

文章编号:1007-9629(2011)04-0482-04

煅烧制度对高岭土的结构特征及胶凝活性的影响

彭军芝^{1,2}, 桂苗苗², 傅翠梨³, 李锦堂³

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400045; 2. 厦门市建筑科学研究院集团股份有限公司, 福建 厦门 361004; 3. 厦门大学 材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用 DTA-TG, IR, XRD, SEM 等分析手段研究了不同煅烧制度下高岭土的结构变化, 分析了偏高岭土胶凝活性产生的原因, 并以水玻璃激发偏高岭土制成地聚合物材料. 结果表明: 高岭土在 600 °C 煅烧 6 h 或者在 700~900 °C 煅烧 2 h 以上, 可形成偏高岭土, 它是一种结晶度很差的过渡相, 保持了高岭土的层片状结构, 但片状和管状晶体尺寸变小, 结块增加, 其胶凝活性较好.

关键词: 高岭土; 偏高岭土; 微观结构; 活性

中图分类号: TQ177.1⁺1 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1007-9629.2011.04.009

Effect of Calcination Regime on Microstructure and Cementitious Activity of Kaolin

PENG Jun-zhi^{1,2}, GUI Miao-miao², FU Cui-li³, LI Jin-tang³

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. Xiamen Academy of Building Research Group Co., Ltd., Xiamen 361004, China; 3. College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: DTA-TG, IR, XRD and SEM were used to study crystalline change and microstructure of kaolin. Results shows Longyan kaolin lost part of hydroxyl after calcination at 600 °C for 6 h or 700-900 °C for 2 h to form metakaolin which is a transient phase with unstable crystalline. Metakaolin has layered structure like kaolin with smaller size and lump formation. The principle of cementitious activity of metakaolin was discussed, and then geopolymers were made with sodium silicate as activator, the results of 3 d compression strength indicate that metakaolin shows good cementitious activity after calcination at 600 °C for 6 h or 700-900 °C for 2 h.

Key words: kaolin; metakaolin; microstructure; activity

高岭土在适当温度下煅烧后可形成偏高岭土. 偏高岭土中原子排列不规则, 呈热力学介稳状态, 是一种高活性人工火山灰材料. 20 世纪 70 年代末, Davidovits 等用碱激发偏高岭土形成了一类新型碱胶凝材料, 并称其为地聚合物^[1], 此后, 许多人对这种材料进行了广泛的研究, 并用其制造了各种胶凝材料制品. 如美国开发的 Pyrament 碱激发火山灰胶凝材料, 可用于快速修路、修建临时机场、修复通讯设施等领域^[2]; 芬兰生产的 F 胶凝材料, 已用于建筑业^[3]. 由偏高岭土制备的胶凝材料既具有有机

高分子、陶瓷、水泥的优良性能, 又有原材料丰富、工艺简单、价格低廉、节约能源等优点, 是一种很有发展前景的绿色建筑材料. 但国内在这方面的研究工作尚属起步阶段. 我国白度低、含铁高、难于增白的劣质高岭土资源较丰富, 价格低廉, 开拓这些高岭土在胶凝材料方面的应用, 对缓解我国水泥工业原料来源的压力和保护环境, 具有现实而长远的意义^[4].

本文采用不同煅烧制度对高岭土进行煅烧处理, 并采用 DTA-TG, XRD, IR, SEM 等测试手段对原料和煅烧产物进行分析, 研究煅烧对高岭土微观

收稿日期: 2010-03-31; 修订日期: 2010-07-26

第一作者: 彭军芝(1976—), 男, 江西萍乡人, 重庆大学博士生. E-mail: jzpeng76@126.com

结构和形貌的影响,分析偏高岭土胶凝活性产生的机理,并采用水玻璃对煨烧后的偏高岭土进行活性激发,研究不同煨烧制度下偏高岭土的胶凝性能。

1 试验

1.1 原材料

高岭土:采用龙岩高岭土有限公司提供的二级铁染高岭土,白度约为69.9,粉状,过0.15 mm孔径筛,其化学组成如表1所示。

表1 高岭土化学组成

Table 1 Chemical composition (by mass) of Longyan kaolin %								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	IL
49.67	35.00	2.49	0.35	0.52	0.04	0.19	0.35	11.50

