

· 环境矿物学 ·

碱处理对河北围场天然沸石结构和性能的影响及其机理研究

王程¹, 郭慧东¹, 于佳乐¹, 冯锴¹, 于开宁², 李艳³

(1. 陕西科技大学材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 河北地质大学 河北省高校生态环境地质应用技术研发中心, 河北 石家庄 050031; 3. 河北地质大学 宝石与材料工艺学院, 河北 石家庄 050031)

摘要: 采用 NaOH 对围场地区天然沸石进行处理, 采用 X 射线衍射仪、红外光谱仪、N₂ 吸附-脱附技术、扫描电子显微镜等材料进行表征分析, 采用水蒸气吸附法评价材料的亲水性, 采用 Cr³⁺ 和 Mn²⁺ 评价材料的离子交换性能, 探讨了碱处理对天然沸石的结构、亲水性和离子交换性能的影响及其机理。实验结果表明, 围场地区天然沸石中主要含有斜发沸石、石英和伊利石; 碱处理可降低天然沸石的硅铝比, 且沸石的硅铝比随着碱处理浓度的提高而不断降低; 碱处理对斜发沸石结构的影响较石英和伊利石更大; 高浓度碱处理导致天然沸石的结构发生破坏, 比表面积降低, 孔体积提高; 伴随着天然沸石硅铝比的降低, 其亲水性和离子交换性能不断提高。

关键词: 天然沸石; 碱处理; 硅铝比; 亲水性; 离子交换性能

中图分类号: P578.974; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2021)03-0565-06

The effect of alkali treatment on structure and property of natural zeolite from Weichang area, Hebei Province

WANG Cheng¹, GUO Hui-dong¹, YU Jia-le¹, FENG Kai¹, YU Kai-ning² and LI Yan³

(1. School of Material Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Hebei Center for Ecological and Environmental Geology Research, Hebei Geo University, Shijiazhuang 050031, China; 3. College of Gemstone and Material Technology, Hebei Geo University, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: In this paper, the natural zeolites from Weichang area were treated with sodium hydroxide. X-ray diffractometer, infrared spectrometer, N₂ adsorption-desorption technique and scanning electron microscope were employed to characterize the materials, water vapor adsorption method was adopted to evaluate the hydrophilicity of materials, and Cr and Mn ions were used to determine the ion exchange property of materials. The effect and the mechanism of alkali treatment on structure, hydrophilicity and ion exchange property of natural zeolites were then investigated. The results show that the natural zeolites from Weichang area contain clinoptilolite, quartz and illite. Alkali treatment could decrease the SiO₂/Al₂O₃ ratio of natural zeolites, and the SiO₂/Al₂O₃ ratio gradually decreases with the increase of alkali concentration. The influence of alkali treatment on structure of clinoptilolite is higher than that of quartz and illite. The structure of natural zeolite is destroyed, the specific surface area of natural zeolite decreases and the pore volume of natural zeolite increases under high alkali concentration. The hydrophilicity and

收稿日期: 2020-08-06; 接受日期: 2020-12-10; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(51604170); 中国博士后基金项目(2016M602936XB); 陕西省自然科学基金项目(2018JM5025); 温州市科技计划项目(S20180008); 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室开放基金(202007)

作者简介: 王程(1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 矿物材料及生态环境材料, E-mail: wangcheng@sust.edu.cn.

ion exchange property of natural zeolites gradually increase, accompanied by the decrease of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio.

Key words: natural zeolite; alkali treatment; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio; hydrophilicity; ion exchange property

Fund support: National Natural Science Foundation of China (51604170); China Postdoctoral Science Foundation (2016M602936XB); Natural Science Foundation of Shaanxi Province (2018JM5025); Science and Technology Project of Wenzhou City (S20180008); Foundation of Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials (202007)

