

西藏班戈湖水菱镁矿热分解特性

田海山, 刘立新, 孙志明, 郑水林

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 采用热重-差示扫描量热法、热重-质谱分析、原位 X 射线衍射等手段对西藏班戈湖地区水菱镁矿的热分解过程、气体产物、固体产物进行研究, 并对热分解机理进行分析。结果表明: 水菱镁矿主要在 150~650 °C 温度区间内发生总吸热量约为 889.8 J/g 多段分解反应, 在 350 °C 前脱去结晶水, 生成含碳酸根的非晶态镁化合物, 随后脱去结构水, 并在 350~550 °C 内脱去碳酸根释放出 CO₂ 生成方镁石; 水菱镁矿在不同温度区间产生的 H₂O 和 CO₂ 逸出峰, 可能与晶体结构中存在的复杂氢键系统及不同的碳酸根结构有关。

关键词: 水菱镁矿; 热分解特性; 晶体结构; 热分解机理

中图分类号: V254.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2017)02-0317-06

网络出版时间: 网络出版地址:

Thermal Decomposition Characteristics of Hydromagnesite From Bangor Lake in Tibet

TIAN Haishan, LIU Lixin, SUN Zhiming, ZHENG Shuilin

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing),
Beijing 100083, China)

Abstract: Thermal decomposition process and properties of the gas and solid products of the hydromagnesite from Bangko Co area in Tibet were investigated by thermogravimetry-differential scanning calorimetry, thermogravimetry-mass spectrometry and *in-situ* X-ray diffraction, respectively. In addition, the thermal decomposition mechanism of hydromagnesite was discussed. The results indicate that the hydromagnesite occurs multiple endothermic decomposition reactions at 150–650 °C with a heat absorption capacity of 889.8 J/g. The crystal water is dehydrated before 350 °C with the generation of amorphous carbonic magnesium compounds. The structural water is lost gradually after 350 °C and CO₂ is decarburized at 350–550 °C, forming periklase. It is also indicated that the releases of H₂O and CO₂ at different temperatures should be attributed to the complicated H-bonds and different carbonate structures in the crystal structure of hydromagnesite.

Keywords: hydromagnesite; thermal decomposition characteristics; crystal structure; thermal decomposition mechanisms

我国水菱镁矿[Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O], 主要蕴藏在西藏。20 世纪 50 年代后期, 郑绵平等在西藏北部班戈湖等地区首次发现了该种矿物^[1]。研究表明, 该地区的水菱镁矿属于湖相化学沉积成因^[1-2]。同时, 由于该地区水菱镁矿分布广, 储量较大, 并且往往直接出露于地表, 适合于直接露天开采利用^[1]。但是, 目前对于这种蕴藏丰富的独特矿

产资源, 相关的理论及应用研究并不多。胡庆福等^[3]提出以水菱镁矿作为原料制备重质碱式碳酸镁和活性碳酸镁等产品的工艺方法, 李国华^[4]、张鑫博等^[5]对以水菱镁矿为原料制备 MgO-CaO-Fe₂O₃ 以及轻烧 MgO 的工艺条件进行了研究, Zhou 等^[6]研究了以水菱镁矿为原料制备特殊硅钢级 MgO 的工艺方法。国外的许多研究结果及实际应用表明,

收稿日期: 2016-09-21。 修订日期: 2016-09-28。

基金项目: 中央高校基本科研业务费项目(2010YH10, 2015QH01)。

第一作者: 田海山(1989—), 男, 博士研究生。

通信作者: 郑水林(1956—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2016-09-21. Revised date: 2016-09-28.

First author: TIAN Haishan (1989-), male, Doctoral candidate.

