

矿物原料研究合成4A沸石的进展和展望*

马化龙^{1,2}, 王秋霞^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006; 2. 国家非金属矿资源工程技术研究中心, 郑州, 450006)

摘要: 简述了用各种矿物原料合成4A沸石研究的进展和优缺点, 结合我国资源条件, 指出用天然矿物原料或工业废料替代原料合成沸石的有些研究仍需不断深入, 才能走向实际应用, 有些研究则不具经济前景。

关键词: 4A沸石; 矿物原料; 合成; 高岭土; 膨润土; 工业废料

中图分类号: TQ 424.25 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2007)06-0037-05

The Progress and Prospects of the Research on 4A Zeolite's Synthesis with Raw Mineral Materials

MA Hua-long, WANG Qiu-xia

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resource, CAGS, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: The authors gave brief description of the 4A zeolite synthesis research with all kinds of mineral raw material and its progress, advantages and disadvantages. Considering resources condition in China, they pointed out some researches of zeolite synthesis with some substitutive raw materials or industrial waste still had to be unceasingly done for the practical application, and another researches had not the economical prospect.

Key words: 4A-zeolite; raw mineral material; synthesis; kaolin; bentonite; industrial waste

沸石属硅酸盐矿物, 其基本结构是 SiO_4 四面体, 而A型沸石的结构则是由4元环、6元环、8元环和4-4立方体等各种次级结构单元组成。4A-沸石是一种无毒、无味、流动性较强的白色粉末, 具有较强的钙、镁离子交换能力, 对 Ca^{2+} 比对 Na^+ 具有更强的亲合力, 因而可以替代三聚磷酸钠作为洗涤剂助剂生产无磷洗衣粉, 是最为理想的助洗剂^[1]。它在洗衣粉中能起到软化水、去污的作用, 对环境无污染, 是一种符合环保要求的产品, 随着国内外对“洗涤剂禁磷限磷是改善水域富营养化的有效手段”形成共识, 4A沸石在助洗剂方面的应用必将进一步扩大。

目前国内的4A沸石产能已达30万t/a以上。珠江三角洲地区实行禁磷以及南水北调工程沿线的禁磷, 将会对国内洗涤剂沸石的发展起到极大的促进作用, 随着禁磷地区不断增加及人民生活水平的提高, 对无磷浓缩洗涤剂的需求也会越来越大, 将极大地促进沸石的消费, 预计到2010年国内4A沸石的消费量将达到40万t/a左右的水平。

1 我国4A沸石的研究和生产概况

传统制备4A沸石的方法是化学法, 即以水玻璃、氢氧化铝、烧碱为原料水热合成的方法, 该法质量稳定, 但是成本过高。追根溯源, 该法的矿物原料

* 收稿日期: 2007-10-29

作者简介: 马化龙(1958-)男, 河南巩义人, 副研究员, 大学本科, 主要从事矿产资源综合利用研究和开发。

是石英砂和铝土矿,先由碱熔硅石或加压碱溶硅石粉制得硅酸钠作为硅源,再由铝土矿制得氢氧化铝碱溶成铝酸钠作为铝源,硅酸钠溶液和铝酸钠溶液以一定比例混合成胶,经过一定时间晶化、过滤洗涤、干燥即得洁白、疏松、流动性良好的 4A 沸石。这种方法要求硅石含 SiO_2 98% 以上。由于国外的铝土矿多是三水铝石型铝土矿,生产氢氧化铝成本低,合成出的 4A 沸石质量优良,所以到目前为止,该法仍然是在国际上生产 4A 沸石具有统治地位的方法。

我国铝土矿的资源主要是一水硬铝石型铝土矿,生产氢氧化铝能耗高,且优质铝土矿资源紧缺,用传统方法生产 4A 沸石成本高,不具市场竞争力,因此十几年来人们从未停止对改进传统工艺、降低生产成本和寻找替代资源的探索。

