

微波热法煅烧高岭土的机理研究^{*}

钟声亮, 张迈生, 苏 锵

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 对微波法煅烧高岭土进行了初步研究。实验结果表明, 微波场作用下高岭土的相变过程和常规加热法相同: 即从晶相(高岭土)变成非晶相(偏高岭土)最后转变成晶相(莫来石)。但微波法与常规煅烧法相比, 其相变速度加快了4~12倍, 相转变温度也相应降低了200℃左右, 产物的平均粒径也更小。SEM结果表明微波和常规法煅烧所得产物的晶形均以片状为主, 但微波煅烧所得产物的晶形更为圆滑。此外, 微波煅烧高岭土所得产物的白度和常规法相近。

关键词: 微波法; 高岭土; 相变

中图分类号: O611.4 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579(2005)03-0071-04

高岭土是一种具有很高工业价值的非金属矿, 广泛应用于造纸、陶瓷、耐火材料、塑料、橡胶、化肥等工业生产部门。还可用于制造肥皂、饲料、土壤等的改性剂, 净水剂及无公害的杀虫剂等^[1-3]。与普通的高岭土相比, 煅烧高岭土不仅具有更高的化学稳定性和电绝缘性、而且其白度高、密度小、比表面积大、油吸收性能好、光学性能特殊等, 因而具有更广泛的用途。例如, 煅烧的产物偏高岭土可用于制备水泥、颜料、吸附剂和分子筛等。而莫来石由于其优良的孔隙性以及耐高温和绝缘性能被广泛应用于陶瓷、冶金、半导体和石油化工等领域。

实验室煅烧高岭土的常规方法是将其在马弗炉中高温焙烧, 温度一般要求很高, 能耗很大。微波热法是一种新型的加热技术, 具有快速高效(比传统高温固相法快15~20倍), 反应温度也相对地低(比传统高温固相低300~500℃)、省电节能(50%~80%)、环保、产物纯度高和操作方便等优点, 已被日渐广泛地应用于化学合成^[4-7]。有关用微波煅烧高岭土的研究甚少^[2], 本文对此进行了初步研究, 发现在微波场作用下, 高岭土的相变过程与常规高温煅烧相同: 经历了从晶相变成非晶相再转变成晶相, 即由高岭土→偏高岭土→硅铝尖晶石→莫来石的过程^[8,9]。但其相变速度比常规法快4~12倍, 相变温度相应降低了200℃左右。

1 实 验

1.1 原 料

高岭土(广东茂名产)。

1.2 微波煅烧

将一定量的高岭土盛于刚玉坩埚中, 并用微波吸收介质覆盖之, 然后置于工业微波炉中煅烧, 调节一定的微波功率和加热时间即得煅烧高岭土产物。为了对比, 以马弗炉代替微波炉, 控制不同的温度和时间进行煅烧。

1.3 实验与检测仪器

微波煅烧采用广东维嘉工业微波炉(最大功率为3.5 kW, 带红外测温仪)。常规煅烧采用天津实验电炉厂的KSP 10-16型的马弗炉。XRD采用日本理学D MAX2200VPC型衍射仪(Cu靶K α 线, 管压40 kV, 管流30 mA)测定。SEM用Philips XL30扫描电镜拍摄。粒度分析用Mastersizer 2000版激光粒度分析仪测定。白度的测定采用上海悦丰SBDY-1型数显白度仪。

2 结果与讨论

2.1 微波煅烧高岭土的相变过程与机理

图1是高岭土原料的XRD图, 从图可知只含有少量的石英(特征峰为26.6°)杂质。图2是原料高岭土的DSC曲线, 523.42℃处的吸热谷是高

* 收稿日期: 2004-10-11

基金项目: 广东省科技攻关基金资助项目(2002C31601); 广州市科技重点攻关基金资助项目(2003Z2-D2081); 广州市基础研究基金资助项目(2002 G1-C0351); 北京大学稀土材料化学与应用国家重点实验室开放课题基金资助项目(200409)

作者简介: 钟声亮(1977年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 张迈生; E-mail: ce01@zsu.edu.cn

岭土脱除结构水产生的, 在此温度下它会脱除结构水后变为偏高岭土。999.96 °C 处的放热峰是高岭土的相变峰, 它由偏高岭土转变成硅铝尖晶石。此外, 还可看到曲线上有一些强度较小的吸热峰和放热峰, 这也说明高岭土的煅烧过程是一个较复杂的相变过程。

