

菱镁矿气泡模板法制备三水碳酸镁晶体及其生长机理

刘珈伊, 王余莲, 时天骄, 王琪浩, 朱益斌, 张俊, 于雨, 袁志刚

沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159

中图分类号: TD985; TQ132.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)02-0114-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.015

摘要 以菱镁矿为原料, 采用气泡模板法制备三水碳酸镁($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)晶体, 探究 CO_2 、空气、 N_2 三种气泡对晶体物相组成与形貌的影响。结果表明: CO_2 、空气、 N_2 辅助下, 所得产物为形貌不同的三水碳酸镁晶体, N_2 气泡对产物形貌具有调控作用。当通入尺寸为 $1\ \mu\text{m}$ 的 N_2 气泡60 min时, 获得光滑棒状与放射状晶体; N_2 气泡通入时间为120 min时, 产物为多面体状与放射状晶体。 N_2 气泡充当泡界模板, 晶体沿着气泡表面生长形成新的棒状三水碳酸镁分枝, 最终构筑成不规则多面体状和放射状三水碳酸镁晶体。

关键词 菱镁矿; 三水碳酸镁; 气泡; 机理

引言

三水碳酸镁是一种重要的碳酸镁水合物, 主要以天然矿物、海水及盐湖卤水等为镁源, 二氧化碳、碳酸盐等为碳源, 经一系列反应制得, 其对海洋中二氧化碳矿化和氯化镁卤水再利用具有重要意义^[1-4]。由于纯度高、热分解温度较低, 三水碳酸镁可作为制备硫酸镁、硝酸镁和氧化镁等精细镁盐产品的前驱体。在热分解过程中, 三水碳酸镁生成不燃烧的氧化镁, 释放二氧化碳和水蒸气, 带走大量热量。因此, 三水碳酸镁是一种优良的无机阻燃剂^[5-7]。此外, 因其稳定性较为优异, 三水碳酸镁可作为模板, 制备氧化铝、二氧化硅微米管与分级二氧化硅-二氧化钛复合物。因其优异的物理、化学和机械性能, 三水碳酸镁晶须可作为增强填料广泛用于塑料、涂料、橡胶、玻璃、陶瓷和印刷工业领域^[8-9]。

目前, 制备三水碳酸镁晶体的方法主要有沉淀法、水热法、碳酸化法、微波法等。王余莲等人^[10]以 MgCl_2 与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为原料, 葡聚糖为晶形控制剂, 在 $60\ \text{C}$ 反应3 h, 合成了平均直径为 $8\ \mu\text{m}$ 、比表面积为 $23.96\ \text{m}^2/\text{g}$ 的多孔球状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 并探究了葡聚糖作用下多孔结构构筑机理与生长模型。Skiros等

人^[11]在室温条件下, 将 Na_2CO_3 以 $3\ \text{mg}/\text{min}$ 的恒定速率加入至 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 混合均匀, 再以 $1\ 000\ \text{r}/\text{min}$ 的转速搅拌1 h, 静置24 h, 获得花环状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体。Harrison等人^[12]利用 K_2CO_3 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料于恒温间歇反应器中反应, 获得棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体。Cao等人^[13]将纯镁样品(99.99 wt%)经去离子水清洗、酒精脱脂、冷压缩空气干燥等预处理操作, 再将其悬浮于高压釜中, 并通入高纯度 CO_2 , 制备了伞状结构 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 保护膜。Cheng等人^[14]以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料, CO_2 为碳源, 当反应温度为 $40\ \text{C}$ 、反应时间为2 h、无水乙醇用量为30%时, 制备了长度为 $25 \sim 30\ \mu\text{m}$ 、直径为 $2 \sim 3\ \mu\text{m}$ 的光滑棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体; 当乙醇用量超过40%时, 棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 开始溶解, 形成更稳定的花状 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 晶体。Yang等人^[15]以 MgCl_2 和 Na_2CO_3 为原料, 在十二烷基硫酸钠(SDS)作用下合成长径比为55的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶须。高玉娟等人^[16]以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4HCO_3 为原料, $40\ \text{C}$ 下反应50 min合成棒状 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体; 研究发现反应物浓度增大, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体由放射状向棒状转变。闫平科等人^[17-18]以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 以 NH_4HCO_3 作为碳源, 以 Na_2HPO_4 、

收稿日期: 2022-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(51804200)

作者简介: 刘珈伊(1995-), 男, 河北秦皇岛人, 硕士研究生, 主要研究方向为菱镁矿制备三水碳酸镁、碱式碳酸镁及其理论研究。E-mail: liujiayi-izz07@163.com。

通信作者: 王余莲(1986-), 女, 湖南衡阳人, 博士, 副教授, 主要研究方向为矿物材料的制备及应用研究。E-mail: ylwang0908@163.com。

