

4A分子筛吸脱水特性研究

王洪亮^{1,2}, 张震³, 张勇平³, 胡宏杰^{1,2}, 刘红召^{1,2}, 王威^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 自然资源部高纯石英资源开发利用技术创新中心, 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006; 2. 西北地质科技创新中心, 陕西 西安 710054; 3. 中国航天员科研训练中心, 北京 100094)

摘要: 这是一篇陶瓷复合材料领域的论文。为了解4A分子筛在吸水脱水过程中水含量分布特征, 采用高温脱水与低温吸水计算方法, 探讨了不同脱附温度与气氛下4A分子筛水含量分布, 结果表明, 脱附温度为200~230℃时, 在非真空气氛脱附时, 有效残留水含量为4%~5%, 有效脱附水含量达到了24%~25%, 吸水率为83%~87%; 在真空气氛下脱附时, 有效残留水含量为1%~2%, 有效脱附水含量达到了27%~28%, 吸水率为93%~97%。为了使有效残留水含量低于2%, 较佳脱附再生条件为真空气氛、脱附温度不低于200℃。采用差热失重法可以估算分子筛在非真空气氛下的有效脱水含量与有效残余水含量。真空脱附后样品吸水速率大于非真空脱附的吸水速率。

关键词: 4A分子筛; 陶瓷及复合材料; 真空脱附; 有效吸附水; 有效残留水; 有效脱附水

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.027

中图分类号: TD989; TQ028.15 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)03-0161-04

4A分子筛可用于空气、天然气、烷烃和制冷剂等气体和液体的深度干燥, 是深度干燥脱水的首选干燥剂。在4A分子筛脱水时, 主要工业化装置主要采用入口高温再生气对床层进行脱水, 由于分子筛脱附再生过程中吸热, 随着床层长度延长, 再生气温度下降, 在床层内不同位置处分子筛脱水再生程度不同, 床层内不同位置分子筛残留水含量不同。天然气脱水设计规范^[1]提出分子筛脱水时, 再生气入口温度为232~315℃。胡晓敏^[2]等给出了分子筛再生温度一般为200~315℃的建议值, 梁政^[3]研究发现4A分子筛适宜的再生气再生温度为240℃左右。杨上闰等^[4]发现在80~200℃之间进行4A分子筛吸水干燥气体一脱水再生时, 200℃为较佳脱水温度, 过于提高再生温度, 单位能耗增大。J.C.M. Muller等^[5]发现吸水温度高于150℃时, 吸水只在β笼发生, 含水量为4%左右, 吸水温度为200℃时, 含水量为1.9%。Jain等^[6]发现当4A分子筛再生气温度为170~230℃时, 床层内残留水为3%~5%。Gramlich

等^[7]研究表明, 4A分子筛较大的α笼可容纳20个水分子, 而β笼仅可容纳4个水分子, 另外3个水分子可占据位于8个分子环中的位置“窗口”。Gramlich等^[7]研究发现, 4A分子筛大多数α笼内水与钠离子相互作用, 可在150℃左右完全脱除, 剩余水分子主要局限于β笼内, 可在150~350℃脱除。

本文在不同脱附气氛和脱附温度130~650℃下, 详细研究了不同吸附与脱附条件下分子筛的有效残留水、有效吸附水与有效脱附水含量, 这对了解4A分子筛吸附与脱附过程中在床层内水含量分布有重大意义。

1 实验材料、仪器和方法

1.1 材料与仪器

4A分子筛原粉。KSY-12-16型焙烧炉; DZF-6090型真空干燥箱。

1.2 实验步骤与计算方法

称重1g左右的分子筛原粉, 放入650℃焙

收稿日期: 2020-05-27; 修回日期: 2020-06-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC2904804)

作者简介: 王洪亮(1987-), 男, 硕士, 副研究员, 从事沸石分子筛、碳分子筛与矿物材料研制。

烧炉中焙烧 2 h, 根据焙烧前后质量, 计算其失重质量百分数 (X_0)。称重 1 g 左右的分子筛原粉, 在设置的不同脱附温度下的真空干燥箱 (温度 ≤ 250 °C, 气氛可调节为真空和非真空气氛) 中进行脱水实验, 根据脱水前后质量计算失重质量百分数 (X_T)。有效残留水与有效脱附水主要以完全活化、不含任何水的活化粉为基体进行计算, 其中有效残留水 $w_1 = (X_0 - X_T) / (1 - X_0) * 100\%$; 有效脱附水 $w_2 = X_T / (1 - X_0) * 100\%$ 。在室温同一吸水环境下, 不同脱附温度下的样品吸水量与 650 °C/2 h 完全活化吸水量相比为吸水率 $Y = w_2 / (w_2 + w_1)$ 。

