

DOI:10.12119/j.yhyj.202203015

碱式碳酸镁的制备方法及应用现状

张果泰^{1,2},海春喜^{1,*},周园^{1,*}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 盐湖资源综合高效利用重点实验室,
青海省盐湖资源化学重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 碱式碳酸镁是一种重要的无机化工产品, 在现代社会中具有广泛的应用。随着现代化进程的加速, 世界各国对碱式碳酸镁的需求量增加, 现有的产品已不能满足其日益增长的需求, 解决供需矛盾问题已迫在眉睫。这里介绍了碱式碳酸镁的物理化学性质, 详细总结了碱式碳酸镁的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, 最后对碱式碳酸镁今后的发展方向进行了预测和展望, 希望能为碱式碳酸镁的研究工作提供参考。

关键词: 碱式碳酸镁; 制备方法; 应用; 菱镁矿; 卤水

中图分类号: O611.66

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2022)03-0131-08

0 引言

随着科学应用技术的不断发展, 镁及其化合物的应用领域不断拓宽, 在食品、体育、航空、医疗、农业、冶金、环保、电子制造等方面有着广泛的应用^[1,2], 对国民经济的发展和国防建设都具有十分重要的战略意义。在众多含镁产品中, 碱式碳酸镁的应用前景十分广阔, 经常用作食品、化妆品、电子材料、医疗用品、陶瓷玻璃等各种化工产品的添加剂和改良剂, 此外也是制药及医学上不可或缺的辅助治疗药物^[3,4]。因此, 碱式碳酸镁制备方法及应用等相关方面的研究越来越引起人们的重视。

地球上有着极其丰富的镁资源, 含量高且分布广, 丰度在地壳中排在第8位, 大约占地球质量的2.5%。镁在自然界中主要以固体矿物和液体矿床两种形式存在。固体矿物主要包括菱镁矿($MgCO_3$)、滑石($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、蛇纹石($3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)、白云石($MgCO_3 \cdot CaCO_3$)、水镁石($Mg(OH)_2$)及少量其它沉积矿等; 液体矿床中的镁主要是以卤化物和硫酸盐形式存在于海水、盐湖卤水及油田井卤水中, 其中海水中镁含量高达 2×10^7 亿吨^[5,6]。固体和液体矿物目前都是制备碱式碳酸镁的重要原料。尽管生产碱式碳酸镁的工艺已经较为成熟, 但在开发利用过程中仍存在着许多问题, 如镁利用率低、生产成本高、工艺不稳定及污染严重等, 远不能满足经济社会发展的需要^[7,8]。

基于以上讨论, 碱式碳酸镁作为一种有着广泛应用前景的无机化工产品, 是对镁资源合理的开发和利用途径之一, 也是目前的研究热点。本文简单介绍了碱式碳酸镁的物理化学性质, 详细分析了碱式碳酸镁的研究现状, 包括制备方法及应用, 最后对碱式碳酸镁的发展方向进行了简单的预测和展望。

1 碱式碳酸镁的物理化学性质

通常情况下, 碱式碳酸镁以稀松粉末或清脆

收稿日期: 2021-06-06; 修回日期: 2021-07-07

基金项目: 国家自然科学基金(U20A20337); 青海省自然科学基金(2021-ZJ-903); 青海省科技重大专项(2019-GX-168)

作者简介: 张果泰(1994-), 男, 在读博士研究生, 主要从事功能材料的研究。E-mail: zhangguotai17@mails.ucas.ac.cn。

通信作者: 海春喜, 博士, 研究员。E-mail: haicx@isl.ac.cn

周园, 博士, 研究员。E-mail: zhousy@isl.ac.cn

单斜晶体的形式存在。颜色发白,无毒、无味,能在空气中稳定存在。微溶于水(15℃下溶解度为0.02 g 每100 g 水)后呈弱碱性,在高温水溶液中会有部分样品分解为Mg(OH)₂,不溶于乙醇。和稀酸即可反应,释放出CO₂气体。在350℃以上时分解,产物为MgO同时放出H₂O和CO₂。碱式碳酸镁的分子式可概括为aMgCO₃·bMg(OH)₂·cH₂O,a、b、c的值因制备方法和生产工艺的不同而略有变化,其中a=1~4,b=0~1,c=0~8。根据报道,目前碱式碳酸镁的存在形式包括但不限于:MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O、4MgCO₃·Mg(OH)₂·3H₂O、4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O、

