

偏高岭土合成 4A 沸石机理的研究

王 建 董家禄 刘 杨 须沁华*

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

用 XRD、FT-IR、ICP、SEM、化学分析等方法研究了偏高岭土合成 4A 沸石的晶化反应机理。偏高岭土在 NaOH 溶液中部分溶解, 且结构迅速转变为偏高岭土^{*}, 并伴有硅铝酸钠凝胶形成。偏高岭土^{*}也不断在碱液的作用下凝胶化, 生成的凝胶进一步再转变为 4A 沸石, 这两个过程在大部分反应时间里是同时进行的, 直到晶化结束。液相参与凝胶、4A 沸石前驱及晶核等的形成和 4A 沸石的成长。偏高岭土^{*}的凝胶化速度是整个晶化过程的决定步骤, 该晶化过程极易形成大量聚晶。

关键词: 4A 沸石 合成 偏高岭土 碱处理 晶化机理

分类号: P426.2

随着洗涤剂助剂三聚磷酸钠的大量使用所造成的河流、湖泊的富营养化问题已引起人们的关注。自 70 年代起, 世界各国都在寻找其代用品, 其中以 4A 沸石为最佳。用高岭土合成 4A 沸石, 自 60 年代末就屡有报道^[1~3]。由于高岭土的化学成分和 4A 沸石的非常相近, 故可令其先在高温处理下转化为无定形活性硅铝源 (即偏高岭土, 化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), 然后再在碱性条件下, 水热处理后转化为 4A 沸石。该法的特点为原料价廉易得、工艺简单, 有助于降低洗涤剂用 4A 沸石的生产成本。但对该方法晶化反应机理的研究, 近年来才有所报道^[4~7], 主要为 Rocha 等^[4]认为偏高岭土在碱液中缓慢溶解, 形成含 SiO_3^{2-} 、 SiOH 基团和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的溶液, 随后进一步缩合成硅铝酸钠凝胶, 再在一定条件下形成 4A 沸石的晶核前驱, 晶核前驱再直接通过结构重排转变为 4A 沸石。目前的文献对偏高岭土碱处理合成 4A 沸石过程中的物种形态变化等细节问题有了一定认识, 但对整个晶化过程的认识却较笼统, 更没有讨论高岭土法晶化机理对 4A 沸石产品所造成的影响, 而我们发现高岭土法合成 4A 沸石在许多方面与全合成法 (即传统的凝胶水热合成法) 有较大差异, 例如: 高岭土法产品粒度不易改善; 产品晶貌和全合成产品有较大差异, 高岭土法的产品几乎都是聚晶, 且晶体棱角分明, 全合成产品单晶较明显, 且晶体圆滑少棱角; 高岭土法产品的钙离子交换速率略低于全合成产品, 等等。另外, 目前文献所涉及的晶化条件也不够全面 (例如只涉及到静态、中温、高碱度等晶化条件)。为此, 我们采用动态、低温、低碱度等实验条件从整体角度来进一步研究高岭土法的晶化反应机理, 为解释该法与全合成法的产品差异及改善高岭土法的产品质量提供理论依据。

1 实验部分

取一定量高岭土原粉 (325 目, 安徽烈山煤系高岭土) 于 800 °C 下焙烧 1~2 hr, 使之转变为无定形偏高岭土 (也即脱水高岭土), 冷却后置于烧瓶内, 按 $2\text{N a}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 80\text{H}_2\text{O}$ 的

收稿日期: 1999 03 08。修改稿日期: 1999 09 06。

国家科委 863 项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 王 建, 男, 26 岁, 硕士; 研究方向: 沸石合成。

