文章编号：1004-0609(2008)S1-0230-06

$MgCO_3·3H_2O$ 晶体生长及晶形的影响因素

程文婷，李志宝，柯家骏

(中国科学院 过程工程研究所 绿色过程工程实验室，北京 100080)

摘 要：提出一种新的反应结晶过程，即采用 Na_2CO_3 溶液为沉淀剂，选择合适条件与 $MgCl_2$ 溶液进行均相(不加晶种)结晶反应，实现从卤水中沉淀镁，制得 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体。研究温度、反应液初始浓度及滴加速率对 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体生长及晶形的影响，采用 XRD 和 SEM 对得到的晶体进行表征。结果表明：$MgCO_3·3H_2O$ 晶体的收率为 98.1%，纯度为 99.9%，所得到的晶体为 $MgCO_3·3H_2O$，且温度、反应液初始浓度及滴加速率对 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体的生长、形态及颗粒大小都有着显著的影响。

关键词：$MgCO_3·3H_2O$；晶体生长；沉淀剂

中图分类号：TQ 132.2 **文献标识码**：A

Effect factors of crystal growth and morphology of $MgCO_3·3H_2O$

CHENG Wen-ting, LI Zhi-bao, KE Jia-jun

(Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: $MgCO_3·3H_2O$ was selected as target precipitate in extraction of magnesium from brine due to its good filtration properties and its excellent dewatering characteristics. A novel homogeneous (unseeded) precipitation of $MgCO_3·3H_2O$ by the reaction of $MgCl_2$ with Na_2CO_3 in supersaturated solutions was investigated for the precipitation of magnesium from brine. The factors influenced the crystal growth and morphology of $MgCO_3·3H_2O$, such as reaction temperature, initial concentration and titration speed were studied. The results show that the yield of $MgCO_3·3H_2O$ is 98.1% and the purity of $MgCO_3·3H_2O$ is 99.91%. $MgCO_3·3H_2O$ as prepared were characterized by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM). The results show that the product is club-shaped $MgCO_3·3H_2O$ and the temperature, initial concentration and titration speed all have significant effect on the crystal growth, crystal morphology and particle size distribution.

Key words: $MgCO_3·3H_2O$; crystal growth; precipitate

盐湖卤水中含有大量的化合物[1]，例如 $MgCl_2$、NaCl、KCl、LiCl 以及其它一些氯化物。$MgCl_2$ 在工业上有着广泛的应用，它是生产 MgO、$Mg(OH)_2$ 和金属镁的原材料。青海钾肥各厂每年总共排出的水氯镁石($MgCl_2$)达 2000 万 t，这不仅造成镁资源的巨大浪费，还给盐湖的生态平衡造成了严重破坏。1 000 L $MgCl_2$ 饱和卤水能生产 107 kg 金属镁。因此，从卤水中提取镁已经成为生产金属镁的一个重要途径。国内外研究从卤水中提取镁的主要方法为[2−6]：沉淀法、溶剂萃取法、离子筛吸附法和煅烧法等。一种镁化合物——$MgCO_3·3H_2O$[7](nesquehonite)因其具有良好的过滤性和脱水性，被选作从卤水中沉淀镁的最终沉淀物。本文作者提出一种新的反应结晶过程，即以 Na_2CO_3 溶液为沉淀剂与 $MgCl_2$ 溶液反应，控制反应条件选择性地生成 $MgCO_3·3H_2O$ 结晶沉淀。$MgCO_3·3H_2O$ 在较高温度的情况下很容易转化为碱式碳酸镁

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613501)
通讯作者：李志宝，研究员，博士；电话：010-62551557；E-mail: zhibaoli@home.ipe.ac.cn

$(Mg_5(CO_3)_4(OH)_2·4H_2O)$[8]。碱式碳酸镁作为一种重要的无机化工产品，应用前景十分广阔[9]。$MgCO_3·3H_2O$ 还可作为制备高纯 MgO 的原料[10−12]。

