

斜发沸石的合成研究

袁俊生* 石 林 韩惠茹 纪志永

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

(教育部海水利用化工技术工程研究中心, 天津 300130)

摘要: 采用水热法, 分别在物质质量的比为 $2.1\text{Na}_2\text{O}:10\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:110.1\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.05\text{K}_2\text{O}:1.05\text{Na}_2\text{O}:12\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:250\text{H}_2\text{O}$ 的条件下合成出较高纯度斜发沸石, 研究了斜发沸石合成的各种影响因素。结果表明, 在 140、160 和 180 °C 条件下均能合成出斜发沸石, 且提高温度可以缩短斜发沸石的晶化时间; 反应混合物的硅铝物质量的比应控制在 10~12 之间; 碱度的降低会导致晶化时间延长, 过高的碱度则导致晶种溶解; 反应混合物中 K^+ 的存在利于斜发沸石的晶化。合成斜发沸石对海水中 K^+ 饱和吸附量达 $38.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 其吸附性能显著优于文献报导的天然斜发沸石。

关键词: 斜发沸石; 合成; 结晶度

中图分类号: O611.4; TQ425.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0994-05

Synthesis of Clinoptilolite

YUAN Jun-Sheng* SHI Lin HAN Hui-Ru JI Zhi-Yong

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

(Engineering Research Center of Seawater Utilization, Ministry of Education of China, Tianjin 300130)

Abstract: High purity clinoptilolite was synthesized by hydrothermal method with the molar ratio of $2.1\text{Na}_2\text{O}:10\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:110.1\text{H}_2\text{O}$ and $1.05\text{K}_2\text{O}:1.05\text{Na}_2\text{O}:12\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:250\text{H}_2\text{O}$. The effect of various factors on the synthesis was studied. The results show that the clinoptilolite can be obtained at 140, 160 and 180 °C respectively, and the crystallization period decreases with the increase of temperature. The optimized ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ is found to be 10~12. The crystallization period increases with the decrease in the content of alkali, but the crystal seeds will be dissolved in the system with too high alkali content. The K^+ in the reaction system is favorable to the crystallization process of clinoptilolite. The adsorption capability of the synthesized clinoptilolite to K^+ in the seawater is up to $38.60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, which is remarkably higher than that of the natural clinoptilolite reported in references.

Key words: clinoptilolite; synthesis; crystallinity

斜发沸石($\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)是自然界中分布最广的沸石矿物之一, 由于其特有的吸附和离子交换的特性, 已被应用到海水及卤水提钾^[1,2]、气体净化^[3,4]、污水处理^[5]等多个领域。但是由于斜发沸石中无定型物质及其它结晶产物的存在, 使其难以发挥最大的吸附及离子交换性能。研究表明, 高纯度的合成斜发沸石及其可控制的 Si/Al 可以有效地提高沸

石吸附和离子交换能力^[6-8]。Goto 等^[9]利用组成为 $(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}$ 的反应物, 在 200 °C、pH 值为 7.9 的弱碱性条件下, 水热晶化 25 d 合成出斜发沸石晶体。Chi 和 Sand^[10]将质量百分比 1%~10% 的天然斜发沸石作为晶种, 加入到组成为 $2.1(\text{Na}, \text{K})\text{OH} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 52.5\text{H}_2\text{O}$ 的反应物中, 分别在 120 °C 及 195 °C 的水热条件下晶化 300 h 和 27 h 得到 Na-

收稿日期: 2007-01-17。收修改稿日期: 2007-04-23。

“十五”国家科技攻关课题(No.2004BA602B-06), 河北省自然科学基金项目(No.203017)资助。

*通讯联系人。E-mail: jsyuan@hebut.edu.cn

第一作者: 袁俊生, 男, 46 岁, 博士生导师, 教授; 研究方向: 海水化学资源利用。

和 K-斜发沸石。Satokawa 和 Itabashi 等^[11-13]以均匀混合的 (K,Na)-硅铝酸盐凝胶为原料在不加入晶种、150 ℃的水热条件下晶化 144 h 得到单一相的(K,Na)-斜发沸石。本工作考察了硅铝比、温度、晶化时间及碱度等因素对合成斜发沸石相对结晶度的影响,合成出较高纯度的斜发沸石,分析了合成样品中的化学组成,并测定了合成斜发沸石对海水中 K⁺的饱和和吸附量,以期为沸石法海水提钾等斜发沸石应用技术的深入开发提供一些数据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

