

高岭土—碳酸钙体系高温下的晶型变化

Crystal Changes of Kaolin—Calcium
carbonate System at High Temperature

张晨阳 赖英慧 方丹绚 方晓君 余亚玲 林少敏*

(韩山师范学院, 材料科学与工程学院, 广东 潮州 521041)

Zhang Chenyang Lai Yinghui Fang Danxuan Fang Xiaojun Yu Yaling Lin Shaomin*

(School of Materials Science and Engineering, Han Shan Normal University, Guangdong chaozhou 521041)

摘 要: 高岭土和碳酸钙在无机工业均有较为广泛的应用。本文以不同比例高岭土和碳酸钙为反应物, 研究该反应体系在不同煅烧温度(900℃~1200℃)下, 所得晶相组成。反应物中高岭土/碳酸钙比例不小于1时, 900℃和1000℃反应条件下, 碳酸钙掺入量对晶相组成影响较大, 随着碳酸钙比例增多, 会有氧化钙衍射峰的出现, 且石英峰强度逐渐变小, 钙长石的峰逐渐增多; 1100℃和1200℃时, 莫来石晶相形成, 随着碳酸钙掺入量增加, 石英峰强度逐渐变小直至消失, 莫来石峰也逐渐减少, 钙长石衍射峰逐渐增加。当反应物中高岭土/碳酸钙小于1时, 高岭土掺入量小时, 煅烧温度对晶相影响较小; 高岭土外掺量增加至5%时, 在1000℃~1200℃下, 出现了较小的钙长石衍射峰, 并未发现莫来石衍射峰。

关键词: 高岭土; 碳酸钙; 煅烧温度; 莫来石; 钙长石

Abstract: Kaolin and calcium carbonate are widely used in inorganic industry. In this paper, the crystal phase composition of the kaolin and calcium carbonate mixed with different proportions were investigated at different calcination temperatures (900℃~1200℃). When the mass ratio of kaolin / calcium carbonate was not less than 1, the amount of calcium carbonate had a great influence on the crystal phase composition at 900℃ and 1000℃; with the increase of the proportion of calcium carbonate, the calcium oxide diffraction peaks appeared, the intensity of quartz diffraction peaks gradually decreased, and the diffraction peaks of anorthite increased. At 1100℃ and 1200℃, mullite crystal phase was observed; with the increase of calcium carbonate content, the intensity of quartz diffraction peak decreased until it disappeared, diffraction peaks of mullite peaks also decreased, but anorthite diffraction peak increased. When the mass ratio of kaolin / calcium carbonate is less than 1. The calcination temperature has little effect on the crystalline phase, while the addition of kaolin is small; whereas, a small anorthite diffraction peak appeared at 1000℃~1200℃, and no mullite diffraction peak was found when the content of kaolin increased to 5%.

Key words: Kaolinite; calcium carbonate; calcination temperature; mullite; anorthite

高岭石是一种非金属矿物, 高岭土是的主要组成。可以用来制作陶瓷和耐火材料, 还可用于橡胶原料、纺织、石油、化工等领域^[1-4]。高岭石的显微结构有鳞片状, 针状, 叠片状等多种类型。不同温度下的高岭石晶型不同, 当煅烧温度低于500℃时, 高岭石的结构几乎没什么变化; 当温度继续升高时, 高岭石转变为铝硅尖晶石; 当温度在900℃以上时, 莫来石开始形成^[5]。晶型的变化会给原料带来物理化学性能的变化, 从而使得煅烧后的粉体有着更优异的性能。高岭石经过高温煅烧后, 形成了新的晶相莫来石, 相比煅烧前化学稳定性较高, 通常可用于制造高档的材料。

碳酸钙被称作石灰石, 它是一种无机化合物, 成本

较低, 性能优良等特点, 常被应用于橡胶、涂料、造纸、食品等多种领域^[6-10]。在一些产业领域, 会同时使用高岭土和碳酸钙作为原料, 进行高温煅烧。本文探究不同比例碳酸钙和高岭土混合后, 在不同温度(900~1300℃)下煅烧后, 晶型变化规律。这对高岭土和碳酸钙领域的学者具有一定参考价值。

