合成钾型丝光沸石的酸改型及对 K+的离子交换性

董殿权 周志勇** 钟 杰 刘亦凡*

(青岛化工学院化学工程系,青岛 266042)

合成出钾型丝光沸石,对其进行了酸改型,测定了其对碱金属离子的饱和交换容量和分配系数、pH 滴定曲线等离子交换性能,并对该沸石进行了 X 射线衍射分析和 FT-IR 分析。结果表明,该沸石对钾离子具有较强的交换选择性。

关键词:	丝光沸石	合成	钾	离子交换
分类号:	0647.31+6.2			

沸石是一种含有微孔型晶体结构的硅铝酸盐矿物,从 1756 年 F. A. F. Cronstedt 首次发现 天然沸石到五十年代把硅铝合成分子筛作为吸附剂应用以来得到迅速发展^{□1}。目前,沸石已被 广泛用于洗涤助剂、催化剂、分子筛、环境保护、农业等方面。沸石作为一种无机离子交换材料, 也在废水处理、硬水软化及含钾咸水中钾的提取等领域^{□21}得到广泛应用。通过离子交换法回收 盐湖水、地下卤水、盐田母液等咸水中钾资源一直是人们关注的课题^[3-7]。为此,人们在不断探 索以获得对钾有良好选择性、交换容量大,特别是对钾/钠有较好分离效果的交换体。本文在 合成丝光沸石时嵌入目的离子 K⁺,制得钾型丝光沸石,对其离子交换性进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

硅溶胶 (SiO₂ 含量 30% (质量分数)) 青岛海洋化工厂产,其它试剂为分析纯;水为蒸馏 水。D/max-A型 X 射线衍射仪(日本理学),岛津 AA-670 原子吸收分光光度计(日本)_pHS-3C 型酸度计,Nicolet 510P FT-IR 光谱仪 (美国)。

1.2 钾型丝光沸石的合成与鉴定

先由 NaOH、Al(OH)₃、硅溶胶和水制得钠型丝光沸石^[8]。用 0. 1mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液反复处 理合成的钠型丝光沸石 10 次制得 H 型丝光沸石 ,再由 KOH、Al(OH)₃、硅溶胶和水按合成钠型 丝光沸石同样方法合成 ,并加入 H 型 (原型为钠型)丝光沸石作为晶种 ,制得钾型丝光沸石。对 合成的钾型沸石进行 X 射线衍射分析 ,与文献^[9]比较。同时分析其组成。

1.3 钾型丝光沸石阳离子的抽出及酸改型

称取 4 份 0. 200g 沸石,分别用 50mL 浓度为 0. 01mol·L⁻¹、0. 1mol·L⁻¹、1mol·L⁻¹、10mol·L⁻¹、1mol·L⁻¹、10mol·L⁻¹ HNO₃ 溶液振荡浸取,四日后取上清液用原子吸收分光光度计测定其中 K⁺和 Al³⁺ 浓度,考察沸石的耐酸性及阳离子抽出情况。

收稿日期:1999-10-10。收修改稿日期:1999-12-06。

国家自然科学基金资助项目 (No. 29376245)。

* 通讯联系人。

**现在山东文登污水处理厂工作。

第一作者 董殿权 ,男 ,30岁 ,硕士 ,讲师 ;研究方向 :无机合成和溶液热力学。

第4期

将钾型丝光沸石用 2mol·L⁻¹的 HNO₃ 溶液浸泡、间歇振荡 24 小时,分离除去上清液,更 换新的 HNO₃ 溶液浸泡,如此反复 10 次,以转换成 H 型沸石,然后经洗涤、烘干、水饱和备用。 对改型后产物作化学分析以确定其组成并考察改型效果。通过 X 射线衍射分析考察其结构的 稳定性。

1.4 饱和交换容量

实验方法同文献[3]。

1.5 pH 滴定

按文献^[10]的实验方法,可分别测得该沸石对 K⁺、Na⁺的 pH 滴定曲线。

1.6 分配系数

采用如下方法测定分配系数¹¹⁰(*K*_a):称取4份0.100gH型丝光沸石,加入0.05mol·L⁻¹Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺的混合溶液(每种混合溶液中Cl⁻和OH⁻比例不同,[Cl⁻]+[OH⁻]=0.100mol·L⁻¹)各0.200mL,然后加入9mL蒸馏水,使碱金属离子的浓度均为1.0×10⁻³mol·L⁻¹,室温下,间歇振荡14日后,用原子吸收分光光度计测定上清液中各离子浓度。

