

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.07.007

菱镁矿酸浸液制备高纯氢氧化镁

白晶¹, 杨家贺¹, 李刚¹, 顾惠敏², 黄福妍¹, 孟雨菲¹, 郑竣桐¹

(1. 营口理工学院, 辽宁 营口 115004;
2. 东北大学, 沈阳 110819)

摘要:采用低品位菱镁矿酸浸得到的硫酸镁溶液为原料,以氨水为沉淀剂制备出了纯净度高且性能优良的高纯氢氧化镁。通过改变硫酸镁浓度、反应时间和温度、氨水浓度、陈化温度和陈化时间,考察不同条件下镁的沉淀效果。确定的最佳工艺条件为:陈化温度 55 ℃、陈化时间 60 min、硫酸镁溶液浓度 1.5 mol/L、反应时间 50 min、反应温度 55 ℃、氨水浓度 21%,在此条件下 Mg^{2+} 的沉淀率可达到 90% 以上。所得样品氢氧化镁晶型完整,粒径小且均匀,呈规则球状,有少量的团聚现象,平均粒径 2 μm 左右,纯度达到 99.5% 以上,高于工业用氢氧化镁一级品标准(HG/T 3607—2000)的要求。

关键词:菱镁矿;硫酸镁;氨水;氢氧化镁;高纯

中图分类号: TG142.33

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)07-0038-05

Preparation of High Purity Magnesium Hydroxide from Magnesite Acid Leaching Solution

BAI Jing¹, YANG Jia-he¹, LI Gang¹, GU Hui-min², HUANG Fu-yan¹,
MENG Yu-fei¹, ZHENG Jun-tong¹

(1. Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115004, Liaoning, China;

2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: High purity magnesium hydroxide with high purity and excellent performance was prepared by applying magnesium sulfate solution obtained from acid leaching of low-grade magnesite as raw material and ammonia as precipitant. The precipitation effect of magnesium under different conditions was investigated by changing concentration of magnesium sulfate, reaction time and temperature, ammonia concentration, aging temperature and aging time. The precipitation rate of Mg^{2+} is 90% above under the optimum process conditions including aging temperature of 55 ℃, aging time of 60 min, magnesium sulfate solution concentration of 1.5 mol/L, reaction time of 50 min, reaction temperature of 55 ℃, and ammonia concentration of 21%. The obtained magnesium hydroxide sample has complete crystal form, small and uniform particle size, regular spherical, with a few agglomerations. The average particle size is about 2 μm , and the purity is above 99.5%, which is higher than the requirements of industrial magnesium hydroxide Grade I product standard (HG/T 3607—2000).

Key words: magnesite; magnesium sulphate; ammonium hydroxide; magnesium hydroxide; high purity

收稿日期: 2022-01-22

基金项目: 辽宁省教育厅科技研究资助项目(LJKZ1195); 营口理工学院引进高层次人才科研启动项目(110505013); 营口理工学院创新团队支持计划资助项目(TD202001)

作者简介: 白晶(1984-), 女, 满族, 硕士, 高级工程师

菱镁矿又称菱镁石,用途十分广泛。菱镁矿的组成主要是 MgCO_3 , 其中的镁常由铁、锰所替代, 但天然菱镁矿的含铁量一般不高^[1-3]。我国菱镁矿资源丰富^[4], 广泛应用于镁质耐火材料行业^[5]。氢氧化镁是一种性能优良的环保型无机阻燃剂, 其热稳定性好, 无毒, 无腐蚀性, 具有广阔的应用前景^[6-9]。目前, 氢氧化镁阻燃剂消耗量占无机阻燃剂消耗量的 30% 以上^[10], 要想制得性能优异的阻燃剂氢氧化镁, 需要对工艺参数严格把控。本文采用低品位菱镁矿与一定浓度硫酸反应制备出的硫酸镁溶液为原料, 氨水为沉淀剂, 分别研究了硫酸镁的初始浓度, 反应时间、反应温度, 氨水浓度, 陈化温度和陈化时间对硫酸镁沉淀效果的影响, 制备出性能优异的氢氧化镁产品。

