

粉煤灰提铝后尾渣合成 13X 分子筛 及其对 Pb^{2+} 吸附性能的研究*

李超, 王丽萍*, 郭昭华, 王永旺, 陈东

(神华准能资源综合开发有限公司 研发中心, 内蒙古 鄂尔多斯 010300)

摘要: 利用循环流化床粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝后的尾渣为原料, 通过碱溶—水热法合成了 13X 分子筛, 并对样品组成进行了 XRD 表征, 颗粒尺寸进行激光粒度测试分析, 热稳定性进行了 TG - DSC 技术表征, 详细考察了其对于 Pb^{2+} 离子的吸附效果。结果表明: 导向剂用量、老化温度、铝源等因素对分子筛合成影响显著。合成的分子筛颗粒尺寸约为 $2.8 \mu m$, 拥有较高的热稳定性。该分子筛对溶液中 Pb^{2+} 离子饱和吸附量达到 35.82 mg/g , 具有较好的市场应用前景。

关键词: 粉煤灰; 提铝尾渣; 水热合成; 13X 分子筛; 吸附; 铅

中图分类号: TD926.4+2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2018)06-0098-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.031

Synthesis of 13X Zeolite by Fly Ash Acid Residue and Its Adsorption Performance on Lead Ions

LI Chao, WANG Liping*, GUO Zhaohua, WANG Yongwang, CHEN Dong

(Shenhua Zhuneng Resources Comprehensive Development Company Limited, Erdos 010300, China)

Abstract: The tail residue obtained by one-step acid leaching of circulating fluidized bed fly ash extracting alumina, was used to synthesize 13X zeolite by alkali dissolution-hydrothermal method. The results showed that the factors such as inducer amount, aging temperature and aluminum sources had significantly effects on the synthesis of zeolite. In addition, the samples were characterized by XRD, Laser-particle size analyser and TG-DSC test, and the adsorption effect on Pb^{2+} was investigated in detail. The synthesized 13X zeolite has uniform particle size about $2.8 \mu m$ and possesses a high thermal stability. The adsorption experiments also showed that the saturated adsorption capacity of Pb^{2+} was 35.82 mg/g , inferring that the new method has a preferable market prospects.

Key words: fly ash; residue; hydrothermal; 13X zeolite; adsorption; lead

引言

神华集团自主研发的粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺, 利用盐酸浸出粉煤灰, 成功提取出高标冶金级氧化铝, 该方法得到的酸溶渣因含有丰富的 SiO_2 , 故又被称为“高硅尾渣”。其中氧化硅含量约占 68%, 氧化铝含量占 16%, 通过碱溶出可获得硅、铝酸根离子, 其可代替化学试剂偏铝酸钠与硅酸钠, 能够作为合成分子筛的原料。目前, 我们利用高硅尾渣为原料, 成功采用固相熔融—水热合成法制备了 4A 分子筛、13X 分子筛^[1-2]; 正在开展碱液浸

出一水热合成 13X 分子筛、NaY 分子筛、Al-MCM-41 分子筛和 ZSM-5 分子筛的研究工作, 成果显著。刘璇^[3]同样利用高硅的金尾矿成功合成了 4A 分子筛。

沸石分子筛是一类微孔硅铝酸盐, 具有优良的离子交换性能、吸附性能和催化性能^[4-6]。13X 分子筛是一种人工合成的具有联通孔道、呈架构状的含水硅铝酸盐化合物, 硅铝比 SiO_2/Al_2O_3 为 $2.6 \sim 3.0$, 有效孔径为 1 nm 左右, 其内部 Si 离子被 Al 离子取代后负电荷过剩, 结构中的 K、Na、Ca、Mg 等离子来补偿过剩电荷, 可以与重金属阳离子进行交

* 收稿日期: 2018-02-25

基金项目: 国家科技部“十二五”科技计划支撑项目 (2011BAA04B05)

作者简介: 李超 (1983-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 高级工程师, 主要从事粉煤灰综合利用研究工作。

通信作者: 王丽萍 (1984-), 女, 山东青岛人, 博士, 高级工程师, 主要从事粉煤灰综合利用研究工作。

换^[7-11];还可用于气体净化与深度脱水等方面。本文以高硅尾渣为原料,采用碱液溶解、水热合成方法制备了 13X 分子筛,对合成条件中的导向剂用量、老化温度、铝源种类进行了详细研究;开展了 13X 分子筛原粉的 Pb^{2+} 离子吸附试验,还考察了溶液 pH 值对 Pb^{2+} 离子吸附效果的影响,并进行了 Pb^{2+} 离子的最大饱和吸附量测试。