在降低生产成本方面比较成功的研究和生产单位主要有中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所、汇盈化学品实业(泉州)有限公司、山东铝厂等。中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所先后研究了用天然斜发沸石为原料合成 4A 沸石,以三水铝石矿为原料合成 4A 沸石,以高铝水泥为原料合成 4A 沸石,以高岭土为原料合成 4A 沸石,以珍珠岩为原料、以铝厂氧化铝结疤废料和以铝盐废渣为原料合成 4A 沸石,其中以三水铝石矿为原料合成 4A 沸石在福建省泉州市成功实施产业化,发展为现在的汇盈化学品实业(泉州)有限公司,目前年产 4A 沸石 8.5 万吨。以河南、山西的一水硬铝石为原料合成 4A 沸石的技术也实现了产业化。山东铝厂从氧化铝生产系统嫁接的 4A 沸石生产线先后经过 3 次技术改造,目前已经达到 12 万 t/a 的产能^[2],其他主要研究单位有天津地质矿产研究所、南京大学、武汉工业大学等,其他主要生产单位还有淮南蓝天化工厂,产能 3 万 t/a;山西昶力高科公司经技术改造,目前的产能为 10 万 t/a。另外还有河南某厂年产 7 万吨的生产能力在建。

2 4A 沸石合成的替代原料研究进展

在寻找替代资源方面的研究主要有以高岭土、珍珠岩、天然斜发沸石、辉沸石、膨润土、伊利石等天然矿物为原料和以铝厂氢氧化铝结疤废料、粉煤灰、煤矸石、铝盐渣等为原料合成 4A 沸石。试图以廉价的矿物原料和工业固体废弃物代替优质高价的矿

物原料,从而实现降低 4A 沸石的生产成本和资源循环利用、保护环境的良好愿望。

2.1 以天然矿物原料替代

2.1.1 以高岭土为原料

优质高岭土中高岭石含量高,化学成分接近于高岭石矿物的理论组成,所含硅铝比与 4A 沸石硅铝比一致,因而是适合于合成 4A 沸石的一种原料。曹明礼等人研究了以南方风化型高岭土为原料合成洗涤剂用助剂 4A 沸石,确定了主要工艺条件^[3]。通过煅烧和试验添加络合剂屏蔽染色离子,使 4A 沸石的白度及钙离子交换能力两项指标均满足了洗涤剂行业的要求;并且借助 XRD 和 FTIR 等测试手段对 4A 沸石的结构进行了分析。其工艺路线是:高岭土原料→煅烧(加入增白添加剂)→凝胶(加入 $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{络合剂}$)→晶化→过滤洗涤→干燥→4A 沸石。其主要工艺条件是:高岭土煅烧温度 850 ~ 900℃, NaOH 浓度 3.2 mol/L,加入适量络合剂 CTA, 60℃ 温度下胶化 2 h, 90℃ 温度下晶化 3 h。最终产物的钙离子交换能力可达 328mg CaCO_3/g 沸石,白度为 93.1%。XRD 和 FTIR 测试证明了合成产物为 4A 沸石结构;FTIR 测试表明,偏高岭石在碱液中可能发生分子内铝的配位数重调,全部转变为四配位。

高俊等人研究了以北方煤系高岭土为原料合成洗涤剂用 4A 沸石工艺^[4]。我国北方地区煤系高岭土,在煤系地层中与煤伴生,其储量较多。采用常压水热合成方法,以内蒙古煤系高岭土为原料进行了合成 4A 沸石的试验研究,经 X-射线衍射等物相鉴定和产品钙交换能力的测定,其钙交换能力可达到 300 ~ 313mg CaCO_3/g ,白度 90% ~ 91%,粒度 < 4 μm 占 85% 以上, $\text{pH} < 11$,表明其主要性能满足洗涤剂行业对作为助剂的 4A 沸石产品的要求。

