

21-25

沸石及其开发应用

刘伯元

(冶金部华东地勘局矿产品开发研究所·合肥市)

TD871.5

A

天然沸石是本世纪50年代开始开发利用的矿物。介绍了沸石的特性及其在工农业生产中的应用。

关键词 沸石 特性 开发应用



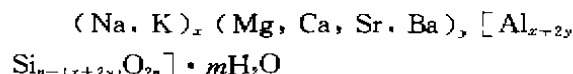
工业矿物开发

沸石是沸石族矿物的总称,是含水的架状结构铝硅酸盐矿物。直到本世纪50年代末地质学家发现沸石矿物是火山沉积的主要组分后,它才从博物馆的陈列品变成一种新型工业矿物,并引起了世界各国的关注。仅1965~1985年,先后召开了20余次沸石矿产地质及其应用研究国际学术讨论会。至今,国际上已发表近2万篇关于沸石的学术论文,并拥有4000种专利。

我国自1972年首次在浙江省发现天然沸石矿后,已在24个省(市、自治区)发现近400处矿床。在沸石开发应用方面也取得了进展。自1977~1993年,全国已召开5次沸石应用会议。由于对沸石基本性质的深入研究和工农业生产发展的需求,其开采量不断增加,1985年全国开采量仅300万t,到1992年已达3000万t,应用领域已从工农业各部门扩展到国防工业和尖端科技。

1 沸石的特性

在天然沸石中,工业价值较大的有斜发沸石、丝光沸石、菱沸石和毛沸石等。天然沸石是一种富含水的碱或碱土金属、具架状结构的铝硅酸盐矿物,其化学式可用一个通式来表示:



式中: x ——碱金属离子个数; y ——碱土金属离子个数; n ——铝硅离子个数之和; m ——水分子个数。

天然沸石颜色有白、浅灰、浅绿、浅红等色,硬度3,比重2,具土状、白垩状,性脆。不同沸石的差别主要在于骨架结构。所谓“骨架”,是指由氧、硅和铝3种原子构成的三维空间结构,其基本单元是由4个氧原子和1个硅(或铝)原子堆积而成的硅(铝)氧四面体。这些四面体组成单元环、双元环、笼(结晶多面体),构成架状构造晶体。沸石晶体结构有以下特点:

- (1)有稳定的正四方面体的硅(铝)酸盐骨架;
- (2)骨架内含有可交换的阳离子和大量孔穴和通道,其直径为3~13Å;
- (3)沸石水在孔穴和通道内可以自由进出,空气也可以自由进出。

由于沸石独特的内部结构和晶体化学性质,使其具有以下优良特性:

- (1)吸附性和选择吸附性;
- (2)阳离子交换性和选择交换性;
- (3)分子筛特性;
- (4)催化性和反应性(催化剂载体);
- (5)耐酸腐蚀性;

本文1993年9月收到,1994年1月改回,范若芬编辑。

(6)耐高温稳定性;

(7)耐辐射性。

2 沸石产出的地质条件与工业要求

2.1 地质条件

天然沸石是在晚期岩浆、热液蚀变、接触交代、沉积成岩后变质和风化表生等阶段,在水的参与下形成的。其中,最重要的成矿过程是火山玻璃物质在碱性水介质作用下,经过水化、水解、反应和结晶成岩生成沸石,即:火山玻璃+水介质 $\rightarrow$ 沸石+蒙脱石+二氧化硅+金属离子(溶液)。

天然沸石还是地壳岩石圈深度不超过7.5km的近地表部分的标准矿物。沸石的形成受原始硅铝酸盐的种类和性质、水介质性质和生存环境的影响。由于天然沸石是在不同时代(主要是新生代和中生代)、不同岩石种类、不同地质环境中生成的,因而其成因分类非常复杂。世界上沸石工业矿床主要是外

