

## 低品位菱镁矿制备纳米氧化镁的工艺优化研究

陈可可

(新乡学院 化学与化工学院, 河南 新乡 453003)

**摘要:** 研究了低品位菱镁矿煅烧工艺优化及其对纳米氧化镁产品性能的影响问题. 为了保证轻烧镁粉的活性和低品位菱镁矿的充分利用, 通过调节煅烧温度和时间, 发现低品位菱镁矿煅烧的适宜工艺条件为 750 °C 煅烧 1.5 h. 以此法得到的轻烧镁粉为原料, 配合工业级硫酸铵和碳酸氢铵以及自制的复配型表面活性剂, 采用液相均匀沉淀法, 制得平均粒径为 60 nm 的纳米氧化镁粉体, 优选的沉淀反应条件为 85 °C 下反应 85 min, 优选的前驱体煅烧工艺条件为 550 °C 下煅烧 1.5 h. 利用激光粒度分析仪、XRD 衍射仪及扫描电镜表征了产品性能, 结果表明, 本实验方法制得的纳米氧化镁粉体颗粒形状均匀, 粒径分布窄, 分散性良好.

**关键词:** 菱镁矿; 纳米氧化镁; 煅烧工艺

中图分类号: TQ132.2

文献标志码: A

文章编号: 1674-3326(2013)05-0342-04

## Preparation Nanometer Magnesia from Low-grade Magnesite

CHEN Ke-ke

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

**Abstract:** Problems of optimizing calcining technology of low-grade magnesite and the influence on product properties of magnesia is focused on. To assure the activity of magnesia powder and make the most of low-grade magnesite, by adjusting calcinations temperature and time, the proper process condition is obtained at 750 °C for 1.5 h. By method of homogeneous precipitation, taking the caustic-burned magnesia powder, industrial grade ammonium sulfate and ammonium bicarbonate as raw materials and homemade compound type surfactants, nanometer magnesia power of average particle size of 60 nm is obtained. The optimal process conditions are as followings: Reaction at 85 °C for 85 min, optimized precursor calcining process condition is at 550 °C for 1.5 h. The nano-magnesium oxide is characterized by laser particle size analyzer, XRD, and SEM. Results indicated that the products are well dispersed with narrow size distribution and an average size.

**Key words:** magnesite; nanometer magnesia; calcination technology

### 0 引言

资源的枯竭和全球可持续发展需要合理利用低品位矿产资源, 最大限度地开发高附加值的产品已成为国民经济的重要途径. 我国拥有丰富的菱镁矿资源, 其储量约占世界总储量的 20%<sup>[1]</sup>. 目前, 我国菱镁矿的开发、利用一直处于“一等原料、二等加工、三等产品”的境地, 低品位矿石利用率极低, 造成了资源的极大浪费和环境的严重污染. 以资源的“梯级利用”为指导原则<sup>[2]</sup>, 利用低品位菱镁矿, 开发具有广阔应用前景的新型功能材料, 是不可再生类矿产资源的重要发展方向.

纳米氧化镁是一种新型功能的精细无机材料, 由于其具有纳米材料的诸多优良性能而被广泛应用在功能材料、环境保护、国民经济及高技术领域, 已有许多先进的科研成果. 侯翠红等以菱镁矿、工业级硫酸铵和碳酸铵为原料, 采用液相沉淀法制备出平均粒径为 65 nm、纯度超过 99.5% 的纳米氧化镁粉体, 产品粒径分布较窄, 分散性良好<sup>[3]</sup>; 蒋晓光等研究发现轻烧镁砂中尚有 32% 的  $MgCO_3$  未分解, 并在低温条件下煅烧生成了微量的  $CaMg(CO_3)_2$  和  $Mg(OH)_2$ , 重烧镁砂中的  $MgCO_3$  完全分解为  $MgO$ , 羰基完全脱出, 杂质主要是  $Mg_2SiO_4$  和  $CaO$ <sup>[4]</sup>; 单琪堰等分别采用低品位菱镁矿的直接煅烧、与铵盐混合焙烧、与添加剂混合煅烧的方法, 研究发现低品位菱镁矿适宜的煅烧工艺为以 99:1 的质量比与  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  混合, 在 650 °C

收稿日期: 2013-09-23

修回日期: 2013-10-08

基金项目: 河南省科技厅科技攻关项目(132102210011)

作者简介: 陈可可(1983-), 女, 河南西平人. 博士, 研究方向: 无机化工及新产品开发. E-mail: lisa820928@126.com.

下煅烧 2 h, 从而达到轻烧镁粉脱钙的目的<sup>[5]</sup>。

本文以辽宁大石桥低品位菱镁矿为原料, 首先优选菱镁矿的煅烧工艺, 然后以最佳煅烧工艺制得的轻烧镁粉为原料, 配合工业级硫酸铵、碳酸氢铵及复配性表面改性剂, 利用液相均匀沉淀法制备纳米氧化镁, 以期高效开发低品位菱镁矿提供基础指导和理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

加热菱镁矿至 640 °C 以上时, 其分解成氧化镁和二氧化碳, 煅烧温度升至 700 ~ 1 000 °C 时, 其转化为一种粉末状物质——轻烧镁, 发生了化学反应  $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ 。在一定温度和搅拌条件下, 将轻烧镁粉加入硫酸铵溶液中, 浸出镁, 生成硫酸镁。主要化学反应为  $\text{MgO} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。

利用氨水和碳酸氢铵制备沉淀剂:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。将适量的自制复配表面改性剂 A17 加入特定温度和搅拌条件下的硫酸镁溶液中, 超声分散后, 按比例向其中加入碳酸铵, 生成碱式碳酸镁:  $5\text{MgSO}_4 + 4(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 5(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。碱式碳酸镁经提纯、干燥后, 置于马弗炉中高温煅烧, 制得纳米级氧化镁颗粒:  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{MgO} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$ 。

### 1.2 试剂和仪器

来自辽宁大石桥的

表 1 菱镁矿的化学组成  
Tab. 1 The chemical composition of magnesite

组分名称	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	SrO
质量分数/%	21.95	30.42	0.435	0.219	0.194	0.142	0.069	0.025	0.017	0.012

菱镁矿化学组成见表 1。

1) 实验所用试剂: 氨水 (分析纯), 硫酸铵、碳酸氢铵(工业级), 复配型表面改性剂 A17(自制)。2) 主要仪器: RKJ 系列快速升温型电阻炉(宜兴市万石兴业电炉厂), 节能 PH050 电烘干炉(北京中西远大科技有限公司), SNZ-D(III)循环水式真空泵(开封市宏兴科教仪器厂), 数控恒温槽(天津比郎实验仪器制造有限公司), DZ-2BC 真空干燥箱(上海贤德实验仪器有限公司), VCY-750 超声分散仪(上海研永超声设备有限公司), SX-4-10 马弗炉(北京绿野创能机电设备有限公司), 欧美克 LS-9000 型激光粒度分析仪(珠海欧美克仪器有限公司), QUANTA 200 型环境扫描电镜(荷兰 DEI 公司), D/Max-3C 型 X 线衍射仪(日本 RIKAGU)。

### 1.3 低品位菱镁矿的煅烧

在 650~1 050 °C 条件下煅烧菱镁矿, 得到轻烧镁粉 MgO 和 CaO 的混合物, 需加入铵盐或酸, 分离钙和镁<sup>[6-7]</sup>。与重烧镁粉相比, 由轻烧镁粉制得的纳米氧化镁具有较强的纳米活性<sup>[4]</sup>, 工业生产中大多采用轻烧镁粉作为纳米级氧化镁产品的主要原料。但煅烧温度过高会削弱纳米氧化镁的活性, 且增加能耗。因此, 本实验用颚式破碎机破碎菱镁矿石, 经球磨至一定细度, 置于电阻炉中, 调节煅烧温度和时间, 可得轻烧镁粉<sup>[8]</sup>。采用柠檬酸活性法表征轻烧镁粉的反应活性, 以定量轻烧镁粉中和定量柠檬酸所耗时间为指标, 时间越短则轻烧镁粉活性越强<sup>[9]</sup>。

### 1.4 纳米氧化镁制备

在一定条件下, 由轻烧镁粉和硫酸铵反应制得硫酸镁, 氨水与碳酸氢铵反应配制沉淀剂, 硫酸镁溶液沉淀反应制得前驱体碱式碳酸镁, 前驱体经冷却、真空抽滤、低温干燥、高温煅烧制得纳米级氧化镁产品。

### 1.5 纳米氧化镁分析与表征

(1) 粒度分析: 以水为分散介质, 有机盐为分散剂, 将制得的氧化镁产品超声分散 1 min, 分析粒度。(2) XRD 衍射分析: 反复研磨氧化镁样品至一定细度, 将样品粉末制成一个有十分平整平面的试片, X 线衍射分析其条件为: Cu 靶  $K_{\alpha}$  射线,  $\lambda = 1.54 \times 10^{-10}$  m, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 5°/min, 扫描范围  $(2\theta) 10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 。(3) 扫描电镜分析: 在无水乙醇中分散制得的氧化镁样品, 超声分散 30 min; 将溶液滴在碳支持膜上, 轻微调整膜的角度, 使液滴自然扩散开, 红外干燥, 重复上述操作三次; 用 QUAN-T200 型环境扫描电镜观察形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 轻烧镁粉的活性

菱镁矿中碳酸镁的初始分解温度为 650 ~ 700 °C, 随着温度升高和煅烧时间的延长, 菱镁矿试样失重逐渐增加。不同煅烧温度、时间条件下轻烧镁粉的活性见图 1。显色时间越短其活性越强, 由图 1 可知, 为保证既能充分利用菱镁矿试样又能保持轻烧镁粉的反应活性, 菱镁矿的最佳煅烧条件为 750 °C 和 1.5 h。

### 2.2 沉淀反应温度和时间

将硫酸镁溶液和沉淀剂碳酸铵以一定比例混配好, 在复配型表面活性剂 A17 的作用下, 在不同温度下均反应 1.5 h, 将制得的前驱体在 550 °C 下煅烧 1.5 h, 得到氧化镁粉体. 不同反应温度下制得的粉体平均粒径与反应温度的关系见图 2.

由图 2 可知, 沉淀反应温度与纳米氧化镁平均粒径呈近似抛物线关系, 曲线极小值——85 °C 时粉体的平均粒径最小. 因为在发生沉淀反应的过程中伴随着轻烧镁粉的溶解、再沉淀, 沉淀后又转化为碱式碳酸镁的复杂反应. 高温有利于轻烧镁粉的溶解, 增加了  $Mg^{2+}$  的过饱和度, 有利于  $Mg^{2+}$ 、 $CO_3^{2-}$  加快沉淀的成核速率; 同时, 高温也有利于晶粒的长大. 为了得到小粒径产品、提高产品收率, 需要控制温度, 提高成核/晶核生长的比率.

将硫酸镁溶液和沉淀剂碳酸铵以一定比例混配好, 在复配型表面活性剂 A17 的作用下, 在 85 °C 条件下反应不同时间, 将制得的前驱体在 550 °C 下煅烧 1.5 h, 得到氧化镁粉体. 经历不同反应时间制得的粉体平均粒径与反应时间的关系见图 3. 针状的结晶碳酸镁是一种不稳定物相, 温度较高时, 往往经由  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 、 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$  等中间物相, 转化为稳定的  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . 须先将针状  $MgCO_3$  转型为片状  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ , 才能最终得到粒径较小的纳米氧化镁. 上述转化过程的关键影响因素是沉淀反应时间、温度. 低温有利于得到晶型均一、粒径较小的晶体. 若温度升高, 产物易发生团聚, 得到纯度较高的  $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$  需要较长时间, 若温度过低, 得到的

$4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$  纯度不高. 在一定温度下, 反应时间太短则转化不彻底, 反应时间太长则产物易发生团聚. 由图 3 可知, 反应 85 min 时, 产品的平均粒径最小.

### 2.3 前驱体煅烧温度和时间

前驱体的煅烧条件对纳米粉体的收率和品质影响很大. 煅烧温度过低或煅烧时间太短, 则前驱体分解不完全, 纳米粉体的收率低且结晶效果不好; 反之, 煅烧温度太高或时间太长, 则粉体粒径增大. 前驱体的适宜煅烧条件应为: 在保证前驱体分解完全的前提下, 煅烧温度尽可能低、煅烧时间不宜过长. 经热重-差热分析试验验证, 本试验制得的前驱体最佳煅烧条件为 550 °C、煅烧 1.5 h, 在此条件下所得纳米氧化镁的粒径最小, 平均粒径约为 60 nm.

2.4 XRD 分析  
采用液相均匀沉淀法, 在最优工艺条件下制备出的氧化镁粉体的 XRD 谱图见图 4. 由图 4 可见, 衍射峰宽较窄、峰形尖锐且几乎没有其他杂质峰, 将其与 JCPDS 标准卡片对照, 发现

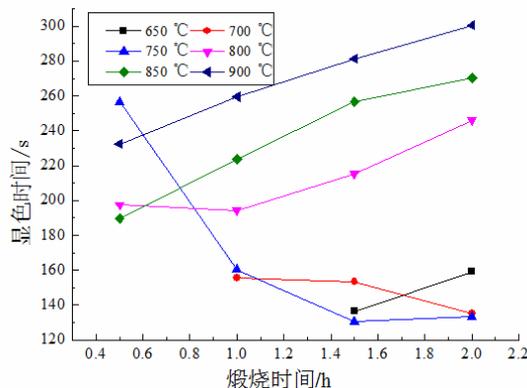


图 1 煅烧温度和时间对轻烧镁粉活性的影响  
Fig. 1 Effect of Calcination temperature and time on the activity of caustic-burned magnesia powder

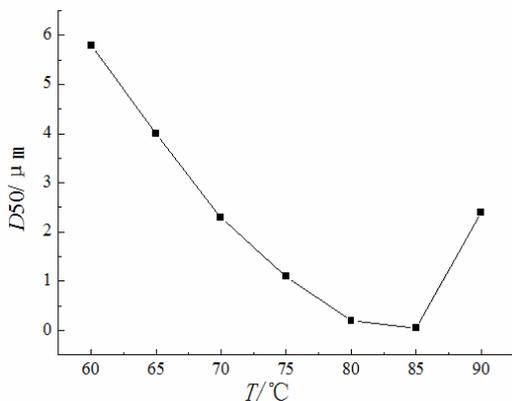


图 2 反应温度对粉体粒径的影响  
Fig. 2 Effect of Reaction temperature on the powder particle size

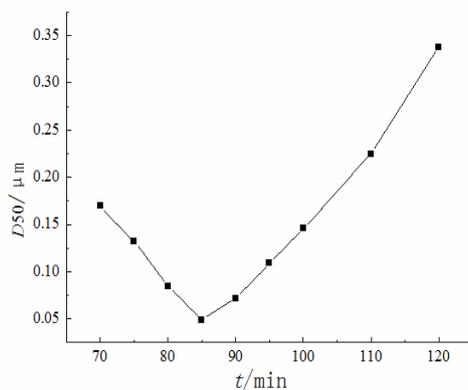


图 3 反应时间对粉体粒径的影响  
Fig. 3 Effect of Reaction time on the powder particle size

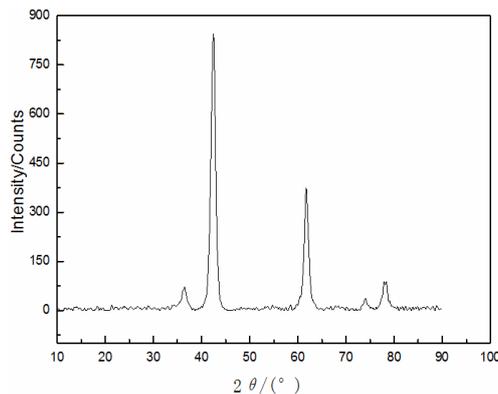


图 4 氧化镁粉体的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD pattern of MgO powder

此粉体为高纯度的氧化镁立方晶体。

### 2.5 SEM 分析

最优工艺条件下制备的纳米氧化镁粉体扫描电镜照见图 5。由图 5 可见, 本试验制备的纳米氧化镁颗粒为球形, 粒径分布窄、分散性好, 平均粒径为 60 nm。

### 2.6 激光粒度分析

利用欧美克 LS-9000 型激光粒度分析仪, 分析最优化工艺条件下制备的纳米氧化镁粉体粒度, 结果见图 6。由图 6 可见, 最优化工艺条件下制备的纳米氧化镁粉体的粒径集中在 50~120 nm 之间,  $D_{50}$  为 60 nm, 产品粒径范围窄。

## 3 结束语

以辽宁大石桥低品位菱镁矿为原料, 确定了低品位菱镁矿的最优煅烧工艺条件为 750 °C 下煅烧 1.5 h; 以最佳煅烧工艺制得的轻烧镁粉为原料, 配比适量的工业级硫酸铵、碳酸氢铵及实验室自制复配性表面改性剂, 采用液相均匀沉淀法, 沉淀反应最佳反应条件为 85 °C 下反应 85 min, 制得的前驱体在 550 °C 下煅烧 1.5 h, 可得平均粒径约为 60 nm 的氧化镁粉体。经激光粒度分析、XRD 衍射及 SEM 分析, 发现本试验方法制得的氧化镁粉体颗粒形状均匀, 呈规则球形, 产品粒径分布窄, 分散性良好。

### 参考文献:

- [1] 郭如新. 镁资源、镁质化工材料现状与前景[J]. 无机盐工业, 2012, 44(10): 1-7.
- [2] 李志锋. 辽宁低品位菱镁矿的综合开发利用研究[J]. 国土资源, 2008(S1): 78-79.
- [3] 侯翠红, 张保林, 赵乐, 等. 由菱镁矿制备高纯纳米氧化镁的新工艺[J]. 河南化工, 2008, 25(12): 18-19.
- [4] 蒋晓光, 林忠, 李卫刚, 等. XRD 分析菱镁矿石煅烧制备的镁砂中杂质组成[J]. 化工科技, 2011, 19(5): 29-31.
- [5] 单琪堰, 张悦, 杨合, 等. 低品位菱镁矿煅烧的新工艺[J]. 非金属矿, 2011, 34(3): 15-18.
- [6] 白云山, 刘太宏, 刘振. 铵浸法由白云石制备高纯度碳酸钙和氧化镁[J]. 无机盐工业, 2005, 37(2): 27-28.
- [7] 尹荔松, 陈敏涛, 李婷, 等. 白云石制备菱面片层纳米氧化镁[J]. 物理化学学报, 2007, 23(3): 433-437.
- [8] 章柯宁, 张一敏, 王昌安, 等. 从低品级菱镁矿中提取高纯氧化镁的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2006, 29(6): 558-560.
- [9] 林晓萍. 菱镁矿煅烧活性氧化镁研究[J]. 科技创新导报, 2012(27): 83-84.

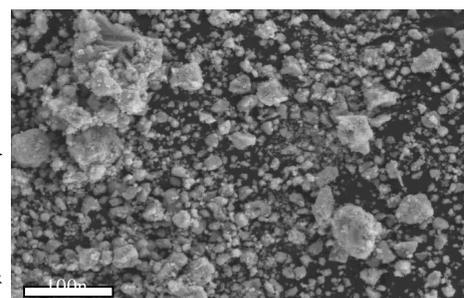


图 5 氧化镁粉体的 SEM 图片  
Fig. 5 SEM image of MgO powder

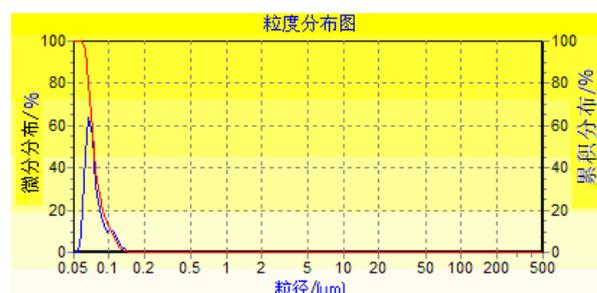


图 6 氧化镁粉体的粒度分布图  
Fig. 6 The particle size distribution of MgO powder

【责任编辑 黄艳芹】