1 试验部分

1.1 原矿性质及仪器设备

低品位菱镁矿取自辽宁某地, XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可知, 所取样品主要成分为 MgCO_3 , 其中还含有一些微量物质如 Si、Fe、Al 等。采用 XFS 测定其主要化学组成, 其中 MgO 为 45.8%, 样品中还含有 Si、Fe、Al、Ca 等杂质, 总成分约占 4.78%。

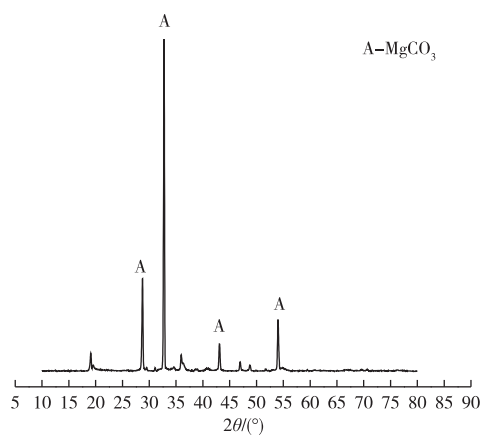


图 1 菱镁矿的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of magnesite

主要设备: DK-S24-电热恒温水浴锅、BS124S 电子天平、DHG-9070A-电热恒温鼓风干燥箱、D/max RB 型 X 射线衍射仪、KYKY-EM6200 扫描电子显微镜、ScopeX 980 型 X-射线荧光(XFS)分析、ZCT-A 型差热-热重(TG-DTA)分析仪。

1.2 试验方法

以低品位菱镁矿为原料, 将硫酸镁溶液加入搅拌反应器中, 放入电热恒温水浴锅中加热, 温度精度

$\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 按计量缓慢滴加氨水进行反应, 经冷却、过滤、水洗、干燥后得到 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 再经过真空抽滤、烘干后得到氢氧化镁样品。

1.3 产物表征

矿物组成利用 D/max RB 型 X 射线衍射仪检测, 利用 KYKY-EM6200 扫描电子显微镜对生成物的显微组织形貌进行观察, 利用 ScopeX 980 型 X-射线荧光(XFS)分析仪定性和定量表征材料成分, 利用 ZCT-A 型差热-热重(TG-DTA)分析仪进行生成物的分解温度测定。

2 结果与讨论

2.1 硫酸镁溶液浓度与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

从图 2 可见, 氢氧化镁沉淀率随着硫酸镁浓度的增加不断增大。从 51.2% 增大到将近 90%。当硫酸镁浓度在 0.2 mol/L 时, 由于反应不完全, 导致 Mg^{2+} 的沉淀率很低, 刚刚达到 50%。之后硫酸镁浓度不断增加, 尤其是在从 0.2 mol/L 增加到 0.5 mol/L 时, Mg^{2+} 的沉淀率大幅度提高, 已经增加到 75%。而当硫酸镁浓度大于 1.0 mol/L 后, Mg^{2+} 沉淀率提高的幅度变小, 呈现明显的平缓增长趋势。

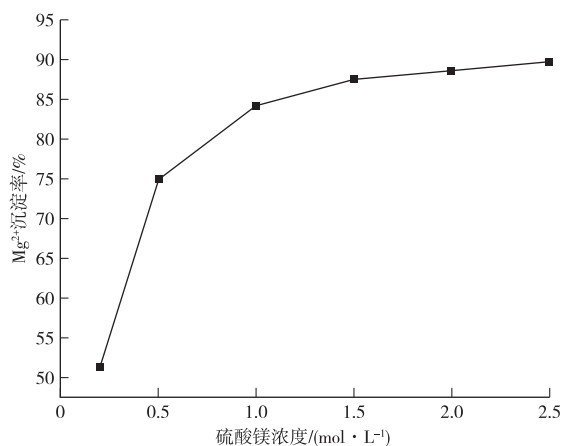


图 2 硫酸镁浓度与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

Fig. 2 Relationship between concentration of MgSO_4 and precipitation rate of Mg^{2+}

