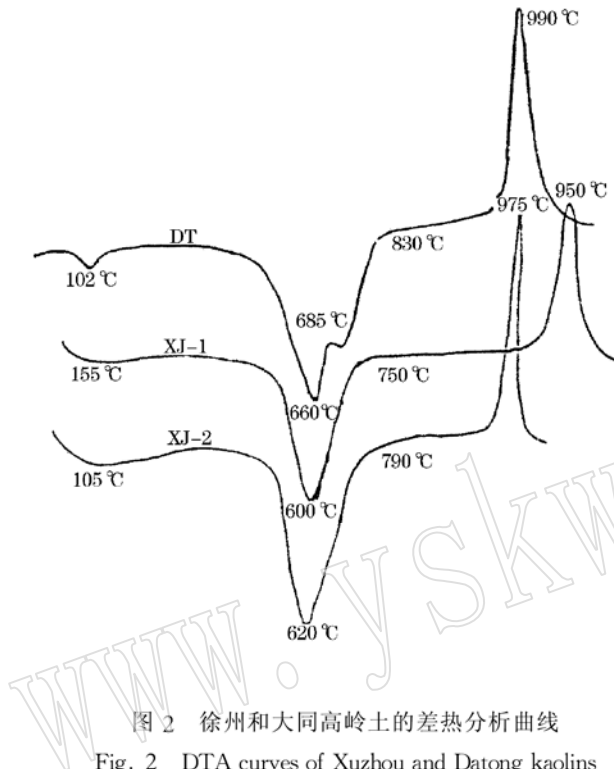


图 2 徐州和 大同高岭土的差热分析曲线

Fig. 2 DTA curves of Xuzhou and Datong kaolins

测试单位: 郑州大学化学系

DT—大同高岭土; XJ-1—徐州高岭土 1 号样;

XJ-2—徐州高岭土 2 号样

表 2 徐州高岭土(XJ-1)焙烧试验及所得 4Å 沸石的钙交换量

Table 2 Calcining Experiments of Xuzhou kaolin and calcium exchange capacity of the 4Å zeolite synthesized from the calcined kaolin

焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (小时)	烧失量 (%)	烧后白度 (%)	4Å 沸石钙交换量 (mg CaCO ₃ /g)
600	1	9	68.2	232
600	2	13.3	66.1	247
650	1	13.0	65.95	—
650	2	14.8	66.2	287
700	1	14.7	69.3	275
700	2	14.9	69.8	287
750	2	14.7	67.3	296
750	2.5	14.8	68.5	305
760	1	14.9	—	297
760	2	15.0	66.7	310
800	1	14.5	69.4	292
850	1	14.7	—	237
900	1	15.1	74.2	110

注:料层厚度均为 5cm,原料白度为 62.3%,合成 4Å 沸石的条件相同。

(2) 大同高岭土的焙烧试验

大同高岭土中高岭石的有序度高,结晶度好,因此,其焙烧温度高于徐州高岭土(图 2)。表 3 是其焙烧条件试验,焙烧温度应控制在 900℃ 以下,理想的焙烧温度 $t_c=800\sim 850^\circ\text{C}$,焙烧时间 $T_c=3.5\sim 4$ 小时。另外,大同高岭土含有较多的有机质和碳质,焙烧时间的延长有助于这些杂质的清除。因此,焙烧是漂白大同高岭土的主要途径。

2.4 徐州高岭土的漂白

(1) 还原漂白

还原漂白是提高高岭土白度最常用的方法,药剂为连二硫酸钠,在酸性介质下使用。影响漂白反应的因素很多,通过试验确定的反应条件为:温度,21~22℃;时间,20 分钟;连二硫酸钠用量,1/100~0.5/100;固液比,1:3。试验效果表明,未经漂白的高岭土(XJ-2)的白度为 67.6%,在 670℃ 下焙烧后合成的 4Å 沸石的白度为 75.0%;而用此法漂白后,在同条件下合成的 4Å 沸石的平均白度可达 86.2%。