配比补加水和 NaOH, 在 60 °C 下进行水热晶化, 同时加以搅拌, 然后每间隔一定时间后取样进行固、液相分析。

XRD 采用日本 Rigaku 公司 D/ Max-RA 旋转阳极粉晶 X 射线衍射仪测定, 并计算出样品的相对结晶度 (以山东铝厂产 4A 沸石结晶度为 100%)。FT-IR 采用美国 Nicolet 公司 170SX FT-IR 仪测定 (KBr 压片)。采用化学分析法进行固相成分分析。ICP 分析母液系用美国 Jarrell-Ash 公司 1100 等离子直读光谱仪进行。SEM 采用日本 Jeol 公司 JSM-6300 扫描电镜拍摄。

2 结果与讨论

2.1 XRD

从图 1 晶化动力学曲线可以看出样品的晶化完成时期是随晶化温度的升高而迅速缩短,

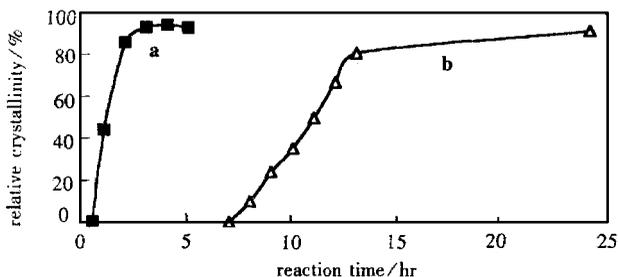


图 1 晶化动力学曲线

Fig. 1 Kinetic curve of crystallization a: 90°C b: 60°C

因此在 60 °C 时, 由于晶化期较长, 可有利于晶化过程的研究。图 2 中 a 为纯化学试剂硅酸钠溶液和偏铝酸钠溶液按相同反应配比混合得到的硅铝酸钠凝胶的 XRD 谱线, 该谱线不受存放时间、硅铝比等的影响。b 为反应原料偏高岭土的 XRD 谱线, c~h 为 60 °C 时不同反应时间反应物固相的 XRD 谱线。从 b~h 可看出反应物固相由无定形偏高岭土逐渐转变为 4A 沸石, 在无定形阶段, 无定形包峰从反应一开始就逐渐向高角度移动且峰形变宽。通过和硅铝酸钠凝胶的 XRD 谱线相比较, 可以看出偏高岭土包峰向高角度移动可能是在碱液的作用下生成了硅铝酸钠凝胶的缘故, 而峰形变宽则可能是仍有部分偏高岭土存在。实际上, Rocha 等^[4]的研究表明偏高岭土中的铝物种 (或称为铝基质) 和硅物种 (或称为硅基质) 对碱液的反应活性有很大的差异, 其中铝物种 (主要为五、六配位) 能在很短反应时间内变为四配位, 而硅物种则对碱液呈明显的反应惰性。部分四配

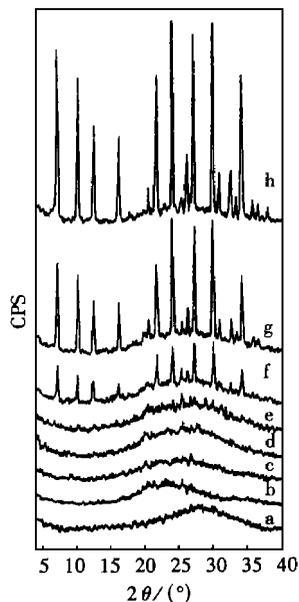


图 2 样品的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the samples

- a: sodium aluminosilicate b: metakaolinite
- c: metakaolinite reacted for 2hr d: 4hr
- e: 8hr f: 9hr g: 10hr h: 12hr

位的铝物种和少部分活化的硅物种能在 NaOH 溶液的作用下缩合形成 Si/Al= 1 的硅铝酸钠凝胶, 而剩余的四配位的铝物种和未活化的硅物种仍以类似于偏高岭土的形式存在, 我们称其为偏高岭土*, 它会随内部硅物种的不断缓慢活化而进一步凝胶化, 硅物种的活化速度决定整个晶化动力学。在图 2c~ h 的过程中一直能看到不同于偏高岭土和硅铝酸钠凝胶的无定形物质峰包, 这可能就是偏高岭土* 和硅铝酸钠凝胶的混合物。

