

不同种类电气石材料对甲醛净化性能及机理研究

王玲^{1,3} 居学成^{2,†} 胡敏¹ 廖英明⁴

1. 北京大学环境科学与工程学院环境科学系, 北京 100871; 2. 北京大学深圳研究院, 深圳 518057; 3. 北京大学香港科技大学深圳研修院, 深圳 518057; 4. 深圳市永安正能生态科技有限公司, 深圳 518116; † 通信作者, E-mail: Juxc@263.net

摘要 利用电子探针和 X 射线衍射仪, 分析来自新疆(XJ, XJZ, XJF)、云南(YN)、广西(GX)和巴西(BXL) 4 个产地的 6 种电气石样品的成分及结构差异, 并研究种类不同、粒度相同的电气石以及种类相同、粒度不同的电气石对甲醛的净化能力。电子探针结果表明, XJ, YN 和 GX 属铁电气石类, 其铁含量依次增加, XJZ 为镁电气石, XJF 为锂电气石, BXL 为钠锰电气石。X 射线衍射结果表明, 铁的存在使电气石的晶胞参数变大。实验证实, 当粒度相同时, 不同种类电气石净化甲醛的效果存在较大差异, 属锂电气石的 XJF 最优, 铁含量最高的 GX 最差, 6 种样品净化甲醛的能力大小为 XJF>XJ>XJZ>BXL>YN>GX, 推测与 Y 八面体的离子占位不同引发的多面体扭曲程度有关; 种类相同的电气石粒度越小, 电学性能越好, 净化甲醛的效率越高。

关键词 电气石; 类质同像; 净化甲醛

中图分类号 P579; X512

Properties and Mechanism of Different Species of Tourmaline Material on Formaldehyde Purification

WANG Ling^{1,3}, JU Xuecheng^{2,†}, HU Min¹, LIAO Yingming⁴

1. Department of Environmental Science, College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871; 2. Peking University Shenzhen Institute, Shenzhen 518057; 3. PKU-HKUST Shenzhen-Hongkong Institution, Shenzhen 518057; 4. Shenzhen Yonganzhengneng Ecological Technology Co., Ltd., Shenzhen 518116; † Corresponding author, E-mail: Juxc@263.net

Abstract Electron microprobe analysis (EMPA) and X-ray diffraction (XRD) were used to study the chemical and structural differences of a series of natural tourmaline crystals including six species respectively from Xinjiang (XJF, XJ and XJZ), Yunnan (YN), Guangxi (GX) and Brazil (BXL). The results indicated that the species XJ, YN and GX are schorl, XJZ is dravite, XJF is elbaite, and BXL is tsilaisit. The FeO contents of the three species XJ, YN and GX are in an order of XJ<YN<GX. The lattice parameters of schorl and dravite are significantly higher than elbaite and tsilaisit. Formaldehyde purification properties of different species of tourmaline with the same mesh number and elbaite (XJF) with different mesh number were also investigated. The ability of formaldehyde purification is in a particular order of XJF>XJ>XJZ>BXL>YN>GX. The result may be caused by polyhedron distortions of YO₆ octahedron. It can be concluded that the ability of formaldehyde purification will increase along with the increased mesh number.

Key words tourmaline; isomorphism; formaldehyde purification

电气石(tourmaline)是一种具有环状结构的硅酸盐矿物, 以含硼元素为典型特征, 属于三方晶系, 空间群为 R3m, 结构如图 1^[1]所示, 其通式可以写

成 XY₃Z₆[T₆O₁₈](BO₃)₃(O, OH, F)₄。由于 X, Y, Z 位置上都广泛地存在类质同像替代现象, 使得电气石种类繁多。《结晶学及矿物学》^[2]中沿用系统矿物

深圳市科技创新委员会技术创新计划(CXZZ20140507143834343)资助

收稿日期: 2017-03-20; 修回日期: 2017-12-15; 网络出版日期: 2017-12-21

学的分类方法,按照Y位置离子种类,将电气石划分为黑电气石、镁电气石、锂电气石和钠锰电气石4个端元组分。电气石结构的最小不对称单位由一个X多面体、6个构成环状结构的硅氧四面体(T)、3个硼氧三角形(B)、3个 $[Y-O_5(OH)]_3$ 八面体(Y)以及6个 $[Z-O_5(OH)]_3$ 八面体(Z)共角顶联结而成,沿c轴对称。因其结构中存在极轴,电气石具有热电性和压电性,当晶体遭遇温度或者压力变化时,两端会产生电荷。Nakamura等^[3]对电气石的热电性能进行了系统的研究,证实电气石具有自发极化性能,晶体两端存在固有极化电荷。在发现电气石具有自发极化性能后,对其在生产中的应用研究迅猛发展。目前,电气石已经广泛地应用于纺织、水处理、功能涂料和人体保健等行业^[4-8]。近年来,室内空气污染问题日渐引起重视,研究者将目光转向电气石材料在空气净化领域的运用。高如琴等^[9]在硅藻土基中加入电气石粉,制成具有净化甲醛效果的内墙砖,实验证实这种砖对甲醛气体有很好的吸附和降解能力,认为电气石在净化甲醛方面起了很大作用。冀志江^[10]认为电气石分解甲醛的机制是电气石的电极性将甲醛、CO₂和H₂O等吸附到表面,甲醛中羰基的氧原子靠近电气石的极性面,在电气石的强电场作用下,打开羰基的C=O双键中的一个键,H₂O被电离产生的H⁺与羰基的O结合形成羟基—OH,形成甲醇,甲醇在电气石颗粒表面进一步受电场作用,甲基与羟基之间的键断裂,从而使甲醛被降解。在这个过程中,甲醛的分解效率和速度取决于电气石表面静电场的强弱。

