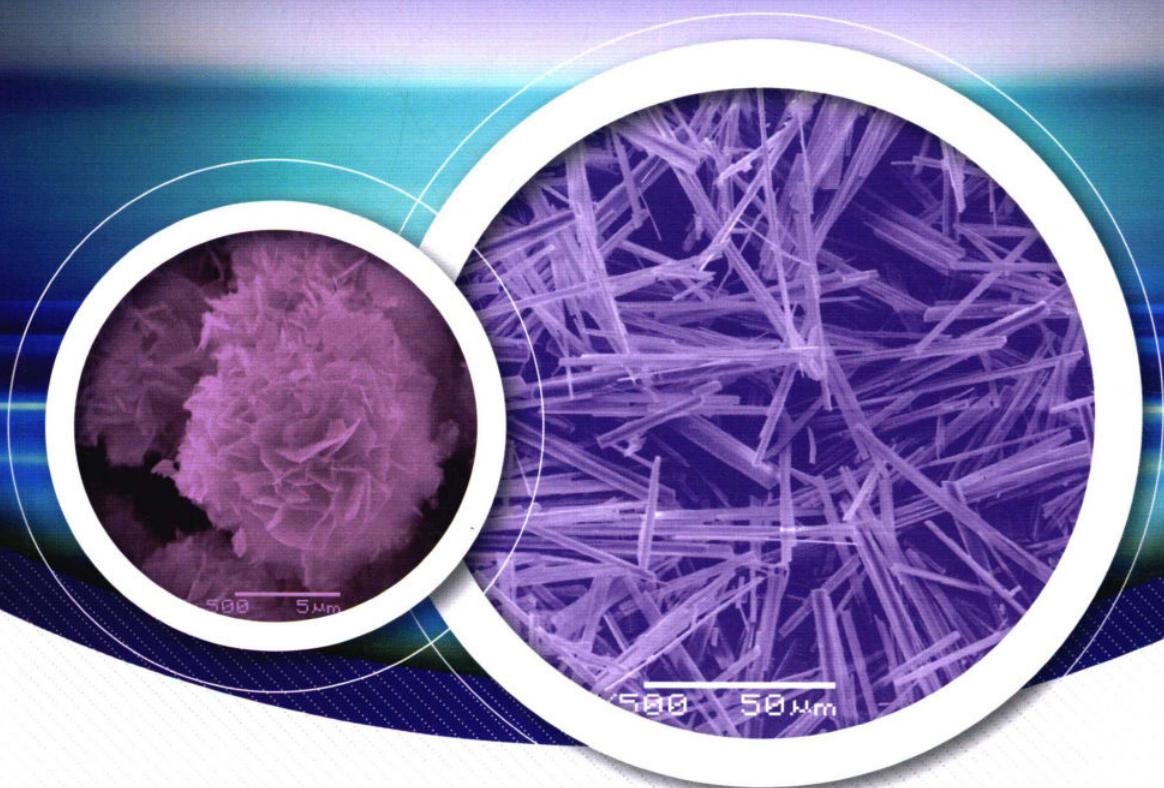


Preparation and Application of
Micro/Nano Hydrated Magnesium Carbonate

微纳米水合碳酸镁的 制备与应用

王余莲 印万忠 著



化学工业出版社

**Preparation and Application of
Micro/Nano Hydrated Magnesium Carbonate**

微纳米水合碳酸镁的 制备与应用

王余莲 印万忠 著



化学工业出版社

· 北京 ·

《微纳米水合碳酸镁的制备与应用》主要涉及菱镁矿法制备微纳米三水碳酸镁、碱式碳酸镁、五水碳酸镁及其应用等,内容共包括8章:第1章介绍菱镁矿的资源储量、开采状况、性质及用途等;第2章介绍微纳米水合碳酸镁的制备及应用研究现状;第3章介绍菱镁矿水碳化法制备 $Mg(HCO_3)_2$ 溶液;第4章介绍微纳米三水碳酸镁的制备及生长机理;第5章介绍微纳米碱式碳酸镁的直接法和间接法制备及生长机理;第6章介绍花状五水碳酸镁的制备及生长机理;第7章介绍三水碳酸镁的表面改性、增强聚丙烯及三水碳酸镁催化酚醛聚合制备多孔炭;第8章介绍碱式碳酸镁的表面改性、阻燃聚丙烯及碱式碳酸镁法制备多孔氧化镁。

本书可供从事矿物材料、粉体材料、精细化工及复合材料等专业的科研技术人员以及高校矿物加工、无机非金属材料、复合材料专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

微纳米水合碳酸镁的制备与应用/王余莲,印万忠
著. —北京:化学工业出版社,2019.3

ISBN 978-7-122-33759-7

I. ①微… II. ①王… ②印… III. ①纳米技
术-应用-碳酸镁-水合物-制备 IV. ①O614.22

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第011764号

责任编辑:袁海燕
责任校对:宋夏

文字编辑:向东
装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:三河市航远印刷有限公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张11¼ 字数295千字 2019年11月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:78.00元

版权所有 违者必究

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

前言

镁质化工材料是镁质材料行业三大产业之一，其产品广泛应用于冶金、建材、化工、汽车、电子、航空航天、医药、食品等领域。镁质化工材料产业发展迅速，在国内外占有一定市场份额，但目前生产企业规模普遍较小且以生产普通产品为主。随着科学技术的不断发展，功能镁质化工材料的制备技术已引起人们的极大关注，其重要性也日益显露，同时对功能镁质化工材料的多样化、功能化、精细化的要求日益提高。

