

科研与开发

蒙脱石热活化与微结构变化关系研究

吴平霄

(华南理工大学环境科学与工程系, 广东 广州 510642)

摘要:对广东和平蒙脱石及其热处理产物进行了化学分析、差热和热重分析、X 射线粉末衍射、扫描电子显微镜、顺磁共振及魔角旋转核磁共振等研究。蒙脱石在热处理温度达到 659℃ 时, 八面体片中的羟基开始脱失, 但层状结构仍然保持, 这种羟基的脱失过程对应着八面体片中 Al^{VI} 向 Al^{IV} 的转变。当温度达到 900℃ 时, 蒙脱石的层状结构完全被破坏, 并有新的矿物相 μ -蛭青石产生, 当温度为 1 200℃ 时, 则出现方英石及莫来石相。当热处理温度达到 1 350℃ 时, 方英石及莫来石的含量略有减少, 并出现较多的含铁蛭青石相。

关键词:蒙脱石; 热处理; 微结构; μ -蛭青石

中图分类号: O76; O612.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0100-05

Microstructure changing in montmorillonite thermal treatment process

WU Ping-xiao

(Department of Environmental Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The montmorillonite in Heping, Guangdong province has been studied through chemical analysis, DAT, TG, XRD, IR, AFM and MAS NMR. The hydroxyl in octahedra sheets begins dehydrating, when the thermal treatment temperature reaches 659℃, but the layer structure remains unchanged, the corresponding Al^{VI} turns into Al^{IV} in octahedra sheets. When the temperature reaches 900℃, the layer structure of montmorillonite is destroyed, and the new mineral phase μ -cordierite is found. When at 1 200℃, the μ -cordierite phase loses stability, and decomposes into cristobalite phase and mullite phase, meanwhile, the re-crystallization phenomenon in thermally treated products is obvious. There is a small quantity of Al^{VI} signals in MAS NMR spectrum, this Al^{VI} corresponds to the Al of mullite. When at 1 350℃, the cristobalite and mullite phases reduce slightly, and more Fe-cordierite phases appear. There is correspondingly Fe-cordierite spectrum in XRD and MAS NMR.

Key words: montmorillonite; thermal treatment; microstructure; μ -cordierite

蒙脱石是一种重要的黏土矿物, 是许多工业的重要原料。蒙脱石的热稳定性及其热处理过程中的微结构变化直接影响着蒙脱石在矿物材料领域的应用。笔者系统地对蒙脱石及其热处理产物进行了化学、差热和热重、X 射线粉末衍射、魔角旋转核磁共振及顺磁共振等分析, 丰富了蒙脱石及其热处理产物的矿物谱学内容, 为蒙脱石热产物的开发利用提供了实验依据。

1 实验部分

1.1 蒙脱石样品及其处理

蒙脱石样品取自广东省和平上陵膨润土矿。用沉降法对样品进行提纯, 提纯过程中加入一定量的三聚磷酸钠, 使蒙脱石呈胶溶状, 以分散状态悬浮在水溶液中, 从而与杂质矿物分离。提纯后的样品经

粉晶 X 射线衍射半定量分析, 蒙脱石质量分数 > 90%。该蒙脱石 SiO_2 质量分数 65.56%, Al_2O_3 17.97%, SiO_2 与 Al_2O_3 摩尔比为 3.65。为了研究蒙脱石加热过程中物相的变化, 笔者对蒙脱石进行了一系列温度的热处理, 恒温时间为 2 h。

1.2 测试方法及条件

用转靶 X 射线粉末衍射仪 (D/MAX-1200 型, 日本理学) 测定产品的 X 射线衍射 (XRD) 谱及 $d_{(001)}$ 值; 差热及热重分析仪器为 LCT-2 高温差示热天平, 样品称重 50 mg, 升温速率 20℃/min。MAS NMR 谱在 Bruker-300 核磁共振仪上测得。扫描电子显微镜 (S-3500N 型, 日本日立) 主要用于观察蒙脱石热处理产物的背散射电子像, 工作电压为 15 kV。电子顺磁共振谱 (ECS-106 型, 德国 Bruker 公司) 工作频率为 9.76 GHz, 扫描磁场宽 $6\ 000 \times 10^{-4}$ T。