李凯琦研究了煤系高岭岩制备洗涤剂用 4A 沸石的影响因素^[5]。分析了高岭岩的矿物成分、化学成分、高岭石的结晶程度、粉体细度、煅烧条件、物料配比及合成时间、温度等对生产洗涤剂用 4A 沸石质量的影响。研究表明:制得合格洗涤剂用 4A 沸石的煤系高岭岩的矿物组成一般要求高岭石含量在 90% 以上,最好在 95% 以上, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 < 1\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.4\%$, CaO 、 MgO 、 K_2O 含量尽可能低,高岭石的结晶程度一般要求 Hinckley 指数

在1~1.2以下,煅烧高岭岩粉细度在325~1250目以下、白度93%以上、煅烧温度在650~850℃之间、组分配比一般要求 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.80 \sim 2.10$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1.3 \sim 2.2$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 32 \sim 65$,胶化2 h,胶化温度50~70℃,晶化温度80~100℃,晶化时间2~8 h,胶化和晶化阶段均需搅拌,搅拌速度以不产生明显沉淀为宜。在工业生产时应使用晶种或结晶定向剂技术,以缩短晶化时间,提高单釜产量;分散剂的使用可适当降低 $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比,提高生产效率,并可增加4A沸石的静态吸水率,拓宽其应用领域;4A沸石干燥后,还应增加解聚分级处理。试验证明,山西大同、内蒙包头、宁夏石嘴山、陕西蒲白、河南焦作等地的煤系高岭岩,都能制备出合格的洗涤剂用4A沸石。

2.1.2 以膨润土为原料

膨润土属层状结构硅酸盐,其化学组成除 SiO_2 、 Al_2O_3 外,还含有 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 TiO_2 等杂质;由于膨润土中 Fe_2O_3 、 TiO_2 等杂质的存在,必然影响合成沸石产品的白度和纯度。以膨润土为原料生产4A沸石必须对原料进行预处理,预处理方法有两种,一是化学酸化处理,二是选矿物提纯。刘志城等人研究了酸化预处理后的酸化白土^[6],加入 NaOH 按指定方法碱处理,然后加入 NaAlO_2 溶液及补充的碱液成胶,升温至80~100℃,搅拌晶化4h后,经过滤、洗涤、干燥得产品4A沸石。其中合成反应体系配比范围: $(2 \sim 5) \text{Na}_2\text{O} : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : (1.8 \sim 2.2) \text{SiO}_2 : (70 \sim 180) \text{H}_2\text{O}$ 。而膨润土经酸处理后可溶解出部分铝,会破坏该土的多层晶体结构,得到无定形活性硅铝胶,同时除去大部分 Mg 、 Fe 、 Ti 等杂质。碱处理是成胶前在一定的温度下,将酸化白土置于 NaOH 溶液中搅拌处理一段时间,其目的是将固态的酸化白土(主要成分为活性 SiO_2)溶解于碱溶液中,在液相中补加的偏铝酸钠生成结构较为松散的硅铝凝胶。采用膨润土酸处理法合成洗涤剂用4A沸石,可以获得较高品质的产品。其中,粘土原料的质量会影响沸石产品的结晶度和钙离子交换能力,去除石英是保证合成出高质量沸石产品的关键。膨润土酸处理条件对沸石的白度影响较大:用30% H_2SO_4 2:1的液固比、在90℃下、10 h处理膨润土,合成出的沸石白度可达95%以上。酸化白土的碱处理、控制凝胶混合物配比以及增加晶化搅拌强度,是减小沸石平均粒径的关键。控制适当的碱度和晶

化时间,以保证产品纯度与质量。

彭同江等人以四川盐亭膨润土为原料,经提纯后采用直接碱溶法制备了4A沸石^[7]。膨润土直接碱溶制备4A沸石工艺路线为:原料提纯→碱溶→晶化→过滤洗涤→干燥→产品,通过试验,解决了直接碱溶法的关键问题,得到了直接碱溶法制备4A沸石的可行工艺条件。该工艺制备的4A沸石具有较高的质量:样品白度超过79%,达到了企业标准二等品的白度要求; Ca^{2+} 吸附量超过300mg CaCO_3/g ,达到了目前国内关于4A沸石钙离子吸附量一等品的质量要求,沸石产率超过80%。膨润土直接碱溶制备4A沸石分子筛具有成本低、工艺简单、环保等优势,但对膨润土原料的白度要求较高。