水玻璃:采用集美灌口某厂提供的水玻璃,其模数为3.3,硅酸钠的质量分数为36%,波美度为41.52°Bé。

1.2 试验方法

采用德国NETZSCH(耐驰)STA 409EP热分析仪对高岭土粉末进行DTA-TG分析,以确定偏高岭土的煨烧温度范围。测试条件:空气气氛,升温速率为10 °C/min,温度为室温~1400 °C。

将高岭土置于箱式电炉中,分别在600,700,800,900 °C煨烧2,4,6,8,10 h备用。在水玻璃中加入氢氧化钠,将其模数调为1.5,按液固比为0.7(质量比)的比例,将烧成的偏高岭土和水玻璃混合搅拌,然后将该浆液注入20 mm×20 mm×20 mm的小试模中振动成型,即得到偏高岭土地聚合胶凝材料,1 d后脱模,再自然养护3 d,测试抗压强度。

将高岭土及偏高岭土研磨成粉末后与溴化钾混合压片,采用Perkin Elmer公司生产的FT-IR Spectrometer Spectrum 2000傅里叶红外光谱仪进行红外测试分析。测定条件:扫描16次,分辨率为1.928 5 cm⁻¹,扫描范围400~4000 cm⁻¹。

采用荷兰飞利浦公司生产的Panalytical X Pert Pro型X射线衍射仪对高岭土及偏高岭土进行物相分析。辐射源为CuKα射线,波长为1.540 6 Å,工作电流为30 mA,工作电压为40 kV,扫描步长为0.016 7度/步,扫描速度为9 s/步,2θ为5°~70°。

采用德国Philips公司生产的LEO-1530场发射扫描电子显微镜(SEM)观察高岭土及偏高岭土的显微形貌。将研磨好的高岭土粉末用导电胶固定在样品台上,用真空喷溅仪在样品表面喷金。将喷好金的样品放入扫描电镜中,抽真空后观测。

2 结果与讨论

2.1 煨烧过程中高岭土的结构变化

2.1.1 DTA-TG分析

图1为高岭土的DTA-TG曲线。由图1的DTA曲线可看出,在101.5 °C附近有1个吸热峰,这可能是高岭石脱出吸附水和灼烧有机杂质吸热所致;在533.5 °C附近有1个较强的吸热峰,是由于高岭石脱去羟基形成偏高岭土吸热;在995.5 °C附近有1个较尖锐的放热峰,则是由于偏高岭土再结晶生成新的矿物放热。由图1的TG曲线可以看出,样品的总失重量为13.64%(质量分数),其中大部分失重发生在700 °C以前,失重量为12.2%,此时其大部分吸附水、结构水已脱出。由此可见,高岭土煨烧过程中伴有大量的物理化学反应,温度过低不利于吸附水、结构水的完全脱出,温度过高则转变为其他晶相物质。根据热分析结果,结合其他研究成果^[5-6],本文确定高岭土煨烧温度为600~900 °C,考虑到煨烧过程中的具体情况,选定煨烧温度分别为600,700,800,900 °C,保温时间分别为2,4,6,8,10 h。