收稿日期: 2003-12-02

基金项目: 国家自然科学基金 (40202007) 与广东省自然科学基金 (000623, 020938) 联合资助项目

作者简介: 吴平霄 (1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境矿物学与环境工程方面的研究, 020-87111279, ppxwu@scut.edu.cn。

2 结果与讨论

2.1 和平蒙脱石的差热曲线特征

图1为和平蒙脱石差热和热重分析曲线,其特征是,在126~139℃有1个大而宽的低温吸热谷,即第一吸热谷,主要是脱出吸附水和层间水,谷面积的大小及形状在某种程度上反映了蒙脱石吸水、脱水性状。通常第一吸热谷宽大的蒙脱石水分含量越多,蒙脱石的黏性也越大。层间吸附的阳离子和样品所处环境的相对湿度是决定该吸热谷的大小、形状和温度的2个基本因素。由吸热复谷的形状可以判断和平蒙脱石为典型的钙基蒙脱石,层间水失重为17.1%。

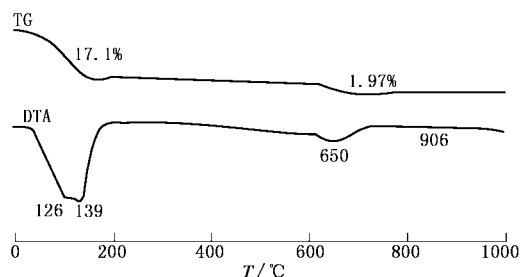


图1 蒙脱石差热(DTA)和热重(TG)分析曲线

在650℃左右,差热曲线上出现脱羟吸热谷,也即第二吸热谷。此时脱出结晶水,但不发生明显的非晶质化,虽然失去了结构羟基水,但还保持层结构格架,只是结构发生歪扭,蒙脱石的特性也丧失,脱羟失重为1.97%。这一温度反映了蒙脱石热稳定性的大小,是评价其耐热性能的尺度。影响蒙脱石脱羟温度变化的主要因素是八面体的阳离子组成和矿物结晶度^[1]。由于蒙脱石的八面体层中的Al部分为Fe³⁺、Fe²⁺、Mg²⁺所置换,随着八面体中类质同象置换的增加,蒙脱石脱羟温度降低,而随着八面体Al^{VI}量的增加,蒙脱石脱羟温度增高。Fe³⁺对脱羟温度影响更加显著,高铁蒙脱石脱羟温度低;低铁蒙脱石,脱羟温度高。蒙脱石的第三吸热谷位于906℃,标志着蒙脱石结构的解体,呈非晶态。

2.2 蒙脱石及其热产物的X射线衍射特征

图2为蒙脱石及其热产物的粉晶X射线衍射图。未加热处理的蒙脱石其 $d_{(001)} = 1.556$ nm, 500℃热产物中蒙脱石 $d_{(001)} = 0.996$ nm, 600℃处理后 $d_{(001)} = 0.955$ nm, 700℃时 $d_{(001)} = 0.974$ nm, 当热处理温度为900℃时所有与蒙脱石有关的衍射峰都彻底消失,并开始出现0.343 nm的 μ -堇青石衍射峰, μ -堇青石是堇青石的亚稳相,为MgAl₂O₄-SiO₂