2.1.3 以天然沸石矿物为原料

杨慧芬等人以张家口地区含量为70%的天然斜发沸石岩,进行了4A沸石制备研究^[8]。研究工艺路线为:斜发沸石矿→(加 NaOH)碱溶→(加水、 NaAlO_2 溶液)晶化→产物。方法为将矿石磨至-0.15 mm,根据原矿中 SiO_2 、 Al_2O_3 的含量,确定各工艺条件下所需添加的 NaOH 、 NaAlO_2 和 H_2O 量。斜发沸石矿加 NaOH 溶液在90℃下搅拌碱溶,待碱溶完全后降温至30℃,再加入计算量的 NaAlO_2 溶液和水搅拌混合,并升温至90℃、晶化反应6 h,过滤、洗涤至pH值9~10,烘干即得4A沸石产品。得出斜发沸石矿直接碱溶制备4A沸石的主要工艺条件为: $m\text{Na}_2\text{O}/m\text{SiO}_2 = 3.0$,碱溶时间2 h,水钠比为45~50,硅铝比=2.16。得到的4A沸石产品,经镜下鉴定,纯度较高,晶型较好,主要结晶粒度为3~4 μm ,但产品中明显可见粗粒黑红色含铁矿物、石英、长石等未溶解原矿。产品钙交换能力和白度均低于洗涤级沸石国家标准,但它的静态吸水却高于分子筛沸石国家标准,因此可作为分子筛使用。产品质量达不到洗涤级沸石国家标准的主要原因,是其制备原料含杂太多。斜发沸石矿中,只有斜发沸石本身和蒙脱石才能碱溶转变成4A沸石产品,石英、长石及其它黑色含铁矿物杂质,则难以碱溶转变成4A沸石产品,最终仍以原矿物的形式存在并进入到4A沸石产品中。由于这部分杂质不象4A沸石那样具有钙交换能力,因此,导致最终产品的钙交换能力下降。原矿中的黑色含铁矿物存在是造成最终产品白度不高的直接原因。因此,要提高最终产品的钙交换能力和白度,首先要除去原矿中的杂质矿物,提高

原料的质量。

申少华等人进行了以广西红辉沸石矿为原料合成 4A 沸石的工艺研究^[9],探索出了原料预处理、4A 沸石合成工艺流程及相关技术,其原则工艺流程为:红辉沸石矿→酸处理→碱溶→混胶→晶化→过滤洗涤→干燥→4A 沸石产品,原料预处理是将原矿破碎、粉磨至 -200 目后,用 15% 的盐酸在 90℃ 恒温搅拌处理 2 h 后,洗涤过滤,即可成为合成 4A 沸石的合格原料;具体合成方法是:向一定浓度 NaOH 溶液的中加入适量酸处理的原料后,在 90℃ 恒温下搅拌反应。待原料完全溶解成均匀的溶胶后,降温至室温,加入适量 NaAlO₂ 溶液和水,并搅拌混合均匀,再升温至 90℃ 晶化一定时间,过滤、洗涤至 pH 值 9~10,干燥即得 4A 沸石。产品白度大于 94%,粒径 ≤4 μm 占 95% 以上,钙离子交换容量为 295 mg CaCO₃/g, pH 值 10~11,达到洗涤助剂用 4A 沸石的部颁标准。利用红辉沸石矿为原料合成 4A 沸石具有原料成本低、工艺条件简单等优势,值得推广^[10]。

