

石棉尾矿硫酸铵焙烧法提取氧化镁制备碱式碳酸镁的实验研究

孙红娟^{1,2}, 曾 丽³, 彭同江^{1,2}

(1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 矿物材料及应用研究所, 四川 绵阳 621010; 3. 成都大学 城乡建设学院, 四川 成都 610106)

摘 要: 基于石棉尾矿中富含氧化镁组分的特点, 在矿物学特征研究基础上, 采用硫酸铵焙烧法提取氧化镁, 利用浸出液硫酸镁制备碱式碳酸镁。采用 XRD、SEM、FT-IR 和 TG-DTA 对不同温度条件下所获得的产物的物相、形貌、分子振动光谱和热效应变化等特征进行了分析和表征。结果表明, 利用硫酸铵焙烧产物的浸取液, 在低于 65℃ 的水溶液中所制备的产物为针状水合碳酸镁; 在高于 85℃ 时制备的产物为片状碱式碳酸镁; 在 75℃ 温度时形成短柱状或颗粒状水合碳酸镁和片状碱式碳酸镁的混合物。对水合碳酸镁加热, 在 100℃ 脱去部分水合水和二氧化碳后转变为片状碱式碳酸镁。研究结果对石棉尾矿的资源化利用和环境保护具有一定的理论和实际意义。

关键词: 石棉尾矿; 水合碳酸镁; 反应温度; 碱式碳酸镁

中图分类号: TQ176.9; P619.27+1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0911-07

The preparation of basic magnesium carbonate from magnesium extracted from asbestos tailing by ammonium sulfate calcination method

SUN Hong-juan^{1,2}, ZENG Li³ and PENG Tong-jiang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 2. Institute of Mineral Materials & Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. School of Urban and Rural Construction, Chengdu University, Chengdu 610106, China)

Abstract: Based on the characteristics of magnesium oxides which are very abundant in the chrysotile asbestos tailing and mineralogical research on asbestos tailings, the authors employed the ammonium sulfate calcination method to extract magnesium from asbestos tailing, and used the leaching liquid as the raw material to prepare the basic magnesium carbonate. The influence of the reaction temperature on the phase, morphology and structure of the product during the preparation of the basic magnesium carbonate were characterized by means of XRD, SEM, FT-IR and TG-DTA. The results indicated that the products were needle-like magnesium carbonate hydrate at the temperatures below 65℃, flake-like magnesium carbonate hydrate at the temperatures higher than 85℃, and short column-like or granule-like magnesium carbonate hydrate and flake-like magnesium carbonate hydrate at 75℃. Heated magnesium carbonate hydrate would remove part of H₂O and CO₂, which turned into flake-like basic magnesium over 100℃. Research performed in this paper has some theoretical and practical significance for environmental protection and comprehensive utilization of chrysotile asbestos tailings.

Key words: asbestos tailing; magnesium carbonate hydrate; reaction temperature; basic magnesium carbonate

收稿日期: 2013-09-10; 修订日期: 2013-10-01

基金项目: 四川省科技厅项目(11zs2003); 固体废物处理与资源化教育部重点实验开放基金(12zxgk04); 西南科技大学研究生创新基金(13ycj25)

作者简介: 孙红娟(1976-), 女, 博士, 教授, 主要从事矿物晶体化学和矿物材料工作, E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn.

石棉是一种重要的非金属矿产资源,由于其具有良好的耐碱、隔热、绝缘、耐高温和摩擦性能以及优异的机械强度等,在国民经济中具有广泛的用途。随科技进步和社会发展,对石棉的需求量逐渐增大。然而在开采和利用石棉的同时,会产生大量的石棉尾矿,不仅污染矿区及周边环境,而且对人体健康造成威胁,同时造成资源浪费。

石棉尾矿中除含有少量短纤维石棉、滑石和磁铁矿等外,主要由造岩矿物蛇纹石构成,化学成分主要为 SiO_2 (35% ~ 40% ±), MgO (38% ~ 42% ±) 及少量 Fe_2O_3 、 NiO 、 CaO 等,烧失量 13% ±。在石棉尾矿矿物学研究的基础上对其进行活化处理后,提取其中的 SiO_2 、 MgO 等,将有害的石棉组分转化为白炭黑、氧化镁、氢氧化镁、碱式碳酸镁等对环境对人类无害的功能性粉体产品,是非常有经济和环保意义的。从石棉尾矿中提取氧化镁的方法主要有微波活化-酸浸、煅烧活化-酸浸、直接酸浸处理等(Zhang Qiwu *et al.*, 1997; 万勇等, 2004; 姜延鹏等, 2010)。然而采用石棉尾矿与硫酸铵焙烧法提取氧化镁的方法还比较少见。