2.2 反应温度与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

在制备氢氧化镁的过程中, 温度极大地影响了氢氧化镁的产率和形貌。从结晶动力学的角度出发, 水合 Mg^{2+} 与水合 OH^- 只有在具有足够动能时才能生成氢氧化镁沉淀。在动能小的情况下, Mg^{2+} 与水合 OH^- 的半径大, 导致成核的吸引力小, 仅形成含大量水的絮状沉淀^[11], 升高反应的温度有利于获得沉降性能好的氢氧化镁样品。由图 3 可见, 当

温度在 25 ℃ 左右时,反应生成的氢氧化镁沉淀率较低,随着温度不断升高, Mg^{2+} 沉淀率增加很快,尤其是在 35~55 ℃ 这个范围内。而当温度超过 55 ℃ 后,即使继续升高温度,也很难提高 Mg^{2+} 的沉淀率,并且 Mg^{2+} 沉淀率不升反降,分析原因可能与氨不断挥发有关。

从化学热力学的角度看,减小水合离子半径是吸热的,而离子的水化是放热反应,升高温度,可以克服成核位垒^[11],因此,制备良好晶型氢氧化镁的关键是在一定保温下保温。但是过高的温度会导致产品团聚严重,不利于形貌的控制,而且使得氨挥发出去,影响劳动环境,同时生产成本也会增加。

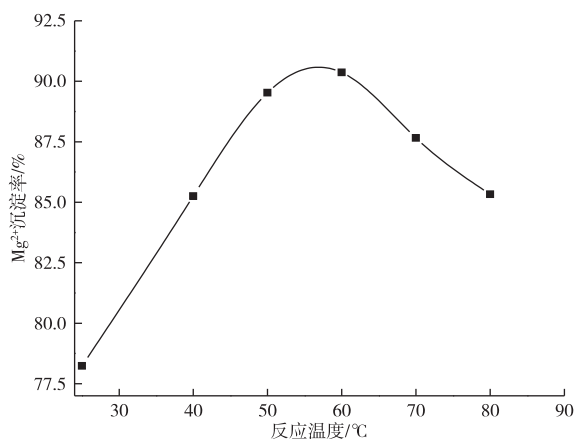


图3 反应温度与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

Fig. 3 Relationship between reacting temperature and precipitation rate of Mg^{2+}

2.3 反应时间与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

由图 4 可见,当反应时间在 15~45 min 时, Mg^{2+} 沉淀率迅速增加,再继续延长反应时间, Mg^{2+}

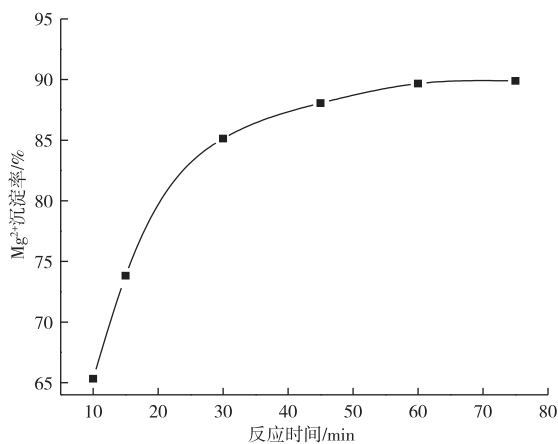


图4 反应时间与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

Fig. 4 Relationship between reacting time and precipitation rate of Mg^{2+}

沉淀率会继续提高,但当反应时间超过 55 min 后, Mg^{2+} 沉淀率增加幅度变小。考虑到氨水时间长挥发严重,所以控制反应时间不宜过长,反应时间在 50 min 左右,溶液中的 Mg^{2+} 沉淀就很充分,因此,反应时间选择 50 min。

