

文章编号: 0254-5357(2014)05-0670-04

温度对沸石吸钾量检测的影响研究

陈燕芳, 刘清辉, 郑存江

(国土资源部黏土矿物重点实验室, 浙江地质矿产研究所, 浙江 杭州 310007)

摘要:沸石具有选择性吸附钾离子的特性,吸钾量是沸石应用中一项重要的物化性能,温度是影响吸钾量测量结果准确度的重要因素。在现有的吸钾量测试方法中,由于对测试温度的规定较为模糊,基本不作设定或只注明室温,而室温随季节变化较大,测试方法的准确度和精密度无法得到保证。为完善吸钾量的测试方法,本文研究了实际温度对沸石吸钾量的影响。结果表明,在试验的温度范围内(11.5~80℃),沸石样品的吸钾量与温度呈稳定且相对固定的负相关,由此提出了吸钾量计算公式: $E_{20} = E_t + k(t - t_{20})$ 。根据该定量关系,本文提出吸钾量测试方法中需要明确规定吸钾量的测试温度为 20℃;如果是在非 20℃ 的实际温度下测量得到的吸钾量,可根据温度校正系数(k)转换到 20℃ 条件下的吸钾量。这种吸钾量测试方法可在实际室温下进行,操作简单,无需使用控温装置;又能消除因时间和地域差异导致的室温波动的影响,使吸钾量测试结果具有更好的精密度和准确度。

关键词:沸石;吸钾量;温度校正

中图分类号: P578.974 **文献标识码:** B

沸石是一族架状构造的含水铝硅酸盐矿物类的名称,主要含 Na 和 Ca 及少量的 Sr、Ba、K、Mg 等金属离子,其化学式可以用 $(Na, K)_x(Mg, Ca, Sr, Ba)_y[Al_{(x+2y)}Si_{n-(x+2y)}O_{2n}] \cdot mH_2O$ 表示^[1]。沸石具有选择性吸附钾离子的特性^[2-5],因此工业上应用沸石矿从含钾的盐水(如海水、卤水、气田水等)中选择性提取钾。吸钾量是沸石矿物评价指标中的一项重要物化性能,测试沸石矿对海水中 K^+ 的交换容量,即沸石矿吸钾量的测试对于选择合适的沸石矿物用于海水提钾、研究海水提钾工艺、提高海水提钾效率、降低生产成本等方面都极有必要^[5-6]。

吸钾量与测试过程中的交换条件(如温度、时间、各离子浓度等)息息相关^[7-13]。一方面从交换反应的热力学观点看,温度的变化会引起反应平衡常数的改变。根据 Ames 等^[14]的实验结果,沸石的离子交换反应($NaZ + K^+ \rightarrow KZ + Na^+$)是放热反应,故降低温度有利于钾的交换吸附,升高温度有利于钾的解吸^[14];另一方面,根据 Arrhenius 方程,升高温度会增加离子在沸石中的扩散速度,故温度是影响吸钾量测量结果准确度的重要因素。现有的吸钾

量测试方法中,是以人工海水中的 K^+ 被沸石选择交换后,人工海水中 K^+ 浓度的降低量来计算沸石对 K^+ 的交换量。该方法对温度的规定较为模糊,基本不作设定或只设定为室温^[15],但一年四季室温是变化的,所以这种情况下,即使对同一个样品的吸钾量测试,都很难达到结果的统一,对测试方法的准确度和精密度有较大影响。目前在吸钾量测试方法的使用和研究中,这个问题没有得到很好的解决。

为提高吸钾量测试方法的精密度,本文试验了 10 个代表性的沸石样品,以室温为基础,在 11.5~80℃ 温度范围内设置多个温度点,分别测试沸石矿物在各个温度点的吸钾量,研究温度对沸石吸钾量测试的影响,并提供了实际测试工作中温度影响的校正方法,以完善现有的吸钾量测试方法。

1 实验部分

1.1 沸石样品的选择

10 个样品分别编号为沸石 1#~10#,其中沸石 1#~6#采自浙江金华,沸石 7#~10#采自浙江缙云。用 X 射线衍射分析样品物相组成,对样品矿物组成

收稿日期: 2013-11-15; 修回日期: 2014-07-23; 接受日期: 2014-07-28

基金项目: 国土资源公益性行业科研专项经费项目(201111028)

作者简介: 陈燕芳,工程师,从事非金属物化性能测试和岩矿测试方向研究。E-mail: yfchen_7@sina.com。

成分进行鉴定和确认。衍射图谱表明,10 个样品的主要矿物成分为丝光沸石和斜发沸石,次要矿物成分为石英;沸石含量在 51% ~ 93% 不等,含量水平在沸石样品中具有一定覆盖范围,故本试验所选择的样品对沸石矿种具有较好的代表性。

