

高膨胀率高质量蛭石粉体研制

— I. 热膨胀机理初探

胡光锁^{1,2}, 朱永平¹, 李政一², 张伟刚¹

(1. 中国科学院过程工程研究所多相反应开放实验室, 北京 100080; 2. 北京工商大学化学与环境工程学院, 北京 100037)

摘要: 利用高温 X 射线衍射和热重-差热分析技术对蛭石在加热过程中膨胀及相应的结构变化进行了研究. 与 XRD 谱图相联系, 结合蛭石的颜色与膨胀率进行统计分析, 将蛭石矿物分为黄色蛭石、深黄色蛭石和深绿色蛭石, 发现在相同加热条件下其水化程度和膨胀率之间存在确定的关系, 同时又表现出不同的微观结构特征. 在膨胀机理研究的基础上, 进一步分析了不同蛭石在不同温度下的膨胀率与结构变化的规律, 得出了层间水是影响蛭石体积膨胀率的主要因素, 结构水的脱出则主要引起层间距离的变化, 这为加工生产高膨胀率、高质量的蛭石提供了重要的依据.

关键词: 蛭石; 加热; 膨胀; XRD; 热重-差热分析; 机理

中图分类号: TD877⁺9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2006)02-0205-05

1 前言

蛭石(Vermiculite)系指一组含水的云母, 通常是黑(金)云母经热水溶液蚀变作用和风化而来, 是一种含镁、铁铝硅酸盐的次生变质矿物^[1]. 蛭石片状{001}解理完全, 层间具有水分子及可交换性阳离子. 蛭石在焙烧脱水过程中具有特殊的膨胀性能, 膨胀率因水化程度不同差异很大, 体积膨胀率可在 2~20 倍之间. 膨胀蛭石具有密度轻、保温、绝热、隔音、抗震、耐火、耐冻等特性, 在建筑、电力、石油、化工、冶金、纺织等行业中应用广泛. 同时, 由于蛭石对环境无危害, 是一种重要的环保材料, 但是目前普遍因为膨胀工艺落后、膨胀率低, 只能作为初级和低附加值材料应用, 并且存在资源浪费等问题. 研究蛭石膨胀过程和机理, 制备高膨胀率、高质量和高附加值的蛭石粉体材料, 对于开发利用这一有用的非金属矿产极为重要.

国内外学者已经对蛭石矿进行了长期研究, 特别是关于化学成分、金云母-蛭石间层结构、热谱分析的研究. 应用方面则主要包括蛭石对重金属离子吸附、含蛭石间层矿物的可交换性阳离子及交换容量等. 我国学者在研究新疆尉犁蛭石矿过程中, 从晶体化学角度确定了其归属为水化金云母, 并且计算了蛭石的晶体化学式, 讨论了各主要组分的相组成, 给出了金云母-蛭石间层矿物不同晶层的晶体化学式^[2]. 热谱分析则揭示了金云母-蛭石间层矿物可以划分的不同类型, 每种类型都具有不同的失去层间水的特征热效应^[3]. 含蛭石的间层矿物的可交换性阳离子及交换容量研究则发现了不同蛭石因其可交换性阳离子不同其交换容量也相应不同的

规律^[4]. 蛭石对重金属离子吸附作用的研究探讨了影响吸附的某些主要因素, 确定了蛭石的吸附作用机理和方式^[5]. 这些研究都不同程度地揭示了蛭石各方面的特征, 为研究蛭石的热膨胀机理提供了宝贵资料. 本工作利用高温 XRD 和热重-差热分析(TG-DSC)等技术对蛭石矿物进行原位膨胀机理的研究尚属首次.

2 实验

2.1 材料和仪器

2.1.1 材料

原料蛭石产于新疆尉犁且干布拉克蛭石矿, 其中含黑云母 40%~50%(黑云母呈深绿色, 因水化程度不同, 颜色有深浅差别, 加热膨胀, 称为深绿色蛭石), 含蛭石 50%~60%(呈深黄色, 有深浅差别, 极少数呈黄色).

