

从风化岩残积土固废中回收高岭土及制备 ZSM-5 分子筛的研究

戴若丁¹, 李五中², 陈进¹, 霍苗苗^{1*}, 柴青平¹

1. 鞍钢集团矿业设计研究院, 辽宁 鞍山 114000;
2. 惠州交投阳光绿色石场有限公司, 广东 惠州 516000

中图分类号: TD973+.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)04-0114-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.07.007

摘要 以广东省惠州市某矿山风化花岗岩残积土固体废弃物为原料, 采用水热法合成了 ZSM-5 分子筛。首先采用水力旋流器回收风化岩中的高岭土, 并采用还原-络合法对其进行化学除铁。然后对除铁后的高岭土进行热活化处理, 以 TPAOH 为模板剂, 水热法合成了 ZSM-5 分子筛。采用 TEM、XRD 和 N₂ 吸附-脱附法对样品进行了表征, 结果表明, 合成的 ZSM-5 分子筛结晶度好, 孔道规整, 具有一定的介孔结构。

关键词 固废; 选矿; 分子筛; 孔结构

前言

结晶铝硅酸盐沸石类分子筛(ZSM-5)由硅氧四面体组成, 骨架可调易变, 具有独特的三维孔道结构、高比表面积和良好的水热稳定性等优点。ZSM-5 独特的孔道结构使其广泛用作吸附材料及催化材料, 在石油化工、煤化工、精细化工和环保等多个领域都表现出优良的性能^[1-3]。广东惠州地区采石场风化花岗岩及残积土排放量巨大, 这些残积土由花岗岩中的长石风化而成^[4,5], 其细粒级的主要成分为 SiO₂ 和 Al₂O₃, 其硅铝比接近 1.5, 可用来合成低硅铝比的分子筛。目前, 针对这类风化岩的矿山固体废弃物, 大多数研究还是停留在物化性质研究方面。曾利群等^[6]通过 X 射线荧光光谱分析(XRF)、X 射线衍射分析(XRD)和标准水泥胶砂强度测定等方法研究了利用风化花岗岩渣土制备机制砂和矿物掺和料的可行性。俞旺新等^[7]通过掺加低配比的煤矸石粉来提高路填土的强度, 改良了路填土花岗岩残积土物理力学性能。田朋飞等^[8]对沿线花岗岩残积土的风化成因、粒度特征、结构特征、路用性能、填料处治与路基病害等问题进行了研究。

本文针对矿山风化花岗岩固体废弃物利用率低的

问题, 提出利用其制备 ZSM-5 分子筛高附加值产品, 以提高矿山固废利用率。首先通过水力旋流器分级, 将细粒级的高岭土成分富集, 再通过化学除杂和热活化处理, 最后以 TPAOH 为模板剂, 水热法合成 ZSM-5 分子筛。

1 试验样品性质

试验样品为广东省惠州市龙门地区的风化花岗岩残积土, 原矿 XRD 图谱见图 1(a), 粒度组成及化学成分分析结果见表 1。综合 XRD 及化学成分分析可知,

表 1 原矿粒度组成及化学成分 /%

Table 1 Analysis of size composition and chemical composition in raw ore

粒度/mm	产率	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
+2	19.04	86.55	5.19	1.31	2.14	0.20
0.5-2	23.65	79.45	9.62	1.69	5.33	0.33
0.35-0.5	5.28	72.10	12.53	1.60	8.08	0.36
0.154-0.35	8.73	67.90	16.32	1.80	9.36	0.39
0.071-0.154	3.69	64.75	17.71	1.87	11.62	0.31
0.025-0.071	2.22	54.15	26.12	2.21	4.23	0.26
-0.025	37.39	47.40	31.49	2.39	2.63	0.23
合计	100.00	66.31	18.35	1.90	4.42	0.27

收稿日期: 2021-06-14

作者简介: 戴若丁(1963-), 男, 高级工程师, 主要从事岩土工程勘察, 矿山地质管理, 矿山固废综合利用研究等工作。

通信作者: 霍苗苗, 硕士研究生。

龙门地区风化花岗岩残积土原矿的主要矿物组成为:石英 45%、长石 20%、高岭土 30% 和云母类物质 5%。XRD 图谱显示高岭石族矿物结晶程度低,主要原因是长石风化不彻底。+0.5 mm 和 -0.025 mm 粒级产品的 XRD 分析结果如图 1(b-d)所示。XRD 图谱显示,+2 mm 粒级产品主要成分为石英,并伴生有长石。由

