



高岭土煅烧活化过程研究

简家成, 刘 峥, 赖丽燕, 何俊伟, 黄红霞

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 利用热重-差热、X 射线衍射、红外光谱、扫描电子显微镜、拉曼光谱等测试手段, 对高岭土煅烧活化过程进行研究, 得到高岭土煅烧活化的温度范围, 分析高岭土样品煅烧前后官能团的变化, 并对其制备的地聚物进行抗压强度以及微观形貌对比。结果表明, 高岭土的最佳活化条件为 600 °C 下煅烧 6 h, 制备的地聚物水化浆体结构致密, 水化产物呈层状堆积, 7 d 抗压强度达到 62.7 MPa。

关键词: 高岭土; 煅烧活化; 活化温度; 煅烧时间; 地聚物

中图分类号: U414.750

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2015)01-0052-06

Study on Process of Calcination and Activation of Kaolin

JIAN Jiacheng, LIU Zheng, LAI Liyan, HE Junwei,
HUANG Hongxia

(College of Chemistry and Bioengineering,
Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: The calcination and activation of kaolin was researched by TG-DSC, XRD, IR, SEM and Raman spectra tests. The temperature range of calcination and activation of kaolin were obtained. The change of functional groups in the kaolin before and after calcination was analyzed. The compressive strength and micrograph of the geopolymer which was prepared by calcined kaolin were compared. The results show that best calcination and activation condition of kaolin is calcination at 600 °C for 6 h. The hydrated paste structure of geopolymer prepared with the calcined kaolin is dense. The hydration products stack laminally. The 7 d compressive strength of hydrated geopolymer paste is 62.7 MPa.

Keywords: kaolin; calcination and activation; activation temperature; calcining time; geopolymer

高岭土是一种富含高岭石矿物相的硅铝氧化物, 主要化学成分为 SiO_2 和 Al_2O_3 。高岭土中主要矿

物相为高岭石, 此外还含有部分石英相。高岭土是制备地聚物的原料, 如果以高岭土直接制备地聚物, 其晶相结构完整, 碱激活的效果差, 难以反应, 得到的试块强度不高。为了提高高岭土的反应活性, 需要对其进行煅烧活化, 破坏其晶相结构, 使之由晶相变为非晶相。杨晓昕等^[1]、王春梅等^[2]的研究表明, 在 850 °C 下急速升温、快速冷却的高岭土活性最好。诸华军等^[3-4]的研究表明, 高岭土在 900 °C 煅烧 6 h 得到的产物活性最高, 铝的配位数由 6 变为 5 和 4, 以配位数 5 为主。王美荣等^[5]认为处理后高岭土中铝氧结构的转变及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 间桥氧键的存在是其具有活性的原因。彭军芝等^[6]研究发现, 600 °C 煅烧 6 h 或者 700~900 °C 煅烧 2 h 后, 高岭土内部片状及管状晶体尺寸变小, 颗粒间隙减小, 形成了结晶度差、活性高的过渡相。煅烧温度过低不能破坏高岭土的晶相结构, 反之, 煅烧温度过高会使高岭土发生晶相转变, 生成低活性的莫来石、硅铝尖晶石等^[2-3], 因此高岭土的煅烧活化过程存在最佳温度。同时, 不同的煅烧时间也会对高岭土的活化有影响。煅烧时间不足时, 高岭石的晶相结构可能大部分来不及变成非晶相; 煅烧时间过长时, 可能会发生多晶转变, 生成另外一种晶相^[6], 这 2 种情况都不能使高岭土达到最佳活化效果。本文中通过仪器检测手段对煅烧后的高岭土进行测试, 分析测试结果并预测最佳的煅烧温度及时间, 然后通过地聚物试块的强度测试来检验预测结果, 同时采用扫描电子显微镜对水化后的地聚物断面进行观察分析。

1 实验

1.1 实验原料

主要原料包括: 高岭土, 山东青岛蒙华公司, X 射线荧光 (XRF) 分析结果如表 1 所示; 水玻璃, 工业级, 波美度为 39.7, 其中 Na_2O 的质量分数为 8.75%, SiO_2 的质量分数为 27.6%, 模数为 3.26, 广西桂林泡花碱厂; 氢氧化钠, 分析纯, 广东汕头市新宁化工厂。

