

霞石正长岩合成 13X 分子筛及综合利用研究*

于 焜, 包亚芳, 丁金寿

(中英合作昆明天龙陆升改性材料有限公司, 昆明, 650041)

摘 要 综述了 44 年来个旧白云山霞石正长岩开发利用研究的基本情况。研究表明, 采用烧结—水热合成工艺生产 13X 分子筛并副产碳酸钾、碳酸钠和白炭黑, 产品市场前景好、投资较省、经济效益显著, 已进行了扩大试验。

关 键 词 霞石正长岩; 13X 分子筛; 烧结; 水热合成

中图分类号: TQ177; TB383 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2003)01-0019-05

Synthesis of 13X Molecule Sieves from Nepheline Syenite and its By-products

YU Qian, BAO Ya-fang, DING Jin-shou

(Sino-British Co-operative Kunming Tianlong Lusheng Modified Materials Co., Ltd., Kunming 650041, China)

Abstract: In this paper, the authors reviewed the development and research status of nepheline syenite in Gejiu in the last 44 years. The tests showed that process of "sintering—hydrothermal synthesizing" has a good market prospect due to its lower investment cost and a better economic profits. With the process, the 13X molecule sieve and the by-products, potassium carbonate, sodium carbonate and hydrated silica can be obtained.

Key words: nepheline syenite; 13X molecule sieve; sintering; hydrothermal synthesizing

云南个旧白云山霞石正长岩以矿层厚、储量大、矿石质量好、开采条件好、有区位优势、地质工作程度深、开发利用研究时间长、资金投入大, 并与国内外同行共同试验研究, 列为云南省重大科研、基建项目而受到国内外、省内外关注, 省政府已列为重大招商引资项目, 准备开发。

1 开发背景简述

全国共发现霞石正长岩体 16 个, 云南个旧白云山是其中规模最大、 R_2O 含量最高的矿区。

全国的 16 个霞石正长岩, 目前只有 2 个已经开

发利用。一个是四川省南江县坪河矿, 主要产品是霞石精矿粉, 生产规模 1988 年为 2000t/a, 1993 年为 1.5 万 t/a, 1996 年为 5 万 t/a; 产品主要供应四川省内玻璃厂, 少部分产品出口。另一个是安徽省金寨县响洪甸矿, 主要产品是长石精矿粉, 年产规模为 2 万 t, 1998 年投产。此外河南省安阳县九龙山矿、吉林省桦甸县永胜屯矿, 原国家建材局地质研究所建有中试生产线。辽宁省凤城县赛马的霞石正长岩, 从 20 世纪 80 年代中期开始作为饰面石材开采, 以荒料出口日本, 经济效益好。

个旧白云山霞石正长岩的开发利用研究, 始于

* 收稿日期 2002-04-11, 修回日期 2002-11-04

基金项目: 云南省重大科研项目, 云南省重大基建项目

作者简介: 于焜 (1932-), 男, 黑龙江五常人, 教授级高级工程师, 大学本科, 主要从事硅藻土和霞石正长岩开发利用研究, 万方数据公司, 公司总经理。

20 世纪 50 年代后期,参加研究的单位有前苏联铝镁设计研究院和中国科学院、贵阳铝镁设计院、国家建材局地质研究所以及云南省化工、冶金、地质、建材等部门,共 11 个单位,历时 44 年,耗资上千万元。

2 资源概况

个旧白云山霞石正长岩隶属个旧市乍甸区毕业

表 1 霞石正长岩的矿物组成(%)

| 矿物 | 碱性长石 | 霞石 | 白霞石 | 钙霞石 | 方钠石 | 沸石 | 方解石 | 暗色矿物 | 金属矿物 | 高岭石 |
|----|-------|-------|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| 含量 | 56.80 | 19.10 | 1.9 | 3.1 | 3.10 | 7.60 | 0.80 | 6.50 | 1.40 | 1.50 |

表 2 霞石正长岩的化学成分(%)

| 成分 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | K ₂ O | Na ₂ O |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------------------|-------------------|
| 含量 | 53.59 | 22.27 | 2.73 | 2.06 | 10.68 | 4.94 |

选矿试验结果表明:采用磁选法可得性能优良的霞石精矿粉,总回收率 85%,其化学成分如表 3。

表 3 霞石精矿粉的化学成分(%)

| 成分 | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TFe | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O |
|----|------------------|--------------------------------|------|------|------|------------------|-------------------|
| 含量 | 54.42 | 22.28 | 0.39 | 1.79 | 0.12 | 8.70 | 8.04 |

