

三水碳酸镁法制备碱式碳酸镁过程研究^{*}

王余莲¹, 印万忠², 张夏翔³, 戴绍书¹, 郭俊¹, 崔佳¹, 蔡宇¹

(1. 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 3. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:以菱镁矿为原料, 先合成 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 晶须, 并以此为前驱体, 制备了高纯414型碱式碳酸镁, 主要研究机械搅拌作用对结晶过程的影响。利用X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析了碱式碳酸镁物相组成及微观形貌。结果表明, 搅拌有助于加快相转变进程, 热解温度70℃, 搅拌作用下, 60 min时, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 全部转变为形貌均匀的多孔棒状 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$; 而无搅拌作用下, 90 min时 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 全部转变为多孔玫瑰花状 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 微球。 $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 晶体中, Mg^{2+} 呈现两种不同的正八面体配位, MgO_6 正八面体通过共顶点和共棱的方式连接而成, 分别沿[100]和[001]方向快速生长, 最终形成球状或棒状形貌。

关键词:菱镁矿; 碱式碳酸镁; 三水碳酸镁; 搅拌; 制备

中图分类号:TD973⁺.9 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2017)04-0081-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.04.017

Preparation of Hydromagnesite Using Nesquehonite Method

WANG Yulian¹, YIN Wanzhong², ZHANG Xiaxiang³, DAI Shaoshu¹, GUO Jun¹, CUI Jia¹, CAI Yu¹

(1. Collogy of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China; 2. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Taking magnesite ore as raw materials, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ whiskers were synthesized and used as precursors of high pure 414 type alkaline magnesium carbonate. The influence of mechanical agitation on crystalline process was investigated. The phase composition and microtopography of the produced samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results showed that the agitation contributed to accelerate the phase transition of $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. After stirring at 70 ° C for 60 minutes, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ completely transformed into uniform porous rod-like $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$. While $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ would completely transformed into porous rosette-like $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ microspheres after 90 minutes without stirring. For hydromagnesite crystal, $[MgO_6]$ octahedrons were connected with common point and edge, and Mg^{2+} presented two different octahedral coordination. The two differ-

* 收稿日期: 2017-04-15

基金项目:国家自然科学基金(51272163, 50234040); 辽宁省大学生创新创业训练计划(201610144021); 沈阳理工大学博士启动专项基金资助(2016BS02)

作者简介:王余莲(1986-), 女, 湖南衡阳人, 博士, 讲师, 主要从事矿物材料的制备及应用研究。

通讯作者:印万忠(1970-), 男, 浙江临安人, 博士, 教授, 主要从事矿物浮选分离及矿物材料制备研究。

ent $[\text{MgO}_6]$ octahedrons grew along the $[100]$ and $[001]$ direction, leading to the formation of spherical and rod-like morphologies, respectively.

Key words: magnesite; hydromagnesite; nesquehonite; agitation; preparation

引言

碱式碳酸镁 ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 是一种重要的无机矿物材料,它在自然环境条件下能够稳定存在^[1],可作为橡胶、塑料等高分子聚合物的优良补强剂和填充剂^[2-4],以及用于汽车安全气囊气体发生剂^[5];由于具有耐高温、不燃烧、质地轻和疏松的特点,既是一种绿色环保阻燃剂^[2,6],也是一种制备其他精细镁盐的重要中间原料^[7-9]。