1.3 表征

采用 Thermo plus TG8120 型 TG-DTA 分析仪, 在空气气氛流速, 升温速率 10 °C/min, 最高温度 1000 °C 条件下, 测试样品 TG-DTA (热重/差热) 曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 非真空条件下脱附温度对分子筛脱水的影响

将室温下饱和吸附的分子筛原粉在非真空气氛、并在脱附条件为 130、200、230 °C/1 h 和 650 °C/2 h 时进行脱水实验, 实验结果见图 1。

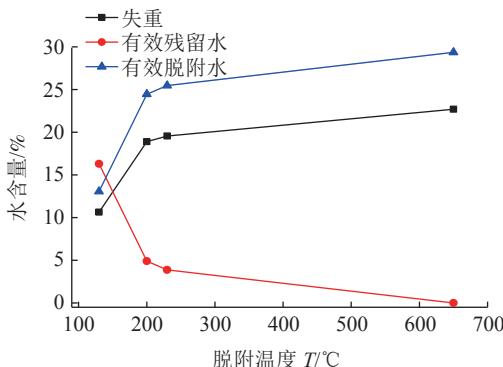


图 1 水含量随脱附温度变化 (非真空气氛)

Fig.1 Change of water content with desorption temperature (non vacuum desorption)

由图 1 可知, 在非真空气氛下脱水时, 随着脱水温度升高, 失重与有效脱附水含量增加, 有效残留水含量减少; 在脱水温度为 200~230 °C 时, 有效残留水含量为 4%~5%, 有效脱附水达到了 24%~25%, 说明 β 笼内残留水不能被脱除。

2.2 脱附时间对分子筛脱水的影响

将室温下饱和吸附的分子筛原粉在非真空气氛、并在脱附条件为 200 °C/1 h、200 °C/2 h 和 200 °C/3 h 时进行脱水实验, 实验结果见图 2。

由图 2 可知, 在脱附时间 1~3 h 时, 失重、

有效残留水含量和有效脱附水含量变化不大, 说明在 200 °C/1 h 下有效脱附水可以完全脱除。

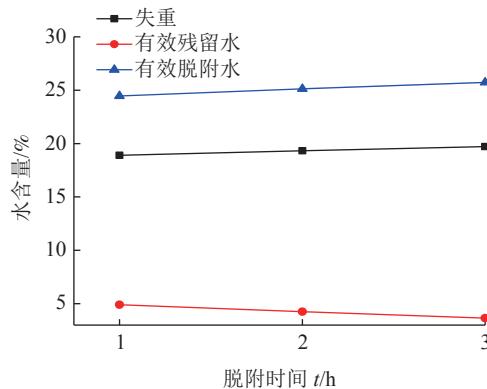


图 2 水含量随脱附时间变化 (非真空气氛)
Fig.2 Change of water content with desorption temperature (vacuum desorption)

2.3 真空下不同温度对分子筛脱水的影响

将室温空气中下吸附饱和的原粉, 在真空气氛、脱附条件 130 °C/1 h、150 °C/1 h、175 °C/1 h、200 °C/1 h 和 230 °C/1 h 下进行脱水实验, 实验结果见图 3。

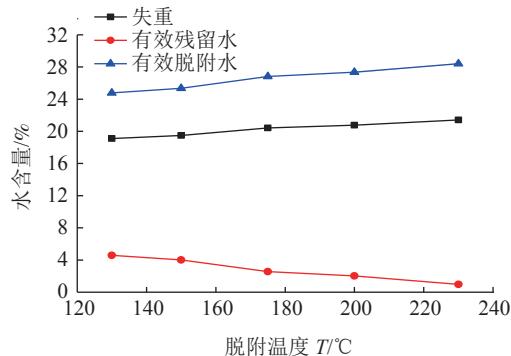


图 3 水含量随脱附温度变化 (真空气氛)

Fig.3 Change of water content with desorption temperature (vacuum atmosphere)

由图 3 可知, 在真空气氛下, 脱附温度从 130 °C 升高到 230 °C, 失重与有效脱附水缓慢增加, 有效残留水含量从 4% 降低到 1% 左右。当脱附温度为 200~230 °C 时, 有效脱附水含量达到了 27%~28%, 有效残留水含量为 1%~2%, 由于在真空气氛下, 水蒸气分压减少, 与非真空气氛比较分子筛残留水含量明显降低, 说明 β 笼内吸附水可以脱除。