生成因,特别是产于沉积岩中的火山沉积型高硅沸石矿床,常形成大型工业矿床。我国的沸石岩原岩主要是酸性火山熔岩和火山碎屑岩,也有少量偏中基性火山岩,主要分布在侏罗纪和白垩纪地层中。

沸石矿床一般达到详查或初步勘探程度即提交有关部门使用,无需投入大量的勘探工程。勘探手段以槽探为主,配合少量钻探工程。我国对沸石矿床的规模尚无明确规定,我们建议划为3类:大型矿(大于5000万t)、中型矿(1000万t~5000万t)和小型矿(小于1000万t)。

2.2 工业要求

工业上对沸石岩中沸石的含量、吸氮量吸钾量均有要求。目前我国是把测定样品的 NH_4^+ 离子交换量作为工业指标,一般100mg当量/100g相当于含沸石46%。

2.2.1 一般工业指标

项目	质量要求(mg当量/100g)		相当于沸石总量(%)	开采技术条件	
	NH_4^+ 交换量	K^+ 交换量		可采厚度(m)	夹石剔除厚度(m)
边界品位	>100	>10	90	2	1
工业品位	>130	>13	50	2	1
表外矿品位	100~130	10~13			

2.2.2 不同用途的质量标准

水泥混合材料要求沸石含量为30%,农业、轻工部门要求沸石含量40%~60%,环保、化工部门则要求沸石含量60%~70%。

3 沸石的应用

1978年以来,国家科委已把沸石的开发应用列为“七五”、“八五”攻关项目。目前沸石的应用已遍布工农业各个领域,为国民经济创造出巨大的财富。

下图表示沸石应用的各个方面。

3.1 建筑、建材工业

建材工业是沸石的主要应用部门,全世界约有2/5的沸石用于水泥工业。

(1)用作硅酸盐水泥的活性混合材,生产

高强度水泥,又称火山灰水泥。这种水泥耐酸、耐水腐蚀,后期强度稳定增长。可作大坝水泥、特种基础水泥和军工水泥等;

(2)沸石外掺剂。在施工现场,沸石粉可替代20%的425#水泥,替代35%的525#水泥。如作矿浆使用,替代量可达50%。铁道部已经制定了“铁路混凝土使用沸石粉”的暂行标准,在铁路系统全面推广使用;

(3)提高水泥质量。中小水泥厂生产的水泥常因游离氧化钙 $\text{F} \cdot \text{CaO}$ 超标,安定性不好而不合格。由于沸石具有“吸钙、解铝、脱硅”等水化、硬化作用,在水泥熟料中加入沸石粉后,28天抗压强度达到国家标准;

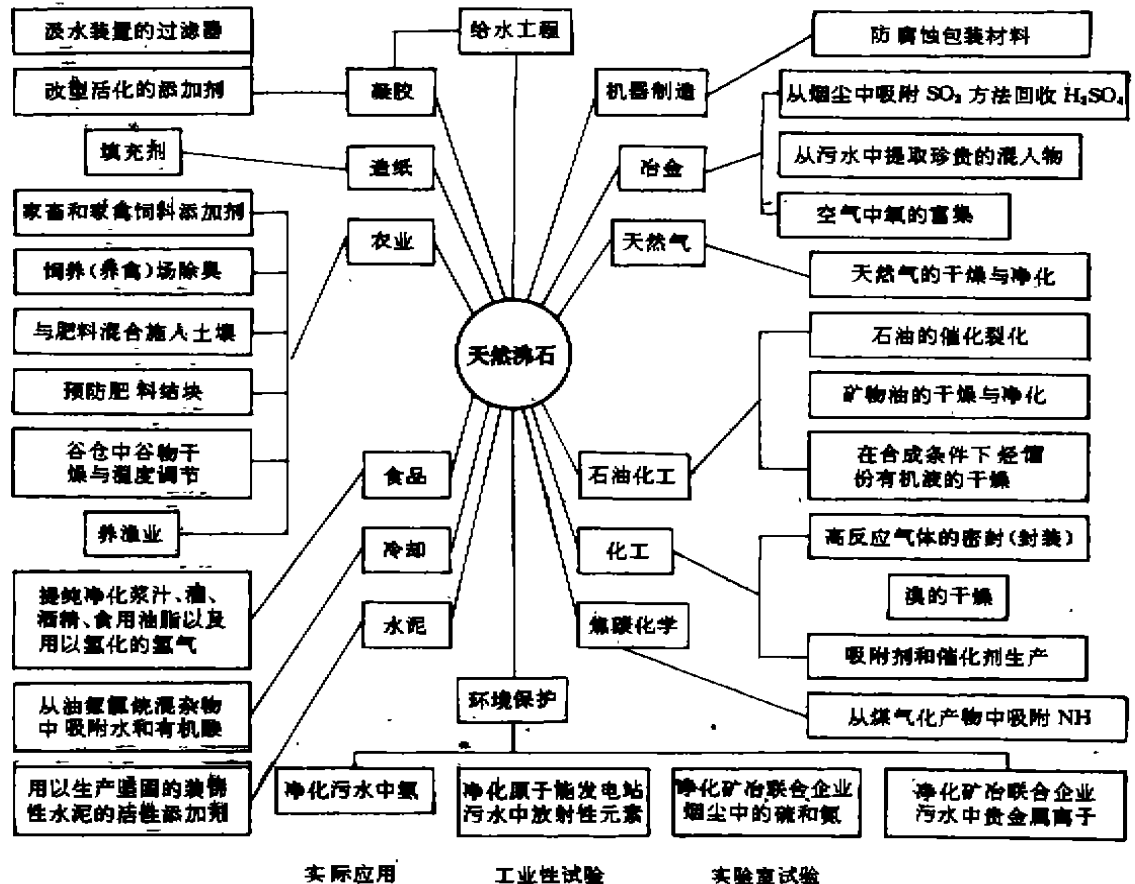
(4)代替钢渣。可等量替代,降低成本,并提高水泥强度;

(5)少熟料水泥(钢渣水泥)。仅用 20% 水泥,其余用沸石、钢渣生产的水泥,强度可达 325[#];

(6)无熟料水泥。又称石灰沸石水泥,是沸石、石灰、石膏不经过生料煅烧,而按比例混合,直接粉磨制成的水硬性胶凝材料,其强度可达 225[#]~325[#];

(7)用沸石作无机发泡剂制成发泡混凝土;

(8)用沸石烧制人工轻骨料(陶粒)。沸石加热到 1050℃,在吹管中沸腾,生成多孔陶瓷表面球粒,比重轻,强度大,有活性。用其生产高强、多孔、空心、大型轻质混凝土板材,是建材工业发展的方向。



3.2 环保领域

沸石的吸附性、离子交换性、催化性和反应性(载体),在环保领域可发挥巨大作用。

(1)处理放射性废料。含有半衰期较长的 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 放射性废料,用沸石吸附后再熔化成玻璃质,加到混凝土中埋藏;

(2)污水处理。沸石对 NH_4^+ 有极大的吸附能力,特别是处理水中的氨氮即 $\text{NH}_3\text{—N}$ 和 $\text{NH}_2\text{—N}$,效果很好。砂滤不能排除的

$\text{NH}_3\text{—N}$,用沸石进行离子交换,几乎完全可以除去。美国、日本已在大、中型水质处理设备应用沸石,我国也进行了实验室试验。此外,用沸石处理重金属离子、色水、高氟水也获得成功;

(3)工业废气处理。沸石滤塔可直接除去烟道气中的氧、氮化合物和 SO_2 废气,减少有害气体的排放量;

