第 49 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 7
2021 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210011

风化花岗岩洗砂尾泥制备 4A 沸石高效氨氮吸附剂

刘玉慧，陈天虎，王　灿，刘海波，陈　冬，邹雪华，谢晶晶

(纳米矿物与污染控制安徽省普通高校重点实验室，合肥工业大学资源与环境工程学院，合肥 230009)

摘　要：以风化花岗岩洗砂尾泥为硅铝源，通过水热法制备 4A 沸石用于处理氨氮污染。通过不同煅烧温度的表征确定尾泥活化最佳温度为 600 ℃，并在单因素实验基础上，以阳离子交换容量(CEC)为响应值，根据中心组合设计－响应面优化法实验设计原理对水钠比、钠硅比、晶化温度、晶化时间等参数进行优化，发现晶化时间对阳离子交换容量影响最大，确定最优工艺参数为：$n(H_2O)$: $n(NaO_2)$=1.42；$n(NaO_2)$: $n(SiO_2)$=61.0；晶化温度为 90.89 ℃；晶化时间为 8.16 h，此时阳离子交换容量最大为 198.5 mmol/100 g。用扫描电子显微镜、X 射线衍射对合成 4A 沸石进行表征，最优工艺参数下所得 4A 沸石纯度较高。静态吸附实验，pH=4，固液比为 0.5 g/L，氨氮浓度为 70 mg/L，结果表明：以风化花岗岩洗砂尾泥合成的 4A 沸石对氨氮吸附量为 69.1 mg/g，对氨氮去除机理主要为离子交换，符合二级反应动力学，是一种潜在的氨氮高效吸附材料。

关键词：4A 沸石；环境矿物；水处理；吸附机理；洗砂尾泥
中图分类号：X75　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)07–1429–10
网络出版时间：2021–06–25



4A Zeolite Derived from Weathered Washing Sand Tail Mud as A High-efficiency NH_4^+-N Adsorbent

LIU Yuhui, *CHEN Tianhu*, *WANG Can*, *LIU Haibo*, *CHEN Dong*, *ZOU Xuehua*, *XIE Jingjing*
(Laboratory of Nanomineralogy and Environmental Materials, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: 4A zeolite was prepared by using calcination and hydrothermal method with weathered granite sand tail mud as silicon and aluminum sources. The optimal calcination temperature was determined to be 600 ℃. Based on the single-factor experiment, in terms of cation exchange capacity, according to the experimental design principle of central composite, NaO_2/SiO_2, H_2O/NaO_2, crystallization temperature and crystallization time were all optimized. The optimum parameters were determined to be Na_2O/SiO_2=1.42, H_2O/Na_2O=61.00, crystallization temperature of 90.89 ℃, and crystallization time of 8.16 h. The corresponding optimum was 198.50 mmol/100 g. The as-obtained 4A zeolite was characterized by using scanning electron microscopy and X-ray diffraction, indicating that it was highly crystallized. The removal mechanism of NH_4^+–N from the solutions with the 4A zeolite was attributed to the ion exchange and NH_4^+–N adsorption on the 4A zeolite, which could be well described with the pseudo-second-order kinetic model and the Langmuir model. In addition, the maximum adsorption capacity to NH_4^+–N was calculated to be 102.04 mg/g. Therefore, this 4A zeolite could be used as highly efficient adsorbents to remove NH_4^+–N from water.

Keywords: 4A zeolite; environmental mineral; water treatment; the adsorption mechanism; washing sand tail mud

随着我国建筑业不断发展，对砂石的需求量与日俱增。传统天然砂源如河砂等不仅资源量有限，大量开采也会带来一系列生态环境问题。近几年国家也颁布了相关法规政策，限制河沙开采量，因此采用人工制砂成为建设用砂的主要来源[1]。人工制砂主要砂源为花岗岩、白云岩、石灰岩等强风化层

收稿日期：2021–01–11。　修订日期：2021–04–02。
基金项目：国家自然科学基金(41572028，41872040)。
第一作者：刘玉慧(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：谢晶晶(1981—)，女，博士，副教授。

Received date: 2021–01–11.　**Revised date:** 2021–04–02.
First author: LIU Yuhui (1996–), female, Master candidate.
E-mail: 3068923512@qq.com
Correspondent author: XIE Jingjing (1981–), Female, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: jingjing_xie@126.com

岩石。常见的人工制砂工艺主要为干法、湿法和半干法，干法由于粉尘污染大已逐渐被淘汰，而湿法和半干法工艺中均存在洗砂环节，会产生大量洗砂尾泥[2]，水洗砂石尾泥主要被用于路基垫层或回填采坑，小部分被用于矿渣砖、陶瓷原料等[3]，造成资源浪费。

4A 沸石是一种多孔无机铝硅酸盐晶体材料，其骨架结构为硅氧四面体和铝氧四面体。通过共用氧原子将硅氧四面体和铝氧四面体形成 4A 沸石特有的孔结构。由于其独特的骨架结构，4A 沸石具有规则孔隙结构、吸附能力强、阳离子交换量大、比表面积大等特点，在冶金、化工、环保、医药等行业被广泛应用[4–8]。合成 4A 沸石主要利用煤矸石、高岭石、粉煤灰等作为铝源和硅源[9–12]，前期研究表明，湖南汨罗市采用风化花岗岩作为砂源的洗砂尾泥中主要成分为高岭石，且高岭石中的 SiO_2:Al_2O_3(摩尔比)与 4A 沸石相同，因此合成 4A 沸石时不需要添加额外的铝源和硅源，是一种潜在的合成沸石分子筛原材料[2]。

1 实验

1.1 原料和表征

合成 4A 沸石原材料主要来源于湖南汨罗市新万隆科技公司风化花岗岩制砂洗砂后尾泥(简称尾泥)。用 2700 型 X 射线衍射仪(XRD)分析了尾泥、活化后尾泥以及合成 4A 沸石的物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压为 40 kV，电流为 30 mA，衍射角扫描范围为 3°~70°，扫描速率 4 (°)/min。用日本岛津 X 射线荧光光谱(XRF)分析了尾泥的元素组成，测试条件：电压为 60 kV，电流为 50 mA。利用 TG/DTA 7300 型热重分析仪在氮气气氛下对样品进行热重–微商热重分析(TG–DTG)，测试条件：升温范围为室温至 1 000 ℃。使用 SU–8020 型场发射扫描电子显微镜观察样品表面形貌，利用 3000 型 Zeta 电位仪(ZetaSizer)测定合成 4A 沸石的零点电位对应 pH 值。在吸附装置(Novawin 3000e)上，用氮气吸附–解吸等温线测定了催化剂的 BET 比表面积，测试条件：温度为–196 ℃。

1.2 4A 沸石合成与吸附实验方法

尾泥活化：取 100 克尾泥放入烘箱，在 110 ℃下干燥、破碎并过 200 目(筛孔尺寸 75 μm)筛，放入马弗炉，在空气氛围不同煅烧温度下煅烧 1 h。

4A 沸石合成采用静态水热法，具体如下：以不同水钠比，钠硅比将 2 g 热活化后的尾泥与一定量氢氧化钠和水在反应釜中混合，转移至均相反应器中升至指定温度并晶化一段时间，打开反应釜将产物离心洗涤干燥。