Al(OH)₃(CR,65%,天津市化学试剂三厂),偏铝酸钠 (CR,45%, 上海龙昕科技有限公司), 白炭黑 (GR, 无定形 SiO₂ 含量 90%, 上海富奇化工有限公司), 硅溶胶 (GR,SiO₂ 含量为 30%, 青岛海洋化工厂),NaOH (CR,96%, 天津市方得科技有限公司),KOH(CR,82%,天津市化学试剂三厂),去离子水。

1.2 Na-斜发沸石的合成

以 A-3 实验为例 (其余实验详见 2.2)。将 0.168 4 mol 偏铝酸钠、0.181 3 mol NaOH 置于烧杯中加入 30 mL 去离子水,加热搅拌 15 min 后得到澄清溶液。然后将制得的澄清溶液缓慢倒入 188.97 g 硅溶胶(SiO₂ 含量为 30%)中,强力搅拌 1 h。加入质量分数为 10%的晶种 (取自河北赤城天然斜发沸石矿),30 ℃恒温搅拌 22 h。将搅拌后的硅铝酸溶胶倒入 35 mL 高压反应釜中,140 ℃水热晶化 144 h 得到 Na-斜发沸石。

1.3 (K,Na)-斜发沸石的合成

以 B-3 实验为例 (其余实验详见 2.2)。将 0.168 4 mol NaOH、0.168 4 mol KOH 和 0.137 mol Al(OH)₃ 加入 60 mL 去离子水搅拌均匀后倾倒入高压反应釜中,120 ℃水热搅拌 3 h,制得澄清的偏铝酸盐溶液。然后将 198 g 白炭黑及剩余的 80 mL 去离子水加入到偏铝酸盐溶液中,30 ℃强力搅拌 1 h。加入质量分数为 10%的晶种,30 ℃恒温搅拌 22 h。将搅拌后的硅铝酸溶胶倒入 35 mL 高压反应釜中,在 140 ℃的条件下水热晶化 144 h 得到(K,Na)-斜发沸石。

1.4 样品的表征

采用日本理学 2038 型 X 射线粉末衍射仪进行合成沸石晶相的测定,控制条件为:Cu K α 辐射,Ni 滤波, $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$,管电压 36 kV,管电流 16 mA,扫描范围 2θ 为 5°~40°; 利用日本日立公司 H-800

透射电子显微镜(TEM)对合成斜发沸石晶体进行形貌观察(将合成样品置于蒸馏水中,在 MX3344PS 型超声波清洗器中处理 20 min,用滴管滴在铜网上)。

1.5 合成产物的化学组成分析方法

斜发沸石中二氧化硅含量的测定采用硅钼黄光度法^[14],722 型分光光度计;三氧化二铝含量的测定采用吸光光度法^[15],722 型分光光度计;氧化钾和氧化钠含量的测定采用原子吸收法,AAA320 原子吸收分光光度计(上海精密科学仪器有限公司);使用热重-差热联用仪(美国 Perkin-Elmer 公司)对样品中水的含量做了测定,升温速度为 10 ℃·min⁻¹,温度范围为室温到 800 ℃。

1.6 样品的改型

将沸石样品置于 250 mL 的烧瓶中,加入 3 mol·L⁻¹ 的氯化铵溶液,常温下搅拌 4 h,重复 2~3 次,沸石改型为铵型。改铵型后的样品再置于 1000 mL 烧杯中,加入饱和食盐水,在电炉上边加热搅拌,维持微沸状态 2 h,重复 2~3 次,将样品改型为钠型。

1.7 钾离子饱和和吸附量的测定

称量 3 g 钠型沸石样品,加入烧瓶中,并加入预先配置的海水 250 mL,在搅拌的条件下进行吸附。吸附一定时间后,用离心机分离液、固相,测量清液中钾离子含量。倾倒入清液后,加入新的海水 250 mL 继续吸附,重复数次,直到吸附饱和为止。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

140 ℃,144 h,10%晶种,物质的量的配料比为 2.1Na₂O:Al₂O₃:10SiO₂:110.1H₂O 条件下的合成产物 XRD 分析结果见图 1(a);140 ℃,144 h,10%晶种,物

