



矿料活化方式对有色金属锡矿尾矿合成 ZSM-5 的影响

张鹏举¹, 韦夏夏¹, 黄太铭¹, 李晓辉³, 黄颖³, 杨宏斌², 阮乐¹, 唐富顺¹

(1. 桂林理工大学 化学与生物工程学院,
广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 桂林 541004;
2. 广西环境应急与事故调查中心, 南宁 530028;
3. 广西壮族自治区固体废物管理中心, 南宁 530028)

摘要: 采用两种不同的活化方式对锡矿尾矿进行活化, 活化矿料不需要添加其他额外硅源和铝源, 在相同的活化碱量条件下, 分别制备出不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛产物, 并以 XRD、SEM、ICP、BET、NH₃-DRIFTS 等多种物理化学手段对所得产物进行表征。结果表明: 当活化碱量均为 1.2 时, 高温碱融活化法(F-R)可制备出硅铝比为 28.10 的类球形 ZSM-5 产物, 其相对结晶度可达到 101.3%, 收率为 64.4%, 比表面积相对较高(445 m²/g); 而采用低温碱溶液活化法(LS-R)可制备出高硅铝比(90.29)的形貌规整 ZSM-5 产物, 其相对结晶度更高(达到 123.9%), 但收率和比表面积相对小(分别为 52.6%和 404 m²/g); 两种活化方式所得产物均含有 B 酸和 L 酸, 但高温碱融活化法所得产物的 B 酸量更多, 并且高温碱融活化法制备产物对尾矿中各主要元素利用率均高于低温碱溶液活化法。本工作表明, 有色金属锡矿尾矿可实现高附加值资源化及减量化利用。

关键词: 锡矿尾矿; 活化; 合成; ZSM-5

文章编号: 1004-0609(2019)-12-2888-10

中图分类号: O643.36

文献标志码: A

有色金属工业作为中国六大耗能产业之一, 在国民经济中占有重要的地位^[1], 有色金属矿山的开采产生了大量的有色金属尾矿^[2]。有色金属尾矿大多属于硅酸盐或碳酸盐矿物质, 因其粒度较细、组成复杂、内含大量有机物及有毒物质等特点, 占用了大量的土地资源, 对周边的生态环境及人们的生活造成了很大的影响^[3]。为了缓解这种由有色金属尾矿造成的环境污染问题, 有色金属尾矿的“资源化”、“减量化”及“无害化”的“三化”处理成为当下研究的重点。国家及科研人员在有色金属尾矿的利用方面做出了一定的努力, 如二次回收有价金属、用作充填建筑材料、生产高附加值产物等^[4-6]。

ZSM-5 属于高硅分子筛中重要一员, 因其独特的酸性位及择形性, 被广泛应用于吸附及催化领域^[7]。当前, 工业合成 ZSM-5 的主要原料主要为价格较高的纯化工高化学活性硅铝质原料^[8], 而纯化工硅铝质原料的生产还得依靠非纯化工原料。利用非纯化工原料生产高化学活性硅铝质原料时, 势必在生产过程中产

生大量的能源消耗及资源浪费, 同时废料的排放对环境造成一定的污染, 不符合当今绿色发展主题。若是直接以非纯化工硅铝质原料合成 ZSM-5, 一方面, 可以降低纯化工原料的消耗及生产成本, 另一方面, 可在源头上有效利用资源, 避免了生产纯化工硅铝质原料的能源消耗及资源浪费, 从而符合绿色化学化工^[9]的主题。因此, 一些研究人员以天然矿物质及部分工农业固体废弃物等非纯化工硅铝质物料合成 ZSM-5 分子筛进行了探索, 并在实验室研究中取得一定成果^[10]。徐经纬等^[11]以纯化硅藻土及高岭土分别作为合成 ZSM-5 分子筛所需硅源及铝源, 将高岭土进行高温煅烧活化后, 在 170 °C 及 48 h 晶化条件下制备出高结晶度及纯度 ZSM-5 分子筛产物, 但该工艺条件较为苛刻, 容易导致产物中石英的出现。LIU 等^[12]等以酸浸伊利石为原料, 将酸浸伊利石进行高温焙烧后用以合成 ZSM-5 分子筛, 所得产物 XRD 谱中均有明显石英特征衍射峰。VICHAPHUND 等^[13]以粉煤灰为原料, 将此粉煤灰进行酸洗除杂及高温碱融活化后, 制备出

基金项目: 广西科技计划项目(桂科 AB 16380276)

收稿日期: 2018-12-02; 修订日期: 2019-03-27

通信作者: 黄颖, 高级工程师, 硕士; 电话: 15878819876; E-mail: yingh2003@126.com;

唐富顺, 教授, 博士; 电话: 18907734789; E-mail: tfushun@163.com

不含其他杂晶相的 ZSM-5 分子筛产物。因此, 以非纯化工原料合成 ZSM-5 分子筛时, 物料前期预处理对后期所得产物产生明显影响, 若是非纯化工物料不能得到有效活化, 对控制产物纯度尤为不利。

以非纯化工硅铝质物料为原料合成高质量 ZSM-5 的关键因素在于原料的有效除杂及活化。原料的除杂一般采取酸浸法, 但此方法适用于物料中含有大量可溶于酸的碱性氧化物矿料^[14], 而对含有大量酸性及两性氧化物的物料除杂效果有限^[15]。物料中硅铝质组分的活化方式主要有高温煅烧法和碱融活化法^[16]。研究表明, 高温煅烧法适用于层状硅酸盐结构的物料^[17-18], 而对于内含大量架状晶相石英结构的物料活化效果较差, 碱融活化法则可适用于各种硅质矿料^[16, 19], 其主要原理是在高温条件下, 物料中硅质成分与 NaOH 反应, 转化为化学活性较高的硅酸钠。但碱融活化温度一般高达 500℃ 以上, 是一个高耗能产业。因此, 便需要研究人员在尾矿的利用及活化上做出进一步努力去实现活化工艺的节能化。

当前, 以非纯化工原料合成 ZSM-5 分子筛的报道大多集中在天然黏土及工农业固体废弃物方向, 如高岭土、硅藻土、粉煤灰、稻壳灰等。而以有色金属尾矿合成 ZSM-5 分子筛尚未有报道。因此, 以有色金属尾矿为原料合成 ZSM-5 分子筛的研究十分有必要。本文以广西南丹县华锡集团车河选矿厂有色金属锡矿尾矿为原料, 采用一种低耗能的低温碱溶液活化(LS-R)方法对尾矿进行活化, 并对比传统的物料直接碱融活化(F-R)方法所得活化产物进行 ZSM-5 分子筛的合成探索。主要探索了不同的活化方式对后期所得目标产物相对结晶度、收率、外形、硅铝比、比表面积及表面酸性质的影响, 并以 X 射线衍射仪(XRD)、场发射扫描电镜(SEM)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)、比表面积分析技术(BET)、NH₃ 吸附原位漫反射红外光谱(NH₃-DRIFTS)表征产物的组成与结构信息。

