

徐闻盐场苦卤制备碱式氯化镁晶须*

吴健松¹, 梁海群²

(1. 岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江 524048;
2. 高州市第一中学, 广东 高州 525200)

摘要:以广东徐闻盐场苦卤为原料, 氢氧化钠为沉淀剂, 采用液相沉淀法制备了晶形好、分散性好的碱式氯化镁晶须。通过元素分析、XRD、SEM及HRTEM测试等手段分别表征了产品的纯度、属性、形貌特征及晶体生长取向。实验发现当反应温度 $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 $t=50\text{ h}$ 时可获得直晶率好、分散性好的碱式氯化镁晶须。扫描电镜示碱式氯化镁晶须粒度分布均匀、分散性好。本实验不仅生产工艺简单, 且生产成本低, 可望利用徐闻盐场苦卤进一步中试。

关键词: 碱式氯化镁; 晶须; 苦卤; 增韧补强剂; 阻燃剂

中图分类号: TQ132 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579(2015)06-0126-04

Preparation of Basic Magnesium Chloride Whiskers from Xuwen Salt Field Brine

WU Jiansong¹, LIANG Haiqun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Guangdong Zhanjiang 524048, China;
2. The First Middle School of Gaozhou, Guangdong Gaozhou 525200, China)

Abstract: The basic magnesium chloride whiskers with good whisker quality and smooth surface were synthesized by liquid precipitation reaction method using Xuwen salt field brine as raw materials and sodium hydroxide as the precipitant. The phase, purity, structure of crystal morphology, crystal growth orientation of whiskers samples were characterized by elementary analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The SEM analysis revealed that the basic magnesium chloride whiskers showed fine dispersive capability, and the distribution of particle sizes was uniformity. The basic magnesium chloride whiskers with a well-defined shape as well as well straight whisker could be obtained under the following conditions: reaction temperature of $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, and reaction time of 50 h. The preparation method is simple, and the production cost is low in this work. It is thus expected to use Xuwen salt field brine to a large-scale experiment.

Key words: basic magnesium chloride; whisker; brine; reinforcement and toughening agents; flame-retardant

苦卤, 也称为“老卤”, 富含氯化镁, 是卤水经日晒产盐之后, 或者是卤水经工业提取钾盐、钠盐之后的“废液”。在这种“废液”中镁离子的浓

度很高, 是制备镁盐晶须的极优良的原材料。广东省徐闻盐场有数量巨大的苦卤, 科学利用这些苦卤的镁资源研制碱式水镁石晶须对满足增韧补强材料

* 收稿日期: 2015-04-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51272207); 广东省科技计划资助项目(2013B021100019)

作者简介: 吴健松(1976年生), 男; 研究方向: 镁类晶须的制备及其生长机制; E-mail: wujs1976@aliyun.com

及阻燃材料市场需要、变废为宝、环境保护有着重大的现实意义，也是实现盐场镁资源高值化利用的重要途径之一。晶须是一种一维纳米材料，它的强度接近于完整晶体的理论值，机械强度等于邻接原子间力，它的高度取向结构不仅使其具有高强度、高模量和高伸长率，而且还具有电、光、磁、介电、导电、超导电性质，因此晶须在复合材料应用中特别是高分子材料和陶瓷材料有非常广泛的应用^[1-5]。碱式氯化镁晶须就是一种重要的无机晶须，是制备氢氧化镁晶须和氧化镁晶须的重要的中间过渡体，研究表明^[6]，能否成功地制备出碱式氯化镁晶须，将直接决定着能否制备出氢氧化镁晶须和氧化镁晶须。碱式水镁石晶须在工业上主要应用有：将其添加在一个基体物质之后，不仅使此基体物质的机械强度性能大大增加以防止破裂破碎，且可以阻燃消烟，以防止或减小火灾的发生。关于碱式氯化镁晶须制备方法的已有不少报道^[7]，作者前期还报道了其生长机制^[8]。本文报道直接利用广东徐闻盐场苦卤为原料，在不经提纯分离苦卤的情况下直接加入氢氧化钠碱液作沉淀剂，制备了质优的碱式氯化镁晶须，免去了极繁杂的除杂过程，有效地、清洁地、高值地利用了盐场镁资源；全制备过程对环境无任何破坏。广东徐闻盐场镁资源得天独厚，镁资源要利用好，尽量减少化工过程对自然环境的破坏，实现盐场海水镁资源利用清洁化和高效化，这是自然资源开发的必然趋势和要求。若研究成果进入工业扩大化生产，变废为宝，那潜在的经济效益前景是也是十分乐观和理想的。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