沸石是一种含水多孔铝硅酸盐矿物,具有丰富的孔道结构、高的比表面积、良好的热稳定性、优异的吸附、催化和离子交换等性能,目前已被广泛应用于石油石化、日用轻工、土壤修复、环境保护等诸多领域,在国民经济发展中具有非常重要的作用。尽管自然界已发现40余种天然沸石,但受自身结构和成矿条件等的影响,一些关键性能指标无法满足工业化应用的要求,为此,人们利用水热法制备了性能优异的沸石材料并在诸多领域得到了应用,截至目前,人工沸石的种类已达几百种。然而,人工沸石复杂的制备工艺和昂贵的原材料导致其成本较高,限制了其广泛应用。近来,人们开始利用酸碱处理(Garcia-Basabe *et al.*, 2010; Ates and Hardacre, 2012; Ates, 2014; Wang *et al.*, 2017a)、有机修饰(Jin *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2018)、纳米离子组装(Sun *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 2015)等手段对天然沸石进行处理或功能化改性等,有效提升或拓展了其诸多性能,从而大大促进了天然沸石在环境保护等领域中的实际应用。

我国河北围场地区拥有储量丰富的天然沸石资源(柳婷婷等, 2011),具有广阔的开发利用前景。然而,目前关于围场地区沸石的研究较少(王程等, 2019),从而使得该地区沸石资源的开发利用缺乏理论指导。本研究利用NaOH对围场地区的天然沸石进行处理,研究碱处理对天然沸石结构、亲水性和离子交换性能的影响并阐明其影响机理,以期为该地区沸石资源的开发利用提供一定的理论和技术支持。

1 实验部分

1.1 实验方法

天然沸石样品由北京国投盛世有限公司提供,产自河北承德围场地区天然沸石矿, XRD定量分析结果显示该天然沸石样品由斜发沸石(84.74%)、石英(10.13%)和伊利石(5.14%)组成, X射线荧光光谱分析结果显示主要含有 SiO_2 (69.54%)、 Al_2O_3

(16.59%)、 K_2O (4.19%)、 CaO (4.02%)、 Fe_2O_3 (2.30%)等,硅铝比为4.2。NaOH购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。碱处理工艺如下:将5g沸石样品与NaOH溶液(0.1~3M)混合,然后置于恒温水浴振荡器(HZS-HA,广州国华仪器制造有限公司)中80℃振荡48h,之后经去离子水充分洗涤、60℃真空干燥12h后,密封保存备用。

1.2 表征分析

采用电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 7300V, PerkinElmer公司)测定碱处理后上清液中硅和铝的含量,计算样品的脱硅(铝)率及处理后样品的硅铝比,计算公式如下:

$$\text{脱硅(铝)率} = \frac{\text{溶液中硅(铝)脱除量}}{\text{原沸石中硅(铝)含量}} \quad (1)$$

$$\text{硅铝比} = \frac{\text{原沸石中 SiO}_2 \text{ 含量} - \text{溶液中 SiO}_2 \text{ 脱除量}}{\text{原沸石中 Al}_2\text{O}_3 \text{ 含量} - \text{溶液中 Al}_2\text{O}_3 \text{ 脱除量}} \quad (2)$$

其中溶液中 SiO_2 (Al_2O_3)脱除量由溶液中硅(铝)脱除量计算得到。

采用X射线粉末衍射仪(AXS D8-Focus,德国Bruker公司)对样品的结构进行分析,Cu $\text{K}\alpha$ 射线,工作电流40mA,电压40kV,步长 0.01° ,曝光时间0.05s/步。采用德国Bruker公司Vector-22型红外光谱仪对样品的分子结构进行分析。采用气体吸附分析仪(Gemini VII2390,美国Micromeritics公司)测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线,采用BET方程计算样品的比表面积,利用t-plot方法计算样品的微孔比表面积,利用DFT和BJH模型分别计算样品的微孔和介孔分布。采用扫描电子显微镜(Verios 460,美国FEI公司)分析样品的微观形貌特征,加速电压为15.0kV,工作距离9.7mm。

1.3 亲水性评价

采用水蒸气吸附法来评价样品的亲水性(Wang *et al.*, 2017b)。分别称取约1g左右的沸石粉末放入称量盘中,然后置于恒温恒湿箱中(BPS-50CL,上海一恒科技公司),在30℃、相对湿度为70%的条件下吸附48h。测定样品质量的变化,采用如下公式

计算样品单位面积的水蒸气吸附量:

$$W_{\text{mm}} = W_{\text{mg}} / S \quad (3)$$

其中, W_{mm} 是单位面积上的水蒸气吸附量(mg/m^2), W_{mg} 是单位质量的水蒸气吸附量(mg/g), S 是沸石样品的比表面积(m^2/g)。

1.4 离子交换性能评价

采用 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 评价样品的离子交换性能。重金属离子所用原料 $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 98%) 和 MnCl_2 (分析纯, 99%) 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。吸附实验的步骤如下: 将 25 mg 沸石样品加入 25 mL 浓度为 50 mg/L 的 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 离子溶液中, 在室温下混合搅拌 2 h。吸取一定量的上清液, 经高速离心后, 采用电感耦合等离子发射光谱测试溶液中离子的浓度。样品对重金属离子的吸附容量采用如下公式计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) V / W \quad (4)$$

其中, q_e 为吸附容量(mg/g), C_0 和 C_e 分别为溶液初始和最终浓度(mg/L), V 为溶液的体积(L), W

为吸附剂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 碱处理对天然沸石硅铝比的影响

图 1 是在不同碱处理浓度(0.1~3 M)、处理温度 80°C 、处理时间为 48 h 的条件下, 天然沸石脱硅(铝)率及硅铝比的变化结果。从图中可以看出, 随着碱处理浓度的提高, 天然沸石的脱硅率不断提高, 脱铝率总体较低, 处理后沸石的硅铝比不断降低; 在碱处理浓度为 3 M 时, 天然沸石的硅铝比可从 4.2 降低至 2.9。这表明通过提高碱处理浓度, 可有效提高天然沸石的脱硅率并降低其硅铝比。这主要是由于在碱溶液(OH^-)环境中, OH^- 可与 SiO_4 中 Si 发生结合, 使得 Si 易于从沸石结构中脱出, 而荷负电的 AlO_4^- 具有较高的稳定性, 可以有效阻止沸石结构中 Al 的脱出(Akgül and Karabakan, 2011), 从而使得沸石的硅铝比降低。

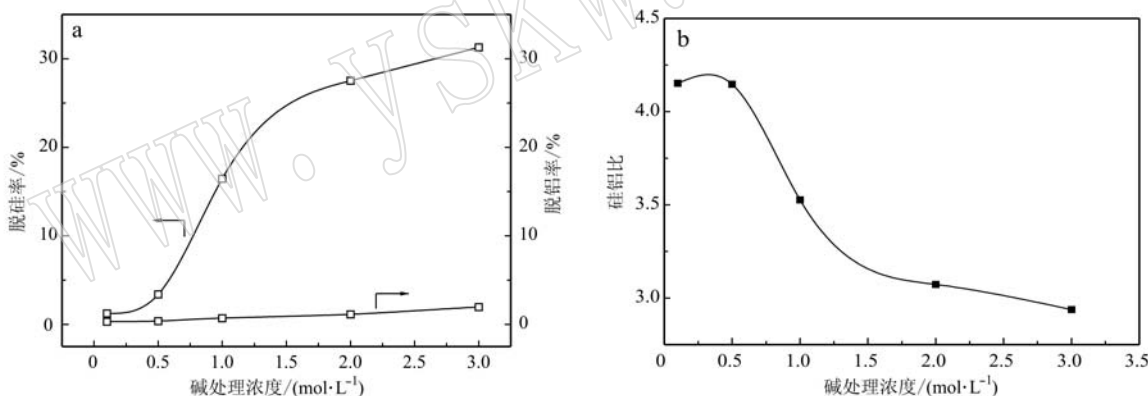


图 1 不同碱处理浓度下天然沸石脱硅(铝)率(a)和硅铝比(b)的变化结果

Fig. 1 Silicon (aluminum) removal rate (a) and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (b) of natural zeolites under different alkali concentrations

2.2 碱处理对天然沸石结构的影响

图 2 为沸石和碱处理沸石的 XRD 图谱。图 2 显示, 天然沸石主要含有斜发沸石、石英和少量伊利石。碱处理沸石后 XRD 图谱发现了明显的变化, 随着碱处理浓度的增大, 样品的(020)、(200)、(20 $\bar{1}$)、(31 $\bar{1}$)、(111)、(13 $\bar{1}$)、(400)、(22 $\bar{2}$)、(151)和(530)等特征峰的强度均不同程度地降低, 部分特征峰发生偏移甚至消失。这表明碱处理改变甚至破坏了斜发沸石的晶体结构, 当碱处理浓度为 1 M 以上时, 斜发沸石的晶体结构破坏严重。碱处理样品中的石英的(100)和(101)衍射峰以及伊利石的(002)衍射峰

也发生了轻微的变化, 表明碱处理对天然沸石中所含石英和伊利石的结构也会造成一定的影响。但总体上, 碱处理对斜发沸石结构的影响远大于石英和伊利石。天然沸石上述结构的变化主要是由于碱处理的脱硅作用所致。

图 3 是天然沸石和碱处理沸石的红外光谱分析结果。天然沸石红外光谱中 3 631、3 468、1 645、1 047 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 Si—(OH)—Al、Si(Al)—OH、沸石吸附水、T—O(T 为 Si 或 Al)的振动峰(Garcia-Basabe *et al.*, 2010)。碱处理沸石红外光谱在 3 468 cm^{-1} 处特征峰的强度明显强于天然沸

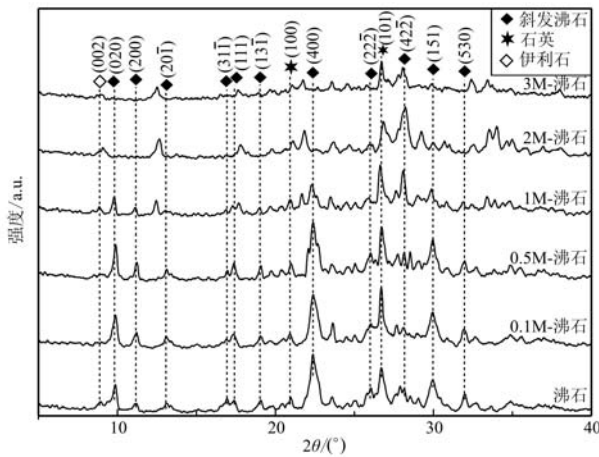


图2 天然沸石和碱处理沸石的XRD图谱

Fig. 2 XRD patterns of natural zeolite and alkali treated zeolites

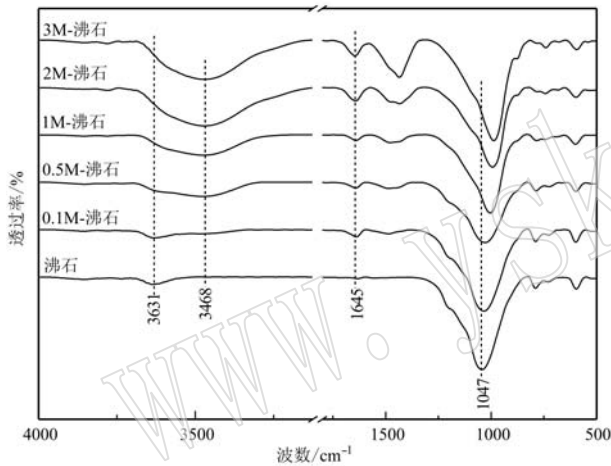


图3 天然沸石和碱处理沸石的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of natural zeolite and alkali treated zeolites

石,且随着碱处理浓度的增加,该特征峰的强度不断增强。这主要是由于碱处理脱硅(铝)后在沸石结构中形成的硅(铝)羟基所致。碱处理沸石 1645 cm^{-1} 处特征峰的强度亦随着碱处理浓度的增强而不断增强,这可能是由于碱处理提高了沸石的亲水性,导致其吸水量增加所致。碱处理沸石 1047 cm^{-1} 左右的特征峰明显向低频区偏移,这主要是由于碱处理使得沸石结构脱硅(铝)所致。

2.3 碱处理对天然沸石比表面积及孔结构的影响

图4是沸石和碱处理沸石样品的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布分析结果。由图4可以看出,沸石样品在相对压力 p/p_0 为 $0\sim 0.02$ 范围内对 N_2 具有一定的吸附,在 $0.45\sim 1$ 范围内存在一个明显的滞后环,表明沸石样品中含有微孔和介孔。沸石的比