针对镁的沉淀，国内外已经做了大量的研究工作，提出了不同的工艺路线。例如 MITSUHASHI 等[13]利用 CO_2 的碳酸化作用与 $Mg(OH)_2$ 水溶液反应生成针状的 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体。KLOPROGGE 等[14]指出反应温度、搅拌时间和陈化时间等反应条件影响 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体的生长，可得到两种不同形态的 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体，一种为多层的薄片状，另一种为形态规则的针状。ZHANG 等[15−16]利用 K_2CO_3 溶液与 $Mg(NO_3)_2$ 溶液反应，指出反应温度和 pH 值对晶体的生长有很大影响，得到了不同形状的 $MgCO_3·xH_2O$ 晶体和 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2·4H_2O$ 晶体。WANG 等[8]将 $(NH_4)_2CO_3$ 溶液滴加到相同浓度的 $MgCl_2$ 溶液中，系统研究了反应温度、反应液初始浓度、滴加速率和陈化时间对所得晶体 $MgCO_3·3H_2O$ 晶形的影响。本文作者研究了温度、反应液初始浓度及 Na_2CO_3 溶液的滴加速率对 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体生长及其晶形的影响，制备出晶形良好的针状 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体，为沉淀镁的工作打下了基础。

1　实验

1.1　实验原料

无水 Na_2CO_3，分析纯，含量不小于 98%(北京北化精细化学品有限责任公司)；$MgCl_2·6H_2O$，分析纯，含量不小于 99.8%(北京北化精细化学品有限责任公司)；去离子二次蒸馏水(电导率小于 0.1 μS/cm)。

1.2　实验方法

用天平称取一定质量配比的无水 Na_2CO_3 和 $MgCl_2·6H_2O$，分别加蒸馏水后配置成相同浓度的 Na_2CO_3 溶液和 $MgCl_2$ 溶液。取配好的 $MgCl_2$ 溶液 200 mL 置于体积为 500 mL 的三口烧瓶中，三口烧瓶置于水槽中，将嵌入式加热器打开，升温至反应温度。取 Na_2CO_3 溶液 200 mL，加热至反应温度后置于恒压漏斗中。将搅拌器调到一定转速，在搅拌的同时调节恒压漏斗的活塞，将 Na_2CO_3 溶液以一定的速率滴入到 $MgCl_2$ 溶液中。滴加完毕后继续搅拌进行陈化，大约 3 h 后将母液过滤并将滤饼用蒸馏水洗涤 3 次。最后将洗涤后的滤饼放入 323 K 烘箱干燥 10 h 后取出，即得晶体。

1.3　实验装置

本实验装置图如图 1 所示。

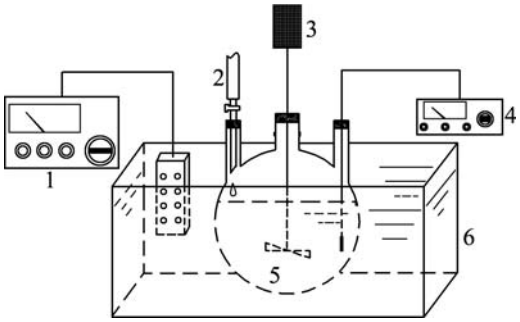

图 1　结晶装置图

Fig.1　Schematic diagram of experimental set-up used in precipitation process: 1—Thermostatic heater; 2—Standardized burette; 3—Stirrer; 4—pH meter; 5—Three-necked flask; 6—Sink

