

## 高岭石无定形化的动力学研究

曹秀华 王炼石\* 周奕雨

(华南理工大学材料学院, 广州 510640)

关键词: 高岭石 甲酸钾 无定形高岭石衍生物 动力学  
分类号: O612.4 TQ013.2

高岭土是工业上常用的一种无机填料, 在造纸、陶瓷、橡胶、塑料、涂料等领域应用广泛。高岭土的深加工是提高高岭土的使用价值和高岭土功能化的重要途径。高温煅烧、机械力化学作用、表面化学改性、插层反应研究等都是高岭土深加工的常用手段<sup>[1-4]</sup>。脱除羟基后的无定形化高岭石和层状高岭石晶体的结构和性质有着本质的区别, 表面产生了新的活性点 (Si-O 和 Al-O)。无定形高岭石表面活性、离子交换容量和比表面积等性质的改善, 使得它在金属回收、离子交换、净化剂、催化剂等方面有良好的应用价值<sup>[5]</sup>。

碱溶液 (如 NaOH、KOH) 可以和高岭石反应, 溶解其中的 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 破坏高岭石的层状结构<sup>[6]</sup>, 但是碱浓度过高, 容易形成溶胶-凝胶; 碱浓度过低, 反应又不能完全进行。高温煅烧法温度必须控制在 500℃ 以上, 需要专门的高温设备。短链脂肪酸的碱金属盐 (如醋酸钾等) 是常用的高岭石插层剂<sup>[7]</sup>, 可以插入高岭石并使其沿 001 面膨胀, 对高岭石具有明显的活化作用。因此, 本文利用甲酸钾激活高岭石, 和 KOH 协同作用, 破坏高岭石的晶体结构, 得到无定形衍生物。并且研究了甲酸钾的浓度等因素对反应的影响, 重点对高岭石无定形化的动力学加以研究。

## 1 实验部分

## 1.1 无定形高岭石衍生物的制备

配制一定浓度的甲酸钾水溶液 100mL, KOH (分析纯) 溶液浓度为 10%, 加入 10g 高岭石 (广东茂名

高岭土实业有限公司), 用 800 型恒温磁力搅拌器搅拌均匀, 分别升温至 70℃、80℃、85℃、90℃, 恒温反应一定的时间, 取出反应产物, 用蒸馏水洗涤至 pH < 11, 在 100℃ 烘箱中烘干备用。本研究中 KOH 的浓度恒定不变。

## 1.2 无定形高岭石衍生物表征

XRD: 采用日本株式会社 D/1200X 型 X 射线衍射仪测定 (Cu K $\alpha$ , 电压 40kV, 电流 35mA)。扫描速度 10° · min<sup>-1</sup>, 扫描范围: 2° ~ 50°

TEM: 采用 JEM 100CX 型透射电子显微镜测试。试样观察前进行超声分散。

SEM: 采用 PHILIPS XL30 FEG 型扫描电子显微镜测试。试样观察前须喷金处理。

## 1.3 高岭石无定形化转化率的计算

高岭石的转化率或者说无定形产物的生成率  $\alpha$  用反应前后高岭石 001 峰强度的变化来表示:

$$\alpha = ((I_{k(001)} - I_{r(001)}) / I_{k(001)}) \times 100\% \quad (1)$$

式中  $I_{k(001)}$  代表原高岭石 001 衍射峰的强度,  $I_{r(001)}$  代表未转化高岭石 001 衍射峰的强度。

## 2 结果与讨论

## 2.1 高岭石无定形化的影响因素

## 2.1.1 反应温度的影响

图 1 是高岭石和甲酸钾浓度为 50%, 反应时间为 20h, 温度为 70℃、80℃、90℃ 时产物的 XRD 图谱。如图所示, 原高岭石为良好的结晶矿物, 标志高岭石结构特征的三强峰为 0.719nm、0.358nm、0.234nm。Ishida H.<sup>[8]</sup> 指出, 如果粘土矿物的结晶峰

收稿日期: 2002-12-28。收修改稿日期: 2003-04-01。

\* 通讯联系人。E-mail: kxjxuan@163.com

第一作者: 曹秀华, 女, 27 岁, 博士生; 研究方向: 有机-无机纳米复合材料。

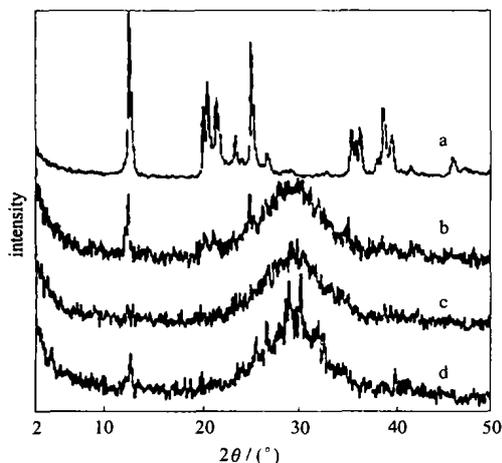


图 1 高岭石和不同温度下所得产物的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of kaolinite (a) and amorphous kaolinite derivation prepared at (b) 70°C, (c) 80°C, (d) 90°C