2 实验结果与讨论

2.1 沸石的合成与鉴定

合成钾型丝光沸石的 X 射线衍射图 见图 1,与文献^[9]比较确认为丝光沸石。丝 光沸石具有三维格架结构,典型晶胞组成 ^[2]为 Na₈[(AlO₂)(SiO₂)₄₀] · 24H₂O,典型 氧化物化学式为 Na₂O · Al₂O₃ · 10SiO₂ · 6H₂O,其组成及性质因合成条件不同而有 所不同。经化学分析,所合成丝光沸石组 成为 0.054Na₂O · 0.946K₂O · Al₂O₃ · 13SiO₂ · 6H₂O。

2.2 沸石中阳离子的抽出及酸改型

钾型丝光沸石在不同浓度 HNO₃ 溶液 中 K⁺、Al³⁺的抽出情况见图 2。由图可以 看出,在研究范围内,K⁺的一次抽出率在 50%~68%,而 Al³⁺的抽出率在 1%以 下。表明了该沸石有较强的耐酸性。

经化学分析, 钾型丝光沸石钾含量为 1.82 mmol·g⁻¹, HNO₃处理后沸石钾含 量为 0.0403mmol·g⁻¹, K⁺的抽出率 仰 H 型转化率)为 98.34%, 可认为钾型沸石 已转为 H 型沸石,组成为 0.983(H⁺)₂O· 0.017K₂O·Al₂O₃·13SiO₂·6H₂O。由 X 射线衍射分析图(见图 1)知, H 型沸石结





构与钾型丝光沸石相同 表明在改型过程中其结构没有被破坏 酸改型过程为规整反应。

2.3 饱和交换容量

H型沸石对碱金属离子的饱和交换容量与离子半径的关系见图 3。由图可知,H型沸石对 碱金属离子的饱和交换容量随着金属离子半径的增大而增大,即随水合离子半径的增大而减 小;且H型丝光沸石对钾的饱和交换容量远大于对钠的饱和交换容量,各种沸石对钾、钠的饱 和交换容量比计算结果见表1,由表可知,所合成的钾型丝光沸石经酸改型后的H型丝光沸石 对钾、钠饱和交换容量比 K/Na = 5.85 摩尔比)略大于 NH4⁺改型合成钾型丝光沸石对钾、钠 的饱和交换容量比^[12](5.83),大于 NH4⁺改型天然斜发沸石对钾、钠的饱和交换容量比^[3] (2.11)和 NH4⁺改型合成钠型丝光沸石对钾、钠的饱和交换容量比^[11](1.96),大于酸改型合成 钠型丝光沸石对钾、钠的饱和交换容量比^[13](1.86)。证明了钾型丝光沸石对 K⁺具有较高的饱 和交换容量和记忆性。影响沸石离子交换的饱和交换容量和记忆性因素有:(1)首先取决于沸 石铝硅氧格架中孔道和空腔的大小和数量;(2)交换阳离子水合离子的大小;(3)沸石总的孔容 积,且同一种沸石的不同阳离子类型有不一致的选择性。由于在改型时 H⁺取代了目的离子 K⁺,从而 H 型沸石铝硅氧格架中孔道和空腔的大小更适合 K⁺进入,因此合成钾型丝光沸石比 合成钠型丝光沸石对 K⁺具有更高的饱和交换容量和记忆性。

表1 各种沸石对钾、钠的饱和交换容量比 (K/Na 摩尔比)



(K/	'Na,	the	ratio	of	mol)
-----	------	-----	-------	----	------



for alkali ions 2.4 pH 滴定

所合成沸石对 K⁺、Na⁺的 pH 滴定曲线见图 4 ,由图可知 ,H 型沸石对 K⁺和 Na⁺的 pH 滴定 曲线都存在一个突跃 ,而后趋于平衡。表明沸石交换达到饱和。在所研究的 pH 范围内 ,该沸石 对 K⁺的表观交换容量高于对 Na⁺的表观交换容量。 第4期

2.5 分配系数

分配系数可以表征沸石对相关离子的离 子交换选择性。H型沸石对碱金属离子的分 配系数见图 5。由图可知,H型沸石对一价碱 金属离子的选择性序列为:

pH 小于 3.1: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ pH 大于 3.1: $K^+ > Cs^+ > Rb^+ > Na^+ > Li^+$

pH 为 2. 37 和 3. 24 时, 沸石对碱金属离 子的分配系数 (K_d)和分离系数 (α)见表 2, 由表中的数据可知,沸石的 K⁺/Na⁺分离系 数随溶液 pH 值变化不大,在相同的 pH 时,