表3 大同高岭土的焙烧试验及所得4Å沸石的钙交换量

Table 3 Influence of calcining of Datong kaolin on calcium exchange capacity of synthesized 4Å zeolite

焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (小时)	烧失量 (%)	烧后白度 (%)	4Å沸石钙交换量 (mg CaCO ₃ /g)	焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (小时)	烧失量 (%)	烧后白度 (%)	4Å沸石钙交换量 (mg CaCO ₃ /g)
500	5	17.8	42.1	90.4	850	3	19.5	85.7	298.0
650	5	17.6	45.9	190.6	850	5	20.0	87.6	301
700	1.5	17.3	49.8	250.6	860	2	16.1	81.0	—
700	3	18.1	52.1	237.5	860	4	20.7	87.1	291.0
750	2.5	13.6	36.1	—	860	4.5	20.9	87.8	290.0
750	6	18.3	79.7	283.6	880	4	19.8	84.5	254.0
800	1.5	15.3	66.6	273.7	900	4	19.8	88.1	261.0
800	4	18.3	81.0	294.7					

注: 料层厚度均为5cm, 原矿白度28.9%, 合成4Å沸石的条件相同。

(2) 无机酸漂白

在粘土矿物中, 高岭土在酸中的稳定性最强, 经过酸的作用也会有很少部分的Al₂O₃被溶出, 但试剂中的高岭土无任何变化^①, 氧化硅和氧化铝分子比相对稳定, 如在80℃时, 4N的盐酸只能从高岭土中溶出3.02%的Al₂O₃。表4是徐州高岭土的漂白试验, 原矿白度为67.6%, 采用酸法漂白后再焙烧, 其白度可提高至近90%。试验条件: 酸度, 2~3N; 固液比, 1:(3~5); 温度, 90℃; 时间, 1.5~2.5小时; 搅拌。

表4 用盐酸漂白徐州高岭土的试验

Table 4 Bleaching experiments of Xuzhou kaolin in hydrochloric acid

序号	浓度 (N)	固液比	时间 (小时)	温度 (°C)	漂白料760℃ 焙烧后白度 (%)	未漂白料760℃ 焙烧后白度 (%)
6	3	1:5	2.5	90	89.4	80.0
7	2.4	1:5	1.5	100	88.2	79.4
9	2.5	1:4	1.5	90	87.4	79.0
10	2	1:3	2	90	87.0	80.0
11	1.5	1:4	2	90	88.0	80.0
13	2	1:4	2	90	86.7	78.5
15	3	1:4	1.5	90	88.3	79.0
17	2	1:4	1.5	90	87.0	77.5
18	6	1:4	2	70	85.4	78.0
20	6	1:5	1.5	75	84.5	78.5
21	6	1:4	1	70	83.7	77.5
23	2	1:4	2	90	86.2	80.0
25	3	1:5	2.5	90	89.0	79.6

(3) 焙烧漂白

制取活性偏高岭石首先须对原料进行焙烧, 因此, 焙烧漂白法最为可取。由于原料中含

① 伍三民. 粘土矿物在酸和碳酸钠中的浸出行为. 北京: 首届工艺矿物学会议论文集, 1981, 139~142.

有碳质和有机质,因而进行焙烧可提高其白度。在焙烧时可加入一定量的添加剂,用来隐蔽铁、钛等物质,添加剂是一些金属卤化物与还原剂的混合物。实验表明,原白度为 67.6% 的徐州高岭土(XJ-2)由于含染色杂质较多,单一焙烧对其白度提高不明显,仅为 77.0%,且烧后往往呈红色,加入添加剂一起焙烧对提高其白度效果明显,白度可提高到 83.7% 左右。

3 影响合成的因素及最佳条件的确定

3.1 碱度

碱度能控制合成体系中阴离子的状态,特别是它的聚合度,另外可控制体系中各组份的平衡状态,以保证合成反应向生成 4Å 沸石的方向进行。由实验规律可知,碱度由高到低(H_2O/Na_2O 分子比由小到大)逐次形成碱性方钠石、A 型沸石、钙十字石及八面沸石,这是因为构成这些沸石的结构单位在不同碱度中的稳定性不同^[6]。

