

宣城沸石热处理结构和阳离子交换容量演化

陈 艳, 陈天虎, 崔康平, 彭书传, 钱福国

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 根据宣城沸石化学成分、可交换阳离子组成和热处理晶体结构演化, 判断宣城沸石为富钙斜发沸石, 具有低热稳定性的特点。通过正交实验研究了沸石 CEC 测定的最佳条件, 并在此条件下对不同温度焙烧后沸石 CEC 进行了测定。结果表明, 焙烧温度小于 400 °C 时, 沸石 CEC 变化很小, 250 °C 时 CEC 稍微升高, 达到最大值, 这是由于焙烧导致体积密度降低、计算基准差异造成的; 在 250~400 °C 之间, 焙烧样品 CEC 缓慢降低; 焙烧温度大于 400 °C, 沸石 CEC 迅速降低。热分析和 X 射线衍射分析结果证实, 沸石晶体结构发生变化的起点在 250 °C, 结构发生突变的温度为 400 °C。在高温焙烧中沸石 CEC 迅速降低是沸石晶体结构破坏所致。富钙沸石作为离子交换剂使用时, 热加工温度不能超过 400 °C。

关键词: 富钙斜发沸石, 晶体结构, 焙烧, 热结构演化, 阳离子交换容量

中图分类号: TB321, P578.974, P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0511-04

Structure and cation exchange capacity evolution of Xuancheng zeolite under heat treatment

CHEN Yan, CHEN Tian-hu, CUI Kang-ping, PENG Shu-chuan and QIAN Fu-guo

(School of Natural Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: According to chemical composition, exchangeable cation and thermal behaviors of crystal structure, Xuancheng zeolite should belong to calcium-rich clinoptilolite with low thermal stability. Optimal test conditions were determined by orthogonal experiments, and then CEC values were measured under such conditions. The results show that when the roasting temperature is lower than 400 °C, only an indistinctive change in CEC value of the clinoptilolite occurs, whereas at 250 °C, the CEC value slightly rises and reaches its maximum. This is ascribed to the calculation basis discrepancy caused by the decrease of volume density. Between 250 °C and 400 °C, the CEC value of Xuancheng zeolite decreases slowly. When the baking temperature exceeds 400 °C, the CEC value drops sharply. Thermal and X-ray diffraction analysis has proved that there exists a starting point of 250 °C in structure destroy and an abrupt change at 400 °C, which causes rapid decrease in CEC value at a high temperature. It is thus concluded that when calcium-rich clinoptilolite is used as an ion exchange reagent, the processing temperature should not exceed 400 °C.

Key words: calcium-rich clinoptilolite; crystal structure; roasting; thermal structure evolution; cation exchange capacity

沸石是一类架状铝硅酸盐矿物,由硅(铝)氧四面体构成晶笼,晶笼和晶笼之间有孔道连接。斜发沸石在矿物学分类上属于片沸石族,与片沸石等结构,成分也相近。斜发沸石端员和片沸石端员之间存在着连续的类质同像系列(山东海洋学院海洋地质系 X 光差热分析室,1978;Drebushchak *et al.*, 2000),但是斜发沸石端员和片沸石端员的热稳定性却存在很

大差别,这会对热处理后沸石的离子交换性能产生影响,因此有必要对宣城沸石在片沸石族中的定位进行研究。两者的区别可以从骨架 Si/Al、加热后沸石 X 射线衍射特征、阳离子 (Na+K)/Ca 的比值、光学性质、密度和耐酸性等方面来判断 (Boles, 1972; 山东海洋学院海洋地质系 X 光差热分析室, 1978; Zhao *et al.*, 1998; Kitsopoulos, 2001), 其中前三者是主

收稿日期: 2007-09-11; 修订日期: 2007-10-09

基金项目: 安徽省科技攻关资助项目(07020303062)

作者简介: 陈 艳 (1978-), 女, 汉族, 硕士研究生, 研究方向为水污染控制技术, 通讯作者: 陈天虎 (1962-), 男, 教授, E-mail: chentian-hu168@vip.sina.com。

要的判断依据。

一些文献(潘嘉芬,2005;于凤娥等,2007)指出,经热处理后的沸石具有更好的吸附交换性能,并且认为是脱水使得孔道直径增大,吸附量增大。也有学者认为是沸石中可交换阳离子、水分子和其他杂质所造成的堵塞被高温驱除所引起(于乾,2006)。这些解释似乎与沸石的晶体化学和物理化学特性不相一致,热处理过程中沸石离子交换容量的变化规律还需要进一步探讨。