碱式碳酸镁作为重要的无机化工产品,广泛应用于橡胶、塑料和阻燃剂行业(Toure *et al.*, 1996; Laoutid *et al.*, 2006; Haurie L. *et al.*, 2006),同时也可以作为制备氧化镁的前驱体(Yan and Xue, 2005)。碱式碳酸镁的制备方法有多种。张黎黎等(2008)以轻烧白云石为原料,采用二次碳化法,通过控制热解温度制备了不同形貌的碱式碳酸镁。Botha 和 Strydom(2001)以氢氧化镁浆为原料,控制反应温度 65℃,经过滤、洗涤、干燥后得到碱式碳酸镁。宋兴福等(2011)以常温合成的棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料,将其在 80℃ 的水中热解,得到了玫瑰花状的碱式碳酸镁。Mitsunashi 等(2005)以氢氧化镁和二氧化碳为原料,制备了针状亚稳态 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中间产物,通过向中间产物中加入氢氧化钠,并控制反应温度,合成了表面为“卡房状”结构的碱式碳酸镁微米管。Hao 和 Du(2009)以碳酸钠和硝酸镁为原料常温合成棒状的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,以其为中间产物在 80℃ 条件下水浴反应 1 h 制得“卡房状”的碱式碳酸镁。以上研究都表明在碱式碳酸镁制备过程中,温度为一重要影响因素,但目前对碱式碳酸镁制备过程中温度对产物物相、结构和形貌的影响尚缺乏系统研究。

本文以青海茫崖石棉尾矿为原料,经硫酸铵焙

烧法提取氧化镁制备片状碱式碳酸镁,系统研究了不同温度反应条件下所制备产物的物相、结构和形貌的变化。实验中生成的副产品硫酸铵可以循环应用于浸取石棉尾矿中的镁(曾丽等, 2012)。

1 实验

1.1 实验原料和试剂

实验原料采用青海茫崖石棉矿的尾矿渣,为浅绿色松散粉体,粒径均小于 10 mm,化学组成($w_B/\%$)为: SiO_2 37.89, MgO 40.25, Fe_2O_3 6.91, Al_2O_3 0.81, CaO 0.54, 烧失量 13.03。

试剂有硫酸铵(AR, 成都市联合化工试剂研究所)、碳酸氢铵(AR, 天津市联合化工试剂研究所)、无水乙醇(AR, 成都市联合化工试剂研究所)和乙二醇四乙酸二钠(AR, 广东光华化学厂有限公司)等。

1.2 实验步骤

(1)称取一定量的石棉尾矿和硫酸铵,按石棉尾矿中镁和硫酸铵中硫酸根物质的量之比为 1:2 混合均匀,在 460℃ 下焙烧 1 h 后取出冷却至室温。加水溶解后得到石棉尾矿硫酸镁浸出液(粗制硫酸镁)和滤渣。滤渣可作为制备白炭黑的原料,粗制硫酸镁溶液经除杂、稀释后得到 pH 值为 8.0、浓度为 1.0 mol/L 的精制硫酸镁溶液,用于制备碱式碳酸镁。

(2)称取 79.09 g 碳酸氢铵配置成浓度为 1.0 mol/L 的溶液,其 pH 值为 8.0。量取步骤(1)自制的精制硫酸镁溶液 50 mL 转移至 500 mL 的三口烧瓶中,并置于水浴锅中加热到实验所需的温度(35 ~ 95℃),剧烈搅拌过程中将配置的碳酸氢铵溶液 100 mL 逐渐加入到盛有精制硫酸镁溶液的三口烧瓶中,继续搅拌反应 10 min 后陈化 30 min。将得到的白色沉淀过滤、水洗、醇洗数次后干燥,即制得不同温度条件下的产物样品。制备过程中所获得的滤液采用 EDTA 滴定法测定 Mg^{2+} 浓度,确定产物的产率。所获样品编号为 MCH- t ,其中 t 表示实验制备时的反应温度。

1.3 样品分析

扫描电镜分析(SEM)采用德国蔡司的 EVO18 钨灯丝扫描电镜,测试条件:电压 20 kV,放大倍数 5 万倍。X 射线物相分析(XRD)采用 X'pert MPD Pro 型 X 射线衍射仪,测试条件:Cu 靶,管压 40 kV,管流 40 mA; X'Clelator 超能探测器,连续扫描,狭缝系统:DS 1/2°, SS 0.04 rad, AAS 5.5 mm。傅里叶

