

菱镁矿法合成微纳米三水碳酸镁晶须的研究

王余莲, 印万忠, 姚金, 侯英

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 通过菱镁矿法合成了微纳米 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须. 利用 XRD, SEM 研究了不同产地的原料、热解温度和添加剂种类对产物组成和形貌的影响. 结果表明: 最佳热解温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 采用宽甸和岫岩菱镁矿均能合成出结晶良好、高长径比的棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须; 当热解温度超过 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须不稳定. SEM 分析表明, 无添加剂时, 热解产物为不规则的棒状和针状混合晶体; 添加无水乙醇和十二烷基硫酸钠时, 产物均为表面光滑、长径比大的棒状晶体; 添加多聚磷酸钠时, 产物为团聚生长的短粗棒状晶体. 菱镁矿法的实质是以菱镁矿为原料, 经煅烧、水化和碳酸化反应后制得 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 前驱溶液, 再热解 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液得到最终产物 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须.

关 键 词: 菱镁矿法; 合成; 三水碳酸镁晶须; 热解温度; 机理

中图分类号: TB 383

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)09-1335-05

Synthesis of Micro/Nano Nesquehonite Whiskers with Magnesite Method

WANG Yu-lian, YIN Wan-zhong, YAO Jin, HOU Ying

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Yu-lian, E-mail: neu_yulianwang@sina.cn)

Abstract: Micro/nano nesquehonite whiskers were synthesized with magnesite method. The effects of raw materials from different regions, pyrolysis temperatures and types of additive on phase compositions and morphology of products were respectively investigated by means of XRD and SEM. The results showed that well crystallized rod-like nesquehonite whiskers with high aspect ratio can be synthesized at the optimal pyrolysis temperature of $50\text{ }^\circ\text{C}$, using magnesite from Kuandian and Xiuyan as raw materials. Nesquehonite whiskers become unstable when the pyrolysis temperature is over $50\text{ }^\circ\text{C}$. The results of SEM analysis showed that pyrolysis products obtained are irregular rod-like and acicular mixed crystal without any additive. Smooth rod-like crystals with high aspect ratio were obtained with additive of absolute alcohol and sodium dodecyl sulfate. Stubby aggregates were obtained with additive of sodium polyphosphate. The essence of magnesite method was that $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ precursor solution was prepared by calcination, hydration and carbonation treatment using magnesite as raw material, then nesquehonite crystals could be synthesized through the pyrolysis of $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ solution.

Key words: magnesite method; synthesis; nesquehonite whiskers; pyrolysis temperature; mechanism

三水碳酸镁晶须 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 是碳酸镁的单晶体, 常呈针状、棒状, 由于具有晶体发育完整、缺陷少、强度高等优点, 近年来在塑料、橡胶、冶金等领域应用广泛^[1-2].

三水碳酸镁晶须广阔的发展前景, 引起了国

内外研究者的广泛兴趣. 陈敏等^[3]以 MgO 质量分数为 45.56% 的菱镁矿为原料, 通过碳化法制备出长度为 $10 \sim 40\text{ }\mu\text{m}$, 长径比为 $10 \sim 20$, 具有不同形貌的水合碳酸镁, 此工艺简单, 但目前制得的晶体品质稍差. 程文婷等^[4]以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为

原料、 Na_2CO_3 为沉淀剂,通过均匀沉淀法制备出结晶良好的棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须,并详细研究了 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 系统中 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的成核动力学及反应温度对其制备的影响. 杨晨等^[5]以阴离子表面活性剂 SDS 为助剂,通过氯化镁和碳酸钠反应结晶合成了长径比为 18 ~ 45 的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须,并系统研究了该体系下三水碳酸镁结晶生长调控过程. 田朋等^[6]以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 为原料制备重镁水,并在乙醇辅助下热解重镁水合成微纳米级棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须. 综合来说,目前关于 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须的合成研究报道较多,但大多局限于以化学试剂为原料,通过共沉淀法来合成,该法不仅需要对副产品滤液进行处理,并且操作精细复杂,合成成本高.

基于三水碳酸镁晶须目前存在的问题及我国菱镁矿资源丰富且价格低廉的特点,本研究采用菱镁矿法,在温和的条件下,制备出高长径比的微纳米 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须,研究不同产地的原料、热解温度、添加剂种类对三水碳酸镁晶须合成的影响,并初步探讨菱镁矿法合成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的机理.

1 试 验

1.1 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须制备

试验原料分别为辽宁宽甸和岫岩的天然菱镁矿,其化学组成见表 1. 由表 1 可知,宽甸和岫岩菱镁矿化学组分类似,前者的氧化镁含量略高于后者.

表 1 两种菱镁矿的化学组分(质量分数)				
Table 1 Chemical composition of the two types of magnesite(mass fraction) %				
种类	组分			
	MgO	SiO ₂	CaO	LOI
宽甸菱镁矿	47. 61	0. 66	0. 50	0. 50
岫岩菱镁矿	45. 51	0. 64	0. 50	0. 50

称取 40 g 粒度为 120 μm 的 MgO(将宽甸和岫岩菱镁矿于 800 $^{\circ}\text{C}$ 马弗炉中煅烧 4 h 所得)溶于 90 $^{\circ}\text{C}$ 的热水中,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中搅拌 3 h,经 75 μm 标准筛过筛得水化溶液. 以 0. 16 m^3/h 的速率往上述水化溶液中通入 CO_2 ,冰水水浴下搅拌,当溶液 pH 值为 7. 0 ~ 7. 8 时,停止通气和搅拌,过滤得 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液. 将 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液在 30 ~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中搅拌热解 1 h 后过滤,热解前加入等体积

的添加剂,选取分析纯的无水乙醇(AA)、十二烷基硫酸钠(SDS)、多聚磷酸钠(PST)为添加剂. 滤饼经去离子水洗涤、过滤,随后置入电热鼓风干燥箱中,于 75 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 12 h,即可得到 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须.

1.2 表征与测试

采用荷兰帕纳科公司的 X - Pert 型 X 射线衍射仪测定产物的物相,辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0. 154\ 06\ \text{nm}$,镍滤波片,超能探测器,X 光管工作电压 40 kV,管流 45 mA,扫描速率 $4^{\circ}/\text{min}^{-1}$,扫描范围 $2\theta = 5^{\circ} \sim 90^{\circ}$;采用日本 Shimadzu 公司的 SSX - 550 扫描电子显微镜观察三水碳酸镁晶体的形貌,加速电压为 20. 0 kV.

2 结果与讨论

2.1 原料的影响

图 1 是分别以宽甸和岫岩的天然菱镁矿为原料、无水乙醇为添加剂,50 $^{\circ}\text{C}$ 时合成的三水碳酸镁晶须的 XRD 谱图. 从图 1 中可以明显地看出,不同产地的菱镁矿合成所得产物的衍射峰均为 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰,无其他衍射峰存在,说明产物具有较高的纯度;其衍射峰窄且强度高,表明 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶良好.

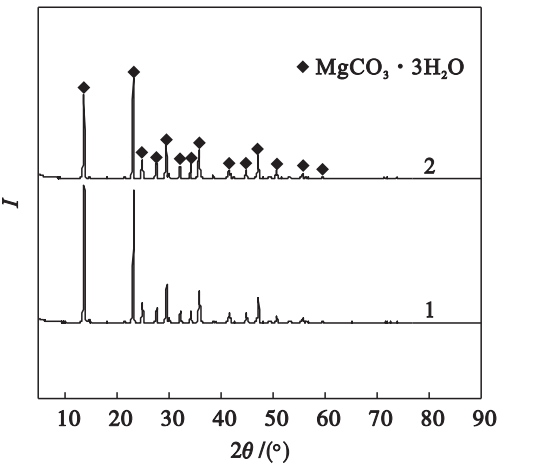


图 1 不同产地的原料合成所得三水碳酸镁晶须的 XRD 谱图

Fig. 1 The XRD spectrum of nesquehonite whiskers synthesized by raw materials regions from different regions

1—宽甸菱镁矿; 2—岫岩菱镁矿.

图 2 是分别以宽甸和岫岩的天然菱镁矿为原料并以无水乙醇为添加剂合成所得三水碳酸镁晶须的 SEM 图. 由图 2 可见,2 种原料合成所得产物均为结晶良好、表面光滑的棒状三水碳酸镁晶须;其中,以宽甸菱镁矿为原料合成所得晶体直径

较小、长径比较大,其平均直径为 0.5 ~ 1.0 μm、长径比 20 ~ 40. 在后续的单因素试验中,均以宽甸菱镁矿为原料.

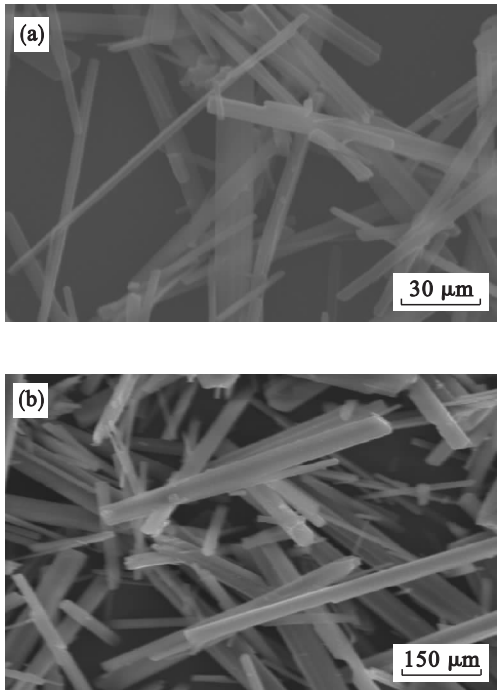


图 2 不同产地的原料合成所得的三水碳酸镁晶须的 SEM 图

Fig. 2 The SEM image of nesquehonite whiskers synthesized by raw materials from different regions
(a) —宽甸菱镁矿; (b) —岫岩菱镁矿.

2.2 热解温度的影响

图 3 是以无水乙醇为添加剂时, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液在不同温度下热解所得产物的 XRD 图谱. 从图 3 中可以看出, 30 °C 所得产品以 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为主; 50 °C 所得产品的各衍射峰与 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (标准卡片 JCPDS 020 - 0669) 所对应的衍射峰吻合, 图谱基线平滑, 衍射峰尖锐, 并未见其他杂相衍射峰, 说明该温度下合成所得 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶良好, 纯度高; 70 °C 时所得产品为 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 混合晶体; 80 °C 时所得产品主要以 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (标准) 为主. 综合试验结果及前人的研究成果可知, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液加热后首先转化为五水碳酸镁 (< 20 °C), 随着温度的升高逐步转变为三水碳酸镁及一系列的碱式碳酸镁^[7]. 这是由于三水碳酸镁只能稳定存在于一定的温度范围, 当温度超过 50 °C 时, 三水碳酸镁不稳定^[8], 根据 Ostwald 递变法则, 此时三水碳酸镁可能会向热力学更稳定的碱式碳酸镁晶体转变^[9]. 图 4 是以无水乙醇为添加剂时, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液在不同温度下热解所得产物的

SEM 图. 如图 4 所示, 在 30 °C 下产物为重叠交错生长、团聚严重的棒状晶体, 平均长度 30 μm (图 4a); 50 °C 下产物为结晶良好、表面光滑的棒状晶须, 平均长度为 75 μm, 长径比 20 ~ 33 (图 4b); 随着热解温度继续升高, 棒状晶体数量明显减少, 晶体表面因消融变得残缺, 生成不规则花状颗粒 (图 4c); 热解温度进一步升高至 80 °C 时, 棒状物表面附着一些片状物, 片状物由微球状颗粒构成 (图 4d 插入图).

综合热解产物的 XRD 和 SEM 分析结果可知, 热解温度对产物的组成和形貌具有显著的影响. 考虑 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 纯晶须的制备、产率及形貌等因素, 控制热解温度在 50 °C.

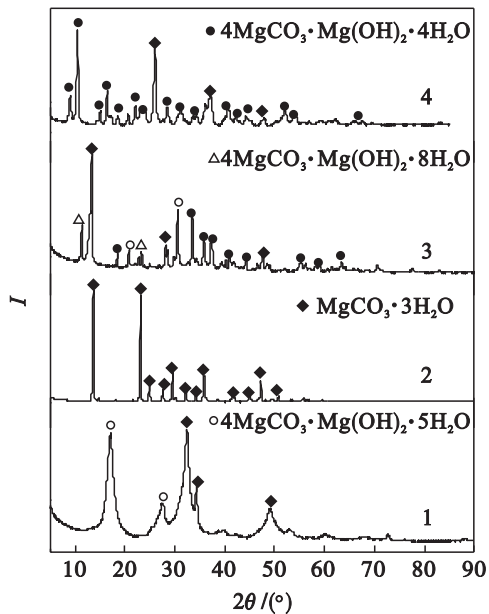


图 3 不同热解温度下合成所得产物的 XRD 图
Fig. 3 The XRD spectrum of products synthesized at different pyrolysis temperatures with no additive
1—30 °C; 2—50 °C; 3—70 °C; 4—80 °C.

2.3 添加剂种类的影响

图 5 是热解温度为 50 °C 时, 加入不同种类添加剂所得产物的 SEM 图. 图 5a 是没有加入添加剂时, 获得的表面不光滑、形貌不规则的棒状和针状混合晶体, 平均直径 5.0 μm、长径比 10; 与不加添加剂的空白样相比, 加入 AA 时, 获得的是表面光滑、平均直径为 500 nm, 最小直径约为 55 nm, 最大长径比达 40 的棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须 (图 5b); 添加 SDS 时, 棒状晶须表面不光洁, 覆盖了无定形物, 其平均直径为 3 μm, 长径比为 30 (图 5c); 由图 5b 和图 5c 可知, 在 AA 和 SDS 作用下, 三水碳酸镁长度和长径比显著增大, 说明两者对晶体具有定向生长调控作用^[5]. 添加 PST 时, 产物长度明显缩短, 长径比减小 (图 5d), 这可

能是由于 PST 的络合作用使得无定形物发生团聚并包裹在短粗棒状晶体表面,对晶体生长产生阻碍作用,且由于水溶液具有较大黏度,影响传质

的进行,导致三水碳酸镁生长受限,晶体尺寸减小,从而短粗棒状晶体和无定形物发生团聚^[10].

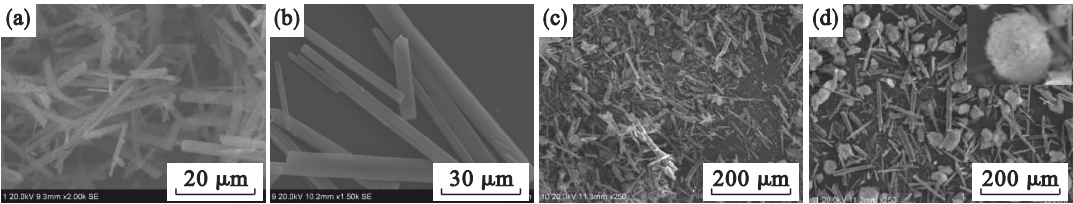


图 4 不同热解温度下合成所得产物的 SEM 图
Fig. 4 The SEM image of products synthesized at different pyrolysis temperatures with additive of absolute alcohol
(a)—30 °C; (b)—50 °C; (c)—70 °C; (d)—80 °C.

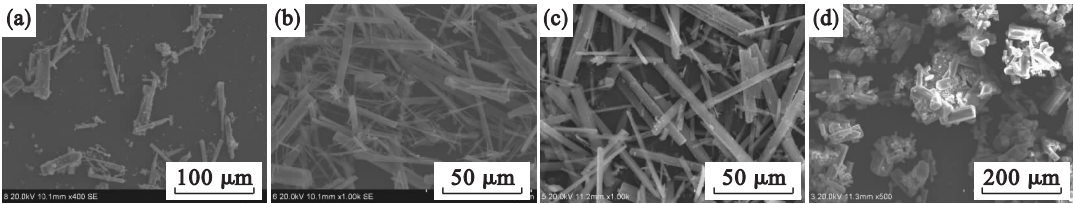
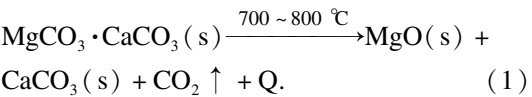


图 5 不同添加剂,50 °C 时合成所得产物的 SEM 图
Fig. 5 The SEM image of products synthesized with different additives at 50 °C
(a)—无添加剂; (b)—AA; (c)—SDS; (d)—PST.

3 菱镁矿法合成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的机理

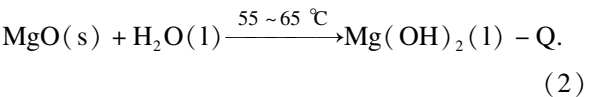
由 2.1 节至 2.3 节可知,不同产地的菱镁矿对合成产物的品质影响较小,因此本文的这种菱镁矿法合成工艺具有普遍适应性,且操作简单、条件温和、成本低廉,对高效综合利用菱镁矿矿产资源具有重要意义.菱镁矿法合成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的机理包括如下四个过程.

1) 菱镁矿的高温煅烧过程:



菱镁矿的煅烧过程是氧化镁团聚体在非压块条件下的自由烧结过程^[11].菱镁矿高温分解生成 MgO 和 CO_2 ,在 750 ~ 800 °C 的温度下煅烧菱镁矿得到活性较好的轻烧 MgO .

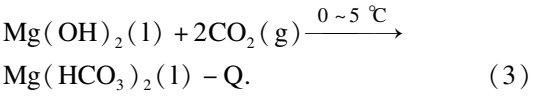
2) 氧化镁浆液的水化过程:



氧化镁浆液的水化属于固液异相反应.反应过程中氧化镁分子水化生成氢氧化镁晶核,由于表面层的溶解-结晶作用,已生成的氢氧化镁微晶不断向水溶液中扩散;同时水分子不断穿过颗粒表面的氢氧化镁层向氧化镁固体内部渗透接

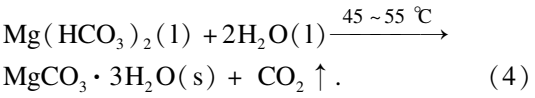
触,这样氢氧化镁晶体不断长大,最终形成产物^[12].

3) 氢氧化镁浆液的碳酸化过程:



$\text{Mg} (\text{OH})_2$ 浆液碳酸化过程中有两个扩散步骤,即 CO_2 水合分子向 $\text{Mg} (\text{OH})_2$ 表面的扩散和 $\text{Mg} (\text{OH})_2$ 表面形成的产物 $\text{Mg} (\text{HCO}_3)_2$ 向溶液中的扩散^[7],这两个扩散步骤都有可能是控速步,其碳化反应机理可表述为以下几个步骤:① CO_2 分子形成水合分子;② CO_2 水合分子向 $\text{Mg} (\text{OH})_2$ 固体表面扩散;③ CO_2 水合分子与 $\text{Mg} (\text{OH})_2$ 发生化学反应;④ 固体表面及附近形成的 $\text{Mg} (\text{HCO}_3)_2$ 水合分子向溶液扩散并离解成 Mg^{2+} , HCO_3^- .

4) 碳酸氢镁溶液的热解过程:



此过程主要是 $\text{Mg} (\text{HCO}_3)_2$ 溶液中 Mg^{2+} 与 CO_3^{2-} 和 OH^- 反应,缔合形成离子对,首先形成无定形物,无定形物再转化为溶解度较低的水合碳酸镁,并最终形成水合正盐形式的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的生长过程实质是生长基元 $\text{Mg}-\text{O}_6$ 从周围环境中不断通过界面进入晶

格位点的过程,晶体生长是晶体内部缺陷——螺旋位错延伸的结果,位错的延伸促使了晶须的生长^[13].在晶体生长过程中,添加剂的选择性吸附作用会改变各晶面的表面能和相对生长速度,从而使得各个晶面朝着不同方向生长,形成棒状、球状、长方体状和花状晶体.

4 结 论

1) 热解温度对晶体的组成和形貌具有显著作用.最佳热解温度为 50 ℃,在此温度下,以宽甸和岫岩菱镁矿为原料,均能合成出结晶良好、表面光滑、高长径比的微纳米棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须;当热解温度超过 50 ℃ 时,三水碳酸镁晶须不稳定.菱镁矿法合成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须这种工艺具有普遍适应性,对高效综合利用我国菱镁矿资源具有重要意义.

2) 添加剂种类对晶体的尺寸和微观形貌具有调节作用.无添加剂时,热解产物为表面不光滑、形貌不规则的棒状和针状混合晶体;添加无水乙醇和十二烷基硫酸钠时,产物均为结晶良好、长径比较大的棒状晶体;添加多聚磷酸钠时,产物为团聚生长的短粗棒状晶体.

3) 菱镁矿法合成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须的机理为:煅烧菱镁矿得反应原料轻烧 MgO 粉, MgO 经水化碳酸化处理后得 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 前驱溶液,在 50 ℃ 热解前驱溶液可以得到 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须.

参考文献:

[1] Freitag F, Kleinebudde P. How do roll compaction/dry granulation affect the tableting behaviour of inorganic materials-comparison of four magnesium carbonates [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2003, 19 (4) : 281 – 289.

[2] Wang Y, Li Z B, George P D. Controlled precipitation of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) by the reaction of MgCl_2 with $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2008, 310 (6) : 1220 – 1227.

[3] 陈敏,李月圆,王健东,等.利用菱镁矿制备碳酸镁晶须 [J]. 硅酸盐学报, 2009, 37 (10) : 1649 – 1653.

(Chen Min, Li Yue-yuan, Wang Jian-dong, *et al.* Preparation of magnesium carbonate whiskers by magnesite [J]. *Journal*

of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37 (10) : 1649 – 1653.)

[4] Cheng W T, Li Z B. Nucleation kinetics of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in the $\text{MgCl}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ system [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312 (9) : 1563 – 1571.

[5] Yang C, Song X F, Sun S Y, *et al.* Effects of sodium dodecyl sulfinate on the oriented growth of nesquehonite whiskers [J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24 : 585 – 592.

[6] Tian P, Ye J W, Xu N, *et al.* A magnesium carbonate recyclable template to synthesize micro hollow structures at a large scale [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47 : 12008 – 12010.

[7] 周相廷,刘百年,刘志贤.氧化镁浆液碳化机理的研究 [J]. 有色金属, 1991, 43 (2) : 49 – 54.

(Zhou Xiang-ting, Liu Bai-nian, Liu Zhi-xian. Carbonation mechanism of MgO carbonated slurry [J]. *Nonferrous Metals*, 1991, 43 (2) : 49 – 54.)

[8] 董梅,程文婷,李志宝,等.三水碳酸镁 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 在 $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 卤水体系中溶解度的研究 [J]. 中国稀土学报, 2008, 26 (8) : 759 – 762.

(Dong Mei, Cheng Wen-ting, Li Zhi-bao, *et al.* Solubility and stability of nesquehonite in brines from Qinghai saline lake [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2008, 26 (8) : 759 – 762.)

[9] Song X F, Yang C, Wang J, *et al.* Synthesis of porous hydromagnesite microspheres with rosette-like morphology [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27 (5) : 1008 – 1014.

[10] Yu Q, Qu H D, Song R Q. The effect of polyacrylamide on the crystallization of calcium carbonate: synthesis of aragonite single-crystal nanorods and hollow vaterite hexagons [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 286 (1) : 178 – 183.

[11] 张守治,刘加平,田倩,等.制备工艺参数对轻烧氧化镁膨胀剂性能的影响 [J]. 膨胀剂与膨胀混凝土, 2010 (1) : 24 – 27.

(Zhang Shou-zhi, Liu Jia-ping, Tian Qian, *et al.* Influence of the process parameter on the properties of undercalcined MgO expansive agent [J]. *Expansive Agents & Expansive Concrete*, 2010 (1) : 24 – 27.)

[12] 孙永明. Statistica 6.0 研究轻烧氧化镁水化动力学 [J]. 化工矿产地质, 2008, 30 (4) : 227 – 230.

(Sun Yong-ming. Dynamic study of hydration of active magnesia by Statistica 6.0 [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2008, 30 (4) : 227 – 230.)

[13] Hahn R, Brunner J G, Kunze J, *et al.* A novel approach for the formation of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgO}$ nano whiskers on magnesium; rapid anodization in chloride containing solutions [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 (2) : 288 – 292.