高岭土合成 4Å 沸石, H_2O/Na_2O 分子比在 25~62 之间,碱度增大使结晶加快,结晶度增大,钙交换量增加。但当碱度增大到一定值后易形成方钠石,钙交换量反而下降。如图 3 所示,点 1 的 Na_2O/H_2O 分子比为 1.6×10^{-2} (对应于 H_2O/Na_2O 分子比为 62.5),点 2 的 Na_2O/H_2O 分子比为 3.5×10^{-2} (对应于 H_2O/Na_2O 分子比为 28.6),点 1 和点 2 之间是形成

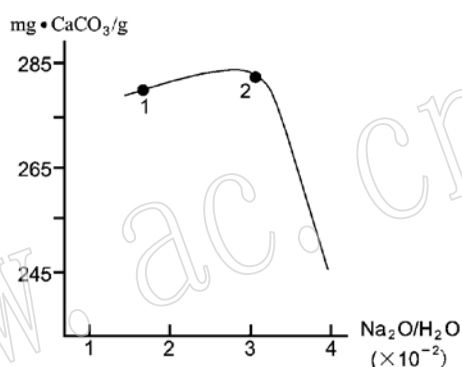


图 3 碱度对 4Å 沸石钙交换量的影响
Fig. 3 Influence of alkalinity on calcium exchange capacity

4Å 沸石的区间。表 5 是在不同温度和碱度下的合成试验,其产品结晶度基本相同,只是相应的粒度和钙交换量不同。在 85℃ 和 $H_2O/Na_2O=38$ 及 95℃ 和 $H_2O/Na_2O=30$ 条件下得到的 4Å 沸石的性能比较理想,但 95℃ 时晶化时间短,生产能力会有大的提高,因此,95℃ 和 $H_2O/Na_2O=30$ 是合成的最佳条件。

表 5 不同晶化温度及 H_2O/Na_2O 条件下的合成 4Å 沸石试验

Table 5 Influence of crystallization temperature and H_2O/Na_2O molar ratios on 4Å zeolite

温度(℃)	85	85	95	95	95	90	95
H_2O/Na_2O 分子比	28	38	38	30	38	30	35
钙交换量(干)(mg $CaCO_3/g$)	287	298.5	287	296	283	293	290
4Å 沸石(%)	90.0	91.0	91.0	91.5	91.0	90.0	90.5
粒度 < 4μm (%)	80~85	90±	80~85	90±	78.5	78.5	85±

注:原料为徐州高岭土;原料粒度 >10μm 9.0%, <3μm 53.0%。

3.2 Na_2O/SiO_2 分子比和搅拌

在硅铝组份恒定的条件下,对所用的两种原料分别取 Na_2O/SiO_2 分子比为 1.8、2.8、

3.8 做合成试验, 试验结果所得的动力曲线基本相同, 符合单一的动力曲线, 所得的 4Å 沸石在性能方面基本一致, 因此, 选用 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 分子比为 1.8 的数值。

在合成过程中, 由于凝胶的存在, 均匀的搅拌就比较重要, 因为它能使矿粒分散, 与介质接触充分, 强化传质过程, 同时可弥补温度、碱度及粒度等方面的不足。对比试验表明, 搅拌速度大于 500rpm 时所得的动力曲线相同, 表明此速度是使反应系统达到均匀的数值。应该注意的是, 至晶化后期, 太强烈的搅拌会使晶体生长破坏, 因此, 应减小搅拌的速度。

3.3 偏高岭石的胶化

高岭土经过高温焙烧后, 其中高岭石的结构扭曲破坏, 所形成的偏高岭石与碱性介质充分反应, 得到均匀的硅铝凝胶。体系的温度对胶化影响明显, 试验表明, 在 50℃ 到 70℃ 范围内形成凝胶所得 4Å 沸石的性能好并且稳定。温度高, 胶化加速, 加快粗粒的溶蚀。最终确定的理想凝胶温度 t_D 为 70℃, 时间 T_D 为 1~1.5 小时。在此条件下合成的 4Å 沸石, 其结晶度都在 92% 以上。