1 实验材料及方法

1.1 原料

碳酸钙(CaCO₃, 分析纯, 西陇科学股份有限公司), 去离子水。高岭石其晶相组成见图1中常温。

1.2 实验步骤

高岭石同碳酸钙质量比大于1时的组别, 高岭石:

碳酸钙 = 100:1、100:5、100:10、100:50、100:100；高岭石同碳酸钙质量比小于 1 时的组别，高岭石：碳酸钙 = 1:100、5:100、10:100、50:100。用行星快速研磨机（XM-4，湘潭湘仪仪器有限公司）将高岭石粉末和碳酸钙粉末按照不同比例混合均匀。用电热恒温鼓风干燥箱（DHG-9051A，上海一恒科学仪器有限公司）将混合均匀的粉磨烘干，过 200 目筛，然后取 5g 混合粉体装入刚玉坩埚，然后在高温箱式电阻炉（SXW-8-17，上海实研电炉有限公司）中进行煅烧，煅烧温度分别 900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1300℃，升温速率为 5℃/min。采用理学 XRD 衍射仪（Mini Flex600）对样品的晶相进行分析。将粉末样品用玛瑙充分研磨，用乙醇擦洗干净样品台，将研磨好的粉末均匀密实的装入样品台的凹槽中，然后把样品台放入设备。样品测试的起始衍射角为 5°，终止角为 90°，步宽为 0.02，扫描速度为 10°/min。

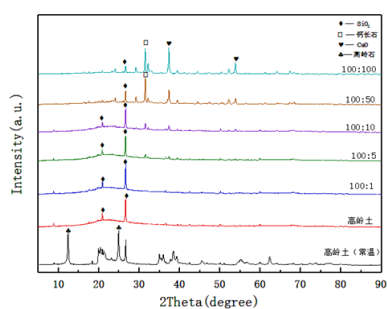
2 结果与讨论

2.1 碳酸钙占比不大于 50% 时体系的晶型变化

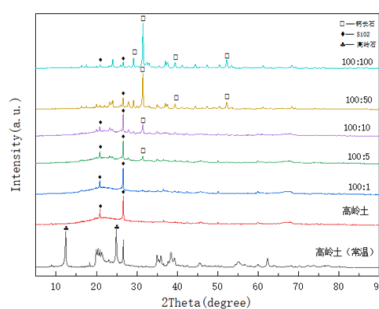
图 1 (a) 为在 900℃ 下原料中碳酸钙含量不大于 50% 的 X 射线衍射分析图。当碳酸钙比例较少（不大于 10%）时，主晶相为石英。

随着碳酸钙比例的增加，石英衍射峰强度逐渐减小，外掺 50% 碳酸钙时出现了较强的钙长石和氧化钙衍射峰。这是因为碳酸钙分解生成的氧化钙和高岭石反应生成了钙长石，而部分氧化钙融入高温液相，促进了石英的溶解。

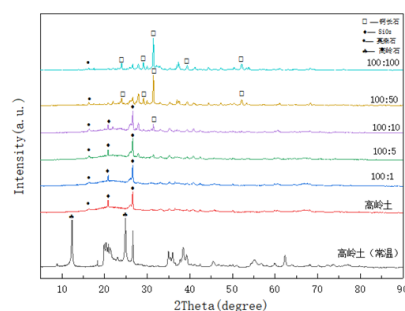
随着温度的增加到 1000℃，外掺 5% 碳酸钙可生成钙长石，而氧化钙衍射峰消失；外掺 50% 碳酸钙，出现了莫来石晶相。与 900℃ 和 1000℃ 下的 X 射线衍射图相比，1100℃ 时高岭土原料中出现了较强的莫来石的峰，1200℃ 时样品中莫来石的衍射峰更多，说明高温下更有利于莫来石的生成。



