

# 茂名高岭土在不同温度煅烧时对产物结构的影响

王雪静<sup>1</sup>, 周继红<sup>2</sup>, 方克明<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083

2. 中国石化集团石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘要:**采用 DTA、XRF、SEM、BET、XRD、IR 等测试手段对茂名高岭土及其在 550 ~ 950℃ 的煅烧产物进行了研究。实验结果表明:煅烧产物由煅烧前的晶态转变成了非晶态,煅烧温度对煅烧产物的结构有一定影响。

**关键词:**高岭土; 煅烧温度; 结构

**中图分类号:**TD927 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2006)02-0026-04

我国有着丰富的高岭土资源,现已探明地质储量约 30 亿 t, 主要分布在粤、桂、赣、闽、苏等地区<sup>[1]</sup>。高岭土经过煅烧后,由于具有优良的光散射能力和特殊的油墨吸收性,以及更好的收缩性、阻燃性、吸湿性和更高的强度、电阻率,被广泛用于造纸、塑料、建筑等行业<sup>[2]</sup>,此外煅烧高岭土还是制备分子筛的廉价原料<sup>[3-5]</sup>。不同产地的高岭土经不同温度煅烧其结构可能有所差异,从而导至其使用性能不同。茂名高岭土产量大,杂质含量较少,所以研究煅烧温度对茂名高岭土结构的影响具有一定的意义。本文采用 XRF、DTA、SEM、BET、XRD、IR 等测试手段对茂名高岭土及其在不同温度煅烧时的产物进行了研究,结果表明:煅烧温度对煅烧产物(也称偏高岭土)的结构有一定影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验设备及分析仪器

SX-5-12 型箱式电阻炉, Universal V2. 6D TA Instruments 热分析仪, ZSX-100X 射线荧光光谱仪, 英国 LEO 公司 435VP 环境扫描电镜, SIMENS 公司 D5005X-射线衍射仪, Nicolet 公司 560 傅立叶变换红外光谱仪。

### 1.2 实验原料及样品制备

本实验采用茂名高岭土(未煅烧称作原土)作原料,将高岭土烘干、研细,过 60 目筛,然后置于箱式电阻炉中分别在 550℃、650℃、750℃、850℃、

950℃煅烧 4h。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 DTA 分析

用 Universal V2. 6D TA Instruments 热分析仪对茂名高岭土进行差热分析,结果见图 1。

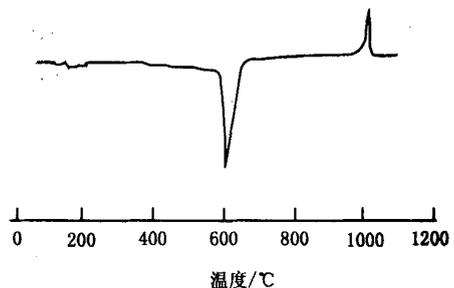


图 1 茂名高岭土的 DTA 图

从图 1 可以看出:茂名高岭土在 500℃ 即开始脱羟基,峰尖温度为 601.55℃;980℃ 放热转变成尖晶石结构,峰尖温度为 1005.26℃;在 550 ~ 980℃ 之间,煅烧产物中没有新相生成。所以,选取了 550℃、650℃、750℃、850℃、950℃ 五个煅烧温度作为研究对象。

### 2.2 化学成分分析

用 X 荧光光谱仪(XRF)分析高岭土及其煅烧产物的化学组成,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出:高岭土经过不同温度煅烧,

收稿日期:2005-08-01

作者简介:王雪静(1968-),女,博士研究生。

表1 高岭土及其煅烧产物化学组成/%

项目	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
原土	0.29	0.11	46.20	50.80	0.25	0.25	0.64	0.42	0.96
550℃煅烧土	0.32	0.12	47.00	50.20	0.23	0.17	0.61	0.45	0.90
650℃煅烧土	0.28	0.12	47.40	49.80	0.24	0.11	0.61	0.43	0.90
750℃煅烧土	0.29	0.11	47.50	49.80	0.24	0.085	0.61	0.43	0.91
850℃煅烧土	0.27	0.11	47.60	49.70	0.23	0.080	0.60	0.42	0.90
950℃煅烧土	0.29	0.12	47.20	50.20	0.25	0.047	0.63	0.43	0.87