碱式碳酸镁是纳米片状微晶组装体,原料和制备方法对其形貌影响较大。目前,碱式碳酸镁的制备通常有沉淀法和热解法。宋兴福等^[10,11]以氯化镁和纯碱或碳酸盐为原料,合成了多孔玫瑰花状碱式碳酸镁微球。吕亚娟等^[12]以六水氯化镁和碳酸钠为原料,乙二醇为介质,采用沉淀法制备了球形片状碱式碳酸镁纳米粉体。陈娟等^[13,14]以氯化镁为镁源,尿素、碳酸氢铵和碳酸氢钠为碱源,通过水热法分别制备了板片状、多孔花状和球状碱式碳酸镁,并以山梨醇为有机模板剂,通过均相沉淀法制备了长径比大于100的 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 型碱式碳酸镁晶须。李慧芳等^[15]在十二烷基苯磺酸钠的辅助下,以六水氯化镁和无水碳酸钠为原料直接合成粒径为 $25\ \mu\text{m}$ 的碱式碳酸镁微球。阮恒等^[2]以硫酸镁和碳酸钾为原料,采用一步法制备了花瓣状球形碱式碳酸镁,并研究得出改性后对高密度聚乙烯(HDPE)具有优良的阻燃性能。可见,研究者大多以可溶性镁盐和碳酸盐等化学试剂为原料,采用将一种原料滴入另一种原料的直接沉淀方式混合,合成不同形貌碱式碳酸镁晶体;但该法存在速度慢,会产生含盐废水,以及形貌相对单一,制备成本较高的问题。王志强等^[16]以轻烧白云石粉料为原料,采用二次碳化法,制备了MgO含量为42.25%、CaO含量为0.03%的碱式碳酸镁。郭毅夫等^[9]以盐湖共生矿产为原料,采用均匀沉淀法合成了平均粒径为396 nm的碱式碳酸镁粉体。

我国菱镁矿资源丰富且质量优良,其中辽宁查明资源储量35.16亿t,约占全国菱镁矿总储量的86.39%,是辽宁省优势特种矿产资源之一^[17]。过

去由于采富弃贫、乱采滥掘,使得优质矿产资源急剧减少,且大量低品位菱镁矿被废弃并占地堆放,造成资源极大浪费。矿产资源是我国不可再生的优势资源,如何实现对其高效利用是一项重要研究课题。关于以菱镁矿为原料的研究报道主要集中在制备普通轻质碳酸镁上,而制备414型碱式碳酸镁晶体的报道则较少。

为提高镁矿资源高效高值利用率,在前期研究基础上,本研究采用天然菱镁矿为原料,自制得到表面光滑的棒状三水碳酸镁晶须,并以此为模板,低成本制备了不同形貌的碱式碳酸镁晶体,主要考察了机械搅拌作用对结晶过程以及晶体形貌的影响,并分析了碱式碳酸镁的晶体结构。本研究具有原料廉价易得、产物纯度高、制备条件温和、成本较低、工艺简单可操作、容易工业放大的优势,对于促进菱镁矿资源高效高值利用以及加快东北老工业基地的改造具有积极意义。

1 试验

1.1 试验原料

试验原料为辽宁岫岩的天然菱镁矿,其主要化学组成为: MgO (46.83%)、CaO (0.49%)、SiO₂ (0.40%)。将上述菱镁矿于750℃的马弗炉中煅烧3.0 h后获得轻烧氧化镁,其MgO含量为95.59%。试验所用pH调整剂(NaOH)为分析纯。

1.2 三水碳酸镁制备

将得到的轻烧氧化镁研磨过筛,称取粒径为 $-74\ \mu\text{m}$ 的氧化镁按照 $m(\text{MgO}) : m(\text{H}_2\text{O})$ 为1:40的比例与热水混合,在60℃水浴中以500 r/min的速率搅拌一段时间后冷却至室温,并筛分除杂得水化溶液。往上述水化溶液中通入CO₂,自制冰水水浴下搅拌,当溶液pH值为7.5(或更低)时,停止通气和搅拌,过滤得Mg(HCO₃)₂溶液。将前驱溶液Mg(HCO₃)₂置于50℃水浴中,搅拌热解后过滤,滤饼经去离子水洗涤、过滤,随后置入60℃电热鼓风干燥箱中干燥6.0 h,即可得到光滑棒状MgCO₃·3H₂O晶须。