1 原料与试验部分

1.1 原料

试验原料来自神华氧化铝厂的白泥,具有硅铝比高、酸性强等特点,成分如表 1 所示。

表 1 白泥成分 /%
Tab 1 Composition analysis of fly ash leached by hydrochloride acid

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	LOI	总和
含量	68.46	12.98	0.28	0.23	0.47	0.03	0.19	3.98	13.48	100.10

由表 1 可知,白泥的主要成分是 SiO₂ 和 Al₂O₃, 其含量分别高达 68.46% 和 12.98%, 二者通过碱液浸出获得可溶性硅源和铝源,能够替代传统分子筛合成过程中需要的化工原料。

1.2 药剂与设备

药剂:偏铝酸钠、硅酸钠、硫酸、氢氧化钠、 $Pb(NO_3)_2$ 均为分析纯(市售)。

设备:D8 ADVANCE X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司);Laser SHIMADZU SALD - 3101 analyser 激光粒度分析仪;Optima - 8000 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(PerkinElmer);TG - DSC 热重 - 差热分析仪(日本 - 岛津);JJ - 4 六联电动搅拌器、电加热套(带磁力搅拌)、高压釜(聚四氟)、PHS - 3C 型酸度计、真空抽滤泵。

1.3 分子筛水热合成

取一定量的粉煤灰提取氧化铝后的白泥,水洗 3~5 次用于去除其吸附的氯离子,于 120 °C 烘箱中烘干。准确称量 60 g 白泥固体加入三颈烧瓶中,加入 4.0 mol/L 的 NaOH 溶液 240 mL,采用加热套加热,温度为 80 °C,磁力搅拌时间为 2.5 h,过滤后获得滤液通过 ICP 测定成分。

水热合成 13X 分子筛:量取 20 mL 滤液至烧杯中,加入铝源并调整合成溶液的硅/铝比为 3.0;再通过滴加稀硫酸或氢氧化钠溶液,调节溶液的 pH 值为 9.70,持续磁力搅拌 0.5 h;最后将不同含量的导向剂加入烧杯中,考察导向剂用量对合成分子筛

的影响;并将混合物全部转入具有 Teflon 衬里的不锈钢高压反应釜中,于不同温度下老化,考察老化温度对合成分子筛的影响;最后将烘箱温度提升至 100 °C,晶化 24 h,过滤,洗涤、烘干获得分子筛原粉备用。

1.4 Pb^{2+} 离子的吸附试验

以 13X 分子筛作为吸附剂,配置 1 000 mL 重金属 Pb^{2+} 为 30 mg/L 的溶液。分子筛与溶液的用量比为 1 : 100 (g/mL),在不同 pH 值下磁力搅拌 30 min,静置 30 min,取上层清液,利用 ICP 检测 Pb^{2+} 的浓度,按式(1)计算 Pb^{2+} 的去除率:

$$f = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: f 为 Pb^{2+} 的去除率(%); C_0 为吸附前水中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L), C_e 为吸附后水中 Pb^{2+} 的浓度(mg/L)。

饱和量吸附测定:分别准确称取 0.10 g 分子筛原粉,加入原液体积为 17、34、51、68、134、153 mL 的烧杯中,调节溶液的 pH 值为 4.66,磁力搅拌 30 min,静置 30 min 测定上层清液中 Pb^{2+} 的浓度,计算 Pb^{2+} 离子的去除率与饱和吸附量。

2 结果与讨论

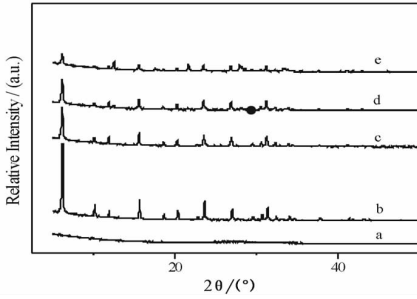
2.1 合成因素对分子筛的影响

2.1.1 导向剂用量对分子筛合成的影响

取白泥的碱浸滤液 20 mL 加入烧杯中,调整碱浸滤液的硅铝比为 3.0,控制溶液 pH 值为 9.70,加入不同体积分数的结构导向剂,搅拌 30 min 后,在室温老化 24 h,转移至聚四氟反应釜中,于 100 °C 烘箱中反应 24 h,过滤、洗涤、烘干获得分子筛原粉。