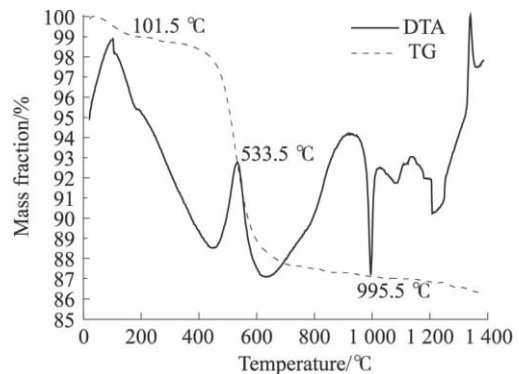


图1 高岭土的DTA-TG曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of kaolin

2.1.2 IR分析

红外光谱分析结果如图2所示。由图2可以看出,在600 °C煨烧2 h的产物峰值位置与未经煨烧高岭土峰值位置基本一致,说明此时高岭土尚未发生明显变化。其中3695 cm⁻¹附近的吸收峰为面对层间阳离子区域的OH吸收峰,3620 cm⁻¹附近的吸收峰为硅氧四面体层网和六方三水铝石层网之间的OH吸收峰。这说明高岭土经600 °C,2 h的煨烧仍有高岭石存在,而且在该红外光谱的中低频区,吸收谱带数目较多,说明高岭石的结晶度仍然较好^[7]。在700 °C煨烧2 h的产物无上述吸收峰,表明高岭土已煨烧成偏高岭土,而且在中低频区,其吸收谱带数目较少,表明偏高岭土失去羟基后,结晶度变差。

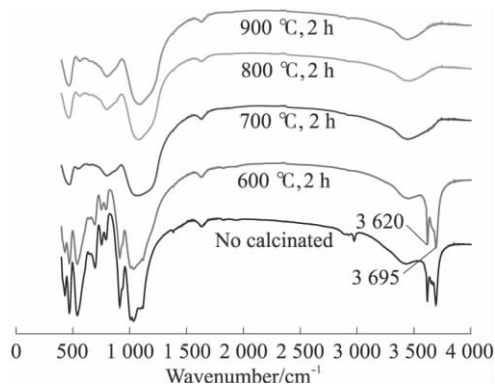


图2 高岭土煅烧前后的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum curve of kaolin and its calcinated samples

2.1.3 XRD 分析

为了验证高岭土煅烧后是否仍存在高岭石晶相,对其在 600~900 °C 下煅烧不同时间后的产物进行了 XRD 分析,结果如图 3 所示.由图 3 可以看出,在 600 °C 煅烧 2,4 h,高岭土中仍有高岭石相存在,而在 600 °C 煅烧 6 h,或在 700~900 °C 下煅烧 2 h,高岭石相消失,只有白云母和石英,说明高岭土已完全转变成无定形偏高岭土,成为一种结晶度很差的过渡相.

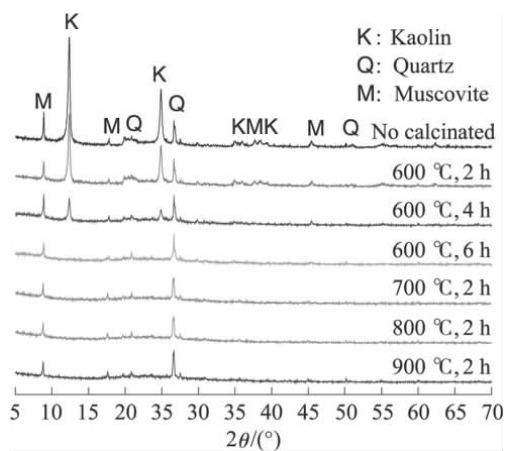


图3 高岭土煅烧前后的 XRD 图

Fig. 3 XRD analysis of kaolin and calcinated samples

2.1.4 SEM 分析

高岭土煅烧前后的 SEM 照片见图 4.由图 4 可以看出,高岭土未经煅烧时,其晶形以不规则的鳞片状为主,含有少量管状结构.在 700 °C 下煅烧 2 h 后,片状和管状晶体尺寸变小,颗粒间隙减小,结块增加.在偏高岭土的形成过程中,随着羟基的脱出,铝氧八面体层结构被破坏,而硅氧四面体层则基本保持原有的层状结构特征,高岭石晶格发生扭曲.因此偏高岭土虽保持了层片状结构,但其结块增加.