变换红外光谱分析(FT-IR)采用 Nicolet-5700 红外光谱仪,扫描范围 $4\ 000 \sim 225\ \text{cm}^{-1}$,分辨率 $0.4\ \text{cm}^{-1}$,波数精度 $0.01\ \text{cm}^{-1}$,扫描速度 $1.928\ 5\ \text{cm}^{-1}/\text{s}$ 。热重-差热分析(TG-DTA)采用美国 TA 公司的 SDT Q600 同步热分析仪,测试条件为升温速率 $10\ \text{C}/\text{min}$,温度范围为室温至 $700\ \text{C}$, N_2 气氛。

2 结果与讨论

2.1 石棉尾矿的矿物组成及焙烧产物的物相变化

图 1 为茫崖石棉尾矿样品的 XRD 图谱。可以看出,样品中主要矿物有蛇纹石和滑石,同时含有少量的磁铁矿、菱镁矿和白云石。

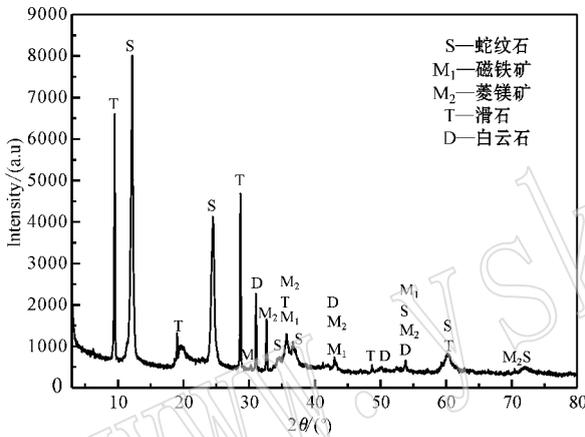


图 1 青海茫崖石棉尾矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of asbestos tailings sample from the Mangya mine, Qinghai

由于茫崖石棉尾矿中含有较多的滑石,具有很好的耐酸碱腐蚀性,为了提高石棉尾矿氧化镁的提取率,并减少无机酸的使用,降低环境污染,采用硫酸铵作为化学反应助剂,与石棉尾矿混合后进行焙烧处理。在高温条件下尾矿中的 MgO 与强酸弱碱盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 反应形成硫酸镁,经水溶后可浸取出来,氧化镁的浸出率达 $83\% \sim 85\%$,用于制备碱式碳酸镁。

图 2 为石棉尾矿与硫酸铵的焙烧产物水溶后滤渣的 XRD 图。与图 1 对比可以看出,石棉尾矿经与硫酸铵混合焙烧、水溶提镁处理之后得到的滤渣,虽然仍存在少量未反应完全的蛇纹石和滑石,但两者衍射峰的强度都大大降低;白云石和磁铁矿的衍射峰消失,少量菱镁矿未参与反应,呈尖锐的衍射峰;在 $2\theta = 15 \sim 33^\circ$ 之间产生一个宽缓的背底。分析认

为,在 $460\ \text{C}$ 焙烧温度条件下,石棉尾矿中蛇纹石、白云石和磁铁矿与硫酸铵反应,其中金属氧化物组分形成硫酸盐;滑石尽管具有良好的耐酸碱性能,但在焙烧条件下热力作用促使其参与了化学反应。因此,采用硫酸铵焙烧法有利于石棉尾矿中氧化镁组分的提取。蛇纹石和滑石在提取氧化镁组分后,形成了非晶质 SiO_2 残骸,其衍射特征与白炭黑相近。

2.2 反应温度对产物的影响

2.2.1 对产物物相的影响

图 3 为不同反应温度所制备产物的 XRD 图谱。可以看出,随制备温度的升高,样品的 XRD 特征发

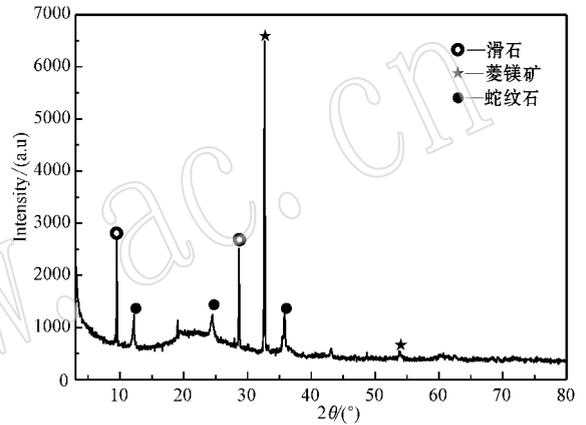


图 2 石棉尾矿与硫酸铵的焙烧产物水溶后滤渣的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of filter residue of the calcination product