沸石 CEC 的测定目前并不统一,根据袁俊生等(2004)的方法,选用氯化铵溶液作为铵型沸石的交换液,氯化钾溶液作为沸石中铵的提取液。由于该方法测定存在一些影响因素,本文参考前人文献(张铨昌等,1986;余振宝等,2004)设计正交实验,考察各因素的影响,确定实验的最佳测试条件,通过实验方法的选取和优化,研究焙烧对沸石 CEC 的影响,通过热分析和 XRD 分析,探讨沸石热处理 CEC 变化的原因,为正确理解沸石的离子交换特性和应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 实验材料及试剂

实验用天然沸石产自安徽省宣城市水东镇沸石矿,样品为纯度较高矿石,破碎筛分,取 0.2~0.3 mm 颗粒用于实验研究。样品的 XRD 分析表明,该样品的主要成分为斜发沸石或片沸石,另有少量无定形二氧化硅、长石、石英和方石英等杂质。

实验试剂 NH_4Cl 、 KCl 、 NaOH 、 AgNO_3 、甲醛、盐酸、乙醇溶液、指示剂中性红、溴百里酚蓝均为分析纯试剂,邻苯二甲酸氢钾为优级纯试剂。

1.2 实验方法

首先,将样品沸石磨细,进行 X 射线荧光光谱分析,对宣城沸石中的 $\text{Si}/\text{Al}(\text{Na} + \text{K})/\text{Ca}$ 的比值进行考察。然后,选取 NH_4Cl 、 KCl 溶液的使用浓度、 KCl 溶液的交换反应温度、 KCl 溶液的交换反应时间四者作为测定沸石可交换阳离子容量影响因素,每一影响因素各取 3 个水平(1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L;7%、10%、14%;60 °C、80 °C、100 °C;15 min、24 min、33 min)进行 L₉ 的四因素三水平正交实验。参考袁俊生等(2004)的 CEC 测试方法,按下式计算沸石阳离子交换容量 CEC 值($\text{mmol NH}_4^+ / 100 \text{ g}$):
$$\text{CEC} = \frac{Q_{\text{NH}_4^+}}{W} \times 100$$
其中 $Q_{\text{NH}_4^+}$ 为溶液中 NH_4^+ 的物质的量(mmol), W 为取用沸石的质量(g)。

由于在使用本方法测定 CEC 时,引入了高浓度金属离子 K^+ ,使得纳氏试剂比色法的氮氮测定结果产生较大误差。加标回收实验表明,在实验选取的 KCl 浓度范围内,该方法的测定值与实际值产生较大的负相关。因此,铵浓度测定采用甲醛法。针对甲醛法(金永铎等,2004)存在指示剂选用、终点判断误差等方面的不足,进行了如下改进:用电极法测定,确保溶液在甲醛法主反应之前达到中性,即 pH 值为 7.0;配制

变色点为 7.2 的混合指示剂(1 份 0.1% 的中性红乙醇溶液,3 份 0.1% 的溴百里酚蓝溶液混合),辅助判断反应进程,以方便使用电极法最终确定反应终点,根据强酸弱碱盐的酸碱平衡理论,计算得到反应终点的 pH 值应为 8.87。

由实验得知,升温速度对沸石阳离子交换容量有影响,因此使用带有接触调压器的马弗炉,采用规律升温方式,升温速度为 10 °C/min。样品从室温开始加热,到指定温度后在该温度下保温 2 h,然后在炉中自然冷却至室温,取出装袋置于干燥器中待测。

取沸石原矿石粉碎,筛分出不同粒级颗粒,进行样品的 TG-DTA 和 XRD 分析。热重-差热分析样品取用 200~250 目的沸石粉,测试用仪器型号为日本岛津 DTG-60H 型热重-差热分析仪(thermogravimetry-differential thermal analysis, TG-DTA),氩气保护,升温速度 10 °C/min,氩气流量为 20 mL/min。取不同温度下焙烧后沸石做 XRD 分析,仪器为日本 Rigaku D/MAX-RB 型旋转阳极粉末 X 射线衍射仪,Cu 靶,石墨单色器,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描速度 4°/min,扫描范围 $2\theta = 3^\circ \sim 70^\circ$ 。