吸附实验方法：首先根据国标 HJ–535–2009 配置氨氮的标准储备溶液(氨氮浓度 1 g/L)，实验时将标准储备溶液稀释到所需初始浓度，用 0.1 mol/L 盐酸调节溶液的初始 pH 值，以所需固液比为标准加入一定量的合成 4A 沸石，放入恒温水浴振荡器内，在 25 ℃、150 r/min 条件下，振荡至所需时间。

1.3 阳离子交换容量及氨氮测定方法

氨氮测定方法：根据 Nasser reagent spectrophotometry(纳氏试剂分光光度法：国标 HJ–535–2009)测定水中氨氮。

合成 4A 沸石 CEC(阳离子交换容量)的测定方法如下[6]：将 200 mL 的 5 mmol/L 氯化铵溶液加入 500 mL 锥形瓶中，调节 pH 值为 7，称取 0.2 g 粒径小于 75 μm 的合成 4A 沸石颗粒，加入锥形瓶。在 25 ℃、机械搅拌下反应 10 min，反应结束后，静止、过滤，滤液经稀释后，测量反应前后溶液中氨氮的浓度，计算合成 4A 沸石的阳离子交换容量。由式(1)计算得到 CEC，并用 mmol/g 干沸石来表示。

$$\mathrm{CEC} = (C_2 - C_1) \times V / m \tag{1}$$

式中：C_1 为铵离子溶液平衡浓度(mmol/L)；C_2 为铵离子溶液初始浓度(mmol/L)；V 为反应所用铵离子溶液的体积(L)；m 为反应所用 4A 沸石的质量(g)。

1.4 单因素实验

固定活化后的尾泥 2 g，$n(H_2O)$:$n(NaO_2)$ = 6:5，$n(H_2O)$:$n(NaO_2)$ = 60:1，晶化温度为 110 ℃，晶化时间为 12 h。在其它参数不变的前提下，依次改变钠硅比、水钠比、晶化温度、晶化时间，研究其对合成 4A 沸石阳离子交换容量的影响，确定关键变量及因素的最适范围。

1.5 响应面优化实验设计

据单因素实验结果，固定热活化后尾泥用量为 2 g，实验因素取钠硅比(摩尔比)(*A*)、水钠比(摩尔比)(*B*)、晶化温度(*C*)、晶化时间(*D*)，采用中心组合设计原理进行实验设计，以阳离子交换容量为响应值进行响应面分析，使用 design-expert 8.0.6 软件进行拟合，实验因素和水平见表 1。

表 1 中心组合实验设计因素及水平

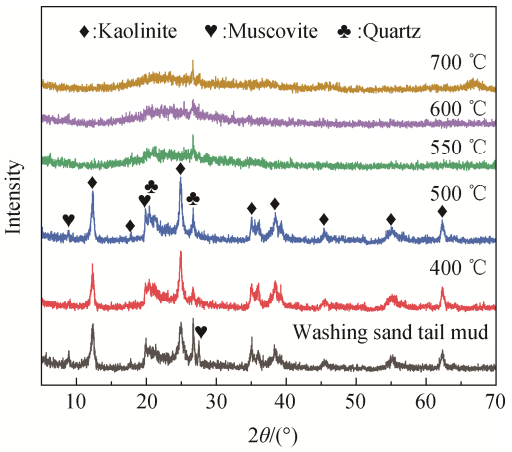
Table 1 Factors and levels of Central Composite design

Level	$n(Na_2O)/n(SiO_2)$	$n(H_2O)/n(Na_2O)$	Crystallization temperature/℃	Crystallization time/h
–1	1:1	40:1	70	5
0	7:5	60:1	90	7
1	9:5	80:1	110	9

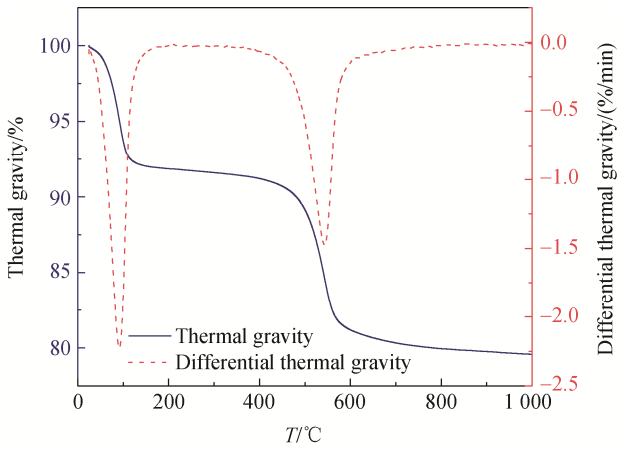
2　结果与讨论

2.1　制砂尾泥活化前后表征分析

洗砂尾泥 XRD 谱表明(图 1a)，热活化前的原矿洗砂尾泥衍射峰尖锐，对称型强，表明尾泥中存在结晶度较高的高岭石[13]，同时含有少量白云母、石英等杂质[14]。由于高结晶度的高岭石不利于合成高品位的 4A 沸石分子筛，需进一步热活化处理破坏高岭石结构，从而提供高活性硅铝源[15]。当热活化温度高于 550 ℃时，高岭石衍射峰消失，表明此时高岭石晶相结构已被破坏，洗砂尾泥热活化成功。由图 1b 可见，100 ℃左右，TG 曲线下降，DTG 曲线有峰出现，尾泥发生质量损失，脱除表面吸附水。在 400 ℃到 700 ℃范围内，TG 曲线再次下降，DTG 曲线出现峰，这是尾泥脱除结构水，由 TG 曲线计算出，尾泥脱去水的质量在 20%左右[16]。由图 2a 可见，尾泥热活化前，高岭石呈叠片状和层状规则分布，600 ℃煅烧热活化后(图 2b)，片状面积减小，叠片断裂，表明高岭石片层状结构被破坏，更有利于合成沸石分子筛。综上所述，选择尾泥热活化温度为 600 ℃。XRF 分析结果(表 2)表明，尾泥中含有 Si、Al、O、K、Fe、Mg 等元素。根据元素含量及 XRD 结果计算出原矿洗砂尾泥中主要矿物成分为：高岭石 61.30%(质量分数)，白云母 17.45%，石英



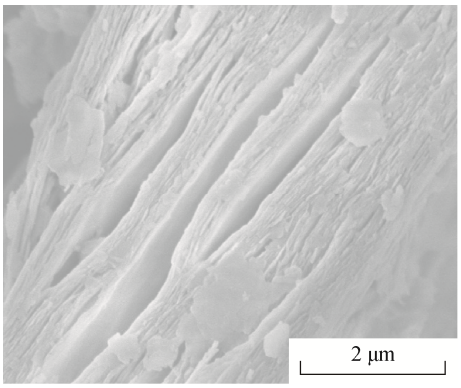
(a) XRD patterns of tail mud at different thermal activation temperatures for 1 h



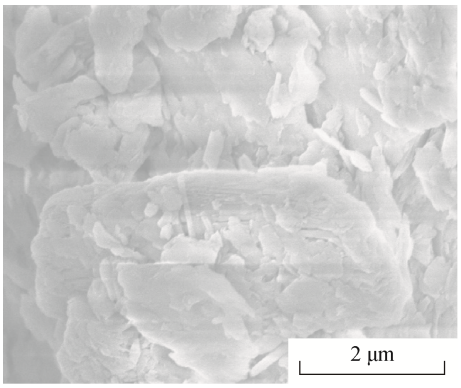
(b) TG–DTG curve of tail mud

图 1　尾泥在不同热活化温度下煅烧 1 h 后的 XRD 谱和尾泥热重-微商热重曲线

Fig. 1　XRD patterns of tail mud at different thermal activation temperatures for 1h and TG–DTG of tail mud