2.2 FT-IR

由图 3 可以看出, 由高岭土焙烧转变为偏高岭土时, 其骨架振动出现偏高岭土的特征峰 (1080cm^{-1} 、 815cm^{-1} 、 460cm^{-1})^[4-6], 随着水热反应 (温度为 60°C) 的进行, 偏高岭土的特征峰在反应 2hr 时几乎全部消失, 此时出现了硅铝酸钠凝胶的特征峰 (990cm^{-1} 、 850cm^{-1} 、 720cm^{-1} 、 590cm^{-1} 、 460cm^{-1})^[4-6]。需要指出的是, 偏高岭土的 Si-O 伸缩振动 (1080cm^{-1}) 迅速转变为硅铝酸钠凝胶的 Si-O 伸缩振动 (990cm^{-1}) 是由于偏高岭土的铝物种 (主要为五、六配位) 迅速转变为四配位所造成的^[4-5], 再加上偏高岭土铝物种的特征峰 (815cm^{-1})^[5] 很快消失, 都证实了铝物种的活性很高。至于尚未形成凝胶的四配位的铝物种和未被碱液活化的硅物种 (四配位), 它们的振动特征峰可能隐藏于硅铝酸钠凝胶的特征峰中而未显露出来。随着反应继续进行, 8hr 时出现了微弱的 A 型沸石的特征峰, 接着凝胶的特征峰不断移动、消失, 最后出现了 4A 沸石的特征峰 (1005cm^{-1} 、 660cm^{-1} 、 555cm^{-1} 、 465cm^{-1})^[4-6]。由此可见, 晶化过程是偏高岭土先转变为硅铝酸钠凝胶, 随后硅铝酸钠凝胶再转变为 4A 沸石。

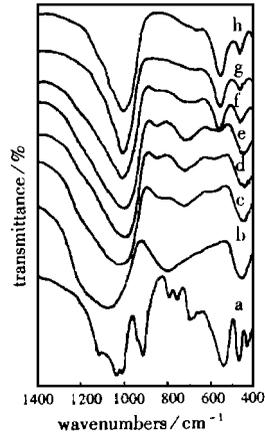


图 3 样品的 FT-IR 谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of the samples
a: kaolin b: metakaolinite
c: metakaolinite reacted for 2hr
d: 6hr e: 8hr f: 10hr g: 12hr
h: 24hr

2.3 固相成分分析

图 4a 为反应物固相硅铝比 ($2\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) 随反应时间的变化, 从图中可以看出固相硅铝比始终恒定, Rees 等^[5] 也得到类似的结果并认为这是由于偏高岭土转变为凝胶以及凝胶转变为 4A 沸石都是缓慢且同时进行所致。图 4b 为反应物固相钠铝比 ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) 随反应时间的变

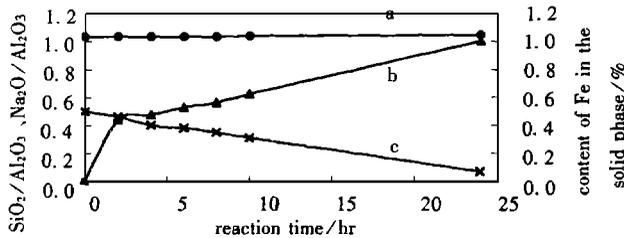


图 4 60°C 反应物固相成分变化
Fig. 4 Variation of the composition of the solid phase reactant at 60°C
a: $2\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ b: $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ c: impurity Fe