1 实验

1.1 材料

有色金属锡矿尾矿(广西南丹县华锡集团车河选矿厂), HCl(西陇科技股份有限公司, 36.0%~38.0%, 质量分数, AR), HNO₃(西陇化工股份有限公司, 65.0%~68.0%, AR), NaOH(天津市光复科技发展有限公司, AR), 乙醇(广东光华科技股份有限公司, ≥99.7%, AR), 四丙级溴化铵(TPABr, 天津市光复精细化工研究所, AR), 蒸馏水(实验室自制), 商品参比样

HZSM-5(晶种, 南开大学催化剂厂, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=38$, 催化剂级, 其化学式为 $2.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 91\text{SiO}_2 \cdot 18.5\text{H}_2\text{O}$)。有色金属锡矿尾矿主要组成如表 1 所示。

表 1 磨破矿料化学组成分析(ICP)

Table 1 Chemical composition of grinding slag (ICP)

Mass fraction/%					$n(\text{SiO}_2)/$
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	$n(\text{Al}_2\text{O}_3)$
87.00	5.91	1.95	0.082	0.13	25.03

1.2 原料预处理

将有色金属锡矿尾矿进行研磨处理, 得到粒径小于 74 μm 的磨破矿料, 120℃ 空气气氛条件下 12 h 干燥得到干燥磨破矿料(R), 分别以 R 为预处理起始物料, 分别对 R 进行直接高温碱融活化(F-R)和低温碱溶液活化(LS-R)处理。

1) F-R: 称取一定质量 R 与固体 NaOH 以一定的质量比例进行均匀混合, 并在 800℃ 空气氛围下进行 2 h 高温煅烧处理, 得到 F-R 固体活化矿料。

2) LS-R: 称取与 F-R 活化方法相同比例的 R 与固体 NaOH, 并添加 30 mL 蒸馏水在 100 mL 反应釜内混合, 将所得混合物料在 200℃ 反应釜内体系自生压力的条件下进行 4 h 静置热处理, 得到 LS-R 活化料液。

1.3 ZSM-5 分子筛合成

将各种活化方式(F-R 和 LS-R)所得活化矿料进行水解, 并以所得水解物料为原料, 采用向合成体系中添加乙醇(Alcohol)、有机胺(TPABr)和晶种(Seed)的水热混合导向法进行 ZSM-5 的合成, 其合成体系的物料摩尔配比为 $n(\text{SiO}_2):n(\text{Alcohol}):n(\text{TPABr}):n(\text{Seed}):n(\text{H}_2\text{O})=1:1:0.03:0.00019:104.91$ (其中, $n(\text{SiO}_2)$ 为称取的干燥磨破矿料所含硅质成分换算为 SiO₂ 物质的量)。

具体实验步骤为: 对于 F-R 所得固体活化矿料, 准确称取两份 5.00 g 固体活化矿料, 一份直接转移至 250 mL 三口烧瓶中并加入 30 mL 蒸馏水进行水解, 得到 F-R(水解)料液, 另一份转移至 50 mL 烧杯中, 加入 30 mL 蒸馏水进行搅拌水解后离心处理(离心条件: 1500 r/min, 20 min), 得到上层蓝绿色的 F-R(离心)溶液, 并将其转移至 250 mL 三口烧瓶中; 对于 LS-R 活化方式, 分别将 LS-R 活化料液及离心 LS-R 活化料液所得上层 LS-R(离心)溶液(无色, 离心条件: 1500 r/min, 20 min)转移至 250 mL 三口烧瓶中。

将上述每种活化矿料所得水解溶液和离心所得溶液分别在 45℃ 水浴条件下进行 30 min 磁力搅拌, 加

入一定量乙醇后继续搅拌 30 min, 将配置好的 TPABr 溶液采用 1 mL 针筒滴加的形式滴加至反应混合物料中, 继续搅拌 15 min, 并加入一定量晶种, 利用 HNO₃ 调节合成物料 pH 至 10.8(精密酸度计测量)后继续搅拌 2 h, 并在 45 °C 的水浴条件下进行 12 h 静置陈化处理, 待陈化完毕, 将陈化物料转移至 100 mL 内衬聚四氟乙烯的反应釜内, 在 170 °C 空气氛围下进行 24 h 晶化反应, 待反应结束, 将反应釜进行冷却, 釜内得到固体产物进行抽滤, 洗涤至中性(广泛 pH 试纸测量), 120 °C 条件下进行 12 h 干燥, 550 °C 空气氛围下于马弗炉内 4 h 煅烧处理, 即得到孔道内脱除模板剂的 Na-ZSM-5。原料预处理流程图如图 1 所示。

1.4 表征

1) 采用 X'Pert³ Powder 型多功能 X 射线衍射仪(XRD, 荷兰帕纳科公司, Cu 靶, $\lambda=1.54056\text{\AA}$)分析样品的晶体结构, 测试扫描步长为 0.02626°, 扫描速度为 0.6565°/s, 扫描范围为 5°~50°。产物相对结晶度的计算采用所合成产物 XRD 谱中 $2\theta=22.5\sim 25^\circ$ 与商业参比样品(晶种)XRD 谱中 $2\theta=22.5\sim 25^\circ$ 的峰面积之比来表示, 其中定义商业参比样品结晶度为 100%。产物的收率(r_{yield})采取式(1)进行计算:

$$r_{\text{yield}} = \frac{m_2 \times c}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 表示扣除杂质及所添加晶种后所得产物质量; c 表示所得目标产物相对结晶度, %; m_2 表示理论计算所得产物质量; 若所得目标产物相对结晶度超过 100%, 计算时则 c 为 100%。

2) 采用日立高新热场式场发射扫描电镜 SU5000(SEM)对产物外貌形状及粒度进行表征。

3) 采用四酸分解-电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)对合成前物料及产物中所含主要元素进行定量分析。

4) 采用精微高博(JW-BK300C)比表面积分析仪(BET)对所得产物比表面积及孔体积分布进行分析(静

态容量法)。样品预处理条件为 300 °C 温度下 12 h 真空干燥, 测试时在 -196 °C 条件下对 N₂ 进行吸附-脱附。

5) 采用赛默飞(ThermoFisher)IS10 傅里叶原位红外光谱仪对所得产物表面酸性进行表征, 波速范围 1000~1700 cm⁻¹, 扫描次数为 20 次, 分辨率为 16 cm⁻¹, 原位池窗片为 KBr。将少量合成产物粉末, 在 N₂ 气流(30 mL/min)中 300 °C 恒温处理 0.5 h, 降至 50 °C 后通入 1% NH₃/N₂(30 mL/min)气至吸附饱和, 切换 N₂ 气流(30 mL/min)吹扫 1 h, 以 10 °C/min 速率升温至 100 °C, 记录样品的红外光谱, 得 NH₃-DRIFTS 谱。

