

姜丽鑫,秦柏森,孙侨阳,等.天然结晶水氯镁石提纯及轻烧氧化镁制备研究[J].盐湖研究,2024,32(6):65-70.

Jiang L X, Qin B S, Sun Q Y, et al. Study on the purification of bischofite brine and preparation of lightly burned magnesium oxide[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(6): 65-70.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2024037

CSTR: 32273.14.j.yhyj.2024037

天然结晶水氯镁石提纯及轻烧氧化镁制备研究

姜丽鑫,秦柏森,孙侨阳,温天朋,于景坤*

(东北大学冶金学院,辽宁 沈阳 110819)

摘要:为了高效资源化利用青海盐湖提钾后产生的天然结晶水氯镁石,文章提出了一种水氯镁石提纯和轻烧氧化镁制备的方法。该方法利用氯化镁、氯化钾和氯化钠在无水乙醇中的溶解性差异,采用溶解-析出法使氯化钾和氯化钠杂质从氯化镁溶液中分离,获得高纯度的水氯镁石($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)。然后,以提纯得到的水氯镁石为原料,通过直接分解法制备高纯度的轻烧氧化镁。结果表明,通过溶解-析出法可以使氯化钾和氯化钠杂质从氯化镁溶液中分离,获得纯度达99.82%的水氯镁石;分解水氯镁石,可以获得纯度为99.50%的高纯度氧化镁。研究结果对于高效资源化利用青海盐湖提钾后产生的天然结晶水氯镁石具有重要意义。

关键词:水氯镁石;氯化镁;提纯;氧化镁;无水乙醇

中图分类号:TF822

文献标志码:A

文章编号:1008-858X(2024)06-0065-06

青海盐湖卤水中含有丰富的镁、钾、锂、钠、铷、铯等多种矿物资源^[1-3],其中以氯化镁为主要成分。据《截至二〇二〇年底青海省矿产资源储量简表》数据显示,青海省拥有庞大的镁盐储量,可达62.90亿t;钾盐储量为10.30亿t;锂资源储量有1 787.46万t^[4]。目前,青海盐湖资源开发已形成了“镁、锂、钾”三大工业基地,其中钾肥生产量在全国占比较高,为我国农业生产提供充足的资源保障;锂也在国防和新能源电池领域扮演着重要角色,近年来青海盐湖卤水提锂工业化进程快速发展,预计将成为国内最大的锂资源供应来源。但由于技术上的一些限制以及经济性等各方面的原因,目前盐湖卤水资源的开发主要集中在镁、钾和锂的提取上。

盐湖卤水资源开发提取钾时,主要作为钾肥用于农业生产^[5]。在钾肥生产过程中会产生大量的副产品-天然结晶水氯镁石($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)^[6]。一般来说,每生产1t氯化钾要产生12t的水氯镁石。按每年生产765万t氯化钾计算,在氯化钾肥生产过程中每年就要产生9 180万t的水氯镁石^[7]。由于提钾采用的是蒸发-浓缩以及反浮选-冷结晶等物理方法^[8],因此,提钾后的水氯镁石中仍含有部分残留的氯化

钾和氯化钠^[9]。由于含有这些残留物,致使提钾后的天然结晶水氯镁石不能用以制备高附加值镁质制品,因此镁资源未能得到有效的开发利用。

轻烧氧化镁是生产镁质材料的主要原料,广泛应用于耐火材料、磁性材料、绝缘材料、硅钢氧化镁、医用氧化镁、食品级氧化镁以及污水处理等领域^[10-12]。因此,将水氯镁石转化成氧化镁可以实现对镁资源的高效资源化利用。但是,在将天然结晶水氯镁石转化成氧化镁之前必须去除其中的杂质成分,特别是氯化钾和氯化钠,因为这些组分的超量存在会降低镁产品的性能。

