



动态高温 X 射线衍射法研究水镁石的热分解过程

储 刚¹, 蒋晓光², 李卫刚², 林 忠², 于 飞¹

(1. 辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 鲅鱼圈出入境检验检疫局, 辽宁 营口 115007)

摘要:用水镁石矿粉作原料,用差热-热重分析和动态高温 X 射线衍射法研究水镁石的热分解过程, 以及在不同温度和保温时间下的相变机理。结果表明: 400 ℃是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 向 MgO 转变的相变点,水镁石在 450~800 ℃的升温区间,产物均为纳米级 MgO 粉体,其晶粒度由 23 nm 增加到 176 nm。水镁石在 900 ℃下煅烧 3 h, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 已经完全分解为 MgO ,杂质主要存在形式是 CaMgSiO_4 和 Mg_2SiO_4 , 约占总质量的 2 % 左右。

关键词:水镁石;动态高温 X 射线衍射;热分解

中图分类号: TQ132.2 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2011)02-0009-03

Research on Thermal Decomposition Process of Brucite by Dynamic High-temperature X-ray Diffraction

Chu Gang¹, Jiang Xiaoguang², Li Weigang², Lin Zhong², Yu Fei¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001; 2. Bayuquan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Yingkou 115007, China)

Abstract: The differential thermal analysis and dynamic high-temperature X-ray diffraction were applied to study the phase-change mechanism of thermal decomposition process of brucite at different temperatures and holding time. The experimental results indicated that 400 ℃ was the phase transition point of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to MgO and with the temperature increasing from 450 ℃ to 800 ℃, the nano-sized MgO particles were produced, and their crystal grain size increased from 23 nm to 176 nm. When the brucite powders were calcinated at 900 ℃ for 3 h, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was completely decomposed into MgO and the impurities were mainly CaMgSiO_4 and Mg_2SiO_4 , the mass fraction of them was about 2 %.

Key words: brucite; dynamic high-temperature X-ray diffraction; thermal decomposition

水镁石(主要成分为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$)是比较稀贵的富镁矿,其含镁量在众多镁质矿物中排居榜首。水镁石

矿在世界范围内分布不广,产出比较稀少,我国是世界上有限的几个拥有水镁石矿床的国家之一。

氧化镁作为一种重要的无机化工产品,主要用于耐火材料和冶炼金属镁。近几年,纳米氧化镁成为一种新型高功能精细无机材料,而且在不使用烧结助剂的情况下就可以实现低温烧结,制成高致密度的细晶陶瓷。目前,制备氧化镁的原料主要有海盐、卤水、菱镁矿、白云石等,通过高温煅烧处理制备氧化镁^[1-3]。本文中水镁石矿粉为原料,用动态高温 X 射线衍射法研究水镁石热分解过程中在不同温度和保温时间下的相变机理,为寻找生产不同纳米粒度的纳米氧化镁粉最佳工艺条件提供参考。

1 实验部分

1.1 原料来源和除杂处理

用辽宁省岫岩满族自治县的水镁石矿粉^[4],主要矿物为水镁矿、白云石,次要矿物为滑石、斜绿泥石,微量矿物有石英、透闪石、方柱石以及褐铁矿、黄铁矿等。采用徐徽等^[5]提出的用氯化铵溶液直接与水镁石进行复分解浸出反应先得到氯化镁浸出液,同时用水吸收反应产生的氨,然后将氯化镁浸出液与回收的氨进行沉镁反应得到高纯水镁石。

1.2 实验仪器

D/max-RB 型转靶 X 射线衍射仪,日本理学电机公司,动态高温衍射附件(室温~1 500 ℃),Cu K 辐射,闪烁计数器前加石墨单色器,管压 40 kV,管流 100 mA;SDT2960 差热-热重联用分析仪,美国 TA Instruments 公司,氮气下 10 ℃/min 升温。

2 结果与讨论

2.1 XRD 定性、定量分析

用 X 射线衍射仪测定水镁石矿原粉和经过除杂处理的水镁石矿粉在 900 ℃煅烧后的镁砂产品的 XRD 谱图,经 XRD 定性分析软件和全谱图拟合定量相匹配分析软件给出样品的定性和定量结果^[6-9]。图 1 为杂质成分较复杂的水镁石原矿粉的定性 XRD 谱图,表 1 为水镁石原矿粉的 XRD 定量相分析。图 2 为 900 ℃煅烧

收稿日期:2010-08-13,修回日期:2010-10-18。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:2090305;辽宁省教育厅项目,编号:L20102141。

第一作者简介:储刚(1963-),男,博士,教授,研究方向为无机非金属材料。E-mail:chugang@126.com。

3 h 后的水镁石矿粉的定性 XRD 谱图, 表 2 为 900 °C 煅烧 3 h 后的水镁石矿粉的 XRD 定量相分析。

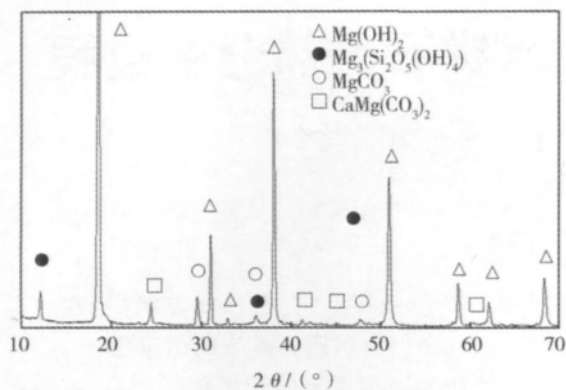


图 1 水镁石原矿粉的定性 XRD 谱图
Fig 1 XRD pattern of original brucite mineral powders

表 1 水镁石原矿粉 XRD 定量相分析

Tab. 1 XRD quantitative analysis results of original brucite mineral powders

物相	JCPDS 卡片号	w/%
Mg(OH) ₂	76-667	78.9
CaMg(CO ₃) ₂	71-1662	14.4
Mg ₃ (Si ₂ O ₅ (OH) ₄)	86-404	1.3
CaCO ₃	85-1108	5.7

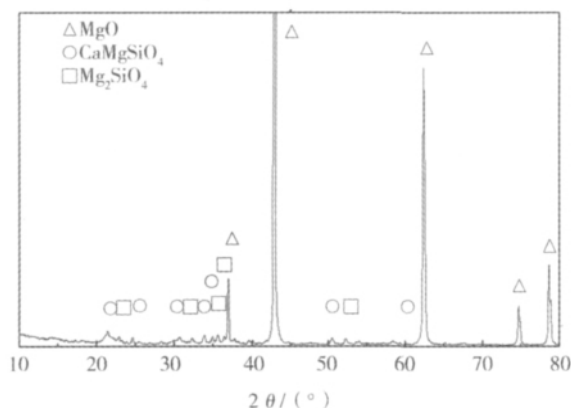


图 2 900 °C 煅烧 3 h 后的水镁石的定性 XRD 谱图
Fig.2 XRD pattern of purified brucite mineral powders calcinated at 900 °C for 3 h

表 2 900 °C 煅烧 3 h 后的水镁石的 XRD 定量相分析

Tab. 2 XRD quantitative analysis results purified brucite mineral powders calcinated at 900 °C for 3 h

物相	JCPDS 卡片号	w/%
MgO	77-2364	98.1
CaMgSiO ₄	84-1322	1.2
Mg ₂ SiO ₄	71-1081	0.7

从图 1 和表 1 可以看出:水镁石原矿中的主要矿相是 Mg(OH)₂ 和 CaMg(CO₃)₂, 两者的总质量分数为 93.3%。经除杂处理的水镁石在 900 °C 下煅烧 3 h 后, Mg(OH)₂ 已经完全分解为 MgO, 杂质主要存在形式是

CaMgSiO₄ 和 Mg₂SiO₄, 约占总质量的 2 % 左右。MgO 的特征峰非常尖锐, 说明晶化完全。产品已经达到中档镁砂标准。

2.2 高纯水镁石的热分解过程

XRD 分析采用程序升温:每个样品填入高温炉的铂试样架中, 表面用光滑的平板玻璃压实。采用 $\theta \sim 2\theta$ 连续扫描方式, 步长为 0.02 °, 扫描速度为 4 (°)/min, 待测样测定的升温速度为 10 °C/min, 测定样品在室温~800 °C 不同测试温度点下保温 0.5 h 后 2 值于 15~75 °之间的 X 射线衍射谱, 见图 3。

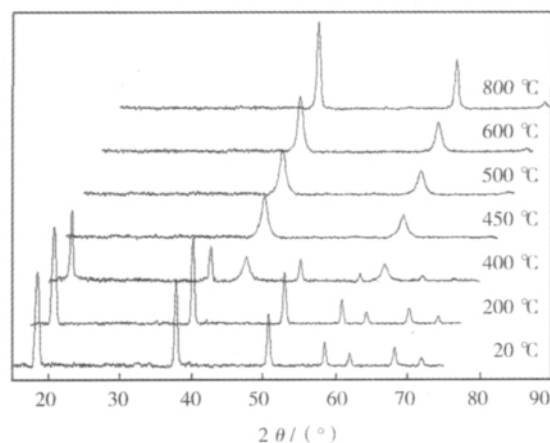


图 3 水镁石的动态高温 X 射线衍射谱图
Fig.3 XRD patterns of brucite powders under different temperatures

表 3 为由 XRD 单峰 Fourier 分析法计算产物 MgO 的 (200)、(220) 晶面的平均值为晶粒尺寸^[10]。由图可以看出:从室温到 200 °C 之间没有相变反应发生, 水镁石在 400 °C 左右开始脱水相变; 450 °C 时相变基本完成, 已经没有 Mg(OH)₂ 的特征峰存在; 800 °C 时 MgO 晶化基本完全, 最后的产物为高纯 MgO 和微量的 Mg₂SiO₄ 和 CaCO₃ 等杂质 (升温后的样品经 XRD 步进扫描定性分析来鉴定杂质相), 在 450~800 °C 的升温区间, MgO 的晶粒度由 23 nm 增大到 176 nm。

表 3 水镁石的动态高温 X 射线衍射数据和晶粒度计算结果

Tab.3 Sizes of the brucite were characterized by XRD under different temperatures of heat treatment

T/°C	半峰宽/(°)		晶粒度/nm
	(200)晶面	(220)晶面	
450	0.409	0.433	22.6
500	0.352	0.377	26.6
600	0.264	0.295	37.0
800	0.058	0.067	175.5

水镁石的差热-热重分析结果 (图 4) 也证实, 在 400 °C 附近, 水镁石的失重率突然增大, 是水镁石脱出 OH 的起始温度点, 相对应的还有一个强吸热峰谷, 由

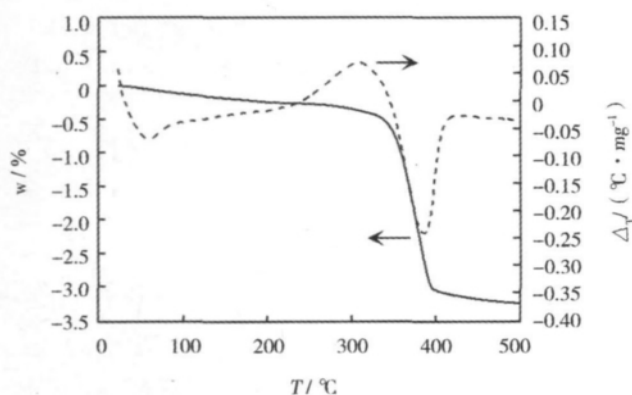


图4 水镁石的差热-热重分析曲线
Fig.4 TG-DTA curves of brucite powders

此说明 400 °C是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 向 MgO 转相的相变点。

3 结论

本文中采用动态高温 X 射线衍射法研究水镁石热分解过程中在不同温度和保温时间下的相变机理,为寻找生产不同粒度的纳米氧化镁粉最佳工艺条件提供参考。400 °C是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 向 MgO 转相的相变点,水镁石在 450~800 °C的温度区间内,产物均为纳米级 MgO 粉体,其晶粒度由 23 nm 增大到 176 nm。水镁石在 900 °C下煅烧 3 h, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 已经完全分解为

MgO , MgO 晶化完全,杂质主要存在形式是 CaMgSiO_4 和 Mg_2SiO_4 ,约占总质量的 2 %左右。

参考文献(References):

- [1] 张伟,王宝和. 纳米氧化镁粉体制备技术的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2004, 10(2): 40-44
- [2] 崔鑫,邓敏. 氧化镁制备方法、活性与水化测定方法综述[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(1): 136-141
- [3] 李艳玲,毛如增,吴立军,等. 超细氢氧化镁阻粉体表面改性研究[J]. 中国粉体技术, 2007, 13(1): 29-32
- [5] 徐徽,蔡勇,石西昌,等. 水镁石制取高纯氧化镁的研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2006, 29 (1): 52-55
- [4] 蒋晓光,李卫刚,储刚. XRD 法鉴别(重)烧水镁石和轻(重)烧镁的研究[J]. 非金属矿, 2005, 28(6): 13-14
- [6] 储刚,霍秀静,符岩,等. X 射线衍射多谱峰匹配强度比定量相分析方法[J]. 分析测试学报, 2004, 23(1): 48-51
- [7] CHUNG F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns[J]. J Appl Cryst, 1975, 8(1): 17-19
- [8] 储刚. 含非晶样品的 X 射线衍射增量定量相分析方法[J]. 物理学报, 1998, 47(7): 1 143-1 145
- [9] 洪汉烈,陈建军,杨淑珍,等. 水泥熟料定量分析的全谱拟合法[J]. 分析测试学报, 2001, 20(2): 5-8
- [10] 赵影,熊英,杨保和. 微观应力和晶粒尺寸的 X 射线单峰傅立叶分析法[J]. 光电子·激光, 2003, 14(2): 160-162

版 权 声 明

为适应我国信息化建设,扩大本刊及作者知识信息交流渠道,本刊已被“万方数据千种精品核心刊”等若干数据库收录,并通过他们的资源系统及其镜像系统等对外提供无偿或有偿信息服务,其作者文章著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。本刊可免费提供作者文章引文统计分析资料。如作者不同意文章被收录,请在来稿时向本刊声明,本刊将作适当处理。

中国粉体技术杂志社

2011 年 4 月