

不同改性方法对天然斜发沸石组成结构及气体吸附性的影响研究

王程^{1,2}, 梁鑫超¹, 王李鹏¹, 都扶岭¹, 于倩茹¹

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; TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0089-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.04.009

摘要 天然斜发沸石是储量最大且最具工业利用价值的天然沸石之一, 然而受自身组成结构的限制, 其吸附性能和环境应用效果欠佳, 大规模应用进程迟缓。尽管通过对天然斜发沸石进行改性处理可在一定程度上解决上述问题, 但目前关于不同改性方法对其组成结构及吸附性能的影响差异尚不完全明确, 缺乏系统的对比研究。以河北承德围场地区天然斜发沸石为研究对象, 考察并对比酸、碱、水热和热处理对其组成结构以及水蒸气、甲醛和甲苯气体吸附性的影响。结果表明: 几种改性方法对天然斜发沸石的组成结构和气体吸附性的影响程度存在较大差异。酸、碱处理使得斜发沸石的结晶度有所降低, 400 °C 热处理可破坏斜发沸石的晶体结构, 水热处理使得天然斜发沸石转变为方沸石和P型沸石。天然沸石样品的比表面积和硅铝比分别为 13 m²/g 和 5.2, 对水蒸气、甲醛和甲苯气体的吸附量分别为 7.5 mg/g、8.5 mg/g 和 7.5 mg/g; 而酸、碱、水热和热处理后沸石样品的比表面积分别为 147 m²/g、30 m²/g、27 m²/g 和 11 m²/g, 硅铝比分别为 14.9、4.8、3.2 和 5.2, 对水蒸气的吸附量分别为 16.5 mg/g、8.0 mg/g、15.0 mg/g 和 8.5 mg/g, 对甲醛的吸附量分别为 27.0 mg/g、14.5 mg/g、9.0 mg/g 和 7.5 mg/g, 对甲苯的吸附量分别为 26.0 mg/g、8.5 mg/g、6.5 mg/g 和 5.0 mg/g。不同改性沸石气体吸附性能的差异与其比表面积和孔体积、硅铝比等特征密切相关。酸处理沸石具有相对更高的比表面积和孔体积, 表现出优异的气体吸附性能。该研究对于天然斜发沸石的高效利用具有一定促进作用。

关键词 天然斜发沸石; 比表面积; 硅铝比; 改性处理; 气体吸附

引言

作为一类代表性环境矿物材料, 天然沸石因其良好的离子交换、吸附等性能以及储量丰富、环境友好、性质稳定、组成结构和表面吸附位点易调控等特性, 在污水处理、气体净化和土壤修复等环保领域备受关注^[1-2]。在诸多天然沸石类型中, 天然斜发沸石的储量最大, 最具有大规模工业利用价值^[3]。然而, 目前大多数天然斜发沸石矿存在杂质矿物(如石英、长石、伊利石)含量高、比表面积低(大多仅十几 m²/g)、中硅铝比(硅铝比 4~6)等问题^[4-6], 导致其吸附性能有限, 环境应用效果欠佳。研究者尝试通过酸处理^[7-10]、碱处理^[7,11-13]、水热处理^[5,14-15]、热处理等^[9] 诸多手段对天然沸石进行改性, 不同程度地解决了上述问题, 提升了天然斜发

沸石的吸附及环境污染物处理效果。然而, 目前关于不同方法对天然斜发沸石组成结构的影响以及不同改性沸石对污染物(如 VOCs)吸附效果的差异等方面尚不完全明确, 缺乏系统的对比研究。

针对该问题, 本文在课题组前期研究的基础上^[4-7,9-10,13-14], 以河北承德围场地区天然斜发沸石为研究对象, 分别对天然沸石进行酸处理、碱处理、水热处理和热处理, 采用 XRD、FTIR、XRF、N₂ 吸附-脱附技术、激光粒度仪、SEM-EDX 等对样品的组成结构进行分析, 采用水蒸气、甲醛和甲苯气体评价样品的气体吸附性。研究并对比酸、碱、水热和热处理对天然斜发沸石组成结构和气体吸附性的影响, 并分析相关机理。

收稿日期: 2023-07-23

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2022GY-163), 陕西省教育厅服务地方专项项目(22JC020), 咸阳市重点研发计划项目(S2021ZDYF-GY-0189)