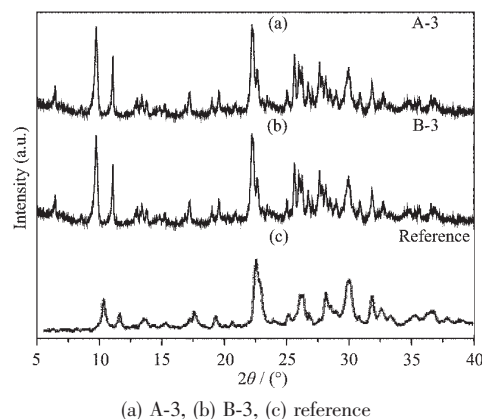


图1 斜发沸石的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of the clinoptilolite

质的量的比为 $1.26\text{Na}_2\text{O} : 1.26\text{K}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{SiO}_2 : 110.1\text{H}_2\text{O}$ 条件下的合成产物 XRD 分析结果见图 1(b); 纯相斜发沸石的 X 射线衍射图^[12]如图 1(c)所示。

将合成产物的 X 射线衍射分析结果 (见图 1) 与文献 X 射线衍射图^[12]进行对比, 可确定合成产物的晶相主要为斜发沸石。

通过对斜发沸石合成产物进行的透射电镜分析 (见图 2), 确定合成产物为 (010) 薄片状晶体, 与文献^[13]所述相符, 进一步确定合成产物主要晶相为斜

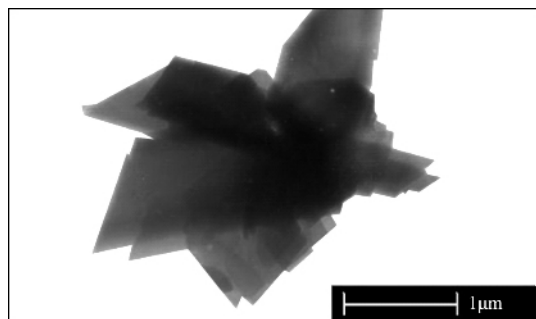


图 2 斜发沸石的 TEM 照片

Fig.2 TEM photographs of the clinoptilolite

表 1 合成产物的组成

Table 1 Composition of the synthesized products

Code	Composition of the reactant mixture	Seed quantity / wt%	Temperature / °C	Time / h	XRD results	Clinoptilolite crystallinity(X_c) / %
A-1	$2.1\text{Na}_2\text{O} : 10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 110.1\text{H}_2\text{O}$	0	140	144	Mordenite	0
A-2	$2.1\text{Na}_2\text{O} : 10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 110.1\text{H}_2\text{O}$	5	140	144	Clinoptilolite albite	39
A-3	$2.1\text{Na}_2\text{O} : 10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 110.1\text{H}_2\text{O}$	10	140	144	Clinoptilolite	68
A-4	$2.1\text{Na}_2\text{O} : 10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 110.1\text{H}_2\text{O}$	28	140	144	Clinoptilolite	65
B-1	$1.05\text{K}_2\text{O} : 1.05\text{Na}_2\text{O} : 12\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 250\text{H}_2\text{O}$	0	140	144	Phillipsite	0
B-2	$1.05\text{K}_2\text{O} : 1.05\text{Na}_2\text{O} : 12\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 250\text{H}_2\text{O}$	5	140	144	Clinoptilolite phillipsite	44
B-3	$1.05\text{K}_2\text{O} : 1.05\text{Na}_2\text{O} : 12\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 250\text{H}_2\text{O}$	10	140	144	Clinoptilolite	80
B-4	$1.05\text{K}_2\text{O} : 1.05\text{Na}_2\text{O} : 12\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 250\text{H}_2\text{O}$	28	140	144	Clinoptilolite	79

2.2.2 硅铝比对于斜发沸石结晶度的影响

将反应混合物组成为 $2.1\text{Na}_2\text{O} : x\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 110.1\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.05\text{K}_2\text{O} : 1.05\text{Na}_2\text{O} : x\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 250\text{H}_2\text{O}$ 的 $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (物质的量的比) 分别设定为 9、10 和 11, 其他成分含量保持不变, 所得合成产物组成见表 2。