微纳米水合碳酸镁是一种新型功能化镁质化工材料，由于具有无毒无污染、可循环再生、制备原料来源广泛等环境材料必备的环保性和经济性优点，以及不同于本体材料的热、光、电、力学和化学等特殊性能，因此具有广阔的应用前景。它们可用作过滤材料，还可用作橡胶、涂料、塑料、造纸等领域的增强和改性材料，食品、医药和化妆品等领域的添加剂，以及作为制备高纯或特殊形貌氧化镁的工业中间原料等。水合碳酸镁在国民经济建设中有着举足轻重的作用和地位。

受技术和成本的制约，目前微纳米水合碳酸镁尚未实现大规模的工业化生产，主要以可溶性镁盐和碳酸盐等化学试剂为原料采用共沉淀法合成，存在合成成本高、副产物易引发环境污染等问题，因而寻求适用大规模工业化生产的低成本原料和技术迫在眉睫。菱镁矿（主要成分 $MgCO_3$ ）是保障国家经济社会发展的重要矿产资源，是镁工业的主要原材料。据美国地质调查局公布数据，2014 年全球菱镁矿储量 240 亿吨，中国储量 50 亿吨，占比达 20.83%，位居世界第二位，主要分布在辽宁和山东，其中辽宁查明资源储量 35.16 亿吨，约占全国菱镁矿总储量的 70%。基于我国菱镁矿资源丰富且品质优良这一资源优势，利用菱镁矿作为镁源制备水合碳酸镁具有原料廉价易得、来源广泛的优点。为了开发制备条件温和、生产成本低、结构特殊、形貌可控的微纳米水合碳酸镁，切实发挥其特异性能，扩大应用领域，加速推广进程，以及发挥更大的应用价值和经济效益，故著此书。

本书主要涉及菱镁矿法制备微纳米三水碳酸镁、碱式碳酸镁、五水碳酸镁及其应用等，内容共包括 8 章：在介绍菱镁矿的资源储量、开采状况、性质及用途等的基础上，介绍微纳米水合碳酸镁的制备及应用研究现状；详细阐述微纳米三水碳酸镁、微纳米碱式碳酸镁、花状五水碳酸镁的制备及生长机理；最后介绍了三水碳酸镁、碱式碳酸镁的表面改性及应用。本书中微纳米水合碳酸镁的工艺可以低成本大规模工业化推广，同时可为精细镁质化工材料的绿色环保、低成本开发提供理论和技术基础。全书由沈阳理工大学王余莲副教授撰写、统稿，最后由东北大学印万忠教授校稿。

希望本书能为从事矿物材料、粉体材料、精细化工及复合材料等专业的科研技术人员以及高校矿物加工、无机非金属材料、复合材料专业的师生提供参考。

本书撰写过程中参考了大量的文献资料，在此向这些文献的作者表示由衷的谢意！

本书在国家自然科学基金青年科学基金项目（No. 51804200）资助下完成，特此感谢国家自然科学基金委！

由于作者水平有限，难免出现一些疏漏和不当之处，敬请读者批评指正。

著者

2019 年 4 月

目录

1 菱镁矿资源

1.1 含镁矿物	001
1.2 菱镁矿储量及开采状况	001
1.2.1 菱镁矿储量分布	001
1.2.2 菱镁矿开采状况	002
1.3 菱镁矿性质及用途	003
1.3.1 矿物类型	003
1.3.2 物理化学性质	004
1.3.3 主要用途	005
参考文献	007

2 微纳米水合碳酸镁制备及应用现状

2.1 微纳米材料	008
2.1.1 微纳米材料定义	008
2.1.2 微纳米材料特性	009
2.2 微纳米水合碳酸镁概述	010
2.3 水合碳酸镁的制备方法	011
2.3.1 以固体矿为原料	011
2.3.2 以液体矿为原料	013
2.4 水合碳酸镁制备研究现状	014
2.4.1 五水碳酸镁制备研究现状	014
2.4.2 三水碳酸镁制备研究现状	014
2.4.3 碱式碳酸镁制备研究现状	016
2.5 水合碳酸镁表面改性及应用研究现状	018
2.5.1 表面改性研究现状	018
2.5.2 应用研究现状	020
2.5.3 水合碳酸镁研究与应用存在的问题	021
2.6 水合碳酸镁的发展趋势	022
参考文献	022

3 菱镁矿法制备 $Mg(HCO_3)_2$ 溶液

3.1 原料与制备过程	028
3.1.1 原料与设备	028
3.1.2 制备过程	029
3.1.3 评价与分析	030

3.2 菱镁矿煅烧制度研究	031
3.2.1 煅烧制度对分解率的影响	032
3.2.2 煅烧制度对氧化镁活性的影响	033
3.2.3 煅烧制度对氧化镁水化率的影响	034
3.2.4 煅烧产物的表征	035
3.3 活性氧化镁水化过程研究	036
3.3.1 氧化镁水化原理	036
3.3.2 水化环境的选择	036
3.3.3 水化反应终点的选择	038
3.3.4 水化水温的影响	039
3.3.5 固液比的影响	040
3.3.6 水化时间的影响	041
3.4 氢氧化镁悬浊液碳化制备 $Mg(HCO_3)_2$ 溶液	041
3.4.1 碳化原理	041
3.4.2 碳化反应终点的选择	042
3.4.3 碳化温度的影响	043
3.4.4 碳化时间的影响	044
3.4.5 CO_2 流量的影响	045
3.4.6 搅拌速度的影响	045
3.5 本章小结	046
参考文献	046

