

文章编号:1674-9669(2023)02-0151-10 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2023.02.001

引文格式:刘辉,罗才贵,邹来禧,等.卤水-氨法反向沉淀对氢氧化镁结晶生长的影响[J].有色金属科学与工程,2023,14(2):151-160.

卤水-氨法反向沉淀对氢氧化镁结晶生长的影响

刘辉¹, 罗才贵¹, 邹来禧¹, 宋学文², 柳殷¹, 罗仙平^{*1,2}

(1.江西理工大学资源与环境工程学院,江西 赣州 341000; 2.西安建筑科技大学,西安 710055)

摘要:以盐湖卤水和氨水为原料,采用反向沉淀法合成六角片状氢氧化镁。研究了 Mg^{2+} 离子浓度、反应温度、进料速度、陈化时间等反应条件对氢氧化镁结晶度、粒径和氯根含量的影响,综合反映氢氧化镁晶面生长情况。通过 SEM、XRD、激光粒度分析仪进行了表征分析。结果表明, Mg^{2+} 离子浓度和反应温度的提高,有利于氢氧化镁(001)晶面的生长。随着 Mg^{2+} 离子浓度的增大、陈化时间的延长,氢氧化镁中的氯根含量增大。氢氧化镁的粒径受反应条件及晶面生长、极性影响较大。通过盐湖卤水-氨法反向沉淀能够制备(001)晶面尺寸为 13.1~19.4 nm、粒径 D_{50} 为 1.64~9.32 μm , Cl^- 含量 <0.1% 的六角片状氢氧化镁。可望为调控盐湖卤水制备氢氧化镁晶面生长提供科学依据,并为利用盐湖资源制备高纯、高附加值的氢氧化镁功能材料提供借鉴。

关键词:盐湖卤水;氨法反向沉淀;氢氧化镁;结晶生长

中图分类号:TF111.34 文献标志码:A

Effect of brine-ammonia reverse precipitation on crystal growth of magnesium hydroxide

LIU Hui¹, LUO Caigui¹, ZOU Laixi¹, SONG Xuewen²,
LIU Yin¹, LUO Xianping^{*1,2}

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China;

2. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Reverse precipitation method was applied to synthesize hexagonal flaky magnesium hydroxide by using brine of salt lake and ammonia as raw materials. The effects of magnesium ion concentration, reaction temperature, feed rate and aging time on the crystallinity, particle size and chloride content of magnesium hydroxide were studied, and the crystal plane growth of magnesium hydroxide was comprehensively reflected. Herein, characterization analysis of the samples was carried out by SEM, XRD and laser particle size analyzer. The results showed that, with the increase of Mg^{2+} ion concentration and reaction temperature, it was favorable for the crystal plane growth of magnesium hydroxide (001). The increase of Mg^{2+} ion concentration and the prolongation of aging time made the chloride content of magnesium hydroxide increase. Its particle size was greatly affected by reaction conditions, crystal plane growth and polarity. Hexagonal flaky magnesium hydroxide with (001) crystal face size of 13.1–19.4 nm, particle size D_{50} of 1.64–9.32 μm , and chloride content <0.1% could be prepared by brine-ammonia reverse precipitation. These results could not only provide a scientific

收稿日期:2022-03-15;修回日期:2022-05-05

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFC1903805);青海省重大科技专项资助项目(2020-GX-A1)

通信作者:罗仙平(1973—),男,教授,博士生导师,主要研究方向为矿冶环境保护与生态修复、盐湖镁资源综合利用与功能材料开发。

E-mail: luoxianping9491@163.com

basis for regulating the growth of magnesium hydroxide crystal planes prepared from bischofite in salt lakes, but also offer a useful reference for using salt lake resources to prepare high-purity, high-value-added functional materials of magnesium hydroxide.

Keywords: salt lake brine; ammonia reverse precipitation; magnesium hydroxide; crystal growth

我国盐湖资源丰富,从大兴安岭-阴山山脉-太行山-祁连山脉-秦岭以北区域至我国西南地区均有分布^[1],仅以青海察尔汗盐湖为例,每年因盐湖资源开发产生的含卤废液达 4 800~6 000 万吨,其氯化镁含量高,经天然析出即形成水氯镁石($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)晶体,且杂质含量低^[2],具有较好品质。当前,水氯镁石是盐湖镁基材料开发的主要原料之一,平均每生产 1 吨钾盐会副产 8~9 吨水氯镁石,长期堆放的水氯镁石不仅形成“镁害”,威胁当地生态安全,而且造成资源浪费^[3]。废弃水氯镁石广泛用于制备金属镁、氢氧化镁、氧化镁、无水氯化镁、相变储能材料等^[4-6]。通过盐湖水氯镁石制备氢氧化镁的方法主要为液相化学法;沉淀剂主要有石灰乳、氢氧化钠、氨水(气)、碳酸钠等^[7],沉淀方式主要有直接沉淀法、均匀沉淀法、反向沉淀法^[8]。另外,通过热解-水合法、电沉积法、超声微波辅助制备氢氧化镁的文献也有报道^[9-11]。氢氧化镁具有无毒、无污染、耐高温、耐腐蚀等优点,可作为抗菌剂^[12],废水、废气和酸性水污染物处理剂^[13]以及新一代的阻燃剂^[14],广泛应用于卫生、环保和消防等多个领域。因此,利用青海盐湖水氯镁石制备氢氧化镁功能材料,不仅能够消纳大量水氯镁石,对于盐湖资源的高效开发和高值化利用具有重要意义。