(a) Before thermal activation



(b) After thermal activation

图 2　尾泥热活化前后的 SEM 照片

Fig. 2　SEM images of tail mud before and after thermal activation

表 2　洗砂尾泥热活化前后化学成分分析

Table 2　Chemical composition analysis of wash tail mud before and after thermal activation　　*w*/%

Chemical component	Original tailings(110 ℃)	Activated tailings
SiO_2	49.80	55.94
Al_2O_3	34.08	38.28
K_2O	2.27	2.55
Fe_2O_3	2.14	2.40
TiO_2	0.31	0.35
MgO	2.35	0.29
ZrO_2	0.06	0.07
CaO	0.04	0.04
Rb_2O	0.03	0.03
Loss on ignition	12.32	0.05

w—Mass fraction.

12.92%，其余杂质含量 8.33%。热活化前后尾泥中硅铝摩尔比均为 1.24，接近于 1。高岭石硅铝比在 1 左右时对 4A 沸石的形成最有利，因此湖南汨罗市洗砂尾泥可用于合成 4A 沸石[17]。

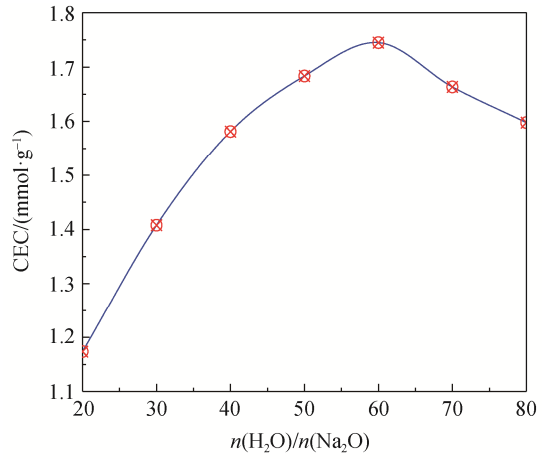
2.2 单因素实验

图 3a 表明，随着水钠比升高，合成样品阳离子交换容量增大，在 $n(H_2O)$ /$n(Na_2O)$=60:1 时，阳离子交换容量最大，当水钠比大于 60:1 时，阳离子交换容量减小。由图 4a 和表 3 分析，其他条件固定，水钠比大于 30:1 小于 80:1 时，合成产物中主要物相是 4A 沸石。在水钠比大于 30:1 小于 60:1 时，水钠比升高，结晶度和产率增高，大于 60:1 时，合成 4A 沸石的峰强减弱，结晶度和产率随着水钠比升高而降低[18]。

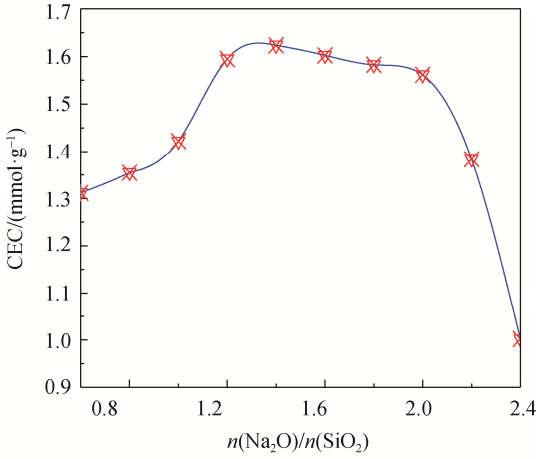
图 3b 表明，随着钠硅比升高，阳离子交换容量先增大，后减小，在 $n(Na_2O)$/ $n(SiO_2)$=5:4 左右时，阳离子交换容量最大。由图 4b 和表 4 分析，这是由于钠硅比较低时，合成 4A 沸石的结晶度低和产率较低，随着钠硅比的升高，结晶度和产率增大。当钠硅比过高，大于 2.4 时，晶相转化为方钠石导致沸石合成产率降低[19]。

图 3c 表明，晶化时间在 7 h 左右时，合成 4A 沸石的阳离子交换容量最大。晶化时间小于 7 h，随着时间增长，合成样品的阳离子交换量增大。晶化时间大于 7 h 后，随着时间增长，合成样品的阳离子交换量变化不大。由图 4c 和表 5 分析，这是由于晶化时间过短，小于 2 h 时，产物中没有生成 4A 沸石，大于 4 h 时，随着结晶时间的增长，4A 沸石的结晶度和产率升高，当大于 7 h，结晶度和产率变化不大[20]。

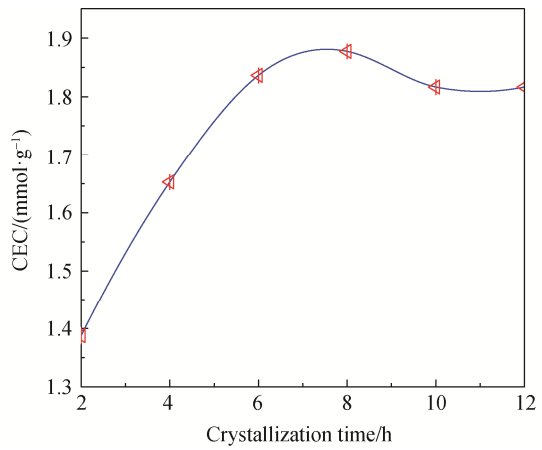
图 3d 表明，提升温度有利于提高阳离子交换量，在 90 ℃左右，合成样品阳离子交换能力最高。由图 4d 和表 6 分析，这是由于随着温度继续升高，更多 4A 沸石分子筛晶体开始生成，因此阳离子交换量增加，但温度超过 90 ℃后，4A 沸石向方钠石转变，导致阳离子交换量下降[21–22]。



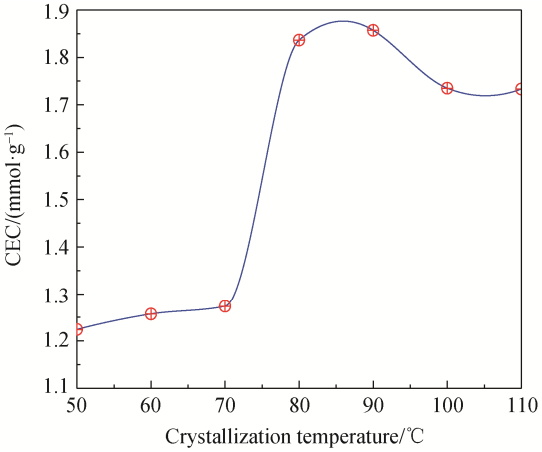
(a) Effects of $n(H_2O)$ /$n(Na_2O)$ on CEC of as-obtained 4A



