

doi:10.3969/j.issn.1671-7627.2013.04.005

NaOH 溶液浓度及反应时间对偏高岭土地质聚合反应的影响

杨涛¹,姚晓¹,张祖华²,诸华军³

- (1. 南京工业大学材料科学与工程学院,江苏南京 210009;
2. 南昆士兰大学工程与测绘学院,昆士兰图文巴 4350;
3. 盐城工学院材料工程学院,江苏盐城 224051)

摘要:采用等量热法(ICC)、X线衍射仪(XRD)及傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),分析偏高岭土经不同浓度NaOH溶液激发后反应不同时间生成的产物。结果表明:40℃下偏高岭土与10和12 mol/L NaOH溶液反应,分别生成Na-A型沸石和硅铝酸钠材料(地质聚合物)。地质聚合反应初期涉及溶解、聚合及重排的过程,决定了产物的有序程度及性能。为保证地质聚合物的制备,应控制反应条件及激发剂浓度,避免产物向沸石转变。

关键词: NaOH;偏高岭土;地质聚合物;沸石

中图分类号: TQ172 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-7627(2013)04-0021-05

Effects of NaOH solution concentration and reaction time on metakaolin geopolymerization

YANG Tao¹, YAO Xiao¹, ZHANG Zuhua², ZHU Huajun³

- (1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;
2. Faculty of Engineering & Surveying, University of Southern Queensland, Toowoomba 4350, Australia;
3. School of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

Abstract: The products of metakaolin (MK) activated by NaOH solutions with different concentration and reaction time were analyzed by means of isothermal conductive calorimetry (ICC), X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR). The results showed that when metakaolin was activated by 10 and 12 mol/L NaOH solutions at 40℃, the resulted products were Na-A zeolite and geopolymer, respectively. In the early reaction stage, the processes of dissolution, polymerization and reorganization decided the structure order of products and properties. To make sure that the amorphous geopolymeric gels would be formed in the alkali activation system, reaction conditions and activator concentration should be controlled to avoid the formation of zeolite.

Key words: NaOH; metakaolin; geopolymer; zeolite

地质聚合物是以活性硅铝酸盐粉体为原料,在强碱条件下形成的一类新型胶凝材料^[1]。地质聚

合物早期强度高,耐高温,其制备工艺较传统水泥和陶瓷更加节能环保,在建材、耐火材料、有毒废弃物

收稿日期:2012-09-02

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)(2006AA06Z225)

作者简介:杨涛(1987—),男,河北秦皇岛人,博士生,主要研究方向为碱激发胶凝材料;姚晓(联系人),教授,E-mail:htm@njut.edu.cn.

处理及航空航天等领域具有广阔的应用前景。目前,国内外研究者在地质聚合物的制备工艺及聚合机制等方面已取得了广泛的研究成果^[1-5]。但由于反应体系的复杂性,尤其是原料和反应过程各阶段的产物多呈无定型态,对进一步了解地质聚合反应及产物带来了一定困难。通过对地质聚合物与沸石进行比较,Provis 等^[6]指出地质聚合反应产物为大量沸石前驱物或纳米级沸石晶粒。Hajimohammadi 等^[7-8]认为不同反应体系的无定型产物在后期反应过程中均有向沸石晶体转变的趋势,而这种转变可能引起产物的力学性能下降^[9]。为了深入探讨 NaOH 溶液浓度及反应时间对偏高岭土地质聚合反

应及产物结晶程度的影响,笔者分析了 40 ℃ 下不同浓度 NaOH 溶液激发偏高岭土的反应过程和各阶段的产物特征,并比较了地质聚合反应与水热法制备沸石在激发剂及反应制度等方面的异同。

1 实验

1.1 原料

偏高岭土(MK,福建陶金峰公司)粒径分布特征系数 D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别是 1.4、5.9 和 17.0 μm ,比表面积为 14.1 m^2/g ,主要化学组成见表 1。

碱激发剂用化学纯固体 NaOH 调制成不同浓度溶液。

表 1 偏高岭土主要化学组成

Table 1 Chemical compositions of metakaolin

$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{K}_2\text{O})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{TiO}_2)$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{Na}_2\text{O})$	$w(\text{烧失量})$
55.57	41.55	0.43	0.05	0.56	0.04	0.26	0.23	0.26	0.91

