



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102259898 A

(43) 申请公布日 2011. 11. 30

(21) 申请号 201110180349. 4

(22) 申请日 2011. 06. 30

(71) 申请人 武汉钢铁(集团) 公司

地址 430080 湖北省武汉市武昌友谊大道
999 号 A 座 15 层

申请人 北京化工大学

(72) 发明人 章启忠 刘家祥 饶发明 勇昕
伍朝蓬 李敏 季佳善

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限
公司 42104

代理人 胡镇西 杨柳林

(51) Int. Cl.

C01F 5/14 (2006. 01)

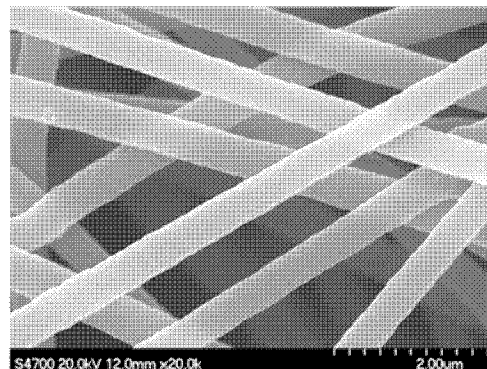
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,包括以下步骤:轻烧白云石粉料加入足量水中进行消化处理;向所得轻烧白云石灰乳液中通入二氧化碳气体至反应产物的 pH = 6.7 ~ 7.0 时停止通入二氧化碳,将产物过滤;向滤液中加无水乙醇,控制无水乙醇的量为滤液体积的 30 ~ 40%,加热并控制温度为 50 ~ 80℃,反应后过滤;向所得碳酸氢镁固体中加入盐酸至气泡消失;向所得氯化镁溶液中加入碱液;向所得氢氧化镁浆液中加入等于浆液体积 2 ~ 6% 的聚乙烯吡咯烷酮或乙二胺,然后将浆液放入高压反应釜中,控制温度在 80 ~ 200℃ 的条件下,保持恒温搅拌 10 ~ 20h。利用本发明方法制备的氢氧化镁沉淀晶形为纤维状或片状,纯度高,而且该制备方法操作简单,反应条件温和易于控制。



1. 一种利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,包括以下步骤:
 - 1) 轻烧白云石粉料加入足量水中进行消化处理,得到轻烧白云石灰乳液;
 - 2) 向轻烧白云石灰乳液中通入二氧化碳气体,至反应产物的 $\text{pH} = 6.7 \sim 7.0$ 时停止通入二氧化碳,将产物过滤;
 - 3) 向滤液中加入无水乙醇,控制无水乙醇的量为滤液体积的 $30 \sim 40\%$,加热并控制温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$,反应后再次过滤,得到碳酸氢镁固体过滤物;
 - 4) 向碳酸氢镁固体过滤物中加入盐酸至气泡消失,得到氯化镁溶液;
 - 5) 向氯化镁溶液中加入可溶性碱液,得到氢氧化镁浆液;
 - 6) 向氢氧化镁浆液中加入占浆液体积 $2 \sim 6\%$ 的聚乙烯吡咯烷酮或乙二胺,然后将所述浆液放入高压反应釜中,控制温度在 $80 \sim 200^\circ\text{C}$,保持恒温搅拌 $10 \sim 20\text{h}$,即可获得氢氧化镁产品。
2. 根据权利要求 1 所述的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,其特征在于:所述步骤 5) 中,在加入可溶性碱液之前,先加入占浆液体积 $0.07 \sim 0.11\%$ 的聚乙二醇或十二烷基苯磺酸钠。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,其特征在于:所述步骤 6) 中,加入聚乙烯吡咯烷酮时控制其加入量为氢氧化镁浆液体积的 2% ,加入乙二胺时控制其加入量为氢氧化镁浆液体积的 6% 。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,其特征在于:所述步骤 2 中,在通入二氧化碳气体至反应产物的 $\text{pH} = 6.89 \sim 6.94$ 时停止通入二氧化碳。
5. 根据权利要求 3 所述的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,其特征在于:所述步骤 2 中,在通入二氧化碳气体至反应产物的 $\text{pH} = 6.89 \sim 6.94$ 时停止通入二氧化碳。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,其特征在于:所述步骤 5) 中,可溶性碱液为氨水或尿素。
7. 根据权利要求 3 所述的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,其特征在于:所述步骤 5) 中,可溶性碱液为氨水或尿素。
8. 根据权利要求 4 所述的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,其特征在于:所述步骤 5) 中,可溶性碱液为氨水或尿素。
9. 根据权利要求 5 所述的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,其特征在于:所述步骤 5) 中,可溶性碱液为氨水或尿素。