4MgCO₃·Mg(OH)₂·8H₂O、4MgCO₃·Mg(OH)₂·7H₂O、4MgCO₃·Mg(OH)₂·6H₂O^[9~13]。

2 碱式碳酸镁的制备方法

根据中华人民共和国化工行业标准(HG/T 2959-2010)对工业水合碱式碳酸镁的技术指标列于表1^[11]。依据原料的不同研发出了许多生产碱式碳酸镁的方法,下面就主要的制备方法进行分析。

表1 中华人民共和国化工行业标准—工业水合碱式碳酸镁(HG/T 2959-2010)

Table 1 Chemical industry standard of the People's Republic of China—Hydrated basic magnesium carbonate for industrial use w/%

项 目	指标	
	优等品	一等品
氧化镁(MgO)		40.0~43.5
氧化钙(CaO)	≤	0.20
盐酸不溶物	≤	0.10
水分	≤	2.0
灼烧失重		54~58
氯化物(以Cl计)	≤	0.10
铁(Fe)	≤	0.01
锰(Mn)	≤	0.004
硫酸盐(以SO ₄ 计)	≤	0.10
细度 0.15 mm	≤	0.025
0.075 mm	≤	1.0
堆积密度/(g/mL)	≤	0.12
		0.2

注:水分指标仅适用于产品包装时检验用。

2.1 以矿石为原料

2.1.1 白云石碳化法

白云石碳化法的反应原理如下:白云石煅烧,CaCO₃+MgCO₃→CaO+MgO+2CO₂↑;消化反应,CaO+MgO+2H₂O→Ca(OH)₂+Mg(OH)₂↓;碳化反应,Mg(OH)₂+Ca(OH)₂+3CO₂→Mg(HCO₃)₂+CaCO₃↓+H₂O;热解反应,5Mg(HCO₃)₂→4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O+6CO₂↑。

白云石碳化法工艺流程如图1所示。在此方

法中,以MgO含量在17%以上的白云石为原料,与白煤以(8~10):1的比例均匀混合后,放入窑内在一定温度下(1 000~1 200℃)进行煅烧,得到白云石的熟料;经过筛选后在消化池内消化反应后制成灰乳,进一步精制得精灰乳并将其转移至碳化酸塔;白云石煅烧阶段产生的窑气经过净化处理后通入碳化酸塔内碳化反应得到碳化酸液,经过澄清池得到重镁水清液;蒸汽加热热分解反应后,经过过滤、洗涤、脱水、干燥、粉碎等工艺最终获得碱式碳酸镁^[14~19]。

