

文章编号:1673-2812(2018)02-0192-06

制备高纯碱式碳酸镁和氧化镁的热解及煅烧条件

郑利娜^{1,2}, 谭永山³, 余红发^{2,3}

(1. 西安工程大学, 陕西 西安 710048; 2. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

3. 南京航空航天大学土木工程系, 江苏 南京 210016)

【摘要】 以内蒙古产白云石为原料, 通过加入有机添加剂而改进的碳化法制得精制重镁水, 在不同温度下热解得到高纯碱式碳酸镁, 进而于不同温度、不同时间下煅烧得到高纯氧化镁。研究了热解温度对高纯碱式碳酸镁纯度、物相和形貌的影响; 以及煅烧温度和时间的选择及其对高纯氧化镁物相和形貌的影响。结果表明, 重镁水热解温度为 95~100℃; 热解温度 > 70℃ 时, 碱式碳酸镁物相为 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 随着热解温度的升高, 碱式碳酸镁晶体形貌从板条状逐渐转变为球状。

【关键词】 白云石; 热解; 煅烧; 高纯碱式碳酸镁; 高纯氧化镁

中图分类号: TQ132.2 文献标识码: A DOI: 10.14136/j.cnki.issn 1673-2812.2018.02.004

Pyrolyzation and Calcination Conditions in Preparation of High-purity Basic Magnesium Carbonate and Magnesium Oxide

ZHENG Lina^{1,2}, TAN Yongshan³, YU Hongfa^{2,3}

(1. XI'AN Polytechnic University, XI'AN 710048, China; 2. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 3. Department of Civil Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

【Abstract】 Fine emulsion of magnesium was prepared by modified carbonation method with organic additive, for which dolomite produced from Inner Mongolia as the raw material. Then, Fine emulsion of magnesium was pyrolysed at different temperature to synthesize high-purity basic magnesium carbonate, which was calcinated to prepare high-purity magnesium oxide at diverse temperature and time. Prepared samples were characterized by ICP spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, respectively. Influences of pyrolyzation temperature as well as the calcination temperature and time on the purity, phase and feature of the product were well studied. Results indicate that the pyrolyzation temperature is 95~100℃. Phase of magnesium carbonate is $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at the temperatures higher than 70℃. And as the temperature increase, the morphology of magnesium carbonate is altered gradually from lath to sphere. Calcination temperature and time of high-purity basic magnesium carbonate are 450℃ and 45~60min, respectively.

【Key words】 dolomite; pyrolyzation; calcination; high-purity basic magnesium carbonate; high-purity magnesium oxide

1 引言

制备高纯碱式碳酸镁和氧化镁的最常用工艺是白云石碳化法^[1-4], 其中重镁水热解和碱式碳酸镁煅烧都

是关键步骤。由于热解过程为吸热过程, 高温下粒子的热运动使晶粒相互碰撞, 而热解温度不同时, 晶体发生的塑性形变程度不同, 会对晶体的形貌和微粒尺寸产生很大影响^[5], 同时还会影响镁回收率^[6-10]。提高热解温度有利于提高镁收率, 且使碱式碳酸镁晶体的

收稿日期: 2016-08-16; 修订日期: 2016-12-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276264); 中国科学院“百人计划”资助项目(B0210)

作者简介: 郑利娜(1988-), 女, 博士研究生, 主要从事无机金属材料研究。E-mail: zhenglina623@126.com。

形貌由针棒状转向片状^[11]。另一方面,温度过高会使热解时间过短,导致针状碳酸镁转型不彻底,所得产品粒径不均,为针棒状碳酸镁和片状碱式碳酸镁的混合物。而热解温度过低会导致热解时间增长,能耗增大。所以,控制合适的热解温度十分重要。

另外,煅烧温度与煅烧时间对 MgO 的活性和产率具有重要影响。为此,本文以白云石为原料,采用改进碳化法制得重镁水,再控制条件经过热解和煅烧步骤制备出高纯碱式碳酸镁和氧化镁,并研究了热解和煅烧条件的选择及其对高纯碱式碳酸镁和氧化镁的纯度、物相和形貌的影响。

