

工业氢氧化铝废渣合成4A沸石实验研究

麦立强 邹正光

摘要：采用工业氢氧化铝废渣和水玻璃为原料,直接合成4A沸石。研究了原料配比、晶化温度和晶化时间对产品性能的影响,探索了4A沸石的合成机理。结果表明,最佳合成条件为 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1 \sim 2.9$,晶化温度为 100°C ,晶化时间为3 h,产品钙交换量为 $w(\text{CaCO}_3)30.2\%$ (干),粒度 $4 \mu\text{m}(>90\%)$,白度为91%, $\text{pH}<10.9$,质量超过我国轻工部日化原字第152号(87)关于合成4A沸石质量的参考标准。

关键词：氢氧化铝废渣; 4A沸石; 合成机理

分类号：P578.974 ; O611.4

文献标识码：A

文章编号：1006-544X(2000)01-0053-04

LABORATORY STUDY OF SYNTHESIZING 4A ZEOLITE FROM INDUSTRIAL ALUMINOUS DREGS

Mai Liqiang Zou Zhengguang

(Department of Matterial Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004)

Abstract : 4A zeolite has been prepared with industrial aluminum dregs and water glass. The forming mechanism of 4A zeolite and influence on sample capability of precausors , crystallization temperature and time have been studied. The experimental results show the best conditions are $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ ratio of 2.1 ~ 2.9, crystallization temperature of 100°C and time of 3 h , and the exchange capacity of calcium is $w(\text{CaCO}_3)30.2\%$ (dry), the relative whiteness is 91%, and parthcla-size $4 \mu\text{m}(>90\%)$, $\text{pH}<10.9$, which surpass the 4A zeolite standard(1987) of Department of Light Industry in China.

Key words : industrial aluminum dregs ; 4A zeolite ; synthesizing mechanism

由于三聚磷酸钠中的残磷易引起环境污染,世界各国先后开始研究磷酸钠的代用品^[1,2],目前成本便宜且实用的代用品是4A沸石^[3,4]。

生产合成4A沸石的方法很多^[2,5],但以工业氢氧化铝废渣为原料合成4A沸石未见报道,本文采用工业氢氧化铝废渣和工业水玻璃直接合成4A沸石,变废为宝,经济有效,操作可行。

1 实验部分

1.1 实验原料

氢氧化钠（分析纯）；水玻璃（工业品）； $\text{Al}(\text{OH})_3$ （氢氧化铝废渣,亦可用工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）。

1.2 4A沸石的合成

将工业水玻璃按一定比例加水稀释，静置一定时间使杂质沉降,取上层清液。加热一定浓度的氢氧化钠溶液，搅拌下慢慢加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，完全溶解后，停止加热,冷却、静置，取清液（偏铝酸钠溶液）备用。将上述2种清液分别在30~50℃ 预热，不断搅拌下使其胶化合成，得白色凝胶体，然后再升温至100℃ 左右进行搅拌晶化，3h左右晶化完成。经滤洗、烘干，即可得到白色粉状的4A沸石，其合成过程见图1。

