文章编号:1007-9432(2013)05-0560-06

TG-DTG 和 FTIR 法研究碳酸镁 水合物的热分解

任宏瑞^{1,2a},陈 镇^{2a},党 杰^{2a},吴玉龙^{2a,2b},杨明德^{2a},陈 津¹,胡湖生^{2a} (1.太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024; 2.清华大学 a.核能与新能源技术研究院; b. 精细陶瓷北京市重点实验室,北京 100084)

摘 要:以水氯镁石(MgCl₂ • 6H₂O)为镁源、Na₂CO₃为沉淀剂,利用沉淀法分别在 30℃和 90℃下制备得到碳酸镁水合物:三水碳酸镁和碱式碳酸镁。采用 TG-DTG 和热重跟踪法对此碳酸 镁水合物的热分解进行分析。采用 FTIR 和 SEM 对热重跟踪实验中试样的组成和形态进行分析。 结果表明:三水碳酸镁和碱式碳酸镁分别分5 个和2 个阶段进行分解,且二者脱水和脱二氧化碳的 温度区间几乎相同;对于中间相的组成,FTIR 分析结果与 TG 数据的计算结果一致; SEM 图形象地 呈现出了二者在轻烧过程中的形态变化。这将为盐湖水氯镁石制备高纯镁砂过程中轻烧工艺的确 定提供一定的理论依据。

关键词:三水碳酸镁;碱式碳酸镁;镁砂;TG-DTG;FTIR 中图分类号:0611.65 文献标识码:A

我国新疆、青海、西藏等西部地区拥有极为丰富的盐湖资源。目前盐湖资源工业化规模利用主要是 提钾盐,提钾后产生大量的卤水,其中含有丰富的镁 资源(主要包括氯化镁和硫酸镁等),如新疆罗布泊 盐湖卤水的 MgCl₂ 储量为 5.86×10°t,青海察尔汗 盐湖 MgCl₂ 储量为 1.65×10°t^[1]。镁砂是一种耐火 级材料,广泛应用于炼钢炉和其他工业冶金炉的炉 衬^[2],它可以由 MgCl₂与沉淀剂反应得到的前驱体 分解、球磨、压片和烧结而得。在此过程中,前驱体 热分解条件的选择对产品物性的控制及纯度均有很 大影响^[3-5]。因此,在以盐湖水氯镁石为原料制备镁 砂的过程中,对其前驱体热分解的研究具有重要的 理论和实际意义,以便为确定合理的轻烧工艺提供 一定的理论依据。

三水碳酸镁(MgCO₃ • 3H₂O)和碱式碳酸镁 (4MgCO₃ • Mg(OH)₂ • 4H₂O)是采用碳酸钠为沉淀 剂制备镁砂的两种重要的前驱体。近年来,为了制备 出满足高纯镁砂所需的轻烧氧化镁,许多学者对它们 的热分解过程进行了研究。Ray L. Frost 等采用拉曼 光谱和热重分析了三水碳酸镁的热稳定性⁶⁶,结果表 明, MgCO₃ • 3H₂O 分 4 个阶段进行分解: Mg(HCO₃) (OH) • 3H₂O → Mg(HCO₃) (OH) • H₂O + H₂O (55 ~ 109℃); Mg(HCO₃) (OH) • H₂O → Mg(HCO₃) (OH) + H₂O (109 ~ 160℃); Mg(HCO₃) (OH) → MgCO₃ + H₂O (160 ~ 270℃); MgCO₃ → MgO + CO₂ (270 ~ 400℃).