(b) Effects of $n(Na_2O)$/ $n(SiO_2)$ on CEC of as-obtained 4A



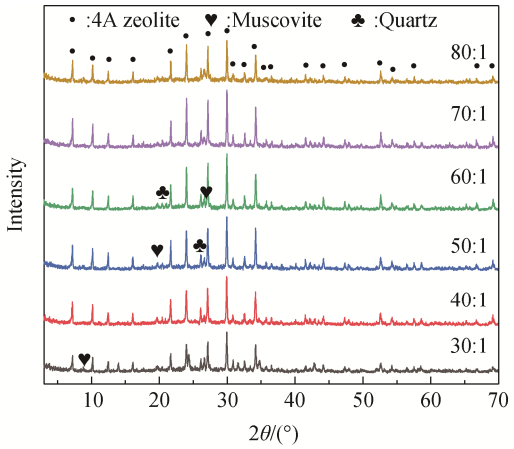
(c) Crystallization time on CEC of as-obtained 4A



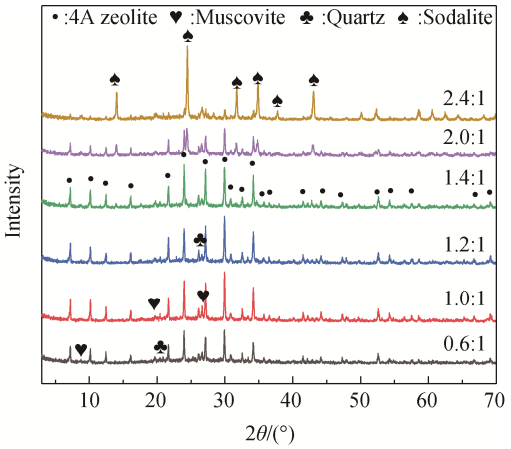
(d) Crystallization temperature on CEC of as-obtained 4A

图 3 $n(H_2O)$ /$n(Na_2O)$、$n(Na_2O)$/ $n(SiO_2)$、晶化温度和晶化时间对合成 4A 沸石离子交换容量的影响

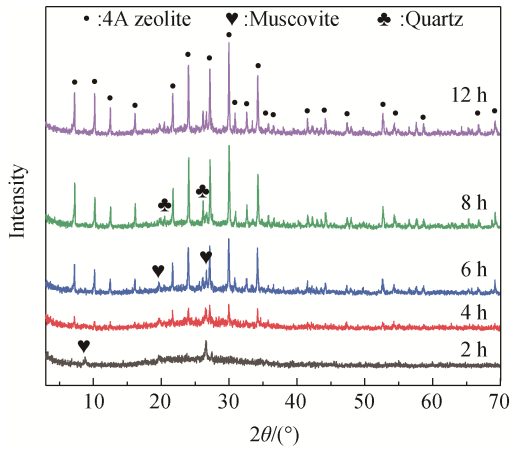
Fig. 3 Effects of $n(H_2O)$ /$n(Na_2O)$, $n(Na_2O)$/ $n(SiO_2)$, crystallization temperature and crystallization time on CEC of as-obtained 4A



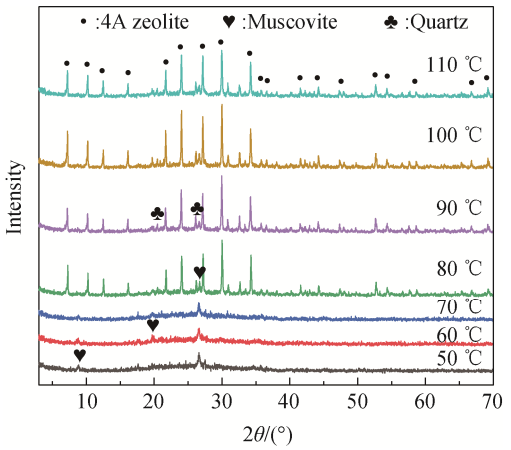
(a) XRD patterns of zeolite 4A synthesized under different $n(H_2O)$ /$n(Na_2O)$



(b) XRD patterns of zeolite 4A synthesized under different $n(Na_2O)$/ $n(SiO_2)$



(c) XRD patterns of zeolite 4A synthesized under different crystallization time



(d) XRD patterns of zeolite 4A synthesized under different crystallization temperature

图 4　不同条件下合成 4A 沸石的 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns of zeolite 4A synthesized under different conditions

表 3　水钠比对结晶度和产率的影响

Table 3　Effect of water - sodium ratio on crystallinity and Productivity

$n(H_2O)$ /$n(Na_2O)$	Crystallinity /%	Productivity /%
30	43.24	43.63
40	56.39	54.96
50	79.93	65.47
60	94.94	74.46
70	92.39	73.62
80	89.44	72.83

表 4　钠硅比对结晶度和产率的影响

Table 4　Effect of sodium to silicon ratio on crystallinity and Productivity

$n(Na_2O)$/ $n(SiO_2)$	Crystallinity /%	Productivity /%
0.6	62.13	50.34
1.0	87.54	57.99
1.2	90.28	72.58
1.4	94.35	73.38
1.6	90.32	74.32
2.0	68.39	54.97
2.4	84.40	5.60

表 5　晶化时间对结晶度和产率的影响

Table 5　Effect of crystallization time on crystallinity and yield

Crystallization time/h	Crystallinity /%	Productivity /%
2	7.63	2.30
4	63.20	62.10
6	89.34	70.46
8	94.13	74.89
12	94.34	75.18

表 6　晶化温度对结晶度和产率的影响

Table 6　Effect of crystallization temperature on crystallinity and yield

Crystallization temperature /℃	Crystallinity /%	Productivity /%
50	8.24	3.61
60	10.35	4.54
70	15.26	5.62
80	80.75	66.30
90	96.54	75.92
100	95.34	74.59
110	94.69	75.47

2.3 响应面优化实验

2.3.1 响应面实验结果 综上单因素实验结果可知，合成沸石的离子交换能力主要取决于钠硅比、水钠比、晶化温度、晶化时间 4 个因素，以阳离子交换量(CEC)为响应值，实验设计见表 7，利用 Design Expert v8.0.6 软件对表中数据进行多元回归拟合，得氨氮交换量最优二次回归方程如下：

$$\begin{aligned}\mathrm{CEC} = {} & 202.65 + 8.69A - 0.30B + 3.69C + \\ & 11.96D + 11.34AB - 3.39AC - 11.07AD + \\ & 3.93BC + 1.25BD - 4.20CD - 24.90A^2 - \\ & 12.49B^2 - 14.64C^2 - 9.72D^2\end{aligned} \tag{2}$$

式中：A 为 $n(NaO_2)/n(SiO_2)$所对应的水平，B 为 $n(H_2O)/n(NaO_2)$所对应的水平，C 为晶化温度所对应的水平，D 为晶化时间所对应的水平；其对应水平在表 1 中可见。

表 7 中心组合实验设计方案及结果

Table 7 Experimental design and response value of central composite

Standard order	Factor				CEC/(mmol/100g)
	$n(NaO_2)/n(SiO_2)$	$n(H_2O)/n(NaO_2)$	Crystallization temperature /℃	Crystallization time/h	
1	1.0	40	70	5	117.86
2	1.8	40	70	5	138.57
3	1.0	80	70	5	80.00
4	1.8	80	70	5	147.86
5	1.0	40	110	5	129.29
6	1.8	40	110	5	140.71
7	1.0	80	110	5	113.57
8	1.8	80	110	5	167.86
9	1.0	40	70	9	165.00
10	1.8	40	70	9	145.00
11	1.0	80	70	9	137.86
12	1.8	80	70	9	162.14
13	1.0	40	110	9	167.86
14	1.8	40	110	9	130.71
15	1.0	80	110	9	150.71
16	1.8	80	110	9	160.71
17	0.6	60	90	7	83.57
18	2.2	60	90	7	122.14
19	1.4	20	90	7	150.71
20	1.4	100	90	7	154.29
21	1.4	60	50	7	138.57
22	1.4	60	130	7	149.29
23	1.4	60	90	3	137.86
24	1.4	60	90	11	189.29
25	1.4	60	90	7	190.71
26	1.4	60	90	7	203.57
27	1.4	60	90	7	200.71
28	1.4	60	90	7	203.57
29	1.4	60	90	7	213.57
30	1.4	60	90	7	201.43
31	1.4	60	90	7	205.00

CEC is cation exchange capacity.