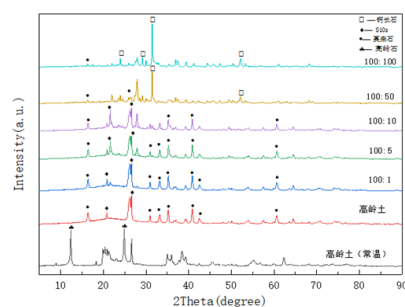
(a) 900℃



(b) 1000℃



(c) 1100℃



(d) 1200℃

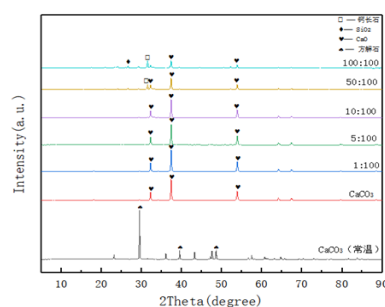
图 1 不同碳酸钙占比的

样品在不同温度下煅烧的 XRD 图谱

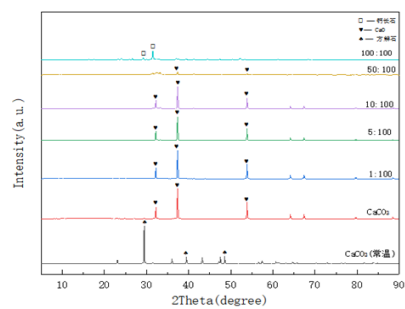
煅烧温度升至 1100℃ 和 1200℃ 时，随着碳酸钙的掺入比例增加，莫来石晶相衍射峰强度逐渐减小，而钙长石的衍射峰逐渐增大。这是因为钙源的增加，有利于钙长石的生成，而更多钙长石的形成需要更多硅源和铝源；从而导致形成莫来石的 Si 和 Al 减少，所以其衍射峰强度降低。其晶相种类变化见表 1。

2.2 高岭土占比不大于 50% 时体系的晶型变化

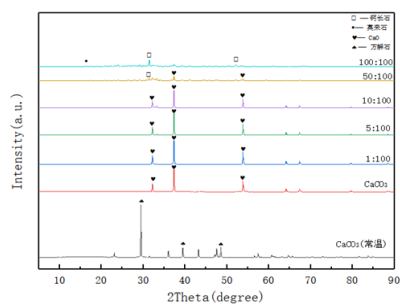
图 2 (a) 为在 900℃ 下原料体系中高岭土占比不大于 50% 的 X 射线衍射分析图。当高岭土外掺量较少时，体系的主晶相为氧化钙，这是由于碳酸钙受热分解为氧化钙。



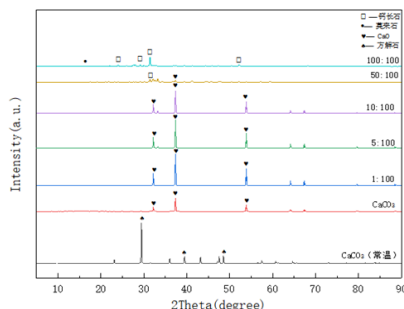
(a) 900℃



(b) 1000℃



(c) 1100°C



(d) 1200°C

图2 不同高岭土占比的

样品在不同温度下煅烧的 XRD 图谱

随着高岭土外掺量达到 50% 时, 体系中出现了钙长石衍射峰。随着煅烧温度的升高 1000℃, 高岭土外掺量为 5% 时, 体系中出现了钙长石衍射峰。继续升高温度, 高岭土外掺量为 5%~50% 时, 体系主晶相为氧化钙和钙长石, 而氧化钙衍射峰强度随着高岭土掺入量增加而逐渐减小, 这是因为钙长石的形成需要消耗大量的钙源。其晶相种类变化见表 2。

3 结论

①当反应物中高岭土 / 碳酸钙不小于 1 时。低温下 (900℃ 和 1000℃), 样品主要以石英峰为主, 随着碳酸钙比例增多, 增加到较高比例时, 会有氧化钙衍射峰的出现, 且石英峰强度逐渐变小, 钙长石的峰逐渐增多; ②当反应物中高岭土 / 碳酸钙不小于 1 时。高温下 (1100℃ 和 1200℃), 混合样品开始出现莫来石的晶相,

随着碳酸钙掺入量增加, 石英峰强度逐渐变小直至消失, 莫来石峰也逐渐减少, 钙长石衍射峰逐渐增加; ③当反应物中高岭土 / 碳酸钙小于 1 时。高岭土掺入量小时, 无论是在高温还是低温下, 混合样品的主要衍射峰还是氧化钙, 高岭土外掺量增加至 5% 时, 在 1000℃ ~ 1200℃ 下, 出现了较小的钙长石衍射峰, 并未发现莫来石衍射峰。

参考文献:

- [1] 李可文, 燕飞, 周力, 张彦起, 邓丰. 改性高岭土在天然橡胶中的应用 [J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(03): 229-232.
 - [2] 舒小妹, 桑绍柏, 伍书军, 夏昌勇, 吴龙水. 高岭土制备轻质莫来石骨料及其对莫来石-碳化硅耐火材料性能的影响 [J]. 耐火材料, 2020, 54(01): 19-23.
 - [3] 陈镇, 宋欣荣, 钟翔, 谭建杰, 廖祥. 黏土矿物在纺织中的应用进展 [J]. 棉纺织技术, 2017, 45(06): 81-84.
 - [4] 张忠东, 柳召永, 高雄厚, 刘其武, 王剑, 孙志国. 催化裂化装置平衡剂复配丙烯助剂的制备与性能 [J]. 石化技术与应用, 2020, 38(05): 304-308.
 - [5] 周佳, 何明中, 张爱华, 李淋, 等. 高岭土相转变的非等温动力学 [J]. 无机化学学报, 2010, 26(07): 1279-1283.
 - [6] 翟俊学, 张建鲁, 王升旭, 张振宇, 曹津津, 蔡伟强, 毕晓杰, 肖建斌. 碳酸钙填充天然橡胶的硫化体系和力学性能 [J]. 弹性体, 2020, 30(02): 41-45.
 - [7] 徐永华, 温云祥, 刘建麒, 吴平飞, 张晓明, 傅俊祥. 不同重质碳酸钙在无机内墙涂料中的应用对比研究 [J]. 涂层与防护, 2021, 42(08): 10-15.
 - [8] 高洪霞, 代晓洁, 陈朝霞, 等. 沉淀碳酸钙改性及其在造纸中的应用研究 [J]. 纸和造纸, 2020, 39(03): 11-14.
 - [9] 陈建兵. 碳酸钙在补钙食品中的利用和开发 [J]. 资源开发与市场, 2007(09): 847-848.
 - [10] 李卫东, 曹瑛, 等. 利用天然原料制备钙铝黄长石多孔陶瓷 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006(06): 30-32+45.
- 基金项目: 潮州市科技计划项目 (项目号 2021ZC29); 大学生创新创业训练计划项目 (201710578013)。

表1 不同高岭土 / 碳酸钙 (不小于 1) 比例的样品在不同温度下煅烧的主晶相

	高岭土	100:1	100:5	100:10	100:50	100:100
900℃	石英	石英	石英、钙长石、氧化钙	石英、钙长石、氧化钙	石英、钙长石、氧化钙	石英、钙长石、氧化钙
1000℃	石英	石英	石英、钙长石	石英、钙长石	石英、钙长石、莫来石	石英、钙长石、莫来石
1100℃	石英、莫来石	石英、莫来石	石英、钙长石、莫来石	石英、钙长石、莫来石	钙长石、莫来石	钙长石、莫来石
1200℃	石英、莫来石	石英、莫来石	石英、钙长石、莫来石	石英、钙长石、莫来石	钙长石、莫来石	钙长石、莫来石

表2 不同高岭土 / 碳酸钙 (小于 1) 比例的样品在不同温度下煅烧的主晶相

	碳酸钙	1:100	5:100	10:100	50:100	100:100
900℃	氧化钙	氧化钙	氧化钙	氧化钙	氧化钙、钙长石	石英、钙长石、氧化钙
1000℃	氧化钙	氧化钙	氧化钙、钙长石	氧化钙、钙长石	氧化钙、钙长石	石英、钙长石、莫来石
1100℃	氧化钙	氧化钙	氧化钙、钙长石	氧化钙、钙长石	氧化钙、钙长石	钙长石、莫来石
1200℃	氧化钙	氧化钙	氧化钙、钙长石	氧化钙、钙长石	氧化钙、钙长石	钙长石、莫来石