

贫镁和富镁坡缕石的热变化规律研究

熊飞, 万琳

(洛阳理工学院 材料科学与工程系, 河南 洛阳 471023)

摘要: 贫镁和富镁坡缕石受热时表现出不同的热变化规律。物相分析表明, 将提纯样品加热到设定温度并保温 2 h 后, 贫镁坡缕石经历了失水和玻璃相阶段: 300℃ 以下晶体结构基本没变, 350℃ 开始发生“折叠作用”, 400℃ 以上晶体结构被完全破坏, 生成玻璃相; 富镁坡缕石经历了失水、玻璃相和新晶相(顽火辉石)阶段: 300℃ 以下晶体结构基本没变, 350~500℃ 发生“折叠作用”, 600~950℃ 生成玻璃相, 950℃ 以上生成顽火辉石雏晶。富镁坡缕石保持热稳定性的温度低于 600℃, 贫镁坡缕石的低于 400℃。

关键词: 贫镁坡缕石, 富镁坡缕石, 物相分析, 热变化规律

中图分类号: TU52; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1059-04

A study of thermal behaviors of magnesium-poor and magnesium-rich palygorskite

XIONG Fei and WAN Lin

(Department of Materials Science and Engineering, Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The MgO concentration in the magnesium-rich palygorskite is 16.23, which is almost twice its concentration in the magnesium-poor palygorskite, whereas the Fe₂O₃ concentration in magnesium-poor palygorskite is almost twice its concentration in magnesium-rich palygorskite. The thermal behaviors vary with the chemical composition of the palygorskite. The results of phase analysis, which was carried out with the purified samples which had been heated and kept at a certain temperature for 2h, show that magnesium-poor palygorskite experienced water depletion and glassy phase. The crystal structure was complete below 300℃, began to folding when the temperature reached 350℃, and was completely destroyed and formed glassy phase above 400℃. Magnesium-rich palygorskite experienced water depletion, glassy phase and new crystalline phase (enstatite). The crystal structure was complete below 300℃, began to folding when the temperature rose from 350℃ to 500℃, and formed glassy phase from 600℃ to 950℃; enstatite began to form above 950℃. The temperatures for preserving thermal stability of magnesium-rich palygorskite and magnesium-poor palygorskite were about 600℃ and 400℃ respectively. The results of differential thermal analysis and XRD show the same regularity: the magnesium-rich palygorskite has better thermal stability than magnesium-poor palygorskite, which is probably attributed to the different ionic bonds. Mg (II) and Fe (II, III) are the main coordination ions in the palygorskite and can form ionic bonds with the crystal water. Different bond energies in different bonds have an effect on the crystal structures of palygorskite. The content of Mg is low but the content of Fe is high in magnesium-deficient palygorskite, whereas things are just opposite for magnesium-rich palygorskite. With the same

收稿日期: 2010-05-15; 修订日期: 2010-11-19

基金项目: 河南省教育厅资助项目(2006430024)

作者简介: 熊飞(1969-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向: 非金属矿物开发, E-mail: xiongfeyict@163.com.

anions, the smaller the metal ion, the higher the lattice energy in the formed ionic bond. The ionic radius of Mg (II) is between the radii of Fe (II) and Fe (III). So the lattice energy of the ionic bond formed by Mg (II) and crystal water is between the lattice energy of the ionic bond formed by Fe (II) and that formed by Fe (III). With the combined action of Mg (II), Fe (II) and Fe (III), the magnesium-rich palygorskite is destroyed above 500°C while magnesium-deficient palygorskite is destroyed at 350°C.

Key words: magnesium-poor palygorskite; magnesium-rich palygorskite; phase analysis; rules of thermal behaviors

有关坡缕石热变化规律的研究已有报道(Hisato Hayashi *et al.*, 1969; 方磐, 1989; Dahab and Jar-jarah, 1989)。Hisato Hayashi 等(1969)和方磐(1989)将坡缕石在不同温度下加热,发现坡缕石受热后会经历 4 个变化阶段:原晶相、“无水坡缕石”、玻璃相和新晶相等。但对成分不同坡缕石受热变化规律的研究目前尚未见报道,为此,本文选取了化学成分上存在差异的贫镁和富镁坡缕石,对其在加热过程中的变化规律进行了研究,其结果具有理论和实际意义。

1 材料和实验

坡缕石样品分别采自安徽官山和江苏盱眙,官山样品呈粉红色,盱眙样品呈灰白色。将样品按专利方法(Sampson *et al.*, 2000; Purcell *et al.*, 2002)提纯后,备做化学成分、差热和物相分析。

