

利用导向剂法制备磁性 LSX 型分子筛及改性

王洪亮¹, 张震², 张勇平²

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室, 河南省黄金资源综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006; 2. 中国航天员科研训练中心 人因工程全国重点实验室, 北京 100094)

摘要: 这是一篇材料学领域的论文。采用胶体导向剂与 Fe_3O_4 制备了磁性 LSX 分子筛原粉, 经银离子交换与水合肼还原后生成了含银原子的磁性 LSX 分子筛, 利用扫描电镜、振动样品磁强计、X 衍射分析仪、光电子能谱仪、比表面吸附仪对样品的表面形貌、磁性、物相结构、元素组成与比表面积进行了分析表征, 结果表明磁性 LSX 分子筛为 LSX 分子筛与 Fe_3O_4 的复合材料, 微孔比表面积为 $679.38 \text{ m}^2/\text{g}$, 合成时胶体导向剂较佳加入量 0.5%, 磁性随 Fe_3O_4 加入量增加而增大, 经银交换后与水合肼还原后的磁性 LSX 分子筛, 比表面积减少。

关键词: 导向剂; 磁性; LSX 分子筛; 银离子; 银原子

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.05.021

中图分类号: TQ028.15 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 05-0148-05

引用格式: 王洪亮, 张震, 张勇平. 利用导向剂法制备磁性 LSX 型分子筛及改性[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(5): 148-152.

WANG Hongliang, ZHANG Zhen, ZHANG Yongping. Preparation and modification of magnetic LSX type molecular sieve by directing agent method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(5): 148-152.

针对磁性分子筛制备, 主要采用三种方法: 第一种利用可溶性铁盐、亚铁盐与碱性溶液中加入已制备好的分子筛粉体, 在分子筛粉体上生成磁性物质^[1-3]; 第二种在利用分子筛胶体合成晶体过程中, 加入磁性介质, 然后分子筛胶体生长^[4-5]; 第三种将磁性介质合成溶液与分子筛粉体溶液混合, 经老化晶化制备磁性分子筛^[6], 但第一种合成的磁性分子筛的磁性粒子容易堵塞孔隙, 第三种方法合成的磁性分子筛结晶度较低, 主要采用第二种水热合成方法制备结晶度好、比面积大的磁性分子筛。

国内外研究学者主要报道了磁性 A 型^[1]与 X 型 (在氢氧化钠碱液中制备的氧化硅与氧化铝摩尔比为 2~3 的 X 型分子筛)^[3] 分子筛制备,

LSX 分子筛 (在氢氧化钠与氢氧化钾混合碱液中, 制备的氧化硅与氧化铝摩尔比为 2 的低磁 X 型分子筛) 吸附容量比 A 型与 X 型分子筛高, 由于 LSX 在制备时需要在钠钾混合溶液中进行, 制备时老化晶化条件苛刻, 针对磁性 LSX 型分子筛的制备尚未见相关报道。本研究利用胶体导向剂与磁性四氧化三铁, 在一定老化与晶化条件下, 制备出高吸附容量、比表面积大的磁性 LSX 型分子筛, 经银离子交换改性后, 在还原剂水合肼作用下, 沸石中银离子转化为银原子, 制备了新型含银原子磁性 LSX 型分子筛。磁性 LSX 型分子筛原粉可用于重金属离子吸附, 含银原子磁性 LSX 型分子筛可净化汞、碘等有害气体, 利用磁介质易将磁性 LSX 型分子筛分离。

收稿日期: 2022-11-21

基金项目: 人因工程国家重点实验室基金资助 (HFNKL2023WW03)

作者简介: 王洪亮 (1987-), 男, 硕士, 副研究员, 从事沸石分子筛、碳分子筛与矿物材料研制。

1 材料与试剂

1.1 材料与仪器

四氧化三铁、硝酸银、氢氧化钠、氢氧化钾、水合肼、水玻璃、氢氧化铝。商业化LSX原粉实验室自制。

高温炉，型号SX-6-12；扫描电镜，型号FEI Quanta200；振动样品磁强计，型号SQUID-VSM；XRD衍射分析仪，型号D8ADVANCE；XPS光电子能谱仪，型号ESCALAB250XI；比表面吸附仪，型号SORPMAX。

