

微波法煅烧高岭土及合成洗涤剂 4A 沸石

陈 晶 孙德坤* 董少春 黄 明 须沁华

(南京大学化学化工学院, 南京 210093)

本文用微波法煅烧高岭土并合成 4A 沸石。与传统高温热处理法相比,微波法煅烧的高岭土其活化深度好,增白程度高,粒度细,能耗大为降低,显示了明显的优越性。

本文还采用煅烧后的活性高岭土为原料,在微波辐射下进行 4A 沸石的合成,并用 XRD、DTA、SEM、白度计、钙离子交换度等进行表征。与传统水热处理法相比,微波法所得样品在结晶度、白度和钙离子交换能力方面均显优势,且大大地加快了沸石晶化反应速率。经动力学处理,发现微波法合成 4A 沸石的晶核形成及晶体成长的表观活化能均有所下降,说明微波辐射能促进新相的形成,加快整个晶化反应速率。

关键词: 微波 合成 4A 沸石

分类号: O613.72

传统的洗涤剂三聚磷酸钠(STPP)的大量使用,引起水质过肥化,藻类植物生长过旺,导致环境污染,破坏生态平衡。欧美许多国家已纷纷禁止或限制 STPP 在洗涤剂中的使用。一个好的洗涤剂要求对钙镁离子有较好的交换速率和交换能力,对人体无毒害无刺激,洗涤后不附着于织物上,不损害织物纤维。废水无污染,无腐蚀,无堵塞,不影响洗涤剂其它组分的配伍。与其它无磷洗涤剂相比,4A 沸石由于具有一定的钙离子络合能力,具有良好的表面吸附能力,其能力是 STPP 的五倍。具有抗再沉积性能,能为油脂、染料提供沉积表面,从而避免这些物质在织物上的再沉积。具有较好的热稳定性和分散性能。不污染环境,对人体无毒害、无刺激。其原料资源丰富,成本低廉。目前已成为 STPP 的主要代用品^[1]。

从天然粘土获取活性硅铝成份可大大降低生产成本,方法有酸处理法(对蒙托土)、高温热处理法(对高岭土)。前者对残余废酸的后处理麻烦,后者是固固反应,除铁增白,工艺简单。对合成 4A 沸石而言,若选用高岭土,无需外加硅源及铝源,成本低廉,前景看好。用微波辐射方法合成沸石分子筛能大大缩短所需反应时间^[2]。本文采用微波高温热处理法,加快了反应速度,大大降低了能耗。煅烧后的活性硅铝成份的白度和粒度指标均比传统法高,更有利于工业化大规模生产。

4A 沸石的合成从硅铝原料的来源分为全合成法和半合成法^[3~8],前者从化工原料偏铝酸钠和水玻璃混合成胶晶化,后者以天然粘土为原料。本文用含硅铝成份 1:1 的高岭土(煤矸石)为原料在微波煅烧去杂、增白后直接用微波法合成 4A 沸石。经 XRD、DTA、SEM、白度、钙离子交换度测试,与传统水热合成法相比,其 4A 沸石的结晶度、白度、钙离子交换度等指标均有提高。并对其晶化动力学作了初步分析,发现晶核形成及晶体成长的表观活化能均有所下降,这可能就是微波法能加快反应速率的原因。

收稿日期:2000-03-03。收修改稿日期:2000-04-18。

国家 863 项目。

* 通讯联系人。

第一作者:陈 晶,男,30 岁,硕士;研究方向:微波化学。

1 实 验

1.1 微波煅烧高岭土

将一定量的高岭土(安徽淮南煤矸石)粉碎后过筛至 280 目,按一定比例加入除铁剂 $\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$ 或 $\text{NaCl}_{(s)}$ 等,混合均匀后分别置于两个带盖的小坩埚中。一份进行传统热处理,放入功率为 2000W 的马弗炉中,以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率升至 700°C ,保温 2 小时。另一份置于盛有热载体的大坩埚中,然后置于单模行波式微波炉内,先控制微波功率为 450W,20min,后用 800W,10min 煅烧,进行除铁增白活化处理。

1.2 微波合成 4A 沸石

原料配比为: $3\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2 : 93\text{H}_2\text{O}$,另加 0.5% 络合除铁剂三乙醇胺(分析纯)。

传统水热处理法:在 250mL 三颈瓶中,按上述配比,加 NaOH 与水,在 50°C 下搅拌溶解后,加入经微波辐射增白活化后的高岭土样,升至一定的温度,搅拌晶化 4~5 小时后,进行过滤、洗涤、烘干。