目前利用氯化镁制备氢氧化镁的主要方法有纯碱法、氨法和烧碱法等,通过煅烧氢氧化镁还可以制得轻烧氧化镁。如果通过上述方法利用天然结晶水氯镁石制备轻烧氧化镁,那么就可以在制备氢氧化镁的过程中去除水氯镁石中的氯化钾和氯化钠。例如,任宏瑞等^[13]利用纯碱与水氯镁石中的氯化镁反应生成碱式碳酸镁沉淀,然后经过漂洗、过滤和干燥,去除氯化钾和氯化钠。Hu^[14]和李生廷等^[15]分别以氨和烧碱为沉淀剂使老卤中的氯化镁生成氢氧化镁沉淀,再经脱水、漂洗过滤掉氯化钾和氯化钠杂

收稿日期:2023-08-29;修回日期:2023-10-26

基金项目:国家自然科学基金项目(52372022)

作者简介:姜丽鑫(1998-),女,硕士,研究方向:为耐火材料。Email:15840630487@163.com。

通信作者:于景坤(1960-),男,教授,主要从事耐火材料研究工作。Email:yujk@smm.neu.edu.cn。

质。虽然利用上述方法均可以去除天然结晶水氯镁石中的氯化钾和氯化钠杂质,但考虑提纯成本、提纯效率以及提纯产物纯度等因素,目前可应用于实际生产过程的并不多。为解决上述问题,本文利用氯化镁、氯化钾和氯化钠等组分在无水乙醇中的溶解性差异^[16,17],首先利用溶解-析出法使氯化钾和氯化钠杂质从天然结晶水氯镁石中分离,获得高纯度的水氯镁石,然后以提纯后的水氯镁石为原料通过直接分解法制备高纯度的轻烧氧化镁,为青海盐湖提钾后的天然结晶水氯镁石的高效资源化利用提供一种可参考方法。

1 实验

1.1 实验原料

本实验所用原料为天然结晶水氯镁石和无水乙醇。天然结晶水氯镁石取自青海察尔汗盐湖,其化学成分如表1所示,主要成分为 Mg^{2+} 、 Cl^- ,次要成分为 K^+ 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 。无水乙醇为化学试剂,分析纯。

表1 天然结晶水氯镁石的化学成分
Table 1 Chemical composition of natural crystalline bischofite

化学成分	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	KCl	NaCl	CaO	SiO_2
含量	98.12	0.24	0.39	0.12	0.06

1.2 实验设备

实验用主要设备有:磁力搅拌水浴锅(SHJ-2A,常州金坛良友仪器有限公司),隔膜真空泵(SCJ-10,上海晖创化学仪器有限公司),RE-52AA旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂)以及箱式电炉(SRJX-4-13A,绍兴市上虞区道墟燕光仪器设备厂)。

1.3 实验过程

1.3.1 天然结晶水氯镁石提纯

称取30 g天然结晶水氯镁石,将其在120 °C下干燥12 h,然后溶解于90 g无水乙醇,形成氯化镁溶液。利用真空抽滤瓶过滤氯化镁溶液,分离不溶物。对于过滤后获得的溶液用旋转蒸发器蒸发溶液中的乙醇组分,得到析出物—水氯镁石。

1.3.2 轻烧氧化镁制备

称取10 g提纯后的水氯镁石放入刚玉坩埚中,然后将坩埚置于箱式电阻炉内。将电炉以5 °C/min的升温速率分别加热至500 °C、550 °C、600 °C、650 °C

和700 °C,然后保温60 min。保温结束后,坩埚随炉冷却至200 °C后从炉内取出移至干燥瓶。

1.4 分析与检测

1.4.1 化学分析

对于提纯后获得的水氯镁石以及加热水氯镁石后获得的轻烧氧化镁,利用荧光光谱分析法分析其化学组成。

1.4.2 X射线衍射分析

对于提纯获得的水氯镁石以及加热分解水氯镁石后获得的轻烧氧化镁,利用X射线衍射仪(XRD,日本Rigaku Ultima IV)对其矿物相构成分析。衍射角 2θ 为10°~80°,衍射速度为10°/min。