AlCl₃、SDBS、CTAB、AS 等为表面活性剂,制备了棒状、鱼翅状等多形貌 MgCO₃·3H₂O 晶体。吴丹等人^[19]以 MgCl₂·6H₂O 和 NH₄HCO₃ 为原料,通过低温水热法,于 45~50 °C 反应 70 min,陈化 180 min,合成长径比为 29.6 的一维针状 MgCO₃·3H₂O 晶体。陈娟等人^[20]以 MgCl₂ 和 NH₄HCO₃ 为原料,通过水热法制备长径比为 13~42 的 MgCO₃·3H₂O 晶须,并证实晶须生长符合台阶生长机制。

综上所述,研究者大多以可溶性镁盐和碳酸盐等化学试剂为原料制备 MgCO₃·3H₂O 晶体,但上述工艺成本较高,难以实现工业化生产,且会产生含氯离子废液,易污染环境。而以天然矿物为原料制备 MgCO₃·3H₂O 晶体,其原料廉价易得,工艺简单,有利于工业放大。王余莲等^[21-24]以菱镁矿为原料,经煅烧制得 MgO,通过水化、碳化、热解,合成不同形貌和长径比的棒状 MgCO₃·3H₂O 晶体,并研究了其结晶动力学;热解过程中通过加入无机盐类添加剂,获得不同长径比与光洁度的棒状 MgCO₃·3H₂O 晶体,并深入探究了 CaCl₂ 对 MgCO₃·3H₂O 结晶过程的作用机理。Ding 等^[25]以天然滑石为原料,利用盐酸酸浸获得酸浸溶液,并将 NH₃·H₂O 和 CO₂ 加入至酸浸溶液中,60 °C 时制备了长为 19.31 μm、直径为 0.96 μm 的棒状 MgCO₃·3H₂O 晶体。Hamilton 等^[26]在堆浸模拟试验中,将尾矿样品与酸溶液填充至聚氯乙烯柱中,再以 0.06 L/min 的流速通入 N₂(含 10% CO₂)至柱底部下方的空腔处,反应 672 h,获得以硫酸盐沉淀物与棒状 MgCO₃·3H₂O 晶体形式存在的产物。陈敏等人^[27]以 MgO 含量为 45.56% 的低品位菱镁矿为原料,采用水化碳酸化法,在 50 °C 下热解合成 MgCO₃·3H₂O 晶体;通过改变添加剂种类,制备了棒状 MgCO₃·3H₂O 晶体。欧龙等人^[28]以白云石为原料,60 °C 热解 Mg(HCO₃)₂,并通入空气,制备长度为 40~80 μm、长径比为 6~15 的棒状 MgCO₃·3H₂O 晶体。

综上所述,目前国内外关于三水碳酸镁的研究已取得丰硕成果。然而,上述研究鲜有利用气泡辅助制备三水碳酸镁晶体。本研究以菱镁矿为原料制备重镁水,并在其热解过程中,引入气泡制备不同形貌三水碳酸镁晶体,主要探究气泡种类、气泡大小、气泡通入时间对晶体物相组成和形貌的影响,并深入分析气泡辅助下三水碳酸镁晶体生长机理。

1 试验

1.1 试验原料

原料为辽宁岫岩菱镁矿,经煅烧获得轻烧氧化镁粉。菱镁矿与轻烧镁粉的化学组成分析结果如表 1 所示;CO₂、N₂、空气,沈阳景泉气体厂;去离子水,实验室自制。

表 1 菱镁矿与其煅烧所得轻烧氧化镁的化学组成 /%

Table 1 Chemical composition of the magnesite and light-burned magnesite

组分	MgO	SiO ₂	CaO	TFe
宽甸菱镁矿	47.61	0.66	0.50	-
轻烧氧化镁	82.70	7.86	1.50	0.34

由表 1 可知,菱镁矿中 MgO 含量为 47.61%,纯度相对较高;轻烧氧化镁粉中 MgO 含量为 82.70%,主要杂质为 SiO₂ 和 CaO。

1.2 三水碳酸镁晶体制备

将轻烧氧化镁粉(-74 μm)与 70~90 °C 去离子水在反应器中混合后置于 60 °C 水浴中搅拌 180 min,获得水化溶液。再将 CO₂ 通入至水化溶液中,冰水水浴下碳化,待溶液 pH 值为 7.75 左右时,停止碳化,抽滤获得 Mg(HCO₃)₂ 溶液。

量取一定体积 Mg(HCO₃)₂ 溶液置于反应器中,分别引入 CO₂、空气与 N₂,于 60 °C 搅拌反应 20~120 min。抽滤、洗涤,将所得滤饼于恒温干燥箱中干燥 64 h,获得白色粉末。