2 结果与讨论

2.1 CEC 测定正交实验结果

选取 NH_4Cl 溶液摩尔浓度分别为 1.0、1.5、2.0 mol/L, KCl 溶液质量分数分别为 7%、10%、14%,水浴反应温度分别为 60、80、100 °C,水浴反应时间分别为 15、24、33 min。正交实验因素水平表和正交实验结果分别如表 1、表 2 所示。

表 1 正交实验因素及水平表

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiment

水平	A (NH_4Cl 摩尔浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	B (KCl 质量分数/%)	C (水浴反应温度/°C)	D (水浴反应时间/min)
1	1.0	7	60	15
2	1.5	10	80	24
3	2.0	14	100	33

实验结果表明,在实验所取因素的水平范围内,用前述方法测定相同样品沸石 CEC 值的结果相差不大,均值为 118.4 $\text{mmol NH}_4^+ / 100 \text{ g}$ (最大值-最小值)均值 = 1.93/118.35 = 1.63%。而由使用同一方法对在 80 °C 下干燥后沸石所做的 3 组平行实验结果得知,该方法的误差在 1.0% 左右。从极差来看, KCl 溶液的水浴交换反应温度是本方法的最大影响因素, NH_4Cl 溶液的摩尔浓度是最小影响因素。沸石 CEC 测定的最佳条件为: NH_4Cl 溶液浓度为 1.0 mol/L, KCl 质量分数为 7%,水浴反应温度为 100 °C,水浴反应时间为 15 min。

2.2 热分析结果

沸石的差热、热重结果如图 1 所示。在 38 °C 到 250 °C 之间

表 2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

序列号	因素				CEC/ mmol NH ₄ ⁺ ·(100 g) ⁻¹
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	117.8
2	1	2	2	2	117.8
3	1	3	3	3	119.3
4	2	1	2	3	117.7
5	2	2	3	1	119.7
6	2	3	1	2	118.2
7	3	1	3	2	118.3
8	3	2	1	3	118.2
9	3	3	2	1	118.2
K ₁	354.9	353.8	354.2	355.7	
K ₂	355.6	355.7	353.7	354.3	
K ₃	354.7	355.7	357.3	355.3	
R	0.9	1.9	3.6	1.4	

K_i 为 i 水平下各影响因素的和, R 为极差。

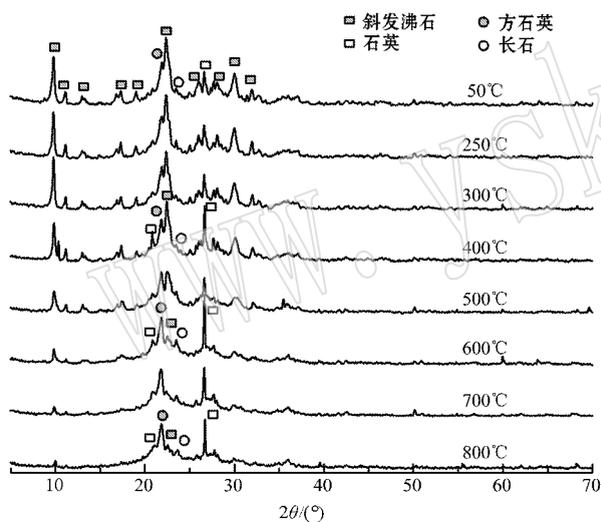


图 1 样品沸石 TG-DTA 曲线

Fig. 1 Thermogravimetry-differential thermal analysis (TG and DTA) curves of a zeolite sample

存在较大的吸热效应, 吸热谷在 84°C, 热重曲线上表现为快速失重, 脱水质量分数为 7.12%, 该吸热谷是沸石表面吸附水和孔道沸石水脱出产生的吸热效应; 250 ~ 750 °C 之间表现为一个宽的吸热谷和缓慢的失重, 吸热谷在 517°C, 脱水质量分数为 3.96%, 这是沸石中结晶水脱出的热效应, 同时应该伴随着晶体结构的破坏, XRD 分析结果恰好说明这一点; 从 750 ~ 1 000°C 热重曲线表现为平台, 基本没有重量变化, 差热分析曲线的吸热效应是晶型转变的热效应。