材料的性能取决于材料的结构,结构又受成分影响。电气石两端电荷产生的原因还没有定论。早期的研究者Donnay^[11]认为电气石的两端电荷是由热电效应导致的。当温度从193 K升至293 K时,电气石结构中3个Y八面体共用的O(1)原子的非简谐振动产生0.005 Å的位移,是标准偏差的10倍,从而引发较强的热电效应。冀志江^[10]在扫描电子显微镜下观察到,当电气石受到电子束轰击时,其两端产生亮斑,认为这是由于电气石存在自发极化性能,两端有自带电荷引起的,并对电气石自发极化性能产生的原因给出推测:构成 $[Si_6O_{18}]$ 复三方环的6个硅氧四面体的角顶指向同一方向,并且 $[Y-O_5(OH)]$ 八面体和连接结构岛的 $[Z-O_5(OH)]$ 八面体存在明显的晶格扭曲,两种八面体晶格扭曲导致晶体

结构稳定性降低,直接作用于 $(BO_3)_3$ 三角形,在 $(SiO_4)_6$ 四面体六元环的单向性作用下,引起 $(BO_3)_3$ 三角形中B原子从三角形平面向c轴反方向位移,导致自发极化,两端产生电荷。

电气石种类繁多,其成分及结构的差异是否对净化甲醛性能产生影响?如果有,产生影响的机制是什么?对这些问题的研究还是空白。本文选取来自新疆、广西、云南和巴西4个产地的6种电气石,对其进行成分、结构及净化甲醛效果的研究,期望找出其中的关联,同时为工业选料提供理论依据。

1 实验材料与方法

1.1 电气石样品

电气石族矿物种类繁多,本文选取6种成分有较大差异的电气石作为研究对象,分别是产于新疆的黑色电气石(XJ),产于云南的黑色电气石(YN),产于广西的黑色电气石(GX),产于新疆的棕色电气石(XJZ),产于新疆的粉色电气石(XJF),以及巴西产的绿色电气石(BXL)。样品照片见图2。

1.2 电气石成分测定

电子探针分析和化合水含量测定在核工业北京地质研究院分析测试研究中心完成。将大块的原石破碎后,在光学显微镜镜下挑出无杂质单晶颗粒,选取较大的碎片制成电子探针测片,剩余部分磨成300目粉末,用于化合水含量测定。电子探针成分分析所用仪器为JEOL JXA-8100型电子探针仪。以“梅花桩”方式,对每个电气石样品测片取7个分析点,外圈6个,圆心1个,分析时电压为20 kV,束流为 1×10^{-8} A。Na, Al和Si的校正矿物为钠长石, F的校正矿物为氟磷灰石, Fe的校正矿物为赤铁矿, K的校正矿物为钾长石, Ca和Mg的校正矿物为透辉石, Cr的校正矿物为Cr₂O₃, V的校正矿物为钒-磷-铅玻璃, Mn的校正矿物为钙蔷薇辉石, Cu的校正矿物为黄铜矿, Ti的校正矿物为金红石。化合水含量测定采用化学分析法,依据为GBT 14506.2—2010:《硅酸盐岩石化学分析方法第2部分:化合水量测定》。

1.3 电气石物相结构测定

电气石样品的物相结构测定在北京大学造山带与地壳演化教育部重点实验室完成,所用仪器为荷兰帕纳科公司生产的X'Pert Pro MPD型X射线衍射仪。将6种原石破碎后挑出的单晶体研磨成200