2 结果与讨论

2.1 合成部分

从表 1 部分对有色金属锡矿尾矿的组成分析可知, 其物料 SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比为 25.03, 满足 ZSM-5 分子筛的合成条件(SiO₂/Al₂O₃ 摩尔比大于 15)^[14]。因此本文对有色金属锡矿尾矿采用 F-R 及 LS-R 活化法对尾矿进行活化, 并进行 ZSM-5 分子筛的合成进行探讨, 所得实验结果如表 2 和图 2 所示。

对于 F-R 活化方法, 当活化碱量为 1.8(试验 1-1)时, 所得产物中出现少量丝光沸石杂质衍射峰(图 2, $2\theta=9.76^\circ$, PDF#29-1257), 当活化碱量降为 1.5 和 1.2 时(试验 1-2 和 1-3), 所得产物为纯相 ZSM-5。因此, 这表明在一定晶化条件下, 较高的活化碱量容易导致产物中丝光沸石的产生, 其原因可归结于合成体系中高含量的 Na⁺的结构导向作用, 较高含量的 Na⁺较有利于 ZSM-5 晶化过程的快速进行, 使得目标产物的结晶过程在 24 h 之前已经完成, 到了 24 h, 所生成部分动力学稳定相 ZSM-5 向热力学稳定相丝光沸石(MOR)转变^[20]。对比三者(试验 1-1/试验 1-2/试验 1-3)所得目标产物相对结晶度, 其变化不大, 但从三者所得产物相对收率来看, 活化碱量越高, 所得产物收率也越高, 其原因在于, 活化矿料时活化碱量越高, 矿料中惰性

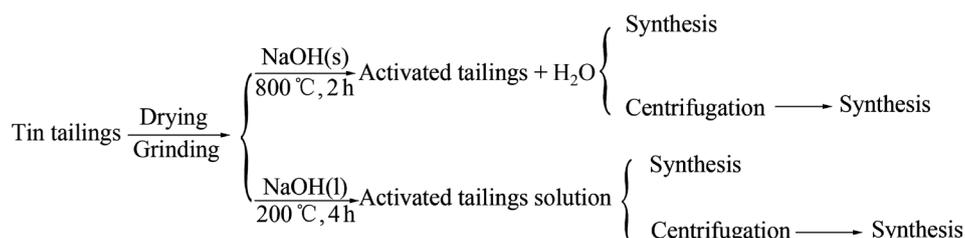


图 1 原料预处理流程图

Fig. 1 Scheme of raw material pretreatment

表 2 不同预处理方法所得产物结果

Table 2 Results of products synthesized with different pretreatment

Pretreatment	Test No.	Product	$m(\text{NaOH})/m(\text{R})$	Relative crystallinity/%	Mass of product ^① /g	Theoretical product quality/g	$r_{\text{yield}}/\%$
F-R(Hydrolyzation)	1-1	ZSM-5+MOR	1.8	86.1	1.82	1.80	87.1
F-R(Hydrolyzation)	1-2	ZSM-5	1.5	79.0	1.81	2.02	70.8
F-R(Hydrolyzation)	1-3	ZSM-5	1.2	85.1	1.83	2.30	67.7
F-R(Centrifugation)	1-4	ZSM-5	1.2	101.3	1.48	2.30	64.4
LS-R(Hydrolyzation)	1-5	ZSM-5+Mottle	1.2	74.8	1.74	2.30	56.6
LS-R(Centrifugation)	1-6	ZSM-5	1.2	123.9	1.21	2.30	52.6
LS-R(Centrifugation)	1-7	ZSM-5	1.5	100.0	1.24	2.02	61.4
LS-R(Centrifugation)	1-8	ZSM-5	1.8	100.0	1.16	1.80	64.4

① Not include mass of impurity component and seed added in synthesis system

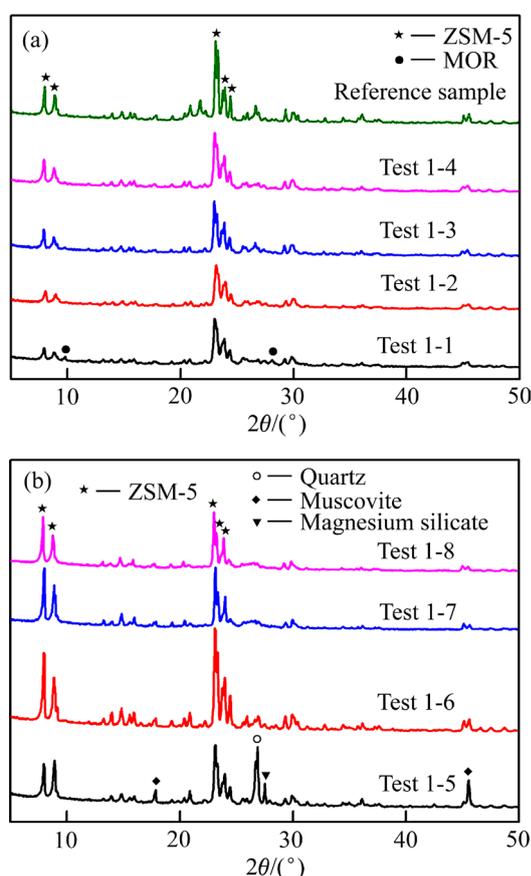


图 2 不同活化方法所得产物 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of product synthesized with different activation methods: (a) F-R; (b) LS-R

硅质成分转化为活性硅质成分越完全, 因此后期所得 ZSM-5 产物收率越高。当进一步对试验 1-3 所使用水解活化料进行离心除杂后(见试验 1-4), 所得目标产物相对结晶度迅速升高至 101.3%, 同时所得目标产物相对收率稍微有所降低, 其原因可归结于离心水解活化料液中含有更少的杂质元素, 而较高含量的杂质元素