1.3 检测与表征

利用 Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD, Cu K_α, λ = 0.154 1 nm)进行物相分析,管电压为 30 kV,管电流为 20 mA,扫描范围 10°~90°,扫描速度 8(°)/min;采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM,加速电压 20 kV)观察产物微观形貌;借助 Escalab 250Xi 型 X 光电子能谱仪(XPS,单色化 X 射线源,Al 阳极)对样品的化学组成与元素价态进行分析,以污染碳峰的 C 1s(284.6 eV)为定标标准。

2 结果与讨论

2.1 气泡种类对三水碳酸镁晶体制备的影响

试验考察三种气泡(CO₂、空气、N₂)对三水碳酸镁晶体制备的影响。固定反应温度为 60 °C,气泡尺寸为 1 μm,气泡通入时间为 60 min。图 1 和图 2 为通入不同种类气泡时所得产物的 XRD 图谱与 SEM 图像。

从图 1 中可以看出,通入不同种类气泡,所得产物衍射峰全部与三水碳酸镁(MgCO₃·3H₂O, JCPDS 70-1433)标准特征峰一致,表明产物均为三水碳酸镁晶体。通入空气或 CO₂ 气泡时,产物衍射峰强度高,基底平滑,且衍射峰对称性好,表明此条件下三水碳酸镁晶体结晶良好^[16];N₂ 气泡作用下,所得产物衍射峰强度明显降低,峰变宽,表明产物结晶度较差。

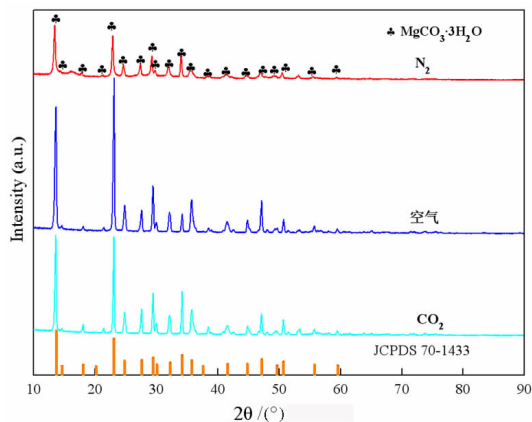
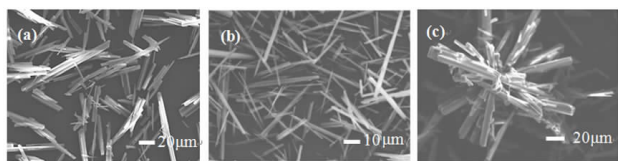


图1 不同气泡辅助下所得产物的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of the products obtained with the aid of different bubbles



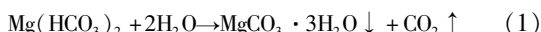
(a) CO₂; (b) 空气; (c) N₂

图2 不同气泡辅助下所得产物SEM图像

Fig. 2 SEM images of the products prepared with the aid of different bubbles

如图2所示,CO₂气泡辅助下,所得产物为长径比较小的光滑棒状三水碳酸镁晶体,其中棒状晶体之间紧密贴合,并排生长(如图2a)。根据重镁水热分解反应方程式(式1)可知,通入CO₂气泡会抑制重镁水分解,阻碍反应正向进行,故所得产物中棒状晶体长径比较小。空气气泡辅助下,所得产物为长径比较大的表面光滑的棒状三水碳酸镁晶体(如图2b)。这是因为:一方面通入空气会加快CO₂逸出^[28],促进反应正向进行;另一方面,通入空气增大气相与液相的接触面积,在一定程度上提高反应速率,故二者共同作用下,所得棒状晶体长径比较大。N₂气泡辅助下,所得产物为光滑棒状晶体和放射状晶体;放射状晶体表面较为粗糙,生长出细小棒状分枝(如图2c)。

重镁水热分解反应方程式:

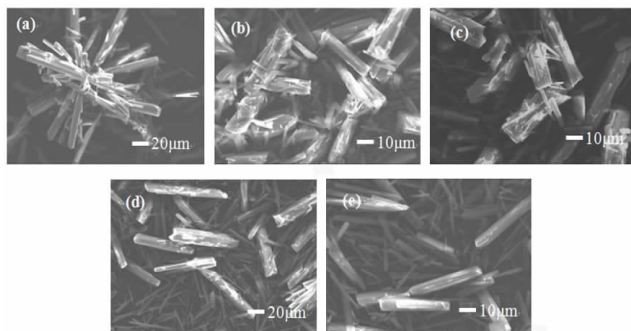


综上所述,通入CO₂或空气气泡时,所得产物形貌无明显改变,均为常规光滑棒状三水碳酸镁晶体;而通入N₂气泡时,产物形貌变化明显,表明热解过程中引入N₂气泡对产物形貌具有调控作用。因此进一步研究N₂气泡对三水碳酸镁晶体结晶过程的影响。