粒度及化学成分分析结果可知,随着粒级变细,SiO₂ 含量逐渐降低,而 Al₂O₃ 含量逐渐提升,在 -0.025 mm 粒级的残积土中,Al₂O₃ 含量为 31.49%。-0.025 mm 产品主要矿相为高岭石、多水高岭石(埃洛石)以及珍珠高岭土(三种物质皆为高岭石族),伴有少量长石,高岭石含量大约为 90%。

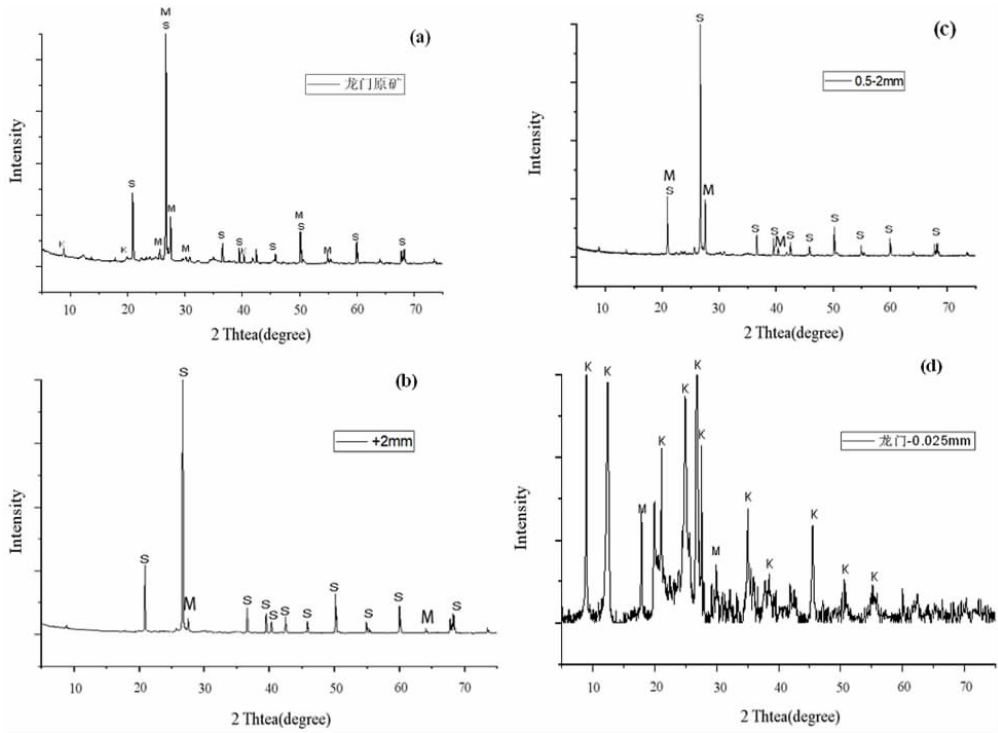


图 1 原矿及分级产品的 XRD 图谱
S:石英 M:长石 K:高岭石 (a)原矿;(b) +2 mm 产品;(c)0.5-2 mm 产品;(d) -0.025 mm 产品

Fig. 1 XRD pattern of classification products

S: silica; K: kaolin; M: microcline

2 试验结果

2.1 高岭土的提纯

风化花岗岩原矿性质研究表明,+0.5 mm 粒级粗砂中主要成分为石英和长石,高岭土主要富集在 -0.025 mm 粒级中,含量大约为 90%。因此原矿经过捣浆后可直接将粗粒级中的石英和长石除去。捣浆试验条件为:矿浆质量浓度 40%,时间 40 min,分散剂(六偏磷酸钠)用量 0.5%。试验结果如表 2 所示。

表 2 捣浆除砂试验结果 /%

Table 2 Results of sand removal

产品	产率	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
溢流	45.50	54.45	27.42	1.90	3.80	0.17
底流	54.50	88.71	4.96	1.17	2.90	0.16