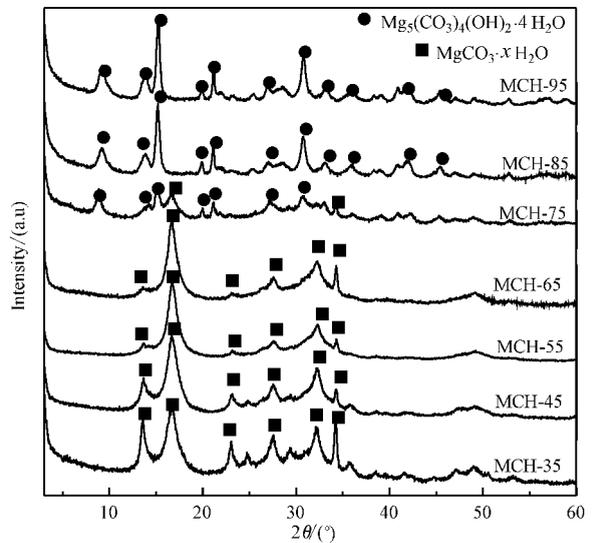


图 3 不同反应温度下所制备产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the products at different reaction temperatures

生明显变化。在温度为 35~65℃ 之间,特征衍射峰皆属于 $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 相,但随温度的增加衍射峰的强度有一定变化。当制备温度为 75℃ 时, $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 衍射峰明显减弱,同时出现了 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰;在制备温度为 85 和 95℃ 时 $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 特征衍射峰消失,全部表现为 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 衍射峰,且随着温度的增加 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度没有发生明显变化。

这表明,当反应温度在 65℃ 以下时,只能形成 $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$,不能形成碱式碳酸镁;但反应温度在 85℃ 以上时,形成碱式碳酸镁 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 。同时表明,在 75℃ 左右时, $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 开始向 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 转化,较 Botha 和 Strydom (2001) 获得的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 转化温度为 55℃~65℃ 要高。分析认为,这与 $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 结合水的不同和反应体系 pH 值的不同有关。

2.2.2 对产物形态的影响

图 4 为不同反应温度所制备产物的 SEM。由图可以看出,随反应温度的升高,样品的形貌特征发生明显变化。在温度为 35~55℃ 之间,所形成产物的形貌为针状(图 4a~4c),且随温度的增加,针状晶体的直径由 0.2~0.5 μm 增加到 0.5~0.8 μm ,长度大多在 5~15 μm 之间。当反应温度进一步升高到 65℃ 时,在生成较短的针状产物的同时,出现较多颗粒状晶体(图 4d);当温度增加到 75℃ 时,形成了短柱状和片状产物(图 4e);当温度升高的 85℃ 时,所形成的产物为片状晶体,并交织在一起形成“卡片架状”集合体,晶片厚度在 90~120 nm 之间(图 4f)。

结合图 3 的 XRD 分析结果,在 35~65℃ 之间所形成的针状和柱状晶体为水合碳酸镁($\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$),在 85℃ 形成的片状晶体为碱式碳酸镁 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 。在 75℃ 时,则形成柱状的水合碳酸镁和片状的碱式碳酸镁,这一变化特点和趋势与 XRD 分析的结果是一致的。

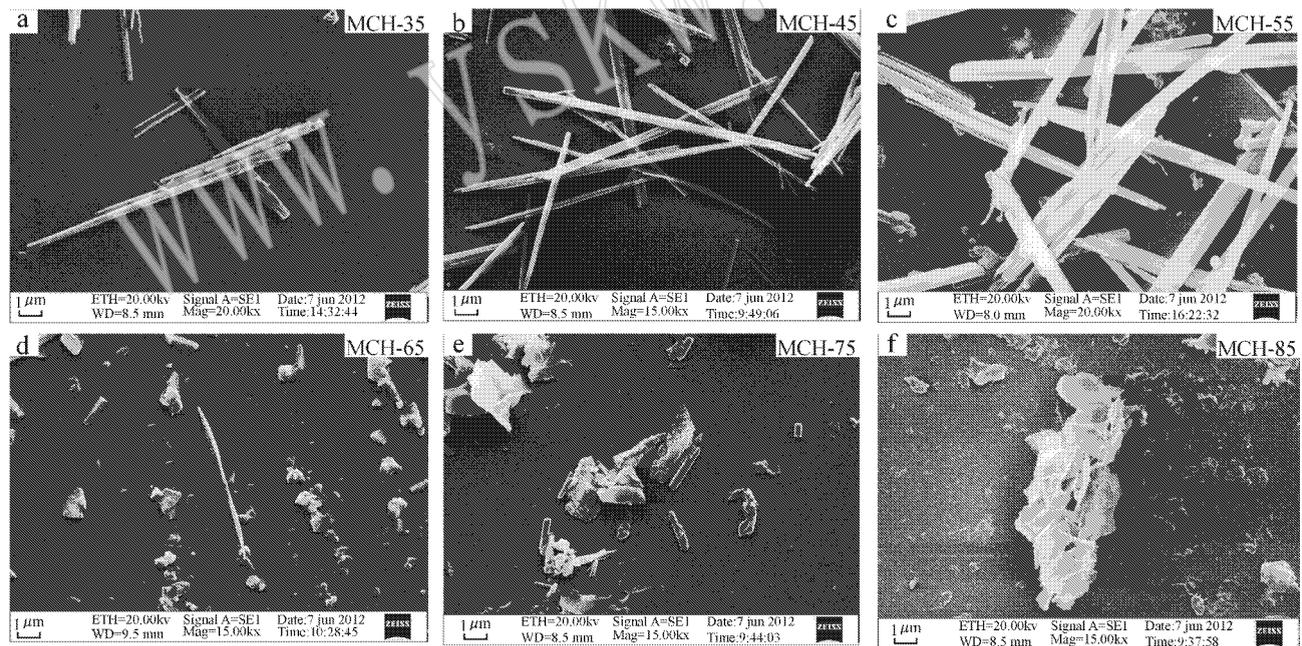


图 4 不同反应温度下所制备产物的 SEM

Fig. 4 SEM images of the products at different reaction temperatures

2.2.3 对产物分子振动光谱的影响

图 5 为不同反应温度下所制备产物的红外光谱。可以看出,当反应温度在 35~65℃ 之间,所形成的 $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 样品,在 3 600~3 000 cm^{-1} 之间的吸收峰位置没有明显变化,但吸收峰的强度略有

变化,它们主要与样品中的“水”(包括结晶水和吸附水)的伸缩振动有关,其中在 3 550 cm^{-1} 附近的吸收峰由结晶 H_2O 的伸缩振动引起,3 350 cm^{-1} 附近的吸收峰由吸附 H_2O 的伸缩振动引起;在 1 750~750 cm^{-1} 的吸收峰,主要与 CO_3^{2-} 基团的振动有关,其中

1 513、1 414 和 1 105 cm^{-1} 附近的吸收峰归属于 CO_3^{2-} 的不对称伸缩振动(Botha and Strydom, 2003; Li *et al.*, 2008), 848 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 CO_3^{2-} 的非平面弯曲振动峰, 而在 985 cm^{-1} 处出现的较宽吸收峰, 分析认为与结构中存在的碳酸氢根的平面弯曲振动有关(Botha and Strydom, 2003); 而在 750 ~ 500 cm^{-1} 之间的吸收峰, 则与 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 之间的振动有关。