不利于获得高结晶度 ZSM-5 产物, 收率降低的主要原因在于离心水解活化料液时损失掉部分硅质成分。

对于 LS-R 活化方法, 当活化碱量为 1.2 且活化矿料液不经离心处理, 所得产物为 ZSM-5 与其他杂晶的共混物, 将此活化矿料液进行离心除杂处理, 所得产物为相对结晶度高达 123.9% 的 ZSM-5 产物。试验 1-5 产物中出现杂晶的主要原因在于 1.2 的活化碱量未能将有色金属锡矿尾矿中的所有硅质成分完全活化, 图 2 所得产物 XRD 谱亦表明此观点, 试验 1-5 所得产物在 $2\theta=17.85^\circ$, 45.53° 处为白云母衍射峰(PDF#46-1409), $2\theta=26.70^\circ$ 处出现晶相石英特征衍射峰(PDF#46-1045), $2\theta=27.52^\circ$ 处出现 MgSiO_3 特征衍射峰(PDF#75-1720)。对比离心后不同活化碱量所得产物, 均为纯相 ZSM-5; 对于试验 1-7 及试验 1-8 所得产物, 因 $2\theta=22.5^\circ\sim 25^\circ$ 特征衍射峰明显小于参比样品, 但 $2\theta=7.5^\circ\sim 9.5^\circ$ 特征衍射峰明显高于参比样品, 所得产物特征衍射峰发生明显变化, 所以其晶面取向亦发生变化, 因此在这里定义其相对结晶度为 100.0% 以便能更真实反应产物收率。对比三者所得产物相对收率来看, 活化碱量越高, 产物收率越高, 尤其是活化碱量由 1.2 增长到 1.5, 产物收率增加了 8.8%, 但继续增长活化碱量至 1.8, 所得目标产物收率仅增加 3.0%。因此, 活化碱量对目标产物的收率产生明显的影响, 活化碱量越高, 所得目标产物收率亦越高。

2.2 不同原料预处理所得产物 SEM 表征

图 3 所示为不同活化方法所合成产物 SEM 像, 主要对产物的形貌及粒度进行表征。相对于参比晶种, 所有所得产物均具有较为规整形貌和较为均匀的粒度。由图 3(a)~(c) 可知, 产物主要由粒径约为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 的大量类球状颗粒及少数未反应的无定型物料组成;

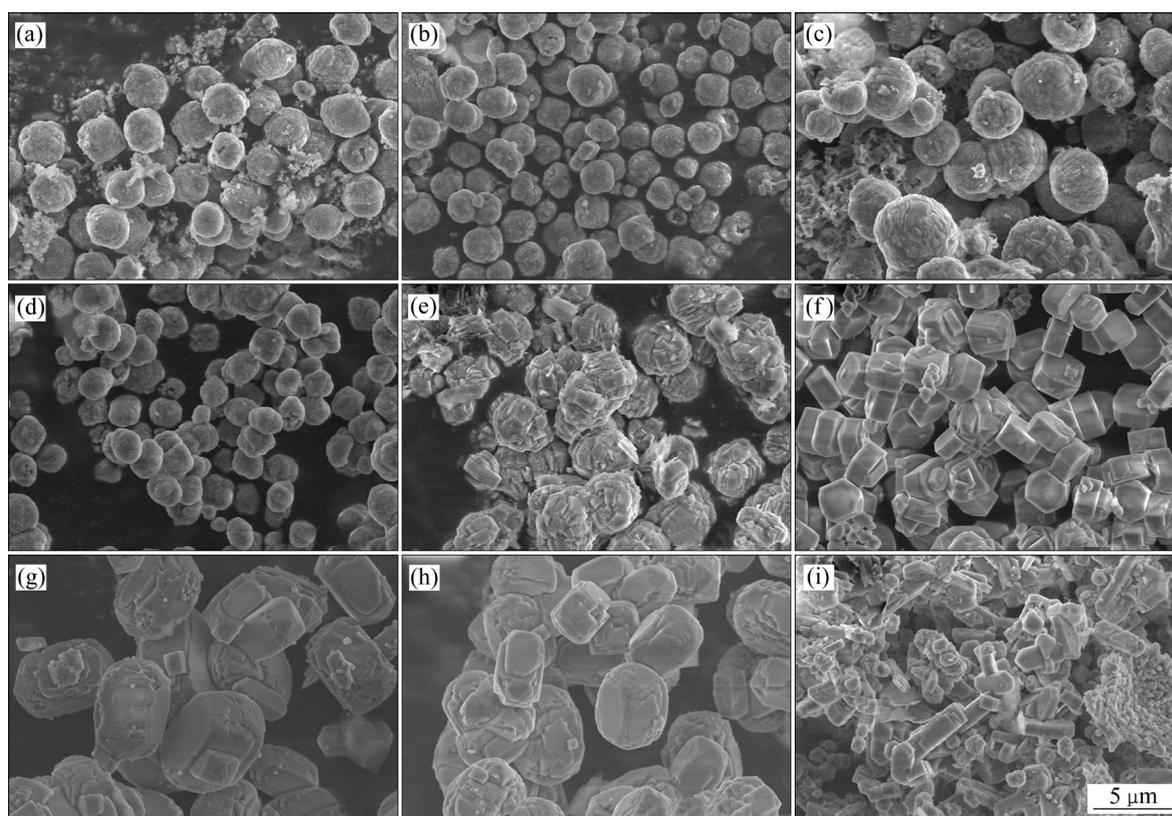


图3 不同原料预处理所得产物 SEM 像

Fig. 3 SEM images of products obtained with different pretreatments: (a) Test 1-1; (b) Test 1-2; (c) Test 1-3; (d) Test 1-4; (e) Test 1-5; (f) Test 1-6; (g) Test 1-7; (h) Test 1-8; (i) Seed

图 3(d)产物中观测不到无定型物料的存在, 主要由粒径约为 $2\ \mu\text{m}$ 的均匀类球状颗粒组成。因此, 将 F-R 活化矿料液进行离心除杂处理, 可以得到更加纯净且粒度均匀的 ZSM-5 产物, 同时对比 XRD 分析结果, 物料中的杂质组分在一定程度上抑制了活化矿料液中硅质成分向 ZSM-5 分子筛的快速转化。结合 XRD 分析结果, 图 3(e)中产物为粒径约为 $2.5\ \mu\text{m}$ 的层状多晶混合物, 将其活化矿料液进行离心除杂处理, 可以得到粒径约为 $2\ \mu\text{m}$ 且形貌更加规整的 ZSM-5 产物(见图 3(f))。图 3(g)和(h)中, 所得产物均为粒径约为 $3\sim 4.5\ \mu\text{m}$ 的类六方棱柱状 ZSM-5 产物。同时对比图 3(f)~(h), 图 3(g)和(h)中, 所得产物粒径明显大于图 3(f)中的, 因此当采用 LS-R 活化方法时, 不同的活化碱量对产物的形貌及粒度产生明显的差异性。其原因可归结于活化碱量越高, 尾矿中铝和其他杂质元素的浸出率越高, 从而导致所得产物硅铝比产生一定差异, 而物料硅铝比越高, 所得产物形貌越规整。