氢氧化镁属于 CdI_2 型晶体,即 6 个 OH^- 离子组成八面体, Mg^{2+} 位于八面体中心,形成八面体结构单元;晶体形貌通常为六方片状。此外,氢氧化镁的不同暴露面具有不同极性,(001) 晶面属于非极性面,是 $\text{Mg}-\text{OH}$ 离子键构成的生长基元在面上的延伸;而 (101) 晶面则是极性较强的面,是生长基元层与层之间的叠加,主要是弱氢键相连^[15](见图 1)。促进 (001) 晶面的生长,有利于得到分散性良好、表面极性小的六角片状氢氧化镁^[16],提高其与高分子聚合物的相容性,得到优质的绿色阻燃型材料^[17-18]。因此,通过 I_{001}/I_{101} 峰强比分析氢氧化镁晶体的生长情况^[19-21]具有重要意义。张婧^[22]通过调控晶体反应条件实现了氢氧化镁的晶面选择性生长,发现不同晶面极性的氢氧化镁对刚果红的吸附性能存在差异。高雪焘^[23]通过化学包覆、接枝聚合方法制备六角片状氢氧化镁,在复合阻燃橡胶的力学性能和阻燃性能上表现优异。吴易

梅等^[24]通过结晶-水热法制备分散性良好的六角片状氢氧化镁产品。ZHU 等^[25]通过对柠檬酸用量和水热条件的调控,可控合成具有高比表面积($159 \text{ m}^2/\text{g}$)和高孔容($0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$)的氢氧化镁,对 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附效果显著。综上可知,氢氧化镁的可控合成,不仅有助于改善其理化性质,而且能够拓宽其应用领域,具有重要意义。

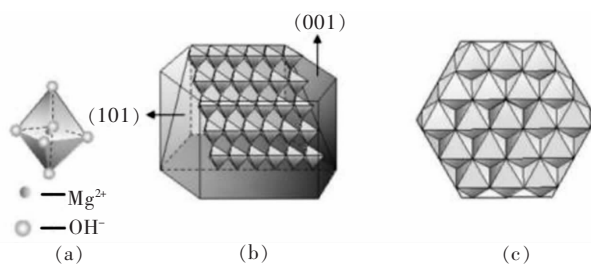


图 1 氢氧化镁生长基元及其在 (001) 面及 (101) 面的排列方式^[15]

Fig. 1 Schematic diagram of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ growth unit and its arrangement in (001) and (101) plane^[15]

传统制备氢氧化镁的方法中,通常以 NaOH 为沉淀剂,在强碱作用下,氢氧化镁的结晶、生长过程会瞬时完成,难以控制其形貌,产物常呈胶体状,容易发生团聚,包覆溶液中的 Na^+ 、 Cl^- 在烘干后形成 NaCl 晶体,进而导致其粒径大和纯度低^[26]。基于此,相关学者提出以氨水为沉淀剂制备氢氧化镁。氨水属于弱碱,其水解过程(提供 OH^- 离子)相对缓慢,能减缓氢氧化镁晶体的成核、生长过程,有利于调控氢氧化镁的形貌^[27]。此外,上述反应过程中生成的副产品氯化铵,也可通过回收实现循环利用。粒径分布方面,在不考虑孔隙率的情况下,氢氧化镁的粒度越细,比表面积越大^[28]。易求实等考察滴加方式对制备氢氧化镁的影响,发现通过反向滴加(镁源加入到碱液中)方式,反应体系的 pH 值始终在碱性范围内,生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 颗粒带相同的电荷,有利于减少二次团聚,得到粒径分布窄的氢氧化镁晶体^[29-31]。在氯根含量方面,宋磊等^[32]采用盐湖卤水制备出了工业级 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgO ,发现产品中的杂质氯的主要存在形式为结合态和游离态。杨喜云等^[33]在通过水氯镁石和氨水为原料制备氢氧化镁过程中,发现 Mg^{2+} 离子浓度 $< 3 \text{ mol/L}$ 时,所得产品

为氢氧化镁,而当 Mg^{2+} 离子浓度 $\geq 3 \text{ mol/L}$ 时,则出现碱式氯化镁(BMC)相;反应温度大于 50°C ,碱式氯化镁向氢氧化镁转变,进而改变氢氧化镁纯度。综上可知,通过控制反应参数,能够对氢氧化镁的成核结晶、形貌粒径、Cl-含量进行调控。

本研究以盐湖废弃的水氯镁石 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 为原料,通过过滤除杂、重结晶等工艺制备精制卤水,通过反向沉淀方式,与氨水反应;通过调控反应过程中的 Mg^{2+} 离子浓度、反应温度、进料速度和陈化时间等,探究反应条件对氢氧化镁成核结晶、粒径和 Cl-含量的影响规律,为研究盐湖水氯镁石制备氢氧化镁晶面生长调控的优化奠定基础,为利用盐湖资源制备高纯、高附加值的氢氧化镁功能材料提供借鉴。

1 实验材料和实验方法

1.1 实验药剂与仪器

化学试剂(均为分析纯):镁源为青海盐湖水氯镁石 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 重结晶后的精制卤水、氨水(西陇科

学股份有限公司,简称为西陇科学,下同)、乙二醇四乙酸二钠(简称为 EDTA,西陇科学)、铬黑指示剂(上海麦克林公司)、钙-羧酸指示剂(上海麦克林公司)、硝酸(西陇科学)、铬酸钾(以达科技),实验用水均为去离子水。

主要仪器:集热式磁力搅拌器(DF-101S,常州金坛友仪器有限公司)、蠕动泵(YZ15,保定雷弗流体科技有限公司)、真空干燥箱(ADP310C,重庆雅马拓科技有限公司)、离心机(YINGTAI-TD5B,长沙英泰仪器有限公司)、电热恒温水浴锅(DK-2000-III,黄骅菲斯福实验仪器有限公司)、X 射线衍射仪(Empyrean 型,荷兰)、扫描电镜(FEI-MLA650,美国)、激光粒度测试仪(LT3600,珠海真理光学仪器有限公司)。

1.2 盐湖卤水-氨法-反向沉淀制备氢氧化镁

1.2.1 盐湖卤水-氨法-反向沉淀制备氢氧化镁

预处理:将盐湖废弃水氯镁石(青海西部镁业有限公司)通过过滤除杂、重结晶等工艺制备成精制卤水,并通过 EDTA 测定 Mg^{2+} 离子浓度。氢氧化镁制备工艺见图 2。