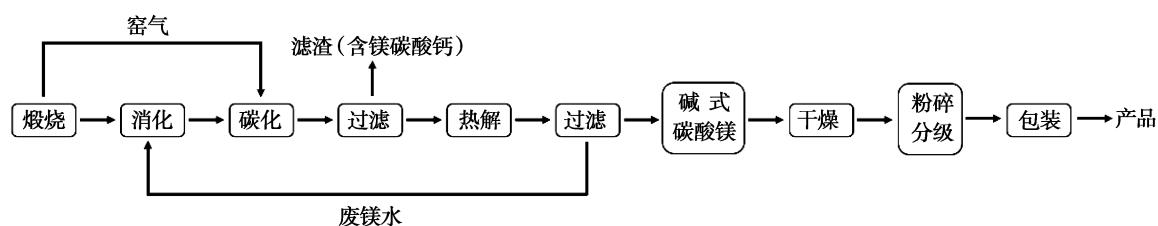


图1 白云石碳化法工艺流程图

Fig. 1 Schematic illustration of the process of carbonating dolomite method

2.1.2 菱镁矿碳化法

菱镁矿碳化法流程如图2所示。菱镁矿碳化法的反应原理与白云石碳化法基本一致,但是因菱镁矿中碳酸镁含量高,杂质少,所以无需额外回

收CaCO₃。菱镁矿碳化法的生产工艺与白云石碳化法也大体相似,由于原材料纯度高,因此生产的碱式碳酸镁品质较高,并且生产过程简单,成本得到了降低^[20-22]。

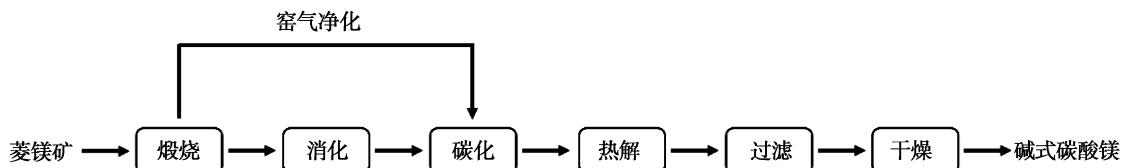


图2 菱镁矿碳化法工艺流程图

Fig. 2 Schematic illustration of the process of carbonating magnesite method

2.1.3 菱镁矿复分解法

菱镁矿复分解法原理如下:菱镁矿轻烧,MgCO₃→MgO+CO₂↑;酸碱中和反应,2NH₄HCO₃+H₂SO₄→(NH₄)₂SO₄+2H₂O+2CO₂↑;2NH₃·H₂O+H₂SO₄→(NH₄)₂SO₄+2H₂O;复分解反应,MgO+H₂SO₄→MgSO₄+H₂O,(NH₄)₂SO₄+MgO→MgSO₄+2NH₃↑+H₂O;回收氨气反应,2NH₃+CO₂+H₂O→(NH₄)₂CO₃,NH₃+H₂O→NH₃·H₂O;复分解反应,8MgSO₄+8(NH₄)₂CO₃+NH₄HCO₃+11H₂O→2[3MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O↓]+8(NH₄)₂SO₄+NH₃↑+3CO₂↑。

菱镁矿复分解法(也称作菱苦土复分解法)是以菱镁矿、H₂SO₄、NH₄HCO₃为原料,最后使用复分解法制得碱式碳酸镁。菱镁矿首先经过轻烧得到苦土粉,用硫酸铵(硫酸铵与碳酸氢铵中和反应制得)与苦土粉反应或是用硫酸直接与苦土粉酸解反应,处理后得到精制硫酸镁溶液。出于环保与节约成本的考虑,中间产生的氨气吸附回收制成氨水。最后将H₂SO₄溶液、NH₄·H₂O、(NH₄)₂CO₃溶液混合,经复分解反应后得到碱式

碳酸镁沉淀,同时得到的副产品硫酸铵可作为氮肥出售。此外,菱镁矿复分解法制备的碱式碳酸镁与前文碳化法制得的碱式碳酸镁分子式不同,分子式为3MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O^[23-25]。

以上3种方法是以矿物为原料生产碱式碳酸镁的方法,也是我国国内工业生产碱式碳酸镁较为传统的方法;但是对工艺要求比较高,生产成本高,产品质量难以控制,并且造成了工业“三废”污染。另外,研究人员在碳化法的基础之上,又开发出了加压碳化法^[19]、旋转填充床碳化法^[26,27]、循环碳化法^[28],这些方法极大提高了碳化效率,促使钙镁离子进一步的分离,并且制备出的碱式碳酸镁粒度均匀,降低了生产成本。

2.2 以卤水为原料

2.2.1 卤水碳化法

卤水碳化法原理如下(前两步白云石煅烧反应及消化反应与白云石碳化法一致):复分解反应,MgCl₂+Ca(OH)₂→Mg(OH)₂↓+CaCl₂,MgSO₄+Ca(OH)₂→Mg(OH)₂↓+CaSO₄;碳化反应,Ca(OH)₂+CO₂→CaCO₃↓+H₂O,

$Mg(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MgCO_3 \downarrow + H_2O$, $MgCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Mg(HCO_3)_2$ 热解反应, $5Mg(HCO_3)_2 \rightarrow 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O + 6CO_2 \uparrow$ 。

卤水碳化法工艺流程如图3所示。卤水碳化法的原料为卤水(含 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$)和矿石煅烧

后得到的含镁灰料以及 CO_2 ,经过一系列的反应后,处理制得碱式碳酸镁产品。该法与白云石碳化法类似,不同之处在于增加了一步复分解反应生成氢氧化镁沉淀,利用了镁资源^[29,30]。