表面积、微孔比表面积和外比表面积分别为 23.3 和 $20\text{ m}^2/\text{g}$, 0.1 M 碱处理沸石的比表面积、微孔比表面积和外比表面积有所提高,而 $0.5\sim 3\text{ M}$ 碱处理沸石的比表面积和外比表面积均有所降低,微孔比表面积有所提高(3 M 样品除外)。沸石及碱处理沸石分别在 1.27 nm 和 3.79 nm 左右存在明显的孔,碱处理沸石样品的微孔和介孔体积较沸石样品均有不同程度的提高。上述结果表明,高浓度碱处理导致天然沸石的比表面积降低,而比表面积的降低主要是由于外比表面积降低所致。这主要可能是由于碱处理使得天然沸石结构发生破坏所致,此外,一些沉积于沸石表面的脱硅产物也是导致沸石比表面积降低的原因之一。

2.4 碱处理对天然沸石微观形貌的影响

图5是天然沸石和 2 M 碱处理沸石的SEM照片。图5显示,天然沸石颗粒呈不规则状,颗粒的粒径分布较宽,颗粒的尺寸从几十微米到几微米甚至纳米不等(图5a);碱处理沸石颗粒的形貌发生了明显改变,颗粒的空洞变多,且大颗粒表面出现了一些球形颗粒(图5b),这主要是由于碱处理的脱硅作用导致的。

2.5 碱处理对天然沸石亲水性及离子交换性能的影响

图6是沸石和碱处理沸石的硅铝比与其水蒸气吸附量的关系图,从中可以看出,沸石硅铝比与其水蒸气吸附量(亲水性)存在线性负相关性的关系。伴随着沸石硅铝比的降低,样品的水蒸气吸附量不断增加,亲水性不断提高。其中, 3 M 碱处理沸石的水蒸气吸附量高达 $3.0\text{ mg}/\text{m}^2$,显著高于天然沸石的 $0.2227\text{ mg}/\text{m}^2$ 。

图7是沸石和碱处理沸石的硅铝比与其对 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 吸附容量的关系图,从中可以看出,沸石的硅铝比与其对 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的吸附容量基本呈线性负相关的关系,伴随着沸石硅铝比的降低,样品对 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的吸附容量不断提高。其中 3 M 碱处理沸石对 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的吸附容量分别为 $24.1\text{ mg}/\text{g}$ 和 $19.5\text{ mg}/\text{g}$,显著高于天然沸石的 $2.7\text{ mg}/\text{g}$ 和 $7.4\text{ mg}/\text{g}$ 。

沸石骨架是由 SiO_4 和 AlO_4 通过共用O连接形成的,由于 Al^{3+} 和 Si^{4+} 荷电的差异使得沸石的骨架带负电,因此骨架外通常含有碱金属或碱土金属离子用以中和沸石骨架的负电荷,使得沸石呈电中性。伴随着Si(少量Al)的脱出,沸石结构中极性相对较弱的Si—O—Si含量相对降低,而极性相对较强的