利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机材料制备技术领域,具体是一种利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法。

背景技术

[0002] 氢氧化镁具有阻燃、抑烟、无毒及热分解温度高等性能,被广泛用于聚合物阻燃、废水处理、烟气脱硫等领域。但是氢氧化镁在作为填充型无机阻燃剂,大量填充会使其在聚合物中的分散性变差,并使得复合材料的机械性能下降。研究表明氢氧化镁的改性及颗粒尺寸形貌的控制可以改善这一缺点,当加入的氢氧化镁粒径减小到 $1\mu\text{m}$ 时,其阻燃聚合物体系的氧指数显著提高,且随着粒径的减小,无机粒子对聚合物材料有增强增韧作用,当氢氧化镁形貌为纤维状和片状时,可大幅提高复合材料的机械性能,但常规方法制备的氢氧化镁很难解决这一问题。

[0003] 本发明之前,申请号为 200510086473.9 的中国发明专利公开了一种液氨加压沉淀-水热改性法制备氢氧化镁阻燃剂的方法,以氯化镁为原料,以液氨为沉淀剂,密闭加压条件下进行沉淀反应并进行水热改性,制得片状氢氧化镁,但该专利不足之处为,制备过程复杂,且生成的氢氧化镁易团聚。申请号为 201010284921.7 的中国发明专利公开的一种氢氧化镁六方晶体制备方法,提出的是一种将硝酸镁置于氢氧化钠和氢氧化钾混合物中,制备六方晶系的氢氧化镁。但该专利制备的氢氧化镁结构不均匀,且制备过程中,熔融状态的强碱配比不易控制。因此,研究开发高性能价格比、适于工业化生产的高纯度的纤维状和片状氢氧化镁阻燃剂,是学术界和工业技术界的重要课题。

发明内容

[0004] 本发明的目的就是要提供一种利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,该方法制备的氢氧化镁粒径分布均匀,分散性好,形貌为规则的纤维状或片状,且生产过程操作简单,易于控制。

[0005] 为实现上述目的,本发明的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法,包括以下步骤:

[0006] 1) 轻烧白云石粉料加入足量水中进行消化处理,得到轻烧白云石灰乳液;

[0007] 2) 向轻烧白云石灰乳液中通入二氧化碳气体,至反应产物的 $\text{pH} = 6.7 \sim 7.0$ 时停止通入二氧化碳,将产物过滤;

[0008] 3) 向滤液中加入无水乙醇,控制无水乙醇的量为滤液体积的 $30 \sim 40\%$,加热并控制温度为 $50 \sim 80^\circ\text{C}$,反应后再次过滤,得到碳酸氢镁固体过滤物;

[0009] 4) 向碳酸氢镁固体过滤物中加入盐酸至气泡消失,得到氯化镁溶液;

[0010] 5) 向氯化镁溶液中加入可溶性碱液,得到氢氧化镁浆液;

[0011] 6) 向氢氧化镁浆液中加入占浆液体积 $2 \sim 6\%$ 的聚乙烯吡咯烷酮或乙二胺,然后将所述浆液放入高压反应釜中,控制温度在 $80 \sim 200^\circ\text{C}$,保持恒温搅拌 $10 \sim 20\text{h}$,即可获得

