

高纯氢氧化镁及其水热处理技术评述

许荣辉, 李海民

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要:比较分析了高纯氢氧化镁制备的方法, 水热改性对其组织结构的影响及产品的应用及市场前景。

关键词:高纯度; 氢氧化镁; 水热改性

中图分类号:TQ132.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1008—858X(2004)02—0063—04

青海的察尔汗盐湖(滩)系大型钾镁矿床, 湖内各种盐类矿物总储量达 $600 \times 10^8 \text{ t}$, 其中氯化镁含量超过 $30 \times 10^8 \text{ t}$, 占到全国镁盐资源的 74%。^[1,2]

察尔汗盐湖的开发始于 1985 年, 目前主要提取卤水中的钾盐。每生产 1t 氯化钾将副产 8t~12t 水氯镁石, 该母液经蒸发可得氯化镁含量高达 45% 的水氯镁石。弃之不仅是资源的浪费, 还会对盐湖资源利用带来不利影响(大量老卤被作为废弃物排放回盐湖)。

基于上述原因, 本文就察尔汗盐湖镁资源的市场开发及应用前景进行讨论。其中由 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 出发制备高纯度的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (或 MgO) 是一条极有前途的镁盐开发利用途径。

氢氧化镁可作为无机阻燃剂添加到高分子材料中。与氢氧化铝阻燃剂相比, 氢氧化镁由于热分解温度比氢氧化铝高 140℃, 有利于塑料成型的二次加工(注塑、挤出、浇注), 故越来越得到广泛的应用。此外, 氢氧化镁有较好的抑烟效果, 可与燃烧产生的酸性和腐蚀性气体反应, 而且又无有害物排出, 故氢氧化镁是优良的无机阻燃剂。据估计, 我国每年塑料中添加无机阻燃剂氢氧化镁的需求量约 $9 \times 10^4 \text{ t}$, 而目前的实际生产能力约 $1.3 \times 10^4 \text{ t}$ 。因此, 生产无机阻燃剂氢氧化镁具有广阔的市场前景^[3]。

其次, 高纯氢氧化镁是生产高纯氧化镁的原料。而氧化镁又有轻质氧化镁、磁性氧化镁、药用氧化镁、高温绝缘氧化镁、高纯硅钢氧化镁等。其中高纯氧化镁以合理的颗粒级配、加压下高温(少或无液相)烧结而成的直接结合方镁石砖耐火材料是优异的碱性耐火材料, 熔点高达 2 765℃。对融化的钢水或碱性炉渣都是惰性的, 抗化学侵蚀性(即抗渣性)优异, 在氧化气氛下可使用到 2 300℃, 或者在还原气氛下使用到 1 700℃。有报导说, 康宁玻璃公司(Corning Glass Co.)的氧化镁陶瓷, 纯度为 99.8%, 高温下烧制出的致密结构的陶瓷抗弯强度达 106MPa, 而建筑用一般 425# 硅酸盐水泥的抗压强度才 42.5MPa, 由此可见, 高纯氧化镁前景广阔^[4-7]。

此外, 单晶氧化镁由于其熔点高达 2 800℃, 光学、电学、机械性能, 化学稳定性优异, 故单晶氧化镁的研究非常活跃。包括作为光学透明材料、激光材料、耐高温器件、超导基片等都具巨大的潜力。

在此需要说明的是, 高纯氧化镁(>99%)的制备绝非是氢氧化镁的简单煅烧。本文就此问题不打算探讨^[8]。

1 氢氧化镁制备方法

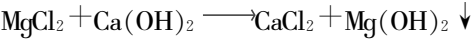
收稿日期: 2003—03—06

作者简介:许荣辉(1967—), 男, 硕士研究生, 讲师; 曾从事高分子加工与合成及硅酸盐专业, 现从事无机化学专业。
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

从 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 出发制备氢氧化镁大致有以下四种方法。

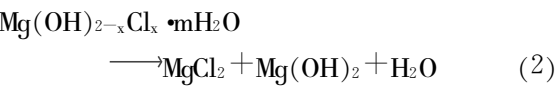
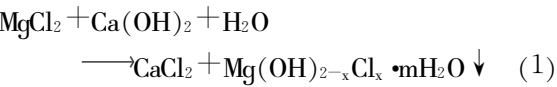
1.1 石灰乳(milk of lime)法

指以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 与石灰乳反应, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。



此法的优点是石灰乳价廉易得, 生产成本低, 如果工业化则有良好的经济敢益, 此法的缺点是如果工艺过程安排不当, 产品粒度细, 甚至凝胶化, 比表面积大而易吸附包裹大量杂质离子, 使得其纯度偏低, 过滤性能也差; 此外, 原料生石灰的水化活性也是此法的关键之一, 不能使用高温死烧的生石灰。烧制生石灰的温度过高, 或高温停留的时间过长都会导致生成的生石灰结晶完善, 水化活性低。相反, 如果原料生石灰的结构缺陷多, 水化反应快则对此法有利。此法的反应终点一般控制在 $\text{pH}=10.4$ 左右, 为除去 MgCl_2 溶液中的 SO_4^{2-} , 往往在母液中加入较大量 ($0.8\text{mol/L} \sim 1\text{mol/L}$) 的 CaCl_2 使之生成 CaSO_4 沉淀而除去 SO_4^{2-} 。

石灰乳法合成高纯氢氧化镁的关键技术是改善氢氧化镁料浆的沉降和过滤性能, 解决的方法常用有三种: 一是保持母液中较大 CaCl_2 浓度, 以降低 Mg^{2+} 、 OH^- 的有效浓度(盐效应), 使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成速度减缓, 以利于析晶而非生成凝胶状沉淀; 二是通过晶种回输的方法使得析晶阻力下降, 根据动力学原理使氢氧化镁颗粒逐渐长大成为可能; 三是将沉淀反应完成料浆送入水热处理釜内, 在一定压力下, 高温 ($120^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$) 处理 $1\text{h} \sim 10\text{h}$ 。反应物晶粒大, 比表面积小, 分散性较好。反应如下:



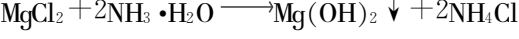
反应(1)是控制 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 适量, 反应(2)是在高压釜内进行, 此法目的是防止反应(2)进行不完全, 造成产物氢氧化镁包含一定的未反应的 $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{Cl}_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 使产物不纯。

除以上三种方法外, 为得到良好过滤性能

的氢氧化镁晶型沉淀, 还有其它一些方法。比如稀释法, 将二反应物浓度均降至 $0.1\text{g/L} \sim 1\text{g/L}$, 据报导, 产物纯度 $>97\%$ 。

1.2 氨法^[9]

即以卤水或氯化镁为原料, 以氨水为沉淀剂进行反应:

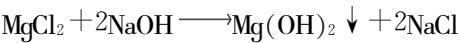


此法的优点是合成出的氢氧化镁纯度高, 缺点是收率偏低, 粒径分布较宽, 尤其是操作环境因氨水的强挥发性而比较恶劣, 环保问题突出。

为克服以上缺点, 常在母液中添加氯化钙以提高氢氧化镁产率(最高达 80%); 反应温度控制在 $40^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 以获得过滤洗涤性能良好、产率也较高的产物; 此外, 氨水要过量约 20% 。

1.3 氢氧化钠法

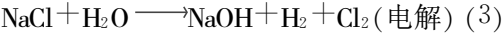
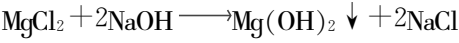
氯化镁水溶液与烧碱反应制备 $\text{Mg}(\text{OH})_2$:



该工艺优点是操作简单, 产物的形貌、粒径分布及纯度、晶体结构均易于控制, 适宜于制备高纯微细产品。但烧碱的使用无疑会使成本增大; 再就是由于粒径较细, 过滤有一定困难。另据报导, 用氢氧化钠沉淀卤水易生成碱式氯化镁沉淀, 不易得到纯的氢氧化镁沉淀。

1.4 电解卤水法

反应如下:



反应(3)用副产物 NaCl 电解制备沉淀剂, 沉淀剂循环使用, 用于沉淀氯化镁, 不用或少用外购烧碱。此法适于高纯度、产率高的氢氧化镁的制取。但由于其能耗高, 不适宜于电力紧张的地区。

2 氢氧化镁的水热改性

2.1 氢氧化镁的水热改性的必要性

氢氧化镁作为无机阻燃剂尽管前景美好,

但使用中也存在一些问题。首先是生产出的氢氧化镁颗粒往往比较细小(如 $0.3\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$), 比表面积大(如 $35\text{m}^2/\text{g}$), 表面活性大, 表面能高, 团聚倾向大, 在塑料中分散不均匀; 加之表面极性大, 与塑料高分子发生一些不必要的键合、极化, 严重者还会发生一些不良的显色反应。其次是氢氧化镁属无机物, 其晶体表面有极性, 而塑料是有机物, 相对极性小得多, 它们共处同一体系时存在一个相容性的问题。有报导, 用硼酸酯活化处理的氢氧化镁填充在聚丙烯树脂中, 经实验证明二者表面产生化学键合, 活化后能改善氢氧化镁在树脂中的分散性和相容性, 可提高复合体系的力学性能。但是, 硼酸酯作为第三组分的加入, 能否在体系中分散均匀本身就又是一个问题, 况且增大了工艺的复杂性, 还是美中不足。另据报导, 通过维持较低的反应浓度和采用晶种回输的方法可形成晶粒较大的氢氧化镁; 对常温合成的氢氧化镁进行放置陈化, 或在合成中加入絮凝剂, 也可明显改善其沉降过滤性, 但这种处理方式获取的氢氧化镁达不到用做阻燃剂的要求。因此通过水热改性使晶体氢氧化镁降低表面能和表面极性, 改善其在高分子中的分散性和相容性是必要的。氢氧化镁晶体系层状结构, 每一层均由两层氢氧根夹一层镁离子构成, 层间由范德华力相吸。每一层板面内电荷相平衡, 极性很小, 只有在边面上由于破键等结构缺陷而存在较大的极性。在水热处理剂中, 小晶粒溶解, 各晶面由于生长速率的差异, 极性较弱的面显露较多, 而极性较强的面逐渐减少, 使得其表面极性下降, 同时又由于水热处理可降低晶面微观内应力, 结构趋于稳定。对氢氧化镁晶粒的团聚有极大改善。

2.2 水热处理方法

将氢氧化镁置于高压釜内 200°C 恒温 4h, 经自然冷却至室温, 洗涤后 105°C 下干燥。结果见表 1。当使用氢氧化钠水热剂时, 改性后的氢氧化镁晶粒大多呈规则六方片状, 粒径分布 $0.3\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$, 其中大部分在 $1\mu\text{m}$ 左右, 比表面积由 $35\text{m}^2/\text{g}$ 下降至 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

经水热改性后氢氧化镁的二次团聚倾向下

降。二次团聚粒径由 $14.6\mu\text{m}$ 下降至 $2.6\mu\text{m}$, 在塑料中分散性改善。此外, 改性后的氢氧化镁的 XRD 谱图表明, 极性较弱的 $[001]$ 面强度大增, 而改性前极性大的 $[101]$ 面强度大于极性弱的 $[001]$ 的强度。

在众多的水热改性剂中(如 MgCl_2 、 NH_4Cl 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH), MgCl_2 由于含 Cl^- , NH_4Cl 含 NH_4^+ 、 Cl^- 而对 Mg^{2+} 有络合作用, 强化了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解, 加速了 Mg^{2+} 的传质运输, 产物的粒径减小很显著, 但它们的二次(团聚)粒径却较大, 见表 1^[10]。

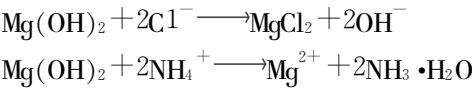


表 1 水热溶剂与产物二次(团聚)粒径(μm)的关系

Table 1 Influence of solvents used on particle size	
水热溶剂	二次(团聚)平均粒径(μm)
无	14.6
MgCl_2	5.8
NH_4Cl	4.5
$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	7.2
NaOH	2.6

从表 1 可见, 仅氢氧化钠水热改性的二次粒径最小。究其原因, 应该是氢氧化钠中氢氧根浓度大, 体系中 Mg^{2+} 浓度小, 晶体生长优先选择极性小的边面, 新的板面难以形成, $[001]$ 面所占比表面积比例增大, 极性减小, 极性大的 $[101]$ 所占比例减小。而其它几种水热改性剂由于体系中的 Mg^{2+} 浓度大, 板面易形成, $[001]$ 面所占比例就小, 极性大的 $[101]$ 面所占比例增大, 尤其是在 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 体系中, Mg^{2+} 和 OH^- 离子浓度均较大, 这种晶面生长的“分辨效应”就很小了。结果它的二次粒径最大, 即表面能降低少, 团聚倾向还较大。

3 结 语

综上所述, 用石灰乳与 MgCl_2 采取合适的工艺可制得过滤沉降性能良好的高纯氢氧化镁, 经水热处理后其表面极性和表面能均得以下降, 其在高分子中的分散性和相容性极大改

善。此法不失为利用氯化镁制造氢氧化镁或氧化镁系列产品的一条好的途径,是继钾盐开发后察尔汗盐湖综合开发的又一新的起点^[11]。

参考文献:

[1] 柳大纲. 柴达木盆地盐湖资源丰富[N]. 光明日报, 1959-3-1.

[2] 张宝全. 柴达木盆地盐湖镁盐工业的发展及对策[J]. 海湖盐与化工, 2001, (3): 17-21.

[3] 郭如新. 日本氢氧化镁生产现状及应用前景[J]. 海湖盐与化工, 2001, (5): 24-27.

[4] 李建国. 镁系列产品的性能及应用前景[J]. 柴达木开发

研究, 2002, (3): 38-40.

[5] G. 3. 布拉德, H. R. 克劳瑟. 材料手册[M]. 北京: 科学出版社, 1989, 1059-1060.

[6] 韩立敏. 树脂用 $Mg(OH)_2$ 填充剂[J]. 无机盐工业, 1994, (5): 40.

[7] 苏威. 高纯氢氧化镁精细陶瓷[J]. 无机盐工业, 1990, (3): 14.

[8] 王路明. 人工合成氧化镁的精制与提纯[J]. 海湖盐与化工, 2000, (4): 32-35.

[9] 孙庆国, 肖学英, 宋明礼, 孟瑞英. 高分散氢氧化镁的制备[J]. 盐湖研究, 1999, 7(2): 34-42.

[10] 金永成, 向兰, 金涌. 溶液组成对氢氧化镁水热改性的影响[J]. 海湖盐与化工, 2001, (5): 1-4.

Study on Preparation Methods of High-purity Magnesium Hydroxide and Its Hydrothermal Modification

XU Rong-hui, LI Hai-min

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China)

Abstract: Preparation methods of high-purity magnesium hydroxide, as well as the effects of hydrothermal modification on its structure are compared and analyzed in the paper.

Key words: High purity; Magnesium hydroxide; Hydrothermal modification