2.4 脱水前含水量和脱附气氛对分子筛有效残留水含量的影响

在室温空气中吸水饱和的分子筛原粉 (在 650 °C 失重 22.7%) 与吸水未达到饱和的分子筛原

粉(在650℃度失重14.5%),分别在不同温度与气氛下进行脱水实验,实验结果见图4,并计算脱水后样品的有效残留水含量。

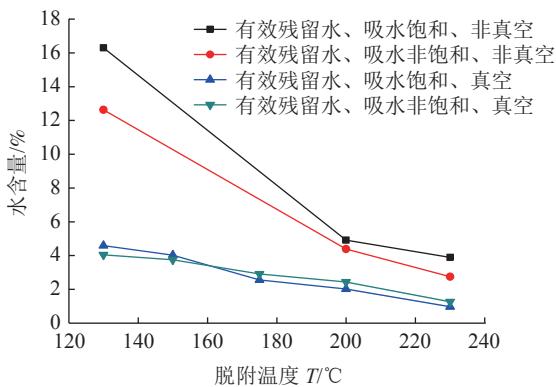


图4 脱水前的含水量与脱附气氛对分子筛有效残留水含量的影响

Fig.4 Effect of water content before dehydration and desorption atmosphere on effective residual water content of samples

由图4可知,在非真空气氛下,在脱附温度为130℃时,吸附饱和时的有效残留水含量大于吸附未饱和时的有效残留水含量,这主要是由于脱附温度低时,饱和吸附水时,在脱水前含水量较高,而脱水时间仅为1 h,脱水后样品尚未达到脱水平衡,造成有效残留水含量较高;在非真空气氛、脱水温度200~230℃时,饱和吸附与未饱和吸附的分子筛有效残留水含量变化不大,有效残留水含量为2.8%~3.5%,主要由于在饱和与非饱和吸水状态下,有效脱附水在脱附时间1 h内都可以完全脱除;同时可看到在真空气氛下,饱和吸附与未饱和吸附的有效残留水含量基本一致,并且明显低于非真空脱附条件下的有效残留水含量。

2.5 脱附温度对分子筛有效残留水含量的影响

由图5可知,温度低于200℃时,分子筛原粉失水剧烈;温度高于200℃时逐渐缓慢失水。由图6可知,利用差热热重计算的有效残留水与非真空脱附条件下的有效残留水含量基本一致,高于在真空气氛下脱附样品的有效残留水含量,所以可采用差热失重法实验结果估算分子筛在非真空气氛下的有效脱水量与有效残余水含量。

2.6 吸附时间对分子筛有效吸附水含量的影响

4A分子筛在真空气氛/175℃或非真空/220℃脱水后,在28℃、RH75%条件下进行吸水实验,分子筛有效吸附水含量随吸附时间变化见图7。

由图7可知,两种脱附模式下有效吸附水含量均随吸附时间延长而增大,在真空气氛脱附下,吸附速率较快,在100 min时可达到饱和;在

非真空气氛脱附时,在140 min时达到饱和。在两种吸水模式下,有效脱附水在饱和时都达到了26.5%,这是由于两种模式下有效残留水含量相差很小,并且两种模式下4A分子筛的吸附容量相同,所以有效吸附水吸附饱和后也基本一致。

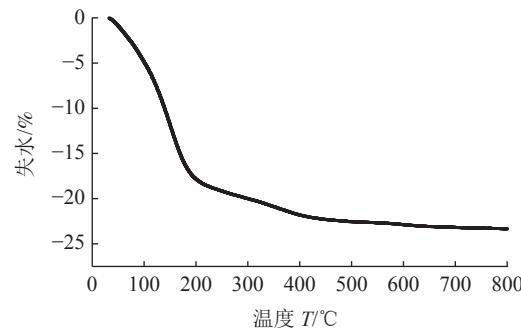


图5 4A分子筛原粉差热分析结果

Fig.5 DTA result of 4A molecular sieve raw powder

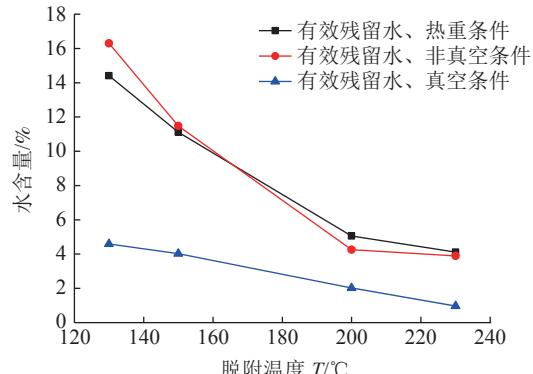


图6 不同脱附实验条件下有效残留水含量对照

Fig.6 Comparison of effective residual water content under different desorption test conditions