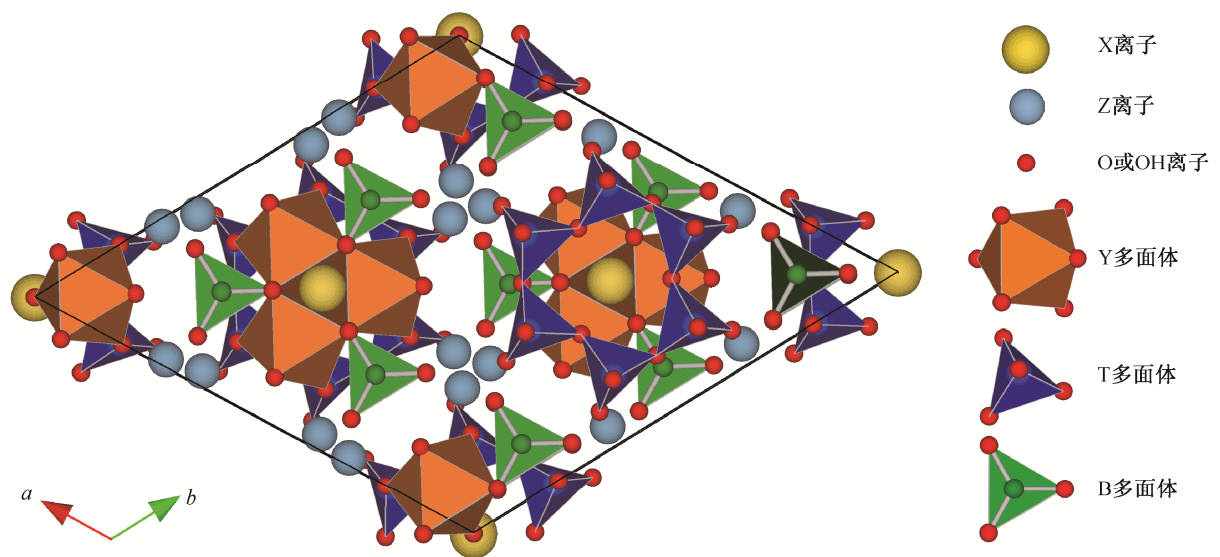
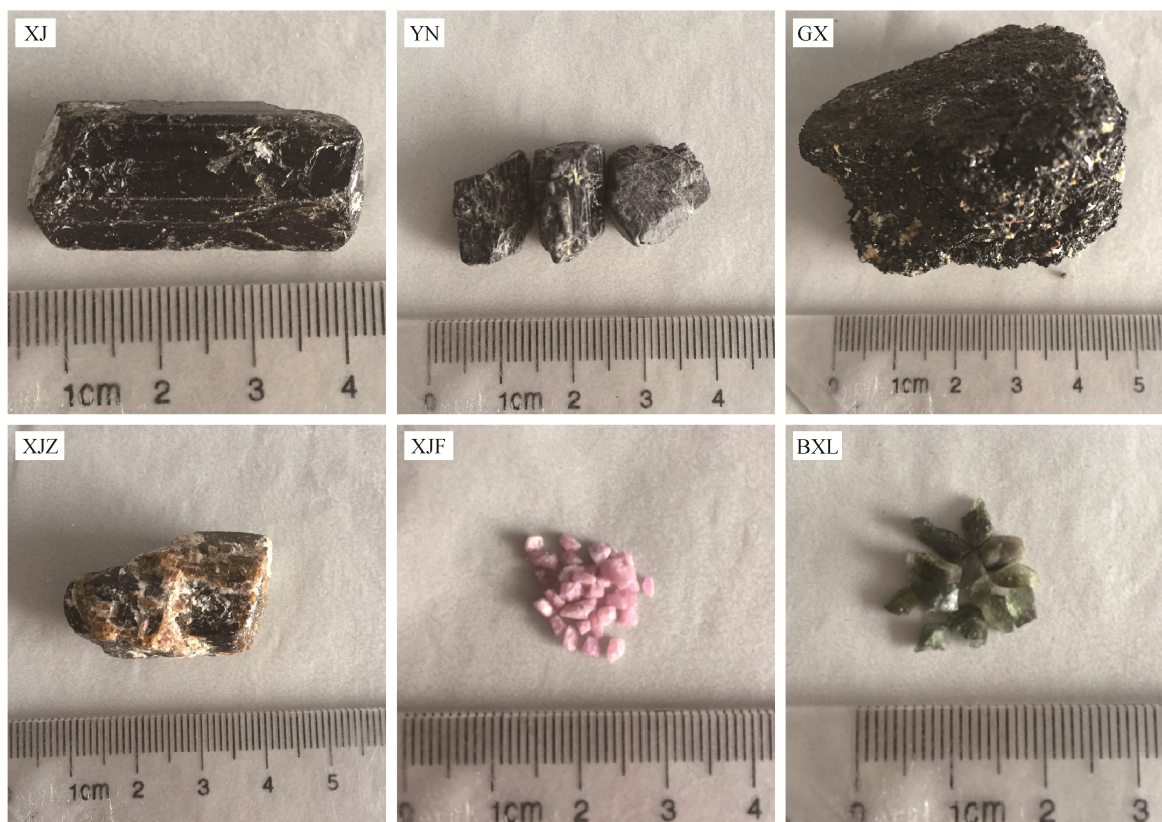


图 1 电气石垂直 c 轴结构示意图^[1]

Fig. 1 Structure of tourmaline perpendicular to c -axis^[1]



XJ: 产于新疆的黑色电气石; YN: 产于云南的黑色电气石; GX: 产于广西的黑色电气石;
XJZ: 产于新疆的棕色电气石; XJF: 产于新疆的粉色电气石; BXL: 巴西产的绿色电气石

图 2 电气石样品照片

Fig. 2 Pictures of tourmaline samples

目粉末进行测定。X 射线衍射仪工作电压为 40 kV, 电流为 40 mA, Cu 靶, 扫描步长为 0.017°(2θ), 扫描范围为 5°~90°, 连续扫描。