如表 2 所示, 随着硅铝比的降低, 所得产物开始出现杂相, 影响了斜发沸石的相对结晶度。从表 2 中还可以发现, 在硅铝比低于 10 的情况下很难合成单一相斜发沸石。在实验中合成出的斜发沸石晶体含有杂相很有可能是由于反应混合物局部硅铝比较低所致。

发沸石。

2.2 斜发沸石合成的影响因素

2.2.1 晶种对斜发沸石合成的影响

在组成为 $2.1\text{Na}_2\text{O} : 10\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 110.1\text{H}_2\text{O}$ 和 $1.05\text{K}_2\text{O} : 1.05\text{Na}_2\text{O} : 12\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 250\text{H}_2\text{O}$ 的反应混合物中, 分别加入质量分数为 0、5%、10%、28% 的斜发沸石晶种, 在 140 °C 的条件下水热晶化 144 h, 所得合成产物组成见表 1。

由表 1 可以看出, 不加入晶种的条件下难合成出斜发沸石晶体; 加入斜发沸石晶种质量分数为 5% 时, 合成产物的斜发沸石相对结晶度 (样品相对结晶度 X_c 是根据 XRD 图中 2θ 角为 22.34° , 30.05° 和 31.99° 处最强衍射峰的峰高与斜发沸石标准样品^[12]相应的衍射峰峰高度之比计算得到) 只有 40% 左右; 加入斜发沸石晶种质量分数为 10% 时, 合成产物主要为斜发沸石相对结晶度可达 70%~80%; 加入 28% 晶种时的产物组成与加入 10% 的晶种时基本一致。由此可见, 晶种的加入能有效提高合成斜发沸石的相对结晶度, 而加入晶种的质量分数以 10% 为宜。

表 2 硅铝比对于斜发沸石组成的影响

Table 2 Effect of $n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ on the composition of products

Code	$n_{\text{SiO}_2}/n_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	Type of zeolite	Crystalline phase
A-5	11	Na-zeolite	Clinoptilolite
A-6	10	Na-zeolite	Clinoptilolite
A-7	9	Na-zeolite	Clinoptilolite, phillipsite
B-5	11	(K, Na)-zeolite	Clinoptilolite
B-6	10	(K, Na)-zeolite	Clinoptilolite
B-7	9	(K, Na)-zeolite	Amorphous

2.2.3 温度对于斜发沸石结晶度的影响

在组成为 $1.05\text{K}_2\text{O} : 1.05\text{Na}_2\text{O} : 12\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 :$

250H₂O 的反应混合物中,加入质量分数为 10% 的晶种,分别在 140、160 和 180 °C 的条件水热晶化,结果如图 3 所示。由图 3 可知,在 140、160 和 180 °C 3 种温度条件下虽然均可合成较高纯度的斜发沸石,但所需晶化时间不同,其中反应温度为 140 °C 时所需晶化时间最长,在 100 h 以上。反应温度为 180 °C 的初期反应速率略快于 160 °C,但随着反应的进行,在晶化初期生成的斜发沸石晶体进一步转变为钠长石等杂晶,导致斜发沸石相对结晶度降低。可见反应温度的升高使得晶化速率增大,晶化时间缩短,但在反应温度过高时,较长的晶化时间易使已生成的斜发沸石晶体转变为钠长石等杂晶。

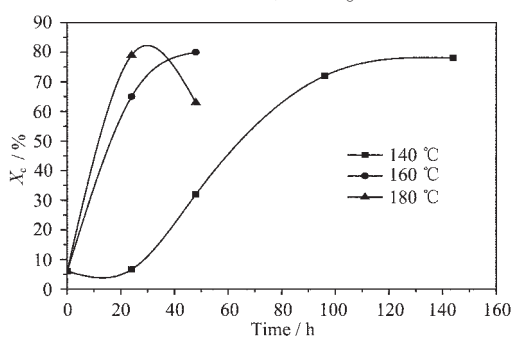


图3 不同晶化温度下合成斜发沸石的相对结晶度

Fig.3 Dependence of the crystallinity on crystallization temperature

2.2.4 晶化时间对斜发沸石结晶度的影响

在 140 °C, 反应混合物组成为 2.1Na₂O:10SiO₂:Al₂O₃:110.1H₂O 和 1.05K₂O:1.05Na₂O:12SiO₂:Al₂O₃:250H₂O, 不同晶化时间条件下合成的斜发沸石的晶化曲线如图 4 所示。图中 2 条晶化曲线均有 2 个拐点,表明在不同晶化时间段有不同的结晶速率。晶化反应的成核诱导期较长,当晶核形成后,诱导期向生长期转变,晶化曲线呈急剧上升趋势;而当生长期向结束期转变时,晶化曲线渐渐趋于水平。

