



焙烧温度对天然沸石物化性能的影响

董颖博^{1,2}, 张圆¹, 林海^{1,2}, 李昊¹

(1. 北京科技大学 能源与环境工程学院, 北京 100083;

2. 北京科技大学 工业典型污染物资源化处理北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 以天然沸石为研究对象, 研究焙烧温度对沸石总孔体积、孔径分布、表面 Zeta 电位、阳离子交换容量、晶体结构、硅铝配位结构和原子结合能等物化特性和颗粒结构的影响规律。结果表明: 当焙烧温度 ≥ 600 °C 时, 沸石总孔体积明显升高, 其中微孔、介孔体积比例大幅减少, 大孔体积比例大幅增加; 随着焙烧温度升高, 沸石颗粒表面 Zeta 电位逐渐升高, 而沸石阳离子交换容量则先升高后降低, 在 400 °C 时达到最大值 1.786 mmol/g。焙烧对沸石作用机理研究发现, 沸石焙烧后, 颗粒结晶度降低、晶胞小幅收缩; 焙烧会使沸石中的 Si(2Al)和 Si(3Al)减少、Si(0Al)增加, 且使沸石 Al2p 结合能小幅升高、Si2p 结合能小幅下降、O1s 的结合能则几乎不发生变化。

关键词: 天然沸石; 焙烧温度; 物化性能; Zeta 电位; 核磁共振

文章编号: 1004-0609(2017)-07-1520-07

中图分类号: TB34

文献标志码: A

天然沸石是一族架状构造的含水铝硅酸盐矿物, 具有独特的内部结构。晶体内部存在大量有序排列、大小均匀、彼此贯通并与外界相连, 孔径为 0.3~1.0 nm 的笼状孔穴和通道, 是典型的纳米微孔非金属矿物材料^[1]。沸石作为一种资源型的非金属矿物, 以其优异的物理化学性能, 例如, 相对开放的晶体结构、优越的吸附分离、离子交换、催化裂化、耐酸耐热、耐辐射以及密度小等, 在环境保护和环境材料领域的开发利用日益受到重视^[2-3]。然而, 天然沸石的孔穴和通道中, 通常被一些可交换的阳离子 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 和水分子以及其他杂质所堵塞, 所以孔穴和通道连通程度较差, 限制了其吸附性、离子交换性和催化活性^[4]。

为了提高沸石的使用价值和开拓应用领域, 国内学者天然沸石进行直接或间接的改性^[5-8]。通常的改性方法有物理方法和化学方法, 物理改性方法有高温焙烧处理、水热处理、超声波和微波加热改性等; 化学改性是通过沸石与碱、酸、盐等化合物作用, 改变或改善矿物的物理化学性能。其中, 焙烧热处理能有效去除孔穴和通道中的沸石水和杂质, 疏通、恢复和重建孔穴和通道连通方式, 从而使孔穴和通道更干净、

更畅通, 交换点增多, 孔隙率提高, 孔容增大, 活性更好, 吸附性更强。目前, 大多研究多集中在改性沸石的制备方法以及去除污染物应用条件优化, 而针对改性过程中不同改性条件对沸石结构、物理化学性质等的影响规律以及二者之间关系的研究较少^[9-11]。

基于此, 本文作者选择天然沸石为原料, 采用焙烧热处理手段改变沸石颗粒内部孔道和表面性质等, 系统研究了焙烧温度对沸石孔体积及孔径分布、表面 Zeta 电位、阳离子交换容量、沸石晶体结构、硅铝配位结构以及原子结合能等物化性能的影响规律, 研究成果可提供基于沸石不同使用目的的合适焙烧条件, 为实现沸石及类似非金属矿的性能可控性奠定理论基础。

1 实验

1.1 实验材料

试验所用天然沸石样品产自沈阳市法库县兴业沸石厂。经研磨筛分后, 沸石粒度分布如图 1 所示, 主要分布在 50~250 μm 之间, 最大含量的粒度集中在

125 μm 处, 粒径小于 180 μm 的沸石含量占 76.43%。沸石 XRD 衍射结果分析可知, 所用沸石主要成分为斜发沸石, 同时含有少量片沸石和未名沸石。沸石化学组成如表 1 所示。