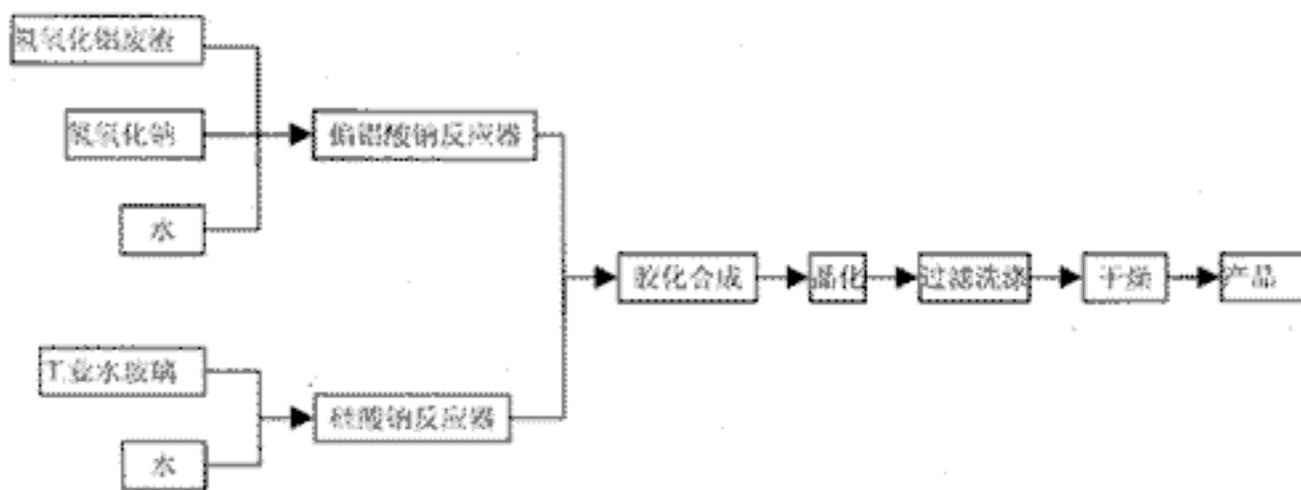


图1 合成4A沸石的流程示意图

Fig.1 Process chart of synthesizing 4A zeolite

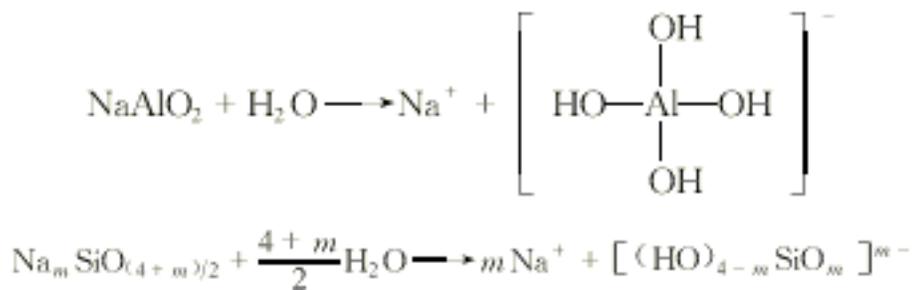
1.3 表征与测试

用日本理光Rigaku 3015型($\text{Cu K}\alpha_1$)X射线衍射仪测定实验产品的物相与结构(走纸速度为1.5 cm/min,扫描速度为2°/min)；用浙江温州仪器厂生产的SBD-1B型数字白度仪测定产品白度;用OMEC LSPOP()激光粒度分析仪测定产品的粒度；钙交换量的测定采用轻工部日化所公布的方法^[2]。

2 结果与讨论

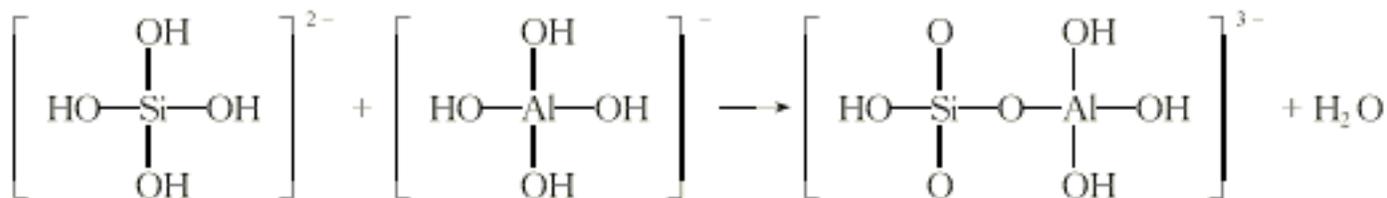
2.1 合成机理

4A沸石的结构是以铝硅酸盐阴离子骨架为主体,因而沸石的合成过程就是其阴离子骨架形成的过程,可表示为：



(m=1~4)

在水溶液中偏铝酸钠和硅酸钠的阴离子都是以水合状态存在的。这些水合阴离子互相接触时则发生缩聚反应而生成各种铝硅酸盐阴离子。如：



所以当一定比例的偏铝酸钠和水玻璃在pH值相当高的水溶液中进行反应时，能迅速发生聚合而形成碱性铝硅酸盐凝胶。这种凝胶在一定的温度和相应的饱和水蒸气压下受到介质中OH⁻的催化发生解聚，形成了4A沸石所需的结构单元（四元环、八元环、六元环）。这些多元环包围着水合阳离子，在晶化过程中它们进行重排而形成4A沸石晶核的多面体。多面体相互结合形成了有序的晶体结构，再进一步成长为4A沸石晶体。

2.2 物相与结构

实验产品的XRD分析结果见图2，波峰数目较多且尖锐，具有A型沸石的一般特征，与文献[6]提供的标准4A沸石能很好吻合（表1）。与文献值相比，本产品对应的衍射峰d值略有增大，说明晶胞有所扩张，其原因可能是由于Al—O的键长(0.175 nm)显著大于Si—O(0.165 nm)，铝占据了沸石结构中一般由硅占据的位置而导致晶胞体积扩张。