氢氧化镁产品。

[0012] 进一步的,所述步骤 5) 中,在加入可溶性碱液之前,先加入占浆料体积 0.07 ~ 0.11% 的聚乙二醇或十二烷基苯磺酸钠。

[0013] 再进一步的,所述步骤 6) 中,加入聚乙烯吡咯烷酮时控制其加入量为氢氧化镁浆液体积的 2%;加入乙二胺时控制其加入量为氢氧化镁浆液体积的 6%。

[0014] 还进一步的,所述步骤 2 中,在通入二氧化碳气体至反应产物的 pH = 6.89 ~ 6.94 时停止通入二氧化碳。

[0015] 更进一步的,所述步骤 5) 中,可溶性碱液为氨水或尿素。

[0016] 本发明采用轻烧白云石为原料制备高纯氢氧化镁各步骤反应中参数限定原因如下:

[0017] 轻烧白云石粉料主要成分为氧化镁、氧化钙,加入到足量水中充分搅拌进行消化处理,得轻烧白云石灰乳液;而后在搅拌条件下向轻烧白云石灰乳中通入二氧化碳气体,同时检测混合液的 pH 值,当 pH = 6.7 ~ 7.0,优选为 pH = 6.89 ~ 6.94 时即停止通入二氧化碳,此条件下轻烧白云石中的氧化钙与水 and 二氧化碳充分反应生产碳酸钙沉淀,而此时氧化镁转化成重镁水 ($\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 仍在溶液中。然后将混合物静止后过滤分离,除去碳酸钙固体,这样可实现第一次钙镁分离。再向滤液中加入无水乙醇,并控制无水乙醇的量为所述滤液体积的 30 ~ 40%,并加热控制温度为 50 ~ 80℃ 时溶液中重镁水 ($\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) 的介电常数降低,溶液中异号离子的相互吸引作用增强, Mg^{2+} 和 HCO_3^- 就相互结合,因为碳酸氢镁在无水乙醇中溶解度很低会沉淀析出,在 50 ~ 80℃ 范围内,可使重镁水的分解率达到 99% 以上,然后,将沉淀产物过滤干燥后即得碳酸氢镁粉末。向碳酸氢镁粉末中缓慢滴加盐酸,直至气泡消失为止,可得到氯化镁溶液。向所得氯化镁溶液中加入可溶性碱液即可出现絮状沉淀,边加碱液边搅拌至沉淀完全,得氢氧化镁浆液,所述可溶性碱液优选为氨水或尿素。此时,如果向所述氢氧化镁浆液中加入表面活性剂聚乙二醇或十二烷基苯磺酸钠,能有效提高氢氧化镁颗粒的分散性,降低表面极性,表面活性剂的加入量为所述浆料体积的 0.07 ~ 0.11% 效果最好。再向所述氢氧化镁浆液中加入占浆液体积 2 ~ 6% 的聚乙烯吡咯烷酮或乙二胺等晶习改性剂,能有效控制所得氢氧化镁晶形为纤维状或片状。因为,在溶液中聚乙烯吡咯烷酮高分子链的立体化学构象会随着浓度变化发生改变,当所加入的聚乙烯吡咯烷酮的体积等于浆液体积 2 ~ 6% 时晶形为线形,控制为 2% 时线性晶形效果最好。也可以在浆液中加入乙二胺,能在晶须的生长过程中起着结构导向配位模板的作用,在浆液中加入等于浆液体积 2 ~ 6% 的乙二胺,优选为 6%,能在一定程度上增加溶液的过饱和度,使得溶液的环境更有利于纤维状晶体的生长,而且乙二胺分子中含有两个 N 原子,每一个 N 原子都有一对孤对电子,孤对电子与氢氧根产生的静电排斥作用有利于氢氧化镁沿着某一方向规则生长成晶须状。最后,将溶液放入高压反应釜中,控制温度在 80 ~ 200℃ 的条件下,保持恒温搅拌 10 ~ 20h,即可得到纤维状或片状结构的纳米级氢氧化镁。

