

# 天然斜发沸石水热转化 Na – P 沸石及其吸附镉的性能研究

王程<sup>1,2</sup>, 于佳乐<sup>1</sup>, 冯锴<sup>1</sup>, 王李鹏<sup>1</sup>

1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021;  
2. 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021

中图分类号: TD985; O647.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)06-0096-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.06.011

**摘要** 以河北承德围场地区天然沸石为原料, 对其进行水热改性制备 Na – P 沸石。采用 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、气体吸附仪、扫描电镜和能谱分析仪等材料进行表征分析, 采用  $\text{Cd}^{2+}$  离子评价材料的重金属离子去除性能。研究碱处理浓度、水热温度和时间对天然沸石结构的影响规律, 着重研究所制备 Na – P 沸石的组成结构特征及重金属离子去除性能。结果表明: 在 NaOH 浓度 3 mol/L、水热温度 100 ℃、水热时间 12 h 的条件下, 斜发沸石可转化为纯度较高的 Na – P 沸石。所得材料对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附容量为 35.7 mg/g, 较天然沸石提升 7 倍。Na – P 沸石性能的提升主要归功于其较低的硅铝比和较高的表面  $\text{Na}^+$  含量。

**关键词** 天然斜发沸石; 水热处理; Na – P 沸石;  $\text{Cd}^{2+}$

## 引言

天然沸石是一类多孔含水铝硅酸盐矿物, 其在自然界的储量非常丰富, 仅在我国就达 40 亿 t 左右, 矿床点已发现 400 余处, 属我国的优势非金属矿产资源。天然沸石因其独特的分子筛、离子交换、吸附和催化等特性, 当前已在污水处理、土壤修复和空气净化等环保领域应用<sup>[1,2]</sup>。目前已知的天然沸石有 80 余种, 有工业开采和利用价值的主要有斜发沸石、丝光沸石、菱沸石、毛沸石、片沸石和钙十字沸石等, 以斜发沸石和丝光沸石为主, 其中斜发沸石储量最为丰富<sup>[3]</sup>。然而, 由于斜发沸石为中硅沸石(硅铝比大多为 4~6), 其与低硅沸石(硅铝比为 1~2)相比, 可交换阳离子数量相对较少, 且含有一定数量离子交换性相对较低的二价阳离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ ), 从而使其对阳离子污染物(如重金属阳离子)的处理效果较差<sup>[4]</sup>。

Na – P 沸石是一种具有 GIS 结构的沸石, 其主孔道由 8 元环组成, 孔尺寸为 0.31 nm × 0.45 nm 和 0.28 nm × 0.48 nm<sup>[5]</sup>。Na – P 沸石的化学组成一般为  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , 其 Si/Al 比较低, 结构中含有丰

富的可交换离子  $\text{Na}^+$ , 具有优异的离子交换性能和吸附性能<sup>[6,7]</sup>。目前 Na – P 沸石已被广泛应用于水中多种离子(如  $\text{NH}_4^+$ <sup>[8]</sup>、 $\text{Ca}^{2+}$ <sup>[9]</sup>、 $\text{Zn}^{2+}$ <sup>[9-10]</sup>、 $\text{Mn}^{2+}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Cd}^{2+}$ <sup>[11-12]</sup>、 $\text{Pb}^{2+}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Sr}^{2+}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{Ba}^{2+}$ <sup>[5]</sup>、 $\text{Cu}^{2+}$ <sup>[9-10]</sup>、 $\text{Ni}^{2+}$ <sup>[9]</sup>)的处理。Na – P 沸石主要采用水热方法制得, 所用原料一般为高纯化学试剂(如硅溶胶和偏铝酸钠<sup>[9,11-12]</sup>), 其成本相对较高。近年来, 研究者尝试采用固体废物(如粉煤灰<sup>[10,13-14]</sup>)、天然矿物(如天然沸石<sup>[6,15-17]</sup>)等廉价原料替代化学试剂制备 Na – P 沸石。这其中, 利用天然沸石制备 Na – P 沸石具有显著的优势, 主要体现在<sup>[6,15-17]</sup>: (1) 天然沸石转化 Na – P 沸石时, 一般不需要添加额外的硅源和铝源; (2) 天然沸石中的沸石矿物可通过“沸石间转化作用”, 在相对温和的条件下实现 Na – P 沸石的转化。

