

# 利用菱镁矿碳化残渣制备花状碱式碳酸镁晶体

刘嘉琦<sup>1</sup>, 王余莲<sup>1,2</sup>, 崔佳<sup>1,3</sup>, 张静<sup>1</sup>, 高阳<sup>1</sup>, 董斯琳<sup>1</sup>

(1. 沈阳理工大学 沈阳 110159; 2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室 北京 100160; 3. 长城汽车股份有限公司 河北 保定 071000)

**摘要:** 为综合利用废弃资源,以菱镁矿碳化残渣为原料,采用盐酸酸浸、碱化、碳化法制备碱式碳酸镁晶体,考察盐酸浓度、酸浸时间、酸浸温度和固液比对产物收率的影响。利用X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征所得产物的物相组成和微观形貌。结果表明,盐酸浓度1.0 mol/L、酸浸时间60 min、酸浸温度60℃、固液比1:20时,酸浸后的滤液经碱化、碳化、热解制备了收率为54%、平均直径为10 μm的花状结构碱式碳酸镁晶体。研究成果可以实现废弃镁资源的回收利用,对环境保护具有积极意义。

**关键词:** 菱镁矿; 碳化残渣; 碱式碳酸镁; 酸浸; 制备

中图分类号: TD989 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1251.2019.01.003

## Preparation of Flower-like Hydromagnesite Crystals from Carbonized Magnesite Residue

LIU Jiaqi<sup>1</sup>, WANG Yulian<sup>1,2</sup>, CUI Jia<sup>1,3</sup>, ZHANG Jing<sup>1</sup>, GAO Yang<sup>1</sup>, DONG Silin<sup>1</sup>

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 100160, China; 3. Great Wall Motor Company Limited, Baoding 071000, China)

**Abstract:** In order to comprehensively utilize the waste resources, hydromagnesite is prepared by hydrochloric acid leaching, alkalization and carbonization from magnesite carbonization residue. The influence of hydrochloric acid concentration, acid leaching time, temperature and solid-liquid ratio on the yield of products were investigated. The phase composition and morphology of the products were characterized by XRD and SEM. The results show that the optimum acid leaching process was hydrochloric acid concentration of 1.0 mol/L, acid leaching time of 60 min, acid leaching temperature of 60℃ and solid-liquid ratio of 1:20. Then, flower-like hydromagnesite with an average diameter of 10 microns and a yield of 54% were prepared by alkalization and carbonation of the filtrate after acid leaching. The research results can realize the recycling of the waste magnesium resources and show positive significance for environmental protection.

收稿日期: 2018-10-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804200); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目(BGRIMM-KJSKL-2019-14); 辽宁省自然科学基金博士启动基金资助项目(20180540104); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201710144008); 辽宁省大学生创新创业训练计划项目(201810144041); 沈阳理工大学博士启动专项基金资助项目(2016BS02)。

作者简介: 刘嘉琦(1997—),女,本科生; 通信作者: 王余莲(1986—),女,讲师,博士,研究方向: 矿物粉体材料的制备与应用研究。

**Key words:** magnesite; carbonation residue; hydromagnesite; acid leaching; preparation

菱镁矿碳化残渣是以菱镁矿为原料,采用水化碳化法制备三水碳酸镁、碱式碳酸镁等精细镁质化工材料时产生的固体含镁废渣<sup>[1-2]</sup>。目前碳化残渣主要被废弃占地堆放,造成了资源的极大浪费和环境的严重污染。

闫平科等<sup>[3-4]</sup>利用盐酸酸浸碳化滤饼,通过调节滤液 pH 值得到二氧化硅、氢氧化铁、氢氧化铝、碳酸镁和碳酸钙等产物,研究结果为残渣资源二次利用提供了良好的依据。由于碳化残渣中存在含钙、铁、硅等元素的化合物,成分复杂,离子不易分离,关于菱镁矿碳化残渣综合利用报道较少。如何将此类废渣经过处理并形成有价值的产品已成为一项亟待开展研究的重要课题。

碱式碳酸镁(其化学式为  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 又称 414 型碱式碳酸镁)是一种具有热稳定性高、无毒无污染、可循环再生等环保优势和经济性优点的新型镁质化工材料,在医药、食品、分离和冶金等多领域具有广泛的应用<sup>[5-7]</sup>。

本文采用盐酸酸浸菱镁矿碳化残渣,并进行碱化、碳化、热解,获得了花状碱式碳酸镁晶体,主要研究盐酸浓度、酸浸时间、酸浸温度、固液比等对最终热解产物收率的影响,并对热解产物的物相组成和形貌进行表征。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

菱镁矿碳化残渣,盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)为分析纯,CO<sub>2</sub>气体为工业纯,去离子水(自制)。

### 1.2 酸浸菱镁矿碳化残渣

称取一定质量的菱镁矿碳化残渣,按照质量比与不同浓度稀盐酸在反应器中充分混合。将装有混合溶液的反应器置于 20~80℃ 水浴锅中,反应一段时间获得酸浸滤液。采用 5mol/L 的 NaOH 溶液将酸浸滤液的 pH 值调整至 2.8~4.7,过滤,得到澄清溶液,继续调节溶液 pH 值至 10.3~10.8,获得含白色沉淀的混合溶液。

### 1.3 碱式碳酸镁晶体制备

将上述含白色沉淀的混合溶液置于 80℃ 水浴

锅中,以 0.8m<sup>3</sup>/min 的速率通入 CO<sub>2</sub> 气体,碳化 60min,过滤、烘干,得白色粉末。

### 1.4 碱式碳酸镁收率计算

碱式碳酸镁的计算公式如式(1)所示。

$$\eta = \frac{m_1}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为碱式碳酸镁收率,%;  $m_1$  为碱式碳酸镁的实际产量, g;  $m_2$  为碱式碳酸镁的理论产量, g。

### 1.5 表征与测试

采用荷兰帕纳科公司的 X-Pert 型 X 射线衍射仪检测产物的物相;采用 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察产物的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 菱镁矿碳化残渣成分分析

菱镁矿碳化残渣的 XRD 图谱如图 1 所示。

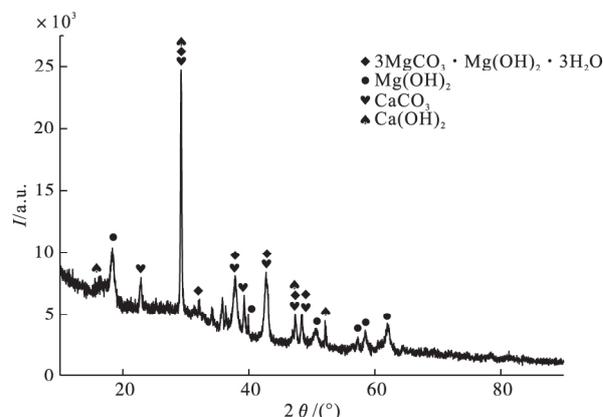


图1 菱镁矿碳化残渣的 XRD 图谱

由图 1 可知,菱镁矿碳化残渣中同时存在  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的特征峰,其主要成分为  $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

### 2.2 盐酸浓度对碱式碳酸镁收率的影响

固定酸浸时间 60min、固液比 1:20、酸浸温度 60℃,调节盐酸浓度为 0.6mol/L、0.8mol/L、1.0mol/L、1.2mol/L,探究盐酸浓度对碱式碳酸镁收率的影响,如图 2 所示。

由图 2 可知,热解产物的收率随着盐酸浓度的升高而增大。当盐酸浓度为 0.6mol/L 时,由于

溶液中  $H^+$  离子浓度过低, 不足以溶解全部残渣, 溶液中形成的  $Mg^{2+}$  离子数量少, 导致收率低。盐酸浓度升高, 溶液中  $H^+$  离子浓度增加, 被溶解的碳酸镁数量增加; 当盐酸浓度增大至  $1.0\text{mol/L}$  时, 碳化残渣全部溶解, 溶液中形成的  $Mg^{2+}$  离子数量达到最大值, 产生氢氧化镁沉淀, 碳化后  $Mg(HCO_3)_2$  溶液浓度达最大值, 故收率增大。盐酸浓度继续增大, 收率增长趋于平缓。

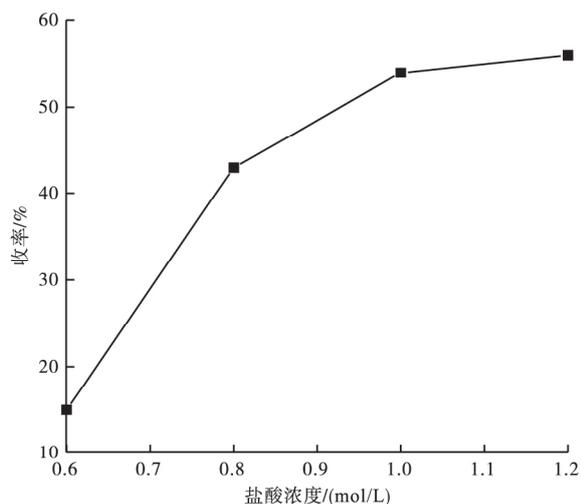


图 2 盐酸浓度对热解产物收率的影响

盐酸浓度为  $0.6\text{mol/L}$  时, 热解产物的收率很低, 酸浸时间  $1\text{h}$  后仍然存在大量的残渣, 对残渣进行 XRD 分析, 如图 3 所示。

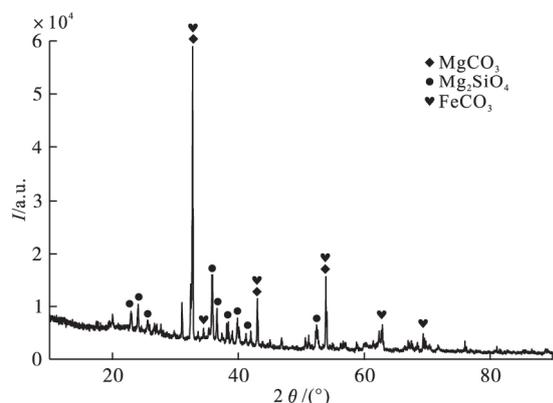


图 3 残余固体渣的 XRD 图谱

从图 3 可以看出, 酸浸后滤渣中存在未溶解的  $MgCO_3$ 、 $Mg_2SiO_4$ 、 $FeCO_3$  等物质, 因此溶液中  $Mg^{2+}$  离子含量减少, 导致热解产物收率降低。

将不同浓度盐酸酸浸后的溶液碱化、碳化、热

解, 所得产物进行 XRD 检测, 结果如图 4 所示。

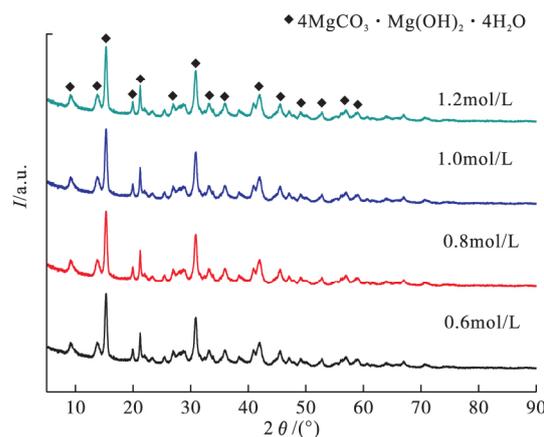


图 4 不同浓度酸浸所得热解产物的 XRD 图谱

由图 4 可知, 不同条件下所得热解产物的全部特征峰均与 JCPDS00-025-0513 碱式碳酸镁 ( $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ) 的 XRD 标准图谱一致, 晶格常数为  $a = 10.11\text{Å}$ ,  $b = 8.95\text{Å}$ ,  $c = 8.38\text{Å}$ ,  $\beta = 114.44^\circ$ , 峰形尖锐, 无杂质峰存在, 表明所得产物均为碱式碳酸镁; 基底平滑、衍射峰强度高, 说明碱式碳酸镁结晶良好。综上可知, 盐酸的浓度不影响最终产物的物相组成, 但影响产物收率, 故选择适宜的盐酸浓度为  $1.0\text{mol/L}$ 。