2.3 不同活化方式所得产物元素组成分析

在这一部分, 实验组对以 1.2 的活化碱量的不同

活化方式所得产物元素组成进行对比, 所得测试结果如表 3 所示。对比试验 1-3 和试验 1-4 所得产物, 当采用 F-R 活化方式时, 活化矿料液经过离心除杂处理, 合成产物中 Si 成分稍微有所上升, Al、Fe、Mg 均有所下降, 因此可以获得较高结晶度及硅铝比的 ZSM-5 产物, 当尾矿采用 LS-R 活化方式时, 产物中 Si 含量(质量分数)上升至 91.88%, Al、Fe、Mg 含量下降更加明显, 所得目标产物相对结晶度及硅铝比更高。因此, 对于 F-R 及 LS-R 活化方法, 若对活化矿料液进行离心除杂, 可以得到更高硅铝比及相对结晶度和纯度的 ZSM-5 产物, 尤其是 LS-R 活化方法, 可以获得高硅 ZSM-5 分子筛产物。

结合所得产物质量与产物 ICP 定量分析结果, 同时对比原尾矿中各主要组分含量, 实验进一步对尾矿中各主要元素含量的利用率进行考察, 经计算, 所得结果如表 4 所示。

对比三种产物主要元素利用率(见表 4), 采用 F-R 活化方式且活化料液不经过离心处理(试验 1-3), 尾矿中各主要元素利用率最高, 硅铝铁质元素利用率分别高达 82.7%、100.0%和 97.5%; 当对此活化矿料液进

表 3 尾矿不同预处理合成样品所得产物元素分析

Table 3 Element analysis of products synthesized from different pretreatments of tailings(ICP)

Test No.	Pretreatment method	Mass fraction/%					$n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Relative crystallinity/%
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO		
1-3	F-R(Hydrolyzation)	76.55	6.98	1.85	0.055	0.104	18.63	85.1
1-4	F-R(Centrifugation)	83.24	5.04	1.46	0.116	0.094	28.10	101.3
1-6	LS-R(Centrifugation)	91.88	1.73	0.56	0.128	0.009	90.29	123.9

表 4 合成产物对尾矿中主要元素利用率

Table 4 Utilization of main elements in tailings for products

Test No.	Pretreatment method	Mass fraction/%			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
1-3	F-R(Hydrolyzation)	82.7	100.0	97.5	73.3
1-4	F-R(Centrifugation)	62.4	53.9	55.0	46.7
1-6	LS-R(Centrifugation)	56.4	16.2	17.0	3.7

行离心除杂处理(试验 1-4)), 尾矿中各主要元素利用率均有所降低, 硅铝铁镁质元素利用率分别下降至 62.4%、53.9%、55.0%和 46.7%, 当采用 LS-R 活化方法且对活化矿料进行离心除杂后(试验 1-6), 对比试验 1-3 各元素利用率, 硅质元素利用率下降至 56.4%, 同时铝铁镁元素除去率分别高达 83.8%、83.0%和 96.3%。因此, 当活化碱量为 1.2 时, 采用 F-R 活化方法且对活化料液不进行离心处理, 可以对尾矿中各种元素进行有效利用, 而对此活化料液进行离心除杂处理, 可以有效降低尾矿中铝铁镁等元素含量, 这个对于后期利用其他富含铝质成分的尾矿合成 ZSM-5 具有重要的指导意义; 当采用 LS-R 活化方法且对物料进行离心处理, 所得产物中硅质元素利用率虽然不及 F-R 活化方法, 但对尾矿中铝元素及铁镁等杂质元素可以进行有效降低, 从而得到高结晶度及纯度 ZSM-5 产物。另外, 试验 1-3 中铝质成分的利用率高达 100.0%, 而硅质成分利用率仅为 82.7%, 因此表明在此水热合成体系中, 还有部分硅质成分溶解于碱性溶液而未利用。总之, 当对尾矿分别采用 F-R 及 LS-R 活化方式且对活化矿料液进行离心除杂时, 可以分别得到高结晶度和不同硅铝比的 ZSM-5 产物。

2.4 比表面积及孔分布分析

表 5 所示为 F-R 及 LS-R 活化方法所得产物比表面积及孔体积数据。相对于参比样品(晶种), 所得产物总比表面积、总孔体积、微孔体积、产物平均孔径等参数均明显高于晶种。采用 F-R 活化方式对矿料进行活化, 所得产物比表面积分别为 385 m²/g(试验 1-3)

表 5 不同预处理合成样品所得产物比表面积及孔体积分析

Table 5 Specific surface area and pore structure of samples obtained from different pretreatment method

Test No.	$S_{\text{BET}}^{1)}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^{2)}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	$V_{\text{Mic}}^{3)}/(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Average pore size ^{2)/nm}
1-3	385	0.25	0.15	2.56
1-4	445	0.29	0.18	2.62
1-6	404	0.26	0.16	2.53
Seed	339	0.17	0.13	1.95

1) Determined by multipoint BET method; 2) Determined by BJH method; 3) Determined by HK method.

和 445 m²/g(试验 1-4), 因此表明, 活化物料的离心处理可以得到更高比表面积的 ZSM-5 产物。LS-R 活化方法所得活化物料进行离心处理, 所得产物比表面积为 404 m²/g(试验 1-6), 与试验 1-4 所得产物相比, 其比表面积减少 41 m²/g。因此, 当活化碱量为 1.2 时, F-R 活化方法可以制备出更高比表面积的 ZSM-5 产物。

材料的吸附/脱附平衡等温线在一定程度上可以反映出材料的孔性质, 微孔材料的吸附平衡等温线为 I 型, 介孔材料的吸附平衡等温线多为 IV 型。图 4 所示为合成产物及晶种吸附/脱附平衡等温曲线及孔径分布曲线。其中, 参比样品(晶种)的吸附/脱附等温线属于 I 型, 而所得产物(试验 1-3、试验 1-4 和试验 1-6)的吸附/脱附等温线属于 IV 型, 因此, 这表明参比样品(晶种)较合成产物含有更多的微孔。同时, 所得产物吸附/脱附等温线滞后环属于 H4 型, 表明 N₂ 的吸附发生在微孔和介孔混合的吸附材料上, 进一步证明了所得产物较晶种含有更多的介孔, 其介孔产生的原因可来源于两个方面, 一方面由于合成体系中的乙醇, 在配合有机胺模板剂 TPABr 的结构导向作用下, 使得产物中出现部分介孔结构, 另一方面二次粒子的堆积亦可能是导致 ZSM-5 分子筛产物中出现介孔的原因^[21-22]。从产物孔结构分布曲线来看, 所得产物及参比样品的微