D/Max-3C 型 X 射线衍射仪（日本理学 Riguka，铜靶， $\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$ ，石墨弯晶单色器），扫描速率 $0.05\ (^{\circ})/\text{s}$ ，扫描范围： $10^{\circ} \sim 60^{\circ}$ ；PHILIPS-SL-30 型扫描电镜；JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜；电热恒温水浴锅：HHS 型，上海博讯实业有限公司医疗设备厂。测定 Mg 元素采用 ULTIMA 型等离子体发射光谱仪；法国 JY 公司，测定 C、S、H、Cl 元素采用 PE2400 Series II CHNS/O 元素分析仪；美国。

NaOH：AR，天津市科密欧化学试剂开发中心；AgNO₃：AR，天津市大茂化学试剂厂；K₂CrO₄：AR，广州化学试剂厂；EDTA：AR，国药集团化学试剂有限公司；徐闻苦卤采自徐闻盐场。

1.2 方法与步骤

1.2.1 徐闻苦卤主要离子组分含量分析 徐闻盐场苦卤中主要含有 Mg²⁺、Cl⁻、Ca²⁺、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺ 等离子，根据《卤水和盐的分析方法》测定其含量（由于其他组分在苦卤水溶液中浓度很低，在碱式氯化镁晶须制备工艺中干扰很小，因而未对其含量作检测）^[9]，所得结果见表 1。从表 1 可见，徐闻盐场苦卤中主要组分含量最高的是氯离子，Mg²⁺ 浓度要比 Ca²⁺、SO₄²⁻ 浓度要大得多，这为苦卤生产碱式氯化镁晶须提供了良好的基础。

表 1 徐闻盐场苦卤主要组分含量

Table 1 Main components of Xuwen salt field brine

组分	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
<i>c</i> / (mol · L ⁻¹)	2.868	0.082	3.924	0.158
组分	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	B ₄ O ₇ ²⁻
<i>c</i> / (mol · L ⁻¹)	0.016	0.383	0.112	0.018 5

1.2.2 碱式氯化镁晶须 试液的配制备过程为：取 300 mL 苦卤，过滤并弃去不溶物。配制 0.80 mol/L 的 NaOH 溶液。取苦卤溶液 100 mL，置于 250 mL 的锥形瓶内，并将锥形瓶内置于 35 °C 水浴锅至 35 °C。然后在搅拌状态下慢滴加入 0.80 mol/L 的 NaOH 溶液 50 mL（按化学计量苦卤中的 Mg²⁺ 是过量的），加毕，将混合体系置于水温为 35 °C 的水浴锅中继续陈化 50 h 后，过滤收集沉淀，置于烘箱中（ $T = (80 \pm 3)\ ^{\circ}\text{C}$ ， $t = 24\ \text{h}$ ）烘干，即得碱式氯化镁晶须。经过摸索和正交试验，得知利用徐闻盐场苦卤制备碱式氯化镁晶须较优的条件是：碱的浓度为 0.80 mol/L，加入碱的体积应是苦卤体积的 1/5，混合温度和陈化温度都为 35 °C，陈化时间为 50 h。

1.3 结果与讨论

1.3.1 XRD、SEM 与元素分析 样品的 X 射线衍射模型见图 1。各样品的衍射曲线均已在图中标出，碱式氯化镁标准衍射图比较，其主要衍射峰，即 (011)、(112)、(031)、(022)、(202)、(212)、(220)、(122)、(140)、(231)、(310) 的 $d_1 - 2\theta$ 与标准衍射基本吻合，证实了样品为碱式氯化镁。衍射基线较平稳，主峰尖锐，杂相衍射少，可见样品的结晶度高，纯度高。样品的 SEM 见图 2，由图 2 可见，样品具良好的晶须状，晶须直径等轴均匀，表面光滑，直晶率好，粒度分布均匀，长径比约在 50 左右，非晶须状物质极少，晶须产率高，分散性好。