2 实验部分

2.1 原料及仪器

2.1.1 原料 实验用原料为:产自内蒙古旗下营白云石,成分见表 1。

表 1 白云石化学组成

Table 1 Basic composition of dolomite				
Oxide	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
Mass fraction/ %	20.96	30.66	0.30	0.80

2.1.2 仪器设备 X-pert PRO X 射线衍射能谱仪、ICP-原子吸收仪(ICAP 6500 DUO)、扫描电子显微镜(SEM JSM-5610LV)、马弗炉(SRJX-8-13)、普通烘箱。

2.2 实验过程

2.2.1 热解重镁水制备高纯碱式碳酸镁 取一定量白云石料破碎至 2~5cm,在高温管式炉中 950℃煅烧 2 h,得到煅白;加入 500mL 水,在一定温度和时间下熔化后得精镁乳液;通入 CO₂ 碳化,同时加入添加剂至碳化完全,过滤后得精制重镁水。分别控制温度为 50、60、70、80、90 及 95~100℃进行热解,得到高纯碱式碳酸镁。研究热解温度对碱式碳酸镁纯度、物相和形貌的影响。

2.2.2 煅烧碱式碳酸镁制备氧化镁 在 450℃和 500℃于马弗炉中分别煅烧碱式碳酸镁 30、45、60、90 及 120min,得到高纯氧化镁。研究煅烧温度和时间对氧化镁物相和形貌的影响。

3 结果与讨论

3.1 热解温度对碱式碳酸镁纯度、物相和形貌的影响

3.1.1 热解温度对碱式碳酸镁纯度的影响 表 2 为不同温度热解得到的碱式碳酸镁的含量分析。由表 2 可知:重镁水在 50℃已部分分解生成沉淀析出,但样品中的氧化镁含量过低。随着温度的升高,样品中的

表 2 不同温度热解所得碱式碳酸镁成分分析

Table 2 Components of basic magnesium carbonate				
Entry	Temperature /℃	Analysis results/ %		
		MgO	CaO	Fe
1	50	37.44	0.24	0.058
2	60	39.97	0.47	0.050
3	70	41.61	0.40	0.055
4	80	41.81	0.25	0.039
5	90	42.17	0.41	0.009
6	95~100	46.33	0.22	0.007

氧化镁含量逐渐增大,在 95~100℃热解得到的产品,其化学成分总体指标达到标准^[12]中的优等品要求。所以热解温度选择在 95~100℃。

3.1.2 热解温度对碱式碳酸镁物相的影响 图 1 为不同温度热解得到的碱式碳酸镁的 XRD 对比谱图。由图 1(a)可知,50℃热解时,得到的是 MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O,95~100℃时得到 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O,60℃时则得到两者的混合物。由图 1(b)可知,温度高于 70℃后,热解温度对物相的影响不甚明显,产物都是 4MgCO₃·MgCO₃·4H₂O。

3.1.3 热解温度对碱式碳酸镁微观形貌的影响

图 2 和图 3 为不同温度热解得到的碱式碳酸镁样品在不同放大倍数下的 SEM 形貌图。

由图 2 可知,在 50℃热解得到的碱式碳酸镁晶体呈长短不一的板条状团簇,随着温度的升高,晶体逐渐由条状聚集到一起成为长短不一的圆棒状,圆棒长度变短再形成球状,95℃时,球状晶体分布更加均匀。

由图 3 可知,50℃时,板条状团簇由一层一层的薄片堆积而成。60℃时,板条状逐渐转化为圆棒状。70℃时,长度不同的圆棒表面出现较为清晰的片状晶体。温度高于 80℃时,片状晶体越来越多,一层一层均匀叠加团聚形成球状且形似玫瑰花瓣。