用于轻烧氧化镁结晶度计算时,X射线衍射角 2θ 为42°~43.5°,衍射速度为1°/min。利用X射线衍射结果和Origin 2021软件计算轻烧氧化镁的结晶度,即结晶区面积/总面积。

利用Scherrer公式计算轻烧氧化镁的晶粒尺寸^[18],即:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (1)$$

式中, D_{hkl} 为晶粒尺寸,nm; λ 为X射线波长,nm; β_{hkl} 为半高宽,rad; θ_{hkl} 为衍射峰的角度,(°);K为常数。

1.4.3 微观组织结构分析

对于提纯后获得的水氯镁石以及加热分解水氯镁石后获得的轻烧氧化镁,利用电子显微镜(SEM, Thermo Scientific Apreo 2)观察和分析其微观组织及形貌特征。

1.4.4 TG-DTA分析

利用热分析(TG-DTA)对提纯水氯镁石在加热升温过程中的重量和热量变化进行测量和分析。热分析的加热过程在空气气氛下进行,升温速率为10 °C/min。

2 结果分析与讨论

2.1 溶解-析出法提纯天然结晶水氯镁石

图1分别示出了天然结晶水氯镁石和提纯析出物的X射线衍射结果。

由图可见,天然结晶水氯镁石中的主晶相为水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),同时含有少量的KCl和NaCl;而提纯析出物为单一的水氯镁石相,其中未检测出其他结晶相物质。

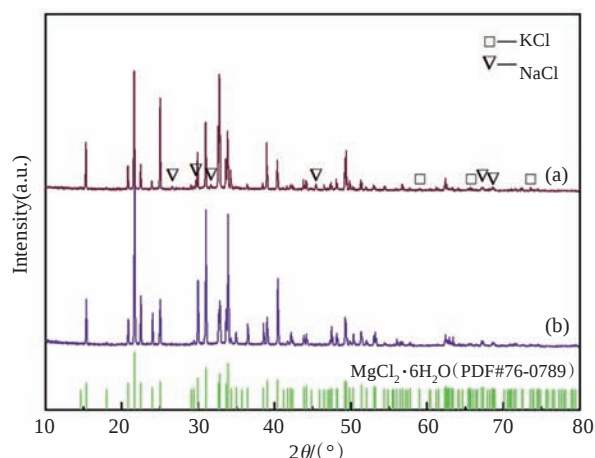


图1 天然结晶水氯镁石和提纯析出物的X射线衍射结果
(a)天然结晶水氯镁石,(b)提纯析出物

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of natural crystalline bischofite and purified precipitates

表2示出了提纯析出物的化学组成,主要成分

为水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,见图1),含量达到99.82%,远高于天然结晶水氯镁石中的水氯镁石含量(见表1所示),而KCl和NaCl含量均小于0.01%,表明通过溶解-析出法可以有效去除天然结晶水氯镁石中的KCl和NaCl。

表2 提纯析出物的化学组成

Table 2 Chemical composition of purified precipitates w%

化学成分	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	KCl	NaCl	CaO	SiO_2
含量	99.82	<0.01	<0.01	0.11	0.04

图2分别示出了天然结晶水氯镁石和提纯析出物的微观组织结构。天然结晶水氯镁石和提纯析出物的颗粒大小及颗粒形状无明显变化,但天然结晶水氯镁石表面的孔隙较少,而提纯析出物表面孔隙较多,这可能是由于去除杂质成分时,加热乙醇蒸发所形成。