微波法:原料配比同上,将配料置于锥形瓶中后,放入 ER-692 型微波炉中,控制一定的晶化温度和晶化时间。将产品过滤、洗涤、烘干。

1.3 样品的物性表征

XRD:采用日本 Rigaku 公司 D/MAX- γ AX 射线衍射仪测定(Cu 靶 $K\alpha$ 线,管压 40kV,管流 50mA)。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%)。

TGA-DTA:在 TAInst2100DTA-TGA 热重仪上测试,升温范围:从室温到 1100°C ,升温速率 $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

SEM:在日本 Jeol 公司 JSM-6300Scanning Microscope 仪上拍摄。

钙离子交换度的测定:采用钙离子选择性电极(ISE)。在上海雷磁仪器厂 PXS-215 型离子活度计上进行。每次称取 0.070g 经室温恒湿的沸石样品,置于标准 CaCl_2 溶液中。自动记录钙离子交换量 $\text{mg}(\text{CaCO}_3) \cdot \text{g}^{-1}$ 干沸石。

2 结果与讨论

2.1 微波法煅烧高岭土结果分析

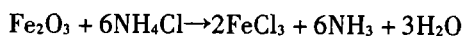
高岭土煅烧前后的 XRD 谱图如图 1 所示。由图可见,微波煅烧 30 分钟与传统高温热处理 3 小时(升温 1 小时,恒温 2 小时)可获得相同的活化深度。高岭土的晶相结构完全破坏,所获得的无定形活性硅铝的增白效果和粒度分布见表 1 所示:

表 1 煅烧高岭土的结果比较

Table 1 Data of Samples Calcined by two Methods

	whiteness before calcination	time of calcination	whiteness after calcination	energy consumption
	WR457%		WR457%	
traditional method	59.8	3 hours	86.4	100%
microwave method	59.8	0.5 hour	88.3	15%

除杂增白剂 NH_4Cl 的增白反应为:



除去红色 Fe_2O_3 后产物 FeCl_3 在 315°C 呈汽相挥发,从而达到增白效果。

从表 1 可见,微波煅烧样品的白度比传统法高出近 2 个百分点,说明微波辐射能促进上述

表 2 4A 沸石的物性指标

Table 2 Physical and Chemical Properties of 4A Zeolite

	relative crystal-	whiteness	particle size distribution	Ca ²⁺ exchange capacity	synthesis time/min
	linity / %		< 4 μm / %	mg (CaCO ₃) / g zeolite	
traditional method	> 95	88	80.5	305	240
microwave method	> 95	90	90.2	310	20

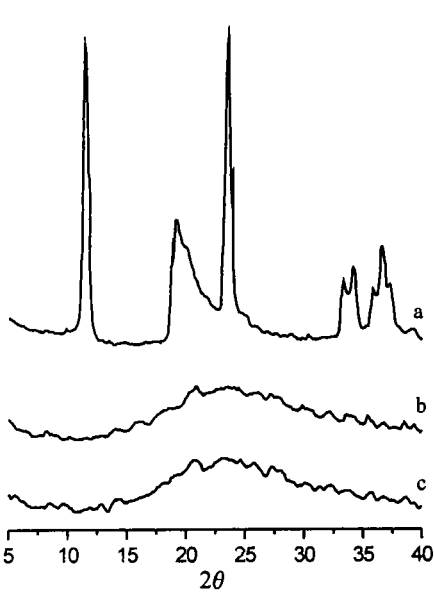


图 1 煅烧前后高岭土 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Kaolinite calcined by different method
a: Kaolinite before calcination
b: traditional calcination
c: microwave calcination

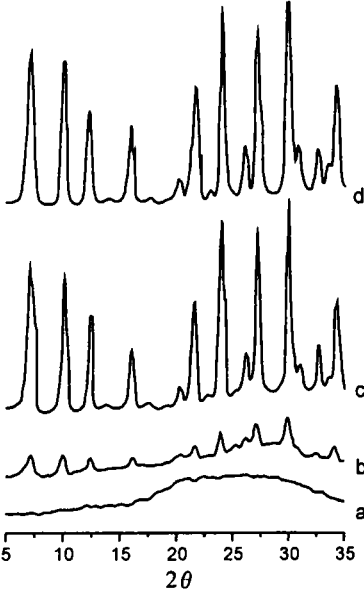


图 2 微波晶化的 4A 沸石 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of zeolite 4A synthesized under microwave radiation
a: calcined Kaolinite sample
b: sample crystallized for 10 min
c: sample crystallized for 20 min
d: standard zeolite 4A sample