这说明,随着热解温度的升高,碱式碳酸镁晶体形貌从板条状到棒状,再逐渐团聚为球状。

3.2 煅烧条件的选择

3.2.1 煅烧时间和煅烧温度对失重率的影响

图 4 分别是 450℃和 500℃下煅烧不同时间得到高纯氧化镁时,煅烧时间对失重率的影响曲线。由图可知,450℃煅烧时,随着时间的增加,失重率先逐渐增大,在 60min 后则基本平稳,失重率达到 54.2%,表明煅烧 60min 就可保证反应完全进行。500℃煅烧时,随着时间增加,失重率在 53.0~53.4%之间,略有增大。表明此温度下时间对煅烧反应的影响不甚明显,同时煅烧温度升高会使能耗增加。另外根据碱式碳酸镁的热重分析可知,在 417.1℃时已经分解完全,失重率为 53.2%,说明在 450℃下煅烧 45~60min 就能保证反应完全,同时节省能耗。所以,选择煅烧温度为

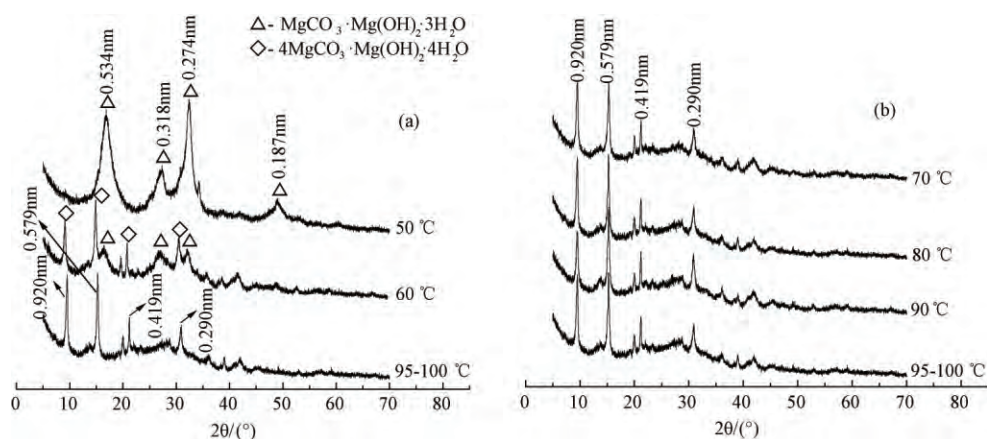


图1 不同热解温度下得到的碱式碳酸镁的 XRD 谱图对比 (a)、(b)两图分别表示不同热解温度与 95~100℃下物相的对比。

Fig. 1 XRD patterns of basic magnesium carbonate at different pyrolysis temperature

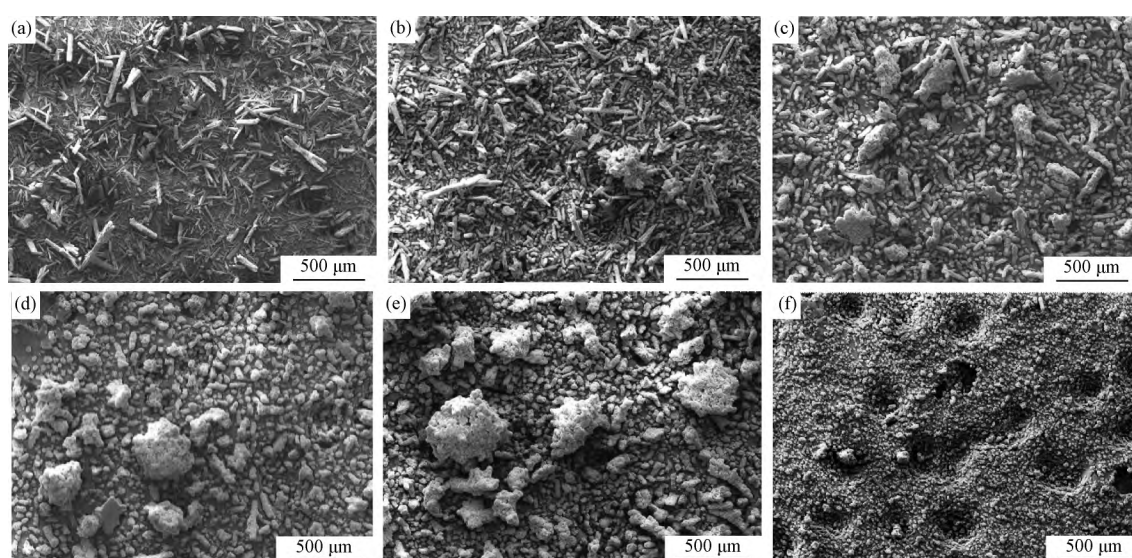


图2 不同热解温度下得到的碱式碳酸镁的低放大倍数 SEM 形貌图 (a) 50℃; (b) 60℃; (c) 70℃; (d) 80℃; (e) 90℃; (f) 95~100℃

