浙江丝光沸石岩的物理化学性质

张铨昌　张振禹　李幼琴
（中国科学院地质研究所）

天然丝光沸石是一种比较常见、用途较广的天然沸石．它可以作为吸附剂用于脱水、富氧、吸附氧化氮等；作为离子交换剂可以吸附重金属离子，浓缩同位素 Li-6 等；也可以作为催化剂或催化剂载体用于石油化工和其它化学工业[1]．因此，对于天然丝光沸石的结构、性能的研究很早就引起人们的注意．1972 年在我国浙江发现第一个具有相当贮量的天然丝光沸石矿床[2]．为利用天然丝光沸石提供依据，我们对浙江丝光沸石岩（T-4）的一些物理化学性质进行了研究．

一、丝光沸石岩的物理性质

1. 丝光沸石的结构特点[3]．丝光沸石属斜方晶系，其空间群为 Cmcm 或 Cmc_{21}，晶胞参数为 a = 18.13A，b = 20.49A，c = 7.52A．晶胞组成为：$Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$.

丝光沸石晶体结构不但包含有 4，6，8，12 圆环，而且还有 5 圆环，5 圆环占的比例还很大．其中，12 圆环呈椭圆形，最大直径为 7.0A，最小为 5.8A，平均为 6.6A．由 12 圆环构成的丝光沸石的主孔道平行 c 轴，并与平行 b 轴的、最小直径为 2.8A 的较窄的孔道相互沟通．因此，丝光沸石对于小分子扩散是一个二维分子筛，但对于大分子，丝光沸石孔道体系则是一维的．

2. 丝光沸石岩的X光衍射分析（图 1）．X光衍射分析确定，T-4 样品以含丝光沸石为主，其次含有斜发沸石、石英、蒙脱石等．

3. 丝光沸石岩的红外吸收光谱[4]．在 200—4000cm^{-1} 波长范围内，丝光沸石的整个红外吸收光谱可以分为三个特征范围（图 2）．

（1）与沸石晶体结构中的基本构造单元 Si(Al)-0 四面体内部振动有关的红外吸收带．包括 420—500cm^{-1} 和 950—1250cm^{-1} 波段内二个强吸收带．

（2）与 Si(Al)-0 四面体之间的键振动有关的吸收带．在 500—600cm^{-1} 波段内没有明显的吸收带，说明丝光沸石中没有双环和象 β 笼这样比较大的多面体孔穴．其次，在 300—420 cm^{-1} 波段内亦未有明显的吸收带．

（3）与沸石水有关的红外吸收谱带．1400—1800cm^{-1} 波段内的吸收带是由沸石中 OH 形变振动所引起的；3200—3800cm^{-1} 波段内的强吸收带是由沸石中 OH 键振动所引起的，该带宽而缓．

4. 丝光沸石岩的热稳定性及差热、热重分析[5]．为了考察丝光沸石岩的热稳定性，把 T-4

本文 1977 年 11 月 14 日收到．

样品，分别于 650°，700°，750°，800℃ 灼烧两小时，然后作X光衍射分析，结果如图 1 所示。T-4 样品约在 750—800℃ 范围晶格才破坏，热稳定性与合成丝光沸石大致相同。

