

超重力法制备活性氧化镁的研究

周海军 孙宝昌 陈建峰 陈建铭 邵磊*

(北京化工大学 化学工程学院 有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要:以超重力机(RPB)为吸收反应装置,用氯化镁溶液耦合吸收 NH_3 和 CO_2 制备前躯体碱式碳酸镁,再经高温煅烧获得活性氧化镁。采用X射线衍射、扫描电镜和碘吸附法等对活性氧化镁进行分析和表征,并考察了煅烧温度对氧化镁形貌和活性的影响。结果表明:在反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、超重力机转速 1200 r/min 、氯化镁初始浓度 0.3 mol/L 、气体流量 364 L/h 、 NH_3 体积分数 22.1% 和 CO_2 体积分数 11.3% 的条件下,制备出了由纳米片组成的球形碱式碳酸镁颗粒,颗粒直径为 $3\text{ }\mu\text{m}$,纳米片厚度约为 24 nm ;当煅烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,煅烧时间为 2 h ,制备出了晶粒为 7.4 nm 、吸碘值 197.95 mg/g 的高活性氧化镁。

关键词:超重力机;氯化镁; NH_3 ; CO_2 ;碱式碳酸镁;活性氧化镁

中图分类号:TQ132.2

引言

活性氧化镁由于具有颗粒的细微化、活性较高、比表面积大及优良的光透过性等优点,已广泛用于电子、电器、光学、仪表、国防、航空航天等领域^[1-3]。目前关于活性氧化镁的制备研究主要有气相法^[4]、金属醇盐法^[5]、溶胶-凝胶法^[6]和沉淀法^[7]。其中气相法、金属醇盐法以及溶胶-凝胶法大多处于实验室阶段,而工业上主要应用反应沉淀法,包括白云石碳化法,卤水-碳铵法,卤水-碳化法,卤水-氨法等,但这些方法都存在着产物氧化镁的纯度低,活性低,经济性差及环境效益不好等缺点。

通过旋转填充床(超重力机)来实现的超重力技术是化工过程强化技术中的几项前沿技术之一,超重力机在强化传递和多相反应过程方面展现出其独特的优势。与传统反应器相比,超重力反应沉淀法制备纳微材料具有产品粒度分布均匀,粒径可控、容易工业化等优点^[8],先后制备出了碳酸钙、碳酸锶、二氧化硅、二氧化钛、碳酸钡、钛酸钡、氢氧化铝、硫化锌、硫酸和氧化锌等^[9-11]及纳米分散体、纳米

药物、石油磺酸盐和丁基橡胶等产品,其中纳米碳酸钙、纳米药物、丁基橡胶等产品已实现工业化生产。

本文首次提出采用超重力机作为吸收反应装置,用氯化镁溶液耦合吸收 NH_3 和 CO_2 制备前躯体碱式碳酸镁,然后高温煅烧碱式碳酸镁,制备出活性氧化镁。原料氯化镁溶液可以从廉价的卤水中获得, NH_3 和 CO_2 可以采用工厂排放的废气,且超重力反应器易于放大,可连续操作,以及其在纳微材料制备方面的优势,为大规模生产活性氧化镁提供了一种简便可行的方法。

1 实验部分

1.1 原料和仪器

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,北京化学试剂公司,工业纯,纯度 98% ; CO_2 ,纯度 99.9% , NH_3 ,纯度 99.9% , N_2 ,纯度 99.9% ,北京天佑顺气体有限公司;超重力机(RPB)的主要参数如表1所示。

1.2 实验流程

称取 $183\text{ g MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,溶解于 3 L 蒸馏水中,在储液罐中预热至 $70\text{ }^\circ\text{C}$, MgCl_2 溶液经循环泵,由液体进口管引入转子内腔,进入转子后受到旋转填料的作用,产生的离心力将其推向转子外缘,液体被转子甩到外壳汇集后经液体出口管离开超重力机;与此同时,已预热的 CO_2 、 NH_3 和 N_2 经由气体混合器从气体进口管由切向引入转子外腔,在气体压力的作用下由转子外缘进入填料与液体逆流混合,完成传质与反应过程后,气体从转子中心离开转子,经气体

收稿日期:2012-03-05

基金项目:国家自然科学基金(20676006/20990221);国家“863”计划(2009AA033301);教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0053)