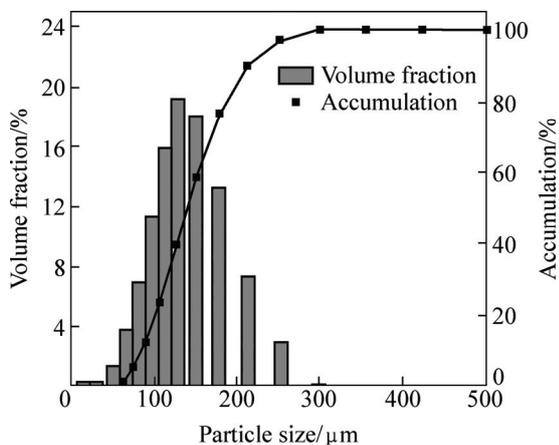


图 1 沸石的粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of zeolite

表 1 沸石化学成分

Table 1 Chemical analysis results of natural zeolite (mass fraction, %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
77.04	18.24	0.51	0.58	0.78	1.90	0.95

1.2 实验方法

1.2.1 焙烧温度对沸石性能影响实验

取适量天然沸石置于坩埚, 放于马弗炉中分别以 200、300、400、500、600 和 700 °C 的温度焙烧 0.5 h 得到不同焙烧温度条件下的焙烧沸石样品, 放入真空干燥器中备用。

1.2.2 测试和表征方法

采用金埃谱 V-Sorb 4800P 型氮吸附分析仪对不同沸石样品的总孔体积和孔径特征进行分析测定; 采用美国布鲁克海文(Brookhaven)公司生产的 ZetaPlus 高分辨率 Zeta 电位测试不同沸石样品表面 Zeta 电位, 测试中采用 HCl 和 KOH 溶液调节 pH 值, 每个沸石样品测量 3 次, 取其平均值; 按文献[12]中的方法分别测定原沸石样品和焙烧沸石样品的阳离子交换容量(CEC); 利用 Rigaku (日本理学)出产的 Dmax-RD12kW 型 X 射线衍射光谱研究改造沸石组成及晶体结构变化; 采用英国 Kratos 公司生产的 Axis Ultra DLD 型多功能 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析改造沸石原子的结合能; 采用 BRUKER AVANCE III400 型兆固体谱仪分析改造沸石硅铝配位结构。

2 结果与讨论

2.1 焙烧温度对沸石形貌特征的影响

图 2 所示为天然沸石和焙烧(700 °C, 0.5 h)热处理改性沸石的 SEM 像。由图 2 可知, 天然沸石其表面粗糙, 并附着一些大小不一的颗粒碎片, 经焙烧改性后, 沸石表面细小颗粒碎片大部分去除, 同时, 表面裂痕和孔洞增多, 这可能是由于焙烧能有效除去表面可挥发性杂质及孔道内部水分, 使部分堵塞孔道打开。

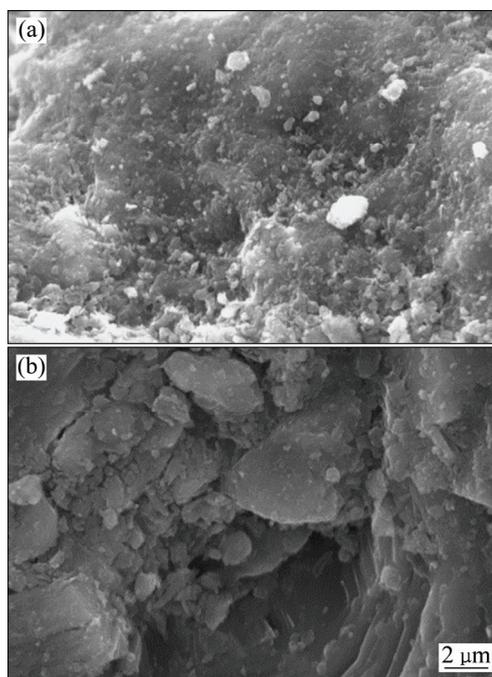


图 2 天然沸石和焙烧改性沸石 SEM 像

Fig. 2 SEM images of natural zeolite and modified zeolite with calcination: (a) Natural zeolite; (b) Modified zeolite with calcinations

2.2 焙烧温度对沸石比表面积、孔体积及孔径分布的影响

图 3 所示为不同焙烧温度对沸石比表面积的影响。由图 3 可知, 在相同焙烧时间(0.5 h)下, 随着温度的升高, 焙烧改造沸石比表面积呈先上升后降低趋势, 在 400 °C 时, 沸石表面积最大, 为 40.82 m²/g, 比焙烧改造前比表面积增加 4.85 m²/g; 焙烧温度为 700 °C 时, 比表面积大幅下降, 沸石比表面积降至 17.38 m²/g, 较天然沸石减少 18.59 m²/g。