尽管前期研究已证实, 采用水热方法可将天然沸石转化为 Na – P 沸石, 但关于水热改性过程的影响因素及其机理、水热改性产物的组成结构及演变规律、(富)Na – P 沸石结构和重金属离子去除性能等问题尚有待深入研究和明确。为此, 本论文以河北承德围场地区天然斜发沸石为研究对象, 对其进行水热碱处理

改性以制备 Na-P 沸石吸附剂。探讨水热碱处理浓度、水热温度和时间等因素对水热产物组成结构的影响及其机理,深入研究所制备 Na-P 沸石的组成结构特征和重金属离子去除性能。为天然沸石资源的高效利用及 Na-P 沸石的制备与环境应用提供一定的理论和技术支持。

1 试验部分

1.1 试验样品及方法

天然沸石样品由北京国投盛世有限公司提供,产自河北承德围场地区。X 射线衍射定量分析法测试(*k* 值法)结果显示,该样品主要含 84.74% 斜发沸石、10.13% 石英和 5.14% 伊利石。由于斜发沸石与杂质矿物石英和伊利石的物化性质接近,很难分选,因此本试验未对样品进一步提纯。氢氧化钠、氯化镉(分析纯)购自上海阿拉丁科技股份有限公司。

水热碱处理工艺为:取 5 g 经 60 °C 真空干燥 24 h 的沸石样品加入到 50 mL 氢氧化钠溶液中,将悬浊液超声 15 min 后,倒入聚四氟乙烯反应釜中,将反应釜置于烘箱中反应一段时间,之后将釜内悬浊液依次离心、多次水洗至中性、干燥、密封备用。

1.2 表征分析

采用 X 射线衍射仪 (AXS D8 - Focus, 德国布鲁克公司) 对样品晶体结构进行分析, Cu 靶, 工作电流和电压分别为 40 mA 和 40 kV。采用 X 射线光电子能谱仪 (AXIS SUPRA, 日本岛津 Kratos 公司) 对样品的表面元素和结合状态进行分析。采用气体吸附仪 (Gemini V II 2390, 美国麦克默瑞提克公司) 对样品的比表面积和孔结构进行分析。采用扫描电镜 (Verios 460, 美国 FEI 公司) 和配备的能谱分析仪对样品的微观形貌和表面元素含量进行分析。

1.3 重金属离子去除性能评价

采用 Cd<sup>2+</sup> 离子评价材料的离子交换性能。吸附试验的步骤如下:将一定量沸石样品加入一定浓度的 Cd<sup>2+</sup> 离子溶液中,在室温下混合搅拌一定时间。吸取一定量的上清液,经高速离心后,采用电感耦合等离子体发射光谱测试溶液中离子的浓度。样品对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附容量采用如式(1)计算:

$$q_e = (C_0 - C_e) * V / W \tag{1}$$

式中:*q<sub>e</sub>* 为吸附容量, mg/g; *C<sub>0</sub>* 和 *C<sub>e</sub>* 分别为溶液初始和最终浓度, mg/L; *V* 为溶液的体积, L; *W* 为吸附剂的用量, g。

采用准一级和准二级动力学模型研究 Cd<sup>2+</sup> 的吸附动力学特征, 二者的方程如式(2)和(3)所述:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + (1/q_e) t \tag{3}$$

式中:*k<sub>1</sub>* 是准一级速率常数 (min<sup>-1</sup>); *k<sub>2</sub>* 是准二级速率常数 (g · mg<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>)。

采用 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型对吸附等温线进行拟合, 二者的方程如式(4)和(5)所述:

$$1/q_e = 1/q_{mon} + 1/(K_L q_{mon} C_e) \tag{4}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \tag{5}$$

式中:*q<sub>mon</sub>* 是样品对污染物的最大吸附容量 (mg/g); *K<sub>L</sub>* 是 Langmuir 常数 (L/mg); *K<sub>F</sub>* 是吸附容量的指标 (mg/g)<sup>*n*</sup>, *K<sub>F</sub>* 值越大吸附容量越大; 1/*n* 表示吸附的有利性, *n* > 1 表示有利的吸附条件。