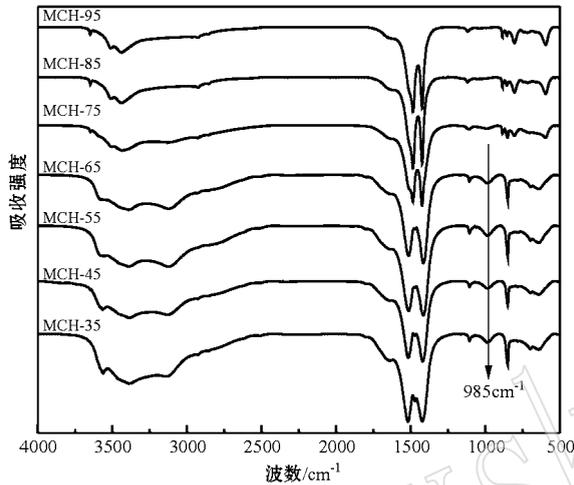


图5 不同反应温度下所制备产物的 FT-IR 图

Fig. 5 FT-IR of the products at different reaction temperatures

相对于温度低于 65 $^{\circ}\text{C}$ 产物的红外光谱, 当反应温度增大到 75 ~ 95 $^{\circ}\text{C}$ 时, 所形成的产物在 3 600 ~ 3 300 cm^{-1} 之间与“水”有关的吸收峰发生了明显的变化, 表明结晶水的配位位置发生了变化, 同时在高波数一侧, 约 3 650 cm^{-1} 附近出现一尖锐的吸收峰, 它是由 (OH) 伸缩振动引起的, 在 1 750 ~ 1 000 cm^{-1} 之间与 CO_3^{2-} 基团振动有关的吸收峰的位置和强度略有变化, 在 1 000 ~ 500 cm^{-1} 之间, 其中与 CO_3^{2-} 弯曲振动有关的峰分裂为 3 个吸收峰, 即 885、853 和 803 cm^{-1} (Botha and Strydom, 2003)。在 750 ~ 500 cm^{-1} 之间与 Mg^{2+} 和 CO_3^{2-} 振动有关的吸收峰的位置也向低波数位移。这表明, 当反应温度高于 75 $^{\circ}\text{C}$, 产物由 $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 转变为 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 其变化温度和趋势与 XRD 分析结果一致。

2.2.4 对产物产率的影响

图 6 为不同反应温度下碱式碳酸镁的产率。随温度的增加, $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 的产率由 35 $^{\circ}\text{C}$ 的 17.2% 增加到 45 $^{\circ}\text{C}$ 的 40.6%, 继续增加反应温度至 75 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产率略有增加, 幅度变化较为平缓。当温度

继续升高至 85 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 的产率增大到 66%, 继续升高温度至 95 $^{\circ}\text{C}$, 产率不再变化。

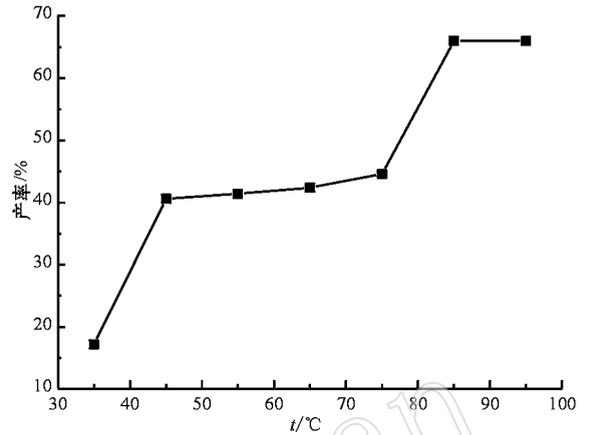


图6 不同反应温度下所制备产物的产率

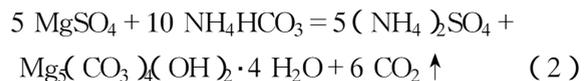
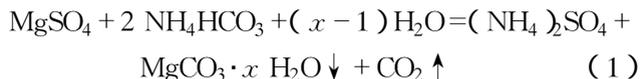
Fig. 6 Yield of the products at different reaction temperatures

结合图 3 分析表明, 在不同温度条件下所形成的 $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, 由于含结晶水的量存在一定差异, 溶解度不同, 因而产率也表现出差异。在反应温度为 75 $^{\circ}\text{C}$ 时, 产物物相由 $\text{MgCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 开始向 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 转化, 至 85 $^{\circ}\text{C}$ 时物相转变完全, 由于 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 的溶解度较小, 因而其产率大大提高, 继续提高温度, 物相没有再产生变化, 产率也没有发生变化。

2.3 碱式碳酸镁形成机理探讨

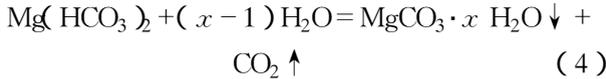
2.3.1 对实验结果的理论分析

以上温度对制备产物影响研究的实验结果表明, 硫酸镁和碳酸氢铵在较低的温度(低于 75 $^{\circ}\text{C}$)条件下形成了针状的水合碳酸镁[见反应式(1)]; 在较高温度(高于 75 $^{\circ}\text{C}$)条件下形成了片状的碱式碳酸镁[见反应式(2)]。



在低温条件下 NH_4HCO_3 在溶液中可解离成 HCO_3^- , 并与水溶液中的 Mg^{2+} 结合生成 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ [见反应式(3)], 然后再水解形成水合碳酸镁[见反应式(4)]。这与红外图谱中检测出碳酸氢根的吸收峰的结果是一致的。





随着温度的增加,水合碳酸镁变得不稳定,可分解出水和二氧化碳后转变为碱式碳酸镁。见反应式(5)。

$$5\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \downarrow + 5(x-1)\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow \quad (5)$$

2.3.2 对理论分析结果的再确认

上述理论分析结果是根据制备的化学反应及实验结果得出的,因而也得到了物相分析和分子振动光谱分析的支持。为了进一步验证反应式(4)结果的可靠性,对水合碳酸镁和碱式碳酸镁样品进行了TG-DTA分析。

图7为85℃条件下所得产物碱式碳酸镁的TG-DTA图谱。由DTA曲线可以看出,在低于90℃区间有一吸热台阶,在230℃和435℃附近各有1个吸热谷。低于90℃的吸热台阶是由于样品失去吸附水引起的,230℃附近的吸热谷是碱式碳酸镁失去结晶水所致,而435℃附近的吸热谷是碱式碳酸镁结构分解失去二氧化碳和羟基“水”转变为活性氧化镁所致。在TG曲线上,100~300℃之间,碱式碳酸镁样品失重百分数为15.46%,失去结晶水的理论值为15.40%,二者非常吻合,在300~500℃,样品的失重为36.80%,而碱式碳酸镁结构分解转变为活性氧化镁,释放出二氧化碳和羟基“水”的理论值为41.60%,分析认为这与碱式碳酸镁分解不够彻底有关。根据失重计算得碱式碳酸镁分子式为 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。这与XRD和红外的分析结果一致,也与Li等(2003)的研究结果一致。

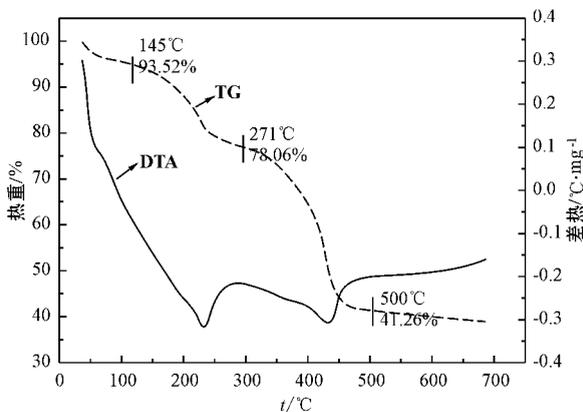


图7 85℃条件下所获产物的TG-DTA曲线

Fig. 7 TG-DTA curves of the $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sample

图8为35℃条件下所得产物水合碳酸镁的TG-DTA图谱。由DTA曲线可以看出,在低于90℃区间有一吸热台阶,在90℃~200℃之间有两个吸热谷,350℃~470℃之间有一个吸热谷。低于90℃的吸热台阶是由于失去吸附水引起的,100℃左右的吸热谷是水合碳酸镁脱去部分水合水和失去二氧化碳相变为碱式碳酸镁引起的,其后在200~500℃温度所产生的两个吸热谷的原因与碱式碳酸镁的一致。在TG曲线上,水合碳酸镁样品在100~500℃的失重百分数为58.01%。经计算,35℃条件下形成的水合碳酸镁的分子式为 $\text{MgCO}_3 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ 。

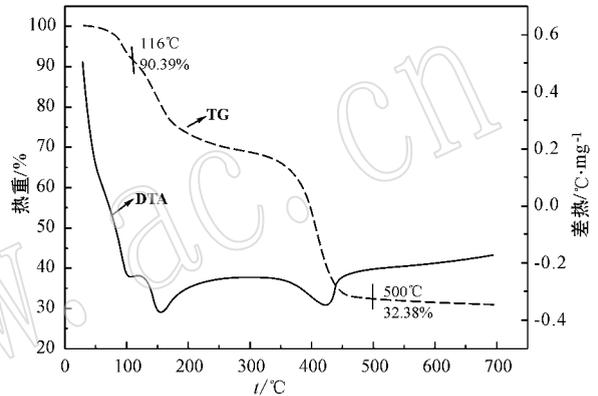


图8 35℃条件下所获产物的TG-DTA曲线

Fig. 8 TG-DTA curves of the $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sample

由此得出,水合碳酸镁在加热过程中脱去部分水合水和二氧化碳后可以转变为碱式碳酸镁。

3 结论

(1) 茫崖石棉尾矿的矿物组成主要为蛇纹石、滑石和磁铁矿,含少量白云石和菱镁矿。采用硫酸铵焙烧法提取氧化镁获得的硫酸镁浸取液,可制备片厚为90~120 nm的片状碱式碳酸镁 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 温度对所形成的产物具有决定性作用。在较低的温度(低于75℃)条件下,形成针状的水合碳酸镁 $\text{MgCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;在较高温度(高于75℃)条件下,形成片状的碱式碳酸镁。

(3) 在水溶液中,较低温度条件下合成产物为水合碳酸镁,当温度升高后可直接合成碱式碳酸镁;当对水合碳酸镁进行加热时,可脱去部分水合水和二氧化碳而转变为碱式碳酸镁。因此,碱式碳酸镁既可以在较高温度(高于75℃)条件下合成也可由水

合碳酸镁分解转化而来。

References

Botha A and Strydom C. 2003. DTA and FT-IR analysis of the rehydration of basic magnesium carbonate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 71(3): 987~996.