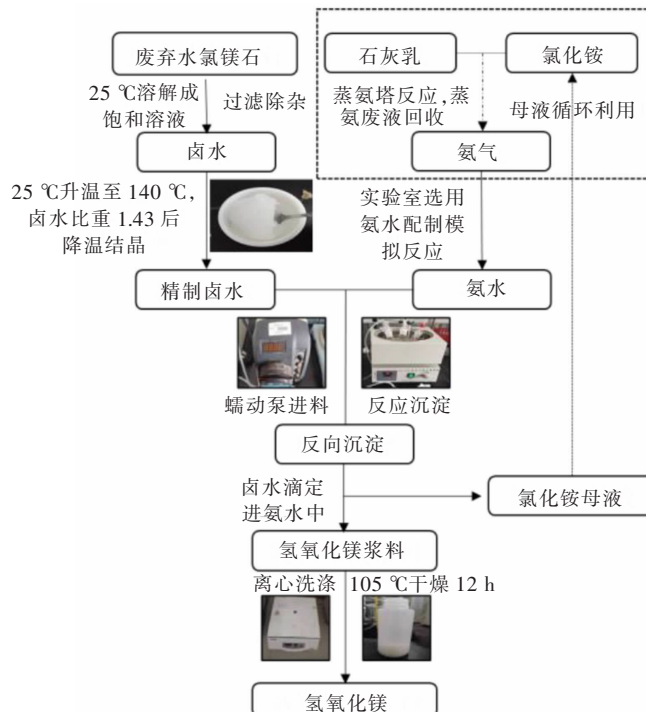


图 2 卤水-氨法-反向沉淀制备氢氧化镁的工艺流程

Fig. 2 Process flow chart of preparation of magnesium hydroxide by brine-ammonia-reverse precipitation

反向沉淀法:将 500 mL 三口玻璃烧杯置于集热式恒温磁力搅拌器装置中,倒入一定量氨水,匀速(一

定速率)滴入 MgCl_2 溶液,搅拌 30 min(600 r/min),在水浴锅中恒温陈化一定时间。此后,将氢氧化镁悬浊

液转移至离心瓶中离心(2 000 r/min, 10 min), 洗涤(去离子水法 3 次、无水乙醇法 2 次), 每次加入 200 mL 洗液, 搅拌 5 min, 而后转移至烘箱中烘干(105 °C, 12 h), 得到氢氧化镁样品, 待测。

1.2.2 氢氧化镁中 Cl⁻含量的测量

称取 1 g 样品, 精确至 0.000 1 g, 用过量硝酸溶解, 加蒸馏水, 用少量 NaOH 调节溶液 pH 值至 7~8, 容量瓶定容至 100 mL 后摇匀。准确移取 25 mL 试液于 250 mL 锥形瓶中, 加 2~3 滴 5% K₂CrO₄, 以 AgNO₃ 标定溶液滴至溶液呈砖红色, 记下所用体积 V , 重复 3 次。

Cl⁻含量:

$$\omega(\text{Cl}^-) = \frac{cV}{25} \times \frac{100}{m} \% \quad (1)$$

式(1)中: $\omega(\text{Cl}^-)$ 为 Cl⁻含量占氢氧化镁样品的质量分数, %; c 为硝酸银标准溶液浓度, mol/L; V 为硝酸银标准溶液的平均体积, mL; m 为称取样品的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 镁离子浓度的影响

考察不同 Mg²⁺离子浓度 (0.5、1.0、1.5、2.0 mol/L, 100 mL) 对氢氧化镁结晶度、粒径和 Cl⁻含量的影

响。对所制备的氢氧化镁样品进行 XRD 分析(见图 3(a)), 发现其 XRD 衍射峰位置与氢氧化镁标准卡片(PDF#83-0114)的特征衍射峰位置匹配, 且(001)晶面、(101)晶面和(110)晶面特征峰尖锐, 表明所制备的样品为氢氧化镁, 有较高的结晶度。进一步通过 XRD 特征参数分析(见表 1), 发现随着 Mg²⁺离子浓度的增大, I_{001}/I_{101} 峰强比由 0.70 逐渐增大到 0.86, 表明氢氧化镁(001)晶面得到生长, 导致样品的极性降低, 且团聚减少。这是由于随着 Mg²⁺离子浓度的增大, 氢氧化镁生成速率增大, 各个晶面的生长速率均会提高, 但由于(001)晶面的表面能最低^[34], 为使整个晶体能量最低, 氢氧化镁(001)晶面生长速度会高于(101)晶面。

对所得氢氧化镁样品进行粒径分析(见图 3(b)), 发现随着 Mg²⁺离子浓度的增大, 氢氧化镁的粒径趋于变小, 且粒径分布较窄, 表明所得氢氧化镁样品均一性较好。对上述样品进行氯根测定分析, 发现随着 Mg²⁺离子浓度的增大, 氢氧化镁固体中的 Cl⁻含量整体呈上升趋势(见图 3(c)), 而 Cl⁻含量偏大可能影响氢氧化镁样品的性能^[35]。综合考虑氢氧化镁结晶度好、粒径均匀性、Cl⁻含量低等要求, 宜选择 Mg²⁺离子浓度为 1.5 mol/L。