1.4 电气石甲醛净化实验

甲醛净化实验在国家建筑材料检测中心完成, 按照环境舱测试法(JC/T 1074—2008:《室内空气净化功能涂覆材料净化性能》)进行。实验过程中设置空白舱和样品舱, 环境舱体积为 1 m³。在样品舱中放入 4 块均匀涂覆有电气石粉末的玻璃板, 玻璃板宽度为 500 mm×500 mm, 粉末涂覆厚度约为 6 mm。在空白舱中放置 4 块宽度同为 500 mm×500 mm 的干净玻璃板, 作为对照。在样品舱和空白舱中都加入 3 μL 甲醛溶液, 密闭 1 小时后, 用大气采样器在 4, 8, 12 和 24 小时这几个时间节点采集舱内气体, 测量其中甲醛的浓度。甲醛浓度分析采用 AHMT 分光光度法, 特定时刻 *t* 的甲醛净化效率 η 用下式计算:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%,$$

其中, A_0 为空白舱甲醛浓度, A 为样品舱甲醛浓度。甲醛净化实验分两个系列: 第一个系列为种类不同、粒度相同(4000 目)系列, 该系列实验结束后筛选出净化效果最优种类; 第二个系列为种类相同(选择第一个系列实验结果的最优种类)、粒度不同系列, 分析粒度是否对净化性能产生影响。

2 结果与讨论

2.1 电气石样品成分分析

选取 13 种元素进行电子探针分析, 结果见表 1, 其中百分含量为平均值。依据电子探针分析结果, 以 Si 离子个数为 6 为基准, 计算电气石结构式中各种离子的个数, 结果见表 2。假设 B 离子个数刚好为结构式中的化学计量数 3。Na, K 和 Ca 占据结构式中 X 位置, Al 优先占据较小的 Z 位置, 多余的 Al 占据较大的 Y 位置, 其他金属阳离子占据 Y 位置^[12]。《结晶学及矿物学》中依据电气石结构中 Y 位置的离子种类, 将电气石划分为黑电气石、镁电气石、锂电气石及钠锰电气石。结合表 2 中数据, 可以看出 XJ, YN 和 GX 属于铁电气石类(其铁含量依次增加), XJZ 为镁电气石, XJF 属锂电气石, BXL 为钠锰电气石。

表 1 不同种类电气石电子探针成分分析及化合水分析结果(%)

Table 1 Results of electron microprobe analysis and combined water content of different tourmaline samples (%)

| 分析项 | XJ | YN | GX | XJZ | XJF | BXL |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na ₂ O | 1.39 | 1.75 | 1.61 | 2.27 | 1.80 | 1.64 |
| SiO ₂ | 36.57 | 36.48 | 35.94 | 37.46 | 38.81 | 38.24 |
| K ₂ O | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.02 | 0.01 | 0.02 |
| FeO | 2.79 | 4.43 | 11.82 | 0.51 | 0.01 | 1.42 |
| Al ₂ O ₃ | 31.94 | 32.14 | 34.97 | 33.32 | 41.57 | 39.27 |
| MgO | 9.85 | 8.42 | 1.89 | 10.23 | 0.00 | 0.00 |
| CaO | 2.22 | 1.52 | 0.10 | 0.61 | 0.06 | 2.12 |
| TiO ₂ | 0.62 | 0.54 | 0.26 | 0.48 | 0.00 | 0.15 |
| F | 0.36 | 0.25 | 0.30 | 0.16 | 1.07 | 1.62 |
| MnO | 0.01 | 0.01 | 0.12 | 0.00 | 0.02 | 2.50 |
| BaO | 0.04 | 0.04 | 0.00 | 0.08 | 0.02 | 0.00 |
| V ₂ O ₃ | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.02 | 0.03 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.11 | 0.24 | 0.04 | 0.00 | 0.04 | 0.03 |
| 总量 | 85.91 | 85.84 | 87.09 | 85.16 | 83.44 | 87.03 |
| H ₂ O ⁺ | 2.28 | 3.03 | 3.40 | 1.08 | 2.92 | 2.94 |

表 2 不同种类电气石的单位结构式中 X, Y, Z 位置离子占位数

Table 2 Atomic occupation of X, Y, Z sites of different tourmaline samples

| 分析项 | XJ | YN | GX | XJZ | XJF | BXL |
|-----------|------|------|------|------|------|------|
| Si | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| B | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| Na | 0.44 | 0.56 | 0.52 | 0.70 | 0.54 | 0.50 |
| Ca | 0.39 | 0.27 | 0.02 | 0.10 | 0.01 | 0.36 |
| K | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| X 位置总和 | 0.83 | 0.83 | 0.55 | 0.80 | 0.55 | 0.86 |
| Mg | 2.41 | 2.06 | 0.47 | 2.44 | 0.00 | 0.00 |
| Al | 0.18 | 0.23 | 0.88 | 0.29 | 1.56 | 1.26 |
| Fe | 0.38 | 0.61 | 1.65 | 0.07 | 0.00 | 0.19 |
| Ti | 0.08 | 0.07 | 0.03 | 0.06 | 0.00 | 0.02 |
| Mn | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 0.00 | 0.00 | 0.33 |
| Ba | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 0.00 |
| Cr | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| V | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Y 位置总和 | 3.06 | 2.99 | 3.06 | 2.87 | 1.56 | 1.81 |
| Al (Z 位置) | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 | 6.00 |
| F | 0.19 | 0.13 | 0.16 | 0.08 | 0.53 | 0.80 |
| OH | 2.50 | 3.33 | 3.79 | 1.15 | 3.03 | 3.08 |