Fig. 2 Low magnification SEM pictures of basic magnesium carbonate at different pyrolysis temperature

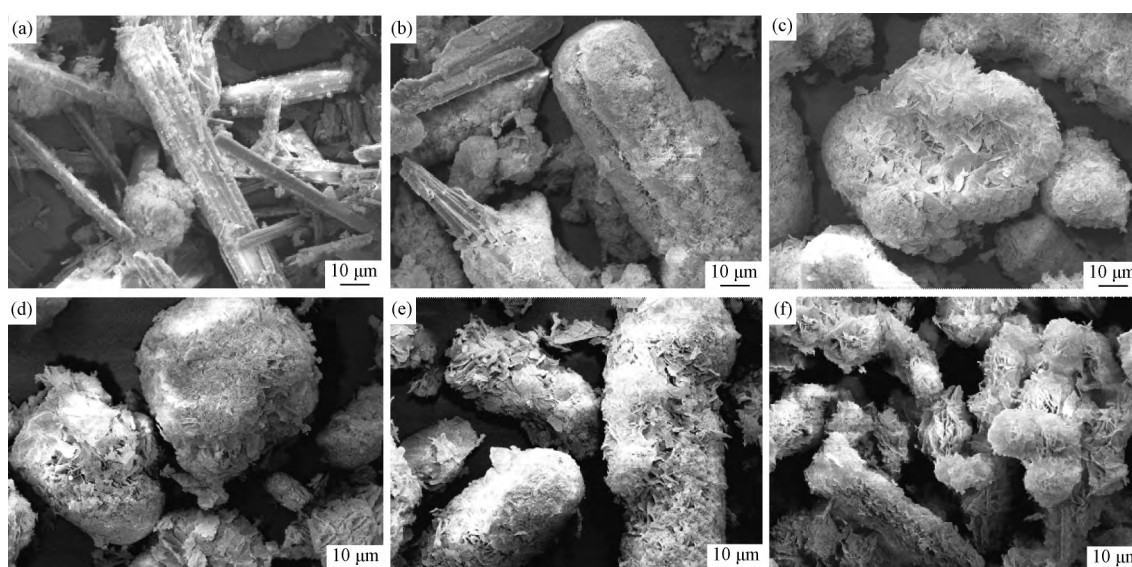


图3 不同热解温度下得到的碱式碳酸镁的高放大倍数 SEM 形貌图 (a) 50℃; (b) 60℃; (c) 70℃; (d) 80℃; (e) 90℃; (f) 95~100℃

Fig. 3 High magnification SEM pictures of basic magnesium carbonate at different pyrolysis temperature

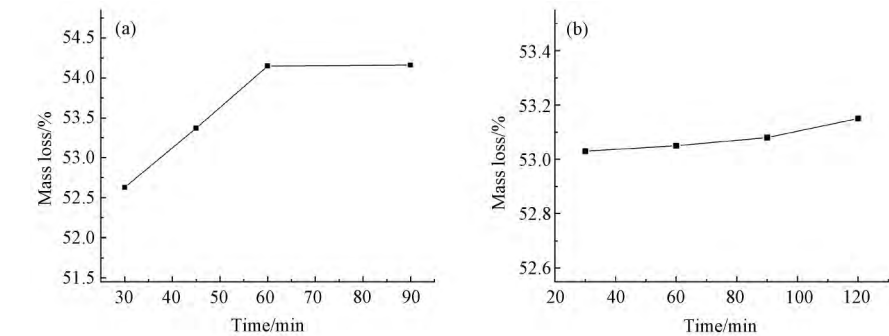


图 4 煅烧时间和温度对失重率的影响 (a) 450℃; (b) 500℃

Fig. 4 Effects of calcinations time and temperature on mass loss. (a) 450℃; (b) 500℃