收稿日期: 2014-03-04, 修回日期: 2014-03-19。

基金项目: 广西科学研究与技术开发计划项目, 编号: 桂科攻 12118023-5; 广西高等学校重点资助科研项目, 编号: 201202ZD049; 国家级大学生创新创业训练计划项目, 编号: 201310596014。

第一作者简介: 简家成 (1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为功能材料的制备。E-mail: 963264480@qq.com。

通信作者简介: 刘峥 (1962—), 女, 博士, 教授, 研究方向为应用有机合成及功能材料制备。E-mail: lisa4.6@163.com。

表 1 高岭土原料的 X 射线荧光分析结果
Tab. 1 XRF analysis result of kaolin raw materials

成分	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂
质量分数/%	35.860	0.687	0.493	0.148	0.031	0.002	0.072	0.070	41.940	1.900

1.2 仪器与设备

主要仪器与设备包括:热电 ARL9800XP+型 X 射线荧光分析仪,美国 Ciarflone 公司;SPA-500 型热重分析仪,德国耐驰公司;SX2-2.5-10N 型马弗炉,上海书培实验设备有限公司;HY50 型密封式研磨机,江西省南昌红燕采制样设备有限公司;PRO 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;DXR 型激光共焦显微拉曼光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;FTIR-8 型红外光谱仪,日本岛津公司;YAW-300B 型电液式水泥压力试验机,浙江竞远机械设备有限公司;KJ-500 型电动抗折试验机,辽宁省沈阳市长城机电厂;JJ-5 型行星式水泥砂搅拌机,河北省沧州市河北科析仪器设备有限公司;PYX-150H-B 型恒温恒湿培养箱,广东省韶关科力实验仪器有限公司;JSM-6380LV 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社。

1.3 实验方法

1.3.1 煅烧温度的选择方法

1)通过热重-差热(TG-DSC)分析找出煅烧活化的大致范围为 500~900 ℃,测试条件如下:N₂ 保护,从室温升温到 1 200 ℃,升温速率为 10 ℃/min; 2)对高岭土在 500、600、700、800、900 ℃不同温度下进行煅烧活化,煅烧时间为 6 h,备用; 3)对制得的不同温度的样品进行 X 射线衍射分析(测试条件:衍射角 2θ 范围为 5~80°)、红外分析(测试条件:扫描 20 次,波数范围为 400~4 000 cm⁻¹)、拉曼分析(测试条件:扫描 20 次,波数范围为 50~1 800 cm⁻¹),判断最佳煅烧活化温度; 4)由煅烧得到的样品为原料,制备尺寸为 4 cm×4 cm×16 cm 的地聚物标准试块,在 50 ℃的烘箱中,带保鲜膜养护,测其 3、7 d 强度,以确定最佳煅烧温度。

1.3.2 煅烧时间的选择方法

1)在最佳活化温度下对高岭土进行 3、6、9、12 h 不同时间的煅烧,备用; 2)对不同煅烧时间得到的样品进行 X 射线衍射分析(测试条件:衍射角 2θ 范围为 5~80°)和红外分析(测试条件:扫描 20 次,波数范围为 400~4 000 cm⁻¹); 3) 将对应的煅烧样品制备成地聚物,测试 3、7 d 抗压强度; 4)对地聚物的断面进行扫描电镜观察,进行微观结构对比分析,确定最佳煅烧时间。

