

研究简报

W_{QD-1} 沸石离子交换性能的研究 0647.316.2陈学玺 姜华^V 谷志勇^{**} 周洁 刘亦凡^{*}

(青岛化工学院化学工程系, 青岛 266042)

测定了 W_{QD-1} 沸石在一价碱金属离子混合溶液中的分配系数、饱和交换量和在 25℃ 时, NH₄⁺/K⁺、NH₄⁺/Na⁺ 交换等温线。得出该沸石一价离子选择性序列为: Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺, Na⁺/K⁺ 交换自由焓变 $\Delta G(T, P) = -6.745 \text{ kJ/mol}$ 。

关键词: ~~W型沸石~~ W_{QD-1} 沸石 钾 离子交换 选择性
W沸石 沸石

人工合成 W 型沸石^[1]对钾离子具有较好的选择交换性,在海水中对钾的平衡交换量为 36~40 mg/g。因为使用硅胶和铝酸钾作为硅、铝源,制造成本高,难以实用化。我们^[2]以泡花碱、硫酸铝和氢氧化钾为原料,合成出的 W_{QD-1} 沸石,在海水中对钾的平衡交换量达 55 mg/g。本文在原工作的基础上,对该沸石的离子交换选择性、Na⁺/K⁺ 交换热力学自由焓变等进行了研究。

1 实验部分

1.1 原料、试剂及仪器

盐田母液取自山东某盐场,钾含量为 13 gK⁺/L; 盐酸、氯化铵、氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铷、氯化铯均为分析纯; 二次蒸馏水; 岛津 AA-670 原子吸收分光光度计。

1.2 实验步骤

1. W_{QD-1} 沸石的 NH₄⁺ 改性

将 W_{QD-1} 原钾型沸石用 3 mol/L NH₄Cl 溶液浸泡、间歇振荡一昼夜; 抽滤,再浸泡,如此反复 20 次,以转换成 NH₄⁺ 型沸石。

2. 交换速率的测定

准确称取 12 份铵型沸石样品 0.05 g, 各加入 50 mL 盐田母液, 振荡, 于不同的时刻取样, 分析上清液中 K⁺ 浓度的变化。

3. 分配系数曲线和离子交换等温线的测定

分配系数的测定和计算按文献[3]方法进行。

收稿日期: 1996-08-11。 收修改稿日期: 1997-04-23。

国家自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

** 现在浙江大学化工系。

第一作者: 陈学玺, 男, 43 岁, 副教授; 研究方向: 无机合成和溶液热力学。

离子交换等温线的测定,是将数份 0.100 g NH₄⁺ 型沸石用 Na⁺(或 K⁺)和 NH₄⁺ 总浓度为 0.1 mol/L、NH₄⁺/Na⁺(或 NH₄⁺/K⁺)具有不同比例的数种混合溶液 10 mL,在 25℃ 条件下间歇振荡、浸泡两周后,(容器为聚丙烯塑料管)取上层清液,用原子吸收分光光度计测定液相中各金属离子的含量,计算固相交换量。

2 结果与讨论

2.1 交换速率

测试结果表明,25℃ 时交换反应经过 48 小时后基本达到平衡(图 1)。同时可以看出,W_{Q0-1} 沸石在盐田母液中对钾的平衡交换量达 75 mg/g,而浙江缙云产天然斜发沸石铵改型只有 40 mg/g^[4]。

2.2 分配系数

测得 NH₄⁺ 型 W_{Q0-1} 沸石对碱金属离子的分配系数 K_d 如图 2 所示。从图中可以看出,W_{Q0-1} 沸石对一价阳离子选择性序列为:Cs⁺>Rb⁺>K⁺>Na⁺>Li⁺。严格按照水合离子半径的顺序选择交换。且在不同 NH₄⁺ 浓度下,呈直线关系。在[NH₄⁺]≤0.001 时 Cs⁺ 的分配系数 K_d ≥7691;在 NH₄⁺ 初始浓度为 0 的平衡溶液中,Cs⁺ 几乎测不出。

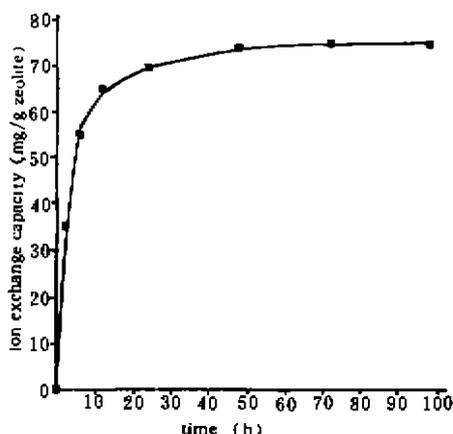


图 1 W_{Q0-1} 沸石在盐田母液中对钾的交换速度
Fig. 1 Exchange rate to K⁺ of zeolite W_{Q0-1} in brine

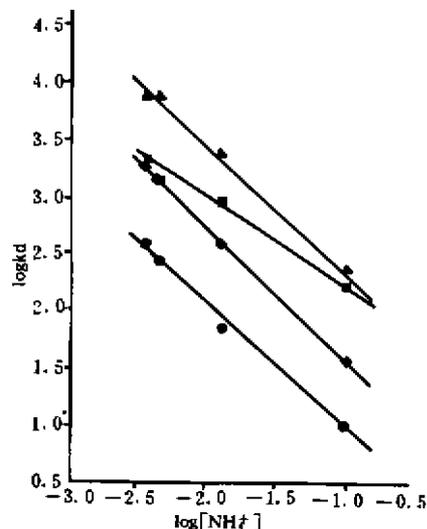


图 2 碱金属离子的分配系数 K_d 与 [NH₄⁺] 的关系
Fig. 2 Relation between the distribution coefficient for alkali metal and the concentration of NH₄⁺
● Na⁺ ◆ K⁺ ■ Rb⁺ ▲ Cs⁺