1.2 样品制备

将 10 mL 不同浓度 NaOH 溶液和 10 g 偏高岭土置于塑料容器内,搅拌均匀,密封并置于恒温养护箱内进行升温反应,反应条件见表 2。反应一定时间后取出反应产物,用无水乙醇研磨并洗涤,再置于 80 ℃ 烘箱中烘干 2 h。

表 2 地质聚合物激发剂浓度及反应条件

Table 2 Activation molar ratios and reaction conditions of geopolymerization systems

样品编号	$c(\text{NaOH})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	温度/℃	时间/h
G1	12	40	18
G2	12	40	54
G3	10	40	54
G4	10	40	108

1.3 产物表征

采用等温量热法(ICC)测量地质聚合反应体系热流变化。采用 ARL9900 型 X 线衍射仪(XRD)进行产物组成分析,Co 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 2.4 ($^\circ$)/min。采用 NEXUS670 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析产物中化学键,样品与 KBr 细磨压片。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 溶液激发偏高岭土的过程

40 ℃ 下不同浓度 NaOH 溶液与偏高岭土反应

108 h 内的放热变化见图 1。由图 1 可见:放热曲线主要呈现 2 个峰,0~0.5 h 内,偏高岭土颗粒表面与 NaOH 溶液接触并迅速溶解,放热曲线出现最强放热峰;0.5~18 h 内,已形成的 Si、Al 低聚体聚合放热,呈现第二个放热峰。总体上,初始放热速率随反应进行迅速降低,直至聚合反应成为主导放热因素。此后,放热逐渐减弱,聚合反应结束后再次出现放热速率低但持续时间长的第三个放热峰。Duxson 等^[1]认为地质聚合反应包括溶解、胶凝、重排、聚合及硬化的过程,各反应阶段均有交叉,同时进行。通过分析本实验的等温量热曲线可发现,溶解及聚合在地质聚合反应过程中先后起着主导作用。初始放热峰处,偏高岭土与 12 mol/L NaOH 溶液反应的放热速率较高,表明碱浓度越高偏高岭土溶解速率越快。第二放热峰处,偏高岭土与 10 mol/L NaOH 溶液反应的放热速率逐渐超过与 12 mol/L NaOH 溶液反应的放热速率,并在 50 min 处达到最大值。这可能是因为聚合反应阶段地质聚合物的三维网络结构逐渐形成,产物开始硬化, H_2O 分子作为媒介在体系中运输低聚体进行重排及缩合。在低浓度 NaOH 溶液中, H_2O 分子含量越高,对反应的促进作用越明显^[1,4]。Granizo 等^[10]认为,碱浓度会影响等温量热曲线中介于初始放热峰和第二放热峰之间的诱导阶段。但本实验中偏高岭土活性较高,反应进行 1 h

左右便已开始聚合反应,使得地质聚合反应中的溶解阶段与聚合阶段十分紧凑,反应更剧烈。故放热曲线中的诱导阶段并不明显,且碱浓度对其无影响。此外,偏高岭土与 12 mol/L NaOH 溶液反应的第三放热峰出现在 18~54 h 内,而与 10 mol/L NaOH 溶液反应的第三放热峰出现在 54~108 h 内。第三放热峰明显是在产物完成了聚合及硬化的过程之后出现的,且碱浓度越高,其放热速率越高。

因此,NaOH 溶液浓度及反应时间影响偏高岭土地质聚合反应。

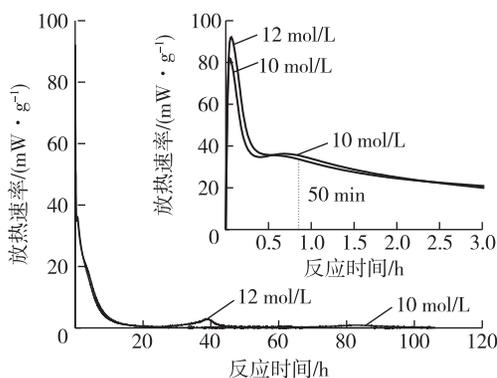


图1 40 °C下偏高岭土与 10、12 mol/L NaOH 溶液反应的放热速率

Fig.1 Evolution rate of metakaolin reacted with 10 and 12 mol/L NaOH solutions at 40 °C