3.4 晶化

晶化期分为诱导期和结晶期二个阶段^[6]。在诱导期的凝胶中开始形成晶核, 在此阶段, X 射线衍射分析不能查出沸石晶体的存在。晶核长到一定尺寸后进入结晶期。沸石晶化过程是碱介质作用下的自动催化, 因此, 会骤然间出现大量的晶体, 温度对此有很大的影响。图 4 是两种温度下的合成动力曲线, 曲线与横坐标的交点即为诱导期, 可看出, 85℃ 时的诱导期较 95℃ 时的时间长, 即达到同一结晶度, 在 95℃ 条件下反应时间短, 可见, 温度升高能明显提高晶化速度。从表 6 更能看出温度对缩短晶化期的作用。

表 6 晶化温度对 4Å 沸石钙交换量的影响

Table 6 Influence of crystallization temperature on calcium exchange capacity of 4Å zeolite

晶化温度(℃)	25	95			88	90~95				
晶化时间(小时)	156	1	2.5	4	3.5	1.5	2.5	3	4	6
mg $\text{CaCO}_3/\text{g}(\text{干})$	280	256	263	296	296	267	272	293	294	250
条件	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=1:2:3.6:108$, 搅拌<500rpm									

注: 原料为徐州高岭土(XJ-2)。

晶化时间要依系统的碱度和温度而定。在 4Å 沸石晶化期间, 沸石的晶体一直在发生着变化, 为了观察 4Å 沸石晶体生长和晶化的进行, 应每隔 20 分钟(后期间隔更短)取样, 在显微镜下观察 4Å 沸石晶体, 直到没有玻璃质存在、停止搅拌能迅速下降分层为止。同时, 通过观察来控制 4Å 沸石晶体成长的大小, 沸石晶体能与母液明显分开, 则晶化基本上已完成, 要及时过滤和洗涤。从图 5 可以看出, 95℃ 下的晶化, 随晶化开始, 时间延长钙交换量增大, 而到一定时间后, 随时间延长, 钙交换量反而下降。这是因为晶化基本完成后, 4Å 沸石晶体继续与母液接触, 导致其它杂晶的形成。对大同高岭土和徐州高岭土, 经多次对比试验, 合理的晶化温度(t_R)和晶化时间(T_R)为: 徐州高岭土, $t_R=90\sim95^\circ\text{C}$, $T_R=3$ 小时; 大同高岭土, $t_R=95^\circ\text{C}$, $T_R=3.5\sim4$ 小时。

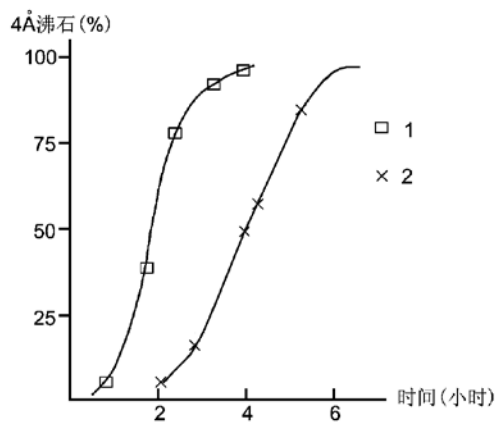


图4 温度对结晶的影响

Fig. 4 Influence of temperature on crystallization
1—95°C, H₂O/Na₂O=30; 2—85°C, H₂O/Na₂O=38

