

The Effect of Citric Acid on the Formation Temperature and Activation of Metakaolin

Neng Peng¹, Jian Tian^{1,2}

¹College of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

²Tianshu Industrial Research and Design Institute of New Energy Materials, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: tj-lily@sohu.com

Received: Jan. 2nd, 2018; accepted: Jan. 18th, 2018; published: Jan. 25th, 2018

Abstract

By studying the activation mechanism, we found that the activation of kaolin by citric acid would change the state of bridged oxygen and increase the dissolution rate of Al in the structure. As a result, it would significantly lower the formation temperature of metakaolin and obtain the product with better micromorphology.

Keywords

Kaolin, Metakaolin, Microstructure

柠檬酸对偏高岭土生成温度及活性的影响

彭能¹, 田键^{1,2}

¹湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

²湖北大学天沭新能源材料工业研究设计院, 湖北 武汉

Email: tj-lily@sohu.com

收稿日期: 2018年1月2日; 录用日期: 2018年1月18日; 发布日期: 2018年1月25日

摘要

研究高岭土煅烧制备偏高岭土机理及其结构差异, 提出经柠檬酸改性高岭土制备高活性偏高岭土, 改变了高岭土结构中的桥氧的介稳状态, 增加了结构中Al的溶出率, 能有效降低其煅烧温度, 获得活性及微观形貌更好的偏高岭土。

关键词

高岭土, 偏高岭土, 微观结构

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

偏高岭土的本质是处于介稳状态的无定形硅铝化合物, 具有很好的火山灰活性[1], 因而被广泛运用于胶凝材料中, 也被广泛应用于催化剂基质、分子筛的合成以及工程塑料、玻纤等领域, 以其为主要原料生产的土壤聚合物材料是一种具有广阔发展前景的新型碱激发胶凝材料[2]。

目前工业上生产偏高岭土的主要方式是高温煅烧无火山灰活性的高岭土原矿。研究表明[3], 高岭土是由硅氧四面体层与铝氧八面体层堆叠形成的层状结构, 其结构模型如图 1 所示, 在高温煅烧过程中其结构内部的结构水脱除, 硅氧层基本上保持了原高岭土中硅氧四面体的层状结构特征, 只是结构内部的有序度降低, 但铝氧八面体层的结构遭到严重破坏, 结构内部的铝变为四配位、五配位和六配位三种配位形式同时共存, 高岭土转变为高火山灰活性的偏高岭土。F. Moodi [4]及 E. Badogiannis [5]等人研究了伊朗及希腊等地的高岭土原矿的热转变, 探究了生产偏高岭土的最佳热工制度; 基于煅烧过程中微观有序度方面的变化, Ambroise [6]的研究表明无序度越高, 在煅烧过程中结构水越容易脱除, 所需要的煅烧温度越低, 煅烧时间越短。本文基于前人的理论基础上, 利用柠檬酸对高岭土结构内部的桥氧及铝氧键进行活化, 使高岭土在煅烧过程中内部的结构水更易脱除以及铝氧键更易破坏。

2. 实验原理及设计

图 2 为高岭土的基本结构单元高岭石的晶体结构模型。由图 2 可知高岭土的结构单元高岭石的晶体结构为三斜晶系, 单网层中的氧满足鲍林电价法则, 处于电价平衡状态, 层内呈电中性。加入柠檬酸溶液对原高岭土进行活化[7], 溶液中由柠檬酸电离出的 H^+ 首先将高岭土晶格中的桥氧质子化, 然后柠檬酸和桥氧质子化产物发生水解反应, 使矿物晶格中的铝氧键被活化, 极大程度上提高了煅烧过程中铝氧键断裂的反应速率, 图 3 描述了柠檬酸对高岭土的活化过程。

偏高岭土的活性可以通过测定偏高岭土中氧化铝的含量来表征[8]。偏高岭土结构内部的铝按活性可以分为活性铝和非活性铝, 其中活性铝可以溶于酸, 而非活性铝既不溶于酸也不溶于碱。因此, 测定高岭土中的氧化铝经过高温煅烧后转化为活性氧化铝的比率可以表征制得的偏高岭土的活性。