Botha A and Strydom C. 2001. Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide [J]. *Hydrometallurgy*, 62(3): 175~183.

Hao Z and Du F. 2009. Synthesis of basic magnesium carbonate microspheres with a "house of cards" surface structure using rod-like particle template[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(2): 401~404.

Haurie L, Fernández A I, Velasco J I, *et al.* 2006. Synthetic hydromagnesite as flame retardant. Evaluation of the flame behaviour in a polyethylene matrix[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 91(5): 989~994.

Jiang Yanpeng, Sun Hongjuan, Peng Tongjiang, *et al.* 2010. Study on calcined chrysotile asbestos tailing leaching in acid[J]. *Non-Metallic Mines*, 33(6): 7~10 (in Chinese).

Laoutid F, Gaudon P, Taulemesse J M, *et al.* 2006. Study of hydromagnesite and magnesium hydroxide based fire retardant systems for ethylene-vinyl acetate containing organo-modified montmorillonite [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12): 3 074~3 082.

Li J, Le Y, Dai W L, *et al.* 2008. Self-assembled $Mg_3(CO_3)_2(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ nanosheet as an effective catalyst in the Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone[J]. *Catalysis Communications*, 9(6): 1 334~1 341.

Li Q, Ding Y, Yu G, *et al.* 2003. Fabrication of light-emitting porous hydromagnesite with rosette-like architecture[J]. *Solid State Communications*, 125(2): 117~120.

Mitsubishi K, Tagami N, Tanabe K, *et al.* 2005. Synthesis of microtubes with a surface of "house of cards" structure via needlelike particles and control of their pore size[J]. *Langmuir*, 21(8): 3 659~3 663.

Song Xingfu, Yang Chen, Wang Jin, *et al.* 2011. Synthesis of porous

hydromagnesite microspheres with rosette-like morphology[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 27(5): 1 008~1 014 (in Chinese).

Toure B, Cuesta J M L, Gaudon P, *et al.* 1996. Fire resistance and mechanical properties of a huntite/hydromagnesite/antimony trioxide/decabromodiphenyl oxide filled PP-PE copolymer[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 53(3): 371~379.

Wan Yong, Yu Shaoming, Lu Yaling, *et al.* 2004. Study on the optimum conditions of sulfuric acid leaching of serpentine employing microwave radiator[J]. *Acta Mineralogica Silica*, 24(4): 347~350 (in Chinese).

Yan C and Xue D. 2005. Novel self-assembled MgO nanosheet and its precursors[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(25): 12 358~12 361.

Zeng Li, Sun Hongjuan and Peng Tongjiang. 2012. Research of magnesium extracted from asbestos tailings by ammonium sulfate calcination method[J]. *Non-Metallic Mines*, 35(2): 8~11 (in Chinese).

Zhang Lili, Liu Jiaxiang and Li Min. 2008. Effect of different pyrogenation conditions on crystal morphology of basic magnesium carbonate [J]. *Journal of the Chinese Ceramic society*, 36(9): 1 310~1 314 (in Chinese).

Zhang Qiwu, Sugiyama Kazumasa and Saito Fumio. 1997. Enhancement of acid extraction of magnesium and silicon from serpentine by mechanochemical treatment[J]. *Hydrometallurgy*, 45: 323~331.

附中文参考文献

姜延鹏,孙红娟,彭同江,等. 2010. 温石棉尾矿煅烧活化浸取氧化镁的实验研究[J]. *非金属矿*, 33(6): 7~10

宋兴福,杨晨,汪瑾,等. 2011. 玫瑰花状多孔碱式碳酸镁微球的合成[J]. *无机化学学报*, 27(5): 1 008~1 014.

万勇,于少明,陆亚玲,等. 2004. 蛇纹石微波辐照硫酸浸出的实验研究[J]. *矿物学报*, 24(4): 347~350.

曾丽,孙红娟,彭同江. 2012. 硫酸铵焙烧活化石棉尾矿提取镁实验研究[J]. *非金属矿*, 35(2): 8~11.

张黎黎,刘家祥,李敏. 2008. 不同热解条件对碱式碳酸镁晶体形貌的影响[J]. *硅酸盐学报*, 36(9): 1 310~1 314.