2.3 饱和交换量

在金属离子浓度为 0.1 mol/L 的溶液中,测得的铵离子交换型沸石对碱金属和碱土金属离子的饱和交换量与水合离子半径的关系(图 3)。

2.4 离子交换等温线

图 4、5 分别示出了铵型沸石 $\text{NH}_4^+ - \text{K}^+$ 与 $\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+$ 离子交换等温(25 C)线。由交换等温数据,做出各自的 Kjielland 图,再以三参数法^[5]积分得: $K_a K_b = 4.479$, $K_a K_c = 3.391$, 由热力学闭合规则

$$K_a K_b = K_a K_{NH_4} \cdot K_b K_{NH_4} = 15.19$$

$$\begin{aligned} \Delta G(T \cdot P) &= -RT \ln K_a K_b \\ &= -6.745 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

据文献记载^[6],天然菱沸石对钾具有较高选择性,其 Na^+ / K^+ 交换自由焓变 $\Delta G = -6.69 \text{ kJ/mol}$ 。可见合成的 $\text{W}_{\text{QB-1}}$ 沸石对钾的选择性更好。

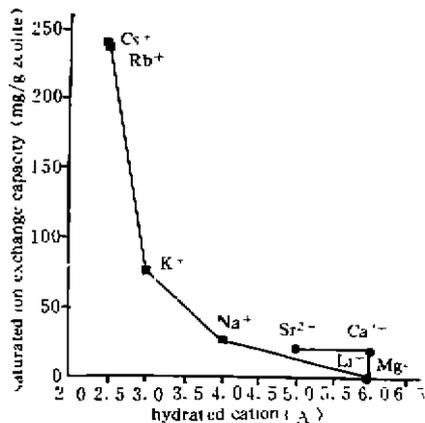


图 3 沸石的饱和交换量(mg/g)与离子水合半径(Å)的关系

Fig. 3 Relation between saturated ion exchange capacity (mg/g) of zeolite and hydrated cation radii (Å)

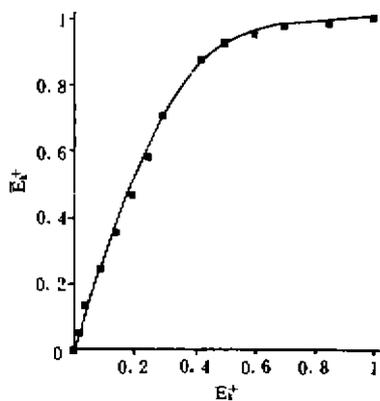


图 4 $\text{NH}_4^+ / \text{K}^+$ 交换等温线

Fig. 4 $\text{NH}_4^+ / \text{K}^+$ exchange isotherm

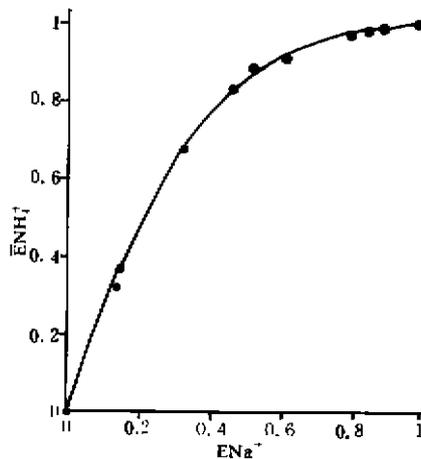


图 5 $\text{NH}_4^+ / \text{Na}^+$ 交换等温线

Fig. 5 $\text{NH}_4^+ / \text{Na}^+$ exchange isotherm

参 考 文 献

- [1] 天津制盐研究所, W型分子筛合成实验报告, 1975.
- [2] 陈学玺等, 应用化学, 1998, 13(3), 109.
- [3] 刘亦凡等, 离子交换与吸附, 1995, 11(3), 216.
- [4] 刘亦凡等, 海湖盐与化工, 1993, 22(2), 4.
- [5] Erik Hogfeldt *Reactive Polymers*, 1986, 11, 199.
- [6] 张铨昌、杨华蕊, 天然沸石离子交换性能及其应用, 北京: 科学出版社, 1986, 25页.

STUDY ON ION EXCHANGE PROPERTIES OF ZEOLITE W_{QD-1}

Chen Xuexi Jiang Hua Gu Zhiyong Zhou Jie Liu Yifan

(Department of Chemical Engineering, Qingdao Institute
of Chemical Technology, Qingdao 266042)

The distribution coefficient in alkali solution and saturated ion exchange capacity of zeolite W_{QD-1} are measured and NH₄⁺/K⁺, NH₄⁺/Na⁺ exchange isotherms are determined. The selectivity sequence for univalent ions of samples of W_{QD-1} is: Cs⁺ > Rb⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺, and the free energy of Na⁺/K⁺ exchange is -6.745 kJ/mol.

Keywords: zeolite W_{QD-1} potassium ion exchange