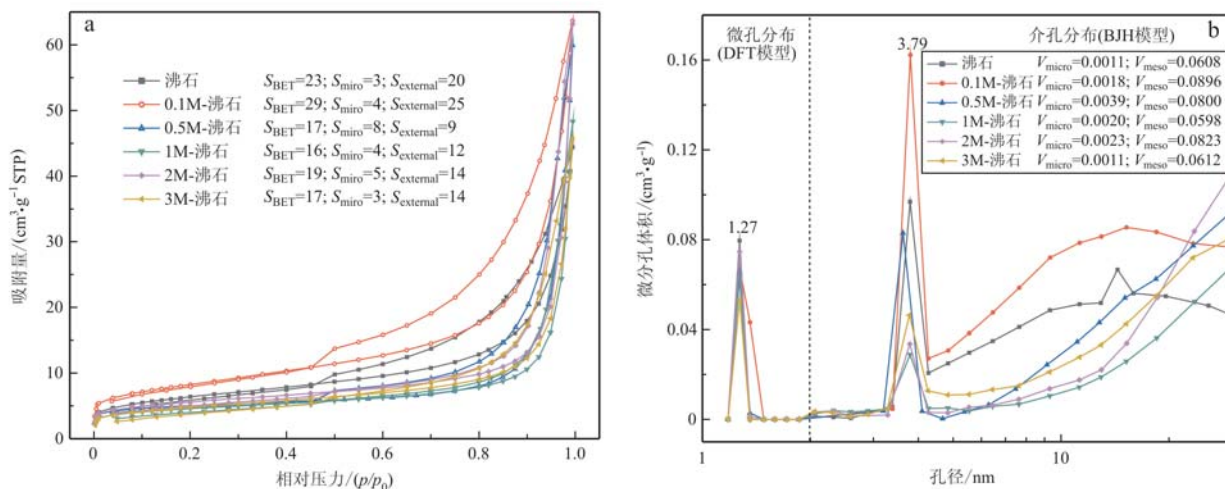


图 4 沸石和碱处理沸石样品的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布分析结果(b)

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution (b) results of zeolite and alkali treated zeolites

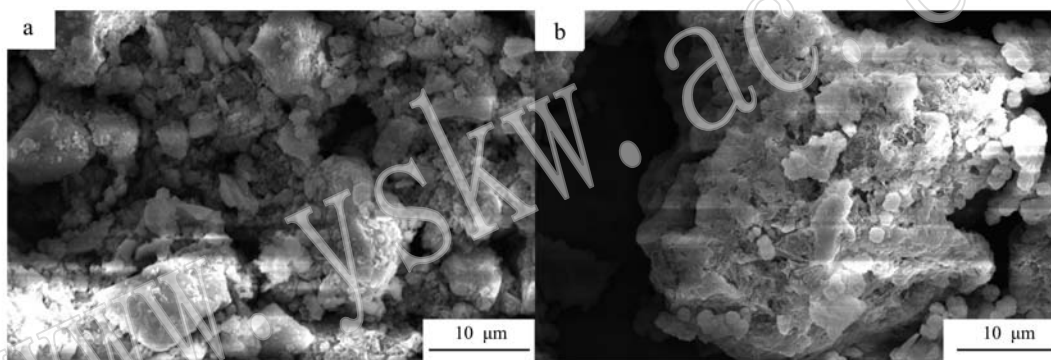


图 5 沸石(a)和 2 M 碱处理沸石(b)的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of natural zeolite (a) and 2 M alkali treated zeolite (b)

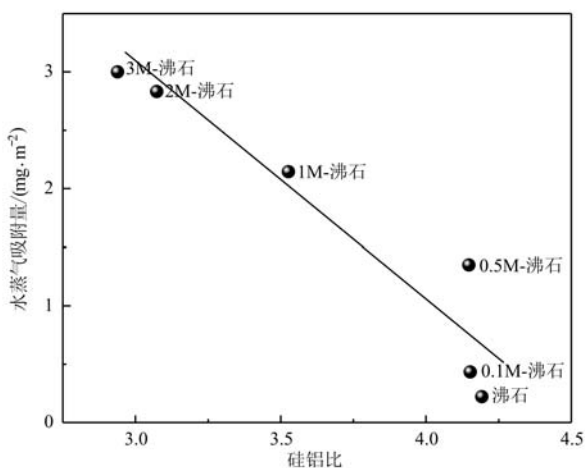


图 6 沸石硅铝比与水蒸气吸附量的关系

Fig. 6 Relationship between SiO_2/Al_2O_3 ratio and water vapor adsorption

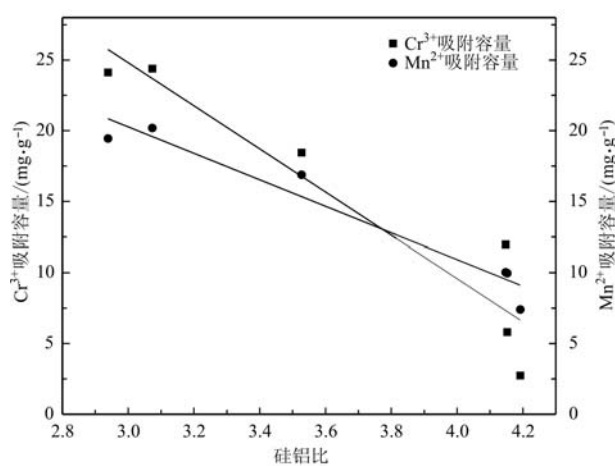


图 7 沸石硅铝比与 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 吸附容量的关系

Fig. 7 Relationship between SiO_2/Al_2O_3 ratio and adsorption capacities of Cr and Mn ions