1.3 碱式碳酸镁的制备

量取一定体积的去离子水置于反应器中,称取一定量的三水碳酸镁($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,自制)一次性加入到反应器中,采用 5.0 mol/L 的氢氧化钠(NaOH ,分析纯,天津科密欧试剂有限公司)溶液调整 pH 值范围为 $8.0 \sim 9.0$ 。再将反应器置于 $70 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中,搅拌热解。停止搅拌后,过滤,将滤饼在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 $2 \sim 3 \text{ h}$ 。

1.4 检测与表征

采用荷兰帕纳科公司的 X-Pert 型 X 射线衍射仪检测产物的物相,辐射源为铜靶 $K\alpha$, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$,镍滤波片,超能探测器,X 光管工作电压 40 kV ,管流 45 mA ,扫描速率 $4 \text{ }^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$;采用 JEOL 公司 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察产物的形貌,加速电压为 20.0 kV 。

2 结果与讨论

2.1 三水碳酸镁晶体的制备

图 1 是采用菱镁矿法制备所得三水碳酸镁的 XRD 和 SEM 图。

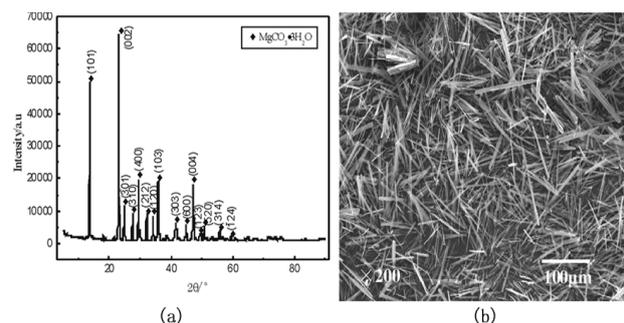


图 1 采用菱镁矿法制备所得三水碳酸镁的 XRD(a)和 SEM 图(b)

从图 1(a)中可以看出,产物的全部衍射峰位置均与 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰一致,衍射峰基底平滑,峰窄且强度高,无其他杂质峰,表明 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 发育良好,结晶度高。由图 1(b)可见,自制三水碳酸镁为表面光滑,分散性能良好的棒状晶须,平均长度约 $150 \text{ } \mu\text{m}$,平均直径 $3.0 \text{ } \mu\text{m}$,长径比接近 50。

2.2 搅拌作用下碱式碳酸镁结晶过程研究

图 2 和图 3 分别为搅拌作用下, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时不同热解时间所得产物的 XRD 谱图和 SEM 图。

由图 2 可知,热解 10 min 时,产物中只存在

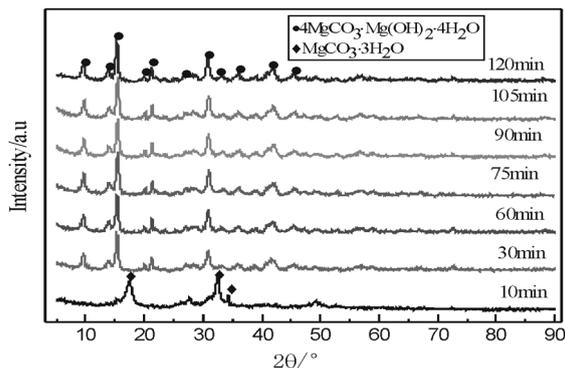


图 2 搅拌作用下, $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时不同热解时间所得产物的 XRD 谱图

$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰,由图 3(a)可知, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为棒状晶体。时间延长至 30 min 时,产物中 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰消失,全部衍射峰位置与 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的标准图谱一致,结合 SEM 图(如图 3(b))可知,此时 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 主要为多孔棒状晶体,以及少量的球状颗粒,说明 30 min 时 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 已转变为 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,但形貌不均匀。时间为 60 min 时,所得产物为 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,结合图 3(c)可知,此时大部分 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为结晶良好,形貌均匀的多孔棒状晶体,同时可见部分多孔球状晶体,球状晶体可能是多孔棒状晶体逐渐溶解所致。反应继续进行,产物的组成和形貌无明显变化(如图 3(d)~(f))。

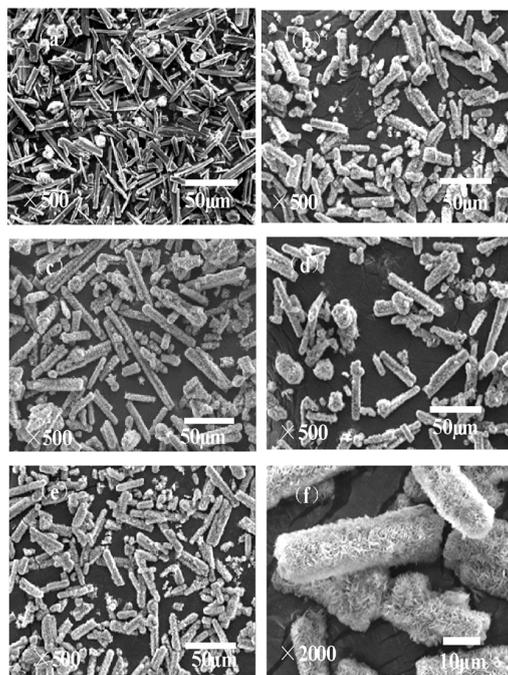


图 3 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时不同热解时间所得产物的 SEM 图

2.3 无搅拌作用下碱式碳酸镁结晶过程研究

图4和图5分别为无搅拌作用下,70℃时不同热解时间所得产物的XRD图谱和SEM图。

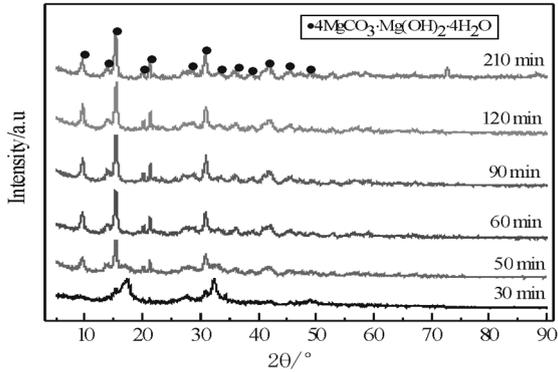


图4 无搅拌时,热解过程产物的XRD图

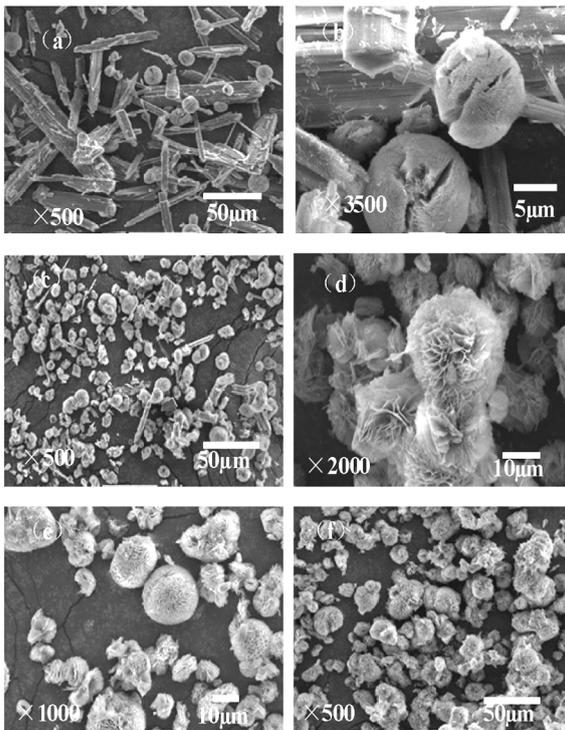


图5 无搅拌时,不同制备阶段所得产物的SEM图

由图4可知,热解30 min时,产物中开始出现 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰。随着时间的延长, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 逐渐转变为 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,60 min时,大量 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰出现,并且衍射强度显著增强。时间延长至90 min,产物全部衍射峰位置均与 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

的特征峰一致,峰形尖锐,基底平滑,强度高,无其他杂峰,说明此时所得 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 纯度较高,结晶良好。继续延长热解时间,产物组成不再发生变化,均为组成稳定、纯度高、结晶良好的 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

由图5可知,热解30 min时,棒状晶体的顶部或侧面稀疏地长着一些球状颗粒,棒状晶体周围还散落着部分微球,其平均直径为 $10 \mu\text{m}$ (如图5(a))。另外,由放大图(如图5(b))可以观察到,长在棒状晶体表面以及散落在棒状晶体周围的微球顶部(远离棒的一端)表面有明显的裂纹。热解时间延长至50 min(如图5(c)),棒状晶体长度变短,数量急剧减少,而微球颗粒数量则显著增加。60 min时,棒状晶体完全消失,产物全部为多孔玫瑰花状碱式碳酸镁微球,微球状是由无数卷曲的二维纳米片状结构紧密堆积而聚集形成(如图5(d))。对比可知,热解时间较短时,颗粒具有致密的表面,这是由纳米片状物一层一层非常紧密地叠加在一起形成(如图5(b));热解时间延长,碱式碳酸镁从基底开始向外生长,片状物排列变得疏松,这些片状物紧密叠加在一起,因存在空洞而形成多孔结构,最终形成多孔玫瑰花状碱式碳酸镁微球。热解时间继续延长,最终产物几乎全部为形貌规则的多孔玫瑰花状碱式碳酸镁微球,此外还可以观察到非常少量的絮状物(如图5(e)~(f)),这可能是高温下 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 因不稳定分解产生的无定形物,但这并未反映在XRD图谱中,则是由于 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的强衍射峰掩盖了无定形物的存在^[18]。

2.4 碱式碳酸镁性能表征

采用化学分析法对制备所得多孔棒状和球状 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体的化学组成进行分析,结果如表1所示。

表1 制备所得碱式碳酸镁的化学组成表

检验项目	国家标准	无搅拌作用下	搅拌作用下
氧化钙(CaO)% ≤	0.43	0.04	0.01
氧化镁(MgO)% ≥	41.0	44.86	45.52
二氧化硅(SiO ₂)%	-	0.82	0.97
灼烧失量%	54~58	54.13	53.33

由表1可知,采用菱镁矿为原料,自制得到三水

碳酸镁晶须,以此为先驱物进行热解,可制备得到MgO含量高、品质较好的微米碱式碳酸镁晶体,搅拌作用对产物的化学组成影响不大。由此可知,采用本工艺可得到高纯碱式碳酸镁晶体。

3 MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O 晶体生长机理分析

根据4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O的XRD表征结果,采用Diamond软件绘制晶体结构图,如图6所示。

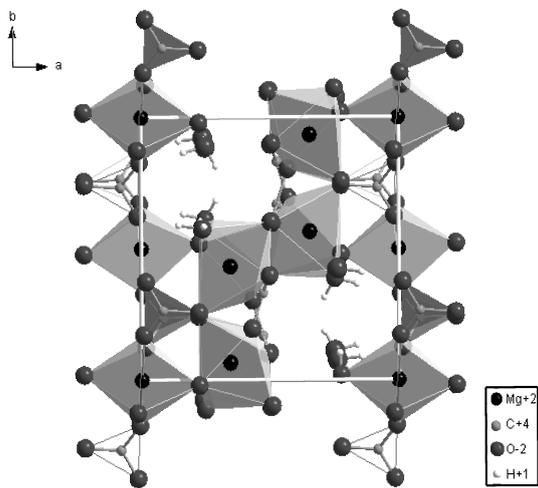


图6 碱式碳酸镁沿c轴方向的晶体结构示意图

由图6可见,4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O晶体结构是由MgO₆正八面体通过共顶点和共棱的方式连接而成,故可采用负离子配位多面体理论阐述4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O晶体的生长基元。晶体中,Mg²⁺呈现两种不同的正八面体配位。在第一种MgO₆正八面体中,Mg原子与4个属于CO₃²⁻基团中的O原子和2个OH基团中的O原子相连接,形成配位的MgO₆正八面体。在第二种结构中,Mg原子与4个属于CO₃²⁻基团中的O原子、1个属于OH基团中的O原子和1个属于H₂O分子中的O原子相连接而形成MgO₆正八面体。

溶液法结晶过程中,质量传输和热量传输的主要形式就是搅拌作用,它影响晶体生长动力学、杂质俘获、组分均匀性、形态稳定性以及成核作用。结合XRD和SEM分析结果,三水碳酸镁热解制备碱式碳酸镁过程中,搅拌以及无搅拌时,碱式碳酸镁的生长示意图如图7所示。

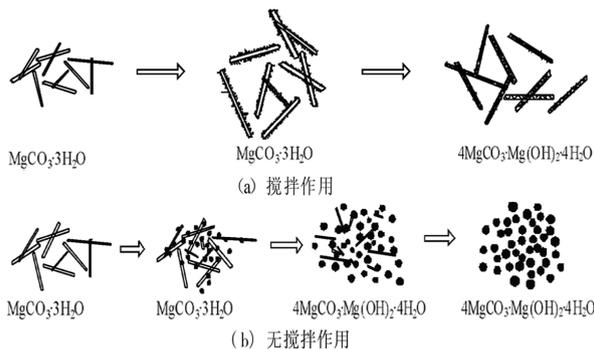


图7 碱式碳酸镁的生长示意图

由图7(a)可知,搅拌作用下,热解MgCO₃·3H₂O制备4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O过程属于动态热解过程,此时传质速度较快,MgCO₃·3H₂O相转变速率亦较快,整个光滑棒状MgCO₃·3H₂O晶体由外表面至内表面的溶解速率变快,表面逐渐产生不规则微孔结构,最终导致具有多孔棒状结构的4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O形成。无搅拌作用时,球状4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O的形成过程为:光滑棒状MgCO₃·3H₂O溶解→光滑棒状MgCO₃·3H₂O减少、少量球状4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O晶体形成、少量棒状4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O晶体→棒状晶体消失,球状4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O晶体(如图7(b)所示)。对比动态热解过程可知,静态热解条件下,MgCO₃·3H₂O相转变形成4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O的进程较慢,颗粒间碰撞概率减小,传质过程变慢,反应速率降低,晶核形成速率远大于晶体生长速率,因此MgCO₃·3H₂O溶解后,碱式碳酸镁晶核直接在棒状晶体表面发生成核并长大,导致局部过饱和较高^[10]。即在热力学驱动下,MgCO₃·3H₂O棒状晶体发生溶解并逐步消失最终形成碱式碳酸镁微球,在此过程中,MgCO₃·3H₂O类似生长物质供体,故热解过程可看作自催化过程。

4 结论

(1)热解温度70℃,搅拌作用下,热解30min时MgCO₃·3H₂O基本转变为4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O,60min时,MgCO₃·3H₂O全部转变为形貌均匀的多孔棒状4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O;无搅拌作用下,热解30min时MgCO₃·3H₂O开始转变为4MgCO₃·

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 时间延长至 90 min, 棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 全部转变为多孔玫瑰花状 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 微球。采用菱镁矿为原料可制备高纯 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

(2) $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 是由 MgO_6 正八面体通过共顶点和共棱的方式连接而成, 晶体中 Mg^{2+} 呈现两种不同的正八面体配位, 两种结构不同的 MgO_6 正八面体分别沿 $[100]$ 和 $[001]$ 方向快速生长, 最终形成球状或棒状形貌。

(3) 搅拌作用有助于加快 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 相转变进程。无搅拌作用下, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 相转变形成 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的过程为 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解 $\rightarrow 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结晶。

参考文献:

- [1] Cao H Q, Zheng H, Yin J F, et al. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ complex nanostructures with superhydrophobicity and flame retardant effects [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114 (41): 17362 - 17368.
- [2] 阮恒, 黄尚顺, 桑艳霞, 等. 花状碱式碳酸镁的合成及其阻燃性能[J]. *化工技术与开发*, 2016, 45(6): 13 - 16.
- [3] 王卫兵, 赵跃强, 孙鸿. 碱式碳酸镁生产的最佳工艺条件试验研究[J]. *山东化工*, 2016, 45(3): 22 - 24.
- [4] 孙红娟, 曾丽, 彭同江. 石棉尾矿硫酸铵焙烧法提取氧化镁制备碱式碳酸镁的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2013, 32(6): 911 - 917.
- [5] 王秋雨, 范智, 付文斌, 等. 关于碱式碳酸镁在气体发生剂中的作用研究[J]. *当代化工*, 2015, 44(9): 2140 - 2142, 2145.
- [6] Alay H Y, Celik E. Use of Turkish huntite/hydromagnesite

mineral in plastic materials as a flame retardant [J]. *Polym. Compos.*, 2010, 31(10): 1692 - 1700.

- [7] 王余莲, 印万忠, 钟文兴, 等. 微纳米三水碳酸镁晶须的制备及性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2014, 45(3): 708 - 713.
- [8] 刘雪芝, 于凤芹, 王海增. 常压碳化法制备碳酸镁水合物的新工艺[J]. *无机盐工业*, 2015, 47(10): 31 - 34.
- [9] 郭毅夫, 张瑶, 郭日杰. 均匀沉淀法制备碱式碳酸镁粉体工艺研究[J]. *内蒙古石油化工*, 2015(20): 38 - 39, 154.
- [10] 杨晨, 宋兴福, 黄姗姗, 等. 十二烷基硫酸钠辅助下低温合成碱式碳酸镁微球[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(4): 757 - 762.
- [11] 祁敏佳, 宋兴福, 杨晨, 等. 微波对碱式碳酸镁结晶过程的影响[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(1): 1 - 7.
- [12] 吕亚娟, 赵国虎, 马明广, 等. 球形片状微晶碱式碳酸镁的制备、表征及其用作纸填料的特性研究[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(1): 89 - 93.
- [13] 陈娟, 黄志良, 陈常连, 等. 碱式碳酸镁晶须的均相沉淀法制备及其生长机理研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2015, 37(12): 16 - 20.
- [14] 陈娟, 黄小雨, 黄志良. 不同碱源对碱式碳酸镁晶形的影响[J]. *材料保护*, 2016, 49: 196 - 197.
- [15] 李慧芳, 仲剑初. 十二烷基苯磺酸钠作为添加剂制备球形碱式碳酸镁[J]. *无机盐工业*, 2017, 49(2): 39 - 42.
- [16] 王志强, 刘家祥, 饶发明. 以轻烧白云石为原料二次碳化法制备高纯碱式碳酸镁[J]. *硅酸盐学报*, 2013, 41(10): 1437 - 1441.
- [17] 赵正, 白鸽, 王登红, 等. 中国菱镁矿区带与关键科学问题[J]. *地质学报*, 2014, 88(12): 2326 - 2338.
- [18] 杨晨. 多晶相水合碳酸镁结晶生长过程调控研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.

引用格式: 王余莲, 印万忠, 张夏翔, 等. 三水碳酸镁法制备碱式碳酸镁过程研究[J]. *矿产保护与利用*, 2017(4): 81 - 86.

WANG Y L, YIN W Z, ZHANG X X, et al. Preparation of hydromagnesite using nesquehonite method [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(4): 81 - 86.

(上接第 80 页)

2013, 34(11): 1601 - 1605.

新流程探索[J]. *中国有色冶金*, 2010, 39(2): 77 - 80.

- [13] 朱鸿民, 高承君, 黄凯, 等. 钛铁原料选择性还原与冶金

引用格式: 张士举, 刘松利, 谢金洋. 钛精矿配碳还原的过程优化[J]. *矿产保护与利用*, 2017(4): 73 - 80.

ZHANG S J, LIU S L, XIE J Y, et al. Process optimization of reducing ilmenite using carbon [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(4): 73 - 80.