

A 型沸石的制备及其对钙离子的吸附机理^①

陈晓青 黄可龙

(中南工业大学化学系, 长沙 410083)

彭霞辉

(长沙大学化学系, 长沙 410004)

摘 要 研究了用高岭土制备 A 型沸石及有关工艺过程, 得出了最佳工艺条件, 并对产品进行了 X 射线衍射及电镜扫描的测定。制备出对钙离子吸附能力高的 A 型沸石, 研究了其对溶液中 Ca^{2+} 离子的吸附机理, 讨论了温度和溶液浓度变化对 A 型沸石吸附 Ca^{2+} 离子动力学的影响。实验结果表明: A 型沸石对 Ca^{2+} 的吸附可分为两个阶段: 在反应的初期 ($t \leq 10 \text{ min}$), 反应进行非常之快, 影响因素复杂, 动力学方程呈曲线关系; 在反应的后期 ($t > 10 \text{ min}$), 满足方程 $dC/dt = -k \cdot C$ 。经过计算, 得出该吸附反应的活化能 $E = 17.07 \text{ kJ/mol}$, 吸附频率因子 $A = 202.4 \text{ s}^{-1}$ 。

关键词 A 型沸石 制备 钙离子 吸附机理

A 型沸石是一种含有微孔的无机材料, 其硅 (铝) 氧骨架间的孔隙的有效直径为 $4 \times 10^{-8} \text{ cm}$, 化学式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ 。由于在其构型中每个氧原子都为相邻的四面体所共有, 形成了金属阳离子或水分子占据的大晶穴, 所以对某些金属离子和分子具有选择性的吸附和可逆脱水以及离子交换作用, 因而作为洗涤助剂三聚磷酸钠的替代品, 可有效去除钙离子^[1-3]。

高岭土为硅铝酸盐, 其结构由层状硅氧四面体网络和氢氧化铝八面体结合而成^[3-4], 对比高岭土和 A 型沸石的化学成分, 可知其中 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的摩尔比相同, 均为 2。以高岭土为原料合成 A 型沸石, 是在一定的工艺条件下使较稳定的结晶态转化为活性较高的非晶态, 进而反应生成 A 型沸石。这方面的工作主要集中在合成工艺条件及应用方面的探讨^[1, 4-6], 但对二价钙离子的吸附性能和机理的研究, 尚未见报道。

本文以湖南耒阳高岭土为原料制备 A 型沸石, 探讨了煅烧温度、晶化时间等条件对所合成沸石对钙离子的吸附能力的影响, 研究了不同温度和溶液浓度下 A 型沸石吸附钙离子

的动力学机理。

1 实验

1.1 主要试剂与仪器

以湖南耒阳高岭土为原料, 通过精制, 其化学组成如下: SiO_2 45.7%, Al_2O_3 38.3%, Fe_2O_3 0.67%, TiO_2 0.73%; 粒度 $-2\mu\text{m}$ 占 87% 以上; 白度 $\geq 85\%$ 。

所用试剂为 0.05 mol/L Ca^{2+} 标准溶液: 准确称取 120 °C 下干燥过的 CaCO_3 2.5 g 左右, 溶解后在容量瓶中稀释至 500 mL。0.01 mol/L EDTA 标准溶液: 用 CaCO_3 标准溶液标定, 以 1:100 固体钙指示剂指示终点。其余试剂均为化学纯或分析纯。

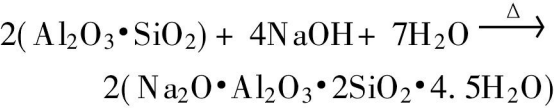
所用仪器有: CS501 型超级恒温水浴箱, SG2-5-10 马弗炉, ZBD 型白度计 (温州仪器厂), JB50-D 型加速搅拌器。

1.2 实验方法

高岭土在高温下失水形成活性的非晶态偏高岭石, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{800\text{ }^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 然后在适宜条件下与氢氧化钠反应生

① 收稿日期: 1996-02-13; 修回日期: 1996-05-20 陈晓青, 女, 30 岁, 讲师, 硕士

成沸石:



实验方法为: 取一定量经过精制的偏高岭石置于恒温的三颈瓶中, 加入适量的去离子水, 搅拌数分钟后, 升温至 40~ 50 ℃, 再加入碱液; 20~ 30 min 后将温度升高 60~ 90 ℃, 晶化数小时, 过滤, 水洗至 pH= 9 左右, 恒温干燥数小时, 然后置于硫酸铵饱和蒸汽中。

在一定的温度下, 将一定量的 A 型沸石样品 (70 ℃干燥) 加入到含有 Ca²⁺ 的溶液中搅拌吸附 (固: 液= 1: 100)。间隔一定的时间段后, 取样, 用离心机分离取出上清液 10.0 mL, 用 NaOH 溶液调节至 pH ≥12.5, 加入少许钙指示剂, 用 EDTA 标液滴定至溶液由酒红变为纯兰色即为终点。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件

将精制高岭土在不同温度下活化焙烧, 有关结果见表 1。从表 1 可知, 温度对 A 型沸石的性能影响较大, 当煅烧时间为 3.0 h、温度为 800 ℃时, 对钙离子的吸附量达 342 mg/g。

表 1 煅烧温度、时间对钙离子交换量的影响

煅烧温度/℃	500	700	750	800	900	1000
时间/h	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
C/mg·g ⁻¹	178.7	261.4	326.7	342.3	302.5	252.4

煅烧温度/℃	800	800	800	800	800
时间/h	1.0	2.0	2.5	5.8	6.5
C/mg·g ⁻¹	101.2	334.0	329.3	278.4	257.7

注: C — 干沸石中 CaCO₃ 的浓度。

延长晶化时间, A 型沸石容易发生转晶, 导致对钙离子交换能力大幅度下降。实验结果见表 2。晶化时, 成核及晶体生长速率在一定范围内不仅与体系中液相组分浓度有显著的对

应关系, 且与晶化温度也有密切的关系。晶体温度对合成 A 型沸石产品的钙离子交换能力的影响见表 2。从表 2 可知, 当晶化温度为 85 ℃、晶化时间为 2 h 时, 沸石对 CaCO₃ 的交换能力最大, 达 347.5 mg/g。

因此, 制备 A 型沸石的最佳工艺条件确定为: 活化温度 800 ℃, 活化时间 2 h, 晶化温度 80 ℃, 晶化时间 2 h。

表 2 晶化时间、温度与钙离子交换能力的关系

晶化时间/h	1.5	1.7	2.0	3.0	4.0
晶化温度/℃	85	85	85	85	85
C/mg·g ⁻¹	243.4	291.5	347.5	325.4	293.4

晶化时间/h	6.0	2.0	2.0	2.0	2.0
晶化温度/℃	85	65	70	80	90
C/mg·g ⁻¹	184.0	156.9	311.0	342.0	312.4

注: C — 干沸石中 CaCO₃ 的浓度。

2.2 产品的分析鉴定

所合成沸石的 X 射线衍射特征峰值, 其位置和强度与标准的相一致^[7]。其扫描电镜分析结果表明: 产品呈球状, 粒度为 4~ 8 μm。

2.3 A 型沸石吸附 Ca²⁺ 离子的动力学方程

吸附时间增加, 溶液中 Ca²⁺ 离子浓度 (C_R) 减少, 以 lnC_R 对吸附时间 t 作图得图 1。由图 1 可知, 该吸附反应可分为两个阶段: 在反应初期 (t ≤10 min), Ca²⁺ 浓度下降非常快, 说明在这一阶段吸附速度非常快, 动力学方程较为复杂, 呈曲线关系; 在反应的后期 (t > 10 min), 吸附速度明显减慢, 此时 lnC_R 与吸附时间 t 之间呈负线性关系, 可用 lnC_R =

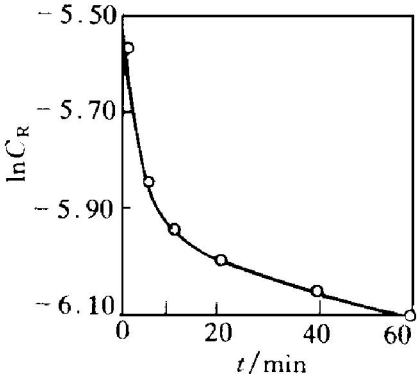


图 1 lnC_R—t 曲线(25 ℃)

$-kt + b$ 来表示(其中, k 为吸附速率常数; b 为与溶液浓度有关的常数项)。

2.4 钙离子浓度对 A 型沸石吸附 Ca^{2+} 的影响

在控制温度和其它条件不变的情况下, 改变 Ca^{2+} 的初始浓度 C_0 , 测得不同吸附时间下溶液中 Ca^{2+} 离子的浓度, 作 $\ln C_R - t$ 曲线如图 2 所示。由图 2 可求得相同温度、不同 Ca^{2+} 初始浓度下, A 型沸石吸附 Ca^{2+} 反应的速率常数 k 值和常数项 b 值, 结果列于表 3。由表 3 可知, 该吸附反应的速率常数 k 值与溶液中 Ca^{2+} 的初始浓度无关, 即速率常数 k 值不随 Ca^{2+} 离子的初始浓度变化而变化。

常数项 b 值随 Ca^{2+} 离子初始浓度 C_0 的增加而增加, 经回归计算可得出 b 与 C_0 之间存在以下关系式: $b = 1.00 \ln C_0 + 0.217$, 其线性相关系数为 $r = 0.999$ 。

由关系式 $\eta = \frac{C_0 - C_R}{C_0} \times 100\%$ 可求出不

同时刻 A 型沸石对 Ca^{2+} 离子的吸附率。以 η 对吸附时间 t 作图, 如图 3 所示。由图 3 可知, 无论在什么浓度下, 初始阶段 ($t \leq 10 \text{ min}$) 的吸附速率非常快, 随后逐渐减缓。总之, A 型沸石对 Ca^{2+} 离子的吸附率随初始 Ca^{2+} 浓度的升高而降低。另外, 从图中还可看出, 随初始 Ca^{2+} 浓度的增大, A 型沸石达到吸附平衡的时间也越长, 即吸附曲线的斜率也越大。

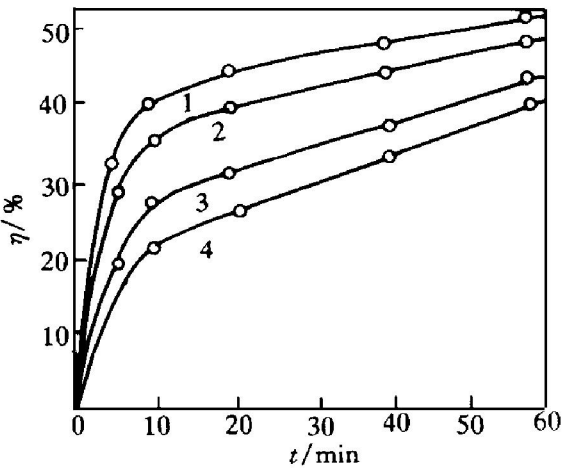


图 3 Ca^{2+} 初始浓度对离子吸附率的影响(35 °C)
1— $C_0 = 0.00260 \text{ mol/L}$; 2— $C_0 = 0.00380 \text{ mol/L}$;
3— $C_0 = 0.00500 \text{ mol/L}$; 4— $C_0 = 0.00625 \text{ mol/L}$

2.5 温度对 A 型沸石吸附 Ca^{2+} 的影响

固定 A 型沸石用量、 Ca^{2+} 起始浓度、搅拌速度等条件, 分别于 15、25、35 和 45 °C 下, 测定不同时刻溶液中 Ca^{2+} 离子的浓度 C_R , 并以 $\ln C_R$ 对吸附时间 t 作图, 可得出不同温度下的 $\ln C_R - t$ 曲线, 如图 4 所示。

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图 (k 为吸附反应的速率常数, 即吸附曲线中直线部分的斜率; T 为温度, K) 可知, $\ln k$ 与 $1/T$ 之间存在着线性关系。用最小二乘法回归处理可得方程 $\ln k = -2053.48/T + 1.216$, 相关系数 $r = 0.9987$ 。与 Arrhenius 公式对比可以算出吸附的活化能为 $E = 17.07 \text{ kJ/mol}$, 吸附的频率因子 $A = 202.4 \text{ s}^{-1}$ 。

2.6 讨论

A 型沸石对溶液中 Ca^{2+} 离子的吸附是一

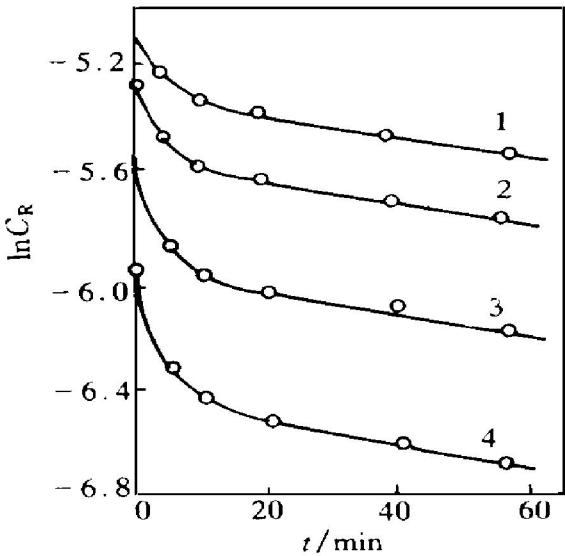


图 2 不同初始 Ca^{2+} 浓度下的 $\ln C_R - t$ 曲线
1— $C_0 = 0.00625 \text{ mol/L}$; 2— $C_0 = 0.00500 \text{ mol/L}$;
3— $C_0 = 0.00380 \text{ mol/L}$; 4— $C_0 = 0.00260 \text{ mol/L}$

表 3 不同 Ca^{2+} 初始浓度下的 k 、 b 值

$C_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.00625	0.00500	0.00380	0.00260
k / min^{-1}	0.00416	0.00430	0.00430	0.00416
b	-5.296	-5.553	-5.952	-6.436

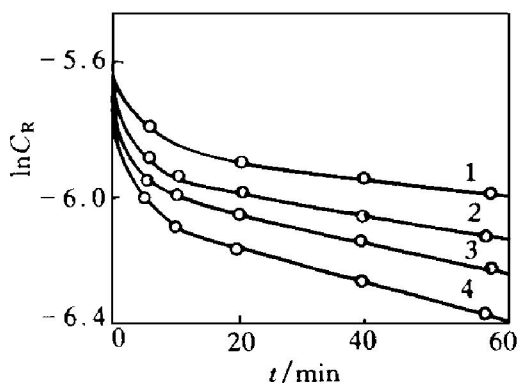


图4 不同温度下的 $\ln C_R-t$ 曲线图

1—15 °C; 2—25 °C; 3—35 °C; 4—45 °C

个复杂的非均相固液反应, 其吸附反应过程大致可分为两个阶段: 在初始阶段, 吸附与固液界面的形成密切相关, 以表面离子吸附为主, 同时也有由于碰撞引起的 Ca^{2+} 离子与 A 型沸石孔穴中的 Na^+ 离子进行的交换作用, 所以在

这一阶段内 Ca^{2+} 离子有两种方式离开溶液, 因而反应速率非常快, 说明 A 型沸石的表面活性大, 故其动力学关系较为复杂。在反应后期阶段, 吸附与固液界面中发生的离子交换有关, 以层间 Ca^{2+} 与 Na^+ 的交换吸附为主。根据其吸附活化能 $E = 17.07 \text{ kJ/mol}$, 说明吸附为扩散控制步骤。

参考文献

- 1 Yamane I, Nakazawa T. Pure and Appl Chem, 1986, 58 (10): 1397.
- 2 Kurzendorfer C P, Liphard M *et al*. Colloid and Polymer Sci, 1987, 265: 542.
- 3 Lambert J F, Millma W S *et al*. J Am Chem Soc, 1989, 111: 3517.
- 4 Criado J M, Ortega A *et al*. Clay Miner, 1984, 19: 653.
- 5 陈桂海. 化学世界, 1991, (5): 198.
- 6 窦涛, 徐文锡, 曹景慧. 日用化学工业, 1988, (3): 109.
- 7 Sugahara, Yujiro *et al*. 日特开 52- 62315. 1977.

PREPARATION OF ZEOLITE A AND ITS ADSORPTION MECHANISM TO CALCIUM ION

Chen Xiaoqing, Huang Kelong

Department of Chemistry, Central South University of Technology, Changsha 410083

Peng Xiahui

Department of Chemistry, Changsha University, Changsha 410004

ABSTRACT The process of using kaolinite from Leiyang county, Hunan Province to prepare zeolite A was reported. The best technical condition for preparing zeolite A has been obtained. The X-ray diffraction analysis and scanning electron microscope observation of the product were carried out. The kinetics of zeolite A adsorbing Ca^{2+} in aqueous solution was described, and the influences of temperature and the original concentration of Ca^{2+} were emphatically studied. The results showed that there are two stages in this adsorption reaction. In the first stage ($t \leq 10 \text{ min}$), the reaction is very quick and the kinetics relation is complex; in the second stage ($t > 10 \text{ min}$), the reaction becomes slow, which accords with the equation of $\ln C = -kt + b$. The relationship between the adsorption velocity constant and the temperature in the later stage accords with the Arrhenius equation; the activation energy $E = 17.07 \text{ kJ/mol}$, and the adsorption frequency factor $A = 202.4 \text{ s}^{-1}$.

Key words zeolite A preparation calcium ion adsorption mechanism

(编辑 李 军)