Si—O—Al 的含量相对提高;同时,Si 的脱出易使得硅(铝)醇基含量增加,从而使得沸石的极性和亲水性增强(Garcia-Basabe *et al.*, 2010)。此外,Si—O—Al 相对含量的提高,使得沸石骨架的负电荷量增加,用于中和负电荷的可交换阳离子增加,从而使其离子交换性能增强(Ates, 2014)。

3 结论

(1) 采用 NaOH 处理围场地区的天然沸石,发现通过提高碱处理浓度可有效降低沸石的硅铝比,在碱处理浓度为 3 M 时,天然沸石的硅铝比可从 4.2 降低至 2.9。

(2) 天然沸石主要含有斜发沸石、石英和少量伊利石。碱处理对斜发沸石结构的影响远大于石英和伊利石。碱处理使得沸石结构中的硅(铝)羟基含量有所上升。高浓度碱处理导致天然沸石的比表面积降低,孔体积有所提高。

(3) 伴随着沸石硅铝比的降低,样品的亲水性和离子交换性能不断提高。3 M 碱处理沸石的水蒸气吸附量高达 3.0 mg/m^2 ,对 Cr^{3+} 和 Mn^{2+} 的吸附容量分别为 24.1 mg/g 和 19.5 mg/g ,显著高于天然沸石的 0.2227 mg/m^2 、 2.7 mg/g 和 7.4 mg/g 。

References

- Akgül M and Karabakan A. 2011. Promoted dye adsorption performance over desiccated natural zeolite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145: 157~164.
- Ates A. 2014. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions[J]. *Powder Technology*, 264: 86~95.
- Ates A and Hardacre C. 2012. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 372: 130~140.
- Garcia-Basabe Y, Rodriguez-Iznaga I, Menorval L C D De, *et al.* 2010. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 135: 187~196.
- Jin X Y, Jiang M Q, Shan X Q, *et al.* 2008. Adsorption of methylene blue and orange II onto unmodified and surfactant-modified zeolite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328: 243~247.
- Liu Tingting and Zhang Shouting. 2011. Distribution, utilization and development directions of the zeolite resources nationwide [J]. *China Mining Magazine*, 20(s1): 41~45(in Chinese).
- Sun Q, Hu X, Zheng S, *et al.* 2015. Influence of calcination temperature on the structural, adsorption and photocatalytic properties of TiO_2 nanoparticles supported on natural zeolite [J]. *Powder Technology*, 274: 88~97.
- Wang C, Cao L Y and Huang J F. 2017a. Influences of acid and heat treatments on the structure and water vapor adsorption property of natural zeolite[J]. *Surface and Interface Analysis*, 49(12): 1249~1255.
- Wang C, Geramian M, Liu Q, *et al.* 2017b. Bi-wetting property of oil sands fine solids determined by film flotation and water vapor adsorption[J]. *Fuel*, 197: 326~333.
- Wang C, Leng S Z, Xu Y, *et al.* 2018. Preparation of amino functionalized hydrophobic zeolite and its adsorption properties for chromate and naphthalene[J]. *Minerals*, 8(4): 145.
- Wang Cheng, Li Wenjie, Leng Shaozheng, *et al.* 2019. Mineralogical characteristics and adsorption property of natural zeolite from Weichang area, Hebei Province[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 38 (6): 753~760(in Chinese with English abstract).
- Wang C, Li Y, Shi H S, *et al.* 2015. Preparation and characterization of natural zeolite supported nano TiO_2 photocatalysts by a modified electrostatic self-assembly method [J]. *Surface and Interface Analysis*, 47(1): 142~147.

附中文参考文献

- 柳婷婷, 张寿庭. 2011. 我国沸石资源的分布与开发利用及发展方向 [J]. *中国矿业*, 20(s1): 41~45.
- 王程, 李文杰, 冷少争, 等. 2019. 河北围场天然沸石的矿物学特征及吸附性研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 38 (6): 753~760.