

研究简报

! ' 4 " mF ¥ Á Ö 0 Œ Ð ÿ ? ¥ ù î

#

"%

1 o M ! ' 4 mF Á Ö 0 Œ Ð
s Ě | " \$ \$ ""

作为洗涤剂助剂 沸石的主要作用是通过离子交换降低水中的钙镁离子浓度、软化洗涤用水以提高洗涤剂中的表面活性剂的洗涤效率。因此 沸石对钙镁离子交换容量的大小和交换速率的快慢是评价洗涤用沸石的重要质量指标^{&'}。目前 使用最多的沸石类助剂为沸石。为了弥补 型沸石镁离子交换能力的不足 先后又出现了 、(型沸石混合使用^{&'}、高铝(型沸石# (%[']) 和高铝 * 型沸石# * %等技术^{&'}。

(型和 * 型沸石与 型沸石一样具有最小的硅铝比# + , -- % 因此这三种沸石的钙离子理论交换量均为 " . / , #/ 干沸石% 然而由于沸石的孔道结构限制了沸石对钙离子的交换速率和交换容量 从而导致了在洗涤时间内#) 分钟%沸石钙离子交换性能上的差异^{&'}。本文用离子选择电极法# %测定了这三种洗涤剂用沸石的钙离子交换速率和交换容量 并对沸石的钙离子交换性能进行了比较。

L

本文所用沸石样品除 * 型沸石外 皆为本实验室合成。样品钙离子交换性能的测定按文献^{&'}所述方法进行。

2 T Ð) ,

~、 * „ (~ mF ¥ 0 Œ Ð ÿ ? ¥ 1

沸石作为洗涤剂助剂 起始 至 分钟对 0 / 0 离子的去除率具有重要的意义^{&'}。图给出了 (、 、 * 的钙离子交换曲线。可以看到上述三种沸石的钙离子交换速率有如下关系 (1 1 * 而 (、 、 * 的 0 交换容量#交换 . + %分别为 " 、" 和 " . / , #/ 干沸石% 其中 和 * 沸石的钙离子交换容量与文献值相近^{&'} (略高于文献值^{&'}。

(和 沸石骨架都具有开放的三维的孔道结构 而 * 型沸石的骨架则是扭曲的椭圆型的二维孔道结构。从主孔道的孔径来看 (和 的孔径分别为 \$ 和 而

收稿日期 。收修改稿日期 。

国家! " 计划资助项目#\$ %

通讯联系人。

第一作者 傅乐峰 男 南京大学化学化工学院 ! 届硕士生 现在宝洁#中国%有限公司。

* 的孔径为" 和 ! " 。因此 (、 和 * 的钙离子交换速率应
为 (1 1 * 。

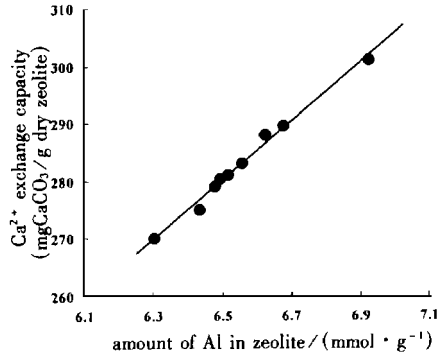
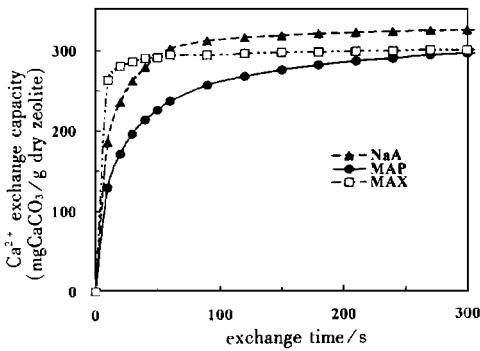


图 1 NaA、* 和 (型沸石的钙离子交换曲线
0 2345 / 2 467829 : ; 2 * 2 *
= ()
图 2 (型沸石的铝含量和钙离子交换容量的关系
6 < : + (89 4 46. + 2345 / 2
4 > 4*?

