

沸石的结构和性能及应用展望

胡宏杰 金 梅
(地矿部郑州矿产综合利用研究所)

摘 要 根据晶体结构理论,阐述了沸石分子筛的结构特征及各种特性能,介绍了分子筛在各种工业领域中的应用前景。

关键词 沸石 结构 性能 应用

1 概 述

1756 年,瑞典矿物学家 Cronsted 最早发现自然界中沸石的存在,沸石的字面意思是“沸腾的石头”或“发泡的物体”。尽管人们在很早就意识到沸石的特性能,但是直到 50~60 年代,以美国 UCC 公司为代表研究成功沸石晶体的水热合成工艺之后,才开始广泛利用这种矿物。如今,沸石作为一种微孔材料,其优良的离子交换、吸附和催化性能已被充分研究开发,在各种工业领域显示出巨大的应用潜力。

2 沸石的结构和性能

2.1 沸石的结构特征

沸石属硅酸盐矿物,其基本结构是 SiO_4 四面体。四面体之间通过共用氧原子形成各种各样如岛状、链状、片状或空间网络结构。若 SiO_4 四面体的每个氧原子都与其它四面

体共享则形成电价饱和的化合物如 SiO_2 。当 AlO_4 、 GaO_4 或 GeO_4 等四面体取代化合物中的部分 SiO_4 四面体时,则形成铝硅酸盐、锗硅酸盐或镓硅酸盐化合物。这些盐类和晶体 SiO_2 一样都具有空间网络结构,但这些取代作用在四面体中引起电价不平衡,必须有阳离子存在以维持晶体结构的电平衡。在大多数沸石晶体中除了含有阳离子外,还具有能够容纳某些盐类离子、水和其它分子的“空穴”以及这些空穴相互连通形成的孔道。

各种常见沸石分子筛的晶体结构特征及化学组成见表 1。

TO_4 (T 是 Al 或 Si)四面体只是沸石的基本结构单元,实际应用中的沸石结构复杂,种类繁多。为了更系统地分类,Meier 在 1967 年提出了由四面体群体组成的具有一定特征的次级结构单元 (SBU) (图 1),利用最大数目的 SBU,可以建立起所有沸石的拓扑结构。

400°C)、耐超低温 (-196°C)、耐老化、具有弹性、更高的化学稳定性以及优良的热、电绝缘性等特性,因此是更有前途的矿物改性材料。这方面的例子见表 2、3、4。

5 结 论

有机硅材料是一类新型矿物材料表面疏

水改性剂,其改性机理主要是有机硅活性基团与矿物表面 $\text{Si}-\text{O}(\text{OH})$ 基以氢键或化学键的结合,改性后的矿物材料具有高疏水性、无毒、化学与热性能稳定、电与热绝缘优良等一系列优点,并能与聚合物有良好的粘结,具有广泛的推广应用前景。

(收稿日期: 1996-09-21)

表 1 常用沸石分子筛的物化特性^[1]

分子筛	晶胞化学组成	孔径 (nm)	硅铝比 ^①	孔容 ^② (m ³)
方沸石	$\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{28} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0.26	4	0.18
菱沸石	$\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	0.37×0.24	4	0.48
丝光沸石	$\text{Na}_{38}(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	0.67×0.7, 0.29×0.57	10	0.26
钙十字石	$(\text{K}, \text{Na})_{10}(\text{AlO}_2)_{10}(\text{SiO}_2)_{22} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	0.42×0.44, 0.28×0.48	4.4	0.30
A型沸石	$\text{Na}_{96}(\text{AlO}_2)_{96}(\text{SiO}_2)_{96} \cdot 216\text{H}_2\text{O}$	α 穴 0.42, β 穴 0.44	2	0.47
P型沸石	$\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	0.37×0.44, 0.28×0.49	3	0.47
X型沸石	$\text{Na}_{32}(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{23-2.8} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	α 穴 0.74, β 穴 0.22	2.5	0.53
ZSM-5沸石	$\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n} \cdot 16\text{H}_2\text{O} (n < 27)$	0.54×0.56, 0.57×0.55		0.32
Y型沸石	$\text{Na}_{42}(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_{4.5-5.6} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	α 穴 0.74, β 穴 0.22	4.8	0.53