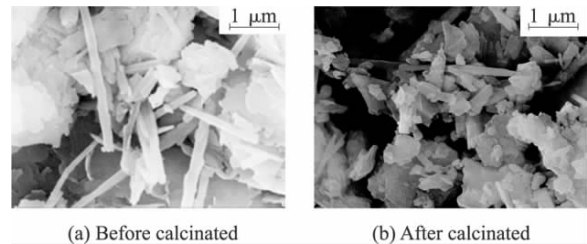


图4 高岭土煅烧前后的 SEM 图

Fig. 4 SEM photo of kaolin and calcinated kaolin

2.2 煅烧制度对偏高岭土胶凝性能的影响

2.2.1 偏高岭土胶凝活性的形成机理

高岭土的主要矿物为高岭石,高岭石属于 1:1 型层状结构硅酸盐,其晶体结构的基本组成单元是硅氧四面体和 Al—(O,OH)八面体^[8-9].硅氧四面体层的尖端朝着一个方向与 Al 结合,而 Al 又与 OH 结合,构成 O₂—Al—(OH)₄,形成以 Al 为中心的八面体层.高岭石每个结构单元层的 O 与相邻八面体层的 OH 结合,使高岭石结构单元呈层状堆积.

文献^[10]表明,高岭土在煅烧成偏高岭土的过程中,Al 的配位由高岭石的六配位(Al^{VI})转变为偏高岭石的四配位(Al^{IV})、五配位(Al^V)和六配位(Al^{III}).这种不饱和配位结构使偏高岭土具有较好的胶凝活性,在水玻璃激发作用下,可发生胶凝反应,形成具有较高抗压强度的地聚合胶凝材料^[9,11].

2.2.2 不同煅烧制度下偏高岭土的胶凝性能

不同煅烧制度下偏高岭土地聚合胶凝材料 3 d 抗压强度见图 5.由图 5 可见,高岭土基本不与水玻璃反应,3 d 后仍无强度;在 600 °C 下煅烧 2 h 的高岭土胶凝材料,其 3 d 抗压强度也不高,只有 6.62 MPa;在 600 °C 下煅烧 6 h 的高岭土胶凝性能最好,其 3 d 抗压强度可达 55.64 MPa;在其他煅烧制度下,高岭土的胶凝性能与其在 600 °C 下煅烧 6 h 的产物差别不大.因此,高岭土在 600 °C 煅烧 6 h 以上,或者在 700~900 °C 下煅烧 2 h 以上形成的偏高岭土其胶凝活性较好.

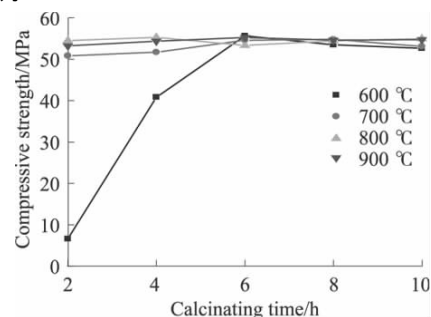


图5 不同煅烧制度下偏高岭土地聚合胶凝材料的抗压强度

Fig. 5 3 d compressive strength of geopolymer with metakaolin calcinated at different temperature

3 结论

(1)高岭土的适宜煅烧活化温度为 600~900 °C,在 600 °C 煅烧 6 h,或在 700~900 °C 煅烧 2 h,其中的部分羟基被脱出,高岭石相完全消失,形成偏高岭土。

(2)偏高岭土保持了层片状结构,但片状和管状晶体尺寸变小,颗粒间隙减小,结块增加,是一种结晶度很差的过渡相,具有高火山灰活性,在水玻璃激发作用下,可发生胶凝反应,形成地聚合物,其 3 d 抗压强度可达 55.64 MPa。

参考文献:

- [1] JOSEPH D. Ancient and modern concretes: What is the real difference [J]. *Concrete International*, 1987, 9(12): 28-37.
- [2] RICHARD F H, BILLY B G, JAMES L S. Cement composition curable at low temperature: US, 4842649 [P]. 1989-06-27.
- [3] PALOMO A, GRUTZECK M W, BLANCO M T. Alkali activated fly ashes-A cement for the future[J]. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29(8): 1323-1329.
- [4] 诸华军,姚晓,华书东,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.
ZHU Hua-jun, YAO Xiao, HUA Shu-dong, et al. Effects of calcined condition on cementitious activation of metakaolin [J]. *Non-metallic Mines*, 2007, 30(3): 6-8. (in Chinese)
- [5] CIOFFI R, MAFFUCCI L, SANTORO L. Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2003, 40(1): 27-38.
- [6] 诸华军,姚晓,张祖华,等.高岭土煅烧活化温度的初选[J]. *建筑材料学报*, 2008, 11(05): 621-625.
ZHU Hua-jun, YAO Xiao, ZHANG Zu-hua, et al. Optimization of calcined temperature for kaolin activation[J]. *Journal of Building Materials*, 2008, 11(05): 621-625. (in Chinese)
- [7] KALALI G, PERRAKI T, TSIVILIS S, et al. Thermal treatment of kaolin; the effect of mineralogy on the pozzolanic activity[J]. *Applied Clay Science*, 2001, 20(9): 73-80.
- [8] 李中和,张典奎,叶卓麟.陶瓷原料与瓷相分析[M].浙江:浙江大学出版社,1989:9-10.
LI Zhong-he, ZHANG Dian-kui, YE Zhuo-lin. Analysis of ceramic raw materials and porcelain phase [M]. Zhejiang: Zhejiang University Press, 1989. (in Chinese)
- [9] ZHANG Y S, SUN W. Semi-empirical AM1 calculations on 6-membered aluminosilicate rings model: implications for dissolution process of metakaoline in alkaline solutions[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 9(42): 3015-3023.
- [10] 魏存弟,杨殿范,李益,等.煅烧温度对高岭石相转变过程及 Si, Al 活性的影响[J]. *矿物学报*, 2005, 25(3): 197-202.
WEI Cun-di, YANG Dian-fan, LI Yi, et al. Influence of temperature on phase transformation of kaolinite and Si, Al activity[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(3): 197-202. (in Chinese)
- [11] ZHANG Y S, SUN W, LI Z J. Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 47(3-4): 271-275.
- [8] ay stray current simulator [D]. Beijing: Capital Normal University, 2005. (in Chinese)
- [8] 曹晓斌,吴广宁,付龙海.地铁杂散电流的危害及其防治[J]. *电气化铁道*, 2006(4): 32-34.
CAO Xiao-bin, WU Guang-ning, FU Long-hai. Harm and prevention of subway stray current[J]. *Electric Railway*, 2006(4): 32-34. (in Chinese)
- [9] 代勇.电化学在轨道交通杂散电流中的分析与应用[J]. *铁道勘察与设计*, 2008(4): 65-68.
DAI Yong. The electrochemical in rail transit stray currents in the analysis and application [J]. *The Railway Survey and Design*, 2008(4): 65-68. (in Chinese)
- [10] WILLIAM J P III. *Matlab 7 基础教程——面向工程应用* [M].北京:清华大学出版社,2007:110-120.
WILLIAM J P III. *Matlab 7 based on tutorial—For engineering application* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2007: 110-120. (in Chinese)
- [11] 滕海文,舒正昌,黄颖.多因素作用下钢筋混凝土构件氯离子扩散系数模型[J]. *土木建筑与环境工程*, 2011, 33(1): 12-16.
TENG Hai-wen, SHU Zheng-chang, HUANG Ying. Chloride ion diffusion coefficient model of R. C. elements under multiple factor [J]. *Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering*, 2011, 33(1): 12-16. (in Chinese)
- [12] 周晓军,高波.地铁迷流对钢筋混凝土中钢筋腐蚀的试验研究[J]. *铁道学报*, 1999(5): 14-18.
ZHOU Xiao-jun, GAO Bo. Subway stray current corrosion of steel reinforced concrete of the experimental research [J]. *Journal of the China Railway Society*, 1999(5): 14-18. (in Chinese)

(上接第 481 页)