[0018] 本发明的有益效果为:本发明可选用工矿企业轻烧白云石粉料粒径小于 5mm 的副产品作原料,因为该部分产品价值利用率低,且钙镁分离困难,大部分粉料堆积堆放,对环境也造成了污染,以此为原料,不仅节约了资源,还有利于环保。本发明通过采用轻烧白云石粉料为原料,经过消化反应、通入二氧化碳沉淀反应以及控制反应的 pH 值来实现钙镁离子的分离,然后酸化,通过控制水热反应过程中水热温度、沉淀剂及晶习改性剂实现氢氧化

镁晶体结构和形貌的改变,实现控制氢氧化镁沉淀晶形为纤维状或片状,所得氢氧化镁纯度高,质量百分含量可达 99%。而且,该制备方法操作简单,反应条件温和易于控制。

附图说明

[0019] 图 1 是实施例 1 所得产物的扫描电镜照片示意图。

[0020] 图 2 是实施例 2 所得产物的扫描电镜照片示意图。

[0021] 图 3 是实施例 3 所得产物的扫描电镜照片示意图。

[0022] 图 4 是实施例 4 所得产物的扫描电镜照片示意图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实例,对本发明的利用轻烧白云石粉料制备氢氧化镁的方法作进一步详细说明。

[0024] 实施例 1

[0025] 1) 将 60g 轻烧白云石粉料倒入 1 升 70℃ 的水中,消化 40min 后,得轻烧白云石灰乳液;

[0026] 2) 向轻烧白云石灰乳液中通入二氧化碳,控制二氧化碳气流量为 $40 \sim 50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,边通边搅拌,搅拌速度控制为 150r/min,通入二氧化碳的同时检测反应混合液的 pH 值,当 $\text{pH} = 6.89$ 时即停止通入二氧化碳,除去滤渣碳酸钙,留下重镁水溶液,完成钙镁第一次分离并除去大部分的杂质和钙离子;

[0027] 3) 取重镁水溶液,加相当于重镁水溶液体积 40% 的无水乙醇,水浴加热并控制水浴温度为 80℃ 热解 1h 后,过滤得碳酸氢镁固体,此为钙镁第二次分离,此次分离能进一步除去镁离子中的钙杂质,并使过滤所得的碳酸氢镁度高达 99%。

[0028] 4) 取 36.5g 碳酸氢镁,向碳酸氢镁中滴加浓盐酸将其酸化后,边加边搅拌,直到加入时不再产生气泡为止,得氯化镁溶液;

[0029] 5) 向氯化镁溶液中滴加氨水,控制滴速为 1mL/min,直至沉淀完全,所耗氨水与镁离子的摩尔比为 2.2,制得氢氧化镁浆料;

[0030] 6) 向氢氧化镁浆料中加入等于浆料体积 0.1% 的十二烷基苯磺酸钠,然后将浆料放入高压反应釜中,控制温度在 180℃ 的条件下,保持恒温以 200r/min 速度搅拌,反应 10h 即得氢氧化镁晶体。

[0031] 实施例 1 所得产物的扫描电镜照片如图 1 所示,得到的氢氧化镁为直径 100nm 左右,大小均匀,形貌规则的六方形片状。

[0032] 实施例 2

[0033] 1) 将 60g 轻烧白云石粉料倒入 1 升 55℃ 的水中,消化 50min 后,得轻烧白云石灰乳液;

[0034] 2) 向轻烧白云石灰乳液通入二氧化碳,控制二氧化碳气流量为 $70 \sim 80 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,边通边搅拌,搅拌速度控制为 160r/min,通入二氧化碳的同时检测反应混合液的 pH 值,当 $\text{pH} = 6.94$ 时即停止通入二氧化碳,除去滤渣碳酸钙,留下重镁水溶液,完成钙镁第一次分离并除去大部分的杂质和钙离子。

[0035] 3) 取重镁水溶液,加相当于重镁水溶液体积 30% 的无水乙醇,水浴加热并控制水

浴温度为 60℃ 热解 1.5h 后,过滤得碳酸氢镁固体,此为钙镁第二次分离,此次分离能进一步除去镁离子中的钙杂质,并能使过滤所得的碳酸氢镁纯度高达 99%。

[0036] 4) 取 36.5g 碳酸氢镁,向碳酸氢镁中滴加浓盐酸将其酸化后,边加边搅拌,直到加入时不再产生气泡为止,得氯化镁溶液;