作者简介: 王程(1981—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为矿物材料及生态环境材料, E-mail: wangcheng@sust.edu.cn。

1 试验部分

1.1 试验样品

天然斜发沸石样品取自河北承德围场地区(北京国投盛世股份有限公司提供),天然沸石样品经 60 ℃ 真空干燥 12 h 后密封备用。硝酸、氢氧化钠等购自上海阿拉丁科技股份有限公司。沸石酸处理、碱处理、水热处理和热处理过程和相关参数的确定主要依据本课题组前期的研究成果^[4-7,9-10,13-14],具体过程和相关参数如下:

沸石的酸处理:将 10 g 沸石和 200 mL 8 mol/L 的硝酸溶液倒入锥形瓶中混合,然后将其置于恒温水浴振荡器中,在 70 ℃、120 r/min 条件下反应 12 h;反应后的悬浊液经抽滤后,再将粉末样品用去离子水充分水洗至中性,在 60 ℃ 下真空干燥 12 h 后得到酸处理沸石。

沸石的碱处理:将 5 g 沸石和 100 mL 1 mol/L NaOH 溶液倒入聚四氟乙烯瓶中混合,然后将其置于恒温水浴振荡器中,在 70 ℃、120 r/min 条件下反应 12 h;反应后的悬浊液经抽滤后,再将粉末样品用去离子水充分水洗至中性,在 60 ℃ 下真空干燥 12 h 后得到碱处理沸石。

沸石的水热处理:将 5 g 沸石和 50 mL 3 mol/L NaOH 溶液倒入聚四氟乙烯瓶中混合,利用超声波将悬浊液超声 15 min,再用磁力搅拌器继续搅拌 15 min。将悬浊液全部倒入水热反应釜中,再将反应釜置入电热鼓风干燥箱中,在 140 ℃ 下反应 12 h。反应后的悬浊液经抽滤后,再将粉末样品用去离子水充分水洗至中性,在 60 ℃ 真空干燥 12 h 后得到水热处理沸石。

沸石的热处理:将 5 g 沸石置于坩埚中,再将坩埚置于马弗炉中,在 400 ℃ 下处理 12 h 后得到热处理沸石。

1.2 样品组成结构表征

采用 Bruker S4 型 X 射线荧光光谱仪分析样品的化学组成。采用 AXS D8-Focus 型 X 射线衍射仪分析样品的矿物组成和晶体结构。采用 VECTOR-22 型傅立叶变换红外光谱仪分析样品的结构。采用马尔文 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测试样品的粒度

分布。采用 Gemini VII2390 型自动物理吸附分析仪分析样品的比表面积和孔结构特征。采用 TESCAN-Vega3 扫描电子显微镜和能谱仪分析样品的表面形貌和元素含量。

1.3 样品吸附性能测试

水蒸气吸附:称取 2 g 经真空干燥的沸石或改性沸石样品,将其置于恒温恒湿试验箱中,在 30 ℃、70% 湿度条件下吸附 24 h,称量吸附前后样品重量的变化。

甲醛和甲苯吸附:称取 2 g 经真空干燥的沸石或改性沸石样品,将其置于放有 10 mL 甲醛或甲苯溶液的蒸发皿中,在室温条件下吸附 24 h,称量吸附前后样品质量的变化。

2 结果与讨论

2.1 不同改性处理对天然斜发沸石组成结构的影响

表 1 是天然沸石、酸处理沸石、碱处理沸石、水热沸石和热处理沸石的 XRF 分析结果,五种沸石样品中主要含 SiO₂、Al₂O₃、K₂O、CaO、Fe₂O₃、MgO、Na₂O 和 TiO₂ 等。可以看出,热处理样品中各氧化物的含量与天然沸石样品相比未发生明显变化,表明热处理对天然沸石的化学组成影响较小。酸处理样品中, SiO₂ 的含量显著上升, Al₂O₃ 的含量显著降低, SiO₂/Al₂O₃ 质量比由 5.2 提高至 14.9,其他氧化物如 K₂O、CaO、Fe₂O₃、MgO、Na₂O 的含量亦有所降低,表明酸处理可降低沸石中 Al₂O₃ 的含量,并提高沸石的硅铝比。碱处理沸石样品中, SiO₂ 的含量有所降低, Al₂O₃ 的含量基本不变, Na₂O 的含量显著上升。水热处理沸石样品中各氧化物含量变化与碱处理沸石样品基本一样,其中 Al₂O₃ 和 Na₂O 的含量高于碱处理沸石。碱处理沸石和水热处理沸石的 SiO₂/Al₂O₃ 质量比分别降低至 4.8 和 3.2,表明碱处理和水热处理可降低 SiO₂ 的含量,并降低沸石的硅铝比。