图 5 H 型沸石对碱金属离子的分配系数

Fig. 5 Distribution coefficient of H⁺ mordenite for alkali ions

沸石的 K⁺/Na⁺分离系数大于其它相邻碱金属离子的分离系数,并且大于 NH₄+改型天然斜发 沸石^[3]的 K⁺/Na⁺分离系数 (11.80)。也表明钾型丝光沸石对 K⁺具有较强的记忆性和离子交 换选择性。

表 2 不同 pH 时沸石对碱金属离子的分配系数和选择系数

Table 2 Distribution and Selectivity Coefficient of Mordenite for Alkali Ions in Different pH Condition

ions		Li +		Na +		K *		Rb +		Cs +
pH = 2. 37	$K_{ m d}$	30.08		70.79		954.01		2971.67		3615.76
	α		2.78		13.47		4.12		1.22	
pH = 3. 24	$K_{ m d}$	81.30		189.89		3025.52		2842.50		3153.55
	α		2.34		15.93		0.94		1.11	

2.6 FT-IR 分析

钾型和 H 型丝光沸石的 FT-IR 谱图见图 6。由图可知 ,得到的 FT-IR 谱带主要包括沸石分子筛骨架振动谱峰和晶格水、羟基水等谱峰。晶格水及羟基水谱带分布在 3400cm⁻¹及 1200cm⁻¹ 附近,而 1300~200cm⁻¹ 区间的谱峰主要是分子筛骨架振动谱带。硅铝分子筛骨架



Fig. 6 FT-IR spectrum of K^+ mordennite(a) and H^+ mordenite(b)

振动谱带在 1000 cm⁻¹ 和 450 cm⁻¹ 附近具有较强的吸收。

通过对钾型和 H 型丝光沸石 FT-IR 分析可知,在转型过程中沸石的骨架结构并没有发生变化,转型过程中发生的是离子交换反应。X 射线衍射分析结果(见图 1)也证明了这一点。

参考文献

- [1] LIANG Juan(梁 娟) Shiyou Huagong(Petrochemical Technology), 1987, 16(11), 801.
- [2] ZHANG Quan-Chang(张铨昌), YANG Hua-Rui(杨华蕊), HAN Cheng(韩 成) Ion Exchange Behaviour and Apply of Natural Zeolite(天然沸石离子交换性能及其应用), Beijing Sciences Press, **1986**.
- [3] Liu Yifan(刘亦凡), Wang Yuying(汪玉英) Chinese Journal of Reactive Polymers, 1998, 7(1), 16.
- [4] Suzuki T. Soda & Chlorine, 1993 A4(5), 1.
- [5] Tianjin Institute of Light Industry Salt Chemistry Department(天津轻工业学院盐化系) Wujiyan Gongye (Inorganic Chemicals Industry), 1978, (6), 1.
- [6] CHEN Xue-Xi(陈学玺), DONG Dian-Quan(董殿权), ZHOU Zhi-Yong(周志勇), LIU Yi-Fan(刘亦凡) Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry), 1996, 13 (3), 109.
- [7] CHI Cheng-Hang, Sand L. B. Zeolites, 1985, 5(9), 309.
- [8] Hurem Z., Vucelic D., Markovic V. Zeolites, 1993, 13(2), 145.
- [9] Roland von Ballmoos, John B. Higgins Zeolites, 1990, 10(5), 448.
- [10] LIU Yi-fan, FENG Qi Kenta Ool Journal of Colloid and Interface, 1994, 163(1), 130.
- [11]ZHOU Zhi-Yong(周志勇), DONG Dian-Quan(董殿权), CHEN Xue-Xi(陈学玺), LIU Yi-Fan(刘亦凡)

Qingdao Huagong Xueyuan Xuebao (Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology), 1997, 18 (3), 206.

- [12] LIU Yi-Fan(刘亦凡), ZHOU Zhi-Yong(周志勇), JIANG Hua (姜 华), DONG Dian-Quan(董殿权) Lizijiaohuan Yu Xifu (Ion Exchange and Adsorption), 1999, 15 (4), 337.
- [13] ZHOU Zhi-Yong(周志勇) Master Thesis, Qindao Institute of Chemical Technology (青岛化工学院硕士论文), 1996.

K-type Mordenite Synthesized by Acid Advancing and its Remembering Exchange to K⁺

DONG Dian-Quan ZHOU Zhi-Yong ZHONG Jie LIU Yi-Fan (Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

K-type mordenite has been synthesized by acid advancing, and its properties of ion-exchange for alkali ions like saturation capacity of exchange, distribution coefficient and the pH titration curve have been determined, K-type mordenite was researched by X-ray diffraction and FT-IR. These results show that K-type mordenite synthesized by acid advancing has better remembering and selectivity of ion-exchange for K^+ .

Keywords: mordenite synthesis potassium ion-exchange