化,可以看出固相钠铝比随时间而不断升高,即固相 Na_2O 的含量不断增加,说明 NaOH 在反应中不断由液相向固相转移而形成硅铝酸钠凝胶,由于凝胶和 4A 沸石的钠铝比都是 1,而偏高岭土却不含 Na_2O ,因此,图 4b 反映了在整个反应过程中固相始终有一定量只含硅铝成分的物质,又由于 FT-IR 和 XRD 谱图显示 2hr 以后几乎无偏高岭土存在,因此,我们认为这只能是偏高岭土* 的存在。在反应最初的两小时,钠铝比上升很快,2hr 时达 0.46。此时,FT-IR 谱图上偏高岭土的特征峰已消失,根据钠铝比可推算出此时固相约有 46% 是硅铝酸钠凝胶,那么剩下的就应该是偏高岭土*。接下来固相钠铝比继续缓慢上升,反应 8hr 时达 0.56,此时 XRD 谱图显示固相出现了 4A 沸石晶相,根据图 4b 和图 3 可知固相内部的偏高岭土* 继续转变为凝胶,而形成的凝胶又不断地转变为 4A 沸石,直到晶化达完成。可见当偏高岭土的一半左右转变成凝胶时,4A 沸石就开始形成,且凝胶化的速度和 4A 沸石的生长速度大体相当^[4]。总之,偏高岭土碱处理合成 4A 沸石的一个显著特点就是偏高岭土* 的凝胶化和凝胶转变为 4A 沸石这两个过程,在大部分反应时间里是同时进行的,在以往文献中也有类似的报道^[4-6]。

2.4 母液成分分析

由图 5 可以看出,母液中 Si、Al 浓度在反应最初 2hr 内迅速上升,2hr 时达到最大值,此时固相溶解达平衡,液相达饱和。也可能由于固相颗粒物表面凝胶化而阻止了进一步的溶解。在

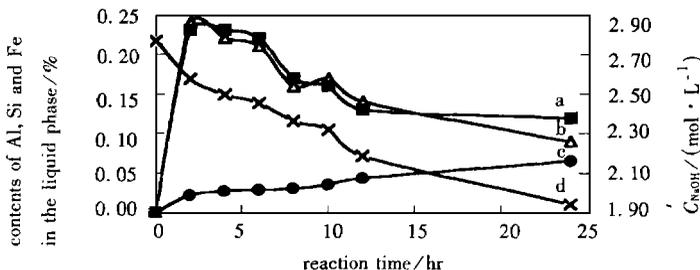


图 5 60°C 反应母液成分变化

Fig. 5 Variation of the composition of the liquid phase of the reaction at 60°C
a: Al b: Si c: Fe d: concentration of NaOH

随后的一段时间里(约 4hr) Si、Al 浓度基本保持不变,当反应 6hr 时, Si、Al 浓度开始迅速下降,8hr 时由 XRD 测试可知出现了微量 4A 沸石,可见,液相 Si、Al 组成可能是参与了 4A 沸石前驱及晶核的形成。Rocha 等^[4]的研究比较明确地证实了这一点。在以后的反应时间里, Si、Al 浓度仍不断缓慢下降直到晶化结束。此外,母液中由固相颗粒物溶出的杂质铁(用络合剂络合以防止其生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀)随反应时间而不断升高(如图 5c 所示),而固相中杂质铁却在持续下降(如图 4c 所示),再加上图 5d 显示液相 NaOH 持续减少,都充分说明了在凝胶完全转变为 4A 沸石的过程中,液相继续起着重要作用,即液相参与了 4A 沸石的成长过程。目前的文献还不能确证在晶化过程中是否会有偏高岭土* 或凝胶固相直接转晶为 4A 沸石。我们以偏高岭土中的杂质铁为示踪剂,发现其在反应中不断从固相转移至液相,到晶化结束时绝大部分都已溶出,少量剩余的能以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式沉积于产品表面,这也能说明固相转晶的可能性不大,即使有也只占很小的一部分。因为若主要为固相转晶存在,则应有相应量的杂质铁被包裹于产品之中。