[0037] 5) 向氯化镁溶液中滴加氨水,控制滴速为 1mL/min,直至沉淀完全,所耗氨水与镁离子的摩尔比为 2.3,制得氢氧化镁浆料;

[0038] 6) 将浆料放入高压反应釜中,控制温度在 180℃ 的条件下,保持恒温并已 200r/min 速度搅拌,在此条件下,通过水热反应进行重结晶来改变其形貌和结构,反应 20h 即得氢氧化镁晶体。

[0039] 所得产物的扫描电镜照片如附图 2 所示,为直径 100nm 左右,大小均匀,形貌规则的六方形片状氢氧化镁。

[0040] 实施例 3

[0041] 1) 将 60g 轻烧白云石粉料倒入 1 升 65℃ 的水中,消化 45min 后,得轻烧白云石灰乳液;

[0042] 2) 向轻烧白云石灰乳液通入二氧化碳,控制二氧化碳气流量为 $60 \sim 70 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,边通边搅拌,搅拌速度控制为 150r/min,通入二氧化碳的同时检测反应混合液的 pH 值,当 $\text{pH} = 6.70$ 时即停止通入二氧化碳,除去滤渣碳酸钙,留下重镁水溶液,完成钙镁第一次分离并除去大部分的杂质和钙离子;

[0043] 3) 取重镁水溶液,加相当于重镁水溶液体积 35% 的无水乙醇,水浴加热并控制水浴温度为 50℃ 热解 2h 后,过滤得碳酸氢镁固体,此为钙镁第二次分离,此次分离能进一步除去镁离子中的钙杂质,并能使过滤所得的碳酸氢镁纯度高达 99%;

[0044] 4) 取 36.5g 碳酸氢镁,向碳酸氢镁中滴加浓盐酸将其酸化后,边加边搅拌,保持温度在 60℃,直到加入时不再产生气泡为止,得氯化镁溶液;然后,向上述浆液中,加入聚乙二醇作为分散剂,其体积为所述浆料体积的 0.07 ~ 0.11%;

[0045] 5) 向氯化镁溶液中滴加氨水,控制滴速为 1mL/min,直至沉淀完全,所耗氨水与镁离子的摩尔比为 2.3,制得氢氧化镁浆料;

[0046] 6) 向氢氧化镁浆料中加入体积分数 6% 的乙二胺,然后将浆料放入高压反应釜中,控制温度在 160℃ 的条件下,保持恒温并以 200r/min 速度搅拌,在此条件下,通过水热反应进行重结晶来改变其形貌和结构,反应 15h 即得氢氧化镁晶体。

[0047] 所得产物的扫描电镜照片如附图 3 所示,为大小均匀,形貌规则的纤维状氢氧化镁。

[0048] 实施例 4

[0049] 1) 将 60g 轻烧白云石粉料倒入 1 升 70℃ 的水中,消化 40min 后,得轻烧白云石灰乳液;

[0050] 2) 向轻烧白云石灰乳液通入二氧化碳,控制二氧化碳气流量为 $50 \sim 60 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,边通边搅拌,搅拌速度控制为 150r/min,通入二氧化碳的同时检测反应混合液的 pH 值,当 $\text{pH} = 7.00$ 时即停止通入二氧化碳,出去滤渣碳酸钙,留下重镁水溶液,完成钙镁第一次分离并除去大部分的杂质和钙离子;

[0051] 3) 取重镁水溶液,加相当于重镁水溶液体积 30% 的无水乙醇,水浴加热并控制水

浴温度为 70℃热解 1h 后,过滤得碳酸氢镁固体,此为钙镁第二次分离,此次分离能进一步除去镁离子中的钙杂质,并能使过滤所得的碳酸氢镁纯度高达 99%。

[0052] 4) 取 36.5g 碳酸氢镁,向碳酸氢镁中滴加浓盐酸将其酸化后,边加边搅拌,保持温度在 65℃,直到加入时不再产生气泡为止,得氯化镁溶液;然后向上述浆液中,加入十二烷基苯磺酸钠作为分散剂,其体积为所述浆料体积的 0.07 ~ 0.11%。