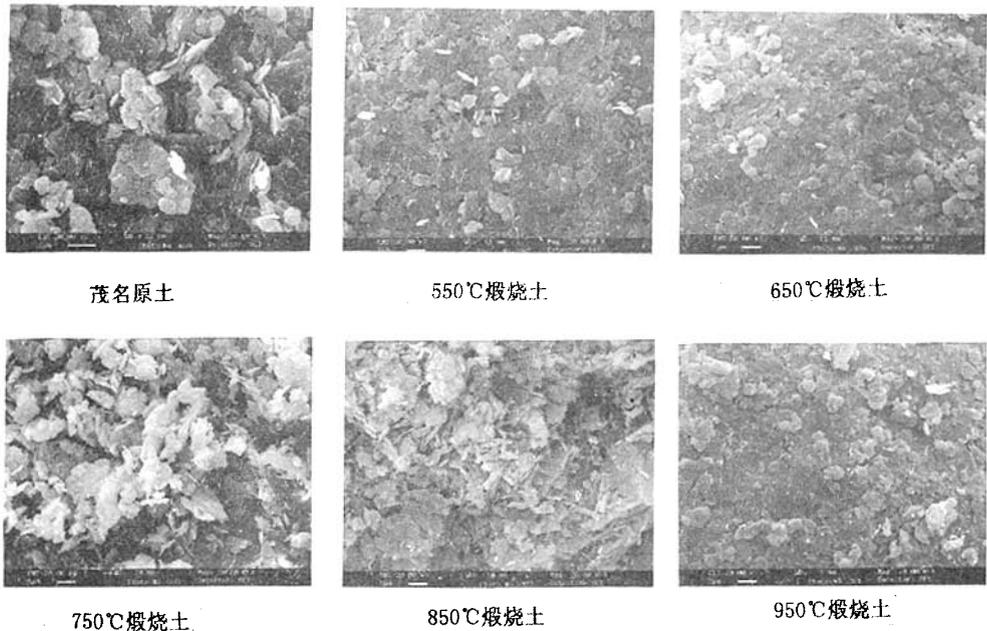


图2 高岭土原土及煅烧产物的SEM照片

其化学成分总的来说变化不大,唯有  $\text{SO}_3$  含量随煅烧温度升高而明显降低,这是因为煅烧温度越高,高岭土中  $\text{SO}_4^{2-}$  分解越多,所以最后煅烧产物中  $\text{SO}_3$  含量越低。

### 2.3 SEM 观察

对茂名高岭土及其煅烧产物进行扫描电镜观察,结果见图2。

从图2可以看出:茂名高岭土未经煅烧(原土)时形貌呈片状,有单片也有叠片;550℃、650℃的煅烧产物形貌还是片状,只是片状颗粒连结在一起,单片数量大大减少,颗粒之间间隙减小;950℃煅烧产物片状颗粒完全重叠在一起,颗粒之间几乎不存在缝隙。这是因为随煅烧温度升高,高岭土脱水速度加快,脱水更彻底,使得结构崩塌厉害,所以结块增加。而750℃、850℃煅烧产物与其他产物有所差

异,这两种产物的形貌都表现出一定的粉化特征,颗粒之间有些疏松。这可能是因为高岭土经过高温煅烧,结构羟基(OH)以水的形式脱出,AlO(OH)八面体晶格扭曲,转变为氧化铝碎片,其结构成了有空隙缺陷的疏松状态。550℃、650℃煅烧时,温度较低,脱羟基速度慢,AlO(OH)八面体晶格扭曲程度小,所以片状结构仍然保持。而更高温度(950℃)煅烧时,AlO(OH)八面体晶格崩塌,颗粒之间间隙减小,出现了致密结构。

### 2.4 BET 分析

从表2可以看出:茂名高岭土经过550~850℃煅烧,产物比表面积略有增加;950℃煅烧,产物比表面积明显减小。这是因为经550~850℃煅烧,高岭土微孔稍有扩张,故比表面积略有增加,而950℃煅烧,高岭土结构崩塌,颗粒结块严重,致使其结构致

表 2 高岭土原土及煅烧产物的比表面积

煅烧温度/℃	未煅烧	550	650	750	850	950
BET/m <sup>2</sup> · kg <sup>-1</sup>	17000	19000	18000	19000	18000	14000

密,比表面积明显减小。

## 2.5 XRD 衍射分析

图 3 是茂名高岭土及煅烧产物的 X 射线衍射图。曲线 1 是高岭土原土的 X 射线衍射曲线,其中  $2\theta$  在  $35^\circ \sim 40^\circ$  之间的六指峰是典型的高岭土衍射峰<sup>[6]</sup>。曲线 2~6 是煅烧产物的 X 射线衍射曲线,是典型的无定形结构衍射峰。这说明高岭土经过煅烧后由晶态变成了无定形的非晶态。从衍射图中也可以看出,茂名高岭土及其煅烧产物中含有少量的石英。

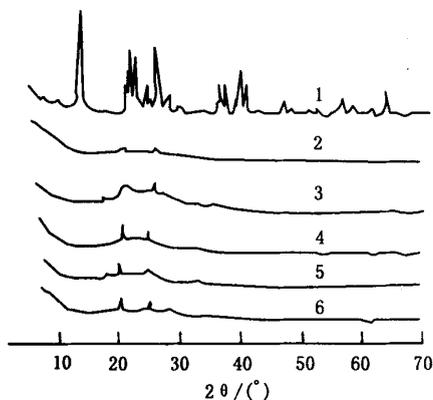


图 3 高岭土及煅烧产物的 XRD 图

1. 原土, 2. 550℃煅烧土, 3. 650℃煅烧土, 4. 750℃煅烧土, 5. 850℃煅烧土, 6. 950℃煅烧土

## 2.6 IR 光谱分析

对茂名高岭土及其煅烧产物进行 IR 光谱分析, 结果见图 4。曲线 1 中,  $3694\text{cm}^{-1}$ 、 $3621\text{cm}^{-1}$ 、 $1100\text{cm}^{-1}$ 、 $1032\text{cm}^{-1}$ 、 $1008\text{cm}^{-1}$ 、 $913\text{cm}^{-1}$ 、 $694\text{cm}^{-1}$ 、 $539\text{cm}^{-1}$ 、 $471\text{cm}^{-1}$  处的峰都是高岭土的特征峰。曲线 2~6 是偏高岭土的红外吸收谱线, 其中  $1075\text{cm}^{-1}$  对应于 Si-O 伸缩振动,  $820\text{cm}^{-1}$  对应于 Al-O-Si 振动,  $459\text{cm}^{-1}$  对应于 Si-O 弯曲振动,  $820\text{cm}^{-1}$  处的谱带是偏高岭土的特征谱带。曲线 2 (550℃煅烧产物的 IR 吸收线) 中  $3700 \sim 3600\text{cm}^{-1}$  处还有弱峰, 说明产物中还存在少量的  $\text{OH}^-$ , 煅烧不彻底。650~950℃的煅烧产物谱图中  $3700 \sim 3600\text{cm}^{-1}$  处  $\text{OH}^-$  的伸缩振动峰消失了, 这是因为完

全脱去了羟基的缘故。曲线 3~6 形状相似, 说明 650~950℃的煅烧产物中化学键没有变化。

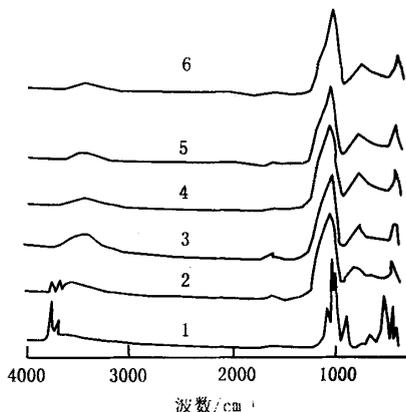


图 4 高岭土原土及煅烧产物的 IR 图

1. 茂名原土, 2. 550℃煅烧土, 3. 650℃煅烧土, 4. 750℃煅烧土, 5. 850℃煅烧土, 6. 950℃煅烧土

## 2.7 煅烧高岭土中活性 Si、Al 研究

未煅烧的高岭土中 Si、Al 没有活性, 对酸碱稳定。高岭土经过煅烧, 其中的 Si、Al 晶格位置发生变化, 从而具有活性。煅烧高岭土的许多用途都和其中的活性 Si、Al 有关, 用酸碱可以提取出活性 Si、Al。为此, 用 NaOH 溶液进行了 Si、Al 的浸出实验。取各温度煅烧的高岭土 5g, 分别置于 200mL 的烧杯中, 加入 100mL 浓度为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液, 在磁力搅拌下 90℃保温 2h, 然后过滤, 取出上部清液, 用等离子体发射光谱测定滤液中 Si、Al 浓度, 结果如图 5 所示。

从图 5 可以看出, 不同煅烧温度高岭土中 Si 浸出浓度变化不大(尤其在 750℃以前), Al 浸出浓度随煅烧温度增加而增加。用<sup>27</sup>Al 固体核磁共振谱分析煅烧产物中 Al 原子排列情况, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 650℃煅烧时, 产物在  $64.45 \times 10^{-6}$  (对应着四配位的 Al) 的峰不明显, 在  $-2.63 \times 10^{-6}$ 、 $30.27 \times 10^{-6}$  的峰强度较大, 这意味着此时产物中四配位 Al 很少, 五配位 Al、六配位 Al 较多。850℃煅烧时, 产物在  $-2.63 \times 10^{-6}$ 、 $30.27 \times 10^{-6}$ 、 $64.45 \times 10^{-6}$  处都有峰, 且三个峰分裂得较清楚, 只

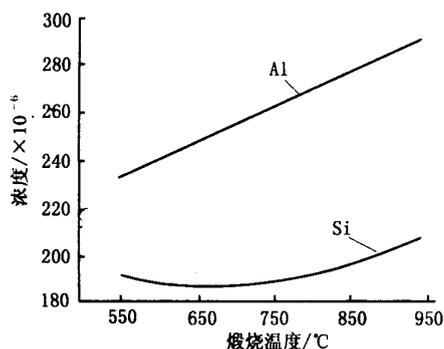


图5 不同煅烧温度下高岭土的Si、Al浸出浓度

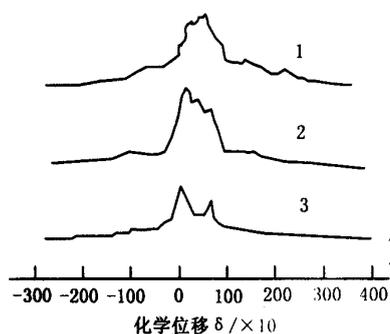


图6 不同煅烧温度煅烧产物的 $^{27}\text{Al}$  MAS NMR谱  
1. 650°C煅烧高岭土, 2. 850°C煅烧高岭土, 3. 950°C煅烧高岭土

是各个峰的强度不同,在 $-2.63 \times 10^{-6}$ 处的峰强度最高, $30.27 \times 10^{-6}$ 的峰强度次之, $64.45 \times 10^{-6}$ 处峰强度最小,很明显850°C煅烧产物中四配位Al、五配位Al、六配位Al共存,六配位量最多,四配位量最少。950°C煅烧时,产物在 $-2.63 \times 10^{-6}$ 、 $64.45 \times 10^{-6}$ 处有峰,而 $30.27 \times 10^{-6}$ 处的峰不见了,这是因为五配位Al是不稳定的价态,随着煅烧温度升高,

不稳定的五配位Al转变为稳定的四配位Al。图6清楚地表明煅烧温度越高,越有利于四配位Al的生成,也即煅烧高岭土中活性Al的量越多。

### 3 结 论

高岭土晶体结构是由一层Si-O四面体和一层Al(O,OH)八面体组成,其中Si是4配位,Al是6配位,二者通过氧原子的共享交错堆积而成,其理想化学组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。经过高温煅烧,高岭土脱去结构水由晶态有序结构变成非晶态无定型结构,Al由6配位转变为4、5、6混合配位。不同温度煅烧,其化学成分、IR光谱、XRD光谱没有太大的变化,但随着煅烧温度升高,高岭土脱水速度加快,脱水更彻底,所以产物颗粒之间间隙减小,同时Al的4配位量增加,在碱溶液中浸出浓度增加。可见,煅烧温度对煅烧产物的结构有一定影响,所以应根据实际使用用途来选择合适的煅烧温度。

### 参考文献:

- [1] 罗在明,韦灵敦. 广西优质高岭土的开发与展望[J]. 广西地质,2002,15(1):11.
- [2] 毕仲平,罗训樵. 我国煅烧高岭土行业现状和发展前景[J]. 非金属矿,2001,24(5):5.
- [3] 刘欣梅,阎子峰,王地平. 由煤系高岭土原位合成NaY分子筛[J]. 石油大学学报,2002,26(5):94.
- [4] Takhtamysheva, A. V.; Konoval'chikov, L. D.; Nefedov, B. K., Synthesis of NaY zeolite of high phase purity from kaolin, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1991, 26(7-8):397.
- [5] 汤焕毅. 高岭土法合成沸石的概况及前景[J]. 广州化工,1990(4):35.
- [6] 袁树来,等. 中国煤系高岭岩(土)及加工利用[M]. 北京:中国建材工业出版社,2001.

## The Effect of Calcination of Maoming Kaolin at Different Temperature on Product Structure

WANG Xue-jing<sup>1</sup>, ZHOU Ji-hong<sup>2</sup>, FANG Ke-ming<sup>1</sup>

(1. Beijing University of Science and Technology, Beijing, China;

(2. Research Institute of Petrochemical and Processing, SINOPEC, Beijing, China)

**Abstract:** In this paper, the properties of Maoming kaolin and calcined kaolin at different temperature were studied by using DTA, XRF, SEM, BET, XRD and IR. The results show that the calcined kaolin has been transformed from crystallized kaolin to non-crystal one, and calcinate temperature has some influence on its structure.

**Key words:** Kaolin; Calcinate temperature; Structure