2.5 SEM

由图 6 可以看出,晶化温度为 60°C 时,8hr 以前固相观察到的是无定形颗粒物;8hr 时,在

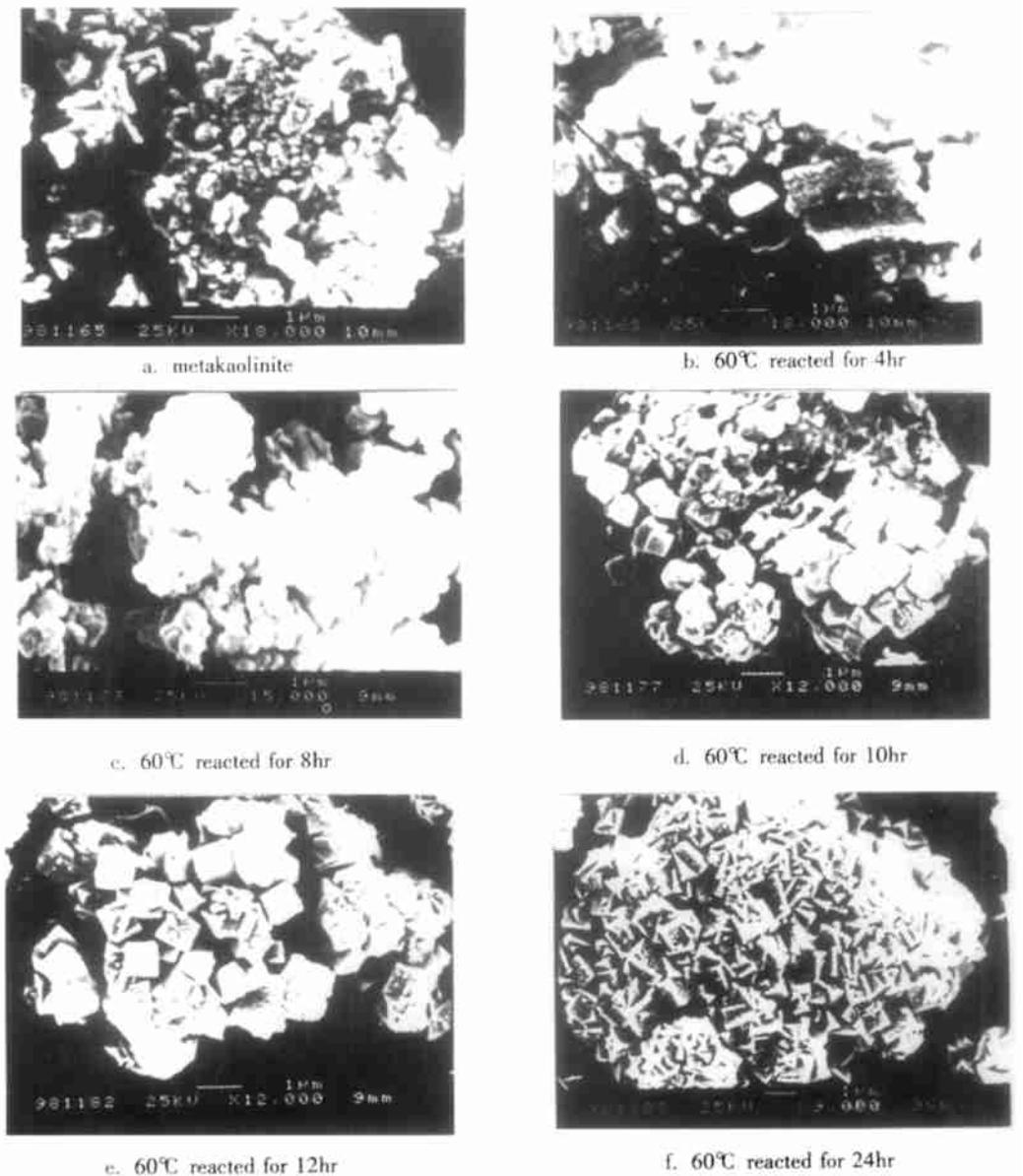


图 6 样品的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of the samples

无定形凝胶颗粒上出现了较模糊的 A 型沸石微晶; 在 10hr 时, 出现了清晰的比较分散的正方形的 A 型沸石附着于无定形凝胶颗粒上, 同时也能观察到许多由多个 A 型沸石晶体聚集在一起的聚晶, 随着晶化的进行, 聚晶的数量越来越多。到反应 12hr 后, 看到的几乎都是聚晶, 如图 6e、f 所示。我们认为生成大量聚晶的原因主要是偏高岭土*的凝胶化和凝胶变为 4A 沸石这两个过程在大部分反应时间里是同时进行的, 也就是在凝胶表面出现了大量 4A 沸石晶核同时快速生长且由于凝胶量不足而相互交叉生长到一起。

2.6 晶化机理

综上所述, 偏高岭土碱处理合成 4A 沸石的晶化机理可描述为, 偏高岭土在 NaOH 溶液中

部分溶解,同时受碱液作用迅速转变为偏高岭土^{*},并伴有硅铝酸钠凝胶形成。偏高岭土^{*}也不断在碱液的作用下凝胶化,形成的凝胶在液相的参与下形成 4A 沸石的前驱和晶核,前驱和晶核继续在液相的参与下成长为 4A 沸石,同时消耗了凝胶相,这样又促使偏高岭土^{*}的进一步凝胶化,即偏高岭土^{*}的不断凝胶化和凝胶转变为 4A 沸石是同时进行的,这样的过程一直持续到反应物全部转变为 4A 沸石。偏高岭土^{*}的凝胶化速度决定整个晶化过程的速率,该晶化过程极易形成大量的聚晶。

正是由于高岭土法合成 4A 沸石具有上述不同于全合成法的晶化机理,这就造成了高岭土法合成 4A 沸石在许多方面与全合成法有较大差异。如高岭土法合成的 4A 沸石粒度不易改善,产品几乎都是聚晶,且晶体棱角分明,钙离子交换速率较慢,等等。而全合成法从反应一开始就全部是凝胶,充足的凝胶为晶化提供充足的硅、铝结构单元使得产品几乎都是单晶,自然产品粒度较好且易改善,性能也较好。

参 考 文 献

- [1] Hiroshi Takahashi, Yoichi Nishimura *Nippon Kagaku Zasshi*, **1967**, **88**, 528.
 [2] Breck D. W. *Zeolite Molecular Sieves-Structure, Chemistry and Uses*, Wiley: New York, **1974**, p313~ 320, 731~ 738.
 [3] Costa E, Lucas A, Uguina M.A., Ruiz J. C. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, **27**, 291.
 [4] Rocha J, Kllnowski J, Adams J. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, **87**, 3091.