4 微纳米三水碳酸镁的制备

4.1 原料与制备方法	049
4.1.1 原料与设备	049
4.1.2 制备方法	051
4.1.3 检测方法与性能表征	051
4.2 热解温度对三水碳酸镁制备过程的影响	052
4.3 热解时间对三水碳酸镁制备过程的影响	053
4.4 搅拌速率对三水碳酸镁制备过程的影响	055
4.5 碳酸氢镁溶液浓度对三水碳酸镁制备过程的影响	055
4.6 碳酸氢镁溶液 pH 值对三水碳酸镁制备过程的影响	056
4.7 不同产地原料对三水碳酸镁制备过程的影响	057
4.8 添加剂种类对三水碳酸镁制备过程的影响	058
4.8.1 无机盐类添加剂对三水碳酸镁制备过程的影响	059
4.8.2 醇类添加剂对三水碳酸镁制备过程的影响	061
4.8.3 有机酸类添加剂对三水碳酸镁制备过程的影响	066
4.8.4 表面活性剂类添加剂对三水碳酸镁制备过程的影响	068
4.8.5 氨基酸类添加剂对三水碳酸镁制备过程的影响	070
4.9 三水碳酸镁晶须性能表征	072
4.10 三水碳酸镁晶须生长机理	073
4.10.1 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 晶体的生长基元	074
4.10.2 三水碳酸镁晶须的生长机制	075
4.10.3 三水碳酸镁结晶的热力学条件	076
4.10.4 三水碳酸镁结晶动力学过程的研究	077
4.11 本章小结	086

参考文献	090
------	-----

5 微纳米碱式碳酸镁的制备

5.1 原料与制备方法	092
5.1.1 原料与设备	092
5.1.2 制备方法	092
5.1.3 检测方法与性能表征	093
5.2 热解 $Mg(HCO_3)_2$ 溶液直接制备碱式碳酸镁	094
5.2.1 热解温度对碱式碳酸镁制备过程的影响	094
5.2.2 热解时间对碱式碳酸镁制备过程的影响	095
5.2.3 搅拌速率对碱式碳酸镁制备过程的影响	096
5.2.4 $Mg(HCO_3)_2$ 溶液 pH 值对碱式碳酸镁制备过程的影响	097
5.2.5 异丙醇辅助低温制备碱式碳酸镁	098
5.3 热解三水碳酸镁间接制备碱式碳酸镁	101
5.3.1 热解温度对碱式碳酸镁制备过程的影响	102
5.3.2 热解时间对碱式碳酸镁制备过程的影响	102
5.3.3 三水碳酸镁溶液浓度对碱式碳酸镁制备过程的影响	103
5.3.4 三水碳酸镁溶液 pH 值对碱式碳酸镁制备过程的影响	104
5.3.5 搅拌作用对碱式碳酸镁制备过程的影响	105
5.4 三种方法制备所得碱式碳酸镁的性能表征	106
5.5 碱式碳酸镁的生长机理研究	109
5.5.1 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 晶体的生长基元	109
5.5.2 异丙醇辅助下低温热解制备碱式碳酸镁的机理研究	109
5.6 本章小结	111
参考文献	114

6 花状五水碳酸镁的制备

6.1 原料与制备方法	116
6.1.1 原料与设备	116
6.1.2 制备方法	116
6.2 磷酸二氢钾对五水碳酸镁制备过程的影响	117
6.3 磷酸二氢钾作用下花状 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 的生长机理	119
6.3.1 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 的晶体结构	119
6.3.2 花状 $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ 晶体的形成机理	120
6.4 本章小结	122
参考文献	122

7 三水碳酸镁晶须表面改性及应用研究

7.1 原料与表面改性方法	123
7.1.1 原料与设备	123
7.1.2 表面改性方法	124
7.1.3 三水碳酸镁在聚丙烯中的应用	125
7.1.4 三水碳酸镁催化酚醛聚合制备多孔炭	126
7.1.5 检测方法与性能表征	126
7.2 三水碳酸镁晶须的表面改性试验研究	127

7.2.1	表面改性剂种类对改性效果的影响	127
7.2.2	改性剂用量对改性效果的影响	128
7.2.3	初始料浆浓度对改性效果的影响	128
7.2.4	改性时间对改性效果的影响	129
7.2.5	改性温度对改性效果的影响	129
7.2.6	烘干温度对改性效果的影响	130
7.2.7	烘干时间对改性效果的影响	130
7.3	硬脂酸改性三水碳酸镁晶须的作用机理研究	131
7.3.1	三水碳酸镁晶须改性前后疏水性能表征	131
7.3.2	三水碳酸镁晶须改性前后 XRD 分析	131
7.3.3	三水碳酸镁晶须改性前后 TG-DSC 分析	132
7.3.4	三水碳酸镁晶须改性前后 FT-IR 分析	133
7.3.5	三水碳酸镁晶须改性前后表观形貌分析	133
7.3.6	三水碳酸镁晶须改性机理分析	134
7.4	三水碳酸镁晶须在聚丙烯中的应用研究	135
7.4.1	晶须对复合材料的增强和增韧聚合物机理	135
7.4.2	三水碳酸镁晶须/PP 复合材料力学性能的研究	136
7.5	三水碳酸镁催化酚醛聚合制备多孔炭	140
7.5.1	炭质前驱体制备多孔炭性能的影响	140
7.5.2	多孔炭的制备	145
7.6	本章小结	151
	参考文献	152