从表 2 结果可知,溢流产品 SiO₂ 含量为 54.45%, Al₂O₃ 含量为 27.42%,粗砂聚集在底流,溢流中的高岭土含量大约在 52% 左右。为了进一步提纯高岭土,需对溢流产品再进行分级,选择水力旋流器进行分级,水力旋流器优点是对微细粒分级效率高和处理量大。第一段分级采用直径为 150 mm 的 FX150 旋流器分级,第二段采用直径为 25 mm 的 FX25 旋流器第一段分级溢流再进行分级。分级产品的产率及化学元素分析结果如表 3 和表 4 所示。

从表 3 中结果可以看出,经过两段水力旋流器分级后,溢流的 Al₂O₃ 含量由给矿时的 27.42% 提升至 32.73%,高岭土相对富集。K₂O 含量由 3.80% 下降至 0.87%,其原因是经过 FX25 旋流器分级后大部分长石进入底流。FX25 溢流中 Fe₂O₃ 含量为 2.25%,有相应的提高,说明铁含量也随着高岭石的富集而增加。此

时高岭土的含量在 90% 以上。FX25 溢流产品 XRD 图谱见图 2,从图中可以看出,FX25 溢流中主要矿物为高岭土,且衍射峰较强。

表 3 旋流器分级产品浓度及产率 /%

Table 3 Concentration and yield of hydrocyclone products

旋流器	产品名称	产率/%	固体浓度/%
FX150	溢流	68.98	8.22
	底流	31.02	62.65
	给矿	100.00	25.10
FX25	溢流	45.34	5.86
	底流	23.64	16.75
	给矿	68.98	9.59

表 4 旋流器分级产品的化学元素分析结果 /%

Table 4 Chemical composition of hydrocyclone products

元素 分级产品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
FX150 溢流	48.63	30.58	2.20	1.13	0.14
FX150 底流	66.87	19.83	1.70	9.72	0.28
FX25 溢流	47.31	32.73	2.25	0.87	0.24
FX25 底流	52.32	28.94	2.43	1.63	0.21

定剂 H₂C₂O₄ 共同作用下,高岭土中的铁含量降低。当 Na₂S₂O₄ 用量 2%, H₂C₂O₄ 用量 2% 时,铁含量降低到 0.53%,继续增加 Na₂S₂O₄ 用量至 3%,铁含量并没有继续下降。

表 5 除铁试验条件及结果 /%

Table 5 Conditions and results of iron removal tests

试验编号	固液比	温度/℃	W1	H1	Fe ₂ O ₃
FX25 溢流					2.25
1	1 : 5	30	1	1	1.20
2	1 : 5	30	1	2	1.12
3	1 : 5	30	2	2	0.53
4	1 : 5	30	2	3	0.55
5	1 : 5	30	3	2	0.55

注:W1 和 H1 分别为 Na₂S₂O₄ 和稳定剂 H₂C₂O₄ 的用量(%)。

2.2 ZSM-5 分子筛制备研究

2.2.1 试验原料

高岭土 ($w_{SiO_2} = 47.31\%$, $w_{Al_2O_3} = 32.73\%$, TC-2 级,产率 20.62%) 由广东惠州地区风化花岗岩残积土中提纯而得。正硅酸乙酯为化学纯,由国药集团化学试剂有限公司购得,氢氧化钠为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司购得,TPAOH 浓度为 25%,阿拉丁化学试剂)。

2.2.2 ZSM-5 分子筛合成

取 20 g 提纯后的高岭土置于马弗炉中,900 ℃ 下进行焙烧 3 h 处理。使其结构中有序的硅铝转化为具有化学活性的无定形硅铝^[11,12]。在 40 ℃ 下,去离子水中加入一定量的偏高岭土,搅拌下加入正硅酸乙酯。加入 NaOH,最后缓慢加入模板剂 TPAOH 反应体系中的各组分的摩尔比为: $n_{SiO_2} : n_{Al_2O_3} : n_{TPAOH} : n_{NaOH} : n_{H_2O} = 1 : 0.012 : 0.3 : 0.10 : 25$ 。水浴条件下搅拌 12 h 后,将混合液转入反应釜中,180 ℃ 下晶化 24 h。晶化后的产品经抽滤,洗涤后 110 ℃ 干燥 10 h,干燥后的固体产品置于马弗炉中 550 ℃ 煅烧 5 h,得到 ZSM-5 分子筛。