图 4 所示为不同焙烧温度对沸石孔体积和孔径分布的影响。由图 4 可以看出, 试验所用天然沸石总孔

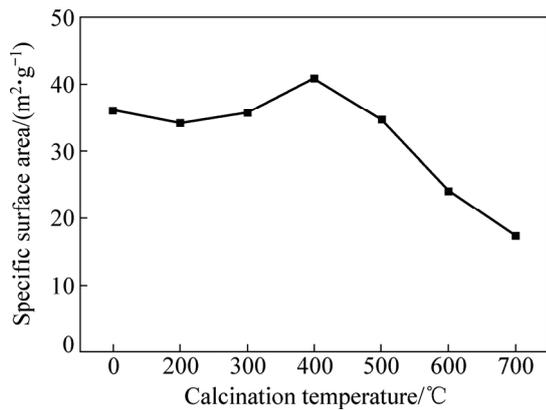


图3 不同焙烧温度对沸石比表面积的影响

Fig. 3 Effects of calcination temperature on specific surface area of zeolite samples

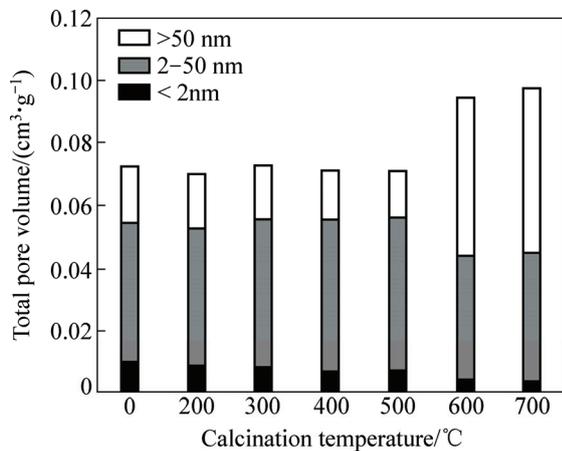


图4 焙烧温度对沸石总孔体积和孔径分布的影响

Fig. 4 Effects of calcination temperature on total pore volume and pore size distribution of zeolite samples

体积为 $0.0761 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，其中微孔、介孔和大孔体积分别为 0.0097 、 0.0449 和 $0.0179 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，介孔体积占 63.82% ，所占比例最大，而微孔和大孔体积所占比例分别为 12.72% 和 23.46% 。同时可以得出，在相同焙烧时间 0.5 h 下，焙烧温度低于 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，随着焙烧温度的升高，改性沸石总孔体积，孔径分布无明显变化。而在焙烧温度为 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 和高于 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，改性沸石总孔体积明显升高，其中微孔、介孔体积比例大幅减少，大孔体积比例大幅增加，其中在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，总孔体积增至 $0.0945 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，微孔和介孔体积分别减少至 $0.0041 \text{ cm}^3/\text{g}$ (4.29%) 和 $0.0398 \text{ cm}^3/\text{g}$ (42.11%) 大孔体积大幅增加，为 $0.0506 \text{ cm}^3/\text{g}$ (53.6%)。

不同焙烧温度导致沸石比表面积及孔道特征出现的变化，可能是因为在适宜的温度焙烧沸石，能去除

沸石内残留水及杂质，形成部分空穴，比表面积会小幅增大，而总孔体积和孔径分布比例变化较小；但温度过高，将导致分子筛结构破坏，致使其晶格塌陷、孔道层叠、小孔闭合、孔粗化、大孔增加，所以沸石比表面积下降，总孔体积大幅增加，孔径分布发生明显变化^[13]。

2.3 焙烧温度对沸石 Zeta 电位的影响

沸石 Zeta 电位的变化会间接反映沸石中铝氧四面体含量的变化，同时也能表征沸石在水中的静电吸附性能。焙烧改造对天然沸石 Zeta 电位的影响如图 5 所示。由图 5 可以看出，沸石 Zeta 电位是以 pH 值为变量的函数，随着 pH 值升高 Zeta 电位降低。pH=7 时，天然沸石 Zeta 电位为 -32.59 mV ，当焙烧温度升高，沸石颗粒表面 Zeta 电位呈逐渐升高趋势，没有等电点出现，这表明焙烧会降低沸石对水中带正电荷离子的静电吸附能力。分析原因可能为焙烧会使沸石骨架中水脱除，从而使得 $-\text{OH}$ 自由基损失，导致沸石颗粒表面 Zeta 电位呈逐渐升高趋势。