图 1 给出了合成溶液中导向剂用量对合成分子筛的影响。如图所示,a、b、c、d、e 分别代表溶液中导向剂用量为合成原液体积的 1%、3%、5%、7% 和 9% 时合成分子筛的 XRD 图。从图中可以看出,随着溶液中导向剂用量的增加,在 $2\theta = 6.23^\circ$ 、 10.16° 、 11.89° 、 15.64° 、 20.36° 、 23.54° 、 27.04° 和 31.37° 出现了 13X 特征衍射峰^[12];而且导向剂用量为原液体积的 3% 时,合成的样品结晶度最好;然而随着导向剂用量增加到原液体积的 5% 时,XRD 谱图的峰强度减弱。该现象表明:合成溶液中的导向剂用量对 13X 分子筛的合成影响较大,适量的导向剂用量能够促进分子筛前驱体的生长,形成更多的晶核;而导向剂用量过大,溶液中的硅、铝酸根离子不足,导致形成少量的分子筛晶种;甚至导致部分导

向剂发生分解,形成更为稳定的硅铝四圆环,这是 $2\theta = 12.5^\circ$ 出现衍射峰的主要原因^[13],该现象说明合成样品的晶型逐渐由 13X 型转化为 P 型。



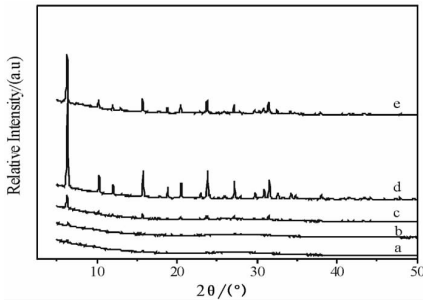
a:1%; b:3%; c:5%; d:7%; e:9%

图1 导向剂用量对合成分子筛的影响

Fig.1 Effect of inducer dosage (a, 1%; b, 3%; c, 5%; d, 7% and e, 9%) on the synthesis of 13X zeolite

2.1.2 老化温度对分子筛合成的影响

图2 考察了老化温度对合成分子筛的影响。



a:30 °C; b:40 °C; c:50 °C; d:60 °C; e:70 °C

图2 老化温度对合成分子筛的影响

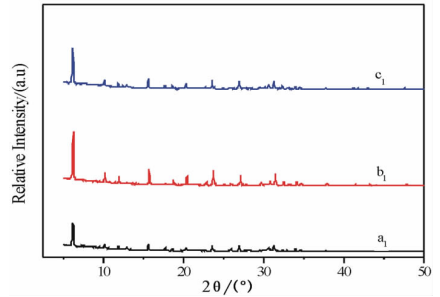
Fig.2 Effect of aging temperature (a, 30°C; b, 40°C; c, 50°C; d, 60°C and e, 70°C) on the synthesis of 13X zeolite

如图2所示, a、b、c、d、e 分别代表老化温度为 30、40、50、60、70 °C 时合成分子筛的 XRD 图;从图中可以看出,随着老化温度的升高,在 $2\theta = 6.23^\circ$ 、 10.16° 、 11.89° 、 15.64° 、 20.36° 、 23.54° 、 27.04° 和 31.37° 出现的 FAU 结构特征衍射峰,其强度逐渐增强;当老化温度为 60 °C 时,其 FAU 结构衍射峰强度最强;而继续增加老化温度,FAU 衍射峰强度减弱。这归因于老化温度决定了硅、铝酸根离子的存在状态,随着老化温度的升高,溶液中的硅、铝酸根离子会在以导向剂为中心,并在其周围继续生长,形成足够多的硅铝四圆环和硅铝六圆环,进而形成更多的分子筛晶核;然而随着老化温度的继续升高,溶液中硅、铝酸根离子的更加活跃,易导致生成更为稳定的硅铝四圆环。那么就会导致分子筛的晶型发生转变,FAU 结构数量减少,即样品的衍射峰强度下降,

并出现 P 相。

2.1.3 铝源对分子筛合成的影响

图3 为不同铝源合成样品的 XRD 谱图。



a₁: 硝酸铝; b₁: 偏铝酸钠; c₁: 氯化铝

图3 铝源对合成样品的影响

Fig.3 Effect of aluminum sources (a₁, Al(NO₃)₃; b₁, NaAlO₂ and c₁, AlCl₃) on the synthesis of 13X zeolite