2.1.4 以珍珠岩为原料

我国珍珠岩矿储量丰富,主要成分是二氧化硅和三氧化二铝,珍珠岩矿硅含量高,可为 4A 沸石合成提供硅源,王贵领等人探索了以齐齐哈尔珍珠岩为原料合成 4A 沸石工艺^[11]。其技术路线为:珍珠岩矿→酸处理→碱溶→混胶→晶化→过滤洗涤→干燥→4A 沸石产品,较佳的工艺条件为:酸处理硫酸浓度 30%,反应时间 15 h,液固比 3,凝胶温度 25~30℃,凝胶混合物配比 3Na₂O:Al₂O₃:2SiO₂:150H₂O,所得产品经 XRD、SEM 等结构表征,主要为 4A 沸石,其钙交换容量为 291 mg CaCO₃/g。产品中混有未反应的石英,影响沸石产品纯度,是影响钙交换容量提高的主要原因。

2.2 以工业固体废弃物替代

2.2.1 以粉煤灰为原料

粉煤灰是燃煤电厂排出的工业废渣,随着经济建设的飞速发展,其排放量将与日俱增。陈泉水以某电厂粉煤灰为原料研究了粉煤灰制备 4A 沸石工艺^[12],其工艺流程为:

粉煤灰→筛分→(加纯碱、氢氧化铝)配料混合→焙烧→粉碎→浸出过滤成胶晶化→过滤洗涤→烘干→4A 沸石

试验条件控制在焙烧温度 860℃,焙烧时间 2

h,保持总碱度 1 N,晶化温度 98℃,晶化时间 6 h 的条件下,所制得的 4A 沸石产品白度 89.6%,钙离子交换量 292 mgCaCO₃/g,粒径 ≤4 μm 占 86.7%,pH <11,产品吸钙量和白度与配料活性大小及制备工艺条件有关。从试验结果看,该法对粉煤灰中铝、硅的回收率较高,但能耗较大。有关生产工艺设计以及除铁增白等工作,还有待于进一步研究。

2.2.2 煤矸石为原料

刘朝晖等人以巩义大峪沟煤矸石为原料进行了煤矸石合成 4A 沸石新工艺研究^[13],合成 4A 沸石的工艺流程为:粉碎(80 目)→煅烧(800℃)→酸处理→分离(滤液回收)→沉淀→水洗→加 NaOH 溶液→加水玻璃→晶化→4A 沸石。将煤矸石粉粹为 80 目粉,在 800℃ 左右煅烧 2~3 h 后,加入稀硫酸和草酸,升温至 80~90℃,处理 1~3 h;滤液分离后,将沉淀用水洗至中性;加入 NaOH 溶液,在强烈搅拌下,根据原料 SiO₂/Al₂O₃、Na₂O/SiO₂ 的摩尔比和 4A 沸石的成分,加入水玻璃,进行水解处理直至晶化完成,分离洗涤,110℃ 烘干干燥即得 4A 沸石。试验表明:由煤矸石合成的 4A 沸石,是一种物化性质优良的洗涤助剂,各项指标达到国家标准。

2.2.3 以铝盐渣为原料

铝盐以硫酸铝和氯化铝两个产品的产能最大,每年产出的工业废渣也相当可观。铝盐废渣在生产过程中大部分铝已被提取,留在残渣中的 SiO₂ 60% 左右,Al₂O₃ 18%~20%,其中酸不溶的 SiO₂ 已经过焙烧或酸溶活化,活性大大增加,容易被碱液浸出出来,因此选择合适的工艺就可用作硅源来合成 4A 沸石。笔者所在专题组进行了用河南某铝盐厂废渣和铝土矿合成 4A 沸石的研究,试验得出了铝盐废渣的最佳浸出条件,改进了从铝土矿合成偏硅酸钠的生产工艺过程,偏硅酸钠溶液无需经脱硅和净化直接进入成胶工序,得出了胶化合成的最佳工艺条件。产品白度 95.8%,钙交换能力 312.1 mg-CaCO₃/g,平均粒径 3.76 μm。该工艺过程简单,能耗低,产品质量好。