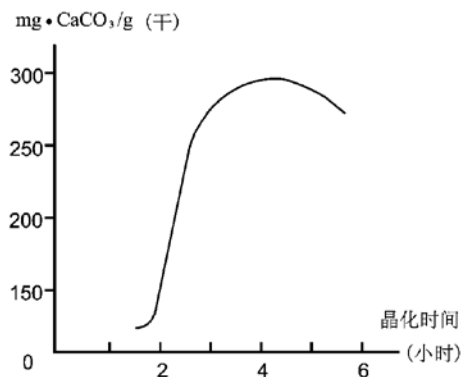


图5 晶化时间与4Å沸石钙交换量的关系

Fig. 5 Influence of crystallization time on
calcium exchange capacity

原料为大同高岭土; 晶化温度为95°C

4 结 语

本试验两种原料的氧化硅和氧化铝分子比都近于2,含杂质较少,矿物成分接近纯高岭石,是合成4Å沸石的理想的天然原料,在成本上优于其它方法。在合成路线中,首先应采用有效的方法对原料进行漂白处理,尤其是徐州高岭土。为了提高4Å沸石产品的质量,同时考虑到降低成本的要求,必须探索最佳的合成反应条件。用徐州高岭土和大同高岭土合成4Å沸石最佳的合成反应条件如表7所示。通过此条件下的合成反应,所得4Å沸石的白度可达90%,平均粒径为4.1 μ m, pH值不大于11,钙交换量为280~310mg CaCO₃/g(干),能满足取代三聚磷酸钠用于合成洗涤剂的要求。

表7 合成路线中的最佳条件

Table 7 Optimum value of synthesizing route

步骤		徐州高岭土	大同高岭土
破 碎		风动磨或雷蒙磨	风动磨或雷蒙磨
焙烧温度、时间		750°C, 1.5~2小时	800~850°C, 3.5~4小时
凝胶形成	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 分子比	1.977	1.968
	H ₂ O/Na ₂ O 分子比	30	30
	Na ₂ O/SiO ₂ 分子比	1.8	1.8
	搅拌、温度、时间	500rpm, 70°C, 1~1.5小时	500rpm, 70°C, 1~1.5小时
结 晶	搅拌、温度	<500rpm, 90°C	<500rpm, 90~95°C
	时间	3小时	3.5小时

参 考 文 献

- 1 窦 涛等. 新型洗涤用沸石——高铝 NaPI 的合成及性能研究. 日用化学工业, 1990, (3): 1~2.
- 2 魏克武. 高岭土合成洗涤剂助剂 4Å 沸石的回顾和现状. 非金属矿, 1992, (4): 52~54.
- 3 Upadek H and Krings P. Development and performance of zeolite-A-built non-phosphate detergents. In Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989, 701~709.
- 4 Yamane I and Nakazawa T. Development of zeolite for non-phosphated detergents in Japan. In: Zeolite as catalysts, Sorbents and detergent builder. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989, 991~992.
- 5 徐文昉. 洗涤剂用 4Å 沸石的研究. 日用化学工业, 1988, (1): 5~6.
- 6 上海试剂五厂. 分子筛制备和应用. 上海: 上海人民出版社. 1976.

Laboratory Study on Synthesizing 4Å Zeolite from Kaolin of Coal Measures

Huang Yanlin

(National Engineering Research Center for Multipurpose Utilization on Nonmetallic
Mineral Resources, Zhengzhou 450006)

Key words: kaolin; 4Å zeolite; synthesize; exchange capacity of calcium

Abstract

4Å zeolite is being increasingly used in detergent in place of sodium tripolyphosphate (STPP). In this paper, 4Å zeolite was synthesized directly from kaolin without adding aluminium compound. The results show that the exchange capacity of calcium is 280~310mg CaCO₃/g(dry), the average diameter of a particle is 4.10 μm, the relative whiteness is 85~91%, and pH≤11.

The raw materials were collected from Jiahe of Xuzhou in Jiangsu Province and Datong kaolin mine in Shanxi Province. The optimum SiO₂/Al₂O₃ molar ratios of these two sorts of kaolins are about 2, being highly pure (kaolinite >95%) and easy to pretreat by means of calcination.

The activity of kaolin in the process of calcination, the formation and aging of gel and the crystallization of 4Å zeolite were studied through experimentation. The optimal processing conditions were selected for different kaolins in accordance with their different structures and compositions. The recycle of mother liquors was resolved in order to reduce costs of the process. The author investigated the effect of reaction time, alkalinity, solid contents in synthesized mixtures and mechanical forces on the synthesis of 4Å zeolite.