如图3所示, a₁、b₁、c₁ 分别代表铝源为硝酸铝、偏铝酸钠和氯化铝合成 13X 分子筛的 XRD 谱图。结果表明:三种铝源均能够合成出 13X 分子筛,然而偏铝酸钠作为铝源比氯化铝和硝酸铝更好一些。这一现象主要由于偏铝酸钠在水溶液中直接以偏铝酸根离子形式存在,能够迅速参与硅铝酸根离子的聚合反应;相比之下,溶液中铝离子或配位的铝离子要经过转型后才能形成偏铝酸根离子,并参与聚合反应,但反应缓慢,形成的晶种数量较少,这是 13X 分子筛衍射峰强度减弱的主要原因。

2.1.4 合成分子筛的粒度分析与 TG - DSC 分析

图4 为硅铝比为 3.0、pH 值为 9.73、导向剂用量为 3%、老化温度为 60 °C、晶化温度 100 °C、晶化时间为 24 h 时,合成的 13X 分子筛的粒度分布图。13X 分子筛的粒径主要由两部分组成: < 1 μm 和 1 ~ 10 μm;颗粒体积占颗粒总体积的 50% 时,分子筛的粒径为 2.8 μm。

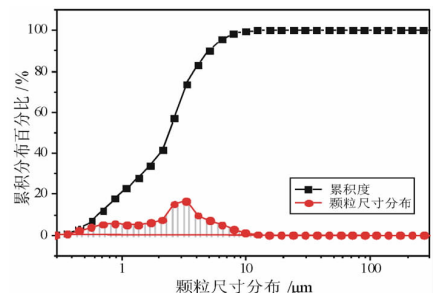


图4 13X 分子筛的颗粒尺寸分布图

Fig.4 Particle size distribution of 13X zeolite

图5给出了该条件下合成13X分子筛的热重与差热谱图。热重分析结果表明:分子筛在260℃时失重17.27%,主要由于物理吸附水的脱附,属于吸热峰;当温度升至850℃后,热失重变化不明显,说明分子筛骨架结构较为稳定,具有高热稳定性。

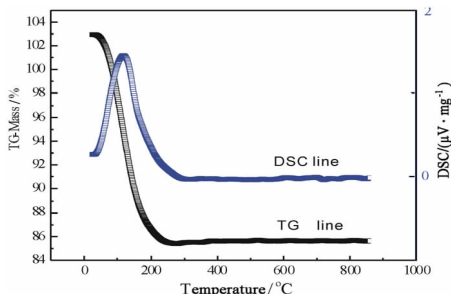


图5 13X分子筛的热重-差热分析图
Fig.5 TG-DSC analysis of 13X zeolite

2.2 Pb^{2+} 离子吸附试验

2.2.1 溶液pH值对13X分子筛吸附 Pb^{2+} 离子效果的影响

溶液pH值对13X分子筛吸附 Pb^{2+} 离子效果的影响见图6。

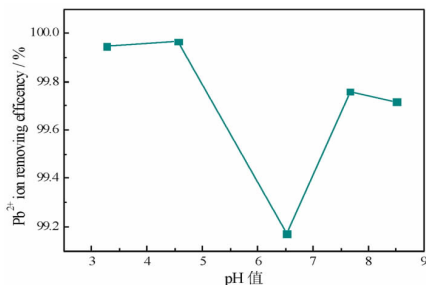


图6 溶液pH值对铅离子去除率的影响
Fig.6 Effect of pH value on the removing rate of Pb^{2+}

从图6可以看出,吸附时间为30 min、吸附溶液pH值在3.27~8.50范围内变化时, Pb^{2+} 离子的去除率呈现三种态势:第一阶段 $3.27 < pH < 4.56$, Pb^{2+} 的去除率随pH值的升高而增大,少量的氢离子促进了分子筛对 Pb^{2+} 离子的去除,可能是由于此时溶液中的氢离子刚好占据了全部的分子筛表面的金属离子空穴,形成表面羟基 $M-OH$,使得 Pb^{2+} 与表面羟基中的 H^+ 进行离子交换,达到吸附 Pb^{2+} 的目的,该机理属于表面络合机理^[14];而氢离子含量过高会引起溶液中的氢离子进一步交换掉13X分子筛内部笼中吸附的金属阳离子,如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,将直接影响到分子筛吸附溶液中 Pb^{2+} 离子的效果,归因于离子交换作用减弱^[15];