固溶体,晶体结构呈 β -石英型^[2];当热处理温度继续升高达到1 000℃时, α -石英的衍射峰(0.43 nm, 0.335 nm, 0.182 nm)开始减弱, μ -堇青石的衍射峰增强。当热处理温度达到1 200℃时, α -石英的衍射峰全部消失, μ -堇青石的衍射峰也减弱,转变为方英石(0.4117 nm, 0.2514 nm),同时也出现莫来石的衍射峰(0.340 nm, 0.288 nm),衍射峰形呈宽化弥散状,出现大量的非晶质相。当热处理温度继续升高达到1 350℃时, μ -堇青石的衍射峰全部消失,莫来石的衍射峰稍有减弱,并出现较强的含铁堇青石的衍射峰(0.8566 nm, 0.315 nm),同时由于样品的重熔结晶,使衍射峰形较为锐利,结晶度提高。

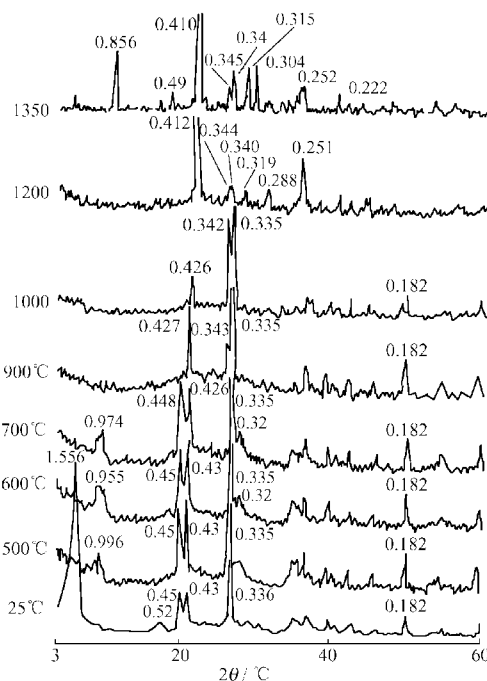


图2 蒙脱石及其热产物的粉晶X射线衍射图

2.3 蒙脱石及其热产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱

2.3.1 ²⁹Si 谱

图3(a)为蒙脱石及其热产物的²⁹Si谱。由图中可知,未经加热的蒙脱石的²⁹Si谱其共振谱峰位置为-93.1,而-107.3是杂质矿物 α -石英的共振谱峰。500℃处理后,蒙脱石谱峰向高场方向漂移了2.3,达到-95.6,且谱峰宽化。600℃处理后,蒙脱石谱峰变化不大,为-95.7。700℃处理后,谱峰明显宽化,向高场方向漂移了约5,达到-101.0。900℃处理后,蒙脱石的谱峰消失,说明此温度下蒙脱石的层状结构已完全破坏。1 200℃处理后, α -石英的共振谱峰消失,转变为方英石的谱峰。1 350℃处理后,在-100.0附近出现一较宽的峰,可能是堇

青石的 ^{29}Si 谱峰,这与合成堇青石 ^{29}Si 谱主峰 (-99.9 ~ -100.4) 相一致^[3]。

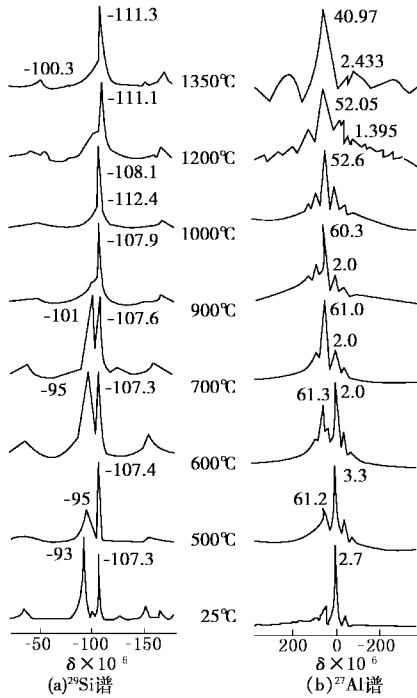
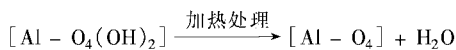