图 1a 是天然沸石和不同改性沸石的 XRD 图谱。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。8 mol/L 硝酸处理后沸石的 XRD 图谱中,

表 1 天然沸石和不同改性处理下沸石的化学成分

/%

Table 1 Chemical compositions of natural zeolite and modified zeolites

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	其他	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
原沸石	69.23	13.25	5.43	4.98	3.58	1.68	0.65	0.47	0.73	5.2
酸处理沸石	84.45	5.66	5.10	0.41	2.72	0.55	0.32	0.46	0.33	14.9
碱处理沸石	63.47	13.18	5.69	5.43	3.82	1.83	4.84	0.51	1.23	4.8
水热处理沸石	55.61	17.40	3.57	5.86	4.17	1.79	10.27	0.55	0.78	3.2
热处理沸石	69.27	13.34	5.37	4.94	3.55	1.70	0.67	0.47	0.69	5.2

斜发沸石的特征峰强度显著降低,部分特征峰完全消失,表明高浓度酸处理使得斜发沸石的结构发生破坏,结晶度显著降低,这主要是由于酸处理使得斜发沸石结构中的铝大量脱出导致的^[7,10]。1 mol/L 氢氧化钠处理后沸石的 XRD 图谱中斜发沸石的特征峰变化不大,一些特征峰的强度稍有降低,表明低浓度碱处理未破

坏斜发沸石的结构,结晶度稍有降低。400 °C 热处理沸石的 XRD 图谱中斜发沸石的特征峰强度显著降低,表明高温热处理可使斜发沸石的结构发生破坏。水热处理沸石的 XRD 图谱中斜发沸石的特征峰基本消失,出现了明显的方沸石和少量 P 型沸石的特征峰,表明水热处理可使斜发沸石转化为方沸石和 P 型沸石。

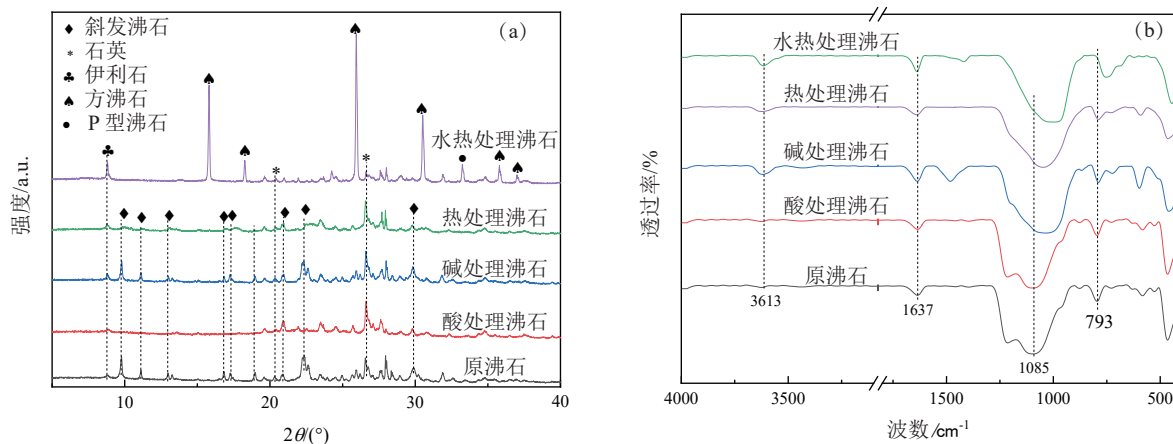


图1 天然沸石和不同改性沸石的 XRD 图谱 (a) 和 FTIR 图谱 (b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of natural zeolite and modified zeolites