因为 Pb^{2+} 离子吸附与解析是可逆过程,氢离子浓度过高会和 Pb^{2+} 形成竞争,从而抑制了 Pb^{2+} 的交换,使得 Pb^{2+} 离子去除率略降低。

第二阶段溶液pH值在4.56~6.52时,此时溶液中 H^+ 离子数量较少,不能够完全占据分子筛表面金属阳离子空穴,使得表面络合作用消失;此时, Pb^{2+} 离子吸附机理主要是离子交换作用。

第三阶段溶液pH值在6.52~8.50时,由于溶液中 OH^- 离子数量增加,溶液中 Pb^{2+} 能够形成 $Pb(OH)^+$ 离子和 $Pb(OH)_2$ 沉淀,而且以 $Pb(OH)^+$ 离子为主要存在形式^[16]。溶液中少量 $Pb(OH)_2$ 沉淀使得溶液中 Pb^+ 离子去除率有所提升;然而 $Pb(OH)^+$ 离子为主要形式存在下 Pb^{2+} 离子的去除率明显优于中性条件下的 Pb^{2+} 离子的去除率,说明存在络合效应,可能是由于 $Pb(OH)^+$ 与分子筛表面的 MO^- 阳离子空穴形成协同作用引起的,促进了溶液中 Pb^{2+} 离子传递与其在分子筛表面阳离子空穴的吸附。

2.2.2 Pb^{2+} 吸附饱和量的结果分析

图7给出了溶液pH值为4.56、搅拌30 min、静置30 min时,0.1 g分子筛原粉对处理不同体积 Pb^{2+} 溶液的去除效果。

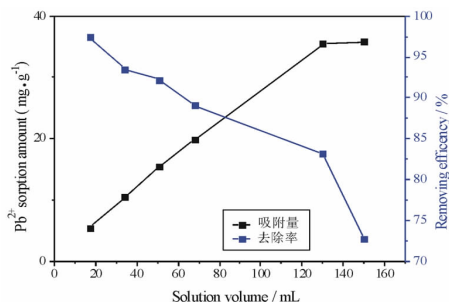


图7 13X分子筛对溶液中 Pb^{2+} 的饱和吸附量的测定
Fig.7 Saturated adsorption capacity of Pb^{2+} on 13X zeolite

如图7所示,随着处理 Pb^{2+} 溶液体积由130 mL增加至150 mL, Pb^{2+} 吸附量由35.46 mg/g增至35.82 mg/g;此时,吸附量并未随体积呈现线性增长,吸附量趋于平衡,达到最大为35.82 mg/g;相比之下,溶液中 Pb^{2+} 离子去除率则呈现骤降趋势,由83.12%降至72.16%,也说明分子筛对 Pb^{2+} 离子的吸附量达到饱和。

3 结论

以粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝后尾渣—白泥为原料,通过碱液浸取—水热合成工序制备

13X分子筛。研究了导向剂用量、老化温度、铝源对13X分子筛的合成的影响,当导向剂用量为原液体积的3%、老化温度为60℃、铝源为偏铝酸钠时,合成的13X分子筛具有较好的热稳定性,该分子筛对 Pb^{2+} 的饱和吸附量达到35.82 mg/g。因此,利用白泥为原料成功制备分子筛,显著降低了分子筛的生产成本,推动了13X分子筛的生产与工业化应用,在污水处理方面有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 贾敏,池君洲,王永旺,等.粉煤灰酸法提取氧化铝的残渣制备4A分子筛[J].矿产保护与利用,2017(1):77-83.
- [2] 李超,戴崑,王丽萍.粉煤灰提铝尾渣制备13X沸石分子筛的研究[J].化工管理,2017(22):84.
- [3] 刘璇,李如燕,崔孝炜,等.金尾矿为硅源制备4A分子筛的研究[J].矿产保护与利用,2017(3):90-93.
- [4] 胡宏杰,赵恒勤,王立卓,等.沸石分子筛的制备及应用[J].矿产保护与利用,1998(5):10-13.
- [5] 徐纯芳,黄妙良,程应汉.沸石分子筛负载纳米 TiO_2 的研究进展[J].矿产保护与利用,2004(5):21-26.
- [6] 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):25-29.