3 结论和建议

综合以上研究结果,各种原料合成获得的产品质量见表 1。

表1 各种原料合成沸石产品质量与部标的对比

指标	钙交换能力 (CaCO ₃ ,mg/g)	粒度(一次粒子) (≤4μm,%)	白度 (%)	pH
部标	≥290	≥85	>95	11
化学合成法	>290	>90	>95	>11
高岭土法	>290	>85	90~93	<11
膨润土提纯法	>300	/	/	/
红辉沸石法	295	>95	>94	10~11
粉煤灰法	292	86.7	89.6	<11
铝盐废渣法	312.1	/	95.8	<11

从表1 结果可见,用替代矿物原料合成4A沸石产品白度不易达到部颁标准,这主要是由于原料中杂质较多。笔者所在项目组长期研究也表明,产品钙交换量与原料纯度关系也十分密切,批量生产时,如果原料纯度低或铁含量高都难以保证产品的主要指标达标,根据我国矿产资源特点,作者对替代原料合成4A沸石提出如下看法:

(1)经过十多年研究工作,替代原料生产合成4A沸石没有形成生产能力,足以说明替代原料目前及今后一个时期仍不能和改进的主流工艺抗衡;改进传统主流工艺,进一步简化流程,节能降耗,仍是业界努力的方向。

(2)我国有储量丰富的优质煤系高岭土,有望成功实现生产4A沸石,但优质煅烧高岭土市场价格与4A沸石价格相差不大,煅烧土进一步加工4A沸石附加值不高;劣质高岭土、粉煤灰和煤矸石为原料生产4A沸石原料提纯难度大,进一步开发4A沸石经济意义不大;我国膨润土和斜发沸石自然纯度低,一般在50%左右,且提纯极其困难,仅作硅源开发4A沸石,产品质量和经济效益都难于过关。

(3)廉价矿物原料,如天然纯度和白度高的辉

沸石和铝盐废渣生产4A沸石,有望经济上合理,但研究仍需深入,并配合铝酸钠制备工艺的改进,才能走向经济实用。

参考文献:

[1] 胡宏杰,金梅. 沸石的结构和性能及应用展望[J]. 矿产保护与利用,1996,(6):25-28,29.

[2] 赵善雷,霍登伟. 洗涤剂用4A沸石工业的回顾及展望[J]. 日用化学品科学,2004,27(2):9-11.

[3] 曹明礼,潘亚宏,袁继祖. 以高岭土作原料合成洗涤剂用助剂4A沸石的研究[J]. 武汉工业大学学报,2000,22(1):34-36.

[4] 高俊,简丽等. 煤系高岭土合成洗涤用4A沸石工艺研究[J]. 现代化工,1999,19(4):29-31.

[5] 李凯琦. 煤系高岭岩制备洗涤剂用4A沸石影响因素分析[J]. 非金属矿,2002,25(1):14-15.

[6] 刘志城,王仰东,等. 蒙脱土酸处理法合成洗涤用4A沸石[J]. 南京大学学报,2001,31(1)97-102.

[7] 彭同江,孙红娟,焦永峰等. 膨润土直接碱溶法制备4A沸石分子筛的试验[J]. 中国矿业,2005,14(2):58-60.

[8] 杨慧芬,周鲁生,等. 斜发沸石矿直接碱溶制备4A沸石试验研究[J]. 非金属矿,2000,23(1):22-23.

[9] 申少华,张术根,等. 广西资源红辉沸石合成4A沸石的工艺研究[J]. 矿产与地质,2001,(4):267-271.

[10] 申少华,张术根,王大伟. 天然沸石及其开发利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2000,(4):34-38.

[11] 王贵领,高山,等. 珍珠岩制备4A分子筛初探[J]. 黑龙江大学自然科学学报,2003,20(1)115-117.

[12] 陈泉水. 粉煤灰制备4A分子筛工艺研究[J]. 2001,(1):9-11.

[13] 廉先进,王军. 煤矸石合成4A沸石反应过程的研究[J]. 郑州大学学报,1999,31(2):32-35.