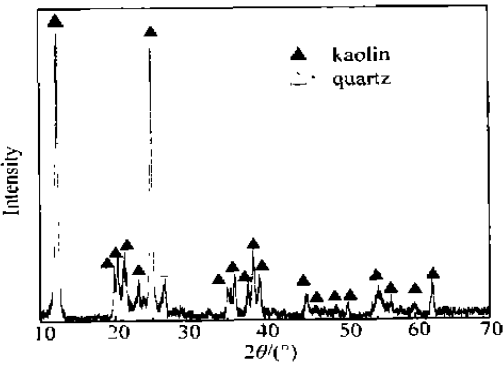


图 1 高岭土的 XRD 图
Fig 1 XRD pattern of kaolin

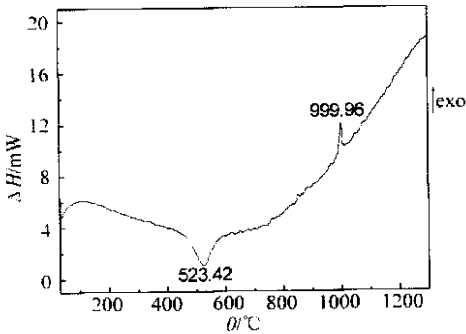


图 2 高岭土的 DSC 图
Fig 2 DSC curve of kaolin

图 3 (a) 是微波煅烧高岭土的相变过程产物的 XRD 图, 从图可知微波煅烧仅需 10 min (540 °C) 就可将高岭土变成偏高岭土。15 min (760 °C) 后, 即出现硅铝尖晶石和莫来石的衍射峰。20 min (880 °C) 后, 则莫来石峰进一步增强, 当连续微波煅烧 25 min 后则可得结晶度较好的莫来石。对照实验表明, 若用常规法煅烧高岭土则需在 750 °C 恒温 120 min 才能将其变为无定形产物 (即偏高岭土), 并继续升温至 950 °C 煅烧 120 min 才会出现硅铝尖晶石和弱莫来石衍射峰, 当温度升至 1 150 °C 时则莫来石峰进一步增强, 如在 1 250 °C 煅烧 120 min 则得到结晶度较好的莫来石产物 (见图 3, b)。从以上比较可知, 微波煅烧高岭土过程的相变温度比常规法降低了 200 °C 左右, 相变速度则提高了 4~12 倍。

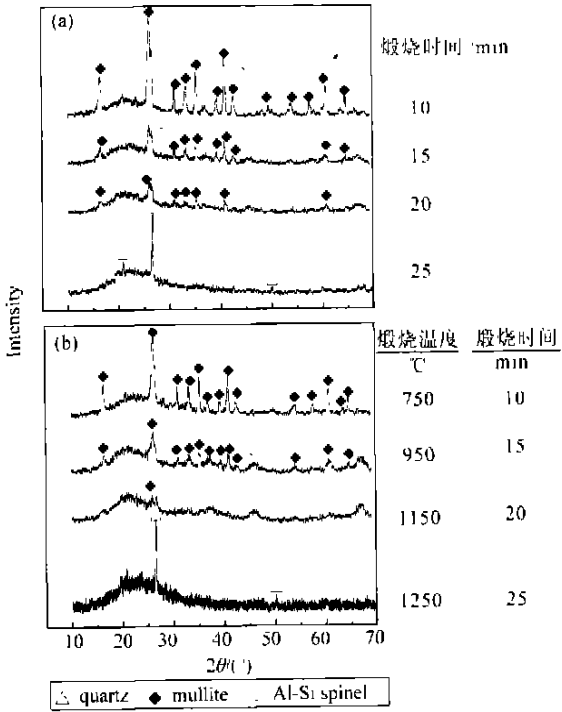


图 3 微波法 (a) 和常规法 (b) 煅烧高岭土过程产物的 XRD 图

Fig 3 XRD patterns of kaolin sintered by microwave heating (a) and conventional heating (b)