2.1.2 仪器

利用 X' Pert PRD MPD 型高温 X 射线衍射仪对蛭石样品进行了分析. 分析测试条件: Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 镍滤光片, 管压 40 kV, 管流 30 mA. 利用 NETZSCH STA 449C 型 TG-DTA-DSC 联用仪(样品质量 0~5000 mg, 温度室温~1500°C, 加热速率 0.1~50°C/min, TC 灵敏度 0.1 μ g)对蛭石样品进行了热分析, 分析测试条件: 空气气氛, 流量 60 mL/min, 加热速率 10°C/min.

2.2 实验方法

2.2.1 高温 XRD 实验

挑选面积较大、切口平整没有泥土的深绿色蛭石片 1 片, 沿解理面用刀割开, 取非常薄的 1 片做高温 XRD 分析. 加热温度 25~1000°C, 加热速率 10°C/min.

收稿日期: 2005-06-28, 修回日期: 2005-08-24

作者简介: 胡光锁(1979-), 男, 浙江省慈溪市人, 硕士研究生, 主要从事新型环保材料研究; 张伟刚, 通讯联系人, Tel: 010-62520135, E-mail: wgzhang@home.ipe.ac.cn.

2.2.2 蛭石的膨胀率和 XRD 测定

挑选片大、厚度在 1 mm 左右的蛭石片, 分别在 400~1000℃(间隔 100℃)下加热 0.5 h, 通过加热前厚度(l_0)和加热后厚度(l)求得蛭石的体积膨胀率(Volumetric Expansion Ratio, VER): $VER=(l-l_0)/l_0$. 考虑到加热的不均匀和每片蛭石的结构差异, 在每个温度下选 10 片进行实验. 将未加热的蛭石片和在各温度下加热 0.5 h 的蛭石片分别磨成粉末进行 XRD 测试, 测试范围 5°~90°, 因为实验发现, 在 5°之前没有衍射峰, 即 5°~10°的衍射峰是蛭石的第 1 个衍射峰.

2.2.3 蛭石密度和所含水分的测定

选择不同种类的蛭石各 20 片, 剪成小碎片后分别用比重瓶测定其密度, 每种蛭石做 2 个平行样. 挑选片大、厚度在 1 mm 左右的深黄色蛭石片 1 片, 将其磨成粉末状后进行加热失重分析, 加热温度范围 25~1000℃, 加热速率 10℃/min. 分别取不同蛭石片 30~40 片, 在 300℃下加热 40 min, 测其失重. 再分别取不同蛭石片 30~40 片, 在 900℃加热 40 min, 测失重.

2.2.4 相同蛭石在不同温度下加热的 XRD 图变化

取片大、厚度在 1 mm 以上的深黄色蛭石片 1 片, 在 300℃下加热 0.5 h, 观察其颜色和体积变化. 然后将冷却后的蛭石片切成 2 片, 取其中的 1 片在 900℃再加热 0.5 h, 观察其颜色和体积变化. 将两部分蛭石片分别磨成粉末, 测其 X 衍射图谱, 再加以比较.

3 结果与讨论

3.1 高温 XRD 分析

目测观察, 深绿色蛭石加热前后没有膨胀, 颜色也没有发生变化. 但 X 射线衍射结果表明, 在加热过程中, 蛭石的结构发生了比较大的变化(图 1). 在 25, 200, 300℃时除了在 5°~10°有 1 个峰, 其他峰都非常弱. 由 X 衍

射的原理可知, X 射线只能在同一方向 2 个相同晶面上才能发生衍射现象, 出现衍射峰. 所以, 在 25, 200, 300℃时蛭石只有 1 个晶面方向出现衍射, 即(001)晶面方向, 表明了蛭石厚度方向上的结构特征. 在 300~400℃加热时, 蛭石已经发生了膨胀, 破坏了蛭石(001)单一晶面方向, 所以在 400℃及更高的温度下, 蛭石又出现许多新的衍射峰. 大于 400℃峰的位置和强度基本保持不变, 表明蛭石结构在 300~400℃遭到破坏后在继续升温的过程中没有发生进一步的结构变化.