8 碱式碳酸镁表面改性及应用研究

8.1	原料与表面改性方法	153
8.1.1	原料与设备	153
8.1.2	表面改性方法	154
8.1.3	碱式碳酸镁/PP 复合材料的制备	155
8.1.4	碱式碳酸镁制备多孔棒状特殊形貌氧化镁	155
8.1.5	检测方法与性能表征	155
8.2	碱式碳酸镁表面改性试验研究	156
8.2.1	料浆浓度对改性效果的影响	156
8.2.2	表面改性剂种类对改性效果的影响	157
8.2.3	改性剂用量对改性效果的影响	157
8.2.4	改性温度对改性效果的影响	157
8.2.5	改性时间对改性效果的影响	158
8.2.6	搅拌速度对改性效果的影响	158
8.3	硬脂酸钠改性碱式碳酸镁的作用机理研究	159
8.3.1	改性前后碱式碳酸镁的 XRD 分析	159
8.3.2	红外光谱仪检测结果	159
8.3.3	改性前后碱式碳酸镁的热分析结果	159
8.3.4	扫描电镜分析	160
8.4	碱式碳酸镁在聚丙烯中的应用研究	160
8.4.1	碱式碳酸镁/PP 复合材料的制备	160
8.4.2	碱式碳酸镁/PP 复合材料体系混料扭矩分析	161
8.4.3	极限氧指数数据分析	162

8.4.4	烟密度试验数据分析	163
8.4.5	拉伸试验数据分析	164
8.4.6	冲击试验数据分析	165
8.4.7	复合材料的性能分析	166
8.5	碱式碳酸镁法制备多孔棒状特殊形貌氧化镁	167
8.5.1	煅烧温度和煅烧时间对碱式碳酸镁分解率的影响	168
8.5.2	煅烧温度和煅烧时间对氧化镁组成的影响	169
8.5.3	煅烧温度和煅烧时间对氧化镁形貌的影响	170
8.6	本章小结	171
	参考文献	172

1

菱镁矿资源

1.1 含镁矿物

镁元素是地球上储量最丰富的轻金属元素之一。镁元素在地壳中分布较广，地壳丰度约为2%，海水中含量位于第三位。镁元素的化学活性高，在自然界中仅以化合物形式存在，目前地球上已探明的含镁矿物主要分为固体矿物和液体矿物两类。固体含镁矿物主要有菱镁矿、白云石、水镁石、蛇纹石等，见表1-1；液体含镁矿物主要来自海水、天然盐湖卤水、地下卤水等。虽然逾60种矿物中均蕴含镁，但是全球利用最广的含镁矿物主要是菱镁矿、白云石、水镁石、光卤石和橄榄石这几种矿物，其次为海水苦卤、盐湖卤水及地下卤水。

表 1-1 主要固体含镁矿物种类

矿物名称	化学组成	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{Mg})/\%$	我国矿产简况
菱镁矿	MgCO_3	47.8	28.8	储量居世界第一
白云石	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	21.8	13.2	探明储量40亿吨
滑石	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	31.8	19.2	储量居世界第二
水镁石	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	69.1	41.6	
镁橄榄石	Mg_2SiO_4	47.2	34.6	
水菱镁石	$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	44.0	26.4	近几年探明
蛇纹石	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43.6	26.3	
凹凸棒石黏土	$\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH})_4$	23.8	14.3	
水氯镁石	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19.6	12.0	
无水钾镁矾	$2\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	19.3	11.7	
硫酸镁石	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	16.2	9.8	
光卤石	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.2	8.8	

1.2 菱镁矿储量及开采状况

1.2.1 菱镁矿储量分布

菱镁矿又称菱镁石或碱菱镁苦土，主要化学组成为 MgCO_3 ，是利用率最高的含镁矿物之一。美国地质调查局(USGS)2015年公布的数据显示，2014年全球已探明的菱镁矿资源量达120亿吨，储量24亿吨。蕴藏丰富的国家包括俄罗斯(6.5亿吨，占总量的27%)、

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

中国 (5 亿吨, 约占总量的 21%)、韩国 (4.5 亿吨), 如表 1-2 所示。

表 1-2 全球菱镁矿储量

单位: 亿吨

国家	储量	国家	储量
俄罗斯	6.5	斯洛伐克	0.35
中国	5	印度	0.2
韩国	4.5	奥地利	0.15
澳大利亚	0.95	西班牙	0.1
巴西	0.86	美国	0.1
希腊	0.80	其他国家	3.9
土耳其	0.49	全球总量	24

世界菱镁矿储量的 21% 集中在中国, 产量的 67% 由中国提供, 菱镁矿资源是我国优势矿产资源之一。目前我国菱镁矿的探明资源量主要分布于辽宁、山东、西藏、新疆、甘肃、河北等 9 个省份。其中, 辽宁的资源储量最大。辽宁省辽东地区是我国乃至世界上菱镁矿资源量最大的地区, 占全国菱镁矿资源量的 84%, 其矿石品质也非常优良。

中国菱镁矿规模与矿床分布如表 1-3 所示。由表 1-3 可知, 我国现在拥有菱镁矿产地 62 处, 大型和超大型矿床有 12 处, 其中有 8 处位于辽宁, 2 处位于山东, 西藏和新疆各 1 处; 中型矿床 13 处, 其中 9 处位于辽宁, 2 处位于山东, 新疆和河北各 1 处; 其余为小型矿床。5 个超大型矿床里, 有 4 个位于辽宁, 1 个位于山东。

我国大中型菱镁矿先后被开发利用, 仅辽宁省现有菱镁矿采矿和加工厂点 160 余家, 各种窑炉 250 多座, 采矿年生产能力达 $6 \times 10^6 \text{t}$, 菱镁矿年生产能力 $4 \times 10^6 \text{t}$, 年加工镁砂能力 $2.6 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6 \text{t}$ 。仅辽宁镁矿公司菱镁矿年生产能力达 $3.6 \times 10^6 \sim 3.9 \times 10^6 \text{t}$, 年产量 $2.44 \times 10^6 \sim 3.8 \times 10^6 \text{t}$, 镁砂生产能力 $0.95 \times 10^6 \text{t}$, 年产量 $0.8 \times 10^6 \sim 0.9 \times 10^6 \text{t}$, 年产值 1.5 亿~1.8 亿元, 利税 6000 万~6800 多万元, 经济效益和社会效益显著。