3. 材料与方法

3.1. 材料

本实验所采用的高岭土来自莫斯科北部, 化学成分如表 1 所示。将其粉磨过筛后放置在烘箱中干燥备用。柠檬酸为国药集团化学试剂有限公司出品的一水合柠檬酸。

3.2. 实验过程

对试样进行 TG-DSC (STA449c/3/G, 升温速度 $5^{\circ}C/min$) 测试, 实验气氛设定空气, 温度范围设定为

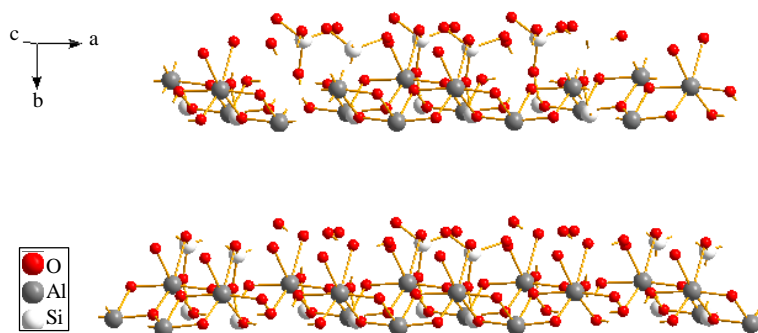


Figure 1. Schematic diagram of kaolin
图 1. 高岭土的层状结构示意图

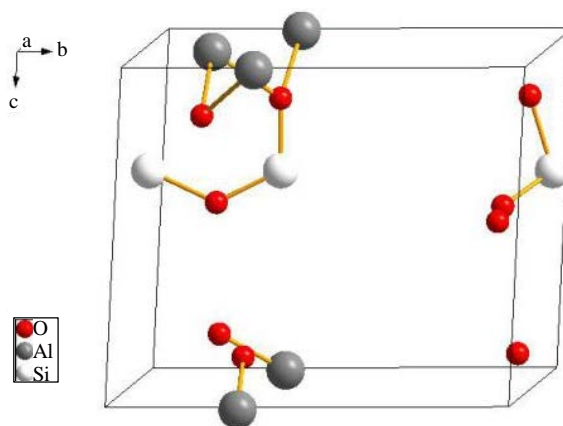


Figure 2. Schematic diagram of kaolinite
图 2. 高岭石的结构示意图

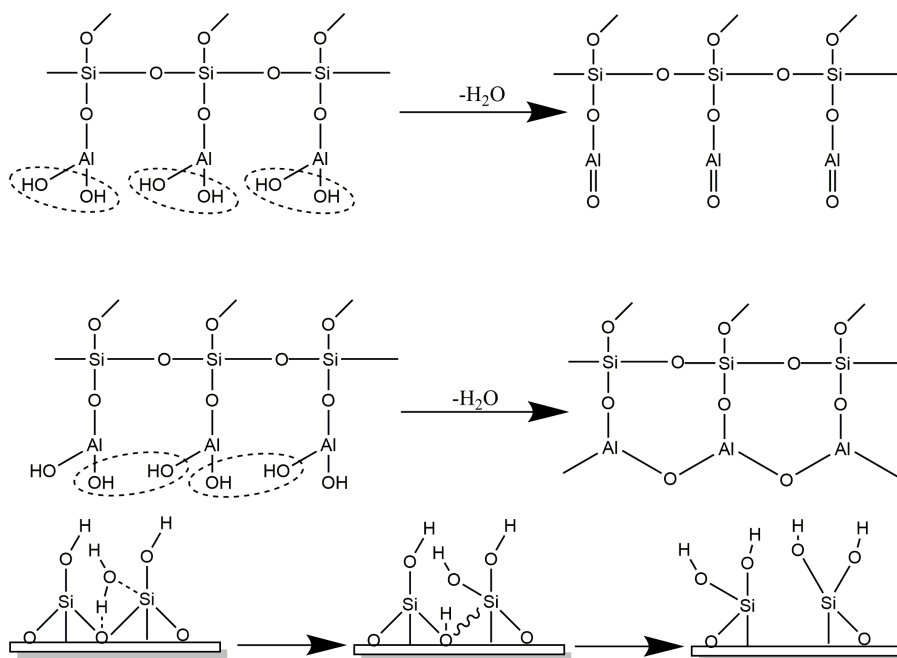


Figure 3. Schematic illustration of activation process with citric acid
图 3. 柠檬酸活化晶体内部结构示意图