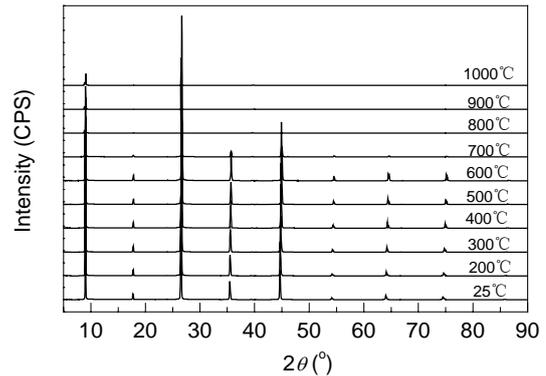


图 1 深绿色蛭石在不同温度下加热后的 X 衍射图谱
Fig.1 X-ray diffraction patterns of deep-green vermiculite at various temperatures during heating up

3.2 蛭石分类及膨胀率

3.2.1 蛭石的分类

比较大量的 X 衍射图谱后发现, 蛭石的膨胀与其种类有关. 虽然每片蛭石的水化程度不同, 加热后的膨胀率也不同, 但根据颜色和膨胀率的关系, 蛭石大致可分为三类: 深绿色蛭石、深黄色蛭石和黄色蛭石.

图 2 列出了不同种类的蛭石在不同温度下加热后的 X 衍射图谱和膨胀率(VER)及 d_{001} 值. 由图可知, 深

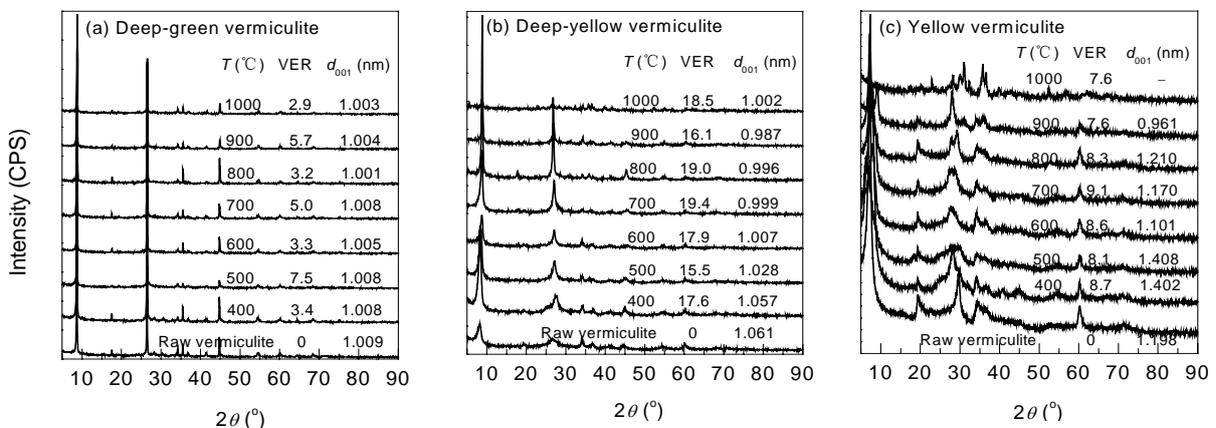


图 2 不同蛭石在不同温度下膨胀后的结构及 d_{001} 值
Fig.2 X-ray diffraction patterns of three types of vermiculite expanded at various temperatures with d_{001} values

黄色蛭石膨胀率非常大,深绿色蛭石膨胀率非常小,黄色蛭石膨胀率居中.从图看,深绿色蛭石的衍射峰比较尖锐,黄色蛭石的衍射峰比较平缓,深黄色蛭石的衍射峰则居于两者之间.由X衍射原理可知,深绿色蛭石的晶体性非常好,深黄色的晶体性次之,黄色的晶体性比较差.