增白反应转化，提高转化率及除 Fe 增白的效率。这是微波辐射对某些化学反应的共同特征之一(见表 2)。

微波煅烧的粒度分布比传统法要小，这也是微波辐射对一般反应粒度影响的又一特征。从煅烧所用时间和能耗角度来看，节能幅度可达 85%，这为今后工业化生产提供了可喜前景。

2.2 微波合成 4A 沸石的表征

2.2.1 微波合成 4A 沸石的 XRD 及 TGA-DTA

XRD 及 TGA-DTA 谱图如图 2 及 3 所示。由图 2 可见，微波合成的 4A 沸石产品

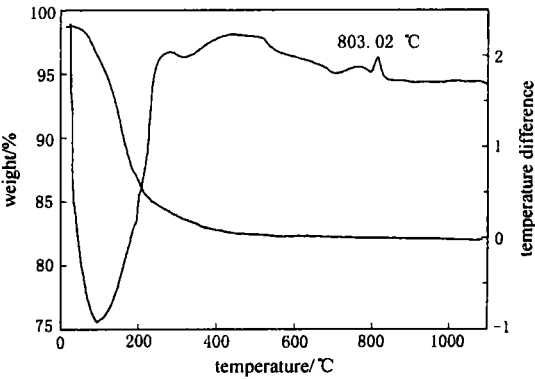


图 3 微波合成 4A 沸石的 TG-DTA 谱图
Fig. 3 TG-DTA pattern of 4A sample synthesized by microwave radiation

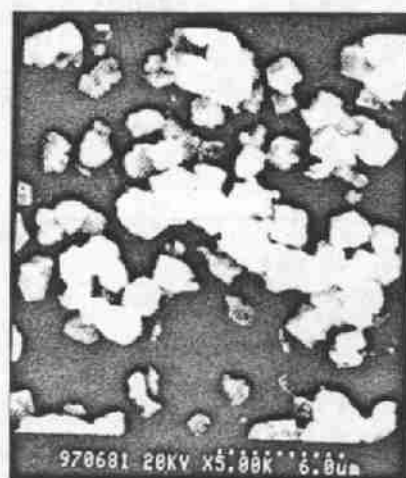
的XRD谱图与其标准谱图完全吻合。TGA-DTA图上有一个803.2℃的放热峰值,这是4A沸石的晶格破坏特征峰。

2.2.2 微波合成4A沸石其它物性表征

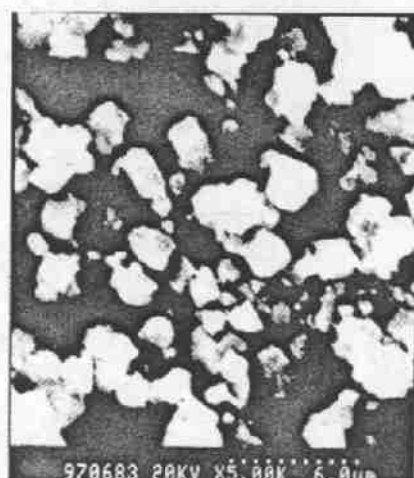
微波合成4A沸石的其它物性与传统水热合成法相比,如表2所示。

从表2可见。在原料配比相同时,微波法合成的4A沸石各项物性指标与传统水热法相比均有一定优势,其相对结晶度(以山东铝厂产4A沸石为标准)二者相仿。由于结晶纯度好,所以其钙离子交换量较高。这是洗涤剂的一项重要指标。另外,影响洗涤剂外观色彩的白度指标,微波法也高出2个百分点。说明微波辐射对三乙醇胺的络合除铁反应也有促进作用。微波产品的颗粒度在4μm以下的百分含量,明显高于传统法,这是微波辐射的另一特征,反映在微波辐照下合成产品的颗粒度均比传统法为细。

4A沸石的扫描电镜(SEM)如图4所示。由图4可见,微波法合成的4A沸石颗粒大小比传统法更为规则均匀。



(a)



(b)

图4 两种方法合成的4A沸石产品的SEM照片

Fig. 4 SEM patterns of Zeolites 4A

a: microwave method b: traditional method

2.2.3 晶化动力学

微波法合成4A沸石在不同温度下的晶化动力学曲线如图5所示。

从无定形硅酸铝凝胶晶化为沸石分子筛,整个晶化过程可以分为二个阶段即“晶核形成期”和“晶体成长期”,在诱导期中晶核形成过程是速率的控制步骤,晶核形成的表现活化能 E_a 可用下式计算^[9]:

$$\frac{d \ln(1/\theta)}{d(1/T)} = \frac{E_a}{R}$$

其中: θ 为诱导期, T 为温度。

由图5可求得: E_a 为 $69.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同理可得晶体成长的表现活化能 E_c 为 $43.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