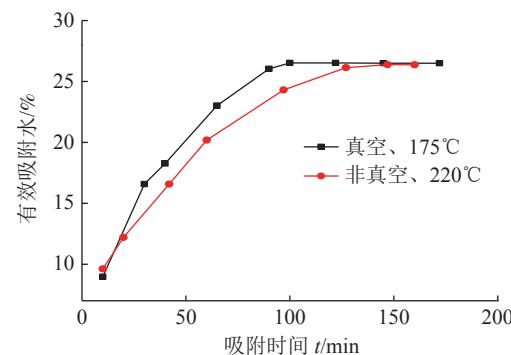


图7 分子筛有效吸附水含量随吸附时间变化

Fig.7 Change of effective adsorption water of molecular sieve with adsorption time

2.7 不同脱附温度下的吸水率对照

由图8可知,随脱附温度升高,分子筛有效残留水变小,吸水率增大;在同一温度下,真空脱附后的吸水率明显大于非真空脱附后的吸水率,当脱附温度达到200~230℃时,在非真空条

件下吸水率为 83%~87%，在真空条件下的吸水率为 93%~97%。

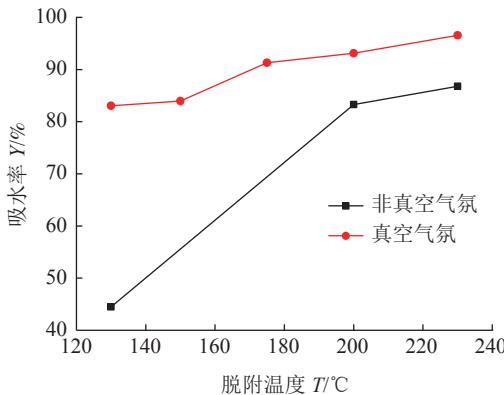


图 8 吸水率随脱附温度与气氛变化
Fig.8 Change of water absorption with desorption temperature and atmosphere

3 结 论

(1) 脱附温度为 200~230 °C 时，在非真空气氛脱附时，有效残留水含量为 4%~5%，有效脱附水达到了 24%~25%，吸水率为 83%~87%；在真空气氛下脱附时，有效残留水为 1%~2%，有效脱附水达到了 27%~28%，吸水率为 93%~97%。为了使有效残留水含量低于 2%，较佳脱附再生条件为真空气氛、脱附温度不低于 200 °C。

(2) 在非真空高温(不小于 200 °C)下脱附与真空脱附时，当脱附时间为 1 h 时，饱和吸水与未饱和吸水的分子筛原粉的有效脱附水都可完全脱除，有效残留水变化较小；当有效残留水相差很小时，真空脱附后的吸水速率大于非真空脱附的吸水速率，与饱和状态的有效吸附水基本一致。

(3) 采用差热失重法可以估算分子筛在非真空气氛下的有效脱水量与有效残余水含量。

参 考 文 献：

- [1] 国家发展和改革委员会. SY/T 0076-2008. 天然气脱水设计规范 [S]. 北京: 石油工业出版社, 2008.
- National Development and Reform Commission. SY/T 0076-2008. Design specification for natural gas dehydration[S]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2008.
- [2] 胡晓敏, 陆永康, 曾亮泉. 分子筛脱水工艺简述 [J]. 天然气与石油, 2008, 26(1):39-41.
- HU X M, LU Y K, ZENG L Q. A brief description of molecular sieve dehydration process[J]. Natural Gas and Petroleum, 2008, 26(1):39-41.
- [3] 梁政, 李双双, 张力文, 等. CNG 脱水用 4A 分子筛再生性能实验研究 [J]. 石油与天然气化工, 2014(4):362-365.
- LIANG Z, LI S S, ZHANG L W, et al. Experimental study on regeneration performance of 4A molecular sieve for CNG dehydration[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2014(4):362-365.
- [4] 杨上润, 徐军, 王爱军. NaA沸石分子筛吸水性能的研究 [J]. 石油化工, 1992(10):667-670.
- YANG S R, XU J, WANG A J. Study of water absorption properties of NaA zeolite molecular sieve[J]. Petrochemicals, 1992(10):667-670.
- [5] Muller J C M, Hakvoort G, Jansen J C. DSC and TG study of water adsorption and desorption on zeolite NaA powder and attached as layer on metal[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 1998, 53: 449-466.
- [6] Jain S. Proper regeneration of molecular sieves in TSA processes[J]. Hydrocarbon Processing. 2018(4): 1-7.
- [7] Gramlich V, Meier W M. The crystal structure of hydrated NaA: a detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure[J]. Zeitschrift fur Kristallographie -new crystal structures. 1971, 133: 134-149.