没有发生移动,但是强度大大降低,表示该物质由晶体结构向无定形结构转化。根据公式(1)可计算得到,反应温度为 70°C,无定形产物的生成率  $\alpha$  为 87%,也就是说,还有 13%的高岭石保持原先的晶体结构。温度为 80°C,高岭石的层状结构则完全被破坏,全部转化为无定形产物。温度升高到 90°C, XRD 图谱中出现新的衍射峰: 0.700nm、0.39nm、0.24nm,即发生了晶型转变,转化为一种类似长石的物质。显然,温度过低,反应不能完全进行;温度过高,容易发生副反应,产物部分或全部发生结构重组。

### 2.1.2 甲酸钾浓度的影响

图 2 是 80°C、反应时间为 20h,甲酸钾浓度和高岭石转化率的关系图(根据高岭石 001 峰强度的变化和公式(1)计算绘制)。可以看出,随着甲酸钾浓度的增大,无定形产物的生成率增大,甲酸钾浓度达到 44%,高岭石的转化率则为 100%。甲酸钾浓度为 0, KOH 浓度为 10% 的溶液单独和高岭石反应,并不能使高岭土无定形化。可见,只有甲酸钾和 KOH 协同作用,才能使高岭石无定形化。虽然适当浓度的碱溶液可以溶解高岭石,使高岭石无定形化<sup>[9]</sup>,但是得到的产物板结坚硬。而本反应得到产物疏松,也就是说,二者的表现性质完全不同。这也进一步说明甲酸钾的活化作用。

## 2.2 高岭石无定形化的动力学研究

从上面的研究我们可以知道,反应温度和甲酸

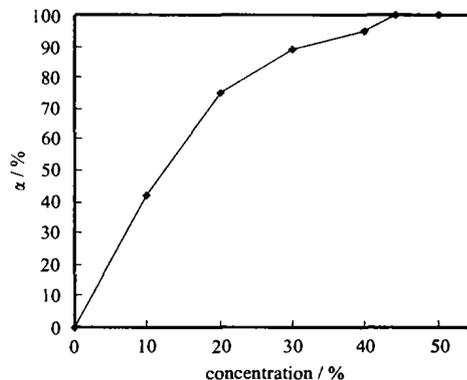


图 2 甲酸钾浓度对高岭石转化率的影响

Fig. 2  $\alpha$  vs concentration of potassium formate

钾的浓度对高岭石转化为无定形产物有重要影响。其动力学转化过程通过 XRD 跟踪检测。

### 2.2.1 反应温度对高岭石无定形化转化率的影响

固定 HCOOK 浓度为 34%, 反应温度分别为 80°C、85°C、90°C。其  $\alpha-t$  和  $-\ln(1-\alpha)-t$  曲线如图 3 所示。可以看出,高岭石的转化率随时间的增加而增加,但增大速度减小,在 2~3h 处出现转折,前期上升速度快,后期平缓。

我们认为这一速度特点和高岭石无定形化的机理有关。高岭石转化为无定形产物的过程,既包括甲酸钾对高岭石的活化,同时也包括 KOH 和高岭石的反应。反应初期,甲酸钾和 KOH 的浓度高,体系粘度小,甲酸钾和 KOH 分子容易扩散到高岭石表面进行活化和反应。随着晶体高岭石向无定形化产物的转化,以及无定形产物含量增多,体系粘度大大提高,给搅拌带来一定的困难,甲酸钾和 KOH 的扩散受阻,反应速度随之降低,出现了图中所示的分段现象。我们称这两个阶段为动力学区(阶段 1)和传质区(阶段 2)。阶段 1 反应速度由反应物的浓度控制,阶段 2 的反应速度则由其扩散来控制。由图 3 可以看出,不同温度下,速度的转折点出现的时间不同,温度越高,转折点越早出现。可能是因为温度升高,反应速度增大,体系浓度迅速增大,反应越早由扩散控制的结果。

随着反应温度升高,反应速率常数增大。由表 1 给出的速率常数,以  $\ln k$  对  $1/T$  作图得到图 4 中直线。由 Arrhenius 公式,求得两阶段的反应活化能为  $E_1 = 26.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_2 = 12.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。阶段 1 反

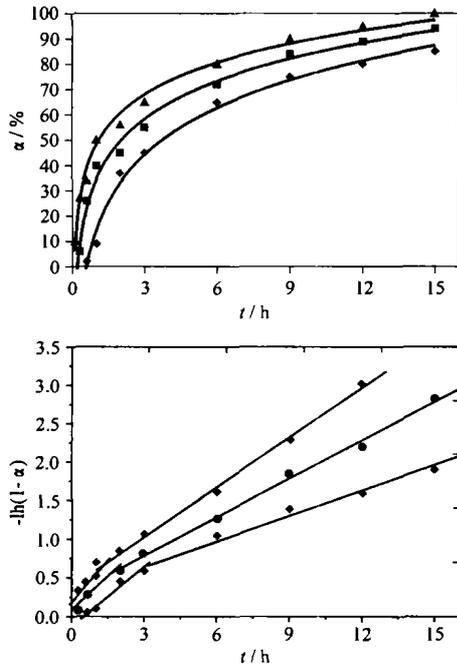


图 3 不同温度下,  $\alpha = f(t)$  和  $-\ln(1-\alpha)-t$  曲线  
Fig. 3 Curves of  $\alpha$  vs  $t$  and  $-\ln(1-\alpha)$  vs  $t$  at different temperatures

■: 80°C, ●: 85°C, ▲: 90°C

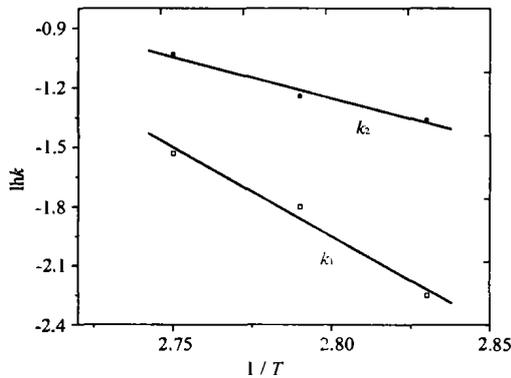


图 4  $\ln k$  与  $1/T$  的关系曲线  
Fig. 4 Curves of  $\ln k$  vs  $1/T$

应活化能较大, 说明反应机理为化学动力学控制。

表 1 不同温度下的速率常数

Table 1 Velocity Constant at Different Temperatures

temperature/°C	80	85	90
$k_{p(\text{stage}1)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	15.4	17.3	21.4
$k_{p(\text{stage}2)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	6.3	9.9	12.9

### 2.2.2 甲酸钾浓度对转化率的影响

固定反应温度为 80°C, 改变 HCOOK 浓度为 20%、30%、40%、50%。其  $\alpha-t$  和  $-\ln(1-\alpha)-t$  曲

线如图 5 所示。随甲酸钾浓度增大, 速率常数增大, 而且浓度越高, 增幅越快。结合表 1 可知: 甲酸钾浓度  $\leq 34\%$ , 随浓度的增加, 反应速率略微有上升的趋势, 但相差不大。浓度  $\geq 34\%$ , 反应速率常数增幅较大, 速率常数曲线发生较大偏离。由表 2 可知, 浓度的变化对阶段 1 速率常数的影响远大于阶段 2, 进一步反映了两阶段反应机理的不同。从浓度对反应的影响来看, 可能是浓度增大后, 高岭石更容易被激活, 活性增大, 高岭石易于和碱反应, 脱出结构水。

表 2 不同浓度下反应速率常数(80°C)

Table 2 Velocity Constant at Different Concentrations

concentration/%	20	30	40	50
$k_{p(\text{stage}1)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	13.5	14.4	18.0	25.2
$k_{p(\text{stage}2)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	5.9	6.1	7.6	10.4

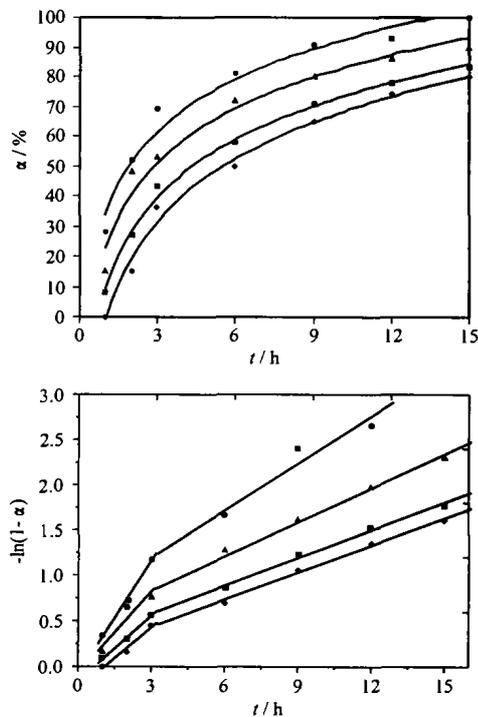


图 5 不同 HCOOK 浓度下,  $\alpha = f(t)$  和  $-\ln(1-\alpha)-t$  曲线  
Fig. 5 Curves of  $\alpha$  vs  $t$  and  $-\ln(1-\alpha)$  vs  $t$  at different concentrations of HCOOK

◆: 20%, ■: 30%, ▲: 40%, ●: 50%

### 2.3 无定形高岭石的形貌分析

图 6、7 分别为无定形化高岭石衍生物的 SEM 和 TEM 照片。产物是在甲酸钾浓度为 50%, 反应时间为 20h, 反应温度 80°C 条件下得到的。从 SEM 照片中可以看出, 无定形衍生物呈长条状的碎片形貌;

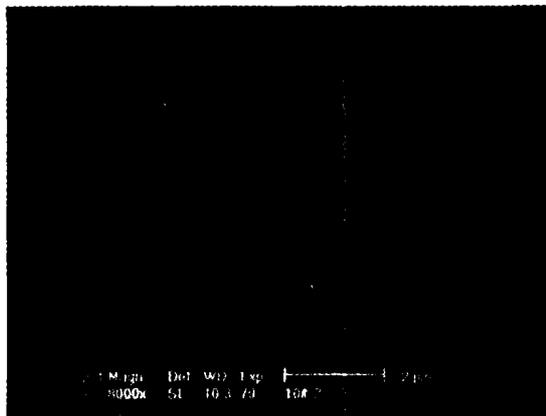


图 6 高岭石衍生物的 SEM 照片

Fig. 6 SEM image of amorphous kaolinite derivative



图 7 高岭石衍生物的 TEM 照片

Fig. 7 TEM image of amorphous kaolinite derivative

图 7 中的 TEM 照片表明无定形产物具有类似凝胶形貌的结构, 产物尺寸为 50nm 左右, 颗粒为单分散

的球形结构, 或以聚集体的形态存在。

### 3 结 论

(1) 利用甲酸钾激活高岭石, 和 KOH 协同作用, 破坏层状高岭石的晶体结构, 制备出具有类似凝胶形貌的高岭石无定形衍生物。

(2) 动力学研究表明: 在一定的温度范围内, 升高温度, 提高甲酸钾的浓度都利于高岭石无定形化反应的进行。高岭石无定形化反应包括动力学控制和扩散控制两个阶段, 活化能分别为:  $E_1 = 26.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_2 = 12.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 参 考 文 献

- [1] Kristóf E., Juhász A. Z., Vassányi I. *Clays and Clay Minerals*, **1993**, *41*(5), 608.
- [2] Yariv S., Lapidés I. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **2000**, *8*(3/4), 223.
- [3] Singh B., Mackinnon I. D. R. et al *Modified Kaolin. US Patent 6 022 821*, **2000**.
- [4] Xie X. L., Hayashi S. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 5949.
- [5] Thompson J. G., Koun S., Gabbitas N. et al *Kaolin Derivatives, US Patent 5 858 081*, **1999**.
- [6] Huang W. L. *Clays and Clay Minerals*, **1993**, *41*(4), 645.
- [7] Frost R. L., Kristof J., Schmidt J. M. et al *Spectrochimica Acta Part A*, **2001**, *57*, 603.
- [8] Ishida H., Campbell S., Blackwell J. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*(5), 1260.
- [9] Bauer A., Berger G. *Applied Geochemistry*, **1998**, *13*(7), 905.

## Kinetics Study of Kaolinite being Changed into Amorphous Derivative

CAO Xiu-Hua WANG Lian-Shi\* ZHOU Yi-Yu

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Amorphous kaolinite derivatives were prepared through mixing kaolinite with HCOOK and KOH solution. Kinetics of kaolinite being turned into amorphous derivatives was investigated by XRD. It showed that the transformation included dynamic and diffuse controlling stages. And the active energy  $E_1 = 26.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $E_2 = 12.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . TEM and SEM images showed that particle size of the amorphous derivatives was about 50nm. And the amorphous derivatives seemed like aluminosilicate gel, accompanied by some aggregates.

**Keywords:** kaolinite potassium formate amorphous kaolinite derivative kinetics