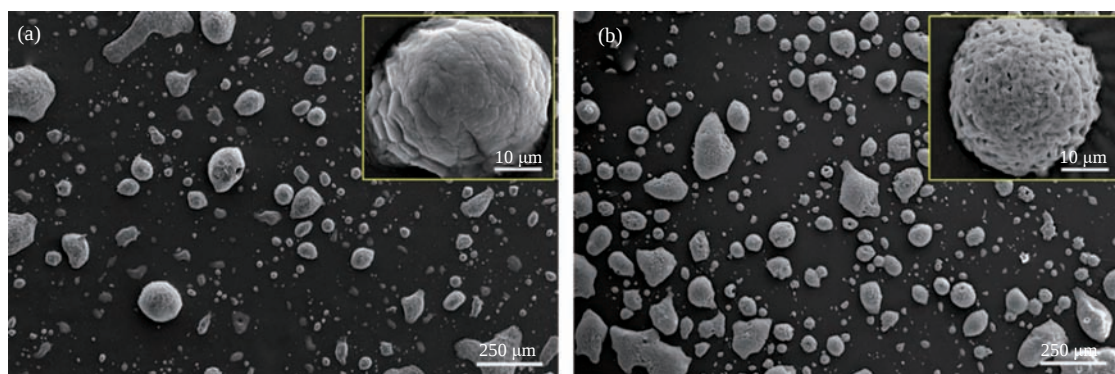


图2 天然结晶水氯镁石和提纯析出物的SEM照片(a)天然结晶水氯镁石,(b)提纯析出物

Fig. 2 SEM images of natural crystalline bischofite (a) and purified precipitates(b)

上述结果表明,天然结晶水氯镁石中的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 可以溶于乙醇,并在其后的蒸发过程中从乙醇溶液中析出,而KCl和NaCl不溶于乙醇,可通过过滤分离。利用无水乙醇溶解-析出法提纯天然结晶水氯镁石机理及过程如图3所示。

由图可见,天然结晶水氯镁石的提纯只是一个

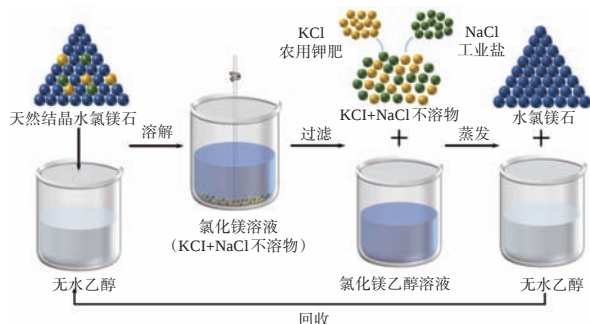


图3 水氯镁石的溶解-析出过程

Fig. 3 Dissolution and precipitation process of bischofite

简单的溶解-析出过程,提纯过程无污染、不产生任何废弃物。提纯获得的高纯度水氯镁石以及通过加热分解提纯水氯镁石获得的高纯度氧化镁可以用于开发高性能镁质材料。对于KCl和NaCl混合物,通过目前常规分离方法使其分离作为农用钾肥和工业盐使用^[19]。而氯化镁乙醇溶液蒸发后获得的乙醇可以循环使用。

2.2 提纯水氯镁石的分解行为

图4示出了提纯水氯镁石在加热升温过程中的重量和热量(TG-DTA)变化结果。

由图可见,提纯水氯镁石从70℃开始分解,590℃分解结束。加热过程中的质量变化率为80%,最终分解产物为氧化镁。结合加热过程中的重量和热量(TG-DTA)变化结果,提纯水氯镁石的分解过程如下列反应所示^[20, 21]。