2.2 N₂气泡尺寸对三水碳酸镁晶体制备的影响

保持其他条件不变,N₂气泡通入时间为60 min,反应温度为60℃,考察不同尺寸(1、5、10、20、50 μm)

N₂气泡对三水碳酸镁晶体形貌的影响。图3为通入不同尺寸N₂气泡时所得产物的SEM图像。



(a) 1 μm; (b) 5 μm; (c) 10 μm; (d) 20 μm; (e) 50 μm

图3 通入不同尺寸N₂气泡所得产物的SEM图像

Fig. 3 SEM images of the products obtained by passing N₂ bubbles of different sizes

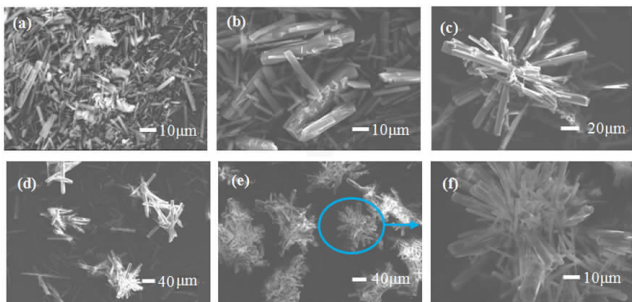
从图3可以看出,气泡尺寸为1 μm时,所得产物由光滑棒状与粗糙棒状晶体组成,粗糙棒状晶体表面附着许多棒状分枝,主干与分枝之间相互搭建成放射状晶体(如图3a)。气泡尺寸为5 μm时,产物均为棒状晶体,其长短、粗细不一,短粗棒状晶体表面较粗糙,附着许多细小晶须状与不规则片状晶体(如图3b)。气泡尺寸增加至10 μm时,产物由表面粗糙的短粗棒状、光滑棒状以及不规则片状晶体组成,短粗棒状晶体表面除附着晶须状与不规则片状晶体外,还生长出新的棒状分枝(如图3c)。气泡尺寸为20 μm时,粗糙棒状晶体明显减少,产物多为光滑棒状晶体,但其长短不一,且粒径不均匀(如图3d)。气泡尺寸为50 μm时,产物多为光滑棒状晶体,仅有少量粗糙棒状晶体(如图3e)。综上所述,N₂气泡尺寸对晶体结晶形貌有着重要影响,且随着N₂气泡尺寸增大,晶体形貌由不规则多面体状向棒状转变,棒状晶体表面由粗糙变光滑。

2.3 N₂气泡通入时间对三水碳酸镁晶体制备的影响

N₂气泡尺寸为1 μm时,进一步考察其通入时间(20、40、60、80、120 min)对产物形貌的影响。

图4为N₂气泡通入不同时间所得产物的SEM图像。观察图4可知,气泡通入时间为20 min,晶体粒径不均、长短不一,产物由光滑棒状、不规则片状、无定形颗粒组成(如图4a)。气泡通入40 min时,粗糙棒状晶体增加,产物由细长光滑棒状与粗糙棒状晶体组成,其平均长度约为50 μm,直径为2~10 μm;粗糙棒状晶体表面附着不规则碎片与棒状晶须(如图4b)。气泡通入时间为60 min时,所得产物由光滑棒状与粗糙棒状晶体组成,后者表面存在棒状分枝,其贯穿于晶体主干或附着在晶体主干上,主干与分枝之间相互搭建成放射状晶体(如图4c)。气泡通入时间延长至80 min时,