E-mail: Eskimo0326@163.com

Correspondent author: ZHENG Shuilin (1956-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 13601339820@163.com

天然水菱镁矿凭借其独特的热分解特性，在无机阻燃领域具有广阔的应用前景^[7-9]。虽然国内也有少量关于该矿的应用报道，但是由于缺乏针对该矿的热分解性质和机理的深入研究，尚未见到与其热分解性质密切相关、附加值较大的无机阻燃材料领域里的应用报道。

针对上述研究现状，采用热重-差示扫描量热法(TG-DSC)、热重-质谱分析(TG/MS)、原位 X 射线衍射等手段，对该地区水菱镁矿热分解过程中的气体产物及固体剩余物进行深入分析，并根据水菱镁矿的晶体结构对其分解机理进行了讨论。

1 实验

1.1 原料

所用的水菱镁矿样品采自于西藏班戈湖地区，矿石为具有土状光泽的白色块体，密度为 2.24 g/cm³。为保证水菱镁矿晶粒充分分解，将矿石初碎至 3 mm 以下后，采用机械搅拌磨磨细并分级至 10 μm 以下($d_{0.1}=2.133 \mu\text{m}$, $d_{0.5}=4.167 \mu\text{m}$, $d_{0.9}=8.482 \mu\text{m}$)。样品的粉晶 X 射线衍射(XRD)谱及化学成分如图 1、表 1 所示。样品中主要含水菱镁矿和文石两种矿物，其中水菱镁矿含 97.28%，文石占 2.26%，其他杂质占 0.46%。

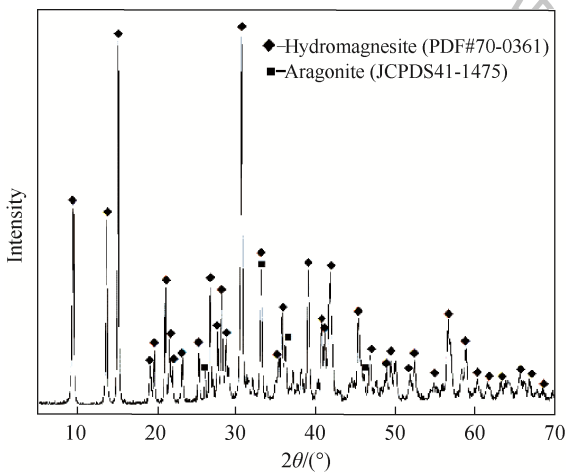


图 1 水菱镁矿样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of hydromagnesite sample

表 1 水菱镁矿化学成分

| Table 1 Chemical composition of hydromagnesite w/% | | | | | | | | | | | |
|--|------|------------------|-------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------|-------|
| MgO | CaO | SiO ₂ | Na ₂ O | B ₂ O ₃ | K ₂ O | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | Cl | L.O.I |
| 41.84 | 1.27 | 0.55 | 0.40 | 0.26 | 0.082 | 0.070 | 0.069 | 0.0081 | 0.0062 | 0.22 | 55.42 |

w—Mass fraction.

1.2 方法

1.2.1 TG-DSC 分析 采用 Mettler TGA/DSC 1 SF/1382 型 TG-DSC 同步热分析仪对样品的热分解过程进行分析。样品用量约 10.0 mg, 25~800 °C, 氮气气氛(50.0 mL/min), 升温速率为 10 °C/min, 氧化铝坩埚。采用 Mettler-Toledo STARe 软件进行数据处理。

1.2.2 逸出气体分析 采用 Rigaku Thermo Mass Photo 型 TG/MS 逸出气体分析仪对矿物热分解过程中释放的气体进行测试分析。样品质量约为 10.0 mg, 25~800 °C, 氩气气氛(50.0 mL/min), 升温速率为 5、10、15、20 °C/min, 白金坩埚。采用等效特征图谱法(ECSA)对反应过程逸出的气体进行质谱定量解析^[10], 该方法可将复杂反应过程中逸出气体的质谱信号可靠的转换为气体的质量流量信号。

1.2.3 原位 XRD 分析 采用配有 Anton Paar HTK1200 原位附件的 Rigaku SmartLab 型 X 射线衍射仪对样品在 25~700 °C 进行高温原位 XRD 测试。升温速率为 10 °C/min, 取点间隔为 50 °C, 每个测试点恒温时间为 3 min, 刚玉坩埚。测试角度范围 5°~80°, 步长为 0.02°, Cu K_α 辐射, 扫描速率为 5 (°)/min。

