

SỰ CHUYỂN PHA TRONG QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP ZEOLIT KIỂU GISMONDIN TỪ CAO LẠNH ĐÃ XỬ LÝ AXIT

(The phase transition in the synthesis Gismondine type zeolites
from acid-leached kaolin)

Tạ Ngọc Đôn, Vũ Đào Thắng, Hoàng Trọng Yêm

Khoa Công nghệ Hoá học - Đại học Bách khoa Hà Nội

Zeolit kiểu gismondin đã được tổng hợp từ cao lanh và thuỷ tinh lỏng. Quá trình kết tinh thuỷ nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ 95°C khi có chất tạo phức (Uo.) và NaOH. Các mẫu tổng hợp và sự chuyển pha trong quá trình thí nghiệm đã được nghiên cứu bởi phổ nhiễu xạ rơnghen (XRD), phổ hấp thụ hồng ngoại (IR), dung lượng trao đổi ion (CEC) và khả năng hấp phụ nước (A_{H_2O}).

Gismondine type zeolites were synthesized from acid-leached kaolin and liquid glass. The hydrothermal crystallization was carried out at 95°C in the presence of the complexon (Uo.) and NaOH. Synthesized samples and the phase transition in the experimental processes were studied by X-ray diffraction (XRD), infrared lattice vibration (IR), cation exchange capacity (CEC) and water adsorption (A_{H_2O}).

ĐẶT VẤN ĐỀ

Quá trình tổng hợp zeolit phụ thuộc nhiều yếu tố, chẳng hạn như: tác nhân phản ứng, nhiệt độ và thời gian phản ứng, tỷ lệ Si/Al trong hỗn hợp gel, môi trường phản ứng, có hoặc không có sự làm già hỗn hợp gel, có hoặc không có chất tạo cấu trúc [1].v.v... Một trong các yếu tố có ảnh hưởng mạnh đến quá trình tổng hợp zeolit là thời gian kết tinh. Trong bài này, chúng tôi trình bày ảnh hưởng của thời gian kết tinh đến quá trình tổng hợp zeolit kiểu gismondin từ cao lanh đã xử lý axit và thuỷ tinh lỏng, trong sự có mặt của chất tạo phức (ký hiệu Uo.) nhằm góp phần tìm ra quy luật chuyển pha tinh thể khi biến đổi cao lanh thành zeolit.

THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu chính để tổng hợp zeolit trong công trình này là cao lanh Việt Nam đã xử lý axit HCl 8N. Trong hỗn hợp phản ứng còn có mặt thuỷ tinh lỏng, chất tạo phức (Uo.) và NaOH. Thành phần hỗn hợp gel: $4Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 160H_2O$. Bốn mẫu thí nghiệm riêng biệt có cùng thành phần gel được làm già trong 72 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó được kết tinh thuỷ nhiệt ở nhiệt độ 95°C trong thời gian 48, 72, 96 và 120 giờ. Kết thúc thời gian kết tinh, các mẫu được lọc, rửa bằng nước cất đến pH = 7, sấy khô ở nhiệt độ 110°C. Cuối cùng các mẫu được nghiền đến cỡ hạt dưới 0,15 mm.

Như chúng ta đã biết [1, 2], vì cao lanh và zeolit có cấu trúc khác hẳn nhau nên các tính chất hoá lý của chúng rất khác nhau. Hai trong số các tính chất đặc trưng của chúng có sự khác biệt rõ rệt là khả năng hấp phụ (A) và dung lượng trao đổi ion (CEC). Vì vậy, chúng tôi đã sử dụng các phương pháp phổ nhiễu xạ rơnghen (XRD), phổ hấp thụ hồng ngoại (IR), CEC và A_{H_2O} để đánh giá sự chuyển hoá cao lanh thành zeolit trong quá trình tổng hợp.

Nguyên liệu và sản phẩm được chụp trên máy nhiễu xạ rơnghen SIEMENS D5005 của CHLB Đức, ống phát tia Cu với bước sóng $K_\alpha = 1,54056 \text{ \AA}$; điện áp 40

KV; cường độ ống phóng 30 mA; nhiệt độ 25°C; góc quét 2 θ thay đổi từ 2 ÷ 70°; tốc độ đếm 1 độ/phút.