2.2 电气石物相测定

利用 X' Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪, 对 6 种电气石样品进行物相测定, 所得图谱如图 3 所示。6 种电气石的主要衍射峰与仪器自带的 High-

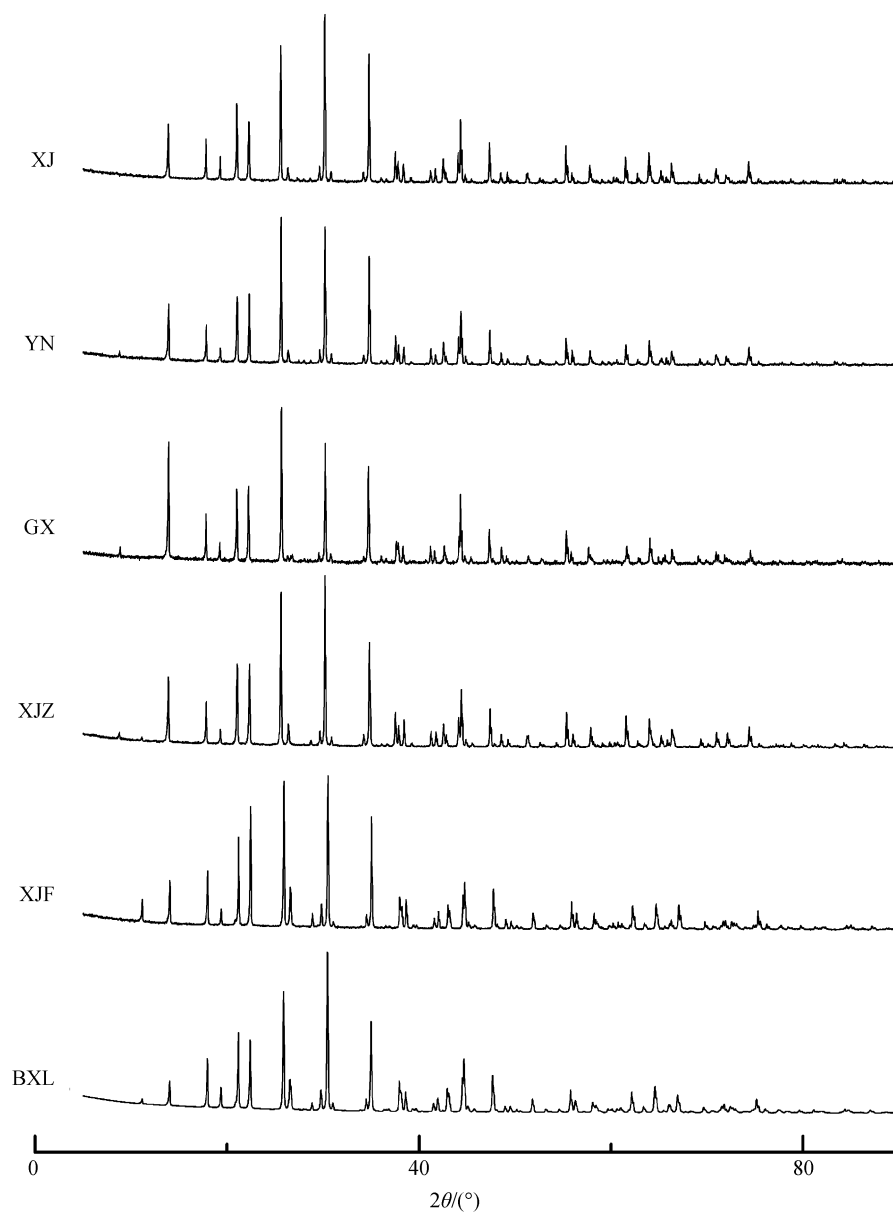


图3 电气石样品X射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of tourmaline samples

表3 电气石样品晶胞参数计算结果

Table 3 Unitcell parameters of investigated tourmaline samples

| 样品 | $a/(\text{\AA})$ | $c/(\text{\AA})$ | $V/(\text{\AA}^3)$ |
|-----|------------------------|-----------------------|------------------------|
| XJ | 15.93923 ± 0.00024 | 7.18430 ± 0.00015 | 1580.6998 ± 0.0467 |
| YN | 15.93107 ± 0.00026 | 7.17865 ± 0.00018 | 1577.8417 ± 0.0500 |
| GX | 15.96440 ± 0.00023 | 7.15824 ± 0.00013 | 1579.9444 ± 0.0449 |
| XJZ | 15.91105 ± 0.00021 | 7.18265 ± 0.00015 | 1574.7558 ± 0.0435 |
| XJF | 15.82567 ± 0.00020 | 7.09359 ± 0.00015 | 1538.5827 ± 0.0423 |
| BXL | 15.86335 ± 0.00021 | 7.10834 ± 0.00013 | 1549.1334 ± 0.0404 |

score 软件数据库中电气石的标准衍射峰吻合,属三方晶系。电气石样品的主要衍射峰在 2θ 角 $10^\circ \sim 80^\circ$ 之间。不同种类电气石样品的衍射峰位置和峰强稍有不同,暗示电气石的结构存在差异。例如,与另外4个样品相比,XJF和BXL在 2θ 角为 $11^\circ \sim 11.5^\circ$ 的位置有明显的[110]衍射峰。