2 结果与讨论

2.1 TG-DSC 分析

图 2 为样品 800 °C 内氮气气氛下的 TG-DTG 谱。TG 曲线表明，样品开始质量损失的温度在 150 °C 附近，质量损失结束时的温度在 650 °C 附近，总质量损失达到样品总质量的 55.10%。在不考虑具体质量损失机理的前提下，可根据 TG 曲线的质量损失台阶初步将样品的质量损失过程按照相应温度区间划分为：150~350、350~450、450~550、550~650 °C 4 个阶段。由 DTG 曲线可以看出，各阶段的质量损失速率不同，第 2、第 3 阶段，样品的质量损失速率最快，第 1、第 4 阶段质量损失速率较慢且质量损失较小，并且温度区间间隔明显，可能具有不同的热分解机理。图 3 为样品的同步 DSC-DTG 曲线。由曲线分析可知，样品分别在温度为 290、423、482、622 °C 附近出现了 4 个吸热谷，且吸热温度区间、谷值温度分别与 DTG 曲线相对应，说明样品的每个质量损失阶段均为吸热反应，总吸热量约为 974.0 J/g。

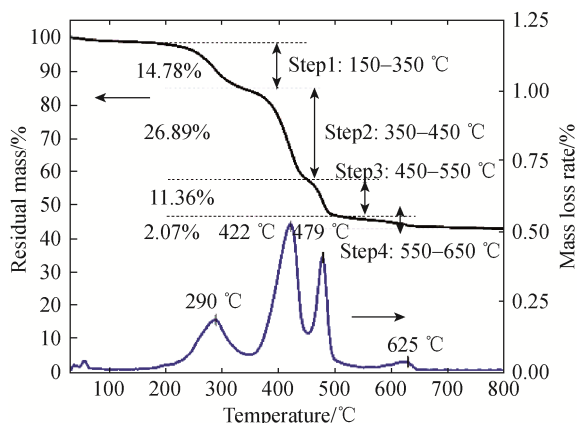


图 2 水菱镁矿样品 TG-DTG 谱
Fig. 2 TG-DTG curves of hydromagnesite sample

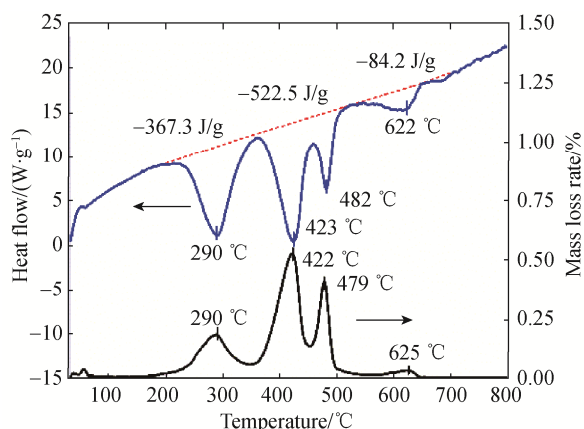
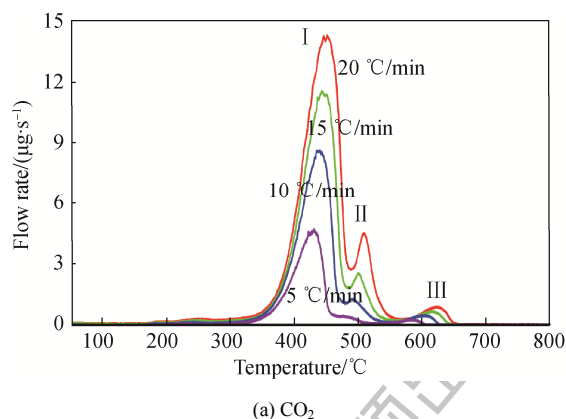


图 3 水菱镁矿样品 DSC-DTG 谱
Fig. 3 DSC-DTG curves of hydromagnesite sample

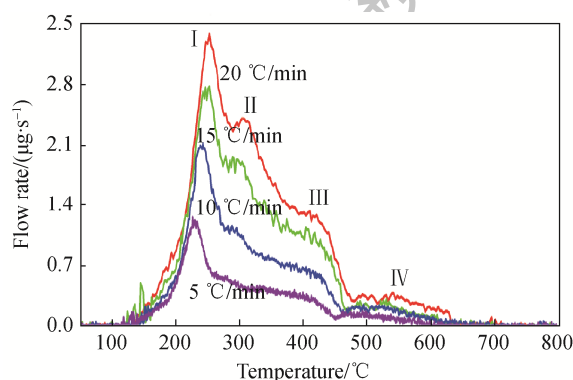
2.2 逸出气体(EGA)分析

由前面的 TG-DSC 分析可知, 样品在 150~650 °C 的温度区间内发生了多段吸热、质量损失过程, 为了进一步研究各质量损失阶段的机理, 采用 TG/MS 对样品在不同升温速率下, 分解过程中挥发出来的气体进行分析检测。经等效特征图谱法 (ECSA)^[10]对所得质谱数据进行定量解析后, 可知在 25~800 °C 氩气气氛下, 样品分解释放出的气体只有 CO₂ 和 H₂O 两种, 其质量流量与温度的关系如图 4 所示。