产物由光滑棒状、放射状与不规则多面体组成(如图 4d)。通气 120 min 时,产物均为不规则多面体状与放射状晶体(如图 4e)。



(a) 20 min; (b) 40 min; (c) 60 min; (d) 80 min; (e) 120 min

图 4 N_2 气泡通入不同时间所得产物的 SEM 图像

Fig. 4 SEM images of the products obtained with N_2 bubbling at different times

综上所述,随着 N_2 气泡通入时间延长,所得产物形貌由棒状向放射状与不规则多面体状转变。

2.4 XPS 分析

综上所述, N_2 气泡作用下,所得三水碳酸镁晶体为放射棒状以及不规则多面体状,结晶度较差,故利用 XPS 对其化学价态进一步分析,结果如图 5 所示。

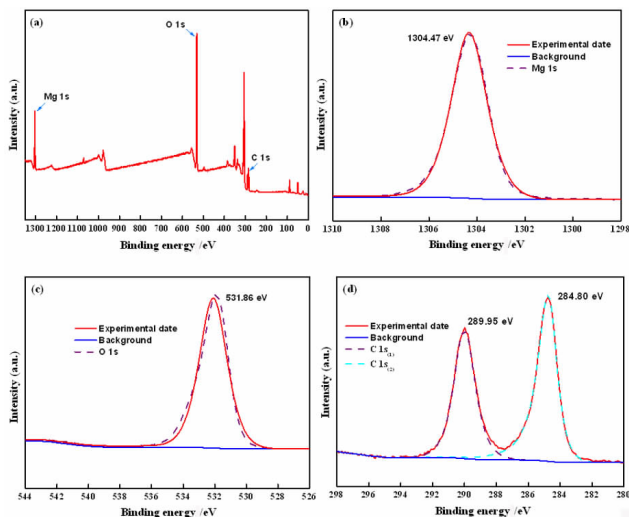


图 5 N_2 气泡辅助下产物的 XPS 全图谱和 Mg 1s、O 1s、C 1s 高分辨谱图

Fig. 5 XPS spectra of the product under the assistance of N_2 bubbles Survey (a), Mg 1s (b), O 1s (c), and C 1s (d)

图 5(a) 为 N_2 气泡辅助下所得产物的 XPS 全谱图。由图可知,产物主要由 Mg 1s、O 1s、C 1s 构成。Mg 1s 高分辨 XPS 谱如图 5(b) 所示,Mg 元素有一个特征峰,其结合能为 1 304.47 eV。结合 XPS 数据库分析可知,这与 MgO 的特征峰(1 304.5 eV)较为吻合。因此可确定产物中 Mg 元素是以 Mg-O 的形式存在。O 1s

高分辨 XPS 谱图如图 5(c) 所示。由图可见,O 1s 峰形较为对称,说明产物中可能只有一种结合态的氧,其价态是以 O^{2-} 形式存在^[29-30];结合 XPS 数据库分析可知,图中位于 531.86 eV 的峰对应于金属碳酸盐特征峰。图 5(d) 所示为 C 1s 的高分辨 XPS 谱图,结合 XPS 数据库分析可知,位于电子结合能 289.95 eV 处 C 1s₍₁₎ 与 284.80 处 C 1s₍₂₎ 的特征峰分别与 O-C=O 键、与 C-C 键对应,其中 O-C=O 键的存在表明产物中可能存在碳酸根官能团,而 C-C 键则是被用于能量标定中的单质碳^[31-32]。结合 XRD 表征结果,可进一步证明产物为 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 。

3 N_2 气泡辅助下三水碳酸镁晶体生长机理研究

图 6 为 N_2 气泡辅助下 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 晶体生长示意图。如图 6 所示,基于负离子配位多面体理论,溶液中的 Mg^{2+} 分别与 CO_3^{2-} 基团中 4 个 O 原子、 H_2O 中 2 个 O 原子通过 [4+2] 配位形成 MgO_6 正八面体生长基元(如图 6a-6b)。 MgO_6 正八面体生长基元通过共顶点的方式连接成长链状结构^[10,33]。长链状结构中,由 CO_3^{2-} 构成的平面三角形连接三个 MgO_6 正八面体,两个连接平面三角形顶点,另一个连接到平面三角形棱上(如图 6c)。根据鲍林规则, MgO_6 正八面体以共顶点、共棱和共面的连接方式形成生长面时,对应的晶体稳定性与生长速率将依次降低。 MgO_6 正八面体在 [100] 与 [001] 方向上,通过 Mg-O 键和 C-O 键以共顶点或共棱的方式连接,稳定性与生长速度较低;而沿 [010] 方向, MgO_6 正八面体通过 Mg-O 键以共顶点方式连接,稳定性高,生长速度最快,形成棒状形貌^[22,34-35](如图 6d)。反应时间延长,光滑棒状三水碳酸镁表面开始溶解,变得粗糙^[36];为了减小粗糙表面的界面张力,大量 N_2 气泡将聚集此处^[37-38](如图 6e)。随着 N_2 气泡的不断聚集,导致溶液中的离子汇聚至气泡周围,当溶液浓度达到过饱和度时,溶液中的离子发生反应,生成新的三水碳酸镁晶核;以 N_2 气泡为泡界模板,晶体沿着气泡表面生长形成新的棒状三水碳酸镁分枝^[39-40](如图 6f)。最终,主干与新生成的棒状分

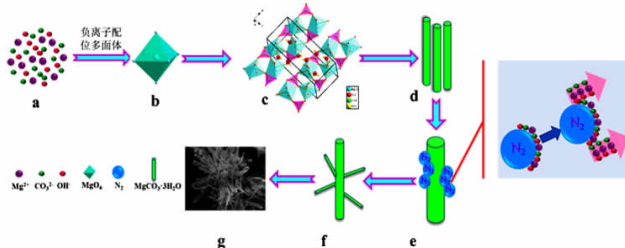


图 6 N_2 气泡辅助下 $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ 晶体生长示意图

Fig. 6 Schematic diagram of the growth of $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ crystals assisted by N_2 bubbles