注:①指 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比;②以每 m³ 晶体中水含量确定。

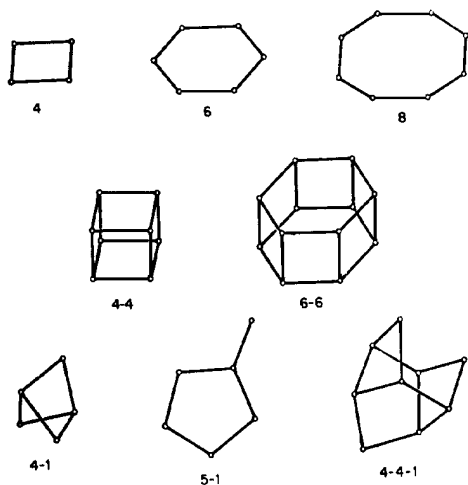


图 1 沸石拓扑结构中的 SBU

常见的沸石中包含着几种 SBU。如方钠石结构是由 4 元环和 6 元环组成的;八面沸石结构含有 4 元环、6 元环和 6-6 六角棱柱体;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 SBU 组成。

2.2 沸石分子筛的离子交换性能

沸石晶体具有多孔结构,晶体中的阳离子有较大的运动自由能,阳离子的存在是为了维持整个晶体结构的电平衡,不可能象水分子那样自由离开沸石,但它们能被等当量的其它阳离子取代。

在沸石的空间结构中,阳离子具有一定的分布规律。特定沸石晶体存在着一个阳离子点阵,阳离子占领点阵中的部分格点,并且

在点阵中按一定规律运动以保证晶体自由能最小。当另外一种阳离子部分取代晶体中已存在的阳离子进入点阵时,这种取代作用必须保证晶体自由能的减少使晶体结构更趋于稳定。因此,沸石中的阳离子交换性能具有可选择性。沸石对某种特定阳离子的交换能力非常之大以致于成为这种阳离子良好的捕收剂。例如, A 型沸石对 Ca^{2+} 比对 Na^+ 具有更强的亲合力,因而可取代对环境有害的三聚磷酸钠作为洗涤助剂在洗涤工业中大规模使用。通过离子交换作用还能够改变沸石的吸附和催化性能,产生新型的吸附剂和催化剂。

2.3 沸石的分子筛作用和选择吸附特性

大多数沸石晶体的内孔中都存在着可流动的水分子,当加热或抽真空时,沸石可以脱水,而当晶体重新与水接触时又可以重新吸附水分子,水分子可以自由地进入沸石的空穴内。沸石是强极性的吸附剂,可以强烈地吸附各种气体中的微量水。不同沸石的吸水容量相差较大,如 A 型沸石为 26.0 ml H₂O / 100g, X 型沸石可达 32.0 ml H₂O / 100g。

沸石可以选择性地吸附气体分子。沸石晶体的内孔通道口是由相互关联的四面体围成的,其中四元环和五元环不能被分子通过,六元环可容纳最小分子,八元环容许较大分子。改变沸石结构中的 Si/Al 比,或通过离子交换引入不同大小、不同电价的阳离子,都能够引起晶体内孔窗口的形状和尺寸变化。沸

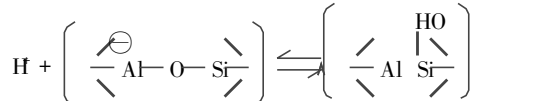
石容易吸附那些与其窗口形状和大小都配合较好的分子。空气中的氮气和氧气分子的临界直径分别为 3.0Å 和 2.8Å,它们在各种分子筛中的吸附容量见表 2 其中 Ca-A 型分子筛的氮氧分离系数高,又比较容易合成,已在变压吸附分离制氧工艺中得到广泛应用。

表 2 不同分子筛对 N₂ 和 O₂ 的吸附量^[2]
(室温 20℃,常压 101.2 kPa)

分子筛类型	N ₂ (ml/g)	O ₂ (ml/g)
4A	6.2	2.2
5A	10.9	3.2
10X	6.7	2.1
天然丝光沸石	21.8	8.6

2.4 沸石分子筛的选择催化性能

沸石分子筛对石油裂解过程的催化机理有两种观点: 静电场理论和质子酸理论。前者认为沸石晶体中不对称地分布着可以移动的多价阳离子,在晶体内孔中,多价阳离子和负电中心之间产生了一定的静电场,这种静电场强烈地极化烃类分子中的 C-H 键生成阳碳离子,使分子中的碳骨架重新排列并引起碳氢化合物的裂化反应。后一种观点认为: 在氢型沸石中通过下列反应产生质子酸:



在 Al 静电场附近,硅醇能够产生比铝硅胶中的一 OH 更强的质子酸,从而促进酸性催化反应。

与分子筛的吸附过程一样,沸石结构中的规则孔径只允许那些与其窗口几何形状相适应的反应物分子到达晶体内孔的活性中心进行催化反应。因此,沸石的催化性能具有选择性。

3 沸石在各种工业领域中的应用

3.1 在气体干燥和纯化过程的应用

在石油和化学工业生产中,气体的脱水和高度纯化是非常重要的预处理环节之一,水分往往能使一些催化剂中毒,微量水分

还能使催化反应产生一些副反应。常用的气体脱水用固体吸附剂有三种: 活性氧化铝、硅胶和分子筛。硅胶和活性氧化铝的比表面积分别为 580m²/g 和 230~280m²/g,空孔分别在 2~20nm 和 1~100nm,吸水容量大。但由于它们孔径较大,在吸水的同时也容易吸附一些烃类分子,并且其吸水能力随温度波动较大,在高温下吸水能力小(见图 2 图 3),主

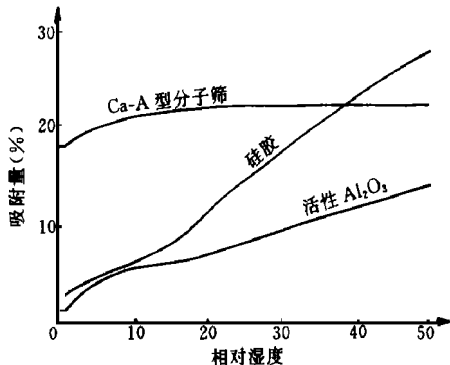


图 2 25℃时各种吸附剂对水蒸气的吸附量

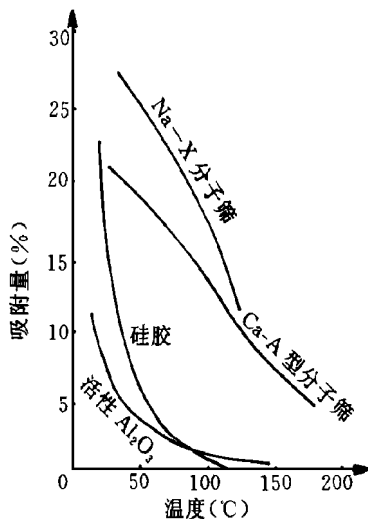


图 3 0.13 MPa 下不同吸附剂的吸水等温线要适用于低温气体的干燥。分子筛比表面积为 800~1000m²/g,其孔径大小比较一致,选择吸附能力较强,在 100℃左右,分子筛的吸附能力远大于硅胶和活性氧化铝,经分子筛干燥的气体其含水量在 1ppm 以下,特别适

用于制备高纯气体,或者用于高温气体的深度干燥。

分子筛的高效能选择性吸附特性在石油化学工业中应用很广。经 X 型分子筛纯制后,空气中的 CO_2 含量可小于 1ppm,露点 -75°C ,且工艺设备简单,费用低,对于简化大型制氧机上空气的预处理工艺有重要意义。分子筛应用于脱除天然气中的 H_2S 和 H_2O ,裂解气、油田气、炼油厂气的干燥,冷冻剂、药品、电子材料和易变质物品的干燥以及热处理保护气的纯制,都能获得较满意的效果。

3.2 在制氧工业中的应用

传统工业中,一般通过空气冷冻液化再进行精馏的方法分离空气中的氮和氧。70年代,由于环保工业需要大量的氧气(或富氧空气)用于污水生化处理工程,一种通过变压吸附从空气中获得氧气的工艺便迅速发展起来。在这种系统中,用 Ca-A 型分子筛作为吸附剂。根据空气中各组分与 Ca-A 型分子筛的亲合力不同,空气中的 H_2O 、 CO_2 和 N_2 被 Ca-A 分子筛优先吸附,而 O_2 和 Ar 则透过分子筛床层(见图 4)。

