

文章编号: 0253-9993(2005)01-0118-04

蒸汽相中煤矸石自转变合成 AI-MFI 型吸附剂

秦 华, 徐 岩

(黑龙江科技学院 资源与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150027)

摘 要: 以煤矿的废弃物煤矸石为原料, 研究了 373 ~ 400 K 温度范围内, 煤矸石在乙胺和水的蒸汽相中自转变合成了纯度、结晶度均较高的 AI-MFI 型吸附剂的过程, 并对其吸附性能做了初步研究, 用氮吸附静态容量法 (BET) 测得该矸石基吸附剂的氮吸附等温线、比表面积和孔分布曲线。用 XRD 和孔隙率等手段对所得的 AI-MFI 型吸附剂进行表征。通过 AI-MFI 型吸附剂对苯酚的吸附实验, 给出 AI-MFI 型吸附剂对它的吸附等温线。实验结果表明: 由煤矸石在蒸汽相中自转变合成的 AI-MFI 型吸附剂颜色为灰白色, 有较好的吸附性能。并指出合理的吸附温度、大的比表面积对提高矸石基吸附剂的吸附量都是有效的。

关键词: 煤矸石; AI-MFI 型吸附剂; 蒸汽相法

中图分类号: TQ424.25

文献标识码: A

Study on AI-MFI-type adsorbent by self-transformation of gangue in a vapor phase

QIN Hua, XU Yan

(Institute of Resource and Environment Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027, China)

Abstract: The gangue was used as raw in this experiment to study the process that the AI-MFI-type adsorbent with high crystallinity and purity was synthesized by self-transformation of gangue in vapor phase of ethylamine and water at a range of 373 ~ 400 K. and the preliminary study on its adsorption feature was made. The adsorption properties of the gangue-based were characterized by adsorption isotherm, specific surface area and pore distribution with the help of N₂ adsorption. The AI-MFI-type adsorbent was investigated with XRD and small-opening consideration etc. And the adsorption isotherm of it to phenol was obtained. Results indicated that the AI-MFI-type adsorbent synthesized from the transformation process was gray and had better adsorption. The paper pointed out that the proper adsorb temperature and larger specific surface area were effective means to increase the adsorption of the gangue-based adsorbent.

Key words: gangue; AI-MFI-type adsorbent; vapor-phase method

AI-MFI 型吸附剂是一种骨架部分被铝取代的结晶硅铝酸盐沸石 (MFI 是国际沸石协会使用的具有特定晶型的沸石三字母代码), 具有比表面积大、水热稳定性高、微孔丰富均一等特性, 已被广泛用作催化剂、吸附剂、离子交换剂和新型功能材料。煤矸石是我国排放量最多的工业废渣, 其累计堆积量已经超过 30 Mt, 而且正以 1.5 Mt/a 的速度增长。因此煤矸石的综合处理已成为人们非常关注和亟待解决的问题。利用煤矸石中的主要成分硅铝酸盐作原料, 添加一定量的其它物质进行处理, 利用蒸汽相法可以合成 AI-

收稿日期: 2004-09-22

基金项目: 黑龙江省鸡西市科技基金资助项目 (04-07)

作者简介: 秦 华 (1967-), 女, 辽宁庄河人, 硕士研究生, 副教授。Tel: 0451-88036105, E-mail: qinhua0966@163.com

MFI 型吸附剂. 合成 AI- MFI 型吸附剂的研究在国外兴起较早, 在我国却鲜有报道. 根据文献和笔者的研究, 对煤矸石合成 AI- MFI 型吸附剂的方法产品表征及应用、产品形貌控制进行了研究.

1 煤矸石与 AI- MFI 型吸附剂组成的比较

AI- MFI 型吸附剂其化学式可以表示为: $M_2/nAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, 其中 M 为金属离子, 人工合成时通常为 Na 和 K, n 为金属离子的化合价, x 为 SiO_2 的分子数, 也可以称为 Al_2O_3/SiO_2 摩尔比, 即硅铝比, y 为 H_2O 的分子数. 各种类型硅铝酸盐型吸附剂的差别表现在化学组成和结构方面, 其中最主要的是硅铝比的不同. 煤矸石属高岭岩, 是采煤过程中的废料, 煤矸石一般呈棕褐色 - 棕灰色 - 黑褐色块状结构^[1], 分析结果见表 1. 煤矸石和硅铝酸盐型吸附剂在组成上的相似, 为煤矸石转化成 AI- MFI 型吸附剂提供了可能.