枝之间构筑成不规则多面体状与放射状形貌(如图6g)。N₂气泡作为泡界模板时,气泡表面呈圆弧状;因晶体沿平面生长所需克服的能量势垒远小于沿曲面的,故三水碳酸镁的生长总表现为一维棒状,而非沿着气泡圆弧状表面形成弯曲状形貌。

4 结论

(1)以菱镁矿为原料,利用煅烧—水化—碳化法制备重镁水,60℃热解重镁水过程中,分别通入CO₂、空气和N₂气泡,所得产物均为三水碳酸镁晶体,但形貌稍有差异;当通入尺寸为1 μm的N₂气泡60~120 min时,获得不规则多面体状与放射状三水碳酸镁晶体。

(2)三水碳酸镁晶体的生长基元为MgO₆正八面体,沿[010]方向以共顶点方式紧密连接成长链,最终形成棒状形貌。

(3)N₂气泡可充当泡界模板,诱导晶体沿能量势垒低的平面生长成新的棒状三水碳酸镁晶体;N₂气泡作用下,新生成的棒状晶体构筑成不规则多面体状与放射状三水碳酸镁晶体。

参考文献:

[1] BEINLICH A, AUSTRHEIM H. In situ sequestration of atmospheric CO₂ at low temperature and surface cracking of serpentinized peridotite in mine shafts[J]. *Chemical Geology*, 2012, 332/333: 32–44.

[2] PRONOST J, BEAUDOIN G, LEMIEUX J M, et al. CO₂-depleted warm air venting from chrysotile milling waste (Thetford Mines, Canada): Evidence for in-situ carbon capture from the atmosphere[J]. *Geology*, 2012, 40: 275–278.

[3] 马瑾, LAMY-CHAPPUIS BENOIT, 胥蕊娜, 等. 地质封存过程中饱和二氧化碳水溶液在岩心中矿化反应研究[J]. *工程热物理学报*, 2015, 36(3): 627–630.

MA J, LAMY-CHAPPUIS BENOIT, XU R N, et al. Alteration of calcareous sandstone due to chemical reaction with injected carbon dioxide[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2015, 36(3): 627–630.

[4] 莫淳, 廖文杰, 梁斌, 等. 工业固废活化钾长石-CO₂矿化提钾的生命周期碳排放与成本评价[J]. *化工学报*, 2017, 68(6): 2051–2059.

MO C, LIAO W J, LIANG B, et al. Life-cycle greenhouse gas emissions and cost of potassium extraction and CO₂ mineralization via K-feldspar—industrial solid waste calcination[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(6): 2051–2059.

[5] YAO J, SUN H, HAN F, et al. Enhancing selectivity of modifier on magnesite and dolomite surfaces by pH control[J]. *Powder Technology*, 2020, 362: 698–706.

[6] YAO J, SUN H, YANG B, et al. Selective co-adsorption of a novel mixed collector onto magnesite surface to improve the flotation separation of magnesite from dolomite[J]. *Powder Technology*, 2020, 371: 180–189.

[7] 王晗, 朱辰, 张猛龙, 等. 富镁尾矿封存二氧化碳的试验地球化学研究[J]. *高校地质学报*, 2020, 26(3): 303–312.

WANG H, ZHU C, ZHANG M L, et al. CO₂ absorption and precipitation study using magnesium-based tailings from salt lake potassium production[J]. *Geological Journal of China Universities*, 2020, 26(3): 303–312.

[8] ZHANG Z, ZHENG Y, ZHANG J, et al. Synthesis and shape evolution of monodisperse basic magnesium carbonate microspheres[J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, 7: 337–342.

[9] ZHANG Z, ZHENG Y, ZHANG J, et al. Magnesium oxide microspheres as a packing material for the separation of basic compounds in normal-phase liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2007,

1165: 116–121.

[10] WANG Y L, LIU J Y, SHI T J, et al. Synthesis and pore structure construction mechanism of porous nesquehonite[J]. *Powder Technology*, 2022, 398: 117154.

[11] SKLIROS V, TSAKIRIDIS P, PERRAKI M. A combined Raman, Fourier transform infrared, and X-ray diffraction study of thermally treated nesquehonite[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2019, 51(9): 1445–1453.

[12] HAMILTON L, WILSON A, MORGAN B, et al. Accelerating mineral carbonation in ultramafic mine tailings via direct CO₂ reaction and heap leaching with potential for base metal enrichment and recovery[J]. *Economic Geology*, 2020, 115(2): 303–323.

[13] CAO X L, REN Q Y, YANG Y K, et al. A new environmentally friendly route to in situ form a high-corrosion-resistant nesquehonite film on pure magnesium[J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 35480–35489.

[14] CHENG W, ZHANG C, CHENG H, et al. Effect of ethanol on the crystallization and phase transformation of MgCO₃·3H₂O in a MgCl₂-CO₂-NH₃·H₂O system[J]. *Powder Technology*, 2018, 335: 164–170.