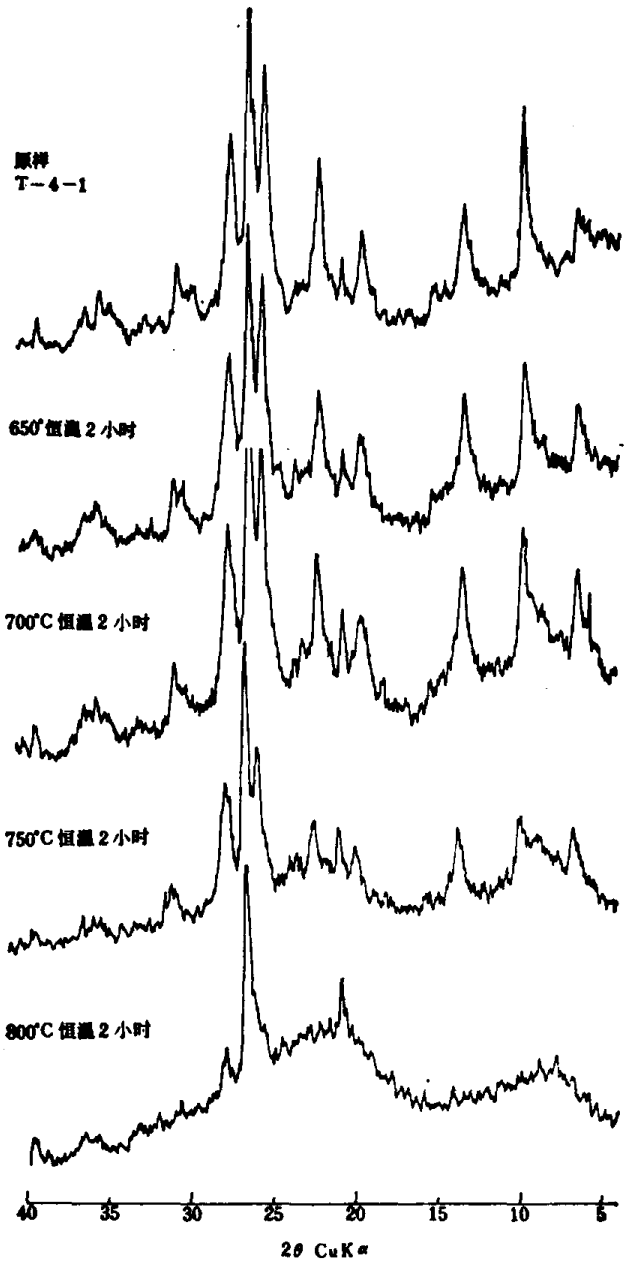


图 1　丝光沸石岩原样（T-4-1）及其在不同温度加热处理后的X光粉末衍射图

丝光沸石岩的差热曲线(图 3)，在 100—300℃ 有一大而平缓的吸热谷，这是由于沸石大量脱水而造成。300—1000℃曲线平直，表明没有产生相变，有良好的热稳定性。在丝光沸石岩热重图谱（图 4）中，样品加热连续脱水，温度至 200℃ 以上才恒重。测得总失重为 12.5%，这与化学分析结果吻合。

如上所述，丝光沸石的铝硅酸盐骨架是由一种 5 圆环占优势的链所组成。因为四面体 n 圆环中，相对能量最低的是 $n = 5$ 或 6。因此，含 5 或 6 个四面体环的硅酸盐最稳定。一般都根据这样一种结构特点解释丝光沸石的良好热稳定性和耐酸性，当然，高 Si/Al 比也是一个因素。

5. 天然丝光沸石的孔径和比表面。天然丝光沸石孔径约为 4A。这和前面提及的丝光沸石结构（主孔道平均直径为 6.6A）是有矛盾的。有人这样解释，丝光沸石的晶体结构中可能存在错位(缺陷)，主孔道被堵塞，因此分子扩散将决定于直径约为 4A 的 8 圆环。也有人认为孔道有无定形物质填充和存在阳离子等原因所造成。