2　结果与讨论

2.1　反应条件对晶体生长及晶形的影响

2.1.1　反应温度对晶体生长的影响

取初始浓度为 0.1 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液与 $MgCl_2$ 溶液各 200 mL，分别在 283.2、293.2、303.2 和 313.2 K 的温度条件下进行反应。在 Na_2CO_3 溶液滴加到 $MgCl_2$ 溶液的反应过程中，每隔一段时间用移液管取一定体积的反应液，过滤后用一定浓度的 EDTA 标准溶液滴定其中的 Mg^{2+}含量，结果如图 2 所示。由图 2 可看出，随着温度的升高，最终溶液中 $c(Mg^{2+})$降低，达到恒定所需的时间减少；在滴加时间相同的条件下，313.2 K 时，溶液中 $c(Mg^{2+})$降低到最低。这是由于温度越高，反应速率越快，反应所需的时间越短，反应也就越完全。随着反应液初始浓度的升高，最终溶液中的 $c(Mg^{2+})$也相应升高。

2.1.2　反应温度对晶形的影响

对反应液初始浓度为 0.5 mol/L，反应温度分别为 283.2 和 313.2 K 反应条件下制得的晶体分别进行 SEM 分析，结果如图 3 所示。由图 3 可看出，$MgCO_3·3H_2O$ 晶体均为针状；在 313.2 K 时，晶体尺寸比较均一且表面光滑；在 283.2 K 时，晶体尺寸不规则，晶体表面附着一些微小的针状及片状颗粒。

2.1.3　反应液初始浓度对晶体生长的影响

取相同初始浓度的 Na_2CO_3 溶液与 $MgCl_2$ 溶液(0.1、0.5、1 mol/L)各 200 mL，在 313.2 K 的反应温度

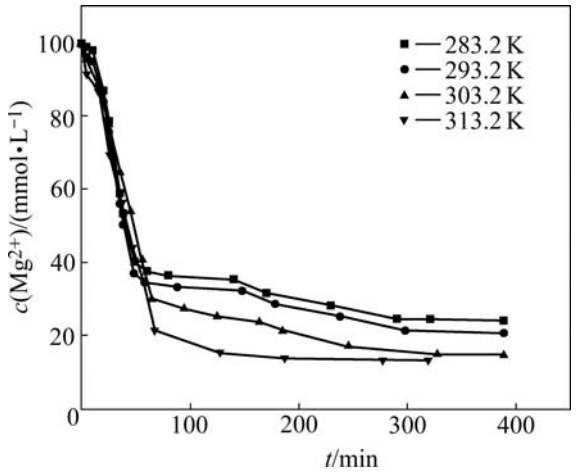

图 2 不同反应温度下 $c(Mg^{2+})$随时间的变化

Fig.2 Variety of $c(Mg^{2+})$ with time at different temperatures

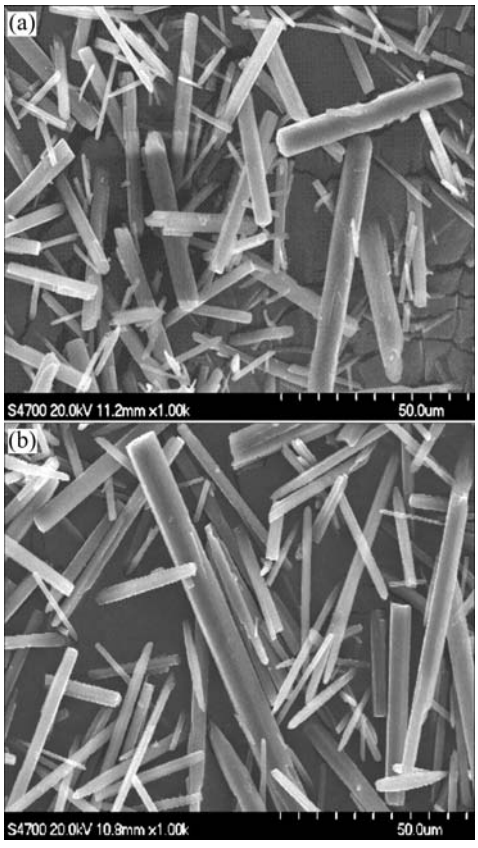

图 3 反应温度对 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 晶形的影响

Fig.3 Effects of different temperatures on morphology of $MgCO_3 \cdot 3H_2O$: (a) 283.2 K; (b) 313.2 K