450℃,煅烧时间为 45~60min。

3. 2. 2 煅烧时间和煅烧温度对氧化镁物相的影响

图 5 是 450℃和 500℃下不同煅烧时间得到的氧化镁的 XRD 谱及其特征衍射峰的比较。由图 5(a)可知,随着煅烧时间的增加,衍射峰强度更大、峰更加尖锐,说明

结晶度更高。同时,由图 5(b)可知,煅烧时间为 30min、90min 时得到的氧化镁晶体结晶度高于 60min、120min 下煅烧得到的晶体。比较两图可得,在 450℃下煅烧 60min 得到的氧化镁样品衍射峰强度和尖锐程度是最强的,所以煅烧温度可选为 450℃,时间为 60min。

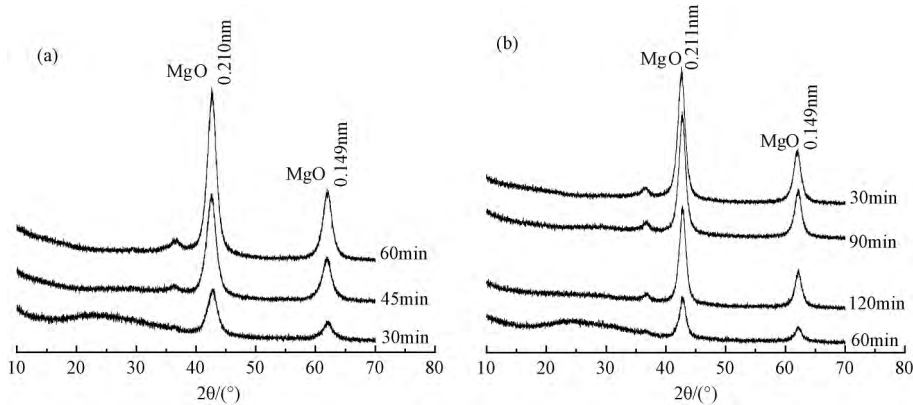


图 5 不同煅烧温度和煅烧时间下得到的氧化镁的 XRD 谱图对比 (a) 450℃; (b) 500℃

Fig. 5 XRD patterns of MgO at different calcinations temperature and time (a) 450℃; (b) 500℃

3. 2. 3 煅烧时间和煅烧温度对氧化镁微观形貌的影响

图 6 是不同煅烧温度和煅烧时间下得到的氧化镁的 SEM 微观形貌图。由图可看出,氧化镁晶体呈片层组成的玫瑰花瓣形状。在 450℃煅烧 30min 时,晶体的片层玫瑰花状特征不太明显,可能是由于煅烧程度不够所致。说明在此实验条件下煅烧温度和煅烧时间对形貌的影响甚小。

3. 3 高纯碱式碳酸镁和氧化镁的化学成分、物相组成和微观形貌表征

3. 3. 1 高纯碱式碳酸镁和氧化镁的化学成分 选择热解温度 95~100℃、碱式碳酸镁煅烧温度 450℃、煅烧时间 45~60min 进行实验,制得高纯碱式碳酸镁和氧化镁,表 3 是这两种样品的化学成分,其中(a)为碱式碳酸镁,(b)为氧化镁。结果表明,产品纯度均符合标准^[12]要求。