表 1-3 中国菱镁矿规模与矿床分布

项目	大型-超大型矿床	中型矿床	小型矿床	矿产地
辽宁	8	9	5	33
山东	2	2		4
西藏	1			7
新疆	1	1	1	4
甘肃			1	2
河北		1		2
安徽			1	1
青海			1	5
黑龙江			1	3
内蒙古			1	1
全国	12	13	11	62

1.2.2 菱镁矿开采状况

1.2.2.1 世界菱镁矿开采状况

根据美国地质调查局 (USGS) 2015 年发布的数据, 2014 年全球菱镁矿产量 697 万吨, 同比增长 6 万吨, 见表 1-4。其中, 中国是菱镁矿产量大国, 全球产量的 70.3% 都由中国提供。

表 1-4 全球菱镁矿产量

单位: 万吨

国家	产量		国家	产量	
	2013 年	2014 年		2013 年	2014 年
美国	W	W	韩国	7	8
澳大利亚	13	13	俄罗斯	37	40
奥地利	22	20	斯洛伐克	20	20
巴西	14	15	西班牙	28	28
中国	490	490	土耳其	30	30
希腊	10	11.5	其他国家	13	15
印度	6	6	全球总量	691	697

注: W 表示无数据。

1.2.2.2 中国菱镁矿开采利用状况

中国有色金属工业协会统计的数据显示, 2014 年我国原镁产量 87.39 万吨, 与 2013 年同期相比增长 13.54%; 陕西省作为全国最大的金属镁产地, 2014 年累计生产 40.46 万吨, 占全国产量 46.30%。其中, 榆林地区累计生产 39.63 万吨; 榆林府谷地区累计生产 34.81 万吨, 占全国总产量 39.83%, 占陕西省全省镁产量的 87% 左右, 见表 1-5。

表 1-5 2014 年我国原镁产量主产区同比变化情况

地区	产量/万吨		累计同比/%
	2013 年	2014 年	
陕西	34.33	40.46	17.86
山西	23.67	24.97	5.49
宁夏	10.81	9.30	-13.97
新疆	2.29	4.45	94.32
河南	4.01	4.14	3.24
全国总计	76.97	87.39	13.54

由表 1-5 可见, 2014 年陕西省原镁产量继续保持中国首位, 陕西省产量占中国总产量的 46.30%, 山西省产量占总产量的 28.57%, 两省产量占总产量的 74.87%, 占据了中原镁的大半江山(市场), 但是较 2013 年同期有所减少。

根据海关总署统计数据, 2014 年中国镁出口量共计 43.50 万吨, 同比增长 5.80%。其中, 镁锭出口量 22.73 万吨, 同比增长 7.18%; 镁合金出口量 10.65 万吨, 同比增长 4.42%; 镁粉出口量 8.80 万吨, 同比增长 3.05%; 镁废碎料出口量 0.29 万吨, 同比增长 87.66%; 镁加工材出口量 0.37 万吨, 同比下降 16.83%; 镁制品出口量 0.66 万吨, 同比增长 15.65%。

1.3 菱镁矿性质及用途

1.3.1 矿物类型

菱镁矿属碳酸盐类、方解石族、菱镁矿种, 常含铁、锰、钙等。含 FeO 9% 左右的菱镁矿称铁菱镁矿, 更富含铁者称镁菱铁矿; 含镍的品种称河西石, 系中国 1964 年发现, 其成分中含 Ni 0.77%~22.18%。关于菱镁矿矿床的成因, 在学术界长期以来有不少争论。归纳起来, 按矿床成因菱镁矿矿床可分为三大类, 即沉积变质型矿床、风化残积型矿床和热液交代型矿床。

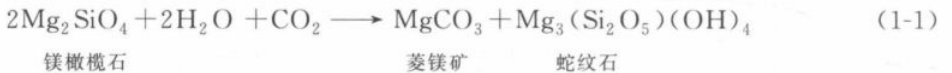
(1) 沉积变质型菱镁矿矿床

该类型矿床是我国菱镁矿成矿的主要类型矿床, 分布于左态结晶片岩出露地区。国内生产利用的菱镁矿矿石, 绝大部分采自此类型矿床的矿体 (约占 99%)。矿床规模大, 集中分布于辽宁省和山东省地域。

中国最大的菱镁矿矿床, 海城-大石桥菱镁矿矿床, 就是属此类成因的晶质菱镁矿矿床。该矿床赋于前震旦纪辽河群中钙镁碳酸盐组 (大石桥组) 白云质大理岩段中。此外, 在山东莱州、河北大河、甘肃肃北、四川甘洛及西藏等地区也有此类矿床。因各处成矿环境的差异, 菱镁矿矿体形成不同结构构造状态: 薄层、致密块状、放射状和条带状。

(2) 风化残积型菱镁矿矿床

该类型矿床是由橄榄岩、蛇纹岩等含镁较高的岩体经风化和地表水淋滤沉积作用形成的菱镁矿矿床。即空气中的 CO_2 溶于地表水, 生成碳酸, 具有强烈溶解能力的碳酸使橄榄岩、蛇纹岩溶解淋滤出菱镁矿, 并大量沉积形成矿体。其成矿反应方程式为:



这类矿的矿床, 矿体多呈水平分布, 透镜状及似层状。矿石特征为高钙、高硅, 原矿很难烧结。在这种类型的菱镁矿中, 各种形态的 SiO_2 是最常见到伴生杂质组分。此类矿为非晶质菱镁矿。国内发现此类型菱镁矿矿床很少, 仅作为一种资源在做研究。在我国内蒙古、甘肃、陕西、青海、新疆等地发现了这种非晶质菱镁矿矿床, 矿床距地表深度一般为 10~20m。

(3) 热液交代型菱镁矿矿床

该类菱镁矿矿床是由含镁的热水溶液对超基性岩、白云岩或白云岩交代而成的。一般产于沿原岩层或断裂附近, 矿体呈似层状、透镜状及不规则团块状。矿体与围岩呈渐变状接触。矿石矿物以晶质菱镁矿为主, 次要矿物有白云石、石英等。矿床规模为中到小型。此类型菱镁矿矿床分布于四川、甘肃、新疆等地。四川桂贤菱镁矿就是典型的热液交代型菱镁矿矿床, 产于震旦纪洪椿坪组中、上部白云岩中, 与围岩渐变接触, 呈不规则饼状。

1.3.2 物理化学性质

菱镁矿 (magnesite) 的主要化学组成为 MgCO_3 , 分子量 84.31。矿石主要成分为 MgO , 次要成分为 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 。 MgO 含量一般为 35%~47%; CaO 含量 0.2%~4%; SiO_2 含量 0.2%~8%; Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的含量一般在 1% 以下。菱镁矿难溶于水, 在酸中溶解缓慢。菱镁矿可分为晶质菱镁矿和非晶质菱镁矿两种。晶质菱镁矿为菱面体结晶, 为三方晶系; 非晶质菱镁矿为胶体形态。菱镁矿常为粒状或致密块状, 外观色泽随含微量元素的差异, 呈白色、灰白色, 玻璃光泽, 具贝壳状断口, 不透明, 密度为 2.9~3.1g/cm³, 硬度 3.5~4.5, 菱镁矿矿石标准如表 1-6 所示。该标准以菱镁矿矿石化学成分为依据划分, 各牌号间的各项化学成分变化范围很小, 合格矿石必须满足各项指标。菱镁矿分解温度 700℃, 并伴有很大的体积收缩, 至 1000℃ 时分解完全; 生成轻烧 MgO , 质地疏松、化学活性很大; 继续升温, MgO 体积收缩, 化学活性减小, 密度增加。同时菱镁石中 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等杂质与 MgO 逐步生成低熔点化合物。至 1550~1650℃ 时, MgO 晶格缺陷得到校正, 晶粒逐渐发育长大, 组织结构致密, 生成以方解石为主要矿物的烧结镁砂。菱镁矿石在煅烧过程中各种物相及其变化见表 1-7。

表 1-6 菱镁矿矿石标准 (摘自 YB/T 5208—2016)

项目	化学成分/%			
	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ 其中 Fe ₂ O ₃
LMT1-47	≥47	≤0.5	≤0.5	≤0.6 ≤0.4
LMT-47	≥47	≤0.6	≤0.6	
LM-46	≥46	≤0.8	≤1.2	
LM-45	≥45	≤1.5	≤1.5	
LMG-44	≥44	≤1.0	≤3.5	
LM-41	≥41	≤6.0	≤2.0	
LMF-33	≥33	不规定	≤4.0	

表 1-7 菱镁矿石在煅烧过程中各种物相及其变化

温度/℃	主要物相及变化	次要物相
500~600	菱镁矿晶粒出现裂纹,沿裂纹出现均质的氧化镁	
600~800	于 650~700℃菱镁矿结构完全破坏,氧化镁局部呈现非均质性 CF 逐渐转变成 C ₂ F,并转变成含 Ca 的硅酸盐	
800~1100	C ₂ S 和部分 CMS	镁铁矿 MF
1100~1200	方镁石小颗粒和在方镁石中形成微小的 MF	
>1200	CMS 和 Mg ₂ F	固溶体
1400~1700	1350℃进入液相烧结阶段,由杂质 CaO、Fe ₂ O ₃ 、SiO ₂ 形成的物相烧结完毕,1400~1700℃仅是结晶相的长大过程	

1.3.3 主要用途

菱镁矿是制备镁质材料的重要原料。目前主要用于镁质耐火材料原料和制品;其次用于煅烧镁作胶凝材料;用于冶金熔剂,隔热、保温、隔声等建筑材料;用电解法、还原法、氟化法等可以从菱镁矿中提取金属镁、制取镁合金,广泛用于军事工业和国防尖端技术上,还可用于机械制造、汽车、纺织、建筑、电子、光学机械、轻工等方面。此外,还大量用于制造照明弹、燃烧弹,化学药品及闪光灯等方面。低品位菱镁矿可作为镁质化工材料的原料,通过碳化法、甲酸浸法、水化法等制取轻质碳酸镁、工业氧化镁、氢氧化镁等化工产品。详见图 1-1。

1.3.3.1 菱镁矿在耐火材料中的应用

碱性耐火材料是指以氧化镁或氧化镁和氧化钙为主要成分制成的耐火材料。通过煅烧菱镁矿而成的烧结镁砂和电熔镁砂等俗称镁砂,是制备碱性耐火材料的主要原料。碱性耐火材料耐火度较高,抵抗碱性渣的能力强,是制作碱性炼钢、有色金属冶炼及水泥、玻璃等工业窑炉炉衬的主要原料。目前常用的镁质碱性耐火材料主要有镁质、镁铝质、镁铬质、镁橄榄石质、镁白云石质等。