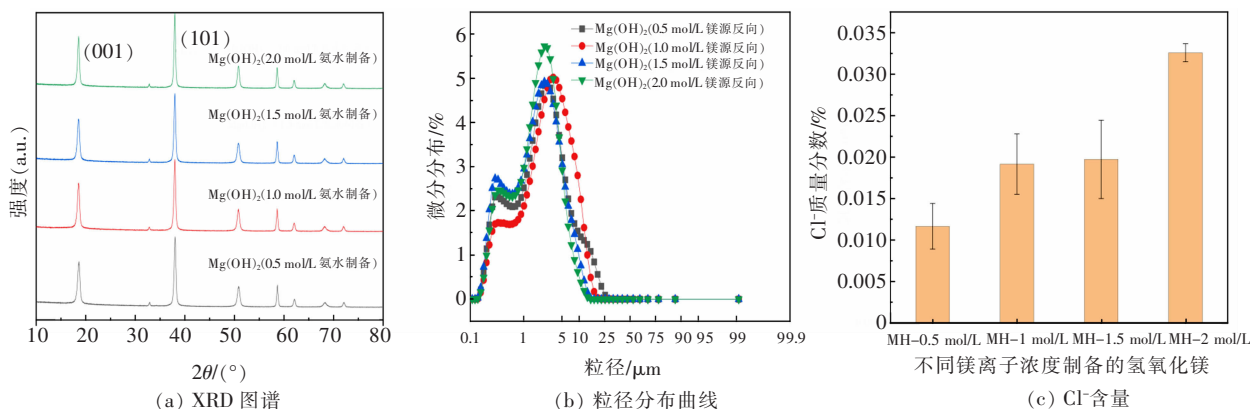


图3 不同镁离子浓度制备的氢氧化镁($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{进料}}=5\text{ mL/min}$, $t=0.5\text{ h}$)

Fig. 3 Magnesium hydroxide prepared by different concentrations of magnesium ions($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{feed}}=5\text{ mL/min}$, $t=0.5\text{ h}$)

2.2 反应温度的影响

保持 Mg²⁺离子浓度(1 mol/L, 100 mL)、氨水浓度过量(2 mol/L, 110 mL), 改变反应温度(35、45、55、65、75 °C), 考察不同反应温度对制备氢氧化镁的结晶度、粒径和 Cl⁻含量的影响(其他制备步骤见 1.2.1)。结合氢氧化镁的特征参数(见表 2), 发现随着温度的上

升, 峰强比 I_{001}/I_{101} 呈现增大的趋势, 表明温度的上升有利于其(001)晶面的生长^[36], 原因在于氢氧化镁(001)面的总能量较低, 存在热力学稳定性, 在氢氧化镁晶体生长过程中, 其生长基元不容易与之结合, 最终(001)面成为较显著的暴露晶面, 在温度较高时, 晶体生长是在非受迫的情况下进行的, 晶体的

生长驱动力主要为表面能的减少及扩散效应,所以晶体可以自由生长,晶体各面族的生长习性可以得到充分的显露,随着温度升高,这种趋势更加明显,见图 4(a)。

表 1 不同镁离子浓度制备的氢氧化镁晶体特征参数 ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=0.5\text{ h}$)

Table 1 The crystal characterization parameters of magnesium hydroxide prepared with different concentrations of magnesium ions ($T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=0.5\text{ h}$)

镁离子浓度/(mol·L ⁻¹)	晶面	半峰高宽	晶面尺寸/nm	I_{001}/I_{101}	I_{001}/I_{110}	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
0.5	(001)	0.512	16.0	0.70	3.00	1.97	7.39
	(101)	0.408	21.2				
	(110)	0.280	34.8				
1.0	(001)	0.490	16.8	0.73	2.74	2.56	7.80
	(101)	0.375	23.2				
	(110)	0.257	38.5				
1.5	(001)	0.473	17.4	0.73	2.69	1.64	5.16
	(101)	0.391	22.2				
	(110)	0.270	36.3				
2.0	(001)	0.510	16.1	0.86	2.83	1.70	4.50
	(101)	0.380	22.9				
	(110)	0.257	38.5				

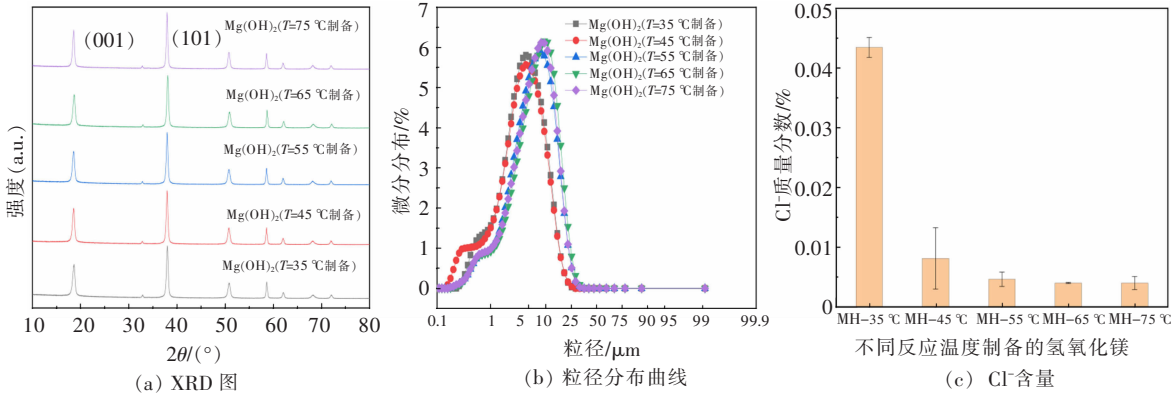


图 4 不同反应温度制备的氢氧化镁 ($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=0.5\text{ h}$)

Fig. 4 Magnesium hydroxide prepared at different reaction temperatures ($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=0.5\text{ h}$)

此外,随着温度的上升,制得的氢氧化镁粒径增大(见图 4(b)和表 2)。有研究表明,氢氧化镁的合成属于放热反应,温度升高使得氢氧化镁的溶解度增大,进而易发生溶解再结晶,使氢氧化镁晶体小颗粒继续结晶生长成大颗粒,导致其粒径增大^[37-38]。在总 Cl⁻含量方面,随着反应温度的上升,氢氧化镁的总 Cl⁻

含量显著下降(见图 4(c)),原因在于,温度上升加剧溶液中的分子运动,导致氢氧化镁生成过程中碱式单核配合物形成多核配合物受到影响,降低夹杂在链与链之间的氯离子含量^[39-40],从而获得低 Cl⁻的氢氧化镁。综合考虑氢氧化镁结晶度好、粒径均匀性、Cl⁻含量低以及节能等要求,宜选择反应温度为 65 °C。

表 2 不同反应温度制备的氢氧化镁晶体特征参数 ($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$ 、 $V=5\text{ mL/min}$ 、 $t=0.5\text{ h}$)

Table 2 The crystal characteristic parameters of magnesium hydroxide prepared at different reaction temperatures ($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=0.5\text{ h}$)

反应温度/℃	晶面	半峰高宽	晶面尺寸/nm	I_{001}/I_{101}	I_{001}/I_{110}	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
35	(001)	0.572	14.3	0.75	2.89	3.75	9.78
	(101)	0.437	19.8				
	(110)	0.287	33.8				
45	(001)	0.490	16.8	0.73	2.74	6.09	16.50
	(101)	0.375	23.2				
	(110)	0.257	38.5				
55	(001)	0.522	15.7	0.75	3.09	5.57	13.75
	(101)	0.412	21.0				
	(110)	0.297	32.6				
65	(001)	0.476	17.3	0.81	3.54	6.31	14.93
	(101)	0.364	24.0				
	(110)	0.250	39.7				
75	(001)	0.439	18.8	0.78	3.10	5.83	13.88
	(101)	0.350	25.0				
	(110)	0.271	36.2				

2.3 进料速度的影响

保持 Mg^{2+} 离子浓度 (1 mol/L, 100 mL)、氨水浓度过量 (2 mol/L, 110 mL), 改变进料速度 (2.5、5.0、7.5、10.0 mL/min, 75 ℃), 考察不同进料速度对制备氢氧化镁结晶度、粒径和 Cl⁻ 含量的影响 (其他制备步骤见 1.2.1 章节)。随着进料速度的增大, 氢氧化镁的粒径变化比较明显 (见图 5(b)), 粒径 D_{50} 和 D_{90} 随着进料速度的增大而呈下降的趋势 (见表 3), 粒径分布变窄; 而 (001) 晶面尺寸变化不大, 以 15.2 nm 为主, 峰强比

I_{001}/I_{101} 由 0.72 逐步上升到 0.78, 极性成减弱的趋势。

分析认为, 进料速度的增大, 使单位时间内镁离子增量上升, 反应速率增快, 有利于小颗粒的生成, 且没有生长完全, 结晶度较差, 故粒度较小。氢氧化镁的 Cl⁻ 含量, 随着进料速度的增加有降低的趋势 (见图 5(c)), 分析认为是氯离子与氢氧化镁的水解架桥受到影响^[41], 进而降低 Cl⁻ 含量。综合氢氧化镁结晶度好、粒径均匀性、Cl⁻ 含量低的要求, 宜选择进料速度为 5.0 mL/min。

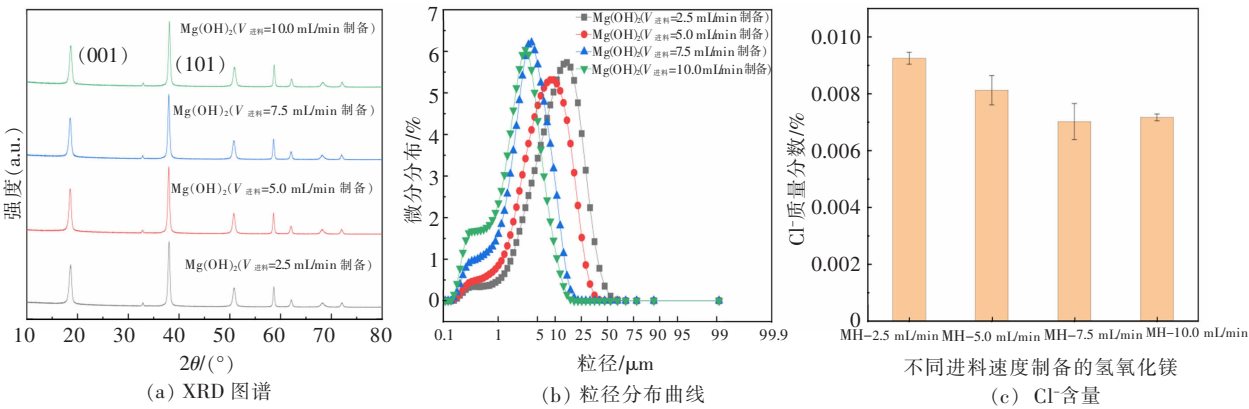


图 5 不同进料速度制备的氢氧化镁 ($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $T=45\text{ ℃}$, $t=0.5\text{ h}$)

Fig. 5 Magnesium hydroxide prepared at different feeding rates ($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $T=45\text{ ℃}$, $t=0.5\text{ h}$)

表 3 不同进料速度制备的氢氧化镁晶体特征参数($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=0.5\text{ h}$)
Table 3 Crystal characteristic parameters of magnesium hydroxide crystal surface prepared at different feeding rates($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=0.5\text{ h}$)

进料速度/($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	晶面	半峰高宽	晶面尺寸/nm	I_{001}/I_{101}	I_{001}/I_{110}	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
2.5	(001)	0.540	15.2	0.72	3.43	9.42	23.82
	(101)	0.433	19.9				
	(110)	0.258	38.3				
5.0	(001)	0.504	16.3	0.77	3.28	6.09	16.50
	(101)	0.397	21.9				
	(110)	0.276	35.4				
7.5	(001)	0.538	15.2	0.78	2.99	3.20	8.20
	(101)	0.391	22.2				
	(110)	0.277	35.2				
10.0	(001)	0.532	15.4	0.75	3.04	2.28	5.97
	(101)	0.405	21.4				
	(110)	0.244	41.0				

2.4 陈化时间的影响

保持 Mg^{2+} 离子浓度(1 mol/L , 100 mL)、氨水过量(2 mol/L , 110 mL),改变陈化时间(0 、 1 、 3 、 6 、 12 h),考察不同陈化时间对制备氢氧化镁结晶度、粒径和 Cl^- 含量的影响。随着陈化时间延长,氢氧化镁的 Cl^- 含量呈增大的趋势(见图 6),结合晶体特征参数相关信息(见表 4),发现氢氧化镁的粒径 D_{50} 变化不大,但粒径 D_{90} 随着陈化时间的延长而逐渐变小,大颗粒受到影响,观察(001)晶体尺寸,由 16.8 nm 生长至 19.4 nm ;峰强比 I_{001}/I_{101} 变化不大。进一步

分析可知,在陈化时间开始时,晶体在原位进行生长,进而增大了粒径,随着陈化时间的延长,氯化铵溶液与氢氧化镁进行反应,氢氧化镁大颗粒被溶解,晶体的角顶和棱被溶解,晶体成近似球状,颗粒的均匀性也更好;而随着反应的进行,陈化时间的延长,氢氧化镁与氯化镁通过水解架桥反应导致碱式氯化镁晶体($x\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)增多^[42],使得氢氧化镁产品中 Cl^- 含量增加。综合结晶度好、粒径均匀性、 Cl^- 含量低的要求,宜选择陈化时间为 1 h 。

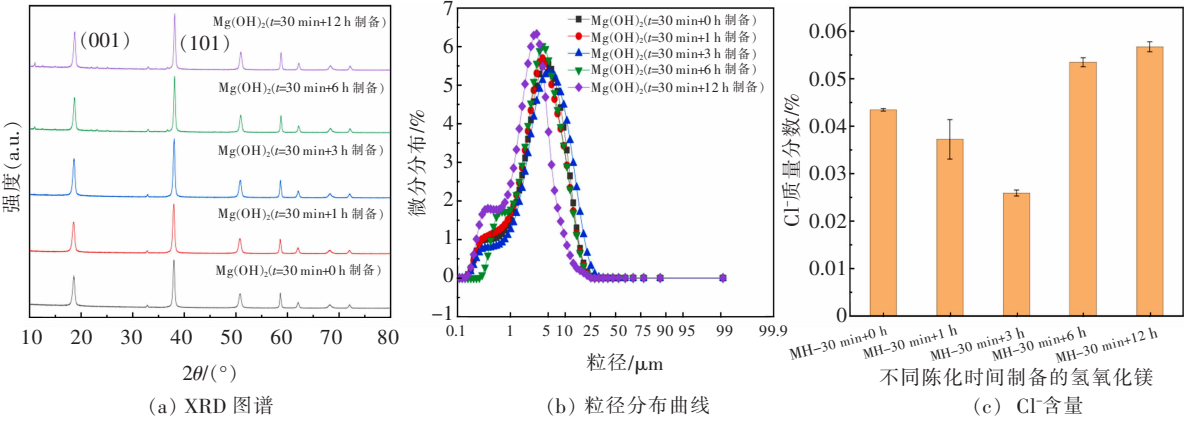


图 6 不同陈化时间制备的氢氧化镁($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$)
Fig. 6 Magnesium hydroxide prepared at different aging time($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$)

表 4 不同陈化时间制备的氢氧化镁晶体特征参数 ($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$)
Table 4 Crystal characteristic parameters of magnesium hydroxide crystal surface prepared by different aging time ($C(\text{Mg}^{2+})=1\text{ mol/L}$, $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$)

陈化时间/h	晶面	半峰高宽	晶面尺寸/nm	I_{001}/I_{101}	I_{001}/I_{110}	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
0	(001)	0.490	16.8	0.73	2.74	3.51	9.42
	(101)	0.375	23.2				
	(110)	0.257	38.5				
1	(001)	0.484	17.0	0.73	2.89	3.29	9.18
	(101)	0.396	21.9				
	(110)	0.265	37.1				
3	(001)	0.453	18.2	0.73	2.96	4.19	11.74
	(101)	0.380	22.9				
	(110)	0.273	35.8				
6	(001)	0.411	20.2	0.70	2.63	3.49	12.06
	(101)	0.324	27.3				
	(110)	0.241	41.5				
12	(001)	0.426	19.4	0.72	2.87	2.17	5.53
	(101)	0.353	24.8				
	(110)	0.233	43.4				

2.5 优化条件的分析

综合上述反应条件对氢氧化镁结晶度、粒径和 Cl⁻含量的影响规律可知,在镁离子浓度为 1.5 mol/L,反应温度为 65 ℃,进料速度为 5 mL/min,陈化时间为 1 h 的条件下,制备氢氧化镁,为优化组。同时在镁离子浓度为 1.5 mol/L,反应温度为 65 ℃,陈化时间为 1 h 的条件下,将氨水和镁液直接混合,制备氢氧化镁,为空白组。对制备的氢氧化镁样品进行相关表征,发现优化组所得氢氧化镁的 XRD 衍射峰与标准卡片 (PDF#83-0114) 衍射峰基本一致 (见图 7)。结合 SEM 可知,直接混合生成的氢氧化镁成不规则状,团聚严重 (见图 8(a));生成的优化组氢氧化镁为六角片状 (见图 8(b)),结合能谱图 (见图 8(c)) 可知,生成的产品主要为氢氧化镁,含有少量钙离子、氯离子等杂质。优化组的 (001) 面晶粒尺寸为 13.1 nm,峰强比 I_{001}/I_{101} 为 0.83,Cl⁻含量为 0.026 8%,粒度 $D_{50}=3.955\text{ }\mu\text{m}$, $D_{90}=8.318\text{ }\mu\text{m}$,粒径分布均匀 (见表 5)。

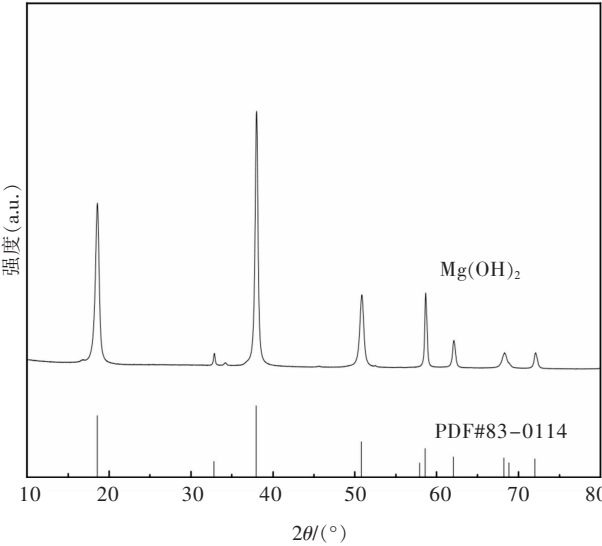


图 7 氢氧化镁优化组的 XRD 图谱
($C(\text{Mg}^{2+})=1.5\text{ mol/L}$, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=1\text{ h}$)
Fig. 7 XRD pattern of magnesium hydroxide optimized group ($C(\text{Mg}^{2+})=1.5\text{ mol/L}$, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=1\text{ h}$)

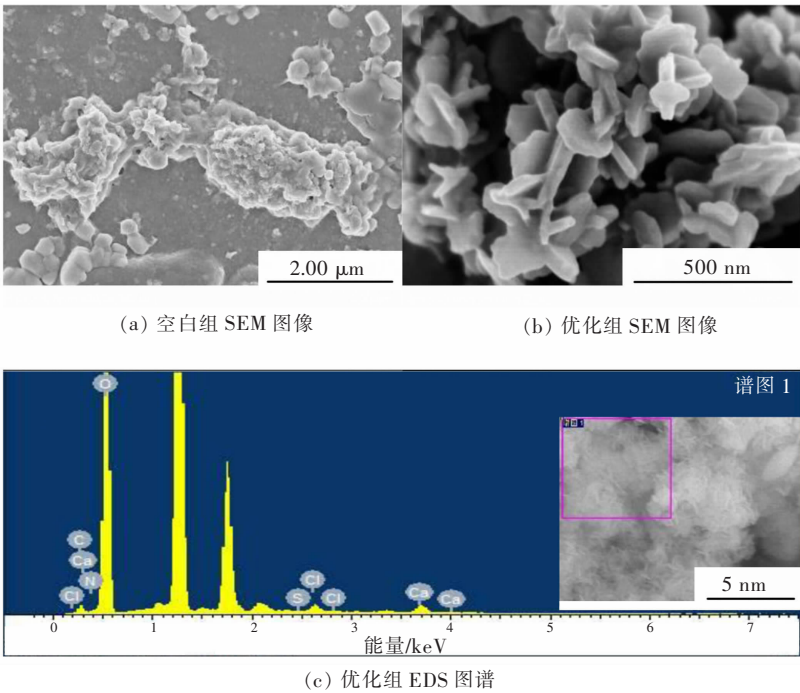


图 8 氢氧化镁的 SEM 及能谱图示 (空白组: $C(\text{Mg}^{2+})=1.5\text{ mol/L}$, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{ h}$;
优化组: $C(\text{Mg}^{2+})=1.5\text{ mol/L}$, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=1\text{ h}$)

Fig. 8 SEM and energy spectrum image of magnesium hydroxide (Blank Group:
 $C(\text{Mg}^{2+})=1.5\text{ mol/L}$, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=1\text{ h}$;Optimized Group: $C(\text{Mg}^{2+})=1.5\text{ mol/L}$,
 $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=1\text{ h}$)

表 5 氢氧化镁晶体特征参数 ($C(\text{Mg}^{2+})=1.5\text{ mol/L}$, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=1\text{ h}$)

Table 5 Crystal characteristic parameters of magnesium hydroxide crystal
surface($C(\text{Mg}^{2+})=1.5\text{ mol/L}$, $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V=5\text{ mL/min}$, $t=1\text{ h}$)

产品	晶面	半峰高宽	晶面尺寸/nm	I_{001}/I_{101}	I_{001}/I_{110}	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(001)	0.621	13.1	0.83	3.68	3.955	8.318
	(101)	0.464	18.6				
	(110)	0.336	28.4				

3 结 论

通过研究合成条件(Mg^{2+} 浓度、反应温度、进料速度和陈化时间)对合成氢氧化镁结晶度、粒径和氯根含量的影响,探究了盐湖卤水-氨法反向沉淀制备氢氧化镁的晶面生长规律。主要结果如下:

1) 随着 Mg^{2+} 浓度和反应温度的提高,有利于氢氧化镁(001)晶面的生长。 Mg^{2+} 浓度的增大、陈化时间的延长使得产物氢氧化镁中 Cl^- 含量增大,影响纯度。

2) 氢氧化镁的粒径受反应条件及晶面生长、极

性影响较大。通过盐湖卤水-氨法反向沉淀能够制备得到(001)晶面尺寸为13.1~19.4 nm、粒径 D_{50} 为1.64~9.32 μm , Cl^- 含量<0.1%的六角片状氢氧化镁。

上述结果可为调控盐湖水氯镁石制备氢氧化镁晶面生长提供科学依据,并为利用盐湖资源制备高纯、高附加值的氢氧化镁功能材料提供有益借鉴。

参考文献:

[1] 李武,董亚萍,宋彭生,等.盐湖卤水资源开发利用[M].北京:化学工业出版社,2012.

[2] 熊福军,王肖虎,张许,等.探索青海察尔汗盐湖老卤资源梯度开发[J].广东化工,2022,49(6):158-161.

[3] 吴礼定,曾波.钾肥副产镁资源制备氢氧化镁的生产技术[J].盐业与

- 化工, 2012, 41(6):26–30.
- [4] 王超超. 水氯镁石制备高纯氧化镁和碱式硫酸镁水泥研究[D]. 太原:山西大学, 2020.
- [5] ABINAYA S, KAVITHA H P, PRAKASH M, et al. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: a review[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021,19:100368.
- [6] 万兆源, 周桓. 水氯镁石制备金属镁的过程集成与能量分析[J]. *过程工程学报*, 2020,20(5):609–618.
- [7] 毕秋艳, 党力, 曹海莲, 等. 青海盐湖镁资源开发与利用研究进展[J]. *盐湖研究*, 2022,30(1):101–109.
- [8] 申红艳, 刘有智, 马鹏程, 等. 不同制备方法对纳米氢氧化镁性能的影响[J]. *化工进展*, 2016,35(4):1149–1153.
- [9] 朱华兵. 热解—水合制备氢氧化镁阻燃剂关键技术研究[D]. 天津:天津科技大学, 2016.
- [10] 邓信忠. 水氯镁石电沉积制备氢氧化镁及其改性研究 [D]. 沈阳:东北大学, 2017.
- [11] 张梦婷, 白丽梅, 马玉新, 等. 超声辅助水化条件对氢氧化镁分散性的影响[J]. *非金属矿*, 2020,43(5):5–7.
- [12] DONG C X, CAIRNEY J, SUN Q J, et al. Investigation of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles as an antibacterial agent[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010, 12(6): 2101–2109.
- [13] LIU X M, LIAO C Z, LIN L, et al. Research progress in the environmental application of magnesium hydroxide nanomaterials[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2020,21:100701.
- [14] 范慧. 氢氧化镁的有机功能化以及在不同基体中的阻燃性能[D]. 兰州:西北师范大学, 2020.
- [15] 赵卓雅, 李祥高, 王世荣, 等. 六角片状氢氧化镁(001)晶面优先生长条件的研究[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(7): 1611–1619.
- [16] 徐嘉欣, 颜粉鸽, 黄建翠, 等. 高分散型六角片状氢氧化镁的制备与表征[J]. *盐科学与化工*, 2018,47(3):14–21.
- [17] PIPEROPOULOS E, SCIONTI G, ATRIA M, et al. Flame – retardant performance evaluation of functional coatings filled with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. *Polymers*, 2022,14(3):372.
- [18] XU J S, YANG H Y, LUO Z B, et al. Synergistic effects of core@double-shell structured magnesium hydroxide microcapsules on flame retardancy and smoke suppression in flexible poly(vinyl chloride)[J]. *RSC Advances*, 2022,12(5):2914–2927.
- [19] 黄建翠. 水菱镁矿的综合利用——纳米化镁、纳米氢氧化镁的制备及在重金属废水处理中的应用[D]. 上海:华东师范大学, 2020.
- [20] 闫旭. 基于连续反应器的氢氧化镁制备工艺研究[D]. 沈阳:沈阳化工大学, 2021.
- [21] 范天博, 姜宇, 刘露萍, 等. 一步水热法合成六方片状氢氧化镁及其生长习性分析的研究[J]. *人工晶体学报*, 2017, 46(12): 2319–2325.
- [22] 张婧. 氨法合成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的晶面选择性调控及对刚果红的吸附性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2021.
- [23] 高雪焄. 六方片状氢氧化镁的制备、改性与阻燃应用研究[D]. 太原:山西大学, 2021.
- [24] 吴易梅, 孙玉柱, 路贵民, 等. 结晶–水热法制备六角片状氢氧化镁[J]. *高校化学工程学报*, 2019,33(2):425–434.
- [25] ZHU H, LI L, CHEN W D, et al. Controllable synthesis of coral-like hierarchical porous magnesium hydroxide with various surface area and pore volume for lead and cadmium ion adsorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125922.
- [26] 赵娜. 纳米氢氧化镁的卤水—碱法合成与分析及重质氧化镁的制备[D]. 上海:华东师范大学, 2015.
- [27] 徐贵钰, 殷海青, 马明鹏. 盐湖卤水氨法制备氢氧化镁工艺探究[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2021,39(3):48–52.
- [28] 郑水林, 王彩丽, 李春全. 粉体表面改性[M]. 4版.北京:中国建材工业出版社, 2019.
- [29] 易求实. 反向沉淀法制备纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂的研究[J]. *化学试剂*, 2001(4): 197–199.
- [30] 郑敏珠, 卢晗锋, 刘华彦, 等. 滴定过程控制 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体粒径和形貌[J]. *人工晶体学报*, 2008(5): 1249–1254.
- [31] 谷静维, 张保林, 程亮, 等. 双滴加—反向沉淀法制备纳米氢氧化镁[J]. *化工矿物与加工*, 2013,42(9): 12–15.
- [32] 宋磊, 曹雨微, 王景凤, 等. 盐湖卤水制备工业级氢氧化镁和氧化镁中氯的存在形式研究[J]. *盐湖研究*, 2021,29(3): 90–97.
- [33] 杨喜云, 于培峰, 徐徽, 等. 盐湖卤水制备棒状氢氧化镁 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2014,45(1): 25–32.
- [34] 周永红, 范天博, 刘露萍, 等. 六方片状氢氧化镁的合成及其第一性原理分析[J]. *化工学报*, 2016, 67(9):3843–3849.
- [35] 张子兴. 盐湖卤水净化除杂工艺研究[D]. 太原:山西大学, 2008.
- [36] 陈建铭, 张兆震, 宋云华. 水热反应条件对氢氧化镁晶体微观内应变的影响[J]. *人工晶体学报*, 2011,40(2): 396–404.
- [37] 杨晨. 多晶相水合碳酸镁结晶生长过程调控研究[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
- [38] 董碧岚. 水氯镁石纯碱反应结晶—煅烧制备高纯氧化镁过程研究[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
- [39] PYE C C. An ab initio investigation of lithium ion hydration. II. Tetra – versus hexacoordination and halide complexes [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2000, 76(1): 62–76.
- [40] KIPOUROS G J, SADOWAY D R. A thermochemical analysis of the production of anhydrous MgCl_2 [J]. *Journal of Light Metals*, 2001, 1(2): 111–117.
- [41] DE WOLFF P M, WALTER –LEVY L. The crystal structure of $\text{Mg}_2(\text{OH})_2(\text{Cl}, \text{Br})(\text{H}_2\text{O})_4$ [J]. *Acta Crystallographica*, 1953, 6(1): 40–44.
- [42] 于培峰. 盐湖卤水制备棒状氢氧化镁的工艺及基础研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.