3.2.2 蛭石的地质学特征

从地质学角度考虑,虽然3种蛭石都是从云母到粘土变化过程中的中间产物,但由于蛭石在蛭石矿中处于不同的垂直分带,蛭石被水化的程度并不一样^[1].水化程度浅的如深绿色蛭石,晶体结构比较完整,晶体性比较明显;水化程度深的如深黄色蛭石,晶体结构的完整性比较差,在X射线衍射图谱上的表现就是衍射峰相对比较平缓^[6].

并不是所有的蛭石都能很好膨胀.实验发现,云母和粘土在受热过程中只产生极小的体积膨胀.而深绿色蛭石结构更接近云母,所以膨胀率较小;黄色蛭石结构更接近粘土,膨胀率也不大.实验结果证明只有深黄色蛭石能够很好地膨胀,说明只有从云母到粘土转变过程中生成的某一特定的产物才能膨胀^[7].图3简单说明了蛭石种类与膨胀率的关系.

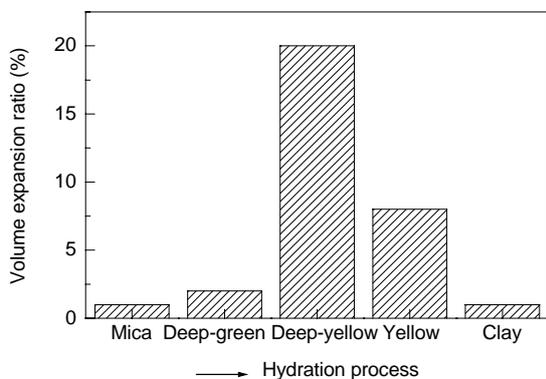


图3 蛭石种类与膨胀率的关系示意图

Fig.3 Sketch-map of relations between expansion ratio and hydration process of vermiculite

3.2.3 d_{001} 值与结晶水含量的关系

深绿色蛭石中一些细小而相互接近的峰,在深黄色蛭石和黄色蛭石中往往变成平缓的峰;深绿色蛭石中一些尖锐而强度大的峰,在深黄色蛭石和黄色蛭石中往往变成平缓而强度弱的峰.虽然各峰的 d 值有所偏移,形状有所变化,但从整体上看3种蛭石峰的数目和位置是一致的,具有相同的化学结构,只是含结构水的不同导致了X衍射图谱上的相互差别.

不同种类的蛭石在不同温度下加热过程中, d_{001} 值

的变化趋势和结构水含量的变化趋势是很一致的. d_{001} 值表征了蛭石层间的距离,可以认为 d_{001} 值与结构水有关.图4中的 d_{001} 值就是该衍射所对应的层间距^[8].尽管尚未有人做过研究,但这种假设不是毫无依据的,而与实验结果相符.水分侵蚀蛭石层变成结构水的过程,也就是蛭石层间距(d_{001})变大的过程. d_{001} 值越大,含结构水越多; d_{001} 值越小,含结构水就少.未经加热的深绿色蛭石 $d_{001}=1.009$ nm,深黄色蛭石 $d_{001}=1.060$ nm,黄色蛭石 $d_{001}=1.198$ nm.黄色蛭石的 d_{001} 值最大,其含结构水最多;深绿色蛭石 d_{001} 值最小,含结构水最少,深黄色蛭石居中.