表1 实验产品与标准4A沸石X衍射主要数据对照表
Table 1 Main XRD data of sample and standard 4A zeolite

| 2θ/(°) | I/I ₀ % | d/Å | |
|--------|--------------------|--------|-------|
| | | 标准4A沸石 | 实验产品 |
| 7.18 | 100 | 12.29 | 12.30 |
| 10.20 | 69 | 8.71 | 8.73 |
| 12.42 | 35 | 7.11 | 7.12 |
| 21.60 | 36 | 4.107 | 4.11 |
| 23.90 | 53 | 3.714 | 3.72 |

| | | | |
|-------|----|-------|------|
| 24.34 | 47 | 3.293 | 3.30 |
| 29.86 | 55 | 2.987 | 2.99 |

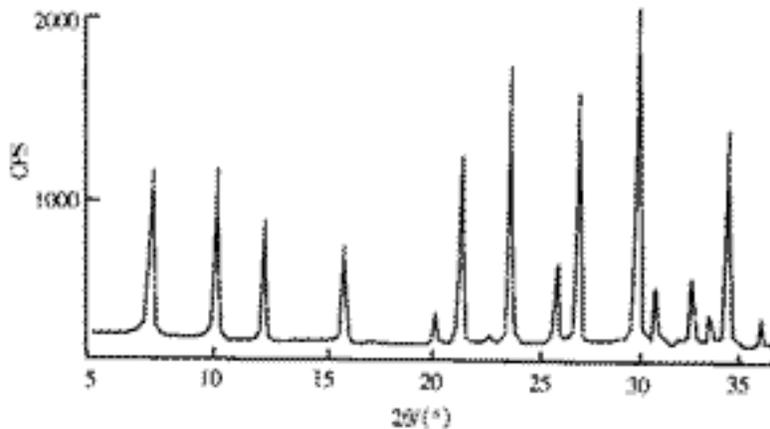


图2 实验产品的XRD图
Fig.2 XRD patterns of 4A zeolite sample

2.3 影响合成的因素及最佳条件的确定

分析测定产品的白度、粒度、钙交换量等性能指标，按表2所示的标准将产品定级（各项指标均达标，但有1项或多项刚达到临界标准定为“合格”；各项指标均超过临界标准定为“优”；至少有一项不达标定为“差”）。

表2 我国轻工部1987年4A沸石代用标准及实验产品质量比较

Table 2 4A zeolite standard of the Light Industry Department of China, 1987 and capability of sample in the best condition

| | 粒度/ μm | 钙交换量 $w(\text{CaCO}_3)/\%$ (干) | 白度/ $\%$ | pH值 |
|-----------|-------------------|-----------------------------------|----------|-------|
| 轻工部标准 [2] | 4 (>85%) | >29.0 | 90 | 11.0 |
| 本实验最佳条件产品 | 4 (>90%) | 30.2 | 91 | <10.9 |

2.3.1 原料配比 在其他条件不变的情况下，采用不同的原料配比(摩尔比)合成的产品质量差别较大（表3），表明 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1 \sim 2.9$ ，时4A沸石产品综合性能较好。

表3 原料配比对产品质量的影响

Table 3 Influence of the precursors on 4A zeolite

| | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ | 1.3 | 1.7 | 2.1 | 2.5 | 2.9 | 3.3 |
| 产品质量 | 差 | 差 | 合格 | 优 | 优 | 差 |

2.3.2 晶化时间与晶化温度晶化期分为诱导期和结晶期2个阶段^[7]。在诱导期的凝胶中开始形成晶核,在此阶段X射线衍射分析不能查出沸石晶体的存在。晶核长到一定尺寸后进入结晶期。沸石晶化过程是碱介质作用下的自动催化,因此会骤然间出现大量的晶体。温度对此有很大影响。图3是两种温度下的合成动力曲线,曲线与横坐标的交点即为诱导期,可看出80 ℃时的诱导期较100 ℃时的时间长,即达到同一结晶度在100 ℃条件下反应时间短。可见,在一定范围内,温度升高能明显提高晶化速度。

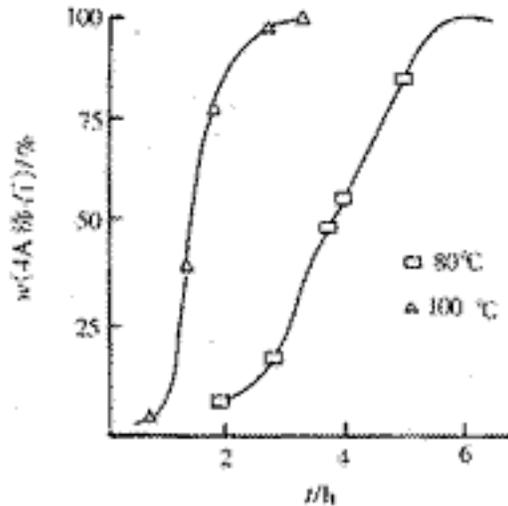


图3 合成4A沸石温度对结晶的影响

Fig.3 Influence of temperature on crystallization

表4 晶化温度与晶化时间对产品质量的影响

Table 4 Influence of crystallization temperature and time on 4A zeolite

| 晶化温度/ | 25 | 80 | | | 90 | | | 100 | | |
|--------|-----|----|----|----|----|----|----|-----|---|----|
| 晶化时间/h | 156 | 1 | 3 | 5 | 1 | 3 | 5 | 1 | 3 | 5 |
| 产品质量 | 差 | 差 | 合格 | 合格 | 差 | 合格 | 合格 | 差 | 优 | 合格 |