Veronika Vágvölgyi 和 M. Hales 采用控制速率热分析 法(CRTA 技术) 对三水碳酸镁的热分解过程进行了 研究^①,并且与常用的热重分析方法进行了对比, 结果表明采用 CRTA 技术可以更好地解释三水碳酸 镁的热分解过程,分解速率达到平衡时的实验揭示 了三水碳酸镁在分解过程中结构的破坏。相对三水 碳酸镁而言,早在 20 世纪 50 年代,Beck 就提出了 自然界中碱式碳酸镁的热分解行为^[8]。随后,Todor 详细地研究了碱式碳酸镁的分解行为^[9],结果表明 碱式碳酸镁的热分解分 3 个阶段:

$$\begin{split} Mg_5\,({\rm CO}_3)_{\,_4}\,({\rm OH})_{\,_2}\, \bullet\, 4{\rm H}_2{\rm O} \to \\ Mg_5\,({\rm CO}_3)_{\,_4}\,({\rm OH})_{\,_2}\, +\, 4{\rm H}_2{\rm O}\,\,(210\,\,\sim\,395\,^{\circ}\!{\rm C}\,)\;; \end{split}$$

* 收稿日期:2013-03-07
 基金项目:国家"十一五"科技支撑重点项目(2008BAB35B05)
 作者简介:任宏瑞(1986-),女,山西吕梁人,硕士,主要从事盐湖资源综合利用方面的研究,(Tel)18210044372
 通讯联系人:吴玉龙,男,副研究员,(Tel)010-89796163

 $Mg_5 (CO_3)_4 (OH)_2 \rightarrow$ 2MgCO₃ + 3MgO + 2CO₂ + H₂O (395 ~ 460°C); 2MgCO₃ → 2MgO + 2CO₂ (460 ~ 515°C).

Todor 还指出,碱式碳酸镁复杂的分解机制可能导致 它实际化学结构的混乱。Padeste 指出,碱式碳酸镁 的分解过程取决于周围的气氛^[10],在无 CO₂ 的气氛 中,碱式碳酸镁分 2 个阶段分解:结晶水的脱除和 羟基、二氧化碳的脱除;然而,在充满 CO₂ 的气氛 中,脱羟基和脱二氧化碳是分 2 个阶段进行的,所以 碱式碳酸镁分 3 个阶段分解。Sawada 详细地研究 了碱式碳酸镁的分解,他指出在氮气气氛中,碱式碳 酸镁的分解分两步以及二氧化碳的分压对它的分解 过程影响很大^[11]。

由上可见,研究者已对三水碳酸镁和碱式碳酸 镁进行了热分解研究,但对其中间相组成的报道却 很少,而此中间相的性质具有不同于其前驱体和轻 烧产物 MgO 的重要性质,其组成和结构对其前驱体 的热分解特性具有重要影响。本文以盐湖镁资源主 要成分 MgCl₂ · 6H₂O 为原料,选取 Na₂CO₃ 为沉淀 剂,利用纯碱法沉镁得到前驱体碳酸镁水合物,采用 TG-DTG 和 FTIR 对前驱体热分解进行了分析,研究 了这些碳酸镁水合物分解过程中间相的组成结构、 基团变化及其热解特性,采用 SEM 对其热分解过程 中中间相结构的变化进行了分析。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

试剂:分析纯碳酸钠(Na₂CO₃)和六水氯化镁(MgCl₂•6H₂O),天津光复科技发展有限公司;去离 子水。

仪器:HH-601 超级恒温水浴(江苏省金坛市荣 华仪器制造有限公司);RH-60 型数显电动搅拌器 (常州光启实验仪器有限公司);PHS-25 雷磁 pH 计 (上海精密科学仪器有限公司);HJ-6 磁力搅拌电加 热套(北京中兴伟业仪器有限公司);DZ-2BC 真空 干燥箱和 SX-8-10 型箱式电阻炉控制箱;SDTQ600 型同步热分析仪(美国 TA 公司);Spectrum Gx 型傅 里叶红外拉曼光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)。

1.2 样品制备方法

1.2.1 碳酸镁水合物的制备方法

称取一定量的 MgCl₂ • 6H₂O 和 Na₂CO₃,分别
配置成 1.2 mol/L 的 MgCl₂ 溶液和 0.6 mol/L 的
Na₂CO₃ 溶液。分别量取 500 mL 的 MgCl₂ 溶液和 1
L 的 Na₂CO₃ 溶液,用稀盐酸将其 pH 值分别调至