### 2.3 酸浸温度对碱式碳酸镁收率的影响

固定酸浸时间  $60\text{min}$ 、固液比  $1:20$ 、酸浸浓度  $1.0\text{mol/L}$ , 调节恒温水浴锅温度为  $20^\circ\text{C}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ , 研究酸浸温度对热解产物收率的影响, 如图 5 所示。

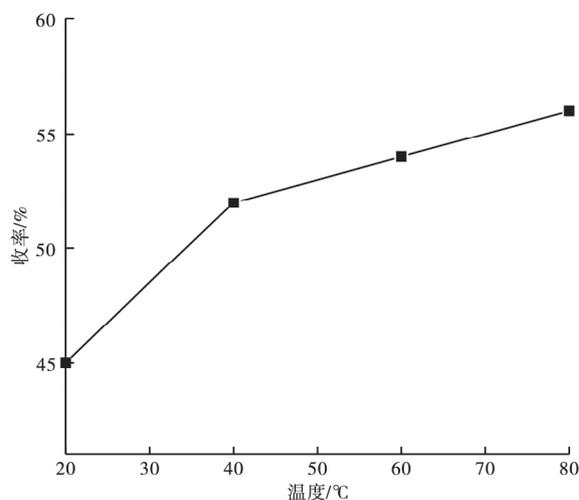
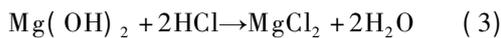
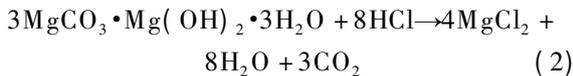


图 5 酸浸温度对热解产物收率的影响

从图5可以看出,酸浸温度升高,热解产物收率呈线性增长,酸浸温度由20℃升高至40℃时,收率由45%增加至52.7%;温度继续升高,收率增长趋于平缓,由54%增大至56%。这是因为酸浸碳化残渣反应式(2)和式(3)为放热反应,温度升高有利于反应向正方向进行;溶液中 $Mg^{2+}$ 离子浓度增加,采用NaOH溶液调节pH值后,生成的氢氧化镁沉淀增加,碳化率增大,故热解产物收率升高。



将不同酸浸温度处理后的滤液碱化、碳化、热解所得产物进行XRD检测,结果如图6所示。

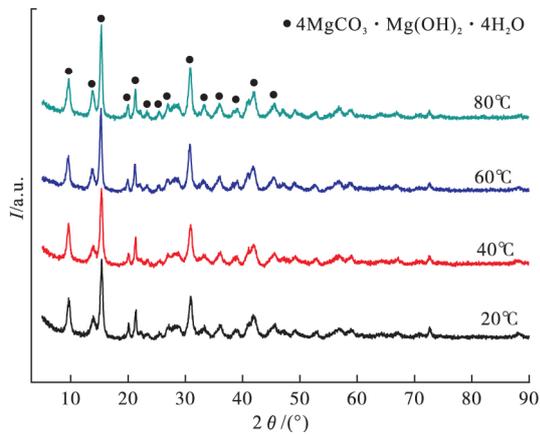


图6 不同温度酸浸所得热解产物的XRD图谱

由图6可知,所得热解产物的全部衍射峰均与碱式碳酸镁的标准特征峰对应,基底平滑,无其它杂峰,表明产物均为纯度和结晶度较高的碱式碳酸镁。由此可得出:酸浸温度对最终热解产物的物相组成没有影响,也仅影响产物收率。考虑到温度过高,对能耗和设备要求高,因此选择适宜的酸浸温度为60℃。

#### 2.4 酸浸时间对碱式碳酸镁收率的影响

固定酸浸温度60℃、固液比1:20、酸浸浓度1.0mol/L,改变酸浸时间20min、40min、60min、80min,考察酸浸时间对热解产物收率的影响,结果如图7所示。

观察图7发现,随着酸浸时间延长,产物的收率增加。这是由于盐酸溶解碳化残渣是一个由固相镁转变为液相镁的过程,时间越长,残渣溶解越

充分,当时间达到60min时,产物碱式碳酸镁的收率为54%,继续延长时间,收率增长幅度较小。结合实验现象可知,酸浸时间为60min时,碳化残渣已完全溶解。由此,选择适宜的酸浸时间为60min。

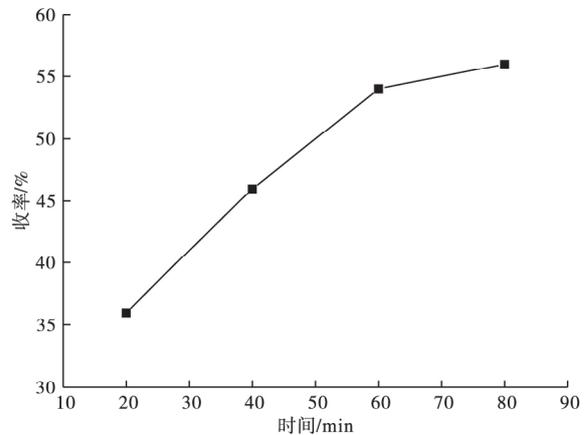


图7 酸浸时间对热解产物收率的影响

#### 2.5 固液比对碱式碳酸镁收率的影响

固定酸浸时间60min、酸浸温度60℃、酸浸浓度1.0mol/L,考察固液比(碳化残渣质量与盐酸体积之比)对碱式碳酸镁收率的影响,结果如图8所示。

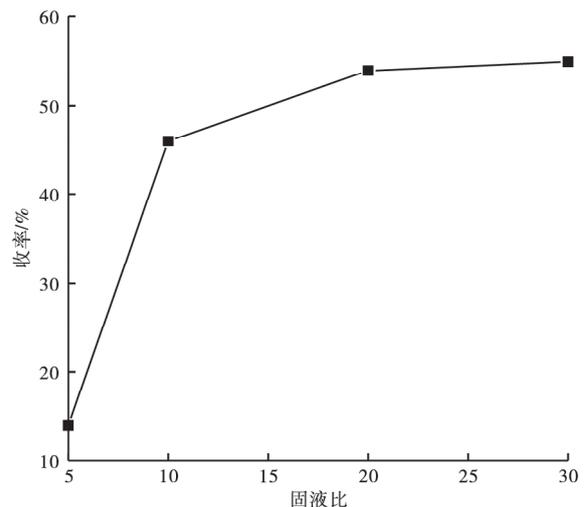


图8 固液比对碱式碳酸镁收率的影响

由图8可知,随着固液比增大,碱式碳酸镁收率增加,当固液比为1:20时,碱式碳酸镁的收率为54%;继续增大,收率增长趋于平稳。这是由于溶液量越大,残渣溶解越充分。实验过程中,固定碳

化残渣的质量,通过改变盐酸的体积调节固液比,固液比越大,需要配制的溶液量越多,而收率增长并不显著,本着节约环保的原则,选择适宜的固液比为 1:20。

## 2.6 热解产物性能表征

确定最佳酸浸工艺为:酸浸时间 60min、酸浸温度 60℃、盐酸浓度 1.0mol/L、固液比为 1:20,将酸浸后的滤液进行碱化、碳化、热解,并对所得产物进行 XRD 和 SEM 表征,如图 9 和图 10 所示。