从整体上看, 尽管样品在整个分解过程中释放出的气体产物只有 CO₂ 和 H₂O, 但是具体过程较为复杂。由图 4b 可知, 样品逸出 H₂O 的起始温度发生在 150 °C 附近, 终点温度在 650 °C 附近, 分别在 240、300、410、530 °C 附近出现 4 个逸出峰



(a) CO₂



(b) H₂O

图 4 不同升温速率下样品在 25~800 °C 内逸出气体的质量流量与温度的关系

Fig. 4 Relationship between mass flow rate and temperature of evolved gas with different heating rates from 25 to 800 °C

(H₂O^I、H₂O^{II}、H₂O^{III}、H₂O^{IV}), 其中前 3 个峰形成的峰面积占总逸出量的绝大部分, 表明样品中 H₂O 的逸出过程主要集中在 150~450 °C 温度区间内, 而在 450~650 °C 出现的逸出峰 H₂O^{IV}, 由于相对独立且总量较小, 可能与前 3 个峰具有不同的逸出机理。由图 4a 可知, 相比于 H₂O 逸出过程, 样品逸出 CO₂ 的过程中出现了明显的“迟到”现象。其起始逸出温度点发生在 350 °C 附近, 相比于 H₂O 的起始逸出温度晚大约 200 °C, 表明样品的脱碳过程发生在脱水过程之后。并且由于样品在 150~350 °C 只放出 H₂O, 根据 TG 数据计算, 样品在此区温度间内的质量损失占总质量的 14.78%, 这与水菱镁矿化学式 [Mg₅(CO₃)₄(OH)₂·4H₂O] 中 4 个结晶水所占比例 15.4% 接近, 说明水菱镁矿在 350 °C 温度范围内, 只发生晶体结构中结晶水的脱去反应。此外, CO₂ 在整个逸出过程中会产生 3 个特征峰 (CO₂^I、CO₂^{II}、CO₂^{III}), 分别出现在 440、490、620 °C 附近。由图 4 还可以观察到, 随着升温速率的提高, 图 4a~图 4b

中 CO₂、H₂O 的全部峰位向高温方向整体偏移，并且某些峰位变得更加明显(如 CO₂^{II}、H₂O^{II}、H₂O^{III})。特别注意到图 4a 中 CO₂ 的第 3 个逸出峰 CO₂^{III}，该峰位在 CO₂^{II} 完全消失后才开始出现，并且随着升温速率的提高，出现有规律的后置现象(如图 5 所示)，这可能是由于样品中的其他类型的碳酸盐矿物(如文石)分解产生。

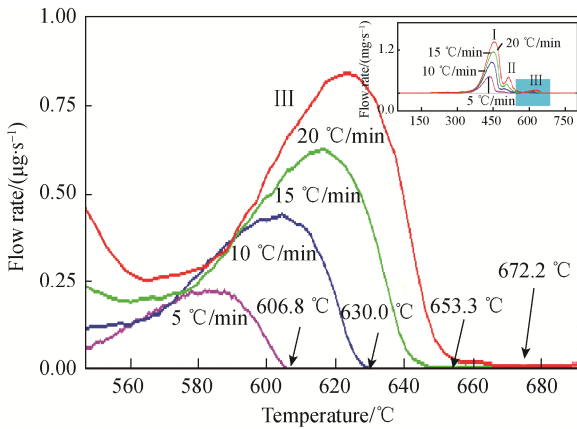


图 5 不同升温速率下 CO₂^{III} 逸出峰终点温度
Fig. 5 CO₂^{III} endpoint temperature with different heating rates