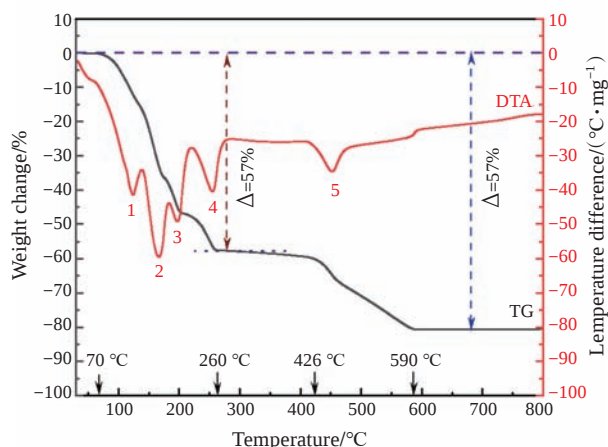
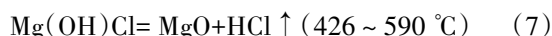
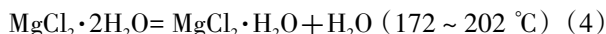
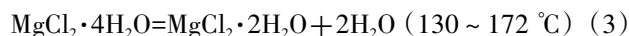
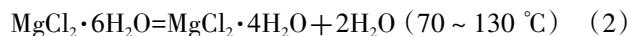


图4 提纯水氯镁石在加热升温过程中的重量和热量变化结果

Fig. 4 Change in weight and heat of purified bischofite with heating temperature



与以往相关研究相比较,由天然结晶水氯镁石提纯的水氯镁石在加热过程中的分解行为与化学纯六水氯化镁基本相同。

2.3 轻烧氧化镁

由提纯水氯镁石分解得到的轻烧氧化镁的化学组成如表3所示。

表3 轻烧氧化镁的化学组成

Table 3 Chemical composition of magnesium oxide w%

化学成分	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
含量	99.50	0.34	<0.05	<0.01

由表3可见,通过分解提纯水氯镁石得到的轻烧氧化镁的纯度可高达99.50%,为高纯氧化镁。

图5示出了将提纯水氯镁石在500 °C和550 °C下加热分解60 min后获得产物的X射线衍射结果。

由图可见,当加热温度为500 °C和550 °C时,MgO为主晶相,大部分水氯镁石已经分解生成了MgO,但仍有少量的氯化镁化合物存在,例如,MgCl₂·6H₂O、MgCl₂·4H₂O和Mg(OH)Cl等。上述结果表明利用溶解-析出天然结晶水氯镁石获得的

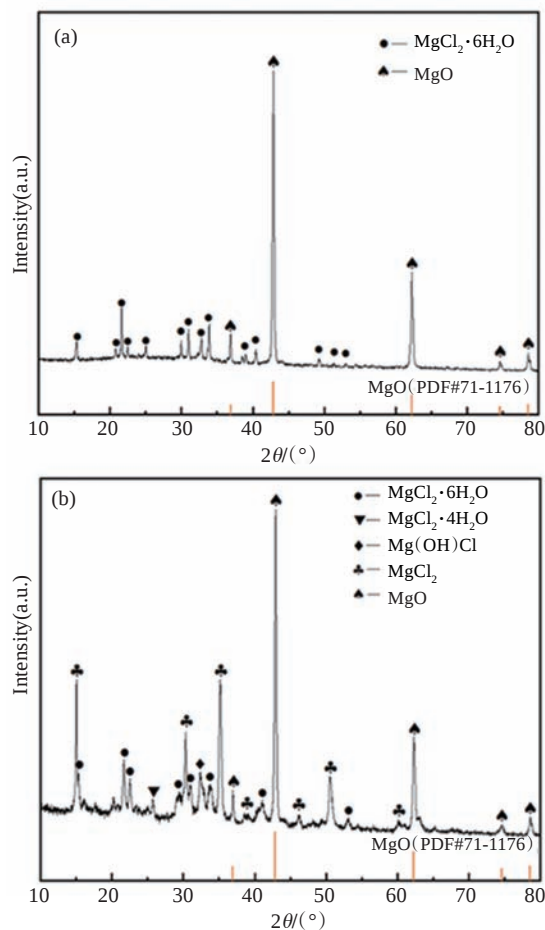


图5 水氯镁石分别在500 °C和550 °C分解获得产物的X射线衍射结果(a)500 °C, (b)550 °C

Fig. 5 X ray diffraction results of products obtained from the decomposition of bischofite at 500 °C (a) and 550 °C (b), respectively