用常规 BET 法测得 T-4 样品比表面为 150 米²/克，样品经氯化铵处理，灼烧后比表面提高至 319 米²/克。

二、丝光沸石岩的化学性质

1. 丝光沸石岩的化学组成(重量%)。

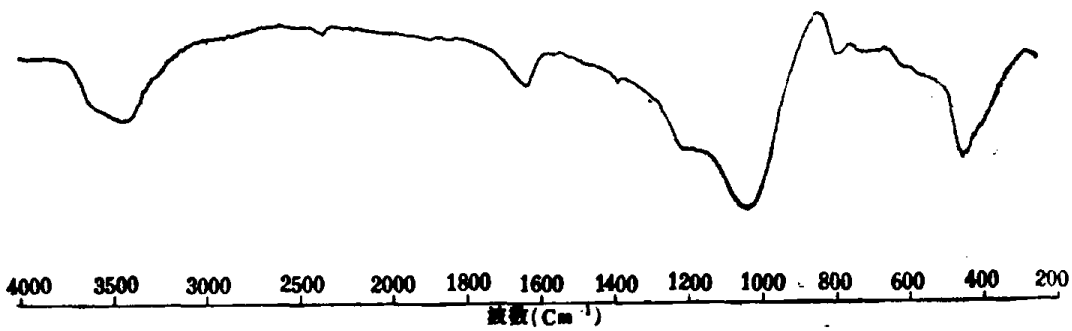


图 2　丝光沸石岩的红外吸收光谱图

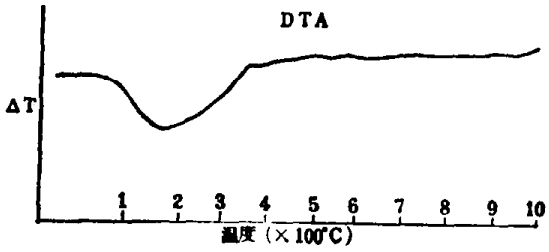


图 3　丝光沸石岩的差热图

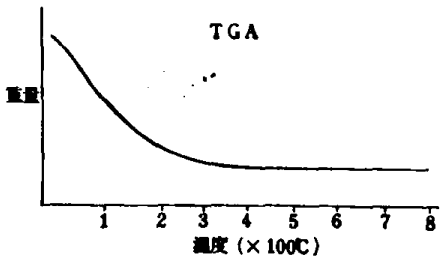


图 4　丝光沸石岩的热重图

表 1

成 份	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	TFe	TiO_2	MnO	烧失量	合计
含 量	70.71	10.64	1.04	0.38	0.77	2.85	0.64	0.16	0.06	12.57	99.82

2.耐酸性．T-4 样品分别以 3，6，10*N* HCl 和王水在 90℃下处理两小时．然后对处理过的样品进行 X 光衍射分析．结果表明，丝光沸石岩有良好的耐酸性能，用王水处理结构也没破坏．HCl 浓度达 10*N* 晶格才稍有破坏．

3. 离子交换性能．这是沸石重要而又具有实际意义的物理化学性质．有关沸石的离子交换性能已有广泛评论，值得提出的是 Barrer 和 Amess[6] 的研究工作．丝光沸石理论阳离子交换容量为 223meq/100g．T-4 样品用 Schofield 法[7]测得阳离子交换容量为 133meq/100g．据此约略估计 T-4 样品沸石含量为 60% 左右．

利用竞争阳离子对丝光沸石岩铵容量的影响进行碱金属和碱土金属阳离子交换序列的研究．交换液浓度均为 0.2*N*；温度：室温；交换液 pH 值为 7．试验结果列于表 2 及图 5．

表 2

离　子	NH_4^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
离子半径 A		0.68	0.93	1.33	1.48	1.69		0.66	0.99	1.13	1.35
CEC meq/100g	133	132	101	57	35	19	133	131	106	104	102