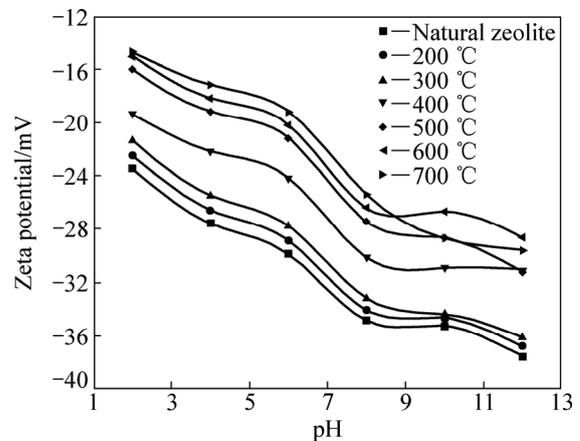


图5 焙烧温度对沸石 Zeta 电位的影响

Fig. 5 Effects of calcination temperature on Zeta potential of zeolite samples

2.4 焙烧温度对沸石阳离子交换容量的影响

图 6 所示为焙烧温度对沸石阳离子交换容量的影响。天然沸石阳离子交换容量(CEC)为 1.697 mmol/g 。由图 6 可以看出，阳离子交换容量随着焙烧温度的升高先小幅升高后降低，温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ，焙烧 0.5 h 沸石阳离子交换容量升高最多，为 1.786 mmol/g ；当焙烧温度升高至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 后，沸石阳离子交换容量下降明显^[14-15]，这是因为过高温焙烧可能会导致沸石坍塌

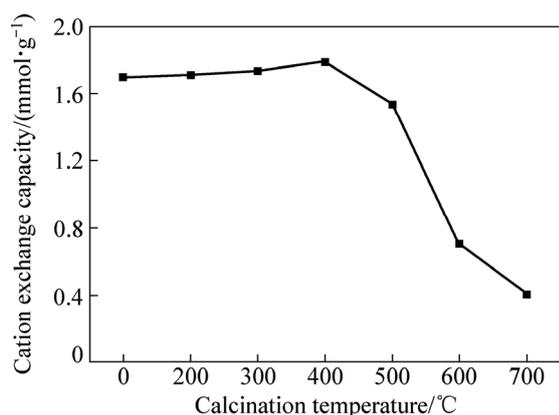


图 6 焙烧温度对沸石阳离子交换容量的影响

Fig. 6 Effects of calcination temperature on cation exchange capacity of different zeolite samples

塌, 孔道层叠, 使部分阳离子失去离子交换功能, 阳离子交换容量大幅下降。

2.5 焙烧温度对沸石晶体结构的影响

不同温度焙烧改性沸石结晶度及晶胞参数如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着焙烧温度的升高沸石结晶度逐渐下降, 在焙烧条件为 700 °C、0.5 h 时, 沸石结晶度从天然沸石的 90.54% 降为 65.11%; 而此时沸石晶胞参数中 a 从天然沸石的 17.4081 Å 降至 17.3100 Å, 晶胞体积从 2.0440 nm³ 降至 2.0201 nm³, 可见焙烧作用会使沸石晶胞小幅收缩。

2.6 焙烧温度对沸石 Si、Al 配位结构的影响

图 7 所示为不同温度焙烧沸石的 ²⁹Si MAS NMR 谱和 ²⁷Al MAS NMR 谱。从图 7(a) 可以发现, 天然沸石硅谱中在 111.0 × 10⁻⁶、105.4 × 10⁻⁶、99.0 × 10⁻⁶ 和 92.6 × 10⁻⁶ 处出现共振峰, 分别对应 Si(0Al)、Si(1Al)、Si(2Al)、Si(3Al) 结构, 其中 Si(1Al) 结构信号最强, 数

量最多, 经过焙烧并随温度的升高, Si(2Al)、Si(3Al) 信号逐渐减弱消失, Si(0Al) 逐渐增强, 这表明一定温度的焙烧将导致天然沸石脱除部分骨架铝, 而使 Si 填补 Al 的位置, 从而使骨架中 Si(0Al) 配位数量增加, Si(2Al)、Si(3Al) 的配位结构减少。

图 7(b) 所示为不同温度焙烧沸石的 ²⁷Al MAS NMR 谱。由图 7(b) 可以发现, 天然沸石的铝谱中在 55.5 × 10⁻⁶ 和 0 处出现两个共振峰, 分别归属于四配位结构的骨架铝和六配位结构的非骨架铝。经过焙烧并随温度的升高, 铝谱中 55.5 × 10⁻⁶ 的骨架铝的特征峰出现不对称性现象且逐渐宽化, 这说明改性后沸石骨架有不同环境的四配位铝出现, 焙烧作用导致部分四配位骨架铝转化为四配位非骨架铝或者非骨架铝的中间状态, 同时, 可能产生少量五配位非骨架铝, 在化学位移 55.5 × 10⁻⁶ 和 0 之间, 几种特征峰叠加而使峰宽化不对称。

2.7 焙烧温度对沸石原子结合能的影响

图 8 所示为不同温度焙烧沸石 Al2p、O1s 和 Si2p 光电子能谱图。由图 8 可以看出, 在焙烧改性中 Al2p 的结合能达到一定温度时会小幅升高, Si2p 的结合能会小幅下降, 其中焙烧温度 700 °C 时沸石样品 Al2p 的结合能为 72.21 eV, 比天然沸石的 71.60 eV 升高 0.61 eV; Si2p 的结合能为 99.98 eV, 比天然沸石 100.53 eV 降低 0.55 eV, O1s 的结合能变化较小。

结合能升高表明该原子周围电子云密度减少, 结合能降低其周围电子云密度增加^[16-17]。核磁结果表明: 经过焙烧改性后沸石 Si(2Al)、Si(3Al) 配位结构减少, Si(0Al) 配位结构增加, 沸石部分骨架铝脱离骨架结构转化为非骨架四配位铝、五配位铝或六配位铝, 即部分铝氧键断裂, 而脱除骨架的 Al 的位置由 Si 来填补, 即 Si—O—Al 键转变成 Si—O—Si 键, 沸石脱铝后产生多种配位铝, 这可能是使 Al 周围电子云密度

表 2 不同温度焙烧改性沸石结晶度及晶胞参数

Table 2 Crystallinity and cell parameter of modified zeolite at different calcination temperatures

Calcination temperature/°C	Crystallinity/%	Cell parameter/Å			Obliquity, β/(°)	Unit cell volume/nm ³
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
Natural zeolite	90.54	17.4081	17.9060	7.3395	116.6925	2.0440
200	87.13	17.3991	17.9059	7.3311	116.6761	2.0431
300	86.30	17.3778	17.8907	7.3134	116.6194	2.0368
400	80.12	17.3602	17.8745	7.2139	116.7731	2.0231
500	75.29	17.3389	17.8593	7.1962	116.7164	2.0168
600	67.12	17.3176	17.8440	7.1785	116.6597	2.0105
700	65.11	17.3100	18.0379	7.3002	116.1236	2.0201

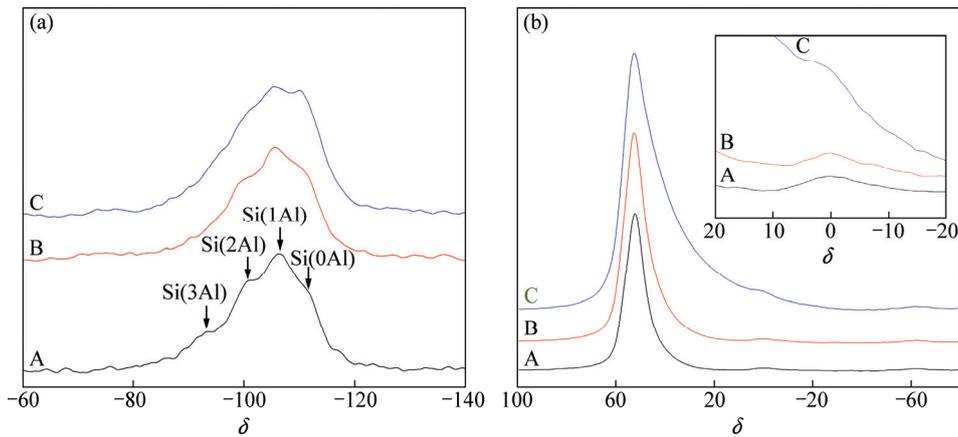


图7 不同温度焙烧沸石 ^{29}Si MAS NMR 谱(a)和 ^{27}Al MAS NMR 谱(b)

Fig. 7 ^{29}Si MAS NMR pattern (a) and ^{27}Al MAS NMR pattern (b) of zeolite samples at different calcination temperatures (A: Natural zeolite; B: Modified zeolite at 400 °C for 0.5 h; C: Modified zeolite at 700 °C for 0.5 h)

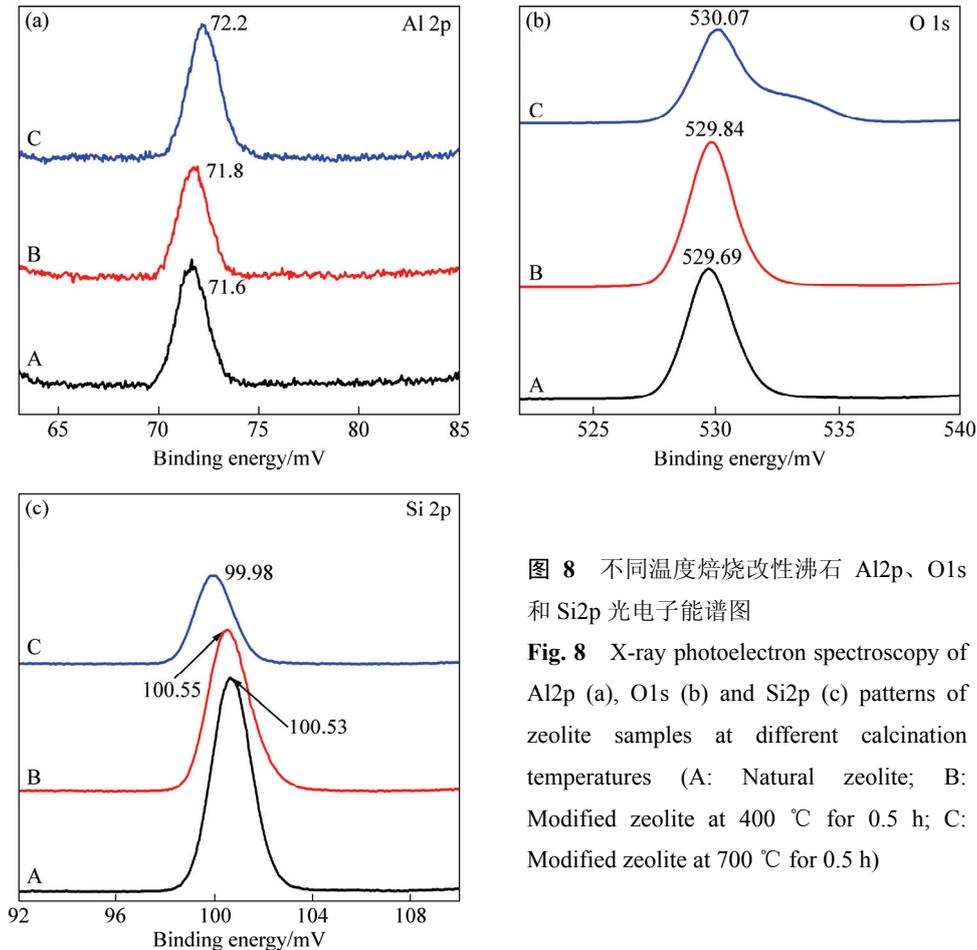


图8 不同温度焙烧改性沸石 Al2p、O1s 和 Si2p 光电能谱图

Fig. 8 X-ray photoelectron spectroscopy of Al2p (a), O1s (b) and Si2p (c) patterns of zeolite samples at different calcination temperatures (A: Natural zeolite; B: Modified zeolite at 400 °C for 0.5 h; C: Modified zeolite at 700 °C for 0.5 h)

降低的原因;而沸石中 Al—O(1.75 Å)键长较 Si—O(1.6 Å)键长, Si 取代 Al, Al 原子的电子云被 Si 利用, Al—O 键的共价性减弱, 离子性增强, Si—O 键共价性提高, 使 Si 电子云密度升高, 同时高温焙烧会使金属离子失活, 对 Si—O 键中电子牵引力减少, 也会影

响 Si 的电子云密度。

结合以上测试结果可以认为焙烧改造对沸石的作用主要有 3 个方面: 焙烧作用使沸石结构中的水汽化脱出; 核磁共振分析发现, 焙烧提供的外加能量使沸石骨架结构中 Al—O 键断裂, 由 Si 来填补 Al 的位置,

骨架四配位铝数量减少, 且脱离骨架的四配位铝转化的产物复杂, 以多种配位氧化物形式存在, 同时又因 Al—O 键(1.75 Å)比 Si—O(1.6 Å)键长, 因此, 沸石骨架结构晶胞小幅收缩, 结合能的变化进一步验证该反应的发生; 焙烧改造过程中, 沸石骨架中 Al—O、Si—O 键均会出现不同程度的断裂, 骨架结构发生破坏, 且随温度的增加破坏程度加大, 导致沸石结晶度大幅下降。

3 结论

1) 焙烧改性对沸石的孔径分布、孔体积、表面 Zeta 电位和阳离子交换容量等均有一定的影响。当焙烧温度等于高于 600 °C 时, 改性沸石总孔体积明显升高, 其中微孔、介孔体积比例大幅减少, 大孔体积比例大幅增加; 焙烧会使沸石表面 Zeta 电位升高, 400 °C 下焙烧后, 沸石阳离子交换容量由 1.697 mmol/g 升高至 1.786 mmol/g, 但焙烧温度过高会导致沸石 CEC 有所下降。

2) 焙烧会导致天然沸石颗粒结晶度降低, 并使沸石晶胞小幅收缩, 且焙烧温度越高, 降低程度越大; 核磁共振研究发现, 天然沸石存在六配位的非骨架铝, 焙烧将导致沸石部分骨架铝脱出骨架结构, 转变成四配位非骨架铝或非骨架铝中间状态, 并可能产生部分五配位非骨架铝, 而 Si 配位状态也随之发生变化, 即 Si(2Al)和 Si(3Al)减少、Si(0Al)增加, 焙烧会使 Al2p 的结合能小幅升高、Si2p 的结合能小幅下降、O1s 的结合能则几乎不发生变化。

REFERENCES

- [1] WAND S B, PENG Y L. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 11–24.
- [2] 饶力, 汪晓军. 天然沸石处理氨氮废水的中试研究[J]. *水处理技术*, 2016, 42(4): 104–106.
RAO Li, WANG Xiao-jun. Pilot test on treatment of ammonia nitrogen wastewater by natural zeolite[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(4): 104–106.
- [3] 张新颖, 余杨波, 王美银, 许冉冉, 李杰. 天然斜发沸石的氨氮改性吸附与化学再生[J]. *环境化学*, 2016, 35(5): 1058–1066.
ZHANG Xin-ying, YU Yang-bo, WANG Mei-yin, XU Ran-ran, LI Jie. Modification and chemical regeneration of natural clinoptilolite for ammonium nitrogen adsorption[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(5): 1058–1066.
- [4] ERDOĞA B, SAKIZCI M, YÖRÜKOĞULLARI E. Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2450–2457.
- [5] HUO H X, LIN H, DONG Y B, CHENG H, WANG H, CAO L X. Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 229/230: 292–297.
- [6] 郭俊元, 王彬. HDTMA 改性沸石的制备及吸附废水中对硝基苯酚的性能和动力学[J]. *环境科学*, 2016, 37(5): 1852–1857.
GUO Jun-yuan, WANG Bin. Preparation of HDTMA-modified zeolite and its performance in nitro-phenol adsorption from wastewaters[J]. *Environmental Science*, 2016, 37(5): 1852–1857.
- [7] 崔有为, 李杰, 杜兆富. 镧、铈改性沸石对污水除磷性能和机制的比较研究[J]. *中国稀土学报*, 2016, 34(4): 460–466.
CUI You-wei, LI Jie, DU Zhao-fu. Comparative study of performance and mechanism of lanthanum and cerium modified zeolite on phosphorus removal in wastewater[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2016, 34(4): 460–466.
- [8] 袁林, 柴立元, 闵小波, 王云燕, 舒余德, 周敏, 方艳, 王璞, 常皓. 剩余污泥与人工沸石复合体系去除废水中的钙离子[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(5): 825–829.
YUAN Lin, CHAI Li-yuan, MIN Xiao-bo, WANG Yun-yan, SHU Yu-de, ZHOU Min, FANG Yan, WANG Pu, CHANG Hao. Removal of calcium ion from wastewater using waste activated sludge and artificial zeolites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(5): 825–829.
- [9] ESSAIDI N, SAMET B, BAKLOUTI S, ROSSIGNOL S. Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 88/89: 221–227.
- [10] ZHA L, MAO J B, ZHOU J X, ZHANG Z C, ZHANG S. Skeletal isomerization of unsaturated fatty acids on Beta zeolites: Effects of calcination temperature and additives[J]. *Applied Catalysis A*, 2009, 356(1): 52–56.
- [11] LIN Hai, JIN Xin, DONG Ying-bo, HUO Han-xin, LIU Quan-li. Influence of calcination on the physical characteristics and nitrogen removal performance of clinoptilolites[J]. *Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition)*, 2014, 29(6): 1099–1103.
- [12] 袁俊生, 王静康. 钠型斜发沸石 Na⁺-K⁺离子交换特性研究 (I)—离子交换过程热力学特性[J]. *离子交换与吸附*, 2004, 26(6): 541–547.
YUNA Juan-sheng, WANG Jing-kang. Research on Na⁺-K⁺ ion exchange characterization Na-clinoptilolite (I) — Thermodynamics characteristic of the process[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2004, 26(6): 541–547.
- [13] SAIG A, FINKELSTEIN Y, DANON A, KORESH J E. Study of

- type-A zeolites. Part 2: Effect of dehydration on the effective aperture dimension[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(48):13414–13418.
- [14] ZHANG Y H, LIN J W, ZHU Z L. Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2/3): 1972–1978.
- [15] 陈铁旦, 苗茵, 李曼尼. 白庙子斜发沸石水热离子交换性能研究[J]. *内蒙古大学学报(自然科学版)*, 2006, 37(6): 646–650.
- CHEN Tie-dan, MIAO Yin, LI Man-ni. Study on the hydrothermal cation exchange of baimiaozi clinoptilolite[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis NeiMongol (Natural Science Edition)*, 2006, 37(6): 646–650.
- [16] 范春辉, 马宏瑞, 花莉, 王家宏, 王海军. FTIR 和 XPS 对沸石合成特性及 Cr(III)去除机制的谱学表征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(2): 324–328.
- FAN Chun-hui, MA Hong-hui, HUA Li, WANG Jia-hong, WANG Hai-jun. FTIR and XPS analysis of characteristics of synthesized zeolite and removal mechanisms for Cr(III)[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(2): 324–328.
- [17] 马广伟, 谢在库. 硅铝分子筛骨架脱铝模型[J]. *材料研究学报*, 2009, 23(2): 205–210.
- MA Guang-wei, XIE Zai-ku. Modelling of dealumination of silicon-aluminum molecular sieves[J]. *Chinese Journal of Material Research*, 2009, 23(2): 205–210.

Effects of calcination temperature on physicochemical properties of natural zeolite

DONG Ying-bo^{1,2}, ZHANG Yuan¹, LIN Hai^{1,2}, LI Hao¹

(1. School of Energy and Environmental Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Beijing Key Laboratory of Resource-oriented Treatment of Industrial Pollutants,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The effects of calcination temperature on the physicochemical properties were studied with the natural zeolite as the study object. The results show that the total pore volumes of the modified zeolite increase significantly when the calcination temperature is higher than 600 °C. Among them, the percentages of microporous and mesoporous volumes reduce greatly, but the percentage of macropore volume increases greatly. Zeta potentials of the zeolite increase with increasing the calcination temperature. The cation exchange capacity of the modified zeolite increases slightly at first, and subsequently decreases. The cation exchange capacity reaches the largest value of 1.786 mmol/g at 400°C. X-ray diffraction analyses show that the modified zeolite has a lower crystallinity and contractile unit cell. The results of nuclear magnetic resonance analysis indicate that the amounts of Si (2Al) coordination structure and Si (3Al) coordination structure decrease and the amounts of Si (0Al) coordination structure increase. The results of X-ray photoelectron spectroscopy analysis show that the electron binding energies of Al2p increase slightly, the electron binding energies of Si2p decrease slightly, and the electron binding energies of O1s has little change.

Key words: natural zeolite; calcinations temperature; physicochemical property; Zeta potential; nuclear magnetic resonance

Foundation item: Project (51174017) supported by National Natural Science Foundation of China

Received date: 2016-05-25; **Accepted date:** 2016-12-18

Corresponding author: LIN Hai; Tel: +86-10-62333603; E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn

(编辑 龙怀中)