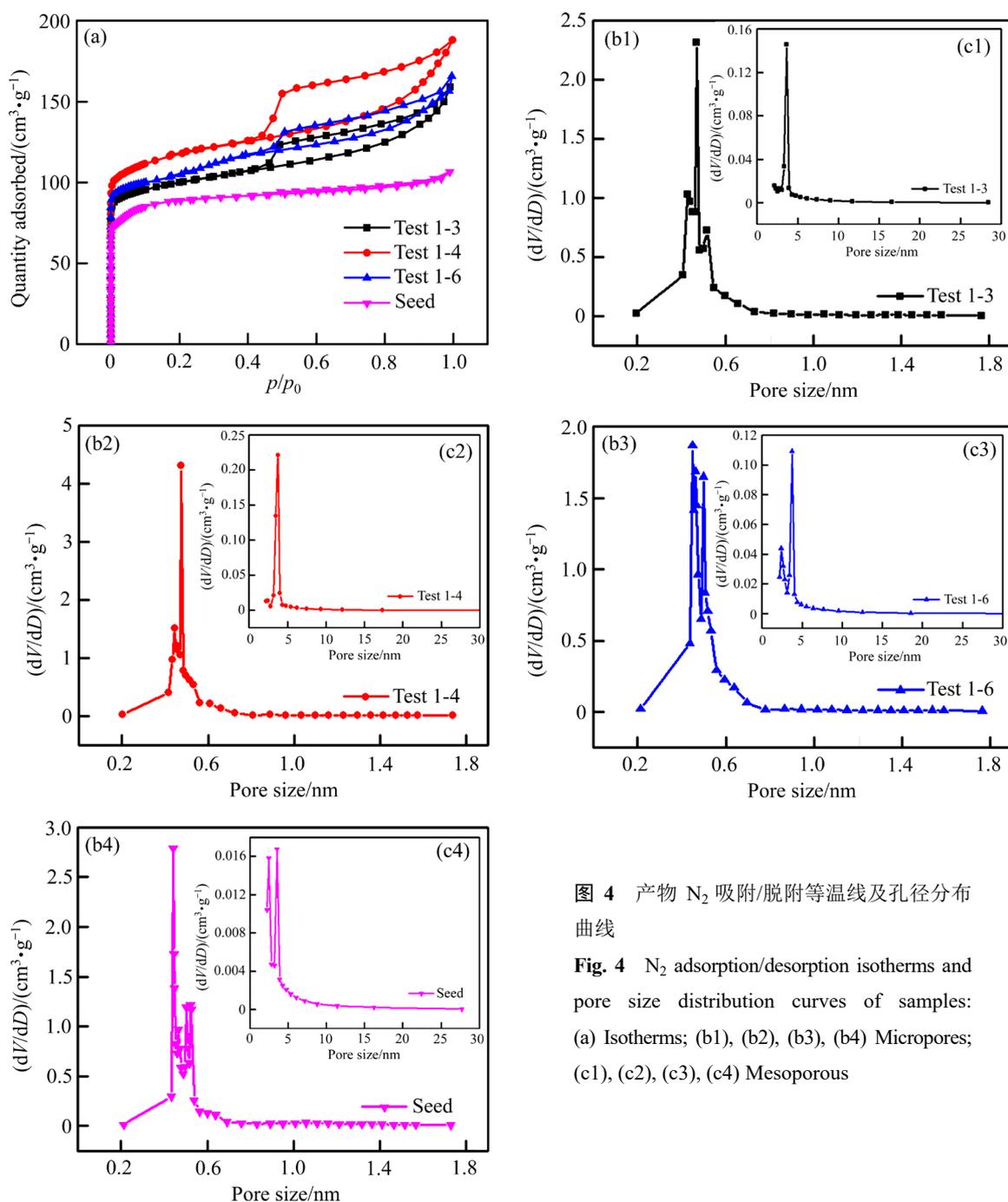


图4 产物 N_2 吸附/脱附等温线及孔径分布曲线

Fig. 4 N_2 adsorption/desorption isotherms and pore size distribution curves of samples: (a) Isotherms; (b1), (b2), (b3), (b4) Micropores; (c1), (c2), (c3), (c4) Mesoporous

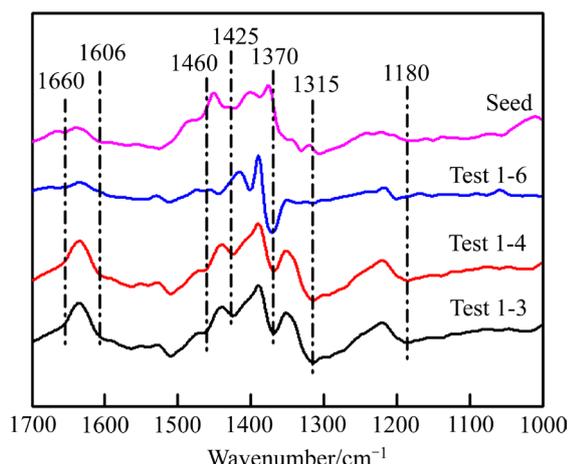
孔孔径集中在 0.4~0.6 nm, 介孔孔径集中分布在 2~5 nm 之间。

2.5 表面酸性

在测试之前, 称取一定质量所合成 Na-ZSM-5 产物(试验 1-3、试验 1-4 和试验 1-6)与 0.5 mol/L NH_4NO_3 以固液比(g/mL)为 1:20 的比例, 在 60 °C 水浴条件下搅拌 6 h, 将离子交换后产物利用蒸馏水进行洗涤, 在 120 °C 空气氛围下进行 12 h 干燥, 得到 NH_3 -ZSM-5, 最后将此 NH_3 -ZSM-5 在 550 °C 空气氛围下进行 4 h

脱氨处理, 即得到 H-ZSM-5。利用 NH_3 原位红外漫反射技术对 H-ZSM-5 进行表面 B 酸和 L 酸分析。所得测试结果如图 5 所示。

从图 5 可知, 所合成产物与晶种吸收峰出现位置一致。其中 1425、1460 和 1660 cm^{-1} 出现的吸收峰分别为吸附在 B 酸位上形成的 NH_4^+ 对称及非对称变形振动^[23-24], 1606 cm^{-1} 和 1180 cm^{-1} 出现的吸收峰为吸附在 L 酸位上的 NH_3 的反对称变形振动^[25-26], 1370 cm^{-1} 和 1315 cm^{-1} 出现的吸收峰为 NH_2 的摇摆振动^[26-27]。因此, 这表明所合成产物均具有 B 酸位和 L 酸位。

图 5 H-ZSM-5 产物 NH_3 -DRIFTS 谱Fig. 5 NH_3 -DRIFTS of H-ZSM-5 products

一般认为, B 酸和 L 酸中心的强度与红外光谱图中吸收强度呈正相关关系, 从图 5 中可以发现, 采用 F-R 活化方法所得产物 B 酸含量明显优于采用 LS-R 活化方法所得产物 B 酸含量, 这便表明了若将所得产物应用于催化反应, 采用 F-R 活化方法所得产物催化活性优于 LS-R 活化方法所得产物, 其原因在于 F-R 所得产物中活性组分 Fe 多于 LS-R 所得产物(表 3), ZSM-5 分子筛产物内 Fe^{3+} 与羟基基团形成 $\text{Fe}-\text{OH}^{[28]}$, 从而导致其 B 酸含量较高。