Phổ IR được ghi trên máy hồng ngoại IMPACT FTIR-410 của CHLB Đức trong vùng 400-1300 cm⁻¹. Các mẫu được ép viên với KBr theo tỷ lệ 1mg mẫu/100mg KBr dưới áp lực 8000 kg/cm².

CEC được xác định trong dung dịch BaCl₂ 1N, môi trường có pH = 7. Độ hấp phụ nước (A_{H₂O}) được xác định ở trạng thái tĩnh, nhiệt độ và áp suất thường, trong 15 giờ, sau khi các mẫu được sấy trong 6 giờ tại áp suất 4 mmHg và nhiệt độ 180°C.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đánh giá nhanh sự chuyển pha cấu trúc cao lanh qua CEC và A_{H₂O}.

Kết quả xác định CEC và A_{H₂O} của mẫu cao lanh đã xử lý axit và các mẫu tổng hợp được thống kê trong bảng 1. Qua các số liệu này cho thấy CEC và A_{H₂O} của mẫu cao lanh khá nhỏ, phù hợp với [2], còn đối với các mẫu tổng hợp đều tăng lên khá mạnh, nhất là CEC. Điều này có thể được giải thích là do trong quá trình xử lý thủy nhiệt, chất tạo phức (Uo.) đã góp phần xúc tiến phá vỡ mạng bát diện nhôm, còn môi trường kiềm (NaOH) đã xúc tiến phá vỡ mạng tứ diện silic, cuối cùng cả hai tác nhân này có thể đã đồng thời tham gia vào việc kết tinh lại thành cấu trúc mới. Kết quả xác định CEC và A_{H₂O} như trên cho phép suy đoán các mẫu tổng hợp phải chứa các tinh thể zeolit.

Điều lưu ý ở kết quả trên là trong khoảng 48 giờ kết tinh cả CEC và A_{H₂O} đều tăng mạnh, sau đó tăng chậm và hầu như không tăng sau 96 giờ phản ứng. Như vậy có thể thấy, 96 giờ là thời gian thích hợp cho sự chuyển hoá cao lanh trong điều kiện tiến hành các thí nghiệm này.

Tóm lại, từ các kết quả CEC và A_{H₂O} đã xác định ở trên có thể khẳng định pha cấu trúc cao lanh đã bị chuyển hoá thành tinh thể có cấu trúc xốp và chứa lượng điện tích âm khá lớn, đó là các zeolit.

Bảng 1: CEC và A_{H₂O} của các mẫu nghiên cứu

STT	Mẫu	Thời gian kết tinh, giờ	CEC, meq/100g	A _{H₂O} , % trọng lượng
1	UX01-48	48	197,46	12,36
2	UX01-72	72	196,34	12,18
3	UX01-96	96	218,72	16,81
4	UX01-120	120	220,69	16,97
5	Cao lanh	-	17,48	6,00

2. Xác định cấu trúc và sự chuyển pha bằng phổ XRD và IR.

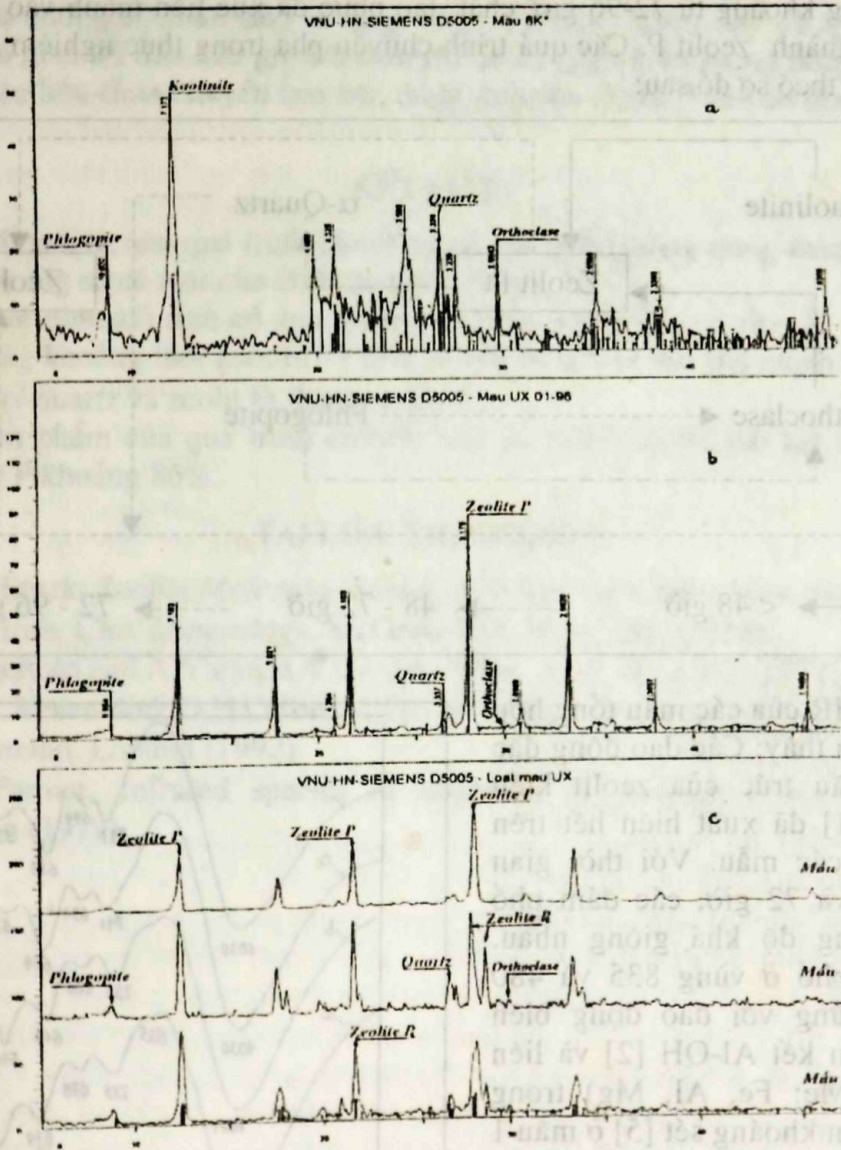
Phổ XRD và IR tương ứng được trình bày trên hình 1 và hình 2. Độ chọn lọc tinh thể trong các mẫu tổng hợp (hình 1c) được tính toán theo XRD và thống kê trong bảng 2.

Quan sát hình 1a thấy trên phổ XRD của mẫu cao lanh đã xử lý axit xuất hiện pic của kaolinit với cường độ rất mạnh, các pic của phlogopit, α -quartz và orthoclase có cường độ nhỏ hơn, như vậy nguyên liệu chứa thành phần chính là kaolinit.

Từ số liệu trong bảng 2 cho thấy khi tăng thời gian kết tinh, hàm lượng phlogopit giảm dần. Đối với orthoclase và α -quartz, trong 72 giờ kết tinh, hàm lượng các tinh thể này có xu hướng tăng lên và giảm mạnh sau 96 giờ xử lý thủy nhiệt. Trong khoảng thời gian từ 48 giờ đến 72 giờ chỉ có một pha zeolit Pt với hàm lượng không đổi, nhưng từ sau 72 giờ đến 96 giờ pha zeolit Pt dần dần chuyển thành zeolit P. Cả 3 mẫu 1, 2, 3 đều không xuất hiện pic đặc trưng của kaolinit.

Bảng 2: Độ chọn lọc tinh thể trong các mẫu tổng hợp

STT	Thời gian kết tinh giờ	Độ chọn lọc tinh thể, % trọng lượng				
		Phlogopit	Orthoclase	α -quartz	Zeolit Pt	Zeolit P
1	48	15,16	14,24	17,19	53,41	0
2	72	11,22	18,09	18,14	52,55	0
3	96	6,20	2,88	4,54	0	86,38

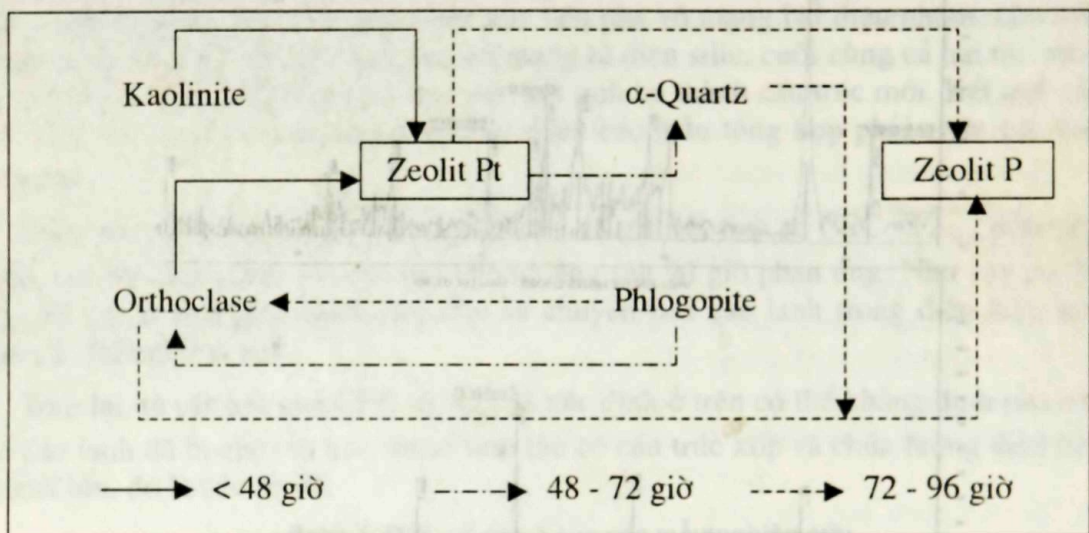


Hình 1: Phổ XRD của mẫu cao lanh (a), mẫu 3 (b) và các mẫu 1, 2, 3 (c)

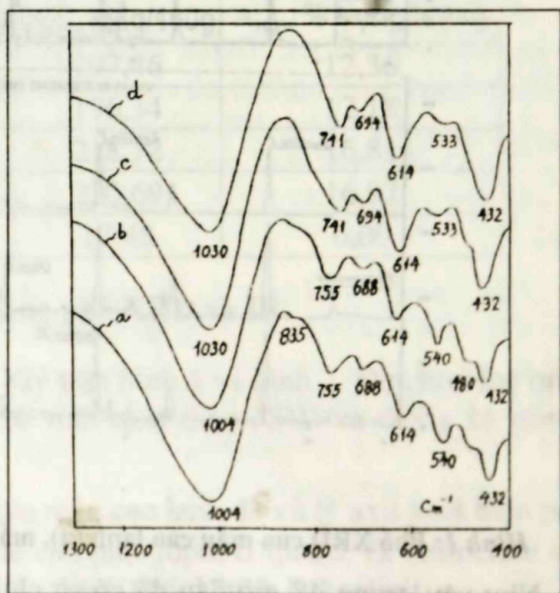
Như vậy, trong 48 giờ đầu đã có sự chuyển pha kaolinit và có thể có sự chuyển pha orthoclase thành zeolit Pt. Trong khoảng từ 48 ÷ 72 giờ có sự chuyển pha

phlogopit thành orthoclase và có thể một phần zeolit Pt chuyển thành α -quartz. Đây cũng là khoảng thời gian chuẩn bị cho sự chuyển pha mạnh từ phlogopit, orthoclase, α -quartz và zeolit Pt thành zeolit P. Điều đáng lưu ý là trong khoảng 72 đến 96 giờ kết tinh, tất cả các pha tinh thể đều có xu hướng chuyển thành zeolit P. Trong đó, hầu như toàn bộ zeolit Pt đã biến thành zeolit P. Điều này cũng cho thấy trong khoảng thời gian 72-96 giờ, có thể chất tạo phức vừa lấy nhôm ra khỏi tứ diện AlO_4 trong zeolit Pt, vừa xúc tiến chuyển hoá các tinh thể phlogopit, orthoclase và α -quartz lại thành zeolit P.

Theo [1], zeolit Pt kết tinh ở dạng tetragonal với các tham số mạng $a=b=10,11\text{\AA}$; $c = 9,82\text{\AA}$; công thức $Na_{5,7}Al_{5,7}Si_{10,3}O_{32} \cdot 12H_2O$, tỷ lệ $SiO_2/Al_2O_3=3,61$; còn zeolit P, theo [3], kết tinh ở dạng cubic, hằng số mạng lưới $a=b=c=10,00\text{\AA}$; công thức $Na_{1,4}Al_2Si_{3,9}O_{11,5} \cdot H_2O$; tỷ số $SiO_2/Al_2O_3 = 3,9$. Cấu trúc của hai loại zeolit này gần giống kiểu cấu trúc gismondine [4]. Với các đặc trưng cấu trúc trên, một lần nữa chúng tôi chứng tỏ trong khoảng từ 72-96 giờ, chất tạo phức đã xúc tiến mạnh vào sự chuyển pha zeolit Pt thành zeolit P. Các quá trình chuyển pha trong thực nghiệm này có thể được dự đoán theo sơ đồ sau:



Từ phổ IR của các mẫu tổng hợp (hình 2) nhận thấy: Các dao động đặc trưng cho cấu trúc của zeolit kiểu gismondin [1] đã xuất hiện hết trên phổ đồ của các mẫu. Với thời gian kết tinh 48 và 72 giờ, các đám phổ này có cường độ khá giống nhau. Riêng đám phổ ở vùng 835 và 480 cm^{-1} tương ứng với dao động biến dạng của liên kết Al-OH [2] và liên kết Me-O (Me: Fe, Al, Mg) trong mạng bát diện khoáng sét [5] ở mẫu 1 mạnh hơn mẫu 2 vì hàm lượng phlogopit trong mẫu 2 nhỏ hơn trong mẫu 1 (bảng 2).



Hình 2: Phổ IR của các mẫu 1(a), 2(b), 3(c) và 4(d).

Trong khoảng 72 đến 96 giờ kết tinh, phổ IR của mẫu 2 và mẫu 3 có sự thay đổi đáng kể về số sóng dao động. Đặc biệt là sự tăng số sóng ở vùng 1004 - 1030 và 688 - 694 cm^{-1} tương ứng với dao động hoá trị bất đối xứng và đối xứng bên trong tứ diện TO_4 (T: Si, Al), cho thấy tỷ lệ Si/Al ở mẫu 3 lớn hơn mẫu 2 [1]. Điều này được giải thích là do sự tăng hằng số lực của các liên kết T-O khi số tứ diện AlO_4 giảm đi trong thời gian kết tinh từ 72 đến 96 giờ. Kết quả này phù hợp với kết quả đã được XRD xác nhận (tỷ lệ Si/Al = 3,61/2 = 1,8 ở mẫu 2 và bằng 1,95 ở mẫu 3).

Bên cạnh đó, cường độ đám phổ 614 cm^{-1} rất đặc trưng cho độ tinh thể của zeolit kiểu gismondin ở mẫu 3 mạnh hơn nhiều so với mẫu 2 chứng tỏ mẫu 3 có độ tinh thể lớn hơn hẳn mẫu 2 (theo XRD là 86,38 và 52,55 %). Sự giảm số sóng và sự giảm cường độ pic ở vùng 835, 540 - 533, 480 cm^{-1} cũng cho thấy có sự giảm đáng kể hàm lượng phlogopit khi kéo dài thời gian kết tinh từ 72 lên 96 giờ.

Cũng từ hình 2, phổ IR của mẫu 3(c) và 4(d) không có sự khác biệt nhiều, ngoại trừ sự giảm cường độ đám phổ ở vùng 480 - 533 cm^{-1} . Điều này có thể thấy trong khoảng thời gian 96 đến 120 giờ kết tinh chỉ có sự giảm hàm lượng phlogopit còn lại trong nguyên liệu chưa chuyển hoá hết, đồng thời pha zeolit P khá ổn định về mặt cấu trúc.

KẾT LUẬN

1 - Đã nghiên cứu quá trình chuyển hoá cao lanh không nung thành zeolit kiểu gismondin trong sự có mặt của chất tạo phức (Uo.).

2 - Thời gian kết tinh có ảnh hưởng rất quan trọng đến sự chuyển pha tinh thể, đặc biệt trong khoảng thời gian từ 72 đến 96 giờ có sự chuyển pha mạnh từ phlogopit, orthoclase, α -quartz và zeolit Pt thành zeolit P.

3 - Sản phẩm của quá trình chuyển hoá ổn định sau 96 giờ kết tinh với hàm lượng zeolit P khoảng 86%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, A Wiley-Inter.Pub., New York (1974).
- [2]. R.E. Grim, *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York (1968).
- [3]. E.Sakamoto and A.Yamada, *J.Ceram. Assoc. Jpn.*, **85**, p.367 (1977).
- [4]. W.M. Meier and D.H.Olson, *Atlas of zeolite structure types*, Butterworth - Heinemann, London (1992).
- [5]. V.C Farmer, *Infrared spectra of minerals*, *Mineralogical Society of G.B.*, London (1979).