1.2 制备与改性实验

1.2.1 胶体导向剂制备

按照实验配方 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=20$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=0.75$ 、 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2.0$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)=3.25$ 进行混胶，在室温下密封老化24 h后，制备的胶体导向剂备用。

1.2.2 磁性LSX型分子筛制备

按照1.2.1中实验配方制备混合溶液，将0~1%胶体导向剂与0.5%~5% (Fe_3O_4 质量占混合胶体溶液的质量百分数) Fe_3O_4 粉加入到混合胶体溶液中，在60℃老化20 h、100℃晶化2 h，洗涤过滤得磁性低硅(LSX)分子筛原粉，参照GB 6287—1986标准测试静态吸附水。在交换温度为70℃、浓度为0.1 mol/L的硝酸银溶液中交换4 h，得含银离子磁性LSX型分子筛；将0.2 g含银离子磁性LSX型分子筛，加入到10 mL水合肼与20 mL水的混合溶液中，在60℃还原10 h，得含银原子的磁性LSX型分子筛。

2 结果与分析

2.1 磁性LSX原粉静态水吸附量

通过改变胶体导向剂与 Fe_3O_4 加入量，合成磁性LSX原粉的静态水吸附量见表1。

表1 磁性LSX原粉静态水吸附量
Table 1 Static water adsorption capacity of magnetic LSX raw powders

编号	1	2	3	4	5	6	7
胶体导向剂加入量/%	0	0.5	1	1.5	0.5	0.5	0.5
Fe_3O_4 加入量/%	0	0	0	0	1	3	5
25℃/75%Rh吸水量/%	30	30.6	26.9	12.3	25.3	20.1	17.7

注：1号样品为商业化LSX粉体，无磁性，用于性能对照。

由表1可知，粉体导向剂加入量为0.5%，吸水量提高到30.6%；导向剂加入量大于0.5%时，吸水性能随导向剂加入量增加，吸水性能明显下降。固定导向剂加入量为0.5%， Fe_3O_4 加入量为1%、3%、5%时，随 Fe_3O_4 加入量增加吸水性能下降，这主要是由于 Fe_3O_4 不吸水，随 Fe_3O_4 含量增加，磁性LSX粉体产品中 Fe_3O_4 含量比例增加，吸水性能下降。

2.2 磁性LSX原粉扫描电镜分析

磁性LSX原粉扫描电镜图见图1、2。

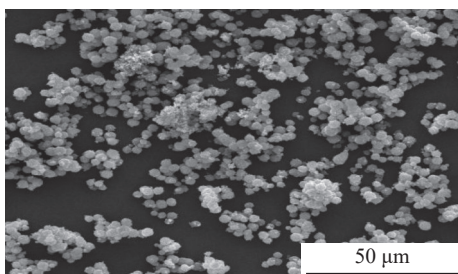


图1 磁性LSX的SEM (放大2 000倍)
Fig.1 SEM of magnetic LSX (2 000 times magnification)

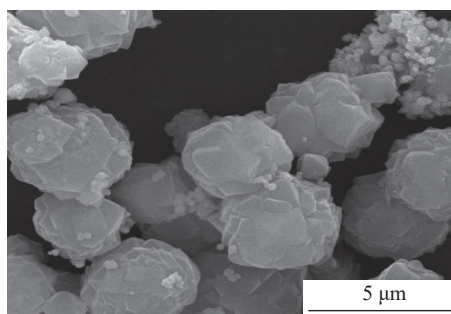


图2 磁性LSX的SEM (放大20 000倍)
Fig.2 SEM of magnetic LSX (20 000 times magnification)

对比图1、2，LSX型分子筛晶体为八面体结构，棱角清晰；生成的LSX型分子筛颗粒相互粘连， Fe_3O_4 颗粒分布不均匀，多数与LSX型分子筛表面通过界面结合^[6]，少部分颗粒聚集严重。

