

水氯镁石—石灰乳沉淀法制备氢氧化镁工艺优化

侯殿保^{1,2}, 李海民¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:就石灰乳—水氯镁石沉淀法制备氢氧化镁工艺进行了总结,在前人研究工作的基础上,探讨了沉淀反应温度、晶种添加量、沉淀反应搅拌速度等工艺条件对氢氧化镁沉淀品质及性能的影响,给出了试验结果;并对已有工艺条件进行了优化,使得到的氢氧化镁具有较好的粒度和纯度,改进后的工艺有较好的工业前景和利用价值。

关键词:氧化钙;石灰乳;水氯镁石;氢氧化镁

中图分类号: TQ132.2

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2008)02—0045—05

引言

氢氧化镁是一种弱碱,性质比较温和,与较强的碱性物料相比,具有活性大,吸附能力强,无腐蚀性,安全可靠,无毒无害等优点。在烟道气脱硫、酸性废水处理以及重金属脱除等环保领域有广泛应用。此外,氢氧化镁具有分解温度高、热稳定性好、无毒无烟等特点,在阻燃、纳米材料等行业也有广泛应用。鉴于氢氧化镁的用途广泛,所以对其制备方法的研究备受关注。综览有关资料,氢氧化镁的常见制备方法^[1]主要有苦卤—石灰乳法、卤水—氨沉淀法、电解卤水法、硫化物—水热法等。石灰乳法是一种传统的制备方法,该法的优点是原料廉价易得,生产工艺简单,有较高的应用价值。但因工艺方法所限,此法所得到的氢氧化镁产品存在粒度小(可达0.5 μm以下),产品纯度低等缺点,使产品的用途受到限制。此外,本法生产的氢氧化镁因沉淀过细还存在过滤困难等工艺问题,限制了此工艺的应用和发展。本研究的目的是对影响氢氧化镁沉淀的因素进行分析,提

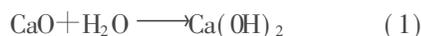
出改进氢氧化镁沉淀性能的工艺方法,使这一方法的工艺条件更加完善实用,更利于实际生产的需要。

1 实验

1.1 实验仪器及试剂

501型超级恒温器(上海市实验仪器厂);78HW-1磁力加热搅拌器(杭州仪表电机厂);PHS-3C酸度计(上海雷磁仪器厂);S312数显搅拌器(上海申生科技有限公司);CSYF台式干燥箱(中国重庆);AB104-N电子分析天平;方空筛(100目);氧化钙CP(西安教学仪器厂);水氯镁石(察尔汗盐湖);氢氧化镁AR(上海山浦化工有限公司);乙二胺四乙酸二钠AR(国药集团化学试剂有限公司);硝酸汞AR(国药集团化学试剂有限公司)。

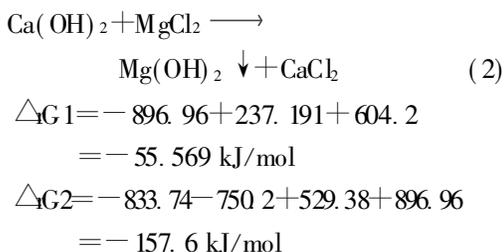
1.2 实验原理



收稿日期: 2007-11-09

作者简介: 侯殿保(1980—),男,硕士研究生,主要从事盐湖卤水资源的综合利用以及高纯氧化镁、氢氧化镁研发工作。

联系方式: feitian2100@163.com



说明常温下, 此反应可以自发进行。

1.3 试验原料及处理

试验所用主要原料为西安教学仪器厂生产的氧化钙(CP); 取自青海察尔汗盐湖的水氯镁石, 各成分的质量分数为 Mg^{2+} 11.85%, Cl^- 35.04%, K^+ 0.3%。

1.3.1 石灰乳的精制

首先把生石灰研细(≥ 60 目), 边搅拌边加入 80°C 热水消化, 消化处理料浆放置在磁力加热搅拌器上继续消化 40 min, 用 100 目方空筛过滤、除渣, 得到精制石灰乳, 将此石灰乳加水配成试验所需浓度溶液进行试验, 试验中石灰乳溶液随用随配。

1.3.2 水氯镁石的精制

称取一定量水氯镁石加入少量蒸馏水溶解, 真空抽滤, 滤液依据试验需要配置成一定浓度溶液, 将配制好的水氯镁石溶液转入三颈烧瓶中备用。

1.4 试验方法

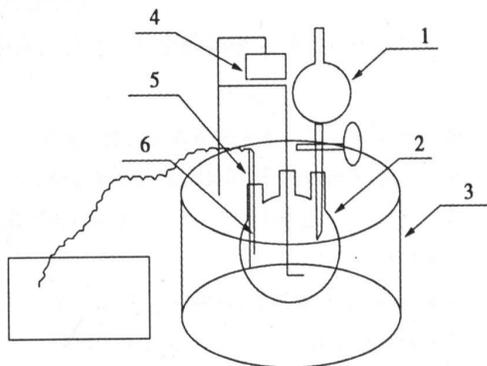
配制好一定浓度的水氯镁石溶液, 置于恒温水浴里加热到所需温度, 加入少量晶种, 调节好搅拌速度, 开始滴加灰乳, 灰乳滴加完毕后反应 2 h, 静置陈化 3 h, 抽滤, 用少量蒸馏水洗涤沉淀几次, 将滤饼置于 105°C 烘箱中烘干 6 h, 取样分析试验结果。试验装置见图 1。

2 结果与讨论

2.1 试验方法正交设计

采用石灰乳法制备氢氧化镁, 氢氧化镁的产品质量与氢氧化镁沉淀的沉淀性能、过滤性能有至关重要的关系。根据已有文献, 制备过程中反应温度(A), 氯化镁溶液浓度(B), 石灰乳浓度(C), 晶种添加量(D), 沉淀反应搅拌速

度(E), 灰乳滴加速度(F)等工艺条件对所得沉淀的质量影响很大, 因此, 取上述 6 个因素作为本工艺试验因素, 参考已有文献, 设计上述每个试验影响因素的影响水平, 通过正交试验设计法($L_{18}3^6$)求取最佳试验条件组合, 见表 1。



1. 分液漏斗; 2. 三颈烧瓶; 3. 超级恒温器;
4. 数显搅拌器; 5. 温度计; 6. 酸度计

图 1 实验装置图

1. separatory funnel 2. three necked flask 3. super thermostat 4. agitator 5. thermometer 6. acidimeter

Fig. 1 Experimental device diagram

由表 2 可知此 6 因素对氢氧化镁纯度影响显著性顺序为 $E > D > A > C > B = F$, 其中 $A_3B_1C_2D_1E_3F_2$ 为该正交试验最佳组合。

2.2 搅拌速度对沉淀反应结果的影响

溶液搅拌, 可改善溶液中各组分的传质过程, 使结晶成核速率加快^[4]。晶种的存在可降低晶体成核速率和成核数量, 有利于晶核生长。从正交试验结果分析中可以看出, 搅拌速度对氢氧化镁纯度影响最大, 氯化镁与石灰乳混和的均匀程度由搅拌速度决定。因此, 在保持其它各因素水平 $A_3B_1C_2D_1E_3F_2$ 不变的前提下, 调整搅拌速度分别为 200 r/min、250 r/min、300 r/min、350 r/min、400 r/min, 考察搅拌速度对氢氧化镁纯度的影响, 试验结果见表 3。其影响程度由图 2 可以看出, 随着搅拌速度的加快, 氢氧化镁的纯度先增大, 后减小, 再次增大, 在 400 r/min 时达到最大值。

2.3 晶种添加对产品质量的影响

晶种的存在可使相变加快。因为在晶体表面上生成晶核的功小于在溶液本体内成核的

功, 使新的晶体更容易在已有晶体成核利于晶体长大, 大晶体的形成有利于沉淀过滤性能进一步得到改善。

控制晶种量为 6.98 ~ 20.6 g/kg Mg(OH)₂。在保持 A₃B₁C₂E₃F₂ 不变的前提下, 根据所取原料质量调整晶种量为 0.05 g、0.10 g、0.15 g、

0.20 g、0.25 g、0.30 g。考察不同晶种量对所形成氢氧化镁纯度的影响, 试验结果见表 4, 其影响见图 3。随着晶种量增加, 氢氧化镁纯度先增大后减小, 在晶种量为 0.25 g 即 17.28 g/kg 时, 氢氧化镁纯度最高 96.79%, 此时母液 Mg²⁺ 纯度为 0.003%, 原料利用率最高。

表 1 正交因素、水平表

Table 1 The table of orthogonal factors

因素	温度/℃	氯化镁浓度/ (mol/L)	灰乳浓度/ (mol/L)	晶种量/g	搅拌速度/ (r/min)	滴加速度/ (mL/min)
水平 1	30	1.0	0.30	0.10	200	5.0
水平 2	60	1.5	0.60	0.20	250	10
水平 3	85	2.0	0.90	0.30	300	15

表 2 正交试验数据处理

Table 2 The data processing of orthogonal test

NO.	A	B	C	D	E	F	纯度/%
1	1	1	1	1	1	1	87.77
2	1	2	2	2	2	2	89.95
3	1	3	3	3	3	3	92.90
4	2	1	1	2	2	3	94.18
5	2	2	2	3	3	1	94.27
6	2	3	3	1	1	2	92.24
7	3	1	2	1	3	2	95.36
8	3	2	3	2	1	3	88.93
9	3	3	1	3	2	1	95.02
10	1	1	3	3	2	2	90.92
11	1	2	1	1	3	3	94.44
12	1	3	2	2	1	1	93.77
13	2	1	2	3	1	3	92.53
14	2	2	3	1	2	1	95.14
15	2	3	1	2	3	2	90.50
16	3	1	3	2	3	1	91.59
17	3	2	1	3	1	2	92.44
18	3	3	2	1	2	3	93.96
K1j	91.62	92.05	92.39	93.16	91.25	92.92	
K2j	93.14	92.53	93.31	91.50	93.19	91.91	
K3j	92.90	93.07	91.95	93.02	93.19	92.82	
R	0.1.52	0.1.02	0.1.36	0.1.67	0.1.93	0.1.02	

E> D> A> C> B=F

表 3 搅拌速度对反应结果的影响

Table 3 Effect of mixing speed on reaction result

组分质量 分数/%	搅拌速度/(r/min)									
	200		250		300		350		400	
	母液	固样	母液	固样	母液	固样	母液	固样	母液	固样
Cl ⁻	2.17	1.61	2.07	0.93	2.23	1.18	1.83	0.66	2.19	0.99
Ca ²⁺	0.96	3.50	1.10	1.14	1.11	0.066	0.94	2.10	1.12	1.35
Mg ²⁺	0.13	37.42	0.025	39.36	0.037	39.46	0.029	38.88	0.053	39.76
K ⁺	0.024		0.021							

表 4 晶种对反应结果的影响

Table 4 Effect of seed crystal on reaction result

组分质量 分数/%	晶种量/g											
	0.05		0.10		0.15		0.20		0.25		0.30	
	母液	固相	母液	固相	母液	固相	母液	固相	母液	固相	母液	固相
Cl ⁻	1.91	0.96	2.23	1.18	2.45	0.49	2.11	0.26	2.07	0.93	2.11	0.42
Ca ²⁺	0.97	7.69	1.11	0.066	1.09	4.68	0.97	2.70	1.10	0.96	1.09	0.76
Mg ²⁺	0.044	35.84	0.037	39.46	0.10	36.54	0.092	38.39	0.003	40.05	0.011	39.55
K ⁺					0.0027		0.023					

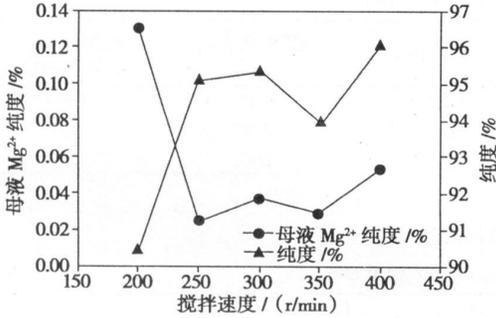


图 2 搅拌速度对氢氧化镁纯度的影响

Fig. 2 Effect of mixing speed on purity of magnesium hydroxide

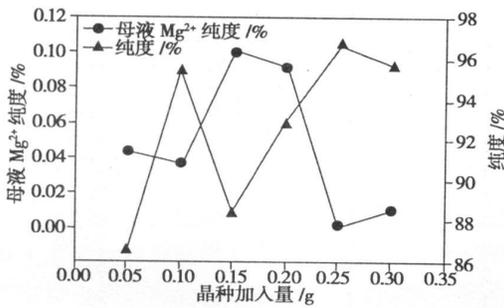


图 3 晶种添加量对氢氧化镁纯度的影响

Fig. 3 Effect of seed crystal reaction on purity of magnesium hydroxide

2.4 沉淀反应温度影响

从热力学角度分析可知,离子水化过程是放热过程,减小水化离子半径是吸热过程。升高温度可提高水合离子的动能,有利于克服成核位垒。由于分子运动加剧,离子水化减弱,晶体周围水化层变薄,有利于形成粒径大含水低的结晶。

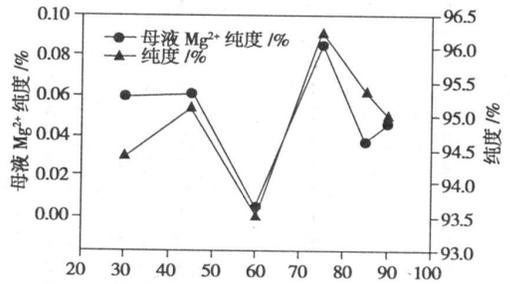


图 4 温度对氢氧化镁纯度的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on purity of magnesium hydroxide

在其它因素水平 B₁C₂D₁E₃F₂ 不变的前提下,调整反应温度为 30 °C、45 °C、60 °C、75 °C、85 °C、90 °C 考察沉淀反应温度变化对氢氧化镁

表 5 反应温度对结果的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on reaction result

组分质量 分数/%	温度/°C											
	30		45		60		75		85		90	
	母液	固相	母液	固相	母液	固相	母液	固相	母液	固相	母液	固相
Cl ⁻	2.17	0.36	1.95	0.37	2.14	1.36	2.17	0.81	2.23	1.18	2.13	0.26
Ca ²⁺	1.06	1.98	0.99	1.47	1.16	2.03	1.02	1.47	1.11	0.066	1.00	1.89
Mg ²⁺	0.059	39.07	0.060	39.36	0.0031	38.70	0.085	39.82	0.037	39.46	0.046	39.31
K ⁺	0.024						0.014					

沉淀质量的影响, 试验结果见表 5, 图 4。由表 5, 图 4 可以看出, 随着反应温度的升高产品纯度先增加后减小, 在 75 °C 时达到最大值 96.23%。而此时母液 Mg^{2+} 纯度为 0.085%。随着反应温度的升高^[5], $Ca(OH)_2$ 溶解度降低, 从而使溶液中 OH^- 降低, $Mg(OH)_2$ 的溶解度随温度升高而增大, 即 K_{sp} 增大, 两者都使氢氧化镁过饱和度降低, 有利于晶体的成长而得到粒径相对较大的晶体; 提高反应温度还能使离子扩散速率加快、小晶体溶解、向大晶体转移。另外, 提高反应温度能加快反应速度, 使晶体团聚夹带的未反应物减少, 沉淀中残留钙少, 产物纯度得到提高。

3 结 论

通过本项试验研究, 在与前人工作结合的基础上, 我们得出当反应温度为 85 °C, 水氯镁

石浓度为 1.0 mol/L, 石灰乳浓度为 0.90 mol/L, 晶种添加量为 0.25 g 氢氧化镁, 搅拌速度为 300 r/min, 石灰乳滴加速度为 10 mL/min 时, 石灰乳沉淀法所制备氢氧化镁的纯度可达 96.79%, 母液中 Mg^{2+} 剩余量为 0.003%, 表明此时所得产品氢氧化镁纯度最高, 产品收率最高。

参考文献:

- [1] 方裕勋, 罗新. 卤水-白云石法制备氢氧化镁过程试验和研究[J]. 无机盐工业, 1998(2): 9-11.
- [2] 韩利华, 芮玉兰, 梁英华, 等. 苦卤提镁制备氢氧化镁工业中的问题与对策[J]. 无机盐工业, 2006(1): 32, 33, 42.
- [3] 胡庆福. 镁化合物与生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 321-322.
- [4] 叶铁林. 化工结晶过程原理及应用[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2006: 27-70.
- [5] 张勇, 袁建军. 石灰卤水法制备氢氧化镁的反应条件探讨[J]. 天津大学科技学报, 2006(6): 82-85.

Optimization Technique for Preparation of Magnesium Hydroxide from Milk of Lime and Bischofite

HOU Dian-bao^{1,2}, LI Hai-min¹

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

2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China*)

Abstract: Preparation of magnesium hydroxide with milk of lime and bischofite was studied. Through utilizing others work, some factors such as reaction temperature, seed crystal addition, mixing speed of precipitation reaction in the course of producing $Mg(OH)_2$ were researched, and optional conditions were given. These optional conditions could synthesize $Mg(OH)_2$ which has certain granularity and purity quotient, so, it had wide future prospects

Key words: Calcium oxide; Milk of lime; Bischofite; Magnesium hydroxide