试验结果表明:个旧霞石正长岩的质量是很理想的,R₂O 的含量超过世界知名的加拿大莫达斯明公司和加拿大国际矿物化学公司以及挪威斯特杰诺伊的产品。他们的产品 R₂O15.40%~16.9%,而个旧的产品 R₂O18.55%,高出 3.15%~1.65%,这是很珍贵的。

3 工业试验

霞石正长岩是具有多种用途的工业矿物,为此进行了多方面的工业性试验。其中规模最大、研究时间最长、耗资最多、也是最成功的就是用烧结法生产氧化铝、碳酸钾、碳酸钠,副产稀有金属镓。这一生产工艺 1t 霞石正长岩可生产出氧化铝 286kg,碳酸钾 110kg,硫酸钾 24kg,碳酸钠 43kg,镓 0.02kg,合计产出产品 463.02kg,其残渣可生产水泥 3.41t。年处理霞石正长岩 70 万 t,可得氧化铝 20 万 t,碳酸钾 7.67 万 t,硫酸钾 1.66 万 t,碳酸钠 2.98 万 t,镓 1.2kg,副产水泥 238.49 万 t。按 1990 年价计算,氧化铝价 1800 元/t,碳酸钾 2200 元/t,硫酸钾 800 元

红乡,面积 16km²,储量 30 亿 t。其中以白云山主峰为中心的详查地段,面积 0.4km²,有 B+C+D 级矿石储量 5533.8 万 t,其中 B+C 级储量 3984 万 t,占 71.34%。矿层厚 21~192m。呈独立山头,露天开采条件好。经测定,霞石正长岩的矿物组成见表 1,化学成分见表 2。

/t,碳酸钠 900 元/t,水泥 100 元/t 计算,年产值可达 8.073 亿元,利税 2.6 亿元,利税率达 33.4%,经济效益好。

通过霞石精矿粉的应用试验,其结论是(1)作平板玻璃原料的配合料(占 20%),代碱量比长石高,玻璃熔体的熔化温度降低 40℃,有较好的节能效果(2)作釉面砖的配合料,素烧温度 980℃,比硅灰石釉面砖素烧温度低 110℃,釉烧温度 930℃,比硅灰石釉面砖釉烧温度低 30~119℃,烧成时间 60min,可降低能耗 20%(3)作玻璃杯具的配合料。曾烧制了一批套料自然景凉水杯和啤酒具,外表光亮,各项指标好。原料的熔制时间缩短 1h,温度降低 40℃,节能效果显著。重庆一家玻璃制品厂作过计算,1t 霞石精矿可代替 2t 长石;3t 霞石粉矿粉可代替 1t 纯碱。霞石精矿的售价仅为纯碱的 1/7,由此可见,用霞石精矿代碱,企业的经济效益是十分明显的。

还做过湿法制碳酸钾、硫酸铝和白炭黑的试验。试验结果表明:用硫酸处理 5.7t 霞石正长岩,可得碳酸钾 0.7t,硫酸铝 5.2t,白炭黑 2.2t。利税 59.1%,经济效益好。

4 开发利用

总结个旧霞石正长岩 44 年的研究成果,本着与时俱进的原则,对其开发利用有 3 种途径可供选择:

(1)走前苏联的路线,采用烧结法,建设生产氧化铝、碳酸钾、硫酸钾、碳酸钠、镓和水泥联合企业。采用这条生产工艺路线,技术有创新,起点高、规模大,综合利用程度高,效益好,符合 21 世纪企业发展方向,但投资大。以建年产 5 万 t 氧化铝计算,需投

资人民币 12 亿元。欲建年产 20 万 t 氧化铝厂,投资约人民币 50 亿元。

(2)走加拿大、挪威的路线,采用磁选法生产霞石正长岩精矿粉。这条工艺路线社会效益好,企业效益也不错,但不理想,而且一定要把生产厂建在矿山上。

(3)走中国自己创新的路,采用烧结和水热合成工艺,生产 13X 分子筛,副产碳酸钾、碳酸钠和白炭黑。采用这条工艺路线,投资中等,产品有市场,企业效益好。

上述 3 个开发利用方案,从技术上和经济上比较都是可行的,市场也是需要的。有资金宜上第一方案,资金不足可考虑第二、第三方案。不管上那个方案,市场前景都是好的。

5 烧结和水热合成工艺简介

5.1 原料

以霞石正长岩为原料,用烧结和水热合成工艺制取 13X 分子筛,副产碳酸钾、碳酸钠和白炭黑,在国内已成功两家。一个是山西省临县的霞石正长岩(主要矿物成分为钾长石、绢云母);另一个是安徽省金寨县的霞石正长岩(主要矿物成分为钾长石、霞石、钠长石)。这两处霞石正长岩的矿物组成、化学成分如表 4,为了便于比较,将个旧霞石正长岩一并列出,以比较它们的异同。