条件下进行反应。分析测试方法同 2.1.1 节。结果如图 4 所示。由图 4 可看出，当反应液初始浓度为 0.5 mol/L 时，最终溶液中 $c(Mg^{2+})$降得最低，说明这时反应是最完全的。

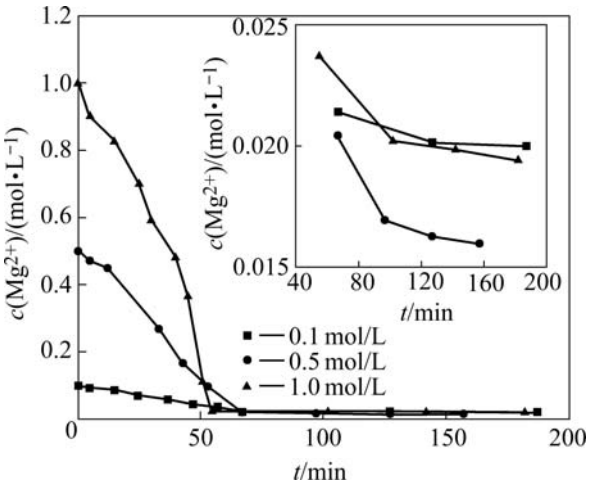

图 4 不同反应液初始浓度时 $c(Mg^{2+})$随时间的变化

Fig.4 Variety of $c(Mg^{2+})$ with time at different initial $MgCl_2$ concentrations

2.1.4 反应液初始浓度对晶形的影响

在 313.2 K 时，对不同反应液初始浓度(0.1、0.5、1 mol/L)下制得的 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 晶体进行 SEM 分析，结果如图 5 所示。由图 5 可看出，当反应液初始浓度为 0.1 mol/L 时，晶体尺寸不均一，且表面附着许多细小的不规则颗粒；当反应液初始浓度为 0.5 mol/L 时，晶体尺寸比较均一，且表面光滑；当反应液初始浓度为 1 mol/L 时，晶体尺寸也比较规则，但在晶体表面附着一些片状的细小颗粒。因此，选择反应液初始浓度为 0.5 mol/L 是比较合适的。

2.1.5 滴加速率对晶体生长的影响

在 313.2 K 时，取初始浓度为 0.5 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液与 $MgCl_2$ 溶液各 200 mL，将 Na_2CO_3 溶液分别以 1.4、3.3 和 6.7 mL/min 的速率滴加到 $MgCl_2$ 溶液中。分析测试方法同 2.1.1 节。结果如图 6 所示。由图 6 可看出，滴加速率越慢，最终溶液中 Mg^{2+}的浓度降得越低，反应越完全。

2.1.6 滴加速率对晶形的影响

在温度为 313.2 K，反应液初始浓度为 0.5 mol/L 时，对在不同 Na_2CO_3 溶液的滴加速率(1.4、3.3 和 6.7 mL/min)下制得的晶体进行 SEM 分析，结果如图 7 所示。由图 7 可看出，在滴加速率较慢的情况下，晶体为针状晶体，晶体表面光滑，晶体尺寸均匀；且随着滴加速率增大，晶体尺寸不断减小，且不均匀。

2.2 XRD 对晶体的表征

在 283.2、293.2、303.2 和 313.2 K 温度下对所得的晶体分别进行 XRD 分析，结果如图 8 所示。与

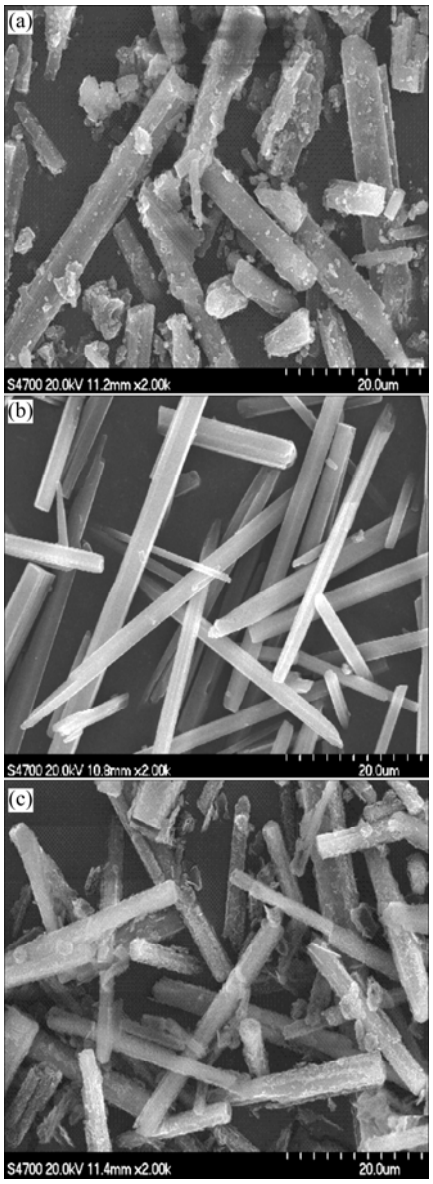

图 5　反应液初始浓度对 $MgCO_3·3H_2O$ 晶形的影响

Fig.5　Effects of initial $MgCl_2$ concentrations on morphology of $MgCO_3·3H_2O$: (a) 0.1 mol/L; (b) 0.5 mol/L; (c) 1 mol/L

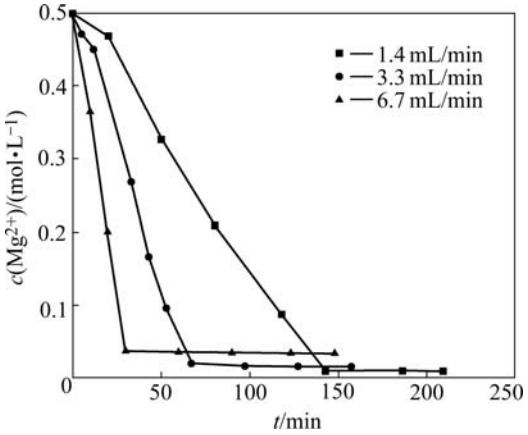

图 6　不同滴加速率下 $c(Mg^{2+})$随时间的变化

Fig.6　Variety of $c(Mg^{2+})$ with time at different titration speeds

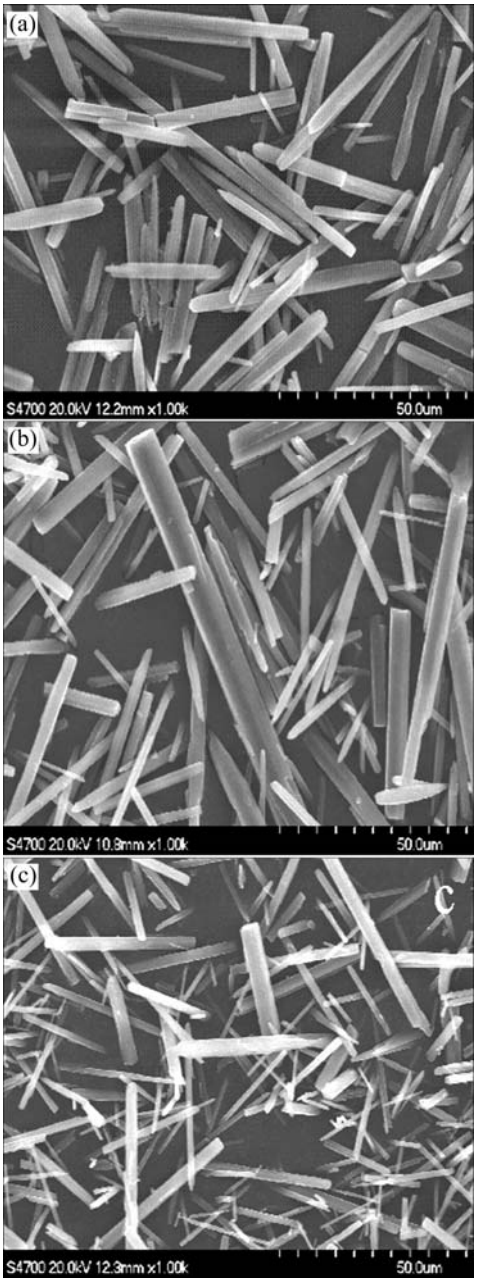

图 7　不同滴加速率对 $MgCO_3·3H_2O$ 晶型的影响

Fig.7　Effects of different titration speeds on morphology of $MgCO_3·3H_2O$: (a) 1.4 mL/min; (b) 3.3 mL/min; (c) 6.7 mL/min

GIESTER 等[17]报道的 $MgCO_3·3H_2O$(nesquehonite)的 XRD 谱比较可知，本研究在 283.2～313.2 K 范围内所得的晶体均为 $MgCO_3·3H_2O$。

2.3　反应过程中 pH 值的变化

反应过程中 pH 值随时间的变化曲线如图 9 所示。由图 9 可看出，在 *a* 点(*t*=26 min)，pH 值上升到 8.79 后又开始下降；在 *b* 点(*t*=45 min)，pH 值开始上升直到滴加过程结束，也就是 *c* 点，这是整个反应 pH 值的最高点；从 *c* 点开始一直到陈化结束，pH 值略微下

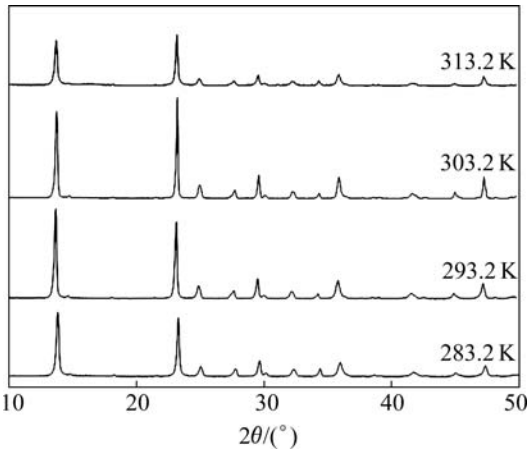

图 8 不同反应温度对 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体的影响

Fig.8 Effects of different temperatures on $MgCO_3·3H_2O$ crystals

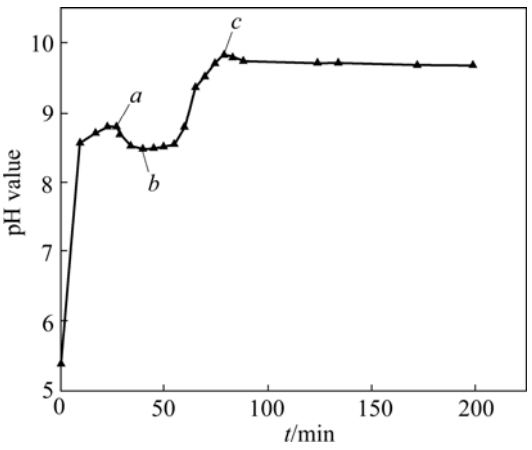

图 9 反应过程中 pH 值随时间的变化

Fig.9 Variety of pH values with time in reaction process

降，基本上稳定在 9.70 左右。

采用 Na_2CO_3 为沉淀剂与 $MgCl_2$ 反应，Na_2CO_3 为弱碱盐，在水中容易发生水解，生成 $NaHCO_3$：

$$CO_3^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HCO_3^- + OH^- \quad (1)$$

$MgCl_2$ 在溶液中电离产生 Mg^{2+}与 Cl^-，Mg^{2+}进一步与 HCO_3^- 反产生成 $MgCO_3·3H_2O$ 沉淀：

$$Mg^{2+} + HCO_3^- + 3H_2O \Leftrightarrow MgCO_3 \cdot 3H_2O(s) + H^+ \quad (2)$$

在整个反应过程中，式(1)与(2)是同时进行的。开始滴加 Na_2CO_3 溶液时，CO_3^{2-} 水解产生 OH^-使得反应中的 pH 值突然上升，而式(2)中产生的 H^+很少，不足以影响反应的 pH 值；随着 Na_2CO_3 溶液的加入，式(2)反应平衡向右移动，所产生的 H^+不断增多，使得反应的 pH 值有所下降；继续加入 Na_2CO_3 溶液后，式(2)反应平衡继续向右移动，使得 pH 值继续上升，且上升到更高值；当滴加完毕后，式(1)达到平衡，不再产生 OH^-，因而，pH 值略微下降。

2.4 晶体纯度及产率的测定

晶体的纯度采用 EDTA 标准溶液滴定 Mg^{2+}含量的方法来测定。称取数克晶体加入过量稀盐酸溶解后，用已知浓度的 EDTA 标准溶液滴定 Mg^{2+}含量来计算晶体的纯度。

晶体产率的计算式为

$$\text{晶体产率}=\frac{c_2 - c_1}{c_2}\times 100\% \quad (3)$$

式中 c_1 为最终 Mg^{2+}的浓度；c_2 为溶液中初始 Mg^{2+}的浓度。

实验所得晶体纯度及产率如表 1 和 2 所列。由表 1 可看出，温度升高，晶体的纯度提高，最高纯度达 99.91%；且随着温度的升高，产率也相应提高，最高产率达到 98.1%；在同一温度下，反应液初始浓度为 0.5 mol/L 时，晶体的纯度相对较高。由表 2 可知，随着滴加速率的增大，晶体的纯度降低，且产率明显降低。

表 1 不同温度下晶体的纯度及产率

Table 1 Purity and yield of crystals synthesized at different temperatures

Initial concentration/ ($mol·L^{-1}$)	Titration speed/ ($mL·min^{-1}$)	Temperature/ K	Purity/ %	Yield/ %
0.1	3.33	283.2	99.31	75.9
		293.2	99.34	79.3
		303.2	99.82	85.4
		313.2	99.88	86.9
0.5	3.33	283.2	99.75	93.8
		293.2	99.65	94.9
		303.2	99.78	96.0
		313.2	99.89	96.8
1.0	3.33	283.2	99.33	97.0
		293.2	99.32	97.2
		303.2	99.78	97.5
		313.2	99.82	98.1

表 2　在不同滴加速率下晶体的纯度及产率

Table 2　Purity and yield of crystals synthesized at different titration speeds

Temperature/ K	Initial concentration/ ($mol·L^{-1}$)	Titration speed/ ($mL·min^{-1}$)	Purity/ %	Yield/ %
313.2	0.5	1.40	99.91	98.0
		3.33	99.89	96.8
		6.67	99.84	93.0

3　结论

1) 由晶体的 XRD 谱与标准谱对比可知，在 283～313 K 范围内均可制得 $MgCO_3·3H_2O$ 晶体。

2) 温度越高，$MgCO_3·3H_2O$ 结晶反应进行的越完全，相对反应所得晶体的纯度越高；反应物的初始浓度过高或者过低，都影响所得晶体的纯度；滴加速率越慢，反应进行得越完全。

3) 晶体为针状结晶，温度越高，晶体的晶形越规则，表面越光滑；反应物初始浓度过高或过低都影响晶体的晶形，当初始浓度为 0.5 mol/L 时，所得晶体的晶形最规则，表面也最光滑；滴加速率较低时，晶体尺寸较均一，表面较光滑。

REFERENCES

[1] 张彭熹, 张保珍, 唐　渊, 杨存道, 黄师强, 吴景泉. 中国盐湖自然资源及其开发利用[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 99−107.
ZHANG Peng-xi, ZHANG Bao-zhen, TANG Yuan, YANG Cun-dao, HUANG Shi-qiang, WU Jing-quan. Saline lake resources of China and its exploitation [M]. Beijing: Science Press, 1999: 99−107.

[2] JOSEPH R N, THEODORE E A. Extraction of lithium values from brines containing calcium salts in the presence of ammonia. US 3307922 [P]. 1967.

[3] MEHTA V C. Process for recovery lithium from salt brines. US 723962 [P]. 1988.

[4] PAUL M A, CHEN X D. Lithium extraction from multi-component mixture using supported liquid membrances [J]. Separation Science and Technology, 2000, 35(15): 2513−2533.

[5] HARBEN P, EDWARDS G. Salts of the Atacama [J]. Industrial Minerals, 1997, 358: 43−61.

[6] BUKOWSKY H, UHLEMANN E, STEINBORN D. The recovery of pure lithium chloride from “brines” containing higher contents of calcium chloride and magnesium chloride [J]. Hydrometallurgy, 1991, 27: 317−325.

[7] KONIGSBERGER E, KONIGSBERGER L C, GAMSJAGER H. Low-temperature thermodynamic model for the system Na_2CO_3-$MgCO_3$-$CaCO_3$-H_2O [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63: 3105−3119.

[8] WANG Yong, LI Zhi-bao. Controlled precipitation of nesquehonite ($MgCO_3·3H_2O$) by the reaction of $MgCl_2$ with $(NH_4)_2CO_3$ [J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310: 1220−1227.

[9] 袁春华, 李海民. 碱式碳酸镁的应用及合成方法[J]. 盐湖研究, 2005, 13: 40−44.
YUAN Chun-hua, LI Hai-ming. Study on synthetic methods and application of basic magnesium carbonate [J]. Journal of Salt Lake Research, 2005, 13: 40−44.

[10] WANG Xiao-li, XUE Dong-feng. Direct observation of the shape evolution of MgO whiskers in a solution system [J]. Materials Letters, 2006, 60: 3160−3164.

[11] YAN Cheng-lin, XUE Dong-feng. Novel self-assembled MgO nanosheet and its precursors [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109: 12358−12361.

[12] LANAS J, ALVAREZ J I. Dolomitic lime: Thermal decomposition of nesquehonite [J]. Thermochimica Acta, 2004, 421: 123−132.

[13] MITSUHASHI K, TAGAMI N, TANABE K, OHKUBO T, SAKAI H, KOISHI M, ABE M. Synthesis of microtubes with a surface of “House of Cards” structure via needlelike particles and control of their pore size [J]. Langmuir, 2005, 21: 3659−3663.

[14] KLOPROGGE J T, MARTENS W N, NOTHDURFT L, DUONG L V. Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite [J]. Journal of Materials Science Letters, 2003, 22(11): 825−829.

[15] ZHANG Zhi-ping, ZHENG Ya-jun, NI Yu-wen, LIU Zhong-min, CHEN Ji-ping, LIANG Xin-mao. Temperature-and pH-dependent morphology and FT-IR analysis of magnesium carbonate hydrates [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 12969−12973.

[16] ZHANG Zhi-ping, ZHENG Ya-jun, ZHANG Ji-xiu, ZHAN Qing, CHEN Ji-ping, LIU Zhong-min, LIANG Xin-mao. Synthesis and shape evolution of monodisperse basic magnesium carbonate microspheres [J]. Crystal Growth & Design, 2007, 7: 337−342.

[17] GIESTER G, LENGAUER C L, RIECK B. The crystal structure of nesquehonite, $MgCO_3·3H_2O$, from Lavrion, Greece [J]. Mineralogy and Petrology, 2000, 70: 153−163.

(编辑　李艳红)