2.3.2 模型拟合检验与方差分析 对表 7 的数据进行回归分析，得到该二次曲面模型的方差分析及回归系数显著性检验结果，见表 8，方差分析可描述所建二次多项式及二次回归模型的准确性和精密度，$P>F<0.05$ 表示模型显著；$P>F>0.10$ 表示模型不显著。回归方程的 F 值为 114.75，$P>F<0.000\ 1$ 极显著，失拟项不显著($P>F=0.993\ 0>0.05$)，表明回归方程显著可靠。模型预测 $R^2=0.977\ 1$ 与调整后 $R^2=0.981\ 5$ 是合理的，且均大于 0.6 表明模型的拟合度及重复性较好[23]。对自变量的 F 检验可以看出，4 因素对阳离子交换容量的影响顺序由大到小是晶化时间、钠硅比、晶化温度、水钠比。综上所述，该模型能在设定范围内较好地分析和预测阳离子交换能力和钠硅比(A)、水钠比(B)、晶化温度(C)、晶化时间(D)四因素之间的关系。

2.3.3 响应面因素交互作用分析 响应面可直观反映各因素交互作用对阳离子交换能力的影响。根据响应面弯曲程度和 P 值判断：水钠比与钠硅比、晶化时间和晶化温度、钠硅比与晶化温度、晶化时间与钠硅比、晶化温度和水钠比的交互作用明显，水钠比和晶化时间的交互作用不明显，且各因素间交互作用由大到小依次为：水钠比与钠硅比、钠硅比与晶化时间、晶化温度与晶化时间、水钠比和晶化温度、钠硅比与晶化温度、水钠比与晶化时间。对自变量的 F

表 8 模型方差分析及显著性检验

Table 8 ANOVA results of regression model for weighted average

Factor	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F	Prob>F
Model	35 213.77	14	2 515.27	114.700	<0.000 1
A	1 812.21	1	1 812.21	82.640	<0.000 1
B	2.12	1	2.12	0.097	0.759 5
C	326.86	1	326.86	14.910	0.001 4
D	3 435.15	1	3 435.15	156.650	<0.000 1
AB	2 057.76	1	2 057.76	93.840	<0.000 1
AC	184.21	1	184.21	8.400	0.0105
AD	1 961.38	1	1 961.38	89.440	<0.000 1
BC	246.88	1	246.88	11.260	0.004 0
BD	24.98	1	24.98	1.140	0.301 7
CD	281.82	1	281.82	12.850	0.002 5
A^2	17 736.24	1	17 736.24	808.810	<0.000 1
B^2	4 463.35	1	4 463.35	203.540	<0.000 1
C^2	6 125.46	1	6 125.46	279.330	<0.000 1
D^2	2 704.25	1	2 704.25	123.320	<0.000 1
Residual	350.86	16	21.93		
Loss of quasi item	76.58	10	7.66	0.170	0.993 0

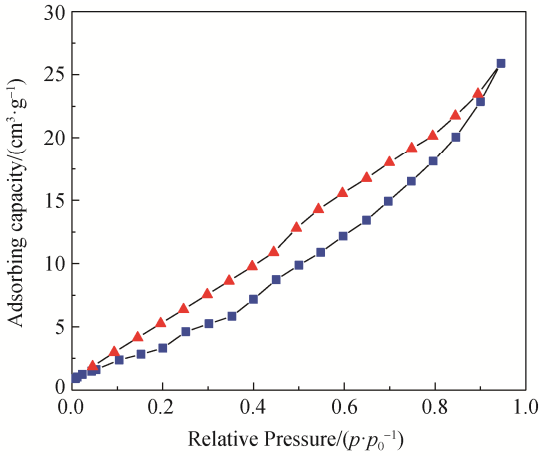
F is freedom.

检验可以看出，4 因素对阳离子交换容量的影响由大到小依次为：晶化时间、钠硅比、晶化温度、水钠比。

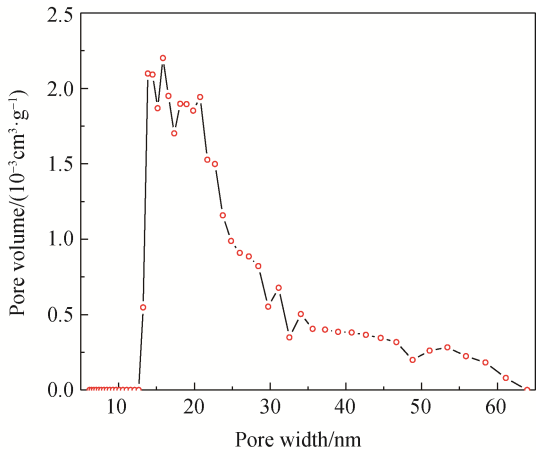
2.3.4　工艺参数优化及验证实验　　根据上述模型得加权平均值最高时的最优条件为 $n(H_2O)/n(Na_2O)$= 1.42，$n(Na_2O)/n(SiO_2)$=61.00，晶化温度为 90.89 ℃，晶化时间为 8.16 h，预测阳离子交换容量为 206.42 mg/100 g。在上述预测最优条件下合成的 4A 沸石阳离子交换容量为 198.50 mmol/100 g，与预测值相对误差为 3.84%，表明该模型优化工艺条件可靠。

2.4　合成沸石的表征分析

图 5 为利用比表面积分析仪获得的氮气吸脱附等温线和孔径分布情况，吸脱附曲线中观察到明显的回滞环，表明样品表面存在着纳米孔结构。孔径分布显示合成 4A 沸石存在大量的介孔，沸石的比表面积 20.2 $m^2 \cdot g^{-1}$，孔体积为 0.034 $cm^3 \cdot g^{-1}$，平均孔径为 10.78 nm。