2.2 产物组成分析

图2为偏高岭土在不同浓度NaOH溶液激发下反应产物的XRD图谱。由图2可见:偏高岭土以无定型物质为主,含有少量的高岭土及石英等晶体相,无特征衍射峰包位于 $15^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 。40 °C下偏高岭土经 12 mol/L NaOH 溶液激发生成的主要产物为具有三维网络结构的硅铝酸钠材料(地质聚合物),其无特征衍射峰包向高衍射角移动,位于 $28^{\circ} \sim 35^{\circ}$ 。40 °C下偏高岭土经 10 mol/L NaOH 溶液激发生成 Na-A 型沸石,其 XRD 图谱与地质聚合物的有很大差异,出现大量明显的 Na-A 型沸石尖锐特征峰,无特征衍射峰包消失。

Provis 等^[6]认为,地质聚合物是由无定型凝胶相包裹的纳米沸石晶粒组成的,且不同反应条件下生成地质聚合物的结晶程度有所不同。但由于 X 线衍射仪无法扫描到体积小于 5 nm^3 的纳米沸石晶核,故常认为地质聚合物是一种无定型凝胶相,并用 $27^{\circ} \sim 29^{\circ}$ 的无特征衍射峰包标志产物的形成。本实

验 XRD 图谱表明,同一养护温度(40 °C)下,NaOH 溶液浓度会影响反应产物的结晶程度。偏高岭土与 12 mol/L NaOH 溶液反应生成含有纳米沸石晶核的无定型物质,而与 10 mol/L NaOH 溶液反应则生成通过 XRD 可观测到的结晶良好的沸石相。

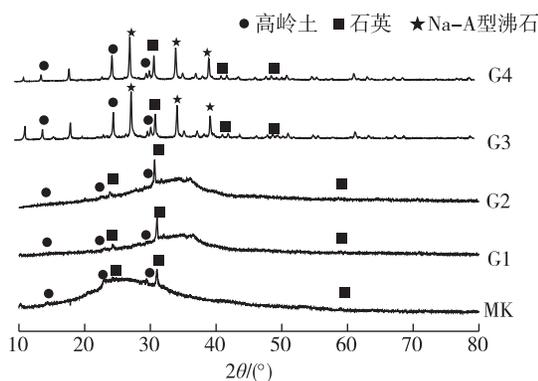


图2 偏高岭土及 NaOH 溶液激发的反应产物 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of MK and reaction products formed by NaOH solution activation

对偏高岭土及不同浓度 NaOH 溶液激发的反应产物进行 FT-IR 分析,结果如图3所示。由图3可见:偏高岭土在 465 及 800 cm^{-1} 处出现 4 配位 T—O (T 为 Si/Al) 键和 6 配位 Al—O 键的特征峰。反应产物中 800 cm^{-1} 处吸收峰向 710 cm^{-1} 处迁移且强度减弱,说明地质聚合物中的 Al^{VI} 转变成 Al^{IV} ^[1]。G3 和 G4 在 557 cm^{-1} 处的特征峰表明产物中存在大量具有双环结构的沸石相^[11]。而 G1 和 G2 在 600 cm^{-1} 处的弱吸收峰,可能是由地质聚合物中的沸石先驱物所致;在 430 cm^{-1} 处的特征峰,说明沸石先驱物中可能形成了羟基方钠石^[12]。偏高岭土在 1094 cm^{-1} 处出现了代表 Si—O—T 键的非对称伸缩振动峰。经 NaOH 溶液激发后,产物中的该峰向 1000 cm^{-1} 处移动;G1 和 G2 在 990 cm^{-1} 处出现的非对称伸缩振动峰代表具有三维网络结构的地质聚合物中 TO_4 四面体的 Si—O—Al 键;G3 和 G4 在 1001 cm^{-1} 处出现了代表沸石类产物的特征峰。反应产物在 1440 cm^{-1} 处均出现非对称伸缩振动峰,表明存在 CO_3^{2-} 的 O—C—O 键,此现象也出现于其他碱激发体系中^[13],可能是因制样时产物表面碳化造成的。 3420 cm^{-1} 处伸缩振动谱带和 1651 cm^{-1} 处弯曲振动谱带分别代表产物中的吸附水和化学结合水,在地质聚合物及沸石体系中均有出现^[13]。因此,FT-IR 的分析结果与 XRD 结果基本一致。