为了进一步验证样品中 CO₂^{III} 逸出峰是否为样品中所含的少量文石产生，在相同实验条件下，将样品中掺入少量纯矿物文石(CaCO₃)进行标定实验，测试结果如图 6 所示。

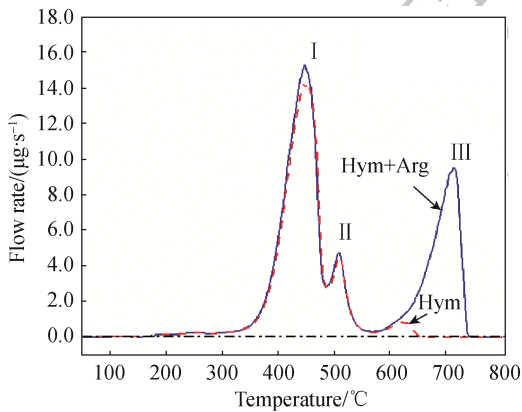


图 6 混入少量文石后样品释放出的 CO₂ 质量流量与温度的关系
Fig. 6 Relationship between mass flow and temperature of evolved CO₂ after the incorporation of aragonite

由图 6 可知，掺入文石后的样品在 550 °C 之前的 CO₂ 逸出过程与未掺入文石前基本一致，但在温度达到 550 °C 后，CO₂ 的逸出速度迅速增加且总量

明显多于掺入前，说明掺入样品中的文石在已经发生了分解，但由于掺入的文石相比于样品中所含较多，因此 CO₂^{III} 的峰值温度和终点相比于未掺入前出现了一定程度的后退现象。综上所述，此前样品在 550~650 °C 出现的 CO₂^{III} 逸出峰是由样品中的文石杂质所产生。

2.3 原位 XRD 分析

根据前面对样品在质量损失过程中气体产物的讨论分析，可知样品的分解过程整体上包含水菱镁矿和文石分解两个独立过程。为了根据水菱镁矿分解过程中物相变化，进一步讨论水菱镁矿热解过程，对样品在 25~700 °C 范围进行原位 XRD 测试，结果如图 7 所示。

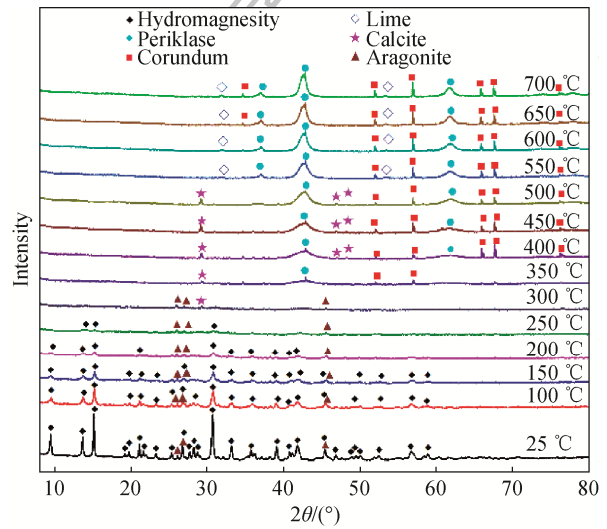


图 7 样品在 25~700 °C 温度范围内原位 XRD 谱
Fig. 7 In situ high-temperature XRD patterns from 25~750 °C

由图 7 可知，在升温之前，样品中水菱镁矿各特征衍射峰峰型尖锐且强度很高。文石仅在 26.2° 附近出现了最强的(111)晶面衍射峰，其他衍射峰并不明显。开始升温后，随着温度的提高，样品中水菱镁矿的特征峰逐渐弥散且强度逐渐减低，表明水菱镁矿由晶态逐渐向非晶态发生转变。当温度达到 250 °C 时，水菱镁矿的特征峰基本全部消失，此时的分解产物为非结晶态。由前文逸出气体分析可知，此时的非结晶态产物中仍包含碳酸根。但注意到，样品中文石各主要衍射峰随着水菱镁矿特征峰的逐渐消失而强度增强，说明文石在此温度区间内未发生分解。

当温度达到 350 °C 后，样品分解产物的 XRD 谱中开始出现了物相为方镁石在 42° 的主峰，当温

度达到 550 °C 时, 方镁石的其他峰位也基本完全显现, 说明脱去结晶水的非晶态水菱镁矿开始脱去结构中的碳酸根, 转变为结晶态方镁石, 该结果与前文逸出气体分析出的水菱镁矿脱碳过程吻合。此外, 样品中的文石在 250~300 °C 区间内发生了相变, 由文石转变为方解石, 但方解石物相在 550 °C 时消失, 并出现方钙石相, 这也进一步证明前文讨论的 CO_2^{III} 逸出峰实质上是样品中由文石相变成的方解石分解产生的。根据之前 DSC 曲线分析, 表明文石相转变反应的吸热量约为 84.2 J/g, 因此样品中水菱镁矿分解反应的总吸热量为 889.8 J/g。

2.4 水菱镁矿的热分解机理

水菱镁矿的热分解机理可以根据其晶体结构得到解释。图 8 为水菱镁矿沿 *b* 轴的晶体结构示意图。由图 8a 可知, 水菱镁矿晶体结构的三维骨架是由 $[\text{MgO}_6]$ 八面体和 CO_3 平面三角型构成。 CO_3 离子共有两种结构存在形式, 其中 $\text{C}(1)\text{O}_3$ 离子在晶格中近似平行于 (011) 或 $(01\bar{1})$, $\text{C}(2)\text{O}_3$ 离子在晶格中近似平行于 *c* 轴, 且与 (100) 晶面形成 15° 夹角。这两种 CO_3 离子在晶格中具有相对不同的环境, 其中 $\text{C}(2)\text{O}_3$ 中的 3 个 O 原子配位于 2 个 Mg 原子, 而 $\text{C}(1)\text{O}_3$ 中的 1 个 O 原子配位于 2 个 Mg 原子, 另外 2 个 O 原子分别配位于 1 个 Mg 原子。并且已知 CO_3 中两种 $\text{C}(1)-\text{O}$ 、 $\text{C}(2)-\text{O}$ 原子间平均距离分别为 0.127 2 nm 和 0.128 5 nm^[11]。可能正是因为水菱镁矿中 CO_3 离子具有上述两种不同结构, 导致其在 350~550 °C 内热分解过程中会出现 2 个 CO_2 释放峰。

由前面讨论可知, 水菱镁矿在分解过程中共出现 4 个 H_2O 逸出峰($\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^{\text{II}}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^{\text{III}}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^{\text{IV}}$), 这可能源于水菱镁矿晶体结构中较为复杂的氢键系统。由图 8b 可知, 水菱镁矿中的羟基官能团位于以共角顶连接的 3 个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体的中央, H_2O 分子位于 $[\text{MgO}_6]$ 八面体没有共用的 O 原子一侧。此外, 每个与 $[\text{MgO}_6]$ 八面体相连的 H_2O 分子中的 H 原子会和附近 H_2O 分子中的 O 形成氢键, 进而可以保持结构的稳定性。在水菱镁矿的晶体结构中氢键的存在形式共有 3 种强弱不同的氢键^[12], 分别为: 键长为 0.265 1 nm 的 $\text{O}(\text{W}11)\dots\text{O}(11)$ 强键、键长分别为 0.278 7、0.284 4 nm 的 $\text{O}(\text{W}1)\dots\text{O}(1)$ 和 $\text{O}(\text{W}11)\dots\text{O}(\text{W}1)$ 次强键、键长为 3.110 的 $\text{O}(\text{W}1)\dots\text{O}(\text{W}11)$ 弱键。这 3 种不同强度的氢键系统导致水菱镁矿在 450 °C 前具有产生 3 个逸出峰($\text{H}_2\text{O}^{\text{I}}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^{\text{II}}$ 、 $\text{H}_2\text{O}^{\text{III}}$), 而在 450~650 °C 的产生的

