

碱式碳酸镁的应用及合成方法

袁春华, 李海民

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要 介绍了国内外碱式碳酸镁主要合成方法及应用, 并对其中存在的一些问题进行了探讨, 旨在为盐湖镁资源的开发利用提供一条途径。

关键词: 碱式碳酸镁; 合成方法; 应用

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2005)02-0040-05

0 前言^[1-3]

碱式碳酸镁作为一种重要的无机化工产品, 除用作制备高纯镁砂、镁盐系列产品的原料外, 还可用作橡胶、药物、绝缘材料、牙科制剂、高级玻璃、食品及各种化工产品的添加剂和改良剂, 应用前景十分广阔, 所以, 其产品的制备研究越来越受人们的关注。

镁是地球上含量较高的元素之一, 在地壳中占第8位, 它的存在形式主要有两种。一种存在于含镁矿石中; 一种存在于海水或盐湖卤水中。长期以来, 镁系列产品的生产原料主要取自镁矿石或是海水, 对于含镁丰富的盐湖卤水资源却利用不够。我国青海省察尔汗盐湖蕴藏有 27×10^8 t 氯化镁, 到目前为止, 对该资源的开发利用还十分有限。为更合理的开发和利用该资源, 同时也为了避免在大规模开发利用盐湖钾资源过程中所产生的氯化镁, 对盐湖资源的持续开发利用带来资源污染——产生“镁害”, 研究盐湖镁资源的开发和利用问题迫在眉睫。

基于上述原因, 探讨镁资源的综合利用途径及利用盐湖镁资源制取工农业生产必需的碱式碳酸镁和其它高品位镁化合物方法, 将是盐湖开

发中的一个必由之路。

1 碱式碳酸镁的基本性质

碱式碳酸镁的分子式为 $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 其中 x 的取值在 3~5 之间, y 近似为 1, z 的取值在 3~7 之间。具体化学组成因合成方法及操作条件的不同而略有差异, 碱式碳酸镁白色单斜结晶或无定形粉末、无毒、无味, 在空气中稳定, 微溶于水, 能使水呈弱碱性, 在水中的溶解度为 0.02% (15℃)。在水中长时间煮沸时有部分分解为氢氧化镁, 易溶于酸和铵盐溶液, 遇稀酸即分解放出二氧化碳, 加热至 300℃以上即分解, 放出水及二氧化碳, 生成氧化镁。^[4-5]

目前, 中华人民共和国化工行业标准对于水合碱式碳酸镁的要求见表 1。此标准规定的是工业品碱式碳酸镁的规格。但是对于一些特殊用途的碱式碳酸镁, 根据其用途的不同, 对所含杂质的要求也不同。如用作制取耐火材料——高纯氧化镁的原料时, 要求氧化钙和硼类杂质的含量很低, 因为产品中的 B_2O_3 与 CaO 、 SiO_2 等杂质在高温条件下会形成各种低共熔化合物, 从而使耐火材料的高温性能下降。故碱式碳酸镁在用作制取高纯氧化镁的原料时, CaO 、 B_2O_3 的含

量是评定产品优劣的重要指标之一, 其含量越少越好。而对于电子级碱式碳酸镁, 它不仅要具有很高的纯度, 也要具有特殊的物理性质。因此,

在生产碱式碳酸镁时, 要根据产品具体的用途来决定其产品具体的标准。但是, 总体说来产品的纯度决定着产品的应用范围。

表 1 HG/T 2959—2000

Table 1 HG/T 2959—2000

项 目		指标值		
		优等品	一等品	合格品
水分/ %	≤	2.0	3.0	4.0
盐酸不溶物/ %	≤	0.1	0.15	0.20
氧化钙(CaO)含量/ %	≤	0.43	0.70	1.0
氧化镁(MgO)含量/ %	≥	41.0	40.0	38.0
灼烧减量/ %		54—58	54—58	大于 52.0
氯化物(以 Cl 计)含量/ %	≤	0.1	0.15	0.30
铁(Fe)含量/ %	≤	0.02	0.05	0.08
锰(Mn)含量/ %	≤	0.004	0.004	—
硫酸盐(以 SO ₄ 计)含量/ %	≤	0.10	0.15	0.30
筛余物: 150 ^μ m/ %	≤	0.025	0.03	0.05
75 ^μ m/ %	≤	1.0	—	—
堆积密度/(g/mL)	≤	0.12	0.14	—

注: 优等品的水分是指包装时的数值, 水分应在明显地方标出。

2 碱式碳酸镁的应用^[8-15]

碱式碳酸镁根据其用途大致可分为三个方面。(1)用于食品及各种化工产品的添加剂和改良剂;(2)用于制取镁系列化工产品的原料;(3)用于制药及医学上的辅助治疗药物。

据报道, 将碱式碳酸镁制成铝碳酸镁复盐与雷尼替丁胶囊、阿莫西林胶囊、甲硝唑片等一起服用, 可大大提高老年消化性溃疡的治愈率。铝碳酸镁在治疗溃疡方面也有重要的作用。它可提高胃的 pH 值、促进组织再生修复。由于老年人溃疡组织再生修复较慢, 服用铝碳酸镁可使其直接作用于溃疡面, 促进组织再生, 提高溃疡愈合率。

高纯碱式碳酸镁无毒、无味、无害于人体健康, 并且镁对人体的心脏功能有增强作用, 其本身又具有较好的流动性, 所以, 将其加入面粉中作辅助成分, 既可提高面粉的分散性和流动性, 又可补充人体对无机盐类等电解质的需求, 添加

量一般为 10%~15%。在化工冶金中碱式碳酸镁也可作为添加剂添加在一些合金中以改变合金的力学性能。

碱式碳酸镁也可用作橡胶制品的优良填充剂和增强剂, 能提高橡胶制品的产量与质量。精制透明的碱式碳酸镁还可用于透明或是浅色橡胶制品中, 它和橡胶混炼后, 几乎不改变橡胶本身的折光率, 且能增强橡胶的耐磨性, 抗曲折性和抗拉强度。

由于碱式碳酸镁具有不燃烧和质地轻、松的特点, 也可用作绝热, 耐高温的防火保温材料, 石棉轻质碳酸镁是优良绝缘材料, 用于造船、锅炉制造等部门。另外, 它还可以做油漆、油墨和涂料的添加剂, 也用于牙膏、医药、化妆品、防火涂料、陶瓷、玻璃、颜料等工业。

但是, 碱式碳酸镁最主要的用途是作为工业上的中间原料(或产品), 制备高纯度的镁砂或是氧化镁。由于氧化镁的自身一些特性, 决定了其具有广泛的应用前景。

表 2 镁化合物分解条件与 MgO 性能的关系

Table 2 Relation between decomposition condition of magnesium compound and property of MgO

镁化合物	最佳分解温度 /℃	颗粒尺寸 /mm	所得 MgO/ nm		1400℃3h 烧结体	
			晶格常数	微晶尺寸	体积比重	理论值/ %
碱式碳酸镁	900	50—60	0.4212	50	3.33	93
氢氧化镁	900	50—60	0.4213	60	2.92	82
氯化镁	900	200	0.4211	80	2.36	66
硫酸镁	1200—1500	106	0.4211	30	1.76	50

从表中所列数据可以看出,随着原料种类不同,所得到的烧结氧化镁的性能有明显差别,由碱式碳酸镁、氢氧化镁制得的氧化镁,其烧结体可以分别达到理论密度的 93%、82%,而由氯化镁、硫酸镁等制得的氧化镁,在同样条件下烧结,仅能达到理论密度的 66%、50%。如果以煅烧获得的氧化镁性质进行比较,则可看出,用能够生成粒度小、晶格常数较大、微晶较小、结构松弛的氧化镁的原料盐来获得活性氧化镁,其烧结性良好;反之,用生成结晶性较高,粒度大的氧化镁的原料盐来制备 MgO,其烧结性差。

以上可知,通过碱式碳酸镁制取高纯氧化镁,具有反应流程短,工艺简单,对设备要求不高,生产成本少,产品活性较高,且对环境无任何污染等一系列优点。此法将会成为工业制取高纯氧化镁的重要方法之一。

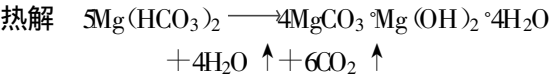
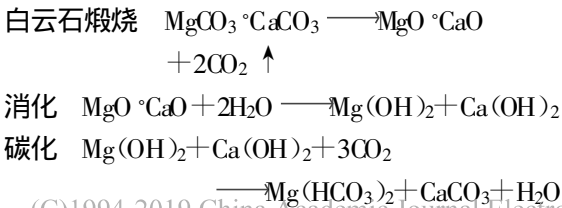
由于碱式碳酸镁用途的广泛性,如何制取精制的碱式碳酸镁,已成为值得探讨的问题。

3 碱式碳酸镁的制备方法

3.1 以矿石为主要原料的制备方法

地球上含镁矿种主要有菱镁矿、溢晶石及白云石等。在传统工业中生产碱式碳酸镁主要以这些矿石为原料来制取。其主要制法为:白云石碳化法、菱镁矿碳铵法、苦土粉—硫酸—碳酸氢铵法等。^[4-5]

白云石碳化法。反应原理:



其具体化学过程为将含 MgO 17%以上的白云石与无烟煤按[(8~10):1]比例混配,置于窑内,在1000~1200℃锻烧,获得白云石熟料;消化槽中在搅拌情况下,用反应中的废液直接将块状的白云石消化成灰乳,达一定浓度后送入碳酸化塔,用来自石灰窑经洗涤净化后的二氧化碳进行碳酸化;塔下部安一个布气装置可使气体均匀进入塔内;碳酸化液进入澄清池澄清,获得重镁水清液,余泥加适量清水洗涤,回收其中有效镁(MgO),后送至板框过滤机过滤,滤饼碳酸钙弃去;澄清的重镁水和滤液送至重镁水贮槽经泵送入管式热解器,直接通蒸汽加热使热解生成碱式碳酸镁。

苦土粉—硫酸—碳酸氢铵法。将苦土粉等含镁矿物经硫酸酸解、过滤、精制得硫酸镁溶液,同碳酸氢铵进行复分解反应,反应完成浆料经热解、分离、干燥等程序制得药用碳酸镁。具体过程如下:

a.酸解。将苦土粉过 100 目筛后,置于溶解槽中,在不低于 70℃搅拌下缓慢加入一定浓度的硫酸溶解,按比例渐渐加入硫酸后,槽中发生 $MgO + H_2SO_4 \xrightarrow{\quad} MgSO_4 + H_2O$ 反应过滤得清液后,进行下面的实验。

b.精制。在硫酸镁中引入的主要杂质离子为 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} 等,在常温下,加入适量氧化剂(如 H_2O_2),调 pH=7.5~8.5,将杂质离子除去。

c.复分解。将碳酸氢铵制成饱和溶液,加入硫酸镁中,其反应为 $MgSO_4 + 2NH_4HCO_3 \xrightarrow{\quad} Mg(HCO_3)_2 + (NH_4)_2SO_4$ 。

d.热解。将含碳酸氢镁的溶液用蒸汽加热、控温,使其转化为药用碳酸镁沉淀。具体反应如

下:

$$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$$
$$4(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow 3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$$

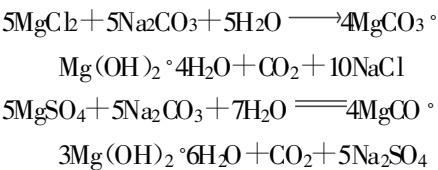
e、分离干燥。将悬浮液离心分离, 烘干得产品。

以上两种方法是目前国内生产碱式碳酸镁常用的工艺方法, 但是这些传统方法, 生产成本较高, 工艺流程长, 设备庞大, 工序繁杂, 投资大, 产品质量较难控制, 并且在生产过程中造成的工业“三废”污染严重, 且得到的产品杂质含量较高, 并且还涉及到矿石的采集及加工等一系列问题, 因此, 近些年来, 人们越来越看重以液态镁盐作为原料来制备镁产品。

3.2 以卤水为主要原料的制备方法

中国是一个多盐湖的国家, 北起东北的大兴安岭的南端, 沿阴山山脉—祁连山脉东端—冈底斯山脉一线的北部, 约有 1 000 多个盐湖, 而青海、新疆、内蒙古及西藏等省区是中国盐湖分布最集中的 4 大省区。青海省盐湖资源有得天独厚的优势, 且以海水、卤水等液态镁资源生产高纯及超高纯的镁产品有很多优点。海水、卤水中含有的杂质相对较少, 以此为原料除杂工序比镁矿中除杂简单, 并且除杂的成本也可大大降低。其制备方法主要有卤水纯碱法、卤水碳铵法、卤水碳化法等等。

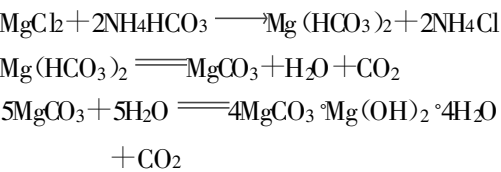
卤水—纯碱法^[17]。原料为老卤(氯化镁的饱和溶液, 氯化钠含量不宜过高)。将老卤加水稀释至 20Be' 左右, 纯碱在温水中溶化澄清后, 亦加水稀释至 20Be' 左右, 分别预热至 55℃左右。反应原理为:



将老卤放入反应器中, 在搅拌条件下, 徐徐加入纯碱溶液, 进行计量反应或反应至溶液中镁离子稍有剩余, 停止加入纯碱溶液, 继续搅拌料浆 5min, 反应温度维持在 55℃, 反应完成后, 再将反应后的混合物在 90~100℃下热解一定的时间, 沉淀经两次真空过滤, 洗涤, 破碎, 干燥, 粉

碎, 风选, 得产品。

卤水—碳铵法。盐场来的卤水除掉杂质后, 放入反应锅中, 定量地加入碳化氨水, 卤水:碳化氨水=1:0.4~0.5, 不断搅拌, 生成的沉淀经陈化, 离心分离, 洗涤, 烘干, 可得产品。具体反应如下:



原则生产流程如下图:

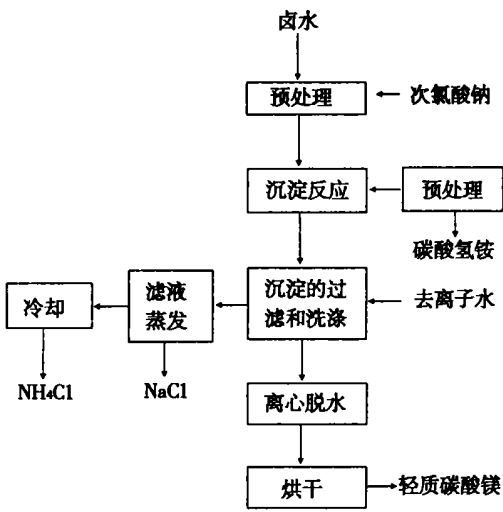


图 碳酸镁生产流程图

Fig. Magnesium carbonate production flow chart

3.3 以工业级硫酸镁为原料

将工业级粗制硫酸镁加到反应釜中, 加水至质量分数为 35%~40%, 搅拌至完全溶解, 加精制 Na₂S 溶液, 调 pH 为 1~2, 加热到 90℃, 冷却后过滤, 再调节 pH 到 7~8, 加热, 过滤得精制硫酸镁溶液, 分别加热硫酸镁溶液与纯碱溶液至 60℃, 然后搅拌混合升温至 100℃, 恒温 2h, 冷却, 过滤, 离心分离, 并将滤饼烘干, 粉碎得产品, 母液中蒸发浓缩得 Na₂SO₄。

3.4 以氢氧化镁为原料^[13]

将一定量的氢氧化镁按比例溶解在去离子水中, 控制溶液温度, 向其中喷射 CO₂ 气体, 喷射速度为 190 mL/min, 控制反应终点 pH 值在 7.5

~9.0 之间,以去离子水洗涤几次后,在 100—120℃之间将产品烘干,粉碎,得到产品碱式碳酸镁。

此方法可得到纯度很高的碱式碳酸镁,并且产品晶形易于控制,是制备特殊用碱式碳酸镁的一种有效方法,但是,此方法需要控制反应中 pH 值、CO₂ 的喷入量,并且要先制备原料氢氧化镁,其操作工艺较为复杂,生产成本较高。

另外,也可采用酸浸取硼泥或含镁的一些废弃物等,通过除杂,浓缩,沉淀镁一系列操作,可得到碱式碳酸镁产品。

综上所述,碱式碳酸镁制法很多,但是目前制得高纯度的碱式碳酸镁的方法并不多见,主要是其除杂等问题还没有很好的解决,有待进一步的探讨。

4 结 语

我国有极其丰富的盐湖镁资源,如何合理有效的开发利用使之成为工农业生产服务,是急待解决的问题之一。目前,国内生产优质碱式碳酸镁及特殊用碱式碳酸镁的厂家并不多见,本文旨在为盐湖镁资源的开发利用提供一条途径,并与国内外同行进行相关方面的交流,以利于我国镁资源开发利用的快速发展。

参考文献:

- [1] 宋彭生.盐湖及相关资源开发利用进展[J].盐湖研究 2000,8(4):50—64.
- [2] 李海民,程怀德,张全有.卤水资源综合利用技术评述[J].盐湖研究,2003,11(4):52—56.
- [3] 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.
- [4] 天津化工研究院,等编.无机盐工业手册(下册)[M].第二版.北京:化学工业出版社.
- [5] 化学工业出版社编写.中国化工产品大全(上卷)[M].北京:化学工业出版社,1994.
- [6] 周相廷等.水合碱式碳酸镁的组成及其形成机理的研究[J].无机盐工业,1993,(1):26—28.

- [7] 翟学良,张越.微波制备均分散定组成 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O$ [J].化学试剂,1999,21(1):4—5.
- [8] 刘红梅,等.MgCO₃ 对镁铝系合金性能的影响[J].铸造设备研究,2003,(1):23—24.
- [9] 刘进进,等.铝碳酸镁辅助治疗老年消化性溃疡 44 例[J].医药导报,2003,22(4):259—260.
- [10] 朱国财,孟广州.碱式碳酸镁的形成过程及氧化镁的含量控制[J].非金属矿,2002,25(3):16—18.
- [11] 郭如新.镁剂在烟气脱硫领域中的应用[J].海湖盐与化工,2002,32(3):8—10.
- [12] Hisako Sato, Akihito Morita. Templating effects on the mineralization of layered inorganic compounds: (1) density functional calculations of the formation of single-layered magnesium hydroxide as a brucite model [J]. American chemical Society, 2003, 19, 7 120—7 126.
- [13] A. Bolha, C. A. Strydom. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide [J]. Hydrometallurgy 62, 2002, 175—183.
- [14] Franziska Freitag, Peter Kleinhedde. 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): 281—289.
- [15] Minoru Akaishi, Shinobu Yamaoka. Physical and chemical properties of the heat resistant diamond compacts from diamond-magnesium carbonate system [J]. Materials Science and Engineering, 1996, A209, 54—59.
- [16] L. Turcaniova, G. Paholig, K. Mateova. Stimulating the thermal decomposition of magnesite [J]. Thermochimica Acta, 1996, (277): 75—84.
- [17] 谢英惠,等.高纯氧化镁的研究[J].海湖盐与化工,2001,30(6):16—18.
- [18] 舒永,等.卤水—纯碱法制备食品及碱石碳酸镁工艺研究[J].海湖盐与化工,2000,29(2):22—23.
- [19] 徐金木,程鹏里.食用级碱石碳酸镁生产工艺研究[J].科学园地,1997,(5):37—38.
- [20] 张文根.精制碱石碳酸镁新工艺[J].新技术新工艺,1999,(3):37—38.
- [21] 王路明.制备高纯氧化镁工艺降钙问题探讨[J].海湖盐与化工,2003,32(4):30—33.
- [22] 王路明.卤水合成镁氧反应条件的确定[J].海湖盐与化工,2000,29(1):8—10.
- [23] 白朝洪.用氯化镁生产氢氧化镁和氧化镁的方法[J].无机盐工业,2002,34(6):22—23.

(下转第 59 页)

Discussion on Methods for the Preparation for High-purity Lithium Carbonate

DAI Zhi-feng, XIAO Xiao-ling, LI Fa-qiang, MA Pei-hua

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

Abstract: The different applications of high purity lithium carbonate are introduced. Some methods of preparation for high purity lithium carbonate are stressed, especially electrolysis and hydrogenation.

Key words: High purity lithium carbonate; Electrolysis; Hydrogenation

(上接第 44 页)

Study on Synthetic Methods and Application of Basic Magnesium Carbonate

YUAN Chun-hua, LI Hai-min

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

Abstract: Synthetic methods and application of basic magnesium carbonate in the world are discussed in this paper, aiming at proposing a method for exploiting and utilizing magnesium resources of salt lakes.

Key words: Basic magnesium carbonate; Synthetic method; Application