提纯水氯镁石,其在空气中的分解行为与以往研究的MgCl₂·6H₂O分解(见式(2)~(6))有明显不同。研究表明,溶于乙醇中的MgCl₂·6H₂O,随着加热温度的变化会与少量乙醇分子发生作用^[22],形成氯化镁-乙醇络合物^[23, 24],使其结晶结构发生变化,这被认为是影响提纯水氯镁石分解过程的主要因素。

图6示出了将提纯水氯镁石在600~700 °C下加热分解60 min后获得产物的X射线衍射结果。

由图可见,当加热温度升高至600 °C时,水氯镁石完全分解生成MgO,而且随着加热温度的升高,MgO衍射峰强度增加,表明MgO的结晶度随之发生变化。

图7示出了不同加热温度下获得的轻烧氧化镁的晶粒尺寸以及结晶度。

由图可知,随着加热温度的升高,晶粒尺寸不断

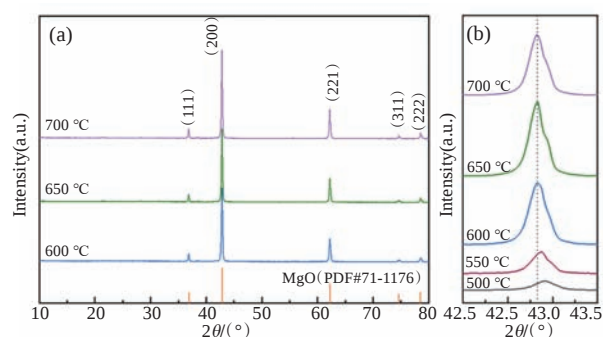


图6 600~700 °C下分解水氯镁石获得产物的X射线衍射结果

Fig. 6 X-ray diffraction results of products obtained from decomposition of bischofite at 600 ~ 700 °C

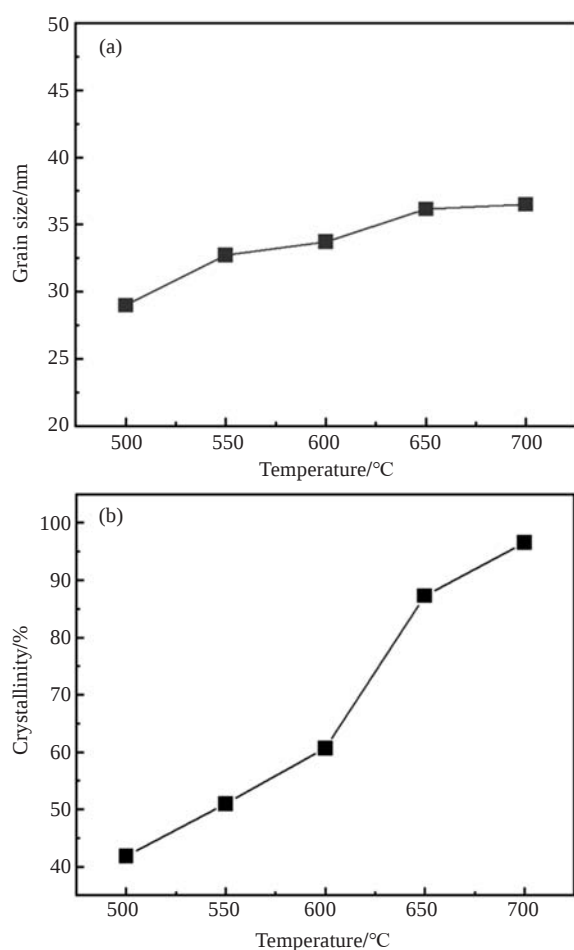


图7 加热温度对轻烧氧化镁晶粒尺寸和结晶度的影响

(a)晶粒尺寸,(b)结晶度

Fig. 7 Effect of heating temperatures on grain size (a) and crystallinity (b) of lightly burned magnesium oxide