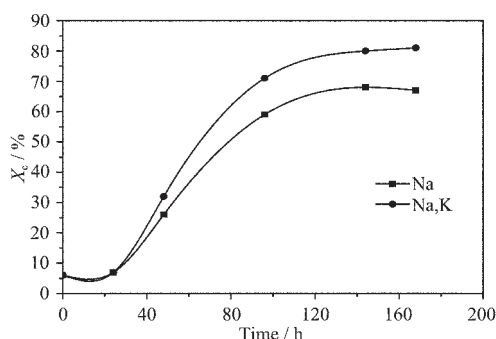


图4 晶化时间对斜发沸石结晶度的影响

Fig.4 Influence of crystallization time on crystallinity

2.2.5 碱度对于斜发沸石晶化的影响

将组成为 1.05K₂O:1.05Na₂O:12SiO₂:Al₂O₃:250H₂O 的反应混合物中碱度分别降低、提高 20%,保持其它成分含量不变,加入质量分数为 10% 的晶种,在 140 °C 的条件下水热晶化。图 5 为降低 20% 碱度后的相对结晶度与原反应混合物组成相对结晶度的对比曲线,可见将碱度降低 20% 后仍可合成高纯度斜发沸石,但晶化时间延长。图 6 为提高 20% 碱度后的 X 射线衍射图,图中所示合成产物为钾长石,不含斜发沸石的特征峰,无斜发沸石晶体生成,可见加入的质量百分比为 10% 的晶种已在反应过程中溶解,生成其它晶体。综上所述,碱度降低导致晶化时间延长,过高的碱度无法合成斜发沸石,并使晶种溶解。

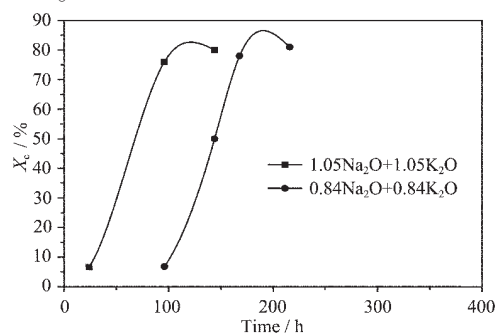


图5 不同 OH-/SiO₂ 下合成斜发沸石的相对结晶度

Fig.5 Dependence of the crystallinity on OH-/SiO₂

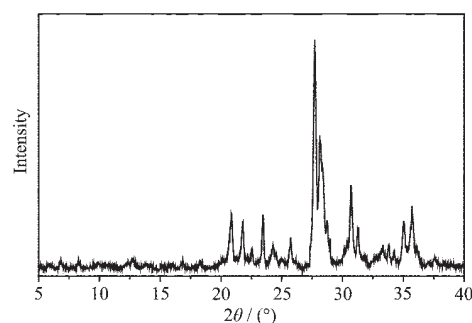


图6 提高 20% 碱度后所得产物的 X 射线衍射图

Fig.6 XRD pattern for products obtained with 20% increase in alkalinity

2.2.6 K⁺在斜发沸石中的作用

如表 1 及图 3 所示,含有 K⁺ 的反应混合物,无论是结晶速率还是相对结晶度都要优于只含有 Na⁺ 的反应混合物所合成的斜发沸石,这说明 K⁺ 的存在有利于斜发沸石的合成。

2.3 合成斜发沸石的晶胞组成

分别取相对结晶度较高的 A-3、B-3 号样品,按照 1.5 中介绍的方法对合成斜发沸石化学组成进行

了测定,分析结果如表 3 所示。

如表 3 所示 A-3 为 Na-斜发沸石,B-3 为 Na,K-斜发沸石。由表 3 数据核算的 A-3 晶胞组成为

$(\text{Na}_{6.48}\text{K}_{0.18})[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{25.14}]\cdot 25.2\text{H}_2\text{O}$,B-3 晶胞组成为 $(\text{Na}_{2.1}\text{K}_{4.92})[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{29.82}]\cdot 17.4\text{H}_2\text{O}$ 。

表 3 合成斜发沸石的化学组成

Table 3 Chemical composition of the synthesized clinoptilolite

Code	Component molar ratio to Al_2O_3					Si / Al	K / (Na+K)
	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O		
A-3	8.38	1.00	0.03	1.08	8.4	4.19	0.03
B-3	9.94	1.00	0.82	0.35	5.8	4.97	0.70

2.4 合成斜发沸石对海水中 K^+ 饱和和吸附量

经测定,合成斜发沸石样品 A-3、B-3 对海水中 K^+ 饱和和吸附量分别为 $38.60\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $43.25\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 均高于文献^[16]报导的天然斜发沸石对海水中 K^+ 饱和和吸附量($18.82\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)。可见高纯度的斜发沸石提高了对于 K^+ 的交换能力。

3 结 论

晶种的加入有利于斜发沸石合成,其加入量以质量分数 10%为宜;合成斜发沸石的配料硅铝比应控制在 10~12 之间;在 140 ℃、160 ℃和 180 ℃条件下均能合成斜发沸石,提高温度可以缩短晶化时间;140 ℃条件下晶化时间在 100 h 以上即可;碱度的降低会导致晶化时间延长,过高的碱度无法合成斜发沸石,并会导致晶种溶解;反应混合物中存在 K^+ 有利于斜发沸石的合成。样品 A-3 晶胞组成为 $(\text{Na}_{6.48}\text{K}_{0.18})[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{25.14}]\cdot 25.2\text{H}_2\text{O}$,B-3 为 $(\text{Na}_{2.1}\text{K}_{4.92})[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{29.82}]\cdot 17.4\text{H}_2\text{O}$ 。合成斜发沸石对于海水中 K^+ 的吸附量达 $38.60\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上,其吸附性能显著高于文献报导的天然斜发沸石对海水中 K^+ 饱和和吸附量。

参考文献:

[1] YUAN Jun-Sheng(袁俊生), HAN Hui-Ru(韩惠茹). *Hebei Gongye Daxue Xuebao(Journal of Hebei University of Technology)*, **2004**,**33**(2):140~147
[2] DONG Dian-Quan(董殿权), ZHOU Zhi-Yong(周志勇),

ZHONG Jie(钟 杰), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**,**16**(4):580~584
[3] Mumpton F A, Sand L B. *Natural Zeolites*, **1978**,**485**:527~537
[4] GUO Hua-Ming, WANG Yan-Xin. *Journal of China University of Geosciences*, **2000**,**11**(3):271~274
[5] Mercer B W, Ames L L, Sand L B, et al. *Natural Zeolites*, **1978**,**487**:451~465
[6] Zhao D, Cleare K, et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**,**21**:371~379
[7] Zhao D, Szostak R, Kevan L, et al. *Zeolites*, **1997**,**19**:366~369
[8] Kevan L, Zhao D, Szostak R. *Energy Lab.*, **1997**,**34**:1~5
[9] Goto Y, *Miner. Am.*, **1977**,**62**:330~336
[10] Chi C H, Sand L B. *Nature*, **1983**,**304**:255~260
[11] Itabashi K, Fukushima T, Igawa K. *Zeolites*, **1986**,**6**:30~36
[12] Satokawa S, Itabashi K. "The Present Invention Relates to Novel Clinoptilolite and a Method for Synthesizing the Same", *Eur. Pat. Appl.* 681991,**1995**.
[13] Satokawa S, Itabashi K. *Microporous Mater.*, **1997**,**8**:49~55
[14] ZHAI Qing-Zhou(翟庆洲), QIU Shi-Guan(裘式纶), WEI Bo(魏 波), et al. *Lihua Jianyan-Huaxue Fence(Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis)*. **2000**, **36**(12):553~554
[15] JIN Yong-Zhe(金永哲), ZHANG Zong(张 宗), XIAO Feng-Shou(肖丰收) et al. *Lihua Jianyan-Huaxue Fence(Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis)*, **2000**,**36**(12):567
[16] YUAN Jun-Sheng(袁俊生), WANG Shi-Zhao(王士钊). *Haihuyan Yu Huagong(Sea-Lake Salt and Chemical Industry)*, **2001**,**30**(5):5~7