第一作者:男,1985年生,硕士生

*通讯联系人

E-mail: shaol@mail.buct.edu.cn

出口管排除。整个反应系统的温度通过控温系统控制。实验流程如图 1 所示。

表 1 超重力机的主要参数

Table 1 Specifications of the rotating packed bed used in this work

项目	单位	数值
超重力机直径 R_i	m	0.210
超重力机高度 R_0	m	0.210
填料内径 r_i	m	0.050
填料外径 r_o	m	0.150
填料轴高度 h	m	0.050
填料体积 V_B	m ³	1.57×10^{-4}
填料比表面积 a_f	m ² /m ³	2.73×10^3
填料孔隙率 ε	m ³ /m ³	0.95

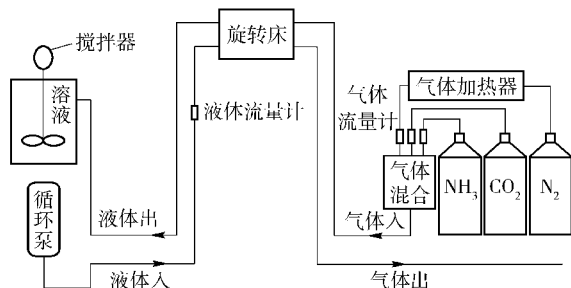


图 1 制备碱式碳酸镁的试验装置图

Fig. 1 Experimental setup for the preparation of basic magnesium carbonate (BMC)

反应温度维持在 70 ℃, 反应 30 min 后, 将所制得的悬浊液过滤、洗涤后, 在 100 ~ 110 ℃ 条件下干燥, 得到中间产品碱式碳酸镁, 随后把碱式碳酸镁在指定温度下煅烧 2 h 即得活性氧化镁。

1.3 样品表征

样品的晶体结构表征采用日本岛京 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(管电压为 40 kV, 管电流为 30 mA, 辐射源为 Cu 靶, $\lambda = 0.15418$ nm)分析, 2θ 的范围为 $5^\circ \sim 90^\circ$; 样品的形貌表征采用日本日立公司生产的 S-4700 型冷场发射扫描电子显微镜; 氧化镁的活性采用碘吸附法^[12]测定, 吸碘值根据式(1)计算

$$X = 127c(V_2 - V_1)0.2m \quad (1)$$

式(1)中: X 为吸碘值, 以每 g MgO 中 I_2 的吸附量计, mg/g; c 为 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的浓度, mol/L; V_2 为不加试样时所消耗的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的体积, mL; V_1 为加试样时所消耗的 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液的体积, mL; m 为样品氧化镁的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 前躯体碱式碳酸镁的物相及形貌分析

图 2 为所制备前躯体碱式碳酸镁的 X 射线衍射谱图。在反应温度、超重力机转速、氯化镁初始浓度、总气量、 NH_3 体积分数、 CO_2 体积分数分别为 70 ℃、1200 r/min、0.3 mol/L、364 L/h、22.1%、11.3% 条件下制备出前躯体碱式碳酸镁。其衍射峰与标准卡片 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (JCPDS 25-0513) 的标准谱图吻合的较好, 为单斜晶体结构的碱式碳酸镁晶体, 且衍射峰峰型尖锐、强度较高, 表明所制备的前躯体为结晶较好的 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 晶体。

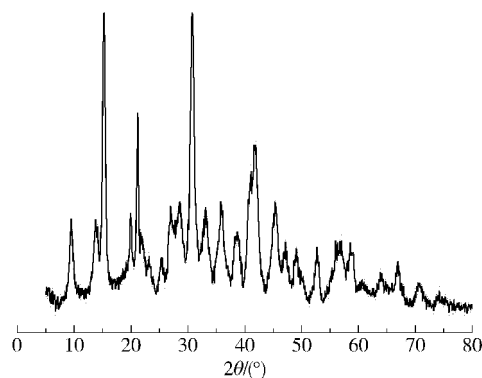


图 2 碱式碳酸镁的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of as-prepared basic magnesium carbonate

图 3 为所制得碱式碳酸镁的 SEM 图片, 从图 3 可以看出, 前躯体碱式碳酸镁为球形颗粒, 平均直径为 3 μm, 且分散性好, 产物形貌均一, 不含其他形貌的颗粒, 高倍照片显示, 这些球形颗粒是由圆形纳米片交叉组成的, 纳米片厚度约为 24 nm。前躯体碱式碳酸镁复杂的微观结构和不规则性, 为制备高活