辽宁省菱镁矿资源丰富,中国镁质耐火原料生产主要集中在辽宁海城、大石桥、岫岩一带;而山东、吉林等地虽

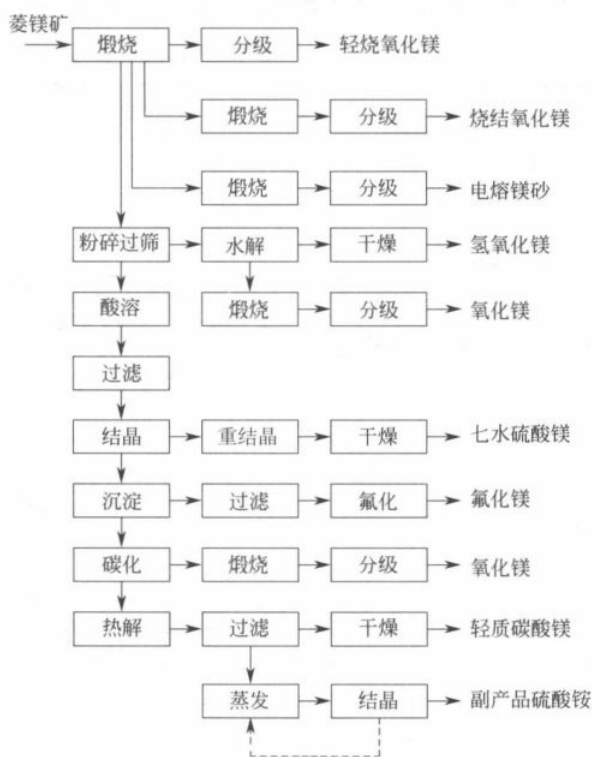


图 1-1 菱镁矿制备镁化合物系列产品示意简图

有资源,但产量较少。辽宁是中国镁质耐火制品生产基地,产量占全国的85%以上;河南、浙江、山东也有部分产品生产,但原料主要来自辽宁。我国生产的菱镁矿主要用于生产重烧镁、轻烧镁、镁砂及镁制品,其消费结构是:冶金部门用作耐火材料,约占菱镁矿消费总量的90%;其次用于化工原料、建筑材料、提炼金属镁等,约占10%。近几年,我国菱镁矿市场总体上处于供过于求的状态,我国氧化镁年消费量约300万吨,各类镁质产品年生产量和年消耗量见表1-8。

表 1-8 我国镁质产品年生产量和年消耗量

镁质产品	年生产量/(万吨/年)	年消耗量/(万吨/年)
重烧镁	250	100
轻烧镁	100	60
镁质耐火材料	150	140

1.3.3.2 菱镁矿在化工材料中的应用

以菱镁矿为镁源采用化学方法制成的碳酸镁、氧化镁、氢氧化镁、硫酸镁、氯化镁等系列产品称为镁质化工材料。目前,镁盐产品、精细镁化合物等具有实用价值的不同规格、不同品质的镁质化工材料产品达200余种,主要包括氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁、硫酸镁、氯化镁、精细镁化合物、有机酸镁等系列产品,在国民经济建设中有着举足轻重的作用和地位,在材料加工(如阻燃、精细陶瓷)、电子材料、涂料、环境保护、食品加工、医疗卫生等方面都有广泛的应用。

据统计,世界镁化合物销量中,氧化镁占总量的87%,氢氧化镁占6%~9%,硫酸镁占5%~6%,其他不足1%。目前世界上氧化镁(绝大部分用于生产镁砂)总产量多达1000万吨,其中73%是由菱镁矿等固体矿制备,27%是以海水和卤水等液体矿为原料生产。2014年我国镁化合物主要生产情况和进出口数据如表1-9和表1-10所示。

表 1-9 2014年镁化合物主要产品生产情况

产品名称	生产能力/(万吨/年)	产量/(万吨/年)	企业数
工业氧化镁(含活性)	12~16	12	约50家
氢氧化镁(不含水镁石)	40~50	4.5	约50家
碱式碳酸镁	4~5	3	约30家
硫酸镁	200~400	250	约50家
氯化镁	150~200	120	约20家

表 1-10 2014年镁化合物进出口数据

镁化合物 产品	进口			出口		
	数量/t	金额/美元	平均单价 /(美元/t)	数量/t	金额/美元	平均单价 /(美元/t)
化学纯氧化镁	4321.0	19965469	4620.6	303.0	1279334	4222.2
其他氧化镁	2464.8	3063061	1242.7	498352.1	80503252	161.5
氢氧化镁及 过氧化镁	1322.0	3185411	2409.5	14648.6	7850208	535.9
氯化镁	343.9	791136	2300.5	65361.0	10586712	162.0
硫酸镁	282.5	741630	2625.2	354902.4	78842577	222.2
碳酸镁	454.6	2248531	4946.2	2906.5	3532965	1215.5

由表1-9可知,我国生产的镁化合物主要以硫酸镁和氯化镁为主,碱式碳酸镁的生产能力和年产量相对较低。由表1-10可见,化学纯氧化镁的进口数量远远大于出口数量,进口单价稍高于出口单价;而其他氧化镁、氢氧化镁及过氧化镁、氯化镁、硫酸镁和碳酸镁的出

口数量远大于进口数量,但出口平均单价远低于进口单价。以碳酸镁为例,进口与出口单价比为 4.07,换言之,出口 4.07t 碳酸镁产品才能买进 1t 碳酸镁,这说明我国生产的镁化合物产品档次较低,高档产品仍需要进口。