3. 3. 2 高纯碱式碳酸镁和氧化镁的 XRD 谱图

图 7 为高纯碱式碳酸镁和氧化镁的 XRD 谱图。与标

表 3 不同条件下制得的样品成分

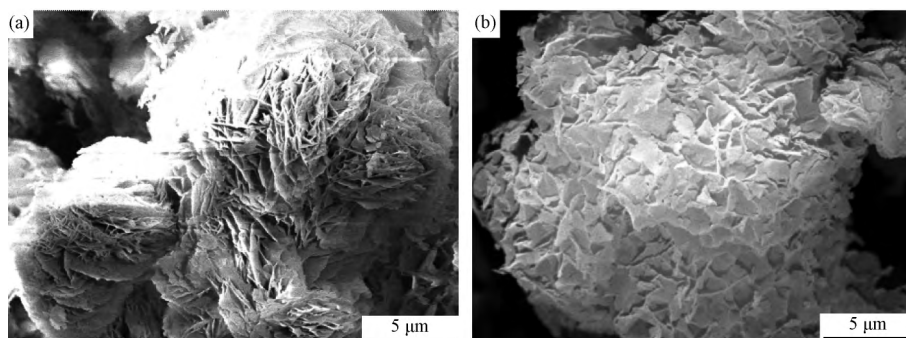
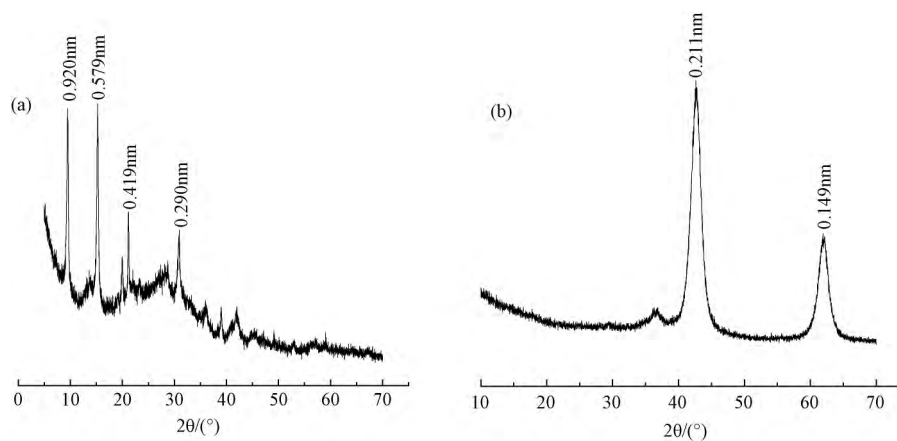
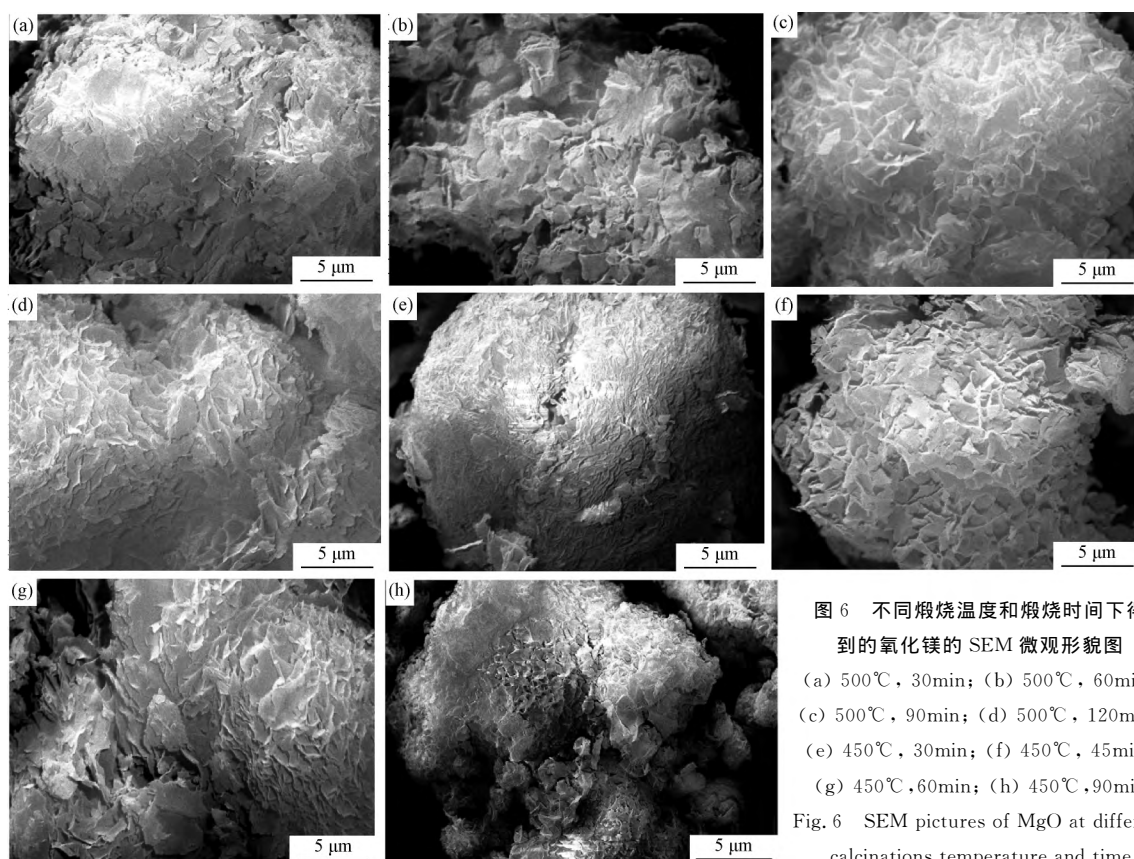
Table 3 Content of basic magnesium carbonate and magnesium oxide