Characteristic Study on Water Absorption and Dehydration of 4A Molecular Sieve

Wang Hongliang^{1,2}, Zhang Zhen³, Zhang Yongping³, Hu Hongjie^{1,2}, Liu Hongzhao^{1,2}, Wang Wei^{1,2}

(1.Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Engineering Technology Innovation Center for Development and Utilization of High Purity Quartz ,Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou, Henan, China; 2.Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an, Shaanxi, China; 3.China Astronaut Research and Training Center, Beijing, China)

Abstract: This is a paper in the field of ceramics and composites. In order to understand the water content distribution characteristics of 4A molecular sieve in the process of water absorption and dehydration, the

(下转第 180 页)

- gold deposit, Western Qinling Orogen [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2018.
- [8] 刘开君. 西秦岭热液金矿床地球化学特征及成因探讨-以大桥金矿为例 [D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- LIU K J. Geochemistry characteristics and genesis of hydrothermal gold deposits in west Qinling-as exemplified by Daqiao gold deposit[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.
- [9] 霍艳蓉, 孙欢, 李天恩. 山东某难选金矿工艺矿物学研究[J]. 世界有色金属, 2019(7):169-170.
- HUO Y R, SUN H, LI T E. Study on technological mineralogy of a refractory gold mine in Shandong province[J]. World Nonferrous Metals, 2019(7):169-170.
- [10] 梁晓, 胡瑞彪, 冯泽平. 广东某复杂难选难浸金矿工艺矿物学[J]. 矿产综合利用, 2019(6):65-68.

- LIANG X, HU R B, FENG Z P. Study on the technological mineralogy of a complex refractory gold ore in Guangdong[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):65-68.
- [11] 刘坤, 王婷霞, 李健民, 等. 天水某金矿工艺矿物学及选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):101-104.
- LIU K, WANG T X, LI J M, et al. Process mineralogy and mineral processing of a gold mine in Tianshui[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):101-104.
- [12] 王越, 王婧, 李潇雨, 等. 川西某金矿工艺矿物学研究及对选矿工艺的影响[J]. 矿产综合利用, 2021(4):206-210.
- WANG Y, WANG J, LI X Y, et al. Process mineralogy study of the gold deposit in western Sichuan area and its influence on mineral Processing technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(4):206-210.

Discussion on the Occurrence State and Refractory Factors of Gold in Daqiao Gold Deposit, Qinling Area

Chang Jing, Shi Lei, Li Xi, Zhong Caili, Wang Yan

(Sichuan Xi Ye Testing Technology Co., Ltd(SIMGE), Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is a paper in the field of process mineralogy. Daqiao gold mine is a super-large gold mine discovered in the Qinling region, but in the process of mining primary ore, it is found that the recovery rate of gold is very low by using the traditional beneficiation process, so the refractory pre-deposit is determined, this paper aims to investigate the occurrence state and refractory factors of gold in the deposit. Through microscopic identification, SEM, EPMA, and chemical analysis, combined with mineral processing tests, it is found that gold mainly exists in siliceous breccia in the form of natural gold and silver gold. The granularity of gold and gold-bearing minerals is very small, so that in the process of beneficiation, the sandal can not be dissociated to a high degree under the condition of very fine grinding granularity, which is the main reason that restricts the beneficability of the ore deposit, it is also found that the ore contains more carbon, which is another reason restricting the ore beneficability.

Keywords: Mineralogy; Daqiao gold mine; Natural gold; Existential state; Selectivity factor

(上接第 164 页)

calculation methods of high temperature dehydration and low temperature water absorption were used to discuss the water content distribution of 4A molecular sieve under different desorption temperature and atmosphere. The results showed that when the desorption temperature was 200~230 °C, the effective residual water was 4%~5%, the effective desorption water was 24%~25% and the water absorption was 83%~87% in the non vacuum air desorption under vacuum, the effective residual water was 1%~2%, the effective desorption water was 27%~28%, and the water absorption is 93%~97%. In order to make the effective residual water content less than 2%, the best desorption regeneration conditions are vacuum atmosphere and desorption temperature not less than 200 °C. The effective dewater and residual water of molecular sieve in non vacuum atmosphere can be estimated by differential thermal analysis. The water absorption rate of the sample after vacuum desorption is higher than that of the sample without vacuum desorption.

Keywords: 4A molecular sieve; Ceramics and composites; Vacuum desorption; Effective adsorbed water; Effective residual water; Effective desorption water