Table 1. Chemical compositions (wt%) of kaolin**表 1.** 高岭土化学成分(wt%)

成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO
含量	0.056	0.165	29.161	55.983	0.011	0.104	0.410	3.421
成分	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	SrO	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	LOI	
含量	0.392	0.028	0.008	0.02	0.362	0.021	11.849	

30°C~1000°C, 加热速率设定为 5°C/min, 得到其煅烧曲线后制定相应的热工制度。用不同浓度的柠檬酸对高岭土进行活化, 每间隔一定时间进行一次抽滤, 然后将滤饼洗涤、烘干、研磨, 得到的活化高岭土再进行煅烧实验, 利用 XRD (Bruker D8Advance, 扫描速度 10 度/min, 扫描角度 5~85 度, 工作电压 40 kV, 工作电流 10 mA, 波长 $\lambda = 0.15418$ nm, 铜靶)对原料及煅烧产物进行成分物相测试分析, 采用 SEM (JSM-5610LV, 工作电压 20 kV)对试样进行微观形貌分析及原子吸收光谱仪(GBC AVANTA M 型)对最终得到的偏高岭土进行活性表征。

4. 结果与讨论

4.1. 热分析

图 4 为高岭土原料的 TG-DSC 曲线。物质无序度变大的过程中伴随着吸热过程, 化合反应等有序度升高的过程伴随着放热过程。从图 4 中可以看出, 当温度升高至 500°C 左右时, DSC 曲线上有明显吸热峰, TG 曲线有显著失重迹象, 反映出高岭土的层状结构被破坏而转变为无定型的硅铝化合物; 当温度升至 900°C 以上, DSC 曲线上有显著放热峰, 但 TG 曲线基本没有变化, XRD 结果表明生成了莫来石相和方解石相, 物质失去了水化活性。所以, 制备偏高岭土的煅烧温度区间为 500°C~900°C。

4.2. XRD 分析

图 5 为高岭土原料在各个温度煅烧下的 XRD 图谱。由图 5 可知, 高岭土原料的矿物相组成主要是高岭石, 还含有少量石英相, 经高温煅烧后, 高岭石特征峰消失, 说明高岭土经高温煅烧后结构被破坏, 形成了高活性的无定型硅铝化合物。在 900°C 的高岭土 XRD 谱线上, 有少量莫来石相的特征峰, 因此烧制偏高岭土的温度不宜过高。

4.3. SEM 分析

图 6 是高岭土原矿和经柠檬酸活化前后制得的偏高岭土的扫描电镜图。由图 6(a)可以看出高岭土是由一些层状结构的颗粒组成的, 颗粒大小不等, 具有明显棱角的片状结构累叠而成。图 6(b)为经过柠檬酸活化的高岭土, 从图中可以清晰的看出, 经过柠檬酸改性后的高岭土颗粒, 边缘部分比原高岭土的粗糙, 仍然可以看到堆积的片状结构, 但有序度降低, 有少许层结构呈碎片状, 高岭土的结构经柠檬酸活化后得到了一定程度的破坏。

图 6(c)、图 6(d)为活化后的高岭土与原高岭土在相同温度下的煅烧结果, 从图中可以看出经过活化的高岭土相比原高岭土在相同温度下煅烧后结构更加致密, 这说明柠檬酸对高岭土的活化使得层内结构相比之下容易发生变化, 因此在相同的温度条件下活化后的高岭土更易烧结使结构发生变化, 因此微观形貌变得更为紧密。