2 煅烧温度的选择

2.1 热重-差热分析

在煅烧的过程中,高岭土的内部结构和质量会随着温度的逐渐升高而变化。图 1 所示为高岭土在 N₂ 保护时由室温升温至 1 200 ℃的热重-差热(TG-DSC)曲线。由图可知,对于 TG 曲线,在温度低于 115 ℃时,高岭土的质量明显减小,这一段对应高岭土的吸附水的蒸发,其失质量分数约为 2.8%;在温度为 115~430 ℃时,TG 曲线表明质量基本不变,说明高岭土中的吸附水已经蒸发完毕;温度为 430~706 ℃时,TG 曲线急剧下降,这是由高岭土结构水的迅速失去引起的,在这一过程中,高岭土的晶体结构被破坏,开始向非晶相转化,失质量分数约为 12.2%;温度为 706~1 200 ℃时,失质量分数约为 2%,原因可能是高岭土结构水还没有完全失去,随着温度逐渐升高,少量的结构水慢慢失去,导致 TG 曲线下降。DSC 曲线有 2 个明显的峰:506 ℃附近的吸热峰主要对应高岭土结构水的失去;993.7 ℃附近较尖锐的放热峰对应高岭土内部的晶型转变,高岭土由非晶态转变为晶格稳定的莫来石^[2,6],此时的高岭土失去活性,即为俗称的“死烧”。由此可知,高岭土的煅烧改性温度不能选得过高或过低,温度过低只能将吸附水带走,不能破坏高岭土的结构,起不到活化作用;温度过高则会发生晶型转变,生成活性低的莫来石,因此改性温度的选择至关重要。结合以上分析,初选高岭土的煅烧温度为 500~900 ℃。

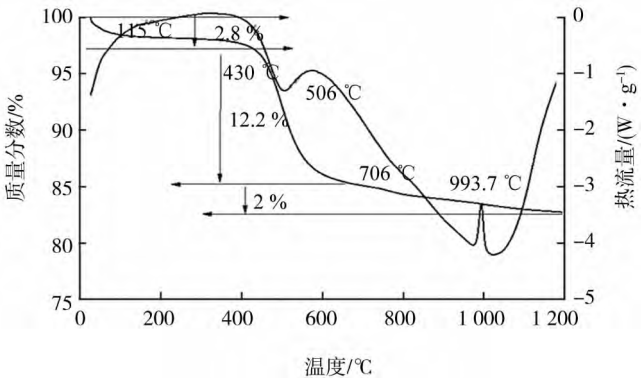


图 1 高岭土的热重-差热曲线
Fig. 1 DSC-TG curve of kaolin

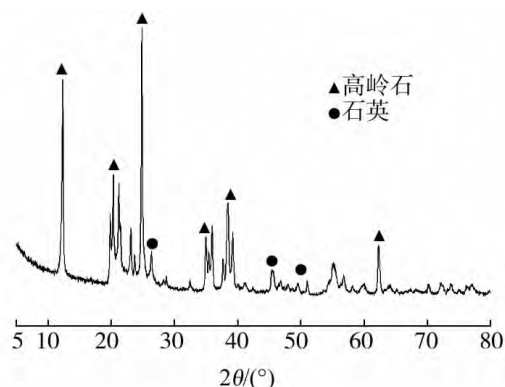
2.2 X 射线衍射分析

高岭土在煅烧时,其内部晶体结构被破坏,从而达到提高活性的目的。图 2 为高岭土原料及煅烧后高岭土样品的 X 射线衍射(XRD)谱图。由图 2(a)可知,高岭土原料中的主要矿物相是高岭石(2θ 在 12° 、 21° 、 24° 等处出现较强的衍射峰对应其特征峰),还含有少量石英相(特征峰对应衍射角 2θ 为 26° 、 45.5°)。由图 2(b)可知,经煅烧活化后的高岭石衍射峰明显消失了,只有石英相存在几个小的衍射峰。这说明高岭土中的晶相成分已经大部分变成了高活性的非晶态。对比煅烧高岭土样品在不同温度的 XRD 曲线可知, 500°C 的高岭土 XRD 谱线在 21° 附近有一个明显的峰,此衍射峰不尖锐,对应的应该是剩余的晶相高岭石的峰;在 600°C 的高岭土 XRD 谱线上,只有石英的衍射峰存在,衍射角 25° 处的石英衍射峰没有多大变化,但是在 44.5° 、 48° 处的衍射峰减弱, $20^\circ\sim 30^\circ$ 的非晶馒头峰对应无定型的非晶态高岭石骨架,此时的高岭土晶态结构绝大部分被破坏,高岭土的活性大大提高; 700°C 、 800°C 、 900°C 的高岭土 XRD 衍射峰与 600°C 的相比, 44.5° 处的衍射峰都明显增强,说明随着煅烧温度的升高,石英晶