4.0和10.0,然后将 MgCl₂ 溶液转移到结晶器中,进 行水浴加热。将 Na₂CO₃ 溶液转移到 2 L 的三口烧 瓶中,加热到和水浴锅相同的温度,再将其迅速加入 到 MgCl₂ 溶液(搅拌速度 500 r/min)中。将此混合 物继续搅拌 30 min 后停止搅拌,恒温陈化 2 h,过滤 就得到了白色沉淀。用蒸馏水和乙醇洗涤若干次, 所得到的滤饼在 373 K 下干燥 5 h.反应温度为 30℃时得到的样品即为试样 1,90℃时得到的样品 为试样 2。采用 XRD(如图 1)对试样 1 和试样 2 的 组成进行分析得,试样 1 为 MgCO₃ • 3H₂O,试样 2 为 4MgCO₃ • Mg(OH)₂ • 4H₂O。



图1 试样1和试样2的 XRD 图

1.2.2 热解中间相样品的制备方法

煅烧1.2.1中的产品(碳酸镁水合物)即可得 到热解中间相样品。煅烧条件:室温~700℃之间不 同温度下,恒温2h,升温速率为1℃/min.

1.3 实验方法

1.3.1 热重分析

采用热重分析仪测定试样 1 和试样 2 的 TG-DTG 数据。测试条件为 Al_2O_3 坩埚,样品量约 10 mg,升温 速率选取 $\beta = 10$ ℃/min,升温范围从室温至 600℃,氮 气气氛(高纯氮气,流量为 100 mL/min)。

1.3.2 热重跟踪方法

在制备热解中间相样品的过程中,应用精度为 0.0001g的电子天平对煅烧前后样品的质量进行 测量。通过计算可以得到样品的失重百分比,进而 得到样品在轻烧过程中的热失重曲线。

1.3.3 分析方法

采用 FTIR 对样品的组成进行分析,溴化钾压 片法制样。

通过扫描电镜来观察碳酸镁水合物及热解中间 相颗粒的晶体形貌和颗粒尺寸,采用了 FEI QUAN-TA 200F 场发射环境扫描电镜。

2 结果与讨论

2.1 TG-DTG 分析

图 2-a 和 2-b 分别为试样 1 和试样 2 在 10℃/ min 的升温速率下的 TG-DTG 曲线。可以看出,试 样 1 的 TG 曲线分为 5 个阶段,试样 2 的 TG 曲线分 为 2 个阶段,并且两个试样分解的每个阶段都有 DTG 峰出现。表 1 给出了各个台阶的失重百分比 的实验值及理论值。



			1	н у -	- 1-1-24	
表1	碳酸	镁水合	` 物的	TG-DTG	数据分析结	果

样品	阶段	泪 庄 ⊡ /9C	失重(质量	分数) /%	十一五日
		価度区向/10	实验值	理论值	土女)叩
三水 碳酸镁	Ι	40.0 ~129.3	14.5	13.0	$MgCO_3 \cdot 2H_2O$
	II	129.3 ~189.5	12.6	13.0	$MgCO_3 \cdot H_2O$
	Ш	189. 5 ~ 305. 3	7.9	31.9	MgCO ₃ • 0. 32H ₂ O
	IV	305.3 ~476.1	31.8	31.9	MgO • 0. 32H ₂ O
	V	476. 1 ~600. 0	3.2	31.9	MgO
碱式 碳酸镁	Ι	34.1 ~301.4	19.3	19.3	4MgCO ₃ • MgO
	I	301.4~600.0	37.4	37.8	MgO

分析表1,可以得出如下:

1) MgCO₃ • 3H₂O 具有三种不同结合能力的 H₂O 分子,在较低温度(第 I,II 阶段)下脱去了两 个水分子,在较高的温度下脱去第三个水分子,前三 个阶段的总失重为 35 %,与 MgCO₃ • 3H₂O 失去三 个 H₂O 的质量损失理论值(39.12 %)相比略小,可 能是因为脱水反应还在进行。由于这三个阶段 TG 曲线台阶不明显,且 DTG 出现三个相联的峰,因此 可以将前三个阶段认为是 MgCO₃ • 3H₂O 的脱水阶 段。