2.3 分子筛 ZSM-5 的表征

2.3.1 XRD 表征

首先对合成所得的分子筛进行 XRD 测定,其结果如图 3 所示。从图中可以看出,在 $2\theta = 7.9^\circ, 8.7^\circ, 14.7^\circ, 22.9^\circ, 23.2^\circ$ 和 23.8° 处为 ZSM-5 分子筛的特征峰,并且衍射峰的强度较大,说明分子筛的结晶度较好。

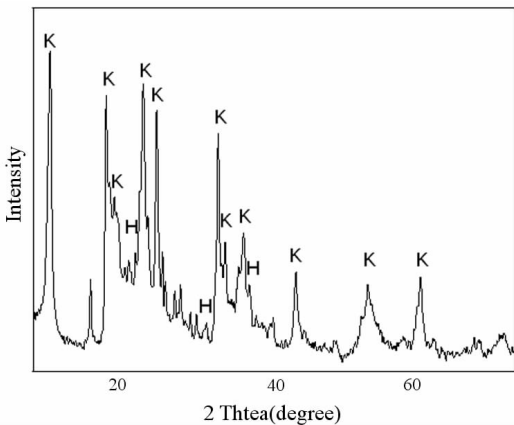


图 2 FX25 旋流器溢流产品的 XRD 图谱 K: 高岭土;H: 赤褐铁矿

Fig. 2 XRD pattern of FX25 hydrocyclone overflow K: kaolin; H: hematite

由图 2 的物相分析结果可知,FX25 溢流产品中铁主要以三价铁的形式存在,又因为其粒度细,采用高梯度磁选法除铁效果不好,因此采用还原-络合法对 FX25 溢流产品进行除铁处理。还原剂为 Na₂S₂O₄,络合剂为 H₂C₂O₄,其原理是用 Na₂S₂O₄ 将 Fe³⁺ 还原成 Fe²⁺, Fe²⁺ 与 C₂O₄²⁻ 络合成溶于水的 [Fe(C₂O₄)₂ · H₂O]²⁻,进而通过滤液除去^[9,10]。试验条件和结果如表 4 所示。从表中可以看出,在还原剂 Na₂S₂O₄ 和稳

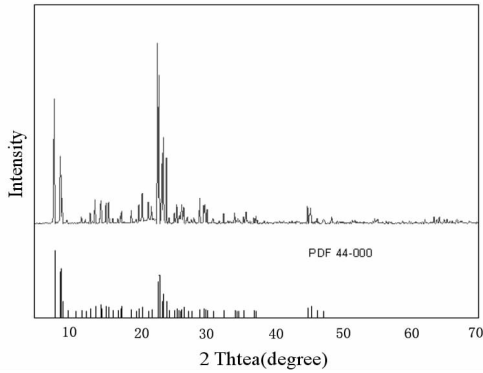


图3 ZSM-5 分子筛 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of ZSM-5 molecular sieve

2.3.2 TEM 表征

图4给出了ZSM-5分子筛的透射电镜(TEM)结果。从图4中可以看出,合成的ZSM-5分子筛形貌相似并且规整,可以清晰的看到材料中较为规整的孔道结构。

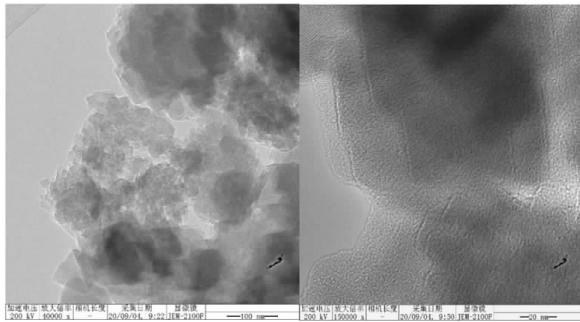


图4 ZSM-5 分子筛 TEM 图

Fig. 4 TEM photographs of ZSM-5 molecular sieve

2.3.3 孔结构参数

利用 N₂ 等温吸附和脱附测得合成的 ZSM-5 分子筛孔结构参数,如表6所示。从表中可以看出,合成的分子筛孔道主要由微孔孔容组成,平均孔径为 2.23 nm,说明分子筛中具备一定的介孔结构,符合常规 ZSM-5 分子筛孔结构。