- [7] 陶红,徐国勋,马鸿文.13X分子筛处理重金属废水的实验研究[J].中国给水排水,2000,16(5):53-56.
- [8] 朱彤,张翔宇,宋宝华,等.分子筛对重金属废水吸附性能的研究[J].无机盐工业,2012,44(1):49-51.
- [9] 孙秀云,马芳变.粉煤灰合成介孔分子筛SBA-15对 $Pb(II)$ 离子的吸附[J].中南大学学报(自然科学版),2014,45(11):4093-4099.
- [10] 肖万,马鸿文,杨静,等.13X沸石对 Ni^{2+} 吸附性能的实验研究[J].地球科学,2003(1):21-25.
- [11] 王鲲鹏,李科,廖维,等.13X分子筛对水体中钒离子的吸附[J].环境工程学报,2016(11):6249-6254.
- [12] Lee H J, Kim Y M, Kweon O S, et al. Structural and morphological transformation of NaX zeolite crystals at high temperature[J]. Journal of the European ceramic society, 2007, 27(2-3):561-564.
- [13] Ejhieh A N, Mobarakeh Z G. Heterogeneous photodegradation of 2, 4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite P [J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2015, 21(25):668-676.
- [14] 马鸿文,肖万,陶红.利用13X分子筛净化含 Pb^{2+} 废水的实验研究[J].现代地质,2003,17(2):157-161.
- [15] 霍爱群,姜华.改性天然沸石用于饮用水除铅机理探讨[J].无机盐工业,1998(2):14-15.
- [16] 石飞,刘红,刘鲁健,等.分子筛对水中 Pb^{2+} 吸附行为及回收利用[J].环境工程学报,2014,8(11):4806-4812.

引用格式:李超,王丽萍,郭昭华,等.粉煤灰提铝后尾渣合成13X分子筛及其对 Pb^{2+} 吸附性能的研究[J].矿产保护与利用,2018(6):98-102.

LI Chao, WANG Liping, GUO Zhaohua, et al. Synthesis of 13X zeolite by fly ash acid residue and its adsorption performance on lead ions[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6):98-102.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第97页)

- [4] 郑骥,倪文,肖晋宜,等.粉石英和白炭黑作为硅质原料合成硬硅钙石的研究[J].新型建筑材料,2006(6):56-58.
- [5] 张金青.我国矿山尾矿生产微晶材料产业化现状与前景[J].矿产保护与利用,2017(4):94-97.
- [6] F Liu, S Chen, Q Lin, et al. Comparative dynamics analysis on xonolite spherical particles synthesized via hydrothermal synthesis[C]. Irish: Published under licence by IOP publishing Ltd, 2017.
- [7] Wei Guan, Fangying Ji, Dexin Fang, et al. Porosity formation and enhanced solubility of calcium silicate hydrate in hydrothermal synthesis[J]. Ceramics international, 2014, 40(1):1667-1674.
- [8] 徐国强,倪文,梁涛,等.硬硅钙石-SiO₂气凝胶复合纳米孔超级绝热材料在钢结构防火中的应用探讨[J].露天采矿技术,2007(2):70-74.
- [9] 唐振华,马淑花,王月娇,等.硬硅钙石晶须的水热合成[J].过程工程学报,2013,13(6):1047-1051.
- [10] 王华,宋存义,曹贞源,等.硅酸钙保温材料的原料选择依据[J].墙材革新与建筑节能,1999(4):37-38.
- [11] Fei Liu, Xiaodan Wang, Jianxin Cao. Effect of ultrasonic process on carbide slag activity and synthesized xonolite[J]. Phys procedia, 2012, 25:56-62.
- [12] 乐红志,王昕,王成玉,等.动态水热法合成超轻硬硅钙石的研究[J].现代技术陶瓷,2015,36(2):5-9.
- [13] 陈淑祥,倪文,江翰,等.超轻硬硅钙石型硅酸钙绝热材料制备技术国内外研究现状[J].新型建筑材料,2004(1):53-55.
- [14] 马亚梦,谭秀民,张秀峰,等.我国重质碳酸钙产业现状及发展建议[J].矿产保护与利用,2015(3):71-75.

引用格式:肖宇,彭忠泽,封金鹏.钙硅原料对水热合成纳米硬硅钙石纤维的影响[J].矿产保护与利用,2018(6):94-97,102.

XIAO Yu, PENG Zhongze, FENG Jinpeng. Effects of calcium and silicon on the hydrothermal synthesis of xonolite fibers[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6):94-97,102.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn