

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.01.016

水氯镁石和高钙菱镁石制备氢氧化镁

郭丽莉^{1,2}, 李振¹, 王晓民¹, 王耀武², 于林辉³, 王有为¹

(1. 营口理工学院 辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室, 辽宁 营口 115014;

2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

3. 营口东邦环保科技股份有限公司, 辽宁 营口 115100)

摘要: 氢氧化镁是一种应用广泛的新型绿色环保材料, 如何低成本制备高品质氢氧化镁引起广泛关注。以水氯镁石和高钙菱镁石为原料, 采用湿法冶金工艺制取氢氧化镁, 探讨反应时间、反应温度、水氯镁石浓度、煅烧后物料的粒度等对氢氧化镁纯度的影响。结果表明, 在 80 ℃ 恒温水浴、反应时间 6 h、水氯镁石浓度 5%、煅后菱镁石粒度 $-45\ \mu\text{m}$ 条件下得到的氢氧化镁沉淀纯度可达 94.89%, 主要物相为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaO 。

关键词: 水氯镁石; 高钙菱镁石; 氢氧化镁; 除钙; 湿法冶金

中图分类号: TF822

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2022)01-0103-05

Preparation of Magnesium Hydroxide from Bischofite and High-calcium Magnesite

GUO Li-li^{1,2}, LI Zhen¹, WANG Xiao-min¹, WANG Yao-wu²,
YU Lin-hui³, WANG You-wei¹(1. Liaoning Key Laboratory of Chemical Additive Synthesis and Separation, Yingkou Institute of Technology,
Yingkou 115014, Liaoning, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. Yingkou Dongbang Environmental Science and Technology Co., Ltd., Yingkou 115100, Liaoning, China)

Abstract: As a new green and environmental protection material, magnesium hydroxide is widely used. How to prepare high-quality magnesium hydroxide at low cost has attracted wide attention. Bischofite and high-calcium magnesite were used as raw materials to prepare magnesium hydroxide by hydrometallurgical process. Influences of reaction time, reaction temperature, bischofite concentration, and particle size of calcined material on purity of magnesium hydroxide were discussed. The results show that magnesium hydroxide precipitate with purity of 94.89% and main phase of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and CaO is obtained under the conditions including thermostatic waterbath temperature of 80 ℃, reaction time of 6 h, bischofite concentration of 5%, and particle size of calcined magnesite of $-45\ \mu\text{m}$.

Key words: bischofite; high-calcium magnesite; magnesium hydroxide; calcium removal; hydrometallurgy

收稿日期: 2021-08-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2020YFC1909300); 辽宁省教育厅科学研究经费项目(L2020003); 辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室项目(ZJNK2012); 营口理工学院创新团队项目(TD201901)

作者简介: 郭丽莉(1989-), 女, 辽宁大石桥人, 讲师, 硕士研究生; 通信作者: 李振(1988-), 男, 辽宁鞍山人, 讲师, 硕士研究生

我国的镁资源十分丰富,近年来随着高品位菱镁矿资源的逐渐减少,如何低成本的开发利用低品位菱镁矿和液体镁矿资源受到广泛关注^[1-5]。氢氧化镁作为新型绿色环保材料,在废水处理、烟气脱硫及阻燃等领域应用十分广泛^[6-8],采用低品位菱镁矿和液体镁矿资源制备氢氧化镁无疑是一条很好的途径。

本文以水氯镁石和高钙菱镁石为原料,采用湿法冶金工艺制取氢氧化镁,探讨工艺条件如:反应时间、反应温度、氯化镁浓度、煅烧后物料的粒度对氢氧化镁纯度的影响,得到最佳工艺条件,为该工艺的深入研究提供相应的经验与理论依据。

1 试验方法

1.1 仪器及设备

水氯镁石为青海某盐湖提钾后副产物,主要成分(g/L): Mg^{2+} 54.40、 Ca^{2+} 0.46、 Na^{+} 1.21、 K^{+} 0.63、 Li^{+} 0.14、 Cl^{-} 177.48、 SO_4^{2-} 1.20。高钙菱镁矿取自辽宁大石桥某菱镁矿,采用XRF(S2 PUMA Series II)对其矿相成分进行分析,主要成分(%): MgO 40.36、 CaO 8.98、 SiO_2 0.11、 Al_2O_3 0.10、 Fe_2O_3 0.56。采用X射线衍射仪(X'Pert Pro)对沉淀成分进行定性分析,采用扫描电镜SEM(KYKY-EM6200)对产物形貌进行分析,采用激光粒度分布仪(BT-9300HT)对产物颗粒大小进行分析。