图 1b 是天然沸石和不同改性沸石的 FTIR 图谱。图中天然沸石红外光谱中 3631 cm^{-1} 处的特征峰对应 Si-(OH)-Al 的伸缩振动峰, 1637 cm^{-1} 对应沸石吸附水的振动峰, 1085 cm^{-1} 和 790 cm^{-1} 分别对应 T-O 和 O-T-O (T 为 Si 或 Al) 的伸缩振动峰^[4-8]。酸处理沸石的红外光谱未发生明显变化,表明酸处理后,沸石仍保持原有晶体结构。碱处理沸石、热处理沸石和水热处理沸石红外光谱中, 1085 cm^{-1} 处 T-O 的振动峰均明显发生红移,这主要是由于上述处理导致沸石的晶体结构发生变化所致^[9,11-15]。其中,水热处理沸石在 793 cm^{-1} 处 O-T-O 的振动峰与其它样品相比发生了红移,这可能是由于水热处理样品中沸石由斜发沸石

转变为方沸石所致^[5,14]。

图 2a 为天然沸石和不同改性沸石的粒度分布测试结果。可以看出,改性沸石样品的 $d_{(0.1)}$ 颗粒粒径未发生明显变化,而 $d_{(0.5)}$ 和 $d_{(0.9)}$ 颗粒的粒径均有所降低,表明上述改性手段可降低天然沸石中大颗粒的尺寸。图 2b 是天然沸石和不同改性沸石的 N_2 吸附-脱附等温线图。图中可知,几个样品在高的相对压力下均存在明显的滞后环,表明样品中均含有介孔。天然沸石、碱处理沸石、水热处理沸石和热处理沸石样品在低的相对压力下, N_2 吸附量较低,表明样品中的微孔含量较少。而酸处理沸石样品在低的相对压力下 N_2 吸附量较高,表明样品中含有较多微孔,这主要是由于酸

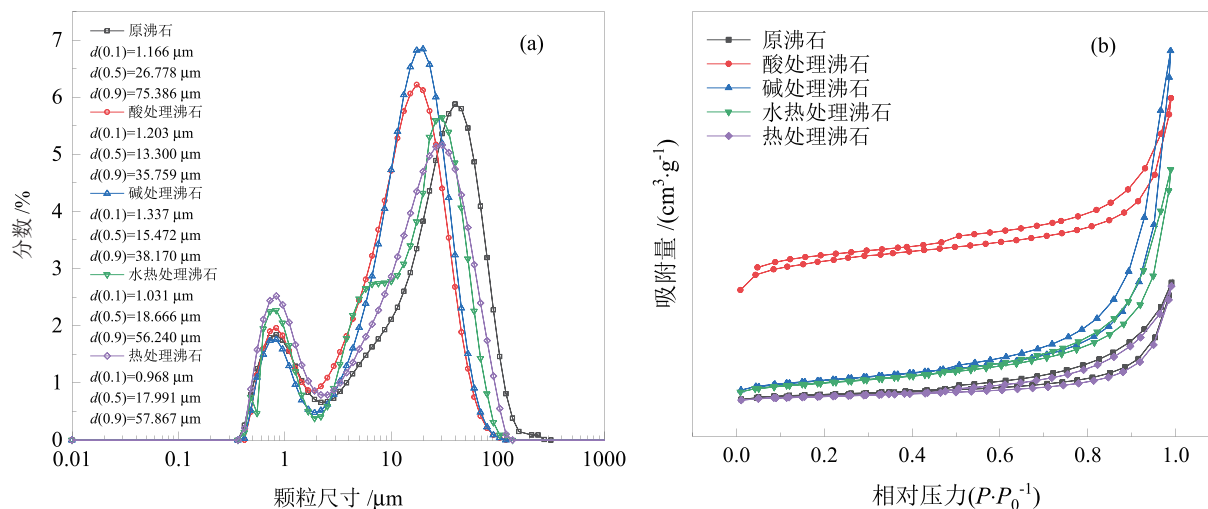


图2 天然沸石和不同改性沸石的粒径分布图 (a) 和 N_2 吸附-脱附等温线 (b)

Fig. 2 Particle size distributions (a) and N_2 adsorption-desorption isotherm curves (b) of natural zeolite and modified zeolites

处理使得沸石结构中的铝大量脱出所致^[7-10]。

表 2 列出了天然沸石和不同改性沸石比表面积和孔体积分析结果。可以看出,酸处理、碱处理、水热处理后沸石样品的比表面积和孔体积较天然沸石样品均不同程度上升,其中酸处理沸石的微孔比表面积、介孔比表面积、BET 比表面积、微孔体积和介孔体积分别达 98.16 m²/g、49.27 m²/g、147 m²/g、0.052 164 m³/g 和 0.128 631 m³/g,显著高于天然沸石样品的 0.64 m²/g、11.97 m²/g、13 m²/g、0.000 248 m³/g 和