多形貌精细碳酸镁产品是一种附加值高、具有广阔应用价值的新型镁质化工材料产品,表 1-11 是我国碳酸镁产品销售价格。由表 1-11 可知,工业优级和食品级碳酸镁市场报价差比较大,分别相差 1.8 倍和 1.45 倍,其中高纯碱式碳酸镁的平均价格最高,约为 14500 元/t,因此生产高档、功能化、精细化碳酸镁系列产品是未来的研究方向。

表 1-11 我国碳酸镁产品销售价格

品种	平均价格/(元/t)	最低、最高价格/(元/t)	备注
工业一级碳酸镁	4250	4200~4300	—
工业优级碳酸镁	4200	3000~5500	—
高纯碳酸镁	14500	14000~15000	—
食品级碳酸镁	5533	7000~14800	—
医药级碳酸镁	7487	7000~8800	—
重质碳酸镁	7400	—	USP25BP98

1.3.3.3 菱镁矿在金属镁中的应用

世界上的金属镁主要来自海水、天然盐水、白云岩、菱镁矿和水镁石等含镁矿物。美国地质调查局 2015 年发布的数据显示,2014 年全球原镁产量 90.7 万吨,同比增长 2.9 万吨,中国生产的原镁占总量的 88.2%,见表 1-12。

中国是世界镁出口第一大国,出口产品以初级原料镁锭为主,附加值低。镁产品出口流向荷兰、日本、美国、加拿大、意大利和德国等 50 多个国家和地区。

表 1-12 全球原镁产量

国家	产量/万吨	
	2013 年	2014 年
美国	W	W
巴西	1.6	1.6
中国	77	80
以色列	2.8	3.0
哈萨克斯坦	2.3	2.1
韩国	8	1.0
马来西亚	1	0
俄罗斯	3.2	2.8
全球总量	>87.8	>90.7

注:USGS 统计的中国原镁产量数据与中国有色金属工业协会统计的数据不一致,注意区别。W 表示无数据。

参 考 文 献

- [1] 胡庆福. 镁化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 全跃. 镁质材料生产与应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [3] 邸素梅. 我国菱镁矿资源及市场 [J]. 非金属矿, 2001, 24 (1): 5-7.
- [4] 马鸿文. 工业矿物与岩石 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 王广驹. 滑石生产、消费及国际贸易. 中国非金属矿工业导刊, 2005 (3): 58-61.
- [6] 王小娟. 菱镁矿的综合利用及纳米氧化镁的制备与性能研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2010: 5.
- [7] 王兆敏. 中国菱镁矿现状与发展趋势 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2006, 57 (5): 6-8.
- [8] 赵琪, 黄骞, 李颖, 等. 中国菱镁矿需求趋势分析 [J]. 中国矿业, 2016, 25 (12): 38-47.
- [9] 蓝海洋. 辽南地区菱镁矿资源潜力评价及开发利用现状 [J]. 矿产保护与利用, 2016 (2): 25-29.
- [10] 彭强, 郭玉香, 曲殿利, 等. 菱镁矿悬浮态与堆积态煅烧对产物特性的影响 [J]. 人工晶体学报, 2017, 46 (6): 1088-1091.

2



微纳米水合碳酸镁制备及应用现状

2.1 微纳米材料

2.1.1 微纳米材料定义

微纳米材料（微/纳米材料）是指同时具有微米级和纳米级的单组分或多组分的双重结构材料，这种双重结构是指在尺寸上微米级尺寸和纳米级尺寸并存，该材料归属于纳米材料范畴。在工程实际应用中，纳米尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 范围内的纳米材料，其应用范围因其固有的特性而具有一定的局限性。真正应用广泛的则是微/纳米双重结构的材料。按照组分的成分可将微纳米材料分为同质微纳米材料和异质微纳米材料。同质微纳米材料只有一种成分相同的组分，而这一组分具有双重结构。异质微纳米材料是由两种或两种以上不同的组分组成的。同样，按照纳米结构可分为微/0 维纳米材料、微/1 维纳米材料和微/2 维纳米材料。欧盟委员会认为，尺寸是在判定材料是否为纳米材料时最重要的科学依据。以颗粒尺寸分析为例，说明微纳米材料的尺寸范围。图 2-1 是给出的颗粒的粒径范围分布情况。

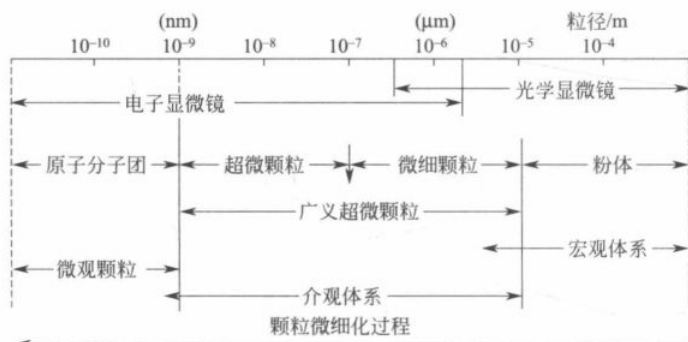


图 2-1 颗粒的粒径范围分布图

由图 2-1 可见，微纳米材料的研究对象是介观体系，即超微颗粒和微细颗粒。其中，超微颗粒是指纳米颗粒，其在化学工程领域中通常也被称作超微粉末。实际应用中，具有双重尺寸（即超微颗粒和微细颗粒）的粉体应用范围最广，使用频率最多。由图 2-1 可知，微纳米粉体材料的范围在 $1\sim 100\text{nm}$ 。然而，对于具有线状、棒状以及管状结构的微纳米材料来说，其中的微米尺寸通常长达几百微米，甚至达上千微米。从尺寸角度上讲，除了单一组分