图 3 蒙脱石及其热产物的固体高分辨魔角旋转核磁共振谱

2.3.2 ^{27}Al 谱

图 3(b)为蒙脱石及其热产物的 ^{27}Al 谱。由图中可知,未经热处理的蒙脱石的 ^{27}Al 谱在 2.7 出现 Al^{VI} 的谱峰。在 500℃ 的热产物中, Al^{VI} 的谱峰向低场方向漂移 0.6, 且谱峰强度减弱, 同时在 61.2 处出现 Al^{IV} 的谱峰。600℃ 处理后, Al^{IV} 的谱峰强度增加, 而 Al^{VI} 的谱峰强度则进一步减弱。700℃ 处理后, Al^{IV} 的谱峰强度增加很快, 而 Al^{VI} 的谱峰趋于消失。900℃ 处理后, Al^{VI} 的谱峰完全消失, 所有的 Al 均为四次配位, 由于在这一温度状态下有 μ -堇青石相生成, 因此 μ -堇青石中的 Al 也应是四配位的, 这与前人的研究结果^[4]相吻合。在 1 000℃ 的热产物中, Al^{IV} 的谱峰向低场方向漂移了 8, 达到 52.6, 这与 900℃ 以下的热产物 Al^{IV} 的谱峰完全不同, 标志着蒙脱石层状结构完全被破坏, 同时有较多新的物相 μ -堇青石生成。900℃ 以下蒙脱石中 Al 谱的变化是由于铝氧八面体在加热过程中羟基脱失引起的, 脱羟过程如下:



当热处理温度达到 900℃ 时, 蒙脱石铝氧八面体片中的羟基将全部脱出, 所有的 Al^{VI} 将全部转变为 Al^{IV} , 此时大部分热处理产物呈非晶态, 同时相变

生成少量的 μ -堇青石; 1 000℃, 则有较多的 μ -堇青石生成; 当热处理温度达到 1 200℃ 时, μ -堇青石相失稳, 分解成方英石相和莫来石相, 此时在 1.395 处出现一小的 Al^{VI} 峰(由于 Al^{VI} 峰叠加在 Al^{IV} 的旋转边带上, 因此不易分辨, 若转子的转速能由现在的 4 500 r/min 提高到 6 000 r/min, 则此峰会比较明显), 此峰应为莫来石相中的 Al^{VI} 峰。当热处理温度继续升高到 1 350℃ 时, 热处理产物中莫来石相减少, 同时有含铁堇青石相生成, 此时在 2.433 处出现一小的 Al^{VI} 峰, 此峰应为含铁堇青石相中的 Al^{VI} 峰。

2.4 蒙脱石及其热产物的扫描电子显微镜研究

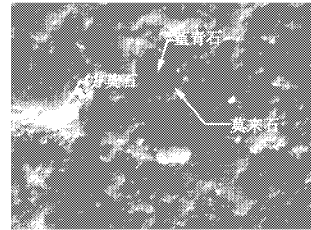
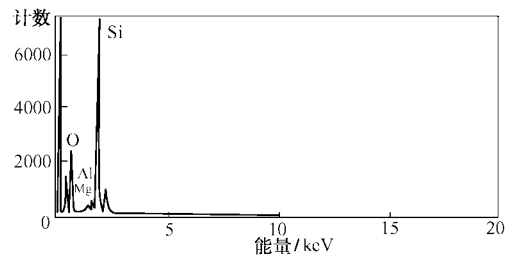
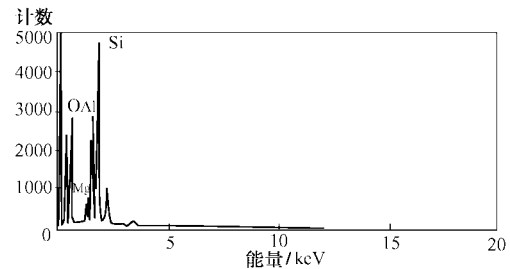


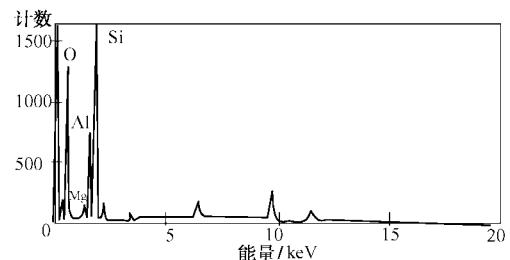
图 4 蒙脱石 1 350℃ 热处理产物的扫描电子显微背散射电子像(放大 8 000 倍)



(a) 方英石的能谱图



(b) 莫来石的能谱图



(c) 堇青石的能谱图

图 5 蒙脱石 1 350℃ 热处理产物的能谱图

和平蒙脱石 1 350℃ 热处理产物的扫描电子显微镜背散射电子图像见图 4。从图中可以看出,和平蒙脱石 1 350℃ 热处理产物有 3 个相,衬度较大的(高突起)是方英石相,衬度中等(低突起)的是莫来石相,衬度最小(凹陷)的是堇青石相。从图 5 的能谱图上可以验证这一推断。衬度较大的其能谱图中 Fe、Al 的含量很小;衬度中等的其能谱图中 Fe 的含量很小,而 Si、Al 的含量则较大;衬度最小的其能谱图中 Fe 的含量较大。

2.5 蒙脱石及其热产物的顺磁共振(EPR)谱特征

蒙脱石中通常存在微量的过渡元素离子以及无机的和有机的自由基,这些顺磁中心正好是 EPR 技术研究的对象,其中研究最多的是 Fe^{3+} 。B. A. Goodman 曾用 EPR 研究过蒙脱石^[5],证明铁在其中有两种形式:处于近斜方对称的结构铁($g \approx 4.3$)及附于蒙脱石晶体表面的某种超微粒富铁相($g \approx 2$ 的宽谱)。

图 6 为蒙脱石及其热处理产物的 EPR 谱图。天然蒙脱石在不同温度处理后,其 EPR 谱发生很大的变化。在 500℃ 加热后, $g \approx 2.1$ 信号开始减弱,而 $g \approx 4.16$ 信号强度变化不大。900℃ 加热后, $g \approx 2.1$ 信号进一步减弱,且 $g \approx 4.16$ 信号强度增加。当 1 200℃ 加热后, $g \approx 2.1$ 信号进一步减弱, $g \approx 4.16$ 信号强度大大增加。经 1 350℃ 加热后, $g \approx 2.0$ 信号基本消失, $g \approx 4.14$ 信号强度也大大减弱,同时出现 $g \approx 9.39$ 的信号。通常在低温加热情况下($\leq 500^\circ\text{C}$),蒙脱石只是脱失层间水,其八面体结构层仍然保持,此外蒙脱石层间八面体的 Fe 存在着 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 两种,当热处理温度 $< 500^\circ\text{C}$ 时,不足以使其中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,故 $g \approx 4.16$ 信号基本保持不变。而当热处理温度 $\geq 900^\circ\text{C}$ 时,蒙脱石的层状结构发生解体,这事实上也是一种相变过程,在这一相变过程中八面体中的 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} ,造成前者的明显减弱和后者的显著增强,高岭石的热处理产物中也有类似的现象^[6]。当热处理温度为 1 200℃ 时,蒙脱石的热产物中有莫来石矿物相生成,此时,被蒙脱石吸附的铁的微细氧化物和氢氧化物便会发生结构转变,从而使原先八面体中的结构铁和部分被蒙脱石吸附的铁的微细氧化物中的 Fe^{3+} 主要进入莫来石晶格,部分替代 Al^{3+} 的结晶位置,由原来弱场下的 Fe^{3+} 信号 $g \approx 2.1$ 转变为强场下的信号 $g \approx 4.16$,造成 $g = 2.1$ 谱峰的降低和 $g = 4.16$ 谱峰的大大增强。蒙脱石经过 500℃、900℃、1 200℃ 等不同温度的热处理后,虽然晶体结构发生