增大,结晶度提高,当温度达到 600 °C,即水氯镁石完全分解时,获得的轻烧氧化镁的结晶度约为 90%,表明其活性较高。

图 8 示出了轻烧氧化镁的微观结构。由图可见,轻烧氧化镁颗粒大小与提纯后水氯镁石基本相

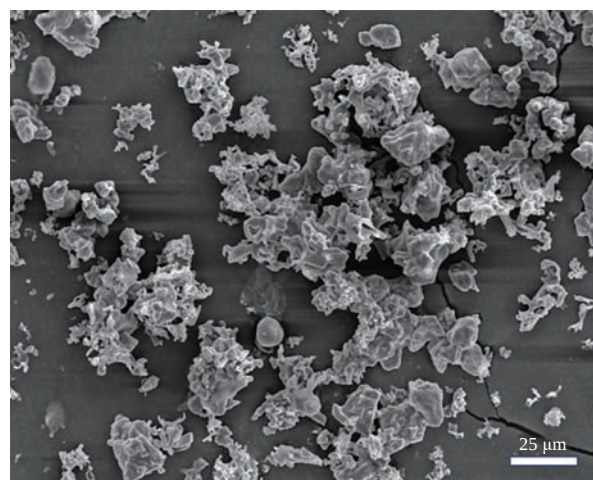


图8 轻烧氧化镁的SEM照片

Fig. 8 SEM image of lightly burned magnesium oxide

同,表明轻烧氧化镁是由提纯后水氯镁石直接分解后形成的。结合图 6 所示 X 射线衍射结果可知,上述轻烧氧化镁为单一的 MgO 相。

3 结 论

利用氯化镁、氯化钾和氯化钠在无水乙醇中的溶解性差异,可以通过溶解-析出法提纯天然结晶水氯镁石中的水氯镁石,纯度可高达 99.82%,提纯过程中不产生任何污染物,无水乙醇可以循环利用。利用提纯水氯镁石通过直接分解法制备高纯度的轻烧氧化镁,纯度为 99.50%。研究结果对于高效资源化利用青海盐湖提钾后产生的水氯镁石具有重要意义。

参考文献

- [1] 张苏江,张琳,姜爱玲,等. 中国盐湖资源开发利用现状与发展建议[J]. 无机盐工业,2022,54(10):13-15.
- [2] 马培华,王政存. 盐湖资源的开发和综合利用技术[J]. 化学进展,1995,7(3):214-217.
- [3] 刘海宁,叶秀深,张慧芳,等. 盐湖稀有元素吸附分离提取研究[J]. 盐湖研究,2019,27(3):11-13.
- [4] 王振东,时贞,董海奎,等. 青海柴达木盆地盐湖资源保障能力分析与对策研究[J]. 中国矿业,2023,32(2):38-42.
- [5] 朱振光. 盐湖钾盐资源现状及提钾工艺技术的进展[J]. 智能城市,2018,4(23):148-149.
- [6] 黄青. 氯氧镁水泥的抗盐腐蚀性能研究[D]. 西宁:中国科学院大学(中国科学院青海盐湖研究所),2020.
- [7] 元昭英. 2022年我国钾肥行业运行现状与发展预测[J]. 磷肥与复肥,2023,38(7):1-5.
- [8] 熊增华,王石军. 察尔汗盐湖资源开发利用现状及关键技术进展[J]. 化工矿物与加工,2021,(1):33-37.
- [9] 邓新荣. 盐湖水氯镁石制取超细阻燃型氢氧化镁的研究[D]. 长沙:中南大学,2004.