1.2 不同温度下吸钾量的测试方法

吸钾量测试方法是在沸石样品中加入已配置好的人工海水,振荡使样品完全分散,在一定温度下进行交换,用原子吸收分光光度计测定交换液中 K^+ 的浓度,人工海水中 K^+ 浓度的降低量来计算沸石对 K^+ 的交换量。人工海水中各离子质量的配置比例为: $K^+ : Na^+ : Ca^{2+} : Mg^{2+} = 1 : 30 : 1 : 4$,此人工海水每 1000 mL 含 0.38 g 的 K^+ [15]。

已有研究表明,沸石的阳离子交换顺序为 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ [1]。在钾、钠、钙、镁等多种竞争阳离子存在下,沸石虽然仍会选择交换钾,但是交换量受到很大影响。若改为钠型沸石,即沸石中的 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子被 Na^+ 取代后,样品对钾的交换量可大大提高。已有实验证明经过两次钠改型后,沸石结构中的阳离子基本被 Na^+ 取代完全,达到一个饱和平衡 [16-17]。因此,本实验先对沸石样品进行钠改型两次,之后用改型后的钠型沸石来进行选择交换,测试其吸钾量。

本试验设置多个温度条件,以室温为基础,向低温和高温两端延伸,在低温和高温之间以一定的均匀性随机布点。试验温度设置方案为:在 80℃、50℃、40℃、34℃、26℃、20℃、18.5℃、11.5℃ 温度下进行人工海水交换,计算每个样品在不同温度点的吸钾量。 t 温度下的吸钾量计算公式为:

$$E_t = (A - B) \times 250 / m$$

式中: E_t 为实验设定温度点 (t) 的吸钾量, A 为人工海水中的钾浓度, B 为交换液中的钾浓度, m 为称样量,250 为体积毫升数。

其中,经过人工海水中的钾浓度 (A) 和人工海水交换的交换液中钾的浓度 (B) 采用火焰原子吸收光谱法来检测,所用仪器为美国 Thermo 公司的 SOLAAR M6 型原子吸收分光光度计,配置钾空心阴极灯。其实验条件见表 1。

2 结果与讨论

2.1 吸钾量测试结果

通过上述实验,得到样品各温度点的吸钾量,测试结果如表 2 所示。结果显示,各样品的吸钾量均随温度出现相似的规律性变化。

表 1 火焰原子吸收光谱法测定钾浓度的仪器工作条件

Table 1 The working parameters of FAAS instrument for K determination

工作参数	设定条件	工作参数	设定条件
元素	K	乙炔气流量	1 L/min
波长	769.9 nm	燃烧头高度	7.5 mm
灯电流	1 mA	光谱通带	0.5 nm
空气流量	6.7 L/min	检出限	0.01 mg/L

表 2 不同温度下沸石样品的吸钾量

Table 2 Potassium uptake of zeolites at different temperatures

沸石样品 编号	吸钾量(mg/g)							
	80℃	50℃	40℃	34℃	26℃	20℃	18.5℃	11.5℃
1	6.94	10.93	12.31	13.36	15.02	16.06	16.01	16.60
2	6.94	11.63	12.89	13.96	15.22	16.16	16.41	18.00
3	5.16	9.56	11.02	12.06	13.52	14.65	14.83	15.72
4	5.40	9.67	11.50	12.58	13.62	14.64	14.96	15.62
5	4.33	8.96	10.43	11.41	12.61	13.36	13.73	14.50
6	4.90	8.87	10.50	11.68	13.02	14.04	14.26	15.32
7	3.10	7.91	9.90	10.48	11.42	12.44	13.06	13.82
8	3.25	7.32	9.01	9.90	11.39	12.13	12.47	13.40
9	13.61	17.39	19.04	20.00	21.09	22.15	22.47	24.04
10	12.89	17.78	19.26	20.22	21.30	22.04	22.11	23.28

为研究每个样品的吸钾量随温度的变化规律,将多个温度点与各自对应的吸钾量做线性拟合,得拟合曲线,其线性方程、斜率及其相关系数 (R^2) 见表 3。

表 3 沸石样品的吸钾量和温度的线性拟合

Table 3 The linear fitting of potassium uptake of zeolites and temperature

沸石样品 编号	吸钾量(y) 和温度(x) 的 线性拟合方程	相关系数 R^2
1	$y = -0.1488x + 18.625$	0.995
2	$y = -0.1573x + 19.405$	0.997
3	$y = -0.1575x + 17.578$	0.997
4	$y = -0.1535x + 17.624$	0.998
5	$y = -0.1501x + 16.419$	0.999
6	$y = -0.1552x + 17.007$	0.996
7	$y = -0.1563x + 15.738$	0.996
8	$y = -0.1509x + 15.139$	0.998
9	$y = -0.1495x + 25.206$	0.991
10	$y = -0.1502x + 25.118$	0.997

