

高分散氢氧化镁的制备

孙庆国 肖学英 宋明礼 孟瑞英

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 以氯化镁和氨水为原料, 进行各种工艺条件的试验, 在此基础上通过加入外加剂获得过滤、洗涤性能良好的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 并提高了产品的收率。根据试验得到最佳的工艺条件, 制备出纯度高、成本低的氢氧化镁及氧化镁。

关键词 氢氧化镁 制备

分类号 TQ132.2

0 前言

青海察尔汗盐湖是我国唯一的钾镁盐矿床, 可溶性钾盐占全国钾盐资源的 97% 以上, 镁储量是钾盐的十倍。显然, 察尔汗盐湖镁盐资源十分丰富。为了充分有效地利用盐湖镁盐资源, 在“六五”和“七五”期间, 一些研究单位都先后进行了卓有成效的工作, 开发出镁盐系列产品, 促进了镁盐资源的开发利用。在已有工作基础上, 开展高分散氢氧化镁及氧化镁制备的研究, 对促进钾盐生产和盐湖镁资源的综合利用, 将有十分重要的意义。

粒度为 $0.5-2.0\mu\text{m}$, 比表面积为 $10-30\text{m}^2/\text{g}$ 的高分散氢氧化镁主要用作高分子材料的阻燃剂; 其主要优点是分解温度较高, 故当一些热塑材料需较高温度加工时 (200°C), 用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作阻燃剂可避免加工时因阻燃剂分解而引起塑料的质变, 从而降低火灾的危害。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 与其他制剂混用, 除了可改善高分子材料的耐热性外还可改善它们的其它性能, 如机械强度、软化温度、制品表面亮度、绝缘性能、抗静电性能等。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 还具有良好的隔热性, 如含 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 1—23% 的透明塑料薄膜有良好的隔热作用, 用作温室材料隔热效果明显。高分散氢氧化镁还可用作变压器钢材的绝缘保护层。

高分散氧化镁主要用作橡胶、塑料制品的填充物及增强剂, 在医学上作抑酸剂, 化学工业作催化剂及制造其它镁的化合物、陶瓷、搪瓷、玻璃等原料, 作石棉防火布的填充物, 绝缘保温材料等。综上所述, 高分散氢氧化镁及氧化镁是一种具有耐热性、隔热性、绝热性、增强性的无机材料。随着该产品的不断开拓, 它将会有更加广泛的应用前景, 所以开展高分散氢氧化镁及氧化镁的研究, 是利用镁盐资源的重要途径之一。

高纯氢氧化镁及氧化镁是十分重要的化工产品, 但是现行的方法难以制备高质量且又廉价的工业品, 其应用范围受到限制。为了寻找一种较好的方法, 我们选择了储量十分丰富的察

尔汗盐湖氯化镁为主要原料,进行了新工艺的研究,目的是为了获得过滤、洗涤性能良好的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀并由它制备出纯度高、成本低的高分散氢氧化镁及氧化镁。

1 拟采取的工艺路线

制备高分散氢氧化镁及氧化镁采取的工艺路线是:在有添加剂的存在下用氨水从氯化镁溶液中沉淀出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,经过滤、洗涤、干燥得到高分散氢氧化镁;分离氢氧化镁沉淀后含饱和 NH_3 的氯化铵母液,在其中加入菱镁粉并加热处理得到氯化镁溶液及 NH_3 ,二者皆可循环使用。高分散氢氧化镁经煅烧可获得纯度高的氧化镁产品。

2 试验结果与讨论

2.1 影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀过滤、洗涤性能的各种因素

用氨水从氯化镁溶液中沉淀氢氧化镁,其技术关键是如何获得过滤、洗涤性能良好的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。为此,曾采用四因素三水平进行了正交试验,结果(详见表 1、2)表明,影响 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀过滤、洗涤性能的各种因素,其影响效果是按氯化镁溶液浓度、氨水加量、反应时间、反应温度的次序递减,而影响氢氧化镁产率的各种因素的影响效果,则按氯化镁溶液浓度、反应时间、氨水加量、反应温度的次序递增。综合考虑影响过滤、洗涤性能和氢氧化镁产率的各种因素,最佳工艺条件以温度为 40°C 、反应时间 30 分钟、氯化镁溶液浓度为 30%,氨水加量按化学计算过量 20%为宜。显然采用该法能获得过滤、洗涤性能良好的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率只有 50%左右。

2.2 添加物对提高 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率的影响

在保证 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀具有良好过滤、洗涤性能的前提下,如何提高 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的产率是本课题要重点解决的关键技术问题。为了获得较高的产率,在有添加物存在时,曾研究各种因素对氢氧化镁产率的影响,以确定制备分散氢氧化镁的最佳工艺参数。

表 1 正交试验表

试验 编号	氯化镁溶液		氨水		反应 温度 ($^\circ\text{C}$)	反应 时间 (min)	滤液 质量 (g)	湿固相 质 量 (g)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率 (%)	过滤系数 $\text{K}\times 10^{-7}$
	含量 W/%	加量 (g)	含量 W/%	加量 (g)						
A-1	21.54	200	22.15	55.7	20	10	212.5	37.2	30.17	1829
A-2	26.33	200	22.15	84.8	20	20	222.5	57.0	40.38	2929
A-3	30.91	200	22.15	119.5	20	30	242.5	70.5	44.19	3434
A-4	26.33	200	22.15	101.8	40	10	227.0	68.0	50.24	2662
A-5	30.91	200	22.15	79.6	40	20	202.2	72.0	42.8	2490
A-6	21.54	200	22.15	69.6	40	30	196.5	64.2	51.00	2165
A-7	30.91	200	22.15	99.6	30	10	206.0	86.0	50.03	3815
A-8	21.54	200	22.15	83.5	60	20	211.0	62.0	65.94	1641
A-9	36.33	200	22.15	67.8	60	30	193.0	65.0	51.94	944

表 2 液固相组成

试验编号	液相组成 W/%			湿固相组成 W/%			
	MgCl ₂	NH ₄ Cl	游离 NH ₃	Mg(OH) ₂	MgCl ₂	NH ₄ Cl	游离 NH ₃
A-1	11.51	6.21	1.15	21.41	15.49	1.25	4.04
A-2	10.77	9.66	2.22	22.66	13.53	4.55	2.94
A-3	10.50	11.37	4.42	23.42	13.41	5.53	3.67
A-4	9.17	10.66	2.28	23.64	11.83	5.51	3.12
A-5	12.42	12.97	2.63	22.34	14.25	7.10	2.76
A-6	8.80	9.20	3.12	20.81	7.54	8.86	2.57
A-7	10.46	13.13	3.14	21.86	11.12	9.48	3.32
A-8	5.54	14.02	1.64	27.86	8.21	6.44	1.87
A-9	10.03	13.57	1.58	25.58	10.53	7.35	1.69

2.2.1 温度影响

由表 3—5 可以看出,当有氯化钙添加物存在时,能较显著提高 Mg(OH)₂产率,且随着温度升高而产率逐渐增加,当温度升至 60℃时,虽能获得较高 Mg(OH)₂ 产率,但它的过滤、洗涤性能却显著恶化,故反应温度以 40—50℃为宜。

表 3 物料平衡表

试验编号	母液质量 (g)	洗水 1 质量 (g)	洗水 2 质量 (g)	湿固相质量 (g)	干固相质量 (g)
B-1	388	140	266	55	21.9
B-2	344	280	241	57	29.1
B-3	331	125	297	67	31.2
B-4	287	133	272	82	31.6

2.2.2 W_{MgCl₂}/W_{CaCl₂}比值的影响

表 6 物料平衡表

试验编号	母液质量 (g)	洗水 1 质量 (g)	洗水 2 质量 (g)	湿固相质量 (g)	干固相质量 (g)
B-5	281	180	320	97	35.4
B-3	331	125	297	67	31.2
B-6	315	130	77	59	28.5

表 4 在有添加物存在时,温度对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率的影响

试验编号	氯化镁溶液		氯化镁、氯化钙混和溶液				氨水		MgCl ₂ 与 CaCl ₂ 的 质量比	反应 温度 (℃)	反应 时间 (min)	Mg(OH) ₂ 产率 (%)	过滤系数 K×10 ⁻⁷	NH ₃ 耗量 (%)
	MgCl ₂ 含量 (%)	加量 (g)	MgCl ₂ 含量 (%)	CaCl ₂ 含量 (%)	加量 (g)	NH ₃ 含量 (%)	加量 (g)							
B-1	31.80	150	14.58	15.20	150	22.25	112	3	30	60	50.70	2733	9.07	
B-2	31.80	150	14.58	15.20	150	22.25	112	3	40	60	67.40	3426	5.74	
B-3	31.80	150	14.58	15.20	150	22.25	112	3	50	60	73.78	2670	4.29	
B-4	31.80	150	14.58	15.20	150	22.25	112	3	60	60	73.78	839	8.58	

表 5 液固相组成

试验编号	母液组成 W/%				洗水 1 组成 W/%				洗水 2 组成 W/%				干固相组成 W/%	
	MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	Mg(OH) ₂	氯化物 (以 Cl ⁻ 计)
B-1	7.76	5.98	11.67	2.24	4.70	1.94	3.07	0.52	0.27	0.03	0.04	--	98.74	0.45
B-2	5.37	6.01	14.06	1.14	1.80	1.15	2.77	0.02	0.08	0.01	--	--	98.71	0.20
B-3	4.78	6.02	15.94	1.24	2.34	2.30	3.98	0.30	0.08	0.01	--	--	98.80	0.24

表 7 在有添加物存在时, W_{MgCl_2}/W_{CaCl_2} 比值对 $Mg(OH)_2$ 产率的影响

试验编号	氯化镁溶液		氯化镁、氯化钙混和溶液		氨水		MgCl ₂ 与 CaCl ₂ 的质量比	反应温度 (°C)	反应时间 (min)	Mg(OH) ₂ 产率 (%)	过滤系数 $K \times 10^{-7}$	NH ₃ 耗量 (%)
	MgCl ₂ 含量 (%)	加量 (g)	MgCl ₂ 含量 (%)	加量 (g)	NH ₃ 含量 (%)	加量 (g)						
B-5	31.80	150	14.58	150	22.25	112	3	60	40	73.78	2670	3.29
B-3	31.80	100	14.58	100	22.25	125	2	60	20	75.89	2182	6.65
B-6	31.80	200	14.58	200	22.25	98	4	60	60	73.78	1129	6.65

表 8 液固相组成

试验编号	母液组成 W/%				洗水 1 组成 W/%				洗水 2 组成 W/%				干固相组成 W/%	
	MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃	Mg(OH) ₂	氯化物 (以 Cl ⁻ 计)
B-5	4.63	3.93	17.18	1.06	3.37	2.06	7.73	0.59	0.52	0.12	0.24	—	98.13	0.42
B-3	4.78	6.92	15.94	1.24	2.43	2.30	3.98	0.30	0.08	0.01	—	—	98.80	0.24
B-6	3.76	8.34	13.66	1.06	1.61	2.85	4.18	0.27	0.94	0.80	0.80	0.14	98.55	0.46

表 10 在有添加物存在时·氨水加量对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产率的影响

试验编号	氯化镁溶液		氯化镁、氯化钙混和溶液				氨水		MgCl ₂ 与 CaCl ₂ 的 质量比	反应 温度 (℃)	反应 时间 (min)	Mg(OH) ₂ 产率 (%)	过滤系数 K×10 ⁻⁷	NH ₃ 耗量 (%)
	MgCl ₂ 含量 (%)	加量 (g)	MgCl ₂ 含量 (%)	CaCl ₂ 含量 (%)	加量 (g)	NH ₃ 含量 (%)	加量 (g)							
B-3	31.80	150	14.58	15.20	150	22.25	112	3	50	60	73.72	2670	3.39	
B-7	31.60	150	15.70	15.20	150	22.24	135	3	50	60	80.49	3679	6.45	

表 11 液固相组成

试验编号	母液组成 W/%					洗水 1 组成 W/%					洗水 2 组成 W/%					干固相组成 W/%	
	MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃		MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃		MgCl ₂	CaCl ₂	NH ₄ Cl	NH ₃		Mg(OH) ₂	氯化物 (以 Cl ⁻ 计)
B-3	4.78	6.02	15.94	1.24		2.43	2.30	3.98	0.30		0.08	0.01	—	—		98.80	0.24
B-7	3.29	5.86	15.79	1.70		0.96	11.19	2.76	0.25		0.06	0.01	—	—		98.96	0.15

由表 6—8 可以看出,在给定反应温度和时间, W_{MgCl_2}/W_{CaCl_2} 的质量比对 $Mg(OH)_2$ 产率无显著影响,但对 $Mg(OH)_2$ 沉淀过滤、洗涤性能却有较显著的影响。比值过高或过低都会导致过滤、洗涤性能恶化。在被研究 W_{MgCl_2}/W_{CaCl_2} 质量比值范围内,以 W_{MgCl_2}/W_{CaCl_2} 的质量比等于 3 为宜。

2.2.3 氨水加量的影响

由表 9—11 可以看出,在给定反应温度和时间,当 W_{MgCl_2}/W_{CaCl_2} 质量比值一定时,沉淀剂氨水加量按其化学计量的 120% 加入,能提高 $Mg(OH)_2$ 产率及 $Mg(OH)_2$ 沉淀的过滤、洗涤性能。其 $Mg(OH)_2$ 产率最高能达到 80% 左右。

表 9 物料平衡表

试验编号	母液质量 (g)	洗水 1 质量 (g)	洗水 2 质量 (g)	湿固相质量 (g)	干固相质量 (g)
B—3	331	125	297	67	31.2
B—7	364	149	86	58	34.4

3 结论

(1)用氨水作为沉淀剂从氯化镁溶液中沉淀 $Mg(OH)_2$,当氯化镁溶液浓度为 30%,反应温度为 40℃,反应时间为 30 分钟,氨水按化学计算量过量 20% 时,能获得过滤性能良好的 $Mg(OH)_2$ 沉淀,但 $Mg(OH)_2$ 产率只有 50% 左右。

(2)在有添加剂氯化钙存在时,用氨水从氯化镁溶液中沉淀 $Mg(OH)_2$,当氯化镁溶液浓度大于 30%,反应温度为 40—50℃,反应时间为 60 分钟, W_{MgCl_2}/W_{CaCl_2} 的质量比值等于 3,氨水按化学计量过量 20% 时,能大幅度提高 $Mg(OH)_2$ 产率及 $Mg(OH)_2$ 沉淀的过滤、洗涤性能。其最大产率可达 80% 左右。

Preparation of Highly Dispersed Magnesium Hydroxide

Sun Qingguo Xiao Xueying Song Mingli Meng Ruiying

(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 81008*)

Abstract

This paper deals with the production of magnesium hydroxide by magnesium chloride with ammonia water by adding other reagents, we have got magnesium hydroxide with fine filtration and washing features. The productivity was also raised. Through experiments, the optimum process conditions were found. Magnesium hydroxide and magnesium oxide with high purity and lower investment were also obtained.

Keywords Magnesium hydroxide, Preparation.