

# 常温合成方式对 $Mg(OH)_2$ 粒径及过滤性能的影响

余建川<sup>1</sup>, 向兰<sup>2</sup>, 金涌<sup>2</sup>

(1 昆明理工大学 生物与化学工程学院, 云南 昆明 650224; 2 清华大学 化工系, 北京 100084)

**摘要:** 在常温下加入浆态晶种由  $MgCl_2$  和  $NaOH$  制备  $Mg(OH)_2$ , 目的在于研究  $Mg(OH)_2$  产品的粒径分布及其浆态溶液的过滤性能. 实验结果表明: 加入浆态晶种可增大  $Mg(OH)_2$  产物的一次粒径和二次粒径, 同时明显改善了其浆态溶液的过滤性能.

**关键词:**  $Mg(OH)_2$ ; 氢氧化钠; 粒径; 过滤; 氯化镁

**中图分类号:** O611.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2005)04-0096-03

## Effect of Slurry Seed on Size and Filtration of $Mg(OH)_2$ Particles

YU Jian-chuan<sup>1</sup>, XIANG Lan<sup>2</sup>, JIN Yong<sup>2</sup>

(1. Faculty of Biological and Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract**  $Mg(OH)_2$  particles are synthesized via interreaction between  $MgCl_2$  and  $NaOH$  solutions at room temperature in the presence of slurry seed. The objective of this research is to study the size of  $Mg(OH)_2$  particles and filtration of its slurry solution. It is indicated through the research that the addition of slurry seed is favorable for the growth of  $Mg(OH)_2$  particles, which leads to the increase of the cluster sizes of  $Mg(OH)_2$  and the improvement of the filtration speed.

**Key words**  $Mg(OH)_2$ ;  $NaOH$ ; particle size; filtration;  $MgCl_2$

## 0 引言

我国氯化镁资源丰富, 但深加工能力差, 将其转化成附加值较高的  $Mg(OH)_2$  是出路之一. 作为一种重要的无机化工原料,  $Mg(OH)_2$  的应用范围十分广泛, 可用于阻燃、脱硫、含酸废水处理等领域, 高纯产品还可用于医药、电子、食品添加剂等行业<sup>[1]</sup>.  $Mg(OH)_2$  的制备方法通常有氢氧化钙法、氨法和氢氧化钠法<sup>[2]</sup>. 氢氧化钙法成本低廉, 制得的产物杂质含量较高, 不适于制备高纯产品<sup>[3]</sup>; 氨法合成的产物纯度较高, 但形貌不规则、粒径分布较宽; 氢氧化钠法制备的产物纯度高、粒径均一, 形貌规则, 正引起人们的广泛关注. 但常温合成产物往往粒径很小, 极难沉降和过滤. 为了制备大粒径、易过滤的  $Mg(OH)_2$  产物, 人们长期以来探索了不少方法. 据报道, 加入过量氨水或采用卤水-氨连续沉淀工艺, 可形成晶粒较大、过滤性能良好的产物<sup>[4]</sup>, 但存在形貌欠佳的问题; 对常温合成的  $Mg(OH)_2$  进行陈化处理或在制备过程中加入聚丙烯酰胺絮凝剂, 可在一定程度上改善  $Mg(OH)_2$  的沉降性能, 但效果仍不甚明显<sup>[5-7]</sup>. 为此, 本文尝试在氢氧化钠常温合成过程中添加浆态晶种, 以降低溶液的过饱和度, 达到增大产物粒径、提高过滤效率的目的. 本文所得结果可作为进一步开展循环流化结晶工作的依据.

## 1 实验方法

### 1.1 原料

实验所用  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  由青海盐湖化工集团提供, 其组成如表 1 所示.

收稿日期: 2004-10-10

第一作者简介: 余建川 (1962~), 男, 讲师, 主要研究方向: 纳米材料. E-mail: yujc88@163.com

## 1.2 实验方法

取一定量浆态晶种 (含 7% ~ 8%  $Mg(OH)_2$  晶体的饱和溶液) 于 1000 mL 烧杯, 置于 90°C 恒

温水浴, 在搅拌 (240 min) 条件下同时加入 2.0 mol/L  $MgCl_2$  和 4.0 mol/L  $NaOH$  溶液各 100 mL, 加料速度均为 5.0 mL/min, 加料完毕后继续搅拌 30 min, 保温沉降 60 min, 抽取部分悬浮液用于分析颗粒的表观团聚粒径, 其余料液经过滤、洗涤、干燥 (105°C, 12 h)、研磨后用于形貌观测。把氢氧化钠溶液缓慢加入氯化镁溶液中, 于 90°C 下合成得到浆态晶种。

## 1.3 分析测试

用 JSM-6301F 场发射扫描电镜观测产物形貌及粒径, 用 MICRO-PLUS 激光粒度仪测量产物的表观团聚粒径, 目测法测试悬浮液的沉降速率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 浆态晶种量与 $Mg(OH)_2$ 一次粒径的关系

不同条件下所得  $Mg(OH)_2$  的形貌如图 1 所示。未加晶种时产物大多为不规则片状且相互叠加, 颗粒粒径为 0.1~0.3  $\mu m$  (多数为 0.1  $\mu m$ ); 预先加入 100% (与投入物料量相比) 浆态晶种后, 溶液过饱和度降低, 颗粒粒径增至 0.3  $\mu m$  左右; 预先加入 200% ~ 300% 料态晶种后, 颗粒粒径进一步增加 (0.2~0.5  $\mu m$ )。由此可见添加浆态晶种后可显著增大合成的  $Mg(OH)_2$  的粒径。

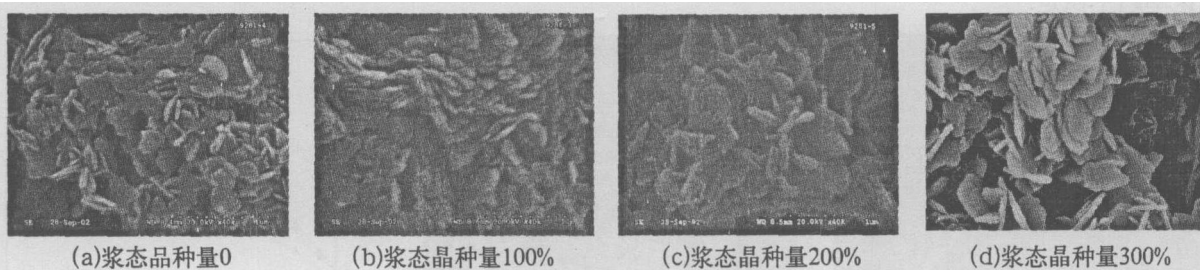


图1  $Mg(OH)_2$  形貌与晶种的关系

Fig.1 Relationship between facial look and slurry seed of  $Mg(OH)_2$

浆态晶种的作用有以下两方面: 提供晶种, 同时降低体系的过饱和度。90°C 时  $Mg(OH)_2$  的溶解度<sup>[8]</sup> 为 0.0355 g/L, 由此可算出实验条件下反应初期溶液的过饱和度 (溶液中  $Mg(OH)_2$  生成量与其溶解度之差)。以 2 s 加料时间作为过饱和度比较基准, 未加晶种时, 反应初期溶液的过饱和度 0.16 g/L; 在浆态晶种量为 100%、200% 和 300% 时对应的过饱和度分别为 0.062 g/L、0.029 g/L 和 0.013 g/L, 可见溶液的过饱和度随浆态晶种量的增加而显著减小。由于过饱和度对结晶生长速率的影响远小于对成核速率的影响<sup>[9]</sup>, 通过预先加入浆态晶种的方法降低体系的过饱和度时, 新生成的  $Mg(OH)_2$  结晶在已有晶体的表面析出, 更有利于形成大粒径  $Mg(OH)_2$  颗粒。降低  $Mg(OH)_2$  的成核势能。与无晶种时的均相成核比较, 添加浆态晶种后溶液中的  $Mg(OH)_2$  更易在晶种表面尤其是晶格缺陷处析出, 在已有晶种基础上继续长大。

### 2.2 浆态晶种与 $Mg(OH)_2$ 表观团聚粒径的关系

由表观团聚粒径分布图 (图 2) 可知, 不加浆态晶种时,  $Mg(OH)_2$  粒径呈单峰分布, 平均粒径为 16.0  $\mu m$ ; 加入 100% ~ 300% 的浆态晶种后, 团聚粒径逐渐呈双峰分布且平均团聚粒径增至 16.4~43.9  $\mu m$ 。浆态晶种量越多, 团聚体平均表观粒径越大, 浆态晶种量大于 200% 以后团聚体平均粒径无明显变化 (图 3)。图 4 显示了浆态晶种量对  $Mg(OH)_2$  团聚形态的影响。随着浆态晶种量的增加,  $Mg(OH)_2$  的团聚体尺寸增大, 团聚现象越显著。这主要是晶体在低过饱和度下生长时速度较慢, 晶面发展比较充分, 一些高指数的次要晶面容易出露, 且晶体的不同晶面以及同一晶面上不同部位溶质供应不均匀, 造成过饱和度差别过大, 过饱和度分布在晶面中心最低, 棱边次之, 隅角顶点最高, 新的结晶主要在晶体顶角、边缘

处析出<sup>[10]</sup>,导致晶体容易粘连在一起,形成不规则的结晶团聚体.

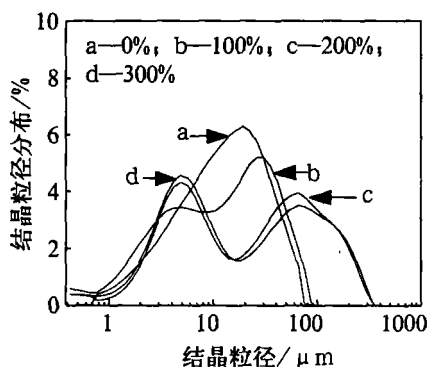


图2 表观团聚粒径分布图

Fig.2 Distribution of superficial cluster particle size

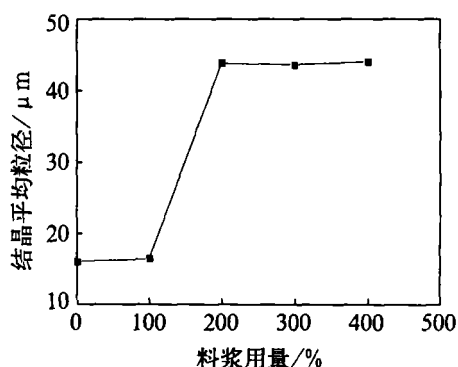
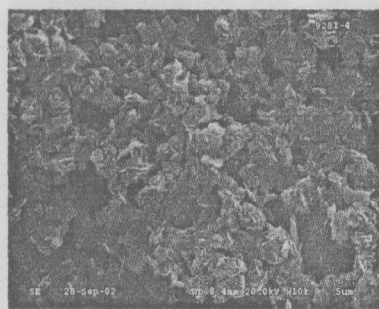


图3 浆态晶种对粒径的影响

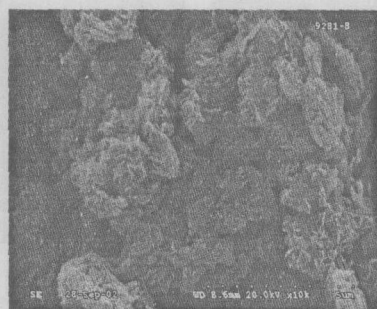
Fig.3 Effects of slurry seed on the particle size

### 2.3 浆态晶种对 $Mg(OH)_2$ 沉降及过滤性能的影响

采用氢氧化钠常温合成法直接制备的  $Mg(OH)_2$  颗粒十分细小,静置 30 min 后仍无明显变化,加 100% 浆态晶种后所得悬浮液静置 30 min 后上部白色浆液有变淡趋势,说明颗粒沉降速率有所增加.采用 300% 浆态晶种后,颗粒沉降速度显著提高,反应完毕后固相产物迅速沉至反应器底部.浆态晶种量对沉降速率的影响示于图 5.增加浆态晶种量或延长沉降时间均有利于  $Mg(OH)_2$  的沉降,但晶种量超过 300% 时,沉降速率趋于稳定.



(a)浆态晶种量100%



(b)浆态晶种量200%

图4  $Mg(OH)_2$  的团聚形态

Fig.4 Cluster appearance of  $Mg(OH)_2$

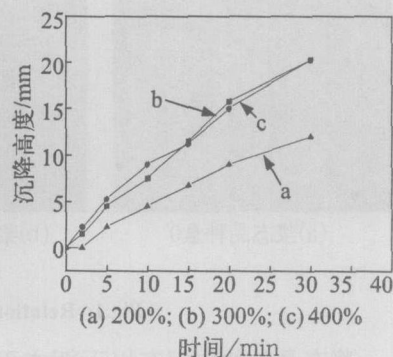


图5 浆态晶种量

Fig.5 Quantity of slurry seed

未加浆态晶种时,所得  $Mg(OH)_2$  产物为絮状胶体,在  $-0.1\text{MPa}$  下过滤 100 mL 浆料所需时间长达 4.7 ~ 6.7 min.采用 300% 的浆态晶种后,由于  $Mg(OH)_2$  颗粒粒径及表观团聚粒径均明显增大,沉降速度显著提高,过滤 100 mL 浆料仅需 30 ~ 50 s.由此可见,通过添加浆态晶种的方法可大幅度改善  $Mg(OH)_2$  的沉降及过滤性能,解决  $Mg(OH)_2$  难以过滤这一常见的技术难题.

### 3 结论

本文的研究工作表明:采用氢氧化钠合成  $Mg(OH)_2$  时,通过加入浆态晶种的方法可降低溶液的过饱和度,明显增大  $Mg(OH)_2$  颗粒粒径和表观团聚粒径,由此提高  $Mg(OH)_2$  的沉降速率和过滤性能.

致谢 本论文工作得到青海盐湖工业集团有限公司的资助,在此谨表谢意.

### 参考文献:

- [1] 郭如新.  $Mg(OH)_2$  应用近期进展 [J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(4): 25~27
- [2] 向兰, 吴会军, 金永成, 等. 阻燃型氢氧化镁制备技术评述 [J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(5): 1~4

(下转第 124 页)

部电荷定域在一个氧原子上而使共振能的损失不大,电荷重心的较小移动在该近似计算中可认为是正确的.而我们的计算仅限于电荷重心移动不大的情况,所以本计算的假设可认为是正确的.

#### 参考文献:

- [1] Bktoft J, Kraut J, Freer S. A Detailed Structural Comparison Between the Charge Relay System in Chymotrypsinogen and in Chymotrypsin[J]. *Biochemistry*, 1976 (15): 4481~4485.
- [2] Matthews D, Martin K. Basis for Substrate Preference of Amino Acid Transport System L over Transport System A[J]. *Biochemistry*, 1977, (25): 8875~8883.
- [3] Clare B W, Etal Solvation of Ions. The Effect of Anion Solvation on Acid Dissociation Constants in Methanol[J]. *Amer Chem. Soc*, 1966 (88): 1911~1916.
- [4] Mandel M, Decroly P. Dissociation Constants of Carboxylic Acids in Formamide[J]. *Trans Faraday Soc*, 1960 (56): 29~36.

---

(上接第98页)

- [3] 孙庆国,肖学英,宋明礼,等. 高分散氢氧化镁的制备[J]. *盐湖研究*, 1999, 7(2): 35~42.
- [4] 翟学良,高贵平,李素芬. 卤水-氨法连续沉淀氢氧化镁[J]. *海湖盐与化工*, 1996, 25(2): 5~7.
- [5] Mullin J W, Murphy J D, Schenlo, et al Spoons[J]. *Aging of Precipitated Magnesium Hydroxide*, 1989 (28): 1725~1730.
- [6] Tuek M, Gnot W. *Precipitation of Magnesium Hydroxide from Brine*, 1995 (34): 244~250.
- [7] 方裕勋,罗新. 卤水-白云石法氢氧化镁沉淀过程实验和研究[J]. *无机盐工业*, 1998, 30(2): 9~11.
- [8] 刘光启. *化学化工物性数据手册(无机卷)*[M]. 北京:化学工业出版社, 2002. 297.
- [9] 丁绪淮,谈遵. *工业结晶*[M]. 北京:化工出版社, 1985. 75~78.
- [10] 张克从,张乐. *晶体生长科学与技术*[M]. 北京:科学出版社, 1997. 171~247.