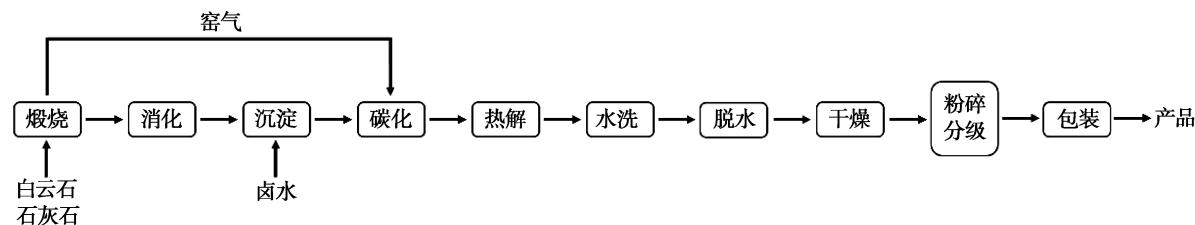


图3 卤水碳化法工艺流程图

Fig. 3 Schematic illustration of the process of carbonating brine method

2.2.2 卤水纯碱法

卤水纯碱法原理如下:复分解反应, $MgCl_2 + MgSO_4 + 2Na_2CO_3 + 6H_2O \rightarrow 2MgCO_3 \cdot 3H_2O \downarrow + Na_2SO_4 + 2NaCl$;热解反应, $5[MgCO_3 \cdot 3H_2O] \rightarrow 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O + 5H_2O + CO_2 \uparrow$ 。

卤水纯碱法工艺流程如图4所示。此方法的原料为老卤(含有氯化镁、硫酸镁且氯化钠含量低)和纯碱。首先将老卤稀释后,加入稀纯碱溶

液,然后经复分解反应后产生碳酸镁沉淀;反应至溶液中镁离子稍有剩余,此时停止加入纯碱溶液,产物静置老化后抽滤洗涤多次除掉溶液中的硫酸根离子,最后将产品加水制浆后热解制得碱式碳酸镁。这种方法是我国制备碱式碳酸镁较早较成熟的方法,但由于近些年纯碱价格不断的飙升,成本提高,生产受到了一定的制约^[29,31]。

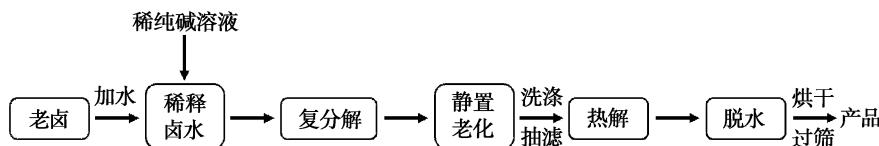


图4 卤水纯碱法工艺流程图

Fig. 4 Schematic illustration of the process of brine - soda ash method

2.2.3 卤水—碳酸氢盐法

卤水—碳酸氢盐法原理如下(第二步热解反应与卤水纯碱法一致):复分解反应, $MgSO_4 + MgCl_2 + 4NH_4HCO_3 + 4H_2O \rightarrow 2[MgCO_3 \cdot 3H_2O] \downarrow + 2NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + 2CO_2 \uparrow$ 。

卤水—碳酸氢盐法也称作卤水—碳铵法或卤水—小苏打法,是卤水纯碱法的改进。将卤水去除杂质后与碳酸氢铵按照1:(0.4~0.5)的比例混合,经过复分解反应和热解反应后,制得产品碱式碳酸镁,同时将滤液回收后制得的副产品氯化铵作为氮肥出售^[24,32~35]。

中国拥有丰富的液体镁资源,海水以及青藏高原上众多的盐湖都可作为卤水的来源。且相比

于矿石镁资源,卤水中含有的杂质较少,因此除杂程序相对简单,生产成本低,并且可以生产出质量较高的碱式碳酸镁产品。但是也存在着诸多问题,比如技术较为落后,产能较小,综合利用率低,经济效益比较差。因此今后应加大科研技术研发的投入,做好技术开发工作。

2.3 其他原料

除了以上提到的制备碱式碳酸镁的方法,还有以工业级硫酸镁和氢氧化镁为原料的制备方法。其制备出的碱式碳酸镁具有极高的纯度,并且材料形貌可控,可以用于制备具有特殊用途的碱式碳酸镁,但操作流程复杂,生产成本高。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,沉淀镁等一系列操作,得到碱式碳酸镁产品^[36]。在实验室阶段,研究人员还开发出了微波法、超声法和水热合成法等合成碱式碳酸镁的方法,并通过不同的实验条件制备出了管状、棒状、针状、花状、饼状、巢状、球状等各种形貌的碱式碳酸镁^[37~41]。

总之,目前由于制备碱式碳酸镁的原材料多样,生产方法不同,产品质量也参差不齐,且由于除杂等工艺没有很好的解决,较难制备出高纯度碱式碳酸镁,生产工艺有待进一步改进。

3 碱式碳酸镁的应用

3.1 用作阻燃剂

碱式氧化镁($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)由于具有质地轻、结构松散和相对密度小等特点,成为了一种新型的阻燃材料。相比于在热解过程中释放出有害有毒气体的传统含卤素阻燃剂,碱式碳酸镁工作过程无毒无污染,是新一代的环保型阻燃剂。其工作原理如下: $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow 5\text{MgO} + 4\text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。第一步碱式碳酸镁在高温下分解,放出水蒸气,可以有效地覆盖燃烧物,并降低样品表面温度;第二步进一步分解时释放出二氧化碳气体可以冲散样品表面的空气,同时生成一层致密不可燃的氧化镁薄膜,进一步阻止燃烧。整个热分解过程也是吸热的过程,可以带走热量,降低温度,从而到达阻燃的目的。

表2 中华人民共和国化工行业标准—食品添加剂(碱式碳酸镁)(HG 2790—1996)

Table 2 Chemical industry standard of the People's Republic of China—Food Additives
(Basic Magnesium Carbonate)

项 目	指 标	
氧化镁(MgO)含量 /%	40.0 ~ 43.5	
酸不溶物含量 /%	≤	0.05
氧化钙含量 /%	≤	0.60
砷(As)含量 /%	≤	0.000 3
重金属(以 Pb 计)含量 /%	≤	0.003
铅(Pb)含量 /%	≤	0.001
可溶性盐含量 /%	≤	1.0

另外,分解的产物还能和燃烧过程中释放的酸性气体发生化学反应,减小了对环境的污染^[42~46]。有研究表明,将碱式碳酸镁制成品须或花状和多孔结构,可以有效增大材料的比表面积,明显提高热分解温度,得到了研究者广泛的关注^[47]。

3.2 用作食品添加剂

由于食品工业的发展,作为食品添加剂之一的食品级碱式碳酸镁的需求量也在不断地增加。碱式碳酸镁由于具有极佳的流动性,可以作为面粉的抗结块疏松剂,增加面粉的分散性和流动性。同时还可以补充人体中的镁盐,增强心脏功能。食品级碱式碳酸镁属于精细化产品,对产品的要求极为严格,生产规模小,产量低,附加值高。此外,食品级碱式碳酸镁还可用于干燥剂、护色剂、载体和抗结块剂等^[48~50]。中华人民共和国化工行业标准—食品添加剂(HG 2790—1996)对食品级碱式碳酸镁的要求列于表2^[51]。

3.3 用于医药工业

医药用碱式碳酸镁,也称作重质碳酸镁。在医药上的应用根据其用量的不同可以分为两类:一是直接作为主要原料制成铝碳酸镁复盐,用于治疗胃酸和十二指肠溃疡,提高溃疡愈合率;二是作为辅助原料,用于人工肾透析液和消毒药水等。此外,由于碱式碳酸镁具有高的孔隙率,还可用作药物的载体。作为医药用品,医药级碱式碳酸镁必须要纯度高,达到药典标准要求,且无毒无害^[23,52,53]。

3.4 用于电子行业

随着电子信息行业的发展,功能陶瓷的研发愈加受到关注,而其中的陶瓷元器件的制备过程中经常用到碱式碳酸镁。电子级碱式碳酸镁的纯度要求较高,并且对分散性、密度、粒度、活性等物化性能也有额外的要求。例如活性过高会导致材料结构收缩和颜色暗淡,过低又会导致陶瓷内部不均匀。碱式碳酸镁纯度不高且含有过量的杂质离子(Fe^{3+} 、 Na^+ 、 K^+),则会导致电子元件的漏电和短路。因此,电子级碱式碳酸镁的原料和生产工艺极为严格,附加值也相应的非常高^[46,54,55]。

3.5 其他应用

碱式碳酸镁可用于制取镁系列化工产品,在生产高纯镁砂、氧化镁等一系列镁化工产品时,碱式碳酸镁是主要的中间原料。这是因为碱式碳酸镁生产过程简单,成本低廉,并且用于生产氧化镁时环保无污染,具有十分好的应用前景^[40]。由于良好的透明度以及补强、填充性能,碱式碳酸镁是橡胶制品理想的增强剂和填充剂,其引入可增强橡胶的力学性能,同时在冶金工业中也可以改善合金的力学性能^[56-57]。碱式碳酸镁可以用作绝热、耐高温的防火保温材料,具有阻燃和质地轻的优势,大量用于造船和锅炉制造等行业^[2]。管状的碱式碳酸镁能够充当缓释性物质的载体,并通过调控管直径、长度、厚度等,起到缓释作用^[58-59]。块状碱式碳酸镁有着吸水性好、无毒、质轻等优势,所以还可以将其应用于体育行业,用于出汗多的运动员擦手吸汗^[60]。由于碱式碳酸镁形貌上的优势,比如较大的比表面积和低的堆积密度,可应用于特殊用纸来增强吸水、吸油性能,同时提高阻燃性能^[61-62]。