(4)焚烧催化剂载体。工业废气造成的工

业污染,除上述无机物外,尚有大量烃、醛、酸、苯、酮、酚等。目前排除气体污染多用水洗法、吸附法、直接燃烧法和催化燃烧法。前二种不能完全解决问题,第3种方法点火温度 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$,到 800°C 才能烧尽,而且还会产生 NO_2 二次污染。催化燃烧是发生在催化剂表面的完全气化反应。在 350°C 就使废气分解反应完全。此法广泛用于油漆、印刷、绝缘材料等溶剂废气处理,以及苯酐、顺酐、环氧乙烷等尾气处理。以往用的催化剂主要是铂,载体为氢氧化铝、活性氧化铝。现在使用改型沸石作载体,不仅价格便宜、耐高温、耐酸性能好,而且反应充分。

3.3 石油化工工业

(1)天然沸石作催化剂载体,主要是利用以下性质:

①加速碳氢化合物中碳离子的反应;

②用沸石作载体,载上具有催化性能的金属,可以达到高表面积分散,加强催化作用;

③天然沸石、人工合成沸石和活性氧化铝混合使用,对催化反应可起到增效作用。

我国已经运用天然沸石作甲苯歧化催化剂,我国研制的M-214型沸石甲苯歧化催化剂已赶上日本T-81催化剂。每吨催化剂可节约8万美元。天然沸石二甲苯异构化催化剂,可连续运转2000h,还可活化再生。

(2)在干燥剂领域,天然沸石主要用于以下几方面:

①作酸性气体的深度干燥剂,例如对氯化氢、硫化氢、氟烷、氟气进行深度干燥;

②天然气和煤气的净化和干燥。沸石可以除去天然气井中高达25%的 CO_2 、 H_2S 和 H_2O ,还可除去甲烷中的水分、硫化氢、硫醇等杂质;

③二氟一氯一溴甲烷(1211)深度干燥。“1211”是最新一代优质灭火剂。但微量水分对其产品性能影响很大,国外要求产品含水量低于 $6\times 10^{-6}\sim 20\times 10^{-6}$ 。现在使用沸石干

燥剂,产品含水量可以低于 20×10^{-6} ;

④乙炔气的深度干燥;

⑤二氟二氯甲烷(致冷剂)的深度干燥。

(3)利用天然沸石的选择性离子交换特性,即钠、钾离子的相互置换,可从海水、气田水、地下卤水和盐湖卤水中提取钾盐。

3.4 轻工业

3.4.1 沸石型远红外辐射元件

以沸石、碳化硅、粘土做基体,经高温一次烧成的远红外加热干燥辐射元件,造价低,又耐急冷急热,而且强度高,导热性好,全辐射系数在70.8以上。

3.4.2 造纸工业

(1)代替高岭土、滑石作造纸填料;

(2)在草纸浆漂白过程中,加入5%的沸石作漂白催化剂,可缩短漂白周期(每池50min),提高浆量(7%),并减少氯气挥发和环境污染。更重要的是原来的漂白工艺要求加温(35°C),加入沸石,在常温下($13\sim 17^{\circ}\text{C}$)即可生产,节约了能源,降低了成本。

3.4.3 洗涤剂

(1)当前我国合成洗涤剂的主要原料为十二烷基苯磺酸钠、硅酸钠、硫酸钠和三聚磷酸钠。其中三聚磷酸钠难分解,随污水排入江河湖泊,导致藻类疯长、死亡和腐败,造成水质严重污染。世界各国都在限制或禁止使用三聚磷酸钠。作为三聚磷酸钠的代用品,主要是人工合成沸石和天然沸石。我国已开始用天然沸石作助剂,可部分(30%)取代三聚磷酸钠;

(2)沸石粉可部分取代硬脂酸,如在47型洗衣皂中,用3%~5%的沸石取代硬脂酸生产的“人民牌”肥皂很受欢迎。

3.4.4 牙膏摩擦剂

目前,大多数牙膏生产厂家选用方解石粉为摩擦剂,据测定其摩擦值为3.6mg,而沸石为2~2.9mg,显然沸石对保护牙齿有利。

3.4.5 塑料、橡胶、人造革填料

沸石可以取代轻质碳酸钙,作为橡胶、合

成橡胶、塑料中的聚丙烯、聚乙烯、酚醛树脂和人造革等多种橡塑填料。若对其白度和细度进行加工,则应用范围更广。用偶联剂对沸石进行改性处理后,所得树脂基复合材料的性能更加优越。

3.4.6 其他用途

可作新型气相防锈剂,代替磺化煤作硬水软化剂、油脂脱色剂、电冰箱中 R_{12} 深度干燥剂、太阳能元件、煤的气化、储运气体、酒精中除去水和甲醇、作陶瓷原料土。

3.5 农、牧、渔业

沸石作为一种非传统农用矿物原料,在农牧渔业各个领域的重要作用,已经引起世界各国的重视。1982 年前苏联曾召开“沸石与农业”大型国际会议。化肥的问世是农业上的一次革命,在农业上,沸石的重要性不亚于化肥。积极开发和利用沸石资源,对于发展我国农业生产具有重要意义。

沸石为改善土壤生态环境开辟了一条重

要途径,特别是对于防治土壤酸化、土壤干旱与砂化、土壤污染、土壤营养贫缺障碍、土壤盐碱化和防治高氟土壤有着不可忽视的作用。还可以防止肥料流失,解决因化肥使用不当造成的一些问题。

以沸石为载体,可以生产高效复合肥、混合肥和专用肥。在畜牧饲养业方面,沸石是饲料预混剂最好的载体和添加剂。沸石还可治疗腹泻,改善饲养环境,减少环境污染。在水产养殖业方面,沸石可用作渔塘的清洁剂、杀菌剂和增氧剂,也可以作鱼类饲料添加剂,对防止鱼病也有一定的作用。

除此以外,沸石还可作新型农药的载体,以及水栽植法培养基中的矿物营养基质。种子防霉剂,农产品(鱼、肉、水果、蔬菜)贮运过程中的防腐和保鲜等众多方面。

本文是冶金部地质总局下达的 1993 年度科研课题,参加该课题工作的还有张素稳、董胜、林钢、唐俊、周承祜等人。

Zeolite and Its Development Application

Liu Baiyuan

The development and application of natural zeolite began in the end of 1950's. In this paper, zeolite properties and its application to industry and agriculture are presented.

征订《中国卡林型(微细浸染型)金矿》

《中国卡林型(微细浸染型)金矿》一书以国内主要的特大-大-中型金矿床——秦岭地区的甘肃拉尕玛矿床、邦定矿床、李坝矿床;陕西的双王矿床、八卦洞矿床、金龙山矿床;四川东北寨矿床;滇黔桂“金三角”地区的贵州戈塘矿床、紫木圪矿床、烂泥沟矿床;广西金牙矿床以及广东长坑矿床和湖南高家坳等 13 个矿床(18 篇文章)的地质特征、矿床成因、成矿模式和机理,以及近代多种综合测试研究手段(方法)等基础地质工作和研究成果为基础,总结了该类矿床区域地质背景、成矿规律、矿床成因、找矿标志和找矿方法等多方面的研究成果,并讨论了该类型矿床的定义、名称、类型划分和有机质与成矿关系等问题,从而提出了一些新的见解,是我国卡林型(微细浸染型)金矿地质工作和研究工作的最新成果。

全书约 60 万字,文图并茂,资料数据齐全,可供地质大专院校、科研院所以及广大野外地质工作者参考和借鉴。现已出版发行,欢迎订购。订价 20 元(含邮费)。

邮汇地址:桂林市靖江路 2 号矿产地质研究院情报室(邮编 541004)

信 汇:桂林市工商银行漓江东路办事处 082640003173,户头:地质研究院。