0.044 079 m³/g。酸处理、碱处理和水热处理后沸石比表面积和孔体积增加的原因在于^[16]:酸处理过程中,H⁺可与沸石骨架中 AlO₄⁻发生作用,生成 Al(OH)₃等产物并进入溶液中,使得沸石骨架中的 Al 脱出并形成空位,进而提升其比表面积和孔体积;碱处理和水热碱处理过程中,OH⁻可与沸石结构中的 Si-O 发生作用,生成 Si(OH)₄等产物并进入溶液中,使得沸石骨架中的 Si 脱出并形成空位,进而提升沸石的比表面积和孔体积(见图 3)。

表 2 天然沸石和不同改性沸石的比表面积和孔体积分析结果

Table 2 Specific surface areas and pore volumes of natural zeolite and modified zeolites

样品	$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{exter}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{meso}}/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
原沸石	0.64	11.97	13	0.000 248	0.044 079
酸处理沸石	98.16	49.27	147	0.052 164	0.128 631
碱处理沸石	2.87	27.02	30	0.001 353	0.127 334
水热沸石	2.39	24.74	27	0.001 102	0.085 546
热处理沸石	1.01	9.82	11	0.000 467	0.041 141

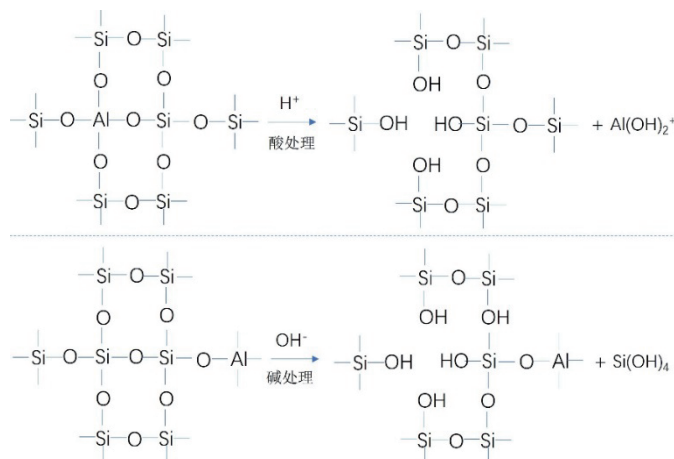


图 3 沸石酸处理和碱处理反应过程示意图

Fig. 3 Schematic for reaction mechanisms of acid and alkali treatments

此外,酸处理沸石的比表面积和孔体积显著高于碱处理和水热处理沸石,这主要是由于酸处理过程中沸石结构中 Al 的脱出量较高,而碱处理和水热处理过程中沸石结构中 Si 的脱出量较低所致^[7],该结果与 XRF 的分析结果一致。热处理沸石样品的微孔比表面积和微孔体积稍有增加,介孔比表面积、BET 比表面积、介孔体积均有所降低,这可能是由于热处理破坏了沸石的晶体结构,使其结构发生塌陷所致^[9]。

图 4 为天然沸石和不同改性沸石的 SEM 照片和 EDX 能谱分析结果。从图中可以看出,天然沸石颗粒的形貌呈不规则状,颗粒的尺寸从几十微米到几微米不等,EDX 能谱分析结果显示天然沸石硅铝比为 4.20。酸处理、碱处理和热处理后沸石样品的形貌未发生明显变化,但小颗粒数量有所增加。酸处理沸石的硅铝

比增加至 24.74,碱处理沸石的硅铝比降低为 3.85,热处理沸石的硅铝比未发生变化。水热处理沸石的微观形貌发生明显变化,出现了大量球形的、大小均匀的小颗粒,且样品的硅铝比降低为 2.39,这主要是由于水热处理使得斜发沸石转化为方沸石导致的^[5]。

2.2 不同改性处理对天然斜发沸石气体吸附性的影响

图 5 是天然沸石和不同改性处理后天然沸石对水蒸气、甲醛和甲苯气体的吸附效果。从中可以看出,天然斜发沸石对水蒸气、甲醛和甲苯的吸附量分别为 7.5 mg/g、8.5 mg/g 和 7.5 mg/g,而改性处理后沸石的吸附性能均发生一定变化。其中,酸处理沸石对水蒸气、甲醛和甲苯吸附量显著增加,分别为 16.5 mg/g、