2.4 氨水浓度与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

当氨水浓度分别为 15%、20%、25% 时, Mg^{2+} 沉淀率分别为 86.5%、87.3%、88.2%。可知,提高氨水浓度对提高 Mg^{2+} 沉淀效率有一定的促进作用,但 Mg^{2+} 沉淀率提高的幅度很小,在反应中可以忽略氨水的浓度对 Mg^{2+} 沉淀效率造成的影响。

2.5 陈化温度、陈化时间与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

陈化过程是能否得到良好晶型氢氧化镁的关键因素之一。由图 5a 可以看出,较低的陈化温度下 (<30 ℃ 时),镁的沉淀效率也较低,仅为 74.5%,但当陈化温度过高时 (>60 ℃),沉镁效率开始下降。由于氢氧化镁形成需要一定的温度和时间^[11],陈化温度过低或过高都是不利的。试验发现,在温度为

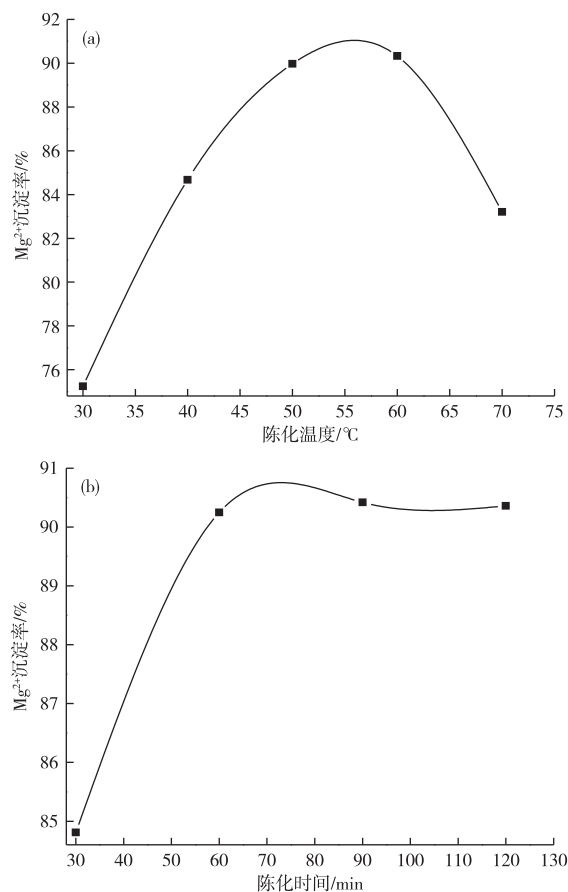


图5 陈化温度(a)和陈化时间(b)与 Mg^{2+} 沉淀率的关系

Fig. 5 Relationship between aging temperature (a) and aging time(b) and precipitate rate of Mg^{2+}

50~60 ℃时,镁的沉淀效率达到最大,故确定陈化温度为 55 ℃。由图 5b 可以看出:沉镁效率从陈化时间 30 min 的 84.81% 上升到 60 min 的 90.25%,但继续延长陈化时间,沉镁效率的增加不明显。综合考虑,确定陈化时间为 60 min。

2.6 氢氧化镁的表征

2.6.1 氢氧化镁的 XRD 分析

制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 样品的 XRD 谱如图 6 所示。样品在 $2\theta = 18.46^\circ$ 、 32.78° 、 37.9° 、 50.72° 、 58.6° 、 62.04° 、 68.02° 处出现衍射峰,特征衍射峰强度高、峰形尖锐,与文献值(JCPDF7-239)一致,表明样品为六方晶系氢氧化镁,而且产品结晶性能好,纯度高。

2.6.2 氢氧化镁的 XFS 分析

用去离子水反复洗涤制得的氢氧化镁滤饼几次后,于 $(130 \pm 5)^\circ\text{C}$ 于恒温干燥箱中干燥 4 h。将干燥后的氢氧化镁采用 X-射线荧光测试,得到氢氧化镁中杂质的 XFS 分析结果,其中主要杂质如 SiO_2 、 CaO 、 MnO 、 Al_2O_3 等的总含量小于 0.4%,产品纯度