从表 4 可以看出:用霞石正长岩生产 13X 分子筛最基本的要求是:SiO₂ 要在 56%~62%,Al₂O₃ 要在 18%~20%,硅铝比 SiO₂/Al₂O₃≈4.6。个旧

霞石正长岩基本符合这个要求。另外,矿石中含 Na₂O 高,在配料时可以减少碳酸钠的用量。这些要求,个旧霞石正长岩都具备。另外从山西临县和安徽金寨的试验中发现,用原矿和精矿制得的 13X 分子筛差异并不大,因此,只要原矿质量好,就可以用原矿,对降低生产成本更有利。

表 4 霞石正长岩的化学成分(%)

| 成分 | 山西原矿 | 安徽金寨 | | | | 云南个旧 | | |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 原矿 | 原矿 | 精矿 | 精矿 | 原矿 | 原矿 | 精矿 |
| SiO ₂ | 56.16 | 58.04 | 59.24 | 62.63 | 59.66 | 53.59 | 56.23 | 54.92 |
| Al ₂ O ₃ | 30.28 | 19.33 | 20.07 | 18.63 | 19.25 | 22.27 | 22.95 | 23.20 |
| Fe ₂ O ₃ | 5.64 | 1.48 | 1.68 | 0.32 | 0.73 | 2.73 | 2.56 | 0.39 |
| FeO | 0.43 | 1.18 | 1.38 | 0.47 | 1.03 | 0.89 | 0.31 | |
| CaO | 0.73 | 2.71 | 1.62 | 2.08 | 2.71 | 2.06 | 0.74 | 1.79 |
| MgO | 0.06 | 1.30 | 0.67 | 0.61 | 0.82 | 0.16 | | 0.12 |
| K ₂ O | 12.82 | 7.73 | 8.81 | 8.07 | 8.98 | 10.68 | 12.90 | 9.68 |
| Na ₂ O | 0.34 | 4.03 | 3.10 | 3.86 | 2.92 | 4.94 | 0.89 | 8.16 |

5.2 工艺流程

用霞石正长岩生产 13X 分子筛的工艺流程为:霞石正长岩粉碎至 120~200 目→加纯碱配料→焙烧→熟料→熟料磨细至 200 目→二次配料(熟料、烧碱和水)→混料→老化→晶化合成(加入晶种)→过滤→洗涤→干燥→13X 分子筛。

滤液的处理流程为:滤液→酸化中和→三次蒸发、结晶分离(分离 NaHCO₃、KHCO₃)→分别在 300℃ 下干燥 NaHCO₃、KHCO₃;酸化中和滤渣经分离 SiO₂、焙烧得白炭黑。

上述工艺的基本参数见表 5。

表 5 工艺参数简表

| 试验地 | 原料细度(目) | 配料(粉碱比) | 生料焙烧 | | 晶种配入量(%) | 碱硅比(R ₂ O/Si ₂ O) | 水碱比(H ₂ O/R ₂ O) | 晶化时间(h) |
|------|---------|-------------|-------|-------|----------|---|--|---------|
| | | | 温度(℃) | 时间(h) | | | | |
| 山西临县 | 120 | 1:(1.0~1.4) | 930 | 1~2 | 10 | 1.5 | 35 | 10 |
| 安徽金寨 | 200 | 1:1.11 | 930 | 1~2 | 8 | 1.4 | 45 | 8~9 |

5.3 产品性能

从试验结果得知:1t 霞石正长岩可合成 13X 分子筛 810kg,白炭黑 374kg,碳酸钠 867kg,碳酸钾 107kg,合计共合成产品 2158kg。钾的回收率