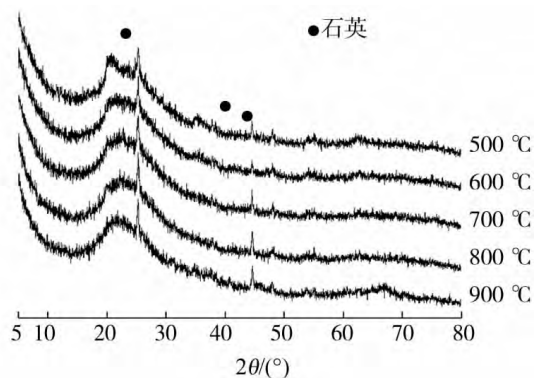
相数量增加了。由于石英的晶体结构完整,反应活性低,因此不利于地聚物强度的提高。在 900°C 的高岭土 XRD 谱线上, 67° 附近有一个小的凸起峰,认为可能是由于有少量莫来石生成而形成的峰。综合以上分析可以初步得出,本实验中高岭土的最佳煅烧温度应为 600°C 。

2.3 红外光谱分析

高岭土在煅烧改性时,其内部的吸附水、结构水会随之脱去,内部的官能团也发生变化。图 3 为高岭土原料及煅烧活化后高岭土样品的红外光谱(IR)图。由图 3(a)可知, $3\,690\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应高岭土中表面—OH 伸缩振动; $3\,618\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰对应硅氧四面体及铝氧八面体中的—OH 伸缩振动^[4]; $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处对应样品中水的 H—O—H 吸收峰; $1\,096$ 、 $1\,036$ 、 692 cm^{-1} 处吸收峰对应的 Si—O—Si 对称伸缩振动; 915 cm^{-1} 处的吸收峰对应配位数为 6 的 Al 的—OH 伸缩振动; 796 cm^{-1} 处吸收峰对应配位数为 6 的 Al 的伸缩振动; 541 、 430 cm^{-1} 对应 Si—O—Al 的弯曲振动; 470 cm^{-1} 处为 Si—O 面内弯曲振动^[7]。对比图 3(a)、(b)可知, $3\,690$ 、 $3\,618$ 、 915 cm^{-1} 处的—OH 吸收峰均



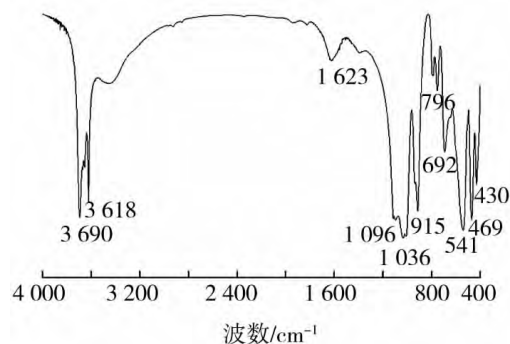
(a) 高岭土原料



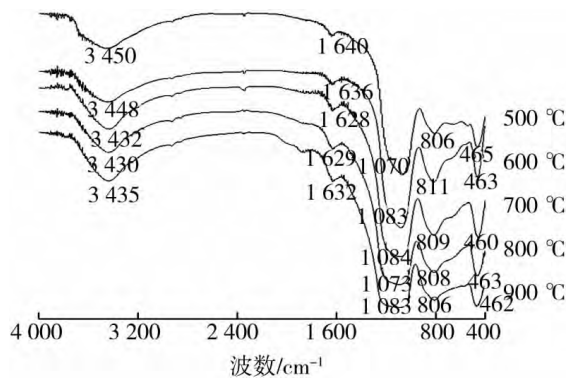
(b) 煅烧高岭土样品

图 2 高岭土原料及不同煅烧温度煅烧后高岭土样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 2 XRD patterns of kaolin raw materials and samples calcined at different temperatures



(a) 高岭土原料



(b) 煅烧高岭土样品

图 3 高岭土原料及不同煅烧温度煅烧后高岭土样品的红外光谱图
Fig. 3 IR spectra of kaolin raw materials and samples calcined at different temperatures