注:合成条件为 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2.5 : 4.5 : 135$, 搅拌 $< 500 \text{ r/min}$ 。

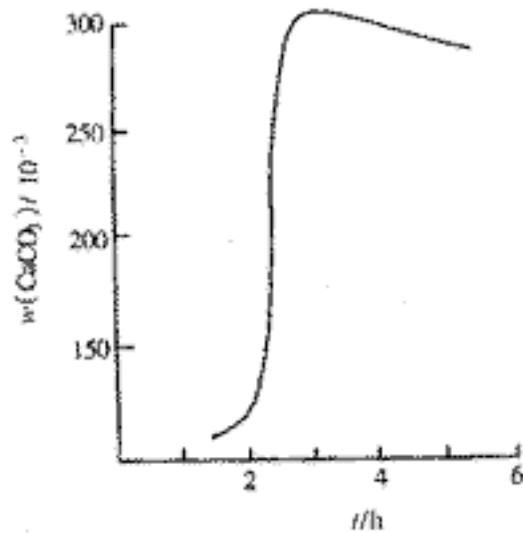


图4 晶化时间与4A沸石钙交换量的关系
(晶化温度为100)

Fig.4 Influence of crystallization calcium exchange capacity

在晶化期间沸石的晶体一直在发生着变化,为了观察4A沸石晶体生长和晶化的进行,应每隔20 min(后期间隔更短)取样在显微镜下观察4A沸石晶体,直到没有非晶质存在。同时通过观察来控制4A沸石晶体生长的大小。沸石晶体能与母液明显分开,则晶化基本上已完成,而到一定时间后随时间延长钙交换量反而下降(图4)。这可能是因为在晶化基本完成后晶体继续与母液接触,导致其他杂晶的形成。经多次对比试验(表4),合理的晶化温度和晶化时间分别为100 和3h。

3 结 论

(1)以氢氧化铝废渣为原料可制得4A沸石。

(2)合成用于替代三聚磷酸钠作洗涤助剂4A沸石的最佳条件是:原料配比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.1 \sim 2.9$,晶化温度为100 ,晶化时间为3 h,产品钙交换量为 $w(\text{CaCO}_3)$ 30.2%(干),粒度 $4 \mu\text{m}$ (>90%) 白度为91%, $\text{pH}<10.9$ 。

(3)用工业氢氧化铝废渣合成4A沸石有助于废渣的回收利用,经济可行且工艺简单,比较容易实现工业化。

感谢广西师范大学崔天顺教授,桂林电科所陈五生高工,桂林工学院高分子实验室戴培邦老师及无机材料实验室各位老师的大力支持与帮助。

作者简介:麦立强(1976-),男,河南周口人,硕士研究生,无机非金属材料专业。

作者单位:麦立强(桂林工学院材料工程系,广西桂林 541004)

邹正光(桂林工学院材料工程系,广西桂林 541004)

参考文献:

- [1] 窦涛, 徐文, 曹景慧. 新型洗涤用沸石——高铝NaPI的合成及性能研究 [J] . 日用化学工业, 1990,(3):1 ~ 2
- [2] 魏可武. 高岭土合成洗涤剂助剂4A沸石的回顾和现状 [J] . 非金属矿, 1992, (4):52 ~ 54
- [3] Upadek H Krings P. Development and performance of zeolite-A-built non-phosphate detergents [A] . In Zeolite as catalysts, sorbents and detergent builder [C] . Amsterdam: Elsevier Science Publishers.1989,701 ~ 709
- [4] Yamane I and Nakazawa T. Development of zeolite for non-phosphated detergents in Japan [A] . In: Zeolite as catalysts, sorbents and detergent builder [C] . Amsterdam: Elsevier Science Publishers.1989,991 ~ 992.
- [5] 杨慧芬. 天然沸石制备4A沸石工艺研究 [J] . 非金属矿, 1988,(1):5 ~ 6
- [6] 大连物化所.沸石分子筛 [M] .北京:科学出版社,1976.452
- [7] 上海试剂五厂.分子筛制备和应用 [M] . 上海:上海人民出版社,1976.50 ~ 60

收稿日期: 1999-10-13

修改日期: 1999-11-20