86.5%。

5.3.1 合成 13X 分子筛的性能

用山西临县霞石正长岩和安徽金寨县霞石正长岩合成的 13X 分子筛,X 射线粉末衍射图分别见图 1A(样品号:wx2c49)B。

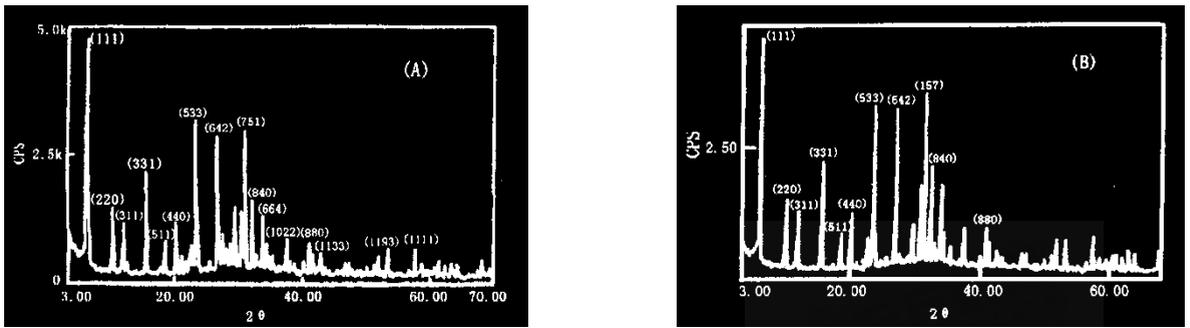


图 1 合成沸石分子筛的 X 射线粉末衍射图

山西临县合成的 13X 分子筛,为浅黄色粉末,晶体大小均一,为 1~2 μm ,晶形完整,呈八面体。硅铝比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)2.7~3.1。晶体化学式为($\text{Na}_{4.16}\text{K}_{0.7}\text{Ca}_{0.18}\text{Mg}_{0.11}$) $_{5.15}$ ($\text{Si}_{6.37}\text{Al}_{4.73}\text{Fe}_{0.85}$) $_{11.95}\text{O}_{24}\cdot 17.31\text{H}_2\text{O}$ 。由于所用原料未经选矿,一些杂质

进入合成产物中,使得晶体化学式与理想的 13X 分子筛 $\text{Na}_4(\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{24})\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 有一定差异。经测定吸附量大 0.2495~0.3314g/g 分子筛(干基),大于 0.23g/g 分子筛(干基),达到 HG/T2690—95 化工行业标准。合成的 13X 分子筛化学成分见表 6。

表 6 13X 分子筛湿化学分析结果(%)

| 样品 | SiO_2 | TiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | FeO | MnO | MgO | CaO | Na_2O | K_2O | P_2O_5 | H_2O^+ | H_2O^- |
|-----|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 样 1 | 33.35 | 0.43 | 21.02 | 5.91 | 0.08 | 0.12 | 0.39 | 0.87 | 11.24 | 2.89 | 0.02 | 13.58 | 9.58 |
| 样 2 | 37.18 | 0.39 | 20.38 | 5.70 | 0.18 | 0.11 | 0.54 | 0.62 | 10.58 | 4.86 | 0.02 | 10.54 | 7.73 |
| 样 3 | 36.13 | 0.40 | 20.44 | 5.69 | 0.10 | 0.12 | 0.62 | 0.94 | 10.19 | 4.42 | 0.15 | 12.83 | 7.67 |

13X 分子筛的热稳定性好,在 200 $^\circ\text{C}$ 左右有一吸热谷,是分子筛中水分脱除时吸热而产生的。在近 800 $^\circ\text{C}$ 左右有一放热峰,是分子筛的晶格破坏并转变为其它物相时放热而产生的。在 900 $^\circ\text{C}$ 左右又有一个弱的放热峰出现,是分子筛相变后物相再次发生相变晶格能释放的结果。见图 2。由于工业上应用 13X 分子筛的温度一般在 700 $^\circ\text{C}$ 以下。因此符合工业应用的要求。

用安徽金寨霞石正长岩合成的 13X 分子筛,各种性能与山西临县的产品相似,呈白色粉末,白度为 89.19。吸附量 0.2544g/g 分子筛(干基),符合 HG/T2690—95 化工行业标准的的要求。热稳定性好。

5.3.2 碳酸钾、碳酸钠和白炭黑的性能

经测定,产出的碳酸钾纯度为 96.08%,其技术指标达到 GB1587—92 中工业碳酸钾合格品的要求。产出的白炭黑纯度为 95.17%,其技术指标达到 GB10517—89 的要求。碳酸钠可以生产自用。

5.4 工业应用

目前该项研究成果已经被北京市平谷县接受采纳,并进行了扩大试验。扩大试验制取的 13X 分子筛、碳酸钾、碳酸钠和白炭黑,质量符合国家标准。平谷县已报北京市计委并上报国家计委立项,准备引资 1 亿元建厂。

