

氢氧化钠溶液中氢氧化镁的水热改性

向兰, 金永成, 金涌

(清华大学化工系, 北京 100084)

摘要:考察了团聚态氢氧化镁在氢氧化钠溶液中的水热改性行为, 分析了氢氧化钠浓度与水热产物形貌、结构与分散性的关系。水热改性后氢氧化镁晶体的生长方向发生变化, 特征衍射峰强度 $I_{(001)}/I_{(101)}$ 比值明显变大, 产物形貌规则、大小均匀、比表面积小、分散性好。实验条件(1~5 mol/L NaOH)下, 氢氧化钠浓度越高, 水热改性效果越显著。热力学计算结果表明, $Mg(OH)_2$ -NaOH- H_2O 体系中, OH^- 浓度远高于可溶性含镁组份 $[Mg(OH)_2(aq), MgOH^+, Mg^{2+}]$ 的浓度, 高浓度氢氧化钠体系中氢氧化镁水热改性效果的强化可归因于 OH^- 浓度的增加。

关键词: 氢氧化镁; 水热改性; 氢氧化钠; 浓度; OH^-

中图分类号: TQ138 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2003)02-0116-05

1 前言

氢氧化镁作为阻燃、抑烟、无毒、热稳定性高的无机阻燃剂正日益引起人们的广泛关注^[1,2]。但常温条件下合成的氢氧化镁表面极性较强, 易于团聚形成粒径为 10~100 μm 的二次粒子^[3-6]。为此, 人们通常采用水热技术对常温合成的氢氧化镁进行改性处理, 以改善颗粒的分散性, 使其更易于与有机材料复合^[6-11]。

在氢氧化镁的水热改性方面前人已做了不少工作。宫田茂男等^[6-8]采用氯化镁或硝酸镁与氨水反应的方法先制备碱式氯化镁或碱式硝酸镁中间体, 然后在 140~180 $^{\circ}C$ 温度下对所得悬浮液进行水热处理, 由此得到粒径较大、比表面积较小的水热产物。西上和男等^[9]发现, 氢氧化镁在含有 $CaCl_2$ 的水热溶液中处理后, 其 BET 可由 30~60 m^2/g 降至 10 m^2/g 以下。表征则^[10]在有机酸镁盐介质中对 BET 为 20~50 m^2/g 的氢氧化镁进行水热处理, 得到 BET < 10 m^2/g 的六方片状产物。

前期研究工作表明^[11], 对氯化镁-硫化钡法制得的团聚态氢氧化镁进行水热改性时, 采用氢氧化钠体系可得到高分散氢氧化镁颗粒。以此为基础, 本文着重考察氢氧化钠浓度对水热产物形貌、粒径、结构及分散性的影响, 并结合高温溶液热力学计算结果初步探明水热改性过程规律。

2 实验

2.1 原料

氢氧化镁原料来自山西南风化工集团, 系采用硫化钡与氯化镁反应所得^[11]。原料形貌如图 1 所示, 可见大部分呈不规则片状(直径 0.3~2.0 μm), 有少数粒径 0.2~0.3 μm 的微粒, 片状物之间大多呈花瓣状团聚态, 其表观平均粒径和 BET 分别为 14.5 μm 和 35.0 m^2/g 。

2.2 水热实验装置及方法

实验所用内衬聚四氟乙烯高压釜的结构如图 2(a)所示, 水热釜内置磁力转子, 在磁力搅拌器带动下可快速旋转。采用自动控温仪控制水热反应温度, 加热装置为电热丝缠绕的圆筒型薄底电炉, 温控装置示意图见图 2(b)。

收稿日期: 2002-10-22, 修回日期: 2003-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 50174532); 清华大学实验室开放基金资助项目