(a)		Components/%		
Samples		MgO	CaO	Fe
4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·4H ₂ O	1#	43.17	0.43	0.0080
	2#	42.93	0.51	0.0075
	3#	43.48	0.48	0.0079
	Average	43.19	0.47	0.0078
MgO	1#	99.10	0.19	0.030
	2#	99.80	0.17	0.028
	3#	99.65	0.18	0.039
	Average	99.52	0.18	0.032

准谱图对比,可知碱式碳酸镁为 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O。

3. 3. 3 高纯碱式碳酸镁和氧化镁的 SEM 形貌图

图 8 为高纯碱式碳酸镁和氧化镁的 SEM 形貌图。碱式碳酸镁晶体是由一层一层的片状晶体均匀叠加



团聚在一起形成的球状。氧化镁晶体呈片层组成的玫瑰花瓣形状。

4 结 论

1. 经优选确定了重镁水的热解温度为 95 ~ 100℃, 得到高纯碱式碳酸镁, 它的组成为 MgO : 43.19%, CaO : 0.47%, Fe : 0.0078%。

2. 随着温度的升高, 重镁水的热解经历了一个物相变化的过程, 当热解温度高于 70℃ 时, 能得到 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。且随着热解温度的升高, 碱式碳酸镁晶体形貌由板条状逐渐团聚为球状。

3. 确定了煅烧碱式碳酸镁制备氧化镁的适宜条件: 煅烧温度 450℃, 煅烧时间 45 ~ 60min, 得到的氧化镁组成为: MgO : 99.52%, CaO : 0.18%, Fe : 0.032%。

4. 最优条件下制备的高纯碱式碳酸镁, 经 XRD 检测, 其分子式为 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 经 SEM 检测, 碱式碳酸镁晶体是由一层一层的片状晶体均匀叠加团聚在一起形成的球状。氧化镁晶体呈片层组成的玫瑰花瓣形状。