4.4. 偏高岭土活性分析

图 7 为不同浓度柠檬酸溶液的反应时间对偏高岭土中 Al 的浸出率的影响, 从图中可知, 偏高岭土结构内

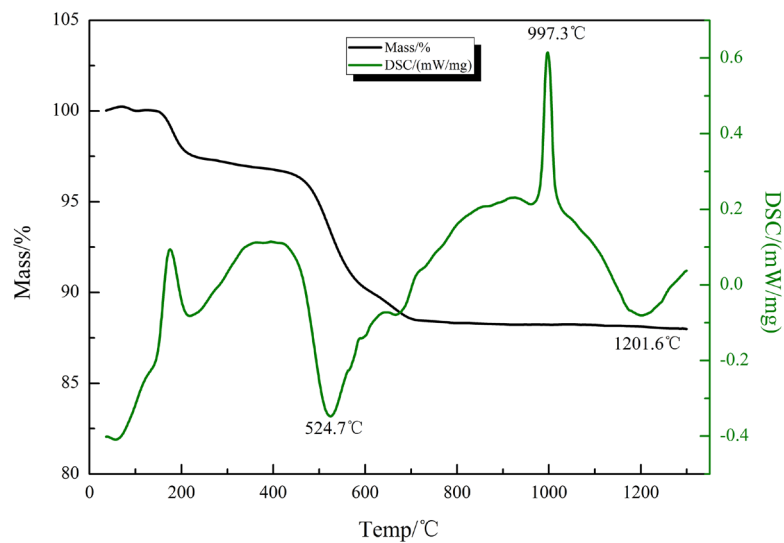


Figure 4. TG-DSC curves of the raw kaolin

图 4. 高岭土原料的 TG-DSC 曲线

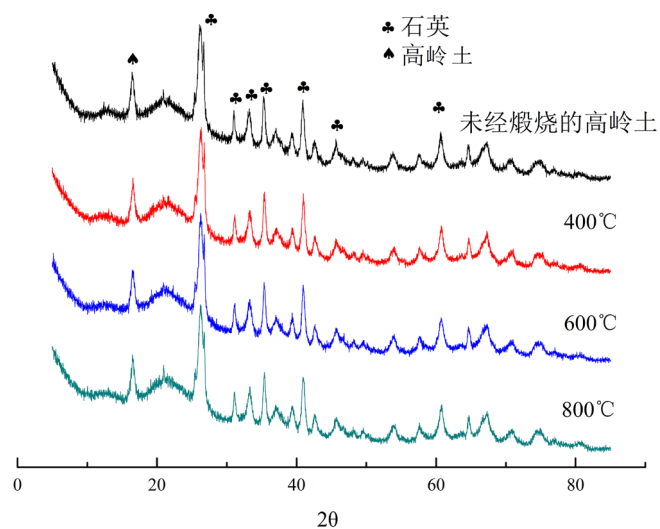
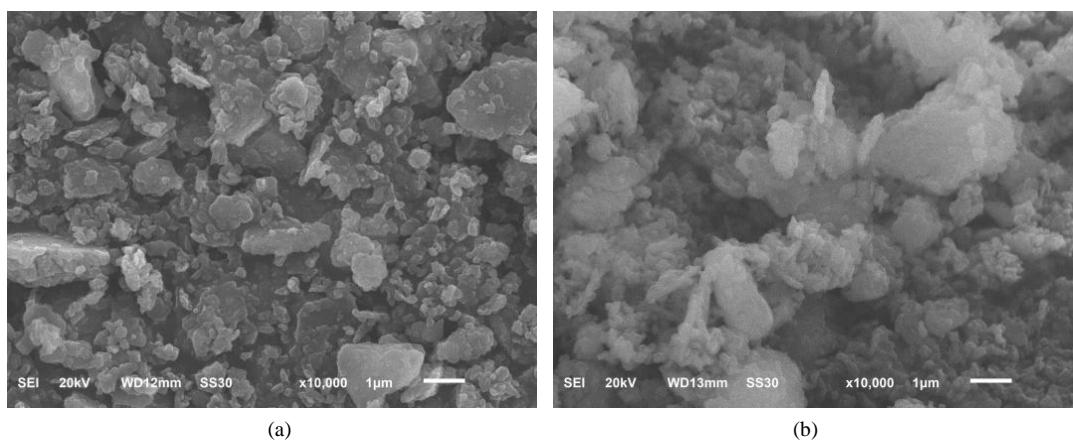


Figure 5. XRD patterns of the raw kaolin at different temperatures

图 5. 煅烧高岭土的 XRD 图谱



(a)

(b)