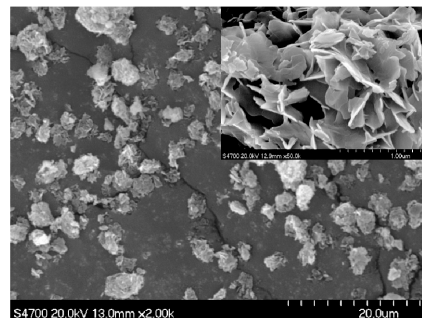


图 3 碱式碳酸镁的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of as-prepared basic magnesium carbonate at different magnification

性氧化镁提供了可能性。

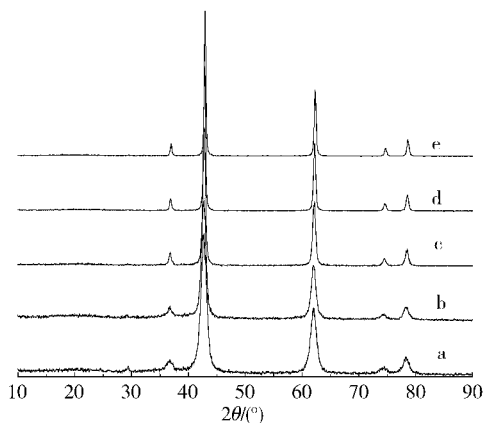
2.2 煅烧温度对 MgO 形貌及性能的影响

2.2.1 粒径分析

图4为不同煅烧温度下所得的氧化镁的X射线衍射谱图。在不同温度下煅烧后,前驱体碱式碳酸镁的特征峰完全消失,所得到的强而尖锐的特征峰可以归结为立方相的氧化镁(JCDPS 45-0946),随着煅烧温度的升高,衍射峰变得强而尖锐,半峰宽变窄。Scherrer 公式为

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

式(2)中: D 为晶体尺寸,nm; K 为Scherrer常数,其值取为0.95(K 值与晶粒形状有关,对于球形一般其值取为1.07,在本文中,所制备的颗粒并非严格的球形结构,与Klug等^[13]制备颗粒形貌相似,所以 K 取0.95较为合适); λ 为X射线波长,其值取为0.15418 nm; β 为真实线形角宽度; θ 为衍射角。



a—500 °C; b—600 °C; c—700 °C; d—800 °C; e—900 °C

图4 不同煅烧温度下得到的MgO的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of MgO prepared at different calcination temperatures

由式(2)可计算晶体粒度大小,图5为氧化镁晶体粒度大小随着煅烧温度的变化曲线,随着煅烧温度(煅烧温度从500 °C变化到900 °C)的升高,氧化镁晶体粒度大小从7.4 nm变化到29.8 nm。这是因为碱式碳酸镁的生成初态氧化镁的临界温度为450 ~ 500 °C^[14]。当煅烧温度较低时(500 ~ 700 °C),碱式碳酸镁刚好达到其分解温度,煅烧过程时氧化镁晶粒不容易结晶,所以在较低煅烧温度下制备出来的氧化镁,晶粒较小。但随着煅烧温度的升高,碱式碳酸镁在完成分解时,氧化镁晶粒会出现结晶变大,所以煅烧温度越高氧化镁晶粒越大。

2.2.2 形貌分析

图6为煅烧温度分别为500、700、800和900 °C

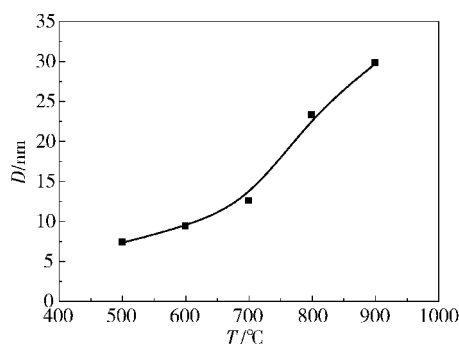


图5 煅烧温度对晶粒大小的影响

Fig. 5 Effect of calcination temperature on the crystallite size of MgO

所制备的氧化镁SEM照片。从图6可以看出,在温度为500 ~ 900 °C煅烧所得的氧化镁微粒为球形颗粒,随着煅烧温度的增加,氧化镁颗粒尺寸逐渐增加,小颗粒逐渐消失,大颗粒逐渐形成,小颗粒之间的团聚逐渐增加。煅烧温度在500 ~ 700 °C时所制备的颗粒表面是由纳米片交叉组成,纳米片之间形成了微小的空隙,这与其前驱体碱式碳酸镁的形貌一致,说明该温度段煅烧过程颗粒的微观结构基本不发生改变,只是前驱体的化学成分发生了变化。而随着煅烧温度的升高(煅烧温度由700 °C变化到900 °C),氧化镁微粒仍为球形颗粒,但颗粒的微观结构开始由纳米片向纳米微球转变,单个晶粒的大小也逐渐变大,晶格也逐渐趋于完善,且有团聚现象逐渐加深趋势。

2.2.3 活性分析

图7给出了氧化镁吸碘值随着煅烧温度的变化趋势,从图7可知,随着煅烧温度的升高,氧化镁的吸碘值逐渐变小,当煅烧温度从500 °C变化到900 °C时,氧化镁的吸碘值从197.95 mg/g降到83.5 mg/g。这是因为煅烧温度较低时,得到的氧化镁颗粒的平均粒径较小,组成颗粒的纳米片尺寸较小,因而颗粒的比表面积较大,相应吸附能力较大。同时由于氧化镁颗粒的平均粒径较小,结晶度较差,结构松散,晶格存在一定的畸变,晶体中有位错等缺陷,从而表面上吸附一定数量带有不同极性的基团,宏观上表现为其易于进行物理化学反应,即具有高活性。随着煅烧温度的升高,颗粒尺寸逐渐增大,颗粒的团聚程度逐渐增大,组成颗粒的纳米片结构也逐渐转变为纳米微球,且纳米微球的尺寸也随着温度逐渐变大,导致颗粒的比表面积逐渐下降。同时温度增加促使晶格生长渐趋完善,内部质点排列趋于

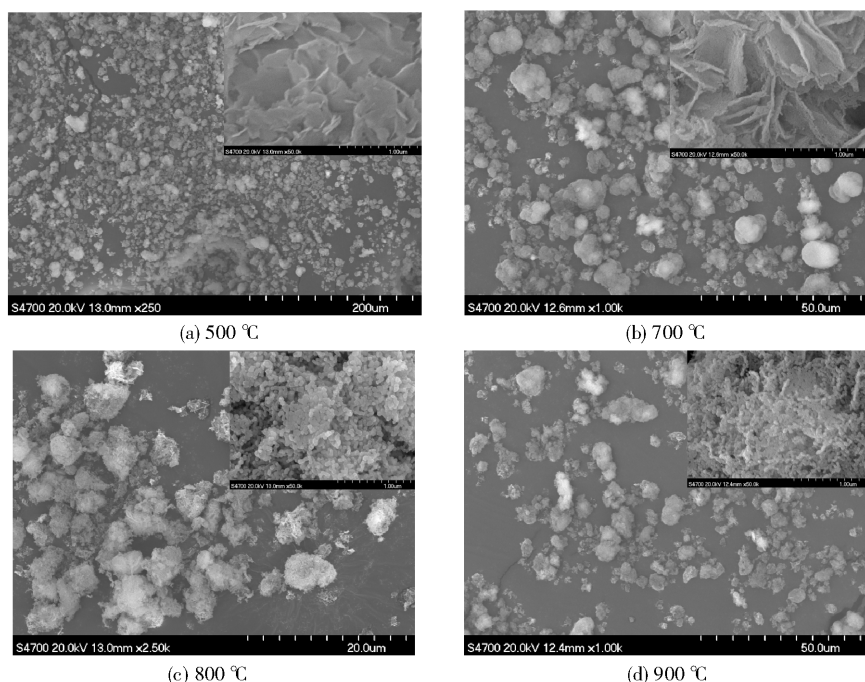


图6 不同煅烧温度下 MgO 的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of MgO prepared at different calcination temperatures

规则,晶格变得完整,导致其吸附能力下降,活性降低。所以,随着煅烧温度的增加 MgO 的吸碘值逐渐降低。

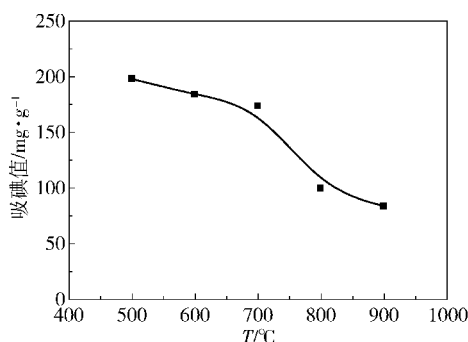


图7 煅烧温度对 MgO 吸碘值的影响

Fig. 7 Effect of calcination temperature on the iodine adsorption of MgO

3 结论

(1)采用超重力机为吸收反应装置,以氯化镁溶液为吸收剂,耦合吸收 NH_3 和 CO_2 制备出表面由纳米片交叉结构组成的球形颗粒状碱式碳酸镁,其颗粒的直径为 $3\ \mu\text{m}$,纳米片厚度约为 $24\ \text{nm}$ 。

(2)对制备的碱式碳酸镁进行煅烧,制备出高活性氧化镁。当煅烧温度升高时,氧化镁颗粒形貌没有变化,但微观结构由片状交叉结构变为纳米微

球结构,且氧化镁颗粒的吸碘值逐渐降低,活性和吸附能力逐渐下降。在煅烧温度为 $500\ ^\circ\text{C}$ 时,制备出的氧化镁晶粒粒径最小,吸碘值最大,分别为 $7.4\ \text{nm}$ 和 $197.95\ \text{mg/g}$ 。

参考文献:

- [1] Fang Y, Agrawal D, Skandan G, et al. Fabrication of translucent MgO ceramics using nanopowders[J]. Materials Letters, 2004, 58(5): 551-554.
- [2] Choudary B M, Mulukutla R S, Klabunde K J. Benzylolation of aromatic compounds with different crystallites of MgO[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(8): 2020-2021.
- [3] Sterrer M, Berger T, Diwald O, et al. Energy Transfer on the MgO surface, monitored by UV- induced H_2 chemisorption[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(1): 195-199.
- [4] Kizuka T. Structures of nanocrystalline MgO, ZnO and WO_3 prepared by gas evaporation and in situ compaction [J]. Materials Transactions, JIM, 1998, 39(4): 508-514.
- [5] Ding Y, Zhang G T, Wu H, et al. Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(2): 435-440.
- [6] Jiu J T, Kurumada K I, Tanigaki M, et al. Preparation

- of nanoporous MgO using gel as structure-direct template [J]. *Materials Letters*, 2003, 58(1): 44–47.
- [7] Qian H Y, Deng M, Zhang S M, et al. Synthesis of superfine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ particles by magnesite [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 445/446(15): 600–603.
- [8] Chen J F, Shao L. Recent advances in nanoparticles production by high gravity technology—from fundamentals to commercialization [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2007, 40(11): 896–904.
- [9] Chen J F, Wang Y H, Guo F, et al. Synthesis of nanoparticles with novel technology: high-gravity reactive precipitation [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(4): 948–954.
- [10] Zhao H, Shao L, Chen J F. High-gravity process intensification technology and application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 30(1): 1–5.
- [11] Chen J F, Shao L. Mass production of nanoparticles by high gravity reactive precipitation technology with low cost [J]. *China Particuology*, 2003, 1(2): 64–69.
- [12] 胡庆福. 镁化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- Hu Q F, The production and application of magnesium compounds [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. (in Chinese)
- [13] Klug H P, Alexander L E. X-Ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials [M]. 2nd Ed. New York: Wiley, 1974.
- [14] Gao G, Xiang L. Emulsion-phase synthesis of honeycomb-like $\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ micro-spheres and subsequent decomposition to MgO [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 495(1): 242–246.

Preparation of active magnesium oxide by a high gravity method

ZHOU HaiJun SUN BaoChang CHEN JianFeng CHEN JianMing SHAO Lei

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Chemical Technology,
Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: This work presents an experimental investigation of the synthesis of basic magnesium carbonate (BMC) using the simultaneous absorption of CO_2 and NH_3 by a MgCl_2 solution in a rotating packed bed (RPB). Calcination of the BMC precursor afforded an active magnesium oxide product (AMO). AMO samples were characterized by XRD, SEM and the iodine adsorption method, and the effects of varying the calcination temperature on the activity of AMO were studied. The results indicated that BMC spheres having a diameter of 3 μm and composed of nanosheets with a thickness of 24 nm were obtained under the following operating conditions: a reaction temperature of 70 $^\circ\text{C}$, a rotation speed of 1200 r/min, an initial MgCl_2 concentration of 0.3 mol/L, a volumetric gas flow rate of 364 L/h, an NH_3 volume fraction of 22.1%, and a CO_2 volume fraction of 11.3%. AMO with a grain size of 7.4 nm and an iodine adsorption value of 197.95 mg/g was obtained by calcination of the as-prepared BMC at 500 $^\circ\text{C}$ for 2 h. This work provides an easy route for the mass production of AMO by utilizing CO_2 and NH_3 emissions.

Key words: rotating packed bed; magnesium chloride; NH_3 ; CO_2 ; basic magnesium carbonate; active magnesium oxide