[0053] 5) 向氯化镁溶液中滴加尿素,控制滴速为 3mL/min,直至沉淀完全,所耗尿素与镁离子的摩尔比为 2.2,制得氢氧化镁浆料;

[0054] 6) 向氢氧化镁浆料中分别加入体积分数 2% 聚乙烯吡咯烷酮,然后将浆料放入高压反应釜中,控制温度在 80℃的条件下,保持恒温并以 200r/min 速度搅拌,在此条件下,通过水热反应进行重结晶来改变其形貌和结构,反应 20h 即得氢氧化镁晶体。

[0055] 所得产物的扫描电镜照片如附图 4 所示,为大小均匀,形貌规则的纤维状氢氧化镁。

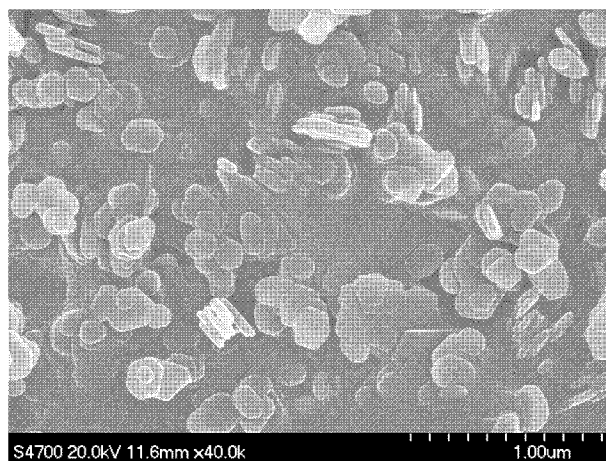


图 1

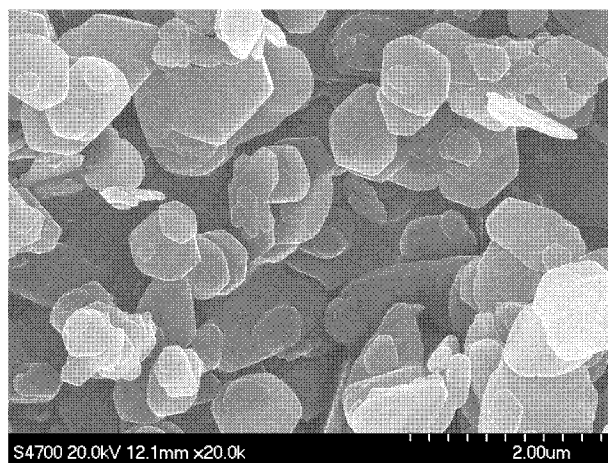


图 2

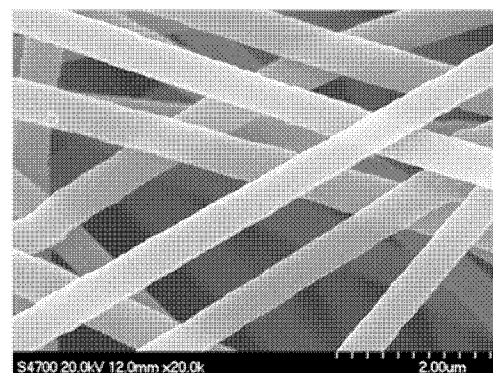


图 3

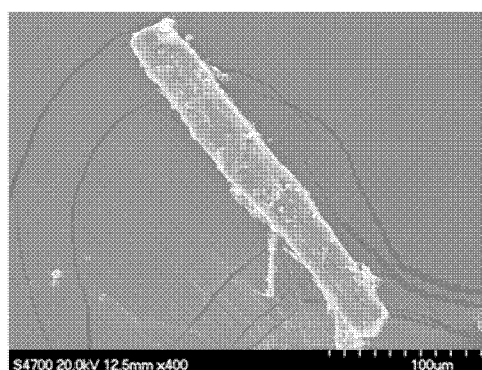


图 4