2.2 吸钾量随温度的变化特征

分析 11.5 ~ 80℃ 温度范围内吸钾量的测试结果(表 2 和表 3),可以得到如下结论。

(1) 温度与吸钾量呈负相关。即在本试验温度 11.5 ~ 80℃ 范围内,吸钾量随着温度的升高而降低,

其主要原因是因为沸石的离子交换选择性与离子的水合半径有关。在常温下沸石离子水合半径与钾离子相近,对钾离子的选择性较高;随着温度的上升,沸石离子水合半径减小,钠离子的水合半径接近沸石的有效孔径,形成了与钾离子竞争的局面,从而导致沸石对钾离子的选择性降低,吸钾量减少。

(2)吸钾量随温度的变化表现出较好的线性,且呈负相关。10个样品的线性方程的斜率(见表3)平均值为 -0.15 ,即沸石样品吸钾量与温度呈稳定且固定的负相关。根据此试验结果,本研究建议:在吸钾量测试方法中加入温度条件,将测试温度统一为 20°C ,然后根据样品吸钾量随温度的变化规律,进行温度校正,将实际温度下测得的吸钾量转换到 20°C 条件下的吸钾量,即样品的吸钾量为: $E_{20} = E_t + k(t - t_{20})$,式中, E_{20} 为沸石样品在 20°C 温度下的吸钾量(mg/g), E_t 为实际温度下测得的吸钾量(mg/g), k 为每摄氏度温度变化的校正系数, $\text{mg}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$, t 为实际温度($^{\circ}\text{C}$), $t_{20} = 20^{\circ}\text{C}$ 。在本试验温度下,从10个沸石样品的结果中总结得校正系数 $k \approx 0.15 \text{ mg}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。

3 结语

为了解决温度对吸钾量检测方法的准确性和精密度的影响,本研究建议在吸钾量测试规范方法中统一温度条件为 20°C ,然后根据样品吸钾量随温度的变化规律,进行温度校正,将实际温度下测得的吸钾量转换到 20°C 条件下的吸钾量,即样品的吸钾量计算公式为: $E_{20} = E_t + k(t - t_{20})$ 。这样既使吸钾量测试方法的操作简单,无需使用控温装置,可在实际室温下进行;又能消除因时间和地域的差异导致的室温波动对测试的影响,使吸钾量测试方法具有更好的精密度和准确度。

4 参考文献

- [1] 古阶祥. 非金属矿物原料特性与应用[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1990:49-50.
- [2] 高浩中. 我国斜发沸石、丝光沸石的阳离子类型和硅铝比[J]. 地质科学,1990(1):87-97.

- [3] Pabalan R T, Bertetti F P. Experiment and modeling study of ion exchange between aqueous solutions and the zeolite mineral clinoptilolite [J]. *Journal of Solution Chemistry*,1999,28(4):367-393.
- [4] Li J, Qiu J, Sun Y J, Long Y C. Studies on natural STI zeolite: Modification, structure, adsorption and catalysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, 37(3):365-378.
- [5] 袁俊生, 韩慧茹. 海水提钾技术研究进展[J]. 河北工业大学学报,2004,33(2):140-147.
- [6] 袁俊生, 纪志永. 沸石离子筛法海水提钾技术进展[J]. 中国科技成果,2010,11(14):9-11.
- [7] 纪志永, 袁俊生, 郭小甫. 天然斜发沸石的改性及其对海水中 K^+ 吸附交换容量的研究[J]. 材料导报 B(研究篇),2011,25(4):107-110.
- [8] 张铨昌, 杨华蕊, 韩成. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 北京:科学出版社,1986:33-89.
- [9] 王德华, 费维扬. 钠改型天然斜发沸石对铵离子的交换性能[J]. 离子交换与吸附,2002,18(2):144-149.
- [10] 袁俊生, 王静康. 钠型斜发沸石 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 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, 2004,20(6):541-547.
- [11] 袁俊生, 王静康. 钠型斜发沸石 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 离子交换特性研究(II)——离子交换过程热力学特性[J]. 离子交换与吸附,2005,21(2):127-136.
- [12] 程国斌. 斜发沸石改性及其对钾离子吸附特性的研究[D]. 大连:大连理工大学,2005:1-56.
- [13] 袁俊生, 叶海彬, 石林. 斜发沸石 Na^+/K^+ 交换过程的分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报,2009,37(10):1724-1729.
- [14] Ames L L, Mercer B W. The use of clinoptilolite to removal potassium selectively from aqueous solutions of mixed salts[J]. *Economic Geology*,1961,56(6):1133-1136.
- [15] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:615-616.
- [16] Ames L L J. Some zeolite equilibria with alkali metal cations[J]. *American Mineralogy*,1964,49:127-145.
- [17] 海水提钾质量检验方法工作组. 天然沸石岩在海水提钾应用中质量检验方法的初步研究[M]//中国科学院地质研究所. 沸石矿物与应用研究. 北京:科学出版社,1979:131-139.

Study on the Effect of Temperature on Potassium Uptake by Zeolite

CHEN Yan-fang, LIU Qing-hui, ZHENG Cun-jiang

(Key Laboratory of Clay Minerals, Ministry of Land and Resources, Zhejiang Institute of Geology and Mineral Resources, Hangzhou 310007, China)

Abstract: Absorption of potassium ion selectively is a typical characteristic of zeolite. Potassium uptake is one of the important physical and chemical properties of zeolite, which is influenced by temperature. At present, the instruction about temperature in the test method of potassium uptake is not clearly defined, stated as room temperature only. However, room temperature is always changing with the season, hereby; the accuracy and precision of the test method are not guaranteed. This research discussed the effect of temperature on potassium uptake of zeolite in order to improve the test method on potassium uptake. It was found that there was a stable and fixed negative correlation between potassium uptake and temperature in a certain range of temperature ($11.5 - 80^{\circ}\text{C}$ was researched in this article). The formula to calculate the potassium uptake is proposed to be $E_{20} = E_t + k(t - t_{20})$. According to this quantitative relationship, it is suggested that the result of potassium uptake should be pointed to yield at 20°C . If the room temperature differs from 20°C , it should be transferred to the result at 20°C by using the temperature correction coefficient (k). This test method of potassium uptake can be taken at the actual room temperature, which can be done without equipment to control the temperature conveniently. It can avoid the influence of room temperature changing because of the difference of time and area, so that the accuracy and precision of the test method improves.

Key words: zeolite; potassium uptake; temperature correction

《分析化学》2015 年征订启事

《分析化学》(ISSN 0253-3820, CODEN FHHHDT, CN 22-1125/O6)是中国科学院和中国化学会共同主办的专业性学术期刊,主要报道我国分析化学创新性研究成果,反映国内外分析化学学科前沿和进展。刊物设有特约来稿、研究快报、研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术、来稿摘登等栏目。读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大专院校师生。本刊也是有关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《分析化学》目前是我国自然科学核心期刊及全国优秀科技期刊,1999 年荣获首届国家期刊奖,2000 年获中国科学院优秀期刊特别奖,2001 年入选“中国期刊方阵”高知名度、高学术水平的“双高”期刊,2002 年又荣获第二届国家期刊奖和第三届中国科协优秀科技期刊奖。论文已被包括美、英、日、俄的国内外近 20 种刊物和检索系统收录。根据中国科技信息研究所历年来发布的“中国科技期刊引证报告”获悉,2012 年公布的影响因子为 1.327。多年来,本刊逐年被选入美国权威文摘《化学文摘》(CA)摘引量最大的 1000 种期刊(简称“CA 千种表”)中,并居我国入选“CA 千种表”期刊的前列。从 1999 年第 27 卷第一期开始被美国科学信息研究所(Institute for Scientific Information)正式收入《科学引文索引扩大版》(Science Citation Index-Expanded, SCIE, also known as SciSearch),同时还被收入《Research Alert》和《Chemistry Citation Index》等 ISI 系列。近期公布的 2012 年 SCI 影响因子为 0.769。

本刊为月刊,每期 160 页(大 16 开),由科学出版社出版。国内单价 30.00 元,全年 360.00 元。邮发代号 12-6,全国各地邮局订阅,国外代号 M336,中国国际书店订购,漏订读者,可与编辑部联系。广告经营许可证号:2200004000094,广告代理:北京行胜言广告有限公司,电话:010-51289220。

编辑部地址:吉林长春市人民大街 5625 号(邮编 130022) 电话:(0431)85262017/85262018

传真:(0431)85262018 E-mail:fxhx@ciac.jl.cn,网 址:http://www.analchem.cn