表 1 试验原料煤矸石的主要成分

Table 1 Test primary components of material gangue							%
$w(Al_2O_3)$	$w(SiO_2)$	$w(TiO_2)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(K_2O)$	$w(Na_2O)$
40.12	42.86	1.15	0.85	0.12	0.068	0.086	0.08

2 实验部分

2.1 煤矸石合成 AI- MFI 型吸附剂

(1) 煤矸石粉样的制备 将选择好的成分适宜的煤矸石和添加物一起进行破碎细磨, 使其通过 320 目的筛子, 把细粉样在一定温度下进行焙烧, 得到活化煤矸石颗粒.

(2) 多孔活化煤矸石的合成 活化后的煤矸石颗粒气孔率不大, 为了得到大的气孔率, 还要其粉碎至通过 100~200 目筛, 在温度为 560 °C 下进行热分相. 分相后在 3 mol/L 的 HCl 中于 90 °C 条件下进行酸浸析, 当浸析到 12 h 时, 形成酸溶与不溶的两相. 经过滤后, 将沉淀烘干, 即得比表面积大、吸附效果好的多孔活化煤矸石白色微球型颗粒.

(3) 蒸汽相法合成 AI- MFI 型吸附剂 本蒸汽相法合成法采用挥发性的 SDA (结构导向剂), 比如 EDA (乙二胺), 或是 EDA 与 Et_3N (乙三胺) 等. 将它们的水溶液放在反应釜的底部, 有机胺占釜底溶液的 82%~90%. 反应物煤矸石粉末位于液面的上方, 两者不直接接触, 在反应温度下, 煤矸石粉末在水和挥发性的 SDA 蒸汽相中结晶, 这种方法被称为 “Vapor - phase transport”, 简称 VPT. 晶化温度控制在 373~400 K 温度范围内, 一般需 120~168 h 完成^[2], 如图 1 所示.

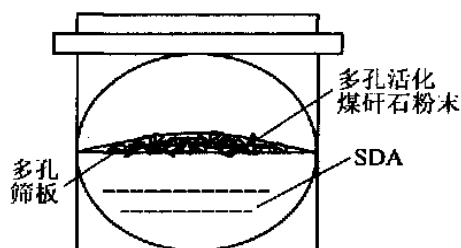


图 1 蒸汽相法合成 AI- MFI 型吸附剂反应

Fig. 1 Reaction that synthesis AI- MFI type adsorbent by vapor-phase method

2.2 产品的表征及应用

(1) AI- MFI 型吸附剂比表面的测定 分别取 1 mg 蒸汽相法合成的 AI- MFI 型吸附剂和 1 mg MFI 型沸石样品, 用氮静态吸附容量法 (BET) 测定其比表面积^[2]. 使用 ASAP2400 自动物理吸附仪, 在 1.33 Pa, 260 °C 脱气活化 6 h, 然后对试样进行对比测定, 用 Langmuir 方法计算比表面积, 结果见表 2, 3.

表 2 用 BET 法测定的比表面积

Table 2 Specific surface area measured by BET method		
项 目	MFI 型沸石样品	AI- MFI 型吸附剂
比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	900	850
孔体积/ $mL \cdot g^{-1}$	1.20	1.14
孔半径/nm	12	10

表 3 AI-MFI 型吸附剂的 N_2 吸附曲线数据Table 3 Data of N_2 adsorption curve of AI-MFI-type adsorbent

相对压力 (p/p_0)	0.05	0.12	0.21	0.28	0.51	0.85	0.96	1.00
吸附量/ $mg \cdot g^{-1}$	210	240	270	310	420	430	435	438

(2) 吸附剂孔径分布曲线的绘制 从上述测定中得到的 AI-MFI 型吸附剂的孔径分布曲线如图 2 所示。

(3) 吸附剂的晶相分析 样品的物相采用日本理学 D-MAX / -A 型自动衍射仪摄取 X 射线粉末衍射谱 (XRD) 进行鉴定^[3]。条件为: Cu K α 辐射 ($\lambda = 0.154\ 18\ nm$), Ni 滤波, 管压 30 kV, 管流 20 mA, 扫描范围 $5 \sim 35^\circ$, 如图 3 所示。