 2) MgCO₃ • 3H₂O 第Ⅳ阶段的失重量 31.76% 与 MgCO₃ • 3H₂O 脱去 CO₂ 的质量损失理论值 31.88%相当,故认为这一阶段是 MgCO₃ • 3H₂O 的 脱 CO₂ 阶段。

3)在476.1~600.0℃,DTG曲线的峰非常弱, 失重量为3.21%,在这一阶段,脱去了剩余的H₂O 分子。出现这种现象的原因可能是实验中所合成的 三水碳酸镁是 MgCO₃•3H₂O 和 Mg(OH)(HCO₃) •2H₂O 的混合物。文献 [12] 报道,三水碳酸镁具 有 MgCO₃•3H₂O 和 Mg(OH)(HCO₃)•2H₂O 两种 组成,这是质子在 CO₃²⁻和 H₂O 之间振荡的结果, 三水碳酸镁的组成取决于质子振荡的快慢,如果振 荡速度很快以至超过1 ps,那么三水碳酸镁中就会 存在两种组成的物质。这两种组成的热分解特性不 同,Mg(OH)(HCO₃)•2H₂O 先脱去2 个 H₂O 分 子,然后脱 CO₂,最后再脱去1 个 H₂O 分子,因此由 两种物质组成的三水碳酸镁部分水在最后脱除。

由图 2-b 和表 1 可知,试样 2 的分解分 2 个阶 段进行。在 301.4℃时,质量损失为 19.3%,与失 去 5 个 H₂O 分子的理论值 19.31%相一致。继续升 高温度到 600℃时,质量损失为 37.4%,总失重为 56.7%,与 4MgCO₃ • Mg (OH)₂ • 4H₂O 分解成 MgO 时的失重量 57.08% 相当。

由上面的分析可知,三水碳酸镁和碱式碳酸镁 脱水和脱二氧化碳这两个化学过程所对应的温度区 间几乎相同,但三水碳酸镁脱水过程中,DTG 曲线 出现了三个峰,较碱式碳酸镁的脱水过程复杂。这 表明 MgCO₃•3H₂O 三个 H₂O 的脱除条件不同。

图 3 为试样 1 和 2 的 TG 曲线与热重跟踪方法 得到的热失重曲线的对比图。由图 3 可得,热重跟 踪方法的测量结果与 TG 曲线的变化趋势相同,且 在 TG 曲线的各个阶段分界点处,其失重百分比与 TG 曲线是基本一致的。不同的是,热重跟踪实验的 热失重曲线的台阶不明显,这与实验中取点的数量 有关。出现这种现象的原因是,虽然热重分析仪在 测量时升温速率为10℃/min,比较快,但样品量少, 可以均匀受热而分解;而真实的样品制备过程,样品 量较多,但其升温速率比较慢,1℃/min,热处理时间 较长,足以使样品全部受热分解。



2.2 FTIR 分析

图 4 为不同温度下恒温 2 h 后试样 1 的 FTIR 图 谱。由图可以看出,对于室温下的三水碳酸镁,3 562 cm⁻¹为 OH⁻的伸缩振动带;3 334,1 641 cm⁻¹分别为结 晶水的伸缩振动带和弯曲振动带;1 519,854,612 cm⁻¹





分别为 HCO₃⁻ 的反对称伸缩振动带、弯曲振动带和面 内弯曲振动带;1415,1100 cm⁻¹分别为 CO₃²⁻ 的反 对称和对称伸缩振动带。由此可以得出,试样 2 中 同时含有 HCO₃⁻和 CO₃²⁻,证明了 2.1 部分的猜测。 从室温到 700℃ 的热分解过程中,三水碳酸镁发生 了一系列的变化。从室温到 300℃, OH⁻ 的伸缩振 动带、结晶水的伸缩振动带和弯曲振动带强度逐渐 减弱,在 300℃时,基本消失,说明三水碳酸镁脱去 了水分子。从 300 到 700℃, CO₃²⁻和 HCO₃⁻的振动 带强度逐渐减弱消失,说明 CO₃²⁻和 HCO₃⁻逐渐分 解。温度达到 700℃时,三水碳酸镁完全分解,剩余 产物为 MgO。FTIR 分析结果与 TG 分析结果一致。