(a) Comparison of adsorption isotherms

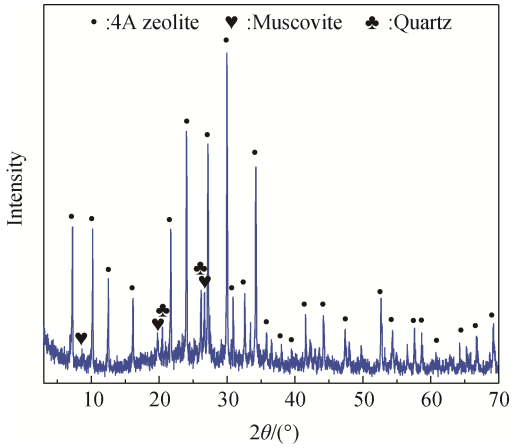


(b) Pore size distribution

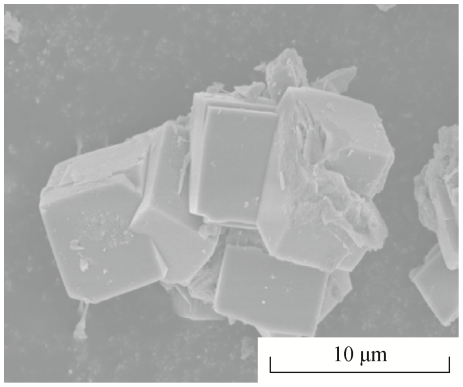
图 5　吸脱附等温线和孔径对比

Fig. 5　Comparison of adsorption isotherms and pore size distribution

图 6a 为最优条件合成的 4A 沸石 XRD 谱。由图 6a 可见，在衍射角为 27.2°、10.3°、12.6°、16.2°、21.8°、24°、27.2°、30°、34.3°时有较尖锐的峰出现，这些峰主要对应于 4A 沸石相的(100)、(110)、(111)、(210)、(300)、(310)、(321)、(410)和(432)的晶面[24]。合成产物中除尾矿中含有的杂质(白云母和二氧化硅)外，尚未发现其他产物物相的峰。对合成 4A 沸石 XRD 谱进行定量分析可得到，合成 4A 沸石的晶胞参数为 $a=b=c$=2.45 nm，$\alpha=\beta=\gamma$=90°，与 PDF 卡片上 4A 沸石的晶胞参数($a=b=c$=2.46 nm，$\alpha=\beta=\gamma$=90°)相差不大，表明合成 4A 沸石晶型完好。合成 4A 沸石产率为 75.58%，结晶度为 96.34%。图 6b 为响应面优化最佳条件下合成的 4A 沸石的 SEM 图像，图中出现了大量的 4A 沸石立方晶体，晶体边长在 4~6 μm 之间，排列有序，表明合成所得 4A 沸石结晶度高，晶型完好。



(a) XRD patterns of 4A zeolite



(b) SEM images of optimized 4A zeolite

图 6　最优化条件合成 4A 沸石的 XRD 谱和 SEM 照片

Fig. 6　XRD patterns and SEM images of optimized 4A zeolite

表 9 为合成 4A 沸石与市售 4A 沸石的化学成分分析，通过分析计算得到合成 4A 沸石的晶体化学式为 $Na_2O \cdot (Al_2O_3)_{0.67} \cdot (SiO_2)_{1.62} \cdot 2.3H_2O$，通过对比，发现合成 4A 沸石与市售 4A 沸石的化学成分有一定

差距，这是由于合成4A沸石中含有其他杂质导致的。

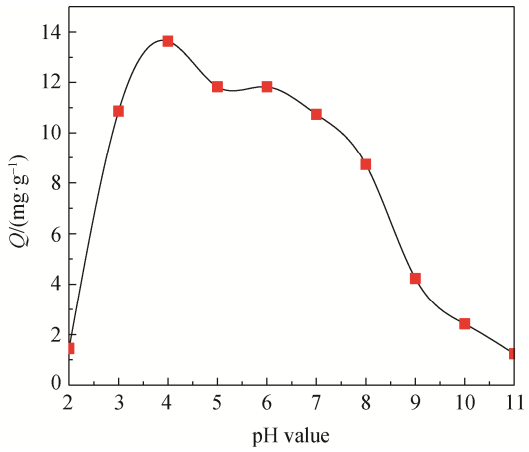
表 9 市售 4A 沸石和合成 4A 沸石化学组分对比

Table 9 Analysis of chemical constituents of 4A zeolite *w*/%

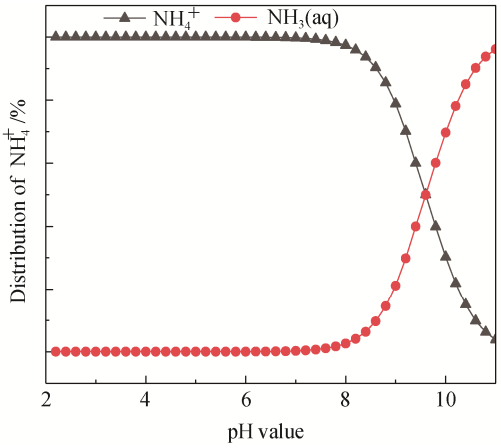
Chemical component	SiO_2	Al_2O_3	NaO	K_2O	Fe_2O_3
4A zeolite on the market	32.48	28.17	12.37		
4A zeolite of synthesis	37.98	26.30	12.05	1.46	1.38

2.5 洗砂尾泥制备 4A 沸石吸附氨氮及原理

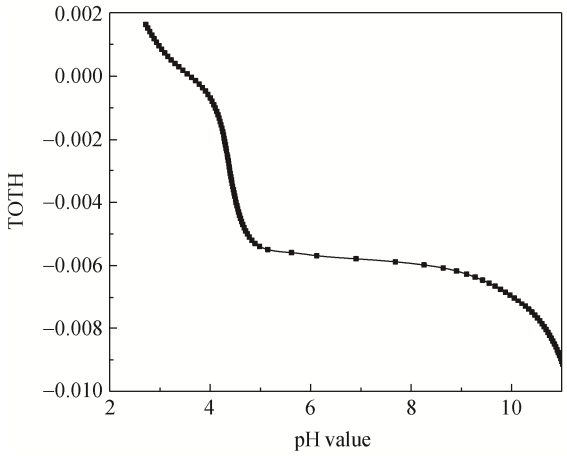
由图 7a(氨氮初始浓度为 10 mg/L，固液比为 0.5 g/L)发现，随着 pH 值的增大，4A 沸石对氨氮的吸附量先升高后减小，当 pH 值为 4 时，合成 4A 沸石对氨氮的吸附量为 13.64 mg/g。图 7b (氨氮初始浓度为 10 mg/L)中发现随着溶液中 pH 值的增加，在高 pH 值(大于 11)溶液中只存在 NH_3，导致在高 pH 值时合成 4A 沸石对氨氮吸附量降低。由图 7c 可见，当 pH<3.8 时，4A 沸石表面质子化，带正电荷，氢离子和铵根离子竞争导致合成4A 沸石在低pH 值时氨氮吸附量较低。



(a) Effect of pH value on the adsorption of ammonia nitrogen on synthetic 4A zeolite



(b) Distribution of NH_4^+ in aqueous solution



(c) Curve of the total proton concentration of synthetic 4A zeolite with pH value

图 7 pH 值对合成 4A 沸石吸附氨氮的影响和 NH_4^+在水溶液中的分布及合成 4A 沸石分子筛总质子浓度随 pH 值变化曲线

Fig. 7 Effect of pH value on the adsorption of ammonia nitrogen on synthetic 4A zeolite and the distribution of NH_4^+ in aqueous solution and the curve of the total proton concentration of synthetic 4A zeolite with pH value