(~ mF ¥ Ö h c „ Á Ö Ö Æ Ð , ¥ 1 "
沸石的理论最大 0 交换容量 # . / " , / 干沸石%和沸石的骨架铝含量 #
. . / 干沸石%具有以下关系式 #其中 . 为分子量%

- , #1%
图 给出了 " °C测定温度下 (型沸石的钙离子交换容量和沸石铝含量的实验曲线。
从图上可以看到两者具有良好的线性关系 拟合直线方程为

- . @ #2%
#1%#2%两式具有非常相近的斜率 但在#2%式中出现一截距项#@ %表明在 (型
沸石中尚有部分钠离子不易被交换出来。由#2%式可得 (型沸石# + , - %的钙离子交
换量为 " . / " , # 干沸石%而 型沸石的钙离子交换量一般为 ") " " . / -
" , # 干沸石%这是由于 型沸石的阳离子都分布在易抵达的 α 笼位置上 而 (型沸石的
阳离子除了分布在超笼中外 还有部分分布在不易被交换的较隐蔽的位置上。

" Ñ Á Ö Ö Æ Ð ¥ · Y
图 " 给出了温度对 、 * 及 (型三
种沸石在交换 分钟时的钙离子交换量的影响
其中 * 的钙离子交换量随温度的变化最大。
这是因为 * 型沸石孔道结构是由扭曲的八元环构
成 相对而言具有较大的变形性 因而交换温度对
* 沸石的孔道动力学直径及钙离子在其孔道
中的扩散速度影响最大 使钙离子交换量随温度
的变化最为明显。

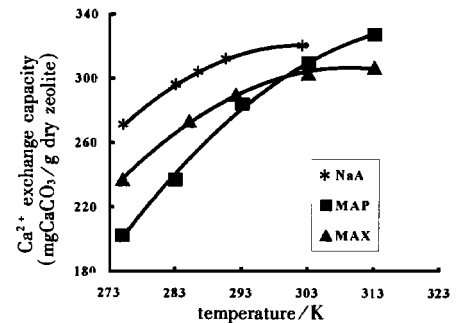


图 " 温度对 、 * 和 (型沸石
钙离子交换的影响
" : : 24 < : < 2. > 27 < 672 4 46. +
2345 / 2 4 > 4*?
© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

- " @ \$ A - " ! @ A
(- " \$@ " 其中线性截距和沸石的理论最高交换量 " . / ", #/ 干沸石%极为接近 斜率为 * 1 1 (。上述线性方程具有明确的物理意义 截距表示当沸石加入量趋近于零时的钙离子交换量 在此条件下 该沸石的交换度应为 B 因此截距即为沸石的理论最高交换量。而线性斜率和钙离子对沸石骨架的亲合性即交换选择性有关。因而 三种沸石对钙离子的交换选择性有如下顺序 * 1 1 (。

ÖÖ Á ÖÖ ÖED, ¥ • Y

沸石对硬度离子的交换过程可用下式表示 $\text{CO}^{0\#} / \text{O}^0\% \leftrightarrow \text{C\#} / \text{C}^0\text{O}^{0\#} \text{C}$ 表示沸石的阴离子骨架% 硬水中钠离子的存在会抑制上述平衡向右移动A而存在其它的阳离子如钾离子时 则钾离子会参与竞争沸石对硬度离子的交换 $\text{CO} \text{D}^0 \rightarrow \text{DCO}^{0\#}$ 。因此 在硬水中其它阳离子的存在会导致沸石对硬度离子交换容量的降低。

表 1 钙溶液中的钠离子对沸石钙离子交换容量的影响
Table 1 Effect of Sodium Ion in Solution on Calcium Exchange Capacity of Zeolites

sample	Ca ²⁺ exchange capacity (mg CaCO ₃ /g zeolite)		depress of Ca ²⁺ exchange capacity /%
	C _{Na⁺} = 0 mol · L ⁻¹	C _{Na⁺} = 0.005 mol · L ⁻¹	
MAP	310	265	14
NaA	321	245	24
MAX	301	222	26

表 给出了钠离子对 *、 和 (三种沸石钙离子交换容量的影响。可以看出加入钠离子后 这三种沸石对钠离子的抗干扰能力有如下顺序 * 1 1 (。以钾离子作干扰离子也得到了相似的结果。这也进一步表明上述三种沸石对钙离子的交换选择性为 * 1 1 (。

• | Ó D

& ' 74 8 E 7/92=< F 7= 527? 5 * G / + 1997 105

& ' 57-9< >527 = . 9 G 5 . 7 ? 2< 1997 105 \$

& '" H2 ? 2< 4 094 \$\$\$

& ' <4 H7;| E 1985 24

& ' / + 2 2< 5 366 \$

& ' J /-H / #王仰东% 2 2 / #傅乐峰% / #刘 杨% (K +- 6 #须沁华%

%1999 27#% ! !

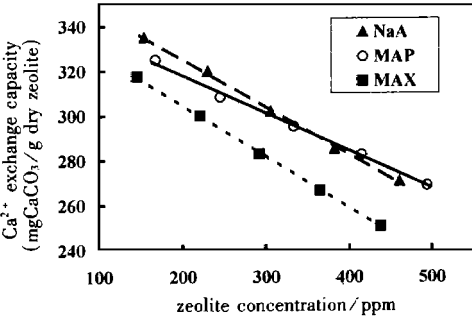


图 沸石浓度对钙离子交换容量的影响
+ 2345 / 2 4 > 4+?