将官山和盱眙提纯样品各称取 8 份(质量相同),分别置于瓷坩埚内,放入马弗炉中加热。加热到设定温度后保温 2 h,取出放入干燥器中,冷却后

做物相分析。这 8 份样品每份样品的温度分别设置为 100、200、300、400、500、600 和 700 和 950°C,盱眙样品的编号分别是 XY-100、XY-200、XY-300、XY-400、XY-500、XY-600、XY-700、XY-950,官山样品的编号分别是 GS-100、GS-200、GS-300、GS-400、GS-500、GS-600、GS-700、GS-950。

样品的化学成分、热重和物相分析所采用的仪器分别是瑞士产 ARL-9800X 荧光分析仪、北京光学仪器厂生产的 WCR-1C 型差热仪以及日本岛津生产的 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪。

2 结果和讨论

2.1 提纯样品的化学成分分析

表 1 是官山和盱眙样品的化学成分。由表 1 可见:两种样品中的主要配位离子 Mg 和 Fe 的含量存在显著差异,官山样品中 MgO 含量比盱眙样品几乎高出 1 倍,而盱眙样品中 Fe₂O₃ 含量比官山样品也高出近 1 倍。依据化学成分差异,可将官山样品称为富镁坡缕石,盱眙样品称为贫镁坡缕石(蔡元峰等 2005)。

表 1 官山和盱眙坡缕石样品的化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of palygorskite clay in GuanShan and XuYi

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	
官山	60.78	4.58	3.79	0.43	16.23	0.11	0.25	0.11	0.16	0.01	13.66
盱眙	61.80	7.81	6.67	0.74	8.48	0.06	0.42	0.08	0.82	0.01	12.95

2.2 提纯样品的物相分析

图 1 是官山(GS)和盱眙(XY)样品的物相(XRD)分析图谱。由图 1 可见:两个样品的物相均主要为坡缕石(标准衍射谱组合为 10.25、6.35、5.39、4.48、4.15、3.66、3.18、2.59、2.51 和 2.33 Å)(杨南如等,2000),虽有少量石英(标准衍射谱组合为 4.29、3.35、2.46 和 1.81 Å)(杨南如等,2000)和其他杂质矿物,但对样品的物理性能影响不大。因

此,提纯样品反映出来的热变化规律相对而言是准确的。

2.3 提纯样品的差热分析

图 2 是盱眙和官山提纯样品的差热分析曲线。温度设定为从室温到 1 100°C。由图 2 可见:两条曲线上的 115°C 和 126°C 吸热谷是沸石水(H₂O)失去的温度,220°C 和 225°C 吸热谷是结合水失去的温度,在 352°C 和 416°C 出现放热峰,可能是由于样品中吸附

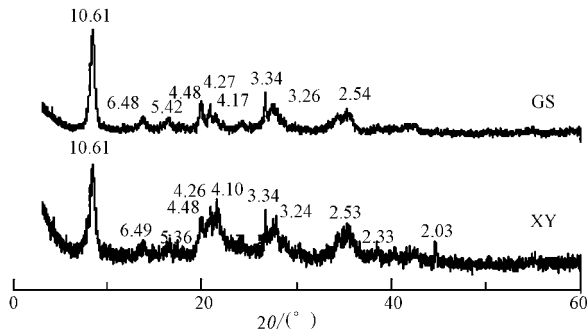


图 1 官山和盱眙提纯样品的 XRD 图谱
Fig. 1 Representative X-ray diffraction patterns of purified palygorskite from Guanshan and Xuji

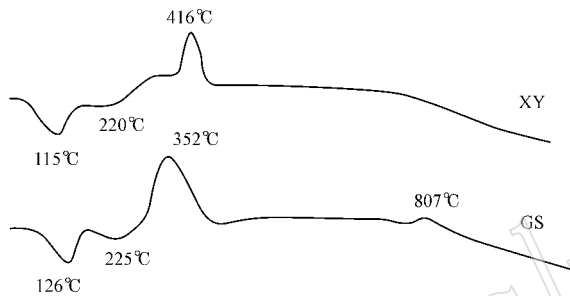


图 2 盱眙和官山坡缕石样品的差热曲线
Fig. 2 Differential thermal curves of purified palygorskite from Xuji and Guanshan

的用于提纯的化合物分解时造成的；而官山样品在 807°C 出现 1 个放热峰，可能是其发生了相转变而导致的。由曲线还可以知道，由于石英的量很少，所以没有石英相转变时的吸热峰，因此，提纯样加热时反应出来的热变化规律是准确的。