由图 8(氨氮初始浓度 10 mg/L，pH= 4，固液比为 0.02 g/L)可见，随着吸附时间增长，水中铵根离子减少的同时，钠离子也在不断增加，而铵根与钠离子的总浓度几乎不变，证明了 4A 沸石吸附氨氮的机理主要为离子交换，此外可能有一定的物理吸附[25]，其离子交换方程式：

$$Na^+(z) + NH_4^+\text{-}N(s) = Na^+(s) + NH_4^+\text{-}N(z) \quad (3)$$

式中：z 为被 4A 沸石吸附；s 为在水溶液中。

2.6 反应动力学与吸附性能比较

分别使用一级与二级反应动力学模拟合成 4A 沸石对氨氮的吸附反应(氨氮初始浓度 10 mg/L，pH=4，固液比为 0.02 g/L)，方程式如下：

$$\ln(c_A / c_{A0}) = k_1 t \quad (4)$$

$$1/c_A - 1/c_{A0} = k_2 t \quad (5)$$

式中：c_A 为水中氨氮瞬时浓度，mmol/L；c_{A0} 为水中氨氮初始浓度，mmol/L；k_1，k_2 为反应速率常数；t 为反应时间，min。

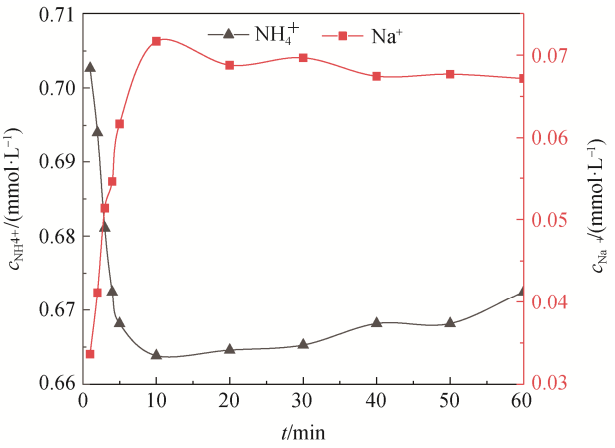
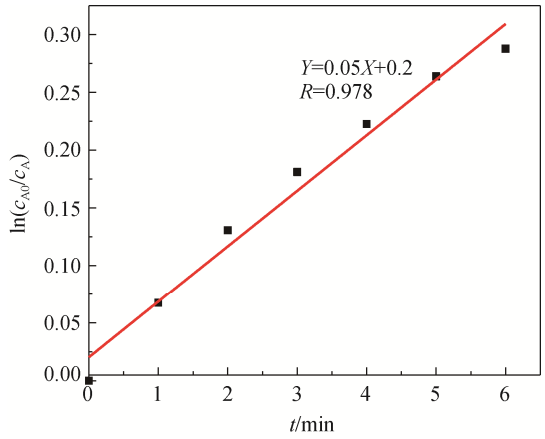


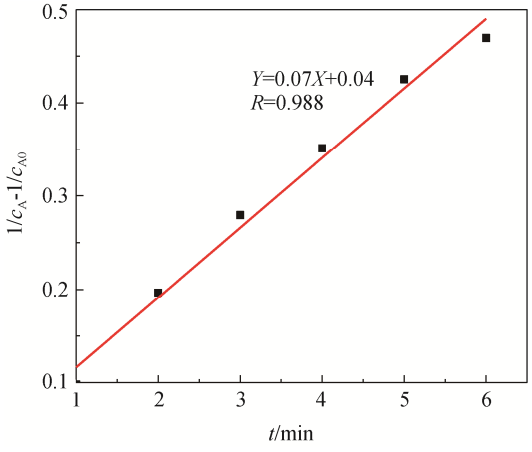
图 8　吸附过程中 NH_4^+和 Na^+变化

Fig. 8　Change in NH_4^+-N and Na^+ of adsorption

反应体系中动力学实验结果如图 9(图 9a 为一级反应动力学，图 9b 为二级反应动力学)所示。从



(a) Kinetics of first order reaction



(b) Kinetics of first order reaction

图 9　合成 4A 沸石吸附氨氮的反应动力学

Fig. 9　Adsorption kinetics of ammonia nitrogen by synthesized 4A zeolite

图 9 中可看以出一级反应动力学 $\ln(c_A/c_{A0})$与 t 拟合系数为 R=0.978，二级反应动力学 $1/c_A-1/c_{A0}$ 与 t 拟合系数为 R=0.988，表明 4A 沸石吸附氨氮更符合二级反应[26]，其反应速率常数 k_2=0.07 min^{-1}。

图 10 为不同氨氮初始浓度下最优化合成 4A 沸石吸附量的变化(pH=4，固液比为 0.5 g/L)，其中：*Ce* 为平衡时溶液中浓度；*Qe* 为平衡时 4A 沸石的吸附量。与市售 4A 沸石分子筛相比，二者对氨氮吸附性差距较小。对比以凹凸棒石(64.04 mg/g)[27]、粉末灰(24.30 mg/g)[28]、海泡石(49.00 mg/g)[29]为原料合成的 4A 沸石、及椰壳活性炭复合沸石(24.39 mg/g)，活性炭(6.08 mg/g)[30]等吸附剂对氨氮的平衡吸附量，初始浓度为 140.00 mg/L 时，花岗岩洗砂尾泥合成 4A 沸石对氨氮吸附量为 69.10 mg/g，优于上述吸附材料，是一种潜在的高性能氨氮吸附材料。

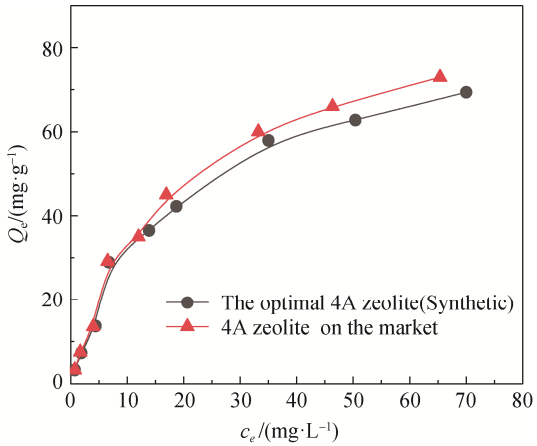


图 10　合成 4A 沸石与市售 4A 沸石吸附氨氮性能对比

Fig. 10　Comparison of ammonia nitrogen adsorption performance between synthetic 4A zeolite and commercial 4A zeolite

3　结论

以风化花岗岩洗砂尾泥为原料，采用水热法合成了 4A 沸石。在单因素的基础上，通过响应面分析法的 Central Composite(中心组合)实验设计，对尾泥合成 4A 沸石的工艺条件进行优化。

水钠比与钠硅比交互作用最为明显。最优合成 4A 沸石条件为：$n(H_2O)/n(NaO_2)$ =1.42，$n(Na_2O)/n$ (SiO_2) = 61.0，晶化温度为 90.89 ℃，晶化时间为 8.16 h。结果表明：4A 沸石结晶度高，晶型完好，且阳离子交换容量为 198.50 mmol/100 g。通过吸附过程中铵根离子和钠离子的浓度变化，验证了合成 4A 沸石吸附氨氮的原理主要为离子交换。通过与市售 4A 沸石的吸附性能进行对比，发现合成 4A 沸石具有高效的吸附性能。

参考文献:

[1] 马艳梅, 张光宇, 崔郎郎, 等. 人工砂干式制砂工艺浅析[J]. 矿山机械, 2016, 44(4): 86–88.
MA Yanmei, ZHANG Guangyu, CUI Langlang, et al. Min Process equip(in Chinese), 2016, 44(4): 86–88.