 [5] Rees L, Chandrasekhar S. *Zeolites*, **1993**, **13**, 524.
 [6] Madani A, Aznar A, Sanz J, Serratos J.M. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**, 760.
 [7] Murat M, Amokrane A, Baastide J. P., Montanaro L. *Clay Minerals*, **1992**, **27**, 119.

Studies on the Mechanism of Synthesis of Zeolite 4A from Metakaolinite

WANG Jian DONG Jia-Lu LIU Yang XU Qir-Hua

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

XRD, FT-IR, ICP, SEM and chemical analysis have been used to examine the mechanism of the synthesis of zeolite 4A from metakaolinite. When metakaolinite treated with NaOH solution, it is rapidly converted into metakaolinnite^{*}. The processes of gelation of metakaolinnite^{*} and the crystallization of zeolite 4A from such gel are slow and simultaneous till the end of the crystallization. Liquid phase all takes an active part in the gelation of metakaolinnite^{*}, the formation of zeolite precursor and nucleation and the growth of zeolite 4A. The step that determines the rate of the zeolite crystallization process is the gelation of metakaolinnite^{*}. This crystallization process of zeolite 4A from metakaolinnite easily leads to form large numbers of polycrystals.

Keywords: zeolite 4A synthesis metakaolinnite crystallization mechanism
alkaline treatment