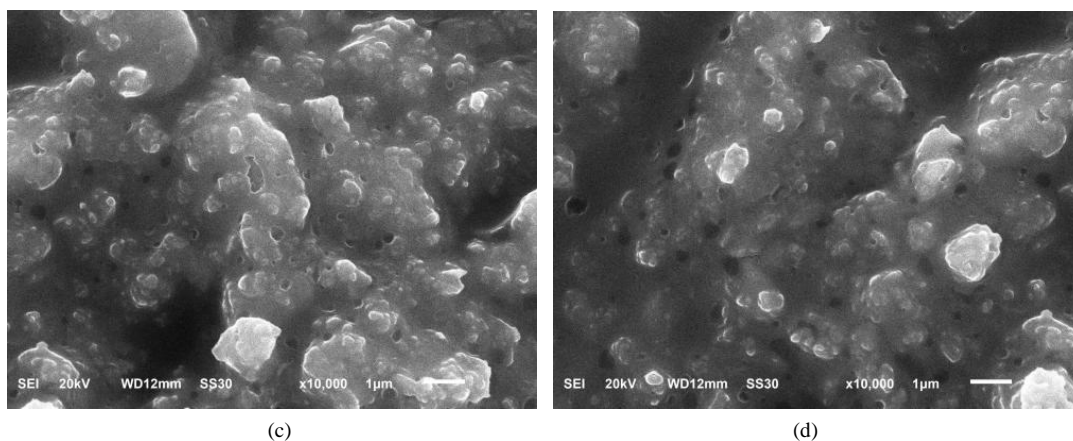


Figure 6. SEM micrographs of the raw kaolin and the activated kaolin (a) raw kaolin, (b) activated kaolin, (c) Calcined raw kaolin, (d) Calcined activated kaolin

图 6. 高岭土与活化高岭土的 SEM 图。(a) 高岭土原矿, (b) 活化过的高岭土, (c) 煅烧高岭土原矿, (d) 煅烧活化过的高岭土

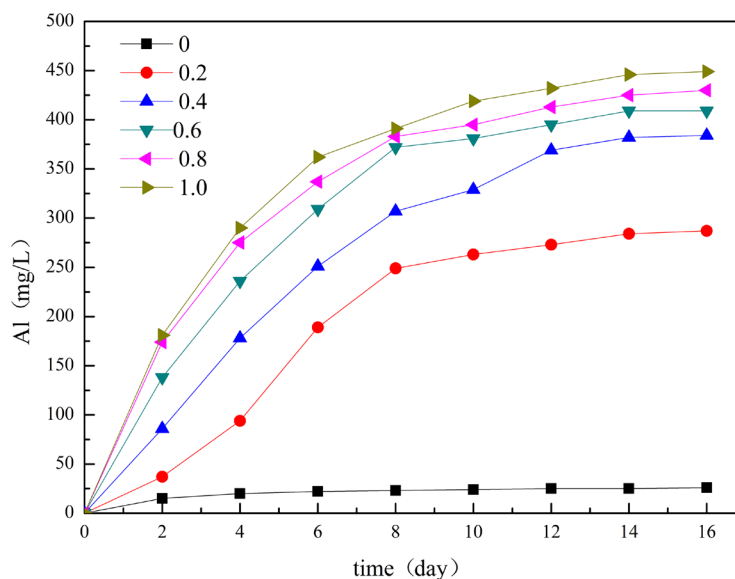


Figure 7. The effect of reaction time on the Al release for citric acid of different concentration

图 7. 不同浓度柠檬酸溶液的反应时间对偏高岭土中 Al 的释放量的影响

部的活性铝的浸出率随着经柠檬酸活化时间的延长而增大,且最佳活化浓度为 1 mol/L,最佳活化时间为 14 天。

图 8 为经 1 mol/L 柠檬酸活化 14 天前后在不同温度下煅烧制得的偏高岭土的 Al 的浸出率的结果,从图中可以看出,在 700℃~800℃,铝的溶出率随焙烧温度升高而上升,因此可以反映出在该温度范围内所制得的偏高岭土的活性随温度的升高而上升;在 800℃~900℃,铝的溶出率随焙烧温度升高反而降低,结合 TG-DSC 及 SEM 的测试结果分析原因是在温度过高之后偏高岭土又发生了结构转变生成了活性较低的莫来石相,从而导致了偏高岭土的活性降低。对比活化前后制得的偏高岭土样品活性可知,低于 800℃ 时,相同温度下煅烧得到的偏高岭土,经柠檬酸活化后煅烧制得的偏高岭土的铝的溶出率更高,因而制得的偏高岭土的活性更高,超过 800℃ 之后,制品的溶出率降低,说明活化后的制品其莫来相的转化温度也可以得到一定程度的降低。

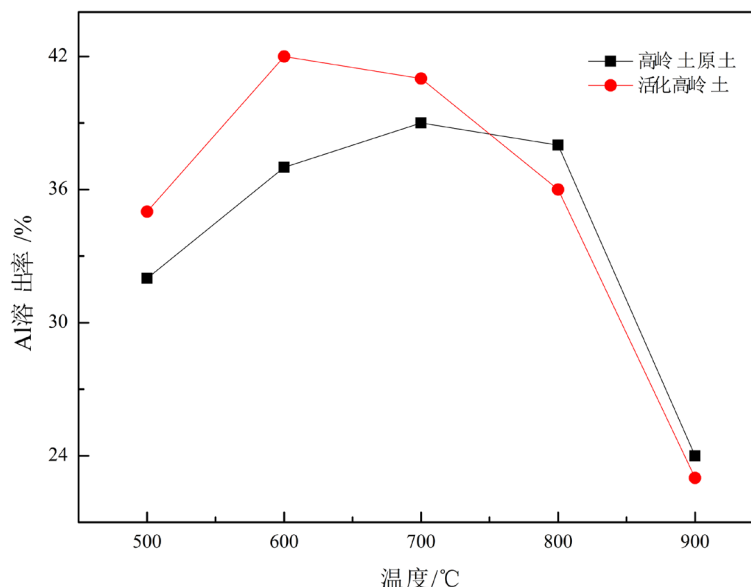


Figure 8. The effect of temperature on the Al release with 1 M citric acid for 14 days

图 8. 经 1 mol/L 柠檬酸活化 14 天前后在不同温度下煅烧制得的偏高岭土的 Al 的浸出率

5. 结论

- 1) TG-DSC 及 XRD 结果表明, 莫斯科北部地区高岭土制备偏高岭土的温度区间为 500°C~900°C;
- 2) 通过对比柠檬酸活化前后的高岭土在相同温度下煅烧得到的偏高岭土样品的微观形貌及 XRD 的检测结果可以得出, 经柠檬酸活化的高岭土的样品在适宜煅烧下制得的试样的微观形貌更好, 结构更致密;
- 3) 通过测试偏高岭土样品的活性可以看出, 经柠檬酸活化后的产品活性更高, 能在相对低的温度下制得具有同等活性的偏高岭土产品, 其最佳煅烧温度约降低 100°C。

基金项目

湖北省重大科技创新计划项目(2014ACA042); 国家自然科学基金重点项目(21571056)。

参考文献

- [1] 徐小彬. 偏高岭土的结构特点及其应用研究综述[J]. 大众科技, 2012(6): 129-130.
- [2] 陶星. 碱激发高岭土胶凝材料研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京工业大学, 2007.
- [3] 简家成, 刘峥, 赖丽燕, 等. 高岭土煅烧活化过程研究[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(1): 52-57.
- [4] Moodi, F., Ramezani-pour, A.A. and Safavizadeh, A.S. (2011) Evaluation of the Optimal Process of Thermal Activation of Kaolins. *ScientiaIranica*, **18**, 906-912. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2011.07.011>
- [5] Badogiannis, E., Kakali, G. and Tsvivilis, S. (2005) Metakaolin as Supplementary Cementitious Material: Optimization of Kaolin to Metakaolin Conversion. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, **81**, 49-79. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-0806-3>
- [6] Ambrose, J., Martin-Calle, S. and Pera, J. (1992) Pozzolanic Behavior of Thermally Activated Kaolin. *Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete, Fourth International Conference, Istanbul*, 3-8 May 1992, 731-748.
- [7] 赵艳, 彭犇, 郭敏, 等. 微波水热柠檬酸浸出红土镍矿提取镍钴的研究[C]//全国循环经济与生态工业学术论坛暨中国生态经济学会工业生态经济与技术专业委员会 2011 年年会. 2011.

- [8] 彭晖, 崔潮, 蔡春声, 等. 偏高岭土活性的煅烧温度影响及测定方法研究[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(8): 2078-2084.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2330-5231, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: jocr@hanspub.org