不同温度下恒温 2 h 时试样 2 的 FTIR 图谱见图 5。由图 5 可得,对于室温的 4MgCO₃ • Mg (OH)₂ • 4H₂O,3 649 cm⁻¹为 OH⁻ 的伸缩振动带;3 516,3 450 cm⁻¹为结晶水的伸缩振动带;1 485,1 423 cm⁻¹为



图5 不同温度下恒温2h时试样2的FTIR 图谱 CO_3^{2-} 的反对称伸缩振动带;1119 cm⁻¹为 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动带;700~880 cm⁻¹(885,853,796,744, 713 cm⁻¹)为 CO_3^{2-} 的弯曲振动带。从室温到700℃ 的热分解过程中,试样2的组成发生了一系列的变 化。室温到300℃,OH⁻的伸缩振动带和结晶水的 伸缩振动带强度逐渐减弱,300℃时,全部消失,说明 4Mg $CO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 失去了水分子。300℃ 到700℃, CO_3^{2-} 的振动带强度逐渐减弱消失。温度 达到700℃时,4Mg $CO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 完全分 解,剩余产物为 MgO。FTIR 分析结果与 TG 分析结 果一致。

2.3 SEM 分析

图 6 为不同温度下恒温 2 h 时试样 1 的形态变 化图。由图 6 可得,室温下的三水碳酸镁是光滑的 针状结构,且分布比较均匀。经过不同温度煅烧的 中间相产品都维持了前驱体三水碳酸镁的针状结 构,但其表面光滑度和粒度发生了变化。当温度升 高到 129℃时,针状结构表面变得不再光滑,且其粒 度变小。继续升高温度到 189℃时,针状结构出现 了裂纹(见图中标记)。随着温度进一步升高到 700℃的过程中,针状结构表面逐渐变为有台阶或扭 曲状。这可能是由于本实验的升温速率较小,H₂O 和 CO₂ 分子的脱除比较缓慢,这样就可以较好地维 持前驱体的形态。但由于组分的脱除,中间相样品的表面结构发生了一系列的变化。

试样2在不同温度下恒温2h时的形态变化如图7所示。



图7 不同温度下恒温2h时试样2的SEM图

由图 7 可知,室温下的碱式碳酸镁是由片状结构 组成的花瓣状结构或层状结构。经过不同温度煅烧 的中间相产品基本维持了前驱体的形态,但其组装的 程度发了变化。室温到 700℃,随着温度的升高,花瓣 状结构逐渐消失,到 700℃时全部呈现出层状结构。 并且片状结构的组装程度逐渐变得松散,室温时为非 常紧凑的花瓣状和层状结构,700 ℃时不仅变成了层 状结构,且其层状结构侧面出现了较小的球状颗粒。 同样这可能是由于本实验的升温速率较小,H₂O 和 CO₂ 分子的脱除比较缓慢,组分的脱除越慢,产品就 越能维持前驱体的形态。但由于组分的脱除,中间相 样品的结构发生了一系列的变化。

3 结论

本文采用 TG-DTG 和热重跟踪法对制备镁砂的 前驱体三水碳酸镁和碱式碳酸镁的热分解进行了分 析比较,采用 FTIR 和 SEM 法对热重跟踪实验中的 样品进行了分析,得出了以下结论:

1) TG-DTG 实验表明,三水碳酸镁的热分解分 5 个阶段,前3 个阶段脱掉水,第4 个阶段脱去 CO₂, 最后分解释放少量水生成 MgO。而碱式碳酸镁的 热分解分两个阶段,先脱掉水,再脱去 CO₂。二者脱 水和脱二氧化碳这两个化学过程所对应的温度区间 基本相同。 2) 采用 FTIR 对二者在热失重过程中的组成进行了分析,并与 TG 数据对中间相产品组成的计算结果进行对比。其结果进一步证明了 TG 数据的计算结果,说明了轻烧过程中较低的升温速率有利于前驱体的均匀分解。