消失,表明高岭土内部结构结构水失去,说明高岭土结构已经被破坏;796 cm⁻¹附近的吸收峰消失,说明高岭土内部的配位数为 6 的 Al 减少,表明活化改性成功;1 096、1 036、692 cm⁻¹ 处的 Si—O—Si 对称伸缩振动以及 541、430 cm⁻¹ 处 Si—O—Al 的弯曲振动吸收峰的消失进一步证明了高岭土晶体结构的非晶化。高岭土的活化主要目的是使其结构非晶化,将 Al 的配位数由 6 变为 5 或 4,提高其反应活性。结合图 3 (b)可以知道,改性效果的评价主要看 3 个吸收峰的强度,即 3 450、1 080、796 cm⁻¹ 附近的吸收峰强度,3 450 cm⁻¹ 附近吸收峰对应高岭土硅氧四面体及铝氧八面体中—OH 脱去形成的无定型结构,1 080 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应 Si—O 的伸缩振动,796 cm⁻¹ 附近吸收峰对应配位数为 6 的 Al。对比 5 个温度谱线可知,3 450 cm⁻¹ 处的吸收峰强度接近,1 080 cm⁻¹ 处的吸收峰在 600 ℃相对强一些,而 796 cm⁻¹ 处的吸收峰消失。综合考虑,预测 600 ℃为本实验中高岭土的最佳活化温度。

2.4 拉曼光谱分析

图 4 为不同温度煅烧高岭土样品的拉曼光谱图,从图中得到各煅烧温度下样品的拉曼特征峰如表 2 所示。由表可知,除了 900 ℃热处理 6 h 的高岭土在 469 cm⁻¹ 处没有相应的拉曼峰外,其余各温度下均出现相同的拉曼峰,461 cm⁻¹ 处是 Si—O—Al 间桥氧弯曲振动拉曼峰,同时在 800~1 200 cm⁻¹ 范围内没有出现 Si—O 结构单元中 Si—O 的对称伸缩振动拉曼峰,这说明高岭土内部硅氧四面体的对称结构被破坏,Si—O 键的键角或键长发生了改变。有文献报道 Si—O—Al 间桥氧是偏高岭土的活性基团^[5],本文中的高岭土经 600 ℃煅烧 6 h 得到的偏高岭土在 461 cm⁻¹ 处拉曼峰最强,活化效果最好,与前面的分析结果一致。

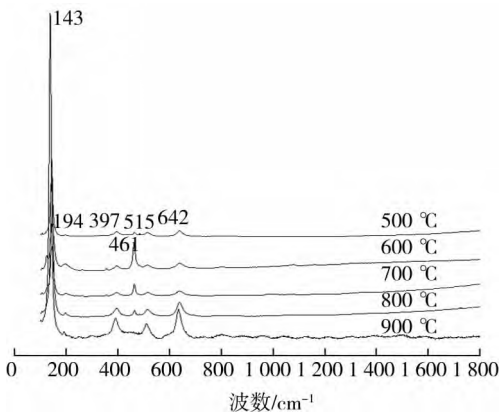


图 4 不同温度煅烧后高岭土样品的拉曼光谱图
Fig. 4 Raman spectra of kaolin samples calcined at different temperatures

表 2 不同温度煅烧后高岭土样品的特征峰拉曼位移及其归属
Tab. 2 Raman displacement and its assignmets of characteristic peak of kaoin samples calcined at different temperatures

高岭土样品 煅烧条件	特征峰拉曼位移/cm ⁻¹				
	Al—S 不 对称振 动	Al—O 弯曲振 动	Si—O— Al 弯曲 振动	Si—O— Si 对称 弯曲振 动	Al—O 对称伸 缩振动
500 ℃煅烧 6 h	143,194	397	461	515	642
600 ℃煅烧 6 h	143,194	397	461	515	642
700 ℃煅烧 6 h	143,194	397	461	515	642
800 ℃煅烧 6 h	143,194	397	461	515	642
900 ℃煅烧 6 h	143,194	397	—	515	642

2.5 地聚物抗压强度分析

表 3 为利用煅烧高岭土样品制得地聚物水化 3、7 d 抗压强度数据,其中 A、B、C、D、E 组分别对应 500、600、700、800、900 ℃的煅烧高岭土样品制备的地聚物。