2 结果与讨论

2.1 水热碱处理对天然斜发沸石结构的影响

图 1 是天然斜发沸石 (记为 NZ) 和 1、2、3、4 mol/L NaOH 处理 (水热温度 100 °C、水热时间 12 h) 样品 (分别记为 NZ-1M、NZ-2M、NZ-3M、NZ-4M) 的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。从图中可以看出, 天然斜发沸石样品中主要含斜发沸石、石英和伊利石。其中, NZ-1M 和 NZ-2M 样品的 XRD 图谱与 NZ 样品相比未发生明显变化, 表明此条件下天然沸石的结构未发生转变; 但二者 XRD 图谱中斜发沸石 (020) 处特征峰的强度较 NZ 样品显著降低, 说明样品的结晶度下降, 这可能是由于碱处理的脱硅作用所致<sup>[18]</sup>。NZ-3M 和 NZ-4M 样品的 XRD 图谱中, 斜发沸石的特征峰几乎消失, 出现了明显的 Na-P 沸石的特征峰, 表明在此条件下, 斜发沸石转变为 Na-P 沸石。此外, 不同浓度碱处理样品 XRD 图谱中石英和伊利石的特征峰均未发生明显变化, 表明石英和伊利石几乎未参与反应。

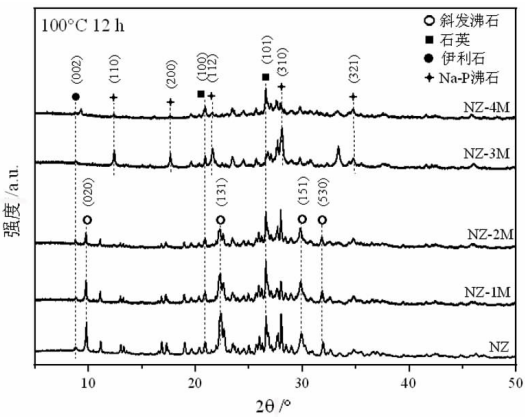


图 1 不同 NaOH 浓度处理下样品的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of samples treated by NaOH with different concentrations

图 2 是天然斜发沸石和 80、100、120、140 °C 条件

下(碱处理浓度 3 mol/L、水热时间 12 h)样品(分别记为 NZ-80℃、NZ-100℃、NZ-120℃、NZ-140℃)的 XRD 图谱。图中可以看出,NZ-80℃样品 XRD 图谱中除斜发沸石的特征峰外,还出现了 Na-P 沸石的特征峰,表明此条件下部分斜发沸石转变为 Na-P 沸石。NZ-120℃样品 XRD 图谱中除 Na-P 沸石的特征峰外,出现了明显的方沸石的特征峰,表明此条件下斜发沸石可转变为 Na-P 沸石和方沸石混晶。NZ-140℃样品 XRD 图谱中主要为方沸石的特征峰,表明此条件下斜发沸石转变为方沸石。此外,NZ-120℃和 NZ-140℃样品 XRD 图谱中石英特征峰的强度明显减弱,表明在上述过程中,石英可能参与了反应。

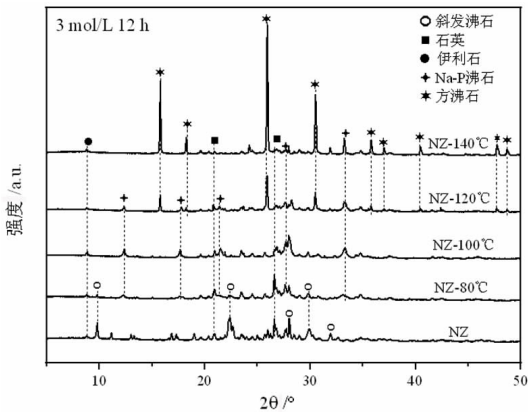


图2 不同水热温度下样品的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of samples treated under different hydrothermal temperatures

图3是天然斜发沸石和6 h、12 h、24 h、36 h 水热处理条件下(碱处理浓度 3 mol/L、水热温度 100℃)样品(分别记为 NZ-6h、NZ-12h、NZ-24h、NZ-36h)的 XRD 图谱。图中可以看出,NZ-6h 样品为斜发沸石和 Na-P 沸石混晶结构,NZ-24h 和 NZ-36h 样品为 Na-P 沸石和方沸石混晶结构。表明随着水热时间的延长,斜发沸石先转变为 Na-P 沸石,后向方沸石转变。

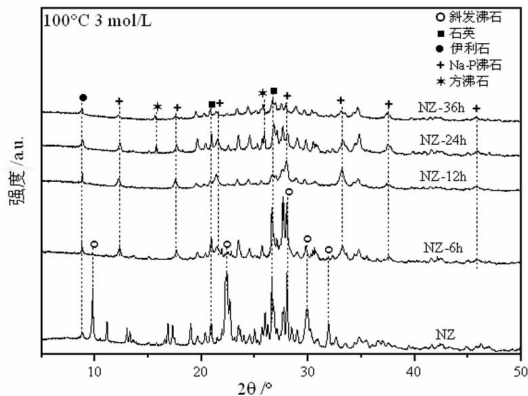


图3 不同水热时间下样品的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of samples treated under different hydrothermal times

综合以上 XRD 分析结果可以看出,当 NaOH 浓度为 3 mol/L、水热温度为 100℃、水热时间为 12 h 时,斜发沸石可转化为 Na-P 沸石,所得样品中不含斜发沸石和其他类型沸石。

2.2 Na-P 沸石的组成结构特征

为了进一步考察制备的 Na-P 沸石(ZP)的组成和结构特征,对天然斜发沸石 NZ 和 ZP 进行 X 射线衍射分析(XPS)、比表面积及孔结构分析、扫描电镜(SEM)和能谱(EDX)分析。

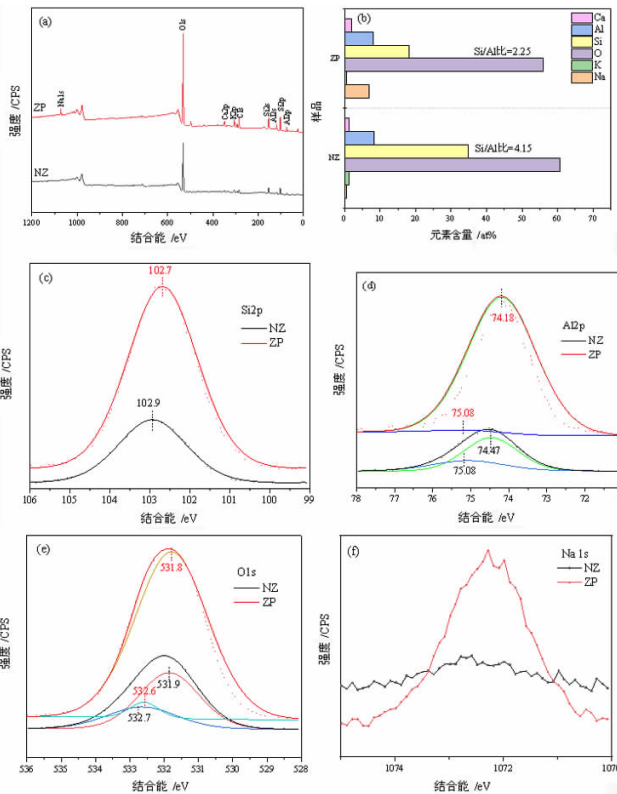


图4 天然沸石和 Na-P 沸石的 XPS 全谱(a),表面元素含量和硅铝比(b),Si2p 谱(c),Al2p 谱(d),O1s 谱(e)和 Na1s 谱(f)  
Fig. 4 XPS spectra (a), surface elements contents and Si/Al ratio (b), Si2p spectra (c), Al2p spectra (d), O1s spectra (e) and Na1s spectra (f)

图4为 NZ 和 ZP 样品的 XPS 分析结果。样品的 XPS 全谱分析结果显示,样品表面均含有 Si、Al、O、K 和 Ca,其中 NZ 样品表面几乎不含 Na,而 ZP 样品表面存在大量 Na 元素,各元素的含量如图 4b 所示。图 4b 显示,NZ 和 ZP 样品表面 Si/Al 比分别为 4.15 和 2.25。图 4c,d,e 中 ZP 样品 Si、Al 和 O 谱的特征峰相对于 NZ 样品均向低结合能方向偏移,表明样品结构中上述元素的离子性提高<sup>[19]</sup>,这主要是由于水热碱处理过程中斜发沸石脱硅并转化为硅铝比更低的 Na-P 沸石所致<sup>[18]</sup>。图 4d 中 NZ 和 ZP 样品的 Al 特征峰均可分峰拟合为两个,高结合能处的特征峰对应骨架 Al、低结

合能处的特征峰对应非骨架 Al<sup>[20]</sup>;其中,NZ 样品骨架 Al 和非骨架 Al 的含量分别为总含量的 29.41% 和 70.59%;ZP 样品中骨架 Al 的含量降低至 1.46%,非骨架 Al 的含量上升至 98.54%,表明 ZP 样品表面含有大量的非骨架 Al,这可能是由于斜发沸石向 Na-P 沸石转化过程中,沸石结构中大量 Al 迁移至表面形成非骨架 Al 所致。图 4e 中 NZ 和 ZP 样品的 O 特征峰均可分峰拟合为两个,高结合能处的特征峰对应 Si-O-Si 中的 O,低结合能处的特征峰对应 Si-O-Al 中的 O<sup>[16]</sup>。NZ 和 ZP 样品中高结合能 O 和低结合能 O 的比例分别为 31.22%、68.78% 和 3.46%、96.54%,ZP 样品表面 Si-O-Si 中 O 的含量大大降低,这主要是由于 ZP 样品的硅铝比相较于 NZ 样品显著降低所致。图 4f 中 ZP 样品 Na 谱的特征峰强显著高于 NZ 样品,表明 ZP 样品表面含有大量 Na<sup>+</sup>。

图 5 是 NZ 和 ZP 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线和孔径分布。图中可以看出,二者 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线在低的相对压强下有上升,在高的相对压强下存在滞后环,表明样品均含有微孔和介孔。微孔和介孔主要分布在 1.3 nm 和 3.8 nm。ZP 样品的比表面积较 NZ 样品稍有降低,分别为 20 m<sup>2</sup>/g 和 23 m<sup>2</sup>/g。

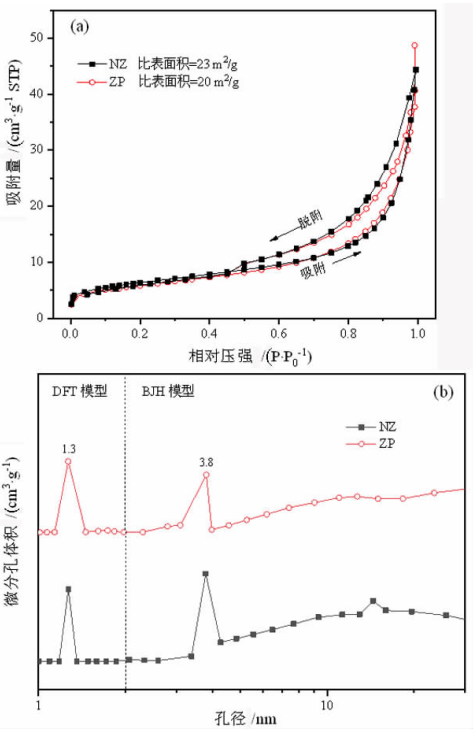


图 5 天然沸石和 Na-P 沸石的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线(a)和孔径分布图(b)  
Fig. 5 N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves (a) and pore width distributions (b) of natural zeolite and zeolite Na-P

图 6 为 NZ 和 ZP 样品的 SEM 照片和 EDX 能谱分析。从图中可以看出,NZ 样品和 ZP 样品的微观形貌差异较大,其中 ZP 样品出现大量规则形状的颗粒,结

合 XRD 和 XPS 分析结果可知,该规则状颗粒为 P 型沸石颗粒。二者的 EDX 能谱分析结果显示,NZ 样品和 ZP 样品的硅铝比分别为 5.47 和 3.27,该结果与 XPS 分析结果基本一致。

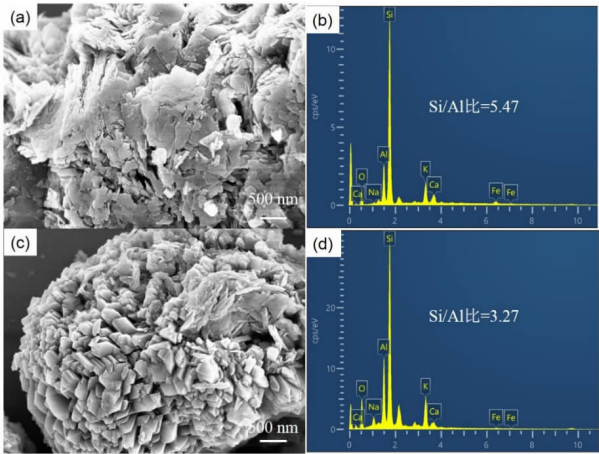


图 6 天然沸石(a,b)和 Na-P 沸石(c,d)的 SEM 照片和 EDX 能谱  
Fig. 6 SEM images and EDX spectra of natural zeolite (a,b) and zeolite Na-P (c,d)

2.3 Na-P 沸石对 Cd<sup>2+</sup> 的去除性能

图 7 是 NZ 和 ZP 样品在不同吸附时间下对 Cd<sup>2+</sup>

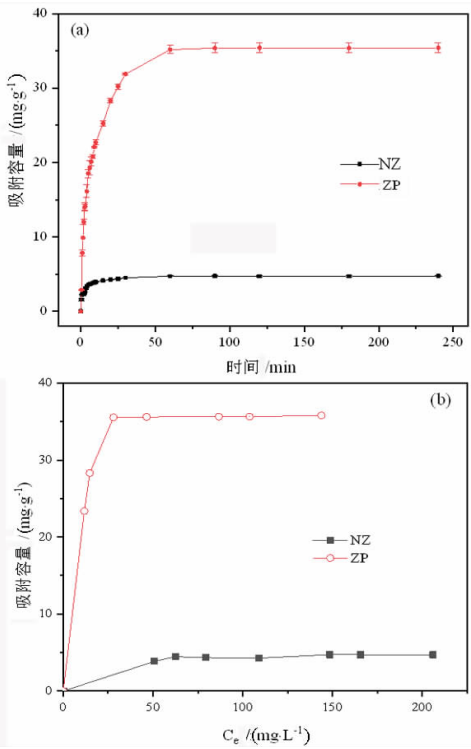


图 7 天然沸石和 Na-P 沸石在不同吸附时间下对 Cd<sup>2+</sup> 的吸附容量(a)和对不同初始浓度 Cd<sup>2+</sup> 的吸附等温线(b)  
Fig. 7 Adsorption capacity of natural zeolite and zeolite Na-P for Cd<sup>2+</sup> under different adsorption times (a) and adsorption isotherms of the samples for Cd<sup>2+</sup> under different initial concentrations (b)

离子的吸附容量和样品对不同初始浓度  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附等温线。其中,吸附时间试验中, $\text{Cd}^{2+}$  的浓度为 100 mg/L,吸附剂用量为 0.1 g/L,吸附时间为 0.5 ~ 240 min;不同初始浓度试验中, $\text{Cd}^{2+}$  的浓度为 60 ~ 240 mg/L,吸附时间为 2 h。从图中可以看出,ZP 样品和 NZ 样品对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附平衡时间分别为 60 min 和 15 min。ZP 样品对  $\text{Cd}^{2+}$  的最大吸附容量为 35.7 mg/g,显著高于 NZ 样品的 4.5 mg/g,提升了 7 倍。

图 8 是 NZ 和 ZP 样品吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的准一级动力学 (a)、准二级动力学 (b)、Langmuir (c) 和 Freundlich (d) 拟合结果。对比模型拟合相关系数,可以看出 NZ 和

ZP 吸附  $\text{Cd}^{2+}$  符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附模型,表明 NZ 和 ZP 对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附为单层化学吸附。其中,利用准二级动力学拟合方程计算得到 NZ 和 ZP 的最大吸附容量分别为 4.8 mg/g 和 36.4 mg/g,准二级速率常数  $K_2$  分别为 0.120 6 和 0.006 0 g/(mg · min)。利用 Langmuir 拟合方程计算得到 NZ 和 ZP 的最大吸附容量分别为 1.28 mg/g 和 27.9 mg/g。

结合材料的组成结构和  $\text{Cd}^{2+}$  去除性能分析结果可以看出,天然斜发沸石在合适的水热碱处理条件下可转变为 (富)Na - P 沸石,该沸石具有低的硅铝比和高的表面  $\text{Na}^+$  含量(相关结构示意图见图 9),因此表

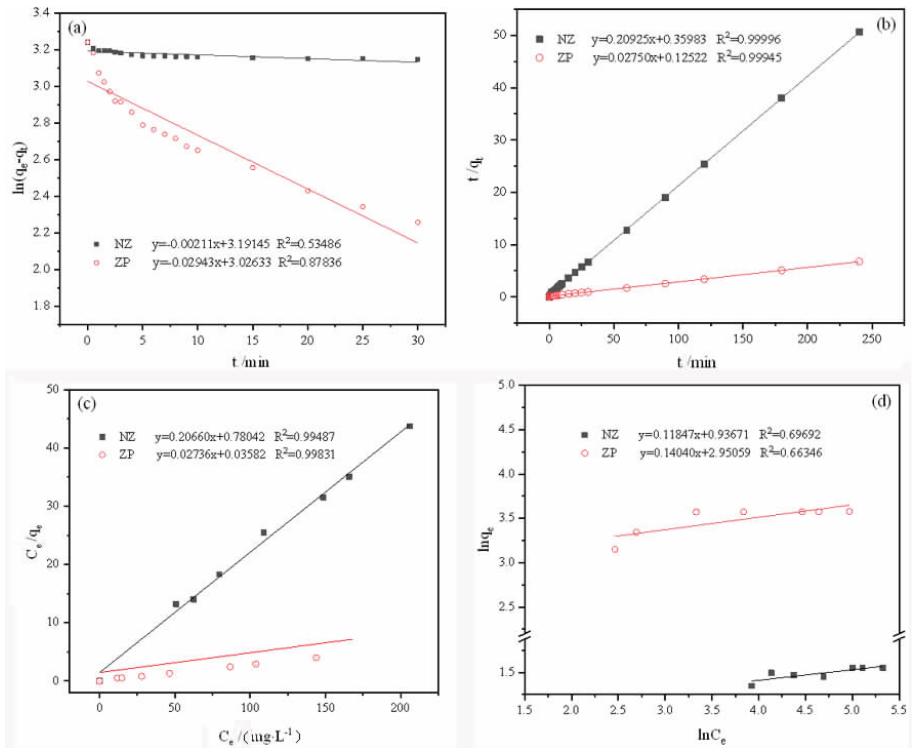


图 8 天然沸石和 Na - P 沸石吸附  $\text{Cd}^{2+}$  的准一级动力学 (a)、准二级动力学 (b)、Langmuir (c) 和 Freundlich (d) 拟合图  
Fig. 8 Plots of pseudo - first - order (a), pseudo - second - order kinetic models (b), Langmuir (c) and Freundlich models (d) for adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  on natural zeolite and zeolite Na - P

现出较天然斜发沸石更高的重金属离子去除性能。

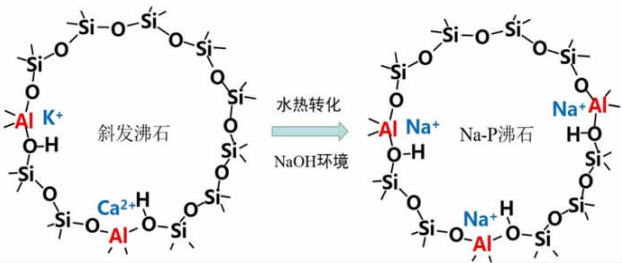


图 9 斜发沸石和水热转化 Na - P 沸石的结构示意图  
Fig. 9 Structure schematics of clinoptilolite and hydrothermal transferred zeolite Na - P

### 3 结论

- (1) 碱处理浓度、水热温度和时间对天然斜发沸石的组成和结构具有较大影响,当碱处理浓度 3 mol/L、水热温度 100 ℃ 和水热时间 12 h 时,可获得纯度较高的 Na - P 沸石。
- (2) Na - P 沸石的 Si/Al 比为 2.25,显著低于天然沸石的 4.15(基于 XPS 分析结果),且其  $\text{Na}^+$  含量显著高于天然沸石;样品中均含有微孔和介孔,主要分布在 1.3 nm 和 3.8 nm。Na - P 沸石的比表面积为 20 m<sup>2</sup>/g,稍低于天然沸石的 23 m<sup>2</sup>/g。
- (3) Na - P 沸石对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附容量为 35.7 mg/g,

是天然斜发沸石的 7 倍。二者对  $\text{Cd}^{2+}$  的吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附模型。

上述研究对于天然沸石资源的高效利用和 Na-P 沸石的制备及环境应用具有积极的促进作用。

参考文献:

[1] MISAELIDES P. Application of natural zeolites in environmental remediation; A short review [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*,2011, 144;15-18.

[2] 李超,王丽萍. 矿物材料处理废水的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020,40(1):65-71.

[3] 余振宝. 沸石加工与应用:第 2 版[M]. 北京:化学工业出版社,2013.

[4] 杨磊. 改型斜发沸石与钙、镁离子水溶液体系离子交换平衡研究[D]. 天津:河北工业大学,2010.

[5] YANG S J, LACH-HAB M, VAISMAN I I, et al. Framework-type determination for zeolite structures in the inorganic crystal structure database [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2010, 39: 1-45.

[6] BEHIN J., KAZEMIAN H., ROHANI S. Sonochemical synthesis of zeolite NaP from clinoptilolite [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 28: 400-408.