[15] YANG C, SONG X, SUN S, et al. Effects of sodium dodecyl sulfate on the oriented growth of nesquehonite whiskers[J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24(3): 585–592.

[16] 高玉娟, 徐梦旭, 田贵山, 等. 反应物浓度对三水碳酸镁晶体的形貌调控[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 35(2): 28–30.

GAO Y J, XU M X, TIAN G S, et al. Reactant concentration on the morphology control of nesquehonite crystal[J]. *Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition)*, 2021, 35(2): 28–30.

[17] 闫平科, 梁帅, 高玉娟, 等. 高长径比三水碳酸镁晶须的合成研究[J]. *人工晶体学报*, 2012, 41(5): 1345–1351.

YAN P K, LIANG S, GAO Y J, et al. Research on the synthesis of nesquehonite whisker with high aspect ratios[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2012, 41(5): 1345–1351.

[18] 闫平科, 薛国梁, 高玉娟, 等. 表面活性剂对三水碳酸镁晶须形貌的影响研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(9): 1729–1732+1740.

YAN P K, XUE G L, GAO Y J, et al. Study on the effects of different surface-active agent on the morphology of nesquehonite whisker[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(9): 1729–1732+1740.

[19] 吴丹, 王玉琪, 武海虹, 等. 三水碳酸镁合成与形貌演变过程研究[J]. *人工晶体学报*, 2014, 43(3): 606–613.

WU D, WANG Y Q, WU H H, et al. Research on preparation and morphology evolution of magnesium carbonate tri-hydrate[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2014, 43(3): 606–613.

[20] 陈娟, 黄志良, 陈常连, 等. 反应温度和反应时间对三水碳酸镁晶须长径比的影响[J]. *武汉工程大学学报*, 2017, 39(1): 54–58.

CHEN J, HUANG Z L, CHEN C L, et al. Influence of temperature and time on aspect ratios of magnesium carbonate trihydrate whiskers[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2017, 39(1): 54–58.

[21] WANG Y L, LIU J Y, SHI T J, et al. Preparation, properties and phase transition of mesoporous hydromagnesite with various morphologies from natural magnesite[J]. *Powder Technology*, 2020, 364: 822–830.

[22] 王余莲, 印万忠, 张夏翔, 等. 大长径比三水碳酸镁晶须的制备及晶体生长机理[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(7): 938–945.

WANG Y L, YIN W Z, ZHANG X X, et al. Preparation and growth mechanism of nesquehonite whiskers with large aspect ratio[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(7): 938–945.

[23] 王余莲, 印万忠, 李昂, 等. 氯化钙对三水碳酸镁晶体结晶过程的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2018(5): 110–114.

WANG Y L, YIN W Z, LI A, et al. Influence of calcium chloride on crystallization process of nesquehonite crystals[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(5): 110–114.

[24] 王余莲, 印万忠, 李昂, 等. 热分解法制备三水碳酸镁晶须及其结晶动力学研究[J]. *矿产保护与利用*, 2018(6): 107–113.

WANG Y L, YIN W Z, LI A, et al. Preparation and crystallization kinetics of nesquehonite whiskers with thermal decomposition method[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018(6): 107–113.