我们曾用传统水热法合成4A沸石,其晶核形成表观活化能 E_n 为 $88.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,晶体成长表观活化能为 $61.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10],微波法所得的 E_n 减少了 $19.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,晶体成长表观活化能 E_c 下降了 $17.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这说明微波辐射能促进新相形成,改变反应历程,因而降低成核及晶化的表观活化能,从而加快了整个晶化反应速率。

3 小 结

(1)微波煅烧高岭土所得活性硅铝的白度和颗粒度明显优于传统热处理法,并且能耗还可节省85%。

(2)微波合成4A沸石的相对结晶度,钙离子交换度和白度,颗粒度均优于传统水热合成法所得产品的指标。微波辐射能够降低晶核形成及晶体生长的表观活化能,并且加速整个晶化反应的速率。

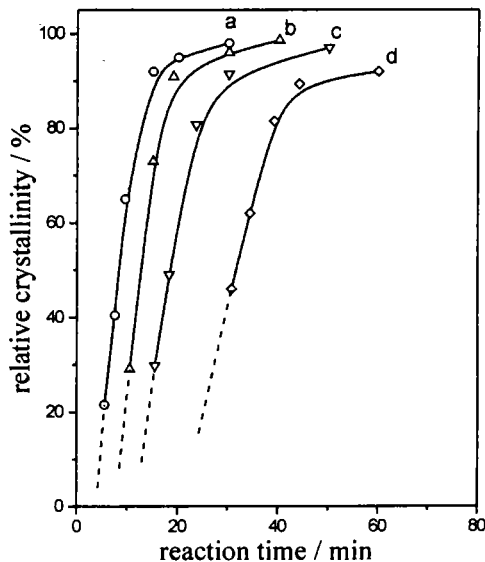


图5 不同温度下4A沸石的晶化动力学曲线

Fig. 5 Kinetic curves of crystallization of zeolite 4A synthesized by microwave radiation at 90°C (a), 85°C (b), 80°C (c) and 70°C (d)

参 考 文 献

- [1] GUO Ru-Xin(郭如新) *Biaomian Huoxingji Gongye*(*Surfactant Industry*), **1993**, **2**, 1.
- [2] Han Yu, Ma Hao, Qin Shilin et al *Microporous and Mesoporous Materials*, **1993**, **30**, 321.
- [3] Breck D. W., Eversole W. G., Milton R. M., Reed T. B., Thomas T. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, **78**(23), 5963.
- [4] Reed T. B., Breck D. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, **78**(23), 5972.
- [5] Saric S., Flis S., Zajc A., Drzaj B. *Symposium of Technology of Manufacture of Petrol and Gas, Zadar*, **1980**.
- [6] Breck D. W. *US Pat. Appl.*, **1961**, 109, 487.
- [7] Fitton R. C., Fiore B. A. *US Pat.*, 4, 075, 280.
- [8] Choi Kyung Soo, Lee Soo Young *Techan Kwangsan Hakhoe Chi*, **1987**, **24**(6), 402.
- [9] Culfaz A., Sand L. B. *Advan. Chem. Ser.*, **1973**, **121**, 140.
- [10] WANG Jian(王 健), DONG Jia-Lu(董家禄), LIU Yang(刘 杨), XUE Qin-Hua(须沁华) *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2000**, **16**, 31.

Calcination of Kaolinite and Synthesis of 4A Zeolite Used in Detergent with Microwave Method

CHEN Jing SUN De-Kun DONG Shao-Chun HUANG Ming XU Qin-Hua

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

The calcination of Kaolinite and synthesis of 4A Zeolite with microwave method have been investigated. Compared with the traditional method of treatment at high temperature, the method of calcination Kaolinite with microwave has several merits such as: increasing whiteness, decreasing size of particles and saving energy and time. Compared with the traditional hydrotherml crystallization method, the method of synthesis with microwave has advantages as fellows: crystallinity, the particle size distribution and Ca^{2+} exchange capacity of 4A zeolite are all improved, The apparent activation energies for nucleation and crystal growth are reduced. Microwave radiation promote producing of new phase, and increase the rate of crystallization.

Keywords: microwave synthesis 4A zeolite