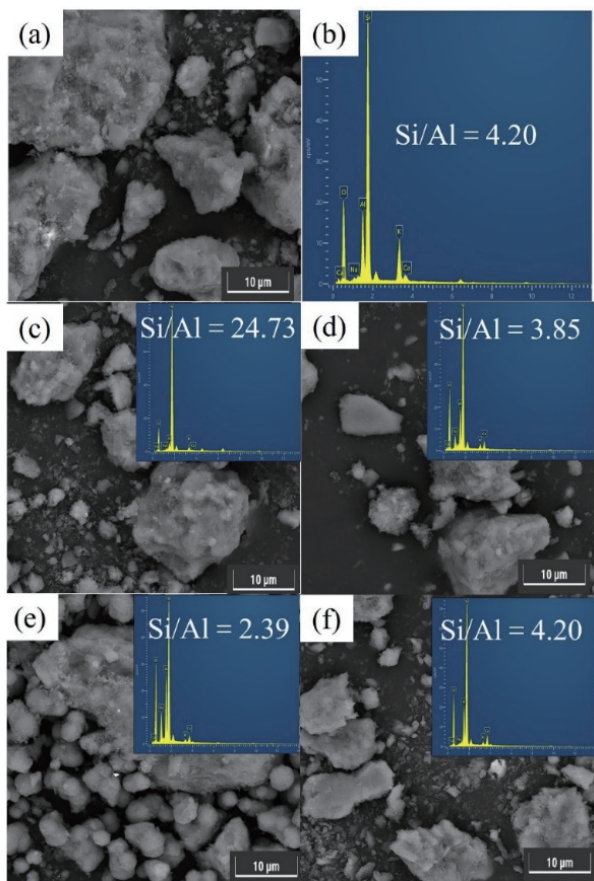


图4 天然沸石(a,b)、酸处理沸石(c)、碱处理沸石(d)、水热处理沸石(e)和热处理沸石(f)的SEM照片和EDX能谱图

Fig. 4 SEM images and EDX spectra of natural zeolite (a,b), acid treated zeolite (c), alkali treated zeolite (d), hydrothermal treated zeolite (e), and heat treated zeolite (f)

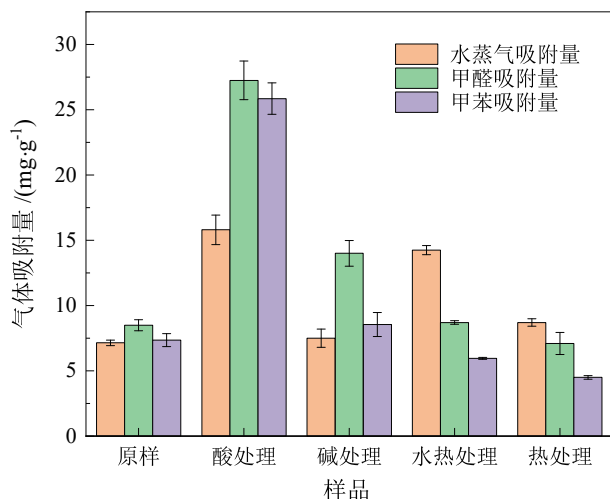


图5 天然沸石和不同改性处理沸石对水蒸气、甲醛和甲苯的吸附容量

Fig. 5 Water vapor, formaldehyde and toluene adsorption capacities of natural zeolite and modified zeolites

27.0 mg/g 和 26.0 mg/g; 结合酸处理沸石的组成结构特征分析结果, 吸附量的显著增加与其较高的比表面积和孔体积密切相关。碱处理沸石对水蒸气、甲醛和甲苯的吸附量分别增加至 8.0 mg/g、14.5 mg/g 和 8.5 mg/g,