表 1 是微波和常规煅烧高岭土的相变过程对比数据。在微波场作用下高岭土的相变速度之所以大大加快, 这是由于微波是一种高频的电磁波, 它的电磁场方向在高速变化。因此, 在微波场的作用下被加热的物质如果是极性分子, 这些极性分子也会随着微波方向的改变不断改变方向, 但有些分子由于运动速度不同, 这样分子之间就会不停磨擦, 从而导致温度迅速升高。因此与传统加热方式 (热传导与对流) 不同, 微波加热是一种对物体进行整体的由内到外的加热过程。此外, 微波辐射使极性分子高速旋转而产生热效应的同时也改变了体系的热力学函数, 降低了反应的活化能和分子的化学键强度。因此在微波场的作用下高岭土的相变温度就大大下降, 相变的速度也大大加快了。因此如用微波煅烧高岭土来制备莫来石可大大降低反应的温度, 大幅度减少能耗, 并且反应时间也可大大缩短, 将比常规法煅烧高岭土有更高的功效。

2.2 产物的粒度分布和 SEM 分析

图 4 (a), (b) 是用常规法在 750 °C 和 1 250 °C 煅烧所得产物的 SEM 图。由图可知它们均呈片状, 粒径分别在 500~5 000 nm 和 300~2 500 nm 之间。图 4 (c), (d) 是用微波煅烧 10 min 和 25 min 所得产物的 SEM 图。从图可知产物以片状为主,

表 1 微波法与常规法煅烧高岭土的结果比较

Tah 1 Data of samples sintered by microwave and traditional heating

微波法		常规法		相
$\theta^{11}/^{\circ}\text{C}$	t/min	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/min	
540	10	750	120	Metakaolin
760	15	950	120	Al Si spinel, mullite
880	20	1150	120	Al Si spinel, mullite
1000	25	1250	120	Mullite

1) 表面温度通过红外测温仪测定

但棱角较为圆滑，且有些球形的颗粒存在。粒径分别为 200~3 000 nm 和 200~2 000 nm。从上面的比较可知，微波煅烧高岭土获得的产物晶形相同，均以片状为主，但产物的颗粒更为均匀和细小，棱角较为圆滑，且有球形的颗粒存在。这有可能是因为在微波场的作用下极性分子会高速旋转，并且会随微波场的方向的改变而不断改变运动方向，因此颗粒不易团聚，分散性较好。许多实验表明用微波煅烧的粉体材料要比传统的高温煅烧的产物的粒度细，并且分散性也更好，这也是微波煅烧的一个特点^[2]。

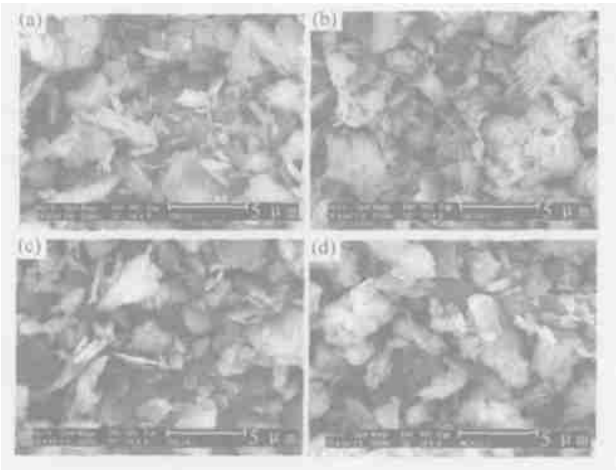


图 4 微波法和常规法煅烧高岭土的 SEM 图

Fig 4 SEM micrographs of kaolin sintered by microwave and traditional heating

(a) 常规法煅烧 (750 °C, 2 h);

(b) 常规法煅烧 (1 250 °C, 2 h);

(c) 微波法煅烧 (10 min); (d) 微波法煅烧 (25 min)

图 5 是粒度分布图，图 5a 线是用微波法煅烧 10 min 时获得的偏高岭土，平均粒径为 0.876 μm 。图 5 b 线是用常规法在 750 °C 煅烧时获得的偏高岭土，平均粒径为 1.875 μm 。比较可知，用常规煅烧获得的偏高岭土的平均粒径是微波煅烧高岭土的 2.14 倍。

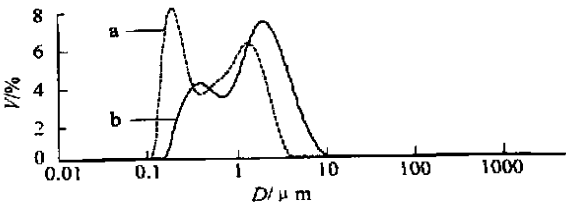


图 5 微波法和常规法煅烧高岭土产物的粒度分布图

Fig 5 Particle size distribution patterns of kaolin sintered by microwave and traditional heating

a: 微波法煅烧 (10 min);

b: 常规法煅烧 (750 °C, 120 min)

2.3 微波法与常规法煅烧高岭土的白度研究

高岭土通常含有少量杂质铁而影响其白度。白度是衡量煅烧高岭土质量的一个主要指标，实际应用中都要求煅烧高岭土具有较高的白度。提高高岭土的白度的方法有很多，诸如在焙烧过程中加入氯化剂、通入氯气、使用还原气氛和提高煅烧温度等。其原理是让高岭土中的铁生成易挥发性的氯化铁而除去。

表 2 是微波和常规加热煅烧高岭土的白度数据，从表可知微波法和常规法产物的白度均随着时间的延长而提高，但到一定的程度将不再升高。此外，微波煅烧后的产物的白度与常规法的大致相近。

表 2 微波法和常规法煅烧高岭土的白度数据

Tah 2 Whiteness data of samples sintered by microwave and conventional heating

微波法			常规法		
$\theta^{11}/^{\circ}\text{C}$	t/min	白度/%	$\theta/^{\circ}\text{C}$	t/min	白度/%
540	10	84.0	750	120	84.2
760	15	87.2	950	120	87.6
880	20	91.0	1150	120	92.0
1000	25	91.0	1250	120	92.0

1) 表面温度通过红外测温仪测定

3 结 论

考察了微波场作用下高岭土的煅烧过程，并和常规法煅烧法进行了对比，发现两者所经历的相变过程相同，即经历由高岭土→偏高岭土→硅铝尖晶石→莫来石的相变过程。但其相变速度比常规法快 4~12 倍，相变温度下降了 200 °C 左右。此外，微波煅烧后的产物也比用传统方法煅烧的更为均匀和细小。微波煅烧法具有低温、快速、高效和节能等优点。

参考文献:

[1] 吴铁轮, 马兰芳. 国内外精制高岭土生产、市场及发展 [J]. 非金属矿, 2003 26(1): 8—10.

[2] 陈晶, 孙德坤, 董少春, 等. 微波法煅烧高岭土及合成洗涤助剂 4A 沸石 [J]. 无机化学学报, 2000, 16(5): 769—773.

[3] 王立久, 李明, 王宝民. 偏高岭土的研究现状及展望 [J]. 建材技术与应用, 2003 (1): 16—19.

[4] 张迈生, 李莉, 杨燕生. MCM-41 中孔分子筛的全微波辐射快速合成 [J]. 中山大学学报 (自然科学版), 1998 37 (2): 128—130.

[5] 杨伯伦, 贺拥军. 微波加热在化学反应中的应用进展 [J]. 现代化工, 2001, 21(4): 8—12.

[6] 姚云峰, 张迈生, 杨燕生. 纳米介孔分子筛 MCM-41 的微波辐射合成法 [J]. 物理化学学报, 2001, 17 (12): 1117—1121.

[7] 姚云峰, 张迈生, 杨燕生. XRD 粉末衍射法研究全微波合成的 MCM-41 介孔分子筛 [J]. 无机化学学报, 2000, 16(1): 119—122.

[8] 刘从华, 邓友全, 黄全, 等. 莫来石的低温合成与结构研究 [J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(4): 698—702.

[9] 郭九皋, 何宏平, 王辅亚, 等. 高岭石—莫来石反应系列: $\sim(27)\text{Al}$ 和 $\sim(29)\text{Si}$ MASNMR 研究 [J]. 矿物学报, 1997, 17(3): 250—279.

Study of Mechanism of Kaolin Sintered by Microwave Heating

ZHONG Sheng liang, ZHANG Mai sheng, SU Qiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Mechanism of kaolin sintered by microwave heating was investigated. The results showed that phase transformation of kaolin sintered by microwave heating is the same with that by conventional heating. It transformed from crystalline kaolin to amorphous metakaolin, and became crystalline mullite in the last. However, the phase transformation rate was higher by 4~12 times than that of the conventional heating and the phase transformation temperature decreased by about 200 °C. Moreover, the average particle size of the product was smaller. SEM results showed that both the crystal shape of the products obtained by microwave heating and conventional heating were mainly sheet, but the product of microwave heating was much more smooth. The whiteness of the products obtained by microwave heating is similar with that of conventional heating.

Key words: microwave; kaolin; phase transformation