

## 用铝酸钠溶液合成 4A 沸石的研究\*

么海青

(中国铝业公司中州分公司,河南焦作,454174)

**摘要:**研究了用氧化铝生产过程中的铝酸钠溶液采用水热合成法制备洗涤剂用 4A 沸石的合成条件,并介绍了结晶导向剂在合成 4A 沸石中的应用。用该方法合成 4A 沸石可以简化生产流程,降低生产成本,能取得较好的经济效益。

**关键词:**4A 沸石;导向剂;水热合成;效益

**中图分类号:**TQ649.4<sup>+</sup>5 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2004)02-0049-03

### Synthesis Research of Zeolite 4A from Sodium Aluminate Solution

YAO Hai-qing

(Zhongzhou Branch of China Aluminum Co. Ltd, Jiaozuo, Henan Province, 454174)

**Abstract:** Hydrothermal Synthesis conditions for 4A zeolite using sodium aluminate solution in alumina production process were studied in this paper. Application of crystal direct reagent in this study was introduced. The study showed that the method can obtain zeolite 4A with simple production flowsheet, low cost and better economic benefit.

**Key words:** zeolite 4A; crystal direct agent; hydrothermal synthesis; economic benefit

三聚磷酸钠(STPP)是合成洗涤剂的理想助剂,有螯合钙、镁离子,软化水的功能,并有去污和防止污垢再沉积的效应,因此用量很大。但由于磷的存在,使河流湖泊的水质产生“富营养化”,致使藻类植物迅速繁殖,水中缺氧,鱼类死亡,成为环保和渔业领域的一个重大问题。环保要求限制和禁止三聚磷酸钠(STPP)在洗涤剂中的应用,并研制 STPP 的替代产品已成为必然。由于 4A 沸石易于生产,价格低廉,钙离子交换能力,具有无毒、无污染、稳定性好等优点,是 STPP 的理想替代产品。

4A 沸石为人工合成的无机化工产品,从合成原料来分可将其分为两类:第一类为烧碱、氢氧化铝和水玻璃;第二类为天然铝硅酸盐矿物原料,如高岭土、膨润土<sup>[1]</sup>、斜发沸石<sup>[2]</sup>、红辉沸石<sup>[3]</sup>、凝灰岩<sup>[4]</sup>等。以氢氧化铝等化工原料合成 4A 沸石技术成

熟,产品质量好,但原料价格较高;以天然矿物为原料合成 4A 沸石,虽然原料价格低,但原料中常常含有杂质,必须经过处理,结果使流程复杂化;对于氧化铝生产厂家来说,铝酸钠溶液是其生产过程中的中间物料,用其合成 4A 沸石不但能确保产品质量,而且也能降低生产成本。

## 1 原料及仪器

### 1.1 原料

铝酸钠溶液取自氧化铝生产过程,其中  $Al_2O_3$  为  $130kg/m^3$ ,  $Na_2O$   $105kg/m^3$ ,  $SiO_2$  为  $6kg/m^3$ 。水玻璃(工业级,  $SiO_2$  大于 28%,  $M=3.1\sim 3.4$ )。氢氧化钠(工业级)。

\* 收稿日期:2003-09-04

作者简介:么海青(1965-),男,辽宁台安人,工程师,毕业于浙江有色专科学校,现从事氧化铝生产管理与技术开发。

### 1.2 仪器

4A沸石样品的物相测定用日本岛津XD—D1型X射线衍射仪测定;样品的白度是用TC—PIIG全自动测色色差计测定的;样品的粒度是用GXL—201型颗粒粒度分析仪测定的。

## 2 4A沸石的合成

### 2.1 结晶导向剂的合成<sup>[1]</sup>

参照文献[1]介绍的方法,按反应混合物配比为 $16\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 15\text{SiO}_2 : 320\text{H}_2\text{O}$ ,在高速搅拌的情况下,将铝酸钠溶液、水和氢氧化钠混合物均匀地加入到水玻璃中,在室温静置过夜,可制得结晶导向剂。

### 2.2 4A沸石的合成

#### 2.2.1 合成工艺

在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 的温度条件下,将合成原料配比按 $3\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : 150\text{H}_2\text{O}$ 的比例在反应槽中搅拌混合30min,同时加入一定量的结晶导向剂。然后再升温至高温老化一定时间,当产物全部沉至杯底后,认为老化已经结束。将老化产物经过滤、洗涤、烘干后得到4A沸石产品( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ )。合成反应的方程式为:

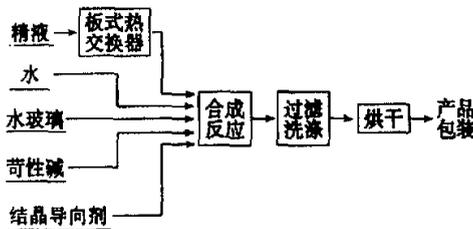
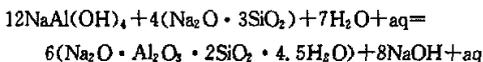


图1 4A沸石合成工艺流程

#### 2.2.2 合成反应的工艺流程(见图1)

## 3 结果讨论

反应混合物的配比是影响4A沸石产品质量的主要因素,配比不同得到的产物不同。只有反应物的配比符合4A沸石合成反应的配比,才能获得质

量好的4A沸石。

### 3.1 水钠比的影响

如果反应体系的水钠比过大,不但体系的液量增大,降低体系反应的转化率同时也有P型沸石杂相出现;如果水钠比过小,产物中出现方钠石杂晶。通过试验我们发现,在水钠比为50左右时,4A沸石的质量和转化率都较高。

### 3.2 硅铝比的影响

当硅铝比过高时,合成产物中会有P型杂晶的出现,影响产品质量,当硅铝比较低时,虽说产品中没有杂晶出现,但产率较低,影响产量。我们通过试验,确定硅铝比为2。

### 3.3 结晶导向剂的影响

在反应物配比组成相同的条件下,不加结晶导向剂时,在 $95^\circ\text{C}$ 时需老化4h,而加入体积比2%的结晶导向剂后,在 $95^\circ\text{C}$ 的晶化温度下,老化时间为2h,并且结晶导向剂还能够降低晶化温度;并且随着导向剂的加入,产品的平均粒度变小,粒度分布变窄。不加导向剂时平均粒径为 $d_{50} = 3.2\mu\text{m}$ ,加入导向剂后平均粒径 $d_{50} = 1.5\mu\text{m}$ 。

## 4 检测结果

合成4A沸石产品物相和性能分析结果见图2和表1。从X射线衍射结果来看,产品4A沸石具有较高的结晶度,并具有良好的性能。

表1 4A沸石的性能

导向剂用量	粒度分布			$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	白度 (%)	钙交换量 ( $\text{mgCaCO}_3/\text{g}$ )
	$<1\mu\text{m}$	$1\sim 4\mu\text{m}$	$>10\mu\text{m}$			
0	12	80	92	3.2	99	312
0.2%	43	95	99	1.5	98	318

## 5 成本及效益分析

(1)根据试验条件下的产率,生产1t 4A沸石需粗液 $2.27\text{m}^3$ ,每立方米粗液的价格为96元,则粗液成本为218元。

(2)生产1t 4A沸石需水玻璃为1.24t,每吨水玻璃售价为350元,则需水玻璃成本为434元。

(3)生产1t 4A沸石需氢氧化钠270kg,氢氧化钠售价按1800元/t计,则成本为486元。

(4)过滤、洗涤、烘干成本参照  $d_{50} = 1\mu\text{m}$  的氢氧化铝过滤、洗涤、烘干计算,则成本为 500 元/t。

(5)包装成本按每吨 100 元计算。

(6)按年产 10000t 的生产规模,并利用氧化铝生产中精液降温、反应槽、老化槽等设备。新增

15m<sup>2</sup> 水平带式过滤机 1 台(40 万元),35m<sup>2</sup> 桨式干燥机 1 台(70 万元),旋转闪蒸干燥机及收尘系统 1 套(50 万元),仓储及包装设备(15 万元)。设备费总计为:175 万元,按 15% 提取折旧,则每吨产品为 26.25 元/t。

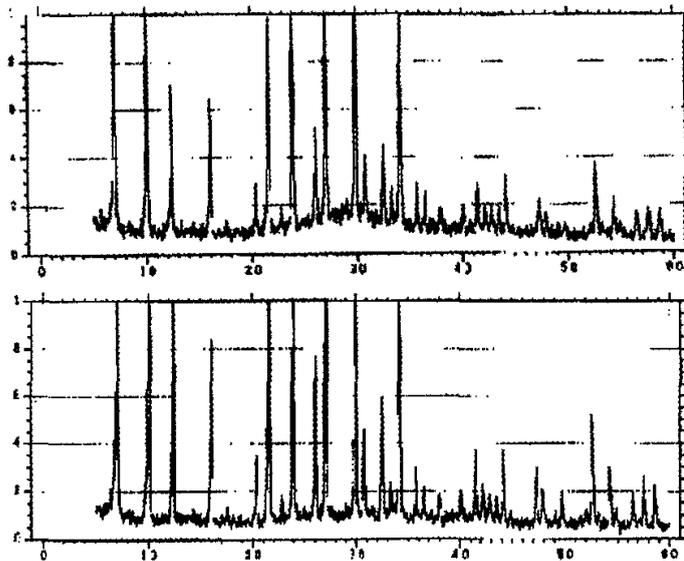


图2 4A沸石X射线衍射图(上图无导向剂,下图加导向剂)

(7)生产作业方式按四班三运转进行,需倒班工人 30 人,管理人员 3 人,总计为 33 人。人均工资按 18000 元/年计算,总计为 59.4 万元。则每吨产品为 59.4 元。

(8)管理费用及其他按 14.1 元/t 计。

(9)合成母液中含有大量的氧化钠可返回氧化铝生产流程或用于再次合成循环使用,每吨合成母液中氧化钠含量为 358kg,如果按每吨纯碱价格为 980 元计算,则相当于 600 元,我们按其一半价格计算,相当于 300 元。

(10)根据上述分析,总成本为 1538 元/t。

根据我们了解,目前洗涤剂用 4A 沸石的市场售价为 2300 元/t,则除税后价格为 1966 元/t,每吨可获利 428 元。具有较好的经济效益。

用该方法合成 4A 沸石方法简单,条件容易控制,合成的产品结晶度好,具有良好的性能。

(2)通过成本及效益分析,用铝酸钠溶液直接合成 4A 沸石,每吨可获利 428 元,具有较好的经济效益和社会效益。

#### 参考文献:

- [1] 刘志诚,等. 膨润土合成洗涤剂用 4A 沸石工艺研究[J]. 非金属矿,2000,(2).
- [2] 杨慧芳,等. 斜发沸石直接碱溶制备 4A 沸石试验研究[J]. 非金属矿,2000,(1).
- [3] 李厚,等. 利用红辉沸石合成 4A 分子筛试验研究[J]. 非金属矿,2000,(3).
- [4] 张术根. 临潼玻屑凝灰岩合成 4A 沸石工艺研究[J]. 非金属矿,2000,(5).

## 6 结论

(1)通过试验我们确定了 4A 沸石的合成条件,