参 考 文 献

- [1] 陈侠, 冯伟, 贾久臣, 朱华兵, 齐永新, 陈丽芳. 白云灰乳碳酸化工艺研究[J]. 无机盐工业, 2013, 45(9): 21~23.
- [2] 张胜男. 由白云石制备轻质碳酸钙和氧化镁的工艺条件研究[D]. 合肥工业大学硕士学位论文, 杨保俊, 合肥, 2015. 3.
- [3] 欧龙. 轻烧白云石制备氧化镁[D]. 北京化工大学硕士学位论文, 刘家祥, 北京, 北京化工大学, 2015. 5.
- [4] 胡庆福, 刘宝树, 宋丽英. 白云石碳化法生产轻质碳酸镁新工艺[J]. 非金属矿, 2004, 27(3): 33~35.
- [5] 张黎黎. 轻烧白云石粉料碳化法制备轻质碳酸镁[D]. 北京化工大学硕士学位论文, 刘家祥, 北京, 北京化工大学, 2008. 5.
- [6] 夏勇亮, 刘家祥, 欧龙, 李俊善. 用重镁水添加草酸钠制备高纯球形氧化镁[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(05): 650~655.
- [7] 陈侠, 于博, 周秀云, 马俊涛. 重镁水热解工艺研究[J]. 盐业与化工, 2012, 41(6): 77~80.
- [8] 于博. 重镁水热解过程实验研究[D]. 天津科技大学硕士学位论文, 陈侠, 天津, 天津科技大学, 2012. 5.
- [9] 郭小水, 刘家祥, 李敏, 饶发明. 重镁水添加乙醇热解制备高纯氧化镁[J]. 有色金属, 2009, 61(1): 12~14.
- [10] 杨雪梅, 胡珊, 文渊, 郑谦, 周美珍. 利用硼泥制备氧化镁的条件[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(5): 727~731.
- [11] 朱国才, 孟广洲, 原绍刚. 碱式碳酸镁的形成过程及氧化镁含量控制[J]. 非金属矿, 2002, 25(3): 16~18.
- [12] 工业水合碱式碳酸镁[S]. HG/T 2959~2010.
- [23] Wu Z, Hao X, Liu X, Meng J. Structures and Elastic Properties of OsN_2 Investigated *via* First-principles Density Functional Calculations[J]. Physical Review B, 2007, 75: 054115.
- [24] Milman V, Warren M C. Elasticity of Hexagonal BeO [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2001, 13: 241~251.
- [25] Nakajima A, Yoshihara A, Ishigame M. Defect-induced Raman-spectra in Doped CeO_2 [J]. Physical Review B, 1994, 50: 13297~13307.
- [26] Clausen K, Hayes W, Macdonald J E, et al. Inelastic Neutron-scattering Investigation of the Lattice-dynamics of ThO_2 and CeO_2 [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1987, 83: 1109~1112.
- [27] Tian D, Zeng C, Wang H, et al. Performance of cubic ZrO_2 Doped CeO_2 : First-principles Investigation on Elastic, Electronic and Optical Properties of $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 671: 208~219.
- [28] Sun L L, Cheng Y, Ji G F. Elastic and Optical Properties of CeO_2 *via* First-principles Calculations[J]. Journal of Atomic and Molecular Sciences, 2010, 1: 143~151.
- [29] Guo L, Zhang S T, Feng W J, Hu G, Li W P. A First-principles Study on the Structural, Elastic, Electronic, Optical, Lattice Dynamical, and Thermodynamic Properties of Zinc-blende CdX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 579: 583~593.
- [30] Pugh S F. Relations between the Elastic Moduli and the Plastic Properties of Polycrystalline Pure Metals [J]. Philosophical Magazine, 1954, 45: 823~843.
- [31] Hisashige T, Yamamura Y, Tsuji T. Thermal Expansion and Debye Temperature of rare Earth-doped Ceria[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 408: 1153~1156.
- [32] Kanchana V, Vaitheeswaran G, et al. First-principles study of elastic Properties of CeO_2 , ThO_2 and PoO_2 [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2006, 18: 9615~9624.
- [33] Anderson O L. A Simplified Method for Calculating Debye Temperature from Elastic Constants[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24: 909~917.
- [34] Wuilloud E, Delley B, Schneider W, Baer Y. Spectroscopic Evidence for Localized and Extended *f*-symmetry States in CeO_2 [J]. Physical Review Letters, 1984, 53: 202~205.
- [35] Segall M D, Pickard C J, Shah R, Payne M C. Population Analysis in Plane Wave Electronic Structure Calculations[J]. Molecular Physics, 1996, 89: 571~577.
- [36] Aspnes D E, Studna A A. Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV[J]. Physical Review B, 1983, 27: 985~1009.
- [37] Guo L, Hu G, Feng W J, Zhang S T. Structural, Elastic, Electronic and Optical Properties of Zinc-blende MTe ($\text{M} = \text{Zn}/\text{Mg}$) [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2013, 29: 929~936.
- [38] Odonnell M, et al. Kramers-kronig Relationship Between Ultrasonic-attenuation and Phase-velocity [J]. Journal of the Acoustical Society of America, 1981, 69: 696~701.
- [39] Niwano M, Sato S, Koide T, et al. Optical-properties of CeO_2 Crystal in the Photon Energy-range of 2.5~40 eV[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1988, 57: 1489~1496.

(上接第 191 页)