2.3 焙烧后样品沸石的 XRD 图谱分析

本实验考察了沸石在不同温度下焙烧后 XRD 图谱的变化。分别取沸石于 50°C 干燥后原样, 250、300、400、500、600、

700 和 800°C 焙烧后样品做 XRD 分析, 结果如图 2 所示。可以看出, 300°C 沸石并未发生结构破坏, 400°C 开始沸石最强峰的强度开始减弱, 500°C 沸石特征峰的强度明显减弱, 说明在 400°C 到 500°C 之间沸石发生了明显的结构破坏。宣城沸石的这一特性与一般报道的斜发沸石热稳定性不同(余振宝等, 2004; Duvarci *et al.*, 2007), 后者的结构破坏的温度在 650 ~ 700 °C。

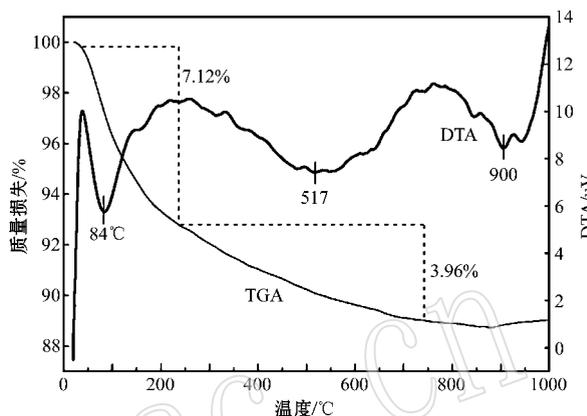


图 2 不同温度焙烧后样品沸石的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of a zeolite sample at different roasting temperatures

宣城沸石 X 射线荧光光谱分析结果(质量分数)为: SiO₂ 76.02%, Al₂O₃ 11.27%, CaO 2.54%, K₂O 2.50%, Na₂O 0.35%, MgO 0.98%, Fe₂O₃ 1.05%, Si/Al = 5.7 (Na + K)/Ca = 0.71。据有关文献(Zhao Dongyuan *et al.*, 1998; Kitsopoulos *et al.*, 2001)从 Si/Al > 4 可知宣城沸石为斜发沸石。根据样品焙烧后的 XRD 图谱(图 2), 实验沸石在 400 ~ 500°C 发生了结构破坏, 但并未出现片沸石的 I 相或 B 相, 即晶格收缩现象。因此, 从热处理结构演化来说, 宣城沸石属于斜发沸石, 可交换离子以钙离子为主。可以判断宣城沸石属于富钙天然斜发沸石, 且具有较低的热稳定性与此有关。

2.4 焙烧对宣城沸石 CEC 的影响

取 0.2 ~ 0.3 mm 样品沸石, 分别在 50、100、150、200、250、300、350、400、500、600、700 和 800°C 下按前述方法进行焙烧, 再依前方法进行沸石 CEC 分析, 结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着温度升高沸石 CEC 值开始缓慢上升, 在 250°C 时达到最大值 127.81 mmol NH₄⁺/100 g 沸石, 之后直到 800°C 都呈下降趋势。

由于表面吸附水和孔道水的排出, 会导致沸石体积密度降低, 称取同样质量进行测定会造成计算基准差异, 形成 CEC 值升高的假象, 因此在考察 CEC 演化时要扣除质量变化带来的 CEC 的升高比例。250°C 焙烧后沸石 CEC 值比 50°C 干燥后原样提高 6.82%, 而体积密度则下降 6.71%, 表明沸石焙烧实际上并未带来阳离子交换容量的上升。250 ~ 400°C 沸石 CEC 值缓慢下降, 与沸石脱出结晶水结构缓慢破坏有关, 差热和热重分析表明沸石在该温度区间发生了结晶水脱

除作用, XRD 图谱表明在此温度区间沸石衍射峰的强度有所减弱, 结构开始破坏。400℃ 以后沸石 CEC 值出现急速下降, 与沸石结构因脱出结晶水结构急剧破坏有关。

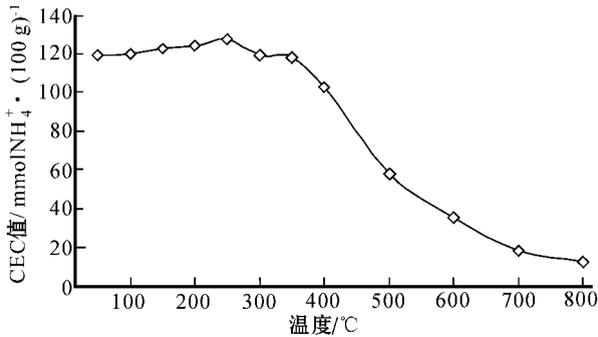


图 3 沸石焙烧前后的 CEC 值变化曲线

Fig. 3 CEC variation curve of zeolite before and after roasting

3 结论

宣城沸石属于富钙斜发沸石。从 250℃ 开始脱出结晶水, 直到 750℃ 结晶水才脱出完全, 结晶水脱出有较大的温度区间。温度超过 750℃ 沸石结构完全破坏。焙烧温度超过 400℃ 沸石的 CEC 急剧降低。当宣城沸石作为离子交换剂使用时, 热处理温度应该在 400℃ 以下。