(4) AI-MFI 型吸附剂对苯酚的吸附实验 在 2 个 100 mL 的锥形瓶中, 分别放入准确称量的 5 g 本实验蒸气相法制备的 AI-MFI 型吸附剂和 MFI 型沸石样品, 然后加入 50 mL 苯酚溶液, 在设置的温度下振荡 5 h, 使其达到吸附平衡, AI-MFI 型吸附剂和 MFI 型沸石样品用重量法测定, 溶液苯酚浓度用 751 型分光光度计测定, 测得的苯酚吸附等温线如图 4 所示。

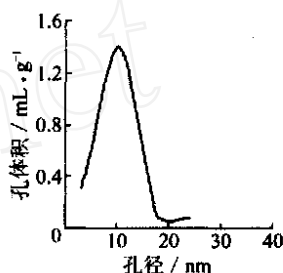


图 2 AI-MFI 型吸附剂的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore distribution curve of AI-MFI-type adsorbent

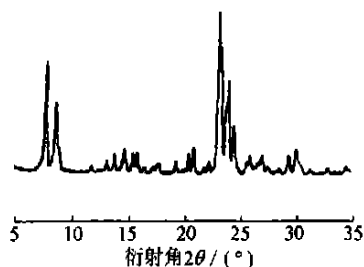


图 3 在蒸汽体系中样品的 XRD 谱

Fig. 3 Typical XRD patterns of the samples reacted with the vapor-phase

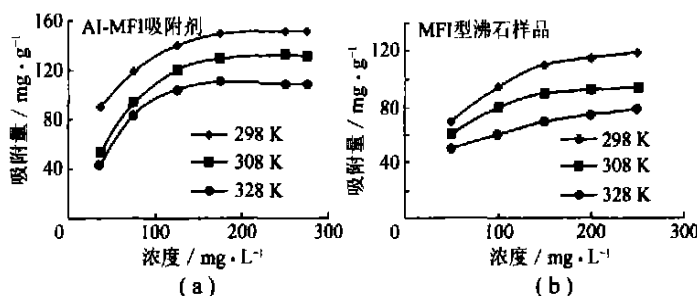


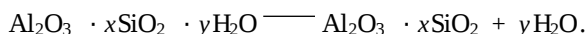
图 4 AI-MFI 吸附剂和 MFI 型沸石样品的苯酚吸附等温线

Fig. 4 Isothermal for phenol adsorption of AI-MFI-type adsorbent and MFI-type zeolite sample

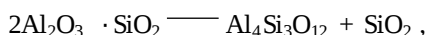
3 结果和讨论

3.1 煤矸石焙烧温度的确定

由图 3 可知, 煤矸石在 349 K 处有一个吸热峰, 煤矸石吸热脱去物理吸附水。煤矸石在 849 K 处有一个吸收峰, 煤矸石的主要成分高岭石吸热脱去结晶水, 结构上发生变化, 即



煤矸石中高岭石转化为无定型硅酸铝, 煤矸石的焙烧温度要大于 849 K, 以除去其中的有机质, 达到增加白度的目的, 同时进行物相转变使其中的高岭石矿物分解成高活性的偏高岭石。一般温度不超过 1 000, 否则偏高岭石结构将变成尖晶石结构, 其化学变化为



这样原料中的 Si, Al 就失去了反应活性。焙烧实质上就是其脱碳及活化的过程, 活化后煤矸石粉末的 SiO_2/Al_2O_3 在 2 左右, 时间为 1~2 h。

3.2 蒸气相中煤矸石自转变合成 AI-MFI 型吸附剂的机理探讨^[4]

由于在自转变合成 AI-MFI 型吸附剂的过程中, 液固相不直接接触, 晶化前后样品硅铝比不变, 可认为蒸气相法属于固相晶化过程, 在此过程中, 乙二胺或三乙胺先形成有机物的自组装体, 高活性的偏高岭

石在自组装体与溶液相界面处反应合成 AI - MFI 型吸附剂基体, 在自组装体的模板作用下形成 AI - MFI 型吸附剂基体与有机物复合体, 将有机模板去除后即可得到特定的孔腔骨架结构的 AI - MFI 型吸附剂。