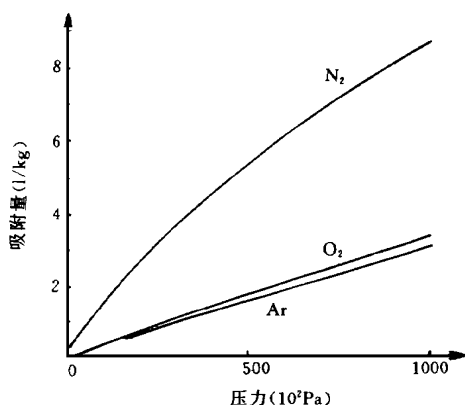


图 4 Ca-A 分子筛的吸附等温线^[3]

根据吸附、解吸压力的不同,变压吸附可分为 PSA 和 VSA 两种循环方式: PSA 循环在 0.3~0.6 MPa 的压力下用吸附剂吸附气体组分,在 0.1 MPa 的压力下对吸附剂进行解吸; VSA 循环在 0.1~0.15 MPa 压力下吸

附,在 20~30 kPa 的压力下抽真空解吸。每套 PSA 系统的产氧量可达到 300~500 m^3/h , VSA 系统达 2000 m^3/h ,氧气纯度可达 90%~95%。

变压吸附分离氮和氧为无热源操作,与冷冻法相比,工艺流程简单,操作方便,设备投资小,可为环保污水处理、医疗卫生、高炉冶炼、养鱼、焊接等领域提供大量廉价的富氧空气。

3.3 作为催化剂和催化剂载体的应用

早期,碳氢化合物的催化裂化过程是通过固体酸或无定型铝硅胶的催化作用实现的。60年代末期,沸石分子筛以其良好的活性、稳定性和催化性能引起了催化剂领域的一场革命。如今,各种类型的沸石催化剂已在石油裂化催化、加氢裂解、精制及有机合成等各种领域得到广泛应用,见表 3。

表 3 沸石分子筛作为催化剂的应用举例

分子筛	过程	特点	用途
RY 分子筛	石油裂化	选择性热裂解高级烃类	提高汽油的辛烷值;液化气的生产
Ca-A 分子筛	石油脱蜡	脱除石油中的正构烷烃或芳烃	精制航空用煤油或低凝固点润滑油
八面沸石	混二甲苯分离	分离制取临二甲苯、对二甲苯、乙基苯	为聚酯纤维、聚酯树脂、聚苯乙烯、染料等有机合成工业提供原料
ZSM-5 分子筛	合成优质汽油	通过选择催化将甲醇、醛类、和酯类转化成 C_4-10 烃类化合物	用于将天然气中的甲醇转化成优质汽油
Ca-Y 分子筛		液相色谱分离制取果糖、葡萄糖	医药卫生工业

3.4 沸石取代三聚磷酸钠作为洗涤助剂

近年来,环境保护的呼声越来越高,传统洗涤剂中的三聚磷酸钠造成江河湖泊的富磷化现象已引起人们的严重关注,世界许多国家已相继立法限制在洗涤剂中使用三聚磷酸钠,各种利用沸石替代三聚磷酸钠的无磷型洗涤剂应运而生,洗涤工业已成为沸石的最大用户,目前用作洗涤助剂的 4A 沸石占世界沸石总产量的 80%~90%。

沸石对 CaCO_3 的交换能力达到 290 mg /

金属羟基化合物在锡石表面吸附 与糊精作用机理的研究

李 晔 许 时 张宏泉
(武汉工业大学)

摘 要 糊精在锡石表面吸附最佳 pH 值为 7.6 左右,而矿浆中锡石表面吸附 H 和 OH 离子等吸附点 pH 值为 5.4 糊精主要是与锡石表面的 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 组分发生作用而吸附。与锡石相比,赤铁矿表面吸附的糊精量明显较高,其最佳吸附 pH 值为 6.6,展示了糊精对二者作用的选择性

关键词 锡石 糊精 吸附 定位离子 赤铁矿

1 前 言

糊精是淀粉在酸性条件下部分水解的产物,它与淀粉的基本差异主要是它的分子量较小(800~70000),支链少,淀粉的分子量高达几百万,既有支链也有直链结构

糊精在矿物浮选中主要作为浮选抑制剂使用。人们已研究了糊精对煤、辉钼矿的抑制作用及糊精在铜铅混合硫化矿、黄铜矿和方铅矿、辉铜矿和镍黄铁矿等的浮选分离中的抑制作用,提出了糊精与矿物表面的疏水键作用和化学作用两种作用机理。然而,作者研究结果表明^[1,2],糊精在金红石、赤铁矿、方解

石和重晶石表面吸附为化学吸附,在萤石表面吸附为物理吸附,更可能是氢键作用。本研究的主要目的是为了深入揭示糊精与锡石表面的作用本质,同时探查糊精对锡石和赤铁矿作用的差异。赤铁矿等氧化矿物在工业浮选中常是污染锡石浮选精矿的主要杂质

2 试验原料、药剂和方法

2.1 试验原料和药剂

锡石由中南工业大学提供(采自平桂矿务局),原矿经锤细、研磨、筛分成 $-38\mu\text{m}$ 粒级,再用 4M HCl 浸泡 24h,然后用蒸馏水反复冲洗,直至洗液 pH 值和电导率与蒸馏水

g,添加在洗涤剂中可直接消除 Ca^{2+} 对表面活性剂的有害作用,提高洗涤剂的去污能力。沸石的洗涤助剂效能表现在与 Ca^{2+} 的交换作用、对有机酸的吸附作用、微细粒子悬浮特性以及洗衣粉的防固化作用。此外,沸石还是一种高容量的洗涤助剂,其表面吸附能力为三聚磷酸钠的五倍,允许洗涤剂配方中表面活性剂的大剂量使用。在高效浓缩型洗涤剂中,沸石的配入量可达 30%。

参考文献

- [1] R. M. Barrer FRS. Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press Inc, 1982
- [2] 叶振华.化工吸附分离过程.中国石化出版社, 1992, 12
- [3] H. G. Karge. Zeolites As Catalysts Sorbents and Detergent Builders. Proceedings of an International Symposium, 1988 607~ 614

(收稿日期: 1996-10-03)

英文摘要

ENGLISH ABSTRACT

On the Supervision and Management to the "Three Rates" of Mines under the Market Economy

Liu Qinggao

According to the condition of our country and comparing with the foreign laws, the author expounded the necessity and feasibility of supervision and management to the "three rates" of mines by administrative department. Seven pieces of advice are put forward.

On Administration of "Mining Right" over Private Mines

Liu Zhonghong

Based on expounding development situation and existing problems in private mines, Hebei province, the author puts forward that administration of "mining right" over private mines should be strengthened, and suggests that the laws and regulations concerned should be consummated.

On Illegal Mining of State-owned Mine's Resources

Dong Canghai

State-ownership mineral resources experienced seriously illegal mining. This paper discussed and listed typical cases. Such illegal random mining accompanied with waste of resources is forbides but often out of control. The autor suggested several countermeasures.

Utilization of Nonmetallic Minerals in Anqiu County

Zhang Xiuying et. al

The resources' feature, development and utilization situation, and development

trend of nonmetallic minerals in Anqiu County are introduced in this paper.

Phosphate Industry and its Development in Yunnan Province

Huang Zhongquan

Yunnan Province is rich in phosphate resources potential, basis of development and process industry promises a good future. At present, improving transportation conditions, adjusting products' types, and developing deep-processing are important for more economic profits.

Experimental Research on Producing Activated Clay from Bentonite

Cai Shuxia et. al

Activated clay with fine index including decolorizing capability, decolorizing rate, activity number and particle size can be produced from a bentonite ore in Xinjiang by sulfuric acid activation. The processing technology has notable economic profit.

Organosilicon Materials Modify Mineral Surface

Rong kuiyi

In this paper, organosilicon materials which can be used to modify minerals were introduced. The modification mechanism, methods and effect was also explained.

Zeolites Structure, Property and Utilization

Hu Hongjie et. al

The authors expounded the structure and performance of zeolite molecule sieve according to crystal structure theory, and discussed its application in industrial fields.

A Study on Mechanism of Dextrin Interaction with Metal Hydroxyl Compound Adsorbed on Cassiterite Surface

Li Ye et. al

It is found that the maximum adsorp-