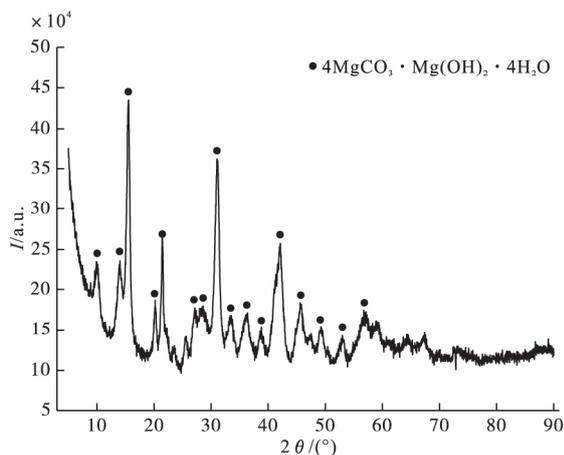


图 9 最佳条件下制备所得产物的 XRD 图谱

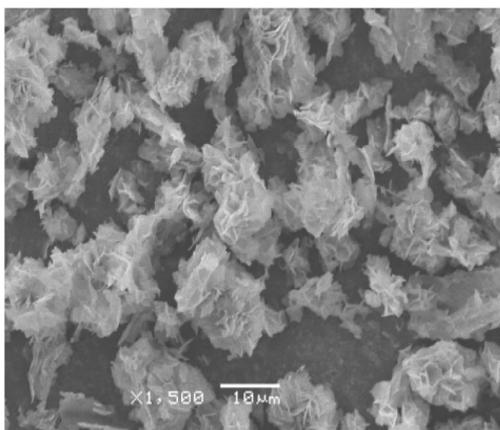


图 10 最佳条件下制备所得产物的 SEM 图

由图 9 可见,最佳酸浸条件下制备所得产物的全部衍射峰位置与碱式碳酸镁的标准图谱一致,峰基底平滑,无其它杂峰,说明最佳酸浸条件下制备所得碱式碳酸镁结晶良好、纯度较高。

观察图 10 发现,制备所得碱式碳酸镁是平均直径为 10 $\mu\text{m}$  的花状结构晶体,花状结构由片状叠加形成,片与片之间存在孔隙。

## 3 结论

(1) 菱镁矿碳化残渣最佳酸浸工艺为:盐酸浓度 1.0mol/L、酸浸温度 60℃、酸浸时间 60min、固液比为 1:20,在此条件下,所得碱式碳酸镁收率为 54%。

(2) 将最佳酸浸工艺下获得的滤液碱化、碳化,获得平均直径为 10 $\mu\text{m}$  的花状结构碱式碳酸镁晶体。

## 参考文献:

- [1] 闫平科,赵永帅,高玉娟,等.低品位菱镁矿水化试验研究[J].硅酸盐通报,2016,35(4):1096-1100.
- [2] 王余莲,印万忠,姚金,等.菱镁矿法合成微米三水碳酸镁晶须的研究[J].东北大学学报:自然科学版,2014,35(9):1335-1339.
- [3] 闫平科,卢智强,赵永帅,等.低品位菱镁矿加压碳化法提取实验研究[J].硅酸盐通报,2015,34(11):3372-3376.
- [4] 闫平科,张旭,赵永帅,等.氯化铵浸出低品位菱镁矿试验研究[J].非金属矿,2016,39(4):8-10,16.
- [5] CHEN J, HUANG Z L, CHEN C L, et al. Preparation and growth mechanism of plate-like basic magnesium carbonate by template-mediated/homogeneous precipitation method[J]. J Cent South Univ: Sci Technol( in Chinese), 2018, 25(4): 729-735.
- [6] 王余莲,印万忠,张夏翔,等.大长径比三水碳酸镁晶须的制备及晶体生长机理[J].硅酸盐学报,2018,46(7):938-945.
- [7] 王余莲,印万忠,张夏翔,等.三水碳酸镁法制备碱式碳酸镁过程研究[J].矿产保护与利用,2017(4):81-86.

(责任编辑:王子君)