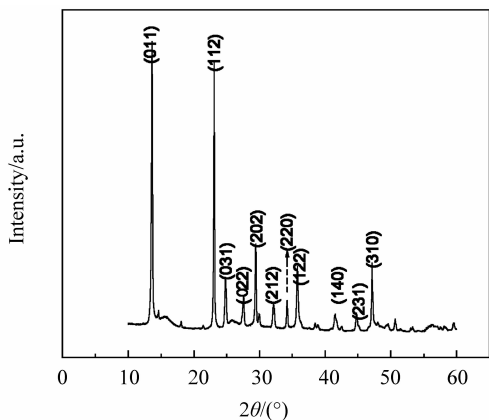


图 1 样品的 X 射线衍射模型

Fig. 1 XRD pattern of sample

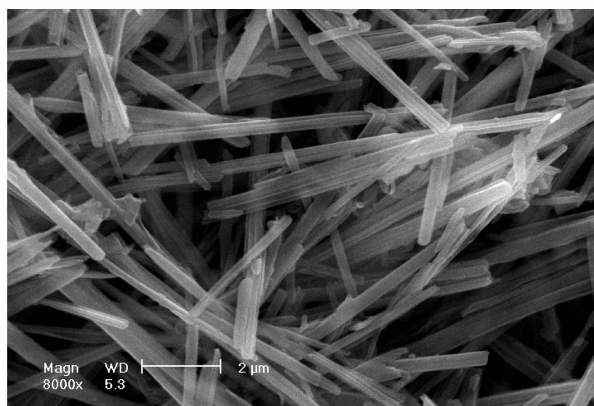


图 2 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of sample

样品的元素分析数据见表 2, 由表 2 可知样品纯度较高, 分析其数据, 可推知样品的化学式为 $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

表 2 样品元素分析数据

Table 2 Element analysis data of samples

w / %			$n(\text{Mg}) : n(\text{Cl}) : n(\text{H})$
Mg	Cl	H	
29.090	11.080	4.686	1.212 : 0.316 : 4.680

1.3.2 HRTEM 分析与晶体生长方向 图 3 (a) 和 (b) 分别为碱式氯化镁晶须样品的 HRTEM 图及其相应的选区电子衍射。用 photoshop 处理图 3 (a), 得知条纹间距是 0.313 nm, 正好对应于 (031) 晶面距, 因此可断定样品碱式氯化镁晶须的生长方向是沿 (031) 晶面方向生长的。这和文献 [8] 碱式氯化镁晶须的生长方向是结果是一致

的, 只是其他生长形态有点差别, 苦卤的组成尽管非常复杂, 但却没有妨碍碱式氯化镁晶须生长基元一维联结的方向, 证明晶须的生长有其相对独立性和特殊性。晶须与其他晶体的一个很大不同就是其原子排列高度有序, 在其一维联结生长过程中, 不易与其他离子或基团联结。碱式氯化镁晶须属于晶须的一种, 因而其有这种特性是不容置疑的这可从电子衍射花样直接看出。碱式氯化镁晶须的密度约为 1.10 g/cm^3 , 比絮凝状的碱式氯化镁 (密度一般都大于 6.8 g/cm^3) 要小得多; 比表面也较小, 这物理特性使得碱式氯化镁晶须不易吸附包夹杂质。不能进入晶须的其他离子只与晶须有简单的物理吸附, 这种吸附可在洗涤沉淀时被除去, 故本文涉及到的除杂工艺就只有洗涤这一环节了, 可见其除杂的简单。文献 [8] 的生长得在有乙二醇存在的条件下方可使晶须表面光滑, 否则晶须表面较粗糙, 但本实验却不用在体系添加任何的醇或其他物质, 却可生长出表面比较光滑的晶须, 这说明苦卤的组成虽然极复杂, 但有时这种复杂的组成在某一方面却是有利的, 其原因还有待于进一步的研究。

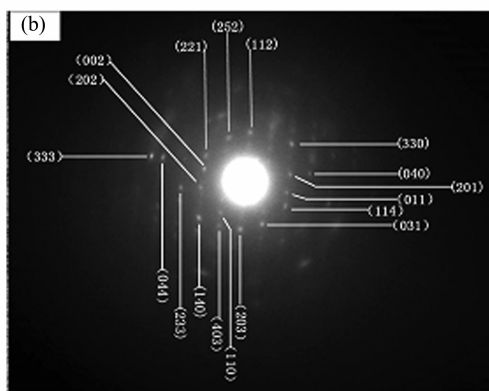
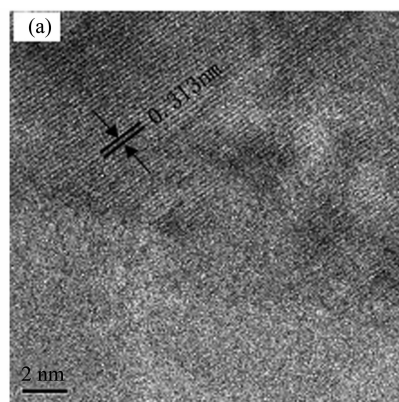