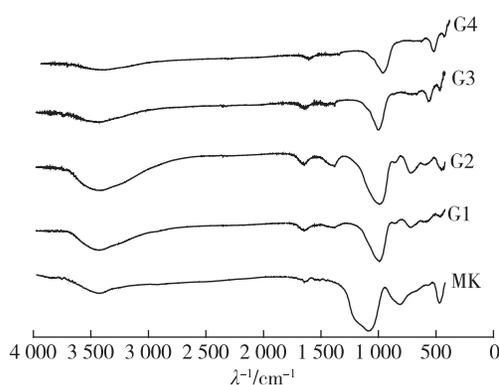


图3 偏高岭土及 NaOH 溶液激发的反应产物 FT-IR 图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of MK and reaction products formed by NaOH solution activation

2.3 NaOH 溶液浓度及反应时间对反应产物结晶程度的影响

地质聚合物与沸石的合成机制相似。水热条件下,铝硅酸盐原料在碱性激发剂中溶解,经过凝聚、重排和缩合进而生成无定型凝胶相,即地质聚合物的主体物质;产物继续结晶、脱水便生成沸石。水热条件范围宽泛,一般认为,80 °C 以下主要发生地质聚合反应,而 100 ~ 250 °C 范围内生成的产物多为沸石^[6]。但 G3 和 G4 的实验结果表明 40 °C 下偏高岭土与 NaOH 溶液反应生成的地质聚合物可以完成结晶及脱水等阶段进而转变成沸石。故鉴于地质聚合物与沸石的性能之间存在巨大差异,为了确保产物合成的准确性及稳定性,必须考虑特定温度下 NaOH 溶液浓度及反应时间等其他影响因素。

Yip 等^[11]认为硅铝酸盐与低浓度碱激发剂 ($m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{Na}_2\text{O}) \approx 26$) 反应易生成结晶程度良好的沸石相,而高浓度 ($m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{Na}_2\text{O}) \approx 11$) 下易生成无定型凝胶相^[14]。G1 ~ G4 的 $m(\text{H}_2\text{O})/m(\text{Na}_2\text{O})$ 都在 10 左右,却生成了 2 种不同产物,说明高浓度碱激发剂下同样可以生成 Na-A 型沸石。对比 G1、G2 与 G3、G4,40 °C 下激发剂浓度为 12 mol/L 时反应产物为地质聚合物,而 10 mol/L 时为 Na-A 型沸石,推测可得激发剂浓度高时,铝硅酸盐粉体溶解快,溶出的 Si、Al 低聚体易过饱和,进而形成大量的纳米沸石晶核,晶核之间互相竞争结合低聚体以结晶长大,不利于形成晶粒尺寸较大、结晶程度良好的沸石;而低浓度下离子的运输更顺利,有助于生成的沸石先驱物进一步结晶和脱水,最终生成

Na-A 型沸石。故 NaOH 溶液浓度的微小变化对反应产物组成起着决定性作用。

结合 XRD 及 FT-IR 结果对产物组成进行分析,40 °C 下偏高岭土与 12 mol/L NaOH 溶液反应 18 h 的产物(G1)及 54 h 的产物(G2)均是以无定型凝胶相为主的地质聚合物;与 10 mol/L NaOH 溶液反应 54 h 的产物(G3)及 108 h 的产物(G4)均是结晶程度良好的 Na-A 型沸石相。Granizo 等^[10]认为地质聚合反应中第二个放热峰结束后便已出现沸石晶相,故第二放热峰的肩部是聚合反应与生成沸石相的结晶反应共同放热叠加而成的。本实验中相同温度及相同的 NaOH 溶液浓度下,不同反应时间对产物组成并无显著影响。可见,地质聚合反应中的第二放热峰结束后(约 18 h 左右),聚合、硬化及结晶的阶段已完成,产物组成及结晶程度已趋于稳定,因延长反应时间而出现的第三个放热峰并不会对产物组成造成重大影响。故地质聚合反应初期(18 h 内)涉及了溶解、聚合及硬化的过程,决定了产物组成及结晶程度,而后期(约 18 h 后)延长反应时间对产物的影响并不大。

地质聚合物产生强度缘于反应体系中新形成的硅铝酸盐凝胶体之间产生了胶结作用,无定型凝胶相所占比例越大,其力学性能及稳定性越好;反之,结晶程度越高,化学键强度越低,产物强度越低^[1]。鉴于反应体系的复杂性,欲制备性能良好的地质聚合物,必须控制反应条件及激发剂浓度并注意以下几点:①提高反应温度虽提高了地质聚合反应速率,但同时会提高反应中成核及结晶的速率,促使产物向沸石相转变。故反应温度不宜过高,应设置在 40 ~ 80 °C 为宜。②同时提高反应温度及激发剂浓度,可以提升硅铝酸盐粉体在液相中的溶解度,降低硅铝酸盐进行聚合反应的过饱和度,进而减缓成核及结晶速率,并生成大量晶核。产物中生成的晶核越多,晶核之间为结晶长大而对溶出的低聚体的竞争越激烈,所生成产物的晶粒平均尺寸越小,进而获得结晶程度低的地质聚合物。③相对于纯碱激发剂,若加入可溶性 Si,粉体原料溶出的 Si、Al 低聚体可与液相中的可溶性 Si 迅速反应,使得粉体颗粒周围不会聚集大量溶出的低聚体,进而阻碍粉体颗粒作为晶核进一步结晶长大,故有利于防止凝胶相向沸石转变^[6]。④若在原料中加入 Ca^{2+} ,碱性环境下则会生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^[14]。随着反应的进行,反应环境中的碱性会逐步降低, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解率降低,溶

出的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀会为地质聚合反应体系提供更多的晶核,进而减小产物结晶程度。⑤虽然本实验中延长反应时间对产物组成并无重大影响,但若参与反应的铝硅酸盐粉体活性较低,反应时间会影响地质聚合反应的聚合、硬化及结晶阶段,故不宜过长,应在 24 h 以内。

3 结论

1) 偏高岭土与 12 mol/L NaOH 溶液反应,在 40 °C 下反应 54 h 生成地质聚合物;而与 10 mol/L NaOH 溶液反应,在 40 °C 下反应 54 h 则生成 Na-A 型沸石。

2) 相同反应条件下,NaOH 溶液浓度的微小变化对反应产物组成起着决定性作用。地质聚合反应初期(18 h 内)涉及了溶解、聚合及硬化的过程,决定了产物的有序程度及性能。

参考文献:

- [1] Duxson P, Fernández-Jiménez A, Provis J L, et al. Geopolymer technology: the current state of the art[J]. *Journal of Materials Science*, 2007, 42: 2917 - 2933.
- [2] 孔德玉,张俊芝,倪彤元,等. 碱激发胶凝材料及混凝土研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(1): 151 - 159.
- [3] 贾德昌,何培刚. 矿聚物及其复合材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(增刊1): 157 - 166.
- [4] Zhang Zuhua, Yao Xiao, Zhu Huajun, et al. Role of water in the synthesis of calcined kaolin-based geopolymer[J]. *Applied Clay Science*, 2009, 43: 218 - 223.
- [5] Yao Xiao, Zhang Zuhua, Zhu Huajun, et al. Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 2009, 493: 49 - 54.
- [6] Provis J L, Lukey G C, van Deventer J S J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites; a reexamination of existing results[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 3075 - 3085.
- [7] Hajimohammadi A, Provis J L, van Deventer J S J. The effect of silica availability on the mechanism of geopolymerization[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41: 210 - 216.
- [8] 王进,韩朝江,王军霞,等. “碱-矿渣-粉煤灰-偏高岭土”水合陶瓷产物组成和微观结构[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(3): 512 - 517.
- [9] Provis J L, van Deventer J S J. Geopolymers: structure, processing, properties and industrial applications[M]. Lloyd R R: CRC & WP Press, 2009: 139.
- [10] Granizo M L, Blanco M T. Alkaline activation of metakaolin an isothermal conduction calorimetry study[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1998, 52: 957 - 965.
- [11] Traa Y, Thompson R W. Controlled co-crystallization of zeolites A and X[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12: 496 - 499.
- [12] Alkan M, Hopa Ç, Yilmaz Z, et al. The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 86: 176 - 184.
- [13] Bernal S A, Provis J L, Rose V, et al. Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2011, 33: 46 - 54.
- [14] Yip C K, Provis J L, Lukey G C, et al. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers[J]. *Cement and Concrete Composites*, 2008, 30: 979 - 985.