2.4 焙烧样品的物相分析

图 3 是贫镁坡缕石样品经不同温度煅烧后的 XRD 组合图谱。由图 3 可见：从室温到 300°C，贫镁坡缕石的衍射谱基本没有改变，说明 300°C 以下其晶体结构基本没变，可以称为“原晶阶段”；350°C 的衍射谱上坡缕石的 10.61 Å 主衍射峰已经偏移，变成 9.21 Å，说明坡缕石的晶体结构发生变化，符合 Hisato Hayashi 等(1969)认为的晶体结构由于失水发生“折叠作用”；从 400°C 开始，坡缕石的主衍射峰已难于辨认，说明其晶体结构已完全被破坏，在 2θ 约等于 20°~30° 之间出现弥散峰，表明有玻璃态物质产生，一直到 950°C，衍射谱上也没有明显的新衍射峰出现，表明没有新的晶相产生。

图 4 是富镁坡缕石经不同温度煅烧后所得样品的 XRD 组合图谱。由图 4 可见：从室温到 300°C，

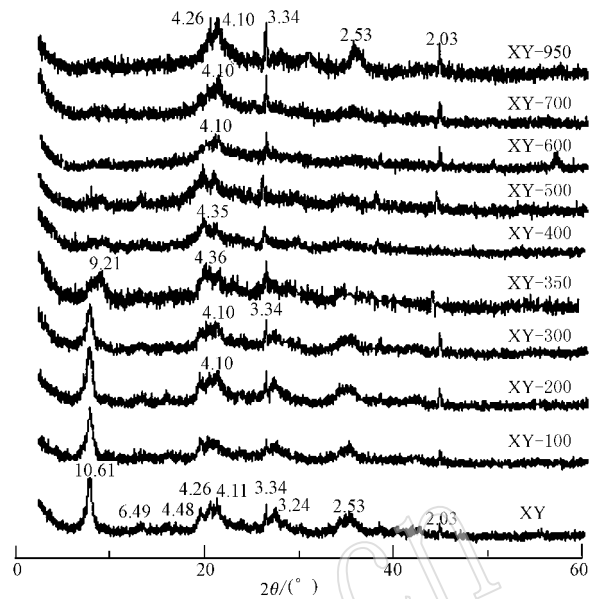


图 3 不同温度煅烧下贫镁坡缕石的 XRD 组合图谱
Fig. 3 Representative X-ray diffraction patterns of magnesium-poor palygorskite calcinated at different temperatures

富镁坡缕石的衍射谱组合基本没变，说明 300°C 以下其晶体结构基本没变，可以称为“原晶阶段”，但 300°C 的谱线上出现 9.32 Å 的峰，说明坡缕石有部分发生了晶体结构的“折叠作用”；从 350°C~500°C，坡缕石的 10.61 Å 主衍射峰完全偏移，变成 9.16 Å，说明坡缕石的晶体结构由于失水发生“折叠作用”；从 600°C~950°C 开始，坡缕石的晶体结构完全破坏，

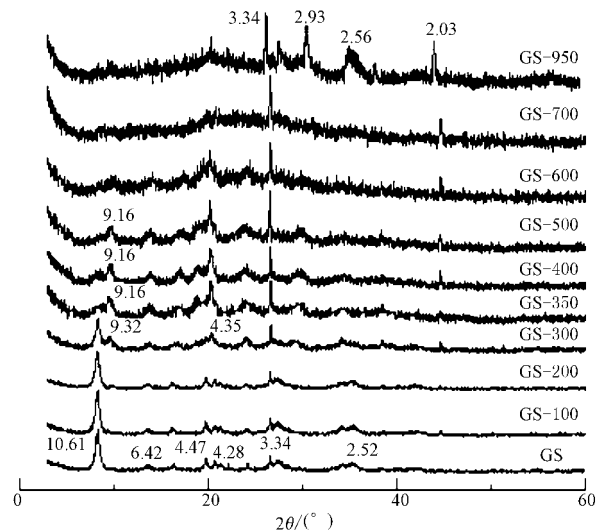


图 4 不同温度煅烧下富镁坡缕石的 XRD 组合图谱
Fig. 4 Representative X-ray diffraction patterns of magnesium-rich palygorskite calcinated at different temperatures