利用仪器自带的Highscore软件对数据进行处理,指标化后利用Unitcell软件^[13]计算晶胞参数,结果如表3所示。可以看出,属于锂电气石的XJF和属于钠锰电气石的BXL,其晶胞参数小于属于黑

电气石的 XJ, YN 和 GX 及属于镁电气石的 XJZ。Fe 的存在对电气石晶胞参数的影响比较大, 与前人的研究结果^[14]相符。

2.3 电气石净化甲醛效果

2.3.1 种类不同、粒度相同的电气石样品净化甲醛效果

这个系列的样品粒度为 4000 目, 分 3 个批次进行测试: 1) XJF; 2) XJZ, BXL 和 GX; 3) YN 和 XJ。表 4 为实验结果的原始数据, 图 4 是种类不同、粒度相同的电气石净化甲醛的效率随时间变化曲线。由于舱体对甲醛有一定的吸附作用, 而达到饱和状态时又发生解吸附作用, 因此空白舱中甲醛浓度随着时间变化有波动。从表 4 和图 4 可以看出, 不同种类的电气石净化甲醛的效率有较大的差别, 样品净化甲醛的能力排序为 XJF>XJZ>XJ>BXL>YN>GX, 即锂电气石净化甲醛的能力最强, 镁电气石次之, 钠锰电气石再次, Fe 含量多的铁电气石最弱。上述结果说明成分的差异对电气石净化甲醛的能力有影响。

电气石在环境治理、水处理和功能材料等方面的运用基础归结于电气石独特的性能, 即电气石微粒两端存在以 *c* 轴轴面为两极的静电场, 使电气石两端具有自由电荷。依据冀志江^[10]提出的电气石

分解甲醛分解机制, 甲醛的分解效率及分解速度取决于电气石表面静电场的强弱, 本文所研究的样品电场强弱排序为 XJF>XJ>XJZ>BXL>YN>GX。

本文研究的不同种类电气石的最大差异来自 Y 位置的离子种类。Hawkins 等^[14]测量了不同种类电气石的热电系数, 证实 Y 位置的离子占位(特别是 Fe²⁺的占位数量)对热电系数有决定性的影响。在 193 K 和 383 K 两个温度下, 电气石的热电系数随 FeO 的含量增加而线性地降低。Ertl 等^[15]计算了 15 种不同种类电气石的多面体扭曲系数, 结果表明, 不同多面体的扭曲系数按照 T 多面体<Z 多面体<Y 多面体<X 多面体的顺序排列, 而 X 多面体的扭曲系数在一定程度上与 Y 多面体的离子种类有关。对于 Y 多面体, Y 位置的金属离子半径越小, 价态越高, 则 YO₆ 八面体的键长扭曲越大。本研究中含 Li⁺的几个样品 Y 多面体的扭曲系数明显高于其他种类的电气石。本文实验结果中, 含 Li⁺的样品 XJF 去除甲醛效果是最优异的; 样品 BXL 中同样含 Li⁺, 但是由于其中含半径较大的 Fe²⁺和 Mn²⁺, 因此去除甲醛的效果不如 XJF; 样品 GX 去除甲醛效果最差, 这与其非常高的 Fe 含量有关。值得注意的是, 在含 Fe 的 4 个样品(XJ, YN, GX 和 XJZ)中, 甲醛净化效果并非严格按 Fe 含量的高低排列(XJZ

表 4 种类不同、粒度相同电气石样品净化甲醛的效果(mg/m³)
Table 4 Ability of formaldehyde purification of different tourmaline samples with the same mesh number (mg/m³)

| 样品 | 项目 | 1 小时 | 4 小时 | 8 小时 | 12 小时 | 24 小时 |
|-----|---------|------|------|------|-------|-------|
| XJF | 空白舱浓度 | 1.22 | 1.27 | 1.25 | 1.53 | 1.34 |
| | 样品舱浓度 | 0.89 | 1.07 | 0.88 | 0.73 | 0.61 |
| | 净化效率(%) | 7.4 | 44.1 | 58.4 | 74.5 | 77.6 |
| XJZ | 空白舱浓度 | 1.37 | 1.25 | 1.35 | 1.44 | 1.28 |
| | 样品舱浓度 | 1.34 | 1.07 | 0.91 | 0.77 | 0.6 |
| | 净化效率(%) | 2.2 | 14.4 | 32.6 | 46.5 | 53.1 |
| BXL | 空白舱浓度 | 1.37 | 1.25 | 1.35 | 1.44 | 1.28 |
| | 样品舱浓度 | 1.35 | 1.06 | 0.99 | 0.75 | 0.69 |
| | 净化效率(%) | 1.5 | 15.2 | 26.7 | 47.9 | 46.1 |
| GX | 空白舱浓度 | 1.37 | 1.25 | 1.35 | 1.44 | 1.28 |
| | 样品舱浓度 | 1.33 | 1.12 | 1.03 | 0.91 | 0.77 |
| | 净化效率(%) | 2.9 | 10.4 | 23.7 | 36.8 | 39.8 |
| YN | 空白舱浓度 | 1.02 | 1.00 | 0.95 | 0.95 | 0.69 |
| | 样品舱浓度 | 0.89 | 0.78 | 0.62 | 0.47 | 0.38 |
| | 净化效率(%) | 12.7 | 22.0 | 34.7 | 50.5 | 44.9 |
| XJ | 空白舱浓度 | 1.02 | 1.00 | 0.95 | 0.95 | 0.69 |
| | 样品舱浓度 | 0.84 | 0.71 | 0.54 | 0.34 | 0.32 |
| | 净化效率(%) | 17.6 | 29.0 | 43.2 | 64.2 | 53.6 |

