

文章编号: 1004-0609(2004)10-1776-06

盐湖卤水氯化镁制取轻质氧化镁的工艺^①

徐 徽, 苏元智, 李新海, 陈启元, 邓新荣

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究了碳酸氢铵-氨水热解法制备轻质氧化镁的工艺条件, 考察了原料 Mg^{2+} 浓度、反应温度、 Mg^{2+} 与 NH_3 当量比、 NH_3 与 NH_4HCO_3 摩尔比和预氨化 pH 值对碱式碳酸镁的过滤性能、沉镁效率和碳酸氢铵消耗量的影响, 并探讨了煅烧温度、煅烧时间、升温速度对轻质氧化镁视比容的影响。最佳工艺参数为: 原料 Mg^{2+} 浓度 2.5 mol/L、反应温度 50 °C、当量比 115%、摩尔比 1.35、预氨化 pH 值 7.8~7.9、煅烧温度 800 °C、煅烧时间 60 min、升温速度 6 °C/min。在最佳工艺条件下, 沉镁效率为 82%, 生产 1 t 轻质氧化镁消耗碳酸氢铵量降到了 1.76 t 左右, 产品质量优于 HG1-324-77 特级标准。该工艺可作为开发盐湖卤水氯化镁资源的有效途径。

关键词: 水氯化镁; 碳酸氢铵; 氨水; 碱式碳酸镁; 轻质氧化镁

中图分类号: TQ 175

文献标识码: A

Technology of preparation for light magnesium oxide from bischofite

XU Hui, SU Yuan-zhi, LI Xin-hai, CHEN Qi-yuan, DENG Xin-rong

(College of Metallurgical Sciences and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The technological parameters of the productive process of light magnesium oxide by ammonium bicarbonate-ammonia pyrogenation technology had been studied. The effects of raw material Mg^{2+} concentration, reaction temperature, equivalent ratio, mol-ratio and aminated pH on the filtration capability of basic magnesium carbonate, yield of Mg^{2+} and the consumption of NH_4HCO_3 were investigated, and the effects of calcination temperature, time and rising speed of the temperature on the apparent gravity of light magnesium oxide were also investigated. The optimal technological parameters were: content of Mg^{2+} in raw material 2.5 mol/L, reaction temperature 50 °C, equivalent ratio 115%, mol-ratio 1.35, aminated pH 7.8~7.9, calcination temperature 800 °C, calcination time 60 min, rising speed of temperature 6 °C/min. Under the optimal technological parameters, the results achieve yield of Mg^{2+} about 82% and the consumption of NH_4HCO_3 for each ton light magnesium oxide reduces to 1.76 t in the process and the product has met the superfine-class standard of HG1-324-77. This process may be one of the effective routes to exploit the resources of saline bischofite.

Key words: bischofite; ammonium bicarbonate; ammonia; basic magnesium carbonate; light magnesium oxide

轻质氧化镁是一种重要的无机盐工业产品, 其主要特点是视比容大, 质轻而疏松, 主要用于耐火材料、金属镁提炼、纸浆、提铀、建筑材料等领域^[1]。此外, 在医药、食品、军工和电子行业也有

着广泛的用途^[1, 2]。目前, 国内轻质氧化镁生产方法占主导地位的是白云石碳化法, 但由于白云石为固体矿物, 杂质含量高, 因而产品质量不稳定, 且设备投资大, 严重影响了我国轻质氧化镁在国际市

① 基金项目: 青海省重大科技攻关招标项目(2002-G-101)

收稿日期: 2003-12-18; 修订日期: 2004-04-26

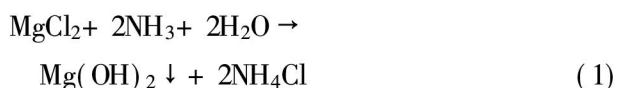
作者简介: 徐 徽(1963-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯作者: 徐 徽, 副教授; 电话: 0731-8876621(O), 0731-8837863(H)

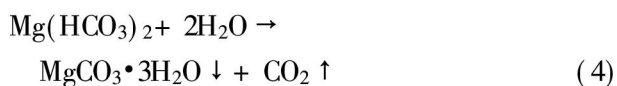
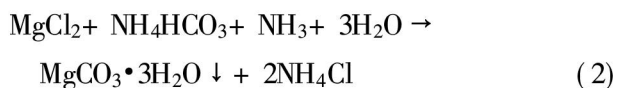
场上的竞争力^[3]。青海省察尔汗盐湖是我国最大的钾肥生产基地, 生产钾肥的同时排出大量老卤到盐田, 老卤经自然蒸发后, 每年产生数以千万吨计的水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 如不加以利用, 将给青海盐湖的生态造成严重破坏, 同时造成资源的严重浪费^[4]。本文作者探讨了以青海盐湖水氯镁石为原料制取轻质氧化镁的新途径。通过大量实验, 确立了水氯镁石碳酸氢铵-氨水热解法制备轻质氧化镁的新工艺, 在提高产品质量、降低碳酸氢铵的消耗等方面取得了显著的成果。

1 理论分析

首先在卤水中加入一定量氨水进行预氨化, 生成部分 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 即



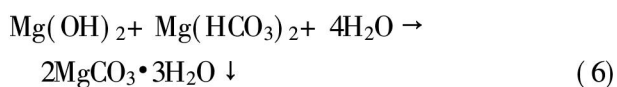
在通氨条件下加入固体碳酸氢铵, 发生下列反应:



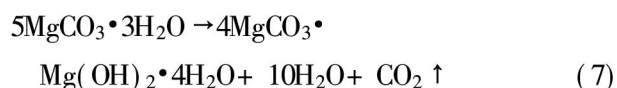
放出的 CO_2 将与生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应生成 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$:



体系中还存在如下反应^[5]:

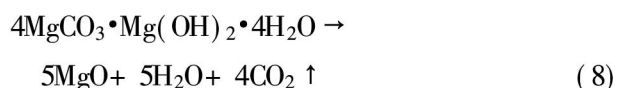


当反应温度超过 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 正碳酸镁 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 热解生成碱式碳酸镁^[5, 6]:



分解出的 CO_2 又会与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发生反应, 从而使 CO_2 的利用率大幅提高。

碱式碳酸镁在一定温度条件下煅烧, 即可制得轻质氧化镁:



2 实验

主要原材料为水氯镁石(取自青海省察尔汗盐

湖)、氨水和碳酸氢铵。

主要实验仪器为电热磁力搅拌器、三口烧瓶、分液漏斗、恒温干燥箱、箱式电阻炉。

制备碱式碳酸镁的实验装置如图 1 所示。先将水氯镁石用去离子水溶解、过滤, 除去悬浮物杂质后稀释成一定浓度的卤水。取卤水 100 mL , 加入到带磁力搅拌的 500 mL 三口烧瓶中; 取一定量浓度为 21% 的氨水倒入分液漏斗中; 称取一定量固体碳酸氢铵备用。开启电热磁力搅拌器, 当反应温度达到设定值时, 滴加氨水进行预氨化, pH 达到某一预定值时预氨化完毕。分 3 批(每批间隔时间约为 5 min)将固体 NH_4HCO_3 加入到反应器中, 同时以一定速度继续滴加剩余的氨水, 充分搅拌。加料完毕, 继续反应 $8\sim 10\text{ min}$ 直至料浆固化; 然后, 将反应系统以升温速度为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热; 当达到热解温度 ($90\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$) 后继续搅拌 $20\sim 25\text{ min}$ 直至热解完全, 陈化 $3\sim 4\text{ h}$ 后过滤、洗涤, 滤饼在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 6 h , 得到前驱体碱式碳酸镁, 在一定温度条件下煅烧即可制得轻质氧化镁。

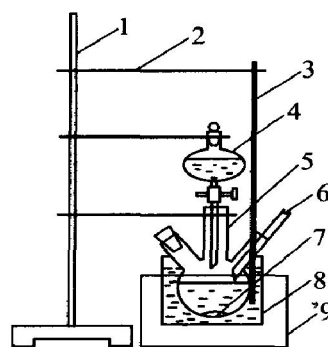


图 1 碱式碳酸镁制备实验装置

Fig. 1 Experimental equipment for preparing basic magnesium carbonate

- 1—Stand; 2—Clip; 3—Thermometer;
4—Separating funnel; 5—Three-necked flask;
6—Entrance for NH_4HCO_3 ; 7—Magnet;
8—Waterbath crock; 9—Magnetic stirrer

3 结果与讨论

3.1 反应温度、卤水浓度及预氨化 pH 值的确定

反应过程分为连续的两步: 第一步为卤水预氨化碳酸氢铵沉镁生成正碳酸镁, 第二步为正碳酸镁热解生成碱式碳酸镁。沉镁反应温度较低时, 反应速度较慢, 温度过高时, 氨的挥发损失加大, 文献[5, 7, 8]指出, 碳酸镁在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 时就已经开始热解转变为碱式碳酸镁。如果反应温度过高, 将造成反

应的无序进行,影响沉镁效率和过滤性能。根据文献及探索性实验结果,确定了沉镁反应的温度为 50℃。同时,为使产品具有相当的活性和较高的视比容,沉镁反应生成的正碳酸镁需在 90~95℃条件下进一步热解为碱式碳酸镁^[5, 8~10],如果反应物的浓度过大,产物会呈胶体状态而难以过滤,且夹带大量的母液,增加洗涤的难度。因此,必须严格控制原料卤水的浓度,通过实验确定卤水镁离子浓度为 2.0~2.5 mol/L。

预氨化的目的是在加入碳酸氢铵前让卤水中的镁离子部分生成 $Mg(OH)_2$ 。实验发现,加氨量少于 4 mL 时,几乎无 $Mg(OH)_2$ 沉淀,而继续滴加至 5 mL 后则可以明显看到白色的 $Mg(OH)_2$ 沉淀。文献[7, 11~15]指出,溶液 pH 值对碱式碳酸镁的形成影响很大,氨水加量不足时,镁离子转变不完全;加量过多时,会出现较多的 $Mg(OH)_2$ 胶体,影响碱式碳酸镁的生成,且造成过滤洗涤困难。实验结果表明,最佳的氨水加入量为 5~6 mL,对应的 pH 值为 7.8~7.9。

3.2 Mg^{2+} 与 NH_3 当量比对沉镁效率的影响

图 2 所示为 Mg^{2+} 与 NH_3 ($NH_3 + NH_4 + CO_3$) 当量比(Equivalent ratio, 简记 ER)与沉镁效率(η)关系图。当量比低时,碳酸氢铵过量,造成料浆浓度升高,粘度上升,影响反应的均匀进行,且易发生包裹现象,降低 NH_4HCO_3 利用率;若当量比太高,则溶液中镁离子过量,沉镁效率自然下降,影响设备的利用率,碳酸氢铵消耗量增加。由实验确定的最佳当量比为 115%。

3.3 NH_3 与 NH_4HCO_3 摩尔比对沉镁效率的影响

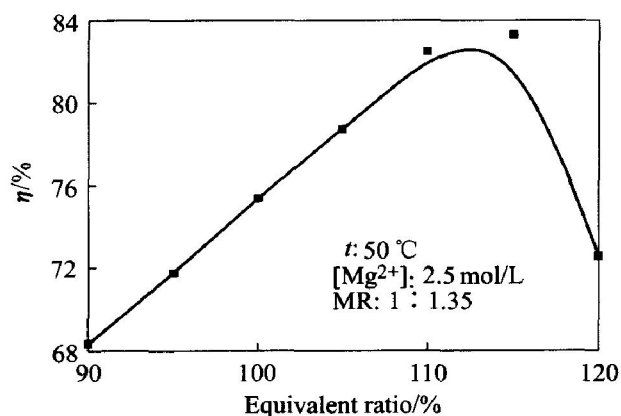


图 2 沉镁效率(η)与 Mg^{2+} 与总氨当量比(ER)的关系曲线

Fig. 2 Curve of relationship of η with ER

在滴加氨水的同时加入碳酸氢铵,实际上与镁离子反应的是 CO_3^{2-} 。假如摩尔比值为 1,则碳酸氢铵和氨水摩尔量相等,除了预氨化用的氨水外,剩余的氨水量将少于碳酸氢铵量,这样将有部分碳酸氢铵直接参与反应,而这会降低其利用率。图 3 所示为 NH_3 与 NH_4HCO_3 摩尔比(Mol-ratio, 简记 MR)与沉镁效率关系图,实验结果表明,最佳摩尔比为 1.30~1.35,并且碱式碳酸镁的过滤性能非常好。

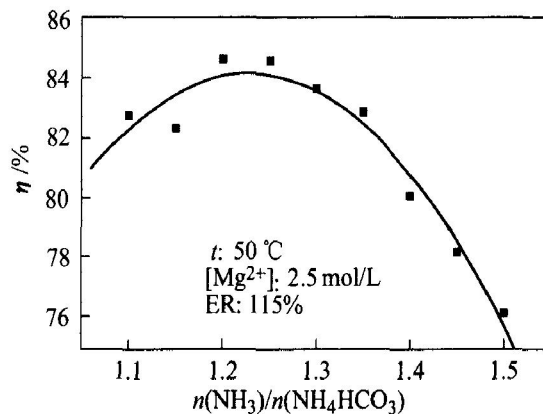


图 3 沉镁效率(η)和 NH_3 与 NH_4HCO_3 摩尔比关系曲线

Fig. 3 Curve of relationship of η with mole ratio of NH_3 to NH_4HCO_3

3.4 制备碱式碳酸镁的正交实验

在单因素实验基础上,考察温度(t)、 $c(Mg^{2+})$ 、当量比、摩尔比等 4 个因素对指标吨耗量的综合影响。选用正交表 $L_9(3^4)$,结果如表 1 所示。由结果分析可知,各因素对指标吨耗的影响大小顺序为:摩尔比>当量比>温度> $c(Mg^{2+})$;各因素最优水平分别为 A_2 、 B_3 、 C_1 、 D_2 ,这与单因素实验结果是一致的。

3.5 碱式碳酸镁的 XRD 和 SEM 分析

对在最优工艺条件下所制得的碱式碳酸镁样品进行了 X 射线衍射分析(XRD)和扫描电镜(SEM)检测,结果如图 4、图 5 所示。检测结果表明,碱式碳酸镁样品的组成为 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$,与文献[8, 10]吻合;从 SEM 图分析可知,碱式碳酸镁为球形颗粒,平均粒径约为 6 μm ,有利于制备高视比容轻质氧化镁^[9]。

3.6 煅烧温度、煅烧时间及升温速度对轻质氧化镁视比容的影响

轻质氧化镁视比容与煅烧温度、煅烧时间及升温速度的关系分别见图 6、图 7 和图 8。

表 1 碱式碳酸镁制备正交实验结果

Table 1 Orthogonal test results of preparation of basic magnesium carbonate

Factor No.	A <i>t</i> /℃	B <i>c</i> (Mg ²⁺)/ mol·L ⁻¹	C ER/%	D MR	Wastage per ton/ t	Filtration performance
1	30	2.0	115	1.50	1.829	Good
2	30	1.5	125	1.35	1.875	Good
3	30	2.5	105	1.20	2.104	Bad
4	50	2.0	125	1.20	2.025	Good
5	50	1.5	105	1.50	1.943	Good
6	50	2.5	115	1.35	1.754	Bad
7	70	2.0	105	1.35	1.998	Good
8	70	1.5	115	1.20	1.982	Good
9	70	2.5	125	1.50	1.923	Bad
Average 1	1.936	1.951	1.855	1.898		
Average 2	1.907	1.933	1.941	1.876		
Average 3	1.968	1.927	2.015	2.037		
Pole disparity	0.061	0.024	0.160	0.161		

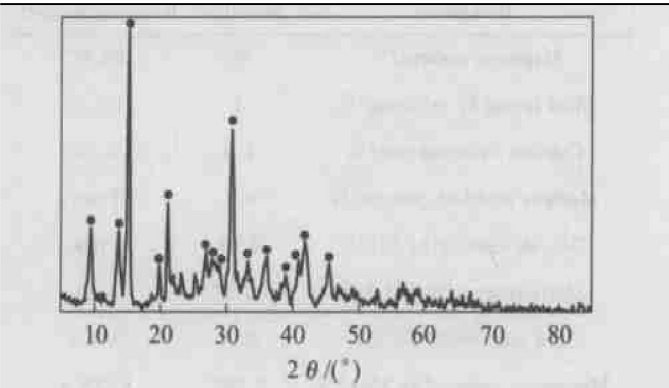


图 4 碱式碳酸镁 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of light magnesium oxide



图 5 碱式碳酸镁的 SEM 像

Fig. 5 SEM image of light magnesium oxide

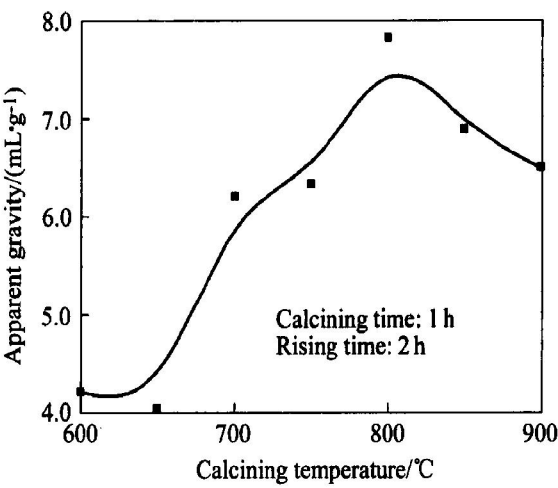


图 6 视比容—煅烧温度关系

Fig. 6 Relationship of apparent gravity with calcining temperature

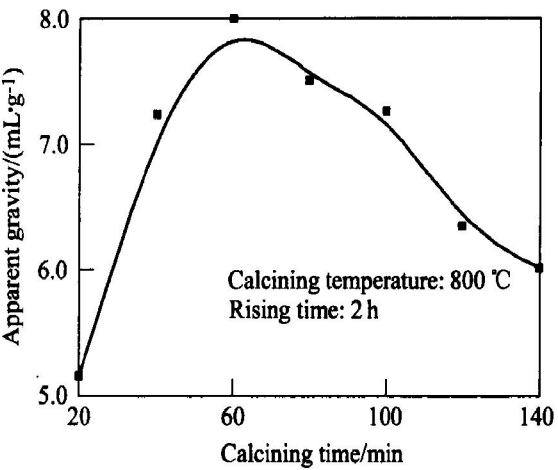


图 7 视比容—煅烧温度关系

Fig. 7 Relationship of apparent gravity with calcining temperature

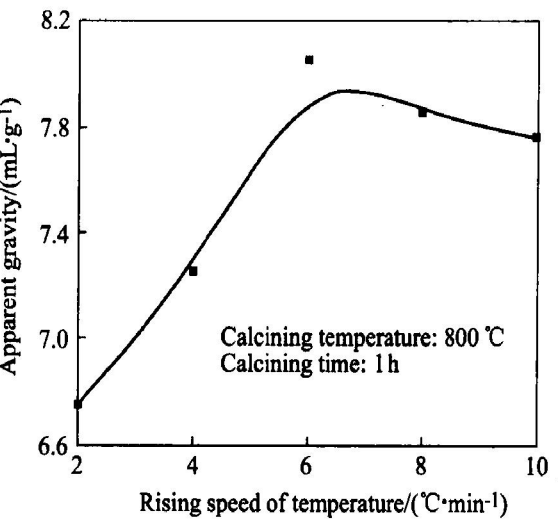


图 8 视比容—煅烧时间关系

Fig. 8 Relationship of apparent gravity with calcining time

煅烧温度低于 800 ℃时氧化镁的颗粒大小可能在临界粒径^[9, 12]之上, 颗粒间的粘附作用不明显, 随着煅烧温度的升高, MgO 颗粒有一定程度的长大, 使整体体积增大, 因此这一阶段视比容呈上升趋势; 而在 800 ℃之后, 可能是由于煅烧温度的升高, 使碱式碳酸镁分解剧烈, MgO 颗粒之间相互填充厉害, 造成整体体积缩小, 视比容降低^[13]。选择煅烧温度为 800 ℃比较适宜。

煅烧时间较短时, MgO 晶粒的晶格不完整, 晶体长大方式主要为纵向晶轴生长, 这种生长方式使得 MgO 晶粒的形状很不规则, 易发生“拱桥效应”^[12], 使视比容增大。当煅烧时间增加到一定值后, MgO 晶粒横向晶轴生长开始占主导地位, 晶体的增长主要是由于内部空穴的填充密实, 因此视比容下降。煅烧时间以 60 min 为宜。

文献[6, 9, 12, 14]指出, 视比容大小取决于晶粒细小程度与晶粒不完善程度之间谁占主导地位。升温速度慢, 则晶粒生长较充分, 颗粒较大, 视比容高; 但升温速度太慢时, 同样使晶体有充分的机会生长完整, 甚至互相填充, 造成视比容下降。图 8 所示的 MgO 视比容与升温速度的关系正是这一对矛盾斗争结果的体现。最佳煅烧升温速度控制在 6 ℃/min 为宜。

3.7 轻质氧化镁的 XRD 和 SEM 分析

最后对所制得轻质 MgO 样品进行了 XRD 和 SEM 分析, 结果分别如图 9 和图 10 所示。

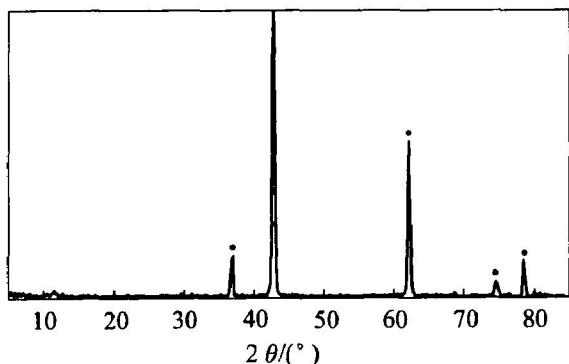


图 9 轻质氧化镁 XRD 谱
Fig. 9 XRD pattern of light magnesium oxide

从 XRD 谱图分析可知, 轻质氧化镁纯度高, 系立方晶型; SEM 图分析结果表明, 轻质氧化镁颗粒间隙大, 具备了高视比容的特点。

3.8 轻质氧化镁的质量分析

表 2 所列为轻质氧化镁质量分析检测结果和



图 10 轻质氧化镁的 SEM 像

Fig. 10 SEM photograph of light magnesium oxide

HG 1-324-77 特级指标的对比。可知, 轻质氧化镁产品质量达到了 HG 1-324-77 特级指标。

表 2 轻质氧化镁的质量分析结果

Table 2 Quantity analysis results of light magnesium oxide

Parameter	Superfine	Result of product
Magnesia content/ %	95	96.67
Mass losing by calcining/ %	3	< 3.00
Calcium oxide content/ %	1.0	0.50
Muriatic acid-fast content/ %	0.1	Trace
Chloride content (by Cl) / %	0.07	Trace
Sulfate content (by SO ₄) / %	0.2	0.15
Iron content (by Fe) / %	0.05	0.003
Manganese content (by Mn) / %	0.003	0.000 3
Remainder/ (40pores•cm ⁻¹)	0.005	None
By griddle/ % (80pores•cm ⁻¹)	0.1	< 0.1
Apparent gravity/ (mL•g ⁻¹)	7	8.2

4 结论

1) 原料水氯镁石只需简单的溶解、过滤处理, 无需经过特殊除杂, 即可制备符合 HG1-324-77 指标特级的轻质氧化镁产品。

2) 采用了预氨化工艺, 提高了碳酸氢铵的利用率, 使碳酸氢铵的单耗降到了每吨轻质氧化镁 1.76 t 以下, 沉镁效率达到 82% 以上。

3) 控制一定的工艺条件可以制备出平均粒径为 6 μm 的球形碱式碳酸镁前驱体。

4) 在一定的煅烧条件下, 轻质氧化镁的主要

性能指标视比容达到了 8.2 mL/g, 达到 HG 1-324-77 特级标准。

5) 按此工艺路线来生产轻质氧化镁, 具有工艺过程简单、流程短、投资少、原材料消耗少、成本低、产品质量稳定等优点, 适合大规模工业生产。

REFERENCES

- [1] 胡庆福. 我国轻质碳酸镁、轻质氧化镁生产现状及其发展[J]. 化工科技市场, 2001(6): 19-22.
HU Qing-fu. Production actualities and developments of light magnesium carbonate and light magnesium oxide[J]. Market of Science and Technology of Engineering Chemistry, 2001 (6): 19-22.
- [2] Choudhary V R, Pataskar S G, Zope G B, et al. Surface properties of magnesium oxide obtained from basic magnesium carbonate: influence of preparation conditions of magnesium carbonate[J]. J Chem Tech Biotechnol, 1995, 64: 407-413.
- [3] 李俊梅, 张志刚, 宋玉军. 轻质氧化镁制备新工艺条件优化[J]. 化工冶金, 1998, 19(1): 68-72.
LI Jun-mei, ZHANG Zhi-gang, SONG Yu-jun. Optimization of the new technology for preparing light magnesium oxide [J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1998, 19(1): 68-72.
- [4] 汪贵元. 察尔汗盐湖镁资源及开发利用[J]. 无机盐工业, 2002, 34(3): 37-38.
WANG Gui-yuan. Magnesium resource in Chaerhan Salt Lake and its exploitation and utilization[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2002, 34(3): 37-38.
- [5] 魏月华, 周有英. 苦卤-碳酸法制备轻质氧化镁节能降耗的研究[J]. 海湖盐与化工, 1995, 23(5): 9-13.
WEI Yue-hua. ZHOU You-ying. Study of energy saving and consuming reducing in the process of producing light magnesium oxide by bitterNH₄HCO₃ method[J]. Sea Lake Salt & Chemical Industry, 1995, 23(5): 9-13.
- [6] 王 锋, 李稳宏, 刘焕强, 等. 高活性氧化镁生产新工艺研究[J]. 石化技术与应用, 2002, 20(3): 152-154.
WANG Feng, LI Wen-hong, LIU Huan-qiang, et al. A new process for production of high active magnesium oxide[J]. Petrochemical Technology & Application, 2002, 20(3): 152-154.
- [7] 代厚全. 轻质碳酸镁分解反应及分子组成研究[J]. 四川师范大学学报, 1998, 21(5): 545-548.
- [8] DAI Hou-qian. Studies on the decomposition reaction and molecule composition of light magnesium carbonate with thermal analyzer[J]. Journal of Sichuan Normal University(Natural Science), 1998, 21(5): 545-548.
- [9] 谢英惠, 何豫基, 曹吉林. 球型碱式碳酸镁的合成及影响因素[J]. 海湖盐与化工, 1998, 28(6): 4-7.
XIE Ying-hui, HE Yu-ji, CAO Ji-lin. Synthesis of orbicular basic magnesium carbonate and its influencing factors[J]. Sea & Lake Salts and Engineering Chemistry, 1998, 28(6): 4-7.
- [10] 隋 升, 曹广益. 氧化镁生产工艺的改进[J]. 上海交通大学学报, 2001, 35(4): 595-598.
SUI Sheng, CAO Guang-yi. Improvement on the process of MgO manufacture[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2001, 35(4): 595-598.
- [11] Rappold U, Luft G. New dry process for separating HCl from flue gases by adsorption on MgO[J]. Chem Eng and Tech, 1999, 22(10): 843-846.
- [12] Sheila D, Khangaonkar P R. Precipitation of magnesium carbonate[J]. Hydrometallurgy, 1989(1): 249-258.
- [13] Turcaniova L, Paholic G, Mateova K. Stimulating the thermal decomposition of magnesite [J]. Thermochimica Acta, 1996, 77(2): 75-84.
- [14] Kitamura T, Sakane K, Wada H. Formation of needle crystals of magnesium pyroborate[J]. Journal of Materials Science Letters, 1988(7): 467-469.
- [15] 张 近, 王志奎, 任跃辉, 等. 纳米氧化镁的合成[J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 1999, 27(1): 82-84.
ZHANG Jin, WANG Zhi-kui, REN Yao-hui, et al. Synthesis of nanometer sized MgO[J]. Journal of Shanxi Normal University(Natural Science), 1999, 27(1): 82-84.
- [16] Choudhary V R, Pataskar S G, Zope G B, et al. Surface properties of magnesium oxide obtained from basic magnesium carbonate: influence of preparation conditions of magnesium carbonate[J]. J Chem Tech Biotechnol, 1995, 64: 407-413.

(编辑 龙怀中)