了很大的变化,但其斜方对称的 $(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_6$ 单元仍然保存,只是随着热处理温度的不同,迁移进入八面体中的 Fe 的量不同而已。莫来石的晶体结构属斜方晶系,其 Fe 同样是斜方对称结构铁^[7],纯莫来石 Fe 的 EPR 在 $g = 4.17$ 处有一尖锐的吸收谱峰,与蒙脱石 1 200℃ 热产物 Fe 的 EPR 相似。因此,500℃ 以下蒙脱石中斜方对称的结构铁、500 ~ 900℃ 蒙脱石相变过程中的铁以及 1 200℃ 莫来石相中的铁具有相似的结构状态。当热处理温度达到 1 350℃ 时,蒙脱石的热产物中有堇青石矿物相生成,此时,有部分 Fe^{3+} 经相变进入堇青石晶格,从而使莫来石的 $g \approx 4.16$ 信号减弱,转变为堇青石的 $g \approx 9.39$ 信号。

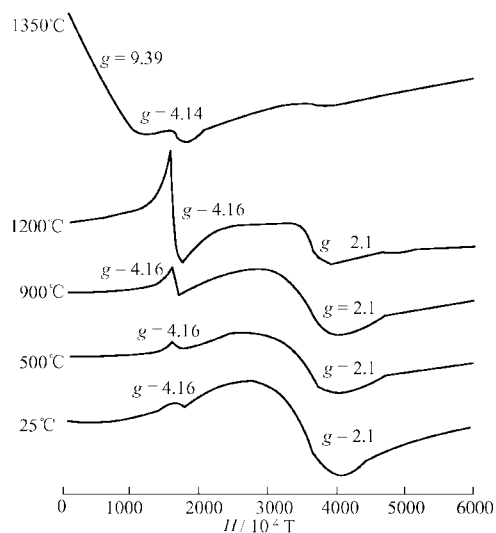


图 6 蒙脱石及其热处理产物的 EPR 谱图

2.6 蒙脱石热相变物理模型

蒙脱石的层间水由与阳离子结合弱的“非结合水”及与阳离子结合紧密的“离子水”组成。对钙质蒙脱石而言,常温下 $d_{(001)} = 1.556 \text{ nm}$ 时,层间有连续的 2 层水分子。加热到 130℃ 时 $d_{(001)} = 1.41 \text{ nm}$,非结合水基本脱去,层间由结合 2 层水分子的阳离子构成,但有一定的间断。当加热到 150℃ 时 $d_{(001)} = 1.21 \text{ nm}$ 时,非结合水完全脱去,层间由结合一层水分子的阳离子构成,层间断断性更大。加热到 450℃ 时层间水脱失干净, $d_{(001)} = 0.99 \text{ nm}$,层间阳离子紧密嵌入层结构,丧失水化能力不可复水。当加热到 600 ~ 700℃ 时 $d_{(001)} = 0.955 \text{ nm}$,此时羟基水开始失去,但蒙脱石仍保持层结构。阳离子交换容量(CEC)是衡量蒙脱石结构层电荷大小的重要指标,CEC 值的大小与结构层电荷及层间阳离子的水化状态有关。

蒙脱石热处理产物的 CEC 在热处理温度

≤200℃时基本保持不变,当温度达到 300℃时,蒙脱石的 CEC 降低超过 30%;温度超过 450℃以后,CEC 急剧降低,几乎失去了阳离子交换性能。蒙脱石热处理产物 CEC 的这种变化与其层间阳离子的水化-脱水状态有关。从差热曲线图上看,200℃正好是蒙脱石第一吸热谷谷顶的拐点位置,因此温度 ≤200℃时,蒙脱石层间阳离子虽然在不断地脱水,但仍呈水化状态,这时的层间阳离子在水溶液中是能够复水形成水化离子的,对蒙脱石的 CEC 也没有任何影响。温度超过 200℃以后,情形则完全不同,这时层间阳离子开始完全脱水,随着温度的升高,完全脱水的半径较小的阳离子如(Li⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺等)开始离开层间域通过四面体片的六方通道进入八面体片中的空位,即 Hofmann-Klemen 效应^[7]。而半径较大的阳离子如(Na⁺、K⁺、Ca²⁺等)由于空间位阻效应,不能迁入八面体片中,只能紧密嵌入四面体片结构层底面上形成共价键,这种阳离子是不能再进行水化作用的。由于小半径层间离子迁移进蒙脱石八面体片结构中,从而补偿了蒙脱石结构层的部分负电荷,使其层电荷减少,同时大半径阳离子嵌入四面体片结构层底面上而失去水化能力,这两个因素都使蒙脱石的 CEC 降低。当温度达到 450℃时,层间小半径阳离子迁移和大半径阳离子嵌入基本完成,使蒙脱石基本丧失阳离子交换能力。蒙脱石热处理产物的层间距也随热处理温度的增大而下降,但

CEC 的变化要滞后于层间距的变化,这可能是由于层间距对层间离子的水化状态敏感,而 CEC 则受层间离子完全脱水后的状态影响。

3 结论

蒙脱石在热处理温度为 126~148℃时,主要脱出吸附水和层间水,这一脱水过程是可逆的。当热处理温度达到 659℃时,蒙脱石八面体片中的羟基开始脱失,但层状结构仍然保持。从核磁共振谱来看,蒙脱石羟基的脱失过程对应着八面体片中 Al^Ⅲ向 Al^Ⅵ的转变,且其平整的层状结构受到破坏而使其表面粗糙化。当温度达到 900℃时,蒙脱石的层状结构完全被破坏,并有新的矿物相 μ-堇青石产生,当温度为 1 200℃时,μ-堇青石失稳分解为方英石相及莫来石相。当热处理温度达到 1 350℃时,方英石及莫来石的含量略有减少,并出现较多的含铁堇青石相。

参考文献

- [1] 章庆和.[J].矿物学报,1989,9(2):177-180.
- [2] 沈步明,李达周.[J].地质科学,1977,12(1):83-91.
- [3] 王辅亚,张惠芬,吴大清,等.[J].中国陶瓷,1993,(2):1-6.
- [4] 叶大年.结构光学矿物学[M].北京:地质出版社,1988.100-101.
- [5] Goodman B A.[J].Clay Minerals,1978,13:351-356.
- [6] 何宏平,郭九皋,张惠芬.[J].矿物学报,1994,14(3):265-269.
- [7] Mosser C, Michot I. J, Villieras F, et al. [J]. Clays and Clay Minerals, 1997,45(6):789-802. ■

青海三四一九干燥设备有限公司

主要产品: DTP 系列压力喷雾造粒干燥设备; GLP 系列高速离心喷雾干燥设备; 系列干燥机; GTI 系列工业烟气脱硫专用设备; 压力雾化器等
电 话: 0971-5201154
13709725276

江苏省靖江市强力干燥设备有限公司

主要产品: QGS-1、QGS-2、QGS-3、QGS-4、QGS-5 型多功能强力粉碎干燥机
电 话: 0523-4211906
013901426508
传 真: 0523-4211906

弗鲁克流体机械制造有限公司

主要产品: 高剪切分散乳化; 捷流混合; 捷流分散混合; 实验型、管线式分散乳化机; FISCO 真空均质乳化机; PLM 固/液混合系统
电 话: 021-63178096 63177018
020-81368603 81361532

上海慧商工程设备有限公司

主要产品: 德国软管隔膜活塞泵
电 话: 021-58352147
58352163