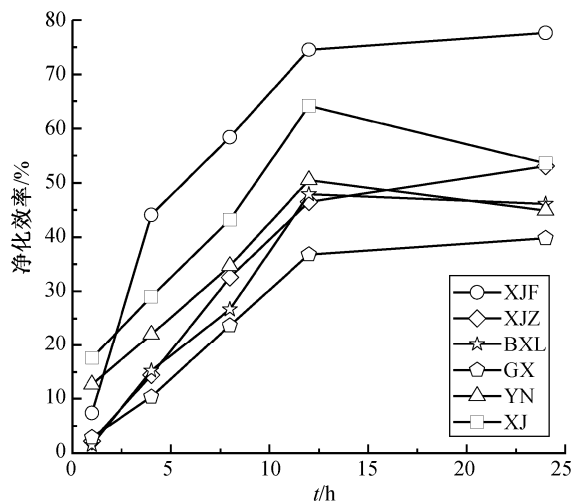


图 4 粒度相同的不同种类电气石净化甲醛的效率
随时间变化曲线
Fig. 4 Variations of formaldehyde purification efficiency
of different tourmaline samples vs. time

的Fe含量低于XJ,但净化甲醛的效果稍弱于XJ),推测可能与Fe离子的价态有关(电子探针无法区分Fe的离子价态,因此所有Fe按 Fe^{2+} 计算)。这表明Y位置离子占位不同引起的Y多面体的扭曲程度对电气石表面静电场的强弱有重要影响。

2.3.2 不同粒度、相同种类电气石(XJF)净化甲醛效果

这个系列的样品(XJF)分两次进行检测: 1) 2000目和3000目; 2) 5000目和6250目。4000目的数据

来自2.3.1节的实验。表5为实验结果的原始数据,图5是不同粒度电气石去除甲醛的效率随时间变化曲线。

从图5可以明显地看出,电气石粒度越小,对甲醛的净化效率越高。将电气石加工成超细微粉,不会对电气石的热释电或自发极化性能产生负面影响。电气石粒度越小,表面积越大,同一时间有越多的电荷与甲醛分子接触,分解甲醛的速率越快。Nakamura等^[3]研究电气石的电学性能后给出一个

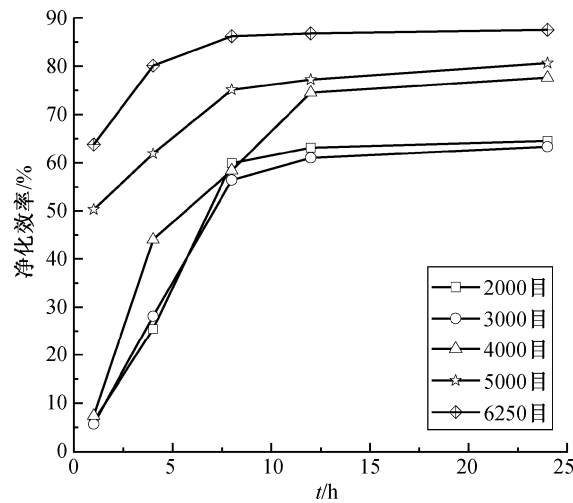


图 5 不同粒度的电气石样品 XJF 净化甲醛的效率
随时间变化曲线
Fig. 5 Variations of formaldehyde purification efficiency of
XJF sample with different mesh number vs. time

表 5 相同种类不同粒度电气石去除甲醛效果(mg/m^3)
Table 5 Ability of formaldehyde purification of XJF sample with different mesh number (mg/m^3)

| 样品 | 项目 | 1 小时 | 4 小时 | 8 小时 | 12 小时 | 24 小时 |
|--------|---------|------|------|------|-------|-------|
| 2000 目 | 空白舱浓度 | 1.59 | 1.49 | 2.02 | 1.87 | 1.66 |
| | 样品舱浓度 | 1.49 | 0.11 | 0.81 | 0.69 | 0.59 |
| | 净化效率(%) | 6.3 | 25.5 | 59.9 | 63.1 | 64.5 |
| 3000 目 | 空白舱浓度 | 1.59 | 1.49 | 2.02 | 1.87 | 1.66 |
| | 样品舱浓度 | 1.5 | 1.07 | 0.88 | 0.73 | 0.61 |
| | 净化效率(%) | 5.7 | 28.2 | 56.4 | 61.0 | 53.1 |
| 4000 目 | 空白舱浓度 | 1.22 | 1.27 | 1.25 | 1.53 | 1.34 |
| | 样品舱浓度 | 0.89 | 1.07 | 0.88 | 0.73 | 0.61 |
| | 净化效率(%) | 7.4 | 44.1 | 58.4 | 74.5 | 77.6 |
| 5000 目 | 空白舱浓度 | 1.49 | 1.81 | 1.89 | 1.67 | 1.44 |
| | 样品舱浓度 | 0.74 | 0.69 | 0.47 | 0.38 | 0.28 |
| | 净化效率(%) | 50.3 | 61.9 | 75.1 | 77.2 | 80.6 |
| 6250 目 | 空白舱浓度 | 1.49 | 1.81 | 1.89 | 1.67 | 1.44 |
| | 样品舱浓度 | 0.54 | 0.36 | 0.26 | 0.22 | 0.18 |
| | 净化效率(%) | 63.8 | 80.1 | 86.2 | 86.8 | 87.5 |