2.3 磁性分析

制备的磁性LSX型分子筛磁性分析结果见图3与表2。

由图3可知，三种磁性材料磁滞回线是一条通过原点的曲线，说明具有超顺磁性，饱和磁场

占据在八面沸石笼中，减小了分子筛的孔径与氮气分子的传输孔道，孔容易发生阻塞^[11]；还原后生成的银原子磁性LSX，其微孔比表面积进一步减少，这是因为银原子容易聚集，生成了粒径较大的团聚体，形成中孔与大孔，制备的银原子磁性LSX比表面积为384.07 m²/g。

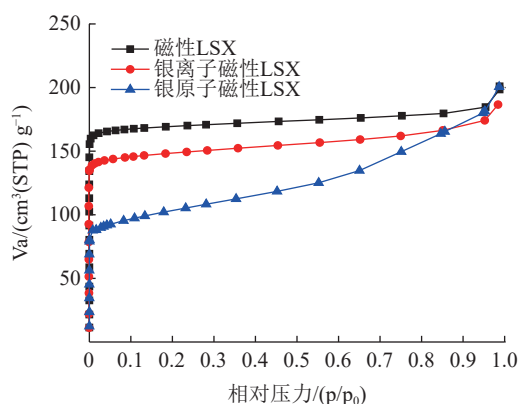


图7 磁性LSX型分子筛相对压力与吸附量关系(77 K液氮)

Fig.7 Relationship between relative pressure and adsorption capacity of magnetic LSX molecular sieve (77 K liquid nitrogen)

表3 磁性LSX型分子筛的拟合参数与比表面积

Table 3 Fitting parameters and specific surface area of magnetic LSX molecular sieve

名称	拟合截距/ mL	拟合斜率/ mL	拟合系数	微孔比表面积 S/(m ² /g)
磁性LSX原粉	-2.35×10 ⁻⁶	0.006 42	0.999 77	679.38
含银离子的磁性LSX	-2.41×10 ⁻⁶	0.007 39	0.999 83	590.18
含银原子的磁性LSX	2.06×10 ⁻⁶	0.011 35	0.999 97	384.07

3 结论

(1) 采用胶体导向剂法制备的磁性LSX分子筛为LSX分子筛与Fe₃O₄复合材料，两者通过界面结合，微孔比表面积为679.38 m²/g，合成时胶体导向剂较佳加入量0.5%，磁性随Fe₃O₄加入量增加而增大。

(2) 水合肼可将磁性LSX分子筛中交换的银离子转化为银原子，经银交换后与水合肼还原后的磁性LSX分子筛，比表面积减少。

(3) 后续可利用磁性分子筛开展重金属吸附实验，并采用银改性的磁性分子筛开展汞、碘净化实验。

参考文献：

- [1] 曹吉林, 闫栋梁, 刘秀伍, 等. 磁性4A沸石制备及其对水中氯乙酸吸附[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(5):400-407.
CAO J L, YAN D L, LIU X W, et al. Preparation of magnetic 4A zeolite and its adsorption of chloroacetic acid in water[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2008, 24(5):400-407.
- [2] 曹研彦. 4A磁性分子筛的制备及吸附性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2016.
CAO Y Y. Preparation and adsorption properties of 4A magnetic molecular sieves [D]. Taiyuan: North Central University, 2016.
- [3] 王维清, 冯启明, 董发勤, 等. 磁性5A沸石的制备及其性能[J]. 功能材料, 2010, 41(1):26-28.
WANG W Q, FENG Q M, DONG F Q, et al. Preparation of magnetic 5A zeolite and its properties[J]. Functional Materials, 2010, 41(1):26-28.
- [4] 杨建利, 杨小刚, 李刚, 等. 超声法制备磁性分子筛及其性能研究[J]. 应用化工, 2019, 48(5):1099-1102.
YANG J L, YANG X G, LI G, et al. Preparation of magnetic molecular sieves by ultrasonic method and study of their properties[J]. Applied Chemical Engineering, 2019, 48(5):1099-1102.
- [5] 彭巧玲, 成岳, 胡星. 磁性ZSM-5分子筛的合成及吸附性能研究[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(11):25-28.
PENG Q L, CHENG Y, HU X. Synthesis and adsorption properties of magnetic ZSM-5 molecular sieves[J]. Chinese Ceramics, 2014, 50(11):25-28.
- [6] Nah I W, Hwang K Y, Shul Y G. A simple synthesis of magnetically modified zeolite[J]. Powder Technology, 2007, 177(2):99-101.
- [7] Wu Y, Li C, Bai J, et al. The fabrication of porous 4A-zeolite-supported Ag nanoparticles catalysts and its catalytic activity for styrene epoxidation[J]. Results in Physics, 2017, 7: 1616-1622.
- [8] Muhammad J K, Suriya K Kamyar S, et al. Green synthesis and characterization of pullulan mediated silver nanoparticles through ultraviolet irradiation [J]. Materials, 2019, 12(15): 2382-2393.
- [9] Maolin Pang, Jiangyong Hu, Hua Chun Zeng. Synthesis, morphological control, and antibacterial properties of hollow/solid Ag₂S/Ag heterodimers[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132:10771-10785.
- [10] J F Moulder, W F Stickle, P E Sobol, et al. Handbook of X

ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, physical electronics[J]. Inc. , Eden Prairie, Minnesota, 1995.

[11] Hernandez M A, Rojas F, Lara V h. Nitrogen-sorption characterization of the microporous structure of clinoptilolite-type zeolites[J]. *Journal of Porous Materials*, 2000, 7:443-454.

Preparation and Modification of Magnetic LSX Type Molecular Sieve by Directing Agent Method

WANG Hongliang¹, ZHANG Zhen², ZHANG Yongping²

(1.Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, China National Engineering Research Center for Utilization of Industrial Minerals, Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MNR, Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource in Henan Province, Zhengzhou 450006, Henan, China; 2.National Key Laboratory of Human Factors Engineering, China Astronaut Research and Training Center, Beijing 100094, China)

Abstract: This is an article in the field of materials science. Magnetic LSX molecular sieves were prepared by colloidal directing agent and Fe_3O_4 . After silver ion exchange and hydrazine hydrate reduction, magnetic LSX molecular sieves containing silver atoms were prepared, the surface morphology, magnetic properties, phase structure, elemental composition and specific surface area of the samples were characterized by scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometer, X-ray diffraction analyzer, photoelectron spectroscopy and specific surface adsorption instrument. The results showed that magnetic LSX molecular sieve is the composite material of LSX molecular sieve and Fe_3O_4 . The micropore specific surface area was $679.38 \text{ m}^2/\text{g}$. The optimum dosage of colloidal guide agent was 0.5%. The magnetic properties increased with the increase of Fe_3O_4 content. The specific surface area of magnetic LSX molecular sieve reduced after silver exchange with hydrazine hydrate.

Keywords: Directing agent; Magnetic; LSX molecular sieve; Silver ion; Silver atom

(上接第 147 页)

widely used in various fields due to its advantages of high permeability, high frequency and low loss. In order to make full use of Fe, Zn, Mn and other elements in electric arc furnace dust (EAFD), Mn-Zn spinel ferrite was prepared by solid phase sintering method with alkali leaching zinc-containing EAFD as raw materials and $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ added. The effects of temperature, mass ratio ($R_{Z/M}$) and pretreatment on the synthesis and magnetic properties of Mn-Zn ferrite were investigated by XRD, SEM-EDS and VSM. The results show that with the increase of reaction temperature, the speed of inter-grain merging in the Mn-Zn ferrite increases, the magnetic saturation induction and crystal grain size increase, and the coercivity decreases. When $R_{Z/M}$ changes to 1:1.0, the magnetic saturation induction, coercivity and grain size increase. After pretreatment, the content of SiO_2 in the EAFD decreases, and the magnetic saturation strength of the synthesized manganese-zinc ferrite increases. Therefore, after pretreatment with 2 mol/L alkali solution, the performance of manganese-zinc spinel ferrite synthesized at the condition of mass ratio 1:1.0 and calcination temperature $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ is the best. Its saturation magnetic induction intensity (M_s) is 17.902 emu/g , and coercivity (H_c) is 3.21 kA/m .

Keywords: Metallurgical engineering; Electric furnace dust; Spinel ferrite; Solid-phase sintering method; Magnetic properties