References

Boles J R. 1972. Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some Heulandite Group zeolites [J]. *American Mineralogist*, 57: 463~493.

Drebushchak V A, Naumov V N, Nogteva V V, et al. 2000. Low-temperature heat capacity of Heulandite: Comparison with clinoptilolite [J]. *Thermochimica Acta*, 348: 33~40.

Duvarci Ö Ç, Akdeniz Y, Özmişçi F, et al. 2007. Thermal behaviour of a zeolite tuff [J]. *Ceramic International*, 33(5): 795~801.

Jin Yongduo and Dong Gaoxiang. 2004. *Manual of Element Analyse and Measurement of Physicochemical Performance for Nonmetal Mineral* [M]. Beijing: China Science Press, 185~187 (in Chinese).

Kitsopoulos K P. 2001. The relationship between the thermal behavior of clinoptilolite and its chemical composition [J]. *Clays and Clay Minerals*, 49(3): 236~243.

Pan Jiafen. 2005. Experimental study on treatment effect of ammonia nitrogen waste water by zeolite and modified zeolite [J]. *Non-Metallic*

Mines, 28(6): 56~58 (in Chinese with English abstract).

She Zhenbao and Song Naizhong. 2005. *Zeolite Processing and Application* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 57, 231 (in Chinese).

X-diffraction and Differential Thermal Analysis Lab of Marine Geology Department of Shandong College of Oceanography. 1978. Heulandite-clinoptilolite family in Shandong Laiyang and Weixian [J]. *Journal of Shandong College of Oceanography*, 1: 109~119 (in Chinese).

Yu Feng'e, Ye Zhiping, Guo Xingmei, et al. 2007. The method of modifying zeolite and their application in wastewater treatment [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 34(2): 48~50 (in Chinese with English abstract).

Yu Gan. 2006. Study on natural zeolite roasting [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 3: 44~49 (in Chinese).

Yuan Junsheng and Wang Jingkan. 2004. Research on Na⁺-K⁺ ion exchange characteristic on Na-clinoptilolite(1)—thermodynamics characteristic of the process [J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 20(6): 541~547 (in Chinese with English abstract).

Zhang Quanchang, Yang Huarui and Han Cheng. 1986. *Ion Exchange Characteristic and Application of Natural Zeolite* [M]. Beijing: China Science Press, 259 (in Chinese).

Zhao Dongyuan, Cleare K, Oliver C, et al. 1998. Characteristics of the synthetic heulandite-clinoptilolite family of zeolites [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 21: 371~379.

附中文参考文献

金永铎, 董高翔. 2004. 非金属矿物物化性能测试和成分分析方法手册 [M]. 北京: 科学出版社, 185~187.

潘嘉芬. 2005. 天然及改性沸石对氨氮废水处理效果的试验研究 [J]. *非金属矿*, 28(6): 56~58.

余振宝, 宋乃忠. 2005. *沸石加工与应用* [M]. 北京: 化学工业出版社, 57, 231.

山东海洋学院海洋地质系 X 光差热分析室. 1978. 山东莱阳和潍县的片沸石—斜发沸石 [J]. *山东海洋学院学报*, 1: 109~119.

于凤娥, 叶志平, 郭杏妹, 等. 2007. 沸石的改性及其在废水处理中的应用 [J]. *广东化工*, 34(2): 48~50.

于 焜. 2006. 天然沸石焙烧的研究 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 3: 44~49.

袁俊生, 王静康. 2004. 钠型斜发沸石 Na⁺-K⁺ 离子交换特性研究 (1)—离子交换过程热力学特性 [J]. *离子交换与吸附*, 20(6): 541~547.

张铨昌, 杨华蕊, 韩 成. 1986. *天然沸石离子交换性能及其应用* [M]. 北京: 科学出版社, 259.