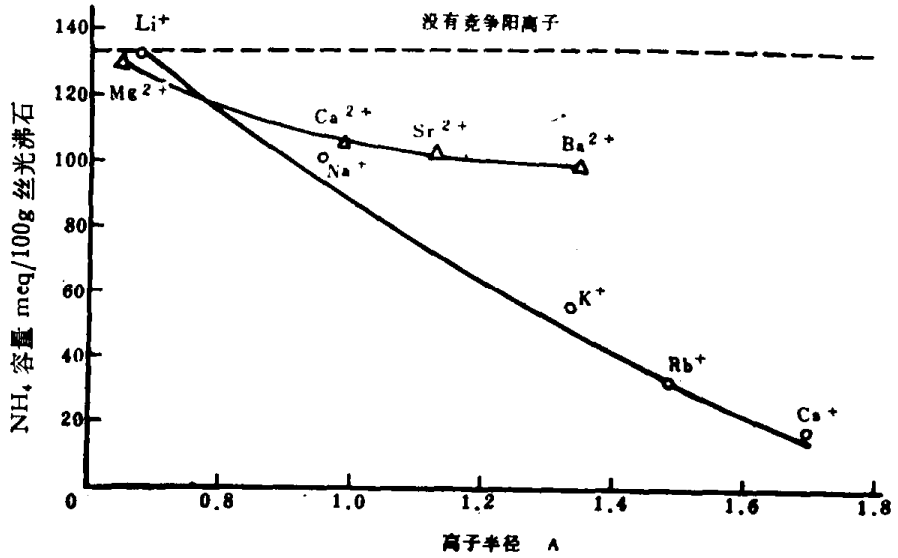


图 5　碱金属和碱土金属阳离子对丝光沸石岩 NH_4^+ 容量的影响

碱金属和碱土金属阳离子交换序列为：

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

$$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

从上述结果可以看出，虽然实验方法与 Amess 不同，但所得结论是完全一致的.

4. 沸石阳离子的改变或除去，能改良沸石晶体内部的电场，从而改善其吸附和催化性能. 用不同方法处理 T-4 样品后阳离子残存量列于表 3.

表 3

离子% / 方法	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	合 计
A	1.88	0.35	2.10	0.96	5.29
B	0.50	0.23	0.70	0.58	2.01
C	0.35	0.30	0.45	0.76	1.86
D	0.12	0.13	0.17	0.58	1.00

表中： A. 原样； B. 3*N*HCl, 100℃, 交换 8 小时； C. 10%NH_4Cl, 100℃, 交换 6 小时； D. 15%NH_4Cl, 100℃, 交换 22 小时. 然后在 350℃ 灼烧，再用 15%NH_4Cl 100℃ 交换 16 小时

从表 3 可以看出，方法D处理后样品的残余阳离子量最小，只有 1.0%. 脱阳离子率达 81%，而 B, C 二法处理过的样品，脱阳离子率分别为 62% 和 65%.

上述处理方法实际上就是制备氢型丝光沸石的方法. 用氯化铵溶液处理丝光沸石. 首先变为铵型，然后在 500—700℃ 灼烧. 使之变为氢型；氢型再进一步加热可能产生脱羟基作用，形成三价铝原子以及与之相邻的带正电荷的三配位硅原子，它与另一个四配位的带负电荷的铝原子平衡，形成一个静电场. 可以认为，在 500—700℃ 灼烧铵交换的天然丝光沸石岩的产物，实际上是一种含有原来没有被交换的阳离子的氢型和脱羟基型的混合物.

三、结 语

浙江丝光沸石岩（T-4）阳离子交换容量为 133 meq/100 g；估计丝光沸石含量为 60% 左右，其它为斜发沸石、石英、长石、蒙脱石和火山玻璃等. T-4 样品有良好的热稳定性. 加热至 750—800℃ 结晶才破坏；耐酸性能也很好，用 10 *N*HCl 在 90℃ 下处理两小时晶格才开始破坏.

沸石大体上供吸附和催化过程作吸附剂和催化剂，在使用和再生时，不可避免地会遭受高温和强酸介质的作用，所以丝光沸石岩能经受高温和强酸的作用而本身的结构不遭破坏，从而保持其吸附和催化性能，无疑对于工业上的应用是很有利的.

参 考 文 献

[1] Munson, R. A. & Sheppard, R. A., *Miner. Sci. Eng.*, 1974, 6, 19—34.

[2] 中国科学院地质研究所矿物组，地质科学，1977，3，275—282.

[3] Meier, W. M., *Zeitschrift für Kristallographie*, **115**(1961), 439—450.

[4] Ward, J. W., *Infrared Spectroscopic Studies of Zeolites, Molecular Sieve Zeolites*—1, 1970, 380—430.

[5] Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure Chemistry and Use*, John Wiley & Sons, New York, 1973.

[6] Amess, Jr. L. L., *Amer. Mineral*, **46**(1961), 1120—1131.

[7] 根岸敏雄，粘土科学，**12** (1972), 20—30.