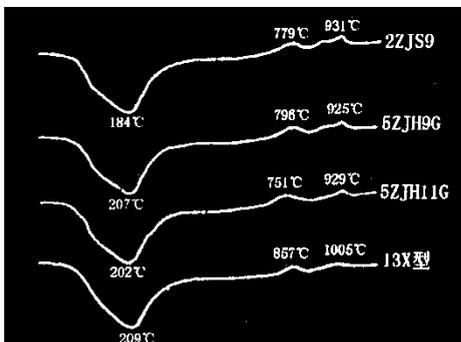


图 2 合成分子筛的差热分析图谱
万方数据

6 开发前景及初步规划

通过以上论述可以看出:个旧霞石正长岩是一

个综合利用价值很高的矿,应该借西部大开发的东风,尽早开发利用。

通过综合分析认定,在目前的状况下,采用烧结和水热合成工艺生产 13X 分子筛,副产碳酸钾、碳酸钠和白炭黑是最佳的方案,其理由如下:

(1)产品科技含量高,市场前景好。13X 分子筛是一种微孔材料,具有优良的离子交换、催化和吸附性能。13X 分子筛是合成分子筛中最重要的一个类型,是一种高效能吸附剂,可用于气体的干燥和净化、污水处理、饮用水的净化、催化剂载体、汽油脱硫、洗涤助剂等,有广泛的用途和巨大的市场应用前景。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,因此,成本高,制约了它在工业上的应用。现在国际市场上,13X 分子筛的售价高达 20000 美元/t。另一方面,我国钾肥十分紧缺,95%的钾肥靠进口,每年耗资数亿美元。本方案既产价高的 13X 分子筛,又产国家急需进口的钾肥碳酸钾以及白炭黑等产品,因此是一个符合市场需求的项目。

(2)投资不算太大,几千万元至 1 亿元均可,规模可大可小,设备不需要进口,建设周期短,见效快,投资回报期短。

初步规划,年产 13X 分子筛 1000t,可同时产白炭黑 462t,碳酸钠 1070t,碳酸钾 132t。13X 分子筛价按 16 万元/t,白炭黑按 2 万元/t,碳酸钾按 1000 元/t,碳酸钠按 1400 元/t 计算,可实现年产值 1.71662 亿元,经济效益约占 30%,即 5000 万元左右。

7 结论

(1)个旧白云山霞石正长岩经过 44 年的研究证明,有储量 30 亿 t, R_2O 含量高达 18.55%,具有良好的开发前景。

(2)开发方案有 3 种:一是用烧结法生产氧化铝、碳酸钾、碳酸钠、硫酸钾、镓;二是生产霞石精矿

粉;三是生产 13X 分子筛,兼产白炭黑、碳酸钾、碳酸钠。其最优方案为生产 13X 分子筛,兼产白炭黑、碳酸钾、碳酸钠。按年产 13X 分子筛 1000t 考虑,可实现年产值 1.71662 亿元,利税 5000 万元。投资约 1 亿元,3 年即可回收投资,宜尽快立项上马。

参考文献:

- [1] 于乾. 云南省非金属矿的开发利用[J]. 矿产保护与利用, 1995 (4).
- [2] 于乾. 云南个旧霞石正长岩的开发利用[J]. 硅酸盐通报, 1991 (3).
- [3] 薛步高. 个旧霞石正长岩地质特征及其开发途径探讨[J]. 非金属矿, 1999 (1).
- [4] 曹晓生. 金寨霞石正长岩应用研究及其开发[J]. 非金属矿, 1999 (6).
- [5] 杨静, 马鸿文. 皖西霞石正长岩资源综合利用实验研究[J]. 非金属矿, 2000 (2).
- [6] 陶红, 马鸿文. 假白榴石响岩合成 13X 分子筛实验研究[J]. 非金属矿, 2000 (4).
- [7] 平谷富钾火山岩将开发[J]. 化工矿物与加工, 2001, (9)32.
- [8] 韩家岭, 等. 我国霞石正长岩资源状况及选矿工艺研究[J]. 建材地质, 1997 (5).
- [9] 韩家岭, 等. 霞石正长岩应用试验研究及开发现状[J]. 建材地质, 1997 (6).
- [10] 汪镜亮. 长石和霞石正长岩生产和应用[J]. 矿产保护与利用, 1995 (5).
- [11] 汪镜亮. 霞石综合利用的某些进展[J]. 矿产保护与利用, 1993 (5).
- [12] 季先德, 等. 个旧霞石矿熟料烧成及溶出性能研究[J]. 有色金属(冶炼), 1990 (4).
- [13] 左以传, 等. 钾资源形势分析—兼论个旧霞石开发[J]. 云南冶金, 1990 (4).
- [14] 于乾. 我国霞石正长岩开发利用[J]. 国土资源与环境, 2002 (3).
- [15] 于乾. 不溶性钾质岩制钾肥研制现状[J]. 化工矿物与加工, 2002 (8).