综上所述, 两种活化方法在相同的物料配比条件下却表现出明显的差异性, F-R 活化方法因大量杂质元素未能在活化解料液中迅速沉淀出来, 而使得这些杂质元素在合成过程中可以大部分被有效利用, 但 LS-R 活化方法因物料在反应釜内高压条件下静置反应, 所生成杂质基本沉淀于反应釜底部, 而反应生成的可大量溶于碱性溶液的硅酸钠游离于碱性溶液中, 活化矿料液进行离心除杂处理, 因此只是选择性的对尾矿中的 Si 元素进行利用, 从而制备出纯度更高的高硅 ZSM-5 分子筛产物, 同时 NaOH 溶液中沉淀出来的其他杂质组分, 可以实现尾矿中非硅质元素的有效富集。采用 F-R 活化方法并对活化物料进行离心除杂, 可以制备出目标产物相对结晶度为 101.3%, 收率为 64.4%, 比表面积为 $445 \text{ m}^2/\text{g}$ 的类球形 ZSM-5 产物; 采用 LS-R 活化方法并对活化物料进行离心除杂, 可制备出目标产物相对结晶度高达 123.9%, 收率为 52.61%, 比表面积为 $404 \text{ m}^2/\text{g}$ 的形貌规整 ZSM-5 产物。从固体废弃物“三化”处理角度来讲, F-R 及 LS-R 活化方法均可对此锡矿尾矿进行“资源化”及“减量化”处置。因此, 采用 F-R 及 LS-R 活化方法对有色金属锡矿尾矿进行活化并进行 ZSM-5 的合成, 既保证

了有色金属锡矿尾矿“资源化”及“减量化”技术的可行性及经济性, 又能够在固体废弃物排放周围对尾矿进行就地取材处理, 从而有效避免了固体废弃物在存放及运输方面的成本投资。

3 结论

1) 以广西南丹大厂有色金属锡矿尾矿为原料, 分别采用高温碱融及低温碱溶液活化法对尾矿进行活化, 以活化矿料为原料, 无需添加额外硅源和铝源, 分别制备出高结晶度、高比表面积、及不同硅铝比的 ZSM-5 分子筛产物, 实现了硅铝质固体废弃物“高附加值资源化”及“减量化”利用的有效途径。

2) 采用高温碱融活化法可以对尾矿中各主要元素进行有效利用, 制备出相对结晶度为 101.3%, 比表面积为 $445 \text{ m}^2/\text{g}$, 硅铝比为 28.10 的低硅铝比 ZSM-5 分子筛产物; 而低温碱溶液活化法所得活化矿料可以制备出形貌规整, 相对结晶度为 123.9%, 比表面积为 $404 \text{ m}^2/\text{g}$, 硅铝比为 90.29 的高硅铝比 ZSM-5 产物。

3) 两种活化方式因对尾矿中各种元素利用率不同而使得产物在形貌、硅铝比及表面酸性等方面呈现出明显差异。

REFERENCES

- [1] LIN B, CHEN Y, ZHANG G. Technological progress and rebound effect in China's nonferrous metals industry: An empirical study[J]. *Energy Policy*, 2017, 109: 520–529.
- [2] WEI P, TANG H Q, CHEN Y, CHEN X. Measuring technical efficiency of Chinese nonferrous metals enterprises on a background of industry consolidation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(9): 2797–2806.
- [3] 韦立宁, 蒋武, 卓欧, 彭楠楠. 有色金属尾矿特性及资源化现状[J]. *矿产综合利用*, 2013(3):18–22.
WEI Li-ning, JIANG Wu, ZHUO Ou, PENG Nan-nan. Characteristics, current situation and progress of resource utilization of non-ferrous metal tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2013(3): 18–22.
- [4] 李密, 张彪, 张晓文, 黄婧, 丁德馨, 叶勇军. 从低品位铀尾矿中氧化浸出铀[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(1): 145–154.
LI Mi, ZHANG Biao, ZHANG Xiao-wen, HUANG Jing, DING De-xin, YE Yong-jun. Oxidizing leaching of uranium from low-grade uranium tailings[J]. *The Chinese Journal of*

- Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 145–154.
- [5] 杨柳华, 王洪江, 吴爱祥, 李红, 高维鸿. 全尾砂戈壁集料膏体充填粒级优化[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(7): 1552–1558.
YANG Liu-hua, WANG Hong-jiang, WU Ai-xiang, LI Hong, GAO Wei-hong. Gradation optimization of unclassified tailings paste with Gobi aggregates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(7): 1552–1558.
- [6] SHEN X, QIU G, YUE C, GUO M, ZHANG M. Multiple copper adsorption and regeneration by zeolite 4A synthesized from bauxite tailings[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24: 21829–21835.
- [7] 周治峰, 石宇. ZSM-5沸石分子筛催化剂的研究进展[J]. 辽宁化工, 2015, 44(4): 382–384.
ZHOU Zhi-feng, SHI Yu. Research progress in ZSM-5 Zeolite catalysts[J]. Liaoning Chemical Industry, 2015, 44(4): 382–384.
- [8] MALLAPUR V P, OUBAGARANADIN J U K. A brief review on the synthesis of zeolites from hazardous wastes[J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2017, 76(1): 1–13.
- [9] HAO Q, TIAN J, LI X, CHEN L. Using a hybrid of green chemistry and industrial ecology to make chemical production greener[J]. Resources Conservation & Recycling, 2017, 122: 106–113.
- [10] 张鹏举, 黄太铭, 何华杰, 赵梦梦, 阮乐, 唐富顺. 天然矿物质及工农业固体废弃物合成 ZSM-5 技术与发展[J]. 金属矿山, 2018(8): 175–184.
ZHANG Peng-ju, HUANG Tai-ming, HE Hua-jie, ZHAO Meng-meng, RUAN Le, TANG Fu-shun. Technology and development of ZSM-5 synthesis from natural mineral and industrial and agriculture solid waste[J]. Metal Mine, 2018(8): 175–184.
- [11] 徐经纬, 苏熹, 周相娜, 刘元良, 王有和. 以纯天然矿物为硅铝原料水热合成 ZSM-5 分子筛[J]. 工业催化, 2018, 26(11): 88–92.
XU Jing-wei, SU Xi, ZHOU Xiang-na, LIU Yuan-liang, WANG You-he. Hydrothermal synthesis of ZSM-5 zeolite from nature silicon-aluminum clay[J]. Industrial Catalysis, 2018, 26(11): 88–92.
- [12] LIU Y, HAN S, GUAN D, CHEN S, WU Y, YANG Y, JIANG N. Rapid green synthesis of ZSM-5 zeolite from leached illite clay[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 280: 324–330.
- [13] VICHAPHUND S, WIMUKTIWAN P, SRICHAROEN-CHAIKUL V, ATONG D. In situ catalytic pyrolysis of jatropha wastes using ZSM-5 from hydrothermal alkaline fusion of fly ash[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 85: 431–434.
- [14] ANUWATTANA R, BALKUA K J, ASAVAPISIT S, KHUMMONGKOL P. Conventional and microwave hydrothermal synthesis of zeolite ZSM-5 from the cupola slag[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 111(1): 260–266.
- [15] MOHIUDDIN E, ISA Y M, MDLELENI M M, KEY D. Effect of kaolin chemical reactivity on the formation of ZSM-5 and its physicochemical properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2017, 237: 1–11.
- [16] LIU H, SHEN T, WANG W, LI T, YUE Y, BAO X. From natural aluminosilicate minerals to zeolites: Synthesis of ZSM-5 from rectorites activated via different methods[J]. Applied Clay Science, 2015, 115: 201–211.
- [17] PAN F, LU X, WANG Y, CHEN S, WANG T, YAN Y. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite from coal-series kaolinite[J]. Materials Letters, 2014, 115(1): 5–8.
- [18] LI Y, SUN H, FENG R, WANG Y, SUBHAN F, YAN Z, ZHANG Z, LIU Z. Synthesis of ZSM-5 zeolite from diatomite for fluid catalytic cracking (FCC) application[J]. Applied Petrochemical Research, 2015, 5(4): 347–353.
- [19] YUE Y, LIU H, YUAN P, LI T, YU C, BI H, BAO X. From natural aluminosilicate minerals to hierarchical ZSM-5 zeolites: A nanoscale depolymerization-reorganization approach[J]. Journal of Catalysis, 2014, 319: 200–210.
- [20] YU Q, ZHANG Q, LIU J, LI C, CUI Q. Inductive effect of various seeds on the organic template-free synthesis of zeolite ZSM-5[J]. Crystengcomm, 2013, 15(38): 7680–7687.
- [21] 王达锐. ZSM-5 分子筛孔道和结构多级化的方法及其催化性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
WANG Da-rui. New methods for preparing hierarchical porous and structured catalysts and their application[D]. Shanghai: East China Normal University, 2016.
- [22] 徐玲, 张强, 张淼, 高新, 刘宗瑞. 含介孔结构 ZSM-5 沸石分子筛的制备及其催化应用[J]. 吉林大学学报(理学版), 2018, 56(6): 1561–1565.
XU Ling, ZHANG Qiang, ZHANG Miao, GAO Xin, LIU Zong-rui. Preparation and catalytic application of mesoporous ZSM-5 zeolite molecular sieves[J]. Journal of Jilin University (Science Edition), 2018, 56(6): 1561–1565.
- [23] 梁辉, 查贤斌, 归柯庭. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的选择性催化还原脱硝性能及其对 NH_3 和 NO 的表面吸附行为研究[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(32): 5734–5740.
LIANG Hui, ZHA Xian-bin, GUI Ke-ting. A study of selective catalysis reduction denitration performance and adsorption of NH_3 and NO over $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst[J].

- Proceedings of the CSEE, 2014, 34(32): 5734–5740.
- [24] BASILA M R, KANTNER T R. Infrared spectrum of ammonia adsorbed on silica-alumina[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1967, 71(3): 467–472.
- [25] CHEN M, ZHAO M, TANG F, RUAN L, YANG H, LI N. Effect of Ce doping into V_2O_5 - WO_3 / TiO_2 catalysts on the selective catalytic reduction of NO_x by NH_3 [J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35: 1206–1215.
- [26] RAMIS G, YI L, BUSCA G. Ammonia activation over catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x , and the selective catalytic oxidation of NH_3 . An FT-IR study[J]. *Catalysis Today*, 1996, 28: 373–380.
- [27] SATHYANARAYANA G N, NICHOLLA D. Vibrational spectra of transition metal complexes of hydrazine. Normal coordinate analyses of hydrazine and hydrazine-d4[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1978, 34: 263–267.
- [28] IWASAKI M, YAMAZAKI K, BANNO K, SHINJOH H. Characterization of Fe/ZSM-5 $DeNO_x$ catalysts prepared by different methods: Relationships between active Fe sites and NH_3 -SCR performance[J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 260(2): 205–216.

Effect of ore activation methods on synthesis of ZSM-5 from nonferrous metal tin tailings

ZHANG Peng-ju¹, WEI Xia-xia¹, HUANG Tai-ming¹, LI Xiao-hui³, HUANG Ying³,
YANG Hong-bin², RUAN Le¹, TANG Fu-shun¹

(1. College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi, Guilin 541004, China;

2. Guangxi Environment Emergency and Accident Investigation Center, Nanning 530028, China;

3. Guangxi Solid Waste Management Center, Nanning 530028, China)

Abstract: ZSM-5 with different SiO_2/Al_2O_3 mole ratio were synthesized from tin tailings without adding any other Si and Al source, and the tin tailings were activated by two different activation methods using the same content of activation alkaline. The product were characterized by XRD, SEM, ICP, BET and NH_3 -DRIFTS. And the results showed that spherical ZSM-5 product with relative crystallinity of 101.3%, specific surface area of $445\text{ m}^2/\text{g}$, SiO_2/Al_2O_3 mole ratio of 28.10 and yield of 64.35% was prepared by the high-temperature alkali melt activation (F-R), and rounded shape ZSM-5 product with with relative crystallinity of 123.9%, specific surface area of $404\text{ m}^2/\text{g}$, SiO_2/Al_2O_3 mole ratio of 90.29 and yield of 52.6% was prepared by the low temperature alkali solution activation when the content of activation alkaline was 1.2. Meanwhile, the product obtained from the two different activation methods all had B acid center and L acid center, and the product obtained from F-R activation method had much B acid center than that of the product obtained from LS-R activation method. Meanwhile, the utilization rate of the products prepared by F-R activation method was higher than that of the products prepared by LS-R activation method. On the whole, both activation methods can be used to recycle and reduce of the nonferrous metal tin tailings with high adding value.

Key words: tin tailings; activation; synthesis; ZSM-5

Foundation item: Project(AB16380276) supported by the Science and Technology Plan of Guangxi Zhuang Autonomous Region, China

Received date: 2018-12-02; **Accepted date:** 2019-03-27

Corresponding author: HUANG Ying; Tel: +86-15878819876; E-mail: yingh2003@126.com;

TANG Fu-shun; Tel: +86-18907734789; E-mail: tfushun@163.com

(编辑 何学锋)