3) 采用 SEM 进一步研究了二者在热失重过程 的形态的变化。结果表明,轻烧温度对二者煅烧产 品的形态有较大的影响。随着温度的升高,二者的 表面结构或组装程度等发生了一系列的变化。

参考文献:

- Li H, Tang Z, Liu C, et al. Comprehensive exploitation and research of brine resources in the Lop Nur Salt Lake, Xinjiang [J]. Acta Geoscienticasinic, 2008, 29 (4):517-524.
- [2] Othman A G M, Khalil N M. Sintering of magnesia refractories through the formation of periclase-forsterite-spinel phases [J]. Ceramics International, 2005, 31 (8) :1117-1121.
- [3] Li C, Du Z M. Progress in cooling technology for pyrotechnic gas generator [J]. Energetic Materials, 2004, 5:14.
- [4] 张俊,胡珊,韩宏昌,高虎亮.碱式碳酸镁阻燃低密度聚乙烯的性能研究[J].工程塑料应用,2011,39(8):11-13.
- [5] 袁春华,李海民. 碱式碳酸镁的应用及合成方法 [J]. 盐湖研究, 2005, (02):40-44.
- [6] Hales M C, Frost R L, Martens W N. Thermo-Raman spectroscopy of synthetic nesquehonite-implication for the geosequestration of greenhouse gases [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2008, 39 (9) :1141-1149.
- [7] Vagvolgyi V, Hales M, Frost R L, et al. Conventional and controlled rate thermal analysis of nesquehonite Mg(HCO₃) (OH) 2H₂O [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008,94(2):523-528.
- [8] Beck C W. Differential thermal analysis curves of carbonate materials [J]. American Mineralogist, 1950, 35:985-1013.
- [9] Todor D N, Marcus S. Thermal Analysis of Minerals [M]. Kent, England: Abacus Press, 1976.
- [10] Padeste C, Oswald H R, Reller A. The thermal behaviour of pure and nickel-doped hydromagnesite in different atmospheres [J]. Materials Research Bulletin, 1991, 26 (12) :1263-4268.
- [11] Sawada Y, Yamaguchi J, Sakurai O, et al. Isothermal differential scanning calorimetry on an exothermic phenomenon during thermal decomposition of hydromagnesite 4MgCO₃ Mg (OH)₂ 4H₂O [J]. Thermochimica Acta, 1979, 34 (2) :233-237.
- [12] Frost R L, Palmer S J. Infrared and infrared emission spectroscopy of nesquehonite Mg(OH) (HCO₃) 2H₂O implications for the formula of nesquehonite [J]. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2011, 78 (4) :1255-1260.

Study on the Thermal Decomposition of Magnesium Carbonate Hydrates by TG-DTG and FTIR

REN Hongrui^{1,2a}, CHEN Zhen^{2a}, DANG Jie^{2a}, WU Yulong^{2a,2b}, YANG Mingde^{2a}, CHEN Jin¹, HU Husheng^{2a}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China;

2a. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2b. Beijing Key Lab of Fine Ceramics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Nesquehonite and hydromagnesite (magnesium carbonate hydrates) have been synthesized by the reaction of $MgCl_2$ and Na_2CO_3 at 30°C and 90°C, respectively. The thermal decomposition of magnesium carbonate hydrate was investigated by TG-DTG and thermogravimetric tracking experiment. In the tracking experiment, the composition and morphology were analyzed by FTIR and SEM. The results showed that the thermal decomposition process of nesquehonite and hydromagnesite can be divided into five stages and two stages, and the dehydration and decarbonation temperature range of them are similar respectively. For the composition of intermediate phase, the FTIR analysis results were consistent with the calculation results from TG data. The SEM images presented morphological changes of them in the calcining process. This will provide theory foundation for the calcining condition selection in the preparation of high-purity magnesia using bischofite from the salt lake.

Key words: nesquehonite; hydromagnesite; magnesia; TG-DTG; FTIR

(编辑:张红霞)