这主要归功于其相对较高的比表面积和孔体积。水热处理沸石对水蒸气、甲醛和甲苯的吸附量分别为 15.0 mg/g、9.0 mg/g 和 6.5 mg/g; 水蒸气吸附量的显著上升和甲苯吸附量的降低主要原因在于^[7,16]: 水热处理后, 天然斜发沸石转化为方沸石和少量 P 型沸石, 所得沸石的硅铝比从原沸石的 5.2 降低至 3.2; 而低硅铝比的沸石亲水性较高, 对极性分子(即水蒸气分子)的吸附性较高, 对非极性分子(即甲苯气体)的吸附性较低。热处理沸石对水蒸气的吸附量稍有提高, 可能是由于热处理去除了天然沸石中的部分杂质及吸附/结合水^[9], 从而有助于提升对水蒸气的吸附能力; 但热处理沸石对甲醛和甲苯的吸附量均有所降低, 这主要是由于其结构发生破坏, 比表面积和孔体积相对较低所致。

对比沸石和不同改性沸石的组成结构和气体吸附性分析结果可知, 天然斜发沸石的气体吸附性与其比表面积和孔体积密切相关, 比表面积和孔体积大的沸石, 其气体吸附性相对较好; 此外, 沸石的硅铝比和亲疏水性对其气体吸附性亦有一定影响, 硅铝比低、亲疏水性强的沸石, 其对极性气体的吸附性相对较好。

3 结论

本论文以河北承德围场地区天然斜发沸石为研究对象, 通过对其进行酸处理、碱处理、水热处理和热处理改性, 研究并对比上述改性手段对天然斜发沸石组成结构和水蒸气、甲醛和甲苯吸附性能的影响, 得到如下结论:

(1) 8 mol/L 硝酸处理后, 斜发沸石的结晶度显著降低, 样品的硅铝比从 5.2 提高至 14.9, 比表面积从 13 m²/g 提高至 147 m²/g, 对水蒸气、甲醛和甲苯的吸附量分别为 16.5 mg/g、27.0 mg/g 和 26.0 mg/g, 较未处理样品分别提高 2.2、3.2 和 3.5 倍。

(2) 1 mol/L 氢氧化钠处理后, 斜发沸石的晶体结构未发生明显变化, 结晶度稍有降低, 样品的硅铝比降低为 4.8, 比表面积提高至 30 m²/g, 对水蒸气、甲醛和甲苯的吸附量分别提高至 8.0 mg/g、14.5 mg/g 和 8.5 mg/g。

(3) 140 °C 水热处理后, 斜发沸石转化为方沸石和 P 型沸石, 产物的硅铝比降低为 3.2, 比表面积提高至 27 m²/g, 对水蒸气、甲醛和甲苯的吸附量分别为 15.0 mg/g、9.0 mg/g 和 6.5 mg/g。

(4) 400 °C 热处理后, 斜发沸石的晶体结构发生破坏, 天然斜发沸石的硅铝比未发生变化, 比表面积降低至 11 m²/g, 对水蒸气、甲醛和甲苯的吸附量分别为 8.5 mg/g、7.5 mg/g 和 5.0 mg/g。

(5) 天然斜发沸石的气体吸附性能与其比表面积和孔体积、硅铝比和亲疏水性相关。比表面积和孔体积越高, 样品的气体吸附性越高; 硅铝比低、亲水性高的沸石对极性气体的吸附性越高。

参考文献:

- [1] MISAEILIDES P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 144(1-3): 15-18.
- [2] 邓世茂, 楚哲婷, 梁佳欣, 等. 沸石材料在土壤修复工程中的应用研究进展[J]. *科学通报*, 2021, 66(9): 1002-1013.
- DENG SM, CHU ZT, LIANG JX, et al. Progress of using zeolite materials in soil remediation engineering (in Chinese). *Chinese Science Bulletin*, 2021, 66(9): 1002-1013.
- [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.
- YU ZB. Zeolite processing and applications (2nd edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [4] 王程, 李文杰, 冷少争, 等. 河北围场天然沸石的矿物学特征及吸附性研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2019, 38(6): 753-760.
- WANG C, LI W J, LENG S Z, et al. Mineralogical characteristics and adsorption property of natural zeolite from Weichang area, Hebei Province[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2019, 38(6): 753-760.
- [5] 王程, 于佳乐, 冯锴, 等. 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 C, YU J L, FENG K, et al. Hydrothermal conversion of natural plagioclase zeolite to Na-P zeolite and its performance in adsorption of Cd²⁺[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(6): 96-102.
- [6] 王程, 冯锴, 王李鹏, 等. 几种天然斜发沸石矿的组成结构及性质对比研究[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(2): 148-153.
- WANG C, FENG K, WANG L P, et al. Comparison of compositions, structures and properties of several natural clinoptilolite zeolites[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(2): 148-153.
- [7] 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.
- [8] CAKICIOGLU-OZKAN F, SEMRA U. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 77(1): 47-53.
- [9] WANG C, CAO L Y, HUANG J F. Influences of acid and heat treatments on the structure and water vapor adsorption property of natural zeolite[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2017, 49: 1249-1255.
- [10] WANG C, LENG S Z, GUO H D, et al. Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 498: 143874.
- [11] ATES A. Effect of alkali-treatment on the characteristics of natural zeolites with different compositions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 523: 266-281.
- [12] EL-ARISH NAS, MOHD ZAKI RSR, MISKAN S N, et al. Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using alkaline-treated natural zeolite: Process optimization analysis[J]. *Total Environment Research Themes*, 2022, 3: 100015.
- [13] WANG C, YU J L, FENG K, et al. Alkali treatment to transform natural clinoptilolite into zeolite Na -P: influence of NaOH concentration[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 168: 110827.
- [14] WANG C, YU J L, FENG K, et al. Synthesis of porous magnetic zeolite-based material and its performance on removal of Cd²⁺ ion and methylene blue from aqueous solution[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 345: 112256.
- [15] 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]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(11): 4155-4166.
- [16] WANG C, GUO H D, LENG S Z, et al. Regulation of hydrophilicity/hydrophobicity of aluminosilicate zeolites: a review[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2021, 46(4): 330-348.