[2] 张建博, 葛小博, 赵世隆, 等. 水电工程人工制砂技术的应用及展望[J]. 水力发电, 2018, 44(7): 72–76.
ZHANG Jianbo, GE Xiaobo, ZHAO Shilong, et al. Water Power(in Chinese), 2018, 44(7): 72–76.

[3] 吴正德, 杨万新, 安锦赟. 新型人工制砂技术及其环保技术的研究与应用[J]. 建设机械技术与管理, 2016, 29(11): 47–50.
WU Zhengde, YANG Wanxin, AN Jinyun. Constr Machin Technol Managem(in Chinese), 2016, 29(11): 47–50.

[4] CAO J, WANG P, SHEN J, et al. Core–shell Fe_3O_4@zeolite NaA as an adsorbent for Cu_2^+ [J]. Materials, 2020, 13(21): 1–3.

[5] 何彩庆, 殷若愚, 刘晨, 等. 离子交换/吸附法净化氨氮废水的研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(2): 481–485.
HE Caiqing, YIN Ruoyu, LIU Chen, et al. Appl Chem Indust (in Chinese), 2021, 50(2): 481–485.

[6] WU Z S, XIE J J, LIU H B, et al. Preparation, characterization and performance of 4A zeolite based on opal waste rock for removal of ammonium ion[J]. Adsorpt Sc Technol, 2018, 36(10): 1700–1715.

[7] GANJI F, MOHAMMADI K, ROOZBEHANI B. Efficient synthesis of 4A zeolite based-$NiCo_2O_4$ ($NiCo_2O_4$@4A) nanocomposite by using hydrothermal method[J]. J Solid State Chem, 2020, 32: 282–283.

[8] 谢晶晶, 陈天虎, 刘海波, 等. 苏皖地区凹凸棒石黏土的特征和应用发展方向[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 746–754.
XIE Jingjing, CHEN Tianhu, LIU Haibo, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 746–754.

[9] 马志远, 邹雪华, 李宏伟, 等. 热处理白云石-凹凸棒石黏土催化裂解甲苯的性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 731–738.
MA Zhiyuan, Zou Xuehua, LI Hongwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 731–738.

[10] SUN Y, PAN D, WEI X, et al. Insight into the stability and correlated transport of kaolinite colloid: Effect of pH, electrolytes and humic substances[J]. Environm Pollut, 2020, 266(2): 115189–115189.

[11] 代宏达, 金晶, 岳良运. 高岭土合成沸石的研究进展[J]. 当代化工, 2014, 43(1): 66–68.
DAI Hongda, JIN Jing, YUE Liangyun. Contemp Chem Ind(in Chinese), 2014, 43(1): 66–68.

[12] AL-JUBOURI S M, HOLMES S M. Immobilization of cobalt ions using hierarchically porous 4A zeolite-based carbon composites: Ion-exchange and solidification[J]. J Water Process Eng, 2020, 33: 1010–1059.

[13] KIRSEVER D, KARAKUS N, TOPLAN N, et al. The cordierite formation in mechanically activated talc-kaoline-alumina-basalt-quartz ceramic system[J]. Acta Phys Polon A, 2015, 127(4): 1042–1044.

[14] AMORIM MELO C C, SENA MELO B L, ANGELICA R S, et al. Gibbsite-kaolinite waste from bauxite beneficiation to obtain FAU zeolite: Synthesis optimization using a factorial design of experiments and response surface methodology[J]. Appl Clay Sci, 2019, 170: 125–134.

[15] JAWAD A H, ABDULHAMEED A S, MALEK N N A, et al. Statistical optimization and modeling for color removal and COD reduction of reactive blue 19 dye by mesoporous chitosan-epichlorohydrin/kaolin clay composite[J]. Inter J Biologl Macromol, 2020, 164: 4218–4230.

[16] 邢波波, 陈天虎, 庆承松, 等. 天然菱铁矿在热处理过程中的结构变化[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(8): 1207–1212.
XING Bobo, CHEN Tianhu, QING Chengsong, et. al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(8): 1207–1212.

[17] 蒋金龙, 金叶玲, 固旭, 等. 凹凸棒石黏土煅烧-碱浸法合成纯 4A 沸石的研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(1): 13–15.
JIANG Jinglong, JIN Yeling, GU Xu, et al. Nonmet Ore(in Chinese), 2009, 32(1): 13–15.

[18] IQBAL A, SATTAR H, HAIDER R, et al. Synthesis and characterization of pure phase zeolite 4A from coal fly ash[J]. J Cleaner Product, 2019, 219: 258–267.

[19] AYELE L, PEREZ-PARIENTE J, CHEBUDE Y, et al. Synthesis of zeolite A using kaolin from Ethiopia and its application in detergents[J]. New J Chem, 2016, 40(4): 3440–3446.

[20] 沈耀生. 利用高岭土制备 4A 分子筛[J]. 云南化工, 2019, 46(10): 8–11.
SHEN Yaosheng. Yunnan Ind(in Chinese), 2019, 46(10): 8–11.

[21] ZHANG C Q, LI S Q. Utilization of iron ore tailing for the synthesis of zeolite A by hydrothermal method[J]. J Mater Cycles Waste Manag, 2018, 20(3): 1605–1614.

[22] 陈晓堂, 徐军, 郑娟荣. 4A 沸石离子交换在地质聚合物性能评价及应用[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2013, 32(09): 1256–1259.
CHEN Xiaotang, XU Jun, ZHENG J R. Liaoning Technical University: Nat Sci Ed(in Chinese), 2013, 32(09): 1256–1259.

[23] 王灿, 刘海波, 谢晶晶, 等. 响应面法优化凹凸棒石尾矿中蛋白石制备水玻璃工艺[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 382–388.
WANG Can, LIU Haibo, XIE Jingjing, et al. Chin J Energ mater(in Chinese), 2017, 17(2) : 382–388.

[24] GANJI F, MOHAMMADI K, ROOZBEHANI B. Efficient synthesis of 4A zeolite based-$NiCo_2O_4$ ($NiCo_2O_4$@4A) nanocomposite by using hydrothermal method[J]. J Solid State Chem, 2020, 282: 111–121.

[25] CARDOSO W A. Antimicrobial materials properties based on ion-exchange 4A zeolite derivatives[J]. Polish J Chem Technol, 2019. 21(4): 31–39.

[26] 王翰林, 陈天虎, 谢晶晶, 等. 碳酸化对黏土质白云岩热分解产物去除水中镉离子的影响[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(8): 1168–1174.
WANG Hanlin, CHEN Tianhu, XIE Jingjing, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(8): 1168–1174.

[27] SUN N, SHI W, MA L, et al. Investigations on the mechanism，kinetics and isotherms of ammonium and humic acid coadsorption at low temperature by 4A-molecular sieves modified from attapulgite[J]. Rsc Adv, 2017, (7): 17095–17106.

[28] ZHANG M, ZHANG H, XU D, et al. Removal of ammonium from aqueous solutions using zeolite synthesized from fly ash by a fusion method[J]. Desalination, 2011, 271(1-3): 111–121.

[29] BALCI S, DINCEL Y. Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method[J]. Chem Eng Process, 2002, 41(1): 79–85.

[30] HALIM A A, AZIZ H A, JOHARI MA M, et al. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment[J]. Desalination, 2010, 262(1): 31–35.