3.3 由 XRD 谱图鉴定 AI - MFI 型吸附剂的晶型

蒸气相合成 AI - MFI 型吸附剂只有反应超过一定时间才能合成。在晶化温度范围内温度愈高, 反应时间愈长对合成愈有利。由 AI - MFI 型吸附剂的 XRD 谱图 (图 4) 可知, 在 368 K 以上晶化可以得到 AI - MFI 型吸附剂。具有 5 条特征衍射峰 (7.95, 8.89, 23.18, 23.32 和 24.5°), 且没有杂晶峰, 利用 XRD 可以方便地鉴定其晶型、种类。还可以判断产品的结晶度, 按 Mintova 等的方法, AI - MFI 型吸附剂的结晶度定义为, 指定 5 条最强峰的面积加和与标准样品 (其结晶度为 100%) 相应的 5 条峰的面积加和之比, 即 $\alpha = (\sum A_1 2\theta = 5 \sim 40^\circ \text{ 的峰面积}) / (\sum A_2 2\theta = 5 \sim 40^\circ \text{ 的峰面积})^{[3]}$, 其中 A_1 为产品的峰面积; A_2 为标准样品的峰面积。结晶度为 94.3%, 进而推断其中 AI - MFI 型吸附剂的含量。在研究的温度和时间范围内, 温度越高, 反应时间越长, 样品的结晶度愈高。

3.4 吸附剂的吸附性能的特征

(1) 吸附等温线 由表 2 给出 AI - MFI 型吸附剂的氮吸附数据可知, 吸附等温线属于 Langmuir 型等温线。该等温线的低压部分曲线比较陡峭, 这也是吸附剂中存在微孔的特征。孔径分布曲线较尖锐, 说明孔径尺寸较集中。

(2) 对苯酚的吸附 由图 4 的吸附等温线可看到该吸附等温线是 Langmuir 型的, AI - MFI 型吸附剂比 MFI 型沸石样品的吸附量大。另外, 还可以看出, 随温度升高, 苯酚的吸附量减少。这可能是因为苯酚在水溶液中的溶解度随温度的升高而增大, 从而导致吸附量的减少。

(3) 高倍显微镜观测 AI - MFI 型吸附剂形貌并测其颗粒大小 图 5 是经过光学显微镜 (XS - 213) 观察拍摄的结果, 该照片直观地反映了 AI - MFI 型吸附剂的形貌及颗粒大小。

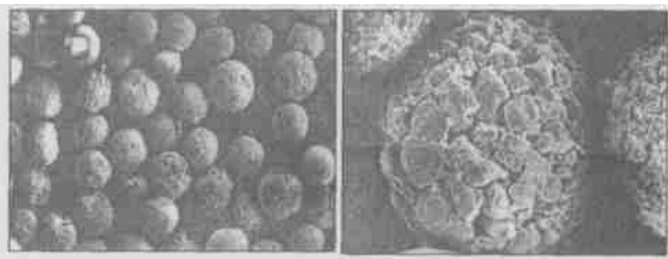


图 5 高倍显微镜观测晶体形貌

Fig. 5 High multiple microscope observe form of sample

4 结 论

- (1) 以煤矸石为原料, 采用蒸气相合成法在 373 ~ 400 K 温度范围内合成了高结晶度的 AI - MFI 型吸附剂。
- (2) 不同的处理温度、酸溶液浓度和处理时间都会对孔径、孔分布产生直接的影响。
- (3) 通过对苯酚的吸附实验可知, AI - MFI 型吸附剂对苯酚具有较好的吸附效果, 温度升高将减少 AI - MFI 型吸附剂对苯酚的吸附量。
- (4) 蒸气相法合成的 AI - MFI 型吸附剂与 MFI 型沸石样品进行了吸附性能的比较, 蒸气相法合成的 AI - MFI 型吸附剂有较好的吸附性能。
- (5) 在晶化温度范围内, 温度愈高、反应时间愈长对合成愈有利。

参考文献:

- [1] 倪 铮, 唐 颐, 华伟明. 由煤矸石制取 NaX 型沸石 [J]. 石油化工, 2000, 29 (5): 336 ~ 337.
- [2] 董维阳, 任 瑜, 周伟正, 等. 蒸气相中含硼多孔玻璃自转变合成沸石 [J]. 化学学报, 2003, 61 (2): 251.
- [3] 贾立胜, 田 震. 以煤矸石为原料合成 Y 型沸石 [J]. 非金属矿, 2002, 25 (4): 29 ~ 31.
- [4] 张 昭, 彭少方, 刘栋昌. 无机精细化工工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.