[7] ALDAHRI T, BEHIN J, KAZEMIAN, et al. Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment [J]. *Fuel*, 2016, 182: 494-501.

[8] LIU Y, YAN C J, ZHAO J J, et al. Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 202: 11-22.

[9] ALIAS M Y, NIK A N N M, NURUL A K, et al. Removal of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  from aqueous solutions by zeolites NaP and KP [J]. *Environmental Technology*, 2010, 31: 41-46.

[10] ZHANG Y N, CHEN Y G, KANG W, et al. Excellent adsorption of Zn (II) using NaP zeolite adsorbent synthesized from coal fly ash via stage treatment [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258: 120736.

[11] NERY J G, YVONNE P M, ANTHONY K C. A study of the highly crystalline, low-silica, fully hydrated zeolite P ion exchanged with ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) cations [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 57: 229-248.

[12] CHENM Y, NONG S Y, ZHAO Y T, et al. Renewable P-type zeolite for superior absorption of heavy metals: Isotherms, kinetics, and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 726: 138535.

[13] LIU Y, WANG G D, WANG L, et al. Zeolite P synthesis based on fly ash and its removal of Cu (II) and Ni (II) ions [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27: 341-348.

[14] DENG H, GE Y. Formation of NaP zeolite from fused fly ash for the removal of Cu(II) by an improved hydrothermal method [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 9180-9188.

[15] KANG S J, KAZUHIKO E, AKIRA Y. Transformation of a low-grade Korean natural zeolite to high catadsorbent by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide [J]. *Applied Clay Science*, 1998, 13: 117-135.

[16] WANG Y F, FENG L. Synthesis of high capacity catadsorbents from a low-grade Chinese natural zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166: 1014-1019.

[17] LIMLAMTHONG M, LEE M, JONGSOMJIT B, et al. Solution-mediated transformation of natural zeolite to ANA and CAN topological structures with altered active sites for ethanol conversion [J]. 2021, 32: 4155-4166.

[18] WANG C, LENG S Z, GUO H D, et al. Acid and alkali treatments for regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of natural zeolite [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 319-326.

[19] WANG X Y, PLACKOWSKI C X, NGUYEN A V X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the surface effects of sulphuric acid treated natural zeolite [J]. *Powder Technology*, 295: 27-34.

[20] CORMA A, FORNES V, PALLOTA O, et al. Determination of framework and non-framework aluminium in HY dealuminated zeolites by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1986, 333-334.

# Hydrothermal Transformation of Natural Clinoptilolite Zeolite to Zeolite Na – P and Its Adsorption Property for Cd ion

WANG Cheng<sup>1,2</sup>, YU Jiale<sup>1</sup>, FENG Kai<sup>1</sup>, WANG Lipeng<sup>1</sup>

1. School of Material Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China;  
2. Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China

**Abstract:** Natural clinoptilolite zeolites from Weichang region, Chengde city, Hebei province were transformed to a zeolite Na – P using hydrothermal method. The as – prepared materials were characterized and analyzed by X – ray diffraction, X – ray photoelectron spectroscopy, gas adsorption instrument, scanning electron microscope and energy spectrum analyzer. The heavy metal ions removal performance was evaluated by Cd<sup>2+</sup> ion. The effects of alkali treatment concentration, hydrothermal temperature and time on the structure of natural zeolite were investigated. The composition, structural characteristics and heavy metal ion removal performance of the prepared zeolite Na – P materials were further studied. The results showed that clinoptilolite could be transform to zeolite Na – P with 3 mol/L NaOH solution under the conditions of hydrothermal temperature of 100 °C and hydrothermal time of 12 h. The adsorption capacity of the obtained material for Cd<sup>2+</sup> was 35.7 mg/g, which was 7 times higher than that of natural zeolite. Its excellent performance was mainly due to low silicon/aluminum ratio and relative higher exchangeable Na ion content.

**Key words:** natural clinoptilolite; hydrothermal treatment; zeolite Na – P; Cd<sup>2+</sup>

**引用格式:**王程,于佳乐,冯楷,王李鹏.天然斜发沸石水热转化 Na – P 沸石及其吸附镉的性能研究[J].矿产保护与利用,2021,41(6): 96 – 102.

WANG Cheng, YU Jiale, FENG Kai, WANG Lipeng. Hydrothermal transformation of natural clinoptilolite zeolite to zeolite Na – P and its adsorption property for Cd ion[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(6): 96 – 102