4 结语

我国镁资源极其丰富,无论是储量还是质量均居世界首位,十分有利于镁盐行业的发展;但是我国碱式碳酸镁乃至一系列的镁盐发展水平仍与发达国家有较大的差距,不能满足经济社会发展的需要,究其原因,主要有以下几个方面:一是科研投入较少,工艺技术设备比较落后,产品生产仍

处于初级加工阶段,粗制品多;二是生产规模小,产能不足,经济效益不明显;三是环境污染严重,产品的制造是以牺牲生态环境为代价的,与我国的可持续发展战略相违背;四是是我国生产的碱式碳酸镁档次低,功能化专用性产品较少,精细化产品远不能满足国内外市场的需求,高端精细化产品仍大量依赖进口。鉴于此,特提出几点展望与建议:

- 1)继续加大技术研发方面的投入,以尽快占领技术和经济方面的制高点;
- 2)我国盐湖镁资源丰富,储量巨大,但是目前镁资源的开发利用仍集中于矿石和海水,因此有必要合理的对盐湖卤水中的镁资源进行综合开发利用,这对于整个镁工业的发展具有十分重要的作用;
- 3)对碱式碳酸镁产品的生产进行进一步的精细化处理,提高其附加值,以提高产品经济效益,这也是镁行业未来发展的重要方向;
- 4)进一步开发节能环保、成本低廉的生产方法,以满足经济社会发展的需要。

在今后的研究中,要致力于合理的开发利用镁资源,力争解决关键技术问题,为我国镁产品行业铺就全新的道路。

参考文献:

- [1] 胡庆福,刘景泽,宋丽英,等.中国镁资源优势及镁质化工材料发展方向[J].无机盐工业,2006,38(9):13-16.
- [2] 祁敏佳,宋兴福,杨晨,等.微波对碱式碳酸镁结晶过程的影响[J].无机化学学报,2012,28(1):1-7.
- [3] 刘兴,刘润静,赵华,等.碱式碳酸镁微观结构对视比容影响[J].无机盐工业,2019,51(11):42-45.
- [4] 王晶瑶,郭宏飞,吴耀,等.苦卤制备碱式碳酸镁及分离钠、钾盐工艺研究[J].高校化学工程学报,2020,34(2):383-392.
- [5] Wu D,Zhong Y L,Lu S Y,*et al*. Synthesis via precursor method and shape evolution of basic magnesium carbonate [J]. Chinese Journal of Structural Chemistry,2020,39(3):543-550.
- [6] Sun J,Jia Y Z,Jing Y,*et al*. Fabrication of multilayer pancake-like basic magnesium carbonate [J]. J Nanosci Nanotechnol, 2014,14(10):8098-101.
- [7] Chen J,Huang Z L,Chen C L,*et al*. Preparation and growth mechanism of plate-like basic magnesium carbonate by template-mediated/homogeneous precipitation method [J]. Journal of Central South University,2018,25(4):729-735.
- [8] Sun B C,Zhou H J,Arowo M,*et al*. Preparation of basic magne-

- sium carbonate by simultaneous absorption of NH_3 and CO_2 into MgCl_2 solution in an RPB [J]. Powder Technology, 2015, 284: 57–62.
- [9] Nashab B. Barringtonite – A new hydrous magnesium carbonate from Barrington Tops, New South Wales, Australia [J]. Mineralogical Magazine, 1965, 34(268): 370–372.
- [10] Liu X W, Feng Y L, LI H R. Preparation of basic magnesium carbonate and its thermal decomposition kinetics in air [J]. Journal of Central South University, 2011, 18: 1865–1870.
- [11] HG/T 2959–2010, 中华人民共和国化工行业标准—工业水合碱式碳酸镁[S].
- [12] Jiang Y P, Peng T J, Sun H J. Preparation of acicular basic magnesium carbonate by the activation product of chrysotile asbestos tailing [J]. Advanced Materials Research, 2010, 178: 230–235.
- [13] 张雨山,高春娟,黄西平. 轻质碳酸镁研究现状及其发展前景[J]. 盐业与化工,2010,39(1):42–48.
- [14] Aghiona E, Bronfin B, Eliezer D. The role of the magnesium industry in protecting the environment [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117: 381–385.
- [15] 涂杰,徐旺生. 白云石加压碳化法制备碱式碳酸镁新工艺[J]. 非金属矿,2010,33(1):45–48.
- [16] 张军立,曹占芳. 白云石开发利用研究进展[J]. 广州化工,2010,38(9):56–58.
- [17] 朱国才,孟广洲,原邵刚. 碱式碳酸镁的形成过程及氧化镁含量控制[J]. 非金属矿,2002,25(3):16–18.
- [18] 王君,徐国财. 利用白云石制备碱式碳酸镁的实验研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2004,(3):20–21.
- [19] 张向京,赵飒,张志昆,等. 加压碳化法制备碱式碳酸镁新工艺研究[J]. 无机盐工业,2011,43(10):39–41.
- [20] 李治涛,张文波,刘维波,等. 利用菱镁石合成轻质碳酸镁工艺及其工业化[J]. 无机盐工业,2002,34(6):34–35.
- [21] 胡庆福. 我国轻质碳酸镁—轻质氧化镁生产现状及其发展[J]. 化工科技市场,2001,6:19–22.
- [22] 吴万伯. 谈用菱镁矿生产轻质碳酸镁和氧化镁[J]. 非金属矿,1997,4(118):45–46.
- [23] 吕品. 由七水硫酸镁生产碳酸镁和氧化镁[J]. 辽宁化工,2000,29(18–19):18–19.
- [24] 袁春华,李海民. 碱式碳酸镁的应用及合成方法[J]. 盐湖研究,2005,13(2):40–44.
- [25] 李连会,王振道,胡庆福,等. 菱镁矿复分解法制取药用碳酸镁[J]. 非金属矿,2001,24(4):25–27.
- [26] 周海军,孙宝昌,陈建峰,等. 超重力法制备活性氧化镁的研究[J]. 北京化工大学学报,2012,39(5):1–5.
- [27] 王峰. 旋转填充床一次碳化制备轻质碳酸镁新工艺的研究[D]. 北京:北京化工大学,2006:14–24.
- [28] 伊弘. 循环碳化法制备轻质碳酸镁、氧化镁工艺研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2009:17–35.
- [29] 谢英惠,何豫基,曹吉林. 球形碱式碳酸镁的合成及影响因素[J]. 盐业与化工,1999,28(6):4–7.
- [30] 戈海文,邓天龙,姚燕,等. 我国活性氧化镁生产工艺研究进展[J]. 广东微量元素科学,2010,17(12):29–34.
- [31] 向群,王蓉. 卤水中氧化镁提取工艺研究[J]. 广东化工,2012,39(240):28–30.
- [32] Tureanova L', Paholie G, Mateova K. Stimulating the thermal decomposition of magnesite [J]. Thermochimica Acta, 1996, 277: 75–84.
- [33] 宗巍. 卤水碳铵法生产轻质氧化镁新工艺[J]. 无机盐工业,1987,4(4):9–12.
- [34] 雷绍民,崔国治. 碳铵法从蛇纹石中提取轻质氧化镁研究[J]. 中国矿业,1994,3(1):66–68.
- [35] 魏月华,周有英. 苦卤一碳铵法制备轻质氧化镁节能降耗的研究[J]. 海湖盐与化工,1994,23(5):9–13.
- [36] Botha A, Strydom C A. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide [J]. Hydrometallurgy, 2001, 62(3): 175–183.
- [37] Takahiro O, Sel S, Kohei M, et al. Preparation of petaloid microspheres of basic magnesium carbonate [J]. Langmuir, 2007, 23(11): 5872–5874.
- [38] Kohei M, Naoki T, Katsuyuki T, et al. Synthesis of microtubes with a surface of “house of cards” structure via needlelike particles and control of their pore size [J]. Langmuir, 2005, 21(8): 3659–3663.
- [39] Hao Z H, Pan J, Du F L. Synthesis of basic magnesium carbonate microrods with a surface of “house of cards” structure [J]. Materials Letters, 2009, 63(12): 985–988.
- [40] Zhang Z P, Zheng Y J, Chen J P, et al. Facile synthesis of monodisperse magnesium oxide microspheres via seed – induced precipitation and their applications in high – performance liquid chromatography [J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(14): 2447–2454.
- [41] Yan C L, Xue D F. Novel self-assembled MgO nanosheet and its precursors [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(25): 12358–12361.
- [42] Cao H Q, Zheng H, Yin J F, et al. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ complex nanostructures with superhydrophobicity and flame retardant effects [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114 (41): 17362–17368.
- [43] 王伟,汪艳,张俊,等. 碱式碳酸镁阻燃 LDPE – EVA 的性能研究[J]. 应用化工,2012,41(6):1106–1111.
- [44] 余丽秀,孙亚光. 阻燃—热稳定及耐热矿物粉体材料的特性与应用[J]. 中国粉体技术,2015,21(5):72–75.
- [45] M. Rigolo, R. T. Woodhams. Basic magnesium carbonate flame retardants for polypropylene [J]. Polymer Engineering & Science, 1992, 32(32):327–334.
- [46] Lian Y M, Ni M, Huang Z H, et al. Polyethylene waste carbons with a mesoporous network towards highly efficient supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 313–320.
- [47] 陈娟. 碱式碳酸镁晶形控制及其生长机理研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2017:6.

- [48] Hisako S, Akihiro M, Kanta O, et al. 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]. *Langmuir*, 2003, 19 (17) : 7120 – 7126.
- [49] 陈守德. 食用级碱式碳酸镁的合成研究[J]. 化工时刊, 2008, 22(3):32 – 37.
- [50] 王志强. 轻烧白云石碳化法制备碱式碳酸镁[D]. 北京:北京化工大学, 2013;3.
- [51] HG 2790 – 1996. 中华人民共和国化工行业标准—食品添加剂(碱式碳酸镁)[S].
- [52] Zhang P, Teresa Z, Forsgren J, et al. Diffusion – controlled drug release from the mesoporous magnesium carbonate upsalite [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2016, 105 (2) :657 – 663.
- [53] Pochard I, Vall M, Eriksson J, et al. Amine – functionalised mesoporous magnesium carbonate: dielectric spectroscopy studies of interactions with water and stability [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 216:332 – 338.
- [54] Minoru A, Shinobu Y. Physical and chemical properties of the heat resistant diamond compacts from diamond – magnesium carbonate system [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, 209:54 – 59.
- [55] 刘治国, 池顺都. 化工行业中白云石的深加工及应用[J]. 化工矿物与加工, 2003, 2(1) :4 – 7.
- [56] Li Q, Ding Y, Yu G H, et al. Fabrication of light – emitting porous hydromagnesite with rosette – like architecture [J]. *Solid State Communications*, 2003, 125:117 – 120.
- [57] Botha A, Strydom C A. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 62:175 – 183.
- [58] 周柞万, 胡书春. 晶须的特点及其产业化前景分析[J]. 产业论坛, 2002, 103(6) :18 – 20.
- [59] 吕亚娟, 赵国虎, 马明广, 等. 球形片状微晶碱式碳酸镁的制备—表征及其用作纸填料的特性研究[J]. 化学研究与应用, 2015, 27(1) :89 – 93.
- [60] 白云山. 白云石、菱镁矿生产高纯度碳酸镁和氧化镁新工艺研究[D]. 西安:陕西师范大学, 2005;38 – 39.
- [61] 徐馆韶, 童身毅. 镁盐晶须在涂料中的应用 [J]. 中国涂料, 2000, 32(3) :5 – 7.
- [62] Vall M, Strømme M, Cheung O. Amine-modified mesoporous magnesium carbonate as an effective adsorbent for azo dyes [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(2) :2973 – 2979.

Preparation and Application of Basic Magnesium Carbonate

ZHANG Guo-tai^{1,2}, HAI Chun-xi^{1*}, ZHOU Yuan^{1*}

(1. Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources,
Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Qinghai Institute of Salt Lakes,
Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China; 2. University of Chinese Academy of
Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Magnesium carbonate is an important inorganic chemical product that is widely used in modern society. Current production rates of magnesium carbonate cannot meet the increasing global demand. This supply-demand imbalance has led many researchers to develop the production process of basic magnesium carbonate. In this work, the physical and chemical properties of basic magnesium carbonate are introduced, the main synthesis methods and applications are reviewed in detail, and some relevant research questions are discussed. Finally, the development direction of basic magnesium carbonate is summarized and prospected to provide a reference for future research efforts in basic magnesium carbonate.

Key words: Basic magnesium carbonate; Preparation method; Application; Magnesite; Brine