5 组高岭土样品的煅烧时间都是 6 h,制备地聚物的水灰比、碱激发剂掺量、水玻璃模数、养护制度都相同。E 组地聚物水化 7 d 时还不能脱模,无法测其 3、7 d 强度,原因可能是 900 ℃时生成了莫来石或者发生了晶型转变,使煅烧高岭土样品活性下降,导致地聚物水化反应变慢而无法脱模。由表 3 可知,3 d 强度中 D 组的强度最大,A、B、C 这 3 组较接近,最大值与最小值相差 6.5 MPa,这说明本文中的地聚物样品 3 d 强度差距不是很明显;7 d 强度中 B 组强度最大,B、C、D 这 3 组较接近,而 A 组最小,最大值与最小值相差 13.4 MPa,7 d 强度差距明显。在本文中,B、D 这 2 组的强度较好,D 组的 3 d 强度略大些,但是 B 组的强度在 7 d 时迅速赶上并且超过 D 组的,而且 B 组的煅烧温度 600 ℃比 D 组的 800 ℃低,在煅烧活化时可以节省能源。综合以上分析,可以确定 600 ℃为本文中高岭土的最佳活化温度,这与前面的分析预测一致。

表 3 不同煅烧温度地聚物水化 3、7 d 的抗压强度
Tab. 3 Compressive strength hydrated for 3 and 7 d of geopolymers calcined at different temperatures

地聚物组号	抗压强度/MPa	
	3 d	7 d
A	42.0	53.6
B	43.5	67.0
C	41.7	66.5
D	48.2	63.0

3 煅烧时间的选择

3.1 X 射线衍射分析

图 5 为高岭土在 600 °C 煅烧 3、6、9、12 h 的 XRD 谱图。对比图 2(a) 可知,高岭土在 600 °C 不同煅烧时间后,高岭石衍射峰消失,绝大部分的石英衍射峰消失;20~30° 的馒头峰对应高岭土煅烧后形成的无定型的非晶态高岭石骨架,由此可以断定高岭土内部晶相结构大部分被破坏,达到煅烧活化目的。对比高岭土 4 个煅烧时间的 XRD 谱线可知,煅烧 3 h 的谱线在 21° 附近的馒头峰比其他的尖锐,可能是还有少部分晶态高岭石的残留所致。随着煅烧时间的延长,馒头峰变得圆滑,说明无定型结构比例增大,得到的偏高岭土活性应该有所提高,相应的地聚物强度会增大。当煅烧时间超过 6 h 后,XRD 谱线衍射峰没有明显变化,因此初步判定煅烧 6 h 已达到煅烧活化的目的。

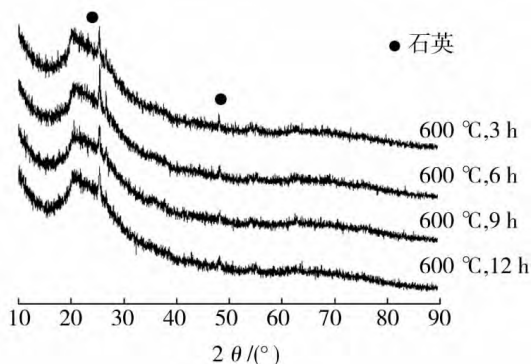


图 5 不同煅烧时间高岭土样品的 X 射线衍射谱图

Fig. 5 XRD patterns of kaolin samples calcined with different time

3.2 红外光谱分析

图 6 为高岭土在 600 °C 下煅烧 3、6、9、12 h 的 IR 谱图。由 2.3 节中 IR 分析可知,3 450 cm^{-1} 附近吸收峰对应偏高岭土特征峰,即高岭土硅氧四面体及铝氧八面体中的—OH 脱去后形成的无定型结构;1 080 cm^{-1}

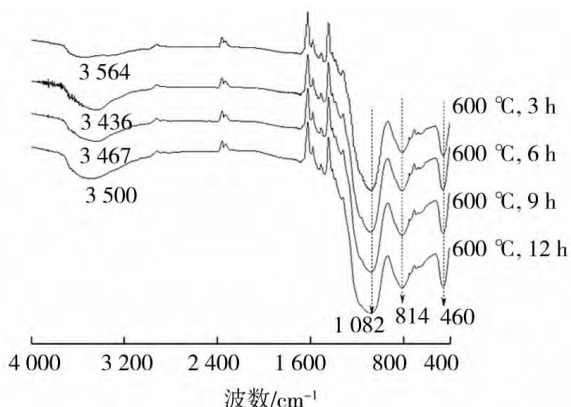


图 6 不同煅烧时间高岭土样品的红外光谱图

Fig. 6 IR spectra of kaolin samples calcined with different time

附近的吸收峰对应 Si—O 的伸缩振动;796 cm^{-1} 附近吸收峰对应配位数为 6 的 Al。对比图 6 可知,在 1 080、796、460 cm^{-1} 附近的吸收峰随着煅烧时间的延长基本不变,而对应偏高岭土的特征峰增大,但是超过 6 h 后吸收峰没有明显变化,因此认为煅烧 6 h 即可达到改性目的。

3.3 抗压强度分析及微观结构对比

3.3.1 抗压强度分析

图 7 所示为 600 °C 煅烧 3、6、9、12 h 得到的偏高岭土制得地聚物的水化 3、7 d 抗压强度对比。由图可知,将高岭土煅烧时间由 3 h 延长到 6 h 时,制备的地聚物水化 3、7 d 强度明显增大,6 h 以后,再延长煅烧时间,制备的地聚物强度变化较小,因此可以确定高岭土煅烧最佳的时间为 6 h,超过 6 h 后再延长煅烧时间意义不大。

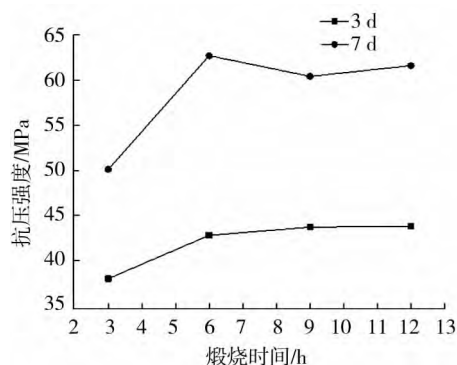


图 7 不同煅烧时间地聚物水化 3、7 d 的抗压强度

Fig. 7 Compressive strength hydrated for 3 and 7 d of geopolymer calcined with different time

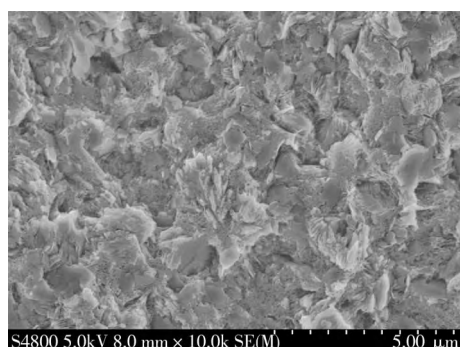
3.3.2 微观结构对比

图 8 为高岭土 600 °C 煅烧 3、6、9、12 h 后制备的地聚物水化 3 d 时的断面扫描电镜(SEM)图像。由图可知,图 8(b)、(c)、(d) 中的地聚物水化浆体结构明显比图 8(a) 中的致密,而且在图 8(a) 中还可看到,在水化产物形成的珊瑚叶状结构周围还有部分高岭土没有水化,这一点可以由其对应的局部放大图观察到,如图 8(e) 所示,因此其 3 d 强度小。图 8(b)、(c)、(d) 中的地聚物水化产物已经形成了层状堆积的致密结构,由图 8(c) 中的局部放大图可以清晰地看到这一结构,如图 8(f) 所示。

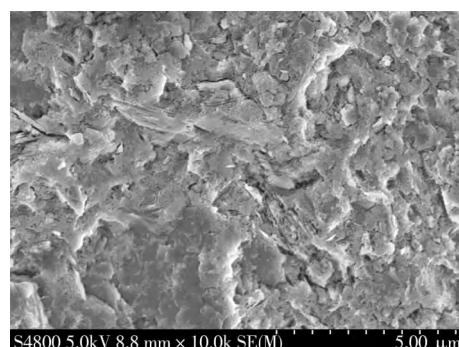
4 结论

1) 经高温煅烧后,高岭土的内部晶体结构被破坏,形成无定型的偏高岭土,反应活性提高。经过热重-差热、X 射线衍射、红外光谱和拉曼光谱分析,再由强度测试确认青岛高岭土最佳的煅烧活化温度为 600 °C。