图 3 样品的 HRTEM (a)

及其电子衍射花样 (b)

Fig. 3 HRTEM image (a) and

electron back-scattering pattern of sample (b)

2 讨论

在广东省徐闻盐场苦卤的组成中, 虽然含有 0.158 mol/L 的 SO_4^{2-} 和 0.016 mol/L 的 CO_3^{2-} , 但在最终的晶须产品却未检测到碳和硫。苦卤组成虽然复杂, 但由于晶须的生长和结构的特殊性, 杂质并不会显著地沾染晶须。由于碱式氯化镁晶须的密度较小, 约为 1.20 g/cm^3 , 比普通形状的碱式氯化镁 (特别是絮凝状的碱式氯化镁, 其密度均大于 5.5 g/cm^3) 要小得多; 比表面 (小于 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$) 也较小, 这两种物理特性使得碱式氯化镁晶须不易吸附包夹杂质。文献 [8] 证实了某些离子如要进入晶须, 则其所处在的生长基元必须具有一定的稳定能, 且易于与晶须生长基元相联结。晶须与其他晶体一个很大的不同就是不含或极少含缺陷, 其原子排列高度有序, 不易与其他离子共生、包埋或结合。不能进入晶须的其他离子只与晶须有简单的物理吸附, 这种吸附可在洗涤沉淀时被除去。我们曾作过多次这样的试验: 往制备碱式氯化镁晶须体系中即使加入 0.200 mol/L 的 SO_4^{2-} , 也未发现晶须产品沾有显著含量的 SO_4^{2-} , 将其制备为氢氧化镁晶须后, 氢氧化镁晶须的纯度也完全符合国家标准。

3 结论

利用广东省徐闻盐场苦卤可直接制备碱式氯化镁晶须, 制备碱式氯化镁晶须较优的参数是: 碱的浓度为 0.80 mol/L , 加入碱的体积应是苦卤体积的 $1/5$, 混合温度和陈化温度都为 $35 \text{ }^\circ\text{C}$, 陈化时间为 50 h 。即使苦卤的组成非常复杂, 但由于碱式氯

化镁晶须结构和生长的特殊性, 杂质难以进入其晶格结构。最终得到的晶须的纯度高, 晶形好。苦卤中碱式水镁石晶须的生长方向与在纯水中生长方向是一致的, 但其他的生长形态有点差异, 在以后的实践工作中应尽量挖掘有利于晶须生长的因素。

参考文献:

- [1] WU J S, DU J, GAO Y M. Crystal growth morphology of magnesium hydroxide [J]. Turk J Chem, 2014, 38 (3): 402 - 412.
- [2] 吴健松, 张正贺, 林志仙. $\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶须的制备及其生长机制 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31 (6): 1421 - 1424.
- [3] 杨萌, 罗世凯, 邓昭平, 等. 晶须在聚合物复合材料中的应用 [J]. 材料导报, 2014, 28 (2): 51 - 55.
- [4] 吴健松, 梁海群, 肖应凯, 等. 乙二醇 - 变频微波 - 水热法制备优质镁铝水滑石及表征 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2010, 49 (3): 70 - 74.
- [5] 宋吉巍, 黄志良, 闫闯凯, 等. 均相沉淀法制备 AACHH 阻燃晶须 [J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33 (1): 58 - 61.
- [6] 吴健松, 梁海群. 人工可控氢氧化镁晶须生长 [J]. 人工晶体学报, 2013, 42 (2): 299 - 304.
- [7] 梁海, 王婉婷, 王国胜. 利用工业轻烧粉合成碱式氯化镁晶须的方法 [J]. 沈阳化工大学学报, 2014, 28 (1): 10 - 14.
- [8] WU J S, XIAO Y K, SU J Y, et al. The growth mechanism of the basic magnesium chloride whisker [J]. Sci China Ser E-Tech Sci, 2011, 54 (3): 682 - 690.
- [9] 中国科学院盐湖研究所分析室. 卤水和盐的分析方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1996.