作者简介: 向兰(1965-), 女, 四川省垫江县人, 博士, 副教授, 无机化工专业。

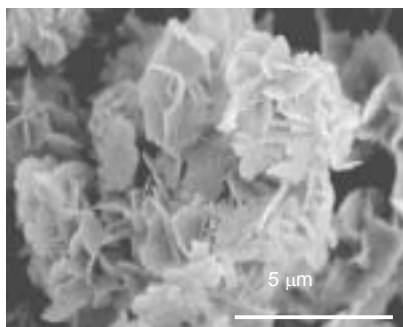


图 1 氢氧化镁原料形貌

Fig.1 Morphology of the as-received
Mg(OH)₂ particles

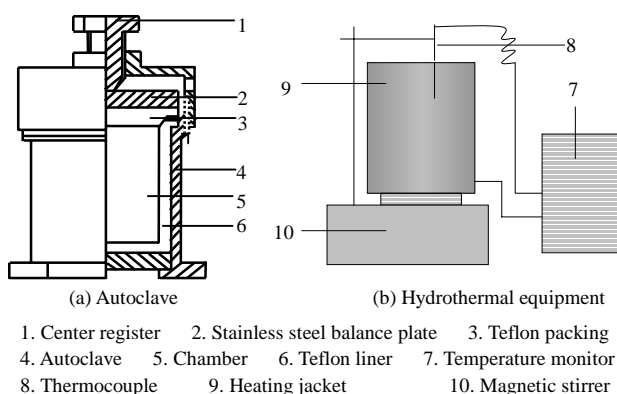


图 2 水热釜及温控装置示意图

Fig.2 The sketch maps of the autoclave and the hydrothermal equipment

称取 3.0 g 氢氧化镁放入容积为 80 ml 的聚四氟乙烯容器(直径 40 mm, 高 60mm), 加入 40 ml 一定浓度的氢氧化钠溶液, 放入磁力搅拌转子, 高压釜密封后置于加热套内. 开启搅拌(转速 770 r/min)及加热装置, 控制升温速度为 6°C/min, 温度升至 200°C 后恒温 4 h, 然后自然冷却至室温, 过滤、洗涤后在 105°C 下干燥 16 h.

2.3 分析检测

采用 JSM-6301F 场发射扫描电镜观察产物形貌, D/max-RB X 射线衍射仪分析晶体结构, ASAP2405 全自动氮物理吸附仪测定产物比表面积, Mlvern Mastersizer 激光粒度仪测定颗粒的表观粒径. 直接测量具有代表性的 SEM 图中的颗粒(颗粒数约 400 个)大小, 计算其几何平均值作为颗粒的一次平均粒径.

3 结果与讨论

3.1 NaOH 浓度对水热产物形貌和粒径的影响

不同 NaOH 浓度下水热改性产物的形貌示于图 3. NaOH 浓度由 2 mol/L 逐渐增至 5 mol/L 时, 产物的六角片状形状变得越来越规则, 棱角也逐渐趋于分明. 图 4 所列数据进一步显示, 在低浓度 NaOH 溶液中小粒径颗粒所占比例较大, 随着 NaOH 浓度的提高, 大颗粒所占比例逐渐增大. 可见提高 NaOH 浓度有利于 Mg(OH)₂ 晶体的水热生长.

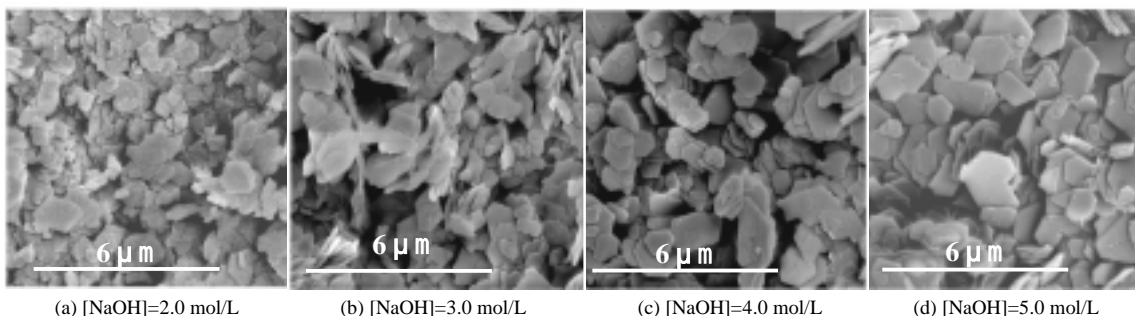


图 3 NaOH 浓度对水热产物形貌的影响

Fig.3 Influence of NaOH concentrations on the morphology of hydrothermal products

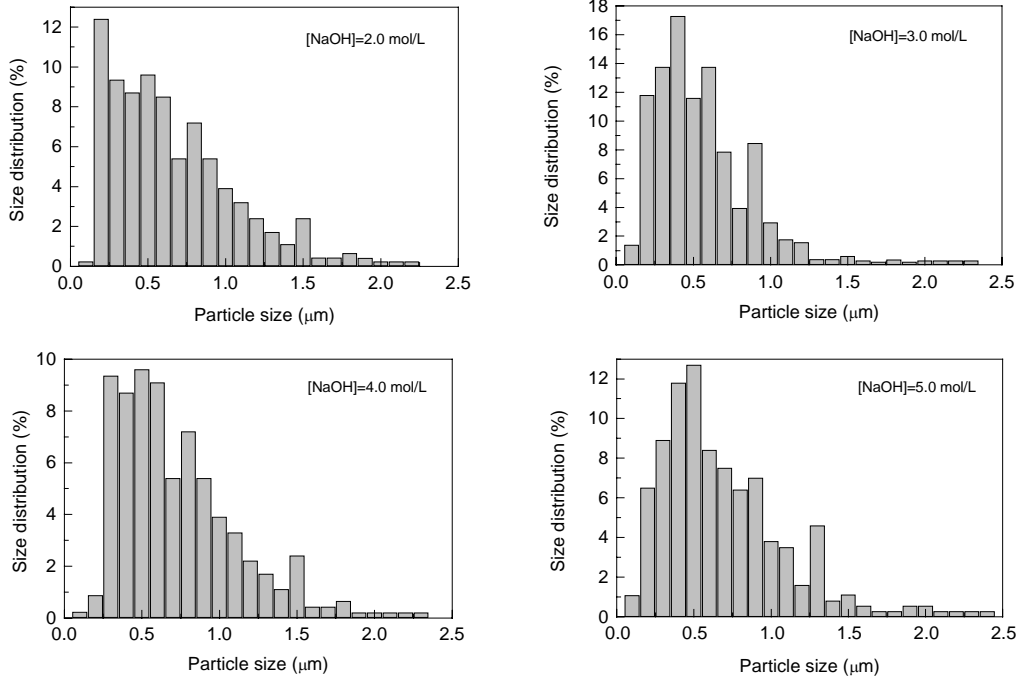


图4 NaOH 浓度对水热产物一次粒径分布的影响

Fig.4 Influence of NaOH concentrations on the particle sizes of hydrothermal products

表 1 示出了 NaOH 浓度与水热改性产物的颗粒平均粒径、表观平均粒径及比表面积之间的关系. 随着 NaOH 浓度的提高, 水热改性产物的颗粒粒径逐渐增大而表观平均粒径反而有所减小, 说明水热产物的团聚程度下降, 分散性得到明显改善. 水热产物的比表面积也随 NaOH 浓度的增大而明显变小.

表 1 NaOH 浓度与 $Mg(OH)_2$ 性能的关系Table 1 Influence of NaOH concentrations on the characteristics of $Mg(OH)_2$ particles

Concentration of NaOH (mol/L)	2.0	3.0	4.0	5.0
Average particle size (μm)	0.36	0.55	0.68	0.87
Average cluster size (μm)	4.3	2.55	1.97	2.0
BET (m^2/g)	15.6	12.5	9.2	6.3

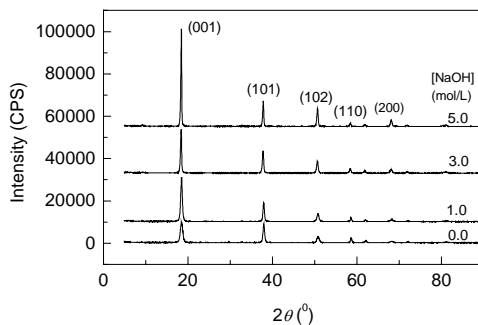


图 5 不同 NaOH 浓度下水热产物的 XRD 谱图
Fig.5 XRD spectra of hydrothermal products treated in different NaOH solutions

3.2 NaOH 浓度对水热产物结构的影响

图 5 显示了不同 NaOH 浓度下 $Mg(OH)_2$ 水热产物的 XRD 谱图, 对应的特征峰强及半峰宽值示于表 2. 经 NaOH 水热溶液处理后, $Mg(OH)_2$ 特征衍射峰的相对强度发生显著改变, 2θ 为 18.6° 的(001)面对应的衍射峰强明显高于 2θ 为 38.0° 的(101)面对应的衍射峰强. NaOH 浓度由 0 增至 5 mol/L 时, $I_{(001)}/I_{(101)}$ 比由 1.08 逐渐增加到 3.84, 表明水热改性后晶体的生长方向发生变化, 极性较弱的(001)面显露较多, 而极性较强的(101)面逐渐减少. 此外, 随着 NaOH

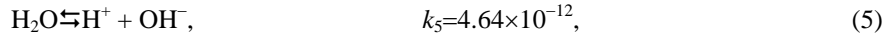
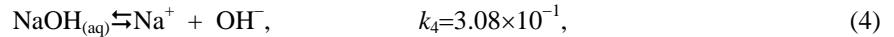
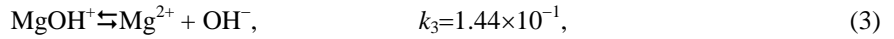
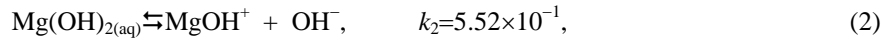
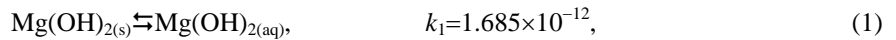
浓度的提高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征衍射峰的强度逐渐增大而半峰宽值依次递减, 表明产物的结晶性得到改善, 结构渐趋稳定, 这是其宏观性质(如分散性、比表面积)发生显著变化的原因。

表 2 NaOH 浓度与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特征峰强及半峰宽的关系

Concentration of NaOH (mol/L)	0	2.0	3.0	5.0
$I_{(001)}/I_{(101)}$	1.08	2.38	1.92	3.84
Half width of the (001) peak (°)	0.66	0.45	0.38	0.29
Half width of the (101) peak (°)	0.51	0.45	0.45	0.36

3.3 热力学分析

在 $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ 体系中存在如下反应 :



$k_1 \sim k_5$ 表示上述反应在 200°C 时的平衡常数, 系采用高温水溶液热力学计算软件 HSC^[12] 求得。根据以上数据可算出不同 NaOH 浓度下各组份的平衡浓度分布, 结果列于图 6, 7。计算过程中以浓度代替活度。

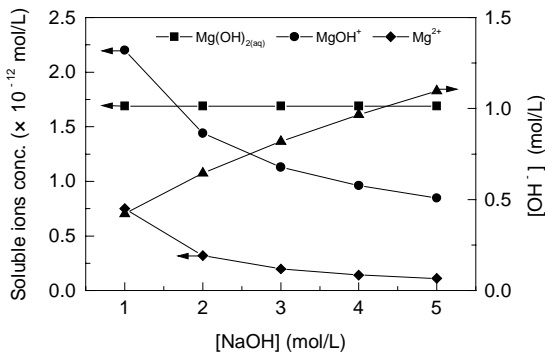


图 6 各组份的平衡浓度分布

Fig.6 Equilibrium distribution of soluble ions

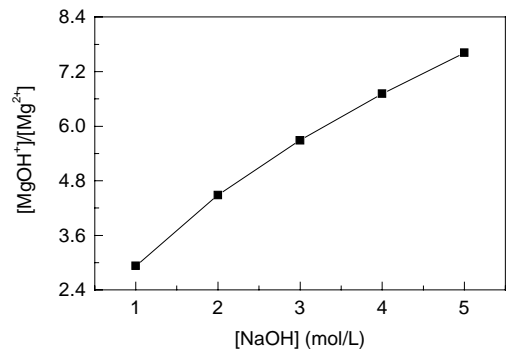


图 7 $[\text{MgOH}^+]/[\text{Mg}^{2+}]$ 随 NaOH 浓度的变化

Fig.7 $[\text{MgOH}^+]/[\text{Mg}^{2+}]$ vs. NaOH concentration

由图 6 可知, NaOH 浓度由 1.0 mol/L 逐渐增至 5.0 mol/L 时, 溶液中 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ 浓度恒定在 $1.69 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$, MgOH^+ 浓度则由 $2.2 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 降至 $0.85 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$, Mg^{2+} 浓度由 $0.75 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$ 降至 $0.11 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$; 溶液中 OH^- 浓度远高于含镁组份 $[\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$, MgOH^+ , $\text{Mg}^{2+}]$ 的浓度, 前者几乎是后者的 10^{12} 倍, 随着 NaOH 浓度的提高, 溶液中 OH^- 浓度呈逐步上升趋势。由此推测: 溶液中大量的 OH^- 可能有利于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的水热改性, 高浓度 NaOH 体系中氢氧化镁水热改性效果的强化可归因于 OH^- 浓度的增加。图 7 所示的数据显示 随着 NaOH 浓度的增加 $[\text{Mg}(\text{OH})^+]/[\text{Mg}^{2+}]$ 比值也逐渐增大, 说明 NaOH 浓度越高, 解离态镁组份中 MgOH^+ 所占比例越大。

对 Mg^{2+} 和 O^{2-} 离子而言, 其鲍林半径分别为 0.65\AA 和 1.4\AA , 正负离子半径比为 0.46, 根据鲍林规则及负离子配位多面体理论^[13,14], 溶液中应存在与氢氧化镁晶体结构基元一致的生长基元 $Mg(OH)_6^{4-}$. 从晶体生长基元角度考虑, 增加 OH^- 或 $MgOH^+$ 浓度均有利于生长基元 $Mg(OH)_6^{4-}$ 的形成, 由此强化 $Mg(OH)_2$ 晶体的水热生长过程.

4 结论

由氯化镁-硫化钡法制得的团聚态氢氧化镁可在氢氧化钠水热介质中得到有效改性. 在实验范围($[NaOH]=1.5\text{ mol/L}$)内, 增大 $NaOH$ 浓度有利于抑制氢氧化镁极性面(101)的发育, 得到形貌规则、粒径分布均匀、比表面积小、分散性好的六方片状产物. 热力学计算结果表明, 溶液中 OH^- 浓度远高于含镁组份 $[Mg(OH)_2(aq), MgOH^+, Mg^{2+}]$ 的浓度; $NaOH$ 初始浓度越高, OH^- 浓度越大, 水热改性效果越显著.

参考文献:

- [1] 郭如新. 透过国外氢氧化镁阻燃剂的发展看中国 [J]. 精细与专用化学品, 1999, 15: 13-16.
- [2] 向兰, 刘峰, 金永成, 等. 试论我国西部盐湖镁资源的高度利用对策 [J]. 海湖盐与化工, 2002, 31(4): 24-27.
- [3] 向兰, 吴会军, 金永成, 等. 阻燃型氢氧化镁制备技术评述 [J]. 海湖盐与化工, 2001, 30(5): 1-4.
- [4] Turek M, Gnot W. Precipitation of Magnesium Hydroxide from Brine [J]. Ind. and Eng. Chem. Res., 1994, 34: 244-250.
- [5] Phillips V A. The Growth of $Mg(OH)_2$ Crystals from $MgCl_2$ and $Ca(OH)_2$ in a Brine Environment [J]. J. Crystal Growth, 1977, 41: 235-244.
- [6] 宫田茂男, 黑田正孝, 冈田彰, 等. 碱式氯化镁或碱式硝酸镁 [P]. 日本专利: 平 2.204321, 1990-08-14.
- [7] 宫田茂男, 黑田正孝, 冈田彰, 等. 具有新结构的氢氧化镁的合成 [P]. 日本专利: 平 2.199019, 1990-08-07.
- [8] 宫田茂男, 穴吹仁, 广濑澈. 高活性高分散氢氧化镁及其制备方法 [P]. 日本专利: 平 2. 111625, 1990-04-24.
- [9] 西上和男. 氢氧化镁的制造方法 [P]. 日本专利: 昭 57.100918, 1982-06-23.
- [10] 表征则. 低比表面积氢氧化镁的制造方法 [P]. 日本专利: 平 2.164713, 1990-05-21.
- [11] 金永成, 向兰, 金涌. 溶液组成对氢氧化镁水热改性的影响 [J]. 海湖盐与化工, 2002, 31(1): 1-4.
- [12] Finland HSC Chemistry. Outokumpu Research Oy [CP/CD]. 1993.
- [13] 张克从, 张乐惠, 晶体生长科学与技术 (上) [M]. 北京: 科学出版社, 1997. 57-69.
- [14] 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 关于负离子配位多面体生长基元模型 [J]. 中国科学(E 辑), 1998, 2(28): 37-45.

Hydrothermal Modification of $Mg(OH)_2$ Particles in $NaOH$ Solution

XIANG Lan, JIN Yong-cheng, JIN Yong

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The hydrothermal modification behavior of $Mg(OH)_2$ particles in aqueous $NaOH$ solution was investigated, with focus on the influence of $NaOH$ concentration on the morphology, crystalline structure and dispersion properties of the hydrothermal products. Regular hexagonal plates of $Mg(OH)_2$ with uniform size and smaller specific area were formed after hydrothermal treatment. The dispersion properties of the hydrothermal products were improved owing to the alteration of growth direction for $Mg(OH)_2$ crystals, resulting in the increase of $I_{(001)}/I_{(101)}$. Under the experimental conditions (1.5 mol/L of $NaOH$), the increase of $NaOH$ concentration is favorable to the hydrothermal modification of $Mg(OH)_2$ particles. Thermodynamic calculation indicated that in the $Mg(OH)_2$ - $NaOH$ - H_2O system, the concentration of OH^- ions was much higher than that of soluble Mg -bearing species $[Mg(OH)_2(aq), MgOH^+$ and $Mg^{2+}]$. The improvement for the hydrothermal modification of $Mg(OH)_2$ in the comparatively concentrated $NaOH$ solution may be attributed to the increase of OH^- concentration.

Key words: magnesium hydroxide; hydrothermal modification; sodium hydroxide; concentration; OH^-