谱线上出现弥散峰,表明有玻璃态物质形成,950℃谱线上出现一个较强的2.93 Å衍射峰,表明生成了顽火辉石雏晶(Hisato Hayashi, 1969; 方磐, 1989),这与差热分析时807℃上出现相转变相吻合。

当坡缕石失水发生“折叠作用”时,可以通过吸收水分恢复其晶体结构和物理化学性能(许红忠, 1994)。由于贫镁坡缕石在350℃左右发生“折叠作用”,因此贫镁坡缕石保持晶体结构和物化性能的温度应低于400℃;同理,富镁坡缕石保持晶体结构和物化性能的温度应低于600℃。从结果来看,富镁坡缕石比贫镁坡缕石的热稳定性好。

2.5 讨论

差热分析中贫镁坡缕石在416℃的放热峰比富镁坡缕石在352℃的放热峰数值大,但跨度小,说明贫镁坡缕石发生相转变的温度较高,但晶体结构发生转变的温度范围小。焙烧样品的X射线衍射图谱中,贫镁坡缕石在350℃发生晶体结构折叠,在400℃晶体就被完全破坏了,而富镁坡缕石在300℃发生晶体结构折叠,直到500℃以上晶体结构才被完全破坏。差热分析和X射线衍射反映出的规律是一致的,都表明富镁坡缕石比贫镁坡缕石热稳定性好。

富镁坡缕石比贫镁坡缕石有更好的热稳定性,其可能的原因是:坡缕石中主要配位离子Mg和Fe(铁以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形式存在)与结晶水之间形成了离子键,由于不同离子键的键能大小不同,从而对坡缕石的晶体结构产生影响。贫镁坡缕石中镁含量低,铁含量高;富镁坡缕石中镁含量高,铁含量低。 Mg^{2+} 的离子半径大于 Fe^{3+} 而小于 Fe^{2+} ,当阴离子相同时,金属离子的离子半径越小,所形成的离子键的晶格能越大。 Mg^{2+} 与结晶水形成的离子键的晶格能虽然处在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间,但由于 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的共同作用,导致富镁坡缕石在500℃以上才被完全破坏,而贫镁坡缕石超过350℃就被完全破坏了。

3 结论

(1)坡缕石的化学成分不同,其热变化规律也

有差异。贫镁坡缕石经历了失水和玻璃相阶段;富镁坡缕石则经历了失水、玻璃相和新晶相阶段。富镁坡缕石保持热稳定性的温度低于600℃,而贫镁坡缕石的低于400℃。

(2)坡缕石中主要配位离子Mg和Fe(铁以 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 形式存在)与结晶水之间形成离子键,由于 Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 的共同作用,导致富镁坡缕石比贫镁坡缕石的热稳定性好。

References

- Cai Yuanfeng and Xue Jiyue. 2005. FTIR spectra of magnesium-rich, magnesium-poor and acid leached palygorskites[J]. Geological Review, 51(1): 92~99(in Chinese).
- Dahab A S and Jarjarah M. 1989. Thermal stability of Saudi palygorskite for drilling mud[J]. Clay Minerals, 24: 695~700.
- Fang Pan. 1989. Thermal phase transitions of palygorskite from Jishan, Anhui[J]. Acta Mineralogica Sinica, 9(4): 322~329(in Chinese).
- Hisato Hayashi, Ryohei Otsuka and Naoya Imai. 1969. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating[J]. The American Mineralogist, 53: 1613~1624.
- Purcell Jr, Robert J and Parker D. 2002. Purified Attapulgite Clay[P]. United States Patent, Patent number: 6444601.
- Sampson P, Parker D and Ruff D. 2000. Purified Attapulgite Clay[P]. United States Patent, Patent number: 6130179.
- Xu Hongzhong. 1994. Mineral Study of Attapulgite Clay in Jiangsu and Anhui(Paper of Master in Nanjing University) [D]. Naning University(in Chinese).
- Yang Nanru and Yue Wenhai. 2000. Handbook of Inorganic Non-metal Materials Spectra[M]. Wuhan Industry Press, 49(in Chinese).

附中文参考文献

- 蔡元峰, 薛纪越. 2005. 富镁和贫镁坡缕石及其酸浸蚀产物的红外吸收光谱研究[J]. 地质论评, 51(1): 92~99.
- 方磐. 1989. 安徽嘉山坡缕石加热相变的研究[J]. 矿物学报, 9(4): 322~329.
- 许红忠. 1994. 苏皖地区凹凸棒石粘土矿物学研究(硕士论文[D]). 南京大学.
- 杨南如, 岳文海. 2000. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉工业大学出版社, 49.