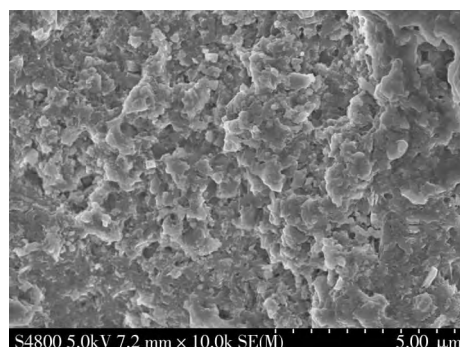
2) 高岭土在同一温度不同煅烧时间所得到的偏高



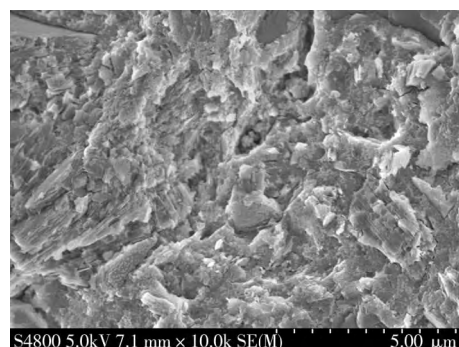
(a) 煅烧时间为 3 h



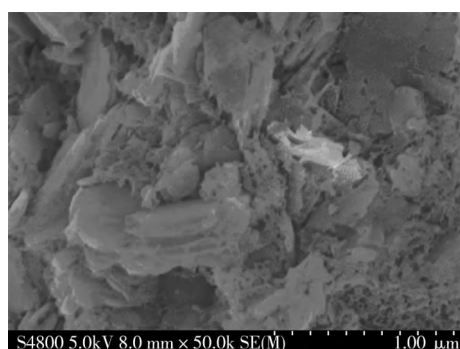
(b) 煅烧时间为 6 h



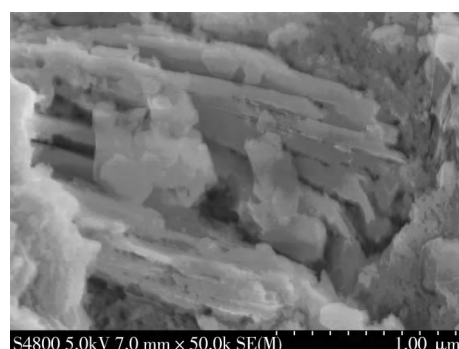
(c) 煅烧时间为 9 h



(d) 煅烧时间为 12 h



(e) 煅烧时间为 3 h(放大)



(f) 煅烧时间为 9 h(放大)

图 8 高岭土 600 °C煅烧 3、6、9、12 h 后制备的地聚物水化 3 d 时的断面扫描电镜图像

Fig. 8 SEM images of geopolymer prepared by kaolin calcined at 600 °C with 3, 6, 9, 12 h hydrated for 3 d

岭土活性差异也大, 本实验中最佳的煅烧时间为 6 h。600 °C 下, 煅烧 6 h 以上的高岭土制备的地聚物水化 3 d 的浆体结构致密, 水化产物呈成层状堆积, 7 d 抗压强度达到 62.7 MPa。

参考文献 (References):

- [1] 杨晓昕, 王春梅, 杨克锐. 不同煅烧制度对煅烧高岭土活性的影响[J]. 山东建材, 2006 (6): 41-44.
- [2] 王春梅, 杨立荣, 蔡基伟, 等. 煅烧制度及激发剂对偏高岭土活性的影响[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 37 (7): 126-130.

- [3] 诸华军, 姚晓, 华苏东, 等. 煅烧制度对偏高岭土胶凝活性的影响[J]. 非金属矿, 2007, 30 (3): 6-8.
- [4] 诸华军, 姚晓, 张祖华. 高岭土煅烧活化温度的初选[J]. 建筑材料学报, 2008, 11 (5): 621-625.
- [5] 王美荣, 林铁松, 何培刚, 等. 热处理温度对偏高岭土活性的影响及其表征[J]. 硅酸盐通报, 2010, 29 (2): 268-271.
- [6] 彭军芝, 桂苗苗, 傅翠梨, 等. 煅烧制度对高岭土的结构特征及胶凝活性的影响[J]. 建筑材料学报, 2011, 14 (4): 482-485.
- [7] DAVIDOVITS J. 地聚合物化学及应用 [M]. 王克俭, 译. 北京: 国防工业出版社, 2011: 135-145.