经验公式, 在距离电气石 $r(\mu\text{m})$ 处, 粒度为 $a(\mu\text{m})$ 的电气石的电场强度按 $E=E_0/(a/r)^3$ 的规律减小, 其中 $E_0=10^7\text{ V/m}$ 。这从另一个方面证实, 粒度对电气石的电学性能有影响, 粒度越小, 电学性能越好。

3 结论

本文利用电子探针和 X 射线衍射仪, 分析来自新疆(XJ, XJZ, XJF)、云南(YN)、广西(GX)和巴西(BXL)4个产地的6种电气石样品的成分及结构差异, 并研究种类不同、粒度相同的电气石以及种类相同、粒度不同的电气石对甲醛的净化能力, 得到如下主要结论。

1) Fe 的存在对电气石的晶胞参数存在影响, Fe 含量多的铁-镁电气石系列的晶胞参数明显大于不含 Fe 的锂电气石及钠锰电气石。

2) 不同种类电气石净化甲醛的效果存在比较大的差异。本文研究的6种不同电气石样品, 24小时净化甲醛的效率排序为 $\text{XJF} > \text{XJ} > \text{XJZ} > \text{BXL} > \text{YN} > \text{GX}$, 即属锂电气石的 XJF 具有最优的净化甲醛性能, 而 Fe 含量最高的 GX 净化甲醛性能最弱, 说明成分差异对电气石净化甲醛的能力有影响, 推测其原因与 Y 位置离子占位引起的 Y 八面体扭曲有关。在含 Fe 的4个样品(XJ, YN, GX 和 XJZ)中, 甲醛净化效果并非严格按照 Fe 含量的多少排列, XJZ 的 Fe 含量低于 XJ, 但其净化甲醛的效果稍弱于 XJ, 推测可能与 Fe 离子的价态有关。

3) 粒度不同的样品 XJF 净化甲醛的实验证实, 粒度越小, 去除甲醛的效果越好。在实际应用中, 可以通过降低电气石的粒度来达到提高电气石电学性能的目的。

参考文献

- [1] Hamburger G E, Buerger M J. The structure of tourmaline. *American Mineralogist*, 1948, 33: 532-540
- [2] 赵珊茸, 边秋娟, 凌其聪. 结晶学与矿物学. 北京: 高等教育出版社, 2004
- [3] Nakamura T, Kubo T. Tourmaline group crystals reaction with water. *Ferroelectrics*, 1992, 137(1): 13-31

- [4] Guerra D L, Oliveira S P, Silva E M, et al. Adsorption of uranyl on beryl and tourmaline: kinetics and thermodynamic investigation. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 102/103: 25-31
- [5] Wang Cuiping, Liu Jingting, Zhang Zhiyuan, et al. Adsorption of Cd(II), Ni(II), and Zn(II) by tourmaline at acidic conditions: kinetics, thermodynamics, and mechanisms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(11): 4397-4406
- [6] 王晶晶, 叶章基. 新型环保电气石材料应用于防污涂料中的可行性研究. *材料开发与应用*, 2013, 28(1): 49-55
- [7] 张志湘, 冯安生, 郭珍旭. 电气石的自发极化效应在环境与健康领域的应用. *中国非金属矿工业导刊*, 2003, 31(1): 47-49
- [8] 胡应模, 陈旭波, 汤明茹. 电气石功能复合材料研究进展及前景展望. *地学前缘*, 2014, 21(5): 331-337
- [9] 高如琴, 黄豆豆, 程萌, 等. 电气石-硅藻土基内墙砖的制备及室内甲醛净化. *硅酸盐通报*, 2012, 31(6): 1449-1452
- [10] 翼志江. 电气石自极化及应用基础研究[D]. 北京: 中国建筑材料科学院, 2003
- [11] Donnay G. Structural mechanism of pyroelectricity in tourmaline. *Acta Crystallographica*, 1997, 33: 927-932
- [12] Hawthorne C, Henry D J. Classification of the minerals of the tourmaline group. *Eur J Mineral*, 1999, 11: 201-215
- [13] Holland T J B, Redfern S A T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, 1997, 61: 65-77
- [14] Hawkins K D, Mackinnon I D R, Schneeberger H. Influence of chemistry on the pyroelectric effect in tourmaline. *American Mineralogist*, 1995, 80: 491-501
- [15] Ertl A, Hughes J M. Polyhedron distortions in tourmaline. *The Canadian Mineralogist*, 2002, 40: 153-162