逸出峰 $\text{H}_2\text{O}^{\text{IV}}$ 可能与晶体结构中未参与成键的羟基官能团有关。

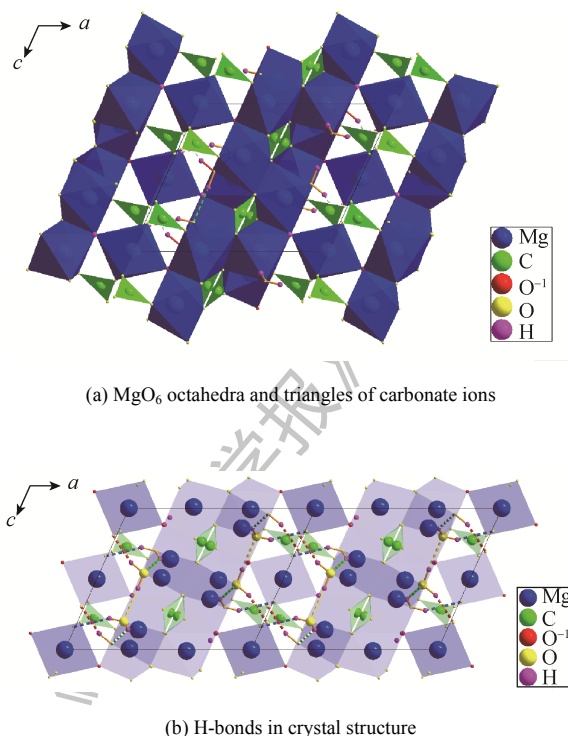


图 8 水菱镁矿沿 *b* 轴晶体结构示意图

Fig. 8 Crystal structure of hydromagnesite along *b* axis

3 结论

西藏地区水菱镁矿主要在 150~650 °C 温度区间内发生总吸热量约为 889.8 J/g 多段分解反应, 在 350 °C 前脱去结晶水, 生成含碳酸根的非晶态镁化合物, 随后脱去结构水并在 350~550 °C 内脱去碳酸根释放出 CO_2 生成方镁石; 水菱镁矿在不同温度区间产生的 H_2O 和 CO_2 逸出峰, 可能与晶体结构中存在的复杂氢键系统及不同的碳酸根结构有关。

参考文献:

- [1] 郑绵平. 青藏高原盐湖[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1989: 4-5, 144, 153-154.
- [2] 郑绵平, 刘高文. 西藏盐湖及其他矿产考察实录[M]. 北京: 地质部矿床地质研究所, 1980: 118-125.
- [3] 胡庆福, 宋丽英, 胡晓湘. 水菱镁石开发与利用[J]. 无机盐工业, 2005, 37(11): 44-46.
HU Qingfu, SONG Liying, Hu Xiaoxiang. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2005, 37(11): 44-46.
- [4] 李国华, 陈树江, 田琳, 等. 利用水菱镁石制备 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 砂[J]. 耐火材料, 2013, 47(5): 377-379.
LI Guohua, CHEN Shujiang, TIAN Lin, et al. Refractories (in Chinese), 2013, 47(5): 377-379.
- [5] 张鑫博, 陈树江, 李国华, 等. 水菱镁石制备轻烧 MgO 粉的煅烧工

- 艺研究[J]. 耐火材料, 2012, 46(05): 353–355.
ZHANG Xinbo, CHEN Shujiang, LI Guohua, et al. Refractories (in Chinese), 2012, 46(5): 353–355.
- [6] ZHOU X Y, LI S N, et al. Preparation of special silicon steel grade MgO from hydromagnesite[J]. J Univ Sci Technol Beijing, Metall, 2007, 14(3): 225–230.
- [7] 郭如新. 水菱镁石-斜方云石阻燃剂研发应用近期进展[J]. 精细与专用化学品, 2014, 22(4): 31–37.
GUO Ruxin. Fine and Specialty Chem (in Chinese), 2014, 22(4): 31–37.
- [8] HOLLINGBERY L A, HULL T R. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite—A review[J]. Thermochim Acta, 2010, 509(1/2): 1–11.
- [9] HOLLINGBERY L A, HULL T R. The thermal decomposition of natural mixtures of huntite and hydromagnesite[J]. Thermochim Acta, 2012, 528(528): 45–52.
- [10] XIA H D, WEI K. Equivalent characteristic spectrum analysis in TG–MS system[J]. Thermochim Acta, 2015, 602: 15–21.
- [11] AKAO M, MARUMO F, IWAI S. The crystal structure of hydromagnesite[J]. Acta Crystallographica, 1974, 30(11): 2670–2672.
- [12] AKAO M, IWAI S. The hydrogen bonding of hydromagnesite[J]. Acta Crystallographica, 1977, 33(4): 1273–1275.

《硅酸盐学报》预出版

《硅酸盐学报》预出版