1.2 试验步骤

取适量高钙菱镁石放入电阻炉中,在850℃煅烧1.5 h,将煅烧后物料磨细,筛分出所需粒度备用。称取一定量水氯镁石配制成一定浓度溶液,并向其中加入一定量筛分后的煅烧产物,放入磁力搅拌水浴箱中进行反应,一定时间后将反应物进行过滤,沉淀洗涤干燥后进行分析检测。

2 试验结果与讨论

2.1 反应时间对氢氧化镁纯度的影响

将15 g煅后高钙菱镁石加入盛有250 mL氯化镁溶液的锥形瓶中,水氯镁石浓度10%,煅后菱镁石粒度 $-45\ \mu m$,将锥形瓶放入60℃磁力搅拌水浴箱中反应,考查反应时间对氢氧化镁纯度的影响,得出不同反应时间下沉淀中 CaO 和 $Mg(OH)_2$ 的质量分数曲线,如图1所示。反应时间对产品质量的影响主要体现在两个方面:一是反应是否完全,从而影响产品数量;二是影响产品的生成速度和晶体颗粒的生长时间。由图1可知,随着反应时间的延长,

氢氧化镁的纯度逐渐增大,氧化钙含量不断降低,当反应时间达6 h时, CaO 和 $Mg(OH)_2$ 的质量分数分别为1.32%和93.35%,当反应时间达6 h以上时,二者变化均不是很明显,说明此时反应达到平衡。

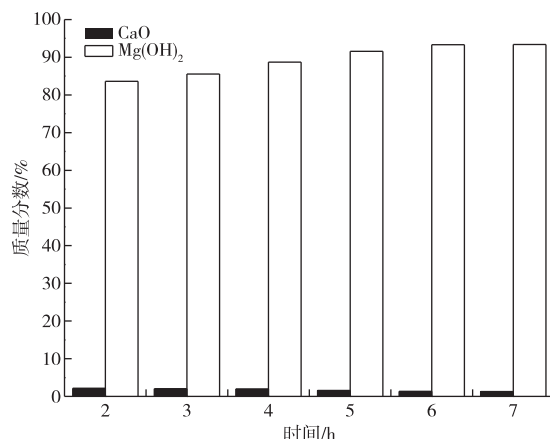


图1 不同反应时间下沉淀中 CaO 和 $Mg(OH)_2$ 的质量分数

Fig. 1 Mass fractions of CaO and $Mg(OH)_2$ in precipitate under different reaction times

2.2 反应温度对氢氧化镁纯度的影响

将15 g煅后高钙菱镁石加入盛有250 mL氯化镁溶液的锥形瓶中,氯化镁浓度5%,煅后菱镁石粒度 $-45\ \mu m$,将锥形瓶放入磁力搅拌水浴箱中,反应时间为6 h,考查反应温度对氢氧化镁纯度的影响,得出不同反应温度下沉淀中 CaO 和 $Mg(OH)_2$ 的质量分数曲线,如图2所示。从图2可看出,随着反应温度的升高,氧化钙质量分数降低,到80℃后氧化钙含量又上升,这是因为氢氧化钙的溶解度随温度的升高而降低,因此温度升高不一定有利于沉淀中钙的去除。同时随着反应温度的升高,氢氧化镁纯度的变化规律与氧化钙呈负相关,说明氧化镁的水化效果也越来越好。

温度的升高有利于晶体的成长,从而得到粒径相对较大的晶体,提高反应温度还能使离子扩散速率加快,小晶体溶解、向大晶体转移,使产品的比表面积变小。比表面积变小,氢氧化镁颗粒增大,颗粒夹带吸附的钙就会减少,所以氧化钙质量分数会降低。可见,在高温条件下,氢氧化钙和氯化镁的反应更完全,且氧化镁的水化效果也更好。综上,随着反应温度的升高,产品纯度先增加后减小,在80℃时达到最大值,为94.89%。

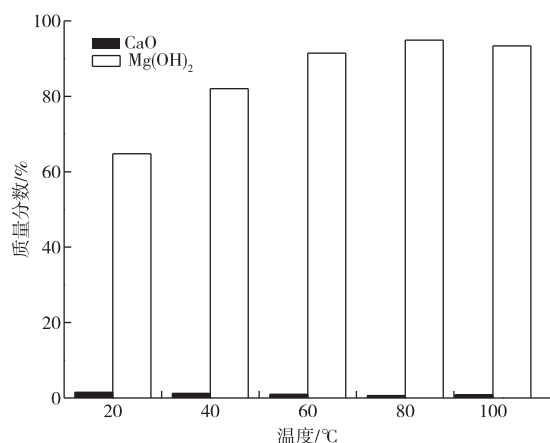


图2 不同反应温度下沉淀中CaO和Mg(OH)₂的质量分数

Fig. 2 Mass fractions of CaO and Mg(OH)₂ in precipitate under different reaction temperatures

2.3 氯化镁浓度对氢氧化镁纯度的影响

将15 g 煅后高钙菱镁石加入盛有250 mL 氯化镁溶液的锥形瓶中,煅后菱镁石粒度 $45\ \mu\text{m}$,将锥形瓶放入 $60\ ^\circ\text{C}$ 的磁力搅拌水浴箱中,反应时间为5 h,考查氯化镁浓度对氢氧化镁纯度的影响,得出不同氯化镁浓度下沉淀中CaO和Mg(OH)₂的质量分数曲线,如图3所示。从图3可看出,氯化镁溶液浓度对氢氧化镁产品质量有一定影响,试验所得氢氧化镁产品纯度随氯化镁浓度减少而增大。随着氯化镁浓度的增大,氧化钙含量逐渐变高,主要是因为,随着溶液的过饱和度增大,Mg(OH)₂晶体的成核速率大于生长速率,生成的小颗粒比表面能较大,则吸附 Ca^{2+} 的能力增大,故产品中的氧化钙含量变大,使产品纯度降低。

2.4 参与反应的高钙菱镁石煅烧产物的粒度对氢氧化镁纯度的影响

将15 g 煅后高钙菱镁石加入盛有250 mL 氯化镁溶液的锥形瓶中,氯化镁浓度10%,将锥形瓶放入 $60\ ^\circ\text{C}$ 的磁力搅拌水浴箱中反应5 h,考查参与反应的高钙菱镁石煅烧产物的粒度对氢氧化镁纯度的影响,结果如图4所示。从图4可看出,随着参与反应的高钙菱镁石煅烧产物的粒度的减小,氧化钙含量不断减少,氢氧化镁纯度不断增大,当煅后高钙菱镁石粒度为 $25\sim 45\ \mu\text{m}$ 时,产品纯度为91.33%,当煅后产物粒度小于 $25\ \mu\text{m}$ 之后,氧化钙含量和氢氧化镁纯度变化不大。

煅后高钙菱镁石粒度越大,颗粒内部与氯化镁溶液反应需要时间越长,由于反应时间一定,则煅后

高钙菱镁石粒度越大,反应越不完全,产品纯度降低。煅后高钙菱镁石粒度越小,相同时间条件下反应越完全,产品纯度越高,当煅后高钙菱镁石粒度小于 $25\ \mu\text{m}$ 后,由于团聚现象的出现,使得反应后产品纯度变化不大,综合考量生产效率和成本,煅后高钙菱镁石粒度选择 $45\ \mu\text{m}$ 较为合适。

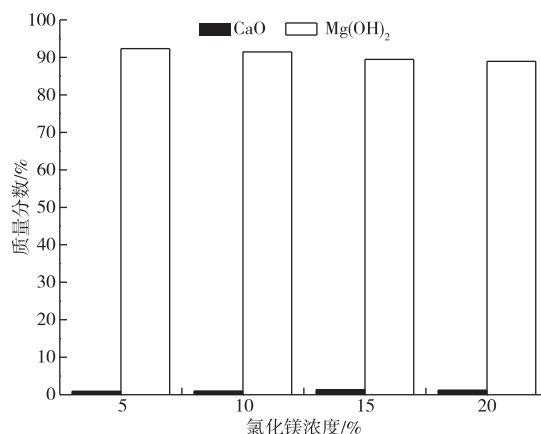


图3 不同氯化镁浓度下沉淀中CaO和Mg(OH)₂的质量分数

Fig. 3 Mass fractions of CaO and Mg(OH)₂ in precipitate under different magnesium chloride concentrations

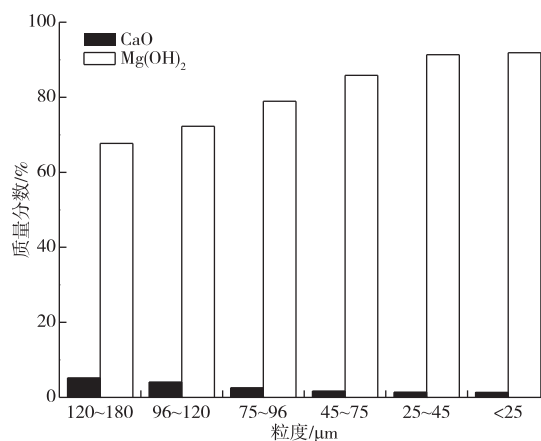


图4 不同煅后高钙菱镁石粒度下沉淀中CaO和Mg(OH)₂的质量分数

Fig. 4 Mass fractions of CaO and Mg(OH)₂ in precipitates with different calcined high-calcium magnesite sizes

2.5 反应生成产物分析

为了确定氧化钙与氯化镁是否发生反应,对在 $80\ ^\circ\text{C}$ 恒温水浴、反应时间6 h、氯化镁浓度5%、煅后高钙菱镁石粒度 $45\ \mu\text{m}$ 条件下得到沉淀反

应后的溶液进行蒸发,对蒸发后获得的粉状物进行物相分析,其结果如图5所示。同时对此条件下得到的沉淀成分进行物相分析,其结果如图6所示。

由图5可以看出,氯化镁溶液和煅后高钙菱镁石反应后溶液中的主要成分为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,没有其它的物相。由此可以说明,氯化镁确实与煅后高钙菱镁石中的 CaO 发生了反应,生成了氯化钙,且溶液中未有其他副反应发生,其它杂质元素几乎完全转移到沉淀中。

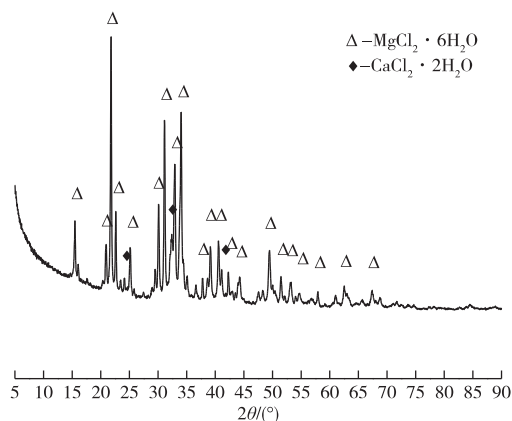


图5 80 °C 反应后溶液蒸干所得固体的 XRD 谱
Fig. 5 XRD pattern of solid obtained by evaporation of solution at 80 °C

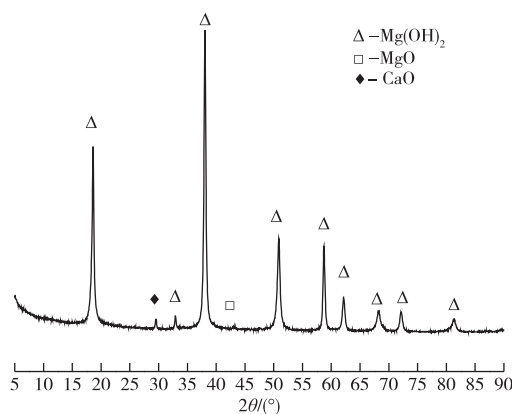


图6 80 °C 反应得到沉淀的 XRD 谱
Fig. 6 XRD pattern of precipitate obtained by reaction at 80 °C

由图6可以看出,反应生成的沉淀中几乎全部为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,只有微量的 MgO 和 CaO 。由此可以说明,氯化镁确实与煅后高钙菱镁石中的 CaO 发生了反应生成了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,部分未反应的 MgO 和

CaO 几乎完全转移到沉淀中,与之前分析的结果相一致。

2.6 反应生成的氢氧化镁沉淀的粒度分析

对在 80 °C 恒温水浴,反应时间 6 h,氯化镁浓度 5%,煅后高钙菱镁石粒度—45 μm 条件下得到的沉淀的粒度进行分析(图7),结果表明,沉淀粒度主要分布在 10~90 μm ,颗粒较细小。

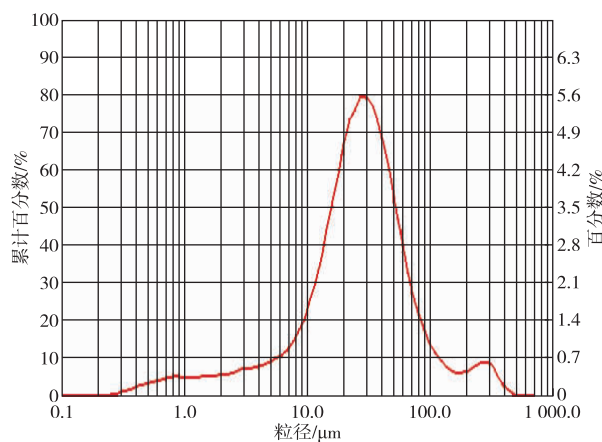


图7 80 °C 得到的氢氧化镁沉淀的粒度分布图

Fig. 7 Particle size distribution diagram of magnesium hydroxide precipitate obtained at 80 °C

2.7 反应生成的氢氧化镁沉淀的 SEM 分析

对在 80 °C 恒温水浴,反应时间 6 h,氯化镁浓度 5%,煅后高钙菱镁石粒度—45 μm 条件下得到的氢氧化镁沉淀进行扫描电镜观察,结果如图8所示。可以看出,产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒比较细小,分布较为均匀,但仍存在大颗粒沉淀,主要是由于沉淀发生团聚。

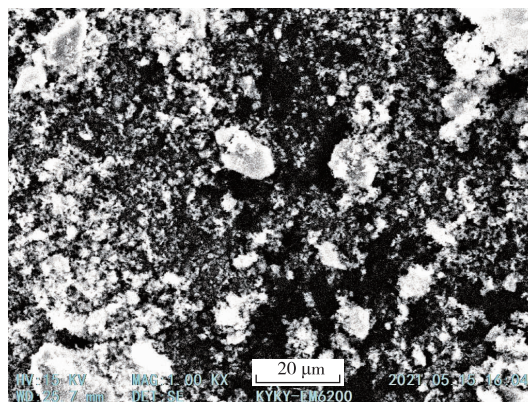


图8 氢氧化镁沉淀的显微组织
Fig. 8 Microstructure of precipitated magnesium hydroxide

3 结论

1)以水氯镁石和高钙菱镁石为原料,采用湿法冶金工艺制取氢氧化镁的较佳工艺条件为:80℃恒温水浴、反应时间6 h、氯化镁浓度5%、煅后高钙菱镁石粒度 $-45\text{ }\mu\text{m}$,在此条件下得到的氢氧化镁沉淀纯度可达94.89%。

2)所考察的工艺条件中,温度和煅后高钙菱镁石的粒度对产物氢氧化镁沉淀的纯度影响较为显著。

3)沉淀的主要物相为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaO ,另外还含有少量的氧化镁,颗粒大小主要分布在10~90 μm ;产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒比较细小,有部分团聚现象。

参考文献

- [1] 胡庆福. 镁化合物生产与应用[M]. 北京:化工工业出版社,2004:34-48.
HU Q F. Production and Application of Magnesium Compounds[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:34-48.
- [2] 张晨阳. 菱镁矿氯化焙烧制备高纯氧化镁研究[D]. 北京:北京化工大学,2016.
ZHANG C Y. Preparation of high-purity magnesium oxide by chloride roasting magnesite[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2016.
- [3] 高春娟,张雨山,黄西平,等. 浓海水-钙法制取氢氧化镁工艺研究[J]. 盐业与化工,2011,40(1):5-7.
GAO C J,ZHANG Y S,HUANG X P,et al. Study on producing magnesium hydroxide by concentrated seawater-calcium method[J]. Journal of Salt and Chemical Industry,2011,40(1):5-7.
- [4] 周骏宏,吴先通,杨丹. 磷尾矿制氢氧化镁的初步研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2014(3):21-24.
ZHOU J H,WU X T,YANG D. Primary study on magnesium hydrate preparation from phosphate tailings[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2014(3):21-24.
- [5] 刘睿哲,马幼平,杨蕾,等. 碳对镁还原反应进程的影响[J]. 有色金属(冶炼部分),2015(8):31-33.
LIU R Z,MA Y P,YANG L,et al. Effect of carbon on magnesium reduction process[J]. Nonferrous metals (Extractive Metallurgy),2015(8):31-33.
- [6] 张琴. 卤水-氨法制备纳米氢氧化镁及重质氧化镁的工艺研究[D]. 上海:华东师范大学,2015.
ZHANG Q. Study on the technology of preparing nano-magnesium hydroxide and heavy magnesium oxide by brine-ammonia method[D]. Shanghai: East China Normal University,2015.
- [7] 李新,石天祥,刘玉琰,等. 氨循环法轻烧粉制备氢氧化镁阻燃剂[J]. 粉体技术,2014(3):51-58.
LI X,SHI T X,LIU Y Y,et al. Preparation of magnesium hydroxide flame retardant from light calcined powder by ammonia circulation method[J]. Powder Technology,2014(3):51-58.
- [8] BEALL G W,DURAIA E S M,EI-TANTAWY F. 微波辅助快速制备纳米结构氢氧化镁和水菱镁矿[J]. 粉体技术,2013(1):26-31.
BEALL G W,DURAIA E S M,EI-TANTAWY F. Rapid fabrication of nanostructured magnesium hydroxide and hydromagnesite via microwave-assisted technique[J]. Powder Technology,2013(1):26-31.