Influence of Different Modification Method on the Composition, Structure and Gas Adsorption Property of Natural Clinoptilolite

WANG Cheng^{1,2}, LIANG Xinchao¹, WANG Lipeng¹, DU Fuling¹, YU Qianru¹

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 is one of the natural zeolites with the largest reserves and the most valuable industrial use. However, due to the limitation of its composition and structure, its adsorption property and environmental application effect are not good enough, which limits its large-scale application. Although the above problems can be somehow solved by modifying natural clinoptilolite, the differences in the effects of different modification methods on its composition and adsorption properties are not completely clear at present, and systematic comparative studies are lacking. In this paper, the natural clinoptilolite in Weichang area of Chengde, Hebei Province was studied, and the effects of acid, alkali, hydrothermal and heat treatment on its composition, water vapor, formaldehyde and toluene gas adsorbability were investigated and compared. The results showed that the effects of different modification methods on the composition and gas adsorbability of natural clinoptilolite were quite different. Acid and alkali treatment reduced the crystallinity of clinoptilolite. 400 °C heat treatment destroyed the crystal structure of clinoptilolite. Hydrothermal treatment could transform the natural clinoptilolite to analcime and Na-P zeolite. The specific surface area and Si/Al ratio of natural zeolite samples were 13 m²/g and 4.20, respectively, and the adsorption capacities of water vapor, formaldehyde and toluene were 7.5 mg/g, 8.5 mg/g and 7.5 mg/g, respectively. The specific surface areas of acid, alkali, hydrothermal and heat-treated zeolite samples were 147 m²/g, 30 m²/g, 27 m²/g and 11 m²/g, respectively, and the Si/Al ratios were 24.73, 3.85, 2.39 and 4.20, respectively. The adsorption capacities of water vapor were 16.5 mg/g, 8.0 mg/g, 15.0 mg/g and 8.5 mg/g, respectively, and the adsorption capacities of formaldehyde were 27.0 mg/g, 14.5 mg/g, 9.0 mg/g and 7.5 mg/g, respectively. The adsorption capacities of toluene were 26.0 mg/g, 8.5 mg/g, 6.5 mg/g and 5.0 mg/g, respectively. The difference of gas adsorption properties of different modified zeolites was closely related to their specific surface area, pore volume and Si/Al ratio. Acid treated zeolite had relatively higher specific surface area and pore volume, showing excellent gas adsorption performance. This study had a certain promotion effect on the efficient utilization of natural clinoptilolite.

Keywords: natural clinoptilolite; specific surface area; silicon/aluminum ratio; modification treatment; gas adsorption

引用格式: 王程, 梁鑫超, 王李鹏, 都扶岭, 于倩茹. 不同改性方法对天然斜发沸石组成结构及气体吸附性的影响研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 89–95.

WANG Cheng, LIANG Xinchao, WANG Lipeng, DU Fuling, YU Qianru. Influence of different modification method on the composition, structure and gas adsorption property of natural clinoptilolite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 89–95.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn