

文章编号:1673-9981(2010)04-0383-04

## 锯切花岗岩粉制备 13X 沸石分子筛\*

徐慎颖, 潘湛昌, 肖楚民, 魏志钢, 胡光辉

(广东工业大学, 广东 广州 510006)

**摘要:**为解决花岗岩粉污染提供一种新的解决思路,以中温热分解后的花岗岩粉为原料,将其中的硅、铝元素转化为可溶性盐,然后合成 13X 型沸石分子筛.实验结果表明,以花岗岩粉为原料可以制备出合格的 13X 型沸石分子筛,并可得到副产品碳酸钾、白炭黑、石英砂.

**关键词:**花岗岩粉; 热分解; 分子筛; 水热合成

**中图分类号:** TQ424.25 **文献标识码:** A

花岗岩粉主要是指在花岗岩加工过程中抛光作业产生的粉尘和荒料切割时产生的石粉,其中后者占整个花岗岩粉产量的 70% 以上.经测算每生产 50 m<sup>3</sup> 花岗岩板材,就会产生 1 m<sup>3</sup> 花岗岩粉.按我国目前 1.5 × 10<sup>9</sup> m<sup>3</sup> (2006 年数据) 板材的产量,每年产生花岗岩粉约 3.0 × 10<sup>7</sup> m<sup>3</sup>. 长期以来各花岗岩主产区,多采用填埋、堆积来处理,实际存量非常巨大.近年来,国内陆续开展了这方面的研究,潘湛昌<sup>[1-2]</sup> 等人以花岗岩粉为原料成功制备了低钙硅酸盐水泥以及 4A 型沸石分子筛.

本文采用锯切花岗岩粉为主要原料制备 13X 型沸石分子筛,具有原料来源广泛,价格低廉,所需工艺设备简单等优势,且副产品为碳酸钾、白炭黑、石英砂,均可作为工业原料,具有较高的实用前景.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与仪器

试剂:无水碳酸钠(CP),无水碳酸钾(AR),硫酸(AR),偏硅酸钠(AR),氢氧化钠(AR),氢氧化铝(AR),花岗岩粉(山东日照地区).

仪器:马弗炉,电热鼓风干燥箱,磁力控温搅拌器,恒温水浴锅,矿物分级筛,D/max-rA 型 X 射线衍射仪.

#### 1.2 实验工艺流程

称取一定量的花岗岩粉,然后按一定比例称取碳酸钾或碳酸钠,并将两者放入研钵内,研磨,使之混合均匀.将混合好的产品放入坩锅中,置于马弗炉中煅烧.煅烧后,从马弗炉中取出产品,冷却至室温.将产品破碎,放入反应器内,加入去离子水、氢氧化钠,搅拌至产生凝胶.将凝胶与固体不溶物分离后,加入一定量的晶种,在室温陈化后,置于 100℃ 环境中进行晶化.晶化完成后,将所得混合物过滤,用去离子水洗涤至中性,置于恒温干燥箱中干燥,即可得到 13X 沸石分子筛粉料.第一次分离出的固态不溶物经酸洗,即可得到纯净的石英砂.晶化产物过滤所得母液,通入 CO<sub>2</sub>,得到沉淀,置于马弗炉中煅烧,产物为白炭黑.最后得到的母液为碳酸钾和碳酸钠的混合物,结晶后,制得碳酸钾和碳酸钠.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 合成分子筛类型的选择

对花岗岩粉进行 XRD 测试,所得谱图如图 1 所示.图 1 显示,在衍射角 21°, 26.8°, 50° 附近出现明显衍射峰,为 SiO<sub>2</sub> 特征衍射峰.在 28° 附近出现中强度衍射峰为钠长石衍射峰.在 27°, 27.5° 出现的衍射

收稿日期:2010-10-09

\* 基金项目:广东省科技计划项目(2008B010600048)

作者简介:徐慎颖(1983—)男,山东五莲人,硕士.

峰为钾长石的特征衍射峰.其他衍射峰为混生的少量物质如云母、角闪石等.由此可以得出,产品所含的主要矿物成分为钾长石、钠长石和石英.

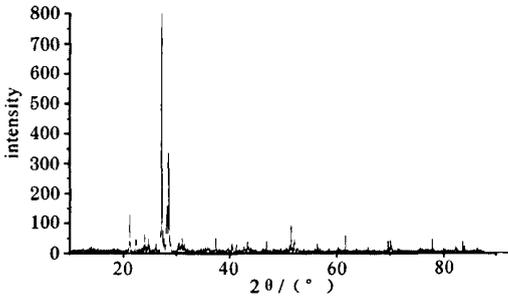


图1 花岗岩粉 XRD 测试图

对照花岗岩粉的化学成分,热分解<sup>[3]</sup>后提供硅、铝元素的物质为  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  和  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ . 由其化学方程式可知,煅烧后得熟料中可溶性物质的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比为 6 : 1. 原料中的硅铝比与 X 型沸石分子筛的合成的原料硅铝比<sup>[4]</sup>最为接近. 白峰等<sup>[5-6]</sup>曾报道以硅铝比为 7.05 的矿石成功合成了 13X 型沸石分子筛.

综合原料中硅铝比与理论值近似的优点,结合热分解中所选助剂为碳酸钠,提供大量钠源,从而体系中钾元素只占其中的一小部分.因此,选择合成的目标产物为 X 型沸石分子筛,具体型号为 13X 沸石分子筛.

## 2.2 工艺条件的选择

影响 13X 沸石分子筛合成的主要影响因素主要有:凝胶的碱硅比、加入定向剂量、晶化时间、凝胶的水碱比和陈化时间 5 个因素.选取这 5 个因素为考察对象,每个因素各取 4 个水平,每个水平取 3 次重复选用 L25(5) 正交表进行试验.各因素的水平安排列于表 1.

表 1 各因素水平分布

水平	碱硅比	晶种量	晶化时间/h	水碱比	陈化时间/h
1	1.3	0	4	35	2.5
2	1.4	3	8	42	3.5
3	1.5	6	12	45	4.5
4	1.6	10	16	59	5.5

按照表 1 给出的各因素水平进行试验,并对所制备的分子筛进行吸水性测定.极差分析结果列于表 2.

表 2 正交试验结果

水平	碱硅比	晶种量	晶化时间/h	水碱比	陈化时间/h
$K_{(1,j)}$	16.175	17.800	18.175	15.675	19.750
$K_{(2,j)}$	18.175	20.125	19.025	18.925	18.225
$K_{(3,j)}$	19.650	19.375	19.550	20.025	19.450
$K_{(4,j)}$	22.275	18.975	19.525	21.650	18.850
极差	6.100	2.325	1.375	5.975	1.525

由表 2 可知,碱硅比与水碱比的极差值最大,对合成的分子筛的吸水性影响最大;晶化时间、晶种加入量和陈化时间对合成分子筛的吸水性影响不大.碱硅比和碱水比均与反应体系中的碱含量密切相关,提高碱的含量可以同时提高碱硅比,减小水碱比,可使合成的分子筛的吸水性有较大程度的提高.

考虑到生产的成本、反应釜有效利用率以及能源消耗的因素,含水量越少对实际生产越有利.因此,优选凝胶的水碱比为 35;定向剂加入量为水量的 6%;晶化时间、陈化时间分别优选为 8 h, 3.5 h.

## 2.3 吸水率的影响因素

正交试验表明,影响 13X 沸石分子筛合成的主要因素是凝胶的碱硅比和水碱比,在其他条件不变的条件下,对这两个因素发生变化所制备的产品额吸水率进行实验.

产品的吸水率随凝胶碱硅比的变化趋势如图 2 所示.从图 2 中可看出,在试验的范围内,吸水率随着碱硅比的增加而持续变大.造成这一现象的主要原因为:在沸石骨架形成后,能否快速吸收周围的带正电荷的粒子,中合自身所带的负电荷是晶核能否形成的关键.而凝胶中带正电荷的粒子,只能是碱金属离子,即钾或钠离子.因此,当碱硅比较大时,进入骨架的阳离子几率相对增大,形成的孔道的比表面积也会相对增加.因而,吸水率随着碱水比的增大而增加.

凝胶的水碱比对产品吸水率的影响如图 3 所示.由图 3 可知,在试验范围内,产品的吸水率随着水碱比的增大而减少.其原因是:13X 沸石分子筛的

骨架形成以后,形成的孔道需要吸收大量的水分子来填充.在晶体形成的时候如果吸附了过多的水分子,那么完成晶化和烘干时会发生骨架坍塌,从而使孔道面积减少,导致吸水率下降.

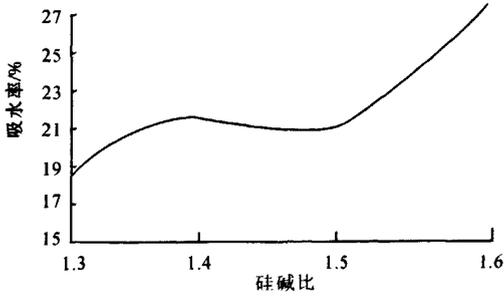


图2 吸水率随碱硅比变化曲线

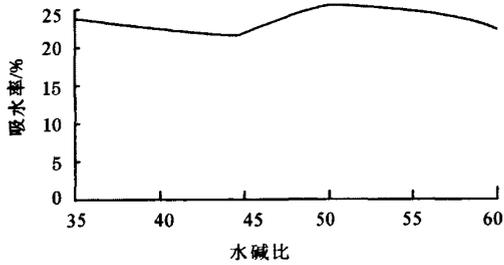


图3 吸水率随水碱比变化曲线

### 2.4 产品表征

在其他条件不变的条件下,对不同凝胶的碱硅比和水碱比所制备的产品进行表征.在硅铝比为6、水碱比取35、定向剂的量占总水量的6%,晶化时间为8 h,陈化时间3.5 h的条件下,采用不同碱硅比制备的13X沸石分子筛的XRD谱图如图4所示.由图4可看出,各条曲线的衍射峰的大小、位置和走势基本相同;在15°,20°,25°附近出现中等强度的衍射峰;在23°,27°,30°附近出现较大强度的衍射峰;特别是31°附近的组峰,都非常清晰.与PDF-1中的标准卡相比较,这些都是13X沸石分子筛的特征衍射峰.因此,可确定合成的物质为13X型沸石分子筛.

比较图4各曲线可以发现,由下到上曲线的清晰度逐渐加强,即杂晶衍射峰逐渐减少.这是由于在沸石骨架形成后,快速吸收凝胶中的碱金属离子,即钾钠离子,快速形成晶种,吸收凝胶中的有效成分,

抑制其他晶型的形成.

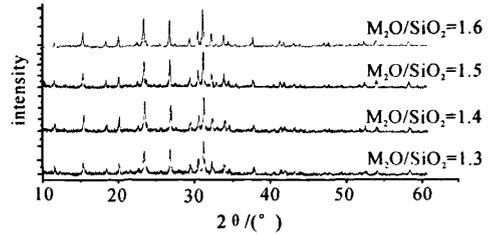


图4 不同碱硅比的产品XRD图谱

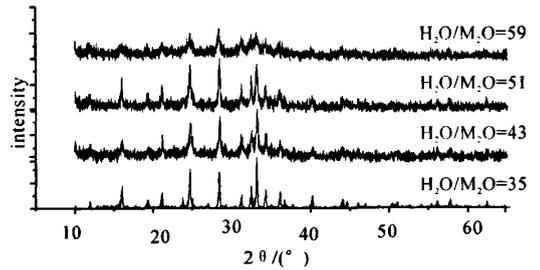


图5 不同水碱比下的样品XRD图谱

在硅铝比为6,碱硅比为1.6,晶种加入量为水量的6%,晶化时间8 h,陈化时间3.5 h的条件下,采用不同水碱比制备的13X沸石分子筛的XRD图谱如图5所示.从图5可看出,随着水碱比的增加各个衍射峰的强度逐渐变弱,噪音曲线上升,由杂晶产生的衍射峰逐渐增强.从而证实了图2、图3的分析.

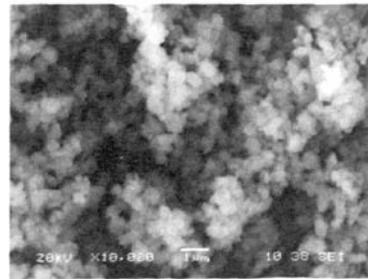


图6 合成13X沸石形貌

所合成的产品呈白色或浅黄色,其形貌如图6所示.在扫描电镜下观察,产品颗粒大小均一,结晶完好,直径在0.8~1.5 μm之间.

### 3 结论

在选择合适的碱硅比、水碱比、晶化时间和陈化时间条件下,以锯切花岗岩粉为材料制备 13X 沸石分子筛完全可行。

#### 参考文献:

- [1] 潘湛昌,徐慎颖,肖楚民,等.一种利用花岗岩粉生产的低钙水泥及其制备方法:中国,200910038988.X[P].2009-04-24.
- [2] 潘湛昌,徐慎颖,肖楚民,等.利用花岗岩粉与碱铝渣生

- 产 4A 型沸石分子筛、石英砂的方法:中国,200910038988.0[P].2009-12-14.
- [3] 马鸿文,王英滨,王芳,等.硅酸盐体系的化学平衡(2)反应热力学[J].现代地质,2006,20(3):386-398.
- [4] 中科院大连化学物理研究所分子筛组.沸石分子筛[M].北京:科学出版社,1978:1-3.
- [5] 白峰,马鸿文,章西焕.利用钾长石粉水热合成 13X 沸石分子筛的实验研究[J].地球化学通报,2004,23(1):10-14.
- [6] 章西焕,马鸿文,白峰.利用钾长石粉体水热合成 13X 沸石分子筛的净化过程[J].现代地质,2007,21(3):584-590.

## Synthesis of 13X zeolite molecular sieve from granite powder

XU Shen-ying, PAN Zhan-chang, XIAO Chu-min, WEI Zhi-gang, HU Guang-hui

(Faculty of Light and Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** A new method is introduced to resolve the pollution caused by granite powder. After thermal decomposition in the condition of moderate temperature, the outcome, in which Si and Al transform into dis-solvable salts, becomes the material in this research. The main point is to figure out the technological condition of producing 13X ZMS with the liquor of the outcome. It is shown by experiment that 13X ZMS with good quality can be produced by granite powder, with the byproduct potash, carbon-white and quartz sand.

**Key words:** granite powder; thermolysis; ZMS; hydrothermal synthesis method