- [25] DING W, OUYANG J, YANG H. Synthesis and characterization of nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) powders from natural talc[J]. Powder Technology, 2016, 292: 169 – 175.
- [26] HARRISON A L, MAVROMATIS V, OELKERS E H, et al. Solubility of the hydrated Mg – carbonates nesquehonite and dypingite from 5 to 35 °C: Implications for CO_2 storage and the relative stability of Mg – carbonates[J]. Chemical Geology, 2019, 504:123 – 135.
- [27] 陈敏,李月圆,王健东,等. 利用菱镁矿制备碳酸镁晶须[J]. 硅酸盐学报,2009,37(10):1649 – 1653.
CHEN M,LI Y Y,WANG J D, et al. Preparation of magnesium carbonate whiskers by magnesite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(10): 1649 – 1653.
- [28] 欧龙,刘家祥. 重镁水中通入空气制备三水碳酸镁晶须[J]. 硅酸盐学报,2016,44(1):104 – 111.
OU L, LIU J X. Preparation of Nesquehonite Whiskers Through Bubbles Air into Magnesium Bicarbonate Solution[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(1): 104 – 111.
- [29] 王杰,汪莉,贺拴玲,等. Mg 和 Zr 共掺杂 TiO_2 对光催化还原 CO_2 的影响[J]. 应用化工,2019,48(12):2821 – 2826.
WANG J, WANG L, HE S L, et al. Effect of photocatalytic reduction of carbon dioxide by Mg – Zr Co – doped nano TiO_2 [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(12): 2821 – 2826.
- [30] 李婷婷,李国栋,钟祥熙,等. Au 掺杂浓度对 WO_3 微米球 NO_2 气敏特性的影响[J]. 中国有色金属学报,2019(1):81 – 90.
LI T T, LI G D, ZHONG X X, et al. Effect of Au doping concentration on NO_2 gas sensing properties of WO_3 microspheres[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019(1):81 – 90.
- [31] 钟祥熙,沈岩柏,李婷婷,等. 基于硅藻土多孔陶瓷衬底制备 SnO_2 纳米线及其低温 H_2S 气敏性能[J]. 中国有色金属学报,2020,30(10):2350 – 2359.
ZHONG X X, SHEN Y B, LI T T, et al. Low – temperature H_2S sensing properties of SnO_2 nanowires grown on diatomite – based porous ceramic substrate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(10): 2350 – 2359.
- [32] 王玉江,黄威,黄玉炜,等. $\text{SiC}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ 复合材料的制备及吸水性[J]. 材料导报,2019,33(10):1624 – 1629.
WANG Y J, HUANG W, HUANG Y W, et al. Preparation and Microwave Absorbing Properties of $\text{SiC}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ Composite Materials[J]. Materials Reports, 2019, 33(10): 1624 – 1629.
- [33] 薛国梁. 三水碳酸镁晶体形貌调控研究[D]. 阜新:辽宁工程技术大学,2015.
XUE G L, Study on morphological control of nesquehonite crystal [D]. Fuxin: Liaoning Technical University, 2015.
- [34] 高玉娟,闫平科,王宇林,等. 放射状三水碳酸镁晶体合成及生长机理研究[J]. 人工晶体学报,2014,43(4):886 – 892.
GAO Y J, YAN P K, WANG Y L, et al. Study on the synthesis and growth mechanism of the radial nesquehonite crystal[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2014, 43(4): 886 – 892.
- [35] 闫小星,李云飞,薛冬峰,等. 基于水合碳酸镁结晶过程的化学键分析[J]. 人工晶体学报,2007,36(5):991 – 999.
YAN X X, LI Y F, XUE D F, et al. Bonding analysis on the crystallization of magnesium carbonate hydrates[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2007, 36(5): 991 – 999.
- [36] YANG Y C, YU H H, WANG X Y. Facile synthesis of basic magnesium carbonate with different morphology[J]. Advanced Materials Research, 2012, 554/555/556:575 – 579.
- [37] 马隆飞. 复配捕收剂在低阶煤/水界面的黏附铺展行为及机理研究[D]. 徐州:中国矿业大学,2020.
MA L F. Study on the attachment and spreading behavior and mechanism of compound collector at the low rank coal/water interface [D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [38] 陈娟. 碱式碳酸镁晶形控制及其生长机理研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2017.
CHEN J. Research on crystal morphology control and growth mechanism of basic magnesium carbonate [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2017.
- [39] CHENG X, HE Q, LI J, et al. Control of pore size of the bubble – template porous carbonated hydroxyapatite microsphere by adjustable pressure[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(6): 2770 – 2775.
- [40] CHEN B D, CILLIERS J J, DAVEY R J, et al. Templated nucleation in a dynamic environment: Crystallization in foam lamellae[J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(7): 1625 – 1626.

Preparation and Growth Mechanism of Nesquehonite Crystal Crystals by Bubble Template Method with Magnesite

LIU Jiayi, WANG Yulian, SHI Tianjiao, WANG Qihao, ZHU Yibin, ZHANG Jun, YU Yu, YUAN Zhigang

School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, Liaoning, China

Abstract: Nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) crystals were prepared by the method for bubble template using magnesite as raw material. The effects of CO_2 , air and N_2 bubbles on the phase composition and morphology of the crystals were investigated. The results showed that the products obtained are nesquehonite crystals with different morphologies under the assistance of CO_2 , air and N_2 . When N_2 bubbles with a size of 1 μm are introduced for 60 min, the obtained products are smooth rod – like and radial crystals; when bubbles are introduced for 120 min, the obtained products are polyhedral and radial crystals. The N_2 bubbles were used as bubble boundary templates, and the crystals grew along the surface of the bubbles to form new rod – like branches of nesquehonite. Finally, irregular polyhedral and radial nesquehonite crystals were constructed.

Keywords: magnesite; nesquehonite; bubble; mechanism

引用格式: 刘珈伊,王余莲,时天骄,王琪浩,朱益斌,张俊,于雨,袁志刚. 菱镁矿气泡模板法制备三水碳酸镁晶体及其生长机理[J]. 矿产保护与利用,2022,42(2):114 – 119.

LIU Jiayi, WANG Yulian, SHI Tianjiao, WANG Qihao, ZHU Yibin, ZHANG Jun, YU Yu, YUAN Zhigang. Preparation and growth mechanism of nesquehonite crystal crystals by bubble template method with magnesite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 114 – 119.