表6 ZSM-5 分子筛孔结构参数

Table 6 Pore structure parameters of ZSM-5 molecular sieve

比表面积	孔容	微孔孔容	孔径
Surface Area	Pore volume	Micropore volume	Pore diameter
/(m ² · g ⁻¹)	/(cm ³ · g ⁻¹)	/(cm ³ · g ⁻¹)	/nm
302	0.18	0.12	2.23

3 结论

本文以广东惠州某地区风化花岗岩残积土为研究对象,在分析了其物相及化学组成后,对其进行了捣浆—旋流器分级处理,将高岭土为主要成分的硅酸盐物质提纯出来,并通过还原—络合方法对高岭土进行除铁。高岭土经焙烧活化处理后,以正硅酸乙酯为硅源,TPAOH 为模板剂,采用水热法合成了常规 ZSM-5 分子筛。合成的 ZSM-5 分子筛结晶度较好,具有规整的微孔结构。

参考文献:

- [1] WANG JQ, HUANG YX, PAN Y, et al. Hydrothermal synthesis of high purity zeolite a from natural kaolin without calcination[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2014, 199: 50-56.
- [2] YANG KEYU, YAN SIYANG, SANG YUE, et al. Construction of Hierarchical ZSM-5 Zeolites by Chelating-Alkaline Medium[J]. Materials Today Sustainability, 2021 (prepublish).
- [3] 刘粤,车庆丰,易为,等. 微介孔 Ni/ZSM-5 分子筛对甲苯催化重整的影响[J]. 可再生能源,2021,39(4):427-433.
- [4] 黄国良. 全风化花岗岩的工程特性及工程措施[J]. 科技视界,2015(15):94.
- [5] 卢党军. 我国砂质高岭土资源特点与开发利用现状[J]. 非金属矿, 2009,32(3):52-54.
- [6] 曾利群,鄢雨南,陈信峰. 深圳地区风化花岗岩渣土资源化利用试验研究[J]. 非金属矿,2020,43(5):80-83.
- [7] 俞旺新,张恩. 煤矸石粉掺量对花岗岩残积土的抗压性能研究[J]. 广西大学学报(自然科学版),2020,45(3):598-605.
- [8] 田鹏飞,简文星,宋治,等. 赣南花岗岩残积土基本物理特性与路用性能研究[J]. 公路交通科技,2020,37(9):41-49.
- [9] 陈国华. 二氧化硫脲对高岭土增白试验分析[J]. 化工管理,2019(33):25-26.
- [10] 郭春雷,王维维,金海龙,等. 高岭土除铁增白研究进展[J]. 现代矿业,2019,35(1):96-101.
- [11] LI Y, SUN H, FENG R, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite from diatomite for fluid catalytic cracking(FCC) application[J]. Applied Petrochemical Research, 2015, 5(4): 347-353.
- [12] PAN F, LU X, ZHU Q, et al. Direct synthesis of HZSM-5 from natural clay[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(7): 4058-4066.

Investigation on Recycling of Kaolin from Solid Waste in Weathered Rock and Preparation of ZSM-5 Molecular Sieve

DAI Ruoding¹, LI Wuzhong², CHEN Jin¹, HUO Miaomiao^{1*}, CHAI Qingping¹

1. Ansteel Group Mining Design and Research Institute, Anshan 114000, Liaoning, China;

2. Huizhou Transportation Investment Sunshine Green Stone Field Co., Ltd. Huizhou 516000, Guangdong, China

Abstract: ZSM-5 molecular sieve was synthesized by water heat from a weathered rock in Huizhou, Guangdong Province. Firstly, the kaolin from the weathered rock was recovered by beneficiation. Reduction-complexation method was used to chemically remove iron from it. Next the kaolin was thermally activated and ZSM-5 molecular sieve was synthesized by hydrothermal method using TPAOH as a template. The samples were characterized by TEM, XRD and N₂ adsorption-desorption. The results showed that the ZSM-5 molecular sieve had a certain mesoporous structure, good crystallinity and regular pores.

Key words: solid waste; mineral processing; molecular sieve; pore structure

引用格式:戴若丁,李五中,陈进,霍苗苗,柴青平.从风化岩残积土固废中回收高岭土及制备 ZSM-5 分子筛的研究[J].矿产保护与利用,2021,41(4):114-118.

Dai RD, Li WZ, Chen J, Huo MM and Chai QP. Investigation on Recycling of Kaolin from solid waste in weathered rock and preparation of ZSM-5 molecular sieve[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(4): 114-118.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn