

## 水热合成微晶菱镁矿研究

乌志明\* 李法强 马培华

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

关键词: 水热合成 菱镁矿 微晶 脲  
分类号: 0614.22

菱镁矿主要成份是  $MgCO_3$ , 菱镁矿是制取镁砂的重要原料, 世界每年以菱镁矿为原料制取的镁砂达数百万吨。受天然品位限制, 由菱镁矿不易制取高纯镁砂, 转变成可溶性盐再精制又要增加成本。以可溶盐硫酸镁、氯化镁、硝酸镁等直接热解制取镁砂会放出强酸性腐蚀气体。化学合成无水纯  $MgCO_3$  比较困难, 通常先制水合盐, 水合盐一般需要在  $CO_2$  气流中干燥或在  $50^\circ C$  以下长时间干燥才得无水  $MgCO_3$ <sup>[1]</sup>。作者认为合成纯  $MgCO_3$  的关键条件是控制 pH 值, 不致生成可溶性的碳酸氢镁, 也不致让氢氧化镁共结晶。本文选择脲做沉淀剂, 实现适宜的 pH 值。理论上, 还可选择与脲类似的碳酸铵、碳酸氢铵或其组合为沉淀剂, 也可选择碳酸盐与碳酸氢盐的缓冲体系。碳酸盐矿物(包括菱镁矿)常形成于中低温热液矿床<sup>[2]</sup>, 中低温热液矿床的形成温度和压力条件与中低温水热合成条件一致, 水热合成方法本身也起源于模拟地矿合成。所以本文选水热法一步合成纯  $MgCO_3$ , 控制较高的温度抑制水参与结晶而不致生成水合菱镁矿。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂和仪器

$(NH_2)_2CO$  (A. R. 级, 沈阳试剂一厂),  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  (A. R. 级, 西安化学试剂厂),  $Na_2SO_4$  (A. R. 级, 西安化学试剂厂), 水为蒸馏水。

大连第四仪表厂 GS-2 型高压釜, 重庆光学仪器厂 XSZ-D<sub>2</sub> 型倒置生物显微镜, 日本 Rigaku D/max-3

型 X 射线粉末衍射系统 (铜靶), 法国 SETARAM TG/DTA92 型热分析仪, 日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜。

#### 1.2 化合物 $MgCO_3$ 的合成

将  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Na_2SO_4$  和  $H_2O$  按一定物质的量比配成含镁 2.8% 的实验卤水, 将所配卤水 1450 mL 与 94.5g  $(NH_2)_2CO$  混合封入容积为 2000mL 的不锈钢高压釜中, 开动高压釜的搅拌装置, 升温至  $120^\circ C$ , 并在  $120^\circ C$  温度下反应 10h。冷却至室温, 在水溶液中析出致密的白色泥状沉淀, 过滤、水洗 (所得沉淀产物容易过滤和洗涤), 在光学显微镜下为粒度均匀的透明微晶, 产率 80% 左右。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 产物 $MgCO_3$ 及其热分解产物 $MgO$ 的形貌

文献<sup>[3]</sup>载  $MgCO_3$  于  $600^\circ C$  反应, 本实验是将  $MgCO_3$  在马弗炉中于  $600^\circ C$  反应 2h, 分解产物经 X 射线粉末衍射实验证明为  $MgO$ 。图 1 给出了  $MgCO_3$  及其热分解产物  $MgO$  的扫描电镜照片, 从扫描电镜照片可见,  $600^\circ C$  分解所得  $MgO$  与原  $MgCO_3$  形貌一致。所得  $MgCO_3$  与  $MgO$  主要为  $10\mu m$  左右的微晶, 但也有较小的微晶夹杂其间, 需要进一步控制条件以获得形态更为理想的结晶。

#### 2.2 产物的 X 射线粉末衍射确认

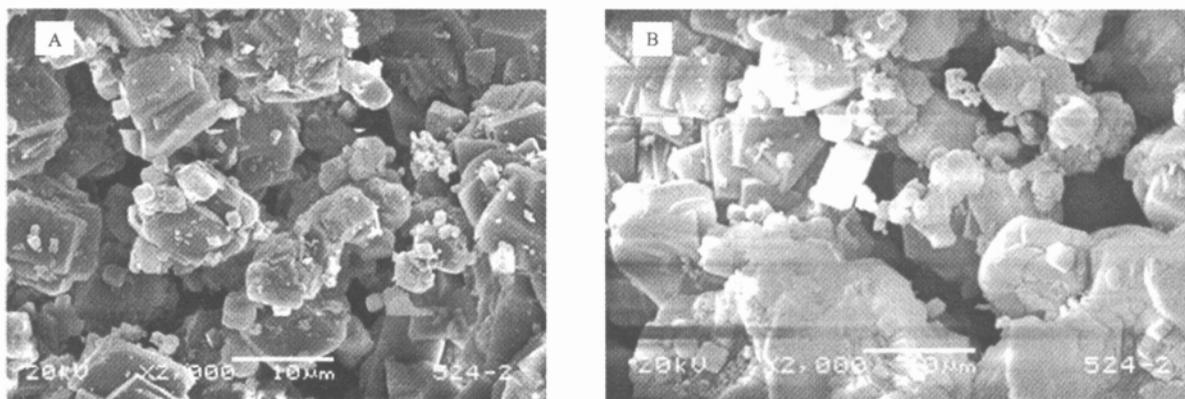
将实验所得  $MgCO_3$  微晶产品在  $50^\circ C$  烘 5h, 做 X 射线粉末衍射, 所得主要 X 射线粉末衍射数据与  $MgCO_3$  的标准数据列于表 1 进行比较。

收稿日期 2003-02-15。收修改稿日期: 2003-04-25。

2002 年中国科学院“西部之光”人才培养计划基金项目。

\* 通讯联系人。E-mail: zhmingw@hotmail.com

第一作者: 乌志明, 男, 29 岁, 博士生; 研究方向: 无机合成与制备化学。

图 1 MgCO<sub>3</sub> 及其热分解产物 MgO 的 SEM 图Fig. 1 SEM images of MgCO<sub>3</sub> and its thermal decomposition product MgOA: MgCO<sub>3</sub>; B: MgO表 1 MgCO<sub>3</sub> 的 X 射线粉末衍射主要数据比较Table 1 Comparison of the Data of X-ray Powder Diffraction of the Synthesized Magnesite with those of the Standard MgCO<sub>3</sub>

$d/\text{Å}$ (standard value)	$d/\text{Å}$ (experimental value)	$I/I_1$ (standard value)	$I/I_1$ (experimental value)
2.742	2.751	100	100
2.503	2.509	18	15
2.318	2.324	4	5
2.102	2.109	45	49
1.939	1.944	12	13
1.769	1.774	4	4
1.700	1.704	35	32
1.510	1.512	4	4
1.488	1.49	6	5
1.426	1.41	4	4
1.371	1.373	4	1
1.354	1.357	8	6
1.338	1.341	8	8
1.252	1.253	4	3
1.2386	1.24	< 1	1

由表 1 所示 X 射线粉末衍射数据可见, 主要谱线与文献值完全符合, 所以从 X 射线粉末衍射分析结果可以确定实验得到了较纯的目标产物 MgCO<sub>3</sub>。反应产物在水溶液中自然放置几天后再过滤, 所得试样再做 X 射线粉末衍射, 结果表明仍为纯 MgCO<sub>3</sub>, 即化合物在空气与水中十分稳定。常温下产物在盐酸中溶解很慢, 说明产物结晶很好。

### 2.3 产物的热分析

以实验所得 MgCO<sub>3</sub> 产品做热分析, 得热分析谱图 2。图 2 所示的分解温度为 532℃ 与 536℃, 这与文献<sup>[3]</sup>所载碳酸镁的分解温度 540℃ (在  $1.01 \times 10^5$  Pa 的 CO<sub>2</sub> 气氛下, CO<sub>2</sub> 对碳酸镁分解略有抑制作

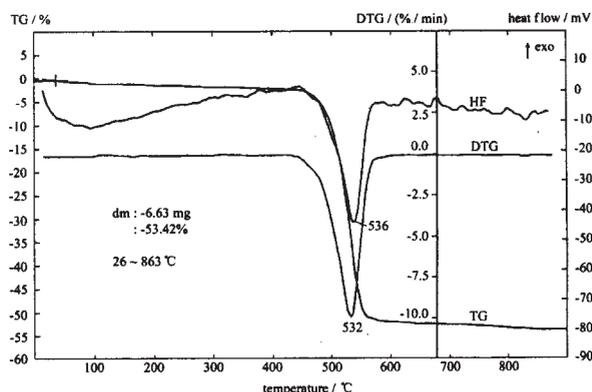


图 2 菱镁矿产物的热分析谱图

Fig. 2 Thermal analysis pattern of the magnesite product

用) 极为一致。图 2 所示单一的失重峰可证明其为单一的碳酸镁化合物, 实验总失重为 53.42%, 纯碳酸镁受热放出二氧化碳分解成氧化镁理论上应失重 52.19%, 非常接近, 此偏差在仪器系统误差范围之内。图 2 中开始段的略微倾斜, 应该是少量吸附水或吸附气体的逸失所致。开始段有个宽的吸热峰, 但无失重峰应该是结晶结构发生微小重整引起的, 也就是所谓的“接触再结晶”现象。颗粒接触后由颗粒的另一部分释放出构晶粒子沉积在接触点形成构晶粒子再结晶的通道, 在大小不均的粒子间再结晶动力多是表面能, 适当的升温可显著增加构晶粒子的扩散运动, 使这一效应明显化。总效果是小颗粒消失, 结晶物的粒径趋于集中且变大。由碳酸镁的扫描电镜照片可见, 结晶物的粒径远不够均匀, 颗粒在升温时发生重整而表现热效应。

本文合成的菱镁矿是自然界大量存在的菱镁矿中较罕见的晶质产品, 分解形成的氧化镁又能保持

其结晶形貌。良好的结晶状态可以少吸附杂质,为制备高纯结晶产品提供了一条途径。以丰富的盐湖与海水镁原料合成菱镁矿,可补充菱镁矿资源,可综合治理镁盐老卤,可合成高纯菱镁矿而制取高纯镁砂,此外还具有一定的环境学和成矿学意义。徐如人等认为,实现水热条件下  $\text{CO}_2$  的固定,对于研究温室效应也是有益的探索<sup>[4]</sup>。实验证明,以  $\text{CO}_2$  与氨态氮协同作用水热合成菱镁矿可实现  $\text{CO}_2$  的固定,在水静压足够大的海底,从水热喷口上升的富  $\text{CO}_2$  的高温成矿流体,可能象本实验一样与氨态氮协同作用于海水中的镁钙等离子而沉积生成菱镁矿以及类质同晶的白云石矿等。成矿学研究中往往忽视氨的作用,而从化学角度氨在成矿过程中应该起重要作用,首先  $\text{NH}_3$  是水系生物代谢与生物体分解产物,  $\text{NH}_3$  在水中的溶解度很大;其次它是很强的配位体,可以携带迁移许多成矿离子;地质成矿多发生在弱酸、弱碱或中性环境中,而  $\text{NH}_3$  与  $\text{NH}_4^+$  共存有很强

的 pH 值调节作用。本实验为氨的成矿作用提供了一个实例,在氨氛围下合成了泥状菱镁矿微晶,与海底富含几微米到几十微米的碳酸盐灰泥微晶一致。

### 参 考 文 献

- [1] Japanese Chemistry Organize, Translated by AN Jia-Ju (安家驹), CHEN Zhi-Chuan (陈之川) *Handbook of Inorganic Synathiese* (无机化合物合成手册), Vol. 2, Beijing: Chemistry Publisher, 1986.
- [2] YUAN Jian-Qi (袁见齐), ZHU Shang-Qing (朱上庆), ZHAI Yu-Sheng (翟裕生) *Gitology* (矿床学), Beijing: Geology Publisher, 1985, p131 ~ 155.
- [3] GU Xue-Min (顾学民), GONG Yi-Sheng (龚毅生) et al *Series books of Inorganic Chemistry* (Vol. II) (无机化学丛书, 第二卷), Beijing: Science Publisher, 1990, p168.
- [4] XU Ru-Ren (徐如人), PANG Wen-qin (庞文琴) *Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry* (无机合成与制备化学), Beijing: High Educated Publisher, 2001, p128 ~ 165.

## Study on Preparation of Microcrystal Magnesite by Hydrothermal Synthesis

WU Zhi-Ming\* LI Fa-Qiang MA Pei-Hua

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

By hydrothermal synthesis, we have prepared micro-crystal magnesite using carbamide and magnesium-containing brines. The sample was characterized by XRD and thermal analysis. SEM is also used to show the images of  $\text{MgCO}_3$  and its thermal decomposition product  $\text{MgO}$ .

**Keywords:** hydrothermal synthesis magnesite microcrystal carbamide