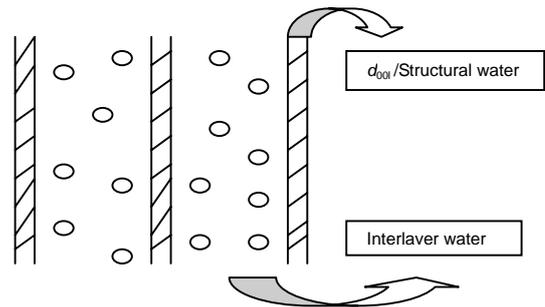


图4 蛭石间层结构示意图

Fig.4 Schematic diagram of vermiculite structure

3.2.4 不同种类蛭石的XRD变化特征

比较图2(a)和2(b)可以看出,在不同的温度下加热,深绿色蛭石的结构变化较小,衍射峰从始至终都比较尖锐.随着加热温度的升高,深黄色蛭石峰变得越来越尖锐,在800和900℃下加热0.5h后,深黄色蛭石的结构已经很接近深绿色蛭石.深绿色蛭石在1000℃下加热,结构没有多大变化[图2(a)].深黄色蛭石在1000℃下加热,与其他温度加热相比,峰发生了较大的变化,不但原来有规则的峰变成了杂乱无章的峰,并且第1个峰的位置前移[图2(b)].黄色蛭石在900℃下加热,与其他较低温度加热相比, d_{001} 值突然变得很小,在1000℃下加热,不仅原来有规则的峰变得杂乱无章,而且第1个峰消失不见[图2(c)].

进一步分析,与深黄色蛭石相比,深绿色蛭石在不同温度下加热峰的位置没有太大的变化[图2(a)],这主要是由于深绿色蛭石含结构水少.除700和800℃外,从整体上看峰的位置有共同的变化趋势, d_{001} 值变得越来越小,这主要是由于加热温度越高,脱去结构水的速度就越来越快,在相同的时间内脱去的结构水就越多,因而 d_{001} 值变得越小.同时也发现700和800℃加热不遵从此规律,其原因是蛭石片的个体差别太大,同样是深绿色蛭石片,在加热前 d_{001} 值就有差别造成的.

深黄色蛭石在不同温度下加热,峰的位置发生了比较大的变化[图 2(b)], d_{001} 值也变得越来越大,这是由于温度越高,在相同的加热时间内脱去的结构水越多引起的.黄色蛭石在 $T \leq 800^\circ\text{C}$ 时 $d_{001} > 1.1\text{ nm}$, 900°C 时 d_{001} 值急速变小,在 1000°C 时峰完全消失,说明高温膨胀对晶体结构的完全破坏作用.

3.3 蛭石密度及所含水分

由表 1 可知,3 种蛭石的密度存在着明显差异:深绿色蛭石密度最大,深黄色蛭石次之,黄色最小.这与不同蛭石水化进程不同的假定是一致的.水化程度浅,含水少,密度就大;水化程度深,含水多,密度就小.

表 1 蛭石的密度

Table 1 Density of vermiculite (g/cm^3)

Sample	Deep-green	Deep-yellow	Yellow
1	2.52	2.41	2.05
2	2.54	2.39	2.07
Mean value	2.53	2.40	2.06

根据热重与 DSC 分析结果(图 5),蛭石在 84.7°C 时有 1 个吸热峰,主要是脱层间水吸热造成的,在 866.6°C 时也有 1 个吸热峰,主要是脱除结构水吸热造成的.假定蛭石在 300°C 时加热 40 min 脱去所有层间水失重为 a ,在 900°C 加热 40 min 脱去所有层间水和结构水失重为 b ,则 $b-a$ 就是蛭石中结构水的含量.

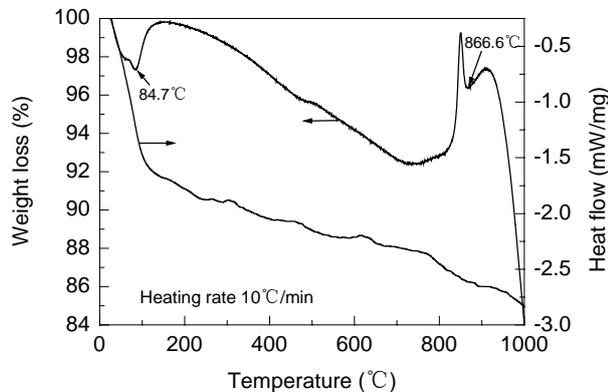


图 5 深黄色蛭石的热重-DSC 曲线

Fig.5 TG-DSC analysis of deep-yellow vermiculite

由表 2 可知,无论是总含水量、层间水含量还是结构水含量,黄色蛭石都最高,其次是深黄色蛭石,最低的是深绿色蛭石.且 3 种蛭石中,含结构水多的,相应的含层间水也多.这与蛭石的水化进程是相符的.蛭石

表 2 蛭石的层间水和结构水

Table 2 Interlayer water and structural water in vermiculite (%)

Water state	Deep-green	Deep-yellow	Yellow
Structural water	0.71	3.29	4.38
Interlayer water	2.67	6.37	9.90
Total	3.38	9.66	14.28

水化时,水分先以层间水的形式充满层间,然后再逐步侵蚀到蛭石层内部.蛭石层内部结构水较多的,其侵蚀的来源层间水也较多.

3.4 影响蛭石膨胀的因素

由实验观察,在 300°C 加热后,蛭石发生膨胀,颜色由深黄色变为银灰色.在 900°C 下加热后,没有发生膨胀,颜色由银灰色变成了银红色.

由热重分析(图 5)知,蛭石在 $0\sim 100^\circ\text{C}$ 迅速失水,在 $100\sim 1000^\circ\text{C}$ 缓慢失水.从加热 3 种蛭石的 X 射线衍射图谱可知,不同温度下脱去的结构水不同.根据这些实验现象及前人的研究成果可以断定,蛭石脱去层间水是一个瞬间过程,而脱去结构水是一个缓慢过程^[9].

蛭石膨胀是一个瞬间过程.在 900°C 加热时,从开始膨胀至膨胀到最大,所需的时间不到 1 min^[10].可以断定,影响蛭石膨胀的是层间水,而不是结构水.蛭石在高温下加热时,层间水迅速汽化,撑开蛭石层,产生膨胀现象.而且加热温度越高,层间水瞬间汽化的速率越大,蛭石的膨胀率越大^[11].这一结论可以从图 6 得到佐证,不同温度下蛭石的 d_{001} 值不同, 300°C 时为 1.015 nm, 900°C 时是 0.994 nm,在 300°C 加热 0.5 h 后,再于 900°C 加热 0.5 h,蛭石不会膨胀,但结构水会继续丧失,导致 d_{001} 值变小.这说明结构水的丧失是一个缓慢而连续的过程,结构水的丧失不会影响膨胀.

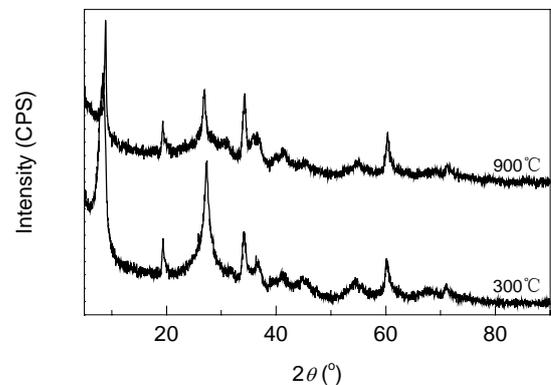


图 6 深黄色蛭石在 300°C 一次加热与 300 和 900°C 两次加热后衍射图的比较

Fig.6 X-ray diffraction patterns of deep-yellow vermiculite expanded at 300°C and then heated up to 900°C

综上所述,在保证蛭石片径足够大、在最佳膨胀温度 900°C 时^[10]充分膨胀的前提下,影响蛭石膨胀的因素有两个:一是蛭石层间水含量,层间水含量越大,膨胀就越好,反之,就越差;二是蛭石晶体结构的完整性,蛭石晶体结构越完整,晶体性越好,膨胀就越好,反之,膨胀就越差.蛭石晶体结构的完整性与结构水的含量有关,结构水含量越小,峰越尖锐, d_{001} 值越小,晶体结

构越完整;反之,晶体结构就越不完整,即蛭石含结构水越少,膨胀就越好;反之,则越差.实际上蛭石的膨胀是这两个因素的综合,只有当晶体结构比较完整,并且含有较多的层间水时,蛭石才能很好膨胀,如深黄色蛭石.这也能解释黄色蛭石虽然含有很多层间水但不能很好膨胀,因为黄色蛭石含有太多的结合水,晶体结构不完整;深绿色蛭石虽然晶体结构很完整但不能很好膨胀,因所含的层间水太少,膨胀动力不足.这条规律对于寻找新的插层剂、优化蛭石膨胀工艺有重要的意义.

4 结论

(1) 深绿色蛭石的高温 XRD 实验说明,蛭石 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 的衍射峰是(001)峰, d_{001} 值是衡量蛭石层厚度的标志.

(2) 不同温度下加热蛭石测定膨胀率,并观察加热前后颜色变化,结合 XRD 谱图的变化,把蛭石分为深绿色、深黄色、黄色蛭石 3 类,不同蛭石的含水率和结构特征不同.

(3) 蛭石结构水含量与 d_{001} 值大小有关, d_{001} 值越大,含结构水越多;反之,则越少.

(4) 蛭石的膨胀是一个瞬间过程.蛭石所含层间水越多,体积膨胀率越大;含结构水越多, d_{001} 值越大,峰越不尖锐,体积膨胀率越小.现实中蛭石的膨胀是这

两个因素综合作用的结果,实现二者最佳组合是获得高膨胀率高质量蛭石粉体的关键.

参考文献:

- [1] 张培元. 中国工业矿物和岩石 [M]. 北京:地质出版社, 1987. 189-212.
- [2] 彭同江, 万朴, 潘兆槽, 等. 新疆尉犁蛭石矿中金云母-蛭石的间层结构研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 1996, 15(3): 250-258.
- [3] 彭同江, 万朴, 潘兆槽, 等. 新疆尉犁蛭石矿金云母-蛭石间层矿物的热分析研究 [J]. 西南工学院学报, 1995, 10(4): 16-22.
- [4] 彭同江, 刘福生, John Huang, 等. 含蛭石晶层间层矿物的可交换性阳离子及交换容量研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 391-396.
- [5] 谭光群, 李军, 彭同江. 蛭石对重金属离子吸附作用的研究 [J]. 四川大学学报(工程科学版), 2001, 33(3): 58-61.
- [6] Motoharu K, Katsutoshi T. Dehydration and Rehydration of Saponion and Vermiculite [J]. Clays and Clay Minerals, 1991, 39(2): 174-183.
- [7] Bors J, Gorny A, Dultz S. Caesium and Strontium Adsorption by Organophilic Vermiculite [J]. Clay Minerals, 1997, 32(1): 21-28.
- [8] 应文绍, 胡钟灵. 蛭石膨胀度影响因素简析 [J]. 非金属矿, 1994, (4): 31-34.
- [9] Ward J W. Spectroscopic Study of Surface of Zeolite Y: The Adsorption of Pyridine [J]. Colloid Interface Sci., 1968, 28: 269-277.
- [10] 马文山. 蛭石的最佳膨胀条件 [J]. 地质实验室, 1988, 5(2): 118-119.
- [11] Brindley G W. Hydrobiotite, a Regular 1:1 Interstratification of Biotite and Vermiculite Layers [J]. American Mineralogist, 1983, 68: 420-425.

Preparation of Vermiculite Powder with High Expansion and High Quality

— I. Primary Study on the Expansion Mechanism

HU Guang-suo^{1,2}, ZHU Yong-ping¹, LI Zheng-yi², ZHANG Wei-gang¹

(1. Multi-phase Reaction Lab, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037, China)

Abstract: The expansion mechanism of vermiculite was characterized during heating-up with in-situ X-ray diffraction and TG-DSC analysis. Combining X-ray diffractions with their inherent colors and volumetric expansion ratios, vermiculite is statistically classified into three categories, yellow, deep-yellow and deep-green ones, based on its thermal behavior in the hydration process. Certain correlations are found existing between the hydration process and volumetric expansion ratio at certain heating conditions. Different microcosmic characters are detected with the three types of vermiculite. Combining the analyzing of structural change, volumetric expansion ratio and content of different types of water releasing during heating at various temperatures, the mechanism of volumetric expansion is discussed primarily, which provides some very useful indications for production of vermiculite powder with high expansion and high quality.

Key words: vermiculite; heating; expansion; XRD; TG-DSC; mechanism