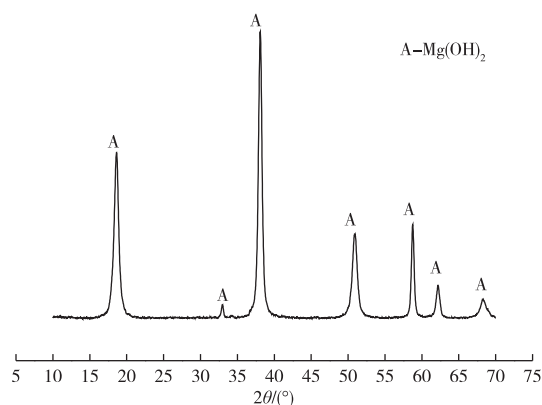


图 6 氢氧化镁的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of $\text{Mg}(\text{OH})_2$

达到 99.5% 以上,高于 HG/T 3607—2000 标准氢氧化镁一级品的要求。

2.6.3 氢氧化镁的 SEM 分析

图 7 为制备的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 形貌。可以看出, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 微粒呈规则的球状,分散度好,粒径小且均匀,有少量的团聚现象,颗粒直径大约 2 μm 。

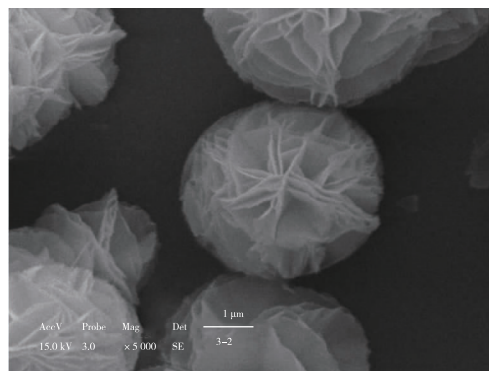
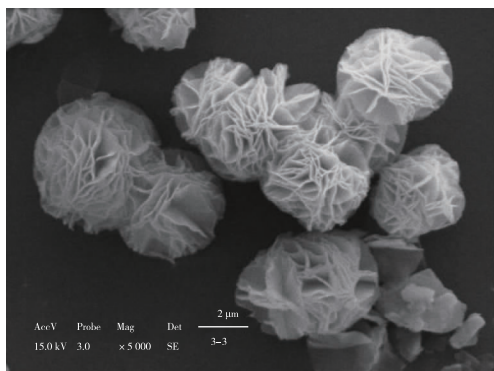


图 7 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 SEM 形貌

Fig. 7 SEM morphologies of $\text{Mg}(\text{OH})_2$

3 结论

常压氨沉淀法制备高纯、超细氢氧化镁的最佳工艺条件为:陈化温度 55 ℃、陈化时间 60 min、 Mg^{2+} 浓度 1.5 mol/L、反应温度 55 ℃、反应时间 50 min、氨水浓度 21%,得到的 Mg^{2+} 的沉淀率可达到 90% 以上。在最优条件下制得的样品为纯净的氢氧化镁,粒径小且均匀,呈规则球状,有少量的团聚现象,平均粒径 2 μm 左右。产品纯度达到 99.5% 以上,高于 HG/T 3607—2000 标准氢氧化镁一级品的要求。

参考文献

- [1] 张永奎. 我国菱镁矿的开发利用现状及前景分析[J]. 科技信息, 2013(5): 424-425.
ZHANG Y K. Current situation and prospect analysis of magnesite development and utilization in China[J]. Science and Technology Information, 2013 (5): 424-425.
- [2] 赵正, 白鸽, 王登红. 中国成菱镁矿区带与关键科学问题[J]. 地质学报, 2014, 88(12): 2326-2338.
ZHAO Z, BAI G, WANG D H. The metallogenic belts of Chinese magnesite deposits and key scientific issues[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(12): 2326-2338.

- [3] 田晓利,李志勋,冯润棠,等.西藏微晶质菱镁矿的产品开发及其应用领域[C]//中国金属学会耐火材料分会.2019 全国耐火原料学术交流会论文集.天津,2019:7.
TIAN X L, LI Z X, FENG R T, et al. Product development and application fields of microcrystalline magnesite in Tibet[C]//Refractory Branch of China Metal Society. Proceedings of 2019 National Refractory Materials Academic Exchange. Tianjing, 2019:7.
- [4] 汪衢,白丽梅,马玉新,等.菱镁矿煅烧制备氧化镁及其活性检测的研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2022(1):36-44.
WANG Q, BAI L M, MA Y X, et al. Research progress on preparation of magnesia by calcination of magnesite and its activity detection [J]. Nonferrous Metal (Extractive Metallurgy), 2022(1):36-44.
- [5] 彭强,郭玉香,曲殿利.菱镁矿热分解的动力学研究[J].硅酸盐通报,2017,36(6):1886-1890.
PENG Q, GUO Y X, QU D L. Kinetic study on thermal decomposition of magnesite [J]. Silicate Bulletin, 2017, 36(6):1886-1890.
- [6] 吴丹,王玉琪,骆碧君,等.氢氧化镁制备工艺及研究进展[J].盐科学与化工,2019,48(7):3-6.
WU D, WANG Y Q, LUO B J, et al. Preparation process and research progress of magnesium hydroxide[J]. Salt Science and Chemical Industry, 2019, 48(7):3-6.
- [7] 韩丰,王朝乾.卤水法超细氢氧化镁生产工艺研究[J].盐科学与化工,2017,46(8):14-17.
HAN F, WANG C Q. Study on the production process of ultra-fine magnesium hydroxide by brine method[J]. Salt Science and Chemical Industry, 2017, 46(8):14-17.
- [8] 罗伟华,周振君,刘超,等.无机非金属材料的研究进展与展望[J].中国陶瓷,2013(7):6-9.
LUO W H, ZHOU Z J, LIU C, et al. Research progress and prospect of inorganic nonmetal dental restorative biomaterials[J]. Chinese Ceramics, 2013(7):6-9.
- [9] 刘欣伟,冯雅丽,李浩然,等.菱镁矿制备轻烧氧化镁及其水化动力学研究[J].中南大学学报(自然科学版),2011,42(12):3912-3917.
LIU X W, FENG Y L, LI H R, et al. Preparation of light burned magnesia from magnesite and its hydration kinetics [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(12):3912-3917.
- [10] LV J P, QIU L Z, QU B J. Controlled growth of three morphological structures of magnesium hydroxide nanoparticles by wet precipitation method[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267(3/4):676-684.
- [11] 白晶.由低品位菱镁矿制备高纯氢氧化镁的工艺研究[D].沈阳:东北大学,2008.
BAI J. Preparation of high purity magnesium hydroxide from low grade magnesite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.

(上接第 23 页)

- LI W X. Theory and technology of alumina production[M]. Changsha: Central South University Press, 2011.
- [17] 冯诗庆,黄小敏.水玻璃生产新工艺研究[J].非金属矿,1994,17(3):41-42.
FENG S Q, HUANG X M. Research on the new production process of sodium silicate[J]. Non-metallic Mines, 1994, 17(3):41-42.
- [18] STACKHOUSE S, STIXRUDE L, KARKI B. Determination of the high-pressure properties of fayalite from first-principles calculations[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 289(3/4):449-456.
- [19] 李兰辉,陈东辉,白瑞国,等.含钒尾渣 NaOH 亚熔盐浸出提钒[J].过程工程学报,2011,11(5):747-754.
LI L H, CHEN D H, BAI R G, et al. Leaching of vanadium from vanadium-containing residue by NaOH sub-molten salt[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5):747-754.
- [20] DENG T, LING Y C. Chemical and mineralogical characterizations of a copper converter slag[J]. Rare Metals, 2002, 21(3):175-181.