- [10] 刘家辉, 宁志强, 谢宏伟, 等. 氧化镁的制备方法与发展趋势综述[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(3): 12-19.
- [11] 历彦平. 高钙电熔镁砂在镁钙砖中的应用[J]. 耐火与石灰, 2022, 47(1): 32-34.
- [12] 李海军, 乔学亮, 陈建国, 等. 不同形态纳米氧化镁的制备和应用研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(5): 139-142.
- [13] Ren H R, Chen Z, Wu Y L, *et al.* Thermal characterization and kinetic analysis of nesquehonite, hydromagnesite, and brucite, using TG - DTG and DSC techniques [J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2014, 115 (2): 1949-1960.
- [14] Hu H, Deng X R. Preparation and properties of superfine Mg (OH)₂ flame retardant [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(2): 488-492.
- [15] 李生廷, 张正风, 莫延香, 等. 盐湖提钾老卤净化预处理技术[J]. 化工管理, 2021(28): 159-160.
- [16] 徐兵勇, 阮建山, 李艳, 等. 一种利用电位滴定法测定氯化钾颗粒含量: CN114384199 A[P]. 2022-04-22.
- [17] 任正伟. 氯化钠在乙醇中的溶解度[J]. 中国药学杂志, 1988 23(10): 634.
- [18] R. Yogamalara, R. Srinivasan, A. Vinu, *et al.* X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles [J]. Solid State Communications, 2009, 149(43/44): 1919-1923.
- [19] 詹亚力, 朱建华, 魏昱莹, 等. 利用溶剂分离氯化钾和氯化钠的新工艺探索[J]. 海湖盐与化工, 2004(1): 20-22+31.
- [20] 王芹, 郭亚飞, 王士强, 等. 水氯镁石脱水技术的研究进展[J]. 无机盐工业, 2011, 43(4): 6-10.
- [21] 倪前银, 吴玉龙, 杨明德, 等. TG-FTIR 技术对水氯镁石结晶热解过程的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(7): 1747-1751.
- [22] Sun Q Y, Jang L X, Wen T P, *et al.* Structure-property relations of recrystallized products from magnesium chloride ethanol solution: aiming at recycling magnesium resources from nature [J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2023, 60(2): 553-561.
- [23] 左敏, 崔爽, 赵梅君. 氯化镁-乙醇络合物中乙醇的 NMR 定量研究[J]. 化学分析计量, 2009, 18(5): 34-36.
- [24] 黄启谷, 刘智, 刘伟娇, 等. 球形氯化镁-乙醇络合物纳米颗粒的制备及其自组装[J]. 高分子学报, 2012, (8): 883-886.

Study on the Purification of Bischofite Brine and Preparation of Lightly Burned Magnesium Oxide

JIANG Lixin, QIN Bosen, SUN Qiaoyang, WEN Tianpeng, YU Jingkun*

(Northeastern University, School of Metallurgy, Shen Yang, 110819, China)

Abstract: In order to efficiently utilize the natural crystalline bischofite produced after potassium extraction from Qinghai Salt Lake, this paper proposes a new method for purifying bischofite and preparing light burned magnesium oxide. The high-purity bischofites were obtained by the dissolution-precipitation method to separating the impurities of potassium chloride and sodium chloride from magnesium chloride solution using the solubility differences of magnesium chloride, potassium chloride, and sodium chloride in anhydrous ethanol in this study. And then, the high-purity light burned magnesium oxide was prepared by direct decomposition method using purified salt lake brine as raw material. The results showed that a purity of 99.82% bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) could be obtained by separating the potassium chloride and sodium chloride impurities from magnesium chloride solution of the salt lake through the dissolution-precipitation method, and the high-purity magnesium oxide with a purity of 99.50% was obtained by decomposing the bischofite. The research results are of great significance for the efficient resource utilization of the natural crystalline bischofite produced after potassium